

# Teški metali od polja do stola

Zdenko LONČARIĆ<sup>1</sup>, Imre KADAR<sup>2</sup>, Zorica JURKOVIĆ<sup>3</sup>, Vlado KOVAČEVIĆ<sup>1</sup>,  
Brigita POPOVIĆ<sup>1</sup>, Krunoslav KARALIĆ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Kralja Petra Svačića 1d, 31000 Osijek, Hrvatska  
(e-mail: zloncaric@pfos.hr)

<sup>2</sup>Research Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences (RISSAC), Herman Ottó u. 15, 1022 Budapest, Hungary

<sup>3</sup>Hrvatska agencija za hranu, I. Gundulića 36b, 31000 Osijek, Hrvatska

## Sažetak

Koncentracija teških metala u ekosustavima kontinuirano se povećava uslijed industrije i cestovnog prometa (Zn, Cu, Pb, Hg, Cd i Ni), termoelektrana (As) i poljoprivrede (Cd, As i Ni). Prirodnim fosfatima unose se U, V, As, Cr i Cd (najviše do 28 g ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup> fosfatima iz Afrike), a organskim gnojivima Cd, Zn, Cu (svinjski gnoj), te Pb i Co. Teški metali unose se i karbokalkom, ali kalcizacija značajno smanjuje raspoloživost teških metala (do 50%), osim Mo. Previsoke koncentracije teških metala utvrđene su uglavnom samo u urbanim područjima RH, što otvara značajne mogućnosti u proizvodnji zdrave hrane. Treba izbjegavati uzgoj korjenastog i lisnatog povrća, krumpira i soje u urbanim vrtovima, na površinama opterećenim prometom i industrijalizacijom, te na kiselim tlima. Očuvanje plodnosti tala, kalcizacija, primjerena gnojidba i zaštita, izbor biljnih vrsta i genotipova, stočne hrane i animalnih proizvoda osnove su manjeg unosa toksičnih teških metala u prehrambeni lanac. Uloga znanstvenika je kreirati genotipove s pozitivnom selektivnom akumulacijom teških metala u konzumnom dijelu biljke.

Cljučne riječi: depozicija, fosfati, biofortifikacija, prehrambeni lanac, akumulacija

## Heavy metals from farm to fork

### Abstract

Concentrations of heavy metals in ecosystems are continuously increasing due to industry and traffic (Zn, Cu, Pb, Hg, Cd, and Ni), power plants (As) and agriculture (Cd, As, and Ni). Natural phosphates increases concentrations of the U, V, As, Cr, and Cd (up to 28 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> by phosphates from Africa), organic fertilizers of Cd, Zn, Cu (pig manure), and Pb, and Co. The carbocalk also contains some heavy metals, but liming significantly reduces the availability of heavy metals (up to 50%), except for Mo. Excessive concentrations of heavy metals were found mainly in soils of urban areas of Croatia, which means great potential for Croatian agriculture in healthy food production. One should avoid growing root and leafy vegetables, potatoes and soybeans in urban gardens, industrial areas and on acid soils. Preserving the fertility of soils, liming, adequate fertilization and plant protection, the choice of plant species and genotypes, of feed and animal products are the basis of a lower input of toxic heavy metals into the food chain. The role of scientists is to create genotypes with positive selective accumulation of heavy metals in the plants.

Key words: deposition, phosphates, biofortification, food chain, selective accumulation

### Uvod

Izraz „teški metali” tijekom proteklih nekoliko desetljeća često se koristi za grupu metala i polumetala (metaloida) koji se dovode u vezu s onečišćenjem i potencijalnim toksičnim učinkom (Duffus, 2003.). Elemente koji pripadaju grupi „teških metala” različiti su autori definirali različitim vrijednostima relativne gustoće, od gustoće iznad  $3,5 \text{ g cm}^{-3}$  (Falbe and Regitz, 1996.), najčešće iznad  $5 \text{ g cm}^{-3}$ , zatim iznad  $6 \text{ g cm}^{-3}$  (Thornton, 1995.) il čak iznad  $7 \text{ g cm}^{-3}$  (Bjerum, 1936., cit. po Duffus, 2003.). U literaturi iz područja biotehničkih znanosti u Republici Hrvatskoj najčešće se kao granica navodi  $5 \text{ g cm}^{-3}$ , te tako u grupu „teških metala” ne spada titan (Ti), ali ni aluminij (Al) koji je značajan s aspekta fitotoksičnosti. Duffus (2003.) također navodi i definicije grupe „teških metala” kao elemente čija je atomska masa iznad 23 ili iznad 40, te elemente čiji je atomski broj veći od 20. Zanimljivo je da sve navedene definicije uključuju elemente bitno različitih bioloških i ekoloških važnosti, posebice s aspekta neophodnosti, korisnosti, toksičnosti, kako za biljne, tako i za životinjske organizme.

S obzirom da grupu elemenata koju nazivamo „teški metali”, ne samo u biotehničkim znanostima, često proučavamo s aspekta toksičnog učinka i onečišćenja okoliša, to nerijetko u navedenu grupu svrstavamo i polumetal arsen (As). Vrlo često u biotehničkim se znanostima zajedno s „teškim metalima” proučava za sisavce esencijalni nemetal selen (Se), te za biljke esencijalni polumetal bor (B).

Dakle, ovu grupu kemijskih elemenata, vrlo heterogenu s kemijskog, fiziološkog i ekološkog aspekta, najčešće u svijetu nazivaju „elementi u tragovima”, a definirana je kao grupa elemenata koji su u vrlo niskim koncentracijama ( $\text{mg kg}^{-1}$  ili manje) prisutni u većini tala, biljaka i živih organizama (Phipps, 1981.). Elementi u tragovima koji su intenzivno proučavani u posljednjim dekadama uključuju bakar (Cu), cink (Zn), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), bor (B), kobalt (Co), nikal (Ni), olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), arsen (As), živu (Hg) i selen (Se). Metali neophodni za više biljke i sisavce su Fe, Mn, Zn, Cu i Mo, za biljke su još neophodni metal Ni, i polumetal B, a za životinjske organizme metal Co i nemetal Se. U elemente u tragovima ubrajamo i fiziološki nepotrebne i nekorisne toksične metale Cd, Pb, Cr i Hg, te polumetal As. Međutim, Cu, Zn, Pb i Cd su elementi u tragovima koji nas ekološki najviše zanimaju zbog čestih kontaminacija tala, voda i prehrambenog lanca (He et al., 2005.).

### Porijeklo teških metala u tlu

Prisutnost teških metala u tlu posljedica je prirodnih i antropogenih procesa. Prirodni su pedogenetski procesi kojima tlo nasljeđuje teške metale iz matičnog supstrata, a antropogeni procesi uključuju urbanizaciju, industrijalizaciju, promet i poljoprivrednu proizvodnju. U udaljenim područjima s malim antropogenim utjecajem na atmosfersku depoziciju, teški metali u tlima su većinom porijeklom iz matičnog supstrata, dok su u urbanim i poljoprivrednim područjima koncentracije teških metala u tlima veće od koncentracija u matičnim supstratima zbog kontinuiranog unosa u ekosustav. Geogeno porijeklo ekološki najinteresantnijih teških metala, Cu, Zn, Cd i Pb, najčešće je povezano sa sumpornim mineralima koji u okolišu relativno brzo oksidiraju, te se metalni kation odvajaju od sumpora u ranoj fazi trošenja minerala (He et al., 2005.). U kasnijim fazama pedogeneze Cu, Zn i Cd češće su u sastavu Mn oksida, a Pb u sastavu Fe oksida i hidroksida.

U zemljinoj je kori prosječni udio magmatskih i sedimentnih stijena 95:5, a u površinskim slojevima su češće sedimentne stijene. Tla nastala na pješčenjacima i kiselim magmatskim stijenama (npr. granit) u pravilu sadrže manje esencijalnih elemenata i teških metala Cu, Zn i Co (He et al., 2005.), nego tla na alkalnim magmatskim stijenama i sedimentnim škriljcima (veće koncentracije Cu, Zn, Mn, Pb, a mogu sadržavati i iznad  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  Cd).

Prirodni geološki procesi mogu na različitim matičnim stijenama rezultirati višestrukim koncentracijama teških metala u usporedbi s prosjekom u tlima (Intawongse, 2007.), što utječe na biljni i životinjski svijet. Prirodni izvori teških metala u tlu su, pored matičnih stijena, i vulkanske erupcije, morski aerosoli i šumski požari (Reichman, 2002.).

### Antropogeni unos teških metala u ekosustav

Antropogeni unos teških metala u tlo obuhvaća široku lepezu aktivnosti čovjeka:

1. proizvodnja energije i goriva (emisija iz električnih centrala)

2. rudarstvo, metalurgija i industrija (eksploatacija i obrada ruda, elektronika, boje)
3. transportni sustavi (sagorjevanje goriva, trošenje motora, kočnica i guma, korozija)
4. urbano-industrijski kompleksi (obrada otpada i kanalizacijskog mulja)
5. vojne aktivnosti (ratovi, poligoni)
6. recikliranje (topljenje i obrada sekundarnih otpadnih sirovina)
7. poljoprivreda (mineralna i organska gnojiva, poboljšivači, pesticidi, navodnjavanje).

#### Atmosferska depozicija teških metala

Nriagu (1989.) je utvrdio da je u ukupnim atmosferskim depozicijama na globalnoj razini antropogeni udio čak 96% za Pb i 85% Cd, 75% V, 66% Zn, 65% Ni, 61% As, 59% Hg, 56% Cu, 52% Mo, 42% Se i 41% Cr. Tijekom proteklih desetljeća godišnja je emisija teških metala na svjetskoj razini dosegla 1.350.000 t Zn, 939.000 t Cu, 783.000 t Pb i 22.000 t Cd (Padmavathiamma i Li, 2007.). Odnos emisija ova 4 elementa je 61:43:36:1, dok je u Republici Hrvatskoj znatno niži odnos emisije Pb (3:1) u odnosu na Cd (Državni zavod za statistiku RH, 2010.).

U Republici Hrvatskoj najveći udio u emisiji Pb (42,7%) i Se (84,4%) imaju proizvodni procesi (Državni zavod za statistiku RH, 2010.), izgaranje u termoenergetskim objektima u emisiji As (59,4%) i Cr (48,4%), te izgaranje u industriji u emisiji Ni (59,3%), Hg (43,2%) i Cd (39,4%). Cestovni promet ima udio u emisiji Cd 28,5%. Vrlo je značajna količina teških metala koja dospjeva na poljoprivredne površine, što je posljedica industrije, transporta, poljoprivrede, prometne frekvencije, naselja, ali i jačine i smjera vjetrova (Kádár i Ragályi, 2010.). Iako su depozicije teških metala na različitim lokacijama bitno različite (tablica 1), ipak je depozicija Zn gotovo uvijek najveća, slijede Cu i Fe, te Mn. Depozicija ostalih teških metala prosječno je niža, iako može značajno varirati, kao npr. primjeri depozicije Pb (tablica 1) od 2 g ha<sup>-1</sup> godišnje (Nagyhörccsök, Mađarska) do 186 g ha<sup>-1</sup> u Austriji (Sager, 2008.).

Romić i Romić (2003.) navode podatke Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada prema kojima su tijekom 1998. do 2001. godine u blizini zagrebačkog gradskog odlagališta utvrđeni rasponi dnevnih depozicija Cd 0,15 - 7,55 µg m<sup>-2</sup> i Pb 2,72 - 22,8 µg m<sup>-2</sup>, što iznosi 0,55 - 27,6 g Cd ha<sup>-1</sup> godišnje i 9,9 - 83,2 g Pb ha<sup>-1</sup> godišnje. Posebice su visoke maksimalne količine Cd (27,6 g ha<sup>-1</sup>), dok su vrijednosti Pb u okviru raspona prikazanih u tablici 1 (Kádár i Ragályi, 2010.).

Tablica 1. Godišnja vlažna depozicija teških metala u tlo (g ha<sup>-1</sup>) (Kádár i Ragályi, 2010.)

Element	Eksperimentalne stanice*	Meszaros et al. (1993.)	Sager (2008.)	Gray et al. (2003.)	Andersson (1992.)
Zn	112-1391	160-230	183-1284	432-1714	110
Mn	33-62	25-44			66
Fe	42-119	150-390			
Cu	21-153	24-55	8-110	13-65	12
Mo	0.2-6.4				
Ni	0-6	7-22	8-43	4-21	3
Pb	2-4	74-87	35-186	7-73	35
Cd	0-0.3	4.5-5.7	0.6-3.0	0.1-0.4	1.1
Cr	0.3-6.4		1.9-12.4	6.9-59.4	1.6
Co	0.4-0.7	2-3-3.1			
As	0-4.2		2.8-17.9		3.0
Hg	0-1.5				0.3

\*Eksperimentalne postaje Örbottyán (područje Budimpešte) i Nagyhörccsök (Mezőföld regija)

Usporedimo li količine teških metala koje dospijevaju na poljoprivredno tlo vlažnom depozicijom s količinama koje iznese pšenica prosječnim prinosom zrna od 5 t ha<sup>-1</sup>, možemo zaključiti da je prosječna depozicija u razini količine Mo, Ni i Se u zrnu pšenice, 60% veća od količine Zn u zrnu, a količine Cu i B višestruko su veće od količina tih elemenata u zrnu pšenice (Kádár i Ragályi, 2010.). Također, depozicije Mn i Fe prosječno su niže, a Pb i Cd značajno veće od iznošenja istih teških metala prinosom zrna pšenice.

### Utjecaj poljoprivrede na unos teških metala u tlo

Pored atmosferske depozicije, u povećanju količina teških metala u tlu značajan je i doprinos poljoprivrede. Sager (2008. citirano po Kádár i Ragályi, 2010.) navodi da je kontaminacija tla s Pb i Zn uglavnom atmosferskom depozicijom, Cr i V uglavnom su porijeklom iz gnojiva, dok atmosferska depozicija i gnojidba imaju podjednak značaj u kontaminaciji tala s As, Cd i Ni. Međutim, izvori onečišćenja tala pojedinim teškim metalima su različiti (tablica 2).

Tablica 2. Izvori zagađenja i porijeklo teških metala u tlu (Wilson et al., 2008.)

Element	Matična stijena s visokom koncentracijom	Izvor zagađenja
As	sedimentni materijali bogati sulfidima (npr. ugljen); sulfidi i rude Ag, Pb, Cu, Ni	konzerviranje i obrada drveta; pesticidi; izgaranje ugljena; rudarstvo; talionice
Cd	često zajedno sa Zn; visoke koncentracije u klastičnim pelitima i u škriljcima	atmosferska depozicija; industrijski i komunalni otpad; fosfatna gnojiva; kanalizacijski mulj; rude i taljenje Zn
Cr	ultrabazične magmatske stijene i stijene niskog stupnja metamorfoze; serpentiniti	različiti industrijski otpad; završna obrada metala i oplata; elektronika; obrada drveta
Cu	minerali s Cu, Fe i S; najobilniji u bazičnim magmatskim stijenama	komunalni mulj; talionički otpad; peradski i svinjski stajski gnoj
Hg	uglavnom niska koncentracija, veće koncentracije uz sulfide u stijenama, npr. u škriljcima; cinabarit (HgS) i sulfidni minerali s As, Se, Ag, Zn, Pb	izgaranje fosilnih goriva; vulkanska aktivnost; gradski mulj; tretirano sjeme; industrijski procesi
Ni	ultrabazične magmatske stijene i stijene niskog stupnja metamorfoze; serpentiniti	rudarstvo, talionice, industrijski procesi
Pb	uglavnom niska koncentracija, veće koncentracije uz sulfide u stijenama; galenit (PbS)	automobili; transportni sustavi; boje
Se	morski sedimenti iz perioda kasne krede i tercijara	rudarstvo; irigacija na područjima bogatim selenom
Zn	niska ali relativno ujednačena koncentracija u stijenama, veće koncentracije uz sulfide u stijenama; sfalerit (ZnS)	komunalni mulj, talionički otpad, peradski i svinjski stajski gnoj

Poljoprivredna proizvodnja doprinosi akumulaciji teških metala u površinskim slojevima poljoprivrednih tala primjenom različitih agrotehničkih mjera:

1. gnojidba mineralnim gnojivima (prirodni minerali, pojedinačna i složena gnojiva),
2. gnojidba organskim gnojivima (stajska gnojiva, komposti, organski ostaci),
3. kondicioniranje tala (kalcizacija, zakiseljavanje, poboljšivači teksture),
4. aplikacija pesticida,
5. navodnjavanje i fertigacija.

Upotreba različitih supstanci koje sadrže metale značajno je porasla radi postizanja stabilnih prinosa, a aplikacija mikroelemenata kao što su Cu, Zn, Fe, Mn, i B postala je uobičajeni agrotehnički zahvat. Navedeni se elementi redovito dodaju uobičajenim formulacijama složenih gnojiva pri gnojidbi usjeva na pjeskovitim, karbonatnim i tresetnim tlima s nedostatkom mikroelemenata (He et al., 2005.). Značajan dio pesticida, fungicida i herbicida također sadržavaju Cu, Zn, Fe, Mn, pa i As, a pojedini teški metali kao Cd i Pb unose se u tlo kao nečistoće prisutne u gnojivima. Najveći značaj među mineralnim gnojivima u pogledu teških metala kao nečistoća imaju fosfatna gnojiva, tj. sirovi fosfati kao pojedinačna gnojiva ili kao sirovina za proizvodnju pojedinačnih i složenih gnojiva. Pri tome najveću pozornost pridajemo koncentraciji Cd u fosfatnim mineralima, iako je i udio drugih teških metala vrlo značajan. Koncentracije teških metala (tablica 3) značajno se razlikuju prema porijeklu fosfata (Van Kauwenbergh, 1997.).

Stacey et al. (2010.) navode još širi raspon koncentracija Cd od 0.5 (Australija) do 150 (USA) s globalnim prosjekom 20,8 mg kg<sup>-1</sup>. Također, navode više maksimalne koncentracije i za Cr (1000 mg kg<sup>-1</sup>, Idaho, USA), Pb (55 mg kg<sup>-1</sup>, Florida, USA), Hg (9,9 mg kg<sup>-1</sup>, Kina) i U (390 mg kg<sup>-1</sup>, Tanzanija).

Značajne koncentracije teških metala nisu utvrđene samo u prirodnim fosfatima, već i u različitim mineralnim gnojivima, kondicionerima, organskim gnojivima i ostacima u poljoprivrednoj proizvodnji (tablica 4). Organska gnojiva kao stajska gnojiva i komposti sadrže više koncentracije teških metala nego većina poljoprivrednih tala. Posljedica kontinuirane uporabe organskih gnojiva je povećanje ukupne

koncentracije teških metala u tlima. Pri tome je značajan pozitivan učinak gnojidbe na raspoloživost esencijalnih teških metala, posebice na laganim pjeskovitim i karbonatnim tlima, ali je negativna posljedica povećanje koncentracije toksičnih teških metala kao Cd i Pb. Stoga je u većini zemalja propisana maksimalna koncentracija pojedinih teških metala u organskim gnojivima.

Tablica 3. Fosfor i toksični elementi (mgkg<sup>-1</sup>) u sedimentnim fosfatnim stijenama

Država	Lokalitet	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	As	Cd	Cr	Pb	Se	Hg	U	V
Alžir	Djebel Onk	29,3	6	13	174	3	3	0,061	25	41
Kina	Kaiyang	35,9	9	<2	18	6	2	0,209	31	8
India	Mussoorie	25,0	79	8	56	25	5	1,672	26	117
Maroko	Khouribga	33,4	13	3	188	2	4	0,566	82	106
Niger	Parc W	33,5	4	<2	49	8	<2	0,099	65	6
Senegal	Taiba	36,9	4	87	140	2	5	0,270	64	237
Tanzanija	Minjingu	28,6	8	1	16	2	3	0,40	390	42
Togo	Hohotoe	36,5	14	48	101	8	5	0,129	77	60
Tunis	Gafsa	29,2	5	34	144	4	9	0,144	12	27
USA	North Carolina	29,9	13	33	129	3	5	0,146	41	19
Venezuela	Riecito	27,9	4	4	33	<2	2	0,600	51	32

Tablica 4. Primjeri koncentracija teških metala u različitim gnojivima (u mg kg<sup>-1</sup>)

Gnojivo/kondicioner		Fe	Zn	Mn	Cu	Mo	Ni	Cr	Cd	Pb	Co
Tripleks (EU)	45% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1986	3172	34,3	9,8	6,11	26,74	1838	12,1	2,54	0,73
Karbokalk (HR)	34,4% Ca	2770	38,5	151,5	19,4	0,22	3,12	6,6	0,28	1,39	0,76
Govedi stajski gnoj*	1,02% N	2927	186	253	35,0	1,7	9,5	14,2	0,24	5,27	1,30
Konjski stajski gnoj*	1,13% N	6357	95	371	24,0	2,4	17,3	27,4	0,30	16,0	2,44
Svinjski stajski gnoj*	1,24% N	13740	678	724	81,0	2,6	20,1	37,8	0,90	5,72	2,00
Pileći stajski gnoj*	2,99% N	669	262	324	48,0	2,6	9,1	10,1	0,45	2,28	0,94
Govedi kompost*	1,89% N	4943	363	430	67,0	6,0	23,3	46,5	0,56	4,04	3,00
Konjski kompost*	1,79% N	5807	102	402	22,0	4,4	30,2	68,4	0,59	19,6	2,74
Svinjski kompost*	1,81% N	18620	555	686	119,0	4,7	30,4	70,9	1,19	7,00	2,83
Pileći kompost*	3,13% N	1015	420	573	76,0	4,1	14,7	18,4	0,69	1,64	2,15
Glisnjak	1,82% N	15605	133	394	34,6	0,2	46,4	62,7	0,60	14,3	1,97
Ostaci povrća	0,37% N	86,9	25,6	15	0,5	0,5	0,3	0,50	0,10	1,00	0,07

\* izvor podataka: Vukobratović (2008.)

Gnojidbom fosforitima i fosfornim gnojivima u tlo se prosječno unosi više U (median 21 g ha<sup>-1</sup>), V (median 20), Cr (median 36) i As (median 2,7) nego Cd (median 2,8), ali je zbog mobilnosti ipak najviše pozornosti na Cd u fosfornim gnojivima. Značajno se manje unosi Se (median 1,5), Pb (median 1,4) i Hg (median 0,1). Gnojidbom sa 120 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup> sedimentnim fosfatima iz Tanzanije (tablica 3) u tlo se unosi čak 164 g U ha<sup>-1</sup>, fosfatima iz Senegala 77 g ha<sup>-1</sup> V i 28 g ha<sup>-1</sup> Cd, fosfatima iz Indije 38 g ha<sup>-1</sup> As, 12 g ha<sup>-1</sup> Pb i 0,8 g ha<sup>-1</sup> Hg. Najviše Cr (71 g ha<sup>-1</sup>) unosi se fosfatima iz Alžira, a najviše Se (3,7 g ha<sup>-1</sup>) fosfatima iz Tunisa. Prema navedenim podacima možemo zaključiti da su za okoliš najštetniji fosfati iz Senegala jer će se njima u tlo unijeti najviše Cd i V, ali se unosi i najmanje As (1,3 g ha<sup>-1</sup>) i Pb (0,7 g ha<sup>-1</sup>). Vrlo su štetni i fosfati iz Indije zbog unošenja najvećih količina As, Pb i Hg. S druge strane fosfatima iz Tanzanije unosi se najmanje Cd (0,4 g ha<sup>-1</sup>), ali i najviše U, čak 3-33 puta više nego ostalim fosfatima. S ekološkog aspekta najpovoljniji su fosfati iz Kine kojima se unosi najmanje Se (0,7 g ha<sup>-1</sup>) i Cr (6 g ha<sup>-1</sup>), te vrlo male količine Hg (0,07 g ha<sup>-1</sup>), Cd (0,7 g ha<sup>-1</sup>) i V (2,7 g ha<sup>-1</sup>).

Interesantno je ove vrijednosti usporediti s unošenjem teških metala u tlo kalcizacijom s 20 t ha<sup>-1</sup> karbokalka (tablica 4) jer se time unosi 5,6 g ha<sup>-1</sup> Cd (kao i fosfatima iz Alžira), 28 g ha<sup>-1</sup> Pb (2,5 puta više nego s fosfatima iz Indije s najvišim koncentracijama Pb), te 132 g ha<sup>-1</sup> Cr, gotovo dvostruko više nego najveći unos Cr fosfatima (iz Alžira). Međutim, karbokalkom se unose i značajne količine esencijalnih teških metala, od 4,4 g ha<sup>-1</sup> Mo, 390 g ha<sup>-1</sup> Cu i 770 g ha<sup>-1</sup> Zn, do 3 kg ha<sup>-1</sup> Mn i 55 kg ha<sup>-1</sup> Fe.

Organska gnojiva međusobno se zbog porijekla, te stupnja stabilnosti i zrelosti značajno razlikuju u koncentraciji dušika, fosfora i kalija, ali i teških metala. Pravilnikom o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (Narodne novine 56/08), između ostalog, propisan je maksimalni godišnji unos dušika organskim gnojivima u tlo (170 kg N ha<sup>-1</sup>). S aspekta teških metala stoga je praktičnije usporediti količine teških metala u ekvivalentnim masama različitih organskih gnojiva koje sadrže 170 kg N ha<sup>-1</sup>, nego usporediti

samo koncentracije teških metala u gnojivima i organskim ostacima (tablica 4). Ekvivalentne količine organskih gnojiva prikazanih u tablici 4, sadrže od 2,6 (pileći stajski gnoj) do 12 (svinjski stajski gnoj) g ha<sup>-1</sup> Cd. U prosjeku se maksimalnim dozama stajskih gnojiva i komposta u tlo unosi 4-5 g ha<sup>-1</sup> Cd (median 4,3), dok samo 5 od 16 analiziranih sirovih fosfata unose u tlo više od 5 g ha<sup>-1</sup> Cd (median 2,8). Najveće količine Co (37 g ha<sup>-1</sup>) i Pb (241 g ha<sup>-1</sup>) unijele bi se aplikacijom 15 t ha<sup>-1</sup> konjskog stajskog gnojiva. Značajno je da bi svi analizirani komposti i stajska gnojiva (osim pilećih) unijeli u tlo 3-20 puta veću količinu Pb (median 41) od najvećeg unosa sirovim fosfatima (median 1,4). Količina Pb u svježem i kompostiranom pilećem stajskom gnojivu u rangu je najvećeg unosa sirovima fosfatima iz Indije (12 g ha<sup>-1</sup>). Pored neesencijalnih toksičnih teških metala (Cd i Pb), organskim se gnojivima u tlo unose i značajne količine esencijalnih teških metala. Najveći je unos Fe (median 55 kg ha<sup>-1</sup>), od 4 (pileći stajski gnoj) do 188 kg ha<sup>-1</sup> (svinjski stajski gnoj), a slijede Mn (median 3,9) i Zn (median 2,3 kg ha<sup>-1</sup>). Najviše i Mn i Zn unosi se svinjskim stajskim gnojem, a najmanje konjskim kompostom (Zn) i pilećim stajskim gnojem (Mn). Značajno se manje organskom gnojivom u tlo unosi Cu (median 413 g ha<sup>-1</sup>) i Mo (median 36 g ha<sup>-1</sup>), pri čemu najviše Cu svinjskim (1,1 kg ha<sup>-1</sup>), a najmanje konjskim (209 g ha<sup>-1</sup>) kompostom. Najviše Mo (54 g ha<sup>-1</sup>) unosi se kompostiranim govedim stajskim gnojem, a najmanje (15 g ha<sup>-1</sup>) pilećim stajskim gnojem.

U navedenim primjerima najmanje se Cd, Pb, Fe, Mn, Mo unosi u tlo aplikacijom pilećeg gnojiva, iako pojedini autori upravo peradski stajski gnoj navode kao potencijalan izvor onečišćenja tala teškim metalima, posebice Zn (Wilson et al., 2008.). Razlog niskog unosa pilećim gnojivima jesu niske koncentracije u navedenim primjerima (Fe i Pb), ali i visoka koncentracija dušika, što znači manju ekvivalentnu masu gnojiva u prikazanoj usporedbi.

Prikazane količine mikroelemenata koje se unose maksimalno dozvoljenom količinom organskih gnojiva usporedive su s količinama koje unosimo kalcijacijom s 20 t ha<sup>-1</sup> karbokalka, jer se unosi 55 kg ha<sup>-1</sup> Fe (median organskih gnojiva 55 kg ha<sup>-1</sup> Fe), te 3 kg ha<sup>-1</sup> Mn (median organskih gnojiva 3,9 kg ha<sup>-1</sup> Mn).

Unošenje teških metala u agroekosustav irigacijom značajno ovisi o lokalitetu, tj. o kvaliteti vode. Nekontaminirana voda sadrži ekstremno niske koncentracije teških metala, uglavnom u rangu µg L<sup>-1</sup> Cu, Zn, Pb, Ni i Cr. Vode iz domaćinstava i industrijske vode često sadrže značajno veće koncentracije, te kontinuirano navodnjavanje bez kontrole kvalitete i pročišćavanja vode može doprinjeti značajnoj akumulaciji teških metala u tlu.

### Koncentracije teških metala u poljoprivrednim tlima

U ovom su radu korišteni podaci 7 različitih istraživanja provedenih u kontinentalnom dijelu Republike Hrvatske (tablica 5) s ukupno 617 uzoraka tla, pri čemu se dva istraživanja odnose na šira urbana područja Zagreba (Romić i Romić, 2003.) i Osijeka (Lončarić, 2011.), a ostala istraživanja na oranična (i samo manjim dijelom šumska tla) Osječko-baranjske županije ili šire na kontinentalnom području Republike Hrvatske. Prosječne ukupne koncentracije teških metala u analiziranim su tlima u opadajućem nizu: Fe (prosječno 27000-32000 mg kg<sup>-1</sup>)>Mn (550-660)>Zn (75-90)>(Cr) (40-50)>(Ni) (30-50)>Cu (20-35)>(Pb) (15-25)>(Co) (10-16)>Cd (0,2-0,5).

Tablica 5. Vrsta i broj uzoraka tala s previsokim koncentracijama u Republici Hrvatskoj

Područje rada	Vrsta tala	Izvor	broj uzoraka	Teški metali iznad MDK*	
				br. uzoraka	Analizirani elementi
Urbano područje grada Zagreba	poljoprivredno	Romić i Romić (2003.)	331	20% Cd, 1 Pb, 3 Zn	(Zn, Cu, Ni, Pb, Cd)
istočna RH	oranice	Lončarić et al. (2008.)	40	o	(Zn, Cu, Ni)
istočna RH	oranice	Teodorović et al. (2009.)	57	o	(Zn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Cd)
istočna RH	oranice	Lončarić et al. (2010.)	60	o	(Zn, Cu, Ni)
Osječko-baranjska (O-B) županija	oranice	Lončarić (2010.)	40	o	(Zn, Cu, Pb, Cd)
O-B i Koprivničko-križevačka županija	urbana i rur. vrtna tla	Lončarić (2011.)	29	1 Zn, Ni	(Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)
Osječko-baranjska županija	oranice i šumska tla	Ivezić et al. (2011.)	60	o	(Pb, Cd, Ni, Co)
UKUPNO			617	71 (11,5%)	

\*MDK – maksimalno dozvoljene koncentracije propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10)

Zagradama su označeni simboli elemenata čija koncentracija nije izmjerena u svim navedenim istraživanjima, a odstupanje od navedenog niza utvrđeno je u istraživanjima Romić i Romić (2003.) gdje je prosječna koncentracija Pb bila veća od prosječne koncentracije Cu, te Lončarić et al. (2008.) i Lončarić (2011.) gdje su utvrđene koncentracije Cu veće nego koncentracije Ni. U analiziranim je tlima u relativno malom broju uzoraka (11,5%) utvrđena koncentracija teških metala iznad MDK. Značajno je da se većina uzoraka odnose na šire urbano područje grada Zagreba gdje je u 20% uzoraka utvrđena koncentracija Cd iznad  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , u 1 uzorku koncentracija Pb bila je iznad  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (nekontrolirani deponij), te u 3 uzorka koncentracija Zn iznad  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  (Romić i Romić, 2003.). Autori kao osnovne razloge navode blizinu aerodroma i intenzivan cestovni promet, dakle značajan utjecaj atmosferske depozicije, ali i podatak da je značajan broj uzoraka s područja riječnih nanosa uz rijeku Savu.

Značajan utjecaj autoputa, prometa, te urbanih i industrijskih aktivnosti potvrđuju Kádár i Koncz (1993.) s prikazom pada koncentracije teških metala 2-3 puta (Cu i Cd) do čak 27-30 puta (Zn i Pb) uz autoput i na 100 m udaljenosti od autoputa. Također, autori navode da je u ruralnom području koncentracija raspoloživog Cd 5 puta, a Cu 8 puta niža nego u industrijskom području, te Pb 25 i Zn 34 puta niža nego uz autoput. Slično je i s istraživanjima u Republici Hrvatskoj (tablica 5) jer na oranicama i šumskim tlima nisu povećane koncentracije teških metala, već se pored zagrebačkog područja, jedini uzorak s povećanom koncentracijom Zn ( $190 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Ni ( $53 \text{ mg kg}^{-1}$ ) iznad MDK nalazi u vrtnom tlu prigradskog osječčkog naselja (Višnjevac) vrlo blizu frekventne prometnice. Na istom su lokalitetu utvrđene i najviše koncentracije Pb ( $36 \text{ mg kg}^{-1}$ , dozvoljeno do 100) i Cd ( $0,96 \text{ mg kg}^{-1}$ , dozvoljeno do 1,00) u provedenim istraživanjima (Lončarić, 2011.).

### Raspoloživost teških metala u poljoprivrednim tlima

Raspoložive koncentracije teških metala u tlima značajno su niže od ukupnih koncentracija, ali to ovisi prvenstveno o svojstvima tala i o pojedinom teškom metalu. Utvrđivanje bioraspoloživosti teškog metala u tlu za pojedinu biljnu vrstu značajno ovisi o izboru ekstrakcijske otopine, tj. analitičke metode koja treba simulirati raspoloživost frakcija pojedinog elementa biljci, a za utvrđivanje izmjenjive frakcije elemenata u tlu razvijene su metode jednostruke ekstrakcije (EDTA, DTPA,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , HCl,  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$  i druge). EDTA ekstrakcija je pouzdaniji i dosljedniji test za predviđanje nakupljanja teških metala u biljkama u odnosu na DTPA,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i  $\text{CaCl}_2$  ekstrakcije (Hooda, 1997). Općenito, veći postoci teških metala ekstrahirani su s EDTA u usporedbi s DTPA, a oko 63% od ukupnog Cd u kontaminiranom tlu ekstrahirano je EDTA otopinom. Usporedbom različitih ekstrakcijskih metoda autori su utvrdili da prosječno najviše teških metala ekstrahira otopina  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$ , zatim HCl, EDTA, a najmanje DTPA (Lončarić et al., 2008., Teodorović et al., 2009., Lončarić et al., 2010.). Međutim, pogodnost ekstraktanta da iz tla izluči teški metal bioraspoloživ za biljke ovisi o samom ekstraktantu, teškom metalu od interesa, biljnoj vrsti i tipu tla. Dakle, nisu sve metode korisne za proučavanje bioraspoloživosti svih teških metala u različitim zemljišnim uvjetima (Intawongse i Dean, 2006.). Tako će npr. otopine HCl, EDTA, DTPA,  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$  ekstrahirati veći postotak Fe, Mn, Co i Cr od njihovih ukupnih količina u kiselim tlima nego u karbonatnim tlima, dok će  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$  iz karbonatnih tala ekstrahirati veći postotak ostalih teških metala (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) nego iz kiselih tala.  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$  ekstrakcija izlučila je iz analiziranih tala kontinentalnog dijela Republike Hrvatske najveću frakciju od ukupnih količina Pb (33%), zatim Cd (26%), Co (17%), Cu (16,8%), Ni (7,1%), Zn (5,9%), Mn (3,4%) i Fe (samo 1,4%), a najmanji relativni udio je ekstrahirano Co, svega 0,76% ukupne količine u tlu. EDTA otopina ekstrahira najveći udio Cu, Pb (19%) i Cd (18%), a najmanje Co (0,36%) i Fe (0,3%). Ipak, prema apsolutnim vrijednostima, tj. ekstrahiranim koncentracijama i s  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$  i s EDTA u tlima je najviše bioraspoloživog Fe i Mn, a najmanje Cd.

### Utjecaj kalcizacije na raspoloživost teških metala

Prethodno je navedeno da karbokalk kao sredstvo za kalcizaciju može sadržavati značajne količine teških metala (tablica 4), te da se kalcizacijom unose u tlo određene količine Cd, Pb, Cr, ali i esencijalnih teških metala Mo, Zn, Cu, Mn i Fe. Međutim, neophodno je napomenuti da kalcizacija neutralizacijom suviše kiselosti tla utječe na smanjenu bioraspoloživost teških metala, što može značajno smanjiti toksičnost teških metala i njihovo usvajanje. Prema regresijskim modelima za predviđanje raspoloživosti teških metala u tlu (Lončarić et al., 2008., Lončarić et al., 2010.), raspoloživost Fe u tlima smanjit će se 11-53% kalcizacijom tala s  $\text{pH}_{\text{KCl}} 4,5$  do ciljane  $\text{pH}_{\text{KCl}} 6,0$  uz ukupnu koncentraciju Fe u tlu  $20\text{-}40 \text{ g kg}^{-1}$  i sadržaj humusa 1-3%. Uz iste

promjene pH vrijednosti i isti raspon humoznosti, te ukupne koncentracije Zn 50-80 mg kg<sup>-1</sup>, raspoloživost Zn kalcizacijom će se smanjiti 12-40%, a najmanje će kalcizacija utjecati na raspoloživost Cu, svega 4-10%.

U kalcizacijskom pokusu u uzgoju feferona (neobjavljeni rezultati), kalcizacija je rezultirala smanjenjem koncentracije Cd u listu i plodu (32 i 36%), Co (52 i 36%), Cr (40 i 19%), Fe (29 i 2%), Mn (77 i 56%), Pb (30 i 45%) i Zn (42 i 9%), nije utjecala na koncentraciju Cu, a povećala je koncentraciju Mo u listu i plodu feferone (56 i 40%).

### Transfer teških metala u prehrambeni lanac

Transfer teških metala u sustavu tlo-biljka-voda osnova je ulaska teških metala u prehrambeni lanac. Utjecaj čovjeka na atmosfersku depoziciju teških metala i unos teških metala u tlo agrotehničkim mjerama već je opisan, pa iako prvenstveno svojstva tla utječu na bioraspoloživost u tlu prisutnih teških metala, ipak su vrlo značajni i ostali antropogeni utjecaji na transfer teških metala u prehrambeni lanac:

1. atmosferska depozicija teških metala
2. unos teških metala u tlo agrotehničkim mjerama
3. agrotehnika i proizvodni postupci koji utječu na bioraspoloživost teških metala
4. izbor usjeva, tj. biljne vrste i proizvodnih površina za proizvodnju krme i hrane
5. oplemenjivanje i izbor genotipova selektivne akumulacije teških metala
6. izbor komponenti za hranidbu domaćih životinja
7. prerada i proizvodnja animalnih proizvoda
8. prehrambene navike potrošača.

Agrotehničke mjere i proizvodne postupke svakako treba usmjeriti u pravcu smanjivanja bioraspoloživosti toksičnih teških metala, prije svih Cd i Pb. Najučinkovitija je mjera kalcizacija kiselih tala koja smanjuje raspoloživost Cd, Pb, Cr, Hg, ali isto tako i esencijalnih Fe, Zn i Mn. Sama kalcizacija nije dovoljna mjera, neophodno je obogatiti tlo organskom tvari i očuvati plodnost tla na optimalnoj razini opskrbljenosti biogenim elementima koji antagonizmom mogu smanjiti usvajanje toksičnih teških metala (npr. P i Zn u odnosu na Cd), a istovremeno spriječiti deficit esencijalnih teških metala. Nadalje, gnojidbu tla mineralnim i organskim gnojivima treba prilagoditi zahtjevima usjeva i fizikalno-kemijskim karakteristikama tla kako bi se izbjeglo nepotrebno antropogeno zakiseljavanje tala.

Izbor biljne proizvodnje na određenim tlima također je vrlo značajan jer ne treba na kiselim i teškim metalima bogatim tlima uzgajati vrste koje akumuliraju veće koncentracije teških metala u konzumnom dijelu, posebice povrće, krumpir i soju. Manji je transfer teških metala u prehrambeni lanac ako se na takvim tlima uzgajaju žitarice, a naročito kukuruz. Žitarice u prosjeku akumuliraju značajne količine Zn u zrnu što antagonistički smanjuje koncentraciju Cd, a posebice je niska koncentracija Cd u zrnu kukuruza. Međutim, akumulacija Cd i odnos Zn/Cd je sortno svojstvo i razlike između genotipova mogu biti značajne.

Oplemenjivanje usjeva u pravcu stvaranja genotipova selektivne niske akumulacije toksičnih teških metala (prvenstveno Cd i Pb) te visoke akumulacije esencijalnih teških metala (prvenstveno Fe, Zn i Cu), tj. u pravcu biofortifikacije zadatak je genetičara, oplemenjivača, fiziologa i agronoma. Tako su već stvoreni genotipovi s niskom akumulacijom Cd u zrnu, posebice kod durum pšenice (Chan i Hale, 2004.), a određeni su različiti lokusi kvantitativnih svojstava (QTL) za akumulaciju pojedinih teških metala. U Republici Hrvatskoj intenzivnim radom na biofortifikaciji ostvareni su značajni rezultati u određivanju lokusa kvantitativnih svojstava za akumulaciju Zn i Cd u listu kukuruza (Sorić et al., 2011.), P, Mg, Fe i Zn u zrnu kukuruza (Šimić et al., 2011.), te identificirani hibridi kukuruza kod kojih kalcizacija nije smanjila koncentraciju Cd u listu kao kod ostalih hibrida, što je posebno značajno kod uzgoja silažnog kukuruza (Kovačević et al. 2011.). U hrvatskim sortama ozime pšenice (Eđed, 2011.) utvrđen je značajan raspon koncentracija Cd (0,013-0,054 mg kg<sup>-1</sup>) i Zn (17,7 – 35,8 mg kg<sup>-1</sup>) u zrnu, ali i u listu (0,02-0,27 mg Cd kg; 12,8 – 23,0 mg Zn kg<sup>-1</sup>), što je bitna osnova za izbor sorte prikladne određenim svojstvima tla i za proizvodnju kvalitetnije hrane. Lončarić et al. (2011.) navode da svojstva tla i sorta ozime pšenice mogu vrlo značajno utjecati na potencijalni dnevni unos Cd i Pb prehranom. Potrošači u Republici Hrvatskoj dnevno konzumiraju 203 g kruha (Državni zavod za statistiku RH, 2010.), a ukoliko bi to bio kruh od integralnog brašna, unos Cd bio bi 2,31 do 8,44 µg Cd dnevno, ovisno o tlu i sorti pšenice. Pošto pšenica značajno sudjeluje u unosu Cd hranom (45%), navedena je razlika vrlo značajna.



Izbor mjesta uzgoja i vrste povrća također je vrlo značajan jer je previsoka koncentracija Pb (iznad MDK) utvrđena u 13% uzoraka (19 od 147) povrća proizvedenog u vrtovima na urbanim područjima. Najmanji udio otpada na plodovito povrće (6,5%) i lisnato povrće (7%), dok je 26% (12 uzoraka od 46) korjenastog povrća s previsokom koncentracijom Pb (Lončarić, 2011.). Iako niti na jednom lokalitetu nije utvrđena previsoka koncentracija Cd u tlu, ipak je na 2 lokaliteta utvrđena previsoka koncentracija Cd u korjenastom povrću.

Značaj prerade i proizvodnje animalnih proizvoda, te prehrambenih navika može ilustrirati primjer koncentracije Cd, Pb, Hg i Se u različitim organima zeca nakon hranidbe krumpirom uzgajanim na Cd kontaminiranom tlu (Bersényi et al., 1997.). Koncentracija Cd utvrđena u kostima bila je 5, u jetri 17, a u bubrezima čak 106 puta veća nego u mišićnom tkivu. Najveća koncentracija Pb utvrđena je u slezeni, ali je i u bubrezima bila 2,2 puta veća nego u mišićnom tkivu, dok je Hg utvrđena samo u bubrezima. Najviše Se utvrđeno je u jetri i bubrezima, 19 i 7,7 puta više nego u mišićnom tkivu.

### Zaključak

Koncentracija esencijalnih i toksičnih teških metala u ekosustavima kontinuirano se povećava uslijed antropogenih procesa urbanizacije, industrijalizacije, prometa, poljoprivredne proizvodnje i vojnih aktivnosti. Proizvodni i industrijski procesi, te cestovni promet su najznačajniji za depoziciju Zn, Cu, Pb, Hg, Cd i Ni, a termoelektrane za As. Bilanca toksičnih Pb i Cd u agroekosustavu je pozitivna jer su prosječne depozicije veće od količina koje poljoprivredni usjevi iznesu prinosom. Koncentracije Pb i Zn u tlu povećavaju se uglavnom atmosferskom depozicijom, a Cd, As i Ni i agrotehničkim i akrokemijskim mjerama (gnojidba, zaštita, navodnjavanje, kondicioniranje). Unos teških metala fosforim gnojivima ovisi o izvoru sirovih fosfata. Prosječno se unose najveće količine U, V, As i Cr, a najveći je unos Cd fosfatima afričkog porijekla. Značajne količine teških metala mogu se unijeti u tlo i aplikacijom organskih gnojiva, posebice svinjskim (Cd, Zn, Cu) i konjskim stajskim gnojem. Najmanje teških metala unosi se u tlo pilećim gnojivom, ali količine ovise o hranidbi stoke, načinu uzgoja i zrelosti organskih gnojiva. Teški metali unose se i sredstvima za kalcizaciju, ali kalcizacija značajno smanjuje raspoloživost gotovo svih teških metala (do 50%), osim Mo. U provedenim istraživanjima značajno veće količine teških metala u tlu utvrđene su u urbanim područjima u odnosu na ruralna područja, što otvara brojne mogućnosti za proizvodnju zdrave hrane. Posebnu pozornost treba obratiti na uzgoj korjenastog i lisnatog povrća, krumpira i soje u urbanim vrtovima, na površinama opterećenim prometom i industrijalizacijom, te na kiselim tlima s potencijalno visokim koncentracijama teških metala. Očuvanje plodnosti tala, kalcizacija kiselih tala, ekološki primjerena gnojidba, izbor biljnih vrsta i genotipova s povoljnim odnosom akumulacije esencijalnih i toksičnih teških metala, izbor komponenti stočne hrane i animalnih proizvoda s niskom koncentracijom toksičnih teških metala osnovne su mogućnosti poljoprivrednih proizvođača i potrošača hrane u pravcu smanjenja unosa toksičnih teških metala u prehrambeni lanac. Uloga znanstvenika je kreirati genotipove s pozitivnom selektivnom akumulacijom teških metala u konzumnom dijelu biljke.

### Literatura

- Bersényi, A., Hullár, I., Fekete, S., Huszenica, G., Kádár, I., Szilágyi, M., Glávits, R., Mézes, M., Koncz, J. (1997): Feeding effect of potatoes grown up on soil polluted with Cd, Pb, Hg and Se on rabbit. *Mengem und Spurenelemente*. Friedrich Schiller Universität, Jena. 112-117 p.
- Bjerrum, N. Bjerrum's *Inorganic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Danish ed., Heinemann, London (1936).
- Chan, D.Y., Hale, B.A. (2004.): Differential accumulation of Cd in durum wheat cultivars: uptake and retranslocation as source of variation. *Journal of Experimental Botany*. 408; 2571-2579.
- Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske (2010.): *Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2010*. Zagreb.
- Duffus, J. H. (2003): "Heavy metals" a meaningless term? *Pure and Applied Chemistry* 74, 5; 793-807.
- Eđed, A. (2011.). *Sortna specifičnost akumulacije kadmija, cinka i željeza u zrnu ozime pšenice (Triticum aestivum L.)*. Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek.
- Falbe, J., Regitz, M. (Eds.). *Roempp Chemie Lexikon*, Georg Thieme, Weinheim (1996).
- He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J. (2005): Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19; 125-140.
- Hooda, P.S. (1997.): Plant availability of heavy metals in soils previously amended with heavy applications of sewage sludge. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 73: 446-454.

- Intawongse, M., Dean, J. R. (2006.): Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Additives and Contaminants*. 23 (1); 36-48.
- Intawongse, M. (2007.): Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soils, their bioavailability and speciation. Doktorska disertacija. Northumbria University. Newcastle, UK.
- Ivezić, V., Singh, B. R., Almas, A.R., Lončarić, Z. (2011.): Water extractable concentrations of Fe, Mn, Ni, Co, Mo, Pb and Cd under different land uses of Danube basin in Croatia. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B – Plant Soil Science*. 61 (8): 747-759.
- Kádár, I., Koncz, J. (1993): Effect of traffic and urban-industrial load on soil. *Acta Agronomica Hungarica* 42, 3-4; 155-161.
- Kádár, I., Ragályi, P. (2010): Aerial deposition at two research stations in Hungary. *Agroekmia es talajtan* 59; 65-76.
- Kovačević, V., Šimić, D., Kadar, I., Knežević, D., Lončarić, Z. Genotype and liming effects on cadmium concentration in maize (*Zea mays* L.). *Genetika*. 43, 3. (u tisku)
- Lončarić, Z., Karalić, K., Popović, B., Rastija, D., Vukobratović, M. (2008.): Total and plant available micronutrients in acidic and calcareous soils in Croatia. *Cereal Research Communication* 36 Suppl.; 331-334.
- Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Rékási, M., Kovačević, V. (2010.): Regression model for prediction availability of essential heavy metals in soils. In: Gilkes, R.J., Prakongkep, N. (ed.) *Proceedings of the 19<sup>th</sup> World Congress of Soil Science*. IUSS. Brisbane, Australia. Published on DVD: <http://www.iuss.org>: 92-95.
- Lončarić, Z. (2010.): Toksični i esencijalni teški metali u zrnu pšenice na kiselim i karbonatnim tlima Republike Hrvatske. Završno izvješće. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. 2010: 34.
- Lončarić, Z. (2011.): Proizvodnja povrća i prijenos teških metala iz tla u prehrambeni lanac. Završno izvješće. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. 2011: 18.
- Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Jurković, Z., Nevistić, A., Engler, M. (2011.): Soil chemical properties and wheat genotype impact on micronutrient and toxic elements content in wheat integral flour. *Medicinski glasnik* (u tisku)
- Nriagu, J.O. (1989.): A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338; 47-49.
- Padmavathamma, P.K., Li, L.Y. (2007.): Phytoremediation Technology: Hyper-accumulation Metals in Plants. *Water Air Soil Pollut* 184; 105-126.
- Phipps, D.A. Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems. In: Lepp NW, editor. *Effect of heavy metal pollution on plants: effects of trace metals on plant function*, vol. I. London and New Jersey: Applied Sci Publ; 1981. p. 1-54.
- Reichman, S.M. (2002.): The responses of plants to metal toxicity: A review focusing on copper, manganese and zinc. *Australian Minerals & Energy Environment Foundation*. Available from: [http://www.plantstress.com/Articles/toxicity\\_i/Metal\\_toxicity.pdf](http://www.plantstress.com/Articles/toxicity_i/Metal_toxicity.pdf). Accessed 2011 November 21.
- Romić, M., Romić, D. (2003.): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology* 43; 795-805.
- Sorić, R., Ledenčan, T., Zdunić, Z., Jambrović, A., Brkić, I., Lončarić, Z., Kovačević, V., Šimić, D. (2011.): Quantitative trait loci for metal accumulation in maize leaf. *Maydica*. (u tisku)
- Stacey, S.P., McLaughlin, M.J., Hettiarachchi, G. M. (2010.): Fertilizer-Borne Trace Element Contaminant in Soils. 136-154. In: Trace elements in soils. Hooda, P.S. (ed.). Wiley. London. UK.
- Šimić, D., Mladenović Drinić, S., Zdunić, Z., Jambrović, A., Ledenčan, T., Brkić, J., Brkić, A., Brkić, I. (2011.): Quantitative Trait Loci for Biofortification Traits in Maize Grain. *Journal of heredity*. (u tisku)
- Teodorović, B., Lončarić, Z., Karalić, K., Popović, B., Rekasi, M., Filep, T., Engler, M., Kerovec, D. (2009): Teški metali u kiselim i karbonatnim tlima istočne Hrvatske. Zbornik sažetaka 44. hrvatskog i 4. međunarodnog simpozija agronoma. Lončarić, Z., Marić, S. (ur.). Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku, B.EN.A., EurAgEng, ISFAE, ISTRO. Opatija, Hrvatska. 29-30.
- Thornton, I. Metals in the Global Environment-Facts and Misconceptions, ICME, Ottawa (1995).
- Van Kauwenbergh, S.J. (1997.): Cadmium and other minor elements in world resources of phosphate rock. *Proceedings No. 400*. London, The Fertilizer Society.
- Vukobratović, M. (2008.): Proizvodnja i ocjena kvalitete kompostiranih stajskih gnojiva. Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek.
- Wilson, M.A., Burt, R., Indorante, S.J., Jenkins, A.B., Chiaretti, J.V., Ulmer, M.G., Scheyer, J.M. (2008.): Geochemistry in modern soil survey program. *Environ Monit Assess* 139; 151-171.

SA2012\_0002