

RASPODJELA TEŠKIH METALA (Cd, Pb, Hg, As) I ESENCIJALNIH ELEMENATA (Fe, Se) U ŠUMSKOM TLU I BILJNIM ZAJEDNICAMA DRŽAVNOG OTVORENOG LOVIŠTA "KRNDIJA II" XIV/23

DISTRIBUTION OF HEAVY METALS (Cd, Pb, Hg, As)
AND ESSENTIAL ELEMENTS (Fe, Se) IN FOREST SOIL
AND PLANT COMMUNITIES OF THE STATE OPEN HUNTING
AREA "KRNDIJA II" XIV/23

Neška VUKŠIĆ*, Marcela ŠPERANDA²

Sažetak

Elementi poput Pb, Cd, Hg i As sastavnim su dijelom Zemljine biosfere, oni se ne razgrađuju već kruže u prirodi u različitim oksidacijskim i kemijskim oblicima. Čovjek svojim djelovanjem povećava prirodno prisutne razine tih elemenata u okolišu. Divlje životinje koje žive u prirodnim ekosustavima posebno su izložene raznim čimbenicima okoliša. Upravo je okoliš glavni čimbenik koji određuje zdravlje, stanje i populaciju divljači. Stoga je je cilj ovog istraživanja utvrditi koncentraciju teških metala (Cd, Pb, As i Hg) i esencijalnih elemenata (Fe i Se) u tlu, komponentama biljne zajednice šume (listinac i prizemna flora) u uvjetima staništa tijekom dvije godine. Na području državnog otvorenog lovišta "Krndija II" XIV/23 uzeto je 14 uzoraka tla, te uzorci listinca i prizemne flore sa četiriju područja lovišta. Urađena je kemijska analiza tla te analiza teških metala (Pb, Cd, As, Hg) i esencijalnih elemenata (Fe, Se) u uzorcima tla, listinca i prizemne flore. Istraživanjem je utvrđeno da područje istraživanja karakteriziraju kisela tla koja su srednje humozna do humozna, siromašna kalijem i fosforom i osrednje opskrbljena željezom i deficitarna selenom. Utvrđene koncentracije teških metala u tlu bile su manje od maksimalno dopuštenih koncentracija propisanih Pravilnikom o onečišćenju tala. Povećana koncentracija kadmija i manja koncentracija željeza i seleno od poželjne koncentracije utvrđena je u uzorcima listinca i prizemne flore.

KLJUČNE RIJEČI: teški metali, esencijalni elementi, tlo, biljne zajednice.

UVOD INTRODUCTION

Teški metali definirani su kao metali sa specifičnom težinom većom od 5 g/cm³, koji izazivaju ozbiljne toksikološke

simptome i u manjim koncentracijama (Baykov i sur, 1996). Teški metali su još uvijek jedan od najvažnijih problema u okolišu (Nordberg i sur., 2007). U višestaničnim organizmima neki su važni kofaktori u enzimskoj katalizi, dok

* Dr. sc. Vukšić Neška, e-mail: neska.vuksic@gmail.com

² Prof. dr. sc. Šperanda Marcela, Poljoprivredni fakultet Osijek, Kralja Petra Svačića 1d, email: marcela.speranda@pfos.hr

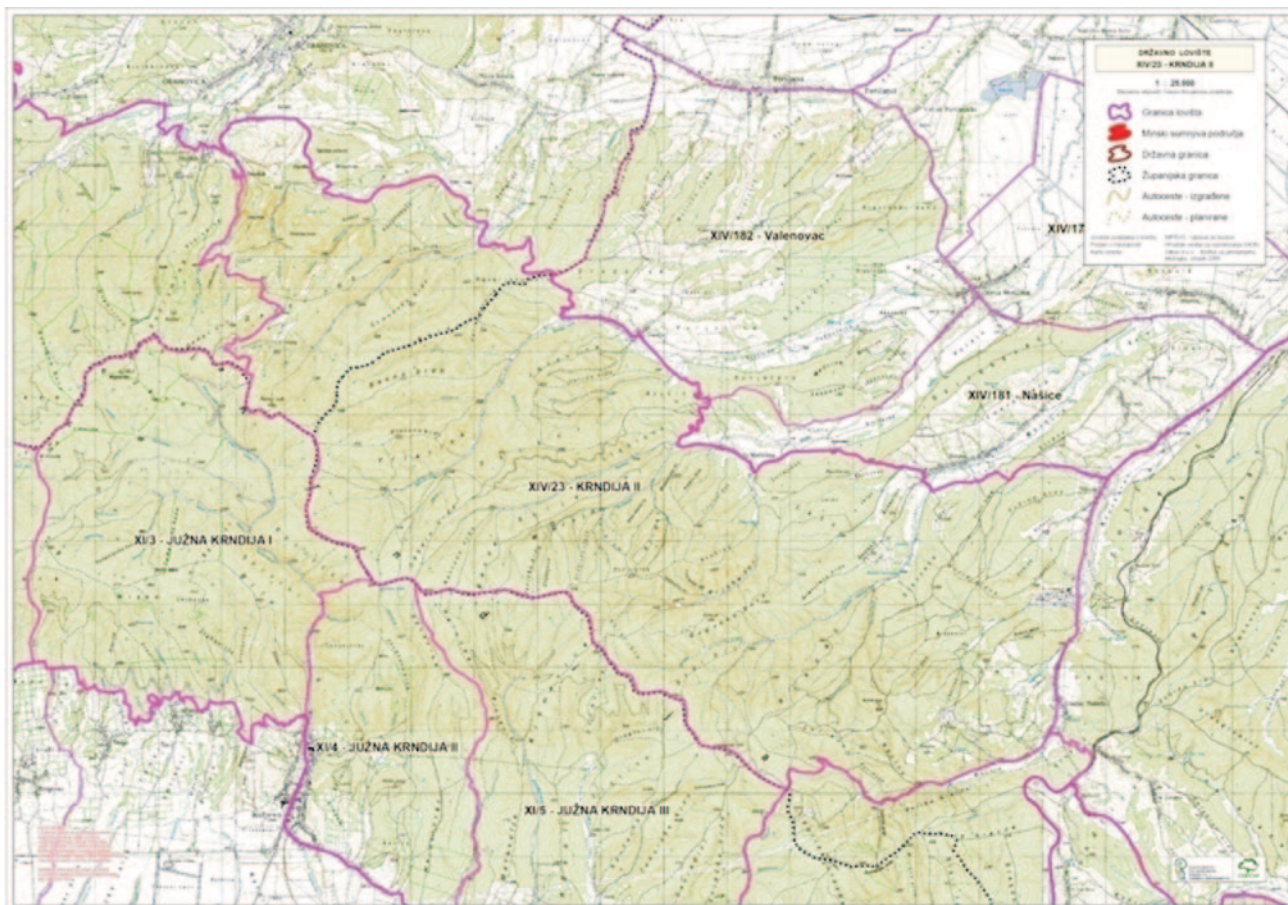
Autor za korespondenciju: Neška Vukšić, e-mail: neska.vuksic@gmail.com

drugi nemaju ključnu ulogu. Prvoj skupini pripadaju esencijalni elementi kao što su selen, cink, kalcij i željezo, a u drugu skupinu ubrajaju se metali poput kadmija, arsena, olova i žive. Ti neesencijalni metali su otrovni i negativno djeluju na organizam (Duce i Bush, 2010). Divlje životinje koje žive u prirodnim ekosustavima posebno su izložene raznim čimbenicima okoliša. Upravo je okoliš glavni čimbenik koji određuje zdravlje, stanje i populaciju divljih životinja. Teški metali su sveprisutni u tlu, vodi i zraku. Njihov transport hranidbenim lancem važan je zbog kontaminacije mesa divljači, uglavnom toksičnim metalima koji se akumuliraju u tkivima, kao što su kadmij (Beilböck i sur., 2001), olovo (Karita i sur., 2000) i metaloid arsen (Maňkowska i Steinnes, 1995). Iz toga razloga potrebno je pratiti koncentracije esencijalnih metala, kao i koncentracije toksičnih metala u okolišu. S obzirom da je poznato da se teški metali i esencijalni elementi akumuliraju u tlu i biljnim zajednicama, za očekivati je da će njihov udio imati utjecaja i na koncentracije u tkivima životinja koja obitava u tom okolišu. Stoga je cilj ovog istraživanja utvrditi koncentraciju teških metala (Cd, Pb, As i Hg) i esencijalnih elemenata (Fe i Se) u istraživanom šumskom ekosustavu (tlu, listincu i prizemnoj flori) na prostoru državnog otvorenog lovišta "Krndija II" tijekom dvije godine opažanja.

PODRUČJE ISTRAŽIVANJA RESEARCH AREA

Istraživanja predstavljena u ovome radu obuhvatila su područje državnog otvorenog lovišta "Krndija II" XIV/23. Lovište je smješteno na sjevernim i sjeverozapadnim obroncima Papuka i Krndije. Površina lovišta iznosi 6 850 hektara. Lovište je brdskog tipa, nadmorske visine od 170 do 700 metara. Prema geološkoj karti, kao dio Panonske nizine, lovište pripada formaciji kvartara, a geološku podlogu čine naslage aluvija u najnižim dijelovima lovišta, zatim naslage močvarnog prapora koji se nadovezuje na aluvijalne nanose i zauzima nešto povišenije predjele. Još se nalaze i laporovito – glinovite naslage, kontinentalni prapor, metamorfno sedimentne stijene, dolomiti, gnajsi i amfiboliti. Različiti tipovi terestričnih tala nastali su međusobnim djelovanjem podloge, biljnog pokrivača i klimatskih čimbenika. Tla su zbijena i plitka, slabo kisela i neutralna. Vegetacija u lovištu, osim izvora hrane, pruža i zaklon, utječe na mikroklimu i reguliranje količine svjetla. U šumskoj vegetaciji lovišta prevladavaju šume sa 5 877 ha, što čini oko 85% od ukupne površine lovišta.

Od ne-šumskih zajednica nalaze se pašnjaci, livade i oranice koje zauzimaju oko 10% ukupne površine lovišta. Pašnjaci i livade su obrasli travno – djetelinskom vegetacijom



Slika 1. Karta lovišta (LGO, 2006)

Picture 1. Map of the hunting ground (LGO, 2006)

i zauzimaju površinu oko 240 ha. Oranice zauzimaju površinu oko 410 hektara i na oranicama se siju pšenica, kukuruz i ostale sorte (LGO, 2006).

MATERIJAL I METODE MATERIAL AND METHODS

U šumi na području lovišta, tijekom prve godine istraživanja, uzeto je 14 uzoraka tla po pravilnoj mreži 1 x 1 km. Kompozitni uzorak za kemijsku analizu tla, kojeg čine 20 do 25 pojedinačnih uzoraka ravnomjerno raspoređenih po površini tla, uzorkovan je iz sloja od 0 do 30 cm. Svi pojedinačni uzorci s jedne analitičke površine su dobro izmješani, a četvrtanjem je masa pojedinačnog uzorka svedena na 0,5 do 1 kg. Uzorci su pripremljeni i analizirani u laboratorijima Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku.

Na uzorcima tla određeni su sljedeći parametri: pH vrijednost tla (ISO 10390: 1994), sadržaj humusa u tlu (ISO 14235: 1994), hidrolitička kiselost, pristupačnost kalija i fosfora i sadržaj karbonata u tlu (ISO 10693: 1995). Koncentracija teških metala (Cd, Pb, As i Hg) i esencijalnih elemenata (Fe i Se) u uzorcima tla, listinca i prizemne flore određena je, nakon pripreme matične otopine, optičkom spektrofotometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICPOES- "Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry"). Koncentracije Cd, Pb, Hg, Fe (ISO 11466: 1995), As i Se izmjerene su na uređaju PerkinElmer Optima 2100 DV.

Biljni materijal, listinac i prizemna flora, uzorkovani su tijekom dvije godine istraživanja na četiri različita područja lovišta.

Statistička obrada podataka obrađena je računalnim programom Statistica 12 (StatSoft, Inc. 2014). Podaci su obrađeni deskriptivnom statistikom i prikazani kao srednja vrijednost i standardna pogreška aritmetičke sredine.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA RESEARCH RESULTS

Kemijska analiza uzoraka tla

Prosječne vrijednosti te odstupanja kemijskih svojstava tla, na osnovi 14 uzoraka do dubine od 30 cm. prikazani su u tablici 1.

Utvrđeno je da uzorkovana tla pripadaju skupini jako kiselih i kiselih tala s rasponom vrijednosti pH_{KCl} od 3,37 do 4,94, te srednje humoznim i humoznim tlima sa sadržajem humusa od 1,98 do 3,75%. Koncentracije pristupačnog fosfora bile su izrazito niske od 1,90 do 11,34 mg P_2O_5 $100g^{-1}$ tako da tlo pripada A i B klasama (Vukadinović i Vukadinović, 2011) tala jako siromašnih i siromašnih fosforom. Što se tiče pristupačnog kalija, veći broj uzoraka također pripada A klasi tala jako siromašnih kalijem s rasponom utvrđenih koncentracija od 6,80 do 13,14 mg K_2O $100g^{-1}$

Tablica 1. Prosječna kemijska analiza tla lovišta.

Table 1. The average chemical analysis of the soil of the hunting ground.

Parametar Parameter	\bar{x}	Min	Max	SEM
pH (H ₂ O)	5,56	4,76	7,99	0,22
pH (KCl)	4,23	3,37	7,04	0,26
HUMUS, %	2,76	1,98	4,16	0,17
Hy, cmol kg ⁻¹	8,05	2,84	13,08	0,96
CaCO ₃ , %	3,36	3,36	3,36	–
Al-P ₂ O ₅ , mg na 100 g tla	6,78	1,71	33,77	2,22
Al-K ₂ O, mg na 100 g tla	14,48	6,80	29,68	2,02

tla. Nadalje, dio uzoraka pripada u B klasu siromašnih tala i C klasu tala dobro opskrbljenih kalijem (Vukadinović i Vukadinović, 2011) od 16,96 do 29,68 mg K_2O $100g^{-1}$. Isto tako, u uzorcima je utvrđena hidrolitička kiselost od 2,84 do 13,08 cmol(+) $100g^{-1}$ tla.

Koncentracija teških metala i esencijalnih elemenata u uzorcima tla

U tablici 1. prikazane su koncentracije teških metala i esencijalnih elemenata u tlu. Rezultati koncentracija teških metala i esencijalnih elemenata (Pb, Cd, As, Hg, Fe i Se) ukazuju na priličnu heterogenost uzoraka sa širokim raponom minimalnih i maksimalnih vrijednosti.

Najveća odstupanja utvrđena su u koncentracijama Pb i As u tlu; kretale su se od 13,67 do 63,08 mg/kg za Pb i od 4,43 do 29,45 mg/kg za As. Od svih analiziranih uzoraka utvrđene koncentracije bile su unutar dopuštenih maksimalnih koncentracija propisanih Pravilnikom o onečišćenju tala (NN 39/2013).

Koncentracija teških metala i esencijalnih elemenata u uzorcima listinca i prizemne flore tijekom prve i druge godine istraživanja

Tablice 3. i 4. prikazuju koncentraciju Pb, Cd, As i Hg, te Fe i Se u uzorcima listinca i prizemne flore tijekom dvije godine istraživanja.

Tablica 2. Koncentracija teških metala i esencijalnih elemenata u uzorcima tla.

Table 2. The concentration of heavy metals and essential elements in soil samples.

Pokazatelj Indicator	\bar{x}	Min	Max	SEM
Pb, mg/kg	24,75	13,67	63,08	3,15
Cd, mg/kg	0,51	0,11	2,14	0,14
As, mg/kg	13,67	4,43	29,45	2,11
Hg, mg/kg	0,05	0,03	0,09	0,01
Fe, mg/kg	31195,71	21640,00	38780,00	1328,16
Se, mg/kg	0,28	0,19	0,48	0,02

Tablica 3. Koncentracija teških metala u uzorcima listinca i prizemne flore tijekom prve godine istraživanja.

Table 3. The concentration of heavy metals in samples of litter and ground flora during the first year of research.

Pokazatelj Indicator	Listinac Litter				Prizemna flora Ground flora			
	\bar{x}	Min	Max	SEM	\bar{x}	Min	Max	SEM
Pb, mg/kg	0,54	0,44	0,64	0,04	0,28	0,20	0,44	0,06
Cd, mg/kg	0,20	0,11	0,33	0,05	0,10	0,03	0,22	0,04
As, mg/kg	0,05	0,02	0,09	0,02	0,08	0,06	0,12	0,01
Hg, mg/kg	0,05	0,04	0,05	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01
Fe, mg/kg	149,52	130,80	183,00	11,50	168,75	104,90	212,60	25,87
Se, mg/kg	0,06	0,04	0,13	0,02	0,17	0,03	0,45	0,10

Tablica 4. Koncentracije teških metala u uzorcima listinca i prizemne flore tijekom druge godine istraživanja.

Table 4. Concentrations of heavy metals in samples of litter and ground flora during the second year of research.

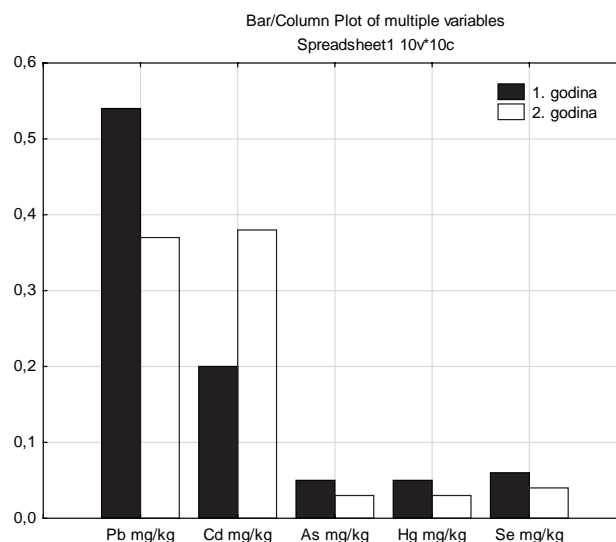
Pokazatelj Indicator	Listinac Litter				Prizemna flora Ground flora			
	\bar{x}	Min	Max	SEM	\bar{x}	Min	Max	SEM
Pb, mg/kg	0,37	0,20	0,49	0,07	0,31	0,21	0,39	0,04
Cd, mg/kg	0,38	0,10	0,85	0,18	0,31	0,20	0,49	0,06
As, mg/kg	0,03	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,07	0,01
Hg, mg/kg	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Fe, mg/kg	144,80	118,60	168,10	10,56	190,72	157,80	231,30	15,17
Se, mg/kg	0,04	0,03	0,06	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01

U uzorcima listinca utvrđene su veće prosječne koncentracije Pb u odnosu na prosječnu koncentraciju u uzorcima prizemne flore (0,54:0,20 mg/kg), kao i srednje vrijednosti Cd (0,28:0,10 mg/kg). Kretanje koncentracije As u uzorcima prizemne flore od 0,06 do 0,12 mg/kg bilo je veće nego u uzorcima listinca. Srednje vrijednosti Fe i Se u uzorcima prizemne flore bile su veće nego u uzorcima listinca.

U listincu je utvrđena najveća koncentracija Pb (0,37 mg/kg) i Cd (0,38 mg/kg). Razina Fe kretala se od 118,60 do 168,10 mg/kg, a Se od 0,03 do 0,06 mg/kg. Iz tablice 4 razvidno je da je koncentracija Pb i Cd u sastavu prizemne flore iznosila 0,31 mg/kg. Koncentracija Se kretala se od 0,02 do 0,03 mg/kg.

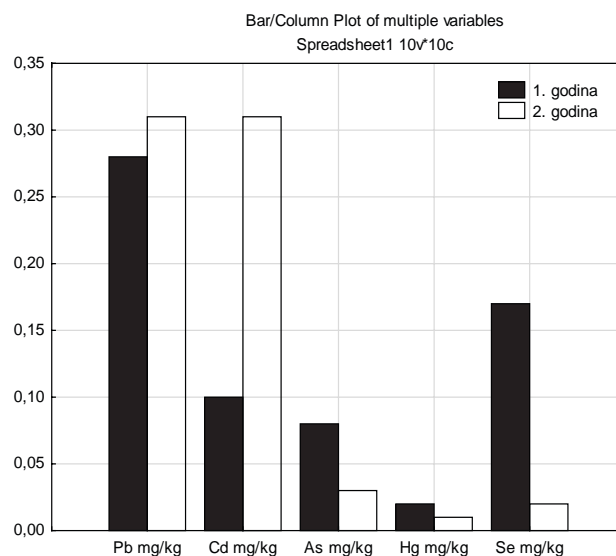
Poredbeni prikaz teških metala i esencijalnih elemenata u uzorcima listinca i prizemne flore

Nasumičnim uzimanjem uzoraka listinca utvrđena je manja koncentracija Pb i statistički značajno manja ($p < 0,01$) koncentracija Hg druge godine, ali i manja koncentracija As i veća koncentracija Cd, ali bez statističkih značajnosti (Slika 1). U uzorcima prizemne flore utvrđena je statistički značajno veća ($p < 0,05$) koncentracija Cd i statistički zna-



Slika 2. Srednje vrijednosti koncentracija teških metala i Se u uzorcima listinca tijekom dviju godina istraživanja

Figure 2. Mean concentrations of heavy metals and Se in samples of litter during two years of research



Slika 3. Srednje vrijednosti koncentracija teških metala i Se u uzorcima prizemne flore tijekom dviju godina istraživanja

Figure 3. Mean concentrations of heavy metals and Se in samples of ground flora during two years of research

čajno manja koncentracija ($p < 0,05$ i $p < 0,01$) As i Hg druge godine istraživanja (Slika 2). Koncentracija Se bila je manja u uzorcima listinca i prizemne flore druge godine.

RASPRAVA DISCUSSION

Šumska tla razlikuju se od poljoprivrednih tala, osobito od onih koja se obrađuju. Njih karakteriziraju manji poremećaji u tlu jer je utjecaj gnojiva, herbicida, insekticida i fungicida zanemariv. pH vrijednost tla indikator je kiselosti ili

alkalnosti tla i ima značajan utjecaj na fizikalne, kemijske i biološke procese u tlu i ishranu biljaka. U našem istraživanju od 14 analiziranih uzoraka, 13 uzoraka pripada grupi jako kiselih i kiselih tala s rasponom vrijednosti pH_{KCl} od 3,37 do 4,94, dok se jedan uzorak izdvajao po svojim pedokemijskim svojstvima i pripada grupi neutralnih tala s pH_{KCl} 7,04. Znamo da reakcija tla, izražena kao pH vrijednost, snažno utječe na raspoloživost hranjivih elemenata. Mala pH vrijednost utječe na povećanu pokretljivost Al u tlu, ali i većine mikroelemenata (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, B) i toksičnih elemenata (Cd, Cr, Pb, Hg), dok smanjuje raspoloživost fosfora i molibdena. Također, porast pH iznad 7 izaziva višak Ca i Mg, manjak K i smanjenu raspoloživost nekih hraniva (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, B) te manju topivost toksičnih teških metala. Sa sadržajem humusa od 1,98 do 3,75% i 4,15% naša tla pripadaju grupi srednje humoznih i humoznih tala i grupi vrlo humoznih tala. U tlu stabilne šumske sastojine intenzitet nastanka i razgradnje organske tvari trebao bi biti uravnotežen, što bi rezultiralo stabilnim sadržajem humusa. Koncentracije fosfora u uzorcima bile su izrazito niske od 1,90 do 11,34 mg P_2O_5 100 g⁻¹ te tlo pripadaju klasama tala jako siromašnih (A klasa) i siromašnih (B klasa) fosforom (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Što se tiče kalija, veći broj uzoraka također pripada klasi tala jako siromašnih kalijem (A klasa) s rasponom utvrđenih koncentracija od 6,80 do 13,14 mg K_2O 100 g⁻¹. Manji dio uzoraka pripada u B klasu siromašnih tala i C klasu tala dobro opskrbljenih kalijem (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Fosfor je najpotrebniji kod biljaka za vrijeme intenzivnog rasta korijena, te kod prelaska iz vegetativne u generativnu fenofazu. Nedostatak je često posljedica smanjene pristupačnosti u kiselim tlima zbog kemijske fiksacije (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Kalij se u tlu nakon oslobađanja iz primarnih minerala najviše izmjenjivo veže na adsorpcijski kompleks tla pa se teže gubi ispiranjem. Moguća je i njegova fiksacija u međulamelarnim prostorima sekundarnih minerala, koja ovisi o prisutnosti drugih kationa i o vrsti sekundarnih minerala gline (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Nedostatak kalija se odražava na cjelokupan rast i razvoj biljaka zbog njegove složene funkcije u biljnom metabolizmu. Reakcija tla iznad pH 7,2 ukazuje na moguću prisutnost karbonata u tlu. pH vrijednost iznad 8,5 ukazuje na povišenu koncentraciju Na^+ iona (alkalizacija tala) u vidu karbonata i hidrosida. U našim uzorcima tla samo je jedan uzorak imao pH iznad 7,2 i u njemu je sadržaj karbonata iznosio 3,36%.

U našim uzorcima tla određena je koncentracija teških metala (Pb, Cd, As i Hg), kao i esencijalnih elemenata (Fe i Se). Uobičajena srednja vrijednost koncentracija olova u tlu iznosi 32 mg/kg i kreće se od 10 mg/kg do 67 mg/kg (Kabata-Pendias i Pendias, 2001). U našim uzorcima tla srednja vrijednost olova iznosila je 24,75 mg/kg. Rizik od trovanja olovom kroz hranidbeni lanac povećava se kada se koncentracija u tlu poveća iznad 300 mg/kg (Rosen, 2002). Kadmij

nema korisne fiziološke učinke u biljkama, životinjama i ljudima. Osim toga, relativno visoka koncentracija u tlu (>10 mg/kg) može izazvati fitotoksičnost, negativno utječe na klijavost, rast korijena, transpiraciju i fotosintezu, kao i na usvajanje hranjivih tvari i vode (Sharma i Dubey, 2006). Koncentracija kadmija u našim uzorcima tla iznosila je 0,51 mg/kg. To odgovara koncentraciji od 0,5 mg/kg koju su utvrdili Kabata-Pendias i Mukherjee (2007), a nešto je veća od koncentracije od 0,29 mg/kg koju su utvrdili Canty i sur. (2011). Dijkstra i sur. (2004) primjetili su dominantnu ulogu organskih reaktivnih površina tla u kompleksaciji i kemijskoj adsorpciji kadmija. Raspon u kojem je arsen prisutan u tlu varira između 0,2 mg/kg i 40 mg/kg (Smedley i Kinniburgh, 2002). Koncentracija arsena od 13,67 mg/kg u našim uzorcima tla bila je veća od koncentracije od 6,65 mg/kg koju su zabilježili Canty i sur. (2011), no ona je bila u razini dopuštenog. Porast pH vrijednosti često rezultira mobilizacijom arsena u tlu. Općenito, porast pH tla uzrokuje oslobađanje aniona sa svojih mjesta, tako da su arsenat i arsenit mobilni (Fitz i Wenzel, 2002). U tlu je prisutna i živa. U našim uzorcima tla koncentracija živa bila je 0,05 mg/kg. Živa u tlu obično se snažno resorbira na organske tvari i/ili metalne okside koji ju čine nepokretnom (Kabata-Pendias, 2001). Osim toksičnih, u tlu su prisutni i esencijalni elementi. U našim uzorcima tla izmjerena je koncentracija esencijalnih elemenata, Fe i Se. Koncentracija željeza bila je 31 195,71 mg/kg. Uobičajena koncentracija željeza u tlu iznosi od 20 000 do 550 000 mg/kg, a sama distribucija željeza u tlu ovisi o prisutnosti organske tvari (Bodek i sur., 1988). Kada je koncentracija željeza u tlu mala, tada biljke tijekom svoga rasta mogu upijati teške metale iz tla. Sadržaj selena u tlu je vrlo promjenjiv. On varira od 0,1 μg/g do 2 μg/g u većini tala, a najčešće se kreće od 0,2 μg/g do 0,4 μg/g (McNeal i Balistreri, 1989). Koncentracija selena u našim uzorcima tla bila je 0,28 mg/kg. Sadržaj selena obično opada s dubinom jer se veže s bjelančevinama i organskim spojevima koji sadrže dušik (Abrams i sur., 1990). Fiksacija selena može biti posljedica mikrobiološkog uklapanja u aminokiseline i druge organske komponente koje sadrže selen. Ukupni sadržaj u tlu nije uvijek u korelaciji sa sadržajem u biljkama, jer na topljivost selena utječe nekoliko čimbenika kao što su reakcija tla i sadržaj organske tvari (Pezzarossa, 1999). Prema rezultatima našeg istraživanja tla su nedovoljno opskrbljena selenom. U području istočne Hrvatske utvrđen je deficit selena u tlu (Antunović i sur., 2005) jer su koncentracije značajno ispod granica deficita (0,5 mg/kg) selena u tlu (Manojlović i Singh, 2012).

Akumulacija teških metala u biljkama povećava rizik od prijenosa u preživače, goveda i divljač (Madejon i sur., 2002, Taggart i sur., 2005). Koncentracija olova u uzorcima listinca i prizemne flore tijekom prve godine istraživanja iznosila je 0,54 mg/kg i 0,28 mg/kg. Koncentracija olova tijekom druge godine istraživanja bila je veća u prizemnoj

flori u odnosu na prvu godinu istraživanja. Naše koncentracije bile su slične koncentracijama olova u biljkama i njihovim dijelovima koje su zabilježili Kulizhskiy i sur. (2014). Koncentracija kadmija u biljkama od 0,48 mg/kg koju su zabilježili Kulizhskiy i sur. (2014) bila je veća od naših koncentracija u listincu i prizemnoj flori tijekom dvije godine istraživanja (0,20 i 0,10 mg/kg; 0,38 i 0,31 mg/kg). Koncentracija kadmija u sastavu prizemne flore tijekom druge godine istraživanja bila je statistički značajno veća u odnosu na prvu godinu istraživanja. U našim uzorcima u sastavu prizemne flore utvrđene su statistički značajno manje koncentracije arsena tijekom druge godine istraživanja. Razlog malih koncentracija može biti zbog toga što biljke arsen usvajaju u većoj mjeri putem korijena (Wolterbeek i van der Meer, 2002) i prije ćemo ga pronaći u korijenu biljke nego u mladima. Poznato je da su biljke uglavnom neosjetljive na negativne utjecaje živinskih spojeva, no živa utječe na fotosintezu i oksidativni metabolizam uplitanjem u transport elektrona u kloroplastima i mitohondriju (Sas-Nowosielska i sur., 2008). Živa također inhibira aktivnost akvaporina i smanjuje usvajanje vode u biljku (Sas-Nowosielska i sur., 2008). Koncentracije žive u našim uzorcima listinca i prizemne flore bile su statistički značajno manje tijekom druge godine istraživanja. Utjecaj okoliša na koncentraciju teških metala u divljači istražila je Vukšić (2015). Metabolička funkcija željeza u zelenim biljkama dobro je poznata. Koncentracija željeza u listincu i prizemnoj flori u našim uzorcima bila je 149,52 mg/kg i 168,75 mg/kg tijekom prve godine, te 144,80 mg/kg i 190,72 mg/kg tijekom druge godine istraživanja, to je znatno manje od koncentracije od 201,40 mg/kg kojega su u biljkama zabilježili Canty i sur. (2011). Selen nije klasificiran kao esencijalan element za biljke iako ima korisnu ulogu i u biljkama se može akumulirati u velikim količinama (Shanker, 2006). Koncentracija selena od 0,04 mg/kg u biljkama koje su zabilježili Canty i sur. (2011) odgovara našim koncentracijama u listincu tijekom dvije godine istraživanja (0,06 mg/kg i 0,04 mg/kg), dok je razina selena u sastavu prizemne flore tijekom prve godine istraživanja bila veća i iznosila je 0,17 mg/kg. Usvajanje i akumulacija selena u biljkama određeni su kemijskim oblikom i koncentracijom, čimbenicima u tlu kao što su pH, salinitet i sadržaj CaCO_3 , kao i o sposobnosti biljke da usvoji i metabolizira selen (Kabata-Pendias, 2001).

ZAKLJUČCI CONCLUSIONS

U radu je istraživano stanje teških metala u okolišu. Utvrđene koncentracije teških metala u okolišu predstavljaju doprinos poznavanju onečišćenja okoliša.

Područje istraživanja karakteriziraju kisela tla koja su srednje humozna do humozna, siromašna kalijem i fosforom i osrednje opskrbljena željezom i deficitarna selenom. Utvr-

đene koncentracije teških metala u tlu bile su manje od maksimalno dopuštenih koncentracija propisanih Pravilnikom o onečišćenju tala.

Povećana koncentracija kadmija i manja koncentracija željeza i selena od poželjne koncentracije utvrđena je u uzorcima listinca i prizemne flore.

LITERATURA REFERENCES

- Abrams, M. A., C. Shennan, R. J. Zasoski, R. G. Burau, 1990: Selenomethionine uptake by wheat seedling, *Agronomy Journal* 82: 1127.
- Antunović, Z., Z. Steiner, M. Šperanda, M. Domačinović, P. Karavidović, 2005: Content of selenium and cobalt in soil, plants and animals in Eastern Slavonia. *Proceedings of XII International Conference Krmiva, Opatija, Croatia*, 204.
- Baykov, B. D., M. P. Stoyanov, M. L. Gugova, 1996: Cadmium and lead bioaccumulation in male chickens for high food concentrations. *Toxicology and Environment Chemistry* 54: 155–159.
- Beiglböck, C., T. Steineck, F. Tataruch, T. Ruf, 2001: Environmental cadmium induces histopathological changes in kidneys of roe deer. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 1811–1816.
- Bodek, I., W. J. Lyman, W. F. Reehl, D. H. Rosenblatt, 1988: *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes, and Estimation Methods*. SETAC Special Publication Series, Walton, B. T., Conway, R. A. (Eds.) Pergamon Press. New York.
- Canty, M. J., S. McCormack, E. A. Lane, D. M. Collins, S. J. More, 2011: Essential elements and heavy metal concentrations in a small area of the Castlecomer Plateau, Co. Kilkenny Ireland: Implications for animal performance. *Irish Journal of Agricultural and Food Research* 50: 223–238.
- Dijkstra, J. J., J. C. L. Meeussen, R. N. J. Comans, 2004: Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study. *Environmental Science and Technology* 38: 4390–4395.
- Duce, J. A., A. I. Bush, 2010: Biological metals and Alzheimer's disease: Implications for therapeutics and diagnostics. *Progress in Neurobiology* 92: 1–18.
- Fitz, W. J., W. W. Wenzel, 2002: Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99: 259–278.
- International Organization for Standardization. ISO 10390:1994: Soil quality- Determination of pH.
- International Organization for Standardization. ISO 10693:1995: Soil quality-Determination of carbonate content- Volumetric method.
- International Organization for Standardization. ISO 11466:1995: Soil quality-Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- International Organization for Standardization. ISO 14235:1994: Soil quality- Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- Kabata-Pendias, A., 2001: *Trace Elements in Soils and Plants*, 3rd ed., Boca Raton, FL: CRC Press, 241–252.
- Kabata-Pendias, A., H. Pendias, 2001: *Trace elements in soils and plants*. 3rd edition. Boca Raton, London, New York, Washington, 413.

- Kabata-Pendias, A., B. A. Mukherjee, 2007: Trace Elements from Soil to Human. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 560.
- Karita, K., T. Shinozaki, E. Yano, N. Amari, 2000: Blood lead levels in copper smelter workers in Japan. *Industrial Health* 38: 57-61.
- Kulizhskiy, S., A. Rodikova, N. Evseeva, Z. Kvasnikova, M. Kashiro, 2014: The components of critical zone (soil and vegetation) as indicators of atmospheric pollution with heavy metals of the Tomsk district (Western Siberia) in the natural ecosystems. *Procedia Earth and Planetary Science* 10: 399-404.
- Lovnogospodarska osnova državnog otvorenog lovišta br. XIV/23 "Krndija II", 2006.
- Madejón, P., J. M. Murillo, T. Marañón, F. Cabrera, R. López, 2002: Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *Science of Total Environment* 290: 105-120.
- Maňkovská, B., E. Steinnes, E 1995: Effects of pollutants from an aluminium reduction plant on forest ecosystems. *Science of Total Environment* 163: 11-23.
- Manojlović, M., B. R. Singh, 2012: Trace elements in soils and food chains of the Balkan region. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B – Soil and Plant Science* 62: 673-695.
- McNeal, J. M., L. S. Balistrieri, 1989: Geochemistry and occurrence of selenium: an overview. In: *Selenium in Agriculture and the Environment*, Jacobs, L. W. (Ed.), SSSA Special Publication.
- Nordberg, G. F., B. A. Fowler, M. Nordberg, L. T. Friberg, 2007: *Handbook on the Toxicology of Metals*. London: Elsevier.
- Pezzarossa, B., 1999: Sorption and desorption of selenium in different soils of the Mediterranean area. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30: 2669- 679.
- Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja NN 39/2013.
- Rosen, C. J., 2002: Lead in the home garden and urban soil environment, Communication and Educational Technology Services, University of Minnesota Extension.
- Sas-Nowosielska, A., R. Galimska-Stypa, R. Kucharski, U. Zielonka, E. Małkowski, L. Gray, 2008: Remediation aspect of microbial changes of plant rhizosphere in mercury contaminated soil. *Environmental Monitoring and Assessment* 137: 101-109.
- Shanker, A. K., 2006: Countering UV-B stress in plants: does selenium have a role? *Plant and Soil* 282: 21-26.
- Sharma, P., R. S. Dubey, 2006: Cadmium uptake and its toxicity in higher plants. In: Nafees, A., Samiullah, K. (Eds.) *Cadmium toxicity and tolerance in plants*. New Delhi, India: Narosa Publishing House, 63-86.
- Smedley, P. L., D. G. Kinniburgh, 2002: A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517-568.
- Taggart, M. A., M. Carlisle, D. J. Pain, R. Williams, D. Green, D. Osborn, 2005: Arsenic levels in the soils and macrophytes of the 'Entremuros' after the Aznalcóllarmine spill. *Environmental Pollution* 133: 129-138.
- Vukadinović, V., V. Vukadinović, 2011: *Ishrana bilja. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku*.
- Vukšić, N, 2015. Utjecaj selena na raspodjelu teških metala u tkivima jelena lopatara (*Dama dama L.*). Doktorska disertacija.
- Wolterbeek, H., A. J. van der Meer, 2002: Transport rate of arsenic, cadmium, copper and zinc in *Potamogeton pectinatus L.*: radiotracer experiments with 76 As, 109,115 Cd, 64 Cu and 65, 69 Zn. *The Science of the Total Environment* 287: 13-30.

Summary

Elements such as Pb, Cd, Hg, and As, are an integral part of the biosphere, they do not decompose but circulating in nature in different oxidation and chemical forms. Human activity increases the naturally occurring levels of these elements in the environment. Wild animals that live in natural ecosystems are particularly exposed to the various environmental factors. The environment is the main factor that determines health status and population of wildlife. Therefore, the aim of this study was to determine the concentration of heavy metals (Cd, Pb, As and Hg) and essential elements (Fe and Se) in the soil and plant communities of the forests (litter and ground flora) in habitat conditions for two years. In the state open hunting area "KRNDIJA II" XIV/23 was taken 14 samples of soil and samples of litter and ground flora from four areas of hunting grounds. We performed a chemical analysis of the soil and analysis of heavy metals (Pb, Cd, As, Hg) and essential elements (Fe, Se) in samples of soil, litter and ground flora. It was found that the area of research is characterized by acid soils that are medium humus to humus, poor in potassium and phosphorus and medium provided with iron and deficient with selenium. The determined concentrations of heavy metals in soil were lower than the maximum permissible concentrations. Increased concentrations of cadmium and lower concentrations of iron and selenium from the desired concentration was determined in samples of litter and ground flora.

KEY WORDS: heavy metals, essential elements, soil, plant communities.