

Izvorni znanstveni članak  
*Original scientific paper*

Tamara Jakovljević<sup>1</sup>, Lucija Lovreškov<sup>1\*</sup>, Jasnica Medak<sup>1</sup>, Ivana Sirovica<sup>1</sup>, Katarina Bulešić<sup>2</sup>, Goran Stjepić<sup>2</sup>

## PRISUTNOST TEŠKIH METALA U TLU NA PODRUČJU JU KAMENJAK

### SAŽETAK

Javna ustanova Kamenjak nositelj je zaštićenih područja veoma važnih ekoloških (zaštitnih) i općekorisnih funkcija. Značajno povećanje negativnog antropogenog utjecaja, ponajviše u obliku korištenja motornih vozila, uvelike se odražava na sadržaj onečišćujućih tvari u tlu poput bakra (Cu), kadmija (Cd), olova (Pb), cinka (Zn), što potencijalno negativno može utjecati na čitav hranidbeni lanac, uključujući i ljudsko zdravlje. Uzimajući u obzir iznimnu važnost krajobrazu kao zaštićenog područja u svakodnevnom životu ljudi, biljnog i životinjskog svijeta, cilj ovog istraživanja bio je utvrditi prisutnost navedenih teških metala i potencijalno toksičnih elemenata u tlu, njihove koncentracije te stupanj onečišćenja. Također, monitoring je uključivao i rekognosciranje terena, s naglaskom na biljne vrste koje su ujedno i indikatori ekoloških čimbenika te potencijalnih ekstremnih prilika. Istraživanje je provedeno na sveukupno 5 lokacija u periodu od svibnja 2018. do srpnja 2019. godine, uz naknadnu fizikalno-kemijsku analizu prikupljenih uzoraka tla unutar laboratorija Hrvatskog šumarskog instituta. Dobiveni rezultati u obliku povišene razine metala kadmija, cinka, uz nešto manju koncentraciju metala bakra i olova na većini lokaliteta, ukazuju na promjene ekoloških uvjeta te na važnost nastavka ovakvih oblika istraživanja u svrhu očuvanja i održivog korištenja ovog područja.

**Ključne riječi:** JU Kamenjak; teški metali; onečišćenje tla; fitoakumulacija

---

<sup>1</sup> Hrvatski šumarski institut, Zavod za ekologiju, Cvjetno naselje 41, 10 450 Jastrebarsko, Hrvatska

<sup>2</sup> Javna ustanova Kamenjak, Selo 120, 52100 Premantura, Hrvatska

\* Kontakt autor: Lucija Lovreškov (lucijal@sumins.hr)

## UVOD

Javna ustanova Kamenjak obuhvaća zaštićene prirodne vrijednosti općine Medulin u obliku dvije park šume (Kašteja i Brdo Soline kod Vinkurana) i dva značajna krajobraza (Donji Kamenjak i medulinski arhipelag i Gornji Kamenjak). Osnovne djelatnosti ustanove čine zaštita, održavanje, promicanje, nadzor i korištenje područja u svrhu neometanog odvijanja bioloških procesa te održivog korištenja prirodnih dobara. Visoki stupanj bioraznolikosti, odnosno, vrijedna floristička obilježja te bogata fauna i geomorfologija, čine ovo područje iznimno privlačnim. Spomenute vrijednosti većinom su u povoljnom stanju, no pod velikim antropogenim pritiskom. Zbog atraktivnosti obalnih staništa pogodnih za rekreacijske aktivnosti poput sunčanja i kupanja, krajobrazne ljepote te povoljnih mikroklimatskih obilježja, u ljetnim mjesecima dolazi do povećanog priljeva posjetitelja. Posebnu prijetnju ekosustavu predstavlja povećani protok motornih vozila i njihovo kretanje izvan predviđenih puteva i parkirališnih zona. Kontinuirano praćenje sadržaja onečišćujućih tvari u okolišu predstavlja stoga neizostavan i važan dio očuvanja ovakvih staništa. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 72/19), opće odredbe, članak 2., onečišćujuće tvari prioritetno su teški metali (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Mo, As, Co) i potencijalno toksični esencijalni elementi (Zn i Cu), postojeane organske onečišćujuće tvari (pesticidi, industrijske kemikalije, nusproizvodi izgaranja i industrijskih procesa), radionuklidi i patogeni organizmi. Također, onečišćujuće tvari smatraju se svim tvarima koje u okoliš dospjevaju iz raznih izvora i uobičajeno se unose u zemljište s mogućnošću ozbiljnog narušavanja kvalitete okoliša i/ili zdravlje ljudi prilikom neadekvatne primjene (Gall i sur., 2015; Tchounwou i sur., 2012). Povećane koncentracije teških metala u tlu međusobno se razlikuju i uglavnom ovise o količini i načinu prijenosa, kao i izvoru zagađenja, predstavljajući jedan od najvažnijih problema u okolišu i svih njegovih sastavnica (Singh, 2011; Tchounwou i sur., 2012; Vhahangwele i Khathutshelo, 2018). Brojna istraživanja povezuju izloženost neesencijalnim toksičnim metalima s pospešivanjem nastajanja mutageneze, karcinogeneze, teratogeneze, imunosupresije, inhibicijom rasta uz narušavanje funkcija reproduktivnog sustava kod sisavaca (Gall i sur., 2015; Jarup, 2003; Briffa i sur., 2020; Al-Lami i sur., 2020; Tchounwou i sur., 2012). Kadmij (Cd), primjerice, kao nusproizvod proizvodnje cinka, jedan je od najotrovnijih elemenata koji se povezuje s brojnim oštećenjima bubrega uz, također, istovremeno neizravnu te izravnu demineralizaciju kostiju (Bernard, 2008). Nadalje, trovanje olovom (Pb), rezultira glavoboljom, razdražljivošću, bolovima u trbuhu te teškim poremećajima živčanog sustava (Gall i sur., 2015; Reuben, 2018). Za razliku od neesencijalnih toksičnih

metala koji već pri malim količinama mogu uzrokovati ozbiljna oštećenja organizma, potencijalno toksični esencijalni elementi su u malim količinama neophodni za njegovo normalno funkcioniranje (Cannas i sur., 2020). Brojna istraživanja ukazuju na neophodnost bakra (Cu) za pravilan razvoj imunostava, čvrstoću kostiju, sazrijevanje crvenih i bijelih krvnih stanica, transport željeza, metabolizam kolesterola i glukoze te kontrakciju miokarda (Chan i Rennert, 1980; Djoko i sur., 2015; Hughes i sur., 2008; Rondanelli i sur., 2021; Scheiber i sur., 2014; Wazir i Ghobrial, 2017). Njegova prevelika koncentracija, s druge strane, može dovesti do akumulacije u jetri i mozgu te posljedično i do ozbiljnih oštećenja (Georgopoulos i sur., 2011). Dugoročna izloženost metalu proporcionalno djeluje na njegovo zadržavanje, povećavajući time rizik od trovanja (Johnsen i sur., 2018). Uz bakar, cink (Zn) također pripada esencijalnim metalima i u malim je količinama neophodan za uravnotežen razvoj živčanog sustava i imuniteta ljudi, a neizostavan je dio i pravilnog razvoja biljaka (Rout i Das, 2009). Izloženost prevelikim dozama može dovesti do trovanja ljudi (Plum i sur., 2010) te inhibicije rasta, smanjenje proizvodnje biomase i, u konačnici, ugibanja biljaka (Rout i Das, 2009). Mnogi autori slažu se da tlo onečišćeno teškim metalima (direktno ili indirektno), s vremenom, može ozbiljno narušavati čitav hranidbeni lanac (Singh, 2011; Tchounwou i sur., 2012; Vhahangwele i Khathutshelo, 2018). Akumulacija teških metala iz tla u biljke (fitoakumulacija), potencijalna je prijetnja zdravlju ljudi i životinja, jednako kao i njima samima (Singh, 2011). Obzirom na cjelokupnu problematiku, cilj ovog istraživanja je, uz rekognosciranje vegetacije koja može upućivati na prisutnost štetnih tvari dospjelih iz atmosfere, odrediti i koncentraciju te stupanj onečišćenja teških metala (Cd, Cu, Pb i Zn) u tlu na području JU Kamenjak s ciljem utvrđivanja okolišnog stanja ovog značajnog krajobraza.

## MATERIJALI I METODE

U suradnji s djelatnicima JU Kamenjak, istraživanje je započelo 16. svibnja 2018. godine, terenskim obilaskom područja s ciljem odabira ploha za uzorkovanje. Na reprezentativnim površinama u iznosu od 1,5 ha, 2,5 ha te 3,5 ha, odabrano je sveukupno 5 lokacija za uzorkovanje. Kriteriji odabira lokaliteta uključivali su: blizinu prometnica (lokaliteti Iznad Lokve, Ispod križa, Iznad malog Portića i Toretta) i udaljenost od prometnica (lokalitet Franina), zbog mogućnosti lakše usporedbe prikupljenih podataka. Smještaj lokacija za uzorkovanje nalaze se u Tablici 1.

**Tablica 1.** Koordinate odabranih ploha za uzorkovanje

LOKACIJA	N	E
Iznad Lokve	44°47'31"	13°54'40"
Ispod križa	44°46'31"	13°54'39"
Iznad malog Portića	44°46'43"	13°54'40"
Toreta	44°46'29"	13°54'34"
Franina	44°46'8"	13°55'12"

Odabrani lokaliteti pripadaju travnjacima u progresivnoj sukcesiji prema potencijalnoj prirodnoj vegetaciji šuma eumediteranske vegetacijske zone (Vukelić, 2012). Kao i većina suhih travnjaka identične vegetacijske zone, i ovi su travnjaci sekundarnog karaktera, nastali degradacijom šuma hrasta crnike (Nacionalna klasifikacija staništa, NKS). Na odabranim je lokalitetima ponajprije obavljen popis flornog sastava s naglaskom na evidenciju vrsta koje se ističu svojom brojnošću, odnosno pokrovnošću kao i popis indikatorskih vrsta koje ukazuju na određene karakteristike staništa. Uzorkovanje tla provodilo se u periodu od svibnja 2018. do srpnja 2019. godine na mjesečnoj razini, i to sa dubine 0-5 cm te od 5-10 cm. Na svakom se lokalitetu od tri uzorka navedenih dubina, pripremio jedan kompozitni uzorak. Fizikalno-kemijske analize spomenutih uzoraka provedene su u Laboratoriju za fizikalno-kemijska ispitivanja u sklopu Hrvatskog šumarskog instituta. U skladu s definiranim predmetom istraživanja, odabrani su i parametri kvalitete tla koji su potrebni za realizaciju navedenih ciljeva. Analiza uzoraka rađena je prema međunarodno prihvaćenim znanstvenim metodama, a u uzorcima tla određivani su sljedeći parametri:

- Priprema uzorka za analizu (UN EC ICP Forests, 2016: Manual Part V, Sampling and analyses of soil)
- Određivanje pH u H<sub>2</sub>O i KCl ili CaCl<sub>2</sub> (ISO 10390, 2005: Soil Quality – Determination of pH)
- Mehanički sastav tla (Škorić, A., 1982: Priručnik za pedološka istraživanja, Poljoprivredni fakultet, Zagreb i FAO International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, 2014.)
- Određivanje sadržaja vlage (ISO 11465, 1993: Soil Quality – Determination of dry matter and water content on a mass basis)
- Određivanje kadmija, bakra, olova, cinka na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru (ISO 11 047, 1998: Soil quality – Determination of Cd, Cu, Pb and Zn).

Kontrola i osiguranje kvalitete rezultata provodilo se u skladu sa zahtjevima međunarodne norme ISO 17025. Stupanj onečišćenja tla teškim metalima i potencijalno onečišćujućim elementima izračunat je temeljem ukupnog sadržaja teških metala u tlu i njihove

maksimalne dopuštene vrijednosti. Uzimajući u obzir nedostatak propisa koji bi definirali koncentracije teških metala na različitim vrstama tla (travnjaci, šumsko tlo itd.), kriteriji interpretacije onečišćenja tla korišteni su u skladu s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN 71/19), gdje su propisane maksimalno dopuštene vrijednosti (MDV) koncentracija pojedinog metala za poljoprivredna tla u ovisnosti o pH tla (Tablica 2). Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim ukoliko sadrži veću koncentraciju teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih vrijednosti.

**Tablica 2.** Maksimalno dopuštene količine (MDK) teških metala (Cd, Cu, Pb, Zn) izraženo u mg kg<sup>-1</sup> zrakovuhog tla (NN 9/14)

Element	pH tla u 1 M otopini KCl-a		
	< 5	5 – 6	> 6
Cd	1	1,5	2
Cu	60	90	120
Pb	50	100	150
Zn	60	150	200

## REZULTATI

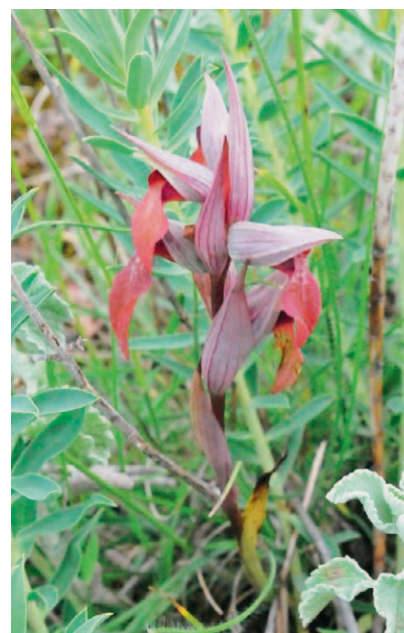
### VEGETACIJA

Na temelju popisivanja vrsta na sveukupno pet lokacija, uz vrste koje pripadaju tipičnoj travnjačkoj vegetaciji, dominiraju vrste poput *Brachypodium distachyum* i *B. retusum*. Od zaštićenih vrsta, u blizini lokaliteta Iznad Lokve i lokaliteta Iznad malog Portića uočena je i istarska kukavica (*Serapias istriaca*) kao rijetka i endemska



**Slika 1.** Indikatori bazičnih (a) i kiselih (b) tala: (a) *Blackstonia perfoliata*; (b) *Hieracium pilosella*





Slika 2. Predstavnicu mediteranskih šuma i makija (a) isprepletana kozokrvina (*Lonicera implexa*) i pokazatelj ekstremno toplih staništa (b) ljepljivi bušin (*Cistus monspeliensis*)

Slika 3. Istarska kukavica (*Serapias istriaca*), endemska orhideja

orhideja (Slika 3.), jednako kao i zaštićeni uskolisni slak (*Convolvulus lineatus*). Na sukcesijski trend promatranih lokacija upućuju vrste poput šmrike (*Juniperus oxycedrus*), bušina (*Cistus monspeliensis*, *C. salvifolius*) (Slika 3b.), rašeljke (*Prunus mahaleb*), smrdljike (*Pistacia terebinthus*), smilja (*Helichrisum italicum*), isprepletene kozokrvine (*Lonicera implexa*) (Slika 2.) i druge.

Na prvoj se lokaciji, u blizini mjesta uzorkovanja, pojavljuje vrsta *Blackstonia perfoliata* (Slika 1a.), kojoj odgovaraju tla bazičnog karaktera te se kao takva smatra njihovim indikatorom. Nasuprot tome, na lokacijama Iznad malog Portića i Ispod križa, tlo je povremeno vrlo plitko, ispranog gornjeg sloja na što upućuje *Hieracium pilosella*, (Slika 1b.), pokazatelj zakiseljenih i humusom vrlo siromašnih tala. Nadalje, vegetacija na lokaciji Toreta rezultat je opožarenog staništa u prošlosti, obzirom da se u blizini naziru tragovi vegetacije bušika *Cisto-Ericetum arboreae*, u kojemu dominiraju bušini (*Cistus* sp.), odnosno, vrste koje se obilno šire uz pomoć požara (pirofiti).

Na kontrolnoj plohi Franina (Slika 4.) zabilježen je značajniji obrast drvenastim vrstama poput *Juniperus oxycedrus* i *Juniperus macrocarpa* te smiljem (*Helichrisum italicum*), kaduljom (*Salvia officinalis*) te povremeno brnistrom (*Spartium junceum*).

## TLO

### Tekstura tla, pH, sadržaj vlage, karbonati

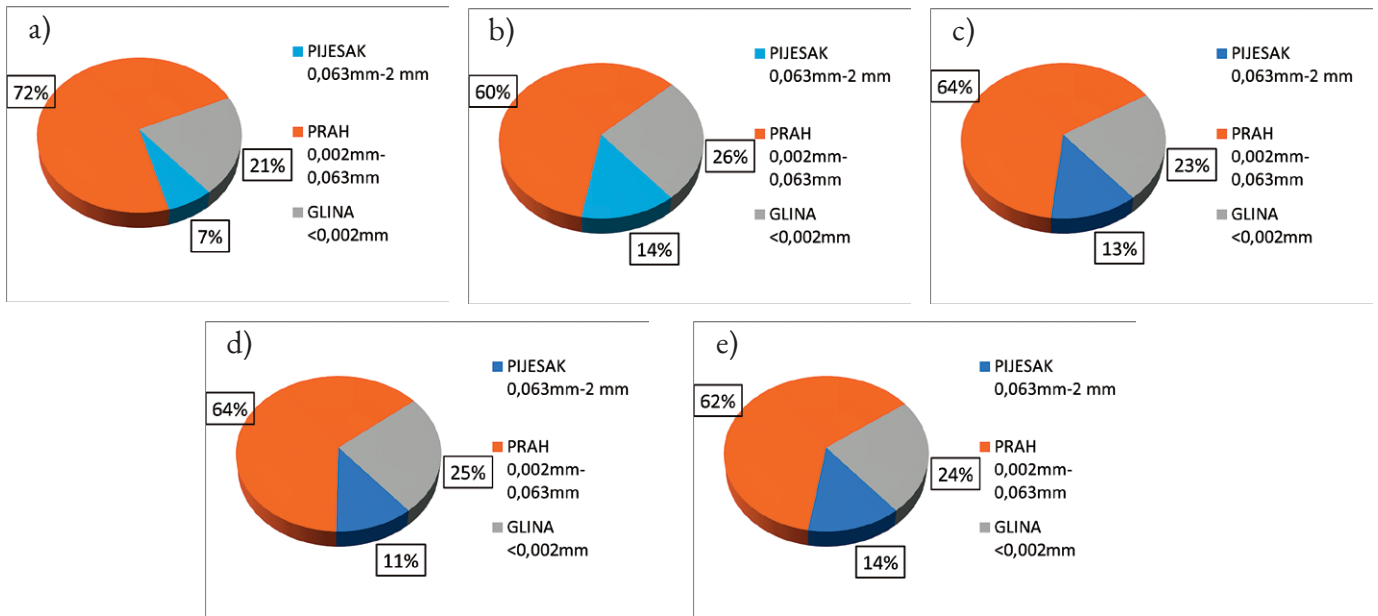
Rezultati analize mehaničkog sastava tla pokazuju na svim lokacijama najveću zastupljenost praha (60-72 %), zatim gline (21-26 %) te pijeska (7-14 %) (Slika 5a-e).



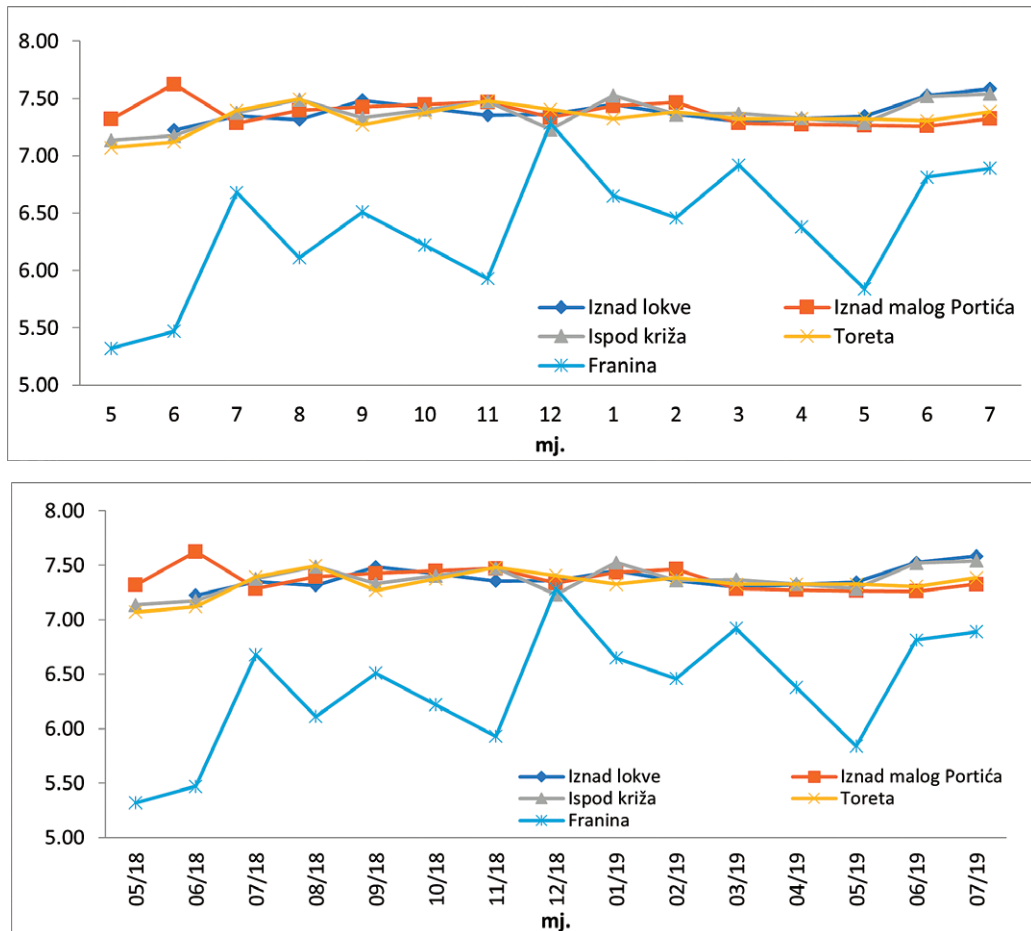
Slika 4. Vegetacija na plohi Franina

Prevladavajuća tekstura tla pripada praškastoj ilovači (praškasto - ilovasto tlo).

Nadalje, dobivene pH vrijednosti u tlu, kao posljedica prvenstveno sadržaja karbonata pokazuju alkalnu reakciju (7,0-7,9) uz iznimku na lokalitetu Franina s blago kiselom do neutralnom reakcijom tla (pH od 5,04 do 7,48) (Slika 6).



Slika 5. Tekstura tla a) Iznad lokve, b) Iznad malog Portića, c) Ispod križa, d) Toretta, e) Franina



Slika 6. pH vrijednosti uzoraka u CaCl<sub>2</sub> kroz godinu dana na lokacijama Franina, Toretta, Ispod križa, Iznad malog Portića i Iznad lokve

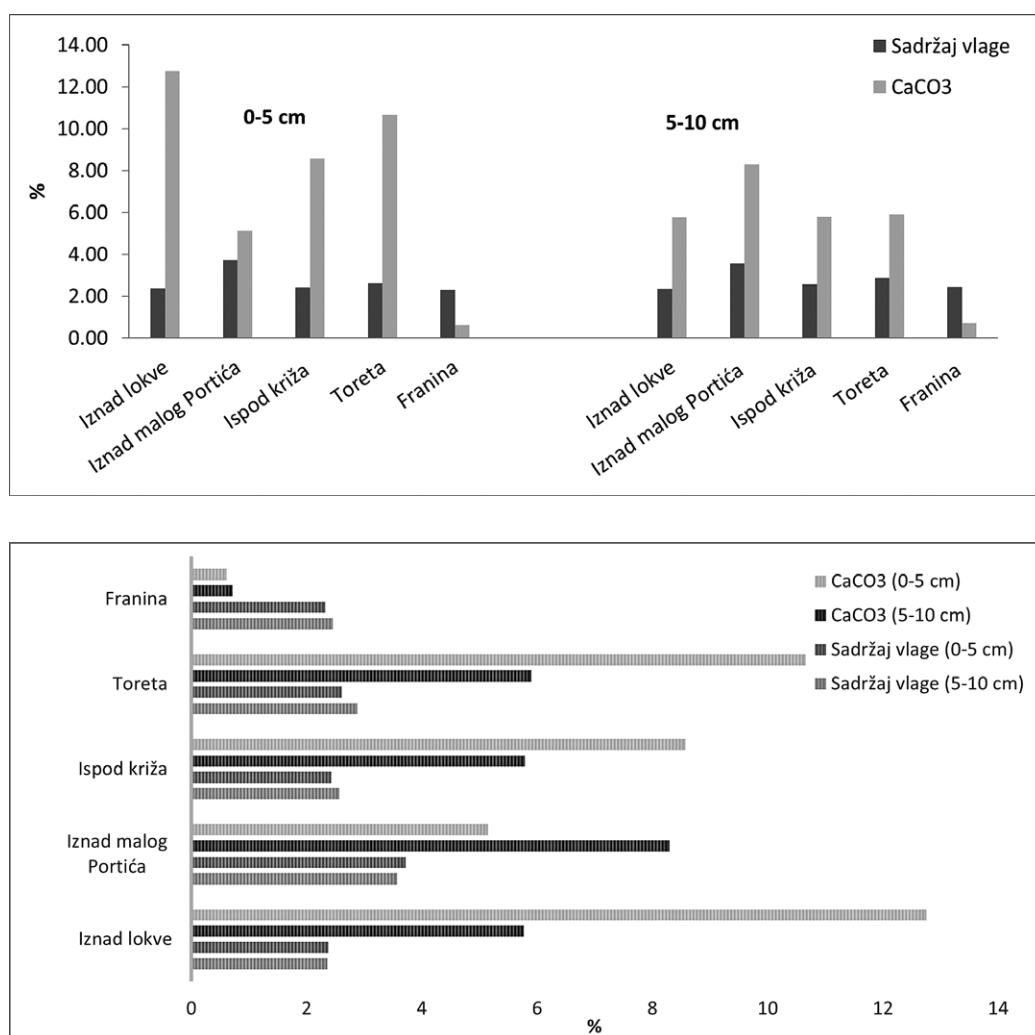
Uzimajući u obzir neodvojivu povezanost sadržaja vlage u tlu i njegove teksture, odnosno, zadržavanja vode i poroznosti tla (Dwevedi i sur., 2017), lokacija s najvećim postotkom gline (Iznad malog Portića, Slika 5.) najbolje zadržava vodu. Slika 7. prikazuje sadržaj vlage i karbonata uzetih uzoraka tla prema lokacijama. Srednja godišnja vrijednost sadržaja vlage kreće se u rasponu od 2,32 % na Franini te od 3,72 % Iznad malog Portića pri dubini do 0-5 cm. Sličan raspon prisutan je na lokalitetu Iznad lokve (2,36 %), a iznos od 3,57 % na lokalitetu Iznad malog Portića pojavljuje se i na dubini od 5-10 cm (Slika 7.). Raspon karbonata na dubini do 0-5 cm kreće se od 0,92 % na Franini, do 16,72 % na lokaciji Iznad lokve, dok je na dubini od 5-10 cm na lokalitetu Franina prisutno 0,45 % te 9,91 % na lokalitetu Iznad malog Portića (Slika 7.).

### Stupanj onečišćenja

Stupanj onečišćenja tla teškim metalima i potencijalno onečišćujućim elementima izračunavao se prema sljedećoj jednadžbi:

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

Stupnjevi onečišćenja tla teškim metalima u vremenskom periodu od svibnja 2018. do srpnja mjeseca 2019., zajedno s kriterijima za interpretaciju onečišćenja, prikazani su u Tablici 3. Dobivene vrijednosti koje prelaze u kategoriju onečišćenog tla (od 100-200 %) podebljane su crno, dok su vrijednosti u kategoriji zagađenog tla (>200 %) istaknute crveno.



Slika 7. Sadržaj vlage i karbonata uzoraka na dubinama od 0-5 cm i 5-10 cm na lokacijama Franina, Toreta, Ispod križa, Iznad malog Portića i Iznad lokve

**Tablica 3.** Stupanj onečišćenja prikazan po mjesecima (IL – Iznad lokve, IMP – Iznad malog Portića, IK – Ispod križa, T – Toreta, F – Franina). Vrijednosti u kategoriji onečišćenog tla (od 100-200 %) podebljane su crno, vrijednosti u kategoriji zagađenog tla (>200 %) istaknute crveno.

mj.	Cd (%)							Cu (%)							Pb (%)							Zn (%)						
	IL	IMP	IK	T	F	IL	IMP	IK	T	F	IL	IMP	IK	T	F	IL	IMP	IK	T	F	IL	IMP	IK	T	F			
5		<b>181,50</b>	59,00	<b>100,00</b>	72,00		8,15	7,25	4,21	8,83		11,97	10,00	33,25	15,32		69,93	39,29	45,29	33,83								
6	25,00	38,50	27,50	37,00	38,00	10,03	18,50	4,30	22,82	26,89	7,80	14,07	8,19	11,85	6,19	38,95	49,85	38,29	50,25	38,37								
7	21,50	39,50	30,00	55,00	21,00	7,58	15,88	12,39	9,54	10,56	3,66	13,73	12,91	12,53	3,34	25,59	47,97	23,57	35,21	37,79								
8	12,50	13,00	13,50	27,50	7,50	4,74	14,57	10,68	10,33	1,86	21,11	14,44	16,93	20,33	22,08	47,53	53,22	42,87	42,44	36,33								
9	11,50	16,00	2,50	21,50	10,50	7,35	10,56	10,18	19,31	21,55	12,06	17,13	13,34	12,46	18,19	37,65	51,93	41,31	<b>100,17</b>	34,82								
10	20,00	27,75	12,00	18,50	18,75	11,36	10,92	12,28	16,76	17,54	17,82	14,40	16,80	13,99	18,36	40,94	53,82	41,17	69,58	35,29								
11	28,50	39,50	21,50	15,50	27,00	15,38	11,28	14,38	14,20	13,54	23,58	11,67	20,25	15,52	18,52	44,23	55,71	41,04	39,00	35,76								
12	25,50	51,00	29,00	25,50	29,50	12,80	22,94	18,31	22,70	30,10	40,19	47,29	25,64	24,74	29,86	45,24	61,30	47,89	61,22	45,85								
1	<b>251,50</b>	52,00	32,00	63,50	33,00	7,64	14,46	6,35	21,29	64,74	8,34	16,12	11,01	23,25	11,65	40,23	50,87	43,79	52,02	39,20								
2	44,50	50,00	48,00	58,00	42,50	10,09	13,08	9,89	20,16	19,29	16,41	13,70	16,16	22,71	19,84	43,57	57,87	43,40	41,47	46,52								
3	72,00	85,00	57,50	72,50	96,50	12,46	19,54	11,98	12,33	10,56	19,47	20,68	17,57	23,78	14,00	45,39	55,27	34,80	53,74	52,39								
4	60,75	69,00	48,75	80,50	68,25	8,25	15,36	12,44	14,69	12,09	17,08	17,11	14,61	21,76	13,00	39,99	54,87	40,16	51,74	48,39								
5	49,50	53,00	40,00	88,50	40,00	4,04	11,17	12,89	17,04	13,62	14,70	13,54	11,66	19,75	12,00	34,58	54,47	45,52	49,74	44,40								
6	35,00	50,00	33,00	23,00	45,50	5,77	11,07	5,22	8,97	11,32	8,21	7,31	5,00	12,20	12,76	38,02	49,46	41,30	43,25	37,89								
7	<b>153,50</b>	62,00	21,00	21,50	26,00	5,06	4,98	4,04	1,62	10,52	11,75	12,77	9,01	10,14	14,44	36,80	51,31	43,96	41,16	32,05								

**KRITERIJ**

čisto, neopretereno tlo, do 25 %

tlo povećane onečišćenosti, 25 - 50 %

tlo velike onečišćenosti, 50 - 100 %

onečišćeno tlo, 100 - 200 %

zagađeno tlo, > 200% od graničnih vrijednosti



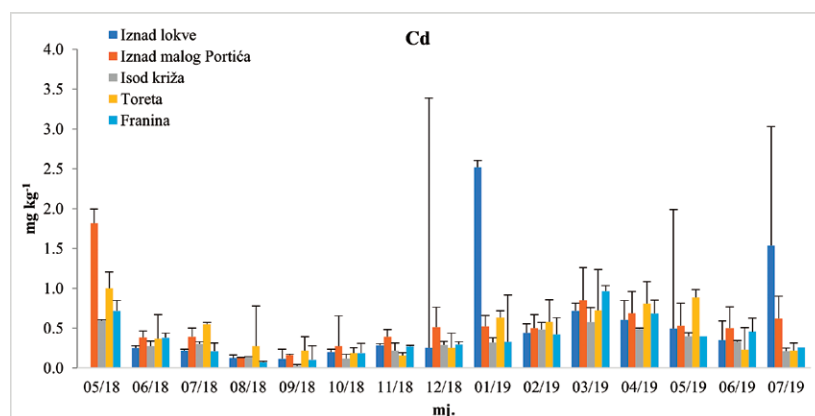
### a) Kadmij

Obzirom da na području JU Kamenjak pretežno prevladava praškasto – ilovasto tlo, maksimalno dopuštene vrijednosti za kadmij (Cd) u tlu čine vrijednosti od 0,5-1,0 mg kg<sup>-1</sup> (NN 9/14). Na temelju dobivenih rezultata za Cd (Slika 8.), vidljivo je da vrijednosti uglavnom ne prelaze MDV, osim u svibnju 2018. za lokacije Iznad malog Portića (1,82 mg kg<sup>-1</sup>) i Toretu (1,00 mg kg<sup>-1</sup>) te u siječnju i srpnju 2019. na lokaciji Iznad lokve (2,52 te 1,54 mg kg<sup>-1</sup>). U Tablici 3 može se vidjeti da je na lokaciji Iznad lokve u siječnju 2019. stupanj onečišćenja prešao u kategoriju zagađenog tla (> 200 % od granične vrijednosti) dok je u srpnju 2019. u kategoriji onečišćenog tla (između 100 i 200 % od granične vrijednosti). Lokacija Iznad malog Portića je u periodu od prosinca. 2018. do srpnja 2019. imala raspon koncentracija od 0,50-1,82 mg kg<sup>-1</sup>, što pripada kategoriji velike onečišćenosti (50-100 % od granične vrijednosti). Na lokaciji Toreta u periodu od 1. do 5. mjeseca 2019., također možemo vidjeti veliko onečišćenje tla (od 50-100 % od granične vrijednosti). Na lokacijama Ispod križa i Franina povećano onečišćenje tla utvrđeno je u svibnju 2018. (Ispod križa – 0,59 mg kg<sup>-1</sup>, Franina – 0,72 mg kg<sup>-1</sup>), ožujku 2019. (Ispod križa – 0,58 mg kg<sup>-1</sup>, Franina – 0,97 mg kg<sup>-1</sup>) te u travnju 2019. na lokaciji Franina (0,68 mg kg<sup>-1</sup>). Čisto, neopterećeno tlo (<25 %) kadmijem zabilježeno je u rujnu 2018.

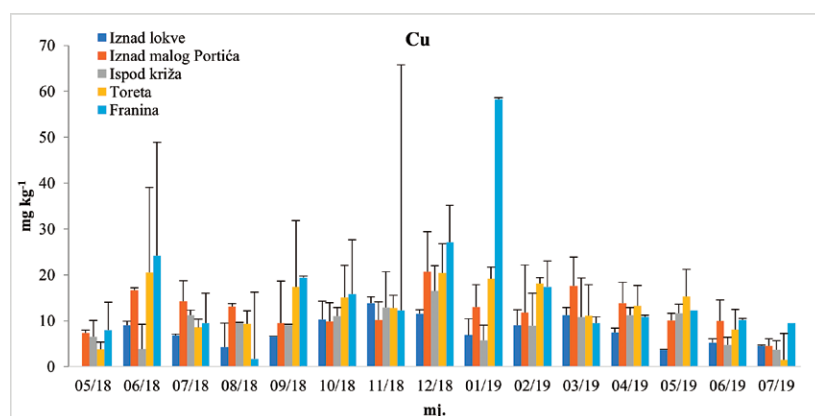
na svim lokacijama. Razlike u koncentracijama Cd prisutne su između lokacija ovisno o mjesecu. Najistaknutija značajna razlika vidljiva je u svibnju 2018. kad je značajno veća razlika utvrđena na plohi Iznad malog Portića u odnosu na ostale. Također, statistički značajna razlika vidljiva je i u siječnju 2019. na lokaciji Iznad lokve.

### b) Bakar

Prema Pravilniku MDV za bakar (Cu) u praškasto-ilovastom tlu je 60-90 mg kg<sup>-1</sup>. Obzirom na koncentracije bakra prikazane na Slici 9. i stupanj onečišćenja prikazan u Tablici 3., može se zaključiti da na ispitivanim lokacijama Iznad lokve, Iznad malog Portića, Ispod križa i Toreti još uvijek nije došlo do onečišćenja (čisto, neopterećeno tlo, <25 % od granične vrijednosti). Povećano onečišćenje bakrom pojavilo se na jedino na lokaciji Franina u lipnju 2018. u obliku koncentracije od 24,21 mg kg<sup>-1</sup> te stupnja onečišćenja od 26,89 % (kategorija povećane onečišćenosti 25-50 %). Nešto veće onečišćenje vidljivo je i u siječnju 2019. godine s iznosom koncentracije od 58,27 mg kg<sup>-1</sup> te stupnja onečišćenja od 64,75 % (kategorija tla velike onečišćenosti, 50-100 %). Koncentracije Cu uglavnom se nisu razlikovale među plohamo po mjesecu. U siječnju 2019. godine utvrđena je značajna razlika na lokaciji Franina u odnosu na ostale lokacije.



Slika 8. Koncentracija kadmija od 5. mjeseca 2018. do 7. mjeseca 2019. na lokacijama Franina, Toreta, Ispod križa, Iznad malog Portića i Iznad lokve



Slika 9. Koncentracija bakra od 5. mjeseca 2018. do 7. mjeseca 2019. na lokacijama Franina, Toreta, Ispod križa, Iznad malog Portića i Iznad lokve



### c) Olovo

Za olovo (Pb) u praškasto-ilovastom tlu granice MDV su od 50-100 mg kg<sup>-1</sup> pokazalo se da je samo na mjestu Iznad lokve u srpnju 2019. s iznosom koncentracije od 65,93 mg kg<sup>-1</sup> došlo do stupnja povećane onečišćenosti (65,93 %, kategorija velikog onečišćenja, 50-100 %) (Tablica 3., Slika 10.). Iako dobivene koncentracije u prosincu 2018. na svim lokacijama osim Toreti nisu prošle MDV (od 25,64-47,29 mg kg<sup>-1</sup>), ušle su u kategoriju povećane onečišćenosti (od 25-50 % od granične vrijednosti). Upozoravajuća vrijednost onečišćenja na lokalitetu Toreta s povećanom koncentracijom od 33,25 mg kg<sup>-1</sup> te stupnja onečišćenja od 33,25 % (kategorija povećane onečišćenosti 25-50 %) utvrđena je u svibnju 2018. godine.

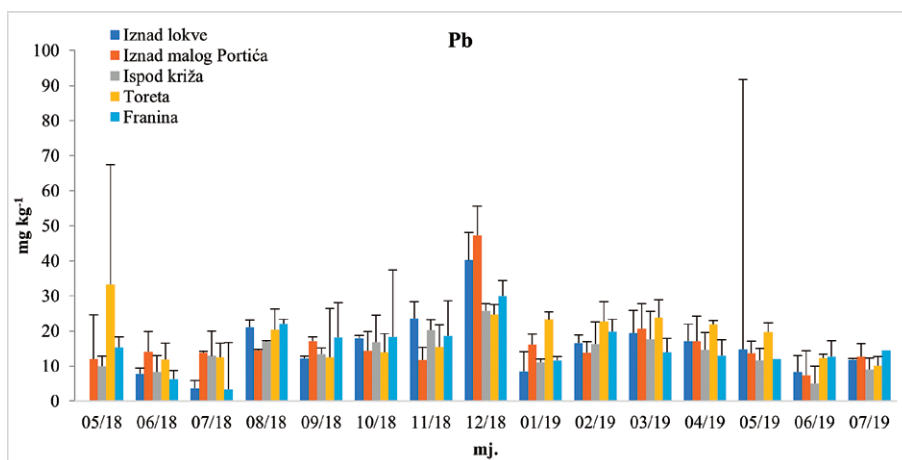
Najistaknutija razlika u koncentracijama Pb vidljiva je u prosincu 2018. na lokacijama Iznad lokve i Iznad malog Portića u odnosu na druge lokacije.

### d) Cink

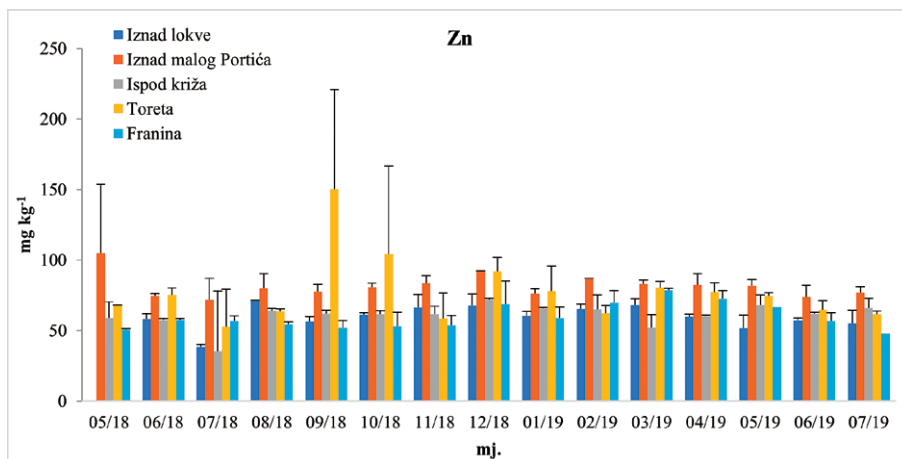
Prema Pravilniku za praškasto ilovasta tla, granična koncentracija cinka (Zn) kreće se od 60-150 mg kg<sup>-1</sup>.

Vrijednost koncentracije cinka na Toreti u rujnu 2018. iznosi 150,25 mg kg<sup>-1</sup> (stupanj onečišćenja 100,17 %) što pripada kategoriji onečišćenih tala (Slika 11., Tablica 3.). Koncentracije na lokacijama Iznad malog Portića i Toreta pokazuju visoke vrijednosti koncentracija tijekom čitavom perioda mjerenja. Vrijednosti koncentracija na lokacijama Iznad malog Portića kreću se od 71,95-104,90 mg kg<sup>-1</sup>, odnosno, stupnja onečišćenja od 47,97 % do 69,93 % (kategorija velike onečišćenosti, 50-100 %). Na lokaciji Toreta vrijednosti u lipnju, listopadu i prosincu 2018. te u siječnju, ožujku i travnju 2019. imaju raspon od 75,38-104,37 mg kg<sup>-1</sup> što pripada stupnju onečišćenja od 50,25-69,58 % (kategorija velikog onečišćenja, 50-100 %) (Tablica 3.). Koncentracije Zn uglavnom se nisu razlikovale između ploha po mjesecu. Najznačajnije razlike koncentracija na lokacijama Iznad malog Portića i Toreta utvrđene su u rujnu i listopadu 2018.

Prema dobivenim koncentracijama vidljivo je da je lokalitet Ispod križa najmanje onečišćen u usporedbi s ostalim uzorkovanim lokacijama, unatoč varijaciji podataka tijekom mjeseci. Na svim lokacijama najviše



Slika 10. Koncentracija olova od 5. mjeseca 2018. do 7. mjeseca 2019. na lokacijama Franina, Toreta, Ispod križa, Iznad malog Portića i Iznad lokve



Slika 11. Koncentracija cinka od 5. mjeseca 2018. do 7. mjeseca 2019. na lokacijama Franina, Toreta, Ispod križa, Iznad malog Portića i Iznad lokve

je prisutan metal cink, a najmanje zastupljen je bakar. Najveće onečišćenje uzrokovano je kadmijem.

## RASPRAVA

Vegetacija terena odabranih ploha uzorkovanja ukazuje na pripadnost travnjačkoj vegetaciji u ranoj sukcesijskoj fazi. Obzirom da se sukcesijski stadij suhih travnjaka održava isključivo ispašom, njenim izostankom povećava se udio drvenastih vrsta te paralelno i progresivna sukcesija ka garizima, makijama te, u konačnici, šumama (Vukelić, 2012). Travnjake na području Kamenjaka obilježava upravo stupanj progresije prema zajednicama gariga, sa značajnim udjelom drvenastih biljnih vrsta. Iako sekundarnog karaktera, ovi su travnjaci izuzetno bogati raznolikošću biljnih vrsta, od kojih su mnoge zaštićene (poput orhideja) te bi ih, s ciljem zaštite postojećeg stanja, takvima trebalo i održavati (Vuković i sur., 2013). Nadalje, analiza koncentracije teških metala u tlu, sukladno maksimalno dopuštenim vrijednostima (MDV), ukazuje na prijelaz pojedinih lokaliteta u kategoriju tla povećane onečišćenosti (25-20 %), velike onečišćenosti (50-100 %) te čak i u kategoriju onečišćenog tla (100-200 %). Iako koncentracije metala nisu povezivane s prisutnošću biljnih vrsta, ovim su istraživanjem utvrđeni potencijalni fitoakumulatori poput vrste *Cistus salvifolius* koja je u radovima je prikazana kao akumulator Cd (Bazan i sur., 2018) te *Helichrysum italicum* kao jednog od važnijih fitoakumulatora Pb (Barbafieri i sur., 2011; Bazan i sur., 2018). S druge strane, *Plantago lanceolata* poznati je akumulator Hg (Bazan i sur., 2018) i Zn (Stančić i sur., 2015), *Galium mollugo* sljedećih teških metala: Cd, Cu, Pb i Zn (Antoniadis i sur., 2020), a *Rumex ulmifolius* Pb (Marques i sur., 2009). Obzirom da prisutnost teških metala može negativno utjecati na fotosintezu, umanjiti rast, inhibirati sintezu enzima, oksidirati proteine, oštetiti nukleinske kiseline te, u krajnjem slučaju, uzrokovati mortalitet same biljke, važno je pratiti njihove koncentracije posebice u zaštićenim područjima (Ashfaq i sur., 2016).

Uzroci onečišćenja mogu biti različiti. Povećana turistička posjećenost, uz nekontrolirani protok motornih vozila, zasigurno daje svoj doprinos. Neobično je da su povećane koncentracije Cd, Cu i Pb bile povećane i u prosincu te siječnju. Slični rezultati dobiveni su u još jednoj mediteranskoj zemlji, Libanonu (Hour i sur., 2020). Dok, kadmij, primjerice u okoliš može dospjeti od pogonskog i kočničkog sustava te od maziva (Adamiec i sur., 2016; Hjortenkrans i sur., 2006; McKenzie i sur., 2009; Szwalec i sur., 2020), onečišćenje bakrom može nastati tijekom trenja u kočničkom sustavu te uslijed emitiranja ispušnih plinova kao rezultat izgaranja u motoru (Straffellini i sur., 2015). Nadalje, cink u okoliš može dospjeti od guma i pocinčanih metala (Roje i sur., 2018). Onečišćenje olovom također je rezultat motornih

prijevoznih sredstava (Roje i sur., 2018; Smith, 1976), što povećava važnost nastavka praćenja unosa ovih metala u ovo zaštićeno područje. Pravilno upravljanje posjećivanjem, u obliku svojevrsnog ograničenja broja motornih vozila, moguće je rješenje očuvanja cjelokupnog područja kako bi se izbjegli konflikti u korištenju područja i njegovoj zaštiti.

## ZAKLJUČAK

Važnost praćenja pokazatelja zdravstvenog stanja okoliša, neizostavan je doprinos održivom gospodarenju prirodnim resursima jednako kao i njihovom očuvanju. Kontrola i ograničenje unosa onečišćujućih tvari u tlo iznimno je važna zbog njihove tendencije dugoročnog zadržavanja u okolišu uz mogućnost stvaranja nepoželjnih posljedica, neovisno o naknadnom uklanjanju izvora onečišćenja. Uz monitoring razina koncentracija navedenih teških metala te praćenja stupnja onečišćenja tla sukladno Zakonskim regulativama, paralelno praćenje brojnosti indikatorskih biljnih vrsta značajno može doprinijeti brzom detekciji okolišnog stanja, eventualne onečišćenosti okoliša tla te općenito ukazati na određene stanišne karakteristike. Istraživanje koncentracije teških metala u tlu na području JU Kamenjak i dobiveni rezultati ukazuju na važnost nastavka ovakvih istraživanja uz tendenciju potencijalnog poduzimanja određenih mjera zaštite područja u budućnosti.

## FINANCIRANJE

Ovo istraživanje financirano je od strane Javne ustanove Kamenjak kroz projekt "Istraživanje prisutnosti teških metala u tlu na području JU Kamenjak".

## SUKOB INTERESA

Autori nemaju sukob interesa za prijaviti.

## LITERATURA

Adamiec, E., Jarosz-Krzemińska, E., & Wieszała, R. (2016). Heavy metals from non-exhaust vehicle emissions in urban and motorway road dusts. *Environmental monitoring and assessment*, 188, 369. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5377-1>

Al-Lami, AMA., Khudhaier, SR., Aswad, OA. (2020). Effects of heavy metals pollution on human health. *Annals of Tropical Medicine and Public Health*, 23, SP231125. DOI: ic <http://doi.org/10.36295/ASRO.2020.231125>

Antoniadis, V., Shaheen, S.M., Stärk, H., Wennrich, R., Levizou, E., Merbach, I., Rinklebe, J. (2021). Phytoremediation

- potential of twelve wild plant species for toxic elements in a contaminated soil. *Environment International*, 46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106233>.
- Ashfaque, F., Inam, A., Sahay, S., Iqbal, S. (2016). Influence of Heavy Metal Toxicity on Plant Growth, Metabolism and Its Alleviation by Phytoremediation - A Promising Technology. *Journal of Agriculture and Ecology Research International*, 6, 1-19. DOI: [10.9734/JAERI/2016/23543](https://doi.org/10.9734/JAERI/2016/23543).
- Barbafieri, M., Dadea, C., Tassi, E., Bretzel, F., Fanfani, L. (2011). Uptake of heavy metals by native species growing in a mining area in Sardinia, Italy: discovering native flora for phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, 13, 985-997. DOI: <https://doi.org/10.1080/15226514.2010.549858>
- Bazan, G., Galizia, G. (2018). Geographical and ecological outline of metal(loid) accumulating plants in Italian vascular flora. *Ecocycles* 4, 47-64. DOI: [10.19040/ecocycles.v4i1.110](https://doi.org/10.19040/ecocycles.v4i1.110)
- Bernard, A. (2008). Cadmium and its adverse effects on human health. *Indian Journal of Medical Research*, 128, 557-64.
- Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6, e04691. DOI [10.1016/j.heliyon.2020.e04691](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691)
- Cannas D, Loi E, Serra M, Firinu D, Valera P, Zavattari P. (2020). Relevance of Essential Trace Elements in Nutrition and Drinking Water for Human Health and Autoimmune Disease Risk. *Nutrients*, 12, 2074. doi: [10.3390/nu12072074](https://doi.org/10.3390/nu12072074).
- Chan, WY., Rennert O.M. (1980). The role of copper in iron metabolism. *Annals of Clinical and Laboratory Science*, 10, 338-44.
- Djoko, K.Y., Cheryl-lynn, Y.O., Walker, M.J., McEwan, A.G. (2015). The role of copper and zinc toxicity in innate immune defense against bacterial pathogens. *Journal of Biological Chemistry*, 290, 1854-1861. doi: [10.1074/jbc.R115.647099](https://doi.org/10.1074/jbc.R115.647099).
- Dwevedi, A., Kumar, P., Kumar, P., Kumar, Y., Sharma Y.K., Kayastha, A.M. (2017). Soil sensors: detailed insight into research updates, significance, and future prospects. In: *Soil sensorss*. 15, 561-595.
- FAO. (2014). International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps). <https://www.fao.org/3/i3794en/i3794en.pdf>.
- Gall, J. E., Boyd, R. S., Rajakaruna, N. (2015). Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187-201. DOI [10.1007/s10661-015-4436-3](https://doi.org/10.1007/s10661-015-4436-3).
- Georgopoulos, P. G., Roy A., Yonone-Lioy M. J., Opiekun R. E., Lioy P. J. (2011). Environmental copper: its dynamics and human exposure issues. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 4, 341-394.
- Hjortenkrans, D., Bergbäck, B., Häggerud, A. (2006). New Metal Emission Patterns in Road Traffic Environments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 117, 85-98. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-7706-2>.
- Houri, T., Khairallah, Y., Al Zahab, A., Osta, B., Romanos, D., Haddad, G. (2020). Accumulation Effects on The Photosynthetic Performance of Geophytes in Mediterranean Reserve. *Journal of King Saud University - Science* 32, 874-880. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.04.005>.
- Hughes, W.M., Jr., Rodriguez, W.E., Rosenberger, D., Chen, J., Sen, U., Tyagi, N., Moshal K.S., Vacek, T., Kang, J., Tyagi, S.C. (2008). Role of copper and homocysteine in pressure overload heart failure. *Cardiovascular Toxicology*, 8, 137-144. DOI: [10.1007/s12012-008-9021-3](https://doi.org/10.1007/s12012-008-9021-3).
- ISO 10390, 2005: Soil Quality – Determination of pH
- ISO 11 047, 1998: Soil quality – Determination of Cd, Cu, Pb and Zn
- ISO 11465, 1993: Soil Quality – Determination of dry matter and water content on a mass basis.
- ISO 17025:2017: Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija
- Jarup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, 167-182.
- Johnsen, I. V., Mariussen, E., Voie, Ø. (2018). Assessment of intake of copper and lead by sheep grazing on a shooting range for small arms: a case study. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 7337-7346. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1824-6>.
- Marques, A. P. G. C., Moreira, H., Rangel, A. O. S. S., Castro, P. M. L. (2009). Arsenic, lead and nickel accumulation in *Rubus ulmifolius* growing in contaminated soil in Portugal. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 174-179. doi: [10.1016/j.jhazmat.2008.09.102](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.102).
- McKenzie, E. R., Money, J. E., Green, P. G., Young, T. M. (2009). Metals associated with stormwater-relevant brake and tire samples. *Science of the total environment*, 407, 5855-5860. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.07.018>
- Narodne novine, br. 71/19, Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima

- Plum, L. M., Rink, L. R., Haase, H. (2010). The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 1342–1365.
- Reuben, A. (2018.) Childhood Lead Exposure and Adult Neurodegenerative Disease. *Journal of Alzheimer's Disease*, 64, 17–42.
- Roje, V., Orešković, M., Rončević, J., Bakšič, D., Pernar, N., Perković, I. (2018). Assessment of the trace element distribution in soils in the parks of the city Zagreb (Croatia). *Environmental Monitoring and Assessment*. 190-121.
- Rondanelli, M., Faliva, M.A., Infantino, V., Gasparri, C., Iannello, G., Perna, S., Riva, A., Petrangolini, G., Tartara, A., Peroni, G. (2021) Copper as Dietary Supplement for Bone Metabolism: A Review. *Nutrients* 13, 2246. <https://doi.org/10.3390/nu13072246>
- Rout, G. R., Das, P. (2009). Effect of Metal Toxicity on Plant Growth and Metabolism: I. Zinc. In: *Sustainable Agriculture* pp 873-884
- Scheiber IF, Mercer JF, Dringen R. (2014). Metabolism and functions of copper in brain. *Progress in Neurobiology*, 116, 33-57. doi: 10.1016/j.pneurobio.2014.01.002.
- Singh J, Kalamhad A.S. (2011). Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life. *Chemical and Environmental Research*, 1, 15-21.
- Smith W.H: (1976). Lead Contamination of the Roadside Ecosystem, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 26, 753-766. DOI: 10.1080/00022470.1976.10470310
- Stančić, Z., Vujević, D., Dogančić, D., Zavrtnik, S., Dobrotić, I., Bajsić, Z., Dukši, I., Vincek, D. (2015). Sposobnost akumulacije teških metala kod različitih samoniklih biljnih vrsta. *Inženjerstvo okoliša*, 2, 7-18.
- Straffelini, G., Ciudin, R., Ciotti, A., Gialanella, S. (2015). Present knowledge and perspectives on the role of copper in brake materials and related environmental issues: A critical assessment. *Environmental Pollution*, 207, 211-219. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.024>.
- Szwalec, A., Mundała, P., Kędzior, R., Pawlik, J. (2020). Monitoring and assessment of cadmium, lead, zinc and copper concentrations in arable roadside soils in terms of different traffic conditions. *Environmental Monitoring and Assessment* 192, 155. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-8120-x>
- Škorić, A. (1982). Priručnik za pedološka istraživanja, Poljoprivredni fakultet, Zagreb
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Experientia supplementum*, 101, 133–164. [https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6)
- UN-ECE, ICP Forests (2016). Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Cools, N., De Vos, B. Part X, Sampling and analysis of soil, 208 pp, Hamburg.
- Vhahangwele M., Khathutshelo L. M. (2018). Environmental Contamination by Heavy Metals, Heavy Metals, Hosam El-Din M. Saleh and Refaat F. Aglan, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.76082. Vukelić, J. (2012). Šumska vegetacija Hrvatske. – Šumarski Fakultet, Sveučilište u Zagrebu i Državni zavod za zaštitu prirode, Zagreb, 403 pp.
- Vukelić, J. (2012) Šumska vegetacija Republike Hrvatske. Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet i DZZP, Zagreb, 403 str.
- Vuković, N., Tommasoni, A., D'Onofrio, T. (2013). The orchid *Ophrys speculum* Link (Orchidaceae) in Croatia. *Acta Botanica Croatica*, 72, 185-191.
- Wazir S.M., Ghobrial I. (2017). Copper deficiency, a new triad: Anemia, leucopenia, and myeloneuropathy. *Journal of Community Hospital Internal Medicine Perspectives*, 7, 265–268. doi: 10.1080/20009666.2017.1351289.



## HEAVY METALS IN THE SOIL OF KAMENJAK PUBLIC INSTITUTION

### SUMMARY

Kamenjak Public institution is the holder of protected areas of very important natural functions and ecosystem services. Significant increase in negative anthropogenic impact, mainly with the increasing number of motor vehicles during the summer months, is largely reflected in the content of soil pollutants such as copper (Cu), cadmium (Cd), lead (Pb) and zinc (Zn), which can potentially negatively affect the entire food chain, including human health. Considering the exceptional importance of landscape as a protected area in everyday life of people, flora and fauna, the aim of this study was to determine the presence of these heavy metals and potentially toxic elements in soil, their concentrations as well as contamination levels. The research was conducted at 5 localities in the period from May 2018 to July 2019. The field research included recording species that stand out for their cover abundance, with special emphasis on indicators with a certain habitat characteristic. Soil samples were collected on a monthly basis at depths of 0-5 cm and 5-10 cm. The analysed vegetation cover belongs to grassland vegetation habitat type in early succession phase. Also, some bioindicator species indicate extreme environmental conditions in the soil (pH) and former fires. The results obtained elevated levels of cadmium and zinc with slightly lower concentrations of copper and lead in most localities. This indicates changes of environmental conditions as well as the importance of continuing research for the purpose of conservation and sustainable use of this protected area.

**Keywords:** cadmium, contamination level, copper, lead, Kamenjak PI, zinc