

Sadržaj i prostorna varijabilnost metala u tlu streljane "Luže"

Abramović, Radovan

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:204:009386>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**SADRŽAJ I PROSTORNA VARIJABILNOST METALA U
TLU STRELJANE „LUŽE“**

DIPLOMSKI RAD

Radovan Abramović

Zagreb, rujan, 2021.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Ribarstvo i lovstvo

**SADRŽAJ I PROSTORNA VARIJABILNOST METALA U
TLU STRELJANE „LUŽE“**

DIPLOMSKI RAD

Radovan Abramović

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec

Zagreb, rujan, 2021.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Radovan Abramović**, JMBAG 0068216390, rođen 13.06.1991. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

SADRŽAJ I PROSTORNA VARIJABILNOST METALA U TLU STRELJANE „LUŽE“

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedini autor 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 upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta / studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta **Radovana Abramovića**, JMBAG 0068216390, naslova

SADRŽAJ I PROSTORNA VARIJABILNOST METALA U TLU STRELJANE „LUŽE“

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec mentor

2. izv. prof. dr. sc. Nikica Šprem član

3. prof. dr. sc. Ivica Kisić član

Zahvala

Prije svega se želim zahvaliti najboljoj mentorici izv. prof. dr. sc. Željki Zgorelec na nevjerojatno pruženoj količini strpljenja i razumijevanja te na svim savjetima i komentarima iz kojih sam jako puno naučio.

Zahvaljujem se također svim djelatnicima Zavoda za opću proizvodnju bilja Agronomskog fakulteta koji su nesebično napravili sve potrebne analize uzoraka kako bih ovaj rad uspješno i napisao. Također se zahvaljujem i članovima Povjerenstva prof. dr. sc. Ivici Kisiću i izv. prof. dr. sc. Nikici Špremu na svim savjetima i pomoći.

Posebna zahvala ide mojoj najvećoj kritičarki i mojoj lokomotivi koja me bezbroj puta izvukla iz poprilično bezizlaznih situacija.

Na kraju, najveća zahvala ide mojim roditeljima na strpljenju i savjetima, a posebno sestri koja je nesebično pomagala u svakom trenutku.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Cilj istraživanja	2
2. Pregled literature	3
2.1. Teški metali.....	3
2.2. Olovo (Pb)	5
2.2.1. Olovo u tlu	6
2.3. Antimon (Sb)	7
2.3.1. Antimon u tlu	7
2.4. Bakar (Cu)	8
2.4.1. Bakar u tlu	9
2.5. Nikal (Ni)	9
2.5.1. Nikal u tlu.....	10
2.6. Cink (Zn).....	10
2.6.1. Cink u tlu	11
3. Materijali i metode istraživanja	12
3.1. Područje istraživanja	12
3.2. Klimatske prilike u višegodišnjem prosjeku	15
3.3. Vrste tla na streljani Luže	15
3.4. Skupljanje uzoraka tla i priprema za analizu.....	16
3.5. Laboratorijska analiza	18
3.6. Statistička analiza.....	19
3.7. Kontrola kvalitete.....	19

4. Rezultati i rasprava	21
4.1. Analiza kontrolnog uzorka tla i glinenog goluba	21
4.2. pH vrijednost tla.....	23
4.3. Zagreb – Olovo (Pb), mgkg^{-1}	24
4.4. Zagreb – Antimon (Sb), mgkg^{-1}	25
4.5. Zagreb – Bakar (Cu), mgkg^{-1}	26
4.6. Zagreb – Nikal (Ni), mgkg^{-1}	27
4.7. Zagreb – Cink (Zn), mgkg^{-1}	28
5. Zaključak.....	29
6. Popis literature	30
Životopis	36

Sažetak

Diplomskog rada studenta **Radovana Abramovića**, naslova

SADRŽAJ I PROSTORNA VARIJABILNOST METALA U TLU STRELJANE „LUŽE“

Onečišćenje tla metalima značajno se razlikuje od onečišćenja zraka ili voda u tome što se teški metali u tlu zadržavaju znatno dulje nego u ostalim dijelovima biosfere.

Prostorna varijabilnost je općepoznat fenomen tla čije su varijacije poznate već dugi niz godina. U bilo kojoj okolini, prostorna varijabilnost nekog tla je prirodna pojava koja je uvjetovana geološkim i pedološkim procesima te klimatskim i reljefnim značajkama. Jako je bitno naglasiti da osim prirodnim postankom i evolucijom, čovjek svojim utjecajem mijenja pojedina svojstva tla.

Zagađenje tla na streljani je značajan i progresivno pogoršavajući problem zbog značajnih količina metala i metaloida koji u tlu ostaju nakon aktivnosti pucanja na streljani. Pucanje na streljani predstavlja transfer značajne količine metala u okolni ekosustav. Otkriveno je da su streljane među glavnim izvorima onečišćenja okoliša teškim metalima. Uporaba vatrenog oružja na streljanama je glavni izvor zagađenja okoliša olovom nakon industrije baterija.

Kod disciplina streljaštva na leteće glinene golubove većinom se koristi streljivo s olovnom sačmom. Na streljani Luže uzorkovane su dvije piste, C i D. Na prvoj streljačkoj pisti (C - koja se koristi od 1989. godine) godišnje se iskoristi oko 7 paleta meta, a na drugoj streljačkoj pisti (D - koja se koristi od 2006. godine) iskoristi se 5 paleta meta godišnje. Jedna paleta sadrži 8250 meta. Prosječno se po paleti iskoristi 11 000 komada streljiva, a svaki metak u prosjeku sadrži 24 grama olovne sačme te 1,3 grama baruta. Iz toga proizlazi da na pisti C dolazi do transfera 1848 kg olova i 100,1 kg baruta u okolni ekosustav, dok na pisti D dolazi do transfera 1320 kg olova i 71,5 kg baruta godišnje.

Cilj ovog rada je utvrditi sadržaj i prostornu varijabilnost koncentracije metala (Pb, Sb, Cu, Zn, Ni) u tlu na dvije piste streljane Luže, obzirom na utjecaj razdoblja korištenja piste i udaljenost od pozicije pucanja.

Dugogodišnje korištenje streljane i njezinih pisti prouzročilo je koncentracije metala u tlu od kojih neke prelaze MDK za poljoprivredna tla (Pb, Sb, Ni i Zn na 100 metara, Pb na 50 metara). Koncentracije metala Pb i Sb na 100 metara prelaze razinu intervencije te zahtijevaju sanaciju. Povišenje koncentracije metala u sastavu tla utječe i na promjenu razine pH.

Ključne riječi: onečišćenje tla, streljaštvo, glineni golub, olovo, barut

Summary

Of the master's thesis – student **Radovan Abramović**, entitled

CONTENT AND SPATIAL VARIABILITY OF METALS IN THE SOIL OF THE SHOOTING RANGE "LUŽE"

Soil pollution by metals differs significantly from air or water pollution in that heavy metals remain in the soil much longer than in other parts of the biosphere. Spatial variability is a well-known soil phenomenon whose variations have been known for many years. In any environment, the spatial variability of a soil is a natural phenomenon that is conditioned by geological and pedological processes and climatic and relief features. It is very important to emphasize that in addition to natural origin and evolution, man changes certain properties of the soil by his influence.

Soil pollution at the shooting range is a significant and progressively exacerbating problem due to the significant amounts of metals and metalloids that remain in the soil after shooting activity at the shooting range. Shooting at the shooting range represents the transfer of a significant amount of metals to the surrounding ecosystem. Shooting ranges have been found to be among the main sources of heavy metal pollution. The use of firearms on shooting ranges is a major source of lead pollution after the battery industry.

Lead-shot ammunition is mostly used in flying clay pigeon shooting disciplines. Two runways, C and D, were sampled at the Luže shooting range. About 7 target pallets are used annually at the first shooting range (C - used since 1989), and at the second shooting range (D - used since 2006) use 5 pallets of targets per year. One pallet contains 8250 targets. On average, 11,000 pieces of ammunition are used per pallet, and each bullet contains an average of 24 grams of lead shot and 1.3 grams of gunpowder. It follows that on runway C there is an annual transfer of 1848 kg of lead and 100.1 kg of gunpowder to the surrounding ecosystem, while on runway D there is an annual transfer of 1320 kg of lead and 71.5 kg of gunpowder.

The aim of this study is to determine the content and spatial variability of metal concentration (Pb, Sb, Cu, Zn, Ni) in the soil on two runways of the shooting range Luže, given the influence of the period of use of the runway and distance from the firing position.

Long-term use of the shooting range and its runways has caused metal concentrations in the soil, some of which exceed the MDK for agricultural soils (Pb, Sb, Ni and Zn at 100 meters, Pb at 50 meters). Metal concentrations Pb and Sb at 100 meters exceed the level of intervention and require remediation. Increasing the concentration of metals in the soil composition also affects the change in pH level.

Keywords: soil pollution, shooting sport, clay pigeon, lead, gunpowder

1. Uvod

Tlo je sustav sa svim odlikama živog organizma, razvija se iz stadija u stadij te pritom stari, a samim time podliježe i pedoevoluciji (White 2006.). Prema Europskoj Strategiji o zaštiti tla (2006.) tlo se u osnovi može smatrati neobnovljivim resursom budući da je formiranje tla iznimno spor proces. Tlo nam daje hranu, biomasu i sirovine. Služi kao platforma za ljudske aktivnosti i krajolik te kao arhiva baštine i igra središnju ulogu kao stanište i genski fond. Varallyay (2007.) smatra da bi tlo trebalo svrstavati u uvjetno obnovljive resurse. Problem zagađenosti tla puno je veći nego svijest o tome, za razliku od onečišćenosti vode (Pastor i sur. 2019.) i zraka (Sun i sur. 2017.). Tlo spada u jedan od najugroženijih svjetskih resursa (Blum, 2013.). S obzirom na ugroženost tla kao prirodnog resursa, mjere njegove zaštite se ne provode u dovoljnim količinama (Bašić 1994., Resulović 1997., Šarić i sur. 1999.).

Tlo ima mnoge uloge - ekološku, proizvodnu, klimatsko-regulacijsku, tehničko-industrijsku, društveno-ekonomsku, kulturno-povijesnu i druge, no najvažnijom ulogom smatra se ona proizvodna. Proizvodnja biomase omogućena je funkcijom tla kao izvorom vode, zraka i hranjivih tvari biljkama (Bašić i sur. 2009.). Značajna je i uloga u tvorbi organske tvari te je u neposrednom dodiru s hidrosferom i biosferom, a ima ulogu akceptora tvari koje se slučajno ili namjerno oslobađaju u okoliš (Kisić 2012.).

Oštećenje tla je svaki proces, utjecaj, ili skup procesa i utjecaja kojim se prirodnim ili, antropogenim utjecajem, značajke tla mijenjaju i tako dovode u pitanje najvažnije uloge tla, utječu na biosferu, prirodne biocenoze - biljni i životinjski svijet ili uzrokuju promjene u agroekosustavu i agrosferi (Kisić i sur. 2018.). Jedan od načina onečišćenja tla teškim metalima je i upotreba vatrenog oružja na streljanama (Sanderson i sur. 2012., Dinake i sur. 2018.).

Teški metali definirani su kao metali sa specifičnom težinom većom od 5 g/cm^3 , a koji i u manjim koncentracijama izazivaju ozbiljne toksikološke simptome (Baykov i sur. 1996.). Teški metali su još uvijek jedan od najvažnijih problema u okolišu (Nordberg i sur., 2007). Dok su neki metali važni kofaktori prilikom enzimske katalize u višestaničnim organizmima, drugi nemaju ključnu ulogu. Prvoj skupini pripadaju esencijalni elementi kao što su selen, kalcij i željezo, a u drugu skupinu ubrajaju se metali poput kadmija, arsena, olova i žive. Ti neesencijalni metali su otrovni i negativno djeluju na organizam (Duce i Bush 2010.). Teški metali su sveprisutni u tlu, vodi i zraku, a njihov transport je važan zbog kontaminacije mesa životinja, uglavnom toksičnim metalima koji se akumuliraju u tkivima, kao što je olovo (Karita i sur. 2000.). Teški metali i esencijalni elementi se akumuliraju u tlu i biljnim zajednicama, stoga je očekivano da će njihov udio imati utjecaja i na koncentracije u tkivima životinja koje obitavaju u tom okolišu.

Onečišćenje tla metalima značajno se razlikuje od onečišćenja zraka ili voda u tome što se teški metali u tlu zadržavaju znatno dulje nego u ostalim dijelovima biosfere. U nekoliko posljednjih desetljeća godišnje se širom svijeta u okoliš oslobađa oko 22.000 tona kadmija, 939.000 tona bakra, 783.000 tona olova te 1,350.000 tona cinka (Singh i sur. 2003.).

Prema Burroughu (1993.) prostorna varijabilnost je općepoznat fenomen tla čije su varijacije poznate već dugi niz godina. Prostorna varijabilnost nekog tla, u bilo kojoj okolini, je

prirodna pojava koja je uvjetovana geološkim i pedološkim procesima te klimatskim i reljefnim značajkama. Od iznimne je važnosti naglasiti da, osim prirodnim postankom i evolucijom, svojstva tla podliježu čovjekovim utjecajima koji mijenjaju određena svojstva tla (Heege 2013.). Castrignano i sur. (2002.) navode da se većina studija bavila problematikom ishrane bilja, a manje fizikalnim svojstvima tla. Posljednjih desetljeća bolje istraživačke metode rezultirale su većom svjesnosti o varijabilnosti fizikalnih svojstava tala unutar nekog područja.

Sastav tla i sedimentata te procesi koji se odvijaju u njima složeni su te se ne mogu obuhvatiti na odgovarajući način bez suradnje znanstvenika i multidisciplinarnim pristupom. U tom je smislu u različitim zemljama pokrenut čitav niz multidisciplinarnih programa istraživanja tla. Osim toga, u europskim se zemljama u proteklome desetljeću zamjećuje pojačana svijest o potrebi integriranja znanja različitih područja znanosti, izrade programa mjera i učešća industrije, kako bi se tlom kao ekosustavom upravljalo na ispravan način.

1.1. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja je utvrditi sadržaj i prostornu varijabilnost koncentracije metala (Pb, Sb, Cu, Zn, Ni) u tlu na dvije piste streljane „Luže“, obzirom na utjecaj razdoblja korištenja piste i udaljenost od pozicije pucanja.

2. Pregled literature

2.1. Teški metali

Prema Kisić (2012.) pojam teški metali obuhvaća metale kojima je gustoća veća od 5 g/cm^3 , gledajući s kemijskog motrišta. Možemo ih podijeliti na esencijalne mikro elemente (Cu, Fe, Mn, Zn, Mo, Ni, Cr, Co) i na ne esencijalne, potencijalno toksične elemente koji nisu biogeni (Cd, Pb, Hg, As, Sn). Esencijalni su prijeko potrebni za normalno funkcioniranje organizma i njihov nedostatak može imati negativan utjecaj na živi svijet, ali isto tako i njihova previsoka koncentracija u organizmu, tako da je pitanje njihove toksičnosti samo pitanje koncentracije.

Toksični metali nemaju biološku vrijednost za žive organizme, već su izuzetno toksični i u relativno malim koncentracijama (DeBusk 1999., Sekulić i sur. 2003.). Onečišćenje tla teškim metalima izrazit je problem zbog toga što metali nisu biorazgradivi i imaju negativan utjecaj na živi svijet. Zajednička im je značajka njihovo neograničeno nakupljanje u biosferi. Tablica 1 prikazuje maksimalne dopuštene količine onečišćujućih tvari u poljoprivrednom zemljištu prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta iz 2019. godine.

Tablica 1. Maksimalne dopuštene količine (MDK) onečišćujućih tvari u poljoprivrednom zemljištu

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

Izvor: Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (NN 71/19)

Zagađenje tla na streljani je značajan i eksponencijalno pogoršavajući problem zbog značajnih količina metala i metaloida koji u tlu ostaju nakon aktivnosti pucanja na streljani. Značajan prijenos metala u okolni ekosustav predstavlja aktivnost pucanja na streljanama (Cao i sur. 2003., Astrup i sur. 1999.).

Prema Scheuhammer i Norris (1995.) olovna sačma najčešće sadrži:

- olovo (97 %),
- antimon (2 %)
- arsen (<0,5 %)
- nikal (<0,5 %),

a glavni metali sastava streljiva su:

- olovo (90 %)
- bakar (9 %)
- cink (1 %)

Procijenjeno je da je u 2012. godini iskorištena 61 000 tona olovnog streljiva u SAD-u (USGS 2013.). Veliki dio tih metaka i projektila nagomilali su se u streljanama gdje zasićenost olovom može biti izuzetno veliko. Zbog neizbježnog nagomilavanja streljiva i ostataka ostalih aktivnosti u udarnim područjima, streljane se smatraju potencijalno značajnim izvorima onečišćenja, a utječu na okolne podzemne vode i stoga su pod stalnim nadzorom (Cao i sur. 2003., Craig i sur. 1999.).

Razne studije o streljanama na području SAD-a pokazale su kako je razina olova u tlu bila preko $10\ 000\ \text{mgkg}^{-1}$ (Cao i sur. 2003.). To se odnosi na sve streljane bez obzira jesu li i dalje u uporabi ili su zatvorene, u nekim slučajevima više od 30 godina (Murray i Bazzi 1997.).

Istraživanja iz Kanade, Finske i Švedske otkrila su slične rezultate (Scheuhammer i Norris 1995., Tanskanen i sur. 1991., Lin 1996.). Preciznije, u većini slučajeva, od 85 % do 90 % olova bilo je raspoređeno između površinskog tla i čak 45 cm u dubinu, dok je u drugim slučajevima olovo bilo smješteno na većim dubinama, uglavnom zbog inducirane migracije interakcijama povezanim s tlima visokog sadržaja organske tvari (Cao i sur. 2003.). Dobro je dokumentirano da su tla u većini strelišta kontaminirana olovom, ali su dostupne ograničene informacije o kontaminaciji povezanoj s drugim metalima i metaloidima (Tanskanen i sur. 1991.).

Prema Seshadri i sur. (2017.) teški metali poput arsena (As), antimona (Sb), kadmija (Cd) i cinka (Zn) dokazano štetno utječu na živi svijet. Otkriveno je da su strelišta među glavnim izvorima onečišćenja okoliša teškim metalima. Streljane su glavni izvor zagađenja okoliša olovom nakon industrije baterija (Sehube i sur., 2017.). To je dijelom i zbog činjenice da streljivo sadrži više od 80 % olova i sitnih tragova arsena, antimona, kadmija, bakra, nikla, mangana i cinka čiji je utjecaj na okoliš rijetko proučavan (Hockmann i sur. 2015.).

Otkriveno je da streljivo sadrži 95–97 % olova, 0,4–2,0 % antimona, 0,2–0,8 % arsena i srednje koncentracije kositra, selenija, mangana, kadmija, kroma, bakra i nikla (Fayiga i Saha 2016.). Olovo se nalazi uglavnom u jezgri projektila, dok su Cu, Zn i Sb sastojci glave odnosno metka (Mariussen i sur. 2017., Urrutia-Goyes i sur. 2017.).

Kontaminacija teškim metalima tla također predstavlja rizik od onečišćenja površinskih i podzemnih voda (Wersin i sur. 2002.). Akumulacija teških metala u tlu koje se zauzvrat može vezati za organske tvari tla i eventualno otapanje ima potencijalno negativan utjecaj na proces sakupljanja ugljika u tlu (Jastrow i sur. 2007.).

Zabilježeno je i da biljke unose teške metale što dovodi do toga da teški metali pronađu svoj put u prehrambeni lanac (Mozafar i sur. 2002., Robinson i sur. 2007.). Povišene koncentracije teških metala od $25\ \text{mgkg}^{-1}$ i $50\ \text{mgkg}^{-1}$ za bakar i nikal, pronađeni su u biljnim vrstama, koje su izvor hrane za stoku i divlje životinje (Robinson i sur. 2007.). Evangelou i sur.

(2012.) navode da su u biljakama poput *Chenopodium album*, *Trifolium spp.*, *Persicaria lapathifolia*, *Silene alba*, *Tussilago farfara*, *Polygonum aviculare*, *Rumex acetosa*, *Lolium perenne*, *Festuca rubra*, *Phleum pratense*, *Festuca pratensis* i *Alopecurus pratensi* utvrđene visoke koncentracije bakra, cinka, antimona i kadmija što je potencijalni zdravstveni rizik za životinje na ispaši u takvim streljštima.

Mobilnost i bioraspoloživost teških metala u tlima streljšta ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tla kao što su pH tla, kapacitet izmjene kationa (CEC), organska tvar tla i vlaga. Različiti oblici teških metala i njihova reaktivnost sa specifičnim ciljnim sastojcima tla pomažu utvrditi njihovu topljivost, pokretljivost, bioraspoloživost i ekotoksikološku važnost u okolišu (Sehube i sur. 2017.).

2.2. Olovo (Pb)

Prirodni rasponi koncentracija olova u tlima prvenstveno su posljedica litoloških koncentracija u matičnim stijenama. Olovo je 34. najčešći element litosfere, s povijesnim referencama koje navode obilje olova od 12,5–15 mgkg⁻¹. Tla s većim udjelom gline pokazuju najčešće i povišene koncentracije olova. Prosječna ukupna koncentracija olova u tlima iznosi oko 25 mgkg⁻¹ (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Nedavno istraživanje u SAD-u izvijestilo je o srednjoj koncentraciji olova od 30 do 78 mgkg⁻¹ za tla za koja se vjeruje da nemaju antropogeni unos. Olovo je toksično za ljude i divlje životinje jer utječe na funkciju i strukturu bubrega, kostiju, središnjeg živčanog sustava kralježnjaka i hematopoetskih sustava i proizvodi nepovoljne biokemijske, histopatološke, neurofizičke, fetotoksične, teratološke i reproduktivne učinke. Trovanje olovom ima negativan utjecaj na središnji živčani sustav, a izloženost djece olovu, u razdoblju do tri godine starosti, rezultira smanjenjem kvocijenta inteligencije (Wright i Welbourn 2002.). Naime, Pb²⁺ može se vezati na istim mjestima kao i bitni ioni K⁺ i Zn²⁺. Ovo objašnjava djelotvornost upravo zbog snažnog vezivanja kelacijske terapije u nekim oblicima trovanja olovom. Olovo je najteži stabilni element na Zemlji. Kao element grupe [IV], olovo ima četiri valentna elektrona, ali za razliku od ugljika, germanija i ostalih članova ove skupine olovo je uglavnom prisutno u +2 oksidacijskom stanju u okolišu (Wright i Welbourn 2002.).

Na površini vode, tla i u zemljinoj kori, kroz prirodni raspon Eh i pH, olovo se obično nalazi kao hidratizirani kation Pb²⁺ ili u otopljenim ili čvrstim spojevima, gdje se veže izravno na vodik, sumpor, kisik ili klorid. Izuzeci od stanja oksidacije +2 uglavnom su spojevi organo-olova gdje se olovo veže izravno na ugljik. Organo-olovni spojevi obično se ne formiraju u prirodnom okruženju, već su sintetizirani za razne vrste aplikacija. Najznačajniji su tetraetil i tetrametil olovo koji se najčešće korišteni kao aditivi u motornom gorivu. Tetraivalentni olovni spojevi nisu baš stabilni, pa ih se i nalazi vrlo malo (<0,1 %), čak i na zemljištima znatno onečišćenim benzinom koji sadrži aditive olova (Wright i Welbourn 2002.).

Već neko vrijeme je pokazano da je olovo najmanje mobilni teški metal kroz tlo. Mobilnost olova može se povećati sniženjem pH i kompleksiranjem s organskim ligandima u površinskim horizontima tla. U tlu, olovni kompleksi podliježu vezanju na Fe-Mn oksihidrokside, organsku tvar i minerale gline. Olovo se koncentrira u površinskom sloju tla jer se taloži u sloju humusa, te u Fe horizontu lateritskih tala (Wright i Welbourn 2002.).

2.2.1. Olovo u tlu

Prosječni udjeli olova u tlima svijeta iznose oko 25 mgkg^{-1} (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.). Medijan koncentracije olova u tlu u Republici Hrvatskoj iznosi 33 mgkg^{-1} , najviši u Primorskoj Hrvatskoj ($48,7 \text{ mgkg}^{-1}$), a najniži u Posavini (25 mgkg^{-1}) (Halamić i Miko 2009.).

Prema Bini (2011.) prihvatljiva količina olova za gospodarska zemljišta iznosi 85 mgkg^{-1} , dok se tlo s koncentracijom od 530 mgkg^{-1} smatra kontaminiranim te je potrebna intervencija (Soil remediation circular 2013.).

Udio olova u tlu uvelike ovisi o litološkoj podlozi iz koje su tla nastala, kao i o tipovima tala. Tako se u laganim pjeskovitim tlima može naći i do 40 mgkg^{-1} , a u teškim glinovitim tlima i/ili tlima bogatim organskim tvarima i do 90 mgkg^{-1} (Kabata-Pendias i Pendias 2001.). Olovo nije jednako raspoređeno po horizontima tla, a veliku povezanost pokazuje s hidroksidima željeza i mangana. Koncentracije u Fe-Mn nodulima mogu biti i do 20000 mgkg^{-1} . U otopini tla nalazimo ga u kationskom te u anionskom obliku (Kabata Pendias i Sadurski 2004.).

Nekoć su glavni izvori onečišćenja olovom bili ispušni plinovi iz motornih vozila. U jednoj litri običnog benzina nalazilo se od 0,5 do 1,1 g tetraetil olova $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$, koje se dodavalo gorivu kao antidetonacijsko sredstvo. Olovo se desetljećima taložilo u tlu pa tako ulična prašina sadrži do 3000 mgkg^{-1} olova, tlo uz autoceste oko 1000 mgkg^{-1} , dok vegetacija sadrži onoliko olova koliko se blizu nalazi izvoru onečišćenja, tj. što je bliže autocesti. Rudnici i topionice olova, proizvodnja akumulatora i baterija i proizvodnja plastičnih masa posebni su izvori onečišćenja olovom. Olovo koje je u vodotocima i jezerima, najvećim se dijelom taloži u mulju. Kako se muljem često gnoje oranice, u tlo se unosi olovo akumulirano iz vode u mulju. Uz prisutno olovo, u mulju često ima i ostalih teških metala poput kadmija i žive (Springer i Springer 2008.).

Potrebno je spomenuti i termoelektre jer je olovo prisutno i u fosilnim gorivima pa tako tijekom izgaranja odlazi u atmosferu. Mnogi olovni oksidi i halogenidi izuzetno su otrovni. Valja spomenuti olovni oksid (PbO) koji se miješa s crvenim fosforom i rabi za plohe za paljenje šibica, olovni acetat, olovni azid koji je detonator te olovno kristalno staklo koje je smjesa silikata, kalija i olova (Springer i Springer 2008.).

2.3. Antimon (Sb)

Antimon (Sb) spada u metaloide, elemente koji pokazuju svojstva metala i nemetala. Od svojstava metala pokazuje visoko talište te sjajnu površinu, međutim, pokazuje puno slabiju električnu i toplinsku vodljivost od ostalih metala. Također tvori jake anorganske kiseline, što je svojstvo nemetala, dok ima i veću tendenciju stvaranja baza nego kiselina te je sposoban za stvaranje složenih spojeva (Sekhon 2013.).

Antimon je metal romboedarske kristalne strukture, plavičasto-bijele boje i intenzivnog metalnog sjaja. Građen je od ljuskastih grubih kristala pa je iznimno krto i lako se drobi u prah. Tvrdća po Mohsu mu je 3,0-3,5. Pri sobnoj temperaturi na zraku se ne mijenja, a grijanjem iznad točke taljenja intenzivno sagorijeva stvarajući bijeli dim. Način ponašanja i mobilnost antimona u tlu ovisi o specijaciji, karakteristikama tla i uvjetima koji vladaju u okolišu. U tlu, antimon u većini slučajeva oksidira do Sb(V), što je dominantan oblik koji se promatra u onečišćenim tlima u blizini talionica ili strelišta (Okkenhaug i Mulder 2016.).

Prema Rooney i sur. (1999.) antimon je drugi najveći zagađivač strelišta nakon olova, koji je sadržan i u 7 % metka. Ovaj je element od posebnog interesa zbog njegove anionske prirode i relativne pokretljivosti u okolišu u usporedbi s olovom (Sanderson i sur. 2012.).

Fayiga i Saha (2016.) zabilježili su da se streljiva koja se koriste sastoje od: 95-97 % Pb po masi, 0,4-2,0 % Sb, 0,2-0,8 % As i srednje koncentracije Sn, Se, Mn, Cd, Cr, Cu i nikla veće od 30 mg kg^{-1} . Olovo se uglavnom nalazi u projektilu metka, dok su Cu, Zn i Sb sastojci čahure metka (Mariussen i sur. 2017., Dinake i sur. 2018.).

Antimon se najčešće koristi kao učvršćivač olova u baterijama te za različite legure. Stibnit, najvažnija ruda za eksploataciju antimona, primarno se koristi za aparate za gašenje požara te u pigmentima za boje, u staklarstvu i izradi keramike.

Ostali izvori onečišćenja tla antimonom uključuju korištenje streljiva, promet (prašina koja nastaje kočenjem ili ubrzavanjem vozila) i starije industrije koje proizvode baterije (Okkenhaug i sur. 2017.).

2.3.1. Antimon u tlu

Antimon i njegovi spojevi se ispuštaju u okoliš iz prirodnih izvora poput prašine raznošene vjetrom s površinskog dijela tla, vulkanskih erupcija, mora, šumskih požara i biogenih izvora (Sundar i Chakravarty 2010.). Tijekom šumskih požara i vulkanskih erupcija dolazi do potencijalnog onečišćenja antimonom jer, uz druge štetne elemente, pepeo sadrži i povišene količine antimona (Sundar i Chakravarty 2010.).

U litosferi, antimon se pojavljuje u obliku Sb-sulfida, metalnih antimonida i antimon oksida (SbO_2). Glavni minerali koji sadrže antimon su stibnit (Sb_2S_3) i valentinit (Sb_2O_3) (Okkenhaug i sur. 2017.). U okolišu dominira anorganski antimon (Okkenhaug i sur. 2017.).

Način ponašanja i mobilnost antimona u tlu ovisi o specijaciji, karakteristikama tla i uvjetima koji vladaju u okolišu. U tlu, antimon u većini slučajeva oksidira do Sb(V), što je dominantan

oblik koji se promatra u onečišćenim tlima u blizini talionica ili strelišta (Okkenhaug i sur. 2017.). Oksidacija se pospješuje sa željeznim (Fe) i manganovim (Mn) oksidima. Zbog anionskog oblika, Sb(V) relativno je mobilan u okolišu te ima nisku sklonost za vezanje u glinovite minerale. Prirodni željezovi i manganovi oksidi su najvažniji sorbensi antimona u tlu (Okkenhaug i sur. 2017.).

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

Najmanje koncentracije antimona u tlima Europe nalazimo na sjeveru, a one iznose od 0,1 mgkg⁻¹ do 0,6 mgkg⁻¹. Kako navode Salminen i sur. (2005.) na području Hrvatske u tlima nalazimo koncentracije antimona od 0,83 mgkg⁻¹ do 3,06 mgkg⁻¹.

2.4. Bakar (Cu)

Bakar je metal svijetle crvenosmeđe boje, kubične plošno centrirane kristalne rešetke, nije polimorfan. U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Lako se kuje, valja (na hladno i vruće) i izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. Odlično provodi električnu struju i toplinu. Relativno je postojan na zraku, a izlaganjem i pod utjecajem atmosferilija dobiva zeleno-bijelu patinu (malahit) koja ga štiti od daljnje oksidacije. Patina može biti i drukčijeg kemijskog sastava (hidroksisulfat, hidroksiklorid), ovisno o čistoćama u atmosferi. Patina se često i umjetno stvara na raznim predmetima (npr. bakrenim krovovima i skulpturama) radi zaštite od utjecaja atmosfere (Wright i Welbourn 2002.).

Bakar je jedan od esencijalnih elementa za život, no s druge strane je i vrlo toksičan, a to ovisi o koncentraciji. Prema Kabata-Pendias i Mukherjee (2007.) bakar se u tlima nalazi u koncentracijama između 20 i 30 mgkg⁻¹. Bakar dolazi vezan na Fe-Mn oksihidrokside, MnO₂ i organsku tvar. Najveća mobilnost bakra je kod pH 5,5, a slaba u alkalnoj i neutralnoj sredini. Korištenje modre galice kao fungicida u vinogradima i voćnjacima često za posljedicu ima sterilizaciju u površinskim horizontima tla (van Zwieten i sur. 2010.).

Postoje naznake da već i umjereno zagađenje tla može uzrokovati akutno trovanje kod djece zbog gutanja tla. Dugotrajniji unos količine veće od 200 mg dovodi do raznih simptoma poput konfuzije, mučnine, povraćanja, niskog krvnog pritiska, abnormalne funkcije bubrega i bolova u mišićima (Wright i Welbourn 2002.).

2.4.1. Bakar u tlu

Bakar (Cu) je u tlu podrijetlom iz primarnih minerala gdje se nalazi u jednovalentnom obliku. Prosječni sadržaj bakra u tlu je 5-50 mgkg⁻¹ (Vukadinović i Lončarić 1998.). Nakon raspadanja oksidira se do Cu²⁺ i u tom obliku ga biljke usvajaju. Proces usvajanja je aktivan i smatra se da postoji specifičan prenositelj. Zapaženo je da dobra opskrbljenost biljaka fosforom i dušikom nerijetko izaziva nedostatak bakra. Bakar u tlu izgrađuje stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, humificiranim ili polurazloženim organskim tvarima i kao takav je biljkama slabo pristupačan te se nedostatak češće javlja na humoznim tlima dok se suvišak javlja na kiselim tlima. Biljke sadrže 2-20 mgkg⁻¹ Cu u suhoj tvari. Toksična doza za čovjeka je 100 mgkg⁻¹ (Vukadinović i Lončarić 1998.).

Bakar se već desetljećima upotrebljava kao fungicid u vinogradima i voćnjacima. Nedavno veliko istraživanje pokazalo je da su koncentracije bakra u vinogradima tri puta veće od prosjeka u europskim tlima (Jurišić i sur. 2012.). Bakar se dodaje i u hranu za životinje, a unosi se u okoliš kad se gnoj raspoređuje po travnjacima i poljoprivrednim zemljištima (EEA 2014.).

Količina bakra koja se smatra prihvatljivom na gospodarskim zemljištima iznosi 36 mgkg⁻¹, dok se kontaminiranim gospodarskim tлом smatra svako tlo koje ima koncentraciju bakra jednaku ili veću od 190 mgkg⁻¹ (Bini 2011.).

Prema Geokemijskom atlasu Hrvatske (2010.) koncentracija bakra u tlima kreće se od 2 do 250 mgkg⁻¹, sa srednjom vrijednošću oko 30 mgkg⁻¹. Količina Cu u tlu znatno ovisi o klimatskim značajkama – najveće koncentracije zabilježene su u tropskim područjima (lateritska tla), a najmanje u umjerenim i hladnim klimatskim zonama.

2.5. Nikal (Ni)

Nikal je srebrnasto-bijel, sjajan, tvrd, plastičan, žilav i teško taljiv metal. Može se polirati do visokog sjaja i obrađivati svim postupcima plastične deformacije u tanke folije, cijevi i trake. Pri sobnoj temperaturi slabo je feromagnetičan i to svojstvo zadržava do 340 °C. Prilično je otporan prema koroziji u raznim sredinama. U Zemljinoj kori ima ga 0,016 % i to u nalazištima sulfidne rude, a zajedno s željezom čini Zemljinu jezgru (Springer i Springer 2008.). Koristi se za površinsku zaštitu drugih metala galvanizacijom, u proizvodnji stakla, keramike, baterija, cementa, boja itd. Ovaj se metal nalazi u zraku, vodi i tlu. Spoj nikal karbonil – Ni(CO)₄ bezbojna je tekućina koja na zraku lako isparava, a u reakciji s oksidansima se lako raspada u soli nikla i ugljikov monoksid (CO), koji su veoma toksični. Ni-karbonil prolazi kroz pluća te uzrokuje teške respiratorne smetnje koje postepeno napreduju i dovode do smrti gušenjem. Svrstava se u vrlo otrovne industrijske plinove (Springer i Springer 2008.).

Zbog velike otpornosti na koroziju nikal se upotrebljava za izradu opreme za prehrambenu i kemijsku industriju, konstrukcijskih dijelova u brodogradnji, metalnog kovanog novca, posuda te za prekrivanje površina mnogih metala elektrolitičkim niklovanjem (aluminija, magnezija i željeza, odnosno čelika).

2.5.1. Nikal u tlu

Prosječna koncentracija nikla u tlima iznosi 40 mgkg^{-1} , s velikim odstupanjima među tipovima tla, što najviše ovisi o karakteristikama matične podloge. Tla na serpentinu mogu sadržavati nikal u koncentracijama od $100 - 7000 \text{ mgkg}^{-1}$, dok je u ostalima uobičajeni raspon od $5 - 500 \text{ mgkg}^{-1}$. Distribucija nikla u tlu je jednolika, s tipičnim nakupljanjem na površini tla zbog depozicije iz antropogenih izvora (Iyaka 2011.).

Nikal u tlu može postojati u nekoliko oblika: kompleksiran ili adsorbiran na površini organskog ili anorganskog spoja, kao anorganski kristalni mineral ili precipitat, otopljen u vodi, te kao slobodni ion ili kelirani metalni kompleks. Stabilno oksidacijsko stanje nikla u tlu je +2. Ni^{2+} je gotovo podjednake elektronegativnosti kao Cu^{2+} , što mu, uz elektronsku strukturu, omogućava formiranje kompleksa s organskom tvari, a koji su po stabilnosti slični onima od Cu^{2+} . Kao najmanji od prijelaznih metalnih kationa, Ni^{2+} se dobro uklapa u oktaedarska mjesta i dobro se veže sa željeznim i manganovim oksidima u tlu. Ciljana koncentracija nikla u gospodarskom tlu iznosi 35 mgkg^{-1} (Iyaka 2011.).

Prema Geokemijskom atlasu Hrvatske (2010.) srednja vrijednost nikla u najčešćim tipovima tla je oko 40 mgkg^{-1} ($5-500 \text{ mgkg}^{-1}$). Tla nastala na ultrabazitima mogu sadržavati koncentracije do 100 mgkg^{-1} .

2.6. Cink (Zn)

Cink je kemijski element 12. skupine periodnoga sustava elemenata, plavkastobijela sjajna kovina. Pri sobnoj je temperaturi krhak i lomljiv. Na temperaturi $100 - 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ omekša i postane rastezljiv, pa se lako kuje, valja u tanke ploče i izvlači u žicu. Iznad $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ postaje ponovo krhak i mrvi se u prah. Burno reagira s metalnim oksidima, a s kisikom i dušikom stvara velik broj kompleksnih spojeva. Pristupačnost mu je veća u kiselim tlima gdje se javlja opasnost od njegovog ispiranja. Nedostatak se najčešće javlja na teškim, glinovitim tlima (Vukadinović i Lončarić 1998.).

Amfoteran je, otapa se u kiselinama i jakim lužinama, pa tvori soli. Ne korodira i na zraku je prilično stabilan, jer se na zraku prevlači zaštitnim slojem oksida ili karbonata, koji ga štiti od daljnje oksidacije i čine ga vrlo otpornim na utjecaj vlage, neutralnih i slabo lužnatih otopina. Dobar je vodič električne struje.

Prosječno se nalazi oko $5-20 \text{ mgkg}^{-1}$ cinka u tlu, dok je kod biljaka sadržaj cinka izuzetno nizak, te s obzirom na biljnu vrstu, kreće se u granicama $0,6-83 \text{ mgkg}^{-1}$. Suvišak cinka rijetko se javlja i to samo na kiselim tlima i rudištima (kritična granica suviška je $200-500 \text{ mgkg}^{-1}$ u lišću), a očituje se niskim rastom, sitnim listovima i smanjenim korijenom, lišće sadrži crvenkastomrke pjege, ali za razliku od suviška Fe i Mn, one su podjednako na mlađem i starijem lišću (Vukadinović i Vukadinović 2011.).

Po raznovrsnosti upotrebe, cink se nalazi na prvom mjestu među obojenim metalima.

Upotrebljava se za izradu dijelova motornih vozila, strojeva, kućanskih aparata, a u elektrotehnici za izradu čašica koje služe kao anode u suhim baterijama (Leclancheovi članci). Velike se količine cinka troše za zaštitu metala od korozije pocinčavanjem (građevinsko željezo, krovni plaštevci, oluci, vodovodne cijevi itd.) ili anodnu zaštitu (brodovi). U metalurgiji se koristi za izlučivanje drugih metala iz otopine i kao sastojak legura bakra, aluminija i magnezija. U kemijskoj industriji koristi se za izradu bijelog pigmenta, za čišćenje lužina u elektrolizi i kao redukcijsko sredstvo. Postoji još velik broj oblika upotrebe cinka kao što su: za izradu igračaka, u pirotehnici, za laboratorijsku proizvodnju vodika, za ambalažu itd.

Prema Vukadinović i Lončarić (1998.) cinkov oksid naširoko se koristi u proizvodnji vrlo mnogo proizvoda kao što su boje, guma, kozmetika, farmaceutski proizvodi, plastika, tinte, sapuni, baterije, streljivo, tekstil i električna oprema. Cinkov sulfid koristi se za izradu svjetlećih boja, fluorescentnih svjetala i rendgenskih zaslona

2.6.1. Cink u tlu

Cink u tlu potiče od procesa razgradnje primarnih i sekundarnih minerala koji sadrže cink. Kisele matične stijene, poput granita i gnajsa sadrže manje cinka, od alkalne matične stijene, poput bazalta. Prosječno se u tlu nalazi $10\text{-}300\text{ mgkg}^{-1}$ ukupnog Zn (Mengel i Kirkby 1987.). Biljka ga iz tla usvaja u različitim kationskim oblicima (Zn^{2+} , ZnCl^+ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $\text{Zn}(\text{OH})^+$) ili kao Zn-helat.

Jednako tako, niska temperatura tla i visoke količine fosfora u tlu, značajno otežavaju usvajanje cinka iz tla. Pristupačnost cinka veća je na kiselim tlima, te u tim uvjetima postoji opasnost od ispiranja cinka i zagađenja okoliša. Nedostatak cinka često se javlja na teškim glinastim tlima (velika moć sorpcije na minerale gline) te na karbonatnim tlima.

Vrijednost pH tla značajno utječe na opskrbu biljke cinkom. Na karbonatnim tlima, vrlo je mala količina topivog cinka (Zn^{2+}) koji biljka može usvojiti. Da bi se biljka mogla uspješno opskrbiti dovoljnom količinom cinka koncentracija u vodenoj otopini tla morala bi porasti za 100x za svaku jedinicu porasta pH vrijednosti tla (Lindsay 1972.). Na tlima, s višim pH vrijednostima, dolazi do taloženja cinka u netopive oblike; kao što su Zn-hidroksid i Zn-karbonat. Zbog toga je primjena anorganskih oblika gnojiva putem tla, ZnSO_4 i ZnO , vrlo ograničavajuća jer ubrzano dolazi do tvorbe netopivih oblika (Imas 2000.).

Osim karbonata, na usvajanje cinka značajno utječe i količina organske tvari u tlu. Naime, oba oblika cinka u tlu; topivi i netopivi čine s organskom tvari različite kompleksne spojeve.

Prema Geokemijskom atlasu Hrvatske (2010.) medijan koncentracije cinka u tlu u Republici Hrvatskoj iznosi 88 mgkg^{-1} . Koncentracija u tlu kreće se od 1 do 900 mgkg^{-1} (češće od 1 do 300 mgkg^{-1}) sa srednjom vrijednošću od 90 mgkg^{-1} . U najvećoj mjeri koncentracija cinka ovisi o kemizmu matičnih stijena, količini organske tvari i pH vrijednosti.

3. Materijali i metode istraživanja

3.1. Područje istraživanja

Uzorkovanje tla provodilo se 10. ožujka 2020. godine na dvije piste na streljani Luže, Obrež, 10020 Zagreb, što je prikazano na slici 1. Sama streljana osnovana je 1989. godine pa se tako pista C koristi od tada. Godine 2006. izrađene su dodatne piste, pa je tako i druga pista korištena u istraživanju, pista D. Streljana Luže koristi se samo za olimpijske discipline Trap i Skeet.

Trap je disciplina u kojoj strijelci stoje 15 metara udaljeni od rova u kojem se nalazi 15 strojeva za izbacivanje glinenih golubova. Svaki stroj za izbacivanje golubova ima određenu visinu i kut izbacivanja, pri čemu je maksimalni kut izbacivanja meta od 45° u oba smjera, a svaki golub mora letjeti 76 metara. Strijelci imaju za svaki glineni golub po dva hitca, osim u finalu gdje strijelci imaju jedan hitac.

Skeet je disciplina gdje strijelci polukružno mijenjaju pozicije od visoke prema niskoj Skeet kućici iz koje se izbacuju glineni golubovi. Na svaki glineni golub se puca jedanput te se nekad puca na par, iz visoke i niske Skeet kućice. Glineni golubovi u disciplini Skeet lete jedan prema drugom te im je domet 55 metara.



Slika 1. Pozicija streljane Luže

Izvor: Google maps, 2020.

Na pistama koje su uključene u ovo istraživanje koristilo se isključivo oružje s glatkim cijevima kalibra 12, rjeđe kalibra 16 i 20. Za ove discipline streljaštva koristi se streljivo promjera olovne sačme 2,41 milimetar za disciplinu Trap te 2,1 milimetar za disciplinu Skeet. Maksimalan dopušten promjer sačme je 2,5 milimetara. Na slici 2. prikazane su čahure potrošenog streljiva na pisti C za disciplinu Trap.



Slika 2. Ispucane čahure streljiva

Izvor: izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec

Na istraživanim pistama godišnje se troši sedam paleta glinenih golubova na pisti C te pet paleta na pisti D. Slika 3. prikazuje pogođene i razbijene glinene golubove.



Slika 3. Potrošeni glineni golubovi

Izvor: izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec

Glinene golubove izbacuju mehanički strojevi koji se nalaze u rovu piste, a na slici 4. je prikaz jednog rova streljane i strojeva za izbacivanje glinenih golubova. Jedna paleta glinenih golubova sadrži 8250 meta. Prosječno se po paleti troši 11000 komada streljiva dok svaki metak sadrži 24 grama sačme te 1,4 grama baruta. Glineni golubovi izgrađeni su od gline.

Glina je opći pojam koji uključuje mnoge kombinacije jednog ili više minerala gline s tragovima metalnih oksida i organskih tvari. To su prije svega hidratizirani silikati aluminija, odnosno minerali glina koji osiguravaju viskozno-plastične osobine materijala (Kogel 2006.). U većini slučajeva u mineralima glina zastupljeni su drugi elementi s manjim postotkom u sadržaju kao što su magnezij, željezo, alkalni i zemnoalkalni metali. Među alkalne i zemno alkalne metale spadaju: litij, natrij, kalij, rubidij, cezij, francij, berilij, magnezij, kalcij, stroncij, barij i radij (Kogel 2006.).



Slika 4. Rov streljane

Izvor: izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec

3.2. Klimatske prilike u višegodišnjem prosjeku

Prema Köppenovoj klasifikaciji klime koju definiraju srednje godišnje vrijednosti temperature zraka i količine oborine, najveći dio Hrvatske ima umjereno toplu kišnu klimu. Ovaj tip klime karakterizira srednja mjesečna temperatura najhladnijeg mjeseca viša od -3°C te niža od 18°C . Najtopliji mjesec u godini ima srednju temperaturu nižu od 22°C . Prema tome Zagreb je klasificiran kao Cfb tip klime koji predstavlja umjereno toplu klimu bez sušnog razdoblja toploga ljeta. Prosječna godišnja količina oborina u Zagrebu - Maksimir između 1950. godine te 2007. godine iznosila je 859,3 milimetra (Maradin i Filipčić 2012.). Ukupna količina padalina 2020. godine u Zagrebu na području parka Maksimir iznosila je 950,4 milimetra (DHMZ 2020.).

3.3. Vrste tla na streljani Luže

Na streljani Luže, u Zagrebačkoj županiji, najzastupljeniji tip tla je Fluvisol u aluvijalnim nanosima rijeke Save (IUSS WRB 2015.). Aluvijalno tlo formira se uz riječne poloje gdje poplavne vode nanose novi materijal na površinu. Slojevitost građe profila je glavno morfološko svojstvo tih tala. Na površini se razvija inicijalni humusno akumulativni (A) horizont. Građa profila jest (A)I-II-III, gdje rimski brojevi označavaju slojeve sedimentacije. To su vrlo propusna, prozračna tla, varijabilne teksture u profilu, s pješčanim slojem na dnu. Dobro se obrađuju, nisu plastična i zbijena, rahla su i nisu ljepljiva.

Prema Lončarić i sur. (2014.) reakcija tih tala je neutralna do alkalna i niskog su sadržaja humusa. Kapacitet adsorpcije ovisi o teksturnom sastavu i nizak je kod pjeskovitih tala, ali je stupanj zasićenosti bazama veći od 80 %.

3.4. Skupljanje uzoraka tla i priprema za analizu

Uzorkovanje tla provođeno je standardnim načinom (ISO 18 400). Uzorci tla uzimali su se na udaljenostima od -40 m, što je bio kontrolni uzorak i na udaljenostima od +5 m, +25m, +50 m, +100 m, +240 m od mjesta pucanja. Na slikama 5. i 6. prikazani su uzorci koji su prikupljeni u tri ponavljanja te shematski prikaz mjesta uzorkovanja. Slika 7. prikazuje streljačku poziciju od koje su mjerene udaljenosti uzorkovanja.



Slika 5. Uzorci tla prikupljeni sa streljane Luže i shematski prikaz plana uzorkovanja

Izvor: izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec, prof.dr.sc. Nikica Šprem, mag.ing.agr. Iva Hrelja



Slika 6. Uzorkovanje tla na streljani Luže

Izvor: izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec



Slika 7. Streljačka pozicija

Izvor: izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec

Uzorci su uzimani s dubine od 0 do 10 centimetara kao kompozitni, a iz kojih je uklonjena olovna sačma. Uzorci tla su osušeni na zraku, samljeveni i homogenizirani te prosijani kroz 2 milimetarsko mrežasto sito (ISO 11464). U laboratoriju se, osim osnovnih analiza tla (tekstura, pH, EC, TC i humus, P i K – AL, TN, TS, CaCO₃) odredila i ukupna količina Pb, Sb, Cu, Zn i Ni.

3.5. Laboratorijska analiza

U Tablici 2. prikazan je popis svih metoda koje su korištene za analizu istraživanih parametara i odgovarajuće norme.

Tablica 2. Popis metoda korištenih za analizu

Parametar	Metoda	Protokol / Norma	Matriks
Sušenje/mljevenje/sijanje/homogeniziranje	Priprema uzoraka tla	HRN ISO 11464:2006	tlo
* tekstura tla	Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla - metoda prosijavanja i sedimentacije	HRN ISO 11277:2009	tlo
pH	Kakvoća tla - Određivanje pH vrijednosti u 0,01 M CaCl ₂ , 1 M KCl i H ₂ O u omjeru 1:2,5 (m/v)	modificirana HRN ISO 10390:2005	tlo
EC [μScm ⁻¹]	Kakvoća tla - određivanje specifične električne vodljivosti u H ₂ O u omjeru 1:5 i 1:10 (m/v)	HRN ISO 11265:2004	tlo
TC i humus (OM) [% ST; g/kg]	Određivanje organskoga i ukupnog ugljika metodom suhog spaljivanja (elementarna analiza)	HRN ISO 10694:2004	tlo
Biljci pristupačni (P i K) _{AL} [mg/100g; g/kg]	Pristupačni fosfor i kalij u AL ekstraktu u omjeru 1:20 (m/v) (ekstrakcija sa amonij laktat octenom kiselinom)	Škorić, 1982	tlo

TN [% ST; g/kg]	Određivanje ukupnog dušika metodom suhog spaljivanja (elementarna analiza)	HRN ISO 13878:2004	tlo
TS [% ST; g/kg]	Određivanje ukupnog sumpora metodom suhog spaljivanja (elementarna analiza)	HRN ISO 15178:2005	tlo
CaCO ₃ [% ST]	Određivanje sadržaja karbonata -- Volumetrijska metoda	HRN ISO 10693:2014	tlo
Elementi Pb, Sb, Ni, Cu, Zn [mgkg ⁻¹]	Kvaliteta tla -- Provjera tla za odabrane elemente rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom uporabom ručnog ili prijenosnog instrumenta	HRN ISO 13196:2013	tlo

Određeno u Laboratoriju Zavoda za opću proizvodnju bilja, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

*Određeno u Laboratoriju Zavoda za Pedologiju, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

3.6. Statistička analiza

Dobiveni podaci analizirani su i koristeći statistički Software SAS 9.1 (SAS Inst. Inc). Varijabilnost unutar uzoraka za sve ispitivane parametre je određivana analizom varijance (One-Way ANOVA).

Razlike između srednjih vrijednosti, ukoliko je bilo potrebno, testirane *post-hoc* (Fisher LSD) testom. Za sve statističke testove prag značajnosti iznosio je 5 %.

3.7. Kontrola kvalitete

Kontrola kvalitete bila je uključena u istraživanje tijekom svih mjerenja i rukovanja uzorcima. Radilo se prema standardnim operativnim postupcima i dobrom laboratorijskom praksom. Točnost mjerenja je provjeravana korištenjem referentnog materijala ISE 863. Preciznost je određivana ponavljanjem pojedinih mjerenja na isti način (tri puta).

Tablica 3. prikazuje preciznost i relativnu pogrešku mjerenja referentnog materijala ISE 863. Preciznost i pogrešku mjerenja za Antinom (Sb) nije bilo moguće izmjeriti jer je njegova količina u referentnom materijalu bila ispod granice detekcije metode (<LOD).

Tablica 3: Preciznost i točnost mjerenja referentnog uzorka

ISE 853		Ni	Cu	Pb	Zn
preciznost mjerenja	RSD, %	9	6	2	1
pogreška mjerenja	rel. pogreška %	8	9	3	-15

Određeno u Laboratoriju Zavoda za opću proizvodnju bilja, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

4. Rezultati i rasprava

4.1. Analiza kontrolnog uzorka tla i glinenog goluba

U Tablici 4. prikazani su rezultati osnovne agrokemijske analize kontrolnog uzorka (-40 m) tla sa streljane Luže.

Tablica 4. Rezultati kemijske analize kontrolnog uzoraka tla

Redni broj	Parametar	Jedinica	Vrijednost
1.	pH _{KCl}	-	7,1
2.	EC	μS/cm	154
3.	Tekstura tla	-	praškasto - ilovasta
	Udio pijeska (2,0 - 0,063 mm)	%	17,8
	Udio praha (0,063 – 0,002 mm)	%	73,6
	Udio gline (< 0,002 mm)	%	8,6
4.	Humus (OM)	%	5,2
5.	TC	%	4,5
6.	TN	%	0,371
7.	TS	%	0,079
8.	w(CaCO ₃)	%	1,1
9.	P _{AL} (P ₂ O ₅)	mg/100 g tla	9,4
10.	K _{AL} (K ₂ O)	mg/100 g tla	18,6
11.	Pb	mgkg ⁻¹	24
12.	Sb	mgkg ⁻¹	<LOD (3 mgkg ⁻¹)

13.	Cu	mgkg ⁻¹	30
14.	Ni	mgkg ⁻¹	30
15.	Zn	mgkg ⁻¹	90

Određeno u Laboratoriju Zavoda za opću proizvodnju bilja, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

U tablici 5. Prikazani su rezultati kemijske analize sastava glinenog goluba u mgkg⁻¹. LE (light elements) predstavljaju kemijske elemente atomske mase manje od mase magnezija poput kisika (O) ugljika (C) dušika (N) i drugih.

Slika 8. prikazuje glinene golubove sa streljane Luže.

Tablica 5. Rezultati kemijske analize sastava glinenog goluba

		LE	Ca	Ti	Si	Fe	Sr	Zn	K	Zr	Th
Glineni golub	mgkg ⁻¹	648237	329006	237	1371	459	282	21	928	9	7

Određeno u Laboratoriju Zavoda za opću proizvodnju bilja, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu



Slika 8. Glineni golubovi
Izvor: izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec

4.2. pH vrijednost tla

Tablica 6. i graf 1. prikazuju rezultate pH vrijednosti tla određenih iz prikupljenih uzoraka. Prosječna izmjerena vrijednost pH na kontrolnom uzorku (-40 m) iznosila je 7,09.

Prosječna vrijednost pH na udaljenosti 240 m iznosila je 7,13 dok je najniža prosječna pH vrijednost izmjerena na udaljenosti 100 m te je iznosila 4,99.

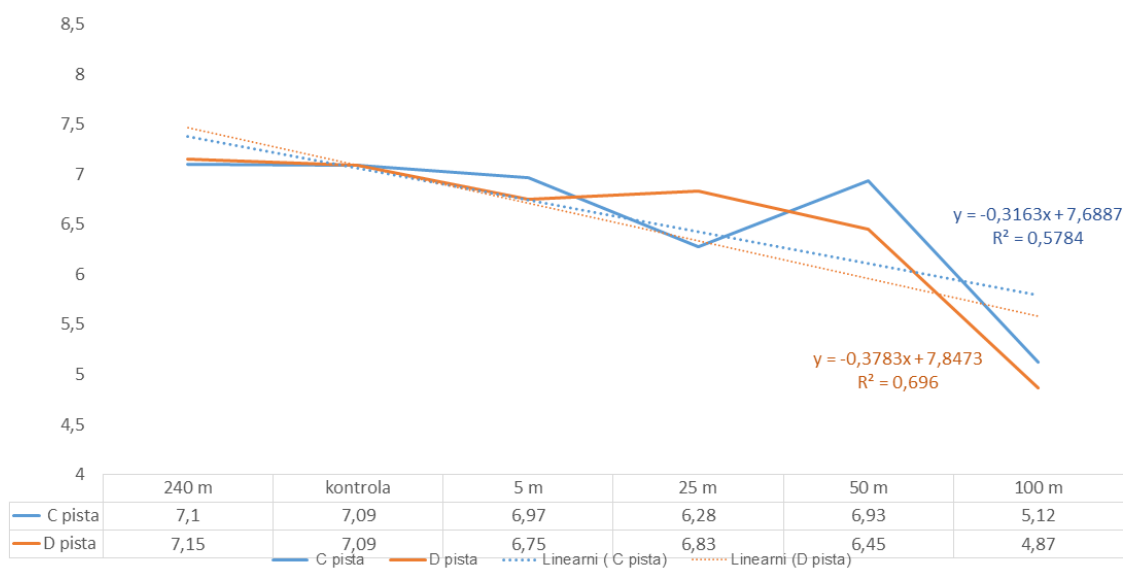
Razina kiselosti tla rasla je s udaljenošću od streljačke pozicije. Prema Roemer-Orphalovoj tablici utvrđena je vrlo jaka korelacija udaljenosti i pH na pisti C ($r=0,834$) i na pisti D ($r=0,760$). Razlika kontrolnog uzorka i prosječnih vrijednosti uzoraka sa 100 metara iznosila je čak 2,14 jedinica pH.

Tablica 6. Rezultati pH i MDK metala u tlu u odnosu na pH

pH 1 M KCl (1:2,5)	C pista	D pista	Prosjek	Pb MDK	Cu MDK	Ni MDK	Zn MDK
240 m	7,10	7,15	7,13	150	120	75	200
-40 m	7,09	7,09	7,09	150	120	75	200
5 m	6,97	6,75	6,86	150	120	75	200
25 m	6,28	6,83	6,56	150	120	75	200
50 m	6,93	6,45	6,69	150	120	75	200
100 m	5,12	4,87	4,99	50	60	30	60

Određeno u Laboratoriju Zavoda za pedologiju, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

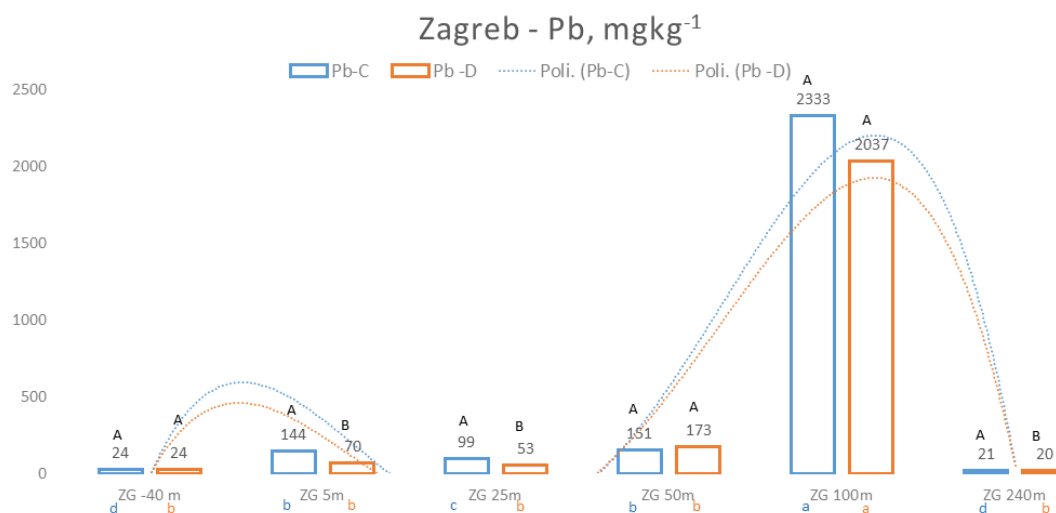
Izvor: Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (NN 71/19)



Graf 1. pH vrijednosti tla

4.3. Zagreb – Olovo (Pb), mgkg⁻¹

Na grafu 2. prikazane su prosječne vrijednosti za količinu olova na strelištu C i D na udaljenostima -40 m, 5 m, 25 m, 50 m, 100 m i 240 m. Granica detekcije metode za olovo (Pb) iznosila je 3 mgkg⁻¹.



Srednje vrijednosti označene istim velikim slovima između strelišta (C/D) i istim malim slovima između udaljenosti od streljačke pozicije (-40m/5m/25m/50m/100m/240m) nisu statistički značajne (Fisherov test, $p < 0.05$)

Graf 2. Statistička obrada podataka za količinu olova

Najviša razina olova (Pb) izmjerena je kod obje istraživane piste na udaljenosti od 100 metara. Na pisti C izmjereno je 2333 mgkg⁻¹ dok je kod piste D izmjereno 2037 mgkg⁻¹. Dobivene vrijednosti nadmašuju maksimalnu dopuštenu koncentraciju olova iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta koja za pistu C iznosi 100 mgkg⁻¹ dok za pistu D iznosi 50mgkg⁻¹. Nadalje, ove vrijednosti znatno prelaze vrijednosti intervencije (Intervention Values – INTV) od 530 mgkg⁻¹ koje su propisane u Nizozemskoj prema Soil Remediation Circular (2013.).

Količine olova kod uzoraka s udaljenosti 50 metara iznosile su 151 mgkg⁻¹ kod piste C te 173 mgkg⁻¹ kod piste D. Obje vrijednosti prelaze maksimalne dopuštene koncentracije olova u tlu od 150mgkg⁻¹ iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (2019) za izmjereni pH. Na udaljenosti od 5 m i 25 m izmjerena je statistički značajno veća koncentracija olova na pisti C koja se dulje koristi. Na pisti C i udaljenosti od 5 m izmjereno je 144 mgkg⁻¹ što je blizu vrijednosti MDK. Pri istoj udaljenosti na pisti D izmjereno je 70 mgkg⁻¹ što je statistički značajno manje nego kod piste C. Kod svih uzoraka osim kontrolnog uzorka i uzorka na 50 m utvrđena je statistički značajna razlika u koncentraciji olova (Pb) u tlu između piste C i D.

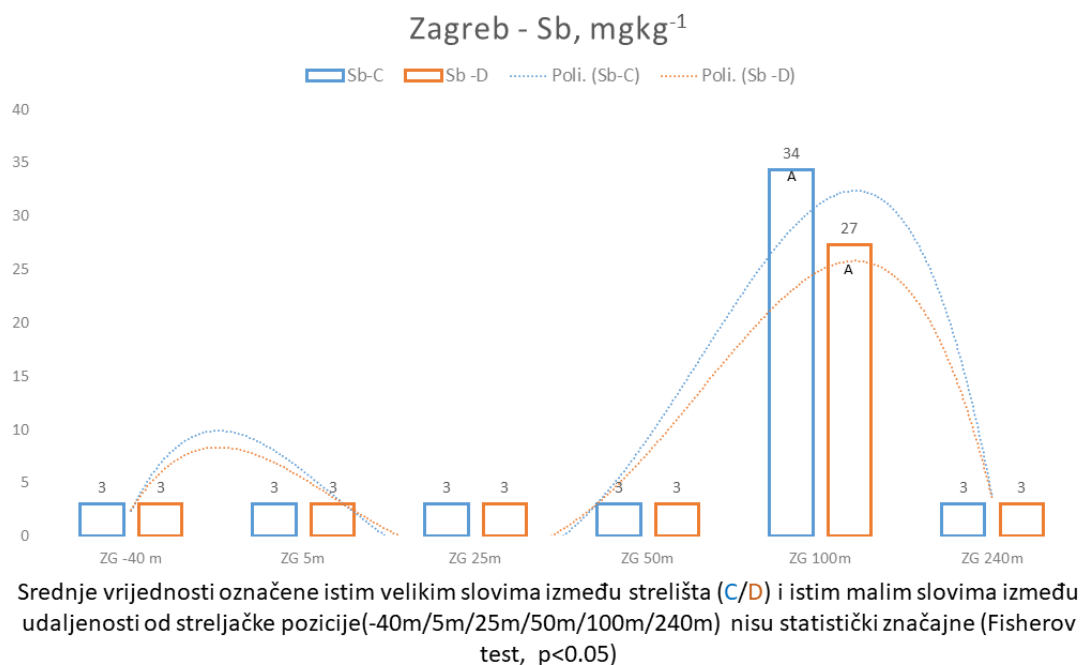
4.4. Zagreb – Antimon (Sb), mgkg⁻¹

Graf 3. prikazuje prostornu varijabilnost antimona na streljani Luže. Iz grafa je vidljivo da ne postoji signifikantna razlika u dobivenim rezultatima između piste C i D na udaljenosti 100 m.

Na piste C mjerenjem je dobiveno 34 mgkg⁻¹ antimona, dok je na piste D dobiveno 27 mgkg⁻¹ antimona. Na svim ostalim udaljenostima piste C i D antimon se nalazi u tragovima te je koncentracija bila niža od granice detekcije metode koja iznosi 3 mgkg⁻¹.

Prema Soil Remediation Circular (2013.) u Nizozemskoj razina intervencije za sanaciju zagađenog tla iznosi 22 mgkg⁻¹ za antimon (Sb).

Geokemijski atlas Europe (Salminen i sur. 2005.) navodi koncentracije antimona u prirodi (Sb) na području Hrvatske između 0,83 mgkg⁻¹ i 3,06 mgkg⁻¹.

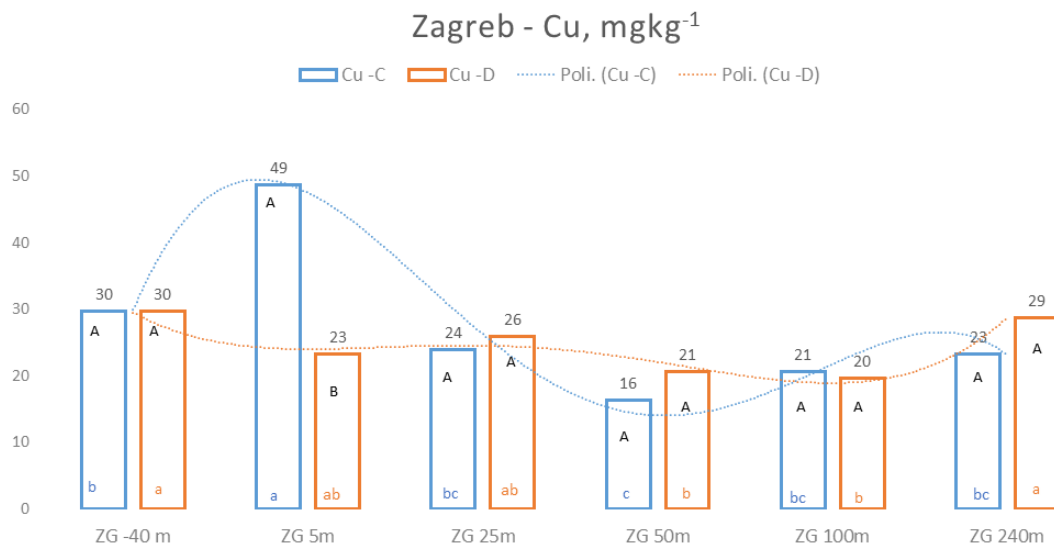


Graf 3. Statistička obrada podataka za količinu antimona

4.5. Zagreb – Bakar (Cu), mgkg⁻¹

Na grafu 4. prikazane su koncentracije bakra (Cu) u tlu na streljani Luže. Granica detekcije metode za bakar iznosila je 4 mgkg⁻¹. Najmanja količina bakra izmjerena je na pisti C na udaljenosti od 50 metara i iznosila je 16 mgkg⁻¹ dok je najveća koncentracija izmjerena na udaljenosti od 5 metara iste piste te je iznosila 49 mgkg⁻¹.

Kod kontrolnog uzorka dobivena koncentracija bakra iznosila je 30 mgkg⁻¹. Statistički značajna razlika u koncentraciji bakra između piste C i D vidljiva je na udaljenosti od 5 metara. Prema pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (2019) maksimalna dopuštena koncentracija bakra u tlu iznosi 120 mgkg⁻¹ kod pH tla iznad 6 dok je kod pH manjeg od 5 maksimalna dopuštena koncentracija bakra 60 mgkg⁻¹. Svi dobiveni rezultati bili su niži od maksimalnih dopuštenih koncentracija iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (2019).



Srednje vrijednosti označene istim velikim slovima između streljišta (C/D) i istim malim slovima između udaljenosti od streljačke pozicije (-40m/5m/25m/50m/100m/240m) nisu statistički značajne (Fisherov test, $p < 0.05$)

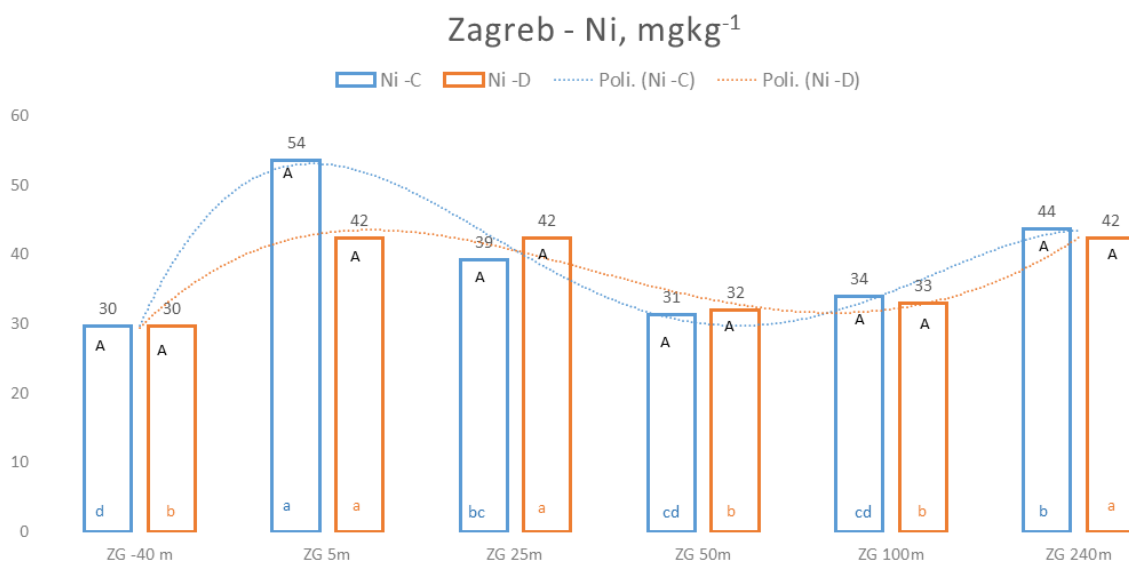
Graf 4. Statistička obrada podataka za količinu bakra

4.6. Zagreb – Nikal (Ni), mgkg⁻¹

Graf 5. prikazuje izmjerene koncentracije nikla u tlu na streljani Luže. Razina detekcije metode za nikal iznosila je 6 mgkg⁻¹. Najviša koncentracija nikla izmjerena je na pisti C na udaljenost od 5 metara te je iznosila 54 mgkg⁻¹. Najniža je koncentracija izmjerena na kontrolnome (-40 m) uzorku te je iznosila 30 mgkg⁻¹. Između piste C i D nije utvrđena statistički značajna razlika.

Prema Geokemijskom atlasu Hrvatske (2010.) razine dobivene istraživanjem na streljani Luže nisu se značajnije razlikovale od koncentracija u najčešćim tipovima tla u Hrvatskoj.

Na udaljenosti od 100 metara na pistama C i D dobivene su koncentracije nikla od 34 i 33 mgkg⁻¹. Dobiveni iznosi uz prisutan pH 4,87 kod piste D prelazi maksimalne dopuštene koncentracije nikla (30 mgkg⁻¹) u tlu prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (2019).



Srednje vrijednosti označene istim velikim slovima između streljišta (C/D) i istim malim slovima između udaljenosti od streljačke pozicije (-40m/5m/25m/50m/100m/240m) nisu statistički značajne (Fisherov test, $p < 0.05$)

Graf 5. Statistička obrada podataka za količinu nikla

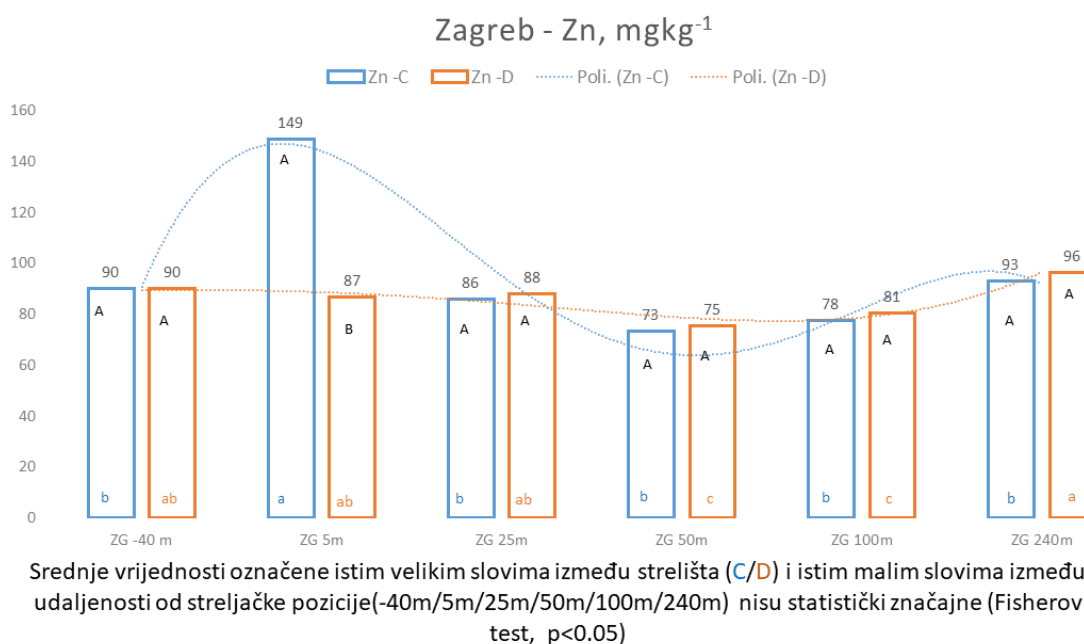
4.7. Zagreb – Cink (Zn), mgkg⁻¹

Graf 6. prikazuje prostornu varijabilnost cinka na streljani Luže. Razina detekcije metode za cink iznosila je 2 mgkg⁻¹.

Minimalna koncentracija cinka izmjerena je kod uzorka s piste C i udaljenosti od 50 metara koja je iznosila 73 mgkg⁻¹ dok je maksimalna koncentracija od 149 mgkg⁻¹ izmjerena na pisti C i udaljenosti 5 metara. Statistički značajna razlika između piste utvrđena je na udaljenosti od 5 metara dok na ostalim udaljenostima nije bilo značajnije razlike. Razlike u koncentracijama na različitim udaljenostima je bilo ali nisu bile značajne.

Koncentracije cinka (Zn) u tlu prema Geokemijskom atlasu Hrvatske (2010.) iznosi u prosjeku 88 mgkg⁻¹ što se značajno ne razlikuje od većine izmjerenih uzoraka s iznimkom uzorka piste C na udaljenosti 5 metara.

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta iz 2019. godine, vrijednost cinka na udaljenosti 100 metara kod piste D prelazila je maksimalnu dopuštenu koncentraciju od 60 mgkg⁻¹ dok je kod najviše izmjerene koncentracije od 149 mgkg⁻¹ i prisutnog pH od 6,97 nije prelazila maksimalnu dopuštenu koncentracija koja iznosi 200 mgkg⁻¹.



Graf 6. Statistička obrada podataka za količinu cinka

5. Zaključak

Na osnovi provedenog istraživanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Kiselost tla rasla je s povećanjem udaljenosti od streljačke pozicije. Korelacija udaljenosti i povećanja kiselosti je vrlo jaka. Zamijećen je pad od čak 2,14 jedinica pH na uzorku 100 metara u odnosu na uzorke s udaljenosti +240 metara i -40 metara koji u prosjeku iznose 7,10 i pokazuju vrijednosti prirodnog tla. Na uzorcima kod najveće kiselosti tla izmjerene su i najviše koncentracije antimona i olova u uzorcima kod obje piste.
- Izmjerene vrijednosti razlikovale su se između duže korištene piste C i manje korištene piste D na udaljenosti od 5 metara za nikal, bakar, olovo i cink. Kod svih elemenata koncentracija je bila signifikantno viša na pisti C, osim kod nikla iako je uočen trend.
- Koncentracije koje prelaze MDK razine prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta izmjerene su za olovo na udaljenostima 50 i 100 metara na obje piste. Na udaljenosti 5 metara kod piste C koncentracija olova bila je malo ispod MDK (144 mgkg^{-1}). Izmjerene koncentracije nikla i cinka prelazile su MDK prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta na uzorcima na 100 metara kod piste D (pH vrijednost bila je 4,87).
- Koncentracije antimona iz uzoraka s udaljenosti 100 metara prekoračivale su razine intervencije za sanaciju tla propisane u Nizozemskoj ($>22 \text{ mgkg}^{-1}$). Razinu intervencije za sanaciju tla u Nizozemskoj također su prelazile izmjerene koncentracije olova s udaljenosti od 100 metara na duže korištenoj pisti C i manje korištenoj pisti D ($>530 \text{ mgkg}^{-1}$).
- Dokazan je utjecaj streljaštva i vremena korištenja na zdravlje tla. Najveći utjecaj streljaštva dokazan je za zakiseljavanje tla i znatno povišeni sadržaj Pb i Sb na 100 m od streljačke pozicije.

6. Popis literature

1. Anonymus (2006). Thematic Strategy for Soil Protection. Commission of the European Communities, Brussels, COM(2006)231 final
2. Anonymus (2019). Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, Zagreb, Narodne novine br. 71/2019
3. Astrup T., Boddum J.K., Christensen T.H. (1999). Lead distribution and mobility in a soil embankment used as a bullet stop at a shooting range. *Journal of Soil Contamination*, 8/6: 653-665
4. Bašić F. (1994). Klasifikacija oštećenja tala Hrvatske. *Agronomski glasnik*, 3-4:291-310.
5. Bašić F., Zgorelec Ž., Kisić I., Mesić M., Sajko K., Vuković I., Jurišić A. (2009). Dinamika sadržaja žive u poljoprivrednim tlima Podravine u višegodišnjem razdoblju (1991.-2008.). *Zbornik radova: Tehnologija zbrinjavanja otpada i zaštite tla*, 243-248
6. Baykov B. D., Stoyanov M.P., Gugova M.L. (1996). Cadmium and lead bioaccumulation in male chickens for high food concentrations. *Toxicology and Environment Chemistry* 54: 155– 159. Beiglböck, C., T. Steineck, F. Tataruch, T. Ruf, 2001: Environmental cadmium induces histopathological changes in kidneys of roe deer. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 1811–1816
7. Bini C. (2011). From soil contamination to land restoration - Air, Water and Soil Pollution Science and Technology, Nova Science Publishers Inc, Università Ca' Foscari Venezia, New York, United States
8. Blum W.E.H. (2013). Soil and land resources for agricultural production: General trends and future scenarios – A worldwide perspective. *International Soil and Water Conservation Research*, 1/3: 1-14
9. Burrough P.A. (1993). Fractals and Geostatistical methods in landscape studies. In: N. Lam & L. deCola (eds) *Fractals in geography*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp. 87-112
10. Cao X., Ma L.Q., Hardison J.D., Harris W.G. (2003). Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. *Journal of Environmental Quality*, 32/2: 526-534
11. Castrignano A., Maiorana M., Fornaro F., Lopez N. (2002). 3D spatial variability of soil strength and its change over time in a durum wheat field in Southern Italy. *Soil Till. Res.* 65(1), 95-108
12. Craig J.R., Rimstidt J.D., Bonnaffon C.A., Collins T.K. (1999). Surface water transport of lead at a shooting range, Springer
13. DeBusk W.F. (1999). Wastewater treatment wetlands: Contaminant Removal Processes. Institute of Food and Agricultural Science, University of Florida, 5.

14. Dinake P., Maphane O., Sebogisi K., Kamwi O. (2018). Pollution status of shooting range soils from Cd, Cu, Mn, Ni and Zn found in ammunition. *Cogent Environmental Science*, 4/1
15. Duce J.A., Bush J.I. (2010). Biological metals and Alzheimer's disease: Implications for therapeutics and diagnostics. *Progress in Neurobiology* 92: 1–18
16. Evangelou M.W.H., Hockmann K., Pokharel R., Jakob A., Schulin R. (2012). Accumulation of Sb, Pb, Cu, Zn and Cd by various plants species on two different relocated military shooting range soil. *Journal of Environmental Management*, 108: 102-107
17. Fayiga A.O., Saha U.K. (2016). Soil pollution at outdoor shooting ranges: Health effects, bioavailability and best management practices. *Environmental Pollution*, 216: 135-145
18. Fitz W. J., Wenzel W.W. (2002). Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99: 259–278
19. Halamić J., Miko, S. (2009). *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Izdavač Hrvatski geološki institut iz Zagreba (Halamić i Miko, urednici).
20. Heege H. J. (2013). *Precision in Crop Farming*. Springer, Dordrecht, The Netherlands.
21. Hockmann K., Tandy S., Lenz M., Reiser R., Conesa H.M., Keller M., Schulin R. (2015). Antimony retention and release from drained and waterlogged shooting range soil under field conditions. *Chemosphere*, 134: 536-543
22. HRN ISO 10390:2005 (2005). *Kakvoća tla - Određivanje pH-vrijednosti*
23. HRN ISO 10693:2014 (2014). *Kvaliteta tla - Određivanje sadržaja karbonata - Volumetrijska metoda*
24. HRN ISO 10694:2004 (2004). *Kakvoća tla - Određivanje organskoga i ukupnog ugljika suhim spaljivanjem (elementarna analiza)*
25. HRN ISO 11265:2004 (2004). *Kakvoća tla - Određivanje specifične električne vodljivosti*
26. HRN ISO 11277:2009 (2009). *Kvaliteta tla - Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla - Metoda prosijavanja i sedimentacije*
27. HRN ISO 11464:2006 (2006). *Kakvoća tla - Priprema uzorka za fizikalno-kemijske analize*
28. HRN ISO 13196:2013 (2013). *Kvaliteta tla - Provjera tla za odabrane elemente rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom uporabom ručnog ili prijenosnog instrumenta*
29. HRN ISO 13878:2004 (2004). *Kakvoća tla - Određivanje sadržaja ukupnog dušika suhim spaljivanjem ("elementarna analiza")*
30. HRN ISO 15178:2005 (2005). *Kakvoća tla - Određivanje ukupnog sumpora suhim spaljivanjem*
31. HRN ISO 18400-102:2017 (2017). *Kvaliteta tla - Uzorkovanje - 102. dio: Odabir i primjena metoda uzorkovanja*

32. Imas P. (2000). Integrated nutrient management for sustainable crop yields in calcareous soils, National symposium on Balanced nutrition of groundnut and other field crops grown in calcareous soils of India, Gujarat, India
33. IUSS Working Group WRB. (2015). World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
34. Iyaka Y.A. (2011). Nickel in soils: A review of its distribution and impacts, Federal University of Technology, Minna, 2011.
35. Jastrow J.D., Amonette J.E., Bailey V.L. (2007). Mechanisms controlling soil carbon turnover and their potential application for enhancing carbon sequestration. Argonne National Lab. Argonne, Volume 80, USA
36. Jurišić A., Kisić I., Zgorelec Ž., Kvaternjak I. (2012). Influence of water erosion on copper and sulphur distribution in vineyard soils. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 2A; 880-889
37. Kabata-Pendias A. (2001). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, 413
38. Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B. (2007): Trace elements from soil to human. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
39. Kabata-Pendias A., Sadurski W. (2004). Trace element and compounds in the environment, Wiley – V.C.M., Weinheim, 2th ed, 79-99
40. Karita K., Shinozaki T., Yano E., Amari N. (2000). Blood lead levels in copper smelter workers in Japan. *Industrial Health* 38: 57-61
41. Kisić I., Zgorelec Ž., Percin A. (2018). Soil treatment engineering. Chapter in book: Environmental engineering – Basic Principles. Ed. Tomasic V. & Zelic B. Publisher: De Gruyter, p. 392: 277-315
42. Kisić I. (2012). Sanacija onečišćenoga tla. Zagreb, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Uloge tla, Onečišćenje tla, 52-55, 115-117
43. Kogel J. (2006). Industrial Minerals & Rocks, Commodities, Markets, and Uses, Colorado: Society for mining, Metallurgy and Exploration
44. Lin Z. (1996). Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Örebro County, Sweden, *Environmental Geology* volume 27, 370–375
45. Lindsay W.L. (1972). Zinc in Soil and Plant Nutrition, *Advances in Agronomy*, Volume 24, 1972, 147-186
46. Lončarić Z., Rastija D., Popović B., Karalić K., Ivezić V., Zebec V. (2014). Uzorkovanje tla i biljke za agrokemijske i pedološke analize, Poljoprivredni fakultet, ISBN 978-953-7871-17-8, Osijek
47. Maradin M. i Filipčić A. (2012). Prostorne razlike u varijabilnosti padalina Središnje Hrvatske. *Hrvatski geografski glasnik* 74/1, 41-59
48. Mariussen E., Johnsen I.V., Strømseng A.E. (2017). Distribution and mobility of Lead (Pb), Copper (Cu), Zinc (Zn) and Antimony (Sb) from ammunition residues on shooting

- ranges for small arms located on mires. *Environmental Science and Pollution Research International*, 24/11, 10182-96
49. Mengel K. i Kirkby E.A. (1987). *Principles of plant nutrition*, International Potash Institute, Basel, Švicarska
 50. Mozafar A., Ruh R., Klingel P., Gamber H., Egli S., Frossard E. (2002). Effect of Heavy Metal Contaminated Shooting Range Soil of Mycorrhizal Colonization of Roots and Metal Uptake by Leek. *Environmental Monitoring and Assessment* 79, 177-191
 51. Mudrović S. i Rezić I. (2014). Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstu. *International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology* 4: 54-64
 52. Murray K., Bazzi A., Carter C., Ehlert A., Kopec M., Richardson J., Sokol H. (1997). Distribution and mobility of lead in soils at an outdoor shooting range. *Journal of Soil Contamination*, 6: 79-93
 53. Nordberg G.F., Fowler B.A., Nordberg M., Friberg L.T. (2007). *Handbook on the Toxicology of Metals*. London: Elsevier.
 54. Okkenhaug G., Smebye A.B., Pabst T., Amudsen C.E., Sævarsson H., Breedveld G.D. (2017). Shooting range contamination: mobility and transport of lead (Pb), copper (Cu) and antimony (Sb) in contaminated peatland. *Journal of Soils and Sediments* 18, 3310-3323
 55. Okkenhaug G. i Mulder J. (2016). *Encyclopaedia of Soil Science: Antimony*. Third Edition, CRC Press, USA
 56. Pastor A.V., Palazzo A., Havlik P., Biemans H., Wada Y., Obersteiner M., Kabat P., Ludwig F. (2019). The global nexus of food-trade-water sustaining environmental flows by 2050. *Nature Sustainability*, 2: 499-507
 57. Resulović H. (1997). Utjecaj tehnološkog razvoja na procese oštećenja zemljišta, mjere sanacije i zaštite. *Zbornik radova sa Stručnog skupa "Zaštita okolice - Tuzla '97"*. Tuzla, 32-34
 58. Rijkswaterstaat Environment (2013). *Soil remediation circular 2013*. Dutch Ministry of Infrastructure and Water Management, Nizozemska
 59. Robinson B.H., Bischofberger S., Stoll A., Schroer D., Furrer G., Roulier S., Gruenwald A., Attinger W., Schulin R. (2007). Plant uptake of trace elements on a Swiss military shooting range: Uptake pathways and land management implications, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Universita'tstrasse 16, CH-8092 Zurich, Switzerland
 60. Rooney C.P., McLaren R.G., Cresswell R.J. (1999). Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot. *Water Air and Soil Pollution*, 116, 535-548
 61. Salminen R., Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamić J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.A., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandstrom H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T. (2005). *Geochemical Atlas of Europe, Part 1, Background Information, Methodology and Maps*, Espoo: Geological Survey of Finland, Finska

62. Sanderson P., Naidu R., Bolan N., Bowman N., McLure S. (2012). Effect of soil type on distribution and bioaccessibility of metal contaminants in shooting range soils. *Sci Total Environ*, 438:458-62
63. Scheuhammer A. M., Norris S.L. (1995). A review of the environmental impacts of lead shotshell ammunition and lead fishing weights in Canada. Canadian wildlife service. Number 88
64. Sehuba N., Kelebemang R., Totolo O., Loetsang M., Kamwi O., Dinake P. (2017). Lead pollution of shooting range soils. *South African Journal of Chemistry*, 70, 21-28
65. Sekhon B.S. (2013). Metalloid compounds as drugs, *Res Pharm Sci*. 2013 Jul-Sep; 8(3): 145–158
66. Sekulić P., Kastori R., Hadžić V. (2003). Zaštita zemljišta od degradacije. Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 230
67. Seshadri B., Bolan N.S., Choppala G., Kunhikrishnan A., Sanderson P., Wang H., Currie L.D., Tsang D.C.W., Ok Y.S., Kim G. (2017). Potential value of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of mixed heavy metal contaminants in shooting range soil. *Chemosphere*. 2107 Oct; 184, 197-206
68. Singh O. V., Labana S., Pandey G., Budhiraja R. i Jain R. K. (2003). Phytoremediation: an overview of metallion decontamination from soil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 61, 2003, 405-412
69. Smedley P. L., Kinniburgh D. G. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517–568
70. Springer O. P., Springer D. (2008). *Otrovani modrozeleni planet, Priručnik iz ekologije, ekotoksikologije i zaštite prirode i okoliša*, Meridijani, Samobor, 296
71. Sun F., Yun D., Yu X. (2017). Air pollution, food production and food security: A review from the perspective of food system. *Journal of Integrative Agriculture*, 16/12: 2945-2962
72. Sundar S., Chakravarty J. (2010). Antimony Toxicity, Department of Medicine, Institute of Medical Sciences, Banaras Hindu University, Varanasi 221 005, India, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2010, 7(12), 4267-4277
73. Šarić T., Beus V., Gadžo D., Đikić M. (1999). *Uništavanje i zaštita zemljišta*. IGP Garmond, Sarajevo.
74. Škorić A. (1982). *Priručnik za pedološka istraživanja*, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb, 14
75. Tanskanen H., Kukkonen I., Kaija J. (1991). Heavy metal pollution of environment in a shooting range area, Helsinki Finland, [0905941489](#), [0905941462](#)
76. Urrutia-Goyes R., Argyraki A., Ornelas-Soto N. (2017). Assessing Lead, Nickel, and Zinc Pollution in Topsoil from a Historic Shooting Range Rehabilitated into a Public Urban Park, *Int J Environ Res Public Health*. 2017 Jun 30;14(7):698
77. USGS U.S.Geological Survey (2013). Mineral industry surveys: lead in January 2013. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/mis-201301-lead.pdf>

78. Van Zwieten L., Kimber S., Morris S., Chan K.Y., Downie A., Rust J., Joseph S., Cowie A. (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, 327 (2010), 235–246
79. Varallyay G. (2007). Soil Resilience – Is soil renewable natural resources? VI. Alps-Adria Scientific Workshop. Obervellach Austria, p. 1277-1284
80. Vukadinović V., Lončarić Z. (1998). *Ishrana bilja*, Poljoprivredni fakultet, ISBN 9789536331048
81. Vukadinović V., Vukadinović V. (2011). *Ishrana bilja*, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek
82. Wersin P., Johnson C.A., Furrer G. (2002). Antimony contamination in soil and ground water by shooting range activities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (15 A), A829-A829, 2002
83. White R.E. (2006). *Principles and Practice of Soil Science - The Soil as a Natural Resource*. Blackwell Publishing, Fourth edition, p. 387
84. Wright, D.A., Welbourn, P. (2002). *Environmental Toxicology*. Cambridge environmental chemistry series 11, University Press, Cambridge

Popis korištenih izvora – poveznica:

Geokemijski atlas

https://bib.irb.hr/datoteka/454977.Geokemijski_atlas-RH2.pdf - pristup 12.03.2021.

Periodni sustav elemenata

<http://www.pse.pbf.hr/> - pristup 13.03.2021.

EEA – Europska agencija za okoliš

<https://www.eea.europa.eu/hr/signals/signali-2020/articles/oneciscenje-zemljista-i-tla-2014>
- pristup 20.04.2021.

Periodic table

<https://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc> - pristup 16.05.2021

Državni hidrometeorološki zavod

https://meteo.hr/klima.php?section=klima_podaci¶m=k2_1&Godina=2020 – pristup 08.09.2021.

Životopis

Radovan Abramović rođen je 13. lipnja 1991. godine u Zagrebu. Završio je osnovnu školu Marin Držić nakon koje je školovanje nastavio u Prvoj općoj gimnaziji u Zagrebu. Godine 2013. upisao je studij Lovstva na Veleučilištu u Karlovcu gdje je 2018. godine završio preddiplomski studij. Iste godine upisuje diplomski studij Ribarstvo i lovstvo na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Za vrijeme studiranja pa sve do danas, Radovan se bavi streljaštvom u disciplini Trap u kojoj postiže vrlo dobre rezultate te povremeno nastupa za reprezentaciju Hrvatske.