

SPOSOBNOST AKUMULACIJE TEŠKIH METALA KOD RAZLIČITIH SAMONIKLIH BILJNIH VRSTA

ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN DIFFERENT WILD PLANT SPECIES

Zvezdana Stančić ^{1*}, Dinko Vujević ¹, Dragana Dogančić ¹, Saša Zavrtnik ¹, Ines Dobrotić ¹, Zoran Bajsic ¹, Ivana Dukši ², Dragutin Vincek ²

¹ Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Hallerova aleja 7, HR-42000 Varaždin, HRVATSKA,

² Varaždinska županija, Upravni odjel za poljoprivredu i zaštitu okoliša, Franjevački trg 7, HR-42000 Varaždin, HRVATSKA

*E-mail adresa osobe za kontakt / e-mail of corresponding author: zvezdana.stancic@gfvr.hr

Sažetak: Na području Varaždina u lipnju i srpnju 2013. na četiri postaje sakupljeni su uzorci tla i biljnog materijala kako bi se u njihovom sastavu odredila koncentracija sljedećih teških metala: bakra (Cu), cinka (Zn), kadmija (Cd), mangana (Mn), nikla (Ni), olova (Pb) i željeza (Fe). Za određivanje teških metala korištena je metoda atomske apsorpcijske spektrometrije. Cilj rada bio je odrediti sposobnost akumulacije teških metala kod sljedećih 11 čestih samoniklih biljnih vrsta: ambrozije (*Ambrosia artemisiifolia* L.), cikorijske (Cichorium intybus L.), jednogodišnje krasolike (*Erigeron annuus* (L.) Pers.), višegodišnjeg ljujla (*Lolium perenne* L.), uskolisnog trputca (*Plantago lanceolata* L.), velikog trputca (*Plantago major* L.), kiselice (*Rumex thyrsoflorus* Fingerh.), maslačka (*Taraxacum officinale* agg.), crvene djeteline (*Trifolium pratense* L.), bijele djeteline (*Trifolium repens* L.) i koprive (*Urtica dioica* L.). Rezultati su pokazali da je najveća koncentracija bakra ustanovljena u cikoriji (31,3 mg/kg), cinka u ambroziji (145,8 mg/kg), kadmija u maslačku (0,41 mg/kg), mangana u cikoriji (62 mg/kg), nikla u ambroziji (2,7 mg/kg), olova u jednogodišnjoj krasolici (0,97 mg/kg) i željeza u ambroziji (154 mg/kg). Dobivene vrijednosti mogu imati praktičnu primjenu kod fitoremedijacije onečišćenih tala. Najveće vrijednosti fitoakumulacijskih faktora dobivene su za cink kod ambrozije (2,61), za kadmij kod maslačka (1,04), za bakar kod ambrozije (0,98), za mangan kod cikorijske (0,16), za nikel kod ambrozije (0,14), za olovo kod uskolisnog trputca (0,0069) i za željezo kod ambrozije (0,0061). Vrijednosti fitoakumulacijskih faktora predstavljaju odnos između količine teških metala u tlu i biljnom materijalu, odnosno pokazatelj su koliko uspješno pojedine biljne vrste uklanjaju određene teške metale iz tla.

Ključne riječi: onečišćenje, fitoakumulacija, fitoremedijacija, Varaždin, Hrvatska.

Abstract: During June and July of 2013, samples of soil and plants were collected at four sites in the Varaždin region in order to determine concentrations of the following heavy metals in them: cadmium (Cd), copper (Cu), iron (Fe), lead (Pb), manganese (Mn), nickel (Ni) and zinc (Zn). Determination of heavy-metal content was performed using atomic absorption spectroscopy. The scope of this study was to determine the accumulation of heavy metals in the following 11 wild plant species: common ragweed (*Ambrosia artemisiifolia* L.), chicory (*Cichorium intybus* L.), annual fleabane (*Erigeron annuus* (L.) Pers.), perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.), ribwort plantain (*Plantago lanceolata* L.), broadleaf plantain (*Plantago major* L.), compact dock (*Rumex thyrsoflorus* Fingerh.), dandelion (*Taraxacum officinale* agg.), red clover (*Trifolium pratense* L.), white clover (*Trifolium repens* L.) and stinging nettle (*Urtica dioica* L.). The results have shown that the highest concentration of cadmium is established in dandelion (0.41 mg/kg), of copper in chicory (31.3 mg/kg), of iron in common ragweed (154 mg/kg), of manganese in chicory (62 mg/kg), of nickel in common ragweed (2.7 mg/kg), of lead in annual fleabane (0.97 mg/kg), and of zinc in common ragweed (145.8 mg/kg). The values obtained could have practical purpose in the process of removal of heavy metals from contaminated soil by phytoremediation. The highest values of phytoaccumulation factors were obtained for zinc by common ragweed (2.61), for cadmium by dandelion (1.04), for copper by common ragweed (0.98), for manganese by chicory (0.16), for nickel by common ragweed (0.14), for lead by ribwort plantain (0.0069), and for iron by common ragweed (0.0061). The values of phytoaccumulation factors represent the relationship between the amounts of heavy metals in soil and plant samples, i.e. they show the efficiency of particular plant species in the uptake of a given heavy metal from the soil.

Keywords: pollution, phytoaccumulation, phytoremediation, Varaždin, Croatia.

Received: 30.01.2014 / Accepted: 02.02.2015

Published online: 19.06.2015

Znanstveni rad / Scientific paper

1. UVOD

Fitoremedijacija je metoda čišćenja tla pomoću biljaka. Predmet je mnogih istraživanja u posljednjih 20 godina (Morel *et al.* 2002; Sing *et al.* 2003; Suresh & Ravishankar 2004; Sarma 2011). Pokazalo se da biljke iz tla mogu ukloniti različite vrste onečišćivala, a vrlo su uspješne u uklanjanju teških metala (Brooks 1998; Prasad & Freitas 2003; Hooda 2007; Padmavathiamma

& Loretta 2007; Kramer 2010; Rascio & Navari-Izzo 2011; Ali *et al.* 2013). Povećane koncentracije teških metala u okolišu javljaju se kao posljedica prometa, industrije, rudarstva, izgaranja fosilnih goriva, galvanizacije, proizvodnje energije, odlaganja otpada, ispuštanja otpadnih voda, upotrebe poljoprivrednih gnojiva, pesticida, poplava, vojnih aktivnosti i drugo

(Nedelkoska & Doran 2000; Sing *et al.* 2003). Tla koja su onečišćena teškim metalima mogu se sanirati primjenom raznih kemijskih, fizikalnih i bioloških metoda. Međutim, kemijske i fizikalne metode uzrokuju ireverzibilne promjene svojstava tala, uništavaju biološku raznolikost i vrlo su skupe. Suprotno tome, fitoremedijacija je relativno jeftina biološka metoda, uglavnom bez štetnih posljedica za žive organizme i plodnost tla. Stoga mnogi znanstvenici istražuju fitoremedijaciju s različitih aspekata i tragaju za biljnim vrstama koje imaju što je moguće veću sposobnost akumulacije teških metala. Dosad je u čitavom svijetu poznato nekoliko stotina vrsta viših biljaka koje imaju sposobnost akumulacije različitih onečišćivala (Kramer 2010; PHYTOREM 2013). Međutim, treba istaknuti da većina biljnih vrsta ima ograničeno područje rasprostranjenosti, a vrlo je malo biljaka kozmopolita. Stoga je za svako područje sa specifičnim klimatskim, pedološkim, geološkim i ekološkim karakteristikama potrebno pronaći biljne vrste koje se potencijalno mogu upotrijebiti u fitoremedijaciji.

Cilj rada bio je utvrditi sposobnost fitoakumulacije teških metala kod čestih samoniklih biljaka koje rastu na području Varaždina.

2. METODE RADA

2.1. Biljne vrste

Sposobnost fitoremedijacije teških metala ispitivana je pomoću samoniklih biljaka. Biljne vrste korištene u ovim istraživanjima odabrane su na osnovi sljedećih kriterija:

- česte vrste na zelenim gradskim površinama,
- vrste koje stvaraju znatnu biomasu nadzemnih dijelova (listova, stabljika i cvatova) koja se može ukloniti košnjom u svrhu fitoremedijacije,
- vrste za koje je već dokazano (PHYTOREM 2013) da imaju sposobnost fitoakumulacije teških metala.

Odabrane su sljedeće vrste:

- ambrozija (*Ambrosia artemisiifolia* L.),
- bijela djetelina (*Trifolium repens* L.),
- cikorija (*Cichorium intybus* L.),
- crvena djetelina (*Trifolium pratense* L.),
- dvodomna kopriva (*Urtica dioica* L.),
- jednogodišnja krasolika (*Erigeron annuus* (L.) Pers.),
- kiselica (*Rumex thyrsiflorus* Fingerh.),
- maslačak (*Taraxacum officinale* agg.),
- uskolisni trputac (*Plantago lanceolata* L.),
- veliki trputac (*Plantago major* L.),
- višegodišnji ljulj (*Lolium perenne* L.).

Navedene vrste rastu na različitim tipovima gradskih staništa. Maslačak, bijela djetelina, uskolisni trputac i višegodišnji ljulj rastu na zelenim travnjačkim površinama koje se često kose tijekom vegetacijske sezone, u prosjeku 10 puta godišnje, a prekrivaju znatne površine gradskih parkova, površina uz ceste, zelene otoke između prometnica i slična mjesta. Na travnjačkim površinama, koje se kose nešto rjeđe, pored četiri prethodno navedene vrste, raste i cikorija, crvena djetelina i kiselica. Veliki trputac prvenstveno je biljka gaženih staništa kao što su

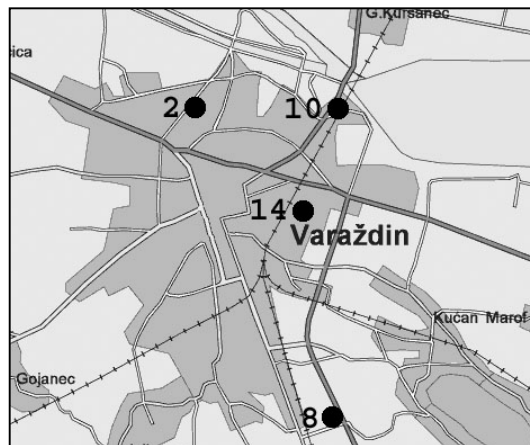
staze, dvorišta, igrališta i slična mjesta, premda s manjim pokrovnim vrijednostima raste i na drugim tipovima travnjačkih površina. Kopriva raste na polu-sjenovitim staništima, obično uz ograde i živice. Ambrozija i jednogodišnja krasolika spadaju u strane invazivne vrste u Hrvatskoj (Boršić *et al.* 2008), a u većem broju rastu na mjestima gdje je prethodno uklonjen biljni pokrov.

2.2. Teški metali

U ovim istraživanjima u uzorcima tla i biljnog materijala određivani su sljedeći teški metali: bakar (Cu), cink (Zn), kadmij (Cd), mangan (Mn), nikal (Ni), olovo (Pb) i željezo (Fe). Navedeni teški metali prirodno su prisutni u tlu do određenih koncentracija (Halamić & Miko 2009; Kisić 2012), a iznad tih koncentracija mogu se javiti kao posljedica antropogenog onečišćenja. Povećane koncentracije teških metala preko biljaka dopijevaju u hranidbeni lanac, između ostalog i do čovjeka. Problem je što su svi teški metali iznad određenih vrijednosti toksični za žive organizme te izazivaju razna oštećenja i bolesti živih organizama, a u slučajevima ekstremnih emisija u okoliš i smrt (WHO 1997). Nadalje, treba naglasiti da se teški metali prema ulozi u živim bićima dijele u dvije skupine: na biogene (esencijalne) ili one koji u manjim količinama sudjeluju u građi i metabolizmu živih bića i one ne-biogene (ne-esencijalne) koji nisu potrebni živim bićima (Adriano 2001). U ovim istraživanjima u biogene teške metale spadaju Cu, Fe, Mn, Ni i Zn, a u ne-biogene Cd i Pb.

2.3. Područje istraživanja

Biljne vrste i uzorci tla sakupljeni su na četiri postaje (Slika 1) na području grada Varaždina tijekom lipnja i srpnja 2013. godine. S obzirom da su podaci za ovaj rad sakupljeni u okviru projekta „Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice“ (Stančić & Vujević 2013), u ovome radu zadržani su izvorni brojevi postaja. Naime, za potrebe spomenutog projekta ukupno je obrađeno 16 postaja od čega su za ovaj rad odabrane one četiri na kojima je sakupljen veći broj različitih biljnih vrsta.



Slika 1. Prikaz istraživanih postaja označenih crnim točkama na karti Varaždina. Izvor karte: <http://www.erg.hr/vz-karta.htm>; 11.12.2013.

Opisi postaja:

Postaja 2

Trg Antuna Gustava Matoša, oko 18 m od glavne ceste i oko 8 m od sporedne ceste. Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5602930, y – 5131336. Datum uzimanja uzoraka: 18.06.2013. Zapažanja: tratina se redovito kosi, visina biljaka 10-15 (20) cm, postaja djelomično u sjeni stabala (javora), površina se koristi kao park, postaja uz slabo prometnu cestu.

Postaja 8

Benzinska stanica Šilec, u blizini parkirališta, Cehovska ulica. Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5604963, y – 5127348. Datum uzimanja uzoraka: 26.06.2013. Zapažanja: površina se redovito kosi, visina vegetacije 15 cm, površina nasipana tlom prije oko 10 godina kada je građena benzinska stanica, postaja uz vrlo prometnu cestu.

Postaja 10

Međimurska ulica, u blizini mosta preko Drave, zeleni otok između glavne i sporedne ceste širine oko 2 m, kod adrese: Međimurska 30. Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5604778, y – 5131417. Datum uzimanja uzoraka: 26.06.2013. Zapažanja: površina se redovito kosi, visina vegetacije je oko 20 cm, postaja uz vrlo prometnu cestu.

Postaja 14

Svilarska ulica, uz ogradu tvornice VIS, u blizini ulaza, zelena površina širine oko 1,5 m. Gauß-Krüger-ove koordinate: x – 5604328, y – 5130056. Datum uzimanja uzoraka: 02.07.2013. Zapažanja: površina se više-manje redovito kosi, odnosno 0,5 m uz cestu se redovito kosi dok uz ogradu rjeđe, visina vegetacije 10–30 cm, postaja uz slabo prometnu cestu.

2.4. Laboratorijske analize

Na svakoj postaji sakupljen je prosječni uzorak tla sastavljen od tri pojedinačna uzorka koji su uzimani u gornjem sloju do dubine od 15 cm. Biljni materijal uzorkovan je na način da su sakupljeni samo nadzemni dijelovi: listovi, stabljike i cvatovi. Na sve četiri postaje sakupljen je maslačak, uskolisni trputac i bijela djetelina, na dvije postaje višegodišnji ljulj, dok su ostale vrste sakupljene na pojedinačnim postajama ovisno o tome gdje su pronađene.

Svježi biljni materijal prije sušenja dobro je ispran destiliranom vodom kako bi se uklonila prašina istaložena iz zraka, nakon čega je osušen na zraku u trajanju od mjesec dana, a potom usitnjen.

Priprema tla za fizikalne i kemijske analize (sušenje, mljevenje, sijanje i homogeniziranje) provedena je prema normi HRN ISO 11464.

Za mjerenje teških metala, uzorci tla i biljnog materijala su pripremljeni ekstrakcijom pomoću zlatotopke prema modificiranoj HRN ISO 11466:2004 (Marković 2003).

Detekcija teških metala provedena je pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije uređajem Perkin Elmer Aanalyst 800, 2006. (PerkinElmer 2000).

Budući da topljivost teških metala u vodi i njihova mobilnost kao i njihova akumulacija u biljkama ovisi o pH reakciji tla, određene su pH vrijednosti tla u vodenoj otopini i 1 M otopini kalijeva klorida (KCl) u omjeru 1:2,5 (m/v) prema HRN ISO 10390:2004 pomoću pH metra HACH, Sension 156, 2005.

Adsorpcija teških metala u tlu također ovisi o mehaničkim svojstvima tla i količini humusa. Mehanički sastav tla ili tekstura određen je prema normi HRN ISO 11277:2011, a sadržaj humusa po Tjurinu (Škorić 1982).

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

Određivanje stupnja onečišćenja tla teškim metalima na pojedinim postajama provedeno je prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14). Prema navedenom Pravilniku stupanj onečišćenja (So) se računa pomoću sljedeće formule:

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

Tlo se na osnovi stupnja onečišćenja (So) kao i na osnovi teksturne klase, pH vrijednosti te masenog udjela humusa prema važećem Pravilniku (NN 09/14) dijeli u sljedeće kategorije:

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

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

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

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Vrijednosti teških metala u tlu, tekstura tla, količina humusa i pH vrijednosti tla

Rezultati analiza teških metala u tlu za pojedine postaje prikazani su u Tablici 1 iz koje je vidljivo sljedeće:

- vrijednosti bakra (Cu) u tlu na promatranim postajama kreću se u rasponu od 24,8 do 38,5 mg/kg suhoga tla, najviša vrijednost zabilježena je na postaji 2;
- vrijednosti cinka (Zn) kreću se u rasponu od 55,8 do 154,9 mg/kg suhoga tla, najviša vrijednost zabilježena je na postaji 14;
- vrijednosti kadmija (Cd) u tlu na promatranim postajama kreću se u rasponu od 0,25 do 1,13 mg/kg suhoga tla, najviša vrijednost zabilježena je na postaji 14;

- vrijednosti mangana (Mn) kreću se u rasponu od 398 do 548 mg/kg suhoga tla, najviša vrijednost zabilježena je na postaji 2;
- vrijednosti nikla (Ni) kreću se u rasponu od 19,2 do 43,3 mg/kg suhoga tla, najviša vrijednost zabilježena je na postaji 14;
- vrijednosti olova (Pb) kreću se u rasponu od 50,48 do 155,60 mg/kg suhoga tla, najviša vrijednost zabilježena je na postaji 14;
- vrijednosti željeza (Fe) kreću se u rasponu od 20509 do 27814 mg/kg suhoga tla, najviša vrijednost zabilježena je na postaji 10.

Rezultati analize teksturnog sastava tla (Tablica 2) pokazuju da se na postaji 2 nalazi ilovasti pijesak, na postaji 8 pijesak, na postajama 10 i 14 pjeskovita ilovača. Tekstura tla određuje mogućnost zadržavanja teških metala u tlu. Naime, tla s krupnijim česticama mogu vezati manju količinu teških metala i zbog toga imaju niže maksimalne dozvoljene količine (MDK) teških metala u tlu prema Pravilniku (NN 09/14) i obrnuto tla sa sitnijim česticama imaju veći kapacitet vezanja teških metala i stoga imaju i više MDK vrijednosti (Tablica 3).

Količine izmjerenog humusa (Tablica 2) kreću se u rasponu vrijednosti od 2,3 do 8,7 %. Sadržaj humusa u tlu važan je za određivanje stupanja onečišćenja tla teškim metalima prema Pravilniku (NN 09/14).

Vrijednosti pH za tlo izmjerene u vodenom eluatu (Tablica 2) za istraživane postaje kreću se u rasponu od 7,94 do 8,31. Prema reakciji, na osnovi podjele prema Thunu (Škorić 1982), tla sa sve četiri postaje pokazuju alkalnu reakciju. Reakcija tla utječe na kapacitet ionske izmjene glina i organske tvari, topivost i dostupnost mnogih elemenata, topivost oksida i hidroksida nekih metala (Zwahlen 2004). Nadalje, pH vrijednost tla utječe direktno i indirektno na mobilnost, tj. zadržavanje metala u tlu. Većina kationa metala je bolje pokretljiva (topljiva), a time i biodostupna u tlima nižeg pH, dok u tlima višeg pH dolazi do adsorpcije. Na primjer, za bakar optimalan pH za njegovu biodostupnost je između 4,5 i 6. Cink je bolje dostupan biljkama u tlima nižeg pH (<4,5) te ukoliko se nalazi vezan na organometalne komplekse. Kod kadmija povišenjem pH tla smanjuje se njegova biodostupnost. Mangan je u ionskom obliku (Mn^{2+}) mobilan samo u kiselim uvjetima, a nedostatak mangana uočava se u tlima s $pH > 6$. Nikal i njegovi spojevi su relativno topljivi kod $pH < 6,5$, a netopljivi kod $pH > 6,7$. Za željezo u kiselim uvjetima ioni (Fe^{2+}) su jako topljivi, a u alkalnim uvjetima inhibirana je sorpcija željeza od strane biljaka što ima za posljedicu njegov manjak u biljkama. Mobilnost olova ne ovisi o pH vrijednosti tla i prilično je mala zbog njegove sklonosti vezanja na organsku tvar tla. (Marschner 2003; Halamić & Miko 2009)

Uz pH tla u vodenoj otopini izmjerena je i pH vrijednost u otopini 1 M kalijeva klorida (KCl). Razlika između vrijednosti pH tla mjerene u otopini kalijeva klorida i vodenom eluatu (ΔpH) poznata je kao efekt soli (Marković 2003). Negativne vrijednosti ΔpH znače da u tlu prevladavaju negativno nabijene

čestice koje imaju dobar kapacitet vezivanja kationa između ostalih i teških metala. Osnovni nositelji negativnog naboja u tlu su čestice organske tvari, oksidi i hidroksidi željeza, aluminija i mangana te minerali glina. Naboj čestica važan je pokazatelj adsorpcijske sposobnosti tla.

Na osnovi izmjerenih koncentracija teških metala u tlu (Tablica 1), teksturnog sastava tla (Tablica 2), količine humusa (Tablica 2), pH vrijednosti (Tablica 2) i MDK teških metala u tlu (Tablica 3) određen je stupanj onečišćenja tla (So) za pojedine teške metale i pojedine postaje (Tablica 4).

Rezultati (Tablica 4) pokazuju da je na postaji 2 (Trg Antuna Gustava Matoša), koja se nalazi u blizini slabo prometne ceste, prema masenom udjelu kadmija i bakra zemljište kategorizirano kao zemljište velike onečišćenosti, na temelju masenog udjela nikla i olova zemljište pripada kategoriji onečišćenog zemljišta, a na temelju udjela cinka zemljište se kategorizira kao zagađeno zemljište.

Na postaji 8 (benzinska stanica Šilec), koja se nalazi u blizini vrlo prometne ceste, prema masenom udjelu kadmija i bakra zemljište se kategorizira kao zemljište povećane onečišćenosti, na temelju udjela nikla i cinka zemljište pripada kategoriji zemljišta velike onečišćenosti, a na osnovi udjela olova zemljište se kategorizira kao onečišćeno zemljište.

Na postaji 10 (Međimurska ulica), koja se nalazi u blizini vrlo prometne ceste, prema masenom kadmija i bakra zemljište se kategorizira kao zemljište velike onečišćenosti, na temelju udjela nikla i cinka zemljište pripada kategoriji onečišćenog zemljišta, a na osnovi udjela olova zemljište se kategorizira kao zagađeno zemljište.

Na postaji 14 (Svilarska ulica, VIS), uz slabo prometnu cestu i industrijsko postrojenje koje je mogući izvor onečišćenja (Hrgarek *et al.* 2006), prema masenom udjelu bakra zemljište se kategorizira kao zemljište velike onečišćenosti, na temelju udjela nikla zemljište pripada kategoriji onečišćenog zemljišta, a na osnovi udjela kadmija, olova i cinka zemljište se kategorizira kao zagađeno zemljište.

Zaključno, niti jedna od četiri ispitivane postaje nema čisto, teškim metalima neopterećeno tlo.

Treba naglasiti da se navedeni Pravilnik (NN 09/14), na osnovi kojeg je procijenjeno onečišćenje tla teškim metalima, odnosi na poljoprivredna zemljišta gdje tolerancija prisutnosti štetnih tvari treba biti na minimalnim vrijednostima. Međutim, budući da u Hrvatskoj ne postoji niti jedan drugi propis koji bi regulirao dozvoljene koncentracije teških metala u tlu, ovdje je korišten jedini postojeći.

Dakle, može se zaključiti da na mjestima gdje postoji onečišćenje prometom i industrijom, postoje povećane koncentracije teških metala u tlima. Nadalje, budući da se radi o zelenim gradskim površinama, na kojima nema uzgoja voća i povrća te stočne hrane, povećane vrijednosti mogu se tolerirati. Pokošene biljke ostavljaju se na zelenim gradskim površinama, služe kao gnojivo, a ujedno se onečišćivala akumulirana u biljkama ne raznose na druge lokalitete.

Tablica 1. Vrijednosti teških metala u tlu na postajama na području grada Varaždina.

Postaja	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
2	0,37	38,5	26506	548	38,7	63,81	149,1
8	0,25	24,8	25140	398	19,2	50,48	55,8
10	0,48	32,7	27814	449	34,2	126,62	100,8
14	1,13	37,7	20509	400	43,3	155,60	154,9

Tablica 2. Tekstura tla, količina humusa i pH vrijednosti tla izmjerene u vodi (pH_{H2O}) i otopini kalijeva klorida (pH_{KCl}) s četiri postaje na području grada Varaždina. ΔpH označava razliku između pH_{H2O} i pH_{KCl}.

Postaje	pijesak (0,063 mm - 2 mm) %	prah (0,002 mm - 0,063 mm) %	glina (< 0,002 mm) %	Teksturna klasa	Humus %	pH _{H2O}	pH _{KCl}	ΔpH
2	79,99	20,00	0,01	ilovasti pijesak	3,7	7,94	7,29	-0,65
8	100,00	0,00	0,00	pijesak	7,3	7,97	7,04	-0,93
10	60,00	40,00	0,00	pjeskovita ilovača	2,3	8,31	7,31	-1
14	70,00	30,00	0,00	pjeskovita ilovača	8,7	7,94	7,18	-0,76

Tablica 3. Maksimalno dopuštene količine (MDK) teških metala u tlu prema Pravilniku (NN 09/14) za određeni teksturni sastav tla.

	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
MDK pjeskovito tlo	0-0,5	0-60	-	-	0-30	0-50	0-60
MDK Praškasto - ilovasto tlo	0,5-1	60-90	-	-	30-50	50-100	60-150
MDK glinasto tlo	1-2	90-120	-	-	50-75	100-150	150-200

Tablica 4. Stupnjevi onečišćenja za pojedine teške metale prikazani po postajama. S jednom zvjezdicom označene su vrijednosti koje predstavljaju zemljište povećane onečišćenosti (So: 25-50 %), s dvije zvjezdice zemljište velike onečišćenosti (So: 50-100 %), s tri zvjezdice onečišćeno zemljište (So: 100-200 %) i s četiri zvjezdice zagađeno zemljište (So: >200 %) (NN 09/14).

Postaja	So (%) Cd	So (%) Cu	So (%) Ni	So (%) Pb	So (%) Zn
2	74**	64**	129***	128***	249****
8	50*	41*	64**	101***	93**
10	96**	55**	114***	253****	168***
14	226****	63**	144***	311****	258****

3.2. Vrijednosti teških metala u samoniklim biljkama

Vrijednosti teških metala u samoniklim biljkama te fitoakumulacijski faktori za pojedine teške metale i biljne vrste prikazani su u Tablicama 5 – 11. Tamo gdje su uzorci istih vrsta sakupljeni na dvije i više postaja, kao što je to

slučaj s maslačkom, uskolisnim trputcem, bijelom djetelinom i višegodišnjim ljuljem, izračunata je srednja vrijednost ili prosjek. Radi preglednosti dobivenih rezultata u tablicama su debljim fontom istaknute tri najviše vrijednosti pojedinih teških metala kod ispitivanih biljnih vrsta. Isto tako su posebno istaknute tri najviše vrijednosti fitoakumulacijskih faktora.

Tablica 5. Vrijednosti bakra u samoniklim biljkama (stupci 2-5) sa srednjom vrijednošću (stupac 6) i fitoakumulacijski faktori samoniklih biljaka za bakar (stupci 7-10) sa srednjom vrijednošću (stupac 11). Debljim fontom istaknute su tri najviše vrijednosti akumulacije teških metala u ispitivanim biljkama i tri najviše vrijednosti fitoakumulacijskih faktora.

Vrste / Postaje	Bakar - Cu (mg/kg)				Prosjek	Fitoakumulacijski faktori za Cu				Pros- jek
	2	8	10	14		2	8	10	14	
<i>Taraxacum officinale</i>	15,3	13,0	18,8	12,3	14,8	0,40	0,52	0,57	0,33	0,46
<i>Plantago lanceolata</i>	8,6	9,3	7,6	7,1	8,2	0,22	0,38	0,23	0,19	0,26
<i>Trifolium repens</i>	16,6	17,7	18,4	17,7	17,6	0,43	0,71	0,56	0,47	0,54
<i>Lolium perenne</i>	5,9			6,6	6,2	0,15			0,18	0,17
<i>Cichorium intybus</i>				31,3					0,83	
<i>Trifolium pratense</i>				14,1					0,38	
<i>Rumex thyrsiflorus</i>			10,3					0,31		
<i>Plantago major</i>				12,0					0,32	
<i>Urtica dioica</i>				11,6					0,31	
<i>Ambrosia artemisiifolia</i>		24,3					0,98			
<i>Erigeron annuus</i>				19,0					0,50	

Tablica 6. Vrijednosti cinka u samoniklim biljkama (stupci 2-5) sa srednjom vrijednošću (stupac 6) i fitoakumulacijski faktori samoniklih biljaka za cink (stupci 7-10) sa srednjom vrijednošću (stupac 11). Debljim fontom istaknute su tri najviše vrijednosti akumulacije teških metala u ispitivanim biljkama i tri najviše vrijednosti fitoakumulacijskih faktora.

Vrste / Postaje	Cink - Zn (mg/kg)				Prosjek	Fitoakumulacijski faktori za Zn				Pros- jek
	2	8	10	14		2	8	10	14	
<i>Taraxacum officinale</i>	87,5	94,8	117,7	85,7	96,4	0,59	1,70	1,17	0,55	1,00
<i>Plantago lanceolata</i>	101,6	70,0	73,7	186,5	108,0	0,68	1,25	0,73	1,20	0,97
<i>Trifolium repens</i>	91,7	91,0	42,7	64,5	72,5	0,62	1,63	0,42	0,42	0,77
<i>Lolium perenne</i>	33,1			39,2	36,2	0,22			0,25	0,24
<i>Cichorium intybus</i>				68,3					0,44	
<i>Trifolium pratense</i>				35,0					0,23	
<i>Rumex thyrsiflorus</i>			43,2					0,43		
<i>Plantago major</i>				42,6					0,27	
<i>Urtica dioica</i>				27,1					0,18	
<i>Ambrosia artemisiifolia</i>		145,8					2,61			
<i>Erigeron annuus</i>				46,4					0,30	

Vrijednosti bakra izmjerene u biljkama kreću se u rasponu od 5,9 do 31,3 mg/kg s time da najveću sposobnost fitoakumulacije bakra pokazuje cikorija s 31,3 mg/kg, a slijede ambrozija s 24,3 mg/kg i jednogodišnja krasolika s 19,0 mg/kg (Tablica 5). Najveće vrijednosti fitoakumulacijskih faktora za bakar imaju: ambrozija (0,98), cikorija (0,83) i bijela djetelina (0,54) (srednja vrijednost).

Vrijednosti cinka izmjerene u biljkama kreću se u rasponu od 27,1 do 186,5 mg/kg s time da najveću sposobnost fitoakumulacije cinka pokazuje ambrozija sa 145,8 mg/kg, a slijede uskolisni trputac sa 108,0 mg/kg (srednja vrijednost) i maslačak s 96,4 mg/kg (srednja

vrijednost) (Tablica 6). Najveće vrijednosti fitoakumulacijskih faktora za cink imaju: ambrozija (2,61), maslačak (1,00) (srednja vrijednost) i uskolisni trputac (0,97) (srednja vrijednost).

Vrijednosti kadmija izmjerene u biljkama kreću se u rasponu od 0,01 do 0,62 mg/kg s time da najveću sposobnost fitoakumulacije kadmija pokazuje maslačak s 0,41 mg/kg (srednja vrijednost), slijedi cikorija s 0,32 mg/kg i uskolisni trputac s 0,25 mg/kg (srednja vrijednost) (Tablica 7). Najveće vrijednosti fitoakumulacijskih faktora za kadmij pokazuje maslačak (1,04) (srednja vrijednost), ambrozija (0,68) i uskolisni trputac (0,59) (srednja vrijednost).

Tablica 7. Vrijednosti kadmija u samoniklim biljkama (stupci 2-5) sa srednjom vrijednošću (stupac 6) i fitoakumulacijski faktori samoniklih biljaka za kadmij (stupci 7-10) sa srednjom vrijednošću (stupac 11). Debljim fontom istaknute su tri najviše vrijednosti akumulacije teških metala u ispitivanim biljkama i tri najviše vrijednosti fitoakumulacijskih faktora.

Vrste / Postaje	Kadmij – Cd (mg/kg)					Fitoakumulacijski faktori za Cd				
	2	8	10	14	Prosjeck	2	8	10	14	Prosjeck
<i>Taraxacum officinale</i>	0,62	0,37	0,36	0,29	0,41	1,66	1,49	0,76	0,26	1,04
<i>Plantago lanceolata</i>	0,31	0,16	0,35	0,17	0,25	0,84	0,65	0,73	0,15	0,59
<i>Trifolium repens</i>	0,04	0,03	0,04	0,01	0,03	0,11	0,10	0,09	0,01	0,08
<i>Lolium perenne</i>	0,03			0,03	0,03	0,07			0,02	0,05
<i>Cichorium intybus</i>				0,32					0,29	
<i>Trifolium pratense</i>				0,03					0,03	
<i>Rumex thyrsiflorus</i>			0,11					0,24		
<i>Plantago major</i>				0,07					0,06	
<i>Urtica dioica</i>				0,02					0,02	
<i>Ambrosia artemisiifolia</i>		0,17					0,68			
<i>Erigeron annuus</i>				0,08					0,07	

Tablica 8. Vrijednosti mangana u samoniklim biljkama (stupci 2-5) sa srednjom vrijednošću (stupac 6) i fitoakumulacijski faktori samoniklih biljaka za mangan (stupci 7-10) sa srednjom vrijednošću (stupac 11). Debljim fontom istaknute su tri najviše vrijednosti akumulacije teških metala u ispitivanim biljkama i tri najviše vrijednosti fitoakumulacijskih faktora.

Vrste / Postaje	Mangan - Mn (mg/kg)					Fitoakumulacijski faktori za Mn				
	2	8	10	14	Prosjeck	2	8	10	14	Prosjeck
<i>Taraxacum officinale</i>	22	30	36	50	34	0,041	0,076	0,080	0,124	0,080
<i>Plantago lanceolata</i>	21	23	29	27	25	0,039	0,058	0,065	0,068	0,058
<i>Trifolium repens</i>	21	22	30	31	26	0,039	0,055	0,067	0,077	0,060
<i>Lolium perenne</i>	16			22	19	0,029			0,056	0,043
<i>Cichorium intybus</i>				62					0,155	
<i>Trifolium pratense</i>				30					0,076	
<i>Rumex thyrsiflorus</i>			43					0,097		
<i>Plantago major</i>				20					0,051	
<i>Urtica dioica</i>				43					0,109	
<i>Ambrosia artemisiifolia</i>		38					0,095			
<i>Erigeron annuus</i>				30					0,074	

Vrijednosti mangana izmjerene u biljkama kreću se u rasponu od 16 do 62 mg/kg s time da najveću sposobnost fitoakumulacije mangana pokazuje cikorija sa 62 mg/kg nakon koje slijede koprija s 43 mg/kg i kiselica s 43 mg/kg (Tablica 8). Najveće vrijednosti fitoakumulacijskih faktora za mangan imaju: cikorija (0,16), koprija (0,109) i kiselica (0,097).

Vrijednosti nikla izmjerene u biljkama kreću se u rasponu od 0,1 do 2,7 mg/kg s time da najveću sposobnost fitoakumulacije nikla pokazuje ambrozija s 2,7 mg/kg, a slijede maslačak s 1,6 mg/kg (srednja vrijednost) i cikorija s 0,9 mg/kg (Tablica 9). Najveće vrijednosti

fitoakumulacijskih faktora za nikal imaju: ambrozija (0,141), maslačak (0,058) (srednja vrijednost) i bijela djetelina (0,026) (srednja vrijednost).

Vrijednosti olova izmjerene u biljkama kreću se u rasponu od 0,08 do 0,97 mg/kg s time da najveću sposobnost fitoakumulacije olova pokazuje jednogodišnja krasolika s 0,97 mg/kg, a slijede uskolisni trputac s 0,63 mg/kg (srednja vrijednost) i bijela djetelina s 0,42 mg/kg (srednja vrijednost) (Tablica 10). Najveće vrijednosti fitoakumulacijskih faktora za olovo imaju: uskolisni trputac (0,0069) (srednja vrijednost), jednogodišnja krasolika (0,0062) i ambrozija (0,0060).

Tablica 9. Vrijednosti nikla u samoniklim biljkama (stupci 2-5) sa srednjom vrijednošću (stupac 6) i fitoakumulacijski faktori samoniklih biljaka za nikal (stupci 7-10) sa srednjom vrijednošću (stupac 11). Debljim fontom istaknute su tri najviše vrijednosti akumulacije teških metala u ispitivanim biljkama i tri najviše vrijednosti fitoakumulacijskih faktora.

Vrste / Postaje	Nikal - Ni (mg/kg)				Prosjek	Fitoakumulacijski faktori za Ni				Prosjek
	2	8	10	14		2	8	10	14	
<i>Taraxacum officinale</i>	0,5	1,7	2,4		1,6	0,014	0,090	0,071		0,058
<i>Plantago lanceolata</i>	0,4	0,8	0,8	0,6	0,7	0,010	0,044	0,024	0,013	0,023
<i>Trifolium repens</i>	0,7	0,9	0,8	0,7	0,8	0,018	0,045	0,023	0,016	0,026
<i>Lolium perenne</i>	0,4			0,5	0,4	0,011			0,011	0,011
<i>Cichorium intybus</i>				0,9					0,021	
<i>Trifolium pratense</i>				0,1					0,001	
<i>Rumex thyrsiflorus</i>			0,4					0,011		
<i>Plantago major</i>				0,1					0,003	
<i>Urtica dioica</i>				0,1					0,002	
<i>Ambrosia artemisiifolia</i>		2,7					0,141			
<i>Erigeron annuus</i>				-					-	

Tablica 10. Vrijednosti olova u samoniklim biljkama (stupci 2-5) sa srednjom vrijednošću (stupac 6) i fitoakumulacijski faktori samoniklih biljaka za olovo (stupci 7-10) sa srednjom vrijednošću (stupac 11). Debljim fontom istaknute su tri najviše vrijednosti akumulacije teških metala u ispitivanim biljkama i tri najviše vrijednosti fitoakumulacijskih faktora.

Vrste / Postaje	Olovo - Pb (mg/kg)				Prosjek	Fitoakumulacijski faktori za Pb				Prosjek
	2	8	10	14		2	8	10	14	
<i>Taraxacum officinale</i>	0,12	0,12	0,89	0,08	0,30	0,0018	0,0024	0,0070	0,0005	0,0029
<i>Plantago lanceolata</i>	0,58	0,39	0,83	0,70	0,63	0,0090	0,0076	0,0066	0,0045	0,0069
<i>Trifolium repens</i>	0,94	0,26	0,25	0,23	0,42	0,0147	0,0052	0,0020	0,0015	0,0059
<i>Lolium perenne</i>	0,35			0,36	0,36	0,0055			0,0023	0,0039
<i>Cichorium intybus</i>				0,14					0,0009	
<i>Trifolium pratense</i>				-					-	-
<i>Rumex thyrsiflorus</i>			0,29					0,0023		
<i>Plantago major</i>				0,40					0,0026	
<i>Urtica dioica</i>				0,34					0,0022	
<i>Ambrosia artemisiifolia</i>		0,31					0,0060			
<i>Erigeron annuus</i>				0,97					0,0062	

Vrijednosti željeza izmjerene u biljkama kreću se u rasponu od 81 do 161 mg/kg s time da najveću sposobnost fitoakumulacije željeza pokazuje ambrozija sa 154 mg/kg nakon koje slijede bijela djetelina sa 140 mg/kg (srednja vrijednost) i trputac sa 125 mg/kg (srednja vrijednost) (Tablica 11). Najveće vrijednosti fitoakumulacijskih faktora za željezo imaju: ambrozija (0,0061), jednogodišnja krasolika (0,0059) i bijela djetelina (0,0057) (srednja vrijednost).

U prethodnim opisima, kod onih biljnih vrsta gdje postoji više uzoraka navedena je srednja vrijednost, a kod onih gdje postoji samo jedan uzorak navedena je izmjerena vrijednost.

Od 11 istraživanih samoniklih biljnih vrsta najveću sposobnost fitoakumulacije teških metala pokazale su: za bakar - cikorija s 31,3 mg/kg, za cink - ambrozija sa 145,8 mg/kg, za kadmij - maslačak s 0,41 mg/kg, za mangan -

cikorija sa 62 mg/kg, za nikal - ambrozija s 2,7 mg/kg, za olovo - jednogodišnja krasolika s 0,97 mg/kg i za željezo - ambrozija sa 154 mg/kg. Pojedine vrste, kao ambrozija i cikorija, pokazuju znatnu sposobnost akumulacije većeg broja teških metala. Ujedno treba naglasiti da za biljne vrste gdje postoji samo jedan uzorak, vrijednosti su samo indikativne.

Zanimljivo je također da sve vrste koje su se u ovim istraživanjima pokazale kao najbolji fitoakumulatori teških metala spadaju u botaničku skupinu glavočika (*Compositae*), dok se u literaturi kao najbolji fitoakumulatori teških metala spominju biljke iz porodice krstašica (*Brassicaceae*) (Kramer 2010). Međutim, krstašice nisu obuhvaćene ovim istraživanjima jer nisu tako česte na zelenim gradskim površinama, a one koje i rastu nisu posebno brojne i time pogodne za eventualnu primjenu kao fitoremedijatori.

Tablica 11. Vrijednosti željeza u samoniklim biljkama (stupci 2-5) sa srednjom vrijednošću (stupac 6) i fitoakumulacijski faktori samoniklih biljaka za željezo (stupci 7-10) sa srednjom vrijednošću (stupac 11). Debljim fontom istaknute su tri najviše vrijednosti akumulacije teških metala u ispitivanim biljkama i tri najviše vrijednosti fitoakumulacijskih faktora.

Vrste / Postaje	Željezo - Fe (mg/kg)					Fitoakumulacijski faktori za Fe				
	2	8	10	14	Prosjek	2	8	10	14	Prosjek
<i>Taraxacum officinale</i>	113	122	110	127	118	0,0043	0,0048	0,0040	0,0062	0,0048
<i>Plantago lanceolata</i>	96	161	123	121	125	0,0036	0,0064	0,0044	0,0059	0,0051
<i>Trifolium repens</i>	121	158	131	151	140	0,0046	0,0063	0,0047	0,0073	0,0057
<i>Lolium perenne</i>	82			93	88	0,0031			0,0046	0,0039
<i>Cichorium intybus</i>				109					0,0053	
<i>Trifolium pratense</i>				81					0,0040	
<i>Rumex thyrsoiflorus</i>			88					0,0032		
<i>Plantago major</i>				91					0,0045	
<i>Urtica dioica</i>				86					0,0042	
<i>Ambrosia artemisiifolia</i>		154					0,0061			
<i>Erigeron annuus</i>				122					0,0059	

Upotreba samoniklih biljaka u fitoremedijaciji ima i dodatnu prednost smanjivanja troškova pripreme zemljišta, sijanja ili sadnje biljaka fitoakumulatora te njihovo održavanje na onečišćenim površinama kroz određeno vrijeme. Ideja ovoga rada je da se na onečišćenim površinama iskoriste već postojeće samonikle vrste odnosno da se određenim načinom održavanja stvore ekološki uvjeti za opstanak biljnih vrsta koje su sposobne premještati teške metale iz tla u nadzemne dijelove biljaka. Postupak fitoremedijacije trebao bi uključivati košnju biljaka, sušenje i uklanjanje otkosa, a potom spaljivanje otkosa. Sušenje otkosa i kasnije spaljivanje trebali bi imati za cilj da se smanji masa i volumen konačnog otpada. Pepeo koji sadrži velike količine teških metala trebalo bi adekvatno deponirati.

Kao što je već istaknuto različite samonikle vrste rastu na različitim tipovima staništa. Najbrojnija staništa u gradovima su zelene površine uz prometnice, u parkovima, oko zgrada, na dvorištima i sličnim mjestima, koje se redovito kose. Na takvim mjestima, među istraživanim biljkama, najčešće rastu maslačak, uskolisni trputac, bijela djetelina i višegodišnji ljulj, a nešto rjeđe crvena djetelina, cikorijska, kiselica i veliki trputac, a mjestimično s manjim brojem primjeraka ambrozija i jednogodišnja krasolika. Dakle, u primjeni samoniklih biljaka u fitoremedijaciji, osim same sposobnosti akumulacije teških metala treba uzimati u obzir i činjenicu koje vrste su česte i na kojim tipovima staništa. Na primjer, u fitoremedijaciji teških metala s velikih površina zelenih gradskih travnjaka ili tzv. tratina važnu ulogu mogu imati maslačak, uskolisni trputac, bijela djetelina i višegodišnji ljulj. Za održavanje navedenog tipa staništa potrebna je redovita košnja.

Jednogodišnje biljke ili tzv. terofiti u koje se ubraja ambrozija i jednogodišnja krasolika također su u ovim istraživanjima pokazale dobre fitoakumulacijske sposobnosti teških metala. Međutim, navedene biljke u većem broju rastu na specifičnim staništima. To su površine gdje je prethodno odstranjen biljni pokrov, čime je nastala gola površina tla pogodna za razvoj

jednogodišnjih biljaka koje stvaraju velike količine sjemena i koje se brzo razvijaju tijekom jedne vegetacijske sezone. Takve površine nastaju nakon građevinskih radova, prestankom obrade poljoprivrednog zemljišta ili nakon žetve na strništima. Upotreba navedenih vrsta u fitoremedijaciji je moguća samo jednokratno i to na staništima gdje takve biljke same niknu. Budući da su i ambrozija i jednogodišnja krasolika strane invazivne vrste u Hrvatskoj (Boršić *et al.* 2008) sa stanovišta zaštite prirode nije preporučljivo takve vrste sijati.

Upotreba zavičajnih samoniklih biljaka u fitoremedijaciji ima još jednu prednost, a to je da one ne predstavljaju prijetnju za okoliš i biološku raznolikost nekog područja, što je u literaturi poznato i opisano pod pojmom „Biodiversity prospecting“ (Prasad & Freitas 2003).

U literaturi postoje brojna istraživanja fitoakumulacije teških metala kod samoniklih biljaka. Npr. Malizia *et al.* (2012) su istraživali mogućnost fitoakumulacije teških metala (Cu, Cr, Pb, Pd, Mn i Zn) uz pomoć čestih biljnih vrsta (*Plantago major*, *Taraxacum officinale*, *Trifolium pratense* i *Urtica dioica*) na pet postaja uz više ili manje prometne ceste na području grada Rima. Ovi su autori pronašli da su se vrijednosti teških metala u lišću maslačka u ljetnim mjesecima na području Rima za bakar kretale u rasponu od 24 do 51 mg/kg, za cink u rasponu od 80 do 150 mg/kg, za mangan u rasponu od 35 do 59 mg/kg, za olovo u rasponu od 4 do 28 mg/kg; dok su u Varaždinu za bakar izmjerene vrijednosti u rasponu od 12,3 do 18,8 mg/kg (Tablica 5), za cink u rasponu od 85,7 do 117,7 mg/kg (Tablica 6), za mangan u rasponu od 22 do 50 mg/kg (Tablica 8), za olovo u rasponu od 0,08 do 0,89 mg/kg (Tablica 10); što upućuje na zaključak da je lišće maslačka na području grada Rima u prosjeku akumuliralo više teških metala u odnosu na nadzemne dijelove maslačka u Varaždinu. Vrijednosti teških metala u lišću crvene djeteline u ljetnim mjesecima na području Rima za bakar izmjerene su u rasponu od 16 do 82 mg/kg, za cink u rasponu od 30 do 51 mg/kg, za mangan u rasponu od 25

do 45 mg/kg, za olovo u rasponu od 4 do 12 mg/kg; dok je u Varaždinu sa samo jedne lokacije u nadzemnim dijelovima crvene djeteline izmjereno 14,1 mg/kg bakra, 35,0 mg/kg cinka i 30 mg/kg mangana, dok je koncentracija olova bila ispod detekcijskog limita instrumenta (Tablice 5, 6, 8 i 10); što upućuje na zaključak da je i lišće crvene djeteline na području grada Rima akumuliralo više teških metala u odnosu na nadzemne dijelove crvene djeteline u Varaždinu. Vrijednosti teških metala u lišću velikog trputca u ljetnim mjesecima na području Rima za bakar izmjerene su u rasponu od 18 do 60 mg/kg, za cink u rasponu od 51 do 95 mg/kg, za mangan u rasponu od 23 do 84 mg/kg, za olovo su na svim lokacijama vrijednosti bile ispod detekcijskog limita osim na jednoj, na kojoj je izmjereno 11 mg/kg; dok je u Varaždinu sa samo jedne lokacije u nadzemnim dijelovima velikog trputca izmjereno 12,0 mg/kg bakra, 42,6 mg/kg cinka, 20 mg/kg mangana i 0,4 mg/kg olova (Tablice 5, 6, 8 i 10); što upućuje na zaključak da je lišće velikog trputca na području grada Rima akumuliralo više teških metala u odnosu na nadzemne dijelove velikog trputca u Varaždinu. Vrijednosti teških metala u lišću koprive u ljetnim mjesecima na području Rima za bakar izmjerene su u rasponu od 15 do 41 mg/kg, za cink u rasponu od 65 do 128 mg/kg, za mangan u rasponu od 29 do 77 mg/kg, za olovo u rasponu od 10 do 23 mg/kg; dok je u Varaždinu sa samo jedne lokacije u nadzemnim dijelovima koprive izmjereno 11,6 mg/kg bakra, 27,1 mg/kg cinka, 43 mg/kg mangana i 0,34 mg/kg olova (Tablice 5, 6, 8 i 10); što upućuje na zaključak da je lišće koprive na području grada Rima akumuliralo više teških metala u odnosu na lišće koprive u Varaždinu. Prosječne vrijednosti fitoakumulacijskih faktora koje su dobili talijanski autori za akumulaciju teških metala pomoću lišća maslačka u ljetnim mjesecima iznose za bakar - 0,373, za cink - 0,269, za mangan 0,081 te za olovo - 0,042. Prosječne vrijednosti fitoakumulacijskih faktora dobivenih u okviru ovog istraživanja pomoću maslačka iznose za bakar - 0,46, za cink - 1,00, za mangan - 0,080 te za olovo - 0,0029 (Tablice 5, 6, 8 i 10). Usporedbom ovih vrijednosti vidljivo je da maslačak ima veće fitoakumulacijske faktore za bakar i cink, gotovo iste za mangan te manje za olovo u Varaždinu, u odnosu na Rim. Prosječne vrijednosti fitoakumulacijskih faktora koje su dobili talijanski autori za akumulaciju teških metala pomoću crvene djeteline u ljetnim mjesecima iznose za bakar - 0,429, za cink - 0,109, za mangan - 0,060 te za olovo - 0,028. Vrijednosti fitoakumulacijskih faktora dobivenih u okviru ovog istraživanja pomoću crvene djeteline iznose za bakar - 0,38, za cink - 0,23, za mangan - 0,076 dok je vrijednost olova i na toj lokaciji bila ispod detekcijskog limita pa nije bilo moguće odrediti fitoakumulacijski faktor (Tablice 5, 6, 8 i 10). Usporedbom ovih vrijednosti vidljivo je da crvena djetelina ima manje fitoakumulacijske faktore za bakar te veće za cink i mangan u Varaždinu, u odnosu na Rim. Prosječne vrijednosti fitoakumulacijskih faktora koje su dobili talijanski autori za akumulaciju teških metala pomoću velikog trputca u ljetnim mjesecima iznose za bakar - 0,390, za cink - 0,282, za mangan - 0,082 te za olovo - 0,016 (jedna vrijednost). Vrijednosti fitoakumulacijskih faktora dobivenih u okviru ovog istraživanja pomoću nadzemnih dijelova velikog trputca

iznose za bakar - 0,32, za cink - 0,27, za mangan - 0,051 te za olovo - 0,0026 (Tablice 5, 6, 8 i 10). Usporedbom ovih vrijednosti vidljivo je da veliki trputac ima manje vrijednosti fitoakumulacijskih faktora za bakar, mangan i olovo te vrlo slične za cink u Varaždinu, u odnosu na Rim. Prosječne vrijednosti fitoakumulacijskih faktora koje su dobili talijanski autori za akumulaciju teških metala pomoću koprive u ljetnim mjesecima iznose za bakar - 0,197, za cink - 0,313, za mangan - 0,100 te za olovo - 0,039. Vrijednosti fitoakumulacijskih faktora dobivenih u okviru ovog istraživanja pomoću nadzemnih dijelova koprive iznose za bakar - 0,31, za cink - 0,18, za mangan - 0,109 te za olovo - 0,0022 (Tablice 5, 6, 8 i 10). Usporedbom ovih vrijednosti vidljivo je da kopriva ima veće fitoakumulacijske faktore za bakar, manje za cink i olovo te gotovo identične za mangan u Varaždinu, u odnosu na Rim.

U susjednoj Sloveniji, na području Celja, na 30 lokacija, ispitivana je sposobnost akumulacije Pb i Zn od strane uskolisnog trputca (*Platago lenceolata*) (Leštan et al. 2003). Pronađeno je da udio olova koji je dostupan biljkama iznosi od 0 do 1,68 %, dok za cink taj udio iznosi od 0 do 40,8 %. Isto tako, ovi autori su objavili da je od količina cinka i olova koje su dostupne biljkama za akumulaciju, lišće uskolisnog trputca (*Platago lenceolata*) akumuliralo od 43 do 609 mg/kg cinka odnosno 0,7 do 13,5 mg/kg olova; dok su u Varaždinu za cink izmjerene vrijednosti u rasponu od 70,0 do 186,5 mg/kg (Tablica 6), a za olovo u rasponu od 0,39 do 0,83 mg/kg (Tablica 10); što upućuje na zaključak da je lišće uskolisnog trputca na području Celja u prosjeku akumuliralo više cinka i olova u odnosu na nadzemne dijelove uskolisnog trputca u Varaždinu. Prosječne vrijednosti fitoakumulacijskih faktora koje su dobili slovenski autori za uskolisni trputac iznose za cink - 0,209, a za olovo - 0,014. Vrijednosti fitoakumulacijskih faktora dobivenih u okviru ovog istraživanja pomoću uskolisnog trputca iznose za cink - 0,970, a za olovo - 0,0069 (Tablice 6 i 10). Usporedbom ovih vrijednosti vidljivo je da uskolisni trputac ima veće fitoakumulacijske faktore za cink te manje za olovo u Varaždinu, u odnosu na Celje.

U susjednoj Bosni i Hercegovini je također provedeno istraživanje fitoakumulacijskih sposobnosti maslačka (*Taraxacum officinale*) za olovo, kadmij i cink na šest lokaliteta neposredno uz prometnice i šest kontrolnih lokaliteta (Šaćiragić-Borić 2012). Autorica je pronašla da su se vrijednosti teških metala u lišću maslačka na ispitivanim lokacijama u Bosni i Hercegovini za cink kretale u rasponu od 23,5 do 61,6 mg/kg, za kadmij u rasponu od 0,29 do 0,75 mg/kg te za olovo u rasponu od 0,45 do 14,2 mg/kg; dok su u Varaždinu za cink izmjerene vrijednosti u rasponu od 85,7 do 117,7 mg/kg (Tablica 6), za kadmij u rasponu od 0,29 do 0,62 mg/kg (Tablica 7), a za olovo u rasponu od 0,08 do 0,89 mg/kg (Tablica 10); što upućuje na zaključak da je lišće maslačka na području Bosne i Hercegovine u prosjeku akumuliralo manje cinka, a više kadmija i olova u odnosu na nadzemne dijelove maslačka u Varaždinu. S obzirom da autorica nije prikazala vrijednosti ispitivanih teških metala u tlu na istraživanim lokacijama, nije bilo moguće izračunati fitoakumulacijske faktore te usporediti s dobivenim fitoakumulacijskim faktorima maslačka za cink, kadmij i olovo u Varaždinu.

4. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada ispitivana je sposobnost akumulacije teških metala kod 11 vrsta čestih samoniklih biljnih vrsta na četiri lokacije na području grada Varaždina. Ustanovljeno je da najveću sposobnost akumulacije bakra pokazuje cikorija (*Cichorium intybus*) s 31,3 mg/kg, cinka ambrozija (*Ambrosia artemisiifolia*) sa 145,8 mg/kg, kadmija maslačak (*Taraxacum officinale*) s 0,41 mg/kg, mangana cikorija (*Cichorium intybus*) sa 62 mg/kg, nikla ambrozija (*Ambrosia artemisiifolia*) s 2,7 mg/kg, olova jednogodišnja krasolika (*Erigeron annuus*) s 0,97 mg/kg i željeza ambrozija (*Ambrosia artemisiifolia*) sa 154 mg/kg.

Najviše vrijednosti fitoakumulacijskih faktora pokazuju: za bakar ambrozija (0,98), za cink ambrozija (2,61), za kadmij maslačak (1,04), za mangan cikorija (0,16), za nikal ambrozija (0,14), za olovo uskolisni trputac (0,0069) i za željezo ambrozija (0,0061). Potrebno je naglasiti da su rezultati kod onih biljnih vrsta gdje je provedena analiza za samo jedan uzorak tla i biljnog materijala isključivo indikativni.

Dobivene vrijednosti akumulacije pojedinih teških metala od strane određenih biljnih vrsta, kao i izračuni fitoakumulacijskih faktora, mogu biti korisni kod provođenja fitoremedijacije onečišćenih površina na području kontinentalne Hrvatske, ali i šire u regiji na područjima sa sličnim klimatskim uvjetima.

Kod primjene samoniklih biljnih vrsta u sanaciji tala onečišćenih teškim metalima trebalo bi voditi računa o tome koje biljne vrste rastu na kojim tipovima staništa te o načinu održavanja takvih staništa. Na primjer, na zelenim gradskim površinama koje čine najčešći tip staništa u urbanim područjima od ispitivanih vrsta za fitoremedijaciju najpogodnije su: maslačak, uskolisni trputac, bijela djetelina i višegodišnji ljulj. Za održavanje navedenih vrsta na spomenutom tipu staništa neophodna je česta košnja. Također treba istaknuti da se u remedijaciji ne bi smjele koristiti strane invazivne vrste, poput ambrozije i jednogodišnje krasolike, osim na mjestima gdje su one same već prisutne.

5. ZAHVALA

Ovim putem zahvaljujemo Varaždinskoj županiji na financiranju projekta „Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice“ čiji su rezultati prezentirani u ovome radu. Također zahvaljujemo recenzenticama koje su svojim primjedbama uvelike pomogle da se poboljša ovaj rad.

6. LITERATURA

Adriano DC (2001) Trace Elements in Terrestrial Environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. 2nd Edition, Springer Science, New York

Ali H, Khan E, Sayad MA (2013) Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications. Chemosphere 91:869-881

Boršić I, Milović M, Dujmović I, Bogdanović S, Cigić P, Rešetnik I, Nikolić T, Mitić B (2008) Preliminary

check-list of invasive alien plant species (IAS) in Croatia. Nat Croat 17:55-71

Brooks RR (ed) (1998) Plants that hyperaccumulate heavy metals. CAB International, Wallingford

FAO (2006) Guidelines for soil description, 4th Edition, FAO, UN, Rome

Halamić J, Miko S (2009) Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb

Hooda V (2007) Phytoremediation of toxic metals from soil and waste water. J Environ Biol 28:367-376

Hrgarek M, Ernoić K, Pilipović Lj, Zorić Z, Šarić I, Balić D, Zagorščak M (2006) Studija izbora potencijalnih lokacija za praćenje kakvoće zraka na području grada Varaždina. EKO-MONITORING d.o.o., Varaždin

HRN ISO 10390:2004 Kakvoća tla - Određivanje pH vrijednosti u 0,01 M CaCl₂, 1 M KCl i H₂O u omjeru 1:2.5 (m/v)

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 11464:2004 Priprema uzoraka tla za fizikalne i kemijske analize

HRN ISO 11466:2004 Kakvoća tla-Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci (ISO 11466:1995)

Kisić I (2012) Sanacija onečišćenog tla. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

Kramer U (2010) Metal hyperaccumulation in plants. Annu Rev Plant Biol 61:517-534

Leštan D, Grčman H, Zupan M, Bačac N (2003) Relationship of Soil Properties to Fractionation of Pb and Zn in Soil and their Uptake into Plantago lanceolata. Soil Sediment Contam 12:507-522

Malizia D, Giuliano A, Ortaggi G, Masotti A (2012) Common plants as alternative analytical tools to monitor heavy metals in soil. Chem Cent J 6 (Suppl 2):S6

Marković T (2003) Istraživanje pokretljivosti onečišćivača u pokrovnim naslagama krškog karbonatnog vodonosnika na području izvora Turanjsko jezero u Vranskom polju. Doktorska disertacija. Rudarsko-geloško-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Marschner H (2003) Mineral Nutrition of higher Plants. Academic Press, Amsterdam

Morel J-M, Echevarria G, Gonchareva N (2002) Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils. Springer, Dordrecht

Nedelkoska TV, Doran PM (2000) Characteristics of heavy metal uptake by plant species with potential for phytoremediation and phytomining. Miner Eng 13:549-561

Nowell LH, Capel PD, Dileanis PD (1999) Pesticides in stream sediment and aquatic biota-Distribution, trends, and governing factors. Lewis Publishers, Boca Raton

Padmavathamma PK, Loretta YL (2007) Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants. Water Air Soil Pollut 184:105-126

PerkinElmer (2000) Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry. PerkinElmer Bodenseewerk, Singapore

PHYTOREM (2013) Phytoremediation Reference Database. Environment Canada

Prasad MNV, Freitas HM (2003) Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for

phytoremediation technology. *Electron J Biotechnol* 6:285-321

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine 09/14

Rascio N, Navari-Izzo F (2011) Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Sci* 180:169-181

Sarma H (2011) Metal Hyperaccumulation in Plants: A Review Focusing on Phytoremediation Technology. *J Environ Sci Technol* 4:118-138

Sing OV, Labana S, Pandey G, Budhiraja R, Jain RK (2003) Phytoremediation: An Overview of Metallic Ion Decontamination from Soil. *Appl Microbiol Biot* 61:405-412

Stančić Z, Vujević D (2013) Izvješće projekta: Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice. Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Varaždin

Suresh B, Ravishankar GA (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: 26. lipnja 2011. str. 139-153

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. Dostupno http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/biotesting_index.cfm Citirano 20. siječnja 2014.

U.S. EPA (2014) Waste and Cleanup Risk Assessment Glossary. U.S. Environmental Protection Agency. Dostupno <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/glossary.htm> Citirano 20. siječnja 2014.

WHO (1997) Health and Environment in Sustainable Development. WHO, Geneva

Zwahlen F (ed) (2004) Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers. Final report - COST Action 620. European Commission – Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg