

STANJE TLA U MIKRODEPRESIJAMA ŠUME ŽUTICA¹

SOIL CONDITION IN MICRODEPRESSIONS OF ŽUTICA FOREST

Nikola PERNAR*, **Darko BAKŠIĆ***,
Vedranka BOBIĆ**, **Ivan PERKOVIĆ***

SAŽETAK: Ovaj rad rezultat je istraživanja provedenih u polivalentnom šumskom ekosustavu u središnjoj Posavini, na rubu Parka prirode Lonjsko polje. Šuma Žutica je vrlo vrijedan šumsko gospodarski kompleks, retencijsko područje za visoke vode rijeke Save, te u većem dijelu i naftno-plinsko polje.

U posljednjih 30-40 godina u ovoj šumi dolazi do pojedinačnog i skupinastog fiziološkog slabljenja i propadanja stabala, ponajprije hrasta lužnjaka. Ove pojave prepoznaju se kao rezultat poremećene ekološke ravnoteže, a povezuje ih se s intenziviranjem gospodarskih aktivnosti na ovom prostoru tijekom navedenog razdoblja.

Naša istraživanja postavili smo u funkciju determinacije mogućih uzroka takvih pojava povezanih s kemijskim i biološkim stanjem tla. Usmjerali smo ih u analizu i monitoring kemijskih i bioloških značajki površinskog dijela tla najnižih lokaliteta (mikrodepresija). Istraživana je koncentracija fosfora i kalija te elemenata u tragovima, zatim mineralnih ulja i ukupnih lipoidnih tvari te mikrobiološka aktivnost.

Pokazalo se da tlo šume Žutica nije onečišćeno na većim površinama, te se onečišćenje kao takvo ne dovodi u vezu sa propadanjem stabala na većim površinama. Permanentni izvori onečišćenja na razini vrlo slabe opterećenosti povezuju se sa saniranim isplačnim jamama, no oni se vjerojatno ne odražavaju na širi prostor Žutice. Mikrobiološki parametri upućuju na populacije adaptiranih mikroorganizama, koji su vrlo učinkoviti u biorazgradnji ulja na takvim malim površinama.

Ključne riječi: šumsko tlo; onečišćenje tla, šuma Žutica.

UVOD – Introduction

Šuma Žutica je cjelovit šumski kompleks, s polivalentnim karakterom u kontekstu praktičnog gospodarenja prostorom ovog dijela Lonjskog polja. Radi se o gospodarski vrlo vrijednom šumskom kompleksu, naftno-plinskom polju te retencijskom području za vi-

soke vode rijeke Save. U takvim složenim uvjetima korištenja prostora, evidentirani su točkasti izvori onečišćenja tla u obliku propuštanja fluida iz naftovoda te s druge strane pojedinačno i masovno propadanje stabala šumskog drveća, što se nerijetko prepoznaje kao posljedica onečišćenja tla.

Naša dosadašnja istraživanja u ovom specifičnom šumskom kompleksu (Pernar & Bakšić 2006 (a), Pernar & Bakšić 2006 (b), Pernar et al. 2006) upućuju na prisutnost onečišćenja u tlu na lokacijama sanirane isplačne jame te u depresijama. One se u tim ekološki najtežim ekološkim nišama šumskog ekosustava u Žutici, periodički nakupljaju očito redistribucijom tvari na cjelokupnom poplavnom prostoru.

* prof. dr sc. Nikola Pernar [npernar@sumfak.hr],
Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
doc dr. sc. Darko Bakšić [baksic@sumfak.hr],
Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Ivan Perković dipl. ing. šum. [perkovic@sumfak.hr],
Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

** dipl. ing. biol. Vedranka Bobić [vedranka.bobic@ina.hr],
INA d.d. – Sektor istraživanja i razvoja

¹ Rad je rezultat radu na projektu "Istraživanje utjecaja ugljikovodika na šumski ekosustav Žutice", koji se realizira na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a financira ga INA d.o.o.

Hipoteza je da u uvjetima sezonskog poplavljanja distribucija štetnih tvari u šumi Žutica ima difuzni karakter, gdje ključnu ulogu u njihovu premiještanju ima poplavna voda. Ona u ovom slučaju ima ulogu otapala, razrijeđivača i transportera, tako da je prisutna vrlo složena dinamika tvari u prostoru. Pri tomu je, za sada, potpuno nepoznato koliki je unos tvari poplavnom vodom u takav ekosustav, u kojoj mjeri dolazi do sezonskog premiještanja tvari unutar šume Žutica i kakvo je stanje tla mikrodepresija u Žutici, s obzirom na sadržaj štetnih tvari (naftni ugljikovodici, teški metali) i mikrobne populacije.

Pridobivanje sirove nafte vrlo često je povezano s akcidentima u okolišu². Na naftnim poljima u Kini čak 0,77–1,85 % sirove nafte dopijeva u tlo (Xiong et al. 1997). Na naftnom polju na kojemu smo proveli ova istraživanja, u proteklih 20-ak godina preko 90 % puknuća dogodilo se na cjevovodima koji otpremaju “mokru naftu”. To istovremeno govori i o agresivnosti bušotinskog fluida (nafta – slojna voda – kiseli plinovi), ali i o pojavi koja se najčešće naziva polucijom (Oldeman et al. 1991). Sastav bušotinskog fluida ovisi o učešću plinova i vode. Razlike su i u koncentraciji drugih tvari koje mogu imati štetni utjecaj na okoliš. Tlo kontaminirano organskim tvarima često ima i povišeni sadržaj kroma, kao što su olovo, živa, arsen i cink (Roane and Kellogg 1996, Hirner et al. 2000). U takvim slučajevima može se smanjiti mikrobiološku raznolikost i tako umanjiti potencijal mikrobne populacije za biorazgradnju (Diels et al. 1991, Burkhardt et al. 1993).

Veći broj studija pokazao je da promjene u aktivnostima mikrobnih zajednica tla zbog promjena u okolišu mogu imati dugotrajniji utjecaj na funkcioniranje ekosustava (Kamplicher et al. 1998, Zak et al. 2000).

Tlo funkcionira kao kemijski i biološki filter koji ublažava utjecaj organskih polutanata na biosferu. Ovakva uloga realizira se kroz sorpciju i kroz biološku i kemijsku degradaciju tvari (McBride 1994). Za dugotrajno zadržavanje polutanta u tlu važna je kemijska sorpcija. Njegova reakcija na poluciju naftom ovisi o teksturi, kemizmu i mikrobiološkim svojstvima (Sarkar et al. 2005). Kontaminirano tlo s druge strane izvor je onečišćenja za podzemnu i površinsku vodu, te na taj način i potencijalni kontaminant šireg područja. Takvo tlo kao i tlo koje je pod stalnim pritiskom unosa raznorodnih štetnih tvari, smanjene je plodnosti. To se može manifestirati u obliku narušene vitalnosti drveća i njegova sušenja, smanjenja broja biljnih vrsta (fitodiverzitet), odnosno smanjenja općeg biodiverziteta, osobito u populacijama mikroorganizama. Složenost bioloških, kemijskih i biokemijskih procesa i uloga mikroorgani-

zama u tim procesima, ali i u mehaničkom djelovanju na tlo, izuzetno je velika. Mineralizacija organskih tvari rezultira proizvodnjom CO₂, fosfata, sulfata i nitrata koje biomasa tla ponovno mobilizira, a djelomičnom razgradnjom organske tvari i polimerizacijom više ili manje složenih organskih radikala nastaje humus, koji iako predstavlja tek nekoliko postotaka u sastavu tla, zbog svoje koloidalne strukture povećava kapacitet tla za zadržavanje vode te sudjeluje u formiranju agregata s mineralima tla doprinoseći strukturi tla (Luis et al. 2004). Na mehanička svojstva tla mikroorganizmi utječu svojom biomasom (40–200 g·m⁻²), kao i hifalnom strukturom. (Dighton and Koistra 1993, Thorn 1997). Također bakterije i gljive proizvode različite ekstracelularne spojeve, kao što su koloidni polisaharidi koji “lijepe” čestice tla i sudjeluju u stvaranju agregata (Rillig et al. 2002).

Uvidom u karakter akcidenata povezanih s pridobivanjem nafte u šumi Žutica (Trupčević 2006), pokazalo se da se radilo o propuštanjima fluida³ od po nekoliko m³ (npr. 1–3 m³), izuzev jednog akcidenta iz 1985. god, kada je ispušteno 300 m³.

Nakon akcidenata redovito je provedena sanacija terena koja se sastojala u iskopu i odvozu onečišćenog tla, popravku cijevi i dovozu čistog tla pomiješanog s pijeskom i živim vapnom. Naftni ugljikovodici imaju dva glavna načina djelovanja na autohtonu mikrobnu zajednicu. Za dio mikroorganizama su toksični, a dio mikrobne populacije može koristiti komponente ugljikovodika kao izvor energije i ugljika. Rezultat je mikrobna zajednica u kojoj se povećava broj mikroorganizama koji mogu koristiti ugljikovodike a smanjuje broj osjetljivih vrsta. (Atlas 1984, Bobić et al. 1989).

Ovisno o količini i značajkama bušotinskog fluida, odvija se i njegova biorazgradnja. Biorazgradnja u površinskom dijelu tla odvija se u pretežito aerobnim uvjetima. U anaerobnim uvjetima ona teče vrlo sporo (Cassella & Payne 1996, Rieser-Roberts 1998), a pokazalo se da su pojedine komponente nafte rezistentne na anaerobnu degradaciju (Alexander 1994).

Opadanje količina naftnih ugljikovodika osobito je izraženo neposredno nakon akcidenta (Berry & Burton 1997, Delille & Pelletier 2002, Chaineau 2003). To je primarno posljedica brzog hlapljenja ugljikovodika kratkih lanaca (kratkolančani n-parafini <C₁₀) koji su i najtoksičniji zbog njihove vodotopivosti (Klug and Markovetz 1971).

Kad se radi o šumi Žutica, posebni status u naftnom polju imaju sanirane isplačne jame koje su se prije koristile kao deponije isplake, koja se producira prilikom bušenja (Rukavina et al. 1990). Takve sanirane de-

² U najširem smislu sirovu naftu predstavlja već i bušotinski fluid (“mokra nafta”), koji se nakon odplinjavanja i dehidracije (“suha nafta”) transportira do rafinerija.

³ U ispuštenom fluidu prevladavala je slana voda - 50 do 90 %.

ponije i dalje predstavljaju latentne crne točke, odnosno potencijalne izvore onečišćenja tla. Isplačne jame zbog poplavnog vodnog režima šume Žutica mogu utjecati na mikrobnu zajednicu tla. Ispitivnja toksičnosti iskorištenih isplaka, odnosno nekih komponenti isplaka, pokazala su da im toksičnost može biti izrazito velika, a s druge strane, određene biorazgradive komponente mogu povećati broj onih mikroorganizama koji ih mogu koristiti (Bobić et al. 1990, 1993).

Šuma žutica je tipičan primjer polivalentnog ekosustava s kojim se gospodari u šumarstvu, naftnoj industriji i vodnom gospodarstvu. Ovo je retencijsko područje, u koje se upuštaju visoke vode rijeke Save, pa je na taj način i potencijalni (hipotetski) akumulator tvari koje se iz poplavne vode sedimentiraju ili na druge načine zadržavaju u šumi. Podatke o unosu tvari poplavnim vodama u ovo retencijsko područje ne nalazimo u literaturi, i držimo da bi ih trebalo sustavno istražiti i u drugim retencijskim područjima (Mokro polje,

Trstik, Zelenik itd.). Kad se radi o anomalijama u ekosustavu povezanim sa štetnim tvarima, pretpostavljamo da su ovdje najopterećenije mikrodepresije i neposredni okoliš naftnih postrojenja.

Cilj ovog istraživanja je na pomno odabranim lokacijama u šumi Žutica⁴ provesti monitoring tla, koji bi obuhvatio i kemijske parametre površinskog dijela tla (10 cm) – pH, ukupni dušik, fosfor i kalij, teški metali, mjerenje ugljikovodika u zraku tla do 50 cm dubine, mikrobiološka ispitivanja površinskog dijela tla (ukupni aerobi) te mineralna ulja i ukupne lipidne tvari. Ovakva istraživanja omogućila bi dobivanje uvida u prostornu distribuciju štetnih tvari u šumi Žutica na temelju najgorih slučajeva (kad se izuzmu točkasta onečišćenja, koja su precizno evidentirana i rutinski sanirana) te njihovu povezanost s poplavnom vodom, parametrima biološke aktivnosti (aerobni mikrobi, sitni glodavci, divljač) te florističkim značajkama u sloju prizemnog rašća.

MATERIJAL I METODE – Material and methods

Istraživanja su provedena u šumi Žutica kraj Ivanić Grada. To je istovremeno retencija za obranu od poplava, kao i naftno polje s 275 bušotina, od čega je 165 aktivnih (Pernar et al. 2006, Trupčević 2006).

Područje je valovita nizina (94,3–101 m n.v.) s izraženim mikroreljefom, (lokalne mikrouzvisine i mikrodepresije s visinskim razlikama najčešće manjim od 1 m). Visina poplave doseže kotu 98,4 (Vrbek 1998), a događa se većinom u travnju.

Cijelo područje prekriveno je kvartarnim sedimentima, a u strukturi pedosfere izmjenjuju se hidromorfna tla. Najčešće su to pseudoglejevi i euglejevi, a u manjoj mjeri zastupljeni su fluvisoli, deposoli te subakvalna tla (Vrbek 1998).

U klimatskom smislu ovo područje karakterizira srednja godišnja temperatura zraka oko 11 °C, a srednja godišnja količina oborina je 800–1100 mm.

Dominantna vrsta drveća je hrast lužnjak (*Quercus robur* L.), koji je edifikator u nekoliko šumskih zajednica, bilo s običnim grabom (*Carpinus betulus* L.) ili s poljskim jasenom (*Fraxinus angustifolia* Vahl.). Najniže položaje zauzima crna joha (*Alnus glutinosa* L./Gaertn.), a uz vodotoke i kanale zastupljeni su i vrbici.

Antropogeni i tehnogeni utjecaji na ovom prostoru snažno su utjecali na sinekološke odnose u šumskom ekosustavu (Bašić et al. 1993). Mjestimično je prisutno sušenje pojedinačnih stabala i grmlja, te propadanje prizemnog rašća. Infrastrukturu predstavljaju sisaljke, cjevovodi, mjerne i otpremne stanice, postrojenja za dehidraciju, neaktivne bušotine, prometnice, deponije

(sanirane isplačne jame i središnja deponija) te uredske i servisne zgrade. Poseban štetni utjecaj pripisuje se sporom otjecanju poplavne vode zbog guste mreže prometnica (Vrbek 1998).

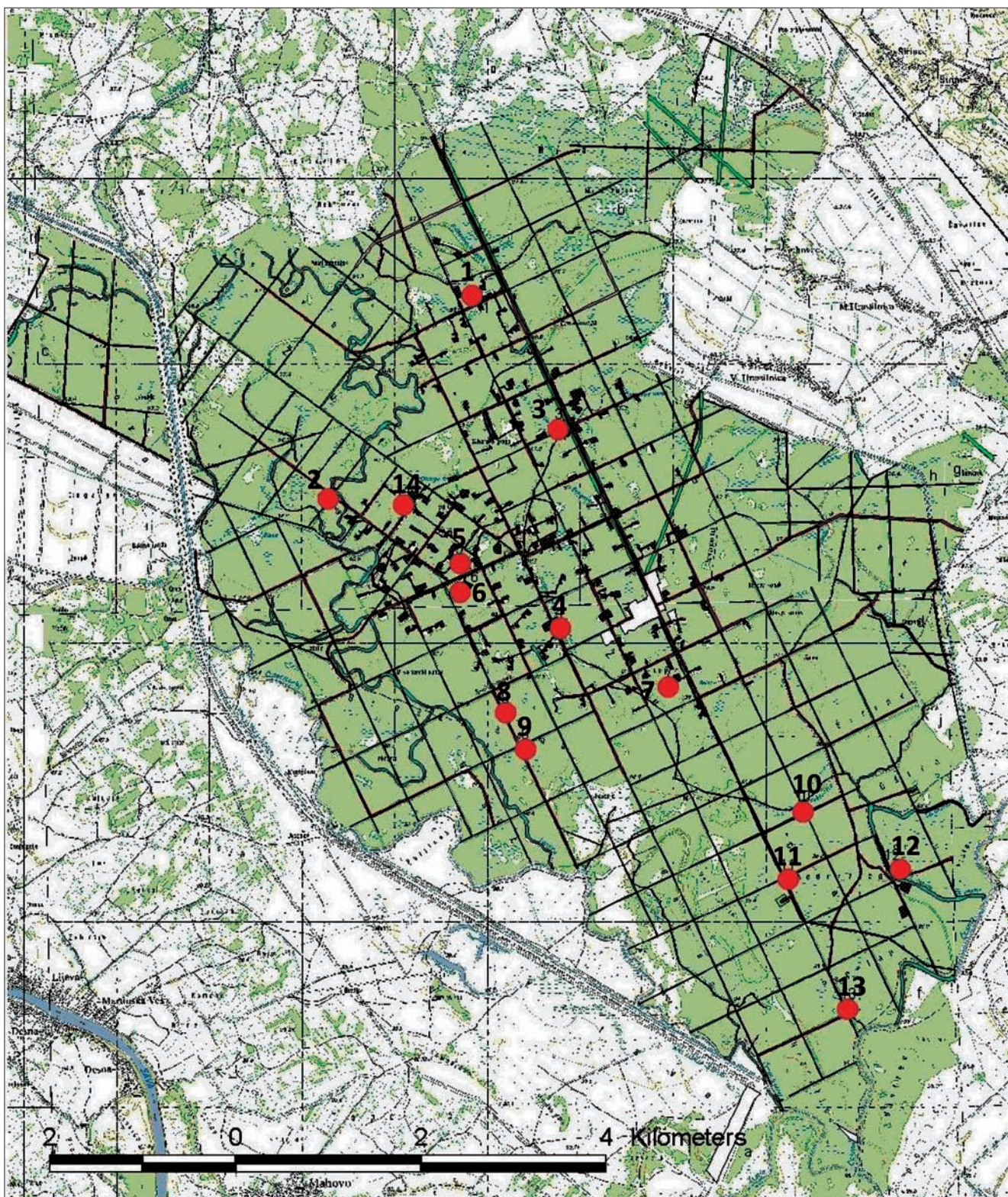
Za ovo istraživanje od dvadesetak razmatranih lokacija, selekcijom je odabrano 14 (sl. 1). Kriteriji su bili, u skladu s postavljenim hipotezama, da se radi o mikrodepresijama, da su obuhvaćeni lokaliteti s izljevom bušotinskog fluida, da su obuhvaćeni lokaliteti s fiziološkom depresijom drveća manifestiranom u obliku izražene defolijacije i sušenja stabala, te da je obuhvaćen što veći prostor šume Žutica.

Nakon uspostave (definiranje pozicija i obilježavanja) lokacija, tijekom svibnja, lipnja i studenog 2007 godine obavili smo terenska istraživanja. Na svakoj lokaciji u dva navrata (svibanj i studeni) sastavljeni su kompozitni uzorci iz 9 pojedinačnih, raspoređenih u radijusu od 5 m oko oznake točke, iz dubine 0–10 cm. Uzorci su uzimani PVC sondom (sl. 2). Isto tako uzeti su na svakoj točki uzorci za mikrobiološke parametre, te uzorci tla u valjcima, radi određivanja fizikalnih parametara.

Na istim lokacijama obavili smo i jednokratno mjerenje ugljikovodika u zraku tla (sl. 3). Na svakoj lokaciji izvršeno je barem dva mjerenja. Razmaci između pozicija mjerenja iznosili su oko 5 metara. Ukupni broj mjerenja obuhvaćen ovim istraživanjem iznosi 31. Mjerenje je izvršeno na dubini od 50 cm.

Na svim lokacijama izvršeno je i mjerenje fotoionizacijskim i infracrvenim detektorom. Fotoionizacijski detektor mjerio je u standardnom modu (donja granica

⁴ Lokacije su izabrane na temelju rezultata i zaključaka ranije provedenih istraživanja (Pernar & Bakšić 2006 (a), Pernar & Bakšić 2006 (b), Pernar et al. 2006).



Slika 1. Raspored točaka za motrenje tla u šumi Žutica
 Figure 1 Distribution of soil monitoring points in Žutica Forest

detekcije: 0,1 ppm; gornja granica detekcije 3000 ppm). Donje granice detekcije za CO₂, metan i ukupne ugljikovodike iznose 20 ppm, a gornje granice 300 000 ppm.

Na uzorcima tla jednokratno su određeni fizikalni parametri, a za oba uzorkovanja izmjerena je pH vrijednost, koncentracija dušika, fosfora i kalija, zatim teških

metala, mineralna ulja i ukupne lipidne tvari, te su uzeti uzorci za mikrobiološku analizu. Uzorkovano je u dubini 0–10 cm, uzorci su stavljeni u sterilne staklene posude te u laboratoriju prije pokusa držani na +4 °C.

Nacijepljeno je izravno 1 g tla u tekuću hranjivu podlogu. Kao tekuće i čvrste podloge korišteni su hranjivi



Slika 2. Uzorkovanje tla za pripremu kompozitnih uzoraka
Figure 2 Soil sampling for composite sample preparation

bujon i mineralna podloga po Davisu (Davis, 1967). Kao jedini izvor ugljika korištena je glukoza. Uzgoj je vođen na 25 °C, u aeriranim uvjetima (150 rpm) i tijekom 14 dana praćen je naciepljivanjem na čvrstu podlogu istog sastava kao i tekuća kultura.

U cilju utvrđivanja sposobnosti autohtone mikrobne populacije da razgrađuje ugljikovodike tekuća mineral-



Slika 3. Mjerenje ugljikovodika u zraku tla.
Figure 3 Hydrocarbon measurements in the soil air

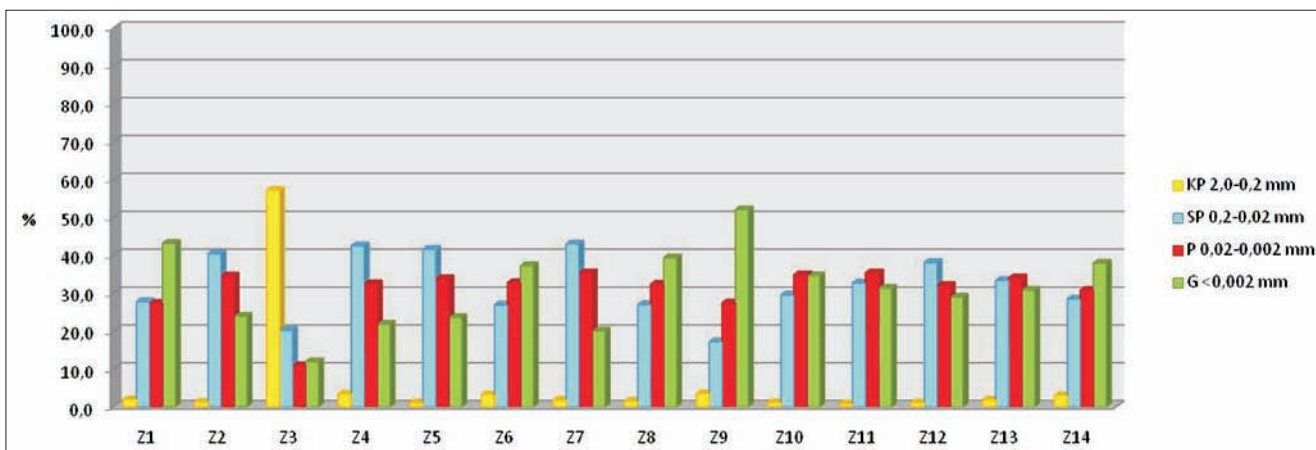
na podloga naciepljena je uzorkovanim tлом uz 1 % v/v dizel goriva kao izvor ugljika, te su uzorci prvog i desetog dana uzgoja ekstrahirani u tetraklorugljiku te analizirani plinskokromatografskom analizom u cilju utvrđivanja stupnja razgradnje ugljikovodika (sl. 8).

REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA – Research results and discussion

Površinski dio tla, koji je predmet monitoringa, na većini lokacija je ujednačene teksture. Radi se o glinastoj ilovači ili lakoj glini, pri čemu značajno odstupaju lokacije 3 i 9 (sl. 4). Na lokaciji 3, kao posljedica sanacije nakon akcidenta 1985. godine, tlo je u površinskom dijelu pjeskovito (krupnopjeskovita ilovača), a na lokaciji 9 radi se o teškoj glini u mikrodepresiji u južnom dijelu Žutice. Lokacije 10, 11, 12, 13 sličnog su granulometrijskog sastava. To su lokacije smještene u jugoistočnom dijelu Žutice, gdje se mikrodepresije očito nalaze pod utjecajem istovjetnog hidrološkog režima.

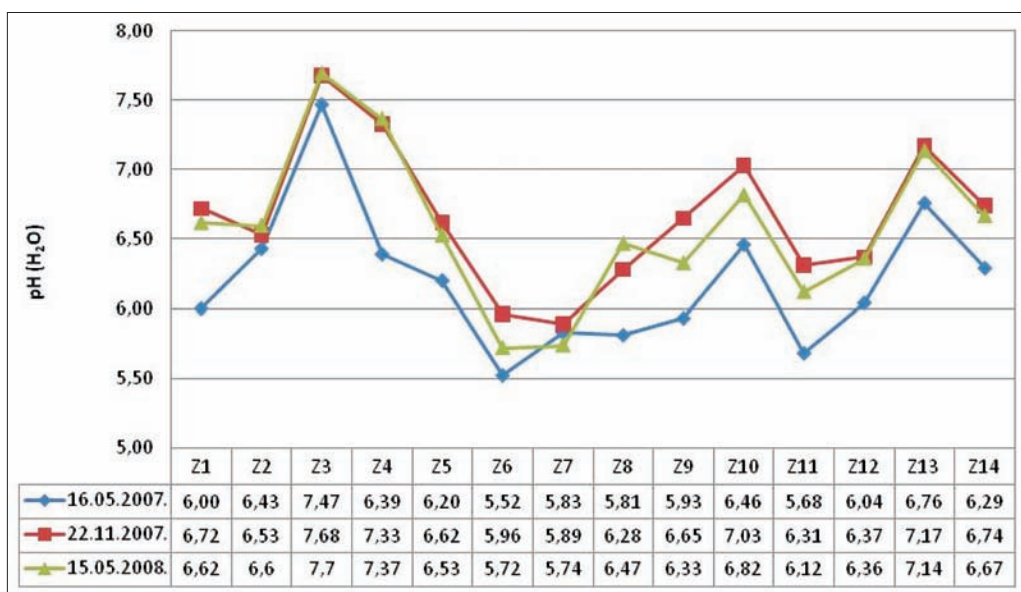
Rezultati mjerenja pH vrijednosti u površinskom dijelu tla pokazuju značajno odstupanje lokacije Z3 (sl. 4), što se također može objasniti kao posljedica sanacije zemljišta nakon izljeva fluida (korištenje vapna). Zna-

kovito je također odstupanje pH vrijednosti tla između mjerenja, što se može pripisati prirodnoj anizotropnosti (heterogenost plohe koja je utjecana lokalnim akcidentom i sanacijom na vrlo maloj površini), utjecaju mikrobiološke aktivnosti i razgradnje listinca te utjecajem alkalnih tvari iz poplavne vode. Veliko odstupanje pH vrijednosti na plohama 1 i 4 može se pripisati upravo heterogenosti površinskog dijela tla, s obzirom da su svojevremeno bile izložene manjem izljevu fluida i sanaciji. Tako se raspon pH vrijednosti tla površinskih 10 cm mjerene u suspenziji s vodom kreće između 5,5 i 7,6. To je izrazito velik raspon, kad se zna da se radi ravničarskom i geološki relativno homogenom području.



Slika 4. Tekstura tla po lokacijama.

Figure 4 Soil texture by location



Slika 5. Reakcija tla po lokacijama.

Figure 5 Soil reaction by location

Sadržaj organskog ugljika u površinskom dijelu tla kreće se između 29 i 100 g·kg⁻¹, a sadržaj ukupnog dušika između 2,9 i 8,9 g·kg⁻¹. Ovi parametri također upućuju na kemijsku anizotropnost površinskog dijela tla, po čemu korespondiraju s indicijama donesenim na temelju pH vrijednosti.

Očekivano, trendovi organskog ugljika i ukupnog dušika dobro koreliraju. Najviše organskog ugljika i ukupnog dušika ima na lokaciji 6. Radi se o mikrodrepsiji s dominacijom hidrofita u sloju prizemnog rašća i visokom produkcijom lako razgradivog organskog materijala. Nešto niže vrijednosti pokazale su lokacije 9, 11, 12 i 14 (sl. 6). Najniže vrijednosti za organski ugljik i ukupni dušik pokazale su lokacije 3, 5 i 7, gdje je sadržaj ugljika i dušika na 35–40 % od spomenutih najviših vrijednosti.

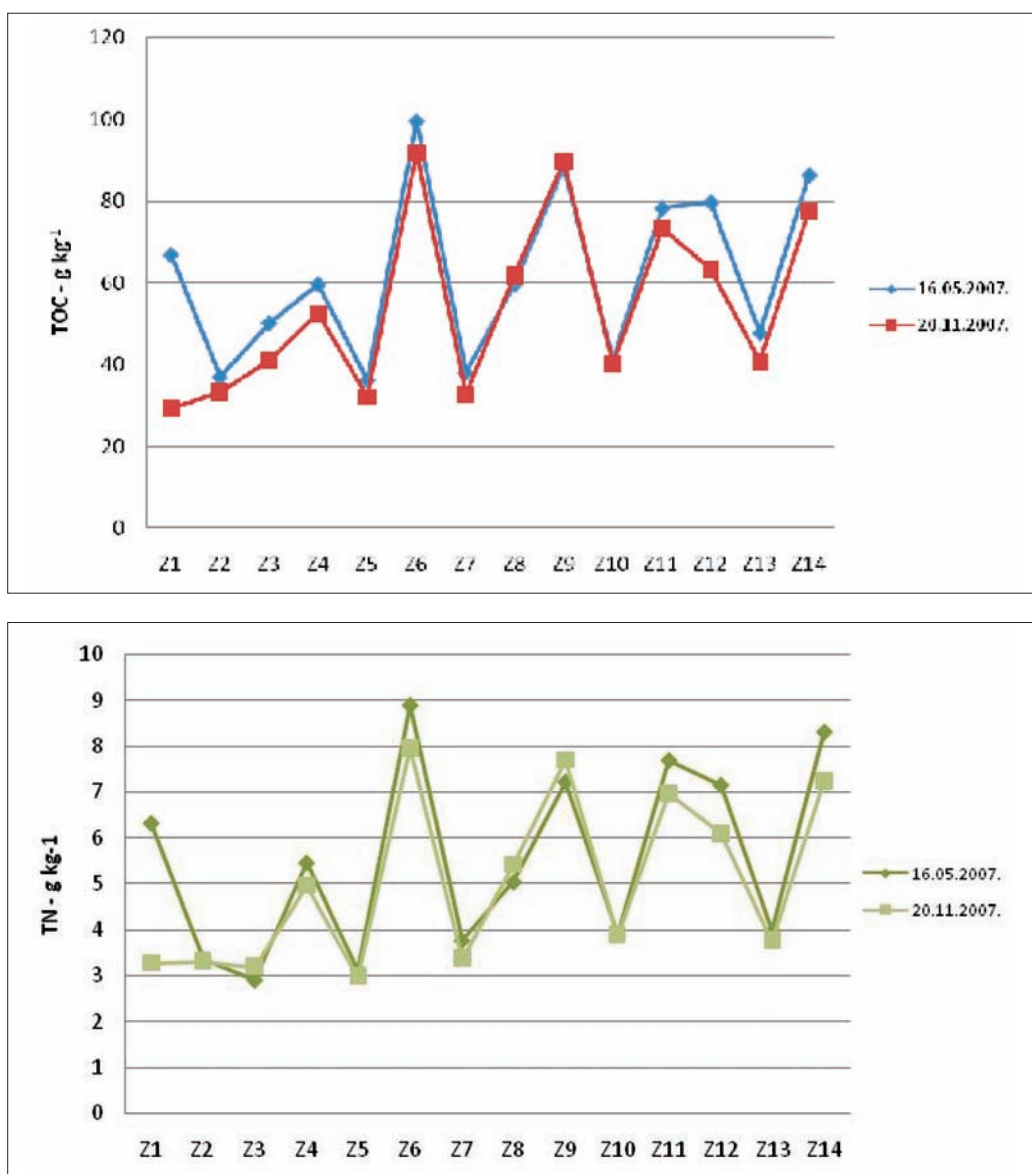
Rezultati mjerenja prijenosnim multifunkcionalnim instrumentom za mjerenje ugljikovodika u zraku tla

pokazali su da su vrijednosti za metan i ukupne ugljikovodike na svim točkama mjerenja bile ispod granica detekcije. Koncentracije volatilnih organskih spojeva mjerene fotoionizacijskim detektorom uglavnom su bile ispod 1 mg/m³. Najviše vrijednosti zabilježene su na lokaciji 7, no i to su vrlo niske koncentracije. Infracrveni detektor nije zabilježio koncentracije naftnih ugljikovodika iznad donje granice detekcije niti na jednoj točki mjerenja.

Iz navedenog smo mogli zaključiti da na istraživanim lokacijama nema značajnog onečišćenja ugljikovodici-ma za izmjeru kojega bi ova metoda⁵ bila prihvatljiva.

Analitička procedura kod kontaminacije tla sirovom naftom (crude oil) redovito uključuje determinaciju teških kovina i naftnih ugljikovodika u tlu (A d e n i y i & A f o l a b i 2002). Njihov negativni utjecaj odražava se na biološke procese katalizirane mikroorganizmima. Razlog tomu je reduciranje gustoće bakterijskih popula-

⁵ Ovu metodu testirali smo kao kontrolnu zbog relativno brzog mjerenja.



Slika 6. Sadržaj organskog ugljika (TOC) i sadržaj ukupnog dušika (TN) po lokacijama
 Figure 6 Organic carbon content (TOC) and total nitrogen content (TN) by location

cija, inhibicija razgradnje i mineralizacije organskih tvari te opadanje stupnja mikorize (K o o m e n et al. 1990, Chander et al. 1991, Roane & Kellogg 1996).

Glede sadržaja pojedinih elemenata u površinskom dijelu tla (tab. 1) ističu se anomalije na lokacijama Z3, Z4, Z7 i Z10. Na lokaciji Z3 izmjereno je značajno manje kalija (u jednom mjerenju i fosfora), kobalta, kroma, bakra, željeza, nikla i vanadija, te znatno više cinka nego li na ostalim lokacijama. To su pokazala mjerenja i u proljetnom i u jesenskom razdoblju. Radi se o lokaciji koja je 80-ih godina sanirana nakon izljeva fluida. Na lokaciji Z4 značajno su niže koncentracije kobalta, kroma, bakra, željeza, nikla i vanadija i po tomu u jesenskom mjerenju korespondiraju s istima na

lokaciji Z3. Na lokacijama Z7 i Z10 u oba mjerenja zabilježeno je znatno više fosfora i mangana nego na ostalim lokacijama. Ono što je vrlo zamjetno, to je povećanje sadržaja kalija u jesenskom razdoblju mjerenja na većini lokacija, što je objašnjivo s normalnim ciklusom ovoga biogenog elementa. Zanimljivo je višestruko povećanje bora u jesenskom mjerenju na plohama Z3 – Z9, što za sada ne možemo objasniti.

Značajno povišeni sadržaj mineralnih i ukupnih ulja (lipoidne tvari) u proljetnom razdoblju pojavljuje se na lokacijama Z3, Z7 i Z9 (sl. 7). U jesenskom razdoblju povišeni sadržaj mineralnih ulja i lipoidnih tvari zabilježen je samo na lokaciji Z3 (sanirana lokacija)⁶. Radi se o koncentracijama koje su visoko iznad očeki-

⁶ Zanimljivo je da smo u ranijoj fazi istraživanja u šumi Žutica zabilježili zanimljivu dinamiku ulja na ovom lokalitetu – u proljetnom razdoblju su uvijek više vrijednosti. Takvu pojavu povezujemo s mogućim „prihranjivanjem” tijekom zimskoproljetnog razdoblja – vjerojatno iz obližnje sanirane isplačne jame.

Tablica 1. Sadržaj pojedinih elemenata u površinskom dijelu tla po lokalitetima tijekom istraživanja u 2007. godini na području Žutice.
 Table 1. Content of elements in the surface soil part by locality during research undertaken in the Žutica Forest in 2007

Lokaliteti Locality	Uzorci Sample	P	K	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn
mg kg ⁻¹																	
Z1	16. 05. 2007. uzorkovanje (sampling)	671	10012	7,0	23,9	*	11,2	74,4	49,9	36223	0,069	230,5	0,89	32,8	31,2	85,4	107,7
Z2		559	8136	5,4	15,0	*	10,6	50,2	38,6	28467	0,055	525,6	**	24,2	21,5	65,8	72,6
Z3		326	2370	5,4	20,1	*	4,5	27,0	26,5	14711	0,123	262,0	**	13,6	22,5	22,4	133,4
Z4		650	5513	***	14,4	*	9,2	45,0	28,4	18341	0,078	334,7	**	18,7	21,1	49,6	84,2
Z5		474	5813	***	13,7	*	9,7	45,1	32,4	21876	0,047	299,0	**	21,4	20,1	58,4	59,4
Z6		850	9931	***	13,4	*	9,8	75,1	39,7	22715	0,117	180,2	**	30,3	28,1	77,7	98,1
Z7		1027	8193	8,7	14,8	*	11,7	49,8	44,3	32620	0,068	1025,2	**	21,7	24,3	59,8	90,0
Z8		801	9650	***	20,0	*	11,3	81,7	43,3	25326	0,056	187,8	**	31,2	28,3	84,5	100,2
Z9		736	12799	5,3	29,5	*	10,8	84,0	52,4	29374	0,089	145,5	**	39,2	28,7	90,7	99,3
Z10		974	10739	12,7	22,7	*	16,1	66,8	65,6	43379	0,057	1018,7	**	42,2	22,8	75,7	101,6
Z11		650	6671	6,6	16,9	*	11,8	68,9	57,6	40453	0,074	267,4	**	35,0	29,0	85,2	94,7
Z12		826	7942	***	20,0	*	9,6	58,1	38,8	22721	0,104	247,7	2,74	24,9	26,7	63,7	79,9
Z13		862	11593	9,8	22,6	*	15,2	66,1	66,3	40602	0,066	743,1	**	41,1	20,4	72,8	96,3
Z14		780	10124	***	24,5	*	10,3	75,2	43,1	23317	0,093	234,8	**	33,8	27,2	81,3	96,2
Z1	20. 11. 2007. uzorkovanje (sampling)	668	10973	*	21,3	*	11,9	75,1	22,6	33333	0,125	297,3	**	38,7	26,1	87,6	113,3
Z2		500	7191	*	12,3	*	10,7	56,1	13,4	30053	0,112	420,1	1,65	25,9	21,8	66,8	70,6
Z3		534	2419	*	196,7	*	4,7	26,9	10,6	12122	0,153	181,2	**	11,5	22,2	21,2	149,8
Z4		456	3787	*	227,0	*	5,4	29,7	10,1	13256	0,174	198,0	1,97	14,2	19,1	26,8	97,6
Z5		486	8963	*	165,2	*	10,3	42,8	12,2	23930	0,090	266,9	**	23,8	19,2	55,4	61,0
Z6		954	11228	*	137,8	*	8,2	69,8	23,0	21687	0,209	139,1	3,58	33,1	29,7	71,1	85,4
Z7		1028	11019	*	242,1	*	10,6	42,6	15,8	26517	0,126	496,6	1,96	23,1	20,5	50,4	82,9
Z8		549	10070	*	153,0	*	10,6	64,7	18,3	27503	0,100	154,5	1,79	34,4	26,0	77,8	84,4
Z9		753	11009	*	144,9	*	10,0	75,7	31,4	30385	0,142	135,5	2,16	46,0	30,5	83,3	101,6
Z10		1024	13979	*	32,6	*	16,6	68,0	31,9	44792	0,128	739,5	**	44,7	25,3	77,2	104,3
Z11		737	8576	*	17,3	*	10,5	64,9	24,0	33575	0,120	205,7	2,41	36,5	25,3	80,1	83,7
Z12		748	9490	*	15,2	*	8,9	50,1	17,0	23567	0,141	182,7	1,44	27,2	24,8	57,1	72,4
Z13		638	13849	*	23,8	*	14,1	64,6	32,8	43890	0,109	442,4	2,74	45,4	20,3	73,7	92,0
Z14		718	10872	*	24,5	*	9,5	65,7	23,2	27082	0,147	161,6	0,96	36,0	27,5	73,0	85,2

* Nije moguće odrediti zbog interferenci u uzorku

** Not possible to determine due to interference in the sample

** Izmjerena vrijednost ispod granice kvantifikacijske metode (0,01 mg/l)

*** Measured value below the quantification method boundary (0,01 mg/l)

**** Izmjerena vrijednost ispod granice detekcije instrumenta (0,053 mg/l)

Obojana su polja sa statistički značajnim odstupanjima koncentracija (žuto su značajno niže vrijednosti, a smeđe značajno više vrijednosti)

Za šumsko tlo nisu propisane granične vrijednosti pa se u interpretaciji služiimo geogenim vrijednostima.

**** Measured value below the boundary of instrument detection (0,053 mg/l)

Colored fields with statistically significant deviations in concentrations (yellow signifies significantly lower values and brown signifies significantly higher values)

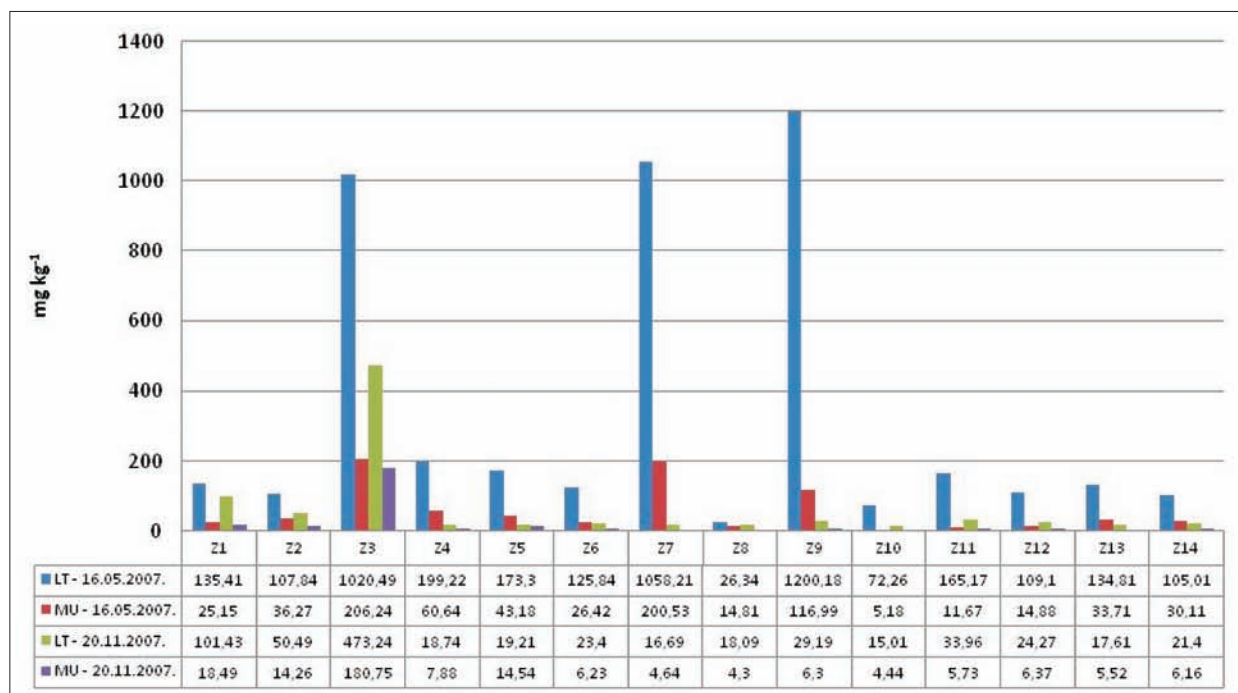
No boundary values are prescribed for forest soil so geogenic values were used for interpretation.

vanih prirodnih vrijednosti, ali su ipak u okvirima vrlo slabe opterećenosti mineralnim uljima, odnosno nalaze se u okvirima upozoravajućeg sadržaja za osjetljiva poljoprivredna tla⁷.

U pravilu je koncentracija mineralnih ulja i ukupnih lipidnih tvari znatno niža u jesenskom razdoblju mjerenja, što korespondira i s rezultatima ranijih istraživanja (Pernar et al. 2006).

Broj aerobnih mikroorganizama u površinskom dijelu tla (tab. 2) kreće se između $2,2 \cdot 10^6$ i $6,5 \cdot 10^7$.

Mješovitu kulturu izoliranu na podlogama u laboratoriju čine bakterije, kvasci, filamentozne bakterije i gljive, čiju bi strukturu bilo interesantno analizirati.



Slika 7. Sadržaj mineralnih ulja (MU) i ukupnih lipidnih tvari (LT) na 14 lokacija u šumi Žutica

Figure 7 Mineral oil (MU) and total lipidal substance (LT) content in 14 locations in Žutica Forest

Rezultati kromatografske analize razgradnje dizel goriva mikrobnom populacijom s lokacije Z3, pokazuju izuzetno brzu i temeljitu biorazgradnju u roku deset dana u laboratorijskim uvjetima (sl. 8, c). Ta je lokacija već duže vrijeme izložena utjecaju naftnih ugljikovodika, pa se, kako je već navedeno, mikrobnom populacijom promijenila u smjeru onih vrsta koje mogu razgraditi ugljikovodike. Također je na toj lokaciji izmjeren viši pH od ostalih (blago lužnata reakcija), a u takvim uvjetima je razgradnja ugljikovodika brža⁸ (Vanlocke et al. 1975).

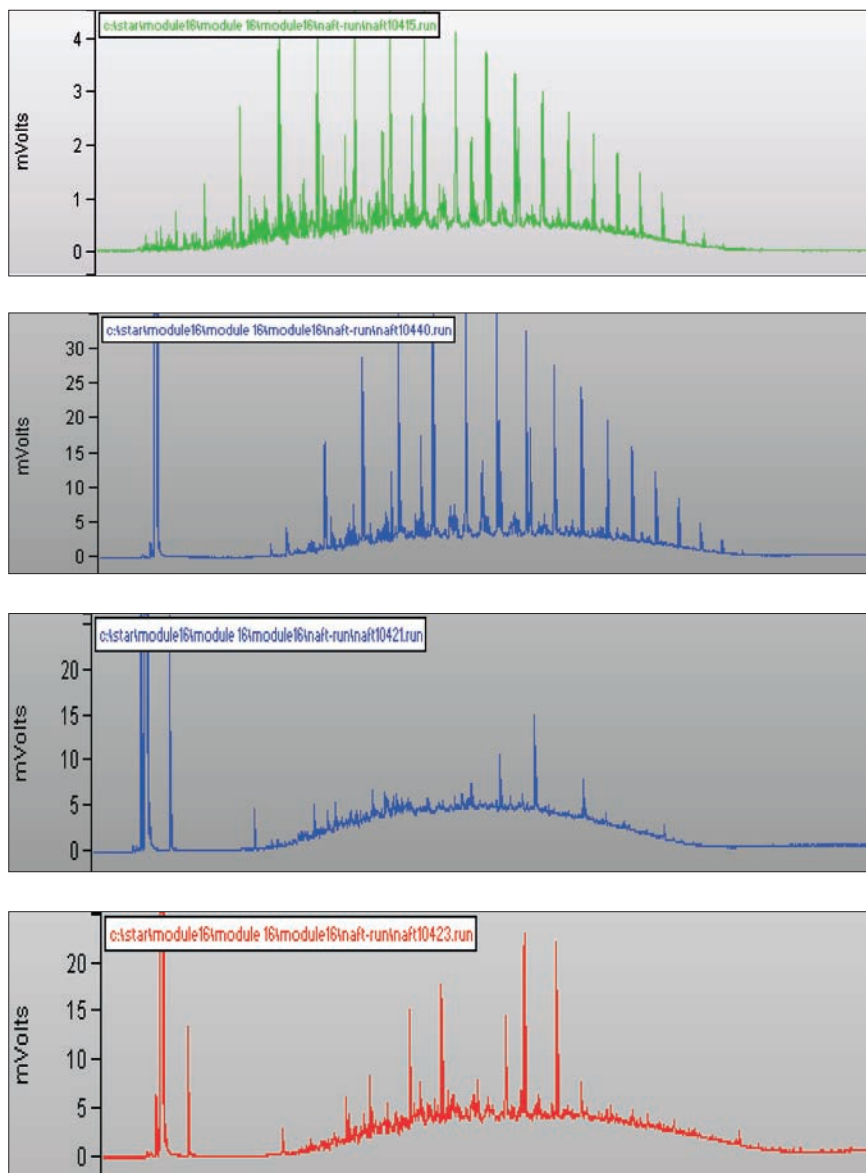
Tablica 2. Broj aerobnih mikroorganizama u tlu

Table 2 Number of aerobic microorganisms in the soil

Oznaka uzorka Sample marks	Broj aerobnih mikroorganizama u 1 g tla (CFU/ml) Number of aerobic microorganisms in 1 g soil (CFU/ml)
Z1	6×10^7
Z2	3×10^7
Z3	3×10^7
Z4	$3,2 \times 10^7$
Z5	$2,6 \times 10^7$
Z6	$2,8 \times 10^7$
Z7	$2,2 \times 10^6$
Z8	$4,9 \times 10^6$
Z9	$5,6 \times 10^6$
Z10	$3,5 \times 10^6$
Z11	$7,5 \times 10^6$
Z12	$3,6 \times 10^7$
Z13	$4,2 \times 10^7$
Z14	$6,5 \times 10^7$

⁷ Važno je istaći da ne postoje propisane granične vrijednosti, pa se ovdje koristimo literaturnim izvorima o smjernicama za sanaciju tla (Dumitru et al. 1998) te o stupnjevanju opterećenosti poljoprivrednog tla (Toti et al. 1998).

⁸ Kiselost tla bitan je čimbenik kvalitete staništa za mikroorganizme, pa u izvjesnoj mjeri određuje koji će tip mikroorganizama djelovati na razgradnju ugljikovodika; u kiselim tlima veći dio biorazgradnje obavljaju gljive, jer većina bakterija ima ograničenu toleranciju za kisele uvjete okoline (Jones et al. 1970). Kako se mijenja pH prema neutralnom i lužnatom, broj gljiva opada a bakterija raste.



Slika 8. Kromatogrami dizel goriva, slijepa probe i tretmana – mikrobiološki aspekt
 Figure 8 Diesel fuel chromatograms, blind tests and treatments – microbiological aspect

Ova istraživanja upućuju na sljedeće zaključke:

1. Iako geološki i reljefski relativno homogeno područje, pokazalo se da je tlo šume Žutica u površinskom dijelu fiziografski vrlo heterogeno;
2. U godini kada smo proveli mjerenja, izostala su poplavna razdoblja pa nisu obuhvaćeni bitni hipotetski mehanizmi redistribucije onečišćenja, osobito u retencijskom prostoru. Tu u prvom redu mislimo na unos onečišćujućih tvari poplavnom vodom u retencijski prostor;
3. Rezultati naših istraživanja pokazuju da u ovakvom hidrološkom režimu tlo šume Žutica nije onečišćeno na većim površinama, a koje bi se moglo povezati s učestalim pojavama fiziološkog slabljenja i sušenja šumskog drveća;
4. Pokazalo se da postoje točkasti permanentni izvori onečišćenja mineralnim uljima, vjerojatno povezani sa saniranim starim isplačnim jamama⁹. Radi se o onečišćenjima na razini vrlo slabe opterećenosti. Povišena koncentracija mineralnih ulja i ukupnih lipidnih tvari redovito je niža u jesenskom u odnosu na proljetno razdoblje, što je povezano s mikrobiološkom razgradnjom u toplijem dijelu godine, te s druge strane vjerojatno s kontaminacijom manjih površina najbližih mikrodepresija tijekom zimskog razdoblja;
5. Neke od metoda testiranja stanja onečišćenja tla pokazala su da nisu primjenjiva u uvjetima relativno niskih koncentracija polutanata u tlu;

⁹ U nastavku istraživanja trebalo bi uključiti katastar saniranih jama.

6. Dosadašnja istraživanja ukazuju da pojedinačna sušenja i fiziološko slabljenje grupa stabala u šumi Žutica nije izravno povezano s kontaminacijom tla bušotinskim fluidom, osim rijetkih izuzetaka na vrlo malim površinama, kada se utjecaj može manifestirati kroz vrlo kratko razdoblje nakon akcidenta (ne više od godine dana¹⁰);
7. U budućem istraživanju na ovom prostoru trebalo bi dati naglasak na analizu strukture populacija (rodovi i vrste) mikroorganizama tla i moguću promijenu strukture kroz sezonske periode, uz praćenje vodnog režima šume Žutica (poplave) te kemijske analize voda u tim uvjetima.

LITERATURA – References

- Adeniyi, A. A., J. A. Afolabi, 2002: Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis. *Environment International*, 28, (1–2): 79–82.
- Alexander, M. 1994: Biodegradation and Bioremediation. AP, San Diego, CA 302 p.
- Atlas, R. M. (Ed.) 1984: Petroleum Microbiology, Macmillan Publishing Comp. New York, 475–504.
- Bašić, F., B. Prpić, M. Tomić, 1993: Utjecaj istraživanja proizvodnje i transporta nafte i plina na okoliš – lokalitet Ivanić Grad. Fond dokumentacije Zavoda za OPB, Agronomski fakultet Zagreb, 80 p.
- Berry, K. A., D. L. Burton, 1997: Natural attenuation of diesel fuel in heavy clay soil. *Can. J. Soil Sci.* 77, 469–477.
- Bobić, V., I. Zorić, I. Pavušek, 1989: The effects of crude oil on marine hydrocarbonoclastic yeasts, Book of Abstracts, A. 1. Envirotech, Vienna, First international ISEP Congress.
- Bobić, V., F. Anušić, I. Pavušek, 1990. The growth response of marine hydrocarbon-degradative yeast *Candida sp.* to drilling fluid, Abstract Book of 5th European Congress in Biotechnology, Copenhagen, Eds. Christiansen C., Munck, L., Willandsen, J., Munksgaard, K. Copenhagen, 197–197.
- Bobić, V., V. Runjić-Perić, I. Pavušek, 1993: Toxicity evaluation of drilling fluid components using marine yeast *Candida sp.* Sixth European Congress on Biotechnology, Firenz. Abstract Books Volume III, WE316.
- Burkhardt, C., H. Insam, T. C. Hutchinson, H. H. Reber, 1993: Impact of heavy metals on the degradative capabilities of soil bacterial communities. *Biol. Fertil. Soils.* 16, 154–156.
- Davis, J. B. 1967: Petroleum Microbiology, Elsevier, Amsterdam.
- Casella, S., W. J. Payne, 1996: Potential of denitrifiers for soil environment protection. *FEMS Microbiol. Lett.* 140, (1): 1–8.
- Chaineau, C. H., C. Yepremian, J. F. Vidalie, J. Ducreaux, D. Ballerini, 2003: Bioremediation of a crude oil-polluted soil: biodegradation, leaching and toxicity assessments. *Water Air Soil Pollut.* 144, 419–440.
- Chander, K., P. C. Brooks, 1991: Effects of heavy metals from past application of sewage sludge on microbial biomass and organic matter accumulation in a sandy loam soil and silty loam. *UK Soil Biol Biochem* 23, 927–932.
- Delille, D., E. Pelletier, 2002: Natural attenuation of diesel-oil contamination in a subarctic soil (Crozet Island). *Polar Biol.* 25 p.
- Dighton, J., M. Kooistra, 1993: Measurement of proliferation and biomass of fungal hyphae and roots, *Geoderma* 56, 317–330.
- Diels, L., D. Springael, S. Kreps, M. Mergeay, 1991: Construction and characterisation of heavy metal resistant, PCB-degrading *Alcaligenes sp.* Strains. In: On. Site Bioreclamation: Processes for Xenobiotic and Hydrocarbon Treatment (Hinche, R. E. & R. F. Olfenbutel, Eds.). Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA. 483–493.
- Dumitru, M., M. Toti, C. Ceausu, C. Constantin, A. Voiculescu, V. Capitanu, E. Pirvulescu, D. Popa, 1998: Bioremediation of petroleum contaminated soils. *Stinta Sollului, Soil Science Journal of the Romanian National Society of Soil Science*, 1–2, 163–175, Bucarest.
- Hirner, A. V., U. M. Gräter, J. Kresimon, 2000: Metal (loid) organic compounds in contaminated soil. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368, 263–267.
- Jones, J. G., M. Knight, J. A. Byron, 1970: Effect of gross pollution by kerosene hydrocarbons on the microflora of moorland soil. *Nature* 227, 1166.
- Kamplicher, C., E. Kandeler, R. D. Bardgett, T. H. Jones, M. Thomson, 1998: Impact

¹⁰ Izuzetaci su mogući i u ovom slučaju u neposrednom okolišu saniranih deponija (isplačnih jama).

- of elevated atmospheric CO₂ concentration on soil microbial biomass and activity in a complex weedy field model ecosystem *Global Change Biol.* 4, 335–346.
21. Klug, M. J., A. J. Markovetz, 1971: Utilization of aliphatic hydrocarbons by Microorganisms. U: *Advances in Microbial Physiology*, A. H. Rose, J. F. Wilkinson Eds., 1–43.
 22. Koomen, I., S. P. McGrath, K. E. Giller, 1990: Mycorrhizal infection of white clover is delayed in soils contaminated with heavy metals from past sewage sludge applications. *Soil Biol Biochem* 22, 871–873.
 23. Luis, P., G. Walter, H. Kellner, F. Martin, F. Boscot, 2004: Diversity of laccase genes from basidiomycetes in a forest soil. *Soil Biol Biochem* 36, 125–136.
 24. McBride, M. B., 1994: *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, Inc, 406 p.
 25. Oldeman et al. 1991: World map of the status of human induced soil degradation. ISRIC & UNEP.
 26. Pernar, N., D. Bakšić, 2006 (a): Kontaminiranost tla u području naftnog polja. *Glasnik za šumske pokuse. Posebno izdanje* 5, 201–212.
 27. Pernar, N., D. Bakšić, 2006 (b): Opterećenost tla šumskog ekosustava štetnim tvarima – Naftno polje Žutica / šuma žutica. *Naftaplin* 20, 73–88.
 28. Pernar, N., D. Bakšić, O. Antonić, M. Grubešić, I. Tikvić, M. Trupčević, 2006: Oil residuals in lowland forest soil after pollution with crude oil. *Water, Air and Soil pollution*. 177, 267–284.
 29. Rieser-Roberts, E. 1998: *Remediation of petroleum contaminated soils*. CRC Press LLC, 542 p. London.
 30. Rillig, M. C., S. F. Wright, V. T. Eviner, 2002: The role of arbuscular mycorrhizal fungi and glomalin in soil aggregation: comparing effects on live plant species. *Plant soil* 238, 325–333.
 31. Roane, T. M., S. T. Kellogg, 1996: Characterization of bacterial communities in heavy metal contaminated soils. *Can J Microb* 42, 593–603.
 32. Rukavina, Ž., Z. Juretić, V. Mišević, M. Tomić, M. Vitezić, 1990: Glavni tipski rudarski projekt “Sanacija isplačnih jama u INA-naftaplina”. Fond dokumentacije tvrtke INA – industrija nafte d.d. Zagreb, 64 p.
 33. Sarkar, D., M. Ferguson, R. Datta, S. Birnbaum, 2005: Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. *Environmental Pollution*, 136 (1): 187–195.
 34. Thorn, G., 1997: *Modern Soil Microbiology*, Eds. VanElsa B.J., Trevers, D., Wellington, J. T., Dekker, J. M. H., New York, 63–128.
 35. Toto, M., C. Constantin, M. Dracea, V. Capitanu, M. Damian, 1998: Some aspects concerning the oil pollution and brine in Romanian soils. *Stinta Sollului, Soil Science Journal of the Romanian National Society of Soil Science*, 1–2, 177–187, Bucarest.
 36. Trupčević, M. 2006: Katastar puknuća cjevovoda sabirno-otpremnog sustava Naftnog polja Žutica u razdoblju 1985–2003. godine. *Naftaplin* 20, 89–106.
 37. Vanlocke, R., R. DeBorger, J. P. Voets, W. Verstraete, 1975: Soil and groundwater contamination by oil spills, problems and remedies. *Int. J. Environ. Studies* 8, 99–111.
 38. Vrbek, B. 1998: Pedološke karakteristike gospodarske jedinice “Žutica” s kartom mjerila 1:10 000. Fond dokumentacije Šumarskog instituta Jastrebarsko, 26 p + prilozi.
 39. Zak, D. R., K. S. Pregitzer, J. S. King, W. E. Holmes, 2000. Elevated atmospheric CO₂, fine roots and the response of soil microorganisms: a review and hypothesis. *New Phytologist* 147, 201–222.
 40. Xiong, Z. T., H. X. Hu, Y. X. Wang, G. H. Fu, Z. Q. Tan, G. A. Yan, 1997: Comparative Analyses of soil Contaminant Levels and Plant Species Diversity at Developing and Disused Oil Well Sites in Qianjiang Oilfield, China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 58, 667–672.

SUMMARY: This work is the result of research undertaken in a polyvalent forest ecosystem situated on the edge of Lonjsko Polje Nature Park in central Posavina. The forest of Žutica is a very valuable forest management complex. Being a retention area for high waters of the River Sava, its larger part is also an oil-gas field.

The last 30 to 40 years have seen physiological weakening and dieback of single trees and groups of trees and of pedunculate oak in particular. These

phenomena, resulting from the disturbed ecological balance, are associated with intensive commercial activities in the area during the period mentioned above.

The basic hypothesis is that the ecosystem has undergone complex disturbance, which is associated with the following: oil well fluid spills in the past 40 years, hydrological changes resulting from a dense road network built to serve the needs of the oil-gas field and forest management. To a lesser extent, it is also linked with hydrological and microbiological changes associated with occasional retention of floodwater.

The purpose of our research was to identify some possible causes of these occurrences from the aspect of chemical and biological soil condition. We focused on the analysis and monitoring of chemical and biological properties of the surface soil in the lowest localities (microdepressions). Phosphorus and potassium concentrations and trace elements were investigated, and so were mineral oils and total lipoidal substances, as well as microbiological activity. The research is based on twice-yearly measurements of the above parameters in 14 points in those microdepressions whose location (e.g. in relation to some possible contamination with oil well fluids), as well as the occurrence of pedunculate oak dieback has led us to conclude that they represent micro-sites most exposed to the mentioned impacts.

Although the forest of Žutica is a homogeneous area in geographic and relief terms, the surface part of the soil in this forest has proved to be physiographically highly heterogeneous. With regard to oil carbohydrates, the soil is not contaminated over larger areas. Therefore, contamination as such is not considered responsible for tree dieback over larger areas.

Permanent sources of pollution at the level of very weak contamination are associated with restored mud ditch, but they are probably not reflected on the wider Žutica area. Microbiological parameters indicate populations of adapted micro-organisms which are. The concentration of trace elements in the soil is within geogenic values, whereas some occasional anomalies occur in the locations which have been recovered after oil well fluid spills.

Key words: forest soil, contamination soil, forest Žutica.