

UTJECAJ POPLAVA NA POVIŠENI SADRŽAJ TEŠKIH METALA U INUNDACIJSKOM PODRUČJU RIJEKE DRAVE U VARAŽDINSKOJ ŽUPANIJI

Igor Tošić, mag. ing. geoinž.
Hrvatske vode,
Vodnogospodarski odjel
za Muru i gornju Dravu
Međimurska ulica 26b,
42000 Varaždin
itosic@voda.hr

doc. dr. sc. Dinko Vujević

doc. dr. sc. Zvezdana Stančić
Sveučilište u Zagrebu,
Geotehnički fakultet
Hallerova aleja 7,
42000 Varaždin

Intenzivnim razvojem industrije, poljoprivrede i urbanizacije dolazi do pretjerane emisije teških metala u okoliš koji zbog svojih svojstava bioakumulacije mogu imati negativan utjecaj na sve sastavnice okoliša. U okviru ovoga rada je istražena prisutnost pojedinih teških metala u uzorcima tla i biljaka na sjeverozapadu Hrvatske, uz tok rijeke Drave. Ukratko su razmotrene i predložene mogućnosti uklanjanja teških metala iz tla. U svrhu utvrđivanja stvarne prisutnosti akumuliranih teških metala na obalnom području rijeke Drave u travnju 2014. godine pristupilo se prikupljanju uzoraka tla i biljaka na ukupno sedam lokacija na području Varaždinske županije. Ta područja su povremeno izložena poplavama zbog izlivanja rijeke Drave i nanosa mulja onečišćenog teškim metalima koji su u rijeku dospjeli kao posljedica antropogenih i prirodnih procesa na uzvodnim dijelovima toka Drave u Sloveniji i Austriji. U uzorcima biljaka i tla određene su koncentracije arsena (As), bakra (Cu), kadmija (Cd), kroma (Cr), kobalta (Co), cinka (Zn), željeza (Fe), mangana (Mn), nikla (Ni), olova (Pb) i žive (Hg). Dobiveni rezultati ukazuju da na pojedinim lokacijama koncentracije nekih teških metala premašuju zakonom propisane maksimalno dopuštene koncentracije (MDK). Utvrđeno je prekoračenje MDK za kadmij, olovo, cink, bakar i nikel. Biljke krasolika, maslačak, zlatošipka i lucerna su pokazale vrlo dobar fitoakumulacijski, fitoeksploatacijski i indikatorski potencijal za daljnja opažanja i istraživanja.

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

1. UVOD

Ubrzana, prostorno koncentrirana urbanizacija i industrijalizacija generira velike količine otpadnih voda koje, ovisno o industrijskom procesu, mogu sadržavati veće ili manje količine teških metala. Ove vrste onečišćivala su sveprisutni izvori narušavanja kvalitete okoliša i živog svijeta, osobito ako se ne obrade na odgovarajući način prije ispuštanja u prirodne recipijente (npr. vodotoke).

Prodiranje i akumuliranje teških metala u tlu ima ozbiljne posljedice za različita područja ljudskih potreba i djelatnosti kao što su korištenje tla u poljoprivredi i vodoopskrba. U Hrvatskoj postoji nužnost za novom, sveobuhvatnom zakonskom zaštitom tla, čime bi se indirektno zaštitile i podzemne vode.

Primjenom raznih tehnika remedijacije onečišćenog tla moguće je vratiti prvobitnu funkciju tla. U inženjerstvu okoliša, osim sanacije tala onečišćenih teškim metalima i drugim anorganskim, ali i organskim onečišćivalima, ovakvim metodama se provodi recikliranje i ekstrahiranje metala iz tla - fitorudarenje, kao i ispitivanje količina teških metala u tlu korištenjem biljaka kao indikatora (Wuana i Okieimen, 2011).

U jesen 2012. godine, na području sjeverozapadne Hrvatske su zabilježene poplave kao posljedica velikih količina oborina i izlivanja rijeke Drave. Nakon povlačenja vode zaostao je naplavni mulj koji je, prema napisima nekih medija (www.međimurje.hr, 2013), u sebi sadržavao povećane količine teških metala (pristiglih s uzvodnih dionica rijeke u Austriji i Sloveniji) koji su uvjetovali onečišćenje i smanjenje sposobnosti tla za uzgoj poljoprivrednih kultura u područjima zahvaćenim poplavama. Izvori teških metala u ovom slučaju su bili pesticidi, gorivo za strojeve, sadržaji septičkih jama, deponiji stajskog gnojiva te nusprodukti industrijske aktivnosti, koje je poplavna voda nanijela na inondacijska područja rijeke.

Kako bi se znanstveno evaluirali medijski napisi, provedeno je ovo istraživanje u okviru kojeg su uz tok rijeke Drave uzeti uzorci tla i biljaka na područjima koja su za vrijeme kišnih razdoblja bila izložena poplavama.

2. OPĆI DIO

2.1. Teški metali u okolišu

Teški metali su sve prisutniji u okolišu. To su nerazgradive anorganske tvari koje imaju izraženu sposobnost nakupljanja (akumuliranja) i translociranja u okolišu, osobito u tlima i vodenom sedimentu, prilikom čega dospijevaju i u hranidbene lance predstavljajući opasnost po okoliš i žive organizme koji u njemu obitavaju. Od teških metala najopasniji su kadmij (Cd), olovo (Pb), živa (Hg), bakar (Cu) i cink (Zn), čiji su izvori nabrojani u [tablici 1](#). Osim antropogenog utjecaja, u riječnim sustavima prisutan je i geogen izvor teških metala (osobito za velikih voda) nastalih erozivnim djelovanjem vode i ispiranjem finih čestica (minerala).

Pod pojmom teški metali se podrazumijevaju metali čija je gustoća veća od 5 g/cm³. No, u teške metale se svrstavaju i metali s manjom gustoćom koji imaju izražena toksična svojstva (Wuana i Okieimen, 2011). U živim organizmima i u ekosustavu teški metali mogu biti toksični (olovo, živa, kadmij, arsen) ili biološki značajni (esencijalni). Povećane koncentracije teških metala u ljudskom organizmu predstavljaju otrov te mogu uzrokovati različite zdravstvene probleme (neurološka oštećenja, kardiovaskularne bolesti, oštećenje vitalnih organa, deformacije i dr.). Razina utjecaja je ovisna o vrsti metala, njegovoj koncentraciji, oksidacijskom stanju i drugim svojstvima, kao i o trajanju i učestalosti izlaganja (Wright, 2007).

Tablica 1: Antropogeni izvori najpoznatijih teških metala u okolišu (Wuana i Okieimen, 2011)

Teški metal	Izvori
Pb	Emisije u atmosferu iz izgaranja olovnog benzina, proizvodnja baterija, herbicida i insekticida
Cd	Bojila i pigmenti, plastični stabilizatori, galvaniziranje, spaljivanje plastike koja sadrži kadmij, fosfatna gnojiva
Cr	Štavionice, željezare, leteći pepeo
Ni	Industrijske otpadne vode, kuhinjski aparati, kirurški instrumenti, čelične legure, automobilske baterije
Cu	Pesticidi, fungicidi, gnojiva
As	Pesticidi i konzervansi za drvo
Hg	Emisije iz Au-Ag rudarenja i izgaranja ugljena, medicinski otpad

2.2. Zakonska regulativa

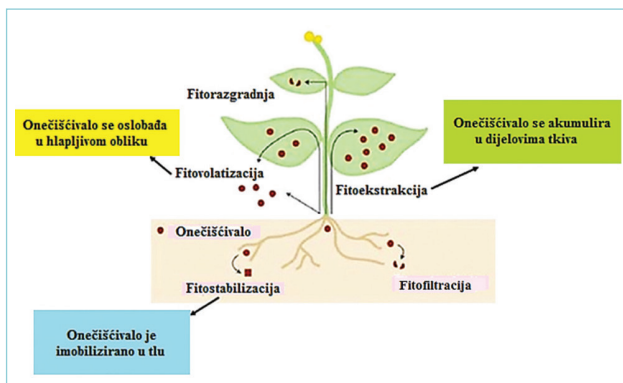
Zbog mogućih štetnih učinaka teških metala po okoliš i ljudsko zdravlje, njihove koncentracije bi trebale biti pod nadzorom. U Republici Hrvatskoj su Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN 09/14) za pojedine teške metale (www.narodne-novine.nn.hr) propisane granične koncentracije (MDK). Koncentracije ovih onečišćivala potrebno je kontinuirano mjeriti te bilježiti trend kretanja raznim postupcima monitoringa kako bi se osigurao uvid u stvarnu prisutnost ovih elemenata u okolišu. Spomenuti pravilnik je, uz još nekoliko pravilnika, jedina postojeća zakonska regulativa koja indirektno štiti poljoprivredno tlo, no postoji nužnost za doradom i integracijom pravilnika u sveobuhvatni Zakon o zaštiti tla.

2.3. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija je biološka *in situ* tehnika uklanjanja teških metala iz ekosustava. Metoda se temelji na upotrebi biljaka - hiperakumulatora, koje mogu akumulirati vrlo velike količine toksičnih metala, u svrhu njihovog uklanjanja, prijenosa, detoksifikacije i degradacije u tlu, sedimentu ili vodi, nakon čega se pročišćeno tlo može ponovno upotrijebiti za razne svrhe, a biljke se uništavaju (Schnoor, 1997). Onečišćivala se akumuliraju u podzemnim i nadzemnim dijelovima biljke čijom se upotrebom ne utječe na plodnost i živi svijet u tlu (www.narodne-novine.nn.hr).

Ovisno o vrsti onečišćivala, mjestu i količini onečišćenja te vrsti biljke, upotrebljavaju se različite metode fitoremedijacije, shematski predložene i adaptirane na slici 1, poput fitoekstrakcije, fitostabilizacije i rizofiltracije kao najkorištenijih u svrhu sanacije tala opterećenih anorganskim onečišćivcima. Poznate su i druge metode korištene uglavnom za uklanjanje organskih onečišćivala (Radić i Radačić, 2010).

Obzirom na navedeno, fitoremedijacija je ekološki sigurna i financijski isplativa metoda koja može pružiti potencijal u budućnosti te postati nezaobilazna metoda uklanjanja onečišćivala iz okoliša i na taj način smanjiti upotrebu invazivnih i ponekad po okoliš štetnih, konvencionalnih metoda.



Slika 1: Shematski prikaz procesa fitoremedijacije (Kushwaha, A. et al, 2015)

3. METODOLOGIJA

Svrha ovog rada je bila ispitati potencijalni negativni učinak poplava na onečišćenje pedosfere uzduž toka rijeke Drove, s posebnim naglaskom na kontaminirajući potencijal zaostalog naplavnog mulja opterećenog teškim metalima.

Kako bi se utvrdila stvarna prisutnost teških metala u inundacijskoj zoni rijeke Drove potrebno je odrediti njihovu količinu u tlu. Iz tih razloga pristupilo se prikupljanju uzoraka tla i pojedinih biljnih vrsta - fitoakumulatora na području Varaždinske županije gdje su zabilježena izlivanje rijeke.

Uzorkovanje je provedeno u travnju 2014. godine. Iako je tvrtka Bioinstitut d.o.o. iz Čakovca ovlaštena za monitoring moguće onečišćenosti tala uz obalna područja vodotoka, na lokacijama koja su predmet istraživanja nema stacioniranih točaka za ispitivanje udjela onečišćivala, bilo organskih bilo anorganskih, u poljoprivrednom tlu. Iz tog razloga izmjerene udjele interesnih metala u tlu nije moguće usporediti s prethodno izmjerenim podacima o sadržaju teških metala.

U svrhu određivanja teških metala, uzorci biljaka su obrađeni mješavinom nitratne kiseline (HNO_3) i perkloratne kiseline (HClO_4), a uzorci tla su obrađeni zlatotopkom [mješavinom kloridne (HCl) i nitratne kiseline (HNO_3)] prema normi HRN ISO 11466: 2004, odnosno modifikacijom te metode (Marković, 2013). Postupci utvrđivanja i određivanja teških metala u uzorcima tla i biljnog materijala pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije provedeni su u skladu s normom HRN ISO 11047. U uzorcima su određene koncentracije teških metala pomoću atomskog apsorpcijskog spektrometra *Analyst 800, PerkinElmer* u Laboratoriju za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

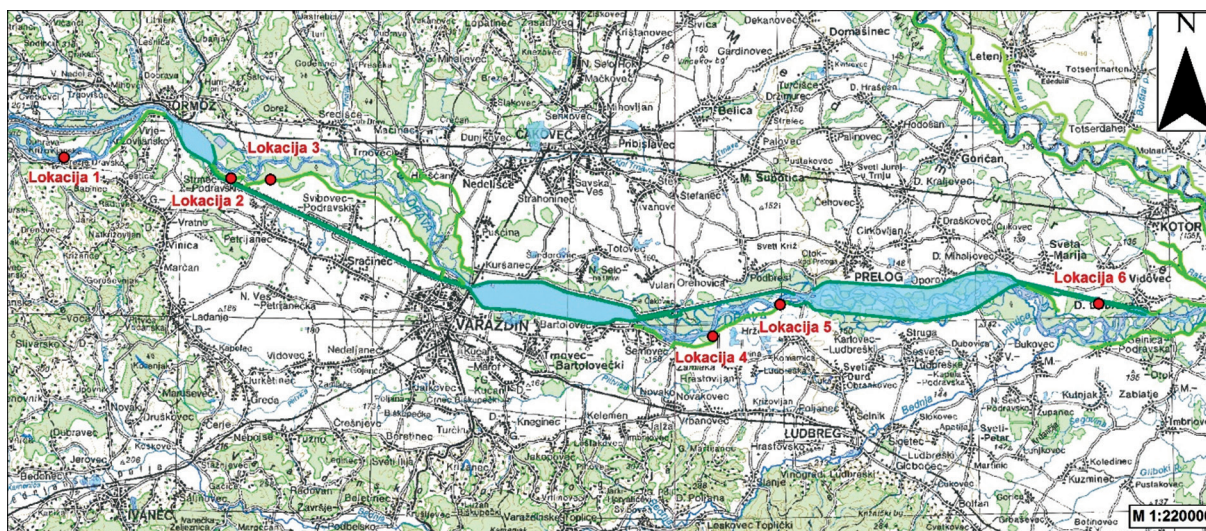
Fizikalna analiza uzoraka tla, odnosno utvrđivanje teksturnih svojstava tla je provedeno u Laboratoriju za fizikalno kemijska ispitivanja Hrvatskog šumarskog instituta, u Jastrebarskom, prema standardu ISO 11277, 2009 (FAO, 2006).

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

3.1. Vodni val rijeke Drove

Uspoređujući s povijesnim podacima, vodni val rijeke Drove iz studenog 2012. godine poseban je iz nekoliko razloga. U zadnjih 60 godina bio je to najveći vodni val koji je dospio iz Austrije i Slovenije s maksimalnim/vršnim protokom u Hrvatskoj na hidroelektrani (nadalje: HE) Varaždin od 3 311 m^3/s (Bekić et al., 2013).

Povećanje vodostaja iz 2012. na ulazu u Hrvatsku na HE Varaždin dogodilo se u samo 6 sati što je uzrokovalo poplave nizvodno. Poplave u studenom 2012. godine su



Slika 2: Kartografski prikaz lokacija naznačenih crvenim točkama

rezultat prelijevanja te popuštanja nasipa na nekoliko lokacija (Otok Virje – Brezje i Pušćine) što je rezultiralo velikim štetama okolnih naselja i okoliša (Bekić et al., 2013).

3.2. Područje istraživanja

S obzirom da se ispitivalo onečišćenje okoliša uzrokovano poplavlivanjem inondacijske zone rijeke Drave, pristupilo se ciljanom načinu uzorkovanja gdje su bile ispunjene pretpostavke da nije bilo premještanja gornjeg sloja tla te preoblikovanja krajobrazca ljudskom djelatnošću u dogledno vrijeme na promatranom području.

Istraživačko područje sastojalo se od sedam lokacija uz obalna područja rijeke Drave u inondaciji starog korita na prosječno 200 m n.m., uglavnom nekoliko stotina metara udaljenih od same rijeke, na potezu od Velikog Lovrečana do Donjeg Vidovca duž Varaždinske županije. Zračna udaljenost od prve do zadnje lokacije s kojih su prikupljeni uzorci iznosi 53,8 km. Položaj svih lokacija predočen je na autorskoj karti (slika 2) gdje je korištena TK200 podloga (geoportal.dgu.hr).

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

3.3. Uzorkovanje tla i biljaka

Uz uzorke tla, na šest različitih lokacija prikupljeni su nadzemni dijelovi biljaka sedam samoniklih biljnih vrsta, potencijalno dobrih fitoakumulatora teških metala

za određivanje stupnja akumuliranosti teških metala; krasolika (*Erigeron annuus*), maslačak (*Taraxacum officinale*), lucerna (*Medicago sativa* L.), bijela djetelina (*Trifolium repens*), zlatošipka (*Solidago virgaurea*), uskolisni trputac (*Plantago lanceolata*) i crni gavez (*Symphytum officinale*).

Uzorkovanjem iz gornjeg sloja tla do dubine od 0,15 m prikupljeno je 7 miješanih uzoraka tla koji predstavljaju prosječnu vrijednost istih. Naime, na svakoj lokaciji tlo je uzeto s tri različita mjesta koje se potom pomiješalo. Prikupljeno je ukupno 20 uzoraka biljnog materijala, a na lokacijama su brani samo nadzemni dijelovi biljaka, ponajviše listovi, u manjoj mjeri i cvatovi. Uzorci tla i biljnog materijala odlagali su se u vrećice od polivinilklorida (PVC-a). Nakon završenog terenskog dijela istraživanja (uzorkovanja) uzorci tla i biljnog materijala istog su dana bili dopremljeni u laboratorij.

U nastavku (tablica 2) se nalaze osnovne informacije svih lokacija s pripadnim koordinatama na kojima je provedeno uzorkovanje tla i biljaka. Kod lokacija su navedena najbliža naselja mjestu uzorkovanja.

Kod laboratorijskog dijela istraživanja najprije je tlo ostavljeno u Petrijevim zdjelicama na sušenju, dok je biljni materijal temeljito opran u vodovodnoj i potom ispran u destiliranoj vodi nakon čega je stavljen na sušenje na papirnatom ubrusima koji su povremeno mijenjani. Uzorci tla i biljnog materijala sušeni su na zraku oko mjesec dana kako bi se izbjegao gubitak lako hlapljivih tvari. Nakon sušenja tlo je usitnjeno u ahatnom tarioniku na veličinu čestica od 0,2 mm i pohranjeno u vrećice od polivinilklorida (PVC). Suhi biljni materijal je usitnjen pomoću kuhinjskog mulipraktika i mlinca za kavu te po potrebi, ovisno o biljnoj vrsti još dodatno pulveriziran u ahatnom tarioniku do veličine čestica manje od 0,2 mm. Tako usitnjeni biljni materijal pohranjen je u bočice od polipropilena (PP) volumena

Tablica 2: Informacije o lokacijama i materijalima uzorkovanja

Lokacija	Koordinate	Prikupljeni materijal
Veliki Lovrečan (L1 a,b)	E: 468156, N: 5138066	tlo (a,b) + bijela djetelina, krasolika, maslačak, zlatošipka (a,b)
Družbinec (L2)	E: 476774, N: 5137004	tlo + krasolika, zlatošipka, crni gavez
Družbinec (L3)	E: 478809, N: 5136940	tlo + krasolika, zlatošipka
Zamlaka (L4)	E: 501564, N: 5128860	tlo + lucerna
Zamlaka (L5)	E: 505039, N: 5130485	tlo + bijela djetelina, krasolika, maslačak, uskolisni trputac
Donji Vidovec (L6)	E: 521442, N: 5130544	tlo + krasolika, zlatošipka
Σ (Lok.) = 7		Σ (Mat.) = Tlo (7) + Biljke (20)

50 ml te do daljnje obrade uskladišten na hladnom i tamnom mjestu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Na osnovu fizikalne analize prikupljenih uzoraka, odnosno određivanja udjela pijeska (0,063 mm - 2,0 mm), praha (0,002 mm - 0,063 mm) i gline (< 0,002 mm), Hrvatski šumarski institut utvrdio je teksturnu oznaku tla (pjeskovita ilovača, praškasta ilovača ili ilovasti pijesak), koju su autori potom uskladili s nomenklaturom Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14) (tablica 3).

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

tla ovisno o granulometrijskim svojstvima tla, odnosno radi li se o pjeskovitom ili praškastom ilovastom tlu (Mudipalli i Metals, 2008). Tekstura tla određuje mogućnost zadržavanja teških metala u tlu (slika 3), što znači da tla s krupnijim česticama mogu vezati manju količinu teških metala (niže propisane MDK), dok tla sa sitnijim česticama imaju veći kapacitet vezanja teških metala (više propisane MDK).

No, uvidom u navedeni *Pravilnik*, može se uočiti da on propisuje samo MDK vrijednosti za olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), nikal (Ni), cink (Zn), bakar (Cu) i živu (Hg) (tablica 4), dok za ostale teške metale; arsen (As), kobalt (Co), mangan (Mn) i željezo (Fe), čije su vrijednosti mjerene u ovom istraživanju, MDK nisu propisane.

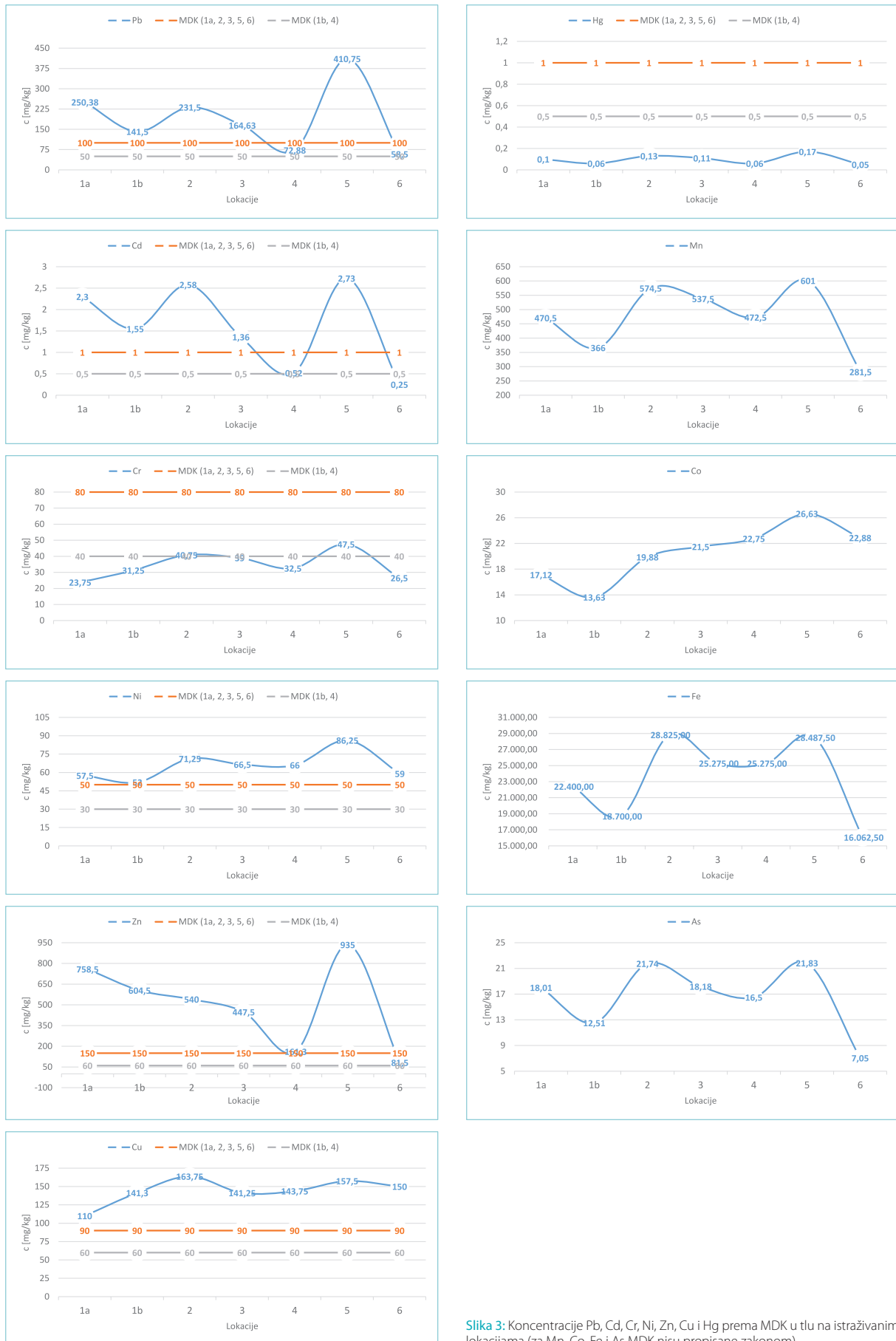
Tablica 4: Maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) pojedinih teških metala prema Pravilniku (NN 09/14)

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

Tablica 3: Teksturane oznake tla na svakoj lokaciji

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

Utvrđivanje stupnja onečišćenja tla teškim metalima na ispitivanim lokacijama provedeno je prema propisima iz istog Pravilnika (NN 09/14) koji uvjetuje MDK za pojedine teške metale. Prema njemu,



Slika 3: Koncentracije Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu i Hg prema MDK u tlu na istraženim lokacijama (za Mn, Co, Fe i As MDK nisu propisane zakonom)

stupanj onečišćenja (S_o) se računa pomoću sljedećeg omjera:

$$S_o (\%) = \frac{\text{ukupni sadržaj teških metala u zemljištu}}{\text{maksimalno dopuštena vrijednost}} \times 100 \quad (1)$$

Tlo se temeljem stupnja onečišćenja (S_o), kao i teksturne klase, pH vrijednosti te masenog udjela humusa prema važećem Pravilniku (NN 09/14) dijeli u sljedeće kategorije: čisto, neopterećeno zemljište, $S_o < 25 \%$; zemljište povećane onečišćenosti, $S_o: 25 - 50 \%$; zemljište velike onečišćenosti, $S_o: 50 - 100 \%$; onečišćeno zemljište, $S_o: 100 - 200 \%$ te zagađeno zemljište, $S_o > 200 \%$.

Fitoakumulacijski potencijal biljnih vrsta se u ovom radu ispitivao pomoću fitoakumulacijskog koeficijenta (FAC) definiranog sposobnošću akumuliranja teških metala pomoću omjera koncentracije pojedinog metala u biljci i njegove koncentracije u tlu, odnosno uz upotrebu izraza:

$$FAC = \frac{C_{s.b.}}{C_{s.t.}} [-], \quad (2)$$

gdje je u brojniku (djeljeniku) koncentracija suhog biljnog materijala ($C_{s.b.}$) a u nazivniku (djelitelju) koncentracija suhog tla ($C_{s.t.}$). U slučaju da omjer tih veličina (koeficijent) premašuje 1, biljka se može smatrati potencijalnim fitoakumulatorom.

Laboratorijskim analizama uzoraka tla utvrđene su koncentracije teških metala, u mg/kg suhe tvari, za svaku pojedinu lokaciju čije su vrijednosti predočene u grafičkim prikazima (slika 3).

Usporedbom dopuštenih graničnih vrijednosti teških metala (tablica 4) i stupnjeva onečišćenja iz Pravilnika (NN 09/14) s izmjerenim vrijednostima (slika 3) i izračunatim vrijednostima (tablica 5) vidljivo je da su prisutna prekoračenja MDK i kako je na većini lokacija tlo onečišćeno.

Lokacije na kojima je zabilježeno prekoračenje MDK za kadmij, olovo i cink su 1a., 1b., 2., 3., 4. i 5. Na svim lokacijama zabilježeno je prekoračenje MDK za bakar i nikal. Na niti jednoj lokaciji nije zabilježeno prekoračenje MDK za krom i živu. Na svim je lokacijama zabilježen visok stupanj onečišćenja i/ili zagađenja tla ovisno o pojedinom teškom metalu (tablica 5).

Temeljem laboratorijskih rezultata može se izračunati i stupanj onečišćenja (S_o) prema izrazu (1) propisanim Pravilnikom definiranim od strane Ministarstva poljoprivrede. Izračunate vrijednosti su prikazane u tablici 5.

Prema gore navedenim rezultatima analize uzoraka tla može se ustvrditi da su na svim istraživanim lokacijama zabilježene povećane koncentracije opasnih teških metala poput olova, kadmija, cinka i bakra, čime je potvrđeno da je naplavni mulj pridonio onečišćenju inondacijske zone rijeke Drove teškim metalima. Međutim, nije moguće u potpunosti utvrditi koliki je udio teških metala u riječnom sedimentu rezultat antropogenog utjecaja, a koliki prirodnog pa se stupanj i uzrok opterećenja tla može ugrubo okvalificirati i biti dobra smjernica za buduća istraživanja i opsežnije obrade uzoraka. Stupanj onečišćenja opasnih metala poput Cd i Pb je najizraženiji na Lokaciji 1, zatim na Lokacijama 5 i 2.

Kemijskom analizom uzoraka tla određene su pH vrijednosti tla za svaku pojedinu lokaciju područja

Tablica 5: Stupnjevi onečišćenja za pojedine teške metale prikazani po lokacijama

Lokacija	Stupnjevi onečišćenja (S_o) u % *						
	Pb	Cd	Cr	Ni	Zn	Cu	Hg
1a	1002	460	59	192	1264	183	20
1b	566	310	78	173	1008	236	12
2	463	258	51	143	360	182	13
3	329	136	49	133	298	157	11
4	292	104	81	220	269	240	12
5	822	273	59	173	623	175	17
6	117	25	33	118	136	167	5

*zelenom bojom označene su vrijednosti koje predstavljaju tlo povećane onečišćenosti ($S_o: 20-50 \%$), plavom bojom tlo velike onečišćenosti ($S_o: 50-100 \%$), narančastom bojom onečišćeno tlo ($S_o: 100-200 \%$) i crvenom bojom zagađeno tlo ($S_o: >200 \%$) (NN 09/14).

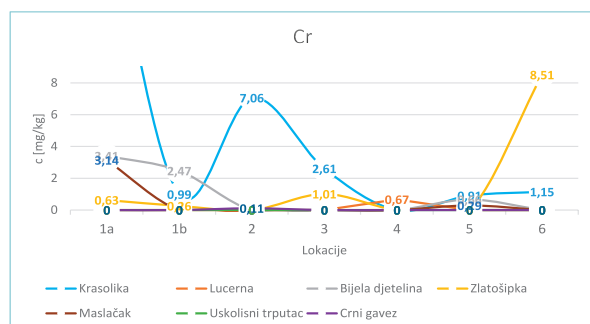
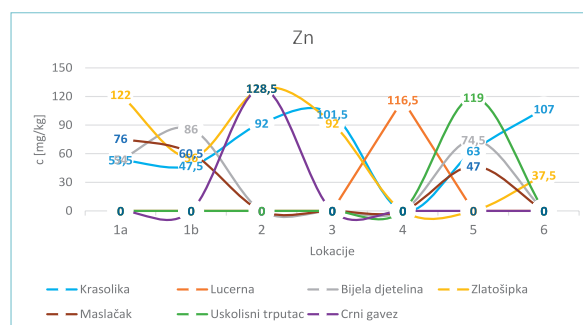
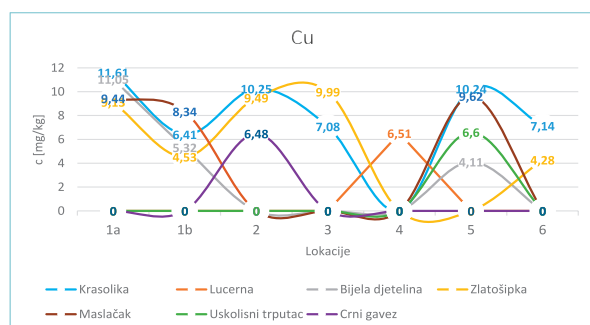
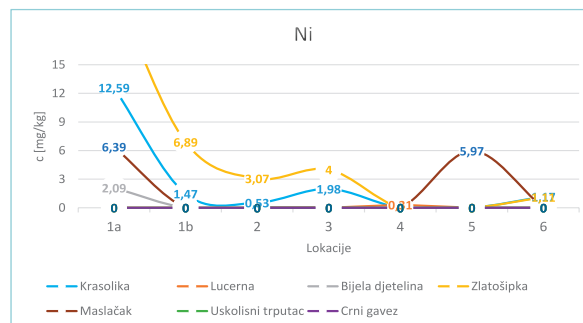
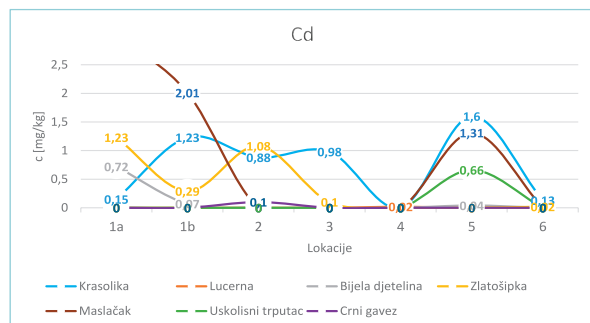
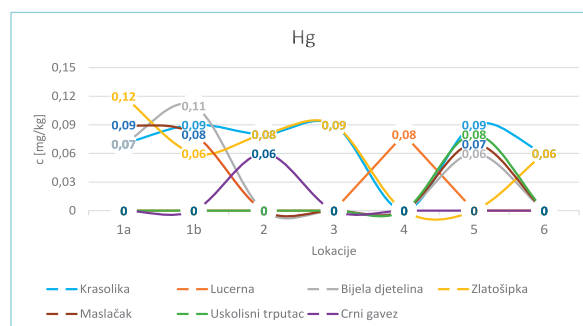
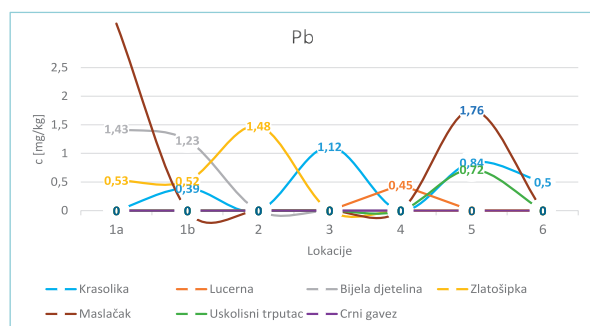
uzorkovanja (tablica 7). U vodenim eluatima (pH) kreću se u rasponu od 6,7 do 7,3, a najveća vrijednost zabilježena je na Lokaciji 6, dok se u otopinama 0,1 molarnog kalijeva klorida (pH_{KCl}) kreću u rasponu od 6,98 do 7,37, a najveća vrijednost zabilježena je također na Lokaciji 6. Izmjerene vrijednosti upućuju na to da se radi o neutralnom tlu na svih 7 lokacija.

Općenito, u tlima niže pH vrijednosti mobilnost kationa metala je povećana, dok je kod viših vrijednosti pH tla mobilnost smanjena.

Na Lokaciji 5 zabilježena je negativna vrijednost ΔpH , dok je na svim ostalim lokacijama ova vrijednost pozitivna (tablica 7). Negativne vrijednosti ΔpH

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

Lokacija	pH_{H_2O}	pH_{KCl}	ΔpH
1a	6,7	7,17	0,47
1b	6,7	7,28	0,58
2	7	7,05	0,05
3	6,9	7,15	0,25
4	6,9	6,98	0,08
5	7	6,98	-0,02
6	7,3	7,37	0,07



Slika 4: Trendovi koncentracija teških metala (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) u biljkama na istraženim lokacijama

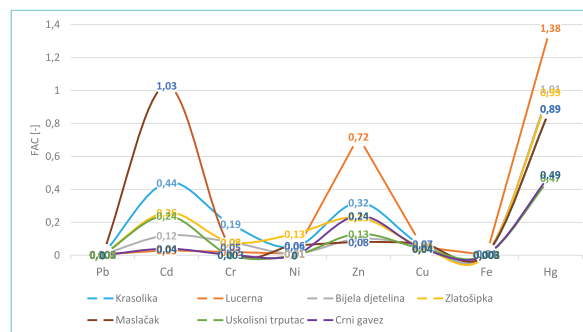
znače da u tlu prevladavaju negativno nabijene čestice koje imaju dobar kapacitet vezivanja kationa između ostalih metala i teških metala. Osnovni nositelji negativnog naboja u tlu su čestice organske tvari, oksidi i hidroksidi željeza, aluminijski i mangana te minerali glina. Naboj čestica važan je pokazatelj adsorpcijske sposobnosti tla. Nadalje, negativne vrijednosti ΔpH ukazuju na suvišak elektrona što znači da se u tlu odvijaju redukcijski procesi, dok pozitivne vrijednosti ΔpH podržavaju procese oksidacije u tlu.

Zaključno, izmjerene vrijednosti (slika 3) teških metala u tlu najveće su na Lokaciji 5 za olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), nikal (Ni), mangan (Mn), cink (Zn), kobalt (Co), arsen (As) i živu (Hg) te na Lokaciji 2 za bakar (Cu) i željezo (Fe).

Uobičajena srednja vrijednost koncentracija olova u tlu iznosi 32 mg/kg i kreće se od 10 do 67 mg/kg (Kabata-Pendias i Pendias, 2001). Prema istoj literaturi razine izmjerene u ovom istraživanju indiciraju na rizik od trovanja olovom kroz hranidbeni lanac na Lokaciji 5 (>300 mg/kg), a normalne koncentracije premašuju na svim lokacijama osim Lokacije 6. Uobičajenu srednju vrijednost koncentracija kadmija 0,5 mg/kg su utvrdili Kabata-Pendias i Mukherjee (2007), dok recentna istraživanja imaju utvrđene koncentracije kadmija od 0,29 mg/kg i arsena od 6,65 mg/kg (Canty et al., 2011). Premašene koncentracije kadmija slijede zaključke rezultata analiza prema Pravilniku (NN 09/14), dok se kod arsena može smatrati da su koncentracije (iako u prosjeku blago povećane) u razini normalnih, odnosno dopuštenih. Temelj ovom zaključku je uobičajeni raspon prisutnosti arsena u tlu (između 0,2 i 40 mg/kg) prema Smedley i Kinniburgh (2002), a u ovom istraživanju razine arsena variraju između 10 mg/kg i 25 mg/kg. Prema dostupnoj literaturi (Bodek et al., 1988) uobičajena koncentracija željeza u tlu iznosi od 20 000 do 550 000 mg/kg, a rezultati dobiveni ovim istraživanjem upućuju na male razine željeza (između 15 000 i 30 000 mg/kg), što znači da biljke tijekom svojeg rasta mogu pojačano akumulirati teške metale.

Izmjerene koncentracije teških metala u biljnim vrstama za teške metale korištene u proračunima fitoakumulacijskog koeficijenta i stupnja onečišćenja tla prikazane su na grafičkim prikazima (slika 4). Povećanim akumuliranjem teških metala u biljkama povećava se i rizik od prijenosa u preživače, goveda i divljač.

Analizirajući rezultate na uzorcima biljaka može se zaključiti da su izmjerene koncentracije teških metala u korelaciji s fitoakumulacijskim potencijalom (slika 5) ispitivanih biljnih vrsta. Za sve biljke korištene u ispitivanju na osnovu izmjerenih vrijednosti koeficijentata za svaku lokaciju izračunate su njihove prosječne vrijednosti statističkom metodom aritmetičke sredine.



Slika 5: Uprosječeni fitoakumulacijski koeficijenti za teške metale iznad DL (razine As, Co i Mn su ispod razine detekcijskog limita)

Prema dobivenim rezultatima ispitivanja FAC-a (2) razvidno je kako najveću sposobnost akumulacije ispitivanih teških metala imaju biljke maslačak i krasolika, potom bijela djetelina te lucerna i zlatošipka za svega dva do tri ispitivana teška metala, dok su najmanji akumulacijski potencijal pokazale biljke crni gavez i uskolisni trputac. Jedine srednje vrijednosti FAC-a koje premašuju 1 temeljem ovog istraživanja su dobivene za maslačak [kadmij (Cd), Lokacija 1a i Lokacija 1b], lucernu [živa (Hg), Lokacija 4] i bijelu djetelinu [živa (Hg), Lokacija 1b]. Ipak valja napomenuti da osim ovih vrijednosti koeficijenta (FAC>1) i ostale biljke u velikoj mjeri pokazuju fitoakumulacijski kapacitet za akumuliranjem pojedinih teških metala u intervalu (0,25<FAC<1) te se kao takve mogu iskoristavati kao fitoakumulatori s obzirom na to da se radi o čestim samoniklim vrstama karakterističnim za istraživana područja uz obalu rijeke Drave.

Koncentracije olova i kadmija u uzorcima biljaka, prosječno između 0,3 i 0,6 mg/kg, zabilježili su Kulizhskiy et al. 2014. godine. U ovom istraživanju koncentracije za olovo su osjetnije premašene u uzorcima maslačka (prosječno 2,5 mg/kg) i bijele djeteline (prosječno 1,3 mg/kg), posebice na Lokacijama 1a i 5. Za kadmij su koncentracije također osjetnije premašene za uzorke maslačka (prosječno 2,1 mg/kg) i u manjoj mjeri za uzorke krasolike (0,8 mg/kg), na Lokacijama 1a,b i 5.

5. ZAKLJUČAK

Rezultati dobiveni u okviru ovog istraživanja ukazuju na značajno onečišćenje tla teškim metalima na gotovo svim istraživanim lokacijama i na biljkama koje rastu na području izloženom poplavama. Na Lokaciji 5 koja je udaljena 100-tinjak metara od same rijeke u obližnjem šumskom području, zabilježene su najviše koncentracije svih ispitivanih teških metala u odnosu na ostale lokacije na kojima je provedeno uzorkovanje, dok su na Lokaciji 6 zabilježene najniže koncentracije zbog visoke obale odvodnog kanala HE Dubrave. Dobiveni podaci upućuju na povišene koncentracije olova, kadmija, nikla, cinka i bakra dok su koncentracije kroma i žive unutar dozvoljenih graničnih koncentracija prema

Pravilniku NN 09/14. Vrlo visok stupanj onečišćenja dravske inundacije (Lokacija 1, 2 i 5) olovom, cinkom i kadmijem uzrokovan je ponajviše otpadnim komunalnim i industrijskim otpadnim vodama uzvodnih gradova, od Klagenfurta preko Maribora i Ptuja u Austriji i Sloveniji, do Varaždina u Hrvatskoj. Razina onečišćenja ekvivalentna je razini ovih metala u otpadnom mulju iz uređaja za pročišćavanje, što otežava obnovu šuma i sužava mogućnosti korištenja inundacijskog prostora u bilo kakve namjene (Mayer i Pezdirc, 1990). Industrijsko onečišćenje transportirano zrakom (aerosoli) također uzrokuje sedimentaciju teških metala u rijeci Dravi, pogotovo na područjima (Lokacija 1, 2 i 5) nizvodno od akumulacija hidrocentrala (HE Formin, HE Varaždin i HE Čakovec). Naravno, prisutnosti ovih metala u inundaciji je dijelom i geogenog (prirodnog) porijekla, nastalih erozijom i taloženjem vučenog nanosa rijeke Drave i njezinih pritoka.

U istraživanju su najveći fitoakumulacijski potencijal na gore spomenutim najkritičnijim lokacijama pokazali krasolika, maslačak, zlatošipka i lucerna. Sve su biljke pokazale vrlo izražena fitoremedijacijska svojstva za živu. Maslačak i krasolika, potom zlatošipka i uskolisni trputac su u prosjeku pokazali vrlo dobru sposobnost za akumulaciju kadmija. Lucerna i krasolika, potom zlatošipka i crni gavez su u prosjeku pokazali vrlo dobru sposobnost za akumulaciju cinka. Za ostale ispitivane metale biljke su u prosjeku pokazivale FAC ispod 0,2 što i dalje daje dovoljan potencijal za akumuliranjem pojedinih metala na pojedinim lokacijama. Međutim, rezultati ovog istraživanja ukazali su na loša fitoremedijacijska svojstva ispitivanih biljnih vrsta na olovo i željezo, što

bi trebalo biti predmet novih istraživanja, pogotovo za olovo čije su koncentracije iznad uobičajenih u uzorcima maslačka i bijele djeteline, inače čestih biljaka na aluvijalnim tlima. Neke od biljaka koje su pokazala prihvatljiva fitoremedijacijska svojstva u ovom istraživanju mogu se koristiti i kao remedijatori i kao indikatori povišenih koncentracija teških metala u okolišu.

S obzirom na dobivene rezultate, prije eksploatacije istraživanog područja u poljoprivredne svrhe, bilo bi ga uputno sanirati kako bi se sadržaj teških metala u tlu sveo na zakonom propisane granice. Cjelokupni monitoring razina teških metala crnomorskog sliva u Hrvatskoj uz praćenje razina podzemnih voda i detektiranje izvora onečišćenja tla (antropogeni ili prirodni), mogao bi dovesti do očuvanja i značajnog poboljšanja kvalitete tla i flore inundacijskih područja rijeke Drave.

6. ZAHVALA

Iskazujem najveću zahvalu pokojnom doc.dr.sc. Dinku Vujeviću, mojem bivšem mentoru, voditelju ovog projekta i nastavniku s kojim sam ostvario značajne uspjehe, ne samo na fakultetskoj nego i na osobnoj razini. Naučio me kako kritički razmišljati i kako spoznaje zabilježiti te ih interpretirati i u međuvremenu stvorio sa mnom i mojom obitelji iskreni prijateljski odnos koji ćemo zauvijek pamtili.

Zahvaljujem i kolegama koji su sudjelovali u laboratorijskom (Saša Zavrtnik, Dino Bosilj i Davor Zemljak) i terenskom (doc.dr.sc. Zvezdana Stančić i Dario Lonjak) dijelu istraživanja. ■

LITERATURA

- Bekić, D.; Sekovanić, L.; Mioč A.; Kerin, I. (2013), Propagation of 2012 flood wave through HPP system on the river Drava, 24. Mišičev vodarski dan, str. 40–48.
- Bodek, I.; Lyman, W. J.; Reehl, W. F.; Rosenblatt, D. H. (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.; McCormack, S.; Lane, E. A.; Collins, D. M.; More, S. J. (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.
- FAO (2006), *Soil quality – determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation: Guidelines for soil description*, Fourth edition, FAO, Rome, pp 109
- google maps.com: https://mapsengine.google.com/map/edit?hl=hr&mid=zFif_-Cfu_FQ.kIR5i6a3vGME [10.12.2018.]
- Marković T. (2003), Istraživanje pokretljivosti onečišćivača u pokrovnim naslagama krškog karbonatnog vodonosnika na području izvora Turanjsko jezero u Vranskom polju, Magistarski rad, RGNF, Sveučilište u Zagrebu
- Mayer, B.; Pezdirc, N. (1990), Teški metali (Pb, Zn, Cu) u tlima nizinskih šuma sjeverozapadne Hrvatske, *Šumarski list* 6-8: 251–259, Zagreb
- medjimurje.hr: <http://www.medjimurje.hr/clanak/3037/2013-07-09/je-li-poplava-u-puscinama-ostavi-lo-tlo-kontamini-rano> [8.10.2017.]
- Mudipalli, A., *Metals* (2008), Micro nutrients or toxicants & Global Health, *The Indian Journal of Medical Research*, 331–334.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. (2001), *Trace elements in soils and plants*. 3rd edition. Boca Raton, London, New York, Washington, 413.
- Kabata-Pendias, A.; Mukherjee, B. A. (2007), *Trace Elements from Soil to Human*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 560.
- Kulizhskiy, S., Rodikova, A.; Evseeva, N.; Kvasnikova, Z.; Kashiro, M. (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.
- Kushwaha, A.; Rani, R.; Kumar, S.; Gautam, A. (2015), Heavy metal detoxification and tolerance mechanisms in plants: Its implications for Phytoremediation, *Indian Institute of Technology Kanpur narodne novine.hr*: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html [10.12.2018.]
- Radić Lakoš T., Radačić M. (2010), Usage of hyperaccumulation of heavy metals in polluted soil remediation, *Veleučilište u Šibeniku*: http://bib.irb.hr/datoteka/582661.Hiperakumulatori_te-kih_metala.pdf [14.07.2017.]
- Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G. (2002), A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517–568.
- Schnoor, J.L. (1997), *Phytoremediation*, GWRTAC, 2., Pittsburgh
- Wright, R.T. (2007), *Environmental Science Toward a Sustainable Future*, 9th Ed, Prentice Hall of India, New Delhi
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E. (2011), Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risk and Best Available Strategies for Remediation, *ISRN Ecology*, Article ID 402647 1–20

Impact of floods on increased heavy metal content in the inundation area of the Drava river in the Varaždin county

Abstract. Intensely developing industry and agriculture as well as urbanization have led to excessive heavy metal emissions into the environment that, due to their bioaccumulation properties, may have a negative impact on all components of the environment. The paper explores the presence of certain heavy metals in the soil and plant samples taken along the Drava River course in northeast Croatia. The possibilities of heavy metal removal from the soil are briefly considered and proposed. In order to determine the actual presence of accumulated heavy metals in the Drava riverbank area, soil and plant sampling was carried out at seven Varaždin County locations in April 2014. These areas are occasionally exposed to flooding by the Drava River, which includes its bedload polluted with heavy metals that entered the river consequential to anthropogenic and natural processes in the upstream Drava sections in Slovenia and Austria. The concentrations of arsenic (As), copper (Cu), cadmium (Cd), chrome (Cr), cobalt (Co), zinc (Zn), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb) and mercury (Hg) have been determined in the plant and soil samples. The obtained results indicate that the concentrations of certain heavy metals exceed the legally prescribed maximum permissible concentrations (MPCs) in some locations. The MPC exceedances were determined for cadmium, lead, zinc, copper and nickel. The plants fleabane, dandelion, goldenrod and alfalfa showed very good phytoaccumulation, phytoexploitation and indicator potentials for further observation and exploration.

Key words: Drava River, floods, heavy metals, environmental pollution, phytoaccumulation

Auswirkungen von Hochwasser auf den erhöhten Schwermetallgehalt im Inundationsgebiet des Flusses Drau im Landkreis Varaždin

Zusammenfassung. Die intensive Entwicklung von Industrie und Landwirtschaft sowie Urbanisierung führen zur hohen Umweltbelastung mit Schwermetallen, die wegen ihrer Fähigkeit zur Bioakkumulation eine negative Auswirkung auf alle Bestandteile der Umwelt haben können. In dieser Studie wurden Konzentrationen einzelner Schwermetalle in Boden- und Pflanzenproben entlang des Flusses Drau im Nordwesten Kroatiens bestimmt. Überblicksartig werden die Möglichkeiten zur Entfernung von Schwermetallen aus dem Boden in Betracht gezogen und dargestellt. Zum Zwecke der Bestimmung der akkumulierten Schwermetalle im Ufergebiet der Drau fand in April 2014 die Entnahme von Boden- und Pflanzenproben an insgesamt sieben Standorten im Landkreis Varaždin statt. Diese Standorte werden gelegentlich dem Hochwasser ausgesetzt, wenn die Drau bei Hochwasser über die Ufer tritt, und der mit Schwermetallen verschmutzte Schlamm abgelagert wird. Die Schwermetalle gelangen in den Fluss infolge sowohl anthropogener als auch natürlicher Prozesse, die flussaufwärts in Slowenien und Österreich stattfinden. In den Boden- und Pflanzenproben wurden die Konzentrationen von Arsen (As), Kupfer (Cu), Kadmium (Cd), Chrom (Cr), Kobalt (Co), Zink (Zn), Eisen (Fe), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Blei (Pb) und Quecksilber (Hg) bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass an einigen Standorten die Konzentrationswerte einiger Schwermetalle (Kadmium, Blei, Zink, Kupfer und Nickel) die gesetzlich vorgeschriebenen maximalen erlaubten Konzentrationen überschreiten. Die Pflanzen Feinstrahl, Löwenzahn, Riesen-Goldrute und Luzerne weisen eine sehr gute Fähigkeit zur Phytoakkumulation und -ausnutzung sowie Anzeigefähigkeit für weitere Untersuchungen auf.

Schlüsselwörter: Fluss Drau, Hochwasser, Schwermetalle, Umweltverschmutzung, Phytoakkumulation