

Kositar i antimon kao onečišćivala na površinama uz željezničku prugu na području sjeverozapadne Hrvatske

Vuger, Andreja

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:201169>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

ANDREJA VUGER

**KOSITAR I ANTIMON KAO ONEČIŠĆIVALA NA POVRŠINAMA UZ
ŽELJEZNIČKU PRUGU NA PODRUČJU SJEVEROZAPADNE HRVATSKE**

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2020.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za _____ u _____ sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:

izr. prof. dr. sc. Igor Petronić

Članovi povjerenstva

- 1) izr. prof. dr. sc. Zvezdana Stanić
- 2) izr. prof. dr. sc. Nikola Sakić
- 3) Dr. sc. Vitomir Premr, r. pred.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

**KOSITAR I ANTIMON KAO ONEČIŠĆIVALA NA POVRŠINAMA UZ
ŽELJEZNIČKU PRUGU NA PODRUČJU SJEVEROZAPADNE HRVATSKE**

KANDIDAT:

ANDREJA VUGER, univ.bacc.geol.

Vuger Andreja

MENTOR:

izv.prof.dr.sc. ZVJEZDANA STANČIĆ

VARAŽDIN, 2020.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnica: ANDREJA VUGER
Matični broj: 242 - 2018./2019.
Smjer: UPRAVLJANJE OKOLIŠEM

NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

KOSITAR I ANTIMON KAO ONEČIŠĆIVALA NA POVRŠINAMA UZ ŽELJEZNIČKU
PRUGU NA PODRUČJU SJEVEROZAPADNE HRVATSKE

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Ciljevi rada
3. Opći dio
4. Materijali i metode
5. Rezultati
6. Diskusija
7. Zaključci
8. Popis literature

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 30.03.2020.

Rok predaje: 07.09.2020.

Mentor:

Z. Stančić

Izv.prof.dr.sc. Zvezdana Stančić



Predsjednik Odbora za nastavu:

Igor Petrović

Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

KOSITAR I ANTIMON KAO ONEČIŠĆIVAČA NA PODŠIINAMA
UZ ŽELJEZNIČKU PRUGU NA PODRUČJU SJEVEROZAPADNE HRVATSKE

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv.prof.dr.sc. Zvezdane Stančić**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 31. 08. 2020.

ANDREJA VUGER
(Ime i prezime)

Andreja Vuger
(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

KOSITAR I ANTIMON KAO ONEČIŠĆIVALA NA POVRŠINAMA
U ŽELJEZNIČKU PRUGU NA PODRUČJU SJEVEROZAPADNE HRVATSKE
pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog
završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak
sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 31. 08. 2020

izv. prof. dr. sc. Z. Štancić

(Mentor)

Z. Štancić

(Vlastoručni potpis)

Sažetak

Ime i prezime: Andreja Vuger

Naslov rada: Kositar i antimon kao onečišćivala na površinama uz željezničku prugu na području sjeverozapadne Hrvatske

Teški metali jedni su od najčešćih onečišćivala okoliša. Njihovi izvori mogu biti prirodnog ili antropogenog podrijetla. Jedan od antropogenih izvora teških metala u okolišu je željeznički promet čiji brzi razvoj i učestale linije u sjeverozapadnoj Hrvatskoj dovode do onečišćenja tla te do njihove akumulacije u biljkama uz željezničku prugu. Metal kositar i polumetal antimon u željezničkoj i transportnoj industriji koriste se u proizvodnji legura te kao premaz za kočnice, što su mogući izvori ovih teških metala u tlu. Cilj ovog rada je analizirati koncentracije kositra i antimona u tlu i biljkama uz željezničku prugu na području sjeverozapadne Hrvatske. Tijekom lipnja i srpnja 2014. godine sakupljeni su uzorci tala i biljnog materijala na 60 lokacija. Koncentracije kositra i antimona određene su pomoću tehnike masene spektrometrije visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom. Koncentracije ovih metala određene su u tlima različitih granulometrijskih sastava te u osam vrsta biljaka koje su česte na tom području. Raspon koncentracija kositra u tlu iznosi 3,04 – 97,64 mg/kg, dok za antimon te vrijednosti iznose 0,98 – 51,98 mg/kg. Pokazalo se da su najonečišćenije postaje one glavne na kojima najčešće dolazi do usporavanja i ubrzavanja vlakova te na kojima je najučestaliji promet, a to su Zaprešić, Varaždin i Žeinci. S druge strane, zabilježene su koncentracije kositra u biljkama u rasponu od 0,037 do 6,172 mg/kg, dok za antimon one iznose od 0,008 do 1,202 mg/kg. Pokazalo se da je od osam uzorkovanih biljnih vrsta ambrozija (*Ambrosia artemisiifolia*) akumulirala najveće količine kositra i antimona.

Ključne riječi: teški metali, kositar, antimon, željeznička pruga, tlo

Abstract

Name and surname: Andreja Vuger

Title: Tin and antimony as pollutants along the railway line in northwest Croatia

Heavy metals are one of the most frequent environmental pollutants. They come from natural or anthropogenic sources. One of anthropogenic sources of heavy metals in the environment is railway transport whose rapid development and frequent traffic in northwest Croatia leads to environmental pollution and accumulation of metals in plants along the railway line. Metal tin and metalloid antimony are used in railway and transport industry for the production of alloys and as coatings on brakes, which are possible sources of these heavy metals in soil. The main goal of this thesis is to analyse concentrations of tin and antimony in soil and plants along the railway line in northwest Croatia. During June and July 2014 soil samples and plant material were collected at 60 sites. Concentrations of tin and antimony were determined using High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Their concentrations were determined in soils of different granulometric compositions and in eight species of plants that are commonly found in the researched area. The range of tin concentrations in soil was 3,04 – 97,64 mg/kg and for antimony 0,98 – 51,98 mg/kg. The results showed that the most polluted sites were the ones at the main train stations where slowdowns and accelerations happen most frequently and at the sites with heavy traffic, like Zaprešić, Varaždin and Žeinci. On the other hand, recorded concentrations of tin in plants were 0,037 – 6,172 mg/kg and antimony values ranged from 0,008 to 1,202 mg/kg. It was also determined that out of eight sampled plant species, ambrosia (*Ambrosia artemisiifolia*) accumulated the largest amounts of tin and antimony.

Keywords: heavy metals, tin, antimony, railway line, soil

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. CILJEVI RADA	3
3. OPĆI DIO	4
3.1. TEŠKI METALI	4
3.1.1. <i>Izvori teških metala</i>	5
3.1.2. <i>Karakterizacija kositra</i>	8
3.1.2.1. <i>Izvori kositra u okolišu</i>	10
3.1.3. <i>Karakterizacija antimona</i>	13
3.1.3.1. <i>Izvori antimona u okolišu</i>	15
3.1.4. <i>Utjecaj teških metala na okoliš i zdravlje ljudi</i>	18
3.1.4.1. <i>Utjecaj kositra na okoliš i zdravlje ljudi</i>	22
3.1.4.2. <i>Utjecaj antimona na okoliš i zdravlje ljudi</i>	23
3.1.5. <i>Onečišćenost teškim metalima u Republici Hrvatskoj</i>	23
3.2. POVIJEST ŽELJEZNIČKOG PROMETA U REPUBLICI HRVATSKOJ	25
4. MATERIJALI I METODE	27
4.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA	27
4.2. SAKUPLJANJE I PRIPREMANJE UZORAKA TLA I BILJAKA ZA ANALIZU	29
4.3. LABORATORIJSKE ANALIZE	32
5. REZULTATI	36
5.1. TEKSTURA TLA, KOLIČINA HUMUSA I pH VRIJEDNOSTI TLA	36
5.2. KONCENTRACIJE KOSITRA I ANTIMONA U TLU	42
5.3. KONCENTRACIJE KOSITRA I ANTIMONA U BILJKAMA	44
6. DISKUSIJA	48
7. ZAKLJUČCI	55
8. POPIS LITERATURE	57

1. UVOD

Od industrijske revolucije i ekonomske globalizacije, broj i raznolikost okolišnih onečišćivala eksponencijalno se povećava zbog mnoštva antropogenih izvora (Prabhat i sur. 2019). Teški metali jedna su od najvažnijih skupina onečišćivala koja se vežu uz željezničke pruge (Mętrak i sur. 2015). Iako su metali prirodno prisutni u tlu, antropogeni utjecaj povećava njihovu koncentraciju do iznosa koji mogu biti štetni za biljke i životinje (Chibuike i Obiora 2014) i čovjeka. Najčešći metali koji se pojavljuju kao onečišćivala u okolišu su Pb, Cd, Hg, Cr, As, Zn, Cu, Ni, dok se Sn i Sb pojavljuju u nešto manjim koncentracijama. Onečišćenje okoliša tim elementima vodi do promjena fizikalno-kemijskih karakteristika tla te utječe na sve sastavnice hranidbenog lanca (Mazur i sur. 2013). Uz esencijalne teške metale, neki od njih svrstani su u neesencijalne metale te stoga nisu potrebni za metaboličke i biološke funkcije, a tu spadaju i kositar i antimon (Prabhat i sur. 2019).

Onečišćenje teškim metalima proširilo se globalno te predstavlja ozbiljne probleme za okoliš i ljudsko zdravlje. Uz industriju i poljoprivredu, glavni antropogeni izvori teških metala su prometnice. Intenzivan razvoj željezničkih pruga dogodio se u drugoj polovici 19. stoljeća i u 20. stoljeću. Od samih početaka postojanja željeznica, one su odgovorne za emisije različitih onečišćivala, uključujući teške metale, koji su štetni za okoliš i za ljudsko zdravlje (Mazur i sur. 2013). Ovi elementi veoma su postojani, stoga njihove emisije s vremenom dopijevaju u tlo ili vodu. Također, zbog svoje otrovnosti i sklonosti akumulaciji u ekosustavu, opasni su za okoliš i žive organizme (Mazur i sur 2013).

Jedan od izvora teških metala kositra i antimona u tlu i biljkama uz željezničke pruge je nastanak plinova i prašine tijekom izgaranja fosilnih goriva poput ugljena i nafte. Nakon elektrifikacije željeznica, ovaj način onečišćenja veoma se umanjio. Još jedan način na koji se mogu onečistiti površine u željezničku prugu je prah koji nastaje

trošenjem kotača vlaka i kočnica. Povišene koncentracije ovakve prašine većinom se pronalaze u područjima gdje se mijenja brzina vlaka kao posljedica ubrzavanja ili kočenja. Ulja i podmazivala također mogu biti izvori onečišćenja teškim metalima (Mazur i sur. 2013).

Sitne čestice teških metala zračnim strujanjima mogu se iz svojih izvora transportirati na velike udaljenosti te putem atmosferskog taloženja s vremenom dospiju u tlo i vegetaciju (HAOP 2018). Uz željezničke pruge većina čestica istaloži se u neposrednoj blizini. Budući da su teški metali slabo razgradivi, oni mogu ostati prisutni u tlu kroz duge periode (Zhang i sur. 2012).

2. CILJEVI RADA

Ciljevi ovog diplomskog rada su:

- utvrditi onečišćenje kositrom i antimonom uz željezničke pruge na relacijama Varaždin-Zagreb Glavni Kolodvor, Varaždin-Golubovec i Varaždin-Ludbreg
- ustanoviti područja na kojima su koncentracije navedenih teških metala povišene, odrediti njihove moguće izvore u tlu i istraživanim biljnim vrstama

3. OPĆI DIO

3.1. Teški metali

Teški metali su elementi koji se prirodno pojavljuju u okolišu i imaju veliku atomsku masu te specifičnu težinu veću od 5 g/cm^3 . To su elementi različitih relativnih gustoća koja nije povezana s njihovom toksičnošću te također uključuju neke metaloide (polumetale), poput antimona (Sb) (Tchounwou i sur. 2012) te neke lantanide i aktinide (Singh i Kalamdhad 2011). Od onečišćujućih tvari u okolišu, teški metali drugi su najzastupljeniji, nakon policikličkih aromatskih ugljikovodika (HAOP 2018).

U polumetale spadaju elementi koji pokazuju svojstva metala i nemetala, a tu spada antimon (Sb). Od svojstava metala pokazuju visoko talište te sjajnu površinu, međutim, pokazuju puno slabiju električnu i toplinsku vodljivost od ostalih metala. Također tvore jake anorganske kiseline, što je svojstvo nemetala, dok imaju i veću tendenciju stvaranja baza nego kiselina te su sposobni za stvaranje složenih spojeva (Sekhon 2013).

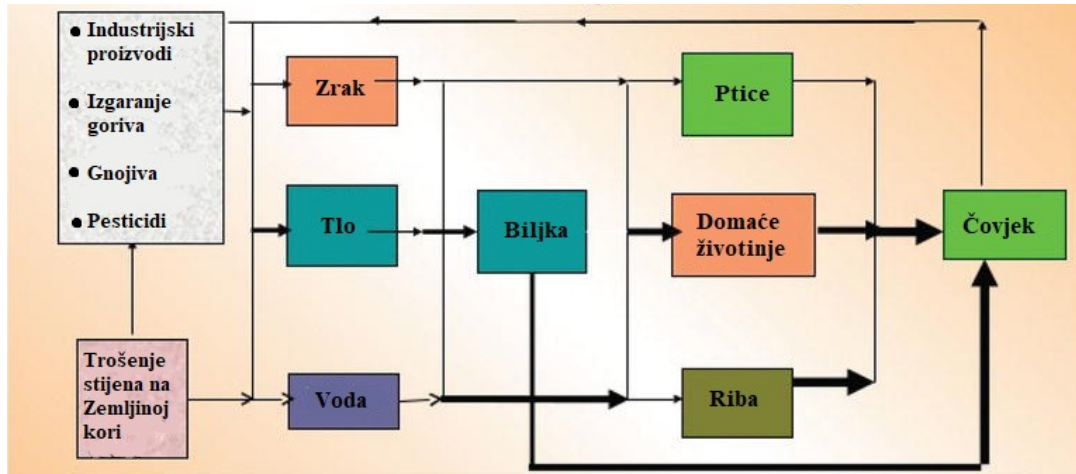
Teški metali ispuštaju se u okoliš iz prirodnih i antropogenih izvora poput industrije, transporta, rudarstva i slično. Za razliku od organskih zagađivala, teški metali su nerazgradivi te mogu ostati prisutni u tlu od nekoliko godina sve do nekoliko stotina godina (Manikandan 2005), a imaju sposobnost da se akumuliraju odnosno nakupljaju u živim bićima (Yadav 2010). Osim prirodnih izvora, jedan dio ljudskih aktivnosti pridonosi ispuštanju teških metala. Prijenos ovih zagađivala u nezagađena područja u obliku čestica prašine ili putem procjednih voda te kanalizacijskog mulja koji sadrži teške metale može dovesti do onečišćenja ekosustava (Bieby i sur. 2011).

Pojedini metali igraju ključnu ulogu u živim organizmima te su oni esencijalni elementi, a tu spadaju primjerice cink, kalcij, željezo i selen. S druge strane, postoje i teški metali koji nisu esencijalni i stoga su toksični i negativno djeluju na živa bića. Tu spadaju metali poput arsena, kadmija, olova, žive te kositra i antimona (Vukšić i Peranda 2016).

Onečišćenje metalima dovodi do štetnih posljedica na biološke sustave jer ne dolazi do procesa njihove biodegradacije, već oni moraju biti fizički uklonjeni ili transformirani u netoksične spojeve. Toksični teški metali razlikuju se od ostalih onečišćivala po tome što se ne mogu razgraditi već se akumuliraju u živim bićima te na taj način izazivaju različita oboljenja i poremećaje, čak i u manjim koncentracijama (Bieby i sur. 2011). Predstavljaju veliku prijetnju organizmima. Pokazalo se da utječu na zemljani pokrov, mikrofloru u tlu, rast biljaka te da utječu na sigurnost konzumiranja hrane i time na zdravlje ljudi i životinja (Huang i sur. 2017).

3.1.1. Izvori teških metala

Izvori teških metala mogu biti prirodni ili antropogeni. Tlo se može onečistiti teškim metalima putem emisija iz industrijskih područja, rudnih područja, izgaranjem fosilnih goriva, trošenjem boja, korištenjem poljoprivrednih gnojiva, poplavnim vodama, odlaganjem otpada, otpadnog mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, korištenjem pesticida te taloženjem iz atmosfere (Wuana i Okieimen 2011). Neki od mogućih izvora teških metala te njihovi ciklusi kretanja u ekosustavu navedeni su na **slici 1**, s time da je potrebno naglasiti da se metali u tkivu nakupljaju u većim količinama s lijeve strane na desnu, što nam ukazuje na ranjivost ljudi na toksičnost teških metala.

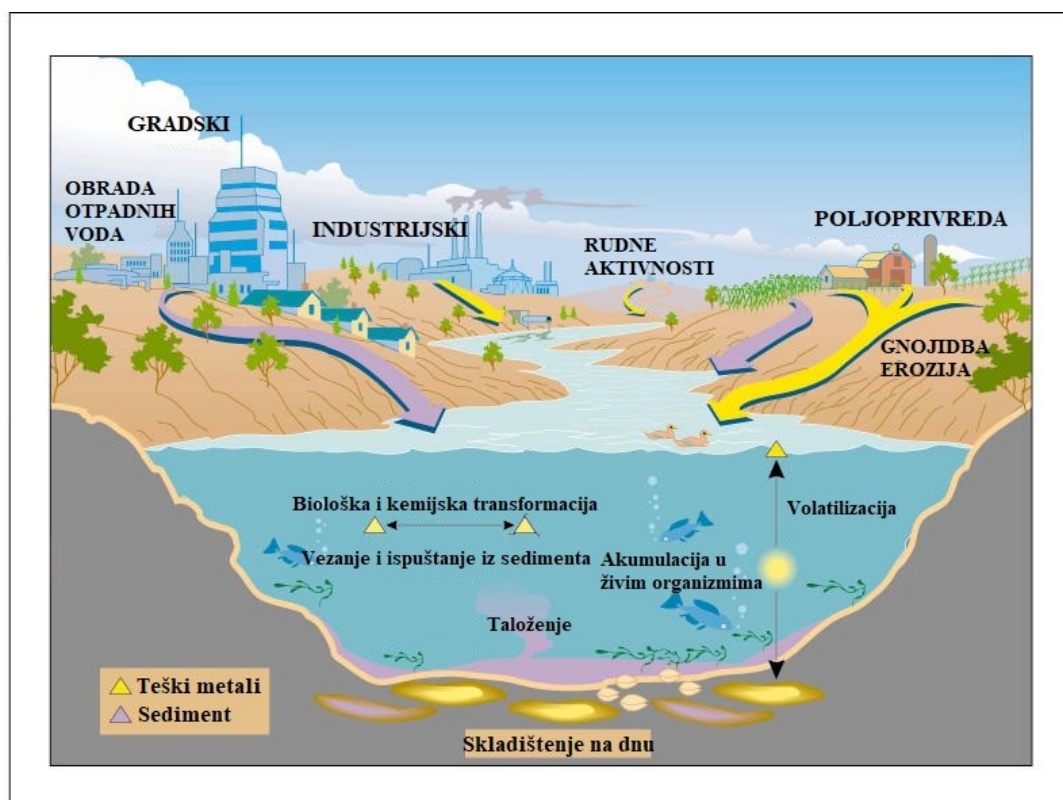


Slika 1. Izvori teških metala i njihov ciklus u ekosustavu tlo-voda-zrak-organizam (Masindi i Muedi 2018).

Teški metali prirodno se pojavljuju u tlu kao rezultat pedogenetskih procesa trošenja matičnih supstrata. Zbog ubrzanja geokemijskih ciklusa čovjekovim djelovanjem, teški metali također dospijevaju u okoliš iz različitih izvora onečišćenja koje možemo definirati kao promjenu u karakteristikama vode, zraka, tla i hrane (Manikandan 2005). Teški metali postaju onečišćivala u tlu dokle god je njihova stopa taloženja brža u odnosu na teške metale koji se u tlu prirodno pojavljuju, ako su prebačeni iz područja rudnika na nasumične lokacije gdje dolazi do njihovog utjecaja na okoliš, ukoliko su koncentracije metala u odbačenim proizvodima relativno visoke u odnosu na one u okolišu te ako kemijski oblik u kojem se nalazi metal u okolišu u koji je odbačen može učiniti taj metal biodostupnim (Wuana i Okieimen 2011).

Geogeni teški metali su oni koji dolaze direktno iz geosfere, poput primarnih minerala u magmatskim stijenama. Ovi teški metali mogu biti apsorbirani u kristalnu strukturu putem izomorfne supstitucije, što ovisi o ionskom naboju i elektronegativnosti teških metala. Zemljina kora sastoji se od 95% magmatskih stijena i 5% sedimentnih stijena, koje su većinskim dijelom kombinacija šejlova, pješčenjaka i vapnenaca (Bakshi i Banik 2018).

Onečišćenje teškim metalima koje dolazi iz ljudskih izvora problem je koji se pojavljuje od davnina. Neki od antropogenih izvora onečišćenja prikazani su na **slici 2**.



Slika 2. Antropogeni izvori teških metala u okolišu i njihova akumulacija u okolišu (Masindi i Muedi 2018).

Povijesno, poljoprivreda je imala jedan od prvih većih utjecaja na tlo. Da bi biljke mogle rasti, one moraju imati dostupne makronutrijente (N, P, S, K, Mg i Ca), ali također i esencijalne mikronutrijente. Neka tla su siromašna teškim metalima, poput Cu, Co, Fe, Ni, Mo, Mn, koji su bitni za zdrav rast biljaka, te se u tom slučaju tlo mora opskrbiti različitim dodacima (Wuana i Okieimen 2011).

3.1.2. Karakterizacija kositra

Kositar (simbol Sn, lat. *stannum*) je metal s atomskim brojem 50 i ima atomsku masu 118,69. Najčešće se pojavljuje kao srebrnkasto-bijeli metal (**slika 3**) koji je netopiv u vodi. Čisti kositar veoma je mekan i rastezljiv metal te je otporan na korozivne sredine. Pojavljuje se prirodno u Zemljinoj kori u koncentracijama do 2-3 mg/kg (Müller i sur. 2015, Howe i Watts 2005).



Slika 3. Ruda kositra (Socodex metals 2020).

Spojevi s kositrom prisutni su u okolišu u oksidacijskom stanju +2 (Sn^{2+}) ili +4 (Sn^{4+}), a pojavljuje se i u trovalentnom obliku koji je nestabilan. Stoga, kositar tvori dvije vrste kositrovih spojeva; SnX_2 s dvovalentnim kositrom te SnX_4 s četverovalentnim kositrom (Cima 2011). Kositar ne postoji u ionskom obliku, već se pojavljuje kao koloidni sustav. Iako je prisutan u okolišu, ovaj element jedan je od najrjeđih elemenata u zemljinoj kori, a pojavljuje se najčešće kao mineral kasiterit s kemijskom

formulom SnO_2 te u sulfidnim spojevima (Cima 2011). Oba valencijska stanja kositra tvore velik broj stabilnih anorganskih spojeva, dok kositar tvori hlapivi kositrov hidrid (SnH_4) i toksikološki važne organometalne spojeve u kojima je kositar kovalentnom vezom vezan za jedan ili više ugljikovih atoma (Cima 2011). Najčešći oblici anorganskog kositra su kositrov (II) klorid (SnCl_2), kositrov (II) oksid (SnO), kositrov (II) fluorid (SnF_2), kositrov (IV) klorid (SnCl_4) i kositrov (IV) oksid (SnO_2). Kod organskih spojeva s kositrom postoje kovalentne veze između ugljika i kositra, a klasificirani su kao R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 i RSnX_3 , gdje R predstavlja alkilnu skupinu ili arilnu skupinu (npr. metil, etil, butil, fenil), dok je X anionska grupa (npr. klorid, fluorid, oksid, hidroksid) (Cima 2011). Veza između kositra i ugljika je stabilna u vodi, atmosferi i na visokim temperaturama do 200°C , dok s druge strane UV zračenje, jake kiseline i elektrofilni reagensi kidaju veze (Cima 2011). Stupanj fotodegradacije i biodegradacije organskih kositrovih spojeva u vodi ovisi o okolišnim uvjetima. U sedimentu, organski spojevi s kositrom su uglavnom postojani, a moguća je i bioakumulacija ovih spojeva u vodenim organizmima u velikim količinama (Howe i Watts 2005).

Kositar u oksidacijskom stanju +2 dominira u reduktivnim uvjetima siromašnim kisikom te će precipitirati kao sulfid (SnS) ili hidroksid ($\text{Sn}(\text{OH})_2$) u lužnatoj vodi. Kositar u oksidacijskom stanju +4, s druge strane, hidrolizira, te precipitira kao hidroksid. Općenito, kositar (IV) je očekivano jedini stabilni ionski oblik u ciklusu trošenja (Howe i Watts 2005). Kationi Sn^{2+} i Sn^{4+} apsorbiraju se većim dijelom u tlo, što smanjuje njihovu mobilnost te je stoga Sn relativno imobilan element u okolišu (Howe i Watts 2005).

Kositar je neesencijalni metal te se nerijetko koristi u industriji. Ovaj metal može se spajati s ostalim elementima da bi tvorio različite spojeve. Najčešće se koristi u proizvodnji limenki za hranu, piće i aerosol, što znači da je pogodan za pakiranje hrane. U najvećim količinama prisutan je u konzerviranoj hrani (WHO 2006). Kada

se kositar spoji s klorom, sumporom ili kisikom, tvori anorganske spojeve koji su prisutni u malim količinama u Zemljinoj kori. Od svakodnevnih proizvoda, prisutan je u zubnoj pasti, sapunima, aditivima za hranu te u raznim bojilima. Kositar se također može spajati s ugljikom da bi tvorio organske spojeve, a ti se spojevi koriste u industriji plastike, pakiranja za proizvode, pesticida, bojila i zaštitnih boja za drvo. Kositar se i u organskom i anorganskom obliku pojavljuje u zraku, vodi i tlu u blizini mjesta gdje se prirodno pojavljuje u stijenama, rudnicima, ili u blizini industrije gdje se koristi ili proizvodi. Općenito, organski spojevi s kositrom u većini slučajeva dolaze iz ljudskih izvora te se ne pojavljuju prirodno (Harper i sur. 2005).

3.1.2.1. Izvori kositra u okolišu

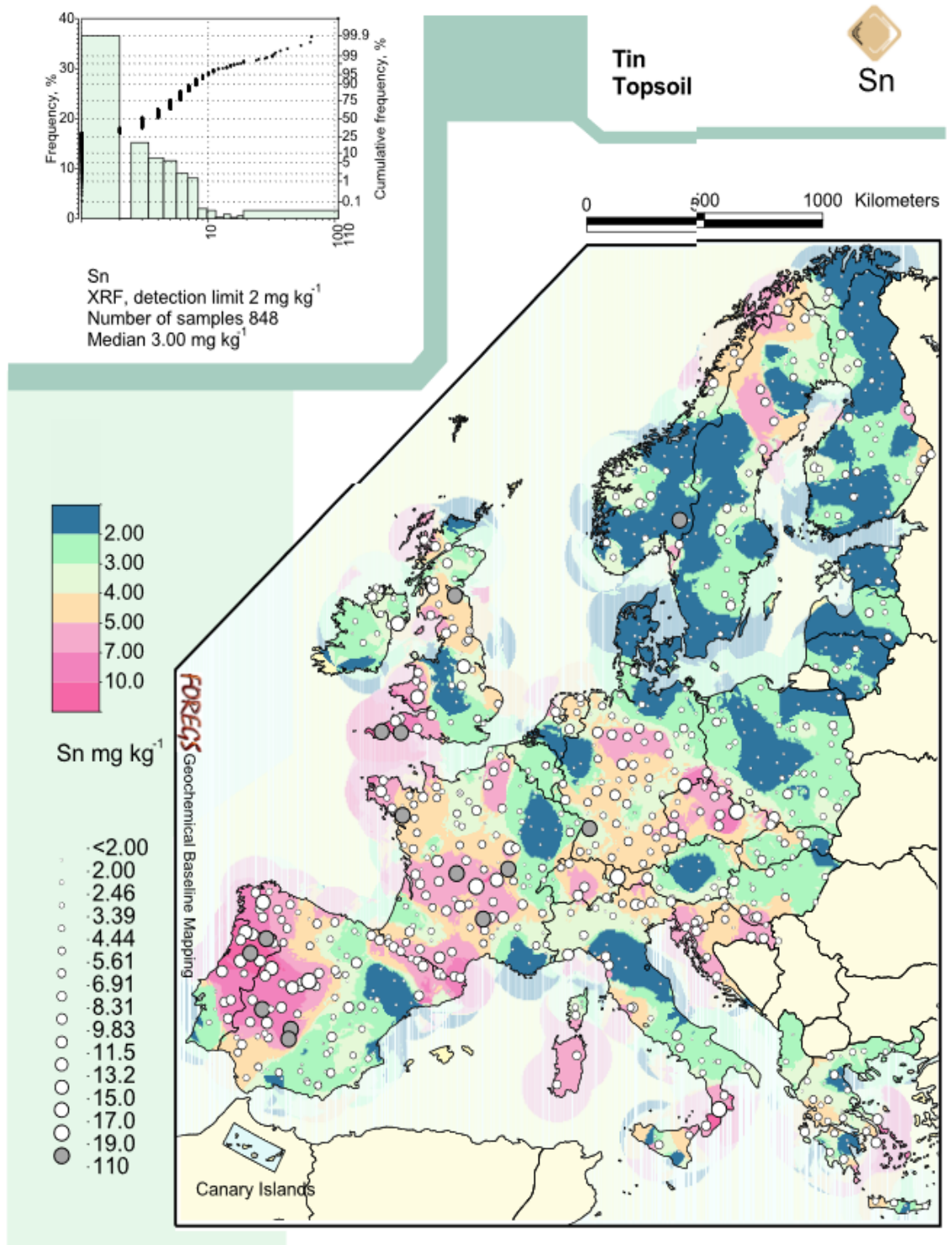
Kositar je prirodna komponenta mnogih tala. Regionalna raspodjela kositra u Zemljinoj kori je nejednaka (Cima 2011). To je element koji prirodno nalazimo u zraku, vodi i tlu te je sastavni dio mnogih biljaka i životinja, a prisutan je i u tkivu ljudi, međutim, ne postoje dokazi da je esencijalan element za ljude. Osim iz prirodnih izvora, može dospjeti u okoliš i kao posljedica onečišćenja: transportnim jedinicama, poljoprivrednim aktivnostima, obradom metala, izgaranjem otpada i fosilnih goriva (Harper i sur. 2005).

Kositar se ispušta u okoliš u obliku čestica prašine, plinova i pare koji mogu biti ispušteni tijekom procesa obrade metala, izgaranja otpada ili izgaranja fosilnih goriva (Harper i sur. 2005). Čestice koje sadrže kositar mogu se transportirati putem vjetra i mogu biti isprane kišom. Kositar se veže za čestice tla i sedimente u vodenim sredinama te je relativno imobilan u okolišu i nemoguće ga je ukloniti iz okoliša, ali može mijenjati oblik ili vezati se za čestice tla ili vode (Cima 2011).

Spojeve s kositrom u okolišu možemo naći u organskom i anorganskom obliku. Organski spojevi kositra većinom dolaze iz antropogenih izvora, međutim, metilkositar može biti stvoren i prirodno procesom biometilacije anorganskog kositra (Howe i Watts 2005).

Željeznička i transportna industrija zahtijevaju različite metale i legure u proizvodnji svojih dijelova. Pri odabiru metala koji će se koristiti za premazivanje ili prevlaku u osnovnom materijalu uzima se u obzir njihovo podnošenje različitih napora i njihova cijena. Jedan od materijala koji se koristi u te svrhe je kositar. Dodatak kositra u bilo koji primarni metal rezultira većom otpornošću na koroziju. Kao čisti metal, kositar se često koristi kao EMI oklop (elektromagnetski oklop), odnosno oklop koji štiti od elektromagnetskih smetnji. Legure kositra i olova koriste se kao odlični vodiči struje te su zbog toga idealni za korištenje u elektronici. Kombiniranje kositra s olovom u elektronici smanjuje mogućnost pojave kratkog spoja. Međutim, legure kositra i olova štetno utječu na okoliš prilikom dospijea u ekosustav (Surface treatment experts 2020).

Iz karte (**slika 4**) preuzete iz Geokemijskog atlasa Europe vidljivo je da su u sjevernom dijelu Europe zabilježene manje masene koncentracije kositra u odnosu na južni dio Europe (Salminen i sur. 2006). Na području Hrvatske, koncentracije kositra variraju između 4 i 7 mg/kg, a u području sjeverozapadne Hrvatske koncentracije kositra iznose između 4 i 5 mg/kg. Što se tiče Geokemijskog atlasa Hrvatske, za njegovu izradu analiziran je ukupno 41 element. Otopine pomoću kojih su određivani teški metali analizirane su masenim spektrometrom Perkin Elmer Elan 6000 ili 9000 ICP u ACME Analytical Laboratories Ltd. u Vancouveru, Kanada. Naime, ako su koncentracije elemenata manje od donje granice određivanja u više od 20% uzoraka, ti elementi nisu uvršteni u geokemijski atlas, a to je slučaj s kositrom i antimonom (Halamić i Miko 2009).



Slika 4. Rasprostranjenost kositra u površinskom dijelu tla na području Europe (Salminen i sur. 2006).

3.1.3. Karakterizacija antimona

Antimon (simbol Sb, lat. *stibium*) je srebrnkasto-bijeli polumetal (**slika 5**) s atomskim brojem 51 kojeg možemo naći prirodno u Zemljinoj kori, a pripada 15. skupini u periodnom sustavu elemenata.



Slika 5. Antimon (Wikipedia 2020).

Antimon i njegovi spojevi se ispuštaju u okoliš iz prirodnih izvora poput prašine raznošene vjetrom s površinskog dijela tla, vulkanskih erupcija, mora, šumskih požara i biogenih izvora (Sundar i Chakravarty 2010). Antimon u vodenim sustavima primarno potječe od trošenja stijena, a isto tako morska voda prirodno u svojem sastavu sadrži otopljeni antimon. Tijekom šumskih požara i vulkanskih erupcija dolazi do potencijalnog onečišćenja antimonom jer, uz druge štetne elemente, pepeo sadrži i povišene količine antimona (Sundar i Chakravarty 2010).

Antimon u prirodi dolazi u nekoliko oksidativnih stanja (-III, 0, III, V), s tim da su oksidativna stanja III i V najčešća u prirodi. U litosferi, antimon se pojavljuje u obliku Sb-sulfida, metalnih antimonida i antimon oksida (SbO_2). Glavni minerali koji sadrže antimon su stibnit (Sb_2S_3) i valentinit (Sb_2O_3) (Okkenhaug i Mulder 2016). Ova dva tipa antimona ponašaju se na različite načine te je iz tog razloga važno znati redoks stanje da bismo znali kako se antimon ponaša u prirodi (Okkenhaug i Mulder 2016). Antimon se pojavljuje u oksidativnim uvjetima kao topivi Sb(OH)_6^- i kao topivi Sb(OH)_3^0 u reduktivnim uvjetima u kojima stibnit u krutom stanju može dovesti do niskog pH. U okolišu dominira anorganski antimon (Okkenhaug i Mulder 2016). Sb(III) i Sb(V) lako hidroliziraju u vodenoj otopini te stoga ioni antimona nisu stabilni u njoj, osim ako se nalaze u kiseloj sredini (Filella i sur. 2001).

Način ponašanja i mobilnost antimona u tlu ovisi o specijaciji, karakteristikama tla i uvjetima koji vladaju u okolišu. U tlu, antimon u većini slučajeva oksidira do Sb(V), što je dominantan oblik koji se promatra u onečišćenim tlima u blizini talionica ili strelišta (Okkenhaug i Mulder 2016). Oksidacija se pospješuje sa željezovim (Fe) i manganovim (Mn) oksidima. Zbog anionskog oblika, Sb(V) relativno je mobilan u okolišu te ima nisku sklonost za vezanje u glinovite minerale. Prirodni željezovi i manganovi oksidi su najvažniji sorbensi antimona u tlu (Okkenhaug i Mulder 2016). Najjača sorpcija Sb(V) javlja se kod $\text{pH} < 6$, dok se u slučaju $\text{pH} > 6$ mogućnost sorpcije smanjuje (Okkenhaug i Mulder 2016). S druge strane, neutralni Sb(III) snažno se veže na željezove okside kroz širok spektar pH koji se kreće od 3 do 12. Sorpcija ili vezanje antimona, koja se označava kao koeficijent distribucije K_d , ovisi o karakteristikama tla (Okkenhaug i Mulder 2006). Koeficijent distribucije prikazuje omjer sorbirane koncentracije metala izražene u mg/kg te otopljene koncentracije metala izražene u mg/L. Za pojedini metal, koeficijent distribucije u tlu ovisi o geokemijskim karakteristikama tla te o pH vodi. Geokemijski parametar koji najviše utječe na koeficijent distribucije je pH (Okkenhaug i Mulder 2006).

Biološki posredovana metilacija ili biološka metilacija (dodavanje metil grupe na supstrat) antimona, primjerice do monometilstibnita, zapažena je u tlima i biljkama. Koncentracije metiliranog antimona u okolišu su niske te nisu veoma značajne (Okkenhaug i Mulder 2016). Biološka metilacija je proces do kojeg dolazi uslijed taloženja teškog metala u vodi ili tlu. Kada antimon dospije u vodu, on se razrjeđuje te se taloži kao teško topivi karbonat, sulfat ili sulfid na dnu vodenog sustava. Kada se iscrpi adsorpcijski kapacitet sedimenta, koncentracija metalnih iona antimona u vodi raste. Budući da kruženje teških metala, pa tako i antimona, u prirodi ovisi o fizikalno-kemijskim promjenama, dolazi do povećanja toksičnosti antimona uz postupak keliranja (standardni postupak za uklanjanje teških metala iz tijela) i stvaranja sulfida s biološki aktivnim tvarima (Mudrovčić i Rezić 2014).

3.1.3.1. Izvori antimona u okolišu

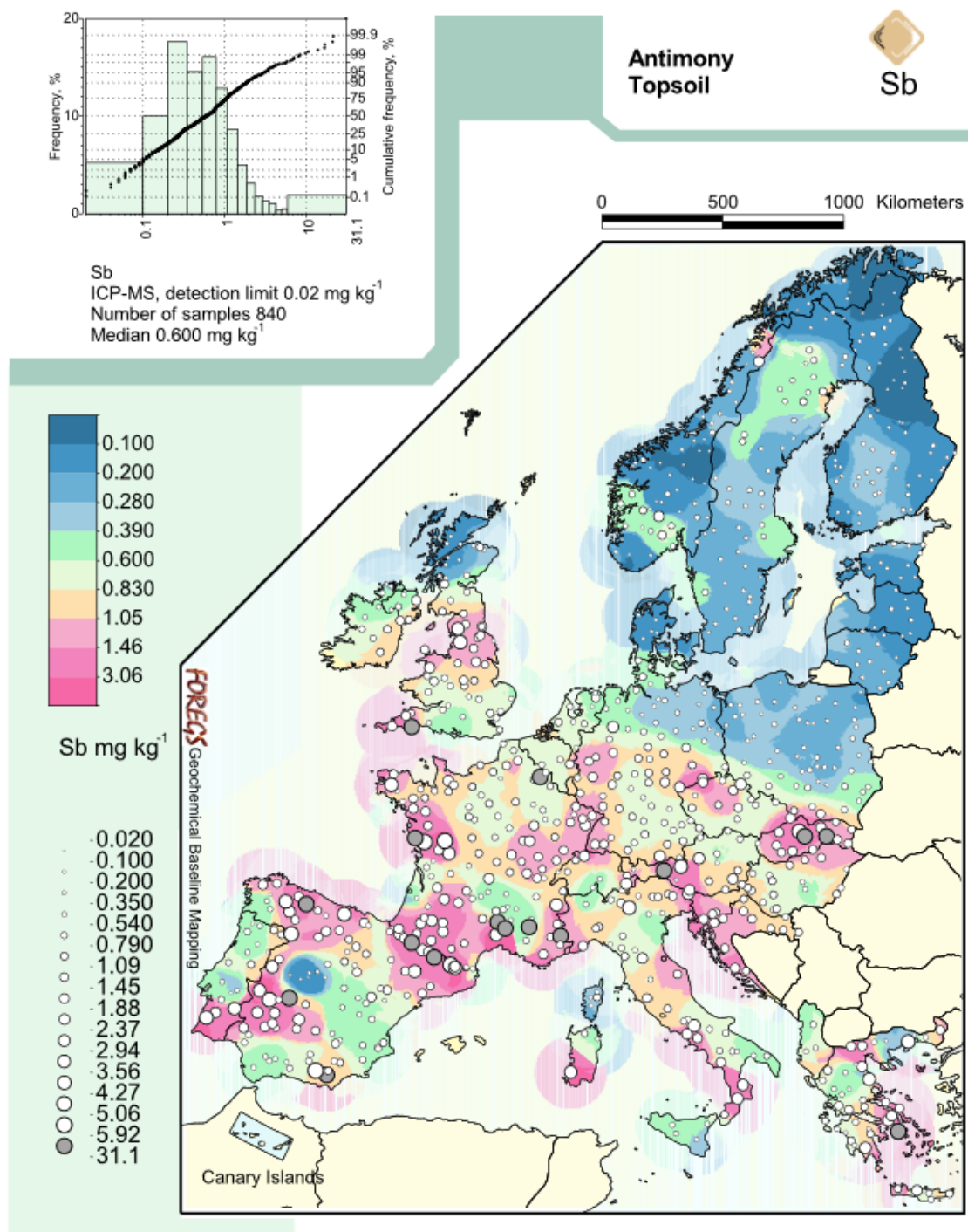
Godine 2009. antimon je bio deveti najeksploatiraniji metal na svijetu s približno 187,000 tona (Okkenhaug i Mulder 2016). Antimon se najčešće koristi kao učvršćivač olova u baterijama te za različite legure. Stibnit, najvažnija ruda za eksploataciju antimona, primarno se koristi za aparate za gašenje požara te u pigmentima za boje, u staklarstvu i izradi keramike. Spojevi organskog antimona uglavnom se koriste za tretiranje tropskih bolesti koje uzrokuju praživotinje (Okkenhaug i Mulder 2016). Spojevi s antimonom povećano se ispuštaju u okoliš tijekom sagorijevanja otpada, izgaranja fosilnih goriva (ugljen i nafta) te tijekom obrade metalnih ruda. Ostali izvori onečišćenja tla antimonom uključuju korištenje streljiva, promet (prašina koja nastaje kočenjem ili ubrzavanjem vozila) i starije industrije koje proizvode baterije (Okkenhaug i Mulder 2016). Pozadinske koncentracije antimona u neonečišćenim tlima su niske i iznose nekoliko mg/kg, a to je vidljivo u **tablici 1** gdje su prikazani rezultati istraživanja koja su se provodila u različitim državama. Visoke koncentracije su uglavnom vezane uz antropogene izvore (Okkenhaug i Mulder 2016).

Tablica 1. Koncentracije antimona iz različitih istraživanja (Okkenhaug i Mulder 2016).

TLO	Sb (mg/kg)
Neonečišćeno tlo, B horizont, U.S. (1000 uzoraka)	<1-8,8
Vrtno tlo, močvara (površinsko tlo), Nizozemska	1,85-2,11
Tlo, Škotska, UK (10 uzoraka)	0,29-1,3
Humusni sloj (Norveška)	0,17-2,20
Pješčenjak, pijesci (Zimbabve)	50-5000
Tlo u blizini ind. prerade zlata (Yellowknife, Kanada)	280
Tlo u blizini pogona za preradu olova, U.S.	5-260
Tlo u blizini 6 različitih pogona za preradu bakra, U.S.	3-204
Tlo u blizini talionice antimona (100 m), U.K.	170-360

Antimon se koristi u mnoštvu proizvoda diljem svijeta, od stvaranja i poboljšavanja industrijskih i komercijalnih materijala, što dovodi do još jednog izvora Sb u okolišu ako dođe do spaljivanja ovih materijala. Obogaćenje atmosferskih aerosola, biljaka, tla, sedimenata, vode te polarnog snijega antimonom pokazuje nam da je onečišćenje ovim metalom opsežno (Shtangeeva i sur. 2011). Jedna od primarnih primjena Sb je za proizvodnju sredstava za gašenje požara u komercijalne i kućanske svrhe. Nadalje, antimon triklorid koristi se u proizvodnji vatrootpornih spojeva u bojama, keramici i staklu. Antimon se također miješa s drugim metalima da bi se dobila legura čime se dobiva čvršći materijal te se kao takav može koristiti u industriji. Ostale upotrebe antimona uključuju pokretanje izvora neutrona u nuklearnim reaktorima te primjese u industriji za proizvodnju poluvodiča, šibica, kočnica i municije (AZO Materials 2011). Antimon oksidi mogu se koristiti za otpornost na vatru u proizvodnji plastike, gume, papira i bojila, dok se antimon trisulfid koristi u dobivanju eksplozivnih sredstava, pigmenata, antimon soli i rubinovog stakla (Sundar i Chakravarty 2010).

Iz Geokemijskog atlasa Europe (Salminen i sur. 2006) vidljivo je da su najmanje masene koncentracije antimona zabilježene u sjevernom dijelu Europe, a one iznose od 0,1 do 0,6 mg/kg. U području Hrvatske koncentracije antimona kreću se od 0,83 do 3,06 mg/kg. Na istraživanom području sjeverozapadne Hrvatske koncentracije antimona kreću se od 0,83 do 1,05 mg/kg (**slika 6**) (Salminen i sur. 2006).

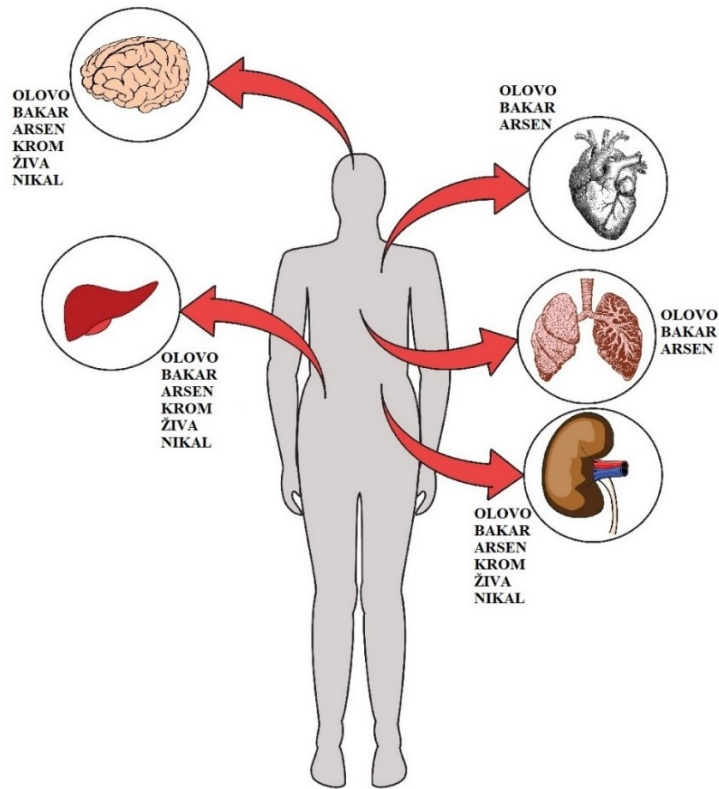


Slika 6. Rasprostranjenost antimona u površinskom dijelu tla na području Europe (Salminen i sur. 2006).

3.1.4. Utjecaj teških metala na okoliš i zdravlje ljudi

Među svim zagađivalima, teški metali dobivaju veliku pažnju u istraživanjima zbog svoje toksičnosti (Masindi i Muedi 2018). Široka upotreba teških metala u industriji, kućanstvu, poljoprivredi, medicini i tehnologiji dovela je do njihove velike rasprostranjenosti u okolišu. Također širi zabrinutost zbog potencijalnih štetnih utjecaja teških metala na ljudsko zdravlje i okoliš. Njihova toksičnost ovisi o nekoliko faktora uključujući dozu, vrijeme izlaganja teškom metalu, kemijske karakteristike, dob osobe, spol, genetiku te prehrambene navike (Tchounwou i sur. 2012). Pojedini teški metali izazivaju ozbiljne simptome i u manjim koncentracijama. Oni postaju toksični kada ne prođu kroz metabolizam tijela, već se akumuliraju u mekom tkivu. Moguć je njihov ulazak u ljudsko tijelo kroz hranu, vodu, zrak ili apsorpcijom kroz kožu. Izlaganje teškim metalima iz industrijskih izvora najčešće pogađa odrasle ljude, dok je za djecu uobičajen unos putem hrane. Prirodne i ljudske aktivnosti onečišćuju okoliš i prirodne resurse, te ispuštaju više zagađivala nego što okoliš može podnijeti (Masindi i Muedi 2018).

Prisutnost teških metala u okolišu dovodi do niza štetnih utjecaja koji uključuju hidrosferu, litosferu, biosferu i atmosferu (Masindi i Muedi 2018). Ukoliko dođe do većih utjecaja, mogući su rizici od pojave bolesti (**slika 7**), povećane smrtnosti te poremećaja u hranidbenom lancu.



Slika 7. Najčešći teški metali u okolišu i njihovi utjecaji na ljudski organizam (iGEM BIELEFELD 2015).

Rudarenje i industrijski procesi koji se koriste za preradu teških metala te njihova upotreba u industrijske, poljoprivredne i ekonomske svrhe dovela je do povećanja mobilizacije tih elemenata u okolišu te do poremećaja biogeokemijskih ciklusa. Onečišćenje vodenih i kopnenih ekosustava s toksičnim teškim metalima veliki je okolišni problem. Budući da su teški metali ustrajna onečišćivala, akumuliraju se u okolišu te na taj način ulaze u hranidbeni lanac (Ali i Khan 2019). Akumulacija potencijalno toksičnih teških metala u organizmu dovodi do zdravstvenih rizika za njihove potrošače, uključujući ljude.

Ispuštanje industrijskih otpadnih voda bez tretiranja u vodena tijela velik je izvor onečišćenja površinskih i podzemnih voda (Ali i Khan 2019). Onečišćenje vodenih

tijela teškim metalima globalni je problem zbog ustrajnosti tih elemenata u okolišu, bioakumulacije i biomagnifikacije u hranidbenom lancu te zbog toksičnosti ovih elemenata (Ali i Khan 2019).

Onečišćenje sedimentata teškim metalima važan je okolišni problem s posljedicama koje utječu na vodene organizme i na ljudsko zdravlje. Kontinuirano taloženje teških metala u sedimentima može dovesti do onečišćenja podzemnih voda (Ali i Khan 2019). Na adsorpciju i desorpciju teških metala u sedimentima utječu mnogi fizikalno-kemijski faktori poput temperature, hidrodinamičkog stanja, redoks potencijala, sadržaj organske tvari, mikroorganizama, saliniteta i veličine čestica (Ali i Khan 2019). Na raspodjelu teških metala u sedimentu utječe kemijska struktura sedimenta, veličina zrna te ukupni sadržaj organske tvari (Ali i Khan 2019). Važan faktor za određivanje biodostupnosti metala u sedimentu je pH čije smanjenje povećava kompeticiju metalnih iona i H^+ iona za mjesta vezanja te može rezultirati rastvaranjem metalnih spojeva, a na taj način otpuštaju se slobodni ioni metala u stupac vode. Više koncentracije toksičnih teških metala u riječnim sedimentima mogu predstavljati ekološki rizik za bentos, odnosno organizme koji žive na dnu (Ali i Khan 2019).

Faktori koji utječu na prisutnost i raspodjelu teških metala u tlu uključuju sastav matične stijene, stupanj trošenja te fizikalne, kemijske i biološke karakteristike tla i klimatske uvjete (Arunakumara i sur. 2013). Obogaćenje teškim metalima zapaženo je u tlima koja se tretiraju većim količinama fungicida koji sadrže bakar u usporedbi s tlima koja nisu tretirana i s tlima koja primaju manje količine sredstava za tretiranje (Ali i Khan 2019). U urbanim sredinama, tla su onečišćena s teškim metalima koji potječu iz prijevoznih sredstava (Ali i Khan 2019). Biodostupnost teških metala u tlu važna je zbog mogućnosti unosa u biljke. Različiti teški metali mogu imati različite karakteristike biodostupnosti, a ona ovisi o specijaciji metala i o različitim fizikalno-kemijskim karakteristikama tla (Ali i Khan 2019).

Teški metali, pa tako i kositar i antimon, troše antioksidanse u stanicama, naročito antioksidanse i enzime koji sadrže tiol funkcionalnu grupu (-SH). Ti metali mogu povisiti stvaranje reaktivnog kisika (ROS – Reactive Oxygen Species) poput hidroksilnih radikala ($\text{HO}\cdot$), superoksidnih radikala ($\text{O}_2\cdot^-$) i vodikovog peroksida (H_2O_2). Povećano stvaranje ROS-a može narušiti antioksidativnu obranu stanica i dovesti do stanja „oksidativnog stresa“ (Ali i Khan 2019).

Istraživanja koja su provedena na području Zagreba pokazala su kritične točke u okolišu gdje su povišene koncentracije teških metala rezultat djelovanja prirodnih procesa tijekom geološke povijesti. Varijacije u koncentracijama metala u površinskom dijelu tla bile su prirodnog i antropogenog podrijetla. Analize su pokazale da su neki metali karakterizirani varijabilnošću kratkog ili širokog raspona. Varijabilnost širokog raspona ovisi o geološkim karakteristikama područja, što znači da prisutnost metala ovisi o matičnom materijalu. Antropogena onečišćenost ne može se uvijek odrediti iz varijacija kratkog raspona jer onečišćenje može uključivati prirodne procese kao prijenosnike. Uz rijeku Savu zabilježeno je povišeno onečišćenje teškim metalima koje je vjerojatno rezultat industrijskih i rudnih aktivnosti. Također, povećane koncentracije povezane su i s razvijenim vinogradarstvom u tom području, što objašnjava povećane koncentracije Cu (Sollitto i sur. 2009).

Onečišćenost okoliša teškim metalima je ozbiljan problem zbog opasnih utjecaja koji se mogu pojaviti i pri malim koncentracijama (Kapahi i Sachdeva 2019). Prema istraživanjima koja su provedena u svrhu određivanja koncentracija teških metala u otpadnim vodama uz hrvatske prometnice, najveće količine teških metala zabilježene su u blizini najvećih hrvatskih gradova, Zagreba i Splita, što nam govori da koncentracije ovise o učestalosti prometa i mjestu uzorkovanja (Grd i sur. 2012). Najučestaliji od teških metala je cink (Zn) budući da je na svim istraživanim lokacijama zabilježen u većim količinama (Grd i sur. 2012).

3.1.4.1. Utjecaj kositra na okoliš i zdravlje ljudi

Biljke, životinje i ljudi kroz povijest bili su izloženi kositru iz različitih izvora. Općenito, koncentracije kositra barem su 100 puta niže u vegetaciji šuma i pašnjaka, povrću i žitaricama nego u tlu te iznose manje od 0,3 mg/kg (Cima 2011). Kositar se akumulira u tkivu životinja i ljudi u različitim količinama, s obzirom na geografsku regiju, vrstu čestica prašine i para, vrstu hrane te vremenski period izlaganja (Cima 2011). Dugotrajno izlaganje česticama prašine ili pare koje sadrže kositar rezultira akumulacijom tih čestica u plućnom tkivu (Cima 2011). U većini slučajeva, spojevi s kositrom ulaze i izlaze iz ljudskog tijela brzim tempom nakon što ih osoba unese u svoj organizam putem hrane ili disanja te iz tog razloga najčešće ne izazivaju štetne posljedice. Međutim, ako se u organizam unesu velike količine kositra u kratko vrijeme, on izaziva bolove u trbuhu, anemiju te probleme s jetrom i bubrezima (Cima 2011). Slične posljedice mogu se primijetiti i kod životinja. Najštetniji oblik kositra je organski kositar koji se, unatoč opasnostima, koristi u industriji boja i u plastičnoj industriji te u poljoprivredi kao sastavni dio pesticida. Kositar u elementarnom obliku ili u obliku anorganskih spojeva nije veoma toksičan za žive organizme. S druge strane, spojevi organskog kositra mogu se zadržavati u okolišu kroz dug vremenski period jer nije lako razgradiv (Cima 2011). Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO), anorganski kositar slabo se apsorbira kod ljudi i životinja te se izlučuje putem izmeta, s dodatnim izlučivanjem putem urina u manjim količinama. Količina apsorpcije može ovisiti o dozi, anionima te o prisutnosti drugih supstanci. Ovaj metal sklon je zadržavanju na jeziku, u jetrima, u bubrezima i kostima, a najmanje u tkivu mozga. U istraživanjima koja su se provodila na štakorima i zečevima, dokazano je da se kositar najviše zadržava u koži (WHO 2006).

3.1.4.2. Utjecaj antimona na okoliš i zdravlje ljudi

Antimon, koji je neesencijalni element, toksičan je u visokim koncentracijama. Sb (III) u pravilu je toksičniji od Sb (V). Prema WHO, maksimalna koncentracija antimona u pitkoj vodi može biti 20 mg/L (WHO 2003). Istraživanja o toksičnosti antimona nisu toliko česta budući da antimon nije tipičan teški metal koji se pojavljuje kao onečišćivalo te se većinom pojavljuje u manjim koncentracijama. Nije poznato da li dolazi do bioakumulacije ovog teškog metala. U područjima rudarenja antimona uočene su povišene koncentracije koje su iznosile do 1400 mg /kg (Tschan i sur. 2009). Također su uočene povišene koncentracije antimona u tkivima sisavaca i beskralježnjaka u područjima talionica antimona. Međutim, neka od istraživanja na područjima onečišćenim antimonom pokazala su nizak unos i bioakumulaciju u biljkama i mikroorganizmima kao rezultat slabe topivosti antimona u vodi (Okkenhaug i Mulder 2016).

3.1.5. Onečišćenost teškim metalima u Republici Hrvatskoj

Onečišćenje tla teškim metalima dovodi do kompleksnog remećenja ekološke ravnoteže. Kako se metali često pojavljuju u ionskim oblicima u tlu, reagiraju s negativno nabijenim česticama tla, što znači da je njihova koncentracija i biodostupnost važna u ovom slučaju (Singh i sur. 2018).

Teški metali veoma su toksični te dolaze u okoliš na mjestu proizvodnje, korištenja ili odlaganja u obliku iona ili spojeva topivih u vodi. Što se tiče onečišćenja teškim metalima u Hrvatskoj, 2007. godine je donesen Protokol o teškim metalima u okviru LRTAP konvencije (HAOP 2018). Emisije teških metala koji se najčešće pojavljuju u okolišu (Pb, Hg i Cd) posljedica su izgaranja fosilnih goriva prvotno u energetskom sektoru te industrijskih procesa i prometa, a tu spada i željeznički promet. Emisije

teških metala ovise o vrsti goriva te o količini iskorištenog goriva (HAOP 2018). Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 20/18 i 115/18) definirane su granične vrijednosti onečišćujućih tvari u tlu, međutim, to se odnosi samo na poljoprivredno zemljište (HAOP 2018).

Onečišćena tla su lokacije na kojima je potvrđena prisutnost onečišćujućih tvari u koncentracijama koje predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje i okoliš. To uključuje koncentracije onečišćujućih tvari u količinama iznad određene razine koja izaziva poremećaje u tlu ili onemogućuje tlu da obavlja svoje funkcije, što naposljetku negativno utječe na ekosustav (HAOP 2018).

Maksimalne dopuštene koncentracije teških metala u tlu navedene su u **tablici 2** (NN 20/18 i 115/18), a definirane su Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Ovi elementi u koncentracijama iznad maksimalno dopuštenih ukazuju na onečišćenje tla. Ukoliko se oni pojavljuju u višim koncentracijama, to upućuje na visoku razinu biodostupnosti, što im olakšava ulazak u hranidbeni lanac (HAOP 2018).

Tablica 2. Maksimalne dopuštene koncentracije teških metala u poljoprivrednom zemljištu, izraženo u mg/kg, za 1 M otopine KCl (NN 20/18 I 115/18).

Teški metal	pH tla 1 M otopina KCl		
	<5	5-6	>6
Cd	1	1,5	2
Cr	40	80	120
Cu	60	90	120
Hg	0,5	1	1,5
Ni	30	50	75
Pb	50	100	150
Zn	60	150	200
Mo	15	15	15
As	15	25	30
Co	30	50	60

Od teških metala, najštetnijim i najotrovnijim smatra se kadmij zbog svoje brze akumulacije u usjevima, pogotovo u kiselim tlima, stoga su maksimalne dopuštene koncentracije za ovaj element jedne od najnižih. Najčešći izvori Cd su rudnici olova i cinka, pesticidi te korištenje umjetnih gnojiva (HAOP 2018).

3.2. Povijest željezničkog prometa u Republici Hrvatskoj

Prijelaz iz 18. u 19. stoljeće bilo je vrijeme velikih ekonomskih promjena u Europi. Otkriće Wattovog parnog stroja 1764. godine, i time parne lokomotive, omogućilo je transport u većim razmjerima (Tomašegović 2014).

Prve pruge u Hrvatskoj izgrađene su prije 1865. godine. Prva pruga puštena je u promet 1860. godine na liniji Pragersko/Čakovec–Kotoriba, a bila je dio pruge Pragersko-Budimpešta. Ova pruga bila je duljine 41 km te je prolazila Međimurjem, međutim, u to vrijeme Međimurje nije bilo dio Hrvatske. 1862. godine otvorena je pruga Zidani most-Zagreb-Sisak, a bila je dio magistrale Beč-Trst-Ljubljana. Godine 1865. otvorena je i pruga Zagreb-Karlovac (Tomašegović 2014). 1841. godine pokrenuta je izgradnja strateški važne pruge Beč-Trst koja je ishodište imala u Beču te se preko Celja, Zidanog Mosta, Ljubljane i Svetog Petra u Šumi nastavljala do Trsta (Starić 2018).

Pruga koja se proteže na liniji od Karlovca do Budimpešte bila je puštena u promet 23.10.1873. godine, dok linija od Zagreba do Budimpešte vozi od 1970. godine. Nakon što se raspala Austro-Ugarska Monarhija te je došlo do stvaranja Jugoslavije, pruga Zemun-Zagreb postaje glavna pruga na liniji istok-zapad.

Razvitak željezničkih pruga u Hrvatskoj postao je važan dio prosperiteta u gospodarstvu te iskorištavanju dobara koje željeznice i njihovo korištenje mogu pružiti. Krajem 20. stoljeća kvaliteta željezničke mreže u Hrvatskoj najvećim je dijelom ishod političkih i gospodarskih ciljeva u Austro-Ugarske Monarhije (Starić 2018).

Željeznički promet imao je veliki utjecaj na razvoj naselja, na njihovu naseljenost te socio-ekonomski rast i na urbanizaciju. Najuočljiviji razvoj željezničke mreže prisutan je u sjeverozapadnoj Hrvatskoj, gdje je najveći udio elektrificiranih pruga te su tokovi željezničkih linija najčešći (Starić 2018). Modernizacija željezničkog prometa aktualna je tek posljednjih godina, gdje se radi na adaptaciji pruga, elektrifikaciji većeg broja vlakova te na uvođenju novih usluga u željeznički promet (Starić 2018).

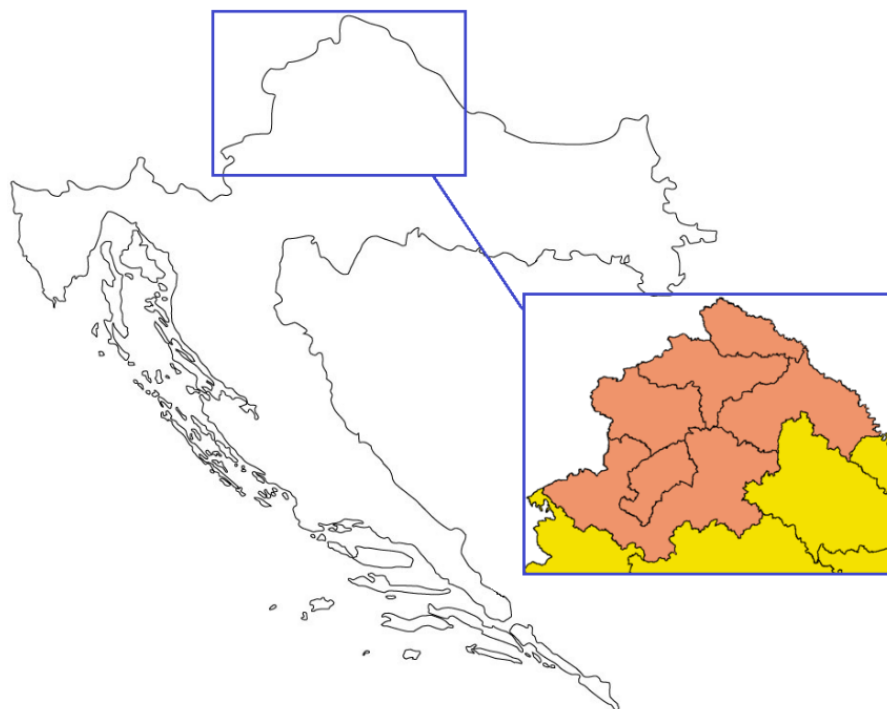
Željeznička pruga na liniji Varaždin-Zagreb Glavni Kolodvor otvorena je 1886. godine, dok je linija željezničke pruge Varaždin-Golubovec puštena u promet 1890. godine. U periodu između dva svjetska rata gradnja pruga se obustavila, ali je ipak realiziran bitan projekt gradnje željezničke pruge Varaždin-Ludbreg koja je otvorena za promet 1937. godine te se protezala na relaciji Varaždin-Koprivnica (Ilić 2000). Većina željezničke mreže na području sjeverozapadne Hrvatske izgrađena je u doba austro-ugarske države (Žuljić 1978).

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Područje istraživanja

Istraživanja vezana uz ovaj diplomski rad provedena su u okviru projekta „Potencijal uklanjanja teških metala metodom fitoremedijacije uz željezničke pruge na području sjeverozapadne Hrvatske“ čiji je izvor financiranja bilo Sveučilište u Zagrebu, a projekt se provodio tijekom 2014. godine pod vodstvom izv.prof.dr.sc. Zvezdane Stančić.

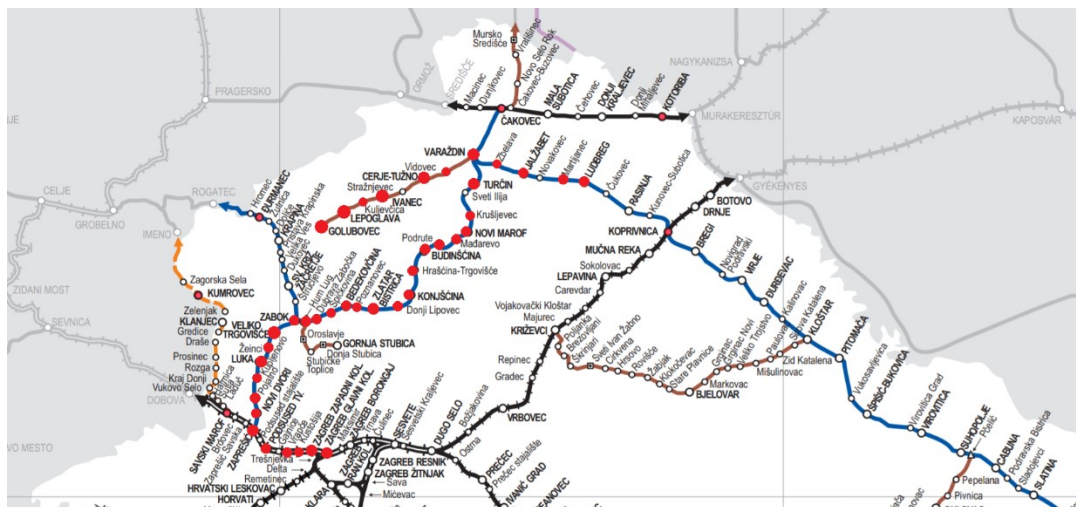
Sjeverozapadna Hrvatska jedna je od regija u Republici Hrvatskoj, a obuhvaća Međimursku, Varaždinsku, Koprivničko-križevačku, Krapinsko-zagorsku i Zagrebačku županiju te Grad Zagreb (**slika 8**). Navedene županije, bez Grada Zagreba i Zagrebačke županije zauzimaju prostor od 4968 km² što tvori 8,8% kopnene površine cjelokupne Hrvatske (Pokos 2017). Radi se o iznadprosječno naseljenom prostoru, a relativna gustoća naseljenosti iznosi 108,3 stanovnika po kvadratnom kilometru (Pokos 2017). Grad Zagreb zauzima površinu od 641 km², a cjelokupna Zagrebačka županija zauzima prostor od 3,060 km² (Zagrebačka županija 2020).



Slika 8. Prikaz položaja regije „sjeverozapadna Hrvatska“ u odnosu na Republiku Hrvatsku.

Ovo područje karakteriziraju nizine i brežuljci nadmorskih visina od 150 do 500 m. Šume u području nizinskog pojasa bogate su vrstama zbog klimatskih i ekoloških prilika koje im pogoduju, a isto tako ovaj prostor pogodan je za ljudski život i različite poljoprivredne djelatnosti. Od davnina površine na ovom području pretvarane su u pašnjake, oranice, vinograde i livade. Klima ovog područja je umjerena kontinentalna, prosječna godišnja temperatura nizinskog pojasa iznosi oko 10°C, dok se prosječna godišnja količina oborina kreće u rasponu 800-1200 mm (Šegota i Filipčić 2003).

Istraživanja vezana uz određivanje teških metala antimona i kositra provedena su na površinama prikazanim crvenom bojom na **slici 9**, uz linije željezničkih pruga Varaždin-Zagreb Glavni Kolodvor, Varaždin-Golubovec te Varaždin-Ludbreg u sjeverozapadnoj Hrvatskoj.



Slika 9. Lokacije istraživanja duž željezničku prugu (naznačene crveno) (HŽ Infrastruktura 2020).

4.2. Sakupljanje i pripremanje uzoraka tla i biljaka za analizu

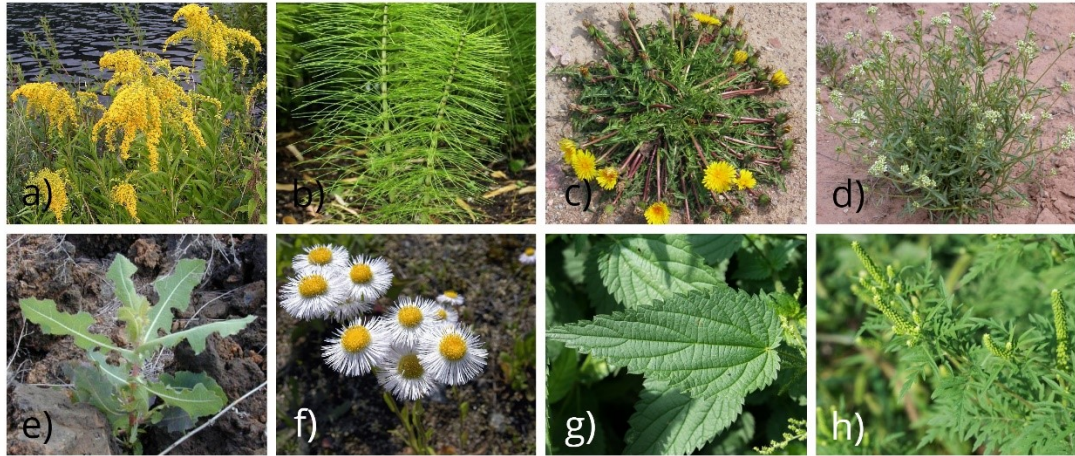
Uzorci tla i biljaka uzeti su sa 60 lokacija duž lokalnih i glavnih željezničkih pruga Varaždin-Zagreb Glavni Kolodvor, Varaždin-Golubovec i Varaždin-Ludbreg (slika 9) u periodu od 10.06.2014. do 30.07.2014. Uzorci su uzeti s različitih površina: košenih, nekošenih, povremeno košenih te prskanih. Na terenu zabilježeni su sljedeći podaci: Gauss-Krügerove koordinate, udaljenost mjesta uzorkovanja od tračnica, položaj mjesta uzorkovanja u odnosu na tračnice (viši, niži ili jednaki), vrsta staništa i ostala zapažanja.

Da bi se utvrdilo obogaćenje tla i biljaka kositrom i antimonom na površinama uz željezničku prugu, istraživane lokacije odgovaraju sljedećim kriterijima: niske nadmorske visine, uzorci biljaka i tala su ujednačeni, biljne vrste su česte na istraživanom području i ispitivano područje pripada dominantnom krajoliku sjeverozapadne Hrvatske.

Uzorci biljaka uzeti su s udaljenosti od rubova tračnica maksimalno 10 metara i minimalno 0,6 metara. Za uzorkovanje je odabrano osam biljnih vrsta prikazanih na **slici 10**, koje se najčešće pojavljuju na području istraživanja, a tu spadaju zlatošipka (lat. *Solidago gigantea* A.), preslica (lat. *Equisetum arvense* L.), maslačak (lat. *Taraxacum officinale* agg.), grbica (lat. *Lepidium* sp.), divlja salata (lat. *Lactuca serriola* L.), krasolika (lat. *Erigeron annuus* L.), kopriva (lat. *Urtica dioica* L.) i ambrozija (lat. *Ambrosia artemisiifolia* L.). Navedene biljke odabrane su zbog učestalosti pojave na ispitivanim površinama. Za svaku od biljnih vrsta uzeto je nekoliko uzoraka koji su potom oprani vodom i osušeni da bi se naposljetku mogle odrediti koncentracije kositra i antimona.

Tijekom lipnja i srpnja 2014. godine prikupljeni su uzorci tala različitih granulometrijskih sastava. Uzorci su uzeti s površinskog sloja tla dubine 15 cm, a prosječni uzorak određene lokacije dobiven je od tri poduzorka koji su sakupljeni s međusobne udaljenosti 1 metar.

Uzorci tla potom su osušeni na sobnoj temperaturi te su usitnjeni i prosijani do frakcije manje od 2 mm, a nakon toga su homogenizirani. Priprema uzoraka tla za daljnje analize provedena je prema normi HRN ISO 11464 (Hrvatski zavod za norme 2009). Nakon što su uzorci homogenizirani, spremljeni su u PVC vrećice.



Slika 10. Uzorkovane vrste biljaka: a) zlatošipka (Wikipedia 2020), b) preslica (Botano 2020), c) maslačak (Wikimedia Commons 2020), d) grbica (Colorado Native Plant Master 2020), e) divlja salata (Wikipedia 2020), f) krasolika (Wikipedia 2019), g) kopriva (Priroda i biljke 2020), h) ambrozija (Park prirode Velebit 2017).

Na stranicama Hrvatskih željeznica moguće je preuzeti podatke o starosti željezničkih pruga, učestalosti prometa, korištenoj vrsti goriva, korištenim herbicidima te sredstvima korištenim za zaštitu drvenih pragova na područjima istraživanja u razdoblju od 2012. do 2014. godine.

Kositar i antimon teško su topivi u vodi, a njihovo ponašanje i mogućnost akumulacije u biljkama ovise o reakciji tla, te su stoga određene i pH vrijednosti tla u vodenoj otopini i u otopini kalijeva klorida (KCl). Reakcija tla predstavlja negativan logaritam po bazi 10 koncentracije vodikovih iona u otopini tla ili u vodi te daje informaciju o kiselosti, odnosno lužnatosti tla. Tla koja pokazuju pH vrijednost od 6,5 do 7,5 mogu biti klasificirana kao neutralna tla, kisela su ukoliko pokazuju pH vrijednost ispod 6,5, a lužnata ako je pH iznad 7,5 (Trevisan 2019).

4.3. Laboratorijske analize

Multielementna analiza tla i biljnog materijala provedena je u Laboratoriju za anorgansku geokemiju koji se nalazi u sklopu Instituta „Ruđer Bošković“ u Zagrebu.

Prije laboratorijske analize, uzorci tala od 0,05 g podvrgnuti su ukupnoj digestiji u sustavu za mikrovalnu digestiju „Anton Paar Multiwave 3000“ (slika 11). Ovaj postupak sastoji se od dva koraka od kojih prvi uključuje razaranje uzoraka sa 4 mL dušične kiseline (HNO_3 , 36,5 %, pro analysi, Kemika, ZG, HR), 1 mL klorovodične kiseline (HCl , 36,5 %, pro analysi, Kemika, ZG, HR), 1 mL fluorovodične kiseline (HF , 48 %, pro analysi, Kemika, ZG, HR) i 6 mL borne kiseline (H_3BO_3 , Fluka, Steinheim, Švicarska). Nakon digestije, uzorci su potom razrijeđeni 10 puta, te je dodana 2% dušična kiselina (v/v) HNO_3 (65% supra pur, Fluka, Steinheim, Švicarska), a indij (In , $1\mu\text{gL}^{-1}$) je dodan kao unutarnji standard. U tablici 3 prikazani su parametri koji su primijenjeni za analizu uzoraka pomoću digestora.



Slika 11. Mikrovalni digestor „Anton Paar Multiwave 3000“ (Akribis Scientific Limited 2017).

Koncentrirana dušična kiselina je jako oksidacijsko sredstvo čija je oksidacijska sposobnost veća na povišenim temperaturama. Fluorovodična kiselina je neoksidirajuća kiselina te može tvoriti kompleksne spojeve u vodenim sredinama, što pospješuje topivost i stabilnost metala. Ova kiselina je također korozivna za neke sustave, što se može spriječiti dodavanjem borne kiseline. Općenito, borna kiselina dodaje se u otopinu da bi se minimizirala količina preostalog fluora (Santamaria i sur. 2013).

Tablica 3. Parametri korišteni za raščinjavanje uzoraka u digestoru.

P_{max}/W	p_{max}/bar	$\Theta_{max}/^{\circ}C$	<i>trajanje</i>		
			$t_{postupno}/min$	$t_{max\ temp}/min$	$t_{hladenje}/min$
<i>1400</i>	<i>60</i>	<i>200</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>20</i>

Korištenjem modernih instrumenata u svrhu određivanja teških metala dolazi do poboljšanja preciznosti i točnosti dobivenih rezultata te do bržeg završetka istraživanja, jedan od tih instrumenata je mikrovalni digestor Anton Paar. Mikrovalna digestija je tehnika koja se koristi u svrhu razaranja teških metala u prisustvu organskih molekula pri povišenom tlaku i temperaturi.

Koncentracije Sn i Sb određivane su tehnikom masene spektrometrije visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom (HR-ICP-MS; High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) koristeći Element 2 instrument (Thermo, Bremen, Njemačka). Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom je vrsta masene spektrometrije koja koristi plazmu da bi ionizirala uzorak. Detekcija se odrađuje masenom spektrometrijom. Spektrometar visoke rezolucije kombinira fizičko ograničavanje prolaska snopa iona kroz pukotine različitih dimenzija i posebne izgradnje masene spektrometrije, što naposljetku dovodi do puno preciznijeg fokusiranja izotopa. Ova tehnika primjenjuje se za analizu elemenata u

različitim sustavima, uključujući vodu, zrak, tlo, sediment i hranu (Institut Ruđer Bošković 2019).

Da bi se kvantificirala mjerenja, vanjska kalibracija obavljena je koristeći multielementne standardne otopine za Sn ($1.000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$, Analytika, Prag, Češka) i Sb ($1.000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$, Analytika, Prag, Češka), a uređaj je podešen na standardne uvjete. Svi uzorci analizirani su za ukupne koncentracije ovih elemenata.

U svrhu kontrole kvalitete mjerenja korišten je certificirani referentni materijal tla za usporedbu (NCS DC 77302, odnosno GBW 07410, China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, Kina). Analize su provedene uspješno te su dobiveni zadovoljavajući rezultati između analiziranih i certificiranih koncentracija čije je zadovoljavajuće odstupanje $\pm 10 \%$.

Tekstura tla i sadržaj humusa određeni su u laboratoriju Zavoda za pedologiju na Agronomskom fakultetu u Zagrebu, dok je pH reakcija tla određena u Laboratoriju za geokemiju okoliša na Geotehničkom fakultetu u Varaždinu. Aktualna pH reakcija tla izmjerena je za $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, a do nje dolazi zbog slobodnih iona u vodenoj fazi tla. Slobodni ioni uključuju H^+ ione najvećim dijelom, ali i aluminijske (Al^{3+}) i hidroksilne ione (OH^-). Aktualna kiselost odnosno lužnatost tla određuje se pH metrom u vodenoj suspenziji tla (Neina 2019). Izmjenjiva pH reakcija još se naziva i supstitucijska kiselost tla. Izmjerena je za pH_{KCl} , a prikazuje se kao prisutnost vodikovih iona te iona aluminijske i željezne koji se djelovanjem neutralnih soli u otopini KCl zamjenjuju te prelaze u vodenu fazu tla.

Tekstura tla određena je prema normi HRN ISO 11277:2011 (Hrvatski zavod za norme 2011), teksturni razredi tala određeni su prema FAO (FAO 2006), reakcija tla

određena je prema HRN ISO 10390:2004 (Hrvatski zavod za norme 2005), a sadržaj humusa prema Tjurin metodi (Škorić 1982). Određivanje sadržaja humusa prema ovoj metodi temelji se na potpunoj oksidaciji humusa s kalijevim dikromatom u sumporno kiselom mediju. Nakon što se odredi udio humusa, prema Gračaninu potom se određuje humozitet tla, gdje nam <1% humusa govori da je tlo vrlo slabo humozno, 1-3% slabo humozno tlo, 3-5% dosta humozno tlo, 5-10% jako humozno tlo te >10% vrlo jako humozno tlo (Gračanin i Ilijanić 1977).

Statistička obrada podataka provedena je pomoću MS Office programa „Excel“.

5. REZULTATI

Kao izvor podataka za rezultate ovog diplomskog rada korišten je projekt „Potencijal uklanjanja teških metala metodom fitoremedijacije uz željezničke pruge na području sjeverozapadne Hrvatske“.

5.1. Tekstura tla, količina humusa i pH vrijednosti tla

Kemijska i fizikalna svojstva tla poput teksture tla, količine humusa i pH vrijednosti izmjerene za potrebe ovoga istraživanja prikazane su u **tablici 4**, te na **slikama 12**, **13** i **14**.

Tablica 4. Tekstura tla (teksturane oznake: PrI – praškasta ilovača, I – ilovača, IP – ilovasti pijesak, P – pijesak, PI – pjeskovita ilovača, Pr – prah), količina humusa i pH vrijednosti tla.

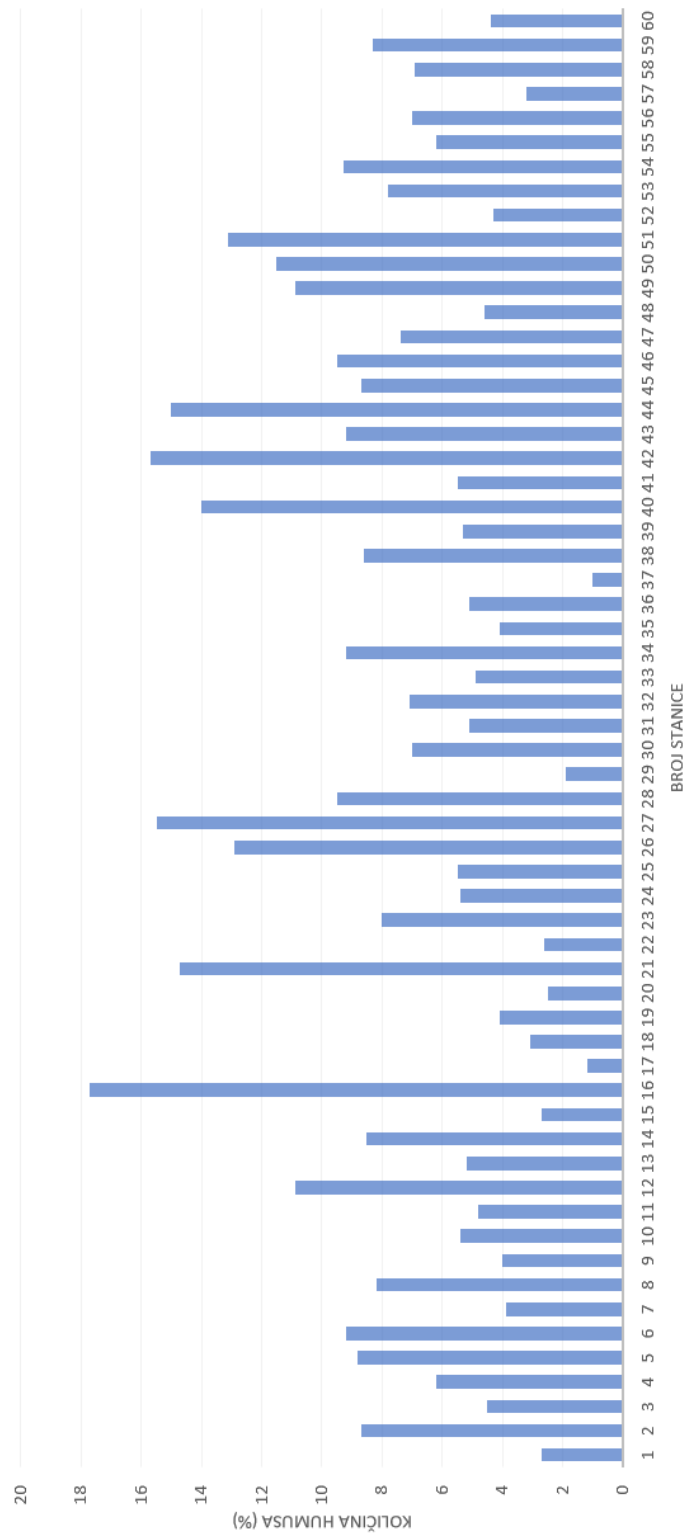
Broj	Teksturana oznaka	Humus (%)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)
1	Prl	2,7	6,6	6,15
2	Pl	8,7	7,07	6,69
3	Prl	4,5	7,14	6,6
4	Prl	6,2	7,33	6,69
5	Pl	8,8	7,32	6,94
6	Prl	9,2	7,27	6,72
7	Pr	3,9	7,16	6,19
8	Pl	8,2	7,27	6,81
9	Pl	4,0	7,29	6,76
10	Prl	5,4	7,36	6,65
11	Prl	4,8	6,92	5,99
12	Pl	10,9	7,12	6,81
13	IP	5,2	7,55	7,27
14	Pl	8,5	7,71	7,14
15	Pl	2,7	8,05	7,9
16	Pl	17,7	7,79	7,14
17	I	1,2	7,73	6,77
18	Prl	3,1	7,6	6,74

19	IP	4,1	7,68	7,06
20	I	2,5	7,9	7,32
21	PI	14,7	7,74	6,83
22	IP	2,6	7,85	7,37
23	Prl	8,0	7,83	7,37
24	Prl	5,4	7,81	7,12
25	PI	5,5	7,74	7,18
26	PI	12,9	7,74	7,12
27	PrGl	15,5	7,5	6,94
28	PI	9,5	7,56	7,3
29	Pr	1,9	7,41	5,84
30	Prl	7,0	7,34	6,65
31	Prl	5,1	6,7	6,81
32	I	7,1	6,83	6,77
33	Prl	4,9	7,13	7,12
34	Prl	9,2	7,13	7,02
35	P	4,1	7,4	7,52
36	IP	5,1	7,52	7,32
37	P	1,0	7,71	7,58
38	P	8,6	7,52	7,18
39	Prl	5,3	7,84	7,23
40	PI	14,0	7,66	7
41	PI	5,5	7,69	7,36
42	PI	15,7	7,76	7,03
43	PI	9,2	7,65	7,12
44	PI	15,0	7,69	7,07
45	I	8,7	7,64	7,08
46	I	9,5	7,69	6,78
47	I	7,4	7,62	6,85
48	I	4,6	7,86	7,17
49	IP	10,9	7,75	7,15
50	I	11,5	7,62	7,04
51	I	13,1	7,67	6,95
52	Prl	4,3	7,8	7,11
53	Prl	7,8	7,83	7,03
54	PI	9,3	7,84	7,02
55	PI	6,2	7,68	7,12
56	Prl	7,0	7,39	6,88
57	IP	3,2	7,79	7,52
58	Prl	6,9	7,6	7,09
59	I	8,3	7,81	7,09
60	I	4,4	7,85	7,07

Analiza teksture tla pokazala je da su prema zastupljenosti evidentirane sljedeće teksturne klase: prevladavaju pjeskovita ilovača (PI) s 19 uzoraka, praškasta ilovača

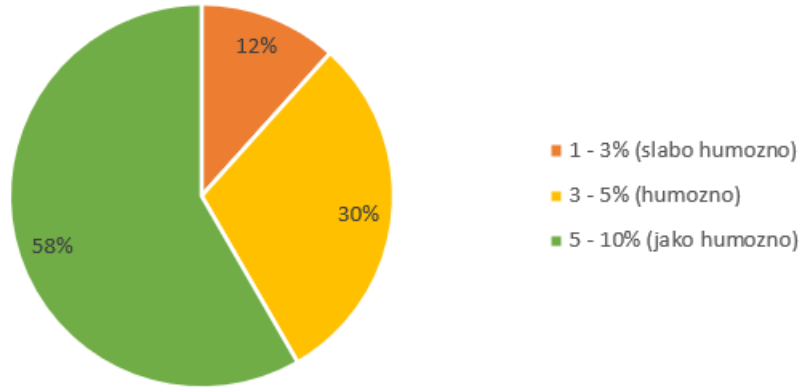
(PrI) s 18 uzoraka, slijede ilovača (I) s 11 uzoraka, ilovasti pijesak (IP) sa 6 uzoraka, pijesak (P) s 3 uzorka, prah (Pr) s 2 uzorka i praškasto glinovita ilovača (PrGI) sa samo jednim uzorkom na lokaciji Hrašćina Trgovišće.

Količine humusa kreću se od 1,0 % na lokaciji Zagreb Glavni Kolodvor do 17,7 % na lokaciji Varaždin. Prema pH vrijednosti, najveći broj uzoraka, njih 35, pripada u jako humozna tla, 18 tala svrstano je u humozna, dok je 7 tala svrstano u slabo humozna (**slika 13**).



Slika 12. Količine humusa (1,0% - 17,7%) u površinskom sloju tla (prikaz po broju postaje).

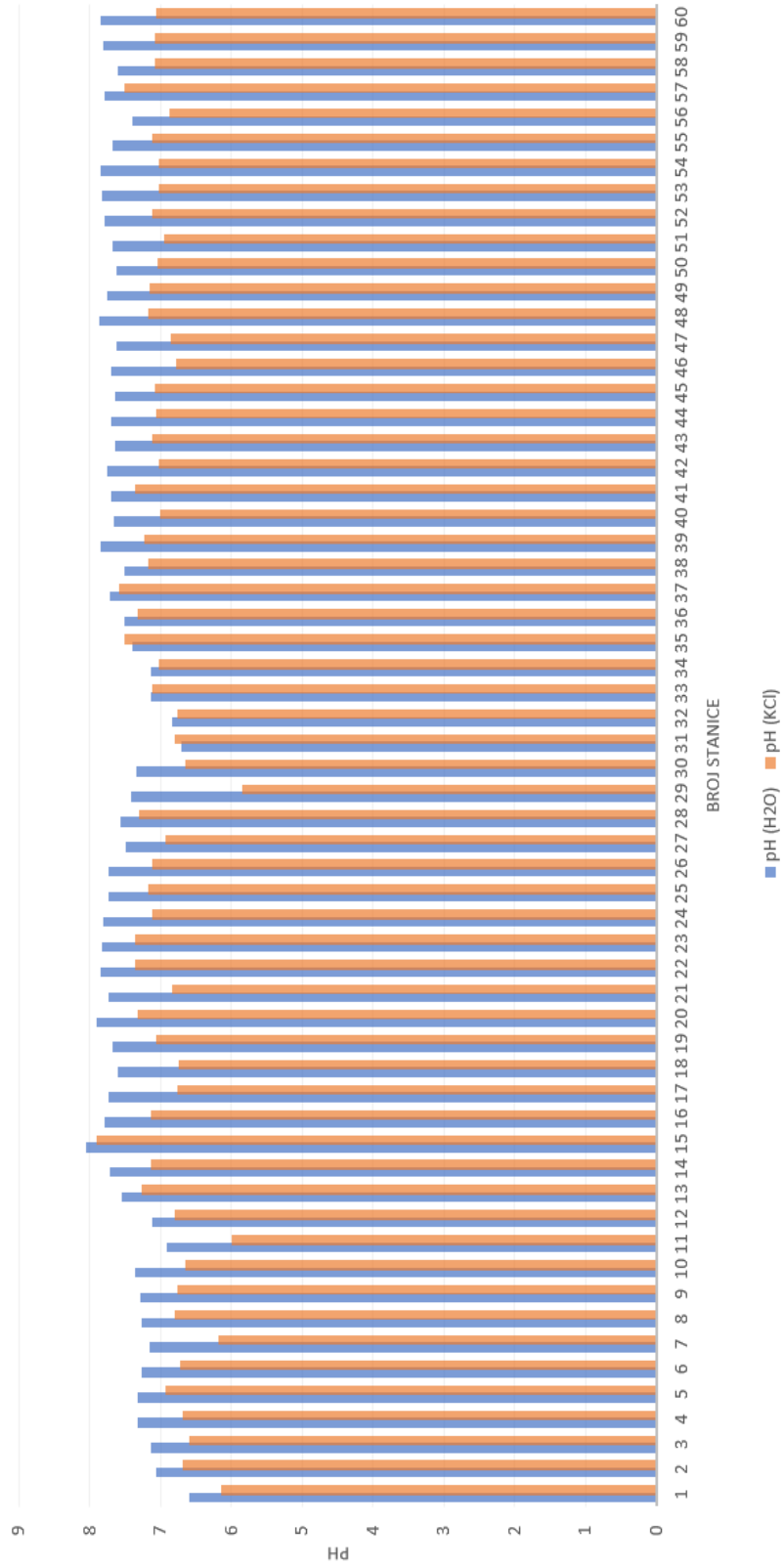
Količina humusa (%)



Slika 13. Postotni udio količine humusa analiziranih uzoraka razvrstanih u tri najzastupljenije kategorije humoznosti klasificiranih po Gračaninu i Ilijaniću (1977).

U površinskom sloju tla $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ kreće se od 6,7 do 8,05. Najviša reakcija tla zabilježena je na lokaciji Varaždin, dok je najniža zabilježena na lokaciji Zlatar Bistrica. Od ukupno 60 uzoraka, 35 uzoraka pripada slabo alkalnim tlima, 13 uzoraka pripada neutralnim tlima, a 12 uzoraka pripada jako alkalnim tlima, iz čega možemo zaključiti da je većina tala blago alkalno.

Iz **tablice 4** i **slike 14** vidljivo je da se $\text{pH}(\text{KCl})$ kreće od 5,84 do 7,9. Najniža reakcija tla od 5,84 zabilježena je na lokaciji Donji Lipovec, dok je pH reakcija od 7,9 zabilježena na lokaciji Varaždin. Od 60 analiziranih uzoraka, neutralno je 44 uzorka, alkalno 12 uzoraka, a slabo kisela su 4 uzorka te se iz navedenih vrijednosti može zaključiti da pH varira od slabo kiselog do alkalnog, dok je većina tala neutralna (6.5-7.2).



Slika 14. pH vrijednosti tla za pH (H₂O) i pH (KCl) (prikaz po broju postaje)

5.2. Koncentracije kositra i antimona u tlu

U **tablici 5** navedene su vrijednosti kositra i antimona izmjerene u uzorcima tla.

Tablica 5. Vrijednosti kositra i antimona u tlu na ispitivanim postajama.

Broj	Naziv postaje	Sn (mg/mg)	Sb (mg/kg)
1	Golubovec	3,98	1,21
2	Lepoglava	14,46	8,71
3	Kaniža	7,90	0,98
4	Ivanec	8,25	1,50
5	Ivanec	7,88	5,07
6	Novo Cerje	14,30	6,02
7	Novo Cerje	9,31	1,59
8	Gojanec	7,10	1,11
9	Donji Kućan	7,04	1,18
10	Jalžabet	7,25	1,65
11	Martijanec	7,06	1,72
12	Ludbreg	18,78	8,92
13	Ludbreg	16,15	8,62
14	Varaždin	52,62	27,38
15	Varaždin	14,23	9,09
16	Varaždin	30,71	21,43
17	Tomaševac - Križanec	8,26	1,54
18	Krušljevec	7,80	2,06
19	Presečno - Novi Marof	7,89	1,25
20	Novi Marof	8,11	2,94
21	Mađarevo - Topličica	6,98	1,35
22	Podrute	20,51	17,94
23	Podrute	9,08	3,84
24	Podrute - Budinščina	6,54	1,36
25	Budinščina	14,92	8,90
26	Hrašćina Trgovišće	7,81	2,13
27	Konjšćina	8,96	51,98
28	Donji Lipovec	9,17	1,25
29	Zlatar Bistrica	7,25	2,00
30	Martijanec	3,98	1,21
31	Zlatar Bistrica	11,96	4,33
32	Lovrećan - Poznanovec	9,07	2,28
33	Zagreb, gl. kol.	8,20	4,61
34	Zagreb, gl. kol. (Botanički vrt)	27,38	10,95
35	Zagreb, gl. kol. (Botanički vrt)	6,90	5,49

37	Zagreb, zap. kol.	3,25	3,10
38	Kustošija - Zagreb, zap. kol.	5,58	4,06
39	Vrapče	6,77	3,95
40	Podsused	34,12	25,52
41	Podsused	3,94	2,34
42	Zaprešić	28,38	16,73
43	Zaprešić	12,38	5,92
44	Zaprešić	97,64	13,33
45	Novi Dvori	4,31	1,95
46	Novi Dvori - Zaprešić	6,80	4,45
47	Pojatno	5,38	2,80
48	Kupljenovo	3,04	2,49
49	Luka	9,62	7,41
50	Žeinci	61,36	43,17
51	Veliko Trgovišće	20,72	25,32
52	Veliko Trgovišće	4,55	1,54
53	Zabok	6,22	2,17
54	Zabok	3,83	2,89
55	Hum Lug	4,88	3,40
56	Dubrava Zabočka	6,50	2,79
57	Špičkovina	6,12	4,53
58	Poznanovec - Bedekovčina	6,23	2,97
59	Bedekovčina	6,52	2,89
60	Bedekovčina	13,25	2,85

Iz **tablice 5** vidljivo je da se vrijednosti kositra i antimona u tlu značajno razlikuju.

Vrijednosti kositra kreću se od 3,04 do 97,64 mg/kg. Najviša količina kositra zabilježena je na postaji Zaprešić s 97,64 mg/kg, zatim na postaji Žeinci s 61,36 mg/kg, dok je treća po redu postaja Varaždin sa zabilježenom koncentracijom od 52,62 mg/kg. Najniža vrijednost od 3,04 mg/kg zabilježena je na postaji Kupljenovo s 3,04 mg/kg.

Što se tiče antimona, njegove vrijednosti na istraživanim područjima kreću se u rasponu od 0,98 do 51,98 mg/kg. Maksimalna vrijednost od 51,98 mg/kg zabilježena je na postaji Konjšćina, druga postaja s najvećom zabilježenom koncentracijom od 43,17 mg/kg su Žeinci, dok je treća postaja Varaždin s 27,38 mg/kg. Minimalna vrijednost od 0,98 mg/kg zabilježena je na postaji Kaniža.

5.3. Koncentracije kositra i antimona u biljkama

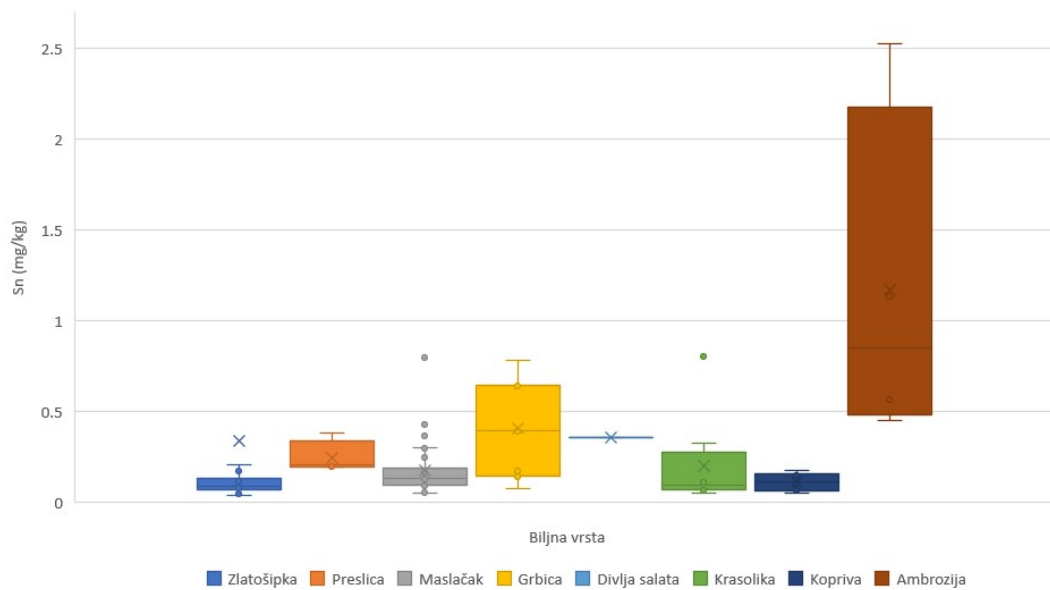
Izmjerene masene koncentracije za kositar i antimon u biljnom materijalu prikazane su u **tablici 6** te na box plot grafikonima (**slika 15 i 16**).

Tablica 6. Masene koncentracije kositra i antimona u biljnom materijalu.

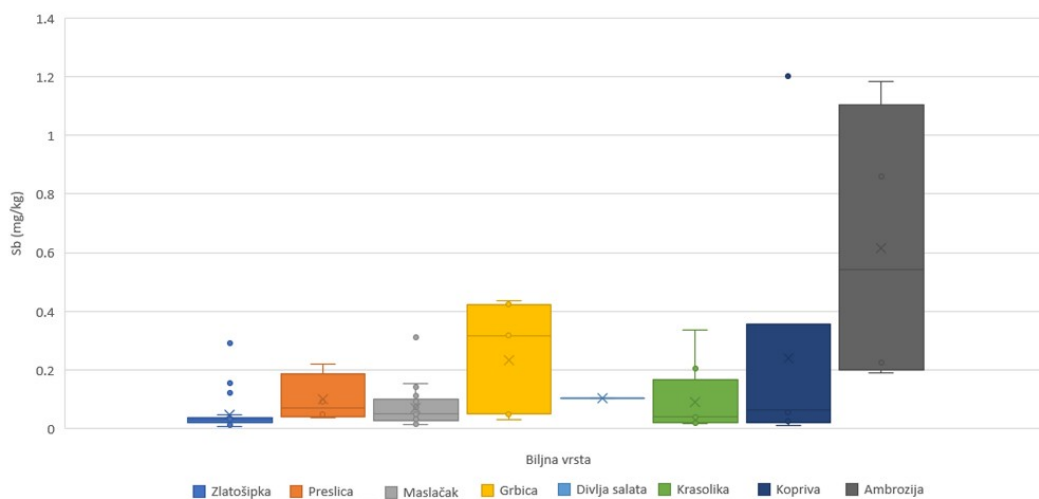
Broj	Naziv postaje	Biljka	Sn (mg/kg)	Sb (mg/kg)
1	Golubovec	maslačak	0,096	0,075
2	Lepoglava	maslačak	0,142	0,102
3	Kaniža	zlatošipka	0,037	0,017
4	Ivanec	maslačak	0,109	0,072
5	Ivanec			
6	Novo Cerje	zlatošipka	0,064	0,025
7	Novo Cerje	maslačak	0,138	0,107
8	Gojanec	maslačak	0,164	0,107
		zlatošipka	0,204	0,121
9	Donji Kućan	maslačak	0,096	0,062
10	Jalžabet	zlatošipka	0,087	0,156
		kopriva	0,147	1,202
11	Martijanec	zlatošipka	0,064	0,008
12	Ludbreg	zlatošipka	0,067	0,029
		kopriva	0,065	0,072
13	Ludbreg			
14	Varaždin	maslačak	0,248	0,143
15	Varaždin	grbica	0,780	0,424
16	Varaždin	grbica	0,075	0,030
		ambrozija	1,136	0,861
		krasolika	0,327	0,207
17	Varaždin - Turčin	zlatošipka	0,078	0,036
		krasolika	0,050	0,018
18	Tomaševac - Križanec	zlatošipka	0,073	0,033
		kopriva	0,120	0,074
19	Krušljevec	maslačak	0,098	0,051
		kopriva	0,101	0,056
20	Presečno - Novi Marof	maslačak	0,072	0,028
		zlatošipka	0,134	0,040
		krasolika	0,063	0,041
21	Novi Marof	krasolika	0,079	0,052
22	Mađarevo - Topličica	zlatošipka	0,135	0,292
		maslačak	0,070	0,016
23	Podrute	ambrozija	0,450	0,192

24	Podrute	zlatošipka	0,102	0,036
		kopriva	0,049	0,012
25	Podrute - Budinščina	zlatošipka	0,122	0,048
26	Budinščina	maslačak	0,047	0,015
		ambrozija	2,525	1,183
27	Hrašćina Trgovišće	zlatošipka	0,146	0,043
28	Konjšćina	maslačak	0,154	0,066
29	Donji Lipovec	zlatošipka	0,086	0,022
		kopriva	0,175	0,025
30	Zlatar Bistrica	maslačak	0,165	0,038
31	Zlatar Bistrica	maslačak	0,165	0,042
32	Lovrećan - Poznanovec	zlatošipka	6,172	0,036
33	Zagreb, gl. kol.	maslačak	0,800	0,311
34	Zagreb, gl. kol.(Bot.vrt)	maslačak	0,429	0,154
35	Zagreb, gl. kol.(Bot.vrt)	ambrozija	0,563	0,226
		grbica	0,174	0,051
		krasolika	0,805	0,336
36	Zagreb, zap. kol.	maslačak	0,366	0,094
		krasolika	0,108	0,020
37	Zagreb, zap. kol.	grbica	0,643	0,318
38	Kustošija - Zagreb, zap. kol.	zlatošipka	0,118	0,024
39	Vrapče	maslačak	0,294	0,111
40	Podsused	grbica	0,392	0,321
41	Podsused	zlatošipka	0,087	0,029
		preslica	0,196	0,051
42	Zaprešić	zlatošipka	0,101	0,030
		preslica	0,193	0,039
43	Zaprešić	maslačak	0,093	0,028
44	Zaprešić	grbica	0,141	0,056
45	Novi Dvori	maslačak	0,133	0,034
		krasolika	0,075	0,026
46	Novi Dvori - Zaprešić	zlatošipka	0,067	0,024
47	Pojatno	zlatošipka	0,093	0,035
		krasolika	0,108	0,040
		maslačak	0,067	0,019
48	Kupljenovo	maslačak	0,128	0,046
49	Luka	maslačak	0,054	0,019
50	Žeinci	preslica	0,380	0,220
		zlatošipka	0,058	0,019
51	Veliko Trgovišće	zlatošipka	0,046	0,014
52	Vekiko Trgovišće	maslačak	0,072	0,020
53	Zabok	maslačak	0,186	0,057
54	Zabok	grbica	0,643	0,437
55	Hum Lug	maslačak	0,094	0,026
56	Dubrava Zabočka	zlatošipka	0,055	0,015
57	Špičkovina	preslica	0,213	0,093

58	Poznanovec - Bedekovčina	divlja salata	0,353	0,104
59	Bedekovčina	zlatošipka	0,120	0,038
59	Bedekovčina	maslačak	0,302	0,038
60	Bedekovčina	zlatošipka	0,173	0,020



Slika 15. Masene koncentracije kositra u uzorcima biljnih vrsta.



Slika 16. Masene koncentracije antimona u uzorcima biljnih vrsta.

Za određivanje masenih koncentracija kositra i antimona u biljnom materijalu uzorkovalo se 8 biljnih vrsta koje se najčešće pojavljuju na istraživanim područjima, a sveukupno sakupljen je 81 biljni uzorak budući da je za neke lokacije uzeto nekoliko uzoraka. Od 81 uzorak, uzeto je 27 uzoraka maslačka, 25 uzoraka zlatošipke, 8 uzoraka krasolike, 7 uzoraka grbice, 6 uzoraka koprive, 4 uzorka preslice, 3 uzorka ambrozije i 1 uzorak divlje salate.

Najveća vrijednost medijana za udio kositra utvrđena je u biljnom materijalu ambrozije (0,85 mg/kg), a najmanja za zlatošipku (0,087 mg/kg). Utvrđeno je da je najveća vrijednost kositra zabilježena u biljnoj vrsti zlatošipka na postaji Lovrećan – Poznanovec, a iznosi 6,172 mg/kg, dok je najniža vrijednost također zabilježena u biljnoj vrsti zlatošipka na postaji Kaniža te iznosi 0,037 mg/kg.

Najveću vrijednost medijana za antimon ima ambrozija (0,54 mg/kg), dok najmanju vrijednost medijana ima zlatošipka (0,021 mg/kg). Maksimalna vrijednost antimona zabilježena je u koprivi (1,202 mg/kg) na postaji Jalžabet, a minimalna vrijednost antimona zabilježena je u zlatošipci (0,008 mg/kg) na postaji Martijanec.

6. DISKUSIJA

Različiti faktori mogu dovesti do obogaćenja tla kositrom i antimonom (Bakshi i Banik 2018). Teren na istraživanom području većim dijelom je jednolik, što nam govori da to nije razlog varijacija u koncentracijama kositra i antimona. Čestice kositra i antimona iz ispušnih plinova te od trenja do kojeg dolazi prilikom kočenja ili ubrzavanja vlaka talože se u blizini tračnica te obogaćuju površinski dio tla. Prilikom kišnih razdoblja, ove čestice mogu se isprati u zemlju (Bakshi i Banik 2018). Pokrivenost terena vegetacijom također može biti razlog razlika u distribuciji kositra i antimona u tlu. Iako ponašanje i biodostupnost kositra i antimona u tlu ovisi o njihovom porijeklu, provedena su istraživanja koja su dokazala da su metali koji dolaze iz antropogenih izvora biodostupniji od onih koji dolaze iz prirodnih, geogenih izvora (Bakshi i Banik 2018). Sadržaj minerala u biljkama ovisi o različitim faktorima poput prirodne količine elemenata u tragovima u okolišu, njihova zastupljenost u mineralnim gnojivima i dozama gnojiva. U tlu, prirodni izvor kositra i antimona metala je matična stijena. U tlima koja se koriste u poljoprivredne svrhe, određene količine metala dodaju se zajedno s organskim i mineralnim gnojivima (Zwolak i sur. 2015).

Akumulacija Sn i Sb u biljkama i stupanj onečišćenja tla ovise jednim dijelom o sadržaju humusa (Trevisan 2019). Humus je površinski sloj zemlje koji se sastoji od organskih tvari te predstavlja ukupnu koncentraciju organskog ugljika u tlu, a također ima veliki kapacitet adsorpcije kationa. Organska tvar u tlu pojavljuje se u različitim oblicima od jednostavnih molekula poput aminokiselina, monomernih šećera do polimera poput celuloze, proteina, lignina i slično (Trevisan 2019). Na pH tla utječu ioni kiselina isto kao i ioni lužina u tlu. U kiselim tlima humus povećava pH tla, dok u lužnatim tlima humus smanjuje pH tla (Trevisan 2019). Topivost i mobilnost razlikuje se prilikom i nakon raspadanja organske tvari te može dovesti do ispiranja teških metala u tlu. Niži pH tla pospješuje topivost organske tvari u tlu na način da povećava disocijaciju kiselih funkcionalnih skupina (Trevisan 2019). Smanjenjem

pH, kositar i antimon se mobiliziraju iz različitih frakcija te se povećava masena koncentracija Sn i Sb u tlu, isto kao i njihova dostupnost, što znači da se topivost kositra i antimona povećava sa smanjenjem pH. Mogućnost zadržavanja teških metala u tlu ovisi i o teksturnom sastavu tla. Tla s manjim česticama mogu vezati veću količinu teških metala (Trevisan 2019). Pri pH vrijednostima iznad 4 i 5 mehanizam precipitacije dominira, primjerice precipitacija hidroksida i/ili karbonata, a smanjenjem pH vrijednosti izmjena kationa postaje dominantna (Yong i Phadungchewit 1993). Pri kiselim pH vrijednostima kositar i antimon postaju mobilni te se teže adsorbiraju na čestice tla zbog kompeticije na mjestu vezanja H^+ iona (Yong i Phadungchewit 1993).

Poznato je da mogućnost zadržavanja teških metala u tlu i biljkama ovisi i o pH reakciji tla. pH tla kontrolira topivost, mobilnost te biodostupnost kositra i antimona, što utječe na njihovu translokaciju u biljke (Trevisan 2019). Vrijednosti supstitucijske pH reakcije većinom su niže u odnosu na aktualnu pH reakciju za ~ 1 pH (**slika 14**), što znači da je koncentracija kiselih iona 10 puta veća za otopinu KCl jer pH predstavlja logaritam po bazi 10 količine vodikovih iona. Miješanjem tla s otopinom KCl određuju se slobodni H^+ ioni te H^+ ioni koji su vezani za adsorpcijski kompleks u tlu te se istiskuju K^+ ionima (Trevisan 2019).

Jedno od istraživanja teških metala u tlu uz željezničku prugu provedeno je u Varšavi u Poljskoj. Tijekom ovog istraživanja sakupljeno je 20 uzoraka površinskog dijela tla te 15 biljnih vrsta s udaljenosti 1-2 m od tračnica. Pokazalo se da su masene koncentracije kositra u površinskom dijelu tla $< 0,187$ mg/kg, a masene koncentracije antimona $< 0,218$ mg/kg, te su to teški metali koji su u uzorcima tla određeni u najmanjim količinama u usporedbi s ostalim teškim metalima (Dzierżanowski i Gawroński 2012). Ako navedene masene koncentracije usporedimo s rezultatima iz **tablice 5**, vidljivo je da se oni znatno razlikuju. Uzorci tala uzeti s područja uz željezničku prugu u sjeverozapadnoj Hrvatskoj pokazuju puno veće masene

koncentracije kositra i antimona. Maksimalna izmjerena koncentracija kositra koju su odredili Dzierżanowski i Gawroński (2012) u tlu iznosi $<0,187$ mg/kg, dok maksimalna koncentracija kositra određena u uzorcima tla u sjeverozapadnoj Hrvatskoj iznosi 97,64 mg/kg, a to je više od 500 puta veća vrijednost. Masene koncentracije antimona određenih od strane Dzierżanowskog i Gawrońskog (2012) također su znatno niže od koncentracija vidljivih u **tablici 5**. Maksimalna izmjerena koncentracija antimona koju su odredili Dzierżanowski i Gawroński (2012) iznosi $<0,218$ mg/kg, a maksimalna koncentracija antimona određena u uzorcima tla u sjeverozapadnoj Hrvatskoj iznosi 51,98 mg/kg, što je 240 puta veća vrijednost. Isto tako, dok je istraživanje vezano uz područje uz željezničku prugu u sjeverozapadnoj Hrvatskoj pokazalo da su koncentracije kositra u tlu nešto veće u odnosu na koncentracije antimona, istraživanje u Varšavi pokazuje da su te koncentracije u sličnim razmjerima te iznose $\sim 0,2$ mg/kg (Dzierżanowski i Gawroński 2012).

U znanstvenom radu (Staszewski i sur. 2015) također je bilo istraženo onečišćenje tla i biljaka teškim metalima. Istraživanja su provedena uz čvorišta na željezničkoj pruzi Ława Główna u sjevernoj Poljskoj (Staszewski i sur. 2015). Sakupljeni su uzorci tala s četiri područja uz željezničku prugu s dubine 0-20 cm te su uzeti uzorci četiri biljne vrste pomoću kojih se odredila prisutnost teških metala. Za određivanje teških metala korištena je ICP (eng. *inductively coupled plasma*) metoda, odnosno metoda induktivno spregnute plazme (Staszewski i sur. 2015). Dobiveni rezultati pokazali su da su masene koncentracije kositra u uzorcima tala povišene te se kreću od 4 do 33 mg/kg, dok je analiza uzoraka biljnih vrsta (divlja mrkva, pastirnjak, maslačak, kostriš) pokazala da se količine kositra kreću od 2,2 do 6,2 mg/kg (Staszewski i sur. 2015).

Antimon, kao i kositar, prirodno su prisutni u tlu do određenih koncentracija. Koncentracije antimona u prirodi su veoma niske te se u tlu normalno kreću od 0,3 do 8,6 mg/kg, a većinom su ispod 1 mg/kg (Tschan i sur. 2009). Ako su koncentracije

više, može se zaključiti da dolaze iz antropogenih izvora (Tschan i sur. 2009). Antimon i njegovi spojevi klasificirani su kao prioritarna onečišćivala prema Europskoj uniji i Environmental Protection Agency of the US te se nalaze na listi zabranjenih toksičnih spojeva koja je određena Baselskom konvencijom (Shtangeeva i sur. 2011). Nadalje, rizici koji povezuju Sb s onečišćenjem okoliša, primjerice štetni utjecaji na biljke, životinje i ljude, još uvijek nisu dovoljno istraženi budući da je Sb jedan od najmanje proučavanih teških metala (Shtangeeva i sur 2011). S druge strane, koncentracije kositra u neonečišćenim tlima variraju između 1 i 200 mg/kg (Müller i sur. 2015), dok za poljoprivredna tla normalne koncentracije variraju između 0,05 i 1,71 mg/kg. Srednje masene koncentracije kositra određene tijekom istraživanja u Sjedinjenim Američkim Državama u 15 različitih tala iznosile su između 0,6 i 1,7 mg/kg (Staszewski i sur. 2015). Budući da ne postoje znanstvena istraživanja koja dokazuju da je kositar esencijalan element za biljke, on se smatra toksičnim. Normalne koncentracije kositra u biljkama iznose između <0,04 i <0,1 mg/kg za biljke koje se koriste za konzumaciju te između 0,2 i 1,9 mg/kg u ostalim biljkama (Kabata-Pendias i Pendias 2001).

Biljke, u usporedbi s tlom, sadrže manje koncentracije kositra i antimona. Razlike u vrijednostima ovih elemenata u biljnom materijalu znatno se razlikuju te se može uočiti da su udjeli antimona u biljnom materijalu značajno manji od udjela kositra (**tablica 6**). Tijekom istraživanja koje su provodili Dzierżanowski i Gawroński (2012) određene su niske koncentracije kositra i antimona u biljnom materijalu (runka, rusomača, rožac, poljska preslica, mlječika, oštrica, žuti kokotac, divlji mak, velika kiselica, oštri žednjak, senecio, livadna kozja brada, ptičja grahorica, poljska ljubica). Masene koncentracije kositra u biljnom materijalu uzorkovanog u blizini željezničke pruge u Varšavi iznose <0,02 mg/kg, dok koncentracije kositra navedene u **tablici 6** variraju između 0,037 i 6,172 mg/kg. Što se tiče antimona, istraživanje u Varšavi pokazalo je da koncentracije antimona u biljnom materijalu iznose 0,02-0,04 mg/kg (Dzierżanowski i Gawroński 2012), dok masene koncentracije određene u biljnom materijalu u sjeverozapadnoj Hrvatskoj iznose 0,008-1,202 mg/kg. Iz navedenih

rezultata vidljivo je da varijacije između rezultata u Varšavi i u sjeverozapadnoj Hrvatskoj u biljnom materijalu nisu ekstremne kao u uzorcima tala, a razlike mogu biti uzrokovane zbog različitih uzorkovanih biljnih vrsta. Istraživanje u Varšavi pokazalo je da su masene koncentracije kositra i antimona slične, a iznose 0,02-0,04 mg/kg (Dzierżanowski i Gawroński 2012).

Tlo je moguće sanirati pomoću postupka fitoremedijacije koju možemo opisati kao upotrebu biljaka i okolišnih mikroorganizama prisutnih u zoni korijenja za uklanjanje, izoliranje i degradaciju onečišćujućih tvari u okolišu te njihovih kompleksa, uključujući i teške metale kositar i antimon (Milčić i sur. 2019). Iz rezultata (**slika 15** i **slika 16**) vidljivo je da najveću sposobnost akumulacije kositra pokazuje ambrozija sa srednjom vrijednosti 0,8 mg/kg, a najveću sposobnost akumulacije antimona također pokazuje ambrozija sa srednjom vrijednosti 0,55 mg/kg. Ambrozija je biljka koja je identificirana kao hiperakumulator teških metala (Cloutier-Hurteau i sur. 2013), međutim, korištenje ove biljke u svrhu fitoremedijacije se ne preporučuje jer je to strana invazivna vrsta u Republici Hrvatskoj koju je potrebno suzbijati (HAOP 2017). Biljke koje prirodno rastu uz željeznice dobri su fitoremedijatori jer u većini slučajeva sporo rastu, imaju plitki korijenski sustav te malu količinu biomase (Milčić i sur. 2019).

Jedno od istraživanja kojim se određivala sposobnost akumulacije teških metala kod samoniklih biljki provodilo se na području Varaždina 2013. godine (Stančić i sur. 2015). Za istraživanje je odabrano 11 biljnih vrsta (ambrozija, bijela djetelina, cikorija, crvena djetelina, dvodomna kopriva, jednogodišnja krasolika, kiselica, maslačak, uskolisni trputac, veliki trputac, višegodišnji ljulj) koje se često pojavljuju na zelenim gradskim površinama, biljne vrste za koje je poznato da imaju sposobnost fitoremedijacije te biljke koje stvaraju veliki dio biomase u nadzemnom dijelu kako bi se što lakše uklonile košnjom (Stančić i sur. 2015). Istraživanjem se pokazalo da najviše vrijednosti fitoakumulacijskih faktora imaju ambrozija, maslačak, cikorija i

uskolinski trputac (Stančić i sur. 2015). Slične rezultate pokazalo je i istraživanje „Potencijal uklanjanja teških metala metodom fitoremedijacije uz željezničke pruge na području sjeverozapadne Hrvatske“ gdje najviši potencijal fitoremedijacije pokazuje ambrozija.

U Republici Hrvatskoj prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja određene su maksimalne dopuštene količine za pojedine teške metale (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Mo, As, Co), međutim, među njima se ne nalaze kositar i antimon (NN 20/18 i 115/18). S druge strane, u Europskoj Uniji donesena je odluka 2000/532/EC 2000. godine koja utvrđuje da je antimon trioksid prepoznat kao teški metal u klasifikaciji opasnog otpada te odluka 2003/33/EC koja utvrđuje kriterije i procedure za prihvatanje otpada na odlagalištima otpada te ona uključuje i maksimalne dopuštene vrijednosti antimona koje se mogu prihvatiti na odlagalištu inertnog otpada. Direktivom 2000/76/EC za spaljivanje otpada i Direktivom 2010/75 za industrijske emisije te najbolje raspoložive tehnike (eng. BAT – Best Available Techniques) uključuju maksimalne dopuštene vrijednosti ispuštanja antimona u atmosferu (International Antimony Association 2020). Prema Uredbi REACH koju je donijela ECHA (European Chemicals Agency) antimon predstavlja tvar koja ima mogućnost negativnog utjecaja na plodnost te na nerođeno dijete, kancerogen je te može uzrokovati štetu na organima ukoliko se tom elementu izlaže kroz dulji vremenski period (ECHA 2020). Što se tiče kositra, spominje se u EU Direktivi za konfliktne minerale 2017/821 kojom se definiraju obaveze svih dobavljača kositra, tantala i volframa. Prema ECHA nisu definirane nikakvi štetni utjecaji kositra (ECHA 2020).

Iz navedenih rezultata vidljivo je da su povišene koncentracije i kositra i antimona u tlu i biljnom materijalu na sličnim lokacijama te na prometnim područjima. Iz **tablice 5** vidljive su relativno velike varijacije između koncentracija kositra i antimona u tlu na pojedinoj lokaciji iz čega možemo zaključiti da se kositar pojavljuje u nešto većim

koncentracijama. Isto tako, postaje koje se nalaze između stanica manje su onečišćene od samih stanica.

Na područjima uz željezničku prugu gdje se provodilo istraživanje nisu smještene tvornice teške industrije, pa se ta područja smatraju relativno nezagađenim, međutim na istraživanom području postoji velik broj željezničkih stanica u blizini kojih vlakovi usporavaju da bi se zaustavili te ubrzavaju prilikom napuštanja stanice, što bi moglo biti uzrok onečišćenju teškim metalima.

7. ZAKLJUČCI

Istraživanja u svrhu provedbe projekta „Potencijal uklanjanja teških metala metodom fitoremedijacije uz željezničke pruge na području sjeverozapadne Hrvatske“ na temelju kojeg je pisan ovaj diplomski rad provedena su tijekom lipnja i srpnja 2014. godine na 60 lokacija uz željezničke pruge Varaždin-Zagreb Glavni Kolodvor, Varaždin-Golubovec i Varaždin-Ludbreg.

Masene koncentracije kositra i antimona u uzorcima tla i biljkama određene su HR-ICP-MS metodom mikrovalne digestije.

Kositar je u uzorcima tla utvrđen u rasponu od 3,04 mg/kg do 97,64 mg/kg, a najviše vrijednosti su utvrđene na kolodvorima Zaprešić, Žeinci i Varaždin.

Antimon je u uzorcima tla utvrđen u rasponu od 0,98 mg/kg do 51,98 mg/kg, a najviše vrijednosti zabilježene su na kolodvorima Konjščina, Žeinci i Varaždin.

Najviše koncentracije Sn i Sb zabilježene su na postajama s najučestalijim željezničkim prometom te na glavnim stanicama gdje često dolazi do usporavanja ili ubrzavanja vlakova, što je jedan od izvora ovih metala, isto kao i na područjima čvorova, odnosno spajanja željezničkih pruga. Neke od tih lokacija su Zaprešić, Varaždin i Žeinci.

U uzorcima biljnog materijala jasno je vidljiva razlika u akumulaciji kositra i antimona između različitih vrsta biljaka. Od osam biljnih vrsta (zlatošipka, preslica,

maslačak, grbica, divlja salata, krasolika, kopriva, ambrozija), pokazalo se da ambrozija (*Ambrosia artemisiifolia*) akumulira najveće količine i kositra (vrijednost medijana 0,85 mg/kg) i antimona (vrijednost medijana 0,54 mg/kg), dok zlatošipka (*Solidago gigantea*) akumulira najmanje količine oba teška metala (vrijednost medijana za Sn je 0,087 mg/kg, a za Sb 0,021 mg/kg). Iz dobivenih rezultata slijedi da ambrozija ima potencijal upotrebe za fitoremedijaciju.

Koncentracije kositra i antimona u tlu i biljnom materijalu na tim mjestima pokazale su se više u odnosu na normalne koncentracije u tlu koje za kositar iznose do 1,71 mg/kg u poljoprivrednim tlima (Tschan i sur. 2009)., a za antimon 8,6 mg/kg (Müller i sur. 2015).

Što se tiče propisa u Republici Hrvatskoj, u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja nisu određene maksimalne dopuštene vrijednosti za kositar i antimon (NN 20/18 i 115/18). Od strane Europske Unije i ECHA-e (European Chemicals Agency) antimon je prepoznat kao toksičan element, dok za kositar nisu zabilježeni nikakvi štetni utjecaj na ljude i okoliš (ECHA 2020).

8. POPIS LITERATURE

Akribis Scientific Limited. (2017). *Anton Paar – Multiwave 3000 (Microwave Sample Preparation Platform System)*. [Online]. Dostupno na: <https://www.akribis.co.uk/anton-paar-multiwave-3000-microwave-sample-preparation-platform-system> [13.04.2020].

Ali, H., Khan, E. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry* 2019: 1-14.

Arunakumara, K. K. I. U., Walpola, B. C., Yoon, M.H. (2013). Current status of heavy metal contamination in Asia's rice lands. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 12: 355-377.

AZO Materials (2011). *Antimony – Properties and Applications*. [Online]. Dostupno na: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5815> [8.4.2020.]

Bakshi, S., Banik, C. (2018) The impact of heavy metal contamination on soil health. *Managing soil health for sustainable agriculture* 2: 1-17.

Botano. (2020). *Equisetum arvense*. [Online]. Dostupno na: <https://botano.gr/products/equisetum-arvense-horsetail> [13.04.2020.]

Bieby, V. T., Siti, R., S. A., Basri, H., Idris, M., Anuar, N. (2011). A Review on Heavy Metals (As, Pb and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation. *International Journal of Chemical Engineering* 2011: 1-31.

Chibuike, G. U., Obiora, S. C. (2014). Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods. *Applied and Environmental Soil Science* 2014: 1-12.

Cima, F. (2011). Tin: Environmental Pollution and Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health* 121: 351-359.

Cloutier-Hurteau, B., Gauthier, S., Turmel, M. C., Comtois, P. (2013). Trace elements in the pollen of *Ambrosia artemisiifolia*: What is the effect of soil concentrations? *Chemosphere* 104: 271-272.

Colorado Native Plant Master. (2020). *Lepidium sp.* [Online]. Dostupno na: <https://conpm.wordpress.com/2009/04/19/lepidium-montanum/lepidium-sp-1/> [13.04.2020.]

Dzierżanowski, K., Gawroński, S. W. (2012). Heavy metal concentration in plants growing on the vicinity of railroad tracks: a pilot study. *Natural sciences* 159: 42-45.

ECHA (European Chemicals Agency). (2020). *Substance infocard: Antimony.* [Online] Dostupno na: <https://echa.europa.eu/hechar/substance-information/-/substanceinfo/100.028.314> [29.07.2020.]

ECHA (European Chemicals Agency). (2020). *Substance infocard: Tin.* [Online] Dostupno na: <https://echa.europa.eu/hr/substance-information/-/substanceinfo/100.028.310> [29.07.2020.]

FAO. (2006). The state of food and agriculture. Food and agriculture organization of the United Nations. Rim, Italija.

Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W. (2001). Antimony in the environment: a review focused on natural waters. *Earth-Science Reviews* 59: 265-285.

Gračanin, Lj., Ilijanić, M. (1977). *Uvod u ekologiju bilja.* Školska knjiga, Zagreb, Hrvatska.

Grd, D., Dobsa, J., Šimunić-Mežnarić, V., Tompić, T. (2012). Analysis of Heavy Metals Concentration in Wastewater along Highways in Croatia. *Journal of Computing and Information Technology* 20(3): 209-215.

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

Harper, C., Lladós, F., Diamond, G., Chappell, L. (2005). *Toxicological profile for tin and tin compounds*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, Sjedinjene Američke Države.

Howe, P., Watts, P. (2005). Concise International Chemical Assessment Document 65: Tin and inorganic tin compounds. World Health Organization. Geneva.

HAOP (Hrvatska agencija za okoliš i prirodu). (2018). *Izješće o stanju okoliša u RH za razdoblje 2013.-2016*. [Online] Dostupno na: <http://www.haop.hr/hr/tematska-podrucja/integrirane-i-opce-teme/opce-teme/dokumenti> [26.2.2020.]

HAOP (Hrvatska agencija za okoliš i prirodu). (2017). *Strane invazivne vrste u Hrvatskoj: ambrozija (Ambrosia artemisiifolia L.)*. Dostupno na: <http://www.haop.hr/hr/tematska-podrucja/prirodne-vrijednosti-stanje-i-ocuvanje/bioraznolikost/flora/strane-invazivne> [28.7.2020.]

Hrvatski zavod za norme. (2005). *Hrvatski normativni dokument HRN ISO 10390:2005, Kvaliteta tla*. [Online]. Dostupno na: <http://31.45.242.218/HZN/Todb.nsf/wFrameset2?OpenFrameSet&Frame=Down&Src=%2FHZN%2FTodb.nsf%2F66011c0bda2bd4dfc1256cf300764c2d%2F0e782f7e2e6cb750c1256fbd002d42ec%3FOpenDocument%26AutoFramed> [06.06.2020]

Hrvatski zavod za norme. (2009). *Hrvatski normativni dokument HRN ISO 11464:2009, Kvaliteta tla*. [Online] Dostupno na: <http://31.45.242.218/HZN/Todb.nsf/wFrameset2?OpenFrameSet&Frame=Down&Src=%2FHZN%2FTodb.nsf%2Fcd07510acb630f47c1256d2c006ec863%2F6a1dc151c271f96bc1257443002ee854%3FOpenDocument%26AutoFramed> [06.06.2020.]

Hrvatski zavod za norme. (2011). *Hrvatski normativni dokument HRN ISO 11277:2011, Kvaliteta tla*. [Online]. Dostupno na: <http://31.45.242.218/HZN/Todb.nsf/wFrameset2?OpenFrameSet&Frame=Down&Src=%2FHZN%2FTodb.nsf%2Fcd07510acb630f47c1256d2c006ec863%2Fb23c712f88d6b685c1257809005388c0%3FOpenDocument%26AutoFramed> [06.06.2020]

Huang, S. H., Li, Q., Yang, Y., Yuan, C., Ouyang, K., Wang, B., Wan, S. (2017). Accumulation Characteristics and Chemical Speciation of Cd, Zn and Pb in Soils Impacted by a Pb-Zn Mining Area. *Kemija u Industriji* 66 (1-2): 53-58.

HŽ Infrastruktura. (2020). *Hrvatska željeznička infrastruktura*. [Online]. Dostupno na: https://www.hzinfra.hr/?page_id=418 [13.04.2020.]

iGEM BIELEFELD. (2015). *Heavy metals*. [Online] Dostupno na: <http://2015.igem.org/Team:Bielefeld-CeBiTec/Project/HeavyMetals> [12.04.2020.]

Institut Ruđer Bošković. (2019). *HR ICPMS – maseni spektrometar visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom, Element 2 Thermo*. [Online]. Dostupno na: <https://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/HR-ICPMS-maseni-spektrometar-visoke-rezolucije-s-induktivno-spregnutom-plazmom-Element-2-Thermo> [10.3.2020.]

International Antimony Association. (2020). *Waste and environmental restrictions*. Dostupno na: <https://www.antimony.com/regulations-compliance/waste-and-environmental-restrictions/> [28.07.2020.]

Ilić, M. (2000). Željeznički putnički promet središnje Hrvatske. *Hrvatski geografski glasnik* 62: 67-80.

Kapahi, M., Sachdeva, S. (2019). Bioremediation Options for Heavy Metal Pollution. *Journal of Health & Pollution* 9 (24): 1-20.

Manikandan, A. (2015). *Heavy Metal Pollution in soil*. Seminarski rad. Mumbai: Sveučilište MPKV Rahuri, Agronomski fakultet.

Masindi, V., Muedi, K. L. (2018) Heavy Metals: Environmental Contamination by Heavy Metals. Ujedinjeno Kraljevstvo: IntechOpen.

Mazur, Z., Radziemska, M., Maczuga, O., Makuch, A. (2013). Heavy metal concentrations in soil and moss (*Pleurozium schreberi*) near railroad lines in Olsztyn (Poland). *Fresenius Environmental Bulletin* 22 (4): 955-961.

- Mętrak, M., Chmielewska, M., Sudnik-Wójcikowska, B., Wilkomirski, B. (2015). Does the Function of Railway Infrastructure Determine Qualitative and Quantitative Composition of Contaminants (PAHs, Heavy Metals) in Soil and Plants Biomass? *Water, air and soil pollution* 226: 253.
- Milčić, N., Findrik Blažević, Z., Vuković Domanovac, M. (2019). Fitoremedijacija – pregled stanja i perspektiva. *Kemijska Industrija*. 68: 447-456
- Mudrovčić, S., Rezić, I. (2014). Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu. *International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology* 4: 54-64.
- Müller, F. I., Cyster, L. F., Raitt, L. M., Aalbers, J. (2015). The Effects of Tin (Sn) additions on the growth of spinach plants. *International journal of experimental botany* 84: 461-465.
- NatureSpot. (2019). *Autumn Hawkbit*. [Online]. Dostupno na: <https://www.naturespot.org.uk/species/autumn-hawkbit-0> [13.04.2020.]
- Neina, D. (2019). The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation. *Applied and Environmental Soil Science* 2019: 1-9.
- NN 20/18 i 115/18. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. (2019). Narodne novine. [17.6.2019.]
- Okkenhaug, G., Mulder, J. (2016) *Encyclopaedia of Soil Science: Antimony*. Treće izdanje. Sjedinjene Američke Države: CRC Press.
- Park prirode Velebit. (2017). *Ambrosia artemisiifolia L. – ambrozija, pelinolisni limundžik, obični limundžik, partizanka*. [Online]. Dostupno na: <https://www.pp-velebit.hr/hr/component/k2/item/7-ambrosia-artemisiifolia> [13.03.2020.]
- Pokos, N. (2017). Demografska obilježja sjeverozapadne Hrvatske. *Radovi Zavoda za znanstveni rad HAZU Varaždin* 28: 155-174.

Prabhat, K. R., Lee, S. S., Zhang, M., Tsang, Y. F., Kim K.H. (2019). Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms and management. *Environmental International* 125: 365-385.

Priroda i biljke. (2020). *Kopriva*. [Online]. Dostupno na: <https://www.plantea.com.hr/kopriva/> [13.04.2020].

Salminen, R. i sur. (2006). *Geochemical Atlas of Europe*. Geological Survey of Finland, Espoo, Finska.

Santamaria, C., Aldabe, J., Elustondo, D., Lasheras, E. (2013). Application of microwave digestion and ICP-MS to simultaneous analysis of major and trace elements in aerosol samples collected on quartz filters. *Analytical methods* 5: 554-559.

Sekhon, B. S. (2013). Metalloids as Drugs. *Journal of Research in Pharmaceutical Sciences* 8(3): 145-158.

Shtangeeva, I., Bali, R., Harris, A. (2011). Bioavailability and toxicity of antimony. *Journal of Geochemical Exploration* 110: 40-45.

Singh, J., Kalamdhad, A. S. (2011). Effects of Heavy Metals on Soil, Plants, Human Health and Aquatic Life. *International Journal of Research in Chemistry and Environment* 1 (2): 15-21.

Singh, R., Ahirwar, N. K., Tiwari, J., Pathak, J. (2018). Review on sources and effect of heavy metals in soil: Its bioremediation. *Impact Journal* 2018: 1-22.

Socodex metals. (2020). *Raw tin ore*. [Online]. Dostupno na: <https://cpimg.tistatic.com/05412178/b/4/Raw-Tin-Ore.jpg> [09.06.2020.]

Sollitto, D., Romic, M., Castrignano, A., Romic, D., Bakić, H. (2009). Assessing heavy metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate geostatistics. *Catena* 80: 182-194.

Stančić. Z., Vujević, D., Dogančić, D., Zavrtnik, S., Dobrotić, I., Bajsić, Z., Dukši, I., Vinček, D. (2015). Sposobnost akumulacije teških metala kod različitih samoniklih biljnih vrsta. *Inženjerstvo okoliša* 2(1): 7-18.

Starić M. (2018). *Povijest i budućnost razvoja željezničkog prometa u Republici Hrvatskoj*. Završni rad. Pula: Sveučilište Jurja Dobrile, Fakultet ekonomije i turizma.

Staszewski, T., Malawska, M., Studnik-Wójcikowska, B., Galera, H., Wiłkomirski, B. (2015). Soil and plants contamination with selected heavy metals in the area of a railway junction. *Archives of Environmental Protection* 41(1): 35-42.

Sundar, S., Chakravarty, J. (2010). Antimony Toxicity. *International Journal of Environmental and Public Health* 7: 4267-4277.

Surface treatment experts. (2020). *Electroplating for rail and transportation*. [Online]. Dostupno na: <https://www.sharrettsplating.com/industries/electroplating-for-rail-and-transportation> [24.2.2020.]

Šegota, T., Filipčić, A. (2003). Köppenova podjela klima i hrvatsko nazivlje. *Geoadria* 8(1): 17-37.

Škorić, A. (1982). Priručnik za pedološka istraživanja. Fakultet poljoprivrednih znanosti, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Experientia Supplementum* 101: 133-164.

Tomašegović, N. (2014). Polemika o željezničkom pitanju do 1862. godine u *Prozoru* i *Narodnim novinama*. *Povijest u nastavi* 23: 35-54.

Trevisan, M. (2019). The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation. *Applied and environmental soil science* 2019: 1-9.

Tschan, M., Robinson B. H., Schulin R. (2009). Antimony in the soil-plant system – a review. *Environmental Chemistry* 6: 106-115.

Vukšić, N., Peranda, M. (2016). Raspodjela teških metala (Cd, Pb, Hg, As) i esencijalnih elemenata (Fe, Se) u šumskom tlu i biljnim zajednicama državnog otvorenog lovišta „Krndija II“ XIV/23. *Šumarski list* 3-4: 147-153.

Wikimedia Commons. (2020). *Taraxacum officinale agg.* [Online]. Dostupno na: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/53/Gew%C3%B6hnlicher_L%C3%B6wenzahn_Taraxacum_officinale_agg._big.jpg [13.04.2020.]

Wikipedia. (2020). *Antimony.* [Online]. Dostupno na: <https://en.wikipedia.org/wiki/Antimony#/media/File:Antimony-4.jpg> [09.06.2020.]

Wikipedia. (2020). *Erigeron annuus.* [Online]. Dostupno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Erigeron_annuus [13.04.2020.]

Wikipedia. (2020). *Hordeum sp.* [Online]. Dostupno na: <https://en.wikipedia.org/wiki/Hordeum> [13.04.2020.]

Wikipedia. (2020). *Lactuca serriola.* [Online]. Dostupno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Lactuca_serriola#/media/File:Lactucaserriola2web.jpg [13.04.2020.]

Wikipedia. (2020). *Solidago gigantea.* [Online]. Dostupno na: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f5/Solidago_gigantea01.jpg/1200px-Solidago_gigantea01.jpg [13.04.2020.]

WHO (World Health Organization). (2003). *Antimony in Drinking Water.* [Online]. Dostupno na: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf [8.4.2020.]

WHO (World Health Organization). (2006). *Safety evaluation of certain contaminants in food: Inorganic tin.* [Online]. Dostupno na: <https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chemID=515> [20.3.2020.]

Wuana, R. A., Okieimen, F. E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *International Journal of Ecology* 2011: 1-20.

Yadav, M., Gupta, R., Sharma, R. K. (2019). *Advances in Water Purification Techniques*. Prvo izdanje. Nizozemska: Elsevier.

Yadav, S. (2010). Heavy metals toxicity in plants: An Overview on the role of luthathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany* 76(2): 177-179.

Yong, R. N., Phadungchewit, Y. (1993). pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal* 30(5): 821-833.

Zagrebačka županija. (2020). *Županija*. [Online]. Dostupno na: <https://www.zagrebacka-zupanija.hr/zupanija/> [13.4.2020.]

Zhang, H., Wang, Z., Zhang, Y., Hu, Z. (2012). The effects of the Qinghai-Tibet railway on heavy metals enrichment in soils. *Science of the Total Environment* 439: 240-248.

Zwolak, A., Sarzyńska, M., Szpyrka, E., Stawarczyk, K. (2019). Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: a review. *Water, air and soil pollution* 230: 164.

Žuljić, S. (1978). Razvoj sistema magistralnih željezničkih pruga na području središnje Hrvatske. *Hrvatski geografski glasnik* 40(1): 41-57.

POPIS SLIKA

Slika 1. Izvori teških metala i njihov ciklus u ekosustavu tlo-voda-zrak-organizam (Masindi i Muedi 2018).....	6
Slika 2. Antropogeni izvori teških metala u okolišu i njihova akumulacija u okolišu (Masindi i Muedi 2018).....	7
Slika 3. Ruda kositra (Socoddec metals 2020).	8
Slika 4. Rasprostranjenost kositra u površinskom dijelu tla na području Europe (Salminen i sur. 2006).	12
Slika 5. Antimon (Wikipedia 2020).	13
Slika 6. Rasprostranjenost antimona u površinskom dijelu tla na području Europe (Salminen i sur. 2006).	17
Slika 7. Najčešći teški metali u okolišu i njihovi utjecaji na ljudski organizam (iGEM BIELEFELD 2015).	19
Slika 8. Prikaz položaja regije „sjeverozapadna Hrvatska“ u odnosu na Republiku Hrvatsku.....	28
Slika 9. Lokacije istraživanja duž željezničku prugu (naznačene crveno) (HŽ Infrastruktura 2020).....	29
Slika 10. Uzorkovane vrste biljaka: a) zlatošipka (Wikipedia 2020), b) preslica (Botano 2020), c) maslačak (Wikimedia Commons 2020), d) grbica (Colorado Native Plant Master 2020), e) divlja salata (Wikipedia 2020), f) krasolika (Wikipedia 2019), g) kopriva (Priroda i biljke 2020), h) ambrozija (Park prirode Velebit 2017).	31
Slika 11. Mikrovalni digestor „Anton Paar Multiwave 3000“ (Akribis Scientific Limited 2017).....	32
Slika 12. Količine humusa (1,0% - 17,7%) u površinskom sloju tla (prikaz po broju postaje).....	39
Slika 13. Postotni udio količine humusa analiziranih uzoraka razvrstanih u tri najzastupljenije kategorije humoznosti klasificiranih po Gračaninu i Ilijaniću (1977).	40
Slika 14. pH vrijednosti tla za pH (H ₂ O) i pH (KCl) (prikaz po broju postaje).....	41
Slika 15. Masene koncentracije kositra u uzorcima biljnih vrsta.	46

Slika 16. Masene koncentracije antimona u uzorcima biljnih vrsta.....	46
---	----

POPIS TABLICA

Tablica 1. Koncentracije antimona iz različitih istraživanja (Okkenhaug i Mulder 2016).	16
Tablica 2. Maksimalne dopuštene koncentracije teških metala u poljoprivrednom zemljištu, izraženo u mg/kg, za 1 M otopine KCl (NN 20/18 I 115/18).....	24
Tablica 3. Parametri korišteni za raščinjavanje uzoraka u digestoru.	33
Tablica 4. Tekstura tla (teksturne oznake: PrI – praškasta ilovača, I – ilovača, IP – ilovasti pijesak, P – pijesak, PI – pjeskovita ilovača, Pr – prah), količina humusa i pH vrijednosti tla.....	36
Tablica 5. Vrijednosti kositra i antimona u tlu na ispitivanim postajama.	42
Tablica 6. Masene koncentracije kositra i antimona u biljnom materijalu.....	44