# Udjel teških metala (Pb, Zn, Cd, Cu) u biljnom materijalu na području rudnika "Zrinski" na Medvednici

**Kostelac, Ivan**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Forestry / Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:259539

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology

**ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU**

**ŠUMARSKI ODSJEK**

**UZGAJANJE I UREĐIVANJE ŠUMA S LOVNIM GOSPODARENJEM**

**IVAN KOSTELAC**

# UDJEL TEŠKIH METALA (Pb, Zn, Cd, Cu) U BILJNOM MATERIJALU NA PODRUČJU RUDNIKA ″ZRINSKI″ NA MEDVEDNICI

**DIPLOMSKI RAD**

**ZAGREB, 2017.**

**ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU**

**ŠUMARSKI ODSJEK**

# Udjel teških metala (Pb, Zn, Cd, Cu) u biljnom materijalu na području rudnika ″Zrinski″ na Medvednici

**DIPLOMSKI RAD**

Diplomski studij: Uzgajanje i uređivanje šuma s lovnim gospodarenjem

Predmet: Gospodarenje i zaštita šumskih tala

Ispitno povjerenstvo: 1. izv. prof. dr. sc. Darko Bakšić

2. prof. dr. sc. Nikola Pernar

3. dr. sc. Ivan Perković

Student: Ivan Kostelac

JMBAG: 0068215138

Broj indeksa: 674/2015

Datum odobrenja teme: 20.04.2017.

Datum predaje rada: 13.09.2017.

Datum obrane rada: 22.09.2017.

**Zagreb, rujan 2017.**

**DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

| | |
|---|---|
| Naslov | Udjel teških metala (Pb, Zn, Cd, Cu) u biljnom materijalu na području rudnika ″Zrinski″ na Medvednici |
| Title | Heavy metal content (Pb, Zn, Cd, Cu) in plant material around abondend mine ″Zrinski″ on Medvednica mt. |
| Autor | Ivan Kostelac |
| Adresa autora | Moslavačka 22, 43280 Garešnica |
| Mjesto izrade | Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu |
| Vrsta objave | Diplomski rad |
| Mentor | Izv. prof. dr. sc. Darko Bakšić |
| Izradu rada pomogao | izv. prof. dr. sc. Darko Bakšić<br>doc. dr. sc. Vibor Roje<br>dr. sc. Ivan Perković<br>prof. dr. sc. Nikola Pernar |
| Godina objave | 2017. |
| Obujam | 44 stranice, 19 slika, 12 tablica, 44 navoda literature |
| Ključne riječi | Teški metali, biljni materijal, Medvednica, rudnici ″Zrinski″ |
| Key words | Heavy metals, plant material, Medvednica, mines ″Zrinski″ |
| Sažetak | Onečišćenje okoliša teškim metalima predstavlja velik problem kako u svijetu, tako i kod nas. Znanstvenim istraživanjima nastoje se otkriti uzroci te posljedice ljudskih aktivnosti kojima se onečišćuje okoliš. Temeljem istraživanja Turka (2015.) ″Onečićenost šumskog tla teškim metalima (Cd, Cu, Pb, Zn) u predjelu napuštenog rudnika ″Zrinski″ na Medvednici″ željelo se dobiti uvid u koncentracije teških metala u tlima na tom području, a ovim istraživanjem i u biljkama koje rastu i razvijaju se na tom području. Najviše medijanske vrijednosti olova pronađene su kod prosinca (*Mercurialis perennis*) s vrijednošću od 9,22 mg/kg, a maksimalna vrijednost kod kupine (*Rubus hirtus*) (130 mg/kg). Cinka najviše ima kod prosinca (*Mercurialis perennis*) (71,89 mg/kg s maksimumom 269 mg/kg) i bršljana (*Hedera helix*) (65,62 mg/kg s maksimumom 344 mg/kg). Najvišu vrijednost akumuliranog kadmija pokazuje prosinac (*Mercurialis perennis*) s vrijednošću od 0,37 mg/kg medijanske vrijednosti. Maksimalna vrijednost |

| | |
|---|---|
| | koja je mnogo veća od svih drugih je u uzorku bršljana (*Hedera helix*) (12,28 mg/kg). Najvišu medijansku vrijednost udjela bakra ima bršljan (*Hedera helix*) (6,58 mg/kg) a maksimalnu vrijednost prosinac (*Mercurialis perennis*) s 7,68 mg/kg. Rezultatima ovog istraživanja dobiven je uvid i vrlo vrijedne informacije kolike su koncentracije teških metala u biljkama koje rastu na onečišćenim tlima, no zbog malog broja uzoraka bilo bi dobro proširiti istraživanje da bi se došlo do boljih i potpunijih podataka o datoj problematici. |

# IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, ___Ivan Kostelac_____, student

fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na

adresi Moslavačka 22, 43280 Garešnica ,OIB 45688972060

JMBAG _____0068215138_____, ovim putem izjavljujem pod

materijalnom i kaznenom odgovornošću da je moj diplomski rad pod

naslovom: „Udjel teških metala (Pb, Zn, Cd, Cu) u biljnom materijalu na području rudnika ˝Zrinski˝ na Medvednici“, isključivo moje autorsko djelo, koje

je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih

u radu.

U Zagrebu, _____rujan 2017_____

_____

Potpis

# ZAHVALA

Želio bi zahvaliti mentoru izv. prof. dr. sc. Darku Bakšiću što mi je omogućio izradu ovog rada te njegovom trudu i savjetima kojima mi je uvelike pomoga tijekom izrade rada.

Veliku zahvalu također zaslužuje doc. dr. sc. Vibor Roje koji mi je pomogao tijekom labaratorijskih analiza ali i u daljnjoj izradi ovog rada.

Također hvala i dr. sc. Ivanu Perkoviću na pomoći u izradi rada.

Hvala roditeljima na potpori tijekom studiranja.

Želio bi se zahvaliti prijateljima i kolegama na druženjima, podršci i pomoći tijekom studiranja.

Hvala mojoj djevojci Željki na strpljenju i potpori koju mi je pružila.

# SADRŽAJ:

**POPIS SLIKA.....I**
**POPIS TABLICA.....II**
**1. UVOD.....1**
1.1. Općenito o teškim metalima u prirodi.....1
1.2. Značajke pojedinih teških metala.....3
1.2.1. Olovo Pb .....3
1.2.1.1. Proizvodnja i upotreba.....3
1.2.1.2. Tlo .....3
1.2.1.3. Biljke .....3
1.2.2. Cink Zn.....4
1.2.2.1. Proizvodnja i upotreba.....4
1.2.2.2. Tlo .....4
1.2.2.3. Biljke.....5
1.2.3. Kadmij Cd.....5
1.2.3.1. Proizvodnja i upotreba.....5
1.2.3.2. Tlo.....5
1.2.3.3. Biljke.....6
1.2.4. Bakar Cu.....6
1.2.4.1. Proizvodnja i upotreba.....6
1.2.4.2. Tlo.....7
1.2.4.3. Biljke.....7
1.3. Biljne vrste obuhvaćene istraživanjem.....8
1.3.1. *Rubus hirtus* (oštrodlakava kupina) .....8
1.3.2. *Cyclamen purpurascens* (šumska ciklama) .....8
1.3.3. *Hedera helix* (bršljan) .....8
1.3.4. *Mercurialis perennis* (prosinac) .....8
1.3.5. *Abies alba* (obična jela) .....9
1.3.6. *Fagus sylvatica* (obična bukva) .....9
**2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA.....10**
2.1. Klima.....10
2.2. Geološke i litološke značajke.....11

2.3. Tlo....13
2.4. Vegetacija....13
2.5. Drvna zaliha....15
2.6. Antropogeni utjecaj....15
**3. CILJ ISTRAŽIVANJA....17**
**4. MATERIJALI I METODE....18**
4.1. Terenska istraživanja....18
4.2.Laboratorijske analize....19
4.2.1.Reagensi....19
4.2.1.1. Kiselina za razaranje uzoraka....19
4.2.1.2. Standardne otopine....19
4.2.1.3. Certificirani referentni materijali (CRM) ....19
4.2.1.4. Ultračista voda....19
4.2.2. Instrumenti....20
4.2.2.1. Mikrovalni sustav za razaranje uzoraka....20
4.2.2.2. Vaga....21
4.2.2.3. Spektrometar ICP-AES....21
4.2.2.4. Ostali korišteni pribor....23
4.2.3. Metode ....24
4.2.3.1. Razaranje biljnih uzoraka dušičnom kiselinom....26
4.3. Statističke analize....27
**5. REZULTATI I RASPRAVA....28**
5.1. Udjeli olova u biljnom materijalu....28
5.2. Udjeli cinka u biljnom materijalu....29
5.3. Udjeli kadmija u biljnom materijalu....30
5.4. Udjeli bakra u biljnom materijalu....32
5.5. Korelacije....33
5.6. Regresijska analiza....33
5.6.1. Olovo - Pb....34
6.6.2. Cink - Zn....35
5.7. Usporedba udjela teških metala u listovima kupine i ciklame koje se nalaze na istim plohama....36
5.8. Prostorna raspodjela udjela olova i cinka s pripadajućim vrijednostima za biljni materijal ciklame....37

**7. ZAKLJUČAK.....39**
**8. LITERATURA.....40**

# POPIS SLIKA

**Slika 1**. Walterov klimadijagram za meteorološku postaju Puntijarka.....11

**Slika 2.** . Geološka karta Medvednice s označenim položajem rudnika ″Zrinski.....12

**Slika 3.** Vegetacija istraživanog područja.....14

**Slika 4**. Karta uzorkovanja biljnih vrsta (kupina – zeleno, ciklama – ljubičasto, bršljan – plavo, prosinac – crveno, jela – žuto, bukva – narančasto).....18

**Slika 5.** Uređaj za pripravu ultračiste vode Siemens Ultra clear .....20

**Slika 6.**Vaga Mettler Toledo, NewClassic MF MS105 D4.....21

**Slika 7.** Spektrometar ICP-AES Thermo Fischer iCAP6300 Duo.....23

**Slika 8.** Mikrovalni sustav Anton Paar Multiwave 3000.....24

**Slika 9.** Prikaz parametara instrumentne metode za razaranje uzoraka u mikrovalnom sustavu.....25

**Slika 10.** Shematski prikaz uređaja ICP-AES.....27

**Slika 11**. Udjel Pb u biljnom materijalu na području rudnika Zrinski po vrstama.....28

**Slika 12.** Udjel Zn u biljnom materijalu na području rudnika Zrinski po vrstama.....29

**Slika 13.** Udjel Cd u biljnom materijalu na području rudnika Zrinski po vrstama.....31

**Slika 14.** Udjel Cu u biljnom materijalu na području rudnika Zrinski po vrstama.....32

**Slika 15.** Regresijski model ($Pb_{ciklama} = 0{,}0013 \cdot Pb_{tlo} + 0{,}832$) za procjenu udjela olova u biljnom materijalu ciklame temeljem udjela olova u tlu.....34

**Slika 16.** Regresijski model ($Zn_{ciklama} = 0{,}0051 \cdot Zn_{tlo} + 23{,}705$) za procjenu udjela cinka u biljnom materijalu ciklame temeljem udjela cinka u tlu.....35

**Slika 17.** Mann-Whitney U test za biljni materijal kupine i ciklame koje su uzorkovane na istim plohama.....36

**Slika 18.** Prostorna raspodjela udjela olova u površinskom sloju tla do 5 cm dubine prema Turku (2015) s pripadajućim vrijednostima olova u biljnom materijalu ciklame....37

**Slika 19.** Prostorna raspodjela udjela cinka u površinskom sloju tla do 5 cm dubine prema Turku (2015) s pripadajućim vrijednostima cinka u biljnom materijalu ciklame....38

# POPIS TABLICA

**Tablica 1.** Maksimalno dopuštene koncentracije (mg/kg) teških metala u poljoprivrednim tlima u nekim zemljama (US EPA, 2002; EEA, 2007; TMS, 2007; CME, 2009; EPAA, 2012; NZME, 2012; EPMC, 2015 − prema He *et al.*, 2015.) .....2

**Tablica 2.** Prikaz maksimalno dozvoljenih koncentracija teških metala (mg/kg) prema *Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* u Republici Hrvatskoj (Narodne novine, 2014 ).....2

**Tablica 3**. Drvne zalihe odsjeka na istraživanom području .....15

**Tablica 4.** Parametri koji su korišteni pri raščinjavanju uzoraka u mikrovalnom sustavu.....20

**Tablica 5.** Osnovni podaci o atomskom emisijskom spektrometru uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES).....22

**Tablica 6.** Rezultati deskriptivne statistike za udjel olova ekstrahiran u uzorcima biljnog materijala (list i iglice) na području rudnika Zrinski na Medvednici.....28

**Tablica 7.** Rezultati deskriptivne statistike za udjel cinka ekstrahiran u uzorcima biljnog materijala (list i iglice) na području rudnika Zrinski na Medvednici.....29

**Tablica 8.** Rezultati deskriptivne statistike za udjel kadmija ekstrahiran u uzorcima biljnog materijala (list i iglice) na području rudnika Zrinski na Medvednici.....30

**Tablica 9.** Rezultati deskriptivne statistike za udjel bakra ekstrahiran u uzorcima biljnog materijala (list i iglice) na području rudnika Zrinski na Medvednici.....32

**Tablica 10.** Korelacije udjela teških metala (Pb, Zn, Cd i Cu) u tlu i biljnom materijalu istraživanih vrsta (statistički značajne korelacije su sivo obojane – $p < 0,01$)....33

**Tablica 11**. Regresijski model (N = 16) procjene udjela olova u biljnom materijalu ciklame temeljem vrijednosti udjela olova u tlu s pripadajućim parametrima evaluacije modela.....34

**Tablica 12.** Regresijski model (N = 16) procjene udjela cinka u biljnom materijalu ciklame temeljem vrijednosti udjela cinka u tlu s pripadajućim parametrima evaluacije modela.....35

# 1. UVOD

## 1.1. Općenito o teškim metalima u prirodi

Pod pojmom „teški metali“ podrazumijevaju se kemijski elementi čija je gustoća veća od 5 g/cm$^3$. U teške metale tako se ubrajaju: bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), molibden (Mo), nikal (Ni), kadmij (Cd), krom (Cr), olovo (Pb), živa (Hg) i arsen (As). Teški metali dijele se na:

(i) *esencijalne mikroelemente* (Cu, Fe, Mn, Zn, Mo, Ni) koji su potrebni za život i razvoj biljaka te ostalih živih bića. U malim količinama, kada se koncentracija tih elemenata poveća, oni postaju toksični;

(ii) *neesencijalne elemente* ili *potencijalno toksične* (Cd, Cr, Pb, Hg, As) koji nisu potrebni za život i razvoj biljaka i drugih organizama, nego djeluju isključivo toksično (Wood, 1974).

Prisutnost teških metala u tlima može biti prirodna, odnosno nastati putem geoloških procesa trošenja stijena. Osim toga, teški metali u tla mogu dospjeti umjetnim putem, tj. uslijed čovjekova djelovanja (npr. industrija, korištenje umjetnih gnojiva, sredstva za zaštitu bilja, promet, itd.) te tada predstavljaju zagađenje tla, odnosno okoliša.

U tlu se teški metali mogu vezati na adsorpcijski kompleks tla ili se nalaziti u otopini tla u ionskom obliku. Za biljke je puno štetnije ako se metali nalaze u ionskom obliku, jer su tada mobilni i biljka ih vrlo lako uzima otopljene s vodom i ostalim otopljenim tvarima (Tóth *et al.*, 2016).

Štetnost teških metala za ljudsko zdravlje u današnje je vrijeme vrlo velik problem. Teški metali iz tla u ljudski organizam mogu dospjeti konzumiranjem hrane koja je uzgajana na zagađenim tlima, udisanjem, kao i putem loših higijenskih navika (prljave ruke). Ovi su rizici štetnosti na ljudsko zdravlje posebno su mogući u većim gradovima zbog povećanja populacije koja živi u njima (Peña-Fernandez *et al*., 2014).

Problem zagađenja tala teškim metalima u svijetu je vrlo velik. Pretpostavlja se da postoji više od 10 milijuna lokaliteta na kojima su tla zagađena, a od toga je više od 50 % zagađenja uzrokovano upravo teškim metalima. Zagađenost tala teškim metalima utječe i na globalnu ekonomiju s više od 10 milijardi američkih dolara troškova godišnje.

Maksimalno dopuštene koncentracije teških metala u poljoprivrednim zemljištima za više država svijeta prikazane su u *tablici 1.* (He *et al.*, 2015) te u Republici Hrvatskoj u *tablici 2.*

**Tablica 1.** Maksimalno dopuštene koncentracije (mg/kg) teških metala u poljoprivrednim zemljištima u nekim zemljama (US EPA, 2002; EEA, 2007; TMS, 2007; CME, 2009; EPAA, 2012; NZME, 2012; EPMC, 2015 − prema He *et al.*, 2015.).

| Država | Cd | Cu | Pb | Zn |
|---|---|---|---|---|
| **Australija** | 3 | 100 | 300 | 200 |
| **Kanada** | 3 | 150 | 200 | 500 |
| **Kina** | 0,3-0,6 | 50-200 | 80 | 200-300 |
| **Njemačka** | 5 | 200 | 1000 | 600 |
| **Tanzanija** | 1 | 200 | 200 | 150 |
| **Nizozemska** | 13 | 190 | 530 | 720 |
| **Novi Zeland** | 3 | $>10^4$ | 160 | N/A |
| **UK** | 1,8 | N/A | N/A | N/A |
| **USA** | 0,43 | 270 | 200 | 1100 |

**Tablica 2.** Maksimalno dopuštene koncentracija teških metala (mg/kg) prema *Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* u Republici Hrvatskoj (Narodne novine, 2014).

| | Cd | Cu | Pb | Zn |
|---|---|---|---|---|
| **Pjeskovito tlo** | 0,0−0,5 | 0−60 | 0−50 | 0−60 |
| **Praškasto− ilovasto tlo** | 0,5−0,1 | 60−90 | 50−100 | 60−150 |
| **Glinasto tlo** | 1,0−2,0 | 90−120 | 100−150 | 150−200 |

## 1.2. Značajke pojedinih teških metala

### 1.2.1. Olovo Pb

Olovo je jedan od najvećih zagađivača okoliša, a samo još neki elemnti mogu se po štetnosti uspoređivati s njime. Zagađenja se očituju u tlu, vodi i zraku. Olovna ruda je najviše zastupljena u obliku galenita (PbS). Ostali minerali olova su ceruzit ($PbCO_3$), krokoit ($PbCrO_4$) i anglesit ($PbSO_4$) (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.2.3.1. Proizvodnja i upotreba

Olovo se iz primarnih izvora dobiva rudarenjem najčešće minerala galenita, no sve više se dobiva recikliranjem baterija i ostalih proizvoda u kojima je korišteno. Najveća upotreba olova je u baterijama, no još se koristi i za veziva, u legurama, kemijskoj industriji, za utege te municiju. Najveća zagađenja olovom u obliku zračnog onečišćenja dolaze iz prometa jer se ono upotrebljava u gorivima (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.2.3.2. Tlo

Prosječni udjeli olova u tlima svijeta iznose oko 25 mg/kg. To uvelike ovisi o litološkoj podlozi iz koje su tla nastala, kao i o tipovima tala. Tako se u laganim pjeskovitim tlima može naći i do 40 mg/kg, a u teškim glinovitim tlima i/ili tlima bogatim organskim tvarima i do 90 mg/kg (Kabata-Pendias i Pendias, 2001). Olovo nije jednako raspoređeno po horizontima tla, a veliku povezanost pokazuje s hidroksidima željeza i mangana. Koncentracije u Fe-Mn nodulima mogu biti i do 20000 mg/kg . U otopini tla nalazimo ga u kationskom ($Pb^{2+}$, $PbCl^{+}$, $PbOH^{+}$) te u anionskom obliku ($PbCl_3^{-}$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$) (Kabata-Pendias i Sadurski, 2004). Davies (1995) iznosi kako je samo oko 0,005 - 0,13% olova iz otopine tla dostupno biljkama.

1.2.3.3. Biljke

Olovo spada u neesencijalne elemente. Iako se prirodno nalazi u biljkama, može biti vrlo štetno. Do sada nije sa sigurnošću utvrđeno ima li olovo neke esencijalne uloge u metabolizmu biljaka, no i da ima, biljkama bi taj element bio potreban u vrlo malim količinama (2-6 μg/kg) (Kabata-Pendias i Pendias, 2001). Biodostupnost olova biljkama iz tla je limitirana, a može biti povećana zbog smanjenja pH vrijednosti tla, prisutnosti organskih tvari, anorganskih koloida, željeznih oksida i koncentracije fosfora.

Svojstva vezanja i izmjene koloida tla najvažnija je stavka određivanja dostupnosti za biljke (Zimdahl i Koeppe, 1979). Velike količine olova biljke mogu također usvojiti iz zraka. Tako vegetacija koja se nalazi uz prometnice može sadržavati i do 50 mg/kg, a na udaljenosti 150 m od prometnice samo 3 mg/kg suhe tvari. Simptomi toksičnosti za biljke ogledaju se u tamnozelenim listovima, venućem starijem lišću te kratkom smeđem korijenju (Röderer, 1984).

### 1.2.2. Cink Zn

Sedimentne stijene sadrže cink u glinovitim sedimentima dok je u magmatskim stijenama podjednako zastupljen. Vrlo je mobilan uslijed atmosferskih djelovanja te se lako taloži u reakciji s karbonatima ili se absorbira na minerale i organsku tvar, posebno uz prisustvo sulfurnih aniona. Najčešći minerali cinka su: sfalerit (ZnS), cink-oksid (ZnO) i dr. Gotovo svi minerali koji sadrže cink u sebi imaju više od 50 % čistog metala (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

#### 1.2.4.1. Proizvodnja i upotreba

Cink se dobiva rudarenjem iz nekoliko vrsta minerala u kojima pridolazi. Industrijska primjena mu je vrlo široka, te se koristi u zaštiti čelika od korozije, kao katalizator u različitim kemijskim industrijama, baterijama, automobilskoj opremi, sanitarijama te u medicinske svrhe (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

#### 1.2.4.2. Tlo

Neravnomjerno je raspoređen u tlima pa ga ima u rasponu od 10 - 300 mg/kg. Prosječna vrijednost kreće se oko 50 mg/kg (Malle, 1992). Najviše koncentracije se nalaze u vapnenačkim i organskim tlima. Cink je u većini tala jako mobilan, no frakcije gline i organske tvari mogu ga čvrsto vezati na sebe pogotovo u neutralnim i alkalnim pH uvjetima (Kabata-Pendias i Pendias, 2001; Peganova i Edler, 2004; Shtangeeva et al., 2005b). Otopina tla sadrži cink kao slobodne i kompleksne ione kao katione ($Zn^{2+}$, $ZnCl^{+}$, $ZnOH^{+}$, $ZnHCO_3^{+}$) i anione ($ZnO_2^{2-}$, $Zn(OH)_3^{-}$, $ZnCl_3^{-}$). Hidroksidi Al, Fe i Mn u nekim tipovima tala mogu imati značajnu ulogu u vezanju cinka (zbog sličnosti ionskih radijusa) (Kabata-Pendias i Sadurski, 2004).

1.2.4.3. Biljke

Cink spada u esencijalne elemente. On ima važnu ulogu u metabolizmu biljaka kao aktivna komponenta mnogih enzima; vezan je uz metabolizam ugljikohidrata, proteina, fosfata i auksina, RNA, formiranju ribosoma, propusnosti membrana, te je također bitan pri otpornosti biljaka na vruće i suho vrijeme, kao i otpornost prema bakterijama i gljivama (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Deficit cinka u biljkama dešava se kada su udjeli u biljnom tkivu niži od 20 mg/kg, a postaje toksičan pri koncentracijama 300 - 400 mg/kg (Boawn i Rasmussen,1971; Vitosh et al.,1994). Nedostatak se prvo očituje na mladim listovima. Biljke koje pate od nedostatka Zn ostaju niske i slabo razvijene.

### 1.2.3 Kadmij Cd

Prosječni sadržaj kadmija u Zemljinoj kori je 0,1 – 2.0 mg/kg. Podjednako je zastupljen u magmatskim i sedimentnim stijenama. U prirodi ga nalazimo u mineralima kao što su: oktavit (CdSe), monteoponit (CdO), grinokit (CdS), a vrlo rijetko se nalazi u čistom stanju. Kadmij se smatra jednim od najopasnijih i najtoksičnijih metala kako za ljude i životinje, tako i za biljni svijet. Posebnu opasnost predstavlja zato jer je vrlo topljiv u vodi, brzo se transportira i ulazi u biljke te je vrlo toksičan već i pri vrlo malim koncentracijama (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.2.1.1. Proizvodnja i upotreba

Kadmij se dobiva iz minerala rudarskim iskopima najčešće u rudnicima koji se bave iskopima za proizvodnju cinka te se tamo dobiva kao sporedni proizvod. Najveća upotreba kadmija je u proizvodnji baterija, a razmjerno velike količine također se upotrebljavaju u bojama, zaštitama različitih plastičnih predmeta od sunca i kemikalijama (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.2.1.2. Tlo

Prosječne koncentracije kadmija u tlma su 0,06 – 1,1 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 0,5 mg/kg. Tla koja nisu zagađena udjeli variraju s obzirom na teksturu tla, a kreću se između 0,22 i 0,51 mg/kg (Kabata-Pendias i Pendias, 1999). Kadmij se u tlu javlja u kationskom obliku ($CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdHS^+$) i u anionskom obliku ($CdCl_3^-$,$Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$, $Cd(HS)_4^{2-}$ (Kabata-Pendias i Sadurski, 2004). Taylor i

Percival (2001) proučavali su kadmij u tlima te su ustanovili da je lako dostupan biljkama. Između 55-90 % kadmija u tlu nalazi u obliku slobodnih iona $Cd^{2+}$, no mogu se pojavljivati i u nekim drugim ionskim oblicima. U otopini tla moguće su tvorbe različitih kompleksnih spojeva s organskim kiselinama kao npr. aminokiselinama, fulvo i huminskim kiselinama (Welch i Norvell, 1999). Kadmij je vrlo mobilan u kiselim tlima u kojima je pH < 3 te u kojima je prisutno nešto željeza. Kadmij uz prisustvo hidrogensulfidnog iona i u tlima u kojima je pH < 5 ima vrlo visoku mobilnost (Kabata-Pendias i Sadurski, 2004). Eriksson (1989) ističe da je sorpcija Cd vezana uz pH tla. U tlima s nižom pH vrijednošću ioni kadmija slabo se vežu za čestice tla te se nalaze u otopini tla pa su lako su dostupni biljkama. U tlima neutralne ili alkalne reakcije ioni kadmija dobro se vežu s česticama tla pa ih biljke teže usvajaju.

1.2.1.3. Biljke

Iako biljke u svom metabolizmu nemaju potrebe za kadmijem, on zbog svoje velike mobilnosti i dostupnosti biljkama, pogotovo u kiselijim tlima, može predstavljati značajnu opasnost zbog toksičnosti. Simptomi na biljkama očituju se kao kloroza i zaostajanje u rastu. Kadmij može inhibirati usvajanje drugih elemenata u biljke (Cl, P, Cu, Zn i dr.) koji su im esencijalni za rast i razvoj (Page et al., 1987).

### 1.2.4. Bakar Cu

Koncentracije koje nalazinu u Zemljinoj kori prosječno su 25 - 75 mg/kg. Bakar većinom nalazimo u eruptivnim i glinovitim stijenama, a vrlo ga je malo u karbonatnim stijenama. Bakar ima snažan afinitet prema sumporu s kojim tvori minerale: halkopirit ($CuFeS_2$), bornit ($Cu_5FeS_4$) i dr. Druga grupa minerala koju tvori sadrže oksidirani bakar: kuprit ($Cu_2O$) , tenarit (CuO) i dr. (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.2.2.1. Proizvodnja i upotreba

Rudarenje bakra jako je poraslo u 20. stoljeću pa se sada rudari na svih 6 kontinenata. Bakar ima mnogostruke primjene. Koristi se za izradu žica, u kućnoj primjeni, za novac, u umjetnosti, izradi municije, u automobilskoj industriji te u poljoprivredi za izradu pesticida (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.2.2.2. Tlo

Prosječne koncentracije bakra u tlima svijeta u rasponu su između 20 i 30 mg/kg (Alloway, 1995). Udjeli u tlima značajno variraju ovisno o tipu tla. Pjeskovita, kisela tla mogu imati do 8 mg/kg, dok u teškim glinovitim tlima vrijednosti mogu iznositi do 80 mg/kg (Kabata-Pendias i Pendias, 2001). Najčešće se javlja u obliku iona $Cu(H_2O)_6^{2+}$ koji su adsorbirani na mineralima gline ili vezani na drugim mineralima i organskim dijelovima tla. U otopini tla može se pojavljivati u kationskom ($Cu^{2+}$, $CuOH^{+}$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$) i u anionskom obliku ($Cu(OH)_3^{-}$, $Cu(OH)_4^{2-}$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$). Pristupačnost bakra iz tla biljkama ovisi o više faktora: o pH vrijednosti, oksidacijskom i redukcijskom potencijalu, količini organske tvari, teksturi, mineralnom sastavu, temperaturi i vodnom režimu tlu. Zbog antagonizma s $Ca^{2+}$slabo je pristupačan u alkalnim tlima. Organska tvar u procesu razgradnje u tlu fiksira na sebe velike količine Cu koji tako prelazi u biljkama teže pristupačne oblike. Prisutnost nekih metala poput Al, Mn i Fe u otopini tla također djeluje antagonistički na biodostupnost bakra (Kabata-Pendias i Sadurski, 2004).

1.2.2.3. Biljke

Bakar spada u esencijalne elemente te je neophodan biljkama za normalan rasti i razvoj. Udjel u biljnim tkivima kreće se u rasponu od 2 do 20 mg/kg suhe tvari. Važne uloge u kojima sudjeluje kod biljaka su tvorba nekih ključnih enzima i u fiziološkim procesima kao što su: fotosinteza i respiracija, u metabolizmu ugljikohidrata i nitrata, transportu vode, reprodukciji te otpornosti na bolesti (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Biljke koje su posebno osjetljive na nedostatak bakra su: žitarice, neke vrste povrća (salate, špinat, luk) te citrusi. U slučajevima nedostatka bakra, biljke će normalno rasti i razvijati se kratko vrijeme. Nakon toga, počet će redistribucija bakra. Na starijem lišću i korijenu javit će se simptomi kloroza, a na mladim listićima nekroza vršnih dijelova. Štetnost se po biljke javlja pri udjelima od 25 - 40 mg/kg bakra u uvjetima pH > 5,5. Tada koncentracije $Cu^{2+}$ iona u tlu mogu biti toksične za mnoge više biljke. Veliki utjecaj na dostupnost i toksičnost ima pH tla (Baker et al.,1994). Najčešći simptomi toksičnosti na biljke su: nepravilan rast korijena, oštećenja membrana u biljnim tkivima, smetnje u fotosintezi i prijenosu elektrona, oštećenja DNK.

## 1.3. Biljne vrste obuhvaćene istraživanjem

### 1.3.1. *Rubus hirtus* (oštrodlakava kupina)

Rasprostranjena je na području srednje i istočne Europe. Raste u brežuljkastom, brdskom i gorskom planinskom području, najčešće u šumama hrasta kitnjaka, obične bukve i bukovo-jelovim šumama sve do 1500 mnv. Oštrodlakava kupina je zimzelena, jednodomna i entomofilna vrsta. Cvjeta tijekom svibnja i lipnja, plodovi sazrijevaju tijekom ljeta te su jestivi (Franjić J. i Ž. Škvorc, 2010).

### 1.3.2. *Cyclamen purpurascens* (šumska ciklama)

Šumska ciklama prirodno je rasprostranjena u Europi. Raste u toplijim svjetlijim ili polusjenovitim šumama na kamenitim, svježim, rastresitim, neutralnim do blago kiselim, humoznim staništima od brdskog do pretplaninskog vegetacijskog pojasa. Šumska ciklama je vazdazelena trajnica-geofit. Cvjeta od srpnja do rujna. Otrovna je, a ujedno i ljekovita. U Hrvatskoj je ova biljka zaštićena (Franjić, J. i Ž. Škvorc, 2014).

### 1.3.3. *Hedera helix* (bršljan)

Rasprostranjen je na području srednje i južne Europe, Krima, Kavkaza i sjeverne Afrike. Raste na vlažnim i humoznim tlima, ali dobro podnosi i kamenita tla. Najbolje uspjeva na staništima s visokom zračnom vlagom. Raste kao drvenasta penjačica ili puzavica. Cvjetovi su dvospolni. Bršljan je vazdazelena, entomofilna i mezofilna vrsta. Podnosi puno sunčevog svjetla, ali i zasjenu. Ima vrlo spor rast te doživi starost od nekoliko stotina godina. Cvjeta tjekom rujna i listopada (Franjić J. i Ž. Škvorc, 2010).

### 1.3.4. *Mercurialis perennis* (prosinac)

Prosinac raste u većem dijelu Europe, jugozapadnoj Aziji i sjevernoj Africi. Pridolazi u sjenovitim šumama i šikarama, na hranjivim, blago do umjerno kiselim, humoznim, rastresitim, često kamenitim ili pjeskovitim tlima, od nizina do predplaninskog pojasa. Biljke su dvodomne. Ona je trajnica-geofit-hemikriptofit, higromorfna, anemofilna i blastautohorno-stomatozohorna vrsta. Cvjeta od travnja do lipnja. Otrovna je (Franjić, J. i Ž. Škvorc, 2014).

### 1.3.5. *Abies alba* (obična jela)

Obična jela rasprostranjena je na području srednje, južne i dijelomično zapadne Europe. U Hrvatskoj pridolazi u dinarskom i panonskom području. Raste na dubokim i hranivima bogatim tlima. Zahtjeva postojanu relativnu vlažnost zraka s umjerenom temperaturom. U prosjeku je to do 40 m visoko drvo s promjerom do više od 2 m. Korijenov sustav čini snažno bočno korijenje i kratki centralni korijen koji prodire relativno duboko u tlo. Obična jela je vazdazelena, jednodomna i anemofilna vrsta. Podnosi zasjenu čak do 200 godina. Nije otporna na ekstremno visoke i niske temperature, a posebice na oscilacije istih. Cvjeta od travnja do lipnja (Franjić J. i Ž. Škvorc, 2010).

### 1.3.6. *Fagus sylvatica* (obična bukva)

Obična bukva rasprostranjena je na području središnje, zapadne i južne Europe. Uspijeva na različitim geološkim podlogama i vrstama tala. Pridolazi na dubokim, svježim i bogatim tlima. Optimum razvitka joj je u gorskom i predalpskom pojasu. Raste kao stablo preko 40 m visine i više od 1 m promjera. Korijenov sustav je razvijen, srednje dubok ili plitak. Obična bukva je listopadna, jednodomna, jednospolna, anemofilna, skiofilna i mezofilna vrsta. Cvjeta u travnju i svibnju (Franjić J. i Ž. Škvorc, 2010).

# 2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Rudnik ″Zrinski″ ili Rudarski vrt Zrinski smješten je sjeverno od Zagreba na južnim padinama Medvednice na 830 m.n.v. Lokacija rudnika nalazi se 200 m jugozapadno od planinarskog doma ″Grafičar″. Većim se dijelom nalazi u gospodarskoj jedinici Sljeme-Medvedgradske šume (odsjeci 25h, 31e, 32h i 44b), a manjim dijelom u gospodarskoj jedinici Bistranska gora (20d).

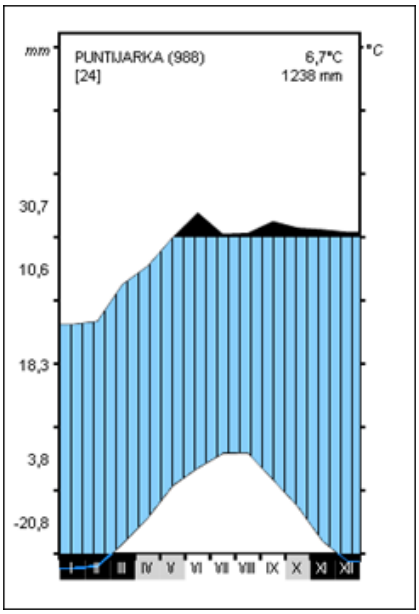
## 2.1. Klima

Klima je jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na tlo, reljef i biljni pokrov. Također je vrlo važan pedogenetski čimbenik jer uz matični supstrat ima veliku ulogu u tvorbi tla. Praćenjem klimatskih elemenata (insolacije, temperature zraka, tlaka zraka, smjera i brzine vjetrova, vlažnosti zraka, oborina, naoblake i snježnog pokrivača) dulji niz godina (najčešće razdoblje od 30 godina i dulje) temeljem njihovih prosječnih vrijednosti dobivamo sliku o klimi određenog područja (https://hr.wikipedia.org/wiki/Klima).

Prema Köppenovoj klasifikaciji klime koju definiraju srednje godišnje vrijednosti temperature zraka i količine oborine, najveći dio Hrvatske ima umjereno toplu kišnu klimu. Ovaj tip klime karakterizira srednja mjesečna temperatura najhladnijeg mjeseca viša od -3°C te niža od 18°C (oznaka C). Najtopliji mjesec u godini ima srednju temperaturu nižu od 22°C (oznaka b). Stoga se klima na Medvednici može opisati formulom Cfwbx". (http://klima.hr/klima.php?id=k1).

Srednja godišnja temperatura zraka na Medvednici iznosi 6,2 °C. Siječanj je najhladniji mjesec sa srednjom temperaturom zraka od -3,1 °C, a najtopliji je srpanj s prosječnom temperaturom zraka od 15,2 °C. Godišnja količina oborina je 1200 mm. Srednji godišnji broj dana sa snježnim oborinama je 54 dana, a snijeg najčešće pada u siječnju i veljači (http://www.stari.pp-medvednica.hr/Medvednica_hr/Medvednica_priroda_klima.htm).

Na *slici 1.* prikazan je klimatski dijagram po Walteru za meteorološku postaju Puntijarka (1981. – 2004.) iz kojeg se mogu vidjeti podatci o klimi za istraživano područje preuzet iz uređajnog zapisnika Osnove gospodarenja za gospodarsku jedinicu ″Sljeme – Medvedgradske šume″ (2008).

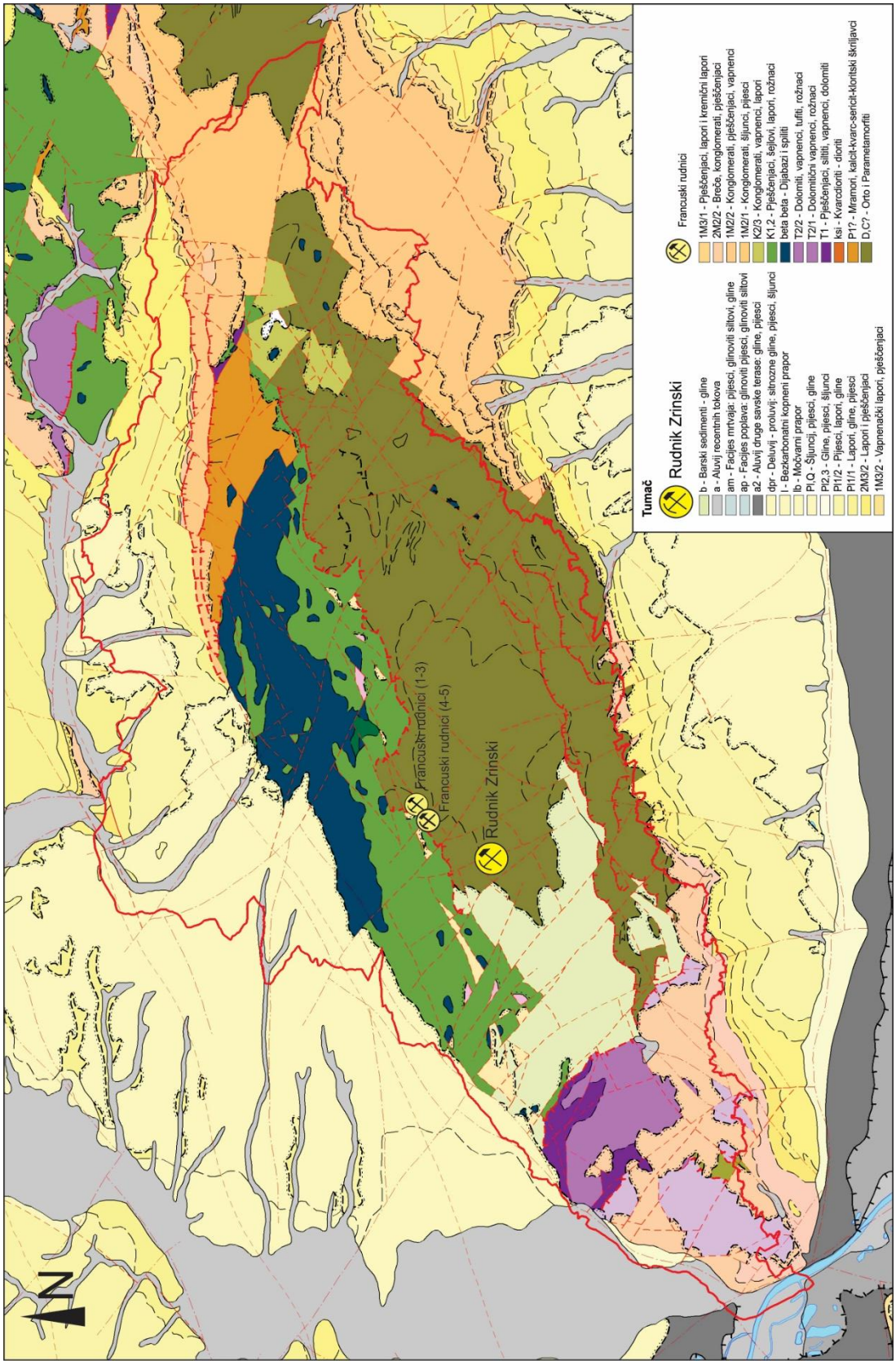



**Slika 1**. Walterov klimadijagram za meteorološku postaju Puntijarka

## 2.2. Geološko-litološke značajke

Na temelju geološke karte Medvednice (*Slika 2.*) može se iščitati slijedeće:

Središnji dio Medvednice grade najstarije stijene iz paleozoika (Markuševac, Pustodol, Vukov dol). To su zeleni i glineni škriljavci i mramorizirani vapnenci koji se protežu do jugoistoka Medvednice. Mezozojske klastične stijene zauzimaju područja uglavnom u sjeverozapadnom i zapadnom dijelu Medvednice (područje Mikulić potoka, te povrh Bistre). Te stijene su predstavljene razdobljima trijasa, jura i krede. Sedimenti donjeg trijasa nalaze se u sjeveroistočnom i jugozapadnom dijelu Medvednice (vapnenci, dolomiti, vapnenački lapori i dr.) Stijene srednjeg trijasa također se mjestimično nalaze u jugozapadnom i sjeveroistočnom dijelu Medvednice U gornjem trijasu prisutan je razvoj dolomita, dolomikrita, stromatolita i fenestralnih stromatolita koji čine značajni dio jugozapadnog dijela Medvednice. Prelaskom gornjeg trijasa u juru javlja se razvoj vapnenca u vrhovima sjeverozapadnih padina Medvednica te u sjevernom predjelu brda Hum. Šikić 1995 navodi glavne predstavnike trijasko-jurske starosti: sivi i svijetloružičasti gromadasti vapnenci i vapnenačke breče. Stijene starijeg tercijara su šejlovi, lapori, pješčenjaci, dok mlađe miocenske stijene grade južni dio Medvednice koje čini lapori, pješčenjaci i vapnenci. Najmlađe zabilježene stijene su iz pliocena: gline, šljunci i pijesci (sjeverni dio PP Medvednica).




**Slika 2.** .Geološka karta Medvednice i položaj rudnika „Zrinski“ (prema OGK 1:100000)

Područje rudnika izgrađuju vrlo stare stijene od 300 milijuna godina iz razdoblja paleozoika (devon i karbon). Prema Šikić et al., (1979) rudnik se nalazi u dolomitima unutar metamorfnog vulkanogeno-sedimentnog kompleksa stijena devonske i karbonske starosti (D,C). Dolomiti izgrađuju same hodnike rudnika i njegovu okolicu i nalaze se uklopljeni u okolne zelene škriljavce (Durn ,1999). Prisutno je Pb-Ag-Zn orudnjenje (parageneza galenit - sfalerit - pirit - dolomit - kvarc), a od sekundarnih minerala dolaze anglezit i cerusit (Čepelak et al., 1986; Šinkovec et al., 1988)

## 2.3. Tlo

Prema Vrbeku (2009) područje istraživanja tj. rudnik ″Zrinski″ nalazi se na distričnom kambisolu tipičnom, plitkom, srednje skeletnom, povrh glinenih škriljavaca i filita.
U okviru diplomskog rada Turk (2015) opisuje pedološki profil u predjelu rudnika Zrinski. On navodi da se radi o smeđem tlu, srednje dubokom na karbonatnoj trošini. Prisutnost karbonatne trošine podudara se s nalazima Durna i sur. (1999) koji navode da su na području rudnika Zrinski prisutni i dolomiti uklopljani u zelene škriljavce. Humusnoakumulativni horizont ima debljinu od svega 1 cm. Bogato je humozan i vrlo bogato opskrbljen dušikom. C:N odnos je povoljan iz čega se može očekivati da se razgradnja šumske prostirke odvija relativno brzo. Reakcija ($pHH_2O$) je osrednje kisela. Uočljiv je znatan pad kiselosti s dubinom pa u C horizontu $pHH_2O$ prelazi 8 što se može objasniti visokim udjelom $CaCO_3$. Iako je teksturna oznaka za cijeli profil praškasta ilovača, zamjetno je smanjenje udjela glinovite frakcije u C horizontu u kojem je i povećana skeletnost koja prelazi 60% (Turk, 2015).

## 2.4. Vegetacija

Park prirode Medvednica prepoznatljiv je po raskoši i očuvanosti šuma koje pokrivaju 81% površine Parka. Raznolikost u ekološkim uvjetima i razvedenost reljefa utjecala je na razvoj mnogih različitih biljnih zajednica te njihov raspored u prostoru. Područje rudnika i okolni prostor pripada zajednici ilirske brdske bukove šume s mrtvom koprivom (*Lamio orvalae-Fagetum sylvaticae*) prikazane na *slici 3.* (Turk, 2015).



**Slika 3.** Vegetacija istraživanog područja

Vrste koje nalazimo na ovom prostoru su:

- u sloju drveća: *Fagus sylvatica* (kao dominantna vrsta), *Acer pseudoplatanus*, *Ulmus glabra*, *Acer platanoides*, *Prunus avium* i *Quercus petraea*.
- u sloju grmlja: *Abies alba* (ponik i pomladak), *Corylus avellana* i *Sambucus nigra*.
- u sloju prizemnog rašća: *Lamium orvala*, *Cardamine bulbifera*, *Mercurialis perennis*, *Cardamine enneaphyllos*, *Lunaria rediviva*, *Polygonatum multiflorum*, *Paris quadrifolia*, *Festuca drymeia*, *Lamium galeobdolon*, *Galium odoratum*, te nešto rijeđe nalazimo još i vrste *Allium ursinum*, *Daphne mezereum*, *Genatiana asclepiadea*, *Petasites albus*, *Cyclamen purpurascens*, *Haquetia epipactis*, *Ranunculus laguinosus*, *Hepatica nobilis*, *Pulmonaria officinalis* i *Aconitum lycoctonum*.

Podatci o biljnim zajednicama i vrstama preuzeti su iz uređajnih zapisnika Osnova gospodarenja za gospodarske jedinice ″Sljeme – Medvedgradske šume″ (2008) i gospodarske jedinice ″Bistranska gora″ (2008).

## 2.5. Drvna zaliha

Sastojinama koje se nalaze na području rudnika ″Zrinski″ gospodari se regularnim načinom. U drvnoj masi od vrsta prevladava bukva osrednje do dobre kakvoće, no pojedinačno nalazimo i stabla običnog graba i hrasta kitnjaka. U *tablici 3.* prikazane su drvne mase u odsjecima na čijem području je provedeno istraživanje.

Podatci o drvnoim zalihama preuzeti su iz uređajnih zapisnika Osnova gospodarenja za gospodarske jedinice ″Sljeme – Medvedgradske šume″ (2008) i gospodarske jedinice ″Bistranska gora″ (2008).

**Tablica 3**. Drvne zalihe odsjeka na istraživanom području

| Odjel/odsjek | Ukupna drvna zaliha | |
|---|---|---|
| | $m^3$ | $m^3$/ha |
| 25h | 2208 | 305 |
| 20d | 2186 | 479 |
| 31e | 1601 | 351 |
| 32h | 1544 | 350 |
| 44b | 4996 | 349 |

## 2.6. Antropogeni utjecaj

Rudnik ″Zrinski″ dobiva naziv po hrvatskom plemiću Petru Zrinskom čija je obitelj bila vlasnik rudnika no i mnogih posjeda po čitavoj Hrvatskoj. Godine 1463. kralj Matija Korvin dodjeljuje grofu Petru Zrinskom kraljevsku rudarsku povlasticu koja omogućuje njemu i njegovim potomcima pravo da otvore rudnike željeza, srebra i zlata.

Nikola Zrinski (potomak Petra) 1527. godine potpisuje ugovor s Zagrepčanima koji mu daje pravo rudarenja te je tako otovren rudnik. Rudarenje je prestalo prije mnogo godina te je rudnik napušten, no javna ustanova Parka prirode Medvednica uredila je rudnik za posjetitelje te ga je moguće razgledavati uz stručne vodiče (http://www.stari.pp-medvednica.hr/Medvednica_hr/Medvednica_ponuda_rudnik.htm).

Glavni proizvod rudnika bilo je srebro. Mineral iz kojeg se dobiva je galenit (PbS) koji ga može sadržavati i do 2 % , no u ovom rudniku je iznosilo samo 0,05 % što znači da je u 10 t galenita bilo samo 5 kg srebra te zbog ne isplativosti je rudnik napušten. Ovaj rudnik je zapravo bio rudnik olovno- cinkove rude koja se dobiva iz već spomenutog minerala galenita kojeg je bilo najviše, no uz njega je još bilo i sfalerita (ZnS) koji sadrži cink, te pirita ($FeS_2$), dolomita i kvarca u manjoj mjeri (https://www.geocaching.com/geocache/GC684C2_rudnik-zrinski-zrinski-mine?guid=d4d80502-8be2-4c1a-9ea4-7fa169bca038).

# 3. CILJ ISTRAŽIVANJA

Prisutnost teških metala u ekosustavu može biti prirodna (geološki procesi trošenja stijena), no mnogo je veći problem kada onečišćenje nastane ljudskom djelatnošću jer tada može doći do poremećaja cijelog ekosustava te iznimno štetnih ishoda za biljni i životinjski svijet kako na užem tako i na širem području. Problemi onečišćenja okoliša su velik problem kako u svijetu tako i kod nas jer je temeljitim istraživanjima potrebno doći do zaključaka na koji način je došlo do zagađenja okoliša te kako sanirati nastale štete i spriječiti onečišćenja u budućnosti.

Hipoteza

Na području rudnika ″Zrinski″ rudarska aktivnost ostavila je posljedice onečišćenja okoliša te šumskog tla. Ranijim istraživanjima na području Medvednice koja su se bavila otkrivanjem udjela teških metala u tlima (Julardžija, 1994; Durn et al., 1995) utvrđeno je da postoji povećana koncentracija odabranih teških metala (Cd, Cu, Pb i Zn) u tlima. Detaljnije istraživanje onečišćenja tla na području rudnika ″Zrinski″ obavljeno je u sklopu diplomskog rada Mateja Turka ″Onečišćenost šumskog tla teškim metalima (Cd, Cu, Pb, Zn) u predjelu napuštenog rudnika Zrinski na Medvednici″ (Turk, 2015) pa je cilj ovog rada utvrditi udjele teških metala (Cd, Cu, Pb i Zn) u odabranim biljnim vrstama na tom području te istražiti postoje li korelacije u koncentracijama teških metala (Cd, Cu, Pb i Zn) u tlu te u biljnom materijalu odabranih vrsta biljaka.

Zadatci koji su postavljeni na temelju cilja istraživanja su:

1. Proučiti dosadašnja istraživanja i spoznaje o istraživanom problemu;
2. Prikupiti informacije o području istraživanja (Osnove gospodarenja, znanstveni radovi te razne studije) i opisati područje istraživanja;
3. Pripremiti plan uzorkovanja;
4. Prilikom uzorkovanja biljnog materijala na terenu opisati vegetaciju, hidrologiju, litologiju te druge važne čimbenike koji su bitni za istraživanje;
5. Izvršiti analize biljnih uzoraka unaprijed određenim metodama u laboratoriju;
6. Statistički obraditi i analizirati dobivene rezultate te ih interpretirati u skladu s ciljevima istraživanje i usporediti s udjelima određenih teških metala u tlu na istraživanom području te drugim sličnim radovima;
7. Raspraviti dobivene rezultate.

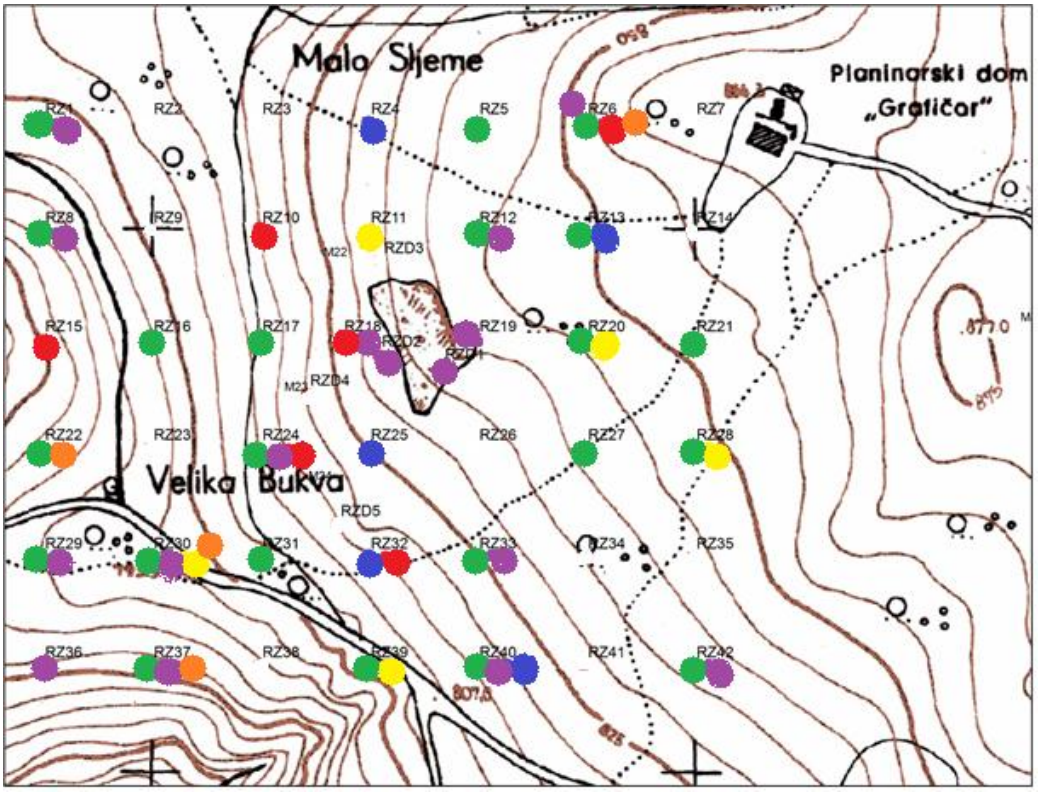
# 4. MATERIJALI I METODE

## 4.1. Terenska istraživanja

Uzorkovanje je obavljeno prema unaprijed pripremljenom planu na površini 300 × 250 m. Na mreži 50 × 50 m prikupljani su uzorci biljnog materijala najzastupljenijih vrsta: oštrodlake kupine, šumske ciklame, bršljana, prosinca, te jele i bukve. Uzorkovanje je obavljeno po istoj mreži koju je u svojim istraživanjima onečišćenosti tla imao Turk (2015), a u skladu s pridolaskom spomenutih biljnih vrsta (*slika 4*). Kod bukve i jele uzorkovani su listovi i iglice mladih stabala (pomladak, mladik).

Početna kordinata koja se nalazi ispod planinarskog doma Grafičar određena je uređajem Garmin GPSmap76CSx s odstupanjem ± 6 m. Ostale točke vezane su za početnu te su se određivane pomoću mjerne vrpce, kompasa i klinomera Suunto Tandem. Na svakoj točki prikupljani su biljni uzorci na površini 2 × 2 m te su stavljani u označene plastične posudice obzirom na mjesto s kojeg su uzorkovane.

Na *slici 4.* Vidljiv je prostorni raspored uzimanja uzoraka pojedninih vrsta biljaka.




**Slika 4**. Karta uzorkovanja biljnih vrsta (kupina – zeleno, ciklama – ljubičasto, bršljan – plavo, prosinac – crveno, jela – žuto, bukva – narančasto)

## 4.2. Laboratorijske analize

### 4.2.1. Reagensi

4.2.1.1. Kiselina za razaranje uzoraka

Uzorci tala te referentni materijal razarani su u mikrovalnom sustavu dušičnom kiselinom:

− dušična kiselina ($HNO_3$), 65 %, p.a., Carlo Erba Reagenti, Italija.

4.2.1.2. Standardne otopine

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

− Multi-element Standard Solution (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, U, Zn, Cs; 5 % $HNO_3$) 100 mg/L, C.P.A. Chem, Bugarska
− Multielement standard solution III for ICP (Ca, Mg, K, Na; 5 % $HNO_3$), Fluka, Švicarska.

4.2.1.3. Certificirani referentni materijali (CRM)

U svrhu kontrole kvalitete mjerenja sâmog atomskog emisijskog spektrometra uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) korišteni su certificirani referentni materijali za vode:

− SLRS-6, National Research Council Canada, Kanada
− Certified Reference material QCCPAWater1.L1, C.P.A. Chem, Bugarska.

4.2.1.4. Ultračista voda

Razrjeđivanje standardnih otopina i uzoraka te pranje posuđa rađeno je ultračistom vodom (0,055 μS/cm) priređenom uređajem Siemens Ultra clear. *Slika 5.* prikazuje uređaj za pripremu ultračiste vode Siemens Ultra clear.




**Slika 5.** Uređaj za pripravu ultračiste vode Siemens Ultra clear

### 4.2.2. Instrumenti

4.2.2.1. Mikrovalni sustav za razaranje uzoraka

Mokra digestija uzoraka tala i certificiranog referentnog materijala vršena su dušičnom kiselinom u mikrovalnom sustavu *Anton Paar Multiwave 3000*, u teflonskim kivetama od 100 mL postavljenim u rotor XFS-100.

Za razaranje je korišteno *cca* 0,1000 g uzorka za svaki uzorak 6 mL koncentrirane $HNO_3$ (Babić M. et al., 2009).

U jednoj seriji digestije, paralelno je raščinjavano 6 uzoraka biljnog materijala, jedan uzorak referentnog materijala te jedna slijepa proba (sâma dušična kiselina).

U *tablici 3.* prikazani su instrumentni parametri primijenjeni za raščinjavanje uzoraka u mikrovalnom sustavu.

**Tablica 4.** Parametri koji su korišteni pri raščinjavanju uzoraka u mikrovalnom sustavu

| $P_{max}$/W | $p_{max}$/bar | $\Theta_{max}$/°C | trajanje | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $t_{postupno}$/min | $t_{max\ temp}$/min | $t_{hlađenje}$/min |
| 1400 | 60 | 200 | 10 | 15 | 20 |

4.2.2.2. Vaga

Uzorci su vagani na vagi Mettler Toledo, NewClassic MF MS105 D4 (*slika 6*).




**Slika 6.**Vaga Mettler Toledo, NewClassic MF MS105 D4

4.2.2.3. Spektrometar ICP-AES

Koncentracije istraživanih elemenata u priređenim otopinama (ekstraktima) određivane su tehnikom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Uređaj je podešen na stabilne uvjete rada te je obavljena vanjska kalibracija serijom standardnih otopina (*tablica 5*). Spektrometar korišten za istraživanje *Thermo Fischer iCAP6300 Duo* prikazan je na *slici 7*. Osnovni podaci o atomskom emisijskom spektrometru uz induktivno spregnutu plazmu prikazani su u *tablici 5.*

**Tablica 5.** Osnovni podaci o atomskom emisijskom spektrometru uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

| **PARAMETAR** | **VRIJEDNOST** |
|---|---|
| Instrument | Thermo Fischer iCAP6300 Duo |
| Snaga RF-a | 1150 W |
| Protok rashladnog plina | 12 L/min |
| Protok plina za uzorak | 0,65 L/min |
| Protok pomoćnog plina | 0,5 L/min |
| Sustav za uvođenje uzoraka | – automatski uzorkivač CETAC ASX-260<br>– koncentrični raspršivač s vrtložnom komorom za raspršivanje |
| Brzina peristaltičke pumpe | 45 okr/min |
| Cjevčice peristaltičke pumpe | – uzorak: narančasto-bijela<br>– ispiranje: bijelo-bijela |
| Vrijeme uvođenja uzorka | 45 s |
| Vrijeme ispiranja | 60 s |
| Analiza plazme (*Plasma view*) | Automatska (*Auto View*) |
| Maksimalno vrijeme mjerenja | – niske valne duljina (160-230 nm): 15 s<br>– visoke valne duljine (230-847 nm): 5 s |
| Mjereni elementi i valne duljine (nm) | Cd – 214,438<br>Cu – 224,700<br>Pb – 220,353<br>Zn – 202,548 |
| Kalibracijske otopine | – 0 μg/L (svi elementi)<br>– 1 μg/L (svi elementi, osim Na, K, Mg i Ca)<br>– 10 μg/L (svi elementi, osim Na, K, Mg i Ca)<br>– 100 μg/L (svi elementi, osim Na, K, Mg i Ca)<br>– 1000 μg/L Na, 200 μg/L K, 400 μg/L Mg, 2000 μg/L Ca |
| Otopina za ispiranje sustava | Dušična kiselina, $HNO_3$, *supra pur*, $\psi$ = 1 % |



**Slika 7.** Spektrometar ICP-AES Thermo Fischer iCAP6300 Duo

4.2.2.4. Ostali korišteni pribor

Od ostalog korištenog laboratorijskog pribora valja spomenuti sljedeće:

- dispenzer za kiseline tipa Poulten & Graf, Fortuna optifix, Njemačka; maks. vol. 10 mL
- mikropipete tipa LLG Micropipette maksimalnog volumena 100 µL i 1000 µL
- polipropilenske odmjerne tikvice, 100 mL, Nalgene, USA
- polipropilenske epruvete, ~10 mL, Kartell, Italija
- scintilacijske posudice, ~20 mL, Nerbe plus, Njemačka
- ormar za rad u atmosferi čistog zraka, Esco Laminar Flow Cabinet
- rukavice od lateksa za jednokratnu upotrebu, bez pudera.

### 4.2.3. Metode

Uvođenjem modernih instrumenata u istraživanja, dolazi do vrlo velikog napretka i poboljšanja točnosti i preciznosti rezultata istraživanja, ali i do smanjenja trajanja istraživanja. Tako mikrovalni sustavi za razaranje uzoraka omogućuju brzo i jednostavno prevođenje krutih uzoraka u otopinu.

Mikrovalni sustavi rade tako što se djelovanjem mikrovalnog zračenja izazivaju rotacije molekula u reagensu za raščinjavanje, pri čemu se uslijed trenja među molekulama povećava temperatura sustava. Uslijed tog povećanja temperature, dolazi do isparavanja reagensa te se unutar zatvorenih posuda u kojima se nalaze uzorci povećava tlak. Zbog takvog povišenja tlaka, povisuje se i temperatura vrenja reagensa, zbog čega se proces razgradnje uzorka odvija pri temperaturama višima od temperature vrenja reagensa koja bi bila pri atmosferskom tlaku, te dolazi i do skraćenja trajanja digestije te manje potrošnje kemikalija koje se koriste za digestiju uzoraka. Uzorci se mogu raščinjavati i pri atmosferskom tlaku, odnosno u otvorenim posudama, no takva je metodologija zastarjela jer je spora te štetnija za okoliš i zdravlje operatera. Također, primjenom tih zatvorenih sustava za razgradnju, dobiju se bolji i točniji rezultati, jer je onemogućeno reagiranje sa stranim tvarima iz atmosfere te je smanjena mogućnost kontaminacije uzoraka iz atmosfere (Kingston & Jassie, 1988). *Slika 8.* prikazuje mikrovalni sustav za raščinjavanje uzoraka Anton Paar Multiwave 3000 koji je korišten u ovom istraživanju.

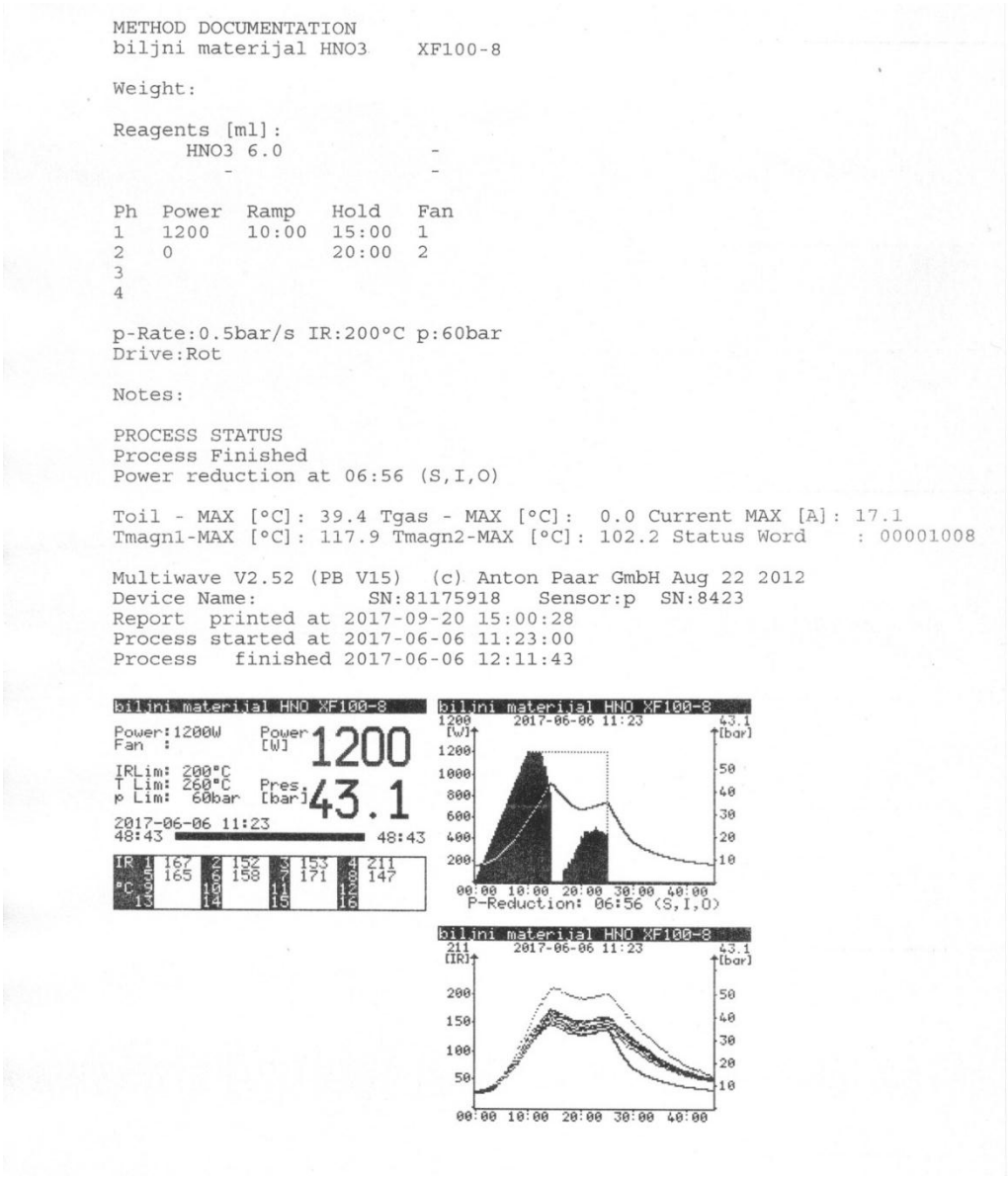



**Slika 8.** Mikrovalni sustav Anton Paar Multiwave 3000

Materijali od kojih su napravljeni dijelovi u koje dolaze uzorci u mikrovalnom sustavu moraju biti takvi da ne reagiraju s uzorcima pri procesima raščinjavanja. Dijelovi u koje se direktno stavljaju uzorci rade od teflona zbog njegove kemijske te otpornosti na visoke tlakove i temperature (Kingston & Jassie, 1988).

U dosad provedenim istraživanjima, krute tvari koje su najčešće bile raščinjavane u mikrovalnim sustavima su: tla, poboljšivači tala, hranjivi supstrati, muljevi, sedimenti, otpadi,biljni dijelovi no također se mogu razarati i tekuće tvari, pa tako valja spomenuti još i vodene otopine, vodu, ulja (Sastre *et al*., 2002).

Prikaz parametara instrumentne metode mikrovalnog sustava vidi se na *slici 9.*




**Slika 9.** Prikaz parametara instrumentne metode za razaranje uzoraka u mikrovalnom sustavu

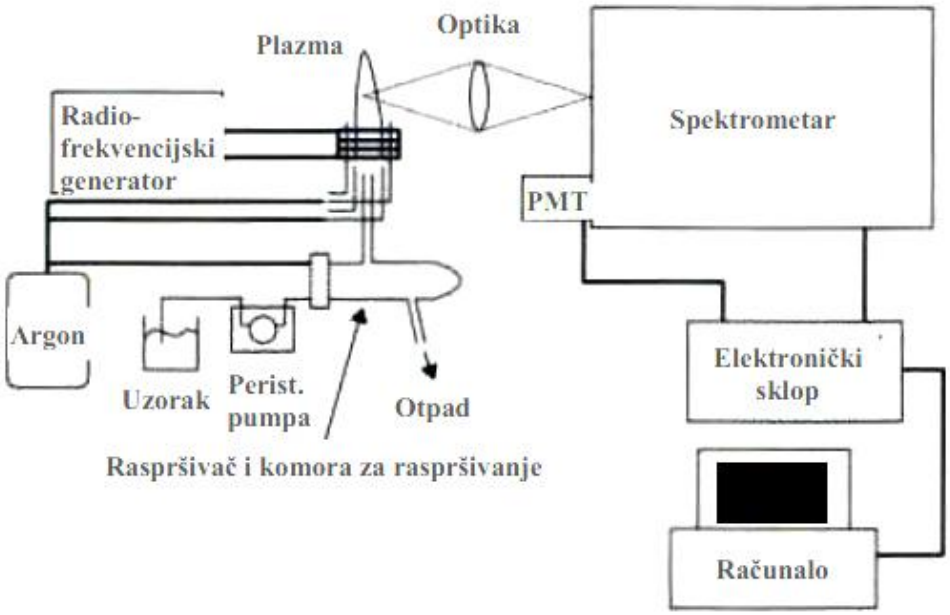
4.2.3.1. Razaranje biljnih uzoraka dušičnom kiselinom

Dušična kiselina je jedna od najčešće primjenjivanih sredstava za mokru digestiju biljnih uzoraka u mikrovalnim sustavima uz mokru digestiju. Neki autori su usporednim korištenjem više vrsta kiselina u procesima digestije u mikrovalnim sustavima razaranjem certificiranog referentnog materijala pokazali da je zlatotopka mnogo jača, pouzdanija i bolja opcija od same dušične kiseline, te da je točnost ekstrakcije elemenata upotrebom zlatotopke veća od 5 % za determinaciju teških metala u tlu, no za razaranje biljnih uzoraka nije potrbna toliko jaka kiselina pa su rezultati dobiveni razaranjem u dušičnoj kiselini vrlo visoke i zadovoljavajuće točnosti tijekom razaranja uzoraka u zatvorenim posudama od teflona (Kingston & Jassie, 1988). U *Tablici 4.* prikazani su parametri koji su korišteni pri raščinjavanju uzoraka u mikrovalnom sustavu.

Pripremom uzoraka mokrom digestijom u mikrovalnim sustavima pristupa se analiziranju koncentracija elemenata u tragovima nakon razdvajanja otopina od krutog ostatka tla koji je zaostao nakon digestije. Analiza uzoraka često se izvodi optičkom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-OES). Unutar uređaja za optičku spektrometriju pobuđivanje analita izaziva se plazmom što je ionizirani plin ili jako vrući plin zagrijan na nekoliko tisuća °C, a najčešće korišteni plin je argon. Na *slici 10.* dan je shematski prikaz uređaja ICP-AES. Visoke temperature plazme izazivaju atomizaciju, ionizaciju i pobuđivanje atoma kemijskih elemenata prisutnih u raspršenoj vodenoj otopini. (Vodena otopina se u komori za raspršivanje raspršu u fine kapljice prije no što dospije u plazmu; to raspršivanje se provodi raspršivačem.)

U tako visokim temperaturama valentni elektroni u atomima se pobuđuju te pri relaksaciji emitiraju svjetlost, a intenzitet emitirane svjetlosti mjeri se na detektoru uređaja. Energija pobuđivanja mnogih metala je 7-8 eV, a energija pobuđivanja argona je 15,76 eV tako da ostaje još dovoljno energije za pobuđivanje iona.

Atomi različitih kemijskih elemenata emitiraju svjetlost pri različitim valnim duljinama, a ovom tehnikom u vrlo kratkom vremenu može se izmjeriti mnogo valnih duljina, stoga je ova metoda razmjerno brza (Nölte, 2003).




**Slika 10.** Shematski prikaz uređaja ICP-AES

## 4.3. Statističke analize

Statističke analize obavljene su u programu "Statistica 8“ (StatSoft, Inc., 2007), a grafikoni regresija u programu „Excel“.

Za sve teške metale (Pb, Zn, Cd i Cu) po biljnim vrstama napravljena je deskriptivna statistika: broj uzoraka, aritmetička sredina, medijan, minimum, maksimum, donji kvartil, gornji kvartil, standardna devijacija, koeficijent varijacije i standardna pogreška aritmetičke sredine. Međusobne razlike između udjela teških metala po biljnim vrstama testirane su Kruskal-Wallisov-im neparametrijskim testom, a međusobne razlike udjela teških metala u biljnom materijalu kupine i ciklame koje su uzorkovane na istim plohama testirane su Mann-Whitney U test-om. Greška tipa I ($\alpha$) od 5% smatrana je statistički značajnom (Sokkal & Rohlf, 1995).

Mjera povezanosti udjela teških metala (Pb, Zn, Cd i Cu) u biljnom materijalu i njihovog udjela u površinskom sloju tla do 5 cm dubine izražena je Pearsonovom korelacijom. Za statistički značajne korelacije napravljena je regresijska analiza gdje su dane jednadžbe regresijskih modela s pripadajućim evaluacijskim parametrima: p-vrijednost, srednja pogreška, srednja apsolutna pogreška, korijen srednje kvadratne pogreške i koeficijent determinacije.

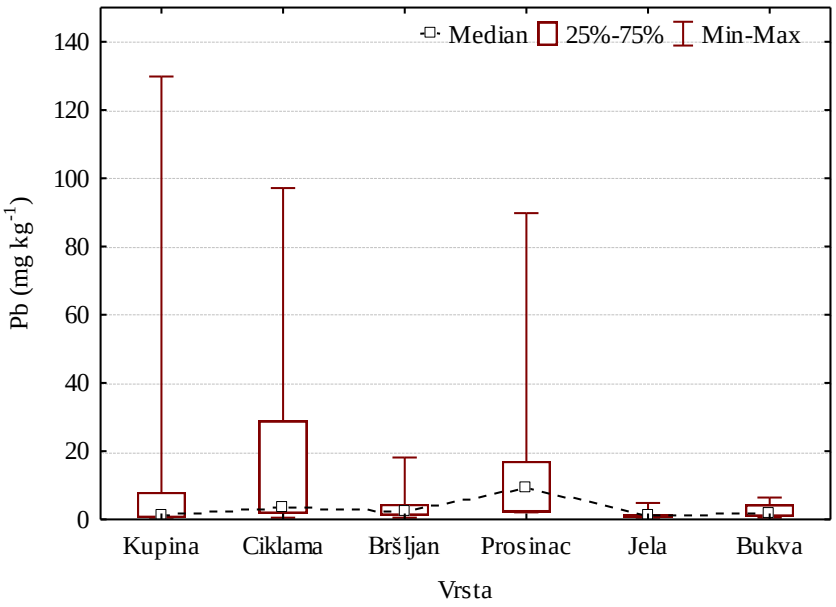
# 5. REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati deskriptivne statistike udjela pojedinih elemenata prikazani su u *tablicama 6.,7., 8.i 9.*, te na *slikama 11., 12., 13 i 14.*

## 5.1. Udjeli olova u biljnom materijalu

**Tablica 6.** Rezultati deskriptivne statistike za udjel olova ekstrahiran u uzorcima biljnog materijala (list i iglice) na području rudnika Zrinski na Medvednici.

| Olovo - Pb | N | Aritm. sred. | **Medijan** | Min. | Maks. | Donji kvartil | Gornji kvartil | Std. dev. | Koef. varijacije | Std. pogreška |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kupina | 22 | 9,69 | **1,28** | 0,53 | 129,79 | 0,53 | 8,02 | 27,41 | 282,85 | 5,84 |
| Ciklama | 16 | 16,97 | **3,48** | 0,53 | 97,13 | 1,75 | 28,94 | 26,97 | 158,95 | 6,74 |
| Bršljan | 5 | 5,32 | **2,26** | 0,53 | 18,17 | 1,20 | 4,46 | 7,34 | 137,80 | 3,28 |
| Prosinac | 6 | 21,60 | **9,22** | 2,08 | 89,79 | 2,20 | 17,11 | 33,97 | 157,24 | 13,87 |
| Jela | 5 | 1,68 | **1,07** | 0,53 | 4,86 | 0,53 | 1,40 | 1,82 | 108,54 | 0,81 |
| Bukva | 4 | 2,64 | **1,81** | 0,53 | 6,42 | 0,90 | 4,38 | 2,63 | 99,47 | 1,31 |




**Slika 11.** Udjel Pb u biljnom materijalu na području rudnika Zrinski po vrstama

Nije utvrđena statistički značajna razlika u udjelu Pb u biljnom materijalu istraživanih vrsta. Najviša vrijednost medijana utvrđena je za prosinac i ona iznosi 9,2 mg/kg.

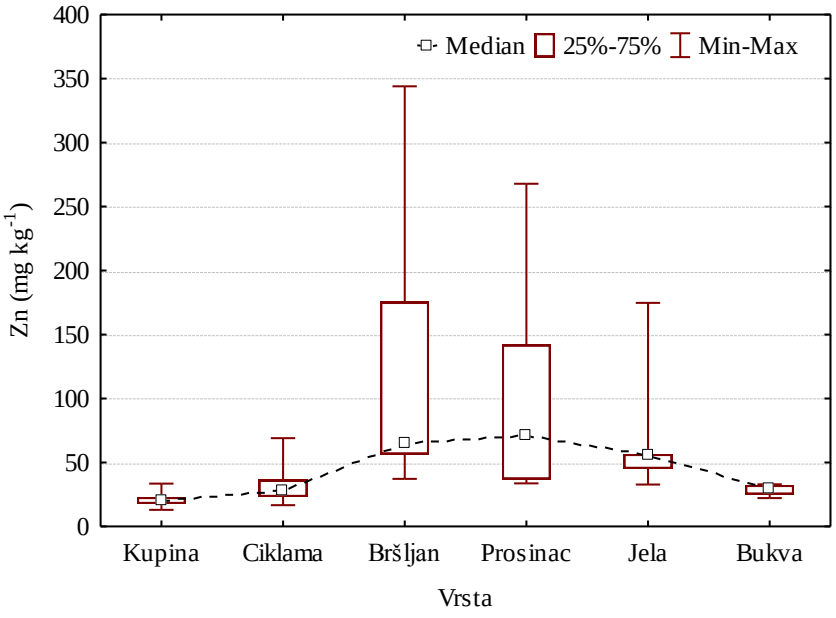
Maksimalne vrijednosti pojedinačnih uzoraka utvrđene kod kupine 129,8 mg/kg, ciklame 97,1 mg/kg i prosinca 89,8 mg/kg znatno su od onih za bršljan, jelu i bukvu (*tablica 6. i slika 11.*).

Stefanowicz i sur. (2016) utvrdili su srednje vrijednosti od 20 mg/kg u izbojcima prosinca te 26,3 mg/kg u lišću bukve. Usporedbom ovih rezultata s dobivenim koncentracijama srednjih vrijednosti ovog istraživanja vidimo da je udjel od 21,60 mg/kg kod prosinca na Medvednici gotovo identičan, no udjel olova u lišću bukve (2,64 mg/kg) mnogostruko je niži od onoga dobivenog u južnoj Poljskoj.

## 5.2 Udjeli cinka u biljnom materijalu

**Tablica 7.** Rezultati deskriptivne statistike za udjel cinka ekstrahiran u uzorcima biljnog materijala (list i iglice) na području rudnika Zrinski na Medvednici.

| Cink - Zn | N | Aritm. sred. | **Medijan** | Min. | Maks. | Donji kvartil | Gornji kvartil | Std. dev. | Koef. varijacije | Std. pogreška |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kupina | 22 | 20,46 | **19,94** | 13,04 | 33,47 | 17,63 | 22,98 | 5,11 | 24,95 | 1,09 |
| Ciklama | 16 | 30,39 | **28,34** | 16,64 | 69,04 | 23,18 | 36,38 | 12,32 | 40,55 | 3,08 |
| Bršljan | 5 | 135,76 | **65,62** | 37,26 | 344,01 | 56,40 | 175,48 | 128,32 | 94,52 | 57,39 |
| Prosinac | 6 | 104,03 | **71,89** | 33,69 | 267,79 | 36,94 | 141,97 | 91,65 | 88,10 | 37,42 |
| Jela | 5 | 72,87 | **55,04** | 32,80 | 174,72 | 45,14 | 56,64 | 57,73 | 79,22 | 25,82 |
| Bukva | 4 | 28,72 | **29,83** | 22,22 | 32,99 | 25,04 | 32,39 | 4,85 | 16,89 | 2,42 |



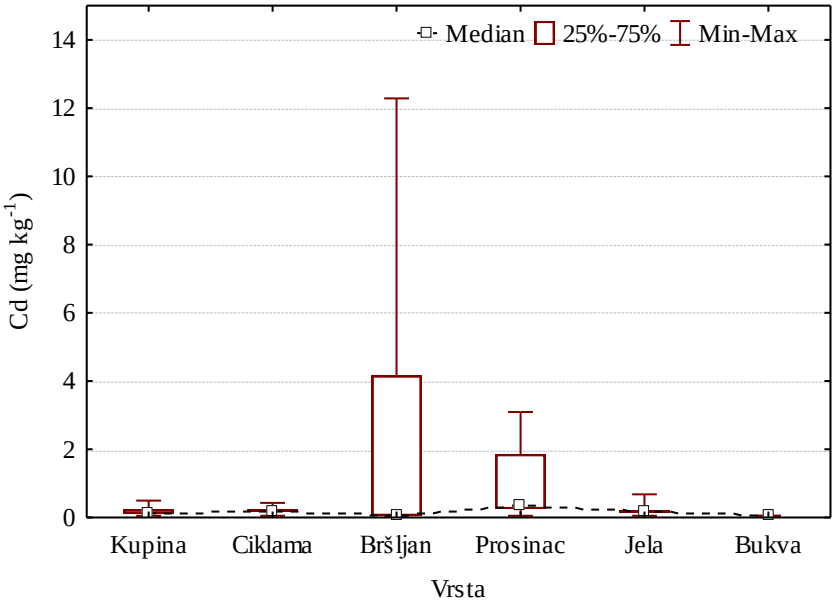

**Slika 12.** Udjel Zn u biljnom materijalu na području rudnika Zrinski po vrstama

Utvrđene su veće vrijednosti medijana udjela cinka u biljnom materijalu za prosinac, bršljan i jelu od onih kod bukve, ciklame i kupine. Kupina se i statistički značajno razlikuje od prosinca, bršljana i ciklame po udjelu cinka ($H (5, N = 58) = 37,808$, $p < 0,001$). Pri tom najveću vrijednost medijana ima prosinac 71,9 mg/kg, a najmanju kupina 19,9 mg/kg. Najveće maksimalne vrijednosti zabilježene su kod bršljana 344 mg/kg i prosinca 267,8 mg/kg. Srednje vrijednosti udjela cinka utvrđene u južnoj Poljskoj iznose 539 mg/kg u izbojcima prosinca te 117 mg/kg u lišću bukve (Stefanowicz et al., 2016). Usporedbom ovih vrijednosti sa srednjim vrijednostima (aritmetičkim sredinama) uzoraka s Medvednice (prosinac 104 mg/kg i bukva 28,7 mg/kg srednjih vrijednosti) uočava se da su udjeli iz Poljske oko 4 do 5 puta veći.

## 5.3. Udjeli kadmija u biljnom materijalu

**Tablica 8.** Rezultati deskriptivne statistike za udjel kadmija ekstrahiran u uzorcima biljnog materijala (list i iglice) na području rudnika Zrinski na Medvednici.

| Kadmij - Cd | N | Aritm. sred. | **Medijan** | Min. | Maks. | Donji kvartil | Gornji kvartil | Std. dev. | Koef. varijacije | Std. pogreška |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kupina | 22 | 0,17 | **0,14** | 0,05 | 0,50 | 0,11 | 0,23 | 0,11 | 66,83 | 0,02 |
| Ciklama | 5 | 0,21 | **0,18** | 0,05 | 0,43 | 0,16 | 0,24 | 0,14 | 64,59 | 0,06 |
| Bršljan | 5 | 3,32 | **0,05** | 0,05 | 12,28 | 0,05 | 4,16 | 5,32 | 160,11 | 2,38 |
| Prosinac | 6 | 1,00 | **0,37** | 0,05 | 3,09 | 0,25 | 1,85 | 1,21 | 121,34 | 0,50 |
| Jela | 5 | 0,25 | **0,17** | 0,05 | 0,68 | 0,14 | 0,20 | 0,25 | 99,77 | 0,11 |
| Bukva | 4 | 0,05 | **0,05** | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |




**Slika 13**. Udjel Cd u biljnom materijalu na području rudnika Zrinski po vrstama

Prema udjelu Cd u biljnom materijalu utvrđena je statistički značajna razlika između bukve i prosinca ($H (5, N = 47) = 10,315$, $p < 0,05$). Medijan za bukvu iznosi 0,05 mg/kg, dok za prosinac iznosi 0,37 mg/kg.

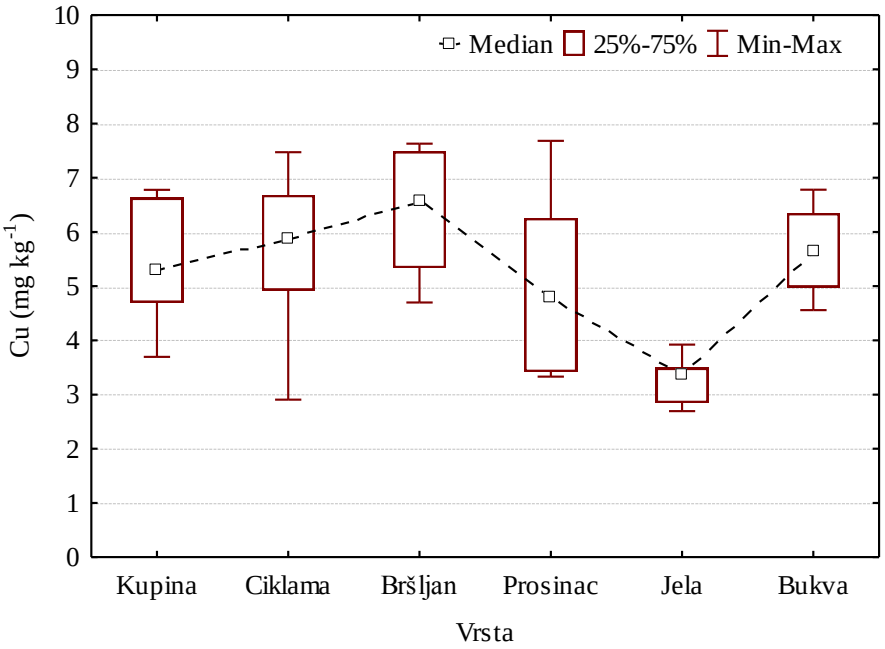
Iako je vrijednost medijana za bršljan jednaka kao i kod bukve 0,05 mg/kg, značajno je da je najveći udjel kadmija u biljnom materijalu uopće, utvrđen upravo za bršljan i on iznosi čak 12,3 mg/kg.

U sličnom istraživanju u južnoj Poljskoj na području starog napuštenog rudnika dobivene su srednje vrijednosti od 4,7 mg/kg u izbojcima prosinca te 1,3 mg/kg u lišću bukve (Stefanowicz et al., 2016). Ove vrijednosti su mnogo više nego u biljnim uzorcima na Medvednici u kojima su utvrđene srednje vrijednosti od 1,0 mg/kg kadmija u biljnom tkivu prosinca te 0,05 mg/kg u lišću bukve.

## 5.4. . Udjeli bakra u biljnom materijalu

**Tablica 9.** Rezultati deskriptivne statistike za udjel bakra ekstrahiran u uzorcima biljnog materijala (list i iglice) na području rudnika Zrinski na Medvednici.

| Bakar - Cu | N | Aritm. sred. | **Medijan** | Min. | Maks. | Donji kvartil | Gornji kvartil | Std. dev. | Koef. varijacije | Std. pogreška |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kupina | 22 | 5,43 | **5,29** | 3,70 | 6,78 | 4,70 | 6,63 | 1,08 | 19,84 | 0,23 |
| Ciklama | 16 | 5,65 | **5,86** | 2,91 | 7,47 | 4,92 | 6,68 | 1,27 | 22,41 | 0,32 |
| Bršljan | 5 | 6,35 | **6,58** | 4,70 | 7,63 | 5,33 | 7,49 | 1,30 | 20,44 | 0,58 |
| Prosinac | 6 | 5,05 | **4,81** | 3,33 | 7,68 | 3,42 | 6,25 | 1,69 | 33,38 | 0,69 |
| Jela | 5 | 3,27 | **3,38** | 2,69 | 3,92 | 2,85 | 3,49 | 0,50 | 15,25 | 0,22 |
| Bukva | 4 | 5,66 | **5,65** | 4,56 | 6,78 | 4,98 | 6,34 | 0,93 | 16,43 | 0,47 |




**Slika 14.** Udjel Cu u biljnom materijalu na području rudnika Zrinski po vrstama

Rezultati masenih udjela bakra u biljnim materijalima ne pokazuju velike različitosti među ispitivanim vrstama biljaka osim jele koja u odnosu na kupinu, ciklamu i bršljan ima značajno manji udjel bakra (H (5, N = 58) = 13,973, p = 0,016) (*slika 14.*).

Najvišu medijansku vrijednost ima bršljan (6,58 mg/kg), a maksimalnu vrijednost prosinac s 7,68 mg/kg. Niti jedna od istraživanih vrsta ne pokazuje značajno povećanje udjela bakra u tkivu s obzirom na povećanje onečišćenosti tla na kojem raste.

## 5.5. Korelacije

Korelacijskim analizama (rezultati u *tablici 10.*) utvrđeno je statistički značajno povećanje udjela pojedinih elementa kod biljnih vrsta s obzirom na povećanje koncentracija u tlu jedino kod ciklame za olovo i cink te kod bršljana za kadmij. Ostale kombinacije vrsta i elemenata ne pokazuju statistički značajne zakonitosti udjela teških metala u biljnom tkivu s porastom koncetracija u tlu.

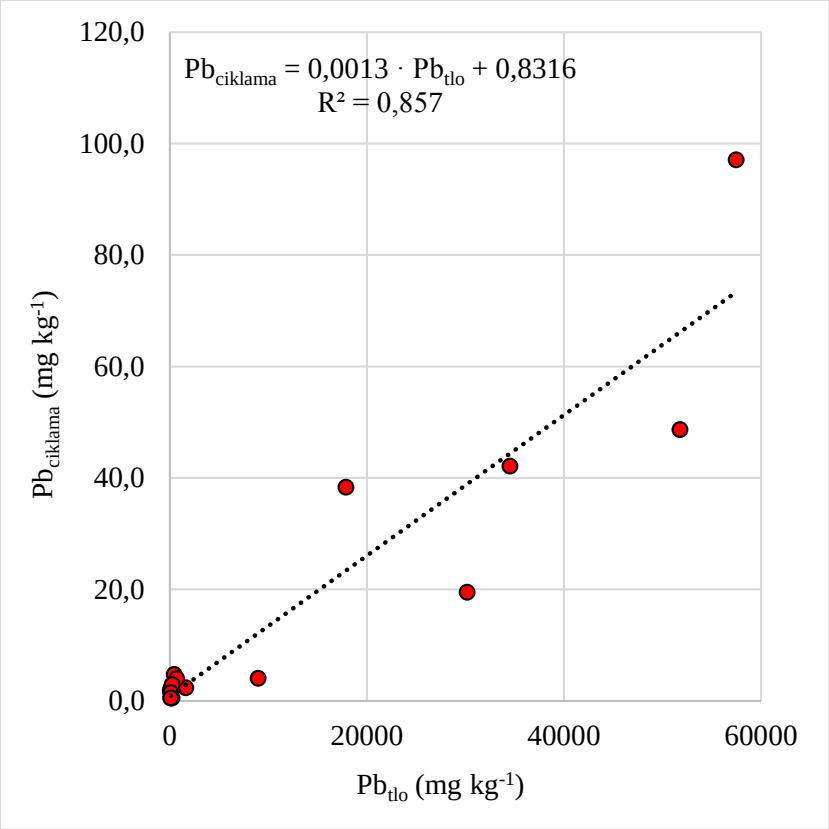
**Tablica 10.** Korelacije udjela teških metala (Pb, Zn, Cd i Cu) u tlu i biljnom materijalu istraživanih vrsta (statistički značajne korelacije su sivo obojane – $p < 0,01$).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Pb_{tlo}$ | $Pb_{kupina}$ | **$Pb_{ciklama}$** | $Pb_{bršljan}$ | $Pb_{prosinac}$ | $Pb_{jela}$ | $Pb_{bukva}$ |
| | 0,08 | **0,93** | 0,91 | 0,47 | -0,32 | 0,97 |
| $Zn_{tlo}$ | $Zn_{kupina}$ | **$Zn_{ciklama}$** | $Zn_{bršljan}$ | $Zn_{prosinac}$ | $Zn_{jela}$ | $Zn_{bukva}$ |
| | 0,37 | **0,72** | 0,95 | 0,83 | 0,11 | 0,46 |
| $Cd_{tlo}$ | $Cd_{kupina}$ | $Cd_{ciklama}$ | **$Cd_{bršljan}$** | $Cd_{prosinac}$ | $Cd_{jela}$ | $Cd_{bukva}$ |
| | 0,41 | 0,93 | **0,99** | 0,80 | 0,61 | |
| $Cu_{tlo}$ | $Cu_{kupina}$ | $Cu_{ciklama}$ | $Cu_{bršljan}$ | $Cu_{prosinac}$ | $Cu_{jela}$ | $Cu_{bukva}$ |
| | 0,12 | 0,04 | 0,03 | -0,24 | -0,19 | 0,62 |

## 5.6. Regresijska analiza

Regresijske analize i modeli izrađeni su za ciklamu. Kod nje je utvrđen statistički značajan porast koncentracije olova i cinka u biljnom tkivu povezan s povećanjem udjela istih u površinskom sloju tla do 5 cm dubine. Dobiveni rezultati prikazani su u *tablicama 11.* i *12.* te na *slikama 15. i 16.*

### 5.6.1. Olovo - Pb

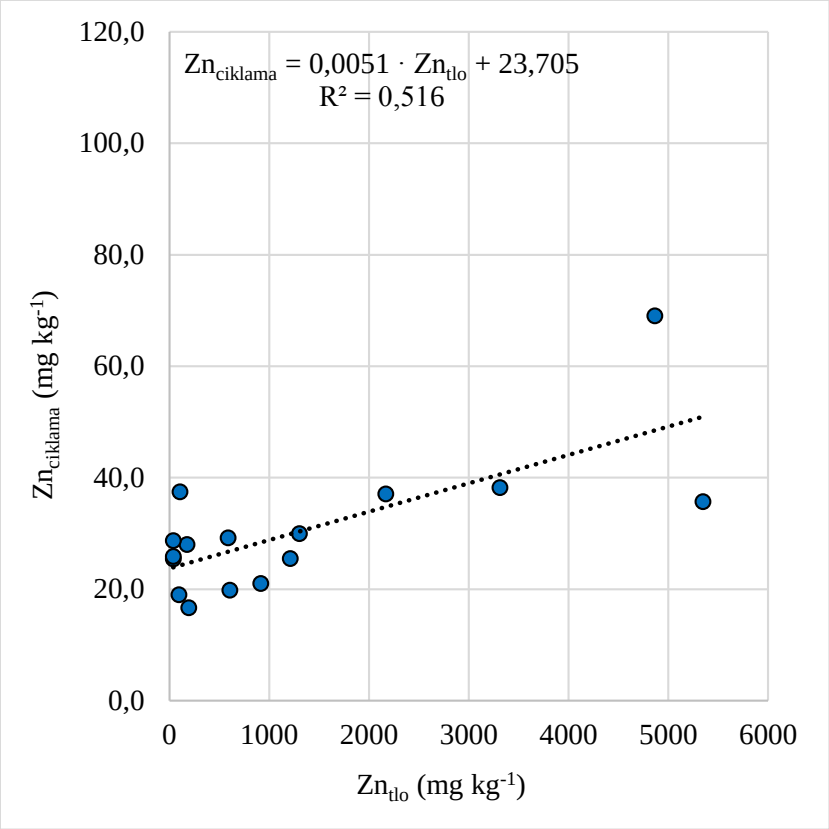



**Slika 15.** Regresijski model ($Pb_{ciklama} = 0,0013 \cdot Pb_{tlo} + 0,832$) za procjenu udjela olova u biljnom materijalu ciklame temeljem udjela olova u tlu.

**Tablica 11**. Regresijski model (N = 16) procjene udjela olova u biljnom materijalu ciklame temeljem vrijednosti udjela olova u tlu s pripadajućim parametrima evaluacije modela.

| Regresijski model | Evaluacijski parametri | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | p | MBE | MAE | RMSE | $R^2$ |
| $Pb_{ciklama} = 0,0013 \cdot Pb_{tlo} + 0,8316$ | $p < 0,0001$ | 0,492 | 6,262 | 9,931 | 0,857 |

### 5.6.2. Cink - Zn



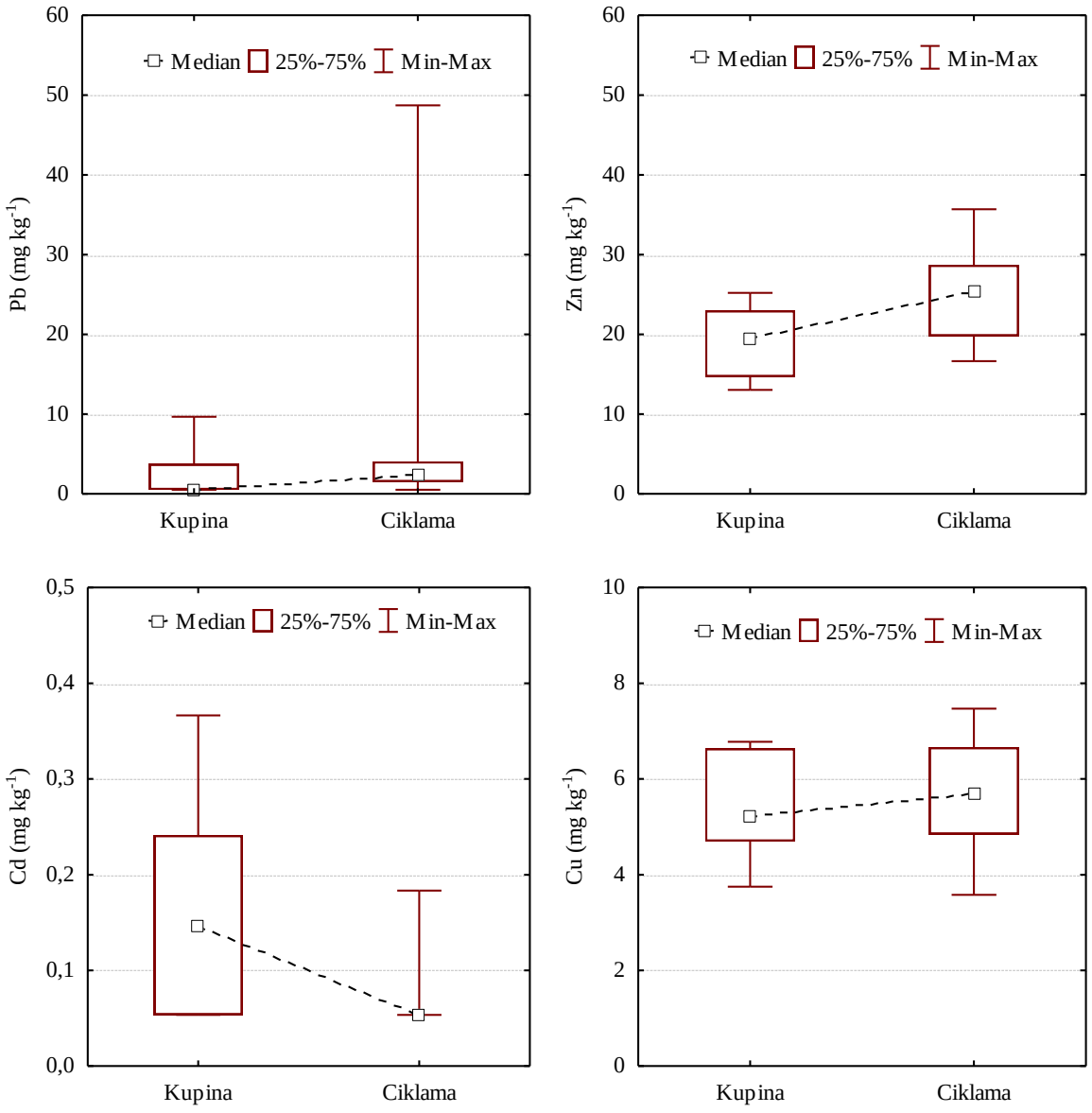

**Slika 16.** Regresijski model ($Zn_{ciklama}$ = 0,0051 · $Zn_{tlo}$ + 23,705) za procjenu udjela cinka u biljnom materijalu ciklame temeljem udjela cinka u tlu.

**Tablica 12.** Regresijski model (N = 16) procjene udjela cinka u biljnom materijalu ciklame temeljem vrijednosti udjela cinka u tlu s pripadajućim parametrima evaluacije modela.

| Regresijski model | Evaluacijski parametri | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | p | MBE | MAE | RMSE | $R^2$ |
| $Zn_{ciklama}$ = 0,0051 · $Zn_{tlo}$ + 23,705 | p < 0,0001 | 0,003 | 6,273 | 8,304 | 0,516 |

## 5.7. Usporedba udjela teških metala u listovima kupine i ciklame koje su uzorkovane na istim plohama

Mann-Whitney U test pokazao je da postoji statistički značajna razlika u udjelu Cd i Zn ($p = 0,0128$) u biljnom materijalu kupine i ciklame koje su uzorkovane na istim plohama ($N = 11$) (*slika 17.*).

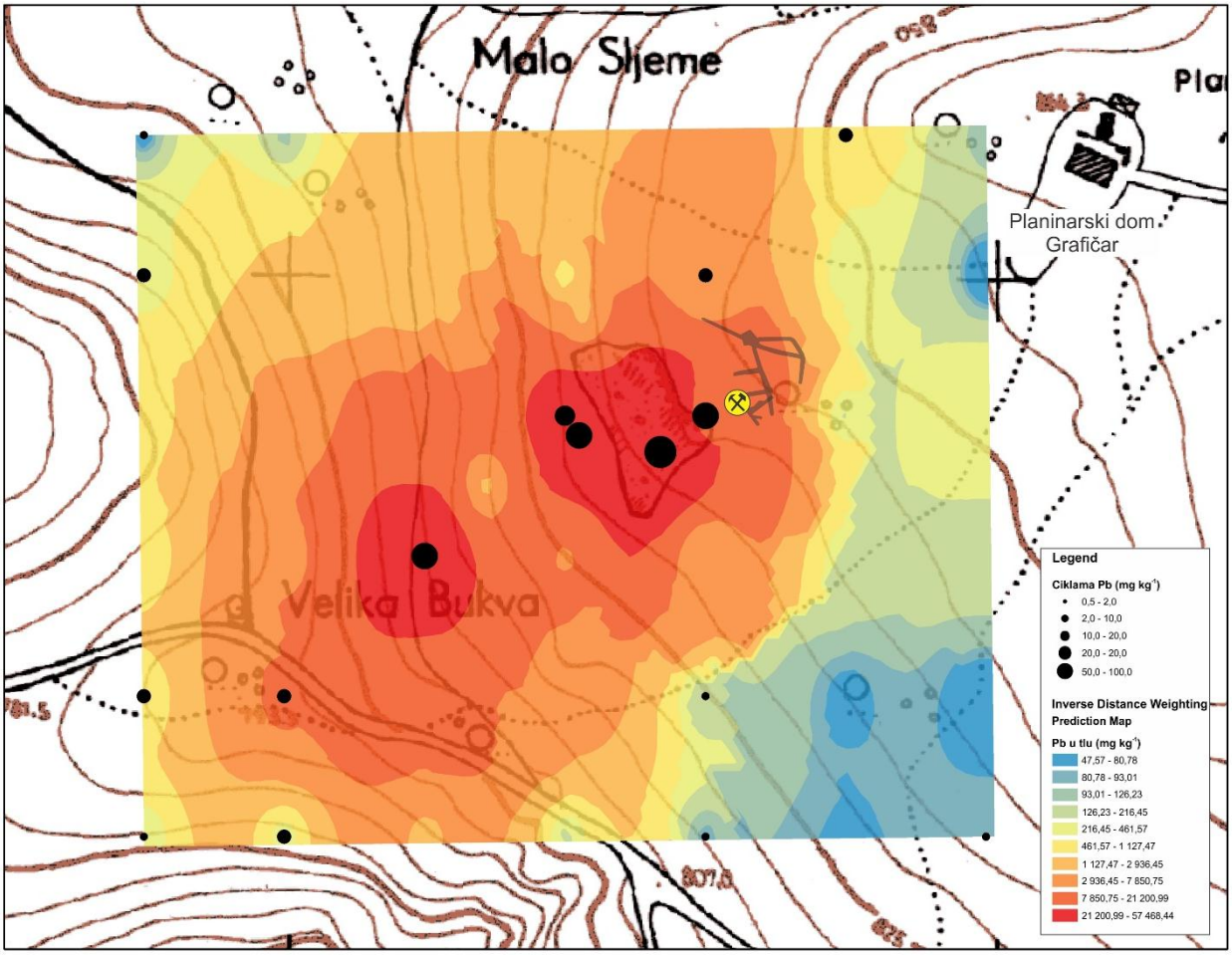



**Slika 17.** Usporedba udjela teških metala (Pb, Zn, Cd, Cu) u biljnom materijalu kupine i ciklame koje su uzorkovane na istim plohama.

## 5.8. Prostorna raspodjela udjela olova i cinka s pripadajućim vrijednostima za biljni materijal ciklame

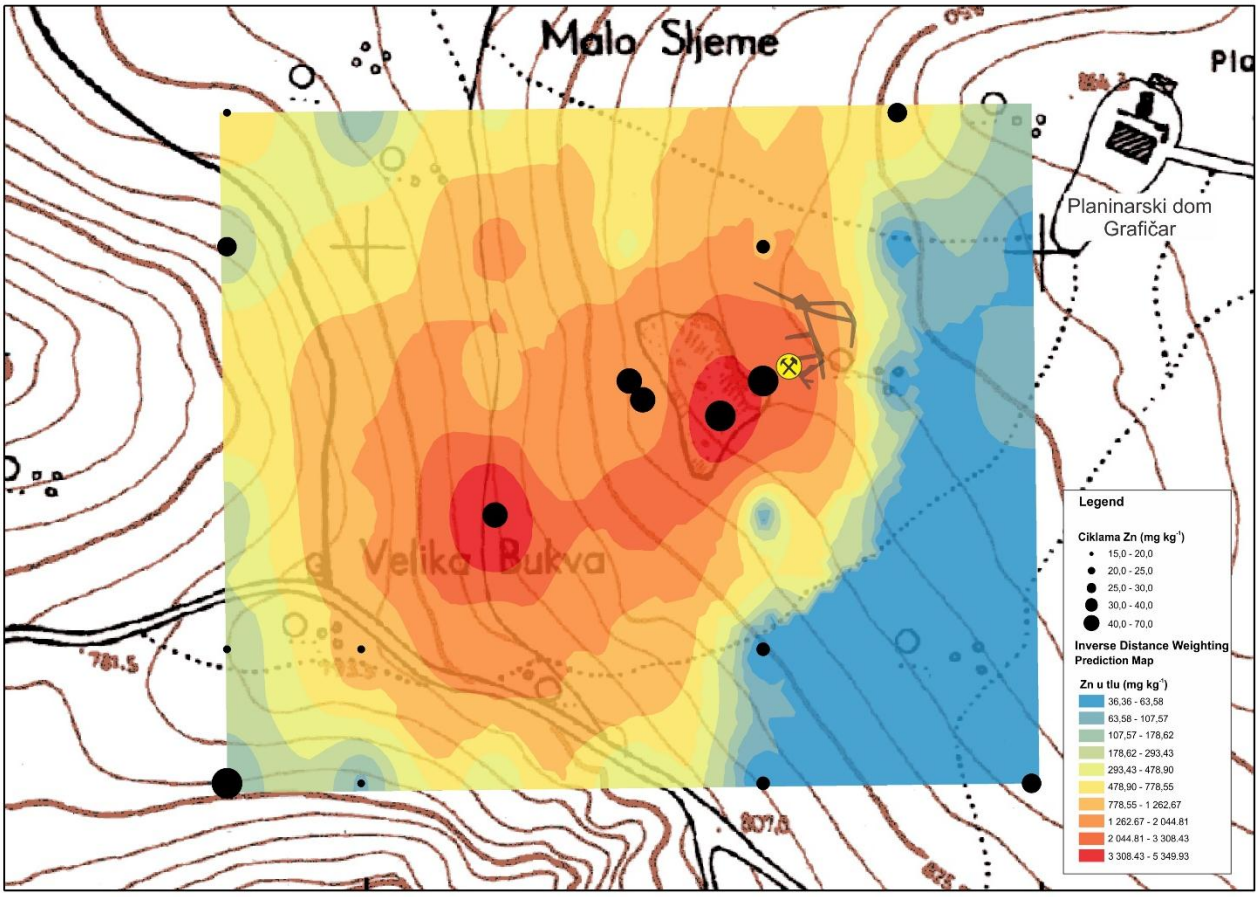
Prostorna raspodjela udjela olova i cinka u površinskom sloju tla do 5 cm dubine (prema Turku, 2015) podudara se s povišenim vrijednostima olova i cinka u biljnom materijalu ciklame što je jasno uočljivo na *slikama 18. i 19.*

Neposredna blizina ulaza u rudnik Zrinski pokazuje značajnu zagađenost olovom u površinskom sloju tla koja se, prema predikcijskoj karti prostorne raspodjele (Turk, 2015), kreće u rasponu od 20000 do 50000 mg/kg. U neposrednoj blizini ulaza u rudnik na točki (RZD1) utvrđena je analitička vrijednost od čak 57 468 mg/kg. Tu se vrijednosti udjela olova u biljnom materijalu ciklame kreću u rasponu od 50 do 100 mg/kg.




**Slika 18.** Prostorna raspodjela udjela olova u površinskom sloju tla do 5 cm dubine prema Turku (2015) s pripadajućim vrijednostima olova u biljnom materijalu ciklame.

U blizini ulaza u rudnik Zrinski također su utvrđene najviše vrijednosti udjela cinka u površinskom sloju tla koje se, prema predikcijskoj karti prostorne raspodjele (Turk, 2015), kreću u rasponu 3000 do 5000 mg/kg. U blizini ulaza u rudnik utvđene su i najviše vrijednosti udjela cinka u biljnom materijalu s rasponom između 40 i 70 mg/kg. Zanimljivo je da je u rubnom, jugozapadnom dijelu mreže uzorkovanja zabilježen i jedan uzorak s višim udjelom cinka u biljnom materijalu ciklame od 28,7 mg/kg.




**Slika 19.** Prostorna raspodjela udjela cinka u površinskom sloju tla do 5 cm dubine prema Turku (2015) s pripadajućim vrijednostima cinka u biljnom materijalu ciklame.

# 6. ZAKLJUČAK

Kao posljedica rudarenja u prošlosti, u tlu užeg područja rudika Zrinski, utvrđene su iznimno visoke koncentracije olova i zinka, a mjestimično i kadmija. Stoga je cilj provedenog istraživanja bio utvrditi udjel teških metala (Cd, Cu, Pb, Zn) u biljnom materijalu najzastupljenijih vrsta.

Temeljem provedenog istraživanja mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Ciklama, prosinac i bršljan u svojim tkivima akumulirale su veće količine olova, cinka i kadmija u odnosu na kupinu, bukvu i jelu. Ciklama je pokazala statistički značajnu ovisnost povećanja količina olova i cinka sukladno povećanju olova i cinka u tlu. Iako sličan „trend ponašanja“ pokazuju i prosinac i bršljan statistički uzorak bio je premali da bi se mogao donijeti isti zaključak za njih. Ovi rezultati mogu nam poslužiti kao smjernice u fitoremedijaciji tog područja spomenutim vrstama.
- Zanimljivo je da kupina (listovi, a za pretpostaviti i plodovi) te bukva i jela (izbojci i pupovi) koje su hrana divljači nisu pokazale značajna povećanja koncentracija teških metala u svojim tkivima.
- Nije bilo moguće provesti sistematska istraživanja identična onim koja su provedena sa tlom jer su pojedine biljne vrste bile znatno rjeđe zastupljene što je posljedično uzrokovalo razmjerno mali uzorak za prosinac i bršljan. Stoga bi ova istraživanja u budućnosti trebalo ponoviti i eventualno proširiti na još neke biljne vrste.

# 7. LITERATURA


Anon., 2008: Osnova gospodarenja za gospodarsku jedinicu ″″Sljeme – Medvedgradske šume″.

Anon., 2008: Osnova gospodarenja za gospodarsku jedinicu ″Bistranska gora″.

Alloway B.J., 1995: Heavy metals in soils. 2nd ed., Blackie Acad, London.

Babić M., S. Radić, P. Cvjetko, V. Roje, B. Pevalek-Kozlina, M. Pavlica, 2009: Antioxidative response of *Lemna minor* plants exposed to thallium(I)-acetate, Aquatic Botany 91, 166-172.

Baker A. J. M., S. P. McGranth, C. M. D. Sidoli, R. D. Reeves, 1994: The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. Resources Conserv Recycling 11:41-49.

Boawn L.C. i P. E. Rasmussen, 1971: Crop response to excessive fertilization of alkaline soil. Argon J. 63:874-876.

Davies B. E., 1995: Lead. In Alloway B. J. (ed), Heavy metals in soils. Blackie Academic, London, pp 206-223.

Durn et al., 1999: Distribution and behaviour of selected elements in soil developed over a historical Pb-Ag mining site at Sv. Jakob, Croatia. Journal of Geochemical Exploration 67, 361-376.

Eriksson, J.E., 1989: The influence of pH, soil type and time on adsoeption and uptake by plants of cadmium added to the soil. Water Air Soil Pollut. 48:317-336.

Franjić, J. i Ž. Škvorc, 2010: Šumsko drveće i grmlje Hrvatske. Sveučilište u Zagrebu - Šumarski fakultet, 432 str. Zagreb.

Franjić, J. i Ž. Škvorc, 2014: Šumsko zeljasto bilje Hrvatske. Sveučilište u Zagrebu - Šumarski fakultet, 626 str. Zagreb.

He, Z., J. Shentu , X. Yang, V. C. Baligar, T. Zhang, P. J. Stoffella, 2015: Heavy Metal Contamination of Soils: Sources, Indicators, and Assessment, Journal of Environmental Indicators, 9: 17-18.

Julardžija N., 1994: Utjecaj starih rudarskih radova kod svetog Jakoba, Medvednica, na distribuciju teških metala u tlu. Diplomski rad, RGNF Zagreb, 74 pp, Zagreb.

Kabata-Pendias A., Pendias H, 1999: Biogeochemistry of trace elements, 2nd ed., Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish).

Kabata-Pendias A. Sadurski W, 2004: Trace elements and compounds in soil. In Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoepppler M (eds) Elements and their compounds in the environment, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd., pp 79-99.

Kabata-Pendias A., H. Pendias, 2001: Trace elements in soils and plants, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL.

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

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

Malle K.G., 1992: Zink in der Umwelt. Acta Hydrochim Hydrobiol 20:196-204.

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

Peganova S. i K. Edlet, 2004: Zinc. In: Merian E., Anke M., Ihnat M., Stoeppler M. (eds) Elements and their compounds in the environment. 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, pp 1203-1239.

Peña-Fernandez, A., M.J. González-Muñoz, M. C. Lobo-Bedmar, 2014: Establishing the importance of human Health risk assesment for metals and metalloids in environments, Environment International, 72 (SI): 176-185.

Page A.L., Chang A.C., El-Amamy M., 1987: Cadmium levels in soils and crops in the United States. In: Hutchinsons T.C., Meena K.M. (eds) Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment, SCOPE 31, Wiley, New York, pp 119-146.

Röderer G., 1984: Toxic effects in plants organisms. In: Grandjean Ph (ed) Biological effects of organolead compounds. CRC Press, Boca Raton, FL, pp 63-95.

Sastre, J., A. Sahuquillo, M. Vidal, G. Rauret, 2002: Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples. Microwawe-assisted total digestion versus aqua regia and nitric extraction, Analytica Chemica Acta, 462 (1): 59-72.

Sokal RR, Rohlf FJ.( 1995) Biometry. Freeman and Company. New York.

StatSoft, Inc. (2007). STATISTICA (data analysis software system), version 8.0. www.statsoft.com.

Stefanowicz A. M., M. Stanek, M. W. Woch, 2016: High concentrations of heavy metals in beech forest understory plants growing on waste heaps left by Zn-Pb ore mining, Journal of Geochemical Exploration 169, 157-162.

Shtangeeva I., Kehelin H., Laiho H., 2005b: Effects of soil fertilization on uptake of macro- and trace elements. Intern Workshop Fate and Impact of Persistent Pollutants in Agroecosystems. IUNG, Pulawy, pp 154-155.

Šikić K., 1995: Geološki vodič Medvednice. Inst. Geol. Istraž; Industr. Nafte d.d., Naftaplin, 199 pgs., Zagreb

Turk M., 2015: Onečišćenost šumskog tla teškim metalima (Cd, Cu, Pb, Zn) u predjelu napuštenog rudnika ″Zrinski″ na Medvednici, , Diplomski rad, Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Tóth G., T. Herman, M. R. Da Silva, L. Montanarella, 2016: Heavy metals in agricultural soils of European Union with implication for food safety, Environment International 88, 299-309.

Taylor M.D., Percival H.J., 2001: Cadmium in soil solution from a transect of soils away from fertilizer bin. Envior Pollut 113:35-40

Vitosh M. L., D. D. Warncke, R. E. Lucas, 1994: Secondary and micronutrients for vegetables and field crops. Ext Bull E-486, Michigan State Univ, East Lansing, MI.

Vrbek B., 2009: ISTRAŽIVANJE TIPOVA TALA PODRUČJA J. U. "PARK PRIRODE MEDVEDNICA" S IZRADBOM KARTE TALA MJERILA 1: 25 000, Hrvatski Šumarski Institut. Jastrebarsko. (1-58).

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

Welch R.M., Norvell W.A., 1999: Mechanisms of cadmium uptake, translocation and deposition in plants. In: McLaughlin MJ, Singh BR (eds) Cadmium in soil and plants, 85. Kluwer Pulb, pp 125-150.

Zimdahl R. L., D. E. Koeppe, 1979: Uptake by plants. In: Boggess W. R., B. G. Wixson (ede) Lead in the environment. Castle House Publ, Washington, DC, pp 99-104.

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

https://hr.wikipedia.org/wiki/Klima

http://klima.hr/klima.php?id=k1

http://www.stari.pp-medvednica.hr/Medvednica_hr/Medvednica_priroda_klima.htm

http://www.stari.pp medvednica.hr/Medvednica_hr/Medvednica_ponuda_rudnik.htm

https://www.geocaching.com/geocache/GC684C2_rudnik-zrinski-zrinski-mine?guid=d4d80502-8be2-4c1a-9ea4-7fa169bca038