

Utvrđivanje onečišćenja tla teškim metalima bioindikatorskom vrstom trčka *Carabus coriaceus* Linnaeus, 1758

Roca, Franka

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:238590>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**UTVRĐIVANJE ONEČIŠĆENJA TLA TEŠKIM
METALIMA BIOINDIKATORSKOM VRSTOM
TRČKA *Carabus coriaceus* Linnaeus, 1758**

DIPLOMSKI RAD

Franka Roca

Zagreb, lipanj, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:

Ekološka poljoprivreda i agroturizam

**Utvrđivanje onečišćenja tla teškim metalima
bioindikatorskom vrstom trčka *Carabus coriaceus*
Linnaeus, 1758
DIPLOMSKI RAD**

Franka Roca

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Ivana Pajač Živković

Zagreb, lipanj, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA

O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Franka Roca**, JMBAG 0178117121, rođena 01.12.1999. u Šibeniku, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

Utvrđivanje onečišćenja tla teškim metalima bioindikatorskom vrstom trčka *Carabus coriaceus* Linnaeus, 1758

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Franke Roca**, JMBAG 0178117121 , naslova

Utvrđivanje onečišćenja tla teškim metalima bioindikatorskom vrstom trčka *Carabus coriaceus* Linnaeus, 1758

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo:

potpisi:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Pajač Živković mentor _____
2. izv. prof. dr. sc. Aleksandra Perčin član _____
3. izv. prof. dr. sc. Darija Lemić član _____

ZAHVALA

Prvenstveno želim zahvaliti profesorici Ivani Pajač Živković na svim savjetima kojima mi je pomogla dovršiti ovaj rad. Veliko hvala i profesorici Aleksandri Perčin koja je također neupitno zaslužna za oblikovanje ovog rada. Hvala svim profesorima s kojima sam se imala prilike susresti na ovom fakultetu kao i uvijek uslužnoj postavi iz referade.

Hvala mami i tati na sponzoriranju mog fakultetskog putovanja, hvala mojoj sestri Marijeti i bratu Šimi. Hvala mome Ivanu i svim mojim prijateljima, naročito Ivi, Anđeli, Anamariji i Emi koje su moje fakultetske dane ispunile smijehom iako sam bila u hladnom, dalekom Zagrebu.

I na kraju, hvala Bogu što je i ovo poglavlje moga života uspješno zatvoreno.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Cilj istraživanja.....	1
2. Pregled literature.....	2
2.1. Trčci.....	2
2.1.1. Sistematika	2
2.1.2. Morfološke značajke	3
2.1.3. Ekologija i biologija.....	4
2.1.4. Metode ulova.....	6
2.2. Bioindikatori.....	7
2.2.1. Trčci kao bioindikatori.....	8
2.3. Teški metali.....	9
2.3.1. Akumulacija teških metala u tlu.....	9
2.3.2. Akumulacija teških metala u trčcima.....	11
3. Materijali i metode.....	14
3.1. Uvjeti i lokacije istraživanja.....	14
3.2. Uzorkovanje i tip tla.....	16
3.3. Uzorkovanje bioindikatora.....	16
3.4. Laboratorijska istraživanja.....	17
3.5. Statistička analiza.....	19
4. Rezultati i rasprava.....	20
4.1. Varijabilnost kemijskih značajki tla na istraživanom području.....	20
4.2. Varijabilnost sadržaja metala u bioindikatorskoj vrsti.....	25
4.3. Bioakumulacijski faktori u vrsti <i>C. coriaceus</i>	28
5. Zaključak.....	30
6. Popis literature.....	31
Životopis	

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Franke Roca**, naslova

Utvrđivanje onečišćenja tla teškim metalima bioindikatorskom vrstom trčka *Carabus coriaceus* Linnaeus, 1758

Teški metali kao što su olovo (Pb), kobalt (Co), cink (Zn), bakar (Cu) i mangan (Mn) su široko rasprostranjeni i prirodno prisutni elementi u okolišu. Za većinu organizama u niskim koncentracijama su bezopasni a neki od njih neophodni su za njihovo normalno funkcioniranje. Povećanje sadržaja metala u ekosustavima kao posljedica intenzivne poljoprivredne proizvodnje i drugih ljudskih aktivnosti utječu na smanjenje i/ili izumiranje organizama koji žive u takvim ekosustavima. Trčci su korisni kukci koji žive u tlu i hrane se brojnim vrstama štetnika u poljoprivredi. Vrlo su osjetljivi na promjene u okolišu te se često koriste kao bioindikator kvalitete agroekosustava i onečišćenja okoliša. Cilj ovog diplomskog rada bio je: 1) utvrditi sadržaj teških metala u tlu i bioindikatorskoj vrsti trčka (*Carabus coriaceus* Linnaeus, 1758) prikupljenih na poljoprivrednoj i ne poljoprivrednoj površini te 2) izračunati bioakumulacijske faktore u vrsti *C. coriaceus* u svrhu procjene onečišćenja tla teškim metalima. Uzorci trčaka prikupljeni su tijekom 2022. godine u voćnjaku jabuke (Krapina) i šumi (NP Risnjak) pomoću "pitfall" lovki. Na svakoj pokusnoj površini postavljene su tri lovke. S obje lokacije izdvojeno je 20 primjeraka trčaka koji su pripremljeni za kemijske analize. Na obje lokacije uzorkovano je i tlo i to po jedan prosječan uzorak s dvije dubine (0-30 i 30-60 cm). Sadržaj metala (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Pb) u trčcima i tlu utvrđen je primjenom pXRF metode. Rezultati istraživanja pokazuju da je jako humozno šumsko tlo na Risnjaku bilo onečišćeno niklom, dok je slabo humozno tlo voćnjaka u Krapini bilo onečišćeno kromom, arsenom, olovom i niklom. Značajno viši sadržaj kroma i cinka zabilježen je u trčcima iz voćnjaka, dok su trčci iz šumskog tla akumulirali značajno viši sadržaj mangana i bakra. Premda tla na promatranim lokacijama nisu bila onečišćena kobaltom, bakrom i cinkom rezultati utvrđenih bioakumulacijskih faktora (BAF >1) pokazuju da se vrsta trčka *C. coriaceus* može primijeniti za utvrđivanje onečišćenja tla jer pokazuje izrazitu tendenciju akumulacije kobalta, bakra i cinka.

Ključne riječi: Carabidae, bioindikator, onečišćenje tla, bakar, kobalt, cink

Summary

Of the master's thesis - student **Franka Roca**, entitled

Determining soil contamination with heavy metals using the bioindicator species *Carabus coriaceus* Linnaeus, 1758

Heavy metals such as lead (Pb), cobalt (Co), zinc (Zn), copper (Cu) and manganese (Mn) are widespread and naturally occurring elements in the environment. In low concentrations they are harmless to most organisms and some of them are necessary for their normal functioning. The increase in metal levels in ecosystems as a result of intensive agricultural production and other human activities has an impact on the reduction and/or extinction of organisms living in such ecosystems. Ground beetles are beneficial insects that live in the soil and feed on many agricultural pests. They are very sensitive to changes in the environment and are often used as bioindicators of agroecosystem quality and pollution. The aim of this work was to 1) determine the levels of heavy metals in soil and ground beetle (*Carabus coriaceus* Linnaeus, 1758) bioindicator species collected from agricultural and non-agricultural plots, and 2) calculate bioaccumulation factors in the species *C. coriaceus* to assess soil pollution by heavy metals. In 2022, samples of ground beetles were collected in an apple orchard (Krapina) and in a forest (Risnjak National Park) using "pitfall" traps. Three traps were set in each experimental plot. At both sites, 20 specimens of ground beetles were prepared for chemical analysis, and at both sites the soil was also sampled, namely an average sample at two depths (0-30 and 30-60 cm). The content of metals (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Pb) in the beetles and in the soil was determined using the pXRF method. The results show that the highly humic forest soil in Risnjak was contaminated with nickel, while the slightly humic soil of the orchard in Krapina was contaminated with chromium, arsenic, lead and nickel. Ground beetles from orchard were found to have significantly higher levels of chromium and zinc, while ground beetles from forest soil had significantly higher levels of manganese and copper. Although the soils at the observed sites were not contaminated with cobalt, copper and zinc, the results of the determined bioaccumulation factors (BAF > 1) indicate that the species *C. coriaceus* can be used to determine soil contamination, as it has a pronounced tendency to accumulate cobalt, copper and zinc.

Keywords: Carabidae, bioindicators, soil pollution, copper, cobalt, zinc

1. Uvod

Trčci (Coleoptera, Carabidae) jedna su od najbrojnijih i najproučavanijih skupina kukaca (Bažok i sur., 2015). U svijetu je utvrđeno oko 32 562 000 vrsta trčaka (Lorenza 1998 cit. Holland, 2002), dok pojedini autori navode i više od 40 000 identificiranih vrsta (Thiele, 1977). Trčci se ubrajaju u korisne organizme, odnosno bioindikatore staništa koji svojom prisutnošću djeluju pozitivno na tlo, biljke i ljude (Landres i sur., 1998). Bioindikatorski organizmi su vrste ili skupine vrsta koje promjenama u standardnim životnim funkcijama odražavaju biotičke ili abiotičke promjene u okolišu te na taj način ukazuju na potencijalne promjene u staništu, ekosustavu ili zajednici (McGeoch, 1998). Najkorisnije su one vrste koje rano upozoravaju na promjene, a korištenje bioindikatora temelji se na hipotezi da promjene u okolišu mogu utjecati na rast i raznolikost te obilje jedne ili više vrsta (Burger, 2006). Trčci su često korišteni bioindikator jer vrlo brzo reagiraju na utjecaje povećanog protoka turista, urbanizacije i raznih vrsta onečišćenja okoliša. Nadalje, temeljita taksonomska i ekološka istraženost trčaka olakšava prikupljanje informacija o onečišćenju staništa (Avgin i Luff, 2010). Iako trčci nastanjuju skoro sve površine na zemlji (Lövei i Sunderland, 1996), najveći dio životne aktivnosti provode u organogenom sloju tla stoga su staništa koja nastanjuju vrijednija u pogledu pozitivnog utjecaja na tlo te uzgajanu biljnu vrstu (Bažok i sur., 2015). Univoltni su organizmi, odnosno razvijaju jednu generaciju godišnje u područjima umjerene klime (Thiele, 1977). Životni vijek trčaka može biti duži od jedne aktivne sezone, a prezimljuju u odraslom obliku i u obliku ličinke, rjeđe jaja (Turin i sur., 2003). Najčešće primijenjena metoda za proučavanje trčaka je metoda lovnih posuda (Turin i sur., 2003). S obzirom da su trčci ovisni o biotičkim i abiotičkim čimbenicima, poput temperature i vlažnosti zraka te vrsti, količini i dostupnosti hrane, ovi parametri također utječu na akumulaciju teških metala, ali i značaj trčaka kao bioindikatorskih organizama (Niemelä i sur., 2000).

Intenzivna poljoprivreda ima velik utjecaj na akumulaciju teških metala u tlu, a time i na korisne organizme koji obitavaju na obradivim površinama (Nriagu i Pacyna, 1988). Najčešće istraživani teški metali u tlu i okolišu su: živa, kadmij, olovo, krom, arsen, cink, bakar i nikal (Rascio i Navari, 2011). Sastavni su dio flore i faune, ali u povećanim koncentracijama i dugoročnom akumulacijom u tlu mogu postati izrazita prijetnja okolišu (Su i sur., 2014). Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), onečišćeno poljoprivredno zemljište je ono zemljište čiji sadržaj teških metala i drugih onečišćujućih tvari prelazi propisane maksimalne dopuštene koncentracije (MDK) s obzirom na utvrđenu reakciju tla.

1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog rada bio je: 1) utvrditi sadržaj teških metala u tlu i bioindikatorskoj vrsti trčaka (*Carabus coriaceus* Linnaeus, 1758) prikupljenih na poljoprivrednoj i ne poljoprivrednoj površini, te 2) izračunati bioakumulacijske faktore u vrsti *C. coriaceus* u svrhu procjene onečišćenja tla teškim metalima.

2. Pregled literature

2.1. Trčci

Trčci (Carabidae) kao prirodni neprijatelji mnogih štetnika u poljoprivredi pripadaju korisnoj fauni, tj. njihovom prisutnošću stvara se izravan ili neizravan pozitivan utjecaj na kulturnu biljku, a kasnije i na samog čovjeka. U korisnu faunu, osim prirodnih neprijatelja i oprašivača, ubrajaju se i vrste koje djeluju pozitivno na tlo, mijenjajući svojim prisustvom vodo-zračne odnose tla, bogatstvo hranjivima, teksturu i strukturu tla, kao i samu plodnost tla. Staništa sa većom bioraznolikosti tj. na kojima obitavaju korisni člankonošci pridonose održivoj poljoprivrednoj proizvodnji te dugoročno pozitivno utječu na kulturnu biljku (Landres i sur., 1998). Trčci su vrlo osjetljivi na promjene u okolišu te se često koriste kao bioindikator kvalitete agroekosustava i onečišćenja okoliša (Makwela i sur., 2023). Prema načinu ishrane, trčci su predatori koji se hrane drugim životinjama, a tek se nekolicina vrsta hrani biljnom hranom (Thiele, 1977). Uglavnom su to noćni polifagni predatori, međutim, postoje i dnevne ili fotofagne vrste (Larochelle, 1990 cit. Larochelle i Larivière, 2007). Najčešće se hrane puževima, gujavicama kao i ličinkama drugih kukaca, a dnevni unos hrane im je približno jednak vlastitoj tjelesnoj masi (Turin i sur., 2003). Hrana trčaka uglavnom se dijeli na hranu visoke, srednje i slabe vrijednosti te na hranu toksičnu za trčke. Ličinke se hrane istom hranom kao i odrasle jedinke, a brojnost populacije trčaka ovisi o količini hrane u staništu. U slučaju nedostatka hrane trčci prelaze na nova staništa (Ingerson-Mahar, 2002).

2.1.1. Sistematika

Prema sistematskoj pripadnosti trčci pripadaju carstvu Animalia – životinje, koljenu Arthropoda – člankonošci, razredu Insecta – kukci, redu Coleoptera – kornjaši, porodici Carabidae te rodu *Carabus* (EPPO, 2023) (Tablica 2.1.1.1). Trčci su s obzirom na brojnost jedna od najproučavanijih porodica kukaca unutar reda kornjaša (Bažok i sur., 2015). Iako se porodica trčaka intenzivno istražuje posljednja dva stoljeća, procjena ukupnog broja vrsta jako varira od autora do autora (Vujčić-Karlo i sur., 2007). Prema Thiele (1977) na svijetu je poznato oko 40 000 vrsta, ali noviji literaturni podatci navode kako se njihova brojnost kreće oko 32 562 vrste (Lorenza 1998 cit. Holland, 2002).

Tablica 2.1.1.1. Prikaz sistematike pripadnosti trčaka

CARSTVO	Animalia
KOLJENO	Arthropoda
RAZRED	Insecta
PODRED	Coleoptera Linné, 1758
PORODICA	Adephaga Schellenberg, 1806
POTPORODICA	Carabidae Latreille, 1802
ROD	<i>Carabus</i> Linné, 1758

Izvor: EPPO, 2023.

2.1.2. Morfološke značajke

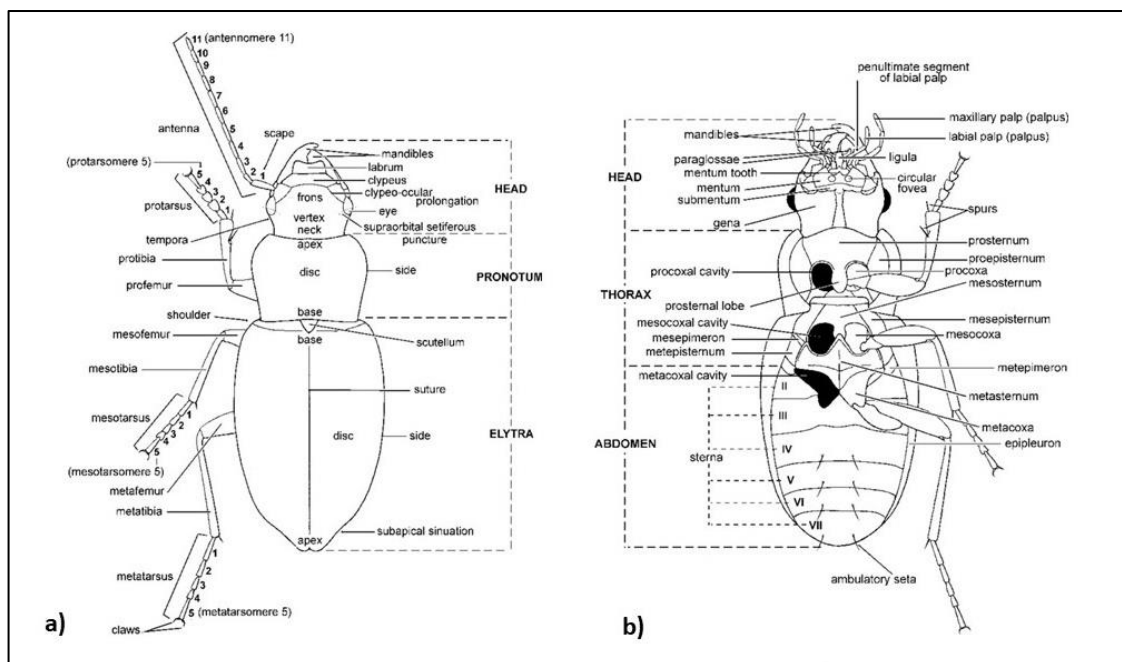
Trčci su kukci veličine tijela između 1 i 8 mm (Bažok i sur., 2015). Glava im je prognatnog položaja s nitastim ticalima koja su građena od 11 članaka. Usni ustroj prilagođen je za grizenje, a sastoji se od gornje i donje čeljusti te gornje i donje usne. Gornje čeljusti su s unutrašnje strane nazubljene dok s vanjske strane imaju punktacije (Arndt i sur., 2005). Nadalje, prsa ovih kukaca građena su od 3 kolutića. Prvi kolutić je prekriven vratnim štitom (*pronotum*), koji je vrlo bitan kod sistematizacije i razlikovanja vrsta, a na koji se straga nastavlja trokutasti štitić (*scutellum*) (Slika 2.1.2.1.). Na srednjem prsnom kolutiću (*mesothorax*) smješteno je tvrdo i jako hitinizirano pokrilje koje služi kao zaštita zatku sa gornje strane. Na trećem prsnom kolutiću (*metathorax*), smješten je drugi par većih i opnastih krila koje služe letenju.

Prednja krila (*elytrae*) su čvrsta, dobro razvijena te različitih rebrastih struktura. Drugi par krila, ovisno o vrsti, može biti dobro razvijen – makropterni oblici; reduciran – brahipterni oblici ili potpuno nedostajati – apterni oblici (Húrka 1996 cit. Mrazović, 2010).

Trčci imaju tri para nogu koje su prilagođene za trčanje, a stopalo je građeno od pet članaka (Jambrošić Vladić, 2020). Također, građa trčaka vrlo je slična između vrsta pa su razlike često vrlo teško uočljive.

Osim toga, prilagodba na ishranu utjecala je na višestruke morfološke razlike. Tri makromorfološke promjene uzrokovane prilagodbom na način hranjenja uočene na trčcima su:

1. Procerizacija – promjena uočljiva u vrstama roda *Procerus* (Dejean, 1821) koje se hrane puževim mesom. Budući da je za takav način ishrane potrebno slomiti puževu kućicu, razvile su jake čeljusti;
2. Cihronizacija - promjena vidljiva u vrstama roda *Cychnus* (Fabricius, 1794) koje se također hrane puževima, ali ove vrste ne lome puževu kućicu nego ulaze u nju zbog čega imaju specifično malu glavu i vratni štit;
3. Abaizacija - promjena uočena kod vrsta roda *Abax* (Bonelli, 1810) koje se hrane živim plijenom ili strvinom, stoga su razvile pokrilje i vratni štit u obliku ravne ploče (Bažok i sur., 2015).



Slika 2.1.2.1. Shematski prikaz građe trčka: a) dorzalno i b) ventralno
Izvor: Larochelle i Lariviere, 2007

Postoje i mikromorfološke modifikacije koje se odnose na veličinu i smještaj očiju. Dnevno aktivni trčci imaju specifično bočno smještene oči s jasnim binokularnim preklapanjem vidnih polja, dok noćne vrste plijen otkrivaju kemijskim i mehaničkim znakovima, a oči su im puno manje (Bauer i sur., 1998 cit. Talarico i sur. 2007). Različitost boje kao i metalnog odsjaja kod kornjaša ovisi, osim o pigmentu i o mikrostrukturi njihovih površina, tankoći sloja ili o lamelama hitina koje posjeduju veliku sposobnost refleksije svjetlosti. Svjetlost različitih valnih duljina s različitim kutom obasjavanja utječe na razlike u boji kornjaša. Osim svjetlosti i njezinih karakteristika, različiti slojevi hitina utječu na pojačavanje boje metala, a posebni površinski premazi iznad hitinskih lamela koji se pojavljuju kod određenih vrsta djeluju na homogeniziranje boje (Seago, 2009). Boja trčaka djelomično je povezana i sa staništem na kojem se pojavljuju. Staništa koja su više izložena sunčevoj svjetlosti i dotoku energije, te su otvorenijeg tipa, oblikuju trčke sjajnijih boja i jačeg metalnog sjaja. Za razliku od vrsta koje obitavaju na staništima otvorenijeg tipa, vrste sa šumskih staništa su redovito tamnijih i zagastijih boja. Nadalje, vrste koje pokazuju veću dnevnu aktivnost su svjetlijih boja od vrsta aktivnih noću. Iako, razlike u boji i sjaju trčaka među vrstama koje žive na različitim tipovima staništima malih geografskih udaljenosti su često neprimjetne (Okamoto i sur., 2001).

2.1.3. Ekologija i biologija

Trčci su široko rasprostranjeni kukci budući da se vrlo brzo i lako prilagođavaju različitim klimatskim i okolišnim uvjetima. Vrste koje obitavaju na obradivim površinama smatraju se eurivalentnim vrstama, odnosno vrstama koje su prilagodljive na varijabilne klimatske uvjete. Stanište trčaka je tlo, a bez obzira što nastanjuju različite slojeve tla, najveći

dio života i životnih aktivnosti poput razmnožavanja te ulova plijena provode u organogenom sloju tla (Bažok i sur., 2015). Preferiraju lakša tla, a najveći utjecaj na brojnost i različitost vrsta trčaka imaju vlažnost tla i mikroklima područja na kojem obitavaju (Luff, 1996). Sukladno navedenom, brojna istraživanja potvrđuju veću brojnost populacije trčaka na područjima veće zakorovljenosti što je u korelaciji s njihovim ekološkim uvjetima (Holland, 2002).

U Europi i ostalim područjima umjerene klime, trčci razvijaju jednu generaciju u godini, odnosno univoltni su organizmi (Thiele, 1977). Životni vijek odrasle jedinke može trajati i duže od jedne sezone. Trčci mogu prezimiti u obliku odrasle jedinke i ličinke, a rijetko u obliku jaja. Prezimljuju najčešće pod korom drveta, u trulim panjevima, pod mahovinom ili u tlu (Turin i sur., 2003). Za potpuni razvoj u optimalnim uvjetima od jaja do odraslog oblika trčcima je potrebno do godinu dana, iako individualni razvoj jedinke može potrajati i do četiri godine u iznimnim uvjetima poput nedostatka hrane ili loših klimatskih prilika (Lövei i Sunderland, 1996). Trčci jaja u većini slučajeva odlažu u tlo pojedinačno ili rjeđe u grupama. Kod nekih vrsta, specifično je traženje pukotina i pripremanja mjesta prije samog odlaganja jaja. Nadalje, pojedine vrste, osim pripreme mjesta prije odlaganja jaja, iskazuju svoju brigu sakupljanjem te skladištenjem hrane ali i čuvanjem jaja. Nagon za čuvanje legla utječe i na plodnost kod ženki. Tako vrste koje čuvaju leglo mogu imati od 5 do 10 jaja, a vrste koje ne čuvaju, i do nekoliko stotina (Brandmayer, 1983 cit. Bažok i sur., 2015). Prema Larson (1939., cit. Holland, 2002) trčci se prema razlikama u načinu razmnožavanja i razvoja dijele u tri skupine:

1. jesenski tip – odrasli se razmnožavaju tokom jeseni, a prezimljavaju kao ličinke;
2. proljetni tip s jesenskom aktivnošću – razmnožavanje se odvija u proljeće, prezimljuju odrasli oblici, a nova generacija aktivna je tijekom jeseni prije dolaska zime i prezimljavanja;
3. proljetni tip bez jesenske aktivnosti – razmnožavanje se također odvija u proljeće, a prezimljuju odrasle jedinke, a nova generacija ne pokazuje aktivnost sve do iduće godine, odnosno proljeća.

Period razmnožavanja uvelike ovisi o abiotskim čimbenicima, u koje se ubrajaju nadmorska visina i zemljopisna širina pa se stoga gotovo sve vrste sjevernih krajeva razmnožavaju ljeti kako bi se stigle razviti prije prezimljavanja (Jambrošić Vladić, 2020).

Trčci prolaze kroz potpunu preobrazbu (holometabolu) što znači da se iz jajeta razvija ličinka koja se po morfološkim značajkama potpuno razlikuje od odraslog oblika. Ličinka je kampodeiformna (ima spljošteno tijelo, dobro razvijena ticala i noge) te najčešće prolazi kroz tri stadija prije kukuljenja (Crowson, 1981 cit. Jambrošić Vladić 2020.). Ličinka predstavlja najosjetljiviju fazu razvoja jer je zbog slabe hitiniziranosti i pokretljivosti osjetljiva na promjene vanjskih uvjeta (Lövei i Sunderland, 1996).

2.1.4. Metode ulova

Najčešće korištena je jedna od najznačajnijih metoda za istraživanje brojnosti faune tla, sa najvećim naglaskom na trčcima je metoda lovnih posuda (*pitfall traps*, *Barber pitfall traps*). Koristi se kod ulova predatorskih vrsta u koje uz trčke (Thielle, 1977) pripadaju i kusokrilci (Frank, 1991), mravi (Bestelmeyer i sur., 2000 cit. Brigić 2012), te pauzi (Uetz i Unzicker, 1976). Tek polovicom 20.-og stoljeća ova metoda počinje biti primjenjivana u kvantitativne svrhe, tj. određivanje brojčanog stanja zajednice trčaka na istraživanim područjima. Iako je prvotno bila namijenjena za kvalitativna istraživanja, zbog veće učinkovitosti u kvantitativnim analizama, postaje jedna od najprimjenjivanijih metoda (Brigić, 2012). Prema Spence i Niemelä (1994) ova metoda je ekonomski prihvatljiva, vremenski učinkovita te vrlo jednostavna za provođenje, a rezultati su bogati različitim vrstama. Odabir metode sakupljanja ovisi u cilju samog istraživanja, ali i o okolišnim čimbenicima kao na primjer vrsti vegetacije koja pokriva područje gdje se istraživanje i ulov člankonožaca provodi (Spence i Niemelä, 1994).

Princip rada lovnih posuda funkcionira na zakopavanju posuda u tlo s tim da je njihov gornji rub u ravnini s površinom tla. Trčci koji prijeđu preko posude upadaju u nju, te u istoj i ostaju. Ovo je metoda s kojom se postiže najveći ulov, a kao najveća prednost ove metode je pogodnost neprekidnog sakupljanja trčaka koja je najznačajnija kod onih vrsta sa manjom gustoćom populacije i kratkim godišnjim aktivnostima. Ulav ovisi o nekoliko faktora, kao na primjer o materijalu od kojeg je posuda izrađena kao i o veličini lovne posude (Luff, 1975). Prema Spence i Niemelä (1994) oblik krovica postavljenog iznad posude također igra ulogu o kojoj ovisi veličina i kvaliteta ulova. Veličina ulova ovisna je o gustoći proučavane populacije kao i njezinoj godišnjoj aktivnosti (Greenslade, 1964), vlažnosti tla lokaliteta (Thiele, 1977) te vegetaciji istraživanog područja (Greenslade, 1964). Nadalje, korištenje ove metode je vrlo praktično i jednostavno ali i financijski prihvatljivo. Nedostatak ove metode je nemogućnost ulova vrsta sa manjom pokretljivošću ali i onih vrsta čija aktivnost ovisi o godišnjem dobu, pa će nedostatak postavljenih posuda u vremenu aktivnosti rezultirati čekanjem cijelu narednu sezonu za ponovnu aktivnost i mogućnost ulova. Također, vrste koje skoro isključivo lete su potpuno izostavljene (Turin i sur., 2003). Vrste manjih dimenzija poput vrsta iz roda *Bembidion* Latreille, 1802 mogu pobjeći iz lovnih posuda (Thiele, 1977). Prema ovim podacima, ulav u lovnoj posudi odražava brojnost te aktivnost vrste u određenom periodu. Rezultati istraživanja mogu ovisiti o broju proučavanih lokaliteta, stoga se replikacijom (povećavanje mjesta uzorkovanja) povećava pouzdanost rezultata (Weaver, 1995).

Sakupljanje uzoraka obuhvaća pražnjenje i procjeđivanje svake lovne posude te spremanje sadržaja u odgovarajuću ambalažu. Ambalaža mora sadržavati podatke o lokaciji, broju lovnih posuda i datum prikupljanja. Osim metode lovnih posuda, koriste se i metode svjetlosnih klopki (ulav noćnih vrsta trčaka, a prednost je što imaju mogućnost ulova rijetkih vrsta) te entomološki kišobrani korišteni na teže dostupnim površinama poput grmova (Turin i sur., 2003).

2.2. Bioindikatori

Bioindikatore čini vrsta ili skupina vrsta koje odražavaju biotičke ili abiotičke promjene okoliša te predstavljaju utjecaj promjena na stanište, zajednicu ili ekosustav (McGeoch, 1998). Pokazali su se pouzdanim i korisnim alatom za praćenje i otkrivanje promjena u okolišu još od vremena kad su se kanarinci koristili za otkrivanje ugljikovog monoksida i metana u rudnicima (zbog svog malog kapaciteta pluća i jednosmjernog sustava plućne ventilacije osjetljiviji su na ugljikov monoksid i metan nego ljudi) (Holt i Miller, 2011). Osobito korisne vrste su one vrste koje rano upozoravaju na promjene (Spellerberg, 1993). Korištenje indikatorskih vrsta temelji se na hipotezi da promjena u okolišu može utjecati na obilje, rast i raznolikost jedne ili više vrsta na određenom staništu (Burger, 2006). Osim pojma bioindikatori, u ovom području bitni su i biomarkeri koji mjere kemijske i fiziološke varijable kod pojedinih organizama i njihovih izlučevina te pružaju informacije o izloženosti i oštećenjima (McCharty i Shugart, 1990).

Postoji nekoliko podjela bioindikatora, a osnovna podjela je na ekološke i okolišne koji otkrivaju promjene u okolišu, dok pokazatelji bioraznolikosti označavaju ukupnu raznolikost biotopa. Važno je naglasiti da to nisu podjele koje se međusobno isključuju jer nerijetko jedna promjena povlači drugu. Promjene u okolišu mogu uzrokovati različite anomalije na ispitivane indikatore, poput fizioloških promjena te promjena u broju i brojnosti vrsta. Odgovore na zagađenja moguće je vidjeti na jedinki po koncentraciji toksina u organizmu, na razini vrste, po njezinoj brojnosti i na razini zajednice te odnosa u zajednici. Svako povećanje ili smanjenje brojnosti vrsta unutar zajednice mogu imati direktnu vezu sa biotskim i abiotskim čimbenicima (Blake i sur., 1996). McGeoch (1998) bioindikatore dijeli u tri klase: okolišni, ekološki i indikatori bioraznolikosti. Prema Lindenmayer i sur. (2000) indikatori bioraznolikosti mogu se klasificirati u sedam skupina, a to su:

1. vrste čija odsutnost ili prisutnost ukazuje na prisutnost ili odsutnost neke druge vrste,
2. ključne vrste čiji gubitak ili dodavanje u određenu zajednicu dovodi do velikih promjena u brojnosti barem još jedne vrste,
3. vrste čija prisutnost ukazuje na abiotske uvjete koji su rezultat čovjekovog djelovanja kao što je onečišćenje zraka ili vode (često nazivane kao „vrste indikatora onečišćenja“),
4. dominantne vrste koje obogaćuju biomasu i povećavaju broj jedinki,
5. vrste koje svojim obitavanjem na određenom području označavaju posebne uvjete okoliša kao što su vrsta tla ili stijena,
6. vrste koje se smatraju osjetljivima i stoga služe kao rani pokazatelji upozorenja na promjene u okolišu kao na primjer globalno zatopljenje,
7. vrste koje ukazuju na određena upravljanja, tj. vrste koje odražavaju učinke režima ometanja ili učinkovitosti uložениh napora s kojima se želi ublažiti učinak ometanja.

Postoje određeni zahtjevi koje indikatorska vrsta mora zadovoljavati. Pearson i Cassola (1992) te Niemelä (2000) definirali su potrebne karakteristike. Dobri indikatori

trebaju imati temeljito istraženu taksonomiju i ekologiju te biti raspoređeni na širokom zemljopisnom području. Nadalje, kako je već spomenuto, pozitivna karakteristika je i rano otkrivanje onečišćenja te jednostavna i isplativa istraživanja. Vrste koje su u stanju pružiti mjerljiv rezultat (dovoljno osjetljive na stres ali bez smrtnog ishoda) su također zanimljive sa bioindikatorskog gledišta. Važna je i stabilnost vrste na umjerene klimatske kao i okolišne promjene. Rezultati ispitivanja koje bioindikatorske vrste mogu pružiti moraju odražavati cijelu zajednicu ili populaciju te rezultat mora proporcionalno odražavati stupanj kontaminacije. Bioindikatorske vrste moraju imati određenu gustoću naseljenosti nekog područja, tako da rijetke i ugrožene vrste nisu pogodne za ovakve aktivnosti (Holt i Miller, 2011).

2.2.1. Trčci kao bioindikator

Trčci se vrlo često koriste kao indikatori promjene staništa budući da su i sami pod utjecajem antropogenih aktivnosti, kao na primjer, urbanizacija, povećan protok turista u prirodnim krajolicima, povećana ispaša stoke, onečišćenje tla, itd. Razlog više za korištenje trčaka u ove svrhe je što su oni vrlo detaljno i temeljito istraženi taksonomski, kao i ekološki, što se uglavnom odnosi na regije umjerenih područja jer su istraživanja rjeđa na južnoj hemisferi te vrlo brzo reagiraju na promjene u okolišu i iznimno su osjetljivi na neke biotičke i abiotičke čimbenike (Avgin i Luff, 2010). Nadalje, nastanjuju većinu kopnenih ekosustava, osim najsušnijih dijelova pustinja (Lövei i Sunderland, 1996), a metode njihovog uzorkovanja su jednostavne i univerzalne (Butovsky, 2011). Trčci su korišteni i u istraživanjima u području urbane ekologije (Venn, 2003) te u procjeni kvalitete staništa. Dokazano je da su visoko osjetljivi na okolišne čimbenike stoga brzo reagiraju na ispašu, sječú šuma, fragmentaciju staništa i gnojidbu (Eyre i sur., 1996).

Pripadnici porodice Carabidae ovise o nekoliko biotičkih i abiotičkih čimbenika kao što su temperatura i vlaga zraka, količina i dostupnost hrane, natjecateljski odnosi u zajednici te godišnja doba (uključujući razdoblja migracija između hibernacije i reprodukcije). S obzirom da postoje sezonske i godišnje varijacije u veličini populacije trčaka, preporuka je provoditi istraživanja koja obuhvaćaju cijelu sezonu njihove aktivnosti (Niemelä i sur., 2000), osobito stadije jaja, ličinke i kukuljice u kojima su najosjetljiviji (Lövei i Sunderland 1996). Trčci imaju vrlo važnu ulogu u tlu kao nespecijalizirani predatori i potrošači drugog reda, a brojna istraživanja pokazuju promjenu u strukturi njihove zajednice zbog antropogenih utjecaja uzrokovanih autocestama, metalurškim tvornicama i brojnim drugim čimbenicima (Butovsky, 2011).

2.3. Teški metali

Metali koji se svrstavaju u najznačajnije onečišćivače okoliša su: živa (Hg), kadmij (Cd), olovo (Pb), krom (Cr), arsen (As), cink (Zn), bakar (Cu), nikal (Ni) i brojni drugi. Biološki gledano, teški metali predstavljaju onu skupinu metala i metaloida koji već u malim koncentracijama predstavljaju opasnost za životinje i ljude. S kemijske strane, teškim metalima se striktno smatraju oni metali prijelaznih skupina čija atomska masa prelazi 20, a gustoća 5 g/cm^3 (Rascio i Navari, 2011). Neki teški metali također su i nutrijenti (željezo, kobalt, cink), neki su relativno bezopasni (srebro, indij) dok su neki izrazito opasni (živa, kadmij, olovo). Teški metali imaju malu reaktivnost te u manjem omjeru stvaraju sulfide i hidrokside (Chibuike i Obiora, 2014). Problemi se mogu javiti zbog tendencije taloženja metala u biljkama i životinjama, pa kroz hranidbeni lanac, mogu dospjeti i u ljudski organizam i nakupljati se u različitim dijelovima tijela i time uzrokovati razne bolesti (Jakšić i sur., 2013). S razvojem društva i gospodarstava kontaminacija teškim metalima postala je svakodnevica u velikom broju država Svijeta.

2.3.1. Akumulacija teških metala u tlu

Višegodišnja povećana akumulacija metala u tlu može izazvati veliki i nerješiv problem osobito zbog činjenice što se tlo obnavlja vrlo sporo, ponekada je potrebno čak jedno ili dva stoljeća (Su i sur., 2014). Kontaminacija tla teškim metalima većinom nije uočljiva (bez boje i mirisa je), stoga je praćenje kakvoće tla iznimno važno kako bi se na vrijeme mogle spriječiti ozbiljnije posljedice onečišćenja. U uvjetima tla kada se prijeđe prag ekološke tolerancije i nastupe promjene fizioloških, kemijskih ili bioloških karakteristika, tlo može biti nepovratno onečišćeno i neprimjereno za korištenje.

Akumulirani metali smanjuju i plodnost tla jer svojom prisutnošću inhibiraju enzimatsku i mikrobnu aktivnost. Također, kontaminacija tla često je velikog raspona i teže ju je kontrolirati u odnosu na onečišćenje zraka i vode (Su i sur., 2014). Chander i sur. (1995) zaključili su da koncentracije teških metala tri puta veće od propisanog standarda, mogu inhibirati mikrobnu biomasu, dok niske koncentracije mogu čak stimulirati rast mikroba i povećati mikrobnu biomasu (Fliepbach i sur., 1994).

Posljedice onečišćenja zraka i vode saniraju se već uhodanim metodama razrjeđivanja i samopročišćavanja nakon isključivanja izvora onečišćenja, no kod tla to nije tako jednostavno, i same metode sanacije su ekonomski i fizički vrlo zahtjevne i dugotrajne (Su i sur., 2014). Višak, a samim tim i taloženje te akumuliranje teških metala u tlu, uzrokovan je nizom izvora uključujući kanalizaciju, navodnjavanje, upotrebu pesticida i gnojiva, atmosfersko taloženje, nepropisno odlaganje krutog otpada i slično. U tablici 2.3.1.1. prikazani su različiti izvori onečišćenja tla teškim metalima na svjetskoj razini.

Tablica 2.3.1.1. Različiti izvori teških metala koji godišnje onečišćuju tlo u Svijetu

Izvori onečišćenja	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
1000 t/god								
Poljoprivreda i otpad od hrane	0~0,6	0~0,3	4,5~90	3~38	0~1,5	6~45	1,5~27	12~150
Stajsko gnojivo	1,2~4,4	0,2~1,2	10~60	14~80	0~0,2	3~36	3,2~20	150~320
Gnojivo	0~0,02	0,03~0,25	0,03~0,38	0,05~0,58	-	0,20~3,5	0,42~2,3	0,25~1,1
Sječa drva	0~3,3	0~2,2	2,2~18	3,3~52	0~2,2	2,2~23	6,6~8,2	13~65
Organski otpad	0~0,25	0~0,01	0,1~08	0,04~0,61	-	0,17~3,2	0,02~1,6	0,13~2,1
Obrada metala	0,01~0,21	0~0,08	0,65~2,4	0,95~7,6	0~0,08	0,84~2,5	4,1~11	2,7~19
Ugljeni pepeo	6,7~37	1,5~13	149~446	93~335	0,37~4,8	56~279	45~242	112~484
Atmosfersko taloženje	8,4~18	2,2~8,4	5,1~38	14~36	0,63~4,3	11~37	202~263	49~135
Komunalni otpad	0,09~0,7	0,88~7,5	6,6~33	13~40	0~0,26	2,2~10	18~62	22~97

Izvor: Nriagu i Pacyna, 1988.

Otpadne vode, također su izvor onečišćenja tla metalima, a kao takve mogu se podijeliti u više kategorija (kanalizacijske, kemijske otpadne, otpadne vode industrijskog rudarstva). Navodnjavanje usjeva također je jedan od načina dospijanja teških metala u tlo, stoga je važno kontrolirati kvalitetu vode za navodnjavanje. Svi navedeni izvori kontaminacije su međusobno povezani te djeluju jedan na drugoga. Akumuliranjem i neispravnim odlaganjem krutog industrijskog i rudarskog otpada, teški metali se lako prenose djelovanjem sunčeve svjetlosti, vode i vjetra, tako da se istovremeno može onečistiti voda, atmosfera i tlo. Također, sve je učestalija praksa u mnogim državama svijeta da se otpadne vode obrađuju i pročišćuju u specijaliziranim postrojenjima, a mulj kao produkt pročišćavanja trebao bi biti ispravno zbrinut, ali često se odlaže na poljoprivrednim i drugim površinama i tako može uzrokovati kontaminaciju tla kromom, olovom, bakrom i cinkom (Ding, 2000 cit. Su i sur., 2014). Teški metali su u određenim količinama sastavni dio mineralnih gnojiva osobito zbog sirovina i procesa proizvodnje kojima nastaju. U odnosu na fosforna gnojiva u dušičnim i kalijevim gnojivima sadržaj teških metala je relativno nizak. Općenito gledajući, prema sadržaju teških metala na prvom mjestu su svrstana fosforna gnojiva, na drugom složena gnojiva, trećem kalijeva i naposljetku dušična gnojiva (Boyd, 2010). Kadmij kao značajna onečišćujuća tvar u tlu prvenstveno svoj izvor u poljoprivrednim tlima ima zbog

primjene fosfornih gnojiva. U posljednje vrijeme na poljoprivrednim površinama povećana je aplikacija malča u čijoj se proizvodnji koriste stabilizatori topline koji sadrže Cd i Pb i time također dopijevaju u tlo (Satarug i sur., 2003). Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednoga zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), onečišćenost poljoprivrednog zemljišta je stanje koje nastaje izravnim unošenjem ili postupnim rasprostranjivanjem (taloženje ili transport) onečišćujućih tvari i njihovim nakupljanjem u zemljištu iznad najviših dopuštenih količina propisanih Pravilnikom. U tablici 2.3.1.2. navedene su vrijednosti maksimalno dopuštene količine metala u tlu s obzirom na različitu reakciju tla (NN 71/19).

Tablica 2.3.1.2. Maksimalne dopuštene količine teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata u tlu

Element	pH tla u 1 M otopini KCl-a		
	< 5	5-6	> 6
	mg kg ⁻¹ zrakosuhog tla		
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

Izvor: NN 71/19

2.3.2. Akumulacija teških metala u trčcima

Trčci su relativno slabi akumulatori teških metala, posebno onih najtoksičnijih, poput kadmija i olova. Prema dosadašnjim istraživanjima, sadržaj teških metala u trčcima smanjuje se sljedećim nizom: Fe>Zn>Cu>Mn>Pb>Cd (Butovsky, 1997). Omjer koncentracija Cd:Pb:Mn:Cu:Zn:Fe u prosječnom trčku iznosi 1:2,5:7:17:29,5:93, odnosno prosječni pripadnik porodice Carabidae može akumulirati 93 puta više željeza u odnosu na kadmij, što ovisi o spolu, generaciji, veličini trčka i slično. Shodno navedenom, prema Butovsky (1997) utvrđena je pozitivna korelacija između tjelesne mase trčka i sadržaja olova u kornjašima roda *Carbus* i tri druge vrste (*Calathus melanocephalus*, *Notiophilus biguttatus* i *Nectrobia rufipes*), ali ne i za cink ili kadmij. Također, prosječna masa teških metala (mg metala/g tjelesne mase trčka) utvrđena u uzorkovanim trčcima (Zn, Pb i Mn) nije ovisna o veličini ili masi trčka.

Osim navedenog, način hranjenja također doprinosi povećanoj ili smanjenoj koncentraciji određenog metala u tjelesnoj masi trčka. Stoga, u ekosustavima uz ceste, omnivorne vrste poput *Harpalus* spp., i *Amara* spp. sadrže više bakra, ali manje cinka u odnosu na mesoždere (*Pterostichus* spp. i *Carabus* spp.).

Također, mesožderi u usporedbi sa svežderima imaju znatno veći sadržaj esencijalnih elemenata kao što su Zn, Cu i Mn, dok za Pb i Cd nisu pronađene značajne razlike.

U tablici 2.3.2.1 prikazane su vrijednosti pojedinih metala u masi trčaka (Butovsky, 1997 cit. Butovsky, 2011) pri čemu je vidljivo da masa trčka nije presudni faktor u akumulaciji metala.

Tablica 2.3.2.1. Količina teških metala u odnosu na osušenu tjelesnu masu trčaka

Teški metali	Tjelesna masa / g		
	<15	15-50	>50
Cd	1,4+0,6	0,5+0,3	0,1+0,1
Cu	35,1+7,4	20,5+2,6	16,9+0,9
Fe	236,0+149,1	448,7+12,4	333,9
Mn	26,7+2,4	29,1	-
Pb	4,6+1,2	2,6+0,7	4,3+1,4
Zn	95,2+8,6	104,0+11,9	96,1+15,3

Izvor: Butovsky, 1997 cit. Butovsky, 2011

Neke vrste mužjaka sadrže više metala (Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, Co) nego ženke (Butovsky, 1997). U odnosu na mužjake, u populacijama vrsta *Agonum dorsale* i *Agonum sexpunctatum* kod ženki su zabilježene više koncentracije mikroelemenata (Na, Mg, K, Ca) (Novak, 1989).

Sezonske razlike, koje se očituju u brojnosti, sastavu i dobnoj strukturi, mogu utjecati na veliku varijabilnost sadržaja teških metala u trčcima, a najveća varijabilnost zabilježena je na onečišćenim lokacijama (Hunter i sur., 1987). Sadržaj kadmija sezonski se nije značajno promijenio kod vrste *N. biguttatus*, ali kod *C. melanocephalus* su uočene povećane koncentracije u jesen, najvjerojatnije zbog vrhunca reproduktivnih aktivnosti. Butovsky (1997) je utvrdio smanjenje sadržaja cinka i bakra u dominantnim vrstama *P. cupreus* i *P. melanarius* u ekosustavima uz ceste pri kraju aktivne sezone. Sadržaj cinka i bakra u određenim vrstama kornjaša veći je u proljeće u odnosu na jesen. Zbog razdoblja povećane aktivnosti (proljeće) dolazi do veće potrebe za konzumacijom hrane, pritom se kemijski elementi pohranjuju u masnoće, dok su za vrijeme spolnih aktivnosti te zimovanja mobilizirani i izlučeni (Purchart i Kula, 2007.).

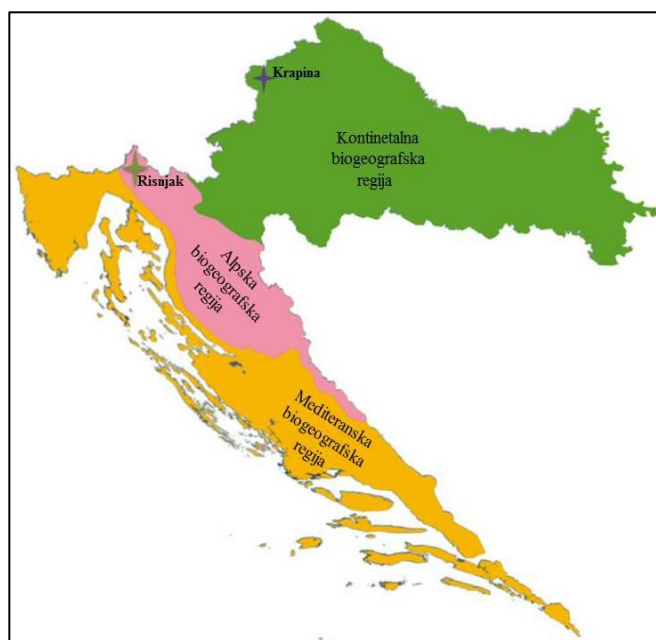
Većina holometaboličkih kukaca posjeduju različite sustave detoksikacije pomoću kojih mogu odvojiti metale i prevesti ih u neaktivne oblike. U usporedbi s drugim skupinama zemljišnih beskralježnjaka, trčke karakterizira niska akumulacija i visoka stopa izlučivanja kadmija. Koncentracije žive se razlikuju između egzoskeleta i mekih tkiva, pa je tako 63-82 % žive akumulirano u egzoskeletu (Roberts i Johnson, 1978.). Nadalje, prema Lindquist i sur.,

(1995) potvrđeno je da se teški metali (osobito kadmij) akumuliraju u egzoskeletu te se gube tijekom presvlačenja ličinki. Ta teza objašnjava činjenicu da u mnogim istraživanjima ličinke trčaka sadrže veće količine teških metala u odnosu na odrasle oblike (Carter, 1983 cit. Butovsky 2011).

3. Materijali i metode

3.1. Uvjeti i lokacije istraživanja

Istraživanje u sklopu ovog diplomskog rada je provedeno na dvije lokacije u Hrvatskoj. Promatrano prema biogeografskim regijama kojima je obuhvaćena Hrvatska može se na slici 3.1.1. uočiti da je uzorkovanje unutar granica nacionalnog parka Risnjak provedeno u alpskoj biogeografskoj regiji, dok je u voćnjaku na području Krapine u kontinentalnoj biogeografskoj regiji provedeno uzorkovanje na drugoj lokaciji.



Slika 3.1.1. Zemljopisni položaj lokacija istraživanja
Izvor: Prilagođeno s Bioportal-a (MINGOR, 2023)

NP Risnjak nalazi se na području Primorsko-goranske županije, u Gorskom kotaru, te zauzima površinu od 6350 ha. Najviša točka ovog nacionalnog parka je vrh Veliki Risnjak koji se nalazi na 1528 m.n.v., dok je najniži dio dolina rijeke Kupe koja se nalazi na 290 m.n.v. Kako udaljenost dijelova parka od morske obale varira od 8 do 15 km, tako je i klima vrlo šarolika na malim geografskim udaljenostima. Uzorkovanje na ovoj lokaciji provedeno je u dolini Lazac (slika 3.1.2.) području na kojem prevladavaju gorske šume smreke s pavlovcem, kojima odgovaraju uvjeti vlage i hladnoće. Šume jele s rebračom također su smještene oko doline Leske na kojoj prevladavaju kiselkasta, silikatna tla na kojima se jela i smreka uspješno pomlađuju (NP Risnjak, 2023). S obzirom na blizinu mora, a sa druge strane ravnicama, područje parka ima specifične klimatske karakteristike. Ljeta su ugodna sa srednjim dnevnim temperaturama do 20 °C, dok su proljeća i jeseni izrazito kišoviti. Zimi je ovaj park, zbog velikih nadmorskih visina, okovan snijegom i ledom. Zbog mnogobrojnih ponikvi i ostalih tipičnih krških formacija, česte su specifične mikroklimatne takvih oblika uvjetovanim temperaturnim inverzijama (NP Risnjak, 2023).



Slika 3.1.2. Dolina Lazac

Izvor: <https://www.google.com/url?sa=i&url=https>

Druga lokacija se odnosi na voćnjak jabuke u blizini Krapine ($46^{\circ}9'47''$ N, $15^{\circ}52'52''$ E) (Slika 3.1.3.). Voćnjak se nalazi u Krapinsko-zagorskoj županiji, u sjeverozapadnoj Hrvatskoj, na nešto malo više od 200 m.n.v. Uzgajane sorte jabuka su: 'Braeburn', 'Idared', 'Golden Delicious', 'Granny Smith' i 'Jonagold'. S obzirom da se radi o komercijalnoj proizvodnji, na ovom zemljištu, za razliku od zaštićenog područja NP Risnjaka, postojala je veća vjerojatnost onečišćenja tla teškim metalima, prvenstveno porijeklom iz različitih vrsta gnojiva. Na klimu ovog područja djeluje opća atmosferska cirkulacija koja je pod utjecajem Panonske nizine, planinskih sustava Alpa i Dinarida, te reljefa okolnog područja sa svojim mikroklimama. Na području županije vlada kontinentalno-humidni tip klime sa karakterističnim umjereno toplim ljetima te dugim, kišovitim i hladnim zimama. U lipnju, srpnju i kolovozu temperature prelaze 30°C , dok najniže zabilježene temperature idu do čak -22°C (veljača). Bitno je napomenuti da samo gore nabrojana tri mjeseca (lipanj, srpanj, kolovoz) nemaju apsolutne minimalne temperature u minusu. Područje Krapinsko-zagorske županije je pod kontinentalnim oborinskim režimom koje donosi obilne padaline u razdoblju vegetacije, naročito u svibnju, lipnju i srpnju, a najmanje u kasnu zimu i rano proljeće u veljači i ožujku. Magla se pojavljuje tijekom cijele godine, naročito u večernjim i jutarnjim satima (ljetna sezona), a zimi je prisutna i cijeli dan. Godišnje je područje ove županije pod maglom 56 dana, što predstavlja 15,3 % godine sa smanjenom vidljivošću. Vjetrovi su pod utjecajem reljefa pa je tako 45 % vjetrova iz zapadnog smjera, 29 % je istočnih vjetrova, a najvjetrovitija razdoblja su kroz kasnu jesen do ranog proljeća (Službena web stranica Krapinsko-zagorske županije, 2022).



Slika 3.1.3. Voćnjak jabuke u Krapini
Foto: Pajač Živković, I. (2016)

3.2. Uzorkovanje i tip tla

Prosječni uzorci tla s obje navedene lokacije uzorkovani su na dvije dubine 0-30 cm i 30-60 cm. Uzorkovanje tla u šumi na Risnjaku i u voćnjaku kod Krapine provedeno je 10. rujna 2022. godine. Ukupno su uzorkovana četiri uzorka tla. Tla na obje istraživane lokacije pripadaju razredu automorfničkih tala, po klasi i građi profila u humusno akumulativna, po tipu tla u rendzine. Tlo na Rasnjaku spada u podtip rendzina na laporu, a u Krapini rendzina na šljunku (Digitalna pedološka karta RH, 2023).

3.3. Uzorkovanje bioindikatora

Metoda lovnih posuda je najčešće korištena metoda za sakupljanje trčaka te je korištena i u ovom istraživanju. Period sakupljanja trčaka koji su analizirani u ovom istraživanju trajao je od 25. kolovoza 2022. do 23. rujna 2022. godine. Lovke su provjeravane na tjednoj bazi, a na svakoj lokaciji postavljene su po tri lovke. Korištene su lovnice posude natkrivene krovčićem (slika 3.3.1.) koji sprječava punjenje posudice neželjenim elementima poput listova ili kiše. Skupljeno je sve ukupno 40 trčaka, po 20 sa svake lokacije.



Slika 3.3.1. Lovna posuda natkrivena krovicom
Izvor: Pospišil M. (2016)

3.4. Laboratorijsko istraživanje

Trčci su se do determinacije u laboratoriju Zavoda za poljoprivrednu zoologiju na Agronomskom čuvali u plastičnim posudama ispunjenim 70 % etanolom (slika 3.4.1.).



Slika 3.4.1. Trčci u 70% otopini etanola
Foto: Roca, F. (2022)

Prije sušenja trčaka, uzorci su izvađeni iz posuda sa 70% etanolom, uklonjeni su im glava, krila i noge (slika 3.4.2.), a sam proces sušenja proveden je sušioniku na temperaturi od 105 °C, do njihove konstante mase (slika 3.4.3).



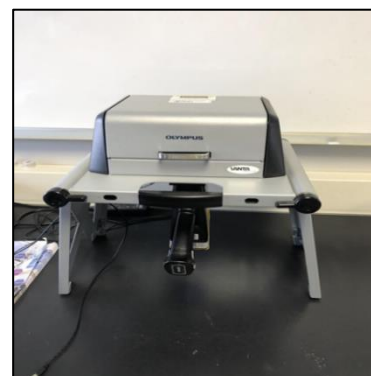
Slika 3.4.2. Uzorci trčaka pripremljeni za sušenje



Slika 3.4.3. Uzorci trčaka u sušioniku

Foto: Roca, F. (2022)

Nakon sušenja (slika 3.4.4. lijevo), trčci su samljeveni, potom premješteni u mjerne cilindre (slika 3.4.4. sredina) i postavljeni u radnu mjernu postaju prije provedbe kemijske analize (slika 3.4.4. desno). Količina samljevenih uzoraka trčaka bila je dostatna da se pripreme četiri prosječna uzorka. Što znači da je kvantifikacija sadržaja metala u trčcima s obje lokacije provedena u četiri ponavljanja i to primjenom Olympus-Vanta C prijenosnog analizatora. Ukopno je provedeno osam analiza. Sve navedeno provelo se u skladu s ISO 13196 (2015) normom. Vrijeme analize jednog uzorka trajalo je 120 sekundi. Navedeni mjerni instrument u mogućnosti je simultano kvantificirati 37 elemenata periodnog sustava od Mg do U. Za potrebe utvrđivanja ciljeva ovog diplomskog rada kvantificirano je njih devet (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo i Pb).



Slika 3.4.4. Priprema uzoraka za kemijsku analizu: (lijevo) osušeni uzorci trčaka; (sredina) ispunjena mjernog cilindra uzorkom; (desno) smještanje uzorka u mjernu radnu postaju s mjernim instrumentom (Vanta C Olympus analizator)

Foto: Roca, F. (2022)

Dodatno treba istaknuti da su osnovna kemijska svojstva tla u četiri prikupljena uzorka tla nakon njihove pripreme (zrakosuhu sušenje, mljevenje, homogenizacija i prosijavanje) utvrđena prema standardnim laboratorijskim metodama kako je navedeno u tablici 3.4.1., a također u uzorcima tala istom mjernom tehnikom (prijenosna rendgenska fluorescencije (pXRF metoda) primjenom Olympus–Vanta C prijenosnog analizatora detektiran je i kvantificiran sadržaj metala jednako kao i u uzorcima trčaka.

Tablica 3.4.1. Lista kemijskih metoda kojima su utvrđeni kemijski pokazatelji tla

Kemijski pokazatelj tla	Kemijska metoda
pH	1 M KCl (1:5), HRN ISO 10390:2005
N (%)	HRN ISO 13878:2004
S (%)	ISO 15178:2005
Humus, %	metoda po Tjurin-u (bikromatna metoda)
Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo i Pb (mg/kg)	HRN EN ISO 13196:2015

3.5. Statistička analiza podataka

Sadržaj metala u tlu i bioindikatorskoj vrsti (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo i Pb) određen je u četiri ponavljanja. Statistička obrada podataka provedena je u statističkom programu SAS Institute 9.1.3. analizom varijance. Razlike srednjih vrijednosti navedenih značajki tla i bioindikatorske vrste testirane su Fisher LSD testom uz vjerojatnost od 5% ($p=0.05$). Testiranje je provedeno za svaku značajku (pojedini metal) i analizirani matriks (tlo/trčci) prema lokacijama istraživanja (Risnjak – šumska površina i Krapina – poljoprivredna površina). Vrijednosti faktora bioakumulacije izračunati su kao kvocijent između koncentracije pojedinog u metala u bioindikatorskoj vrsti i tlu.

4. Rezultati i rasprava

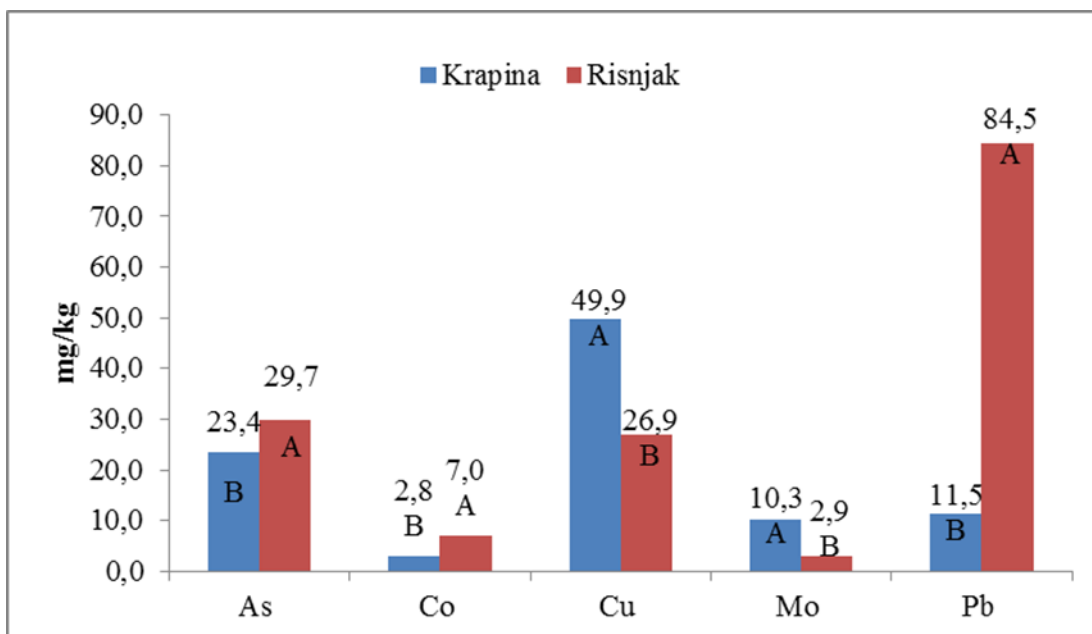
4.1. Varijabilnost kemijskih značajki tla na istraživanom području

U tablici 4.1.1. prikazana su osnovna kemijska svojstva istraživanih tala prema lokacijama istraživanja i dubinama tla. Reakcija tla (pH vrijednost) varirala je od 7,22 do 7,30 u Krapini, te od 4,67 do 6,44 na Risnjaku. Prema Škoriću (1982) tlo u Krapini spada u alkalna tla (pH >7,20), a na Risnjaku u kisela (pH 4,67) do slabo kisela (pH 6,44). Humus je varirao od 1,0 % do 9,9 % , pa se tlo u Krapini može ocijeniti kao slabo humozna, a tlo na Risnjaku kao jako humozno (HAPIH, 2020). Prema Waltmanu (Škorić, 1982) utvrđeni sadržaj ukupnog dušika (N_{uk}) ukazuje na dobru opskrbljenost tla ovim hranivom na području Krapine ($N_{uk} = 0,1\% - 0,2\%$) i vrlo bogatu opskrbljenost tla dušikom ($N_{uk} > 0,3\%$) na području Risnjaka. Sadržaj sumpora u prosjeku je u Krapini iznosio 0,054 %, a na Risnjaku 0,072 %. Iz svega je razmjerno da je prirodno šumsko tlo na Risnjaku imalo povoljnije osnovne karakteristike tla u odnosu na poljoprivredno tlo voćnjak u Krapini, što je bilo i očekivano jer poljoprivredni zahvati (gnojidba i obrada tla) u voćnjaku doprinijeli su zakiseljavanju tla i smanjenju organske tvari u tlu u Krapini. Oba tla kako je navedeno pripadaju u razred automorfni tala tipu rendzina. Rendzine su često alkalna tla s pH vrijednostima iznad 7, što je povezano s prisutnošću kalcijeva karbonata (vapnenca) u tlu. Rendzine predstavljaju važan dio kraških ekosustava i igraju ključnu ulogu u poljoprivredi i ruralnom gospodarstvu u takvim područjima. Njihova spomenuta svojstva čine ih značajnim tlima za različite svrhe, uključujući i očuvanje prirode te biodiverziteta (Martinović, 2000).

Tablica 4.1.1. Varijabilnost osnovnih kemijskih značajki tla na lokacijama istraživanja

Dubina	pH (1 M KCl)	Humus, %	N_{uk} , %	S_{uk} , %
Krapina				
0-30 cm	7,22	1,0	0,195	0,056
30-60 cm	7,30	1,1	0,146	0,051
Risnjak				
0-30 cm	4,67	9,8	0,609	0,077
30-60 cm	6,44	9,9	0,434	0,067

Na grafikonima 4.1.1. i 4.1.2. prikazana je varijabilnost odabranih metala u površinskom sloju tla (0-30 cm) ovisno o lokacijama istraživanja. Stupići na grafikonima koji predstavljaju vrijednosti pojedinog elementa ovisno o lokaciji istraživanja označeni različitim slovom ukazuju na postojanost statistički značajnih razlika u akumuliranom sadržaju navedenih elementa. Tako je za sadržaj arsena ($Pr > F$ 0,0062, LSD = 3,33 mg/kg), kobalta ($Pr > F$ 0,0142, LSD = 2,76 mg/kg), bakra ($Pr > F$ 0,0006, LSD = 6,36 mg/kg), molibdena ($Pr > F$ 0,0080, LSD = 4,17 mg/kg) i olova ($Pr > F$ <0,0001, LSD = 2,36 mg/kg) utvrđena značajna varijabilnost sadržaja ovisno o lokacijama istraživanja (grafikon 4.1.1.). Tri (arsen, kobalt, olovo) od pet predočenih elementa značajno više bili su akumulirani u tlu na području Risnjaka, dok su bakar i molibden značajno više bili sadržani u tlu voćnjaka u Krapini.



Grafikon 4.1.1. Varijabilnost arsena, kobalta, bakra, molibdena i olova u površinskom sloju tla ovisno o lokacijama istraživanja

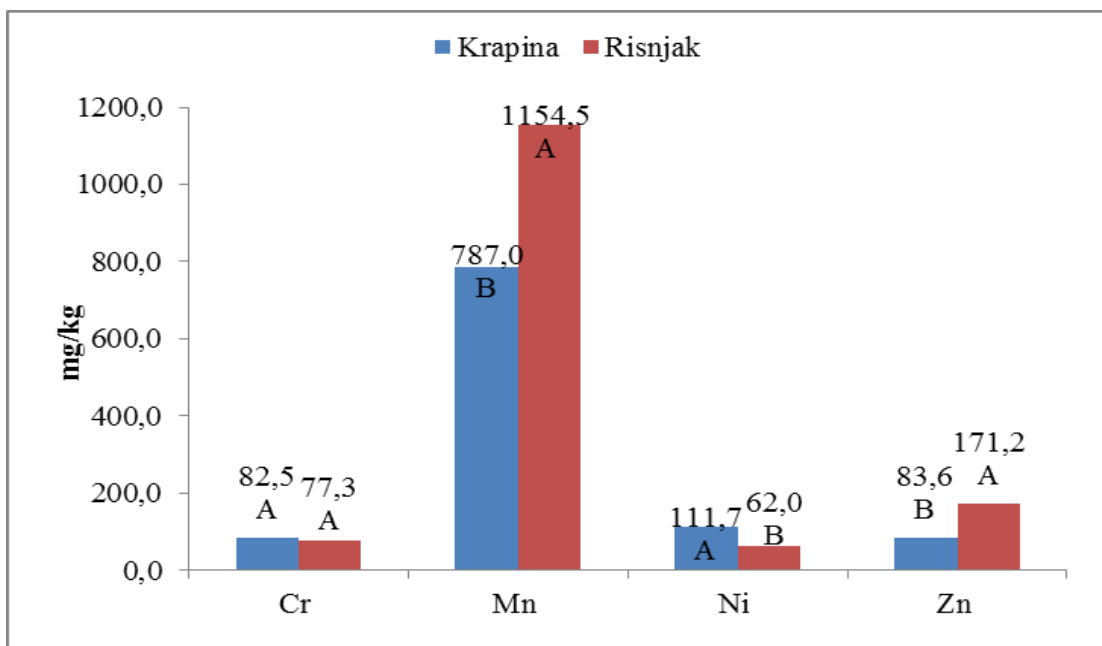
Sa aspekta potencijalnog onečišćenja tla predočene rezultate potrebno je prokomentirati i s obzirom na maksimalno dopuštene količine (MDK) propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN/19). Uvažavajući činjenicu da je tlo na Risnjaku imalo kiselu reakciju ($\text{pH} = 4,7$), a tlo u Krapini alkalnu reakciju ($\text{pH} = 7,22$), Pravilnik (NN 71/19) za kiselu tla propisuje sljedeće MDK vrijednosti: 15 mg As/kg, 30 mg Co/kg, 60 mg Cu/kg, 15 mg Mo/kg i 50 mg Pb/kg, a za alkalna tla: 30 mg As/kg, 60 mg Co/kg, 120 mg Cu/kg, 15 mg Mo/kg i 150 mg Pb/kg. Navedeno ukazuje da tlo u Krapini u pogledu predočenih pet elemenata nije onečišćen arsenom, kobaltom, bakrom, molibdenom i olovom jer utvrđeni sadržaji ne prelaze propisane MDK vrijednosti, dok je tlo s Risnjaka prema propisanim MDK vrijednostima onečišćeno arsenom (29,7 mg/kg) i olovom (84,5 mg/kg). Promatrano prema prosječnim vrijednostima ovih elemenata na području cijele RH (13 mg As/kg, 14 mg Co/kg, 30 mg Cu/kg i 38 mg Pb/kg) kako je navedeno u Geokemijskom atlasu RH (Halamić i Miko, 2009) uočava se da su utvrđene vrijednosti sadržaja arsena na obje lokacije više od prosjeka RH. Sadržaj bakra (49,9 mg/kg) u tlu u Krapini i olova u tlu na Risnjaku (84,5 mg/kg) također ukazuju na više vrijednosti akumuliranih elemenata u tlu istraživanih lokacija u odnosu na prosječne vrijednosti u RH. Treba nadodati da varijabilnost molibdena nije predočena u Geokemijskom atlasu RH, ali Kabata-Pendias i Mukherjee (2007) navode da je prosječna vrijednost molibdena u tlima svijeta 1,8 mg, a raspon od 0,1 do 7,0 mg/kg. Utvrđene vrijednosti molibdena u Krapini (10,3 mg/kg) i Risnjaku (2,9 mg/kg) ukazuju na njegov znatno viši sadržaj u tlima istraživanih lokacija u odnosu na globalni prosjek ovog elementa u Svijetu kao i na znatno višu vrijednost molibdena u Krapini u odnosu na najviši sadržaj utvrđen u svijetu (7,0 mg/kg). S obzirom da utvrđene vrijednosti arsena i olova ukazuju na onečišćenost tla ovim elementima na Risnjaku važno je kratko spomenuti njihove najčešće izvore u tlu.

Arsen je element koji se u prirodi ne može naći u elementarnom stanju ali se pojavljuje u obliku minerala, čak njih 150 vrsta od kojih se samo 3 smatraju rudom zbog

većeg sadržaja As. To su redom; arsenov sulfid (As_2S_3), arsenov trisulfid (As_2S_3) i arsenopirit ili arsenov sulfid željeza (FeAsS) (Fazal i sur., 2001). Arsen nastaje kao produkt taljenja metala (Hg, Zn, Cu, Au), a prisutan je u tlu, vodi, zraku i stjenama (Nriagu i Pacyna, 1988). U glavne antropogene izvore arsena ubrajaju se i rudnici zlata, obrađeno drvo za ogrijev, elektrane koje koriste ugljen obogaćen arsenom, već spomenute talionice metala, industrijski i komunalni deponiji ali i odlagališta za otpad iz postrojenja koja se bave preradom arsena. Prirodni izvori arsena su procesi trošenja stijena i sedimentata, šumski požari, erupcije vulkana i geotermalne aktivnosti (Nriagu i Pacyna, 1988).

Koncentracija olova u tlu ovisna je o litološkoj podlozi iz koje tla nastaju kao i tipu tla. Tako će teksturno teža tla, te ona bogatija organskom tvari sadržavati veće koncentracije olova (do 90 mg/kg), dok će lakše teksturna tla, pjesovita tla sadržavati do 40 mg/kg olova u tlu. Onečišćenje tla olovom ovisno je i o blizini izvora onečišćenja, tako će tla bliža prometnicama imati znatno viši sadržaje olova. S obzirom da se prijašnja proizvodnja benzina uključivala i dodavanje od 0,5 do 1,1 g/L tetraetil olova (C_2H_5)₄Pb koji služi kao detonacijsko sredstvo, pri sagorijevanju goriva dolazilo je do stvaranja i ispuštanja plinova koji su djelom odlazili u atmosferu, a dijelom su se u obliku maglice i prašine taložili uz rubove prometnica. Također, postrojenja za proizvodnju baterija i akumulatora, plastičnih masa, te rudnici i talionice olova veliki su izvori olova koji zatim direktno ili indirektno dospijeva u tlo. Nadalje, i termoelektrane su velik izvor onečišćenja, zbog korištenja fosilnih goriva koja sadržavaju olovo. Olovo koje dospije u vodu, najčešće se taloži u mulju kojega ljudi imaju praksu koristiti kao gnojivo. Na taj način, olovo indirektno dospijeva u tlo gdje se akumulira (Springer i Springer, 2008).

Iz grafikona 4.1.2. uočava se da je sadržaj mangana ($\text{Pr}>\text{F} <0.001$, $\text{LSD} = 41,0$ mg/kg), nikala ($\text{Pr}>\text{F} <0.001$, $\text{LSD} = 5,85$ mg/kg) i cinka ($\text{Pr}>\text{F} <0.001$, $\text{LSD} = 9,70$ mg/kg) značajno varirao u tlu ovisno o lokacijama istraživanja, dok je sadržaj kroma relativno varirao ovisno o lokacijama istraživanje i bio je 6,3 % više akumuliran u tlu u Krapini (82,5 mg/kg) u odnosu na njegov sadržaj u tlu na Risnjaku (77,3 mg/kg). Dva (mangan i cink) od četiri predočena elementa značajno su više bili akumulirani u tlu na području Risnjaka, dok je nikal značajno više bio akumuliran u tlu voćnjaka u Krapini.



Grafikon 4.1.2. Varijabilnost kroma, mangana, nikla i cinka u površinskom sloju tla ovisno o lokacijama istraživanja

Sa aspekta potencijalnog onečišćenja tla ponovno je predložene rezultate potrebno prokomentirati i s obzirom MDK vrijednosti propisane Pravilnikom (NN 71/19). S obzirom na utvrđene reakcija tla (pH vrijednosti) sadržaj promatranih elemenata u tlu na Risnjaku ne bi trebao prelaziti sljedeće vrijednosti: 40 mg Cr/kg, 30 mg Ni/kg i 60 mg Zn/kg, a u Krapini 120 mg Cr/kg, 75 mg Ni/kg i 200 mg Zn/kg. Iz svega se može zaključiti da je tlo u voćnjaku u Krapini onečišćeno nikom (111,7 mg/kg), a na Risnjaku kromom (77,3 mg/kg), nikom (62,0 mg/kg) i cinkom (171,2 mg/kg). Pravilnik (NN 71/19) ne propisuje MDK vrijednosti za sadržaj mangana u tlima, ali prema Geokemijskom atlasu prosječna vrijednost mangana u tlima RH iznosi 808 mg/kg u rasponu od 96 mg/kg do 5619 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Promatrajući zemljopisni smještaj Risnjaka i utvrđeni sadržaj mangana (1154,5 mg/kg) treba nadodati da Halamić i Miko (2009) objašnjavaju da tla u području primorske Hrvatske sadržavaju u prosjeku najviše mangana u cijeloj državi bez obzira na lokalne anomalije koje su prisutne i drugdje. Raspon koncentracija mangana od Istre do juga Dalmacije varira od 96 mg/kg do 3839 mg/kg uz medijan 1082 mg/kg, što je gotovo dvostruko više od europskog prosjeka. Istaknuti prosjek za izdvojenu regiju RH u skladu je s utvrđenom vrijednosti mangana u tlu na području Risnjaka. Tla u RH u prosjeku sadrže 97 mg Cr/kg, 55 mg Ni/kg i 99 mg Zn/kg (Halamić i Miko, 2009.). Navedeno ukazuje da je utvrđeni sadržaj kroma (82,5 – 77,3 mg/kg) neovisno o lokacijama iznosio približnoj vrijednosti prosječnog sadržaja kroma u tlima RH, dok je utvrđeni sadržaj nikala na obje lokacije kao i sadržaj cinka na Risnjaku bio znatno viši u odnosu na prosječne vrijednosti ovih elemenata u tlima RH. S obzirom na utvrđeno onečišćenje promatranih tla kromom, niklom i cinkom treba istaknuti da ovi elementi u tlu svoje podrijetlo najčešće imaju zbog toga što su prirodno prisutni u Zemljinoj kori i stoga se mogu nalaziti u tlu kao dio prirodnih geoloških procesa. Ovisno o geološkom području, koncentracija ovih metala u tlu može varirati. Proces erozija i abrazija stijena mogu oslobađati krom, nikal i cink iz minerala u stijenama. Ovi metali mogu se isprati i transportirati do tla putem površinske vode. Također, ljudske aktivnosti kao što s mnogi

industrijski procesi poput: rudarstva, spaljivanja fosilnih goriva, obrade metala, mogu značajno doprinijeti onečišćenju tla tim metalima. Industrijski otpad, emisije dima i prašine iz postrojenja te otpadne vode iz industrijskih procesa često sadrže visoke koncentracije kroma, nikla i cinka. Osim navedenog, upotreba pesticida i gnojiva koji sadrže ove metale također može doprinijeti njihovoj prisutnosti u tlu. Neki pesticidi sadrže krom, nikal ili cink kao aktivne sastojke. Ono što je bitno istaknuti jest da visoke koncentracije ovih metala mogu biti štetne za okoliš i ljudsko zdravlje, odnosno mogu dovesti do onečišćenja tla i vode te negativno utjecati na biljni i životinjski svijet. Stoga je potrebno pratiti i regulirati emisije ovih metala u okolišu kako bi se minimizirali njihovi štetni učinci (EEA, 2014).

Antropogeni izvori kroma su različite industrije koje ga ispuštaju u okoliš (Nriagu i Pacyna, 1988). Tu spadaju industrije prerade i dorade kože i kožnih predmeta, koji su najodgovorniji za onečišćenje biosfere ovim elementom (Barnhart, 1997). Nadalje, krom se koristi i u metaloprerađivačkoj industriji, proizvodnji vatrostalnog čelika, u proizvodnji kromne kiseline, a od nedavno i kod zaštite drva (Shanker i sur., 2005). Također, krom se oslobađa iz stijena djelovanjem različitih vremenskih prilika (Kimbrough i sur., 1999).

Upotreba nikla je, kao i krom, široko rasprostranjena u raznim industrijama i poljoprivredi. Koristi se pri proizvodnji nehrđajućeg čelika te drugih legura nikla koji se odlikuju visokom otpornošću na koroziju. Sljedeći antropogeni izvori onečišćenja atmosfere, a posljedično i tla, su sagorijevanje fosilnih goriva iz motornih vozila, taljenje metala, primjena mineralnih i organskih gnojiva (Salt, 2000). Također, veliki razlog onečišćenja niklom je i kanalizacijski mulj koji se izljeva na za to ne predviđena mjesta. Prirodni izvori nikla su i trošenje stijena, ali i druge prirodne pojave poput vulkanskih erupcija i požara (Scott-Fordsmand, 1997 cit. Cempel i Nikel, 2006).

Koncentracija cinka u tlu ovisi o kemijskom sastavu matičnih stijena, količini organske tvari i pH vrijednosti. Kod nižih pH vrijednosti tla, mobilnost cinka je veća, a apsorpcija cinka u tlu raste s reakcijom tla (Stančić i Vujević, 2014). Najveći postotak ukupnog cinka u onečišćenim tlima i sedimentu povezan je sa željeznom i manganovim oksidom. Promjer iona cinka (Zn^{2+}) sličan je promjeru iona Fe^{2+} i Mn^{2+} . Kao i kod ostalih metala, apsorpcija cinka raste s reakcijom tla. Cink se u tlu nalazi na mjestima zamjene minerala gline i organske tvari ili apsorbiran na krutim česticama tla. Razina cinka u otopini tla je niska, što posebice vrijedi za tla visoke pH vrijednosti i uz prisustvo kalcijeva karbonata. Višak cinka rijedak je u prirodi i to samo na kiselim tlima i rudištima te na tlima ispod odlagališta mineralnog otpada. Antropogeni izvori cinka su u rudarstvu i kod topljenja rude, kod obrade metala, tekstila, mikroelektronika, odlagališta, pirometalurgije, kanalizacijskog mulja i pesticida (Kisić, 2012).

Svi promatrani elementi (arsen, kobalt, bakar, olovo, krom, mangan, nikal i cink) znatnije su mobilni u kiselom mediju, odnosno u tlima kisele reakcije što ih onda čini biljci pristupačnima, dok su u lužnatom tlu vezani u fosfate i karbonate koji su slabo topljivi (Adamczyk-Szabela i Wolf, 2022) i iz toga razloga propisane MDK vrijednosti (NN 71/19) znatno su niže za kiselu tla nego za lužnata tla. To je jedan od razloga zašto je tlo na Risnjaku, u jednom zaštićenom prirodnom području, više okarakterizirano kao onečišćeno za razliku od tla iz voćnjaka u kojemu se provodi konvencionalna proizvodnja jabuka. Dodatno, razlog većem onečišćenju tla Risnjaka (višem sadržaju akumuliranih elemenata) treba tražiti i u

većem sadržaju organske tvari u tom tlu koja također pridonosi akumulaciji i zadržavanju metala u tlu (Linehan, 1985).

U tablici 4.1.2. prikazana je vertikalna varijabilnost sadržaja metala u tlu s obzirom na lokacije istraživanja. Vrijednosti sadržaja pojedinog elementa ovisno o dubini profila tla na svakoj pojedinoj lokaciji označene istim velikim slovom značajno se međusobno ne razlikuju. Tako je vidljivo da je u Krapini sadržaj arsena, kobalta, bakra, molibdena, olova i cinka relativno opada s porastom dubine tla, dok je sadržaj nikal i kroma relativno porastao s porastom dubine tla. U tlu u voćnjaku u Krapini sadržaj mangana značajno se smanjio s porastom dubine tla ($Pr > F$ 0,0137, LSD = 50,8 mg/kg). Na Risnjaku su uz sadržaj mangana ($Pr > F$ 0,0397, LSD = 28,9 mg/kg) i sadržaji olova ($Pr > F$ 0,0002 LSD = 3,86 mg/kg) i cinka ($Pr > F$ 0,095, LSD = 9,36 mg/kg) značajno varirali s porastom dubine. Sadržaj navedena tri elementa također se smanjio s porastom dubine.

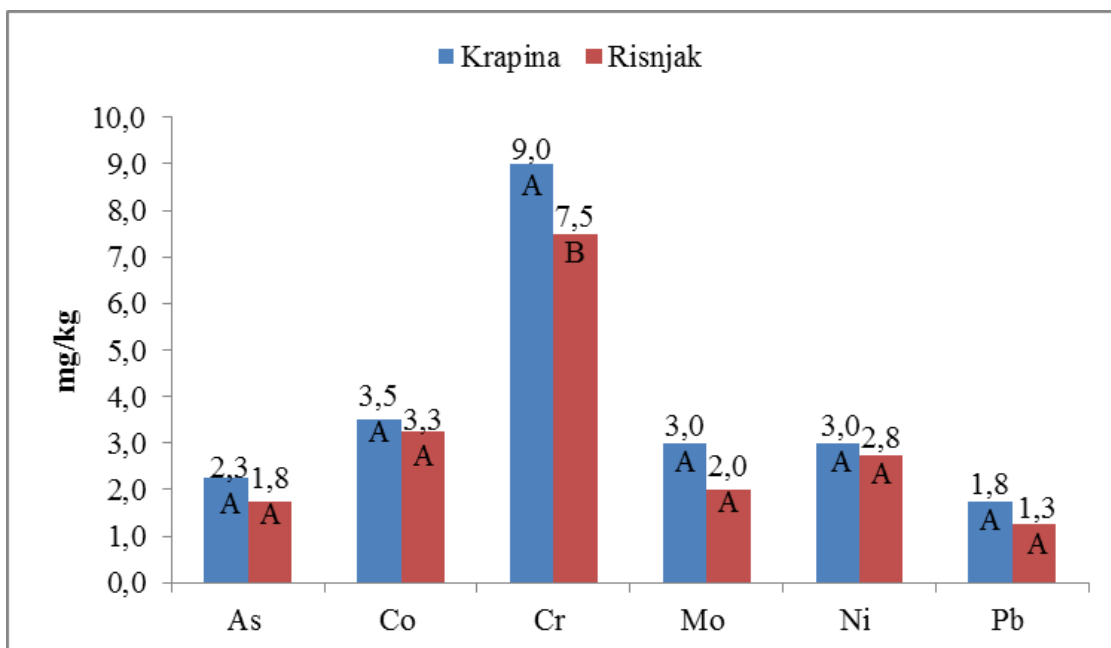
Tablica 4.1.2. Vertikalna varijabilnost sadržaja metala u tlu s obzirom na lokacije istraživanja

Dubina	As	Co	Cu	Mo	Pb	Cr	Mn	Ni	Zn
mg/kg									
Krapina									
0-30 cm	23,4 A	2,8 A	49,9 A	10,3 A	11,5 A	82,5 A	787,0 B	111,7 A	83,6 A
30-60 cm	22,9 A	2,6 A	48,4 A	10,0 A	10,1 A	90,6 A	863,9 A	120,7 A	82,1 A
Pr>F	0,518	0,8595	0,3982	0,6779	0,4918	0,6064	0,0137	0,0617	0,6653
LSD	2,16	3,34	4,21	1,86	5,11	40,1	50,8	9,70	9,02
Risnjak									
0-30 cm	29,7 A	7,0 A	26,9 A	2,9 A	84,5 A	77,3 A	1154,5 A	62,0 A	171,2 A
30-60 cm	28,1 A	5,1 A	28,7 A	6,5 A	67,1 B	108,9 A	1123,2 B	63,7 A	155,4 B
Pr>F	0,2879	0,0999	0,5529	0,0898	0,0002	0,0929	0,0397	0,4395	0,095
LSD	3,74	2,38	7,38	4,40	3,86	39,9	28,9	5,39	9,36

4.2. Varijabilnost sadržaja metala u bioindikatorskoj vrsti

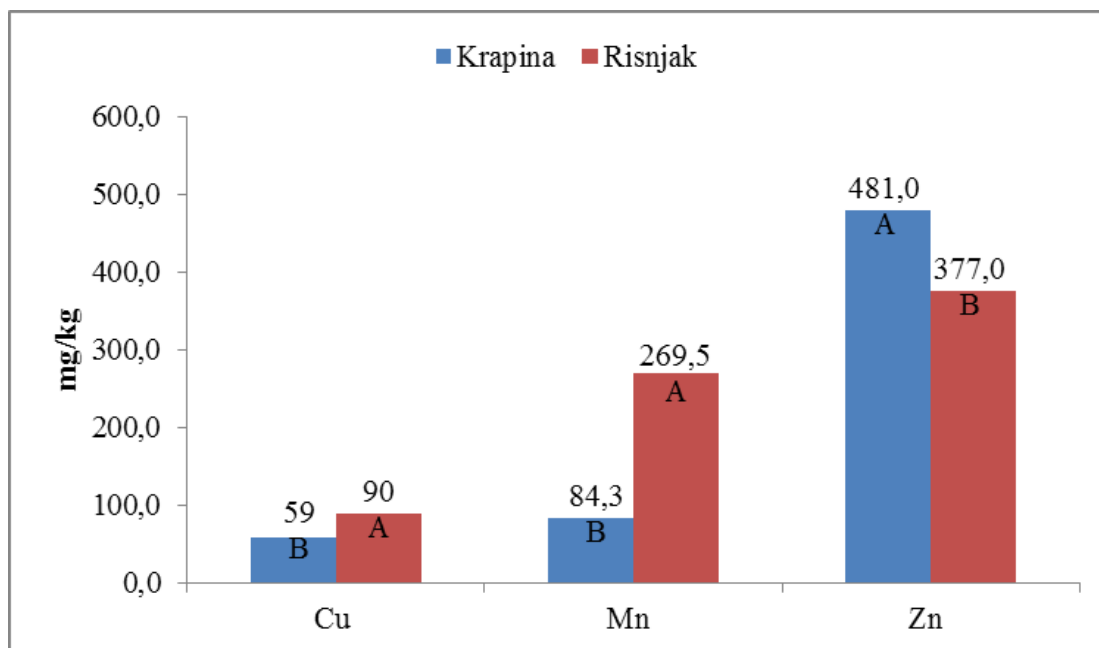
Na grafikonima 4.2.1. i 4.2.2. prikazana je varijabilnost odabranih metala u bioindikatorskoj vrsti (*C. coriaceus*) ovisno o lokacijama istraživanja. Stupići na grafikonima koji predstavljaju vrijednosti pojedinog elementa ovisno o lokaciji istraživanja označeni istim slovom ukazuju da ne postoji statistički značajna razlika u akumuliranom sadržaju navedenih elementa. Prema navedenom grafikonu za sadržaj arsena ($Pr > F$ 0,3903, LSD = 1,32 mg/kg), kobalta ($Pr > F$ 0,5370, LSD = 0,93 mg/kg), molibdena ($Pr > F$ 0,2070, LSD = 1,73 mg/kg) nikla ($Pr > F$ 0,3559, LSD = 0,61 mg/kg) i olova ($Pr > F$ 0,2076, LSD = 0,86 mg/kg) nije utvrđena značajna varijabilnost akumuliranog sadržaja navedenih elemenata u tijelu bioindikatorske vrste ovisno o lokacijama istraživanja (grafikon 4.2.1.). I premda nije utvrđena značajna razlika rezultati na navedenom grafikonu ukazuju na relativno viši akumulirani sadržaj arsena, kobalta, molibdena, nikal i olova u trčcima s područja Krapine u odnosu na sadržaj istih elementa u trčcima prikupljenim s područja Risnjaka. Tako je u trčcima iz Krapine utvrđeno 27,7% više arsena, 6,1 % kobalta, 50,0% molibdena, 7,1% nikla i 38,0 % olova u odnosu na

sadržaj ovih elementa u trčcima s područja Risnjaka. Iz grafikona 4.2.1. također je vidljivo da je utvrđen statistički značajno ($Pr > F$ 0,0020, $LSD = 0,71$ mg/kg) viši sadržaj kroma u trčcima iz Krapine (9,0 mg/kg) u odnosu na sadržaj kroma u trčcima s Risnjaka (7,5 mg/kg).



Grafikon 4.2.1. Varijabilnost arsena, kobalta, bakra, molibdena, nikla i olova u bioindikatorskoj vrsti ovisno o lokacijama istraživanja

Iz grafikona 4.2.2. razmjerno je da je sadržaj bakra ($Pr > F < 0,0001$, $LSD = 2,64$ mg/kg), mangana ($Pr > F < 0,0001$, $LSD = 32,2$ mg/kg) i cinka ($Pr > F 0,0055$, $LSD 60,1$ mg/kg) značajno varirao u bioindikatorskoj vrsti ovisno o lokacijama istraživanja. Tako je značajno viši sadržaj bakra i mangana utvrđen u trčcima s Risnjaka, a cinka u trčcima iz Krapine.



Grafikon 4.2.2. Varijabilnost bakra, mangana i cinka u bioindikatorskoj vrsti ovisno o lokacijama istraživanja

U tablici 4.2.1. prikazani su Pearsonov koeficijent korelacije (r) utvrđeni za pojedine elemente na osnovu njihovog sadržaja u tlu i bioindikatorskoj vrsti za obje lokacije istraživanja ($n=8$). Rezultati ukazuju na potpunu ovisnost sadržaja mangana ($r=0,991$), bakra ($r=-0,969$) i cinka ($r=-0,926$) između navedenih elemenata utvrđenih u tlu na obje lokacije istraživanja i u bioindikatorskoj vrsti s obje lokacije istraživanja. Također, utvrđeno je da je sadržaj arsena u bioindikatorskoj vrsti vrlo jako ovisio o sadržaju arsena u tlu na istraživanim lokacijama ($r=-0,897$). Jaka ovisnost između sadržaja kobalta ($r=-0,643$), nikla ($r=0,500$) i molibdena ($r=0,603$) u trčima utvrđena je u odnosu na sadržaj spomenutih metala u istraživanim tlima.

Tablica 4.2.1. Koeficijenti korelacije (r) utvrđeni za pojedine elemente na osnovu njihovog sadržaja u tlu i bioindikatorskoj vrsti

	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Pb
r	0,002	0,991	-0,643	0,500	-0,969	-0,926	-0,897	0,603	-0,697

Simon i sur. (2016.) su u svom istraživanju utvrdili visoki sadržaj bakra i cinka u vrsti *Pterostichus oblongopunctatus*, ali i zaključili da je ova vrsta poželjnija u procjeni onečišćenja metalima. Istraživanje Lagisza i Laskowskog iz 2008. potvrđuje utjecaj onečišćenja na razvoj, a potom i na sposobnost vrste *Pterostichus oblongopunctatus* da se prilagodi staništima gdje prevladava onečišćenje tla. Zbog velike brojnosti vrsta trčaka, mnoge vrste zadovoljavaju bar jedan od već spomenutih čimbenika, tako da su idealni kandidati za praćenja i proučavanje promjena okoliša. Promjene u staništu mogu uzrokovati različite vrste učinaka na bioindikatorsku vrstu, pa tako promjene mogu biti fiziološke, promjene u brojnosti vrste ili druge (Rainio i Niemelä, 2003.). Općenito gledajući,

pretpostavlja se da se veličina tijela smanjuje s povećanjem stresa, a promjene veličine tijela izraženije su kod većih organizama nego kod manjih zbog veće izdržljivosti, žilavosti i velike brzine razmnožavanja. S obzirom da su teški metali nerazgradivog karaktera, njihovom akumulacijom u tkivima organizma mogu se prenositi dalje u lancu ishrane. Toksični učinci mogu izazvati poremećaje u biološkom svijetu, stoga je vrlo važno pratiti promjene te procijeniti učinke onečišćenja, posebice kada toksični elementi tvari prelaze na višu razinu hranidbenog lanca (Grant, 2002).

4.3. Bioakumulacijski faktori u vrsti *C. coriaceous*

Bioakumulacijski faktor (BAF) je prikaz sposobnosti biljaka ili kukaca da akumuliraju određenu količinu teških metala, a iskazuje se kao odnos koncentracije teškog metala u biljci ili u organizmu kukca i koncentracije teškog metala u tlu (Jakovljević i sur., 2015). Biljke za koje je utvrđena BAF vrijednost veća od 1,0 smatraju se hiperakumulirajućim biljkama. Isto vrijedi i za kukce. U tablici 4.3.1. prikazani su izračunati bioakumulacijski faktori u vrsti *C. coriaceous* s obzirom na lokacije istraživanja. Niže vrijednosti biakumulacijskog faktora (BAF < 0,25) zabilježene su na obje lokacije u istraživanoj vrsti u pogledu sadržaja arsena, kroma, nikla, olova, mangana), dok su BAF vrijednosti iznad jedan (BAF >1) utvrđene u pogledu kobalta, bakra i cinka na području Krapine, te u pogledu bakra i cinka na području Risnjaka.

Tablica 4.3.1 Bioakumulacijski faktori u vrsti *C. coriaceous*

	As	Co	Cr	Mo	Ni	Pb	Cu	Mn	Zn
	BAF								
Krapina	0,10	1,23	0,11	0,29	0,03	0,15	1,18	0,11	5,75
Risnjak	0,06	0,47	0,10	0,68	0,04	0,01	3,34	0,23	2,20

Primjera radi, istraživanje provedeno u Švicarskoj (Diener i sur., 2015) uključivalo je i utvrđivanje BAF vrijednosti za ličinke, pretkukuljice i odrasle jedinke crne vojničke muhe (*Hermetia illucens*) hranjene peletima za piliće koji su prethodno kontaminirani sa 1000 mg Cd/kg, 1000 mg Pb/kg i 10000 mg Zn/kg. Rezultati ovog istraživanja za BAF vrijednosti, koje su predstavljale omjer akumuliranog metala u indikatorskoj vrsti s metalom sadržanog u hrani, ukazuju da su vrijednosti utvrđenih faktora bile uvjetovane razvojnim stadijem vrste. Tako je kod pretkukuljice BAF varirao od 2,32 do 2,94 za kadmij, a za olovo je bio ispod vrijednosti jedan (0,25 - 0,74). Kod odraslih jedinki crne vojničke muhe, utvrđene BAF vrijednosti i za kadmij i olovo bile su izrazito niske (0,12 - 0,21). U pogledu cinka, rezultati su otkrili da je povećani sadržaj cinka u hrani utjecao na smanjenje BAF vrijednosti i to za stadij pretkukuljice od 0,97 do 0,39, dok je kod odraslih jedinki pao sa 0,98 na 0,19 (Diener i sur., 2015). Drugo zanimljivo istraživanje provedeno je u Pakistanu (Butt i sur., 2018) i uključivalo je aleksandrijsku djetelinu (*Trifolium alexandrium*) i kukce biljojede, skakavca (*Ailopus thalassinus*) i lisnu uš (*Sitobion avenae*), kao i mesojeda, bubamaru (*Coccinella septempunctata*). Tla na području istraživanja bila su blago alkalna i sadržavala su umjerene količine organske tvari i nisu bila kontaminirana teškim metalima. Autori su za cilj imali

utvrditi bioakumulaciju kadmija, olova i cinka te njihov prijenos kroz hranidbeni lanac. Rezultati ovog istraživanja ukazuju da su skakavci imali najveći potencijal bioakumulacije istraživanih metala u odnosu na preostale promatrane kukce i biljku. Tako je BAF za skakavce hranjene djetelinom u pogledu akumuliranog olova iznosio 14,6, cinka 10,2, a kadmija 6,39. Lisna uš prema BAF vrijednostima slabiji je bioakumulator metala u odnosu na skakavce ($BAF_{Zn} = 1,21$; $BAF_{Cd} = 0,97$; $BAF_{Pb} = 1,40$), a autori to objašnjavaju i različitim načinom hranjenja ove dvije vrste. Lisne uši sišu floem i apsorbiraju isključivo ione metala, dok skakavci u cijelosti žvaču odabrane dijelove biljke. Također, autori su pojasnili da razlog niskom akumuliranom sadržaju kadmija u lisnoj uši ($BAF_{Cd} = 0,97$) može biti i selektivnost pri apsorpciji određenih metala, jer u ovom slučaju akumulirani kadmij mogao bi poremetiti normalan rast i razvoj vrste. Na trećoj trofičkoj razini prehrane, ličinke bubamara ($BAF_{Zn} = 3,35$; $BAF_{Cd} = 1,22$; $BAF_{Pb} = 2,94$) pokazale su veću sposobnost bioakumulacije metala od lisnih uši (Butt i sur., 2018).

Iz svega navedenog, jasno je da brojni faktori utječu na konačne utvrđene BAF vrijednosti. Promatrana bioindikatorska vrsta u ovom radu, tj. vrsta *C. coriaceus*, pokazala se kao dobar bioakumulator za cink i bakar, ali i kobalt u tlu promatranog voćnjaka. U odnosu na rezultate utvrđene u Švicarskoj i Pakistanu, *C. coriaceus* vrsta pokazala je bolji bioakumulacijski potencijal za cink u odnosu na crnu vojničku muhu, dok već opisani skakavci imaju veći akumulacijski potencijal za cink u odnosu na vrstu promatranu u ovom istraživanju.

5. Zaključak

- Rezultati istraživanja u sklopu ovog diplomskog rada ukazuju da je u jako humoznom šumskom tlu na Risnjaku zabilježen značajno viši sadržaj cinka, mangana, arsena, kobalta i olova u odnosu na slabo humozno tlo voćnjaka u Krapini, kao i da je u tlu voćnjaka zabilježena značajno veća količina akumuliranog nikla, bakra i molibdena u odnosu na sadržaj ovih metala u šumskom tlu na Risnjaku. Šumsko tlo na Risnjaku bilo je onečišćeno nikom, dok je tlo voćnjaka u Krapini bilo onečišćeno kromom, arsenom, olovom i niklom.
- Utvrđeni sadržaj arsena, kobalta, molibdena, nikla i olova nije značajno varirao u bioindikatorskoj vrsti trčka s obzirom na lokaciju uzorkovanja. Značajno viši sadržaj kroma i cinka zabilježen je u trčcima iz voćnjaka u Krapini, dok su trčci iz šumskog tla s područja Risnjaka akumulirali značajno viši sadržaj mangana i bakra u odnosu na trčke iz voćnjaka.
- Premda tla na promatranim lokacijama nisu bila onečišćena kobaltom, bakrom i cinkom rezultati utvrđenih bioakumulacijskih faktora (BAF >1) ukazuju da se bioindikatorska vrsta trčka *Carabus coriaceus* Linnaeus, 1758, može primijeniti za utvrđivanje onečišćenja tla neuvedenim teškim metalima jer pokazuje izrazitu tendenciju akumulacije navedenih metala.

6. Popis literature

1. Adamczyk-Szabela, D. i Wolf, W.M. (2022). The Impact of Soil pH on Heavy Metals Uptake and Photosynthesis Efficiency in *Melissa officinalis*, *Taraxacum officinalis*, *Ocimum basilicum*. *Molecules*, 22:27(15):4671. doi: 10.3390/molecules27154671
2. Arndt E., Buetel R. G., Will K.W. (2005). *Carabidae Latreille, 1802. Handbook of zoology, vol. IV. Arthropoda: Insecta. Part 38: Walter de Gruyter: Berlin, Germany.*
3. Avgin S.S., Luff M.L. (2010). Ground beetles (Coleoptera: Carabidae) as bioindicators of human impact. *Munis Entomology and Zoology*, 5(1): 209-215.
4. Barnhart J. (1997). Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26: 3-7.
5. Bažok R., Kos T., Drmić Z. (2015). Važnost trčaka (Coleoptera: Carabidae) za biološku stabilnost poljoprivrednih staništa, osobito u uzgoju šećerne repe. *Glasilo biljne zaštite*, 15(4): 264-276.
6. Blake S., Foster G.N., Fischer G.E.J., Ligertwood G.L. (1996). Effects of management practices on the ground beetle faunas of newly established wildflower meadows in southern Scotland. *Annales Zoologici Fennici*, 33(1): 139–147.
7. Boyd R.S. (2010). Heavy metal pollutants and chemical ecology: exploring new frontiers. *Journal of Chemical Ecology*, 36(1): 46-58.
8. Brigić A. (2012). *Struktura zajednica trčaka (Coleoptera, Carabidae) ekotona šume bukve i jele i otvorenih staništa Dinarida Hrvatske. Disertacija, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet.*
9. Burger J. (2006). Bioindicators: types, development, and use in ecological assessment and research. *Environmental Bioindicators*, 1(1): 22–39.
10. Butovsky R.O. (1997). Heavy metals and carabids (Coleoptera, Carabidae). *Agrohimija*, 11: 78–86.
11. Butovsky R.O. (2011). Heavy metals in carabids (Coleoptera, Carabidae). *Zoo Keys*, 100: 215.
12. Butt, A., Rehman, K., Khan, M. X., i Hesselberg, T. (2018). Bioaccumulation of cadmium, lead, and zinc in agriculture-based insect food chains. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190: 1-12.
13. Cempel M., i Nikel G. (2006). Nickel: a review of its sources and environmental toxicology. *Polish journal of environmental studies*, 15(3): 375-382
14. Chander K., Brookes P.C., Harding S.A. (1995). Microbial biomass dynamics following addition of metal-enriched sewage sludges to a sandy loam. *Soil Biology and Biochemistry*, 27(11): 1409-1421.
15. Chibuike G.U., Obiora S.C. (2014). Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods. *Applied and environmental soil science*, Volumen?1-12.
16. Diener S., Zurbrügg C., Tockner K. (2015). Bioaccumulation of heavy metals in the black soldier fly, *Hermetia illucens* and effects on its life cycle. *Journal of Insects as Food and Feed*, 1(4):., 261-270.

17. Digitalna pedološka karta Hrvatske. Dostupno na: http://pedologija.com.hr/iBaza/DPK-Hr_2021/index.html#6/45.527/14.677 / (pristupljeno: 1. travnja 2023. godine)
18. EPPO (2023). *Carabus*. Dostupno na: <https://gd.eppo.int/taxon/1CARAG> / (pristupljeno: 1. veljača 2023. godine).
19. European Environment Agency (EEA). Dostupno na: <https://www.eea.europa.eu/hr/signals/signali-2020/articles/oneciscenje-zemljista-i-tla-2014> (pristupljeno: 4. listopada 2023. godine)
20. Eyre M., Lott D.A., Garside A. (1996). Assessing the potential for environmental monitoring using ground beetles (Coleoptera: Carabidae) with riverside and Scottish data. *Annales Zoologici Fennici*, 33: 157–163.
21. Fazal M.A., Kawachi T., Ichion E. (2001) Validity of the latest research findings on causes of groundwater Arsenic contamination in Bangladesh. *Water Int.* 26(2): 380–389.
22. Fliepbach A., Martens R., Reber H.H. (1994). Soil microbial biomass and microbial activity in soils treated with heavy metal contaminated sewage sludge. *Soil Biology and Biochemistry*, 26(9): 1201-1205.
23. Frank J.H. (1991). Staphylinidae. U: Stehr FW (ur) An introduction to immature insects of North America. Kendall-Hunt, Dubuque, 341-352.
24. Grant A. (2002). Pollution tolerant species and communities: intriguing toys or invaluable monitoring tools? *Human and Ecological Risk Assessment*, 8(5): 955–970.
25. Greenslade P.J.M. (1964). Pitfall trapping as a method for studying populations of Carabidae (Coleoptera). *Journal of Animal Ecology*, 33: 301-310.
26. Halamić, J. i Miko, S. (2009). *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, Zagreb
27. HAPIH (2020): *Tehnološke upute za tumačenje rezultata analiza tla za praćenje stanja poljoprivrednog, HAPIH, Zagreb*
28. Holland J. M. (2002). Carabid beetles: their ecology, survival and use in agroecosystems *The agroecology of carabid beetles*, 62: 1–41.
29. Holt E.A., Miller S.W. (2011). Bioindicators: Using organisms to measure Environmental Impacts. *Nature Education Knowledge*, 3: 8-13.
30. Hunter B.A., Johnson M.S., Thompson D.J. (1987). Ecotoxicology of copper and cadmium in contaminated grassland ecosystem. 2. Invertebrates. *Journal of Applied Ecology*, 24: 587–599.
31. Ingerson - Mahar J. (2002.). Relating diet and morphology in adult Carabid beetles. *The agroecology of Carabid beetles*, 111-36.
32. Jakovljević, T., Radojčić Redovniković, I., Cvjetko, M., Bukovac, I., Sedak, M., Đokić, M. i Bilandžić, N. (2015). The potential of poplar (*Populus nigra* var. *italica*) in the phytoremediation of cadmium. *Šumarski list*, 139 (5-6): 223-231.
33. Jakšić S., Vučković S., Vasiljević S., Grahovac N., Popović V., Šunjka D., i Dozet G. (2013). Akumulacija teških metala u *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. na kontaminiranom fluvisolu. *Hemijska industrija*, 67(1): 95-101.
34. Jambrošić Vladić Ž. (2020). *Ekologija i biogeografija odabranih endemskih epigejskih vrsta trčaka (Coleoptera: Carabidae) dinarskog krša*. Doktorski rad, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

35. Kabata-Pendias A. i Mukherjee A. (2007). Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag, Berlin.
36. Kimbrough D.E., Cohen Y., Winer A.M., Creelman L., i Mabuni C. (1999). A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29: 1–46.
37. Kisić I. (2012). Sanacija onečišćenog tla. 1.izd. Zagreb: Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 2012. Izdavač: Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
38. Lagisz M., Laskowski R. (2008). Evidence for between-generation effects in Carabids exposed to heavy metals pollution. *Ecotoxicology*, 17(1): 59–66.
39. Landres P. B., Verner J., Thomas J.W. (1998). Ecological uses of vertebrate indicator species: a critique. *Conservation Biology*, 2(4): 316–328.
40. Laroche A., Larivière M.C. (2007). Carabidae (Insecta: Coleoptera): synopsis of supra specific taxa. *Fauna of New Zealand*, 60.
41. Lindenmayer D.B., Margules C.R., Botkin D.B. (2000). Indicators of biodiversity for ecologically sustainable forest management. *Conservation Biology*, 14(4): 941–950.
42. Lindquist L., Block M., Tjalve H. (1995). Distribution and excretion of Cd, Hg, methyl-Hg and Zn in the predatory beetle *Pterostichus niger* (Coleoptera: Carabidae). *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 14(7): 1195–1201.
43. Linehan, D.J. (1985). Organic Matter and Trace Metals in Soils. In: Vaughan, D., Malcolm, R.E. (ur.) *Soil Organic Matter and Biological Activity. Developments in Plant and Soil Sciences*, vol 16. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5105-1_12
44. Lövei G.L., Sunderland K.D. (1996). Ecology and behavior of ground beetles (Coleoptera: Carabidae). *Annual Review Entomology*, 41: 231–256.
45. Luff, M. L. (1996). Use of carabids as environmental indicators in grasslands and cereals. In *Annales Zoologici Fennici*. Finnish Zoological and Botanical Publishing Board. 33:185-195.
46. Makwela M.M.; Slotow R.; Munyai T.C. (2023). Carabid Beetles (Coleoptera) as Indicators of Sustainability in Agroecosystems: A Systematic Review. *Sustainability*, 15: 3936. <https://doi.org/10.3390/su15053936>
47. Martinović, (2000). Tla u Hrvatskoj. Izdavač?
48. McCharty J.F., Shugart L.R., (1990). *Biomarkers of Environmental Contamination*, Lewis Publishers, Boca Raton.
49. McGeoch M. (1998). The selection, testing and application of terrestrial insects as bioindicators. *Biological Reviews*, 73: 181–201.
50. Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja Republike Hrvatske (MINGOR). Zemljopisni položaj lokacija istraživanja. Dostupno na: <https://mingor.gov.hr/> / (pristupljeno: 15. studenog 2023. godine)
51. Mrazović A. (2010). Promjena veličine tijela i krila trčaka (Coleoptera: Carabidae) duž visinskog gradijenta šumskih staništa Učke. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.
52. Narodne novine 17/19. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Ministarstvo poljoprivrede. Dostupno na: <https://narodne->

- novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html / (pristupljeno: 2. svibnja 2023. godine).
53. Niemelä J. (2000). Biodiversity monitoring for decision-making. *Annales Zoologici Fennici*, 37: 307–317.
 54. Niemelä J., Kotze J., Ashworth A., Brandmayr P., Desender K., New T. et al. (2000). The search for common anthropogenic impacts on biodiversity: a global network. *Journal of Insect Conservation*, 4: 3–9.
 55. Novak B. (1989). Metallelemente in den populationen der arten *Agonum dorsale* Pont. und *A. sexpunctatum* L. (Col., Carabidae). *Acta University Palack. Olomouc*. 96 : 123–138.
 56. NP Risnjak (2023). Prirodna obilježja. Dostupno na : <https://www.np-risnjak.hr/prirodna-obiljezja-parka/> (pristupljeno: 31. ožujka 2023. godine).
 57. Nriagu J.O., Pacyna J.M. (1988). Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333(6169): 134-139.
 58. Okamoto M., Kashiwai N., Su Z. H., Osawa S. (2001). Sympatric convergence of the color pattern in the Chi-lean Ceroglossus ground beetles inferred from sequence comparisons of the mitochondrial ND5 gene. *Journal of Molecular Evolution*, 53: 530–538.
 59. Pearson D.L., Cassola F. (1992). World-wide species richness patterns of tiger beetles (Coleoptera: Cicindelidae): indicator taxon for biodiversity and conservation studies. *Conservation Biology*, 6(3): 376–391.
 60. Pospišil M. (2016). Šumski rub i raznolikost trčaka (Coleoptera, Carabidae) dinarskih bukovo-jelovih šuma. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno - matematički fakultet.
 61. Purchart L., Kula E. (2007). Content of heavy metals in bodies of field ground beetles (Coleoptera, Carabidae) with respect to selected ecological factor. *Polish Journal of Ecology*, 55(2): 305–314.
 62. Rainio J., Niemelä J. (2003). Ground beetles (Coleoptera: Carabidae) as bioindicators. *Biodiversity and Conservation*, 12: 487–506.
 63. Rascio N., Navari-Izzo F. (2011). Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Science*, 180(2):169-181.
 64. Roberts R.D., Johnson M.S. (1978). Dispersal of heavy metals from abandoned mine workings and their transference through terrestrial food chains. *Environmental Pollution* 16(4): 293–310.
 65. Salt D.E. (2000). *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water* (Eds: N. Terry, G. Banuelos) Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 189-200.
 66. SAS Institute 9.1.3., statistički program za obradu podataka. Dostupno na: http://support.sas.com/documentation/onlinedoc/91pdf/index_913.html / (pristupljeno: 15. studenog 2023. godine)
 67. Satarug S., Baker J.R., Urbenjapol S. (2003). A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population. *Toxicology Letters*, 137(1-2): 65-83.

68. Scott-Fordsmand J.J. (1997). Toxicity of nickel to soil organisms in Denmark. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 148, 1.
69. Seago, A. E. (2009). Gold bugs and beyond: a review of iridescence and structural colour mechanisms in beetles (Coleoptera). *Journal of the Royal Society Interface*, 6 (2): S165–S184.
70. Shanker A.K., Cervantes C., Loza-Tavera H., i Avudainayagam S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environmental International*, 31: 739–753.
71. Simon E., Harangi S., Baranyai E., et al. (2016). Distribution of toxic elements between biotic and abiotic components of terrestrial ecosystem along an urbanization gradient: Soil, leaf litter and ground beetles. *Ecological Indicators* 60: 258–264.
72. Škorić, A. (1982). Priručnik za pedološka istraživanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb, Birotehnika, Zagreb
73. Službene web stranice Krapinsko-zagorske županije (2022). Dostupno na: https://www.kzz.hr/str.aspx?content_id=opcenito&ispis=DA / (pristupljeno: 2. svibnja 2023).
74. Spellerberg I.F. (1993). *Monitoring Ecological Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
75. Spence J.R., Niemelä J.K. (1994). Sampling carabid assemblages with pitfall traps: the madness and the method. *The Canadian Entomologist*, 126(3): 881–894.
76. Springer O. P., Springer D. (2008). *Otrovani modrozeleni planet, Priručnik iz ekologije, ekotoksikologije i zaštite prirode i okoliša*, Meridijani, Samobor, 296.
77. Stančić, Z., i Vujević, D. (2014). *Određivanje prisutnosti teških metala u povrću*. Geotehnički fakultet Varaždin.
78. Su C., Jiang L. Q., Zhang W. J. (2014). A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques, *Environmental Skeptics and Critics*, 3(2): 24-38.
79. Talarico F., Romeo M., Massolo A., Brandmayr P. i Zetto T. (2007). Morphometry and eye morphology in three species of *Carabus* (Coleoptera: Carabidae) in relation to habitat demands. *Journal of Zoological Systematics and Evolutionary Research*, 45(1), 33-38.
80. Thiele H. U. (1977). *Carabid beetles in their environments: A study on habitat selection by adaptations in physiology and behavior*. Springer Science & Business Media.
81. Turin H., Penev D.L., Casale A. (2003). *The genus Carabus in Europe. A synthesis*. Pensoft Publisher & European Invertebrate Survey, 151–284.
82. Uetz G.W., Unzicker J.D. (1976). Pitfall trapping in ecological studies of wandering spiders. *Journal of Arachnology*, 3: 101-111.
83. Venn S. (2003). *The effects of urbanization on boreal forest ecosystems*, M.Sc. Thesis, University of Helsinki, Helsinki, Finland.
84. Vujčić-Karlo S., Brigić A., Kokan B., Šerić Jelaska L., Hrašovec B. (2007). *Crveni popis trčaka Hrvatske (Coleoptera, Carabidae)*. Državni zavod za zaštitu prirode, Zagreb.
85. Weaver J.C. (1995). Indicator species and scale of observation. *Conservation Biology*, 9(4): 939–942.

Životopis

Franka Roca rođena je 1.12.1999. u Šibeniku. Osnovnu školu u Vodicama upisuje u rujnu 2007., te istu završava 2014. godine. Srednjoškolsko obrazovanje nastavlja u Šibeniku, u Medicinskoj školi gdje upisuje smjer Farmaceutski tehničar kojeg uspješno završava 2018. godine. U listopadu te godine upisuje prijediplomski studij Hortikulture na Agronomskom fakultetu u Zagrebu te ga završava 2021. godine braneci završni rad naziva Uzgoj i upotreba sikavice (*Silybum marianum*) pod mentorstvom profesorice Ivanke Žutić. Trenutno završava diplomski studij na istoimenom fakultetu, smjer Ekološka poljoprivreda i agroturizam.

Uspješno se bavi uzgojem i preradom lavande te proizvodnjom različitih proizvoda od istoimene biljke. Također, dugogodišnja je članica orkestra Vodičke glazbe gdje svira klarinet.

Koristi se engleskim (C1) jezikom te posjeduje vozačku dozvolu B kategorije.