

Učinci primjene soli na akumulaciju metala u tlu na području Parka prirode Medvednica

Željковиć, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:204:975231>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-08**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Učinci primjene soli na akumulaciju metala u tlu na području Parka prirode Medvednica

DIPLOMSKI RAD

Karla Željković

Zagreb, rujan, 2020.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Diplomski studij:

Agroekologija

Učinci primjene soli na akumulaciju metala u tlu na području Parka prirode Medvednica

DIPLOMSKI RAD

Karla Željковиć

Mentor:

Doc.dr.sc. Aleksandra Perčin

Zagreb, rujan, 2020.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Karla Željковиć**, JMBAG 0178104527, rođen/a 09.06.1996. u Karlovcu, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

UČINCI PRIMJENE SOLI NA AKUMULACIJU METALA U TLU NA PODRUČJU PARKA PRIRODE MEDVEDNICA

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/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 upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta / studentice



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice Karle Željковиć, JMBAG 0178104527, naslova

UČINCI PRIMJENE SOLI NA AKUMULACIJU METALA U TLU NA PODRUČJU PARKA PRIRODE MEDVEDNICA

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. doc.dr.sc. Aleksandra Perčin mentor

2. izv.prof.dr.sc. Aleksandra Bensa član

3. doc.dr.sc. Monika Zovko član

Zahvala

Ovime zahvaljujem mentorici doc.dr.sc. Aleksandri Perčin na tome što mi je ukazala povjerenje i strpljenje i prihvatila biti mojom mentoricom za ovaj diplomski rad. Zahvaljujem također i kolegama Antunu i Dori, s kojima je bilo lijepo surađivati na gotovo svim projektima tokom diplomskog studija. Posebna zahvala ide roditeljima Dubravku i Andreji koji nikada nisu preispitivali moje odluke i financirali i podržavali svih pet godina studija, kao i sve ostalo u životu.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. CILJ RADA.....	2
2. PREGLED LITERATURE	3
2.1. TEŠKI METALI	3
2.1.1. <i>Krom</i>	4
2.1.2. <i>Željezo</i>	5
2.1.3. <i>Nikal</i>	6
2.1.4. <i>Bakar</i>	7
2.1.5. <i>Olovo</i>	8
2.2. ZIMSKO ODRŽAVANJE CESTA.....	10
2.3. TEŠKI METALI, SOLI I TLO	12
3. MATERIJALI I METODE	15
3.1. LOKACIJA, UZORKOVANJE TLA I KEMIJSKE ZNAČAJKE TLA	15
3.2. LABORATORIJSKE ANALIZE.....	16
3.3. STATISTIČKA ANALIZA.....	17
4. REZULTATI I RASPRAVA	18
4.1. VARIJABILNOST AKUMULIRANOG SADRŽAJA METALA U TLU	18
4.1.1. <i>Varijabilnost kroma</i>	19
4.1.2. <i>Varijabilnost željeza</i>	21
4.1.3. <i>Varijabilnost nikla</i>	22
4.1.4. <i>Varijabilnost bakra</i>	23
4.1.5. <i>Varijabilnost olova</i>	25
4.2. OVISNOST AKUMULIRANOG SADRŽAJA METALA O KEMIJSKIM ZNAČAJKAMA TLA	26
5. ZAKLJUČCI	30
6. POPIS LITERATURE	32
ŽIVOTOPIS	34

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Karle Željковиć**, naslova

Učinci primjene soli na akumulaciju metala u tlu na području Parka prirode Medvednica

Rezultati mnogih znanstvenih istraživanja ukazuju da primjena NaCl u zimskim uvjetima održavanja cesta utječe na povećanje reakcije tla i električne vodljivosti i na promjene u kationsko izmjenjivačkom kapacitetu tla, što djeluje na mobilnost teških metala u tlu. Poznavanje učinaka aplikacije soli zimi od iznimne je važnosti kako bi se mjerama održivog gospodarenja tlom očuvala ekološko regulacijska uloga tla u jednom zaštićenom području.

Cilj ovog rada bio je utvrditi varijabilnost ukupnog sadržaja Cr, Pb, Ni, Fe i Cu u tlu kao i njihovu ovisnost o reakciji tla, električnoj vodljivosti kao i sadržaju Cl⁻ i Na⁺. Istraživanje je uključivalo analizu 10 prosječnih uzoraka tla prikupljenih u ožujku 2015. godine uz cestu i 30 metara dalje (kontrola) nakon otapanja snijega na pet lokacija (Bliznec, JUPP Medvednica, Tomislavov dom, Miroslavec, Šestinski Lagvić) duž Sljemenske ceste koja je tijekom zime tretirana solju. Sadržaj navedenih metala u tri ponavljanja odredio se metodom prijenosne rendgenske fluorescencije, a statistička obrada podataka provela se analizom varijance uz izračun Pearsonovih koeficijenta korelacije.

Rezultati analize varijance ukazuju na značajnu akumulaciju metala u tlu u ovisnosti o udaljenosti od solju tretirane prometnice. Ovisno o lokacijama tlo je uz cestu akumuliralo metale u sljedećem rasponu: 25,0 - 128,7 mg Cr/kg; 52,0 - 407,0 mg Cu/kg; 23,7 - 79,7 mg Ni/kg; 22,3 - 26,7 mg Pb/kg i 36,7 - 53,1 mg Fe/kg. Obzirom na Pravilnikom (NN 71/19) propisane MDK vrijednosti tlo uz cestu na lokaciji Šestinski lagvić bilo je onečišćeno kromom, niklom i bakrom, a na lokaciji Miroslavec samo kromom. Sadržaj željeza i kroma bio je u vrlo jakoj i pozitivnoj ovisnosti o reakciji tla, dok je bakar jako i pozitivno varirao o električnoj vodljivosti i sadržaju klorida, a olovo negativno ali jako o sadržaju natrija u tlu.

Ključne riječi: krom, olovo, nikal, željezo, bakar

Summary

Of the master's thesis – student **Karla Željko**, entitled

Effects of salt application on metal accumulation in soil of the Medvednica Nature Park

The results of many scientific studies show that the application of NaCl in winter road maintenance conditions affects the increase of soil reactions and electrical conductivity and changes in soil cation exchange capacity, which affects the mobility of heavy metals in the soil. Knowing the effect of salt application in winter is extremely important as a measure of sustainable soil management, preserving the ecological regulatory role of soil in a protected area.

The aim of this study was to determine the variability of the total content of Cr, Pb, Ni, Fe and Cu in the soil as well as their dependence on the soil reaction, electrical conductivity and the content of Cl⁻ and Na⁺. The research included the analysis of 10 average soil samples collected in March 2015 along the road and 30 meters away (control) after snow melting at five locations (Bliznec, JUPP Medvednica, Tomislavov dom, Miroslavec, Šestinski Lagvić) along Sljemenska cesta which was treated with salt during winter. The content of these metals in three replications was determined by the method of transfer X-ray fluorescence, and statistical data processing was performed by analysis of variance with the calculation of the Pearson correlation coefficient.

The results of analysis of variance indicate a significant accumulation of metal depending on the distance from the treated road. Depending of the location, metals were accumulated in the following range: 25.0 - 128.7 mg Cr/kg; 52.0 - 407.0 mg Cu/kg; 23.7 - 79.7 mg Ni/kg; 22.3 - 26.7 mg Pb/kg and 36.7 - 53.1 mg Fe/kg. Considering the MDK values prescribed by the regulation (NN 71/19), the ground along the road at the Šestinski lagvić location was polluted with chromium, nickel and copper, and at the Miroslavec location only with chromium. The content of iron and chromium was in a very strong and positive dependence on the reaction of the soil, while copper varied strongly and positively on the electrical conductivity and chloride content, with which lead varied negatively but varied strongly on the sodium content in the soil.

Keywords: chromium, lead, nickel, iron, copper

1. Uvod

Zahvaljujući specifičnoj zemljopisnoj poziciji Republike Hrvatske, na kojoj se isprepliću četiri biogeografske regije (alpska, panonska, kontinentalna i mediteranska) te čak tri glavna klimatska područja (kontinentalna, planinska i primorska klima), Hrvatska prema svojoj bioraznolikosti pripada jednoj od najbogatijih zemalja Europe (AZO, 2014). Prema Upisniku zaštićenih područja u RH ukupno je zaštićeno 409 područja u različitim kategorijama. Zaštićena područja danas obuhvaćaju 8,61 % ukupne površine Republike Hrvatske, odnosno 12,32 % kopnenog teritorija i 1,95 % teritorijalnog mora. Najveći dio zaštićene površine su Parkovi prirode, koji čine 4,90 % ukupnog državnog teritorija (HAOP, 2020.).

Ministarstvo zaštite okoliša i prirode prema Zakonu o zaštiti prirode (NN 80/13) Park prirode definira kao prostrano prirodno ili dijelom kultivirano područje kopna i/ili mora velike bioraznolikosti i/ili georaznolikosti, s vrijednim ekološkim obilježjima te naglašenim krajobraznim i kulturno-povijesnim vrijednostima. Primarne namjene Parkova prirode su: zaštita biološke i krajobrazne raznolikosti, odgojno-obrazovna, kulturno-povijesna te turističko-rekreacijska (HAOP, 2020.).

Primjena industrijske soli (NaCl i CaCl_2) česta je praksa koja se provodi za vrijeme zimskih uvjeta na cestama. Sol uvelike umanjuje „proklizavanje“ automobila i ostalih motornih vozila po cestama te tako umanjuje i mogućnost prometnih nesreća. Poznato je, međutim da soli imaju izrazito negativan utjecaj na okoliš, posebice na tlo i podzemne vode. Natrij se u tlu ponaša kao peptizator te uzrokuje raspršivanje mikroagregata, što za posljedicu ima stvaranje pokorice, promjenu strukturnih karakteristika tla i smanjenje kapaciteta tla za zrak (Čoga, 2018.). Natrij se iz otopine tla adsorbira na negativno nabijena mjesta na česticama tla, uglavnom na minerale gline, što za posljedicu ima visoku koncentraciju natrijevih iona na adsorpcijskom kompleksu (USDA-NRCS, 2017.). Klor, odnosno kloridi sa metalima tvore lakotopljive spojeve u vodi (Norrström, 2005.) te uzrokuje koroziju i osmotski stres uvjetovan prekomjernom koncentracijom soli u zoni korijena (USDA-NRCS, 2017.). Sama sol može biti toksična za biljke u visokim koncentracijama, a s obzirom da povećava pH vrijednost tala, utječe na mobilnost i pristupačnost nekih teških metala (Bäckstorm i sur, 2004). Moglo bi se

reći da "soljenje" cesta uzrokuje takozvani domino efekt. Sol se s cesta ispire u tlo, s vremenom u podzemnu vodu te na taj način ugrožava opstanak ekosustava, djelujući na životinje, biljke i ljude. Najjednostavnija i najbrža rješenja često imaju najviše dugoročnih loših posljedica. Soli problem stvaraju i automobilima jer djeluju korozivno i nagrizaju površine cesta i samih automobila.

Povezanost između povećane koncentracije soli u tlima s povišenim biljci pristupačnim koncentracijama teških metala u tlu dokazali su Schuler i Relyea, (2018.). Povećana koncentracija soli u tlima utječe na kemijsku ravnotežu nekih spojeva, odvajajući primjerice teške metale poput Hg od organskih spojeva, što ih čini mobilnima i pristupačnima živim bićima (Zima, 2012.). Ovaj rad fokusirat će se na područje Parka prirode Medvednica, konkretnije na tla u blizini Sljemenske ceste koja se tretirala solju u sklopu njezinoga zimskog održavanja.

1.1. Cilj rada

Cilj ovog rada bio je utvrditi varijabilnost Cr, Pb, Ni, Fe i Cu u tlima uz Sljemensku cestu nakon otapanja snijega i primjene industrijske soli na pet odabranih lokacija unutar Parka prirode Medvednica, kao i utvrditi i korelacijski odnos između sadržaja metala, reakcije tla, električne vodljivosti, sadržaja klorida i natrija u tlu.

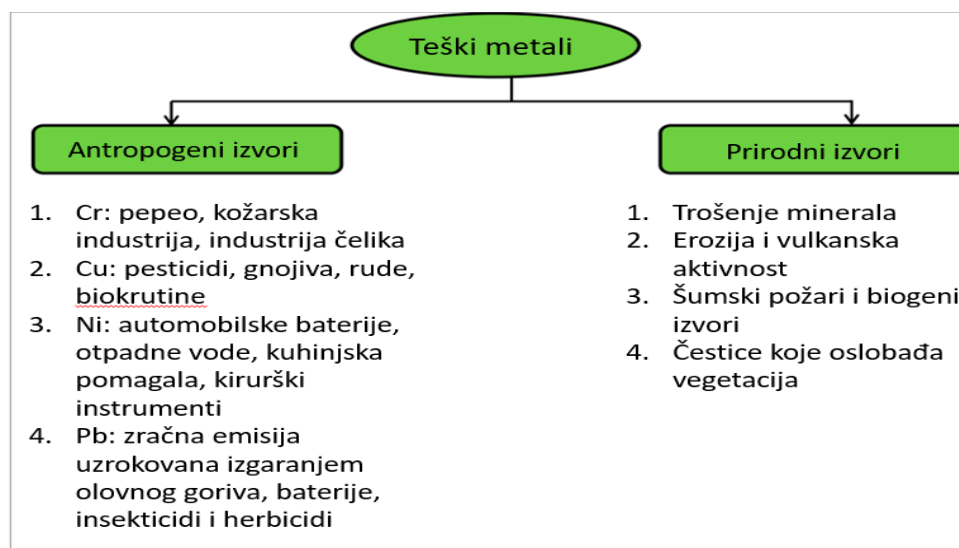
2. Pregled literature

2.1. Teški metali

Prema Kisiću (2012.) teške metale možemo definirati s kemijskog i biološkog motrišta. Navodi kako s kemijskog gledišta teške metale definiramo kao metale kojima je gustoća veća od 5 g/cm^3 s atomskim brojem većim od 20. Biološko motrište navodi kao kompleksnije, ali važnije, te objašnjava kako su Nieborer i Richardson (1980.) podijelili teške metale na 3 skupine:

1. Esencijalni elementi barem za neke organizme (V, **Cr**, Mn, **Fe**, Co, Zn i Mo)
2. Biogeni (Mn, **Fe**, **Cu**, Zn, Mo i vjerojatno **Ni**)
3. Fitotoksični elementi (Cd, Hg, **Pb**)

Problematika teških metala vrlo je kompleksna jer je, kako navodi Kisić (2012.) granica između količine, odnosno koncentracije potrebne biljkama je vrlo blizu granice koja izaziva fitotoksičnost. Isti autor navodi kako od deset najzastupljenijih elemenata u litosferi sedam pripada teškim metalima. Na slici 1 prikazani su najčešći antropogeni i prirodni izvori teških metala u prirodi.



Slika 1. Izvori teških metala u prirodi
Izvor: Dixit i sur., 2015.

Kabata-Pendias i Pendias (2001.) ističu kako istraživanja podržavaju ideju da metali induciraju biokemijske promjene u biljkama koje podsjećaju na reakcije biljaka na napad patogena. Isti autori navode da su najtoksičniji metali za biljke i mikroorganizme Hg, Cu, Ni, Pb, Co i Cd, a vjerojatno i Ag, Be i Sn. Kao problem navode i činjenicu da je jako teško utvrditi toksične koncentracije spomenutih elemenata u biljkama, jer simptomi variraju od vrste do vrste, međutim kao najčešće i nespecifične simptome ubrajaju klorozu i smeđe „točkice“ po površini listova i rubovima listova, te smeđe i zakržljale korijene. Isti autori objašnjavaju kako biljke (kao i mikroorganizmi, mahovine i lišajevi) imaju sposobnost prolongirati preživljavanje u uvjetima visokih koncentracija teških metala i općenito elemenata koji su inače prisutni u tragovima. Iz toga možemo zaključiti da je gotovo nemoguće bez analize tla i biljnog materijala zaključiti da je neko područje onečišćeno teškim metalima. U prilagodbi biljaka na teške metale važnu ulogu ima evolucija, te isti autori navode kako je evolucija u slučaju prilagodbe na metale bila rapidna kod vaskularnih biljaka i mikroorganizama.

Akumulacija teških metala u biljnom tkivu, podzemnim i površinskim vodama može negativno utjecati na cijeli ekosustav. Kruženje tvari u prirodi funkcionira na način da su svi aspekti ekosustava uključeni, odnosno teški metali iz biljaka i vode eventualno će se akumulirati i u ljudima i životinjama. Neki od štetnih utjecaja teških metala na ljude navedeni su u tablici 1.

Tablica 1. Utjecaj prekomjernih količina teških metala na ljude

Teški metal	Toksični učinak
Cr	Gubitak kose
Cu	Oštećenje mozga i bubrega, ciroza jetre, kronična anemija, iritacija želuca i crijeva
Ni	svrbež, rak pluća, problemi sa sinusima, grlobolja, imunotoksičnost, neurotoksičnost, genotoksičnost, utječe na plodnost, gubitak kose
Pb	poremećaj razvoja kod djece, smanjena inteligencija, kratkotrajni gubitak pamćenja, problemi s učenjem i koordinacijom, rizik od kardiovaskularnih bolesti

Prilagođeno iz Dixit i sur., 2015.

2.1.1. Krom

Kisić (2012.) krom opisuje kao metal sive boje koji se u prirodi pojavljuje u tlu, vulkanskoj prašini i dimu. Litofilni je element u tragovima do sporedni element, karakterističan za

visokotemperaturne okside, a prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 21. mjestu (Halamić i Miko, 2009.). Prema istim autorima, *Clark*-vrijednost kroma je 83 mg/kg, a koncentracija u tlima u velikoj mjeri ovisi o tipu matične stijene. Čoga (2018.) svrstava krom u jedan od pet ekonomski najvažnijih metala. Srednja vrijednost kroma u tlima iznosi 40 mg/kg, a tla većinom sadržavaju od 5 do 1000 mg/kg Cr, ali ponekad i manje od 5 mg/kg, ili više od 1 % (Halamić i Miko, 2009.). Prema istim autorima, krom se u tlima ponaša vrlo različito – može se reducirati, oksidirati, ostate u otopini ili adsorbirati na mineralne i organske komplekse. Prema Kisiću (2012.), krom se uglavnom primjenjuje u industriji čelika, kemijskoj industriji i nekim tehnološkim procesima (obrada materijala). Prema Halamiću i Miki (2009.) proizvodnja kroma iznosila je 107 t/god, te onečišćuje okoliš uglavnom preko industrijskih otpadnih voda (galvanizacija, tekstilna industrija i sl.). Kao izvor opasnosti za okoliš isti autor navodi primjenu u kožarskoj industriji, gdje se koristi za štavljenje, a otpatci često završavaju u doticaju s okolišem. Prema Kisiću (2012.), biljke sadržavaju male koncentracije kroma, od 0,02 do 1 mg/kg, a toksičnost za biljke nastaje s više od 5 mg/kg. Isti autor navodi kako su translokacija i usvajanje kroma u biljci niske jer se u tlu nalazi u gotovo netopivim spojevima, a biljke ga primaju u obliku Cr^{3+} i CrO_4^{2-} . Prema Halamiću i Miki (2009.) krom nije esencijalni biogeni element, ali u mikrogramske količine je bitan za biljnu, životinjsku i ljudsku prehranu. Isti autori navode kako Cr u normalnim uvjetima nije otrovan, osim u tlima nastalim na ultrabazičnim stijenama i serpentinitima, a otrovnost mu ovisi o valentnom stanju (Cr^{3+} je relativno neopasan, dok je Cr^{2+} visoko otrovan, ali ga obično ne nalazimo u prirodi). Kao najčešće izvore kroma u poljoprivrednim tlima tlima Engleske i Welsa Kisić navodi: 37 % industrijski otpad, 24 % mineralna gnojiva, 16 % atmosferska depozicija, 16 % kanalizacijski mulj, 7 % organska gnojiva.

2.1.2. Željezo

Prema Čogi (2018.) željezo je glavni litofilni element koji se nalazi na četvrtom mjestu po učestalosti u Zemljinoj kori, a dolazi u spojevima s drugim elementima, kao što su Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu i Zn i tvori mnoge okside (magnetit, hematit i maghemit), hidrokside (limonit – do 63% Fe), željezov karbonat (siderit), sulfid (pirit, markazit i pirhotit), Fe i Mg silikate (olivini, pirokseni, amfiboli, biotiti, almandin). *Clark*-vrijednost željeza iznosi 4,65 %, srednji sadržaj u magmatskim stijenama iznosi 5,6 % (ultrabaziti 9,4 %, oceanski toleitni

bazalti 6 %, bazalti 8,65 %, granodioriti 2,7 % i graniti 1,4 %), dok šejlovi imaju srednji sadržaj Fe 4,8 %, pješčenjaci 1,0 %, a karbonati 0,4 % (Halamić i Miko, 2009.). Prema istim autorima, srednji sadržaj željeza u tlima je oko 2,1 % te je za njegovu pojavu u tlima jako važna činjenica da je glavni sastojak feromagnezijevih alumosilikata. Čoga (2018.) navodi da je željezo umjereno mobilno kao Fe^{2+} , a nije mobilno u Fe^{3+} obliku te da njegova dostupnost biljkama ovisi u najvećoj mjeri o reakciji tla i redoks potencijalu. Isti autor navodi da je Fe biljkama najpristupačnije u kiselim tlima, dok se njegov nedostatak javlja najčešće na karbonatnim i alkalnim tlima. Prema Halamiću i Miki (2009.), željezo je biogeni element bitan za sve organizme, no u visokim koncentracijama je otrovno. Isti autori navode ga kao nužnog za enzimsku sintezu klorofila i kao sastavni dio hemoglobina, zbog čega njegov nedostatak u ljudskom organizmu izaziva anemiju, koja je raširen problem diljem svijeta. Dostupnost Fe u tlu ovisi o pH vrijednosti, sadržaju fosfata i sadržaju drugih metala, primjerice Co (Halamić i Miko, 2009.). Čoga (2018.) kao izvore onečišćenja željezom navodi željezni otpad, hrđu, pigmente i prašinu u tehnološkim procesima taljenja te prašinu nastalu prilikom sagorijevanja ugljena. Isti autor karakterizira da su rezerve željeza u tlu najvećim dijelom anorganske prirode, te objašnjava kako je količina željeza u otopini tla i adsorbiranog u zamjenjivom obliku mala, a u najvećoj mjeri ovisi o pH vrijednosti tla; što je tlo kiseliije, to je veća koncentracija Fe iona u otopini tla, a zbog njegove dobre pokretljivosti u kiselim tlima dolazi do ispiranja iz oraničnog u dublje slojeve tla što vodi do njegovog taloženja i formiranja nepropusnih ili slabo propusnih slojeva tla.

2.1.3. Nikal

Prema Kisiću (2012.) nikal je srebrnobijeli i teškotopiv metal koji se u prirodi najčešće nalazi u obliku sulfida i silikata, a rjeđe u obliku arsenida. Prema Halamiću i Miki (2009.) nikal je element u tragovima do sporedni element u skupini željeza sa siderofilnim, halkofilnim i litofilnim svojstvima, koji je prema zastupljenosti u Zemljinoj kori na 23. mjestu. Prema istim autorima, u silicijevim siromašnim magmama udružen je s Mg, Fe, Co, Cr i V, te je litološki indikator, slično kao Cr. Kisić (2012.) objašnjava kako je Ni^{2+} u kompeticijskom odnosu s bakrom i cinkom. *Clark*-vrijednost mu iznosi 58 mg/kg, srednji sadržaj u magmatskim stijenama je 75 mg/kg (ultrabaziti 2.000 mg/kg, bazalti 130 mg/kg, granodioriti 15 mg/kg i graniti 5 mg/kg), šejlovi imaju srednji sadržaj nikla oko 68 mg/kg, pješčenjaci 2 mg/kg i

karbonati 10 mg/kg, srednja vrijednost u najčešćim tipovima tla je oko 40 mg/kg (5–500 mg/kg), dok tla nastala na ultrabazitima mogu sadržavati koncentracije od 100 mg/kg do 0,5% (Halamić i Miko, 2009.). Kod magmatske frakcionacije često zamjenjuje Fe ili Mg i ulazi u rešetke feromagnezijskih minerala kao što je olivin, a u manjoj mjeri i u piroksene i spinele. Prema istim autorima, nikal se koncentrira u sulfidnoj mineralizaciji sa Co, Cu i As, a u lateritima se nalazi s Ni-silikatima. Nikal se ne ubraja u biogene elemente, premda je esencijalan za neke organizme, te je vrlo otrovan za biljke u koncentracijama preko 50 mg/kg, uz iznimku endemskih vrsta na serpentinskim tlima koje akumuliraju Ni (Halamić i Miko, 2009.). Prema istim autorima, velike koncentracije nikla opasne su i za biljke i za sisavce. Kod biljaka otežava rast, a za sisavce je kategoriziran kao umjereno otrovan, te je poznato da je alergen. Prema Kisiću (2012.), nikal negativno utječe na nitrifikaciju, odnosno pri koncentraciji u tlima većoj od 50 mg/kg sprječava istu. Isti autor navodi da se nikal u biljkama najviše nakuplja u lišću i sjemenu, a njegove koncentracije u krmi i žitaricama su slične te da se biljke razlikuju po osjetljivosti na Ni, na način da ga neke usvajaju pretjerano (krstašice i leguminoze), a prema Halamiću i Miki (2009.), neke ga uopće ne usvajaju (žitarice, krumpir, mrkva). U crnoj metalurgiji nikal je oplemenjivač čelika s velikom mjerom reciklaže. Njegova svjetska proizvodnja iznosi 8×10^5 t/god, a onečišćenje okoliša tim metalom nastaje putem industrijske prašine, otpada i otpadnih voda (Halamić i Miko, 2009.) te kanalizacijskim muljem (Kisić, 2012.).

2.1.4. Bakar

Bakar je biogeni element koji je u prirodi ponekad u elementarnom stanju, a najčešće ga nalazimo u obliku sulfida (Kisić, 2012.). Prema istom autoru, Cu se u tlu ne veže u netopive oblike, slabo je mobilan osim u uvjetima reakcije tla manje od 4,0 i veće od 7,0 te se čvršće veže na organsku tvar od drugih mikrohraniva što ga čini nepokretnim. Prema Halamiću i Miki (2009.) bakar je halkofilni element u tragovima udružen s drugim prijelaznim elementima (Cr, Fe, Ni, Co, As), a po učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 26. mjestu. *Clark*-vrijednost Cu iznosi 47 mg/kg, u magmatskim stijenama srednji sadržaj mu je 55 mg/kg (ultrabaziti 10 mg/kg, bazalti 87 mg/kg, granodioriti 30 mg/kg i graniti 10 mg/kg), srednja vrijednost u šejlovima je 45 mg/kg (crni šejlovi mogu imati znatne koncentracije ovog elementa), u pješčenjacima je 5 mg/kg, a u karbonatima 4 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.).

Prema Čogi (2018.) prosječne količine Cu u tlu kreću se u rasponu od 5 do 50 mg/kg tla, dok iznimku predstavljaju vinogradarske i voćarske regije u kojima su utvrđene koncentracije bakra veće i od 500 mg/kg tla, uzrokovane primjenom zaštitnih sredstava na bazi bakra koja se koriste više od 100 godina i na taj način dovode do pojačane akumulacije Cu u oraničnom sloju tla. Prema Halamiću i Miki (2009.) koncentracija Cu u tlima kreće se od 2 do 250 mg/kg, sa srednjom vrijednošću oko 30 mg/kg. Isti autori objašnjavaju kako količina Cu u tlu značajno ovisi o klimatskim značajkama, te da su najveće koncentracije zabilježene u tropskim područjima (lateritska tla), a najmanje koncentracije u umjerenim i hladnim klimatskim zonama. Bakar u tlu gradi vrlo stabilne spojeve s organskim kiselinama i organskim tvarima i tako vezan slabo je pristupačan biljkama, zbog čega se manjak bakra najčešće javlja na jako humoznim tlima i karbonatnim tlima gnojnim velikim količinama organske tvari, a količina mu se smanjuje po dubini tla jer se veže na organsku tvar koja je najzastupljenija u gornjem sloju (prvih 10 cm) tla (Čoga, 2018.). Prema Halamiću i Miki (2009.), bakar je esencijalni bioelement za biljke i životinje, ali u velikim koncentracijama otrovan je za kralježnjake, dok je manje otrovan za sisavce – ljudi i svinje mogu podnijeti razmjerno velike koncentracije Cu, dok su ovce i krave vrlo osjetljive na trovanje bakrom. Koristi se u kao dodatak ishrani svinja u obliku CuSO_4 , što može dovesti do povećanih koncentracija u tlima koja se tretiraju gnojivima sa svinjogojskih farmi. Isti autori navode kako je bakar sastavni dio metalnih enzima, te da njegova prevelika koncentracija uzrokuje gubitak cinka i molibdena, i obrnuto.

Svjetska proizvodnja bakra iznosi 10^7 t/god, s višestrukom tehničkom primjenom (elektrotehnika, legure) i sa znatnim postotkom reciklaže (Halamić i Miko, 2009.). Prema istim autorima, bakar se unosi u okoliš procesima taljenja, industrijskom prašinom, otpadom i uporabom kemikalija (npr. fungicida u poljodjelstvu), dok Kisić (2012.) kao najvažniji izvor navodi ranije spomenuta zaštitna sredstva koja se primjenjuju za suzbijanje nametnika u voćarstvu i vinogradarstvu.

2.1.5. Olovo

Prema Kisiću (2012.), olovo je plavosivi metal čije se čestice mogu naći posvuda u okolišu: u zraku, tlu i vodi. U tlu se pojavljuje u obliku iona Pb^{2+} te kao olovo tetraetil, olovo trietil, olovo dietil i ostali alkalni derivati olova. Isti autor navodi da su organski spojevi olova puno

pokretniji i za biljku više toksični od ionskog oblika. Prema Halamiću i Miki. (2009.), olovo je oksifilan element u tragovima, po zastupljenosti u Zemljinoj kori nalazi se na 36. mjestu, a obogaćuje se porastom alkaliniteta magme. U stijenskim alumosilikatima pojavljuje se uz kalij kao glavni element, a prikriven je kalcijem, dok u kristalima minerala stijena često zamjenjuje K^+ , ali i Sr, Ba, te čak i Ca^{2+} i Na^+ , navode isti autori. *Clark*-vrijednost olova je 16 mg/kg, srednji sadržaj u magmatskim stijenama iznosi 12,5 mg/kg (ultrabaziti 0,05 mg/kg, bazalti 4 mg/kg, granodioriti 15 mg/kg i graniti 19 mg/kg), u sedimentnim stijenama srednji sadržaj u šejlovima iznosi 20 mg/kg, u pješčenjacima 7 mg/kg, a u karbonatima 9 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.). Prema istim autorima, koncentracija Pb u tlima kreće se od 2,6 do 83 mg/kg sa srednjom vrijednošću od ~ 14 mg/kg, a organska tla sadržavaju oko tri puta veću količinu od prosječne srednje vrijednosti u ostalim tlima. Olovo ima visok stupanj apsorpcije u tlima bogatim troslojnim mineralima gline te se najviše unosi u tlo suhom i vlažnom depozicijom iz zraka i onečišćenim poplavnim vodama (Kisić, 2012.). Prema istom autoru, olovo je jako rasprostranjeno na lokacijama za reciklažu olovnih baterija, gdje mu je ujedno i najviša koncentracija, iz kojeg se razloga već 20-ak godina ne proizvode baterije s olovom i kadmijem. Prema Halamiću i Miki (2009.), poznato je preko 200 minerala olova, primjerice rudni minerali galenit (PbS – do 86 % Pb), olovni sulfosoli, npr. bournonit ($PbCuSbS_3$ – do 42 % Pb) i ceruzit ($PbCO_3$ – do 77 % Pb), a element je u tragovima u kalijevim feldspatima i tinjcima, te u manjoj mjeri i u plagioklasima i apatitu. Koncentrira se i u hidrotermalnim ležištima u zajednici sa Zn, Fe, Cu, Ag, Au, Bi, Sb i As (Halamić i Miko, 2009). Prema istim autorima, Pb nije esencijalan element, ali je štetan i vrlo je otrovan za biljke i životinje, svjetska proizvodnja mu iznosi 5×10^6 t/god. Olovo se, prema Kisiću (2012.) akumulira u površinskom dijelu tla, odnosno u 3 do 5 cm od površine tla, a koncentracija mu se smanjuje porastom dubinom. Kao glavne izvore olova u okolišu isti autor navodi promet (čak 80 %) jer je Pb još uvijek najviše sadržano u gorivima kao antidetonacijsko sredstvo, zbog čega se najčešće prekoračenja propisanih graničnih vrijednosti olova javljaju upravo u blizini prometnica. Osim prometa, kao dodatne izvore navodi termoelektrane i koksare, dok Halamić i Miko (2009.) kao izvore navode još talionice, rude, raspršivanje iz muljeva pročistača (kolektora) i uporabu pigmenata, kemikalija, stabilizatora u plastici, akumulatora, sačme, olovnog stakla i umjetnih fosfatnih gnojiva.

2.2. Zimsko održavanje cesta

Industrijska sol, pretežito natrijev klorid (NaCl) primjenjuje se zimi na cestama kako bi se smanjila točka leđišta vode i tako spriječila automobilske nesreće često uzrokovane proklizavanjem automobila po ledenoj površini. Litalien i Zeeb (2019.) navode kako se aplikacija soli u hladnijem dijelu godine povezuje sa salinizacijom, odnosno zaslanjivanjem tala i vode. Isti autori navode kako se soli mogu nastaviti ispirati u tla u blizini cesta čak 2,5-5 mjeseci nakon taloženja, ovisno o teksturi i tipu tla. Schuler i Relyea (2018.) kao najčešću sol koja se koristi u svrhu odleđivanja cesta navode NaCl, koja se, za razliku od magnezijevog klorida ($MgCl_2$) i kalcijevog klorida ($CaCl_2$) koristi globalno (prema istim autorima u više od 90 % slučajeva). Kao manje čestu praksu navode ne-kloridne alternativne verzije kao što su CMA (kalcij-magnezijev acetat) i KAc (kalijev acetat). Isti autori naglašavaju da se količina primijenjene industrijske soli na cestama diljem svijeta značajno povećala u zadnjih nekoliko desetljeća. Primjerice, u SAD-u se 1950. ukupno primijenilo manje od milijun tona NaCl-a. Do 1990. primjena soli povećala za otprilike 10 milijuna tona i to gotovo 20 milijuna tona do 2014. godine (Schuler i Relyea, 2018.). U Europi isti autori navode 33 % povećanje od 1970. godine. Prema Članku 33. Pravilnika o održavanju cesta NN 90/2014, zimska služba je pojam i uobičajeni izraz za cijeli niz radnji, mjera, postupaka i aktivnosti u zimskom razdoblju, koje imaju zadaću osigurati mogućnost odvijanja prometa cestama uz najveću moguću sigurnost sudionika u prometu i prihvatljive troškove. U zimskom razdoblju koje u pravilu traje od 15. studenog tekuće do 15. travnja sljedeće godine, ceste se održavaju u skladu s izvedbenim programom zimske službe (Članak 34., Pravilnik o održavanju cesta NN 90/2014). Prema Članku 36. istog pravilnika, kada postoji opasnost od nastanka poledice na cesti, izvođač radova održavanja ceste dužan je pojedine opasne dijelove ceste posipati sredstvima koja sprječavaju nastajanje poledice, uzimajući pritom u obzir zemljišno-klimatske uvjete, položaj, nagib i značaj ceste te druge lokalne uvjete. U istom članku navodi se kako je upravitelj ceste dužan osigurati da izvođač redovnog održavanja ceste otapajuća sredstva za snijeg i led koja su štetna za okoliš upotrebljava samo u minimalnim količinama te je za posipanje navedenih otapajućih sredstava dozvoljeno upotrebljavati samo takve uređaje koji omogućavaju precizno doziranje količine posipa. Način primjene industrijske soli prikazan je na slici 2. Kod određivanja količine posipa potrebno je uzimati u obzir količinu otapajućeg sredstva koji se već nalazi na kolniku (Pravilnik o održavanju cesta, NN 90/2014). Prema Šimunjaku (2006.) u

Republici Hrvatskoj procjenjuje se potrošnja od 100 000 tona soli godišnje za održavanje prometnica, što stvara veliki pritisak na okoliš, osobito u zakonom zaštićenim područjima kao što su Nacionalni parkovi i Parkovi prirode. Indikator štetnosti soli u tlima često je vidno oštećena vegetacija neposredno uz cestu (slika 3.)



Slika 2. Primjena industrijske soli na prometnice zimi

Izvor: <https://revijahak.hr/2019/12/16/15248/>; , pristupljeno 13.8.2020.



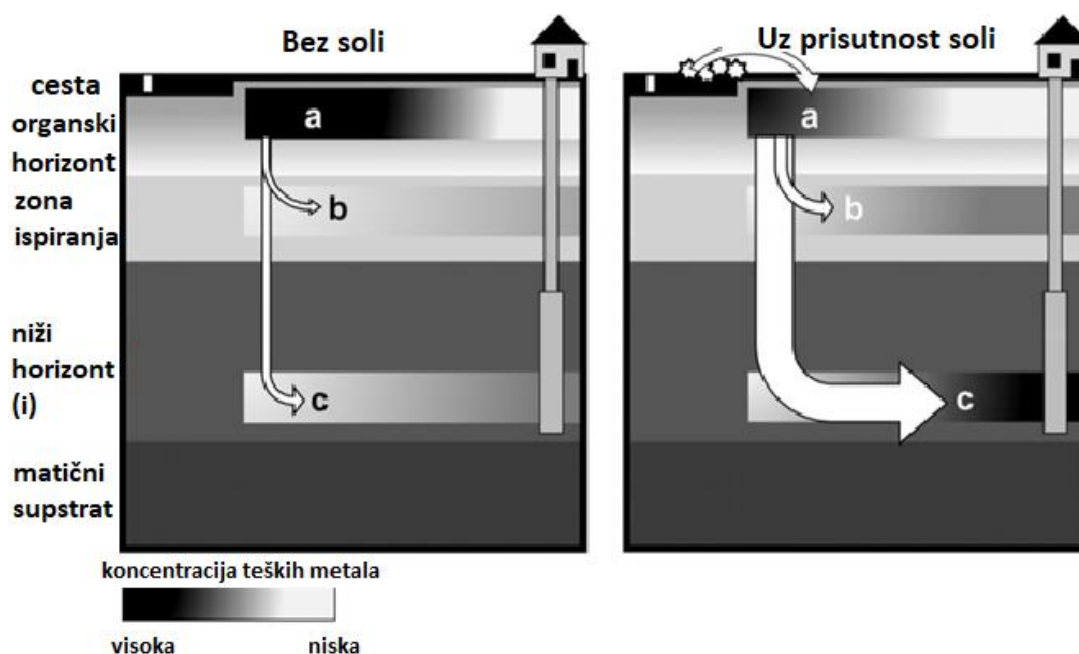
Slika 3. Utjecaj industrijske soli na vegetaciju uz prometnice

Izvor: <https://www.pavementsolutions.org/effects-of-using-salt-to-melt-snow-ice/>, pristupljeno 13.8.2020.

2.3. Teški metali, soli i tlo

Kisić (2012.) adsorpciju definira kao sposobnost koloidnih čestica negativnog naboja, tj. acidoida da na svoju površinu fizikalno-kemijskim silama vežu katione iz otopine tla takvom snagom da ih biljka preko korijena može primati dovoljno čvrsto da se ne mogu isprati iz tla, a mogu se u ekvivalentnim količinama zamjenjivati kationima iz otopine tla. Isti autor navodi kako je adsorpcijski kompleks skup svih organskih i mineralnih koloida koji imaju sposobnost sorpcije kationa koji utječe na fizikalne, kemijske i biološke osobine tla, a što je najvažnije, na primanje potencijalnih onečišćenja (primjerice teških metala). Tla zasićena Na^+ ionom isti autor opisuje kao tla nepovoljnih osobina, objašnjavajući kako jako peptiziraju, a u vlažnom stanju prelaze u beskrutnu, ljepljivu, plastičnu masu, dok su u suhom stanju tvrda. Kao uzrok toj pojavi navodi veliku hidratnu opnu oko iona natrija koja sprječava koagulaciju. Prema Dube i sur. (2000.), teški metali mogu imati kemijsku ili fizičku interakciju s prirodnim spojevima, što mijenja njihove oblike egzistiranja u okolišu, tj. mogu reagirati s određenim vrstama, promijeniti oksidacijsko stanje i ispirati se. Isti autori objašnjavaju kako teški metali mogu biti vezani ili apsorbirani na prirodne supstance, što u nekim slučajevima povećava, a u nekim smanjuje njihovu mobilnost. Transport metala ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima samih metala ali i tala, kao što su organski sastav tla, frakcija gline, mineralni sastav i pH, a sve te značajke promjenjive su, osobito pod utjecajem klimatskih promjena i antropogenog djelovanja (Dube i sur., 2000.). Nelson i sur. (2009.) navode kako tla s niskom pH vrijednošću imaju puno manju mogućnost zadržavanja metala od tala s visokim pH. Kada pH vrijednost prelazi 6, H^+ je lako zamjenjiv sa drugim ionima (Ca^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}), zahvaljujući veznim silama koje su između metala i tla direktno ovisne o pH vrijednosti te naboju i radijusu iona, odnosno, sile vezanja metala za tlo smanjuju se povećanjem pH (Dube i sur., 2000.). Prema Bäckström i sur. (2004.) NaCl može mobilizirati teške metale. Navode kako su istraživanja pokazala da NaCl u tlu mobilizira Cr, Pb, Ni, Fe i Cu, odnosno metale koji su vezani na organsku tvar i koloide. Isti autori objašnjavaju kako je otpuštanje navedenih teških metala najizraženije kada je adsorbirani Na prisutan u visokim koncentracijama na adsorpcijskom kompleksu jer je tada ionska veza slaba. Prema Robinson i Hasenmueller (2017.), Na^+ se zadržava adsorpcijom do negativno nabijenog mjesta na glini ili organskim tvarima, zamjenjujući ostale glavne katione ili metale ispuštajući ih u mikropore. Prema USDA-NRCS

(2017.) Cl^- ioni pokazuju veću mobilnost od Na^+ , uzevši u obzir da su u tlima utvrđeni na puno većim udaljenostima od ceste u odnosu na Na^+ ione. Isti autori objašnjavaju kako se manjevalentni kationi (npr. Na^+) lakše ispiru jer se slabije drže za čestice tla. Međutim, ukoliko je koncentracija NaCl u tlu visoka, čak će i Ca^{2+} i $\text{Mg}^{2+/3+}$ koji su snažnije vezani na adsorpcijski kompleks biti „izbijeni“ od strane Na^+ kao dominantnog kationa. Prema istom izvoru, soli utječu na prisutnost i mobilnost teških metala u tlima, što stvara probleme u tlima, ali i u podzemnim i površinskim vodama, u koje se oni ispiru, jer sama sol ovisi o vlazi u tlima, tj. u suhim uvjetima soli se zadržavaju i „penju“ prema površini, dok se u uvjetima oborine i visoke vlage u tlu soli se kreću prema podzemnim vodama, odnosno ispiru se u niže slojeve tala. Prisutnost Cl^- iona povezana je uz ispiranje i povećane koncentracije Cd , Cu , Pb , Zn i Ni u vodama, što je vrlo štetno za ljude, biljke i životinje (USDA-NRCS, 2017.). Prema istim autorima NaCl je odgovoran za otpuštanje Cu i Pb indirektnom mobilizacijom organske tvari. Kao neke od mehanizama mobilizacije metala isti autori navode kationsku zamjenu, formiranje kloridnih kompleksa, disperziju koloidnih čestica gline i objašnjavaju kako kemijski mehanizmi ovise o metalu i mogu biti kombinacija kationske zamjene, povećane topivosti metalno-kloridnih kompleksa ili sorpcija na organsku tvar te koloidnu disperziju, što potvrđuju i Nelson i sur. (2009.). Na slici 4 prikazana je ovisnost koncentracije teških metala u tlu o prisutnosti soli.



Slika 4. Prikaz ovisnosti koncentracije teških metala o prisutnosti soli
Izvor: prilagođeno iz Schuler i Releya 2018.

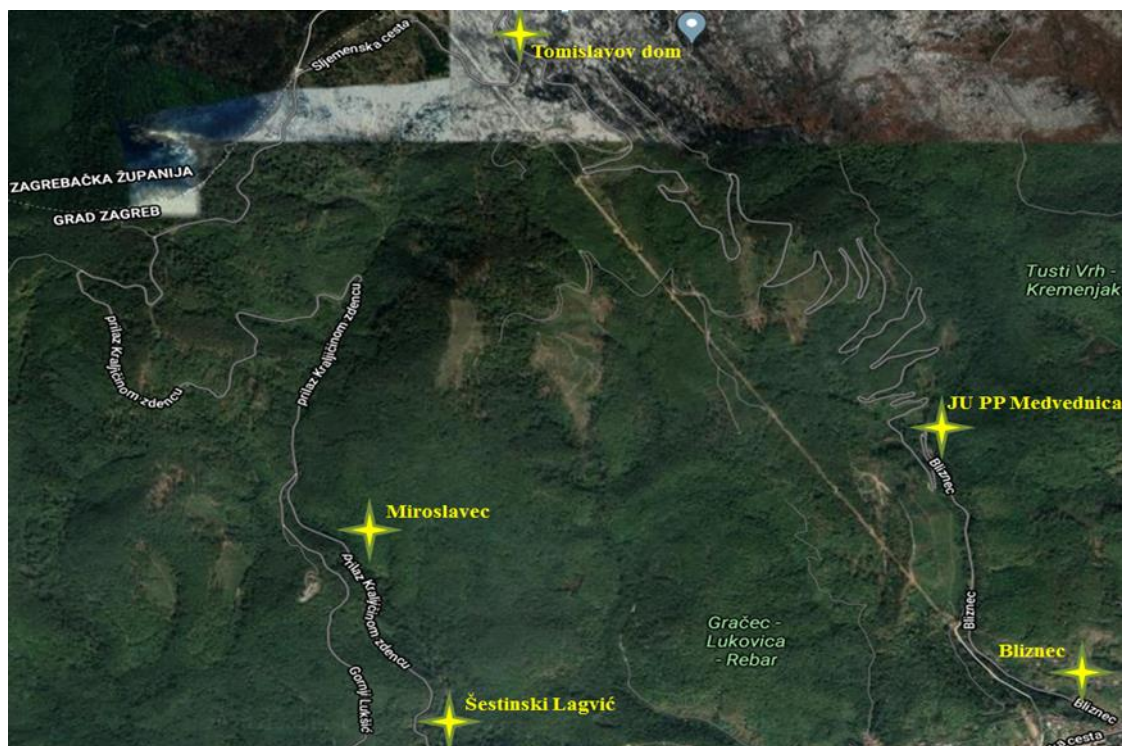
Promatrajući sliku 4 uočavaju se dva različita scenarija varijabilnosti metala uz i bez prisustva soli na tri različite dubine profila tla (a, b, c) koji se mogu pojasniti na sljedeći način:

- (a) Teški metali se akumuliraju uz gradijent (crne i sive „trake“), a vrijednost im smanjuje s udaljavanjem od ceste. Primjena soli na ceste dovodi do toga da je manje metala prisutno u organskom sloju zbog brzog ispiranja, tj. kretanja u dublje slojeve tla, što označavaju strelice različite debljine.
- (b) Teški metali odvajaju se od organskih materijala u gornjim horizontima, te prelaze u zone ispiranja putem kojih mogu ući u podzemne i površinske vode (jezera, potoke, močvare...).
- (c) Prisutnost soli na cestama može povećati brzinu kretanja iz zone procjeđivanja u podzemne vode, a ti procesi "pomiču" teške metale u podzemne vode koji se polako kreću horizontalno pri čemu mogu dospjeti u bunare i vodonosnike čije vode ljudi koriste za konzumaciju i u poljoprivredi.

3. Materijali i metode

3.1. Lokacija, uzorkovanje tla i kemijske značajke tla

Istraživanje u sklopu ovog diplomskog rada uključivalo je analizu 10 arhiviranih uzoraka tla uzorkovanih u ožujku 2015. na području parka prirode Medvednica (slika 5). Tlo uz Sljemensku cestu detaljno je uzorkovano 11.03.2015. nakon otapanja snijega na 18 lokacija duž zagrebačkog dijela spomenute ceste s ciljem utvrđivanja varijabilnosti ionskog sastava tla, sadržaja hraniva kao i reakcije tla i električne vodljivosti. Uzorkovanje je provedeno uz samu cestu, ali i na kontrolnim točkama (30 m udaljene od ceste na višoj nadmorskoj visini) na kojima tlo nije bilo u doticaju sa solju. Uzorkovanje je provedeno agrotehničkom sondom do 30 cm dubine. Za utvrđivanje ciljeva u sklopu ovog diplomskog rada odabrano je pet lokacija (Bliznec, sjedište javne ustanove parka prirode (JU PP) Medvednica, Tomislavov dom, Miroslavec, Šestinski Lagvić) čije su vrijednosti reakcije tla i električne vodljivosti značajno varirale s obzirom na lokaciju i primijenjenu soli.



Slika 5. Lokacije uzorkovanja tla označene žutim oznakama
Izvor: prilagođeno, Google maps, 2020.

S obzirom da su spomenuti uzorci već bili predmetom istraživanja u nastavku su izdvojena četiri parametra (pH, električna vodljivost, sadržaj natrija i klorida) koja mogu uzrokovati mobilnost metala u tlu (tablica 2).

Iz tablice 2 razmjerna je promjena reakcije tla uz cestu u odnosu na kontrolne točke osobito na lokacijama Bliznec, Šestinski Lagvić i Miroslavec, na kojima je utvrđena promjena reakcije tla u rasponu od 1,65 do 3,38 pH jedinica. Odnosno tlo se prema navedenim vrijednostima na kontrolnim točkama može okarakterizirati kao jako kiselo do neutralno, a uz cestu kao neutralno do slabo alkalno. Osobiti utjecaj primijenjene soli uočava se u pogledu izmijenjenog sadržaja natrija i klorida u istraživanom tlu kao i porastu električne vodljivosti tla. Tomislavov dom i Šestinski Lagvić se ističu kao lokacije na kojima je u tlu uz cestu zabilježeno 8 puta veće povećanje električne vodljivosti u odnosu na kontrolne točke a time i proporcionalno povećanje sadržaja navedenih iona.

Tablica 2. Varijabilnost kemijskih značajki tla s obzirom na lokacije uzorkovanja

Lokacija	pH*		EC, μScm^{-1}		mg Na ⁺ / kg		mg Cl ⁻ / kg	
	Cesta	Kontrola	Cesta	Kontrola	Cesta	Kontrola	Cesta	Kontrola
Bliznec	7,09	4,22	270	72,7	30,7	20,1	541	45,6
JUPP Medvednica	7,01	6,93	239	206	118,8	62,1	208,8	132,1
Tomislavov dom	6,92	6,91	1283	285	2620	42,4	1029	100,2
Miroslavec	7,25	3,87	204	86,2	63,8	26,6	74,1	68,7
Šestinski Lagvić	7,15	5,55	1282	90,3	1517	26,5	1925	71,7

Izvor: Marić, 2016; Bulić, 2016. * 1 M KCl, 1:2,5 w/v

3.2. Laboratorijske analize

U zrakosuhim, samljevenim i homogeniziranim uzorcima tla, mjerenje sadržaja ukupnih koncentracija kroma (Cr), olova (Pb), nikla (Ni), željeza (Fe) i bakra (Cu) provedeno je primjenom prijenosne rendgenske fluorescencije uporabom prijenosnog mjernog pXRF analizatora (Olympus, Vanta, 2019.) prikazanog na slici 7. XRF uređaji rade na principu energetske spektrometrije odnosno pXRF analizator mjeri karakteristične razine rendgenskog zračenja emitiranog iz pojedinih elemenata u uzorku tla kao posljedicu "ozračenja" tla visokoenergetskim izvorom fotona (rendgenskom cijevi). Karakteristične

rendgenske zrake se kontinuirano detektiraju i kvantificiraju tijekom analize uzorka pomoću spektrometra (Kikić, 2019. prema Kilbride i sur., 2006.)

Priprema uzoraka za analizu uključivala je pohranu uzorka u plastične mjerne cilindre (slika 6). Svaki uzorak analiziran je u tri ponavljanja. Dnevna kontrola kvalitete rezultata (unutarnja QC) provedena je analizom sadržaja spomenutih metala u referentnom uzorku ISE 989/2015. Točnost i preciznost mjerenja bila je u zadovoljavajućem propisanom intervalu.



Slika 6. Priprema uzoraka za analizu
Izvor: Analitički laboratorij zavoda za OPB, 2020.



Slika 7. Mjerni instrument, Olympus, Vanta
Izvor: Analitički laboratorij zavoda za OPB, 2020.

3.3. Statistička analiza

Statistička obrada podataka provedena je u statističkom programu SAS 9.1.3. analizom varijance (ANOVA). Razlike srednjih vrijednosti sadržaja Cr, Pb, Ni, Fe i Cu u tlu u ovisnosti o udaljenosti od prometnice (uz cestu i kontrola – 30 m od prometnice) za pojedine lokacije duž Sljemenske ceste testirane su Fisher LSD testom uz vjerojatnost pogreške od 5 % ($p=0,05$). U istom statističkom programu između utvrđenog sadržaja navedenih metala, reakcije tla, električne vodljivosti i sadržaja natrija i klorida određeni su Pearsonovi korelacijski koeficijenti (r).

4. Rezultati i rasprava

4.1. Varijabilnost akumuliranog sadržaja metala u tlu

Uzimajući u obzir vjerojatnost pogreške od 5 % ($p = 0,05$) iz tablice 3. uočava se da je značajna razlika u sadržaju kroma između kontrolnih točaka i onih uz cestu utvrđena na lokacijama Bliznec ($Pr>F=0,0004$) i Tomislavov dom ($Pr>F=0,0289$). Promatrajući željezo, vidljiv je jednoznačni trend ($Pr>F = <0,0001$) značajnih razlika u akumuliranom sadržaju željeza u ovisnosti o udaljenosti od prometnice na svim lokacijama uzorkovanja. Nikal je značajno varirao s obzirom na udaljenost od prometnice na sljedećim lokacijama: Bliznec ($Pr>F = 0,0087$), Tomislavov dom ($Pr>F = 0,0002$), Miroslavec ($Pr>F = 0,0373$) te Šestinski Lagvić ($Pr>F = 0,0032$). Primijenjena industrijska sol značajno je utjecala i na razlike u količini akumuliranog bakra u tlu na sljedećim lokacijama: JUPP Medvednica ($Pr>F = 0,0101$), Tomislavov dom ($Pr>F = 0,0080$), Miroslavec ($Pr>F = 0,0002$) i Šestinski Lagvić ($Pr>F = <0,0001$), a olova na lokacijama: Bliznec ($Pr>F = 0,0004$), JUPP Medvednica ($Pr>F = 0,0083$), Tomislavov dom ($Pr>F = <0,0001$) te Miroslavec ($Pr>F=0,0053$).

Tablica 3. Rezultati analize varijance varijabilnosti sadržaja metala u tlu prema lokacijama uzorkovanja s obzirom na udaljenost od prometnice

Lokacija	Cr		Fe		Ni		Cu		Pb	
	Pr>F	LSD	Pr>F	LSD	Pr>F	LSD	Pr>F	LSD	Pr>F	LSD
Bliznec	0,0004	11,5	<0,0001	5,49	0,0087	4,44	0,4100	7,05	0,0004	3,82
JUPP Medvednica	0,2378	13,3	<0,0001	3,25	0,1866	12,2	0,0101	5,85	0,0083	3,82
Tomislavov dom	0,0289	56,0	<0,0001	5,00	0,0002	8,73	0,0080	7,35	<0,0001	6,93
Miroslavec	0,1775	25,5	<0,0001	4,63	0,0373	10,6	0,0002	5,15	0,0053	3,70
Šestinski Lagvić	0,2605	33,2	<0,0001	4,24	0,0032	9,53	<0,0001	9,44	0,1369	4,98

*Podebljane vrijednosti ukazuju na značajne razlike (vjerojatnost pogreške manja od 5 %)

Prema Članku 4. Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg kg⁻¹ zrakosuhog tla (tablica 4.).

Tablica 4. Maksimalno dopuštene količine istraživanih metala u tlu propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

pH tla u 1 M otopini KCl-a			
element	<5	5-6	>6
	MDK (mg/kg)		
Cr	40	80	120
Cu	60	90	120
Ni	30	50	75
Pb	50	100	150

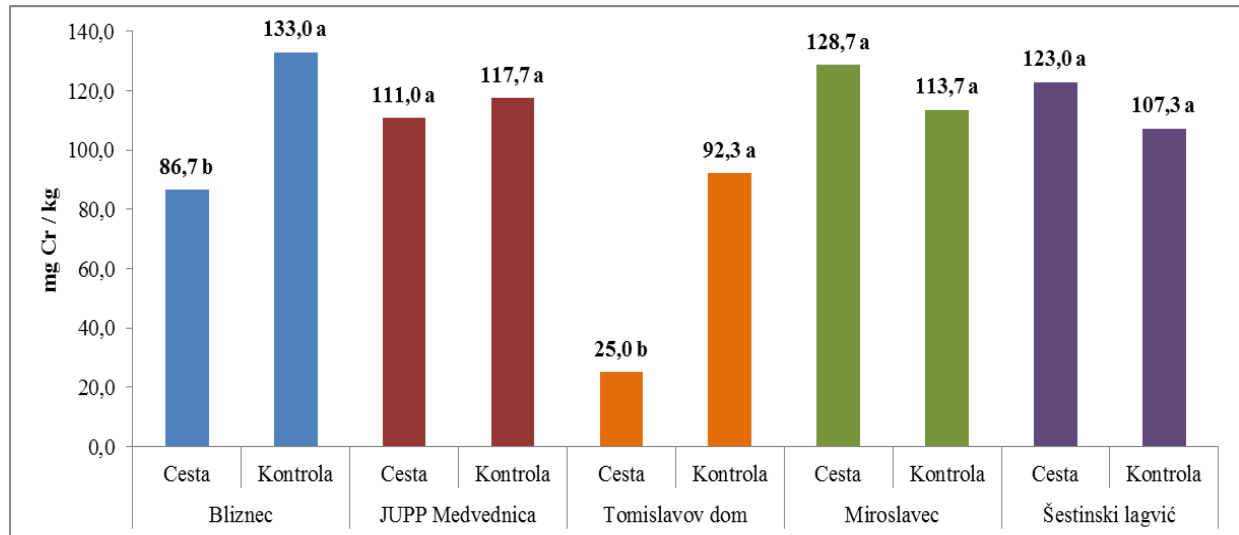
Izvor: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html - pristup 31.7.2020.

4.1.1. Varijabilnost kroma

Na grafikonu 1 prikazana je varijabilnost akumuliranog sadržaja kroma u tlu u ovisnosti o lokacijama duž Sljemenske ceste i udaljenosti od prometnice. Uočava se da na lokacijama Miroslavec i Šestinski Lagvić nije utvrđena značajna razlika u akumulaciji ovog metala u ovisnosti o udaljenosti od prometnice, ali je zabilježeno relativno povećanje u odnosu na kontrolne točke i iznosilo je 13,9 %. Za razliku od ove dvije lokacije, na lokaciji u blizini sjedišta javne ustanove parka prirode (JU PP) Medvednica relativno veća akumulacija ovog metala u iznosu od 6 % zabilježena je na kontrolnoj točki. U pogledu značajnih razlika u akumulaciji ovog metala ističu se lokacije Bliznec i Tomislavov dom na kojima je značajno viši sadržaj utvrđen na kontrolnim točkama u odnosu na blizinu ceste.

Uzimajući u obzir MDK vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), utvrđene vrijednosti s obzirom na reakciju tla (tablica 4) ukazuju da je tlo u neposrednoj blizini ceste onečišćeno ovim metalom na lokacijama Miroslavec i Šestinski Lagvić (MDK 120 mg/kg, pH tla >6), što nije slučaj na preostale tri lokacije. Promatrajući kontrolne točke, a s obzirom na veliku varijabilnost reakcije tla na toj udaljenosti od prometnice, sadržaj ovog elementa na lokacijama Bliznec i Miroslavec ne bi smio biti veći od 40 mg/kg, a vidljivo je da prelazi propisanu MDK vrijednost za tla s pH vrijednošću manjim od 5, što ga čini izrazito onečišćenim ovim metalom. Uzimajući u obzir reakciju tla na kontrolnoj točki u Šestinskom Lagviću (pH 5,55) 107,3 mg/kg također ukazuju na onečišćenje tla ovim metalom (MDK 80 mg/kg, pH tla 5-6). U konačnici, prema propisanim MDK vrijednostima u tlima u kojima je pH vrijednost iznad 6 (120 mg/kg), što bi se u ovom slučaju odnosilo na kontrolne točke na lokacijama Tomislavov dom i JU PP

Medvednica kontrolni uzorci tla na ovim lokacijama nisu onečišćeni (117,7 mg/kg na JU PP Medvednica i 92,3 mg/kg Tomislavov dom).



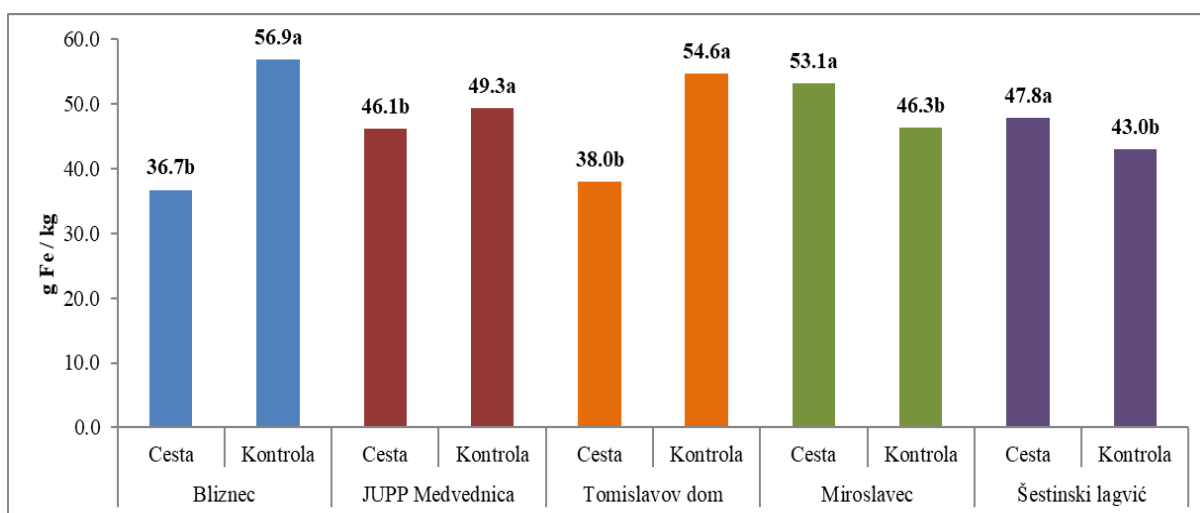
Grafikon 1. Varijabilnost sadržaja kroma ovisno o lokacijama i udaljenosti od prometnice

*Vrijednosti stupaca iste boje označene različitim slovom ukazuju na značajne razlike u sadržaju metala ovisno o udaljenosti tla od solju tretirane prometnice

I premda su na grafikonu prikazane ukupne količine kroma u tlu svakako je potrebo ukratko objasniti njegovo ponašanje u tlu s obzirom forme u kojima se javlja. Prosječne količine kroma, prema Čogi (2018.) u tlima se kreću u širokom rasponu od 7 do 221 mg/kg tla, ovisno o tipu tla i matičnom supstratu iz kojeg su se tla razvila. Prema Halamiću i Miki (2009.) u prirodnim uvjetima Cr^{3+} je vrlo teško topiv. Hidrolizira pri pH 5,5, a nakon oksidacije tvori topive komplekse kao $(\text{CrO}_4)^{2-}$. Slabo je mobilan. Isti autori navode kako se ponaša vrlo različito – može se reducirati, oksidirati, ostati u otopini ili adsorbirati na mineralne i organske komplekse. Prema Kabata-Pendias i Pendias (2001.), krom se u tlima nalazi pretežito u obliku Cr^{3+} unutar mineralnih struktura ili formira spojeve sa Fe^{3+} oksidima. Isti autor navodi kako je Cr^{3+} slabo pokretan u jako kiselom mediju, a pri pH 5,5 je potpuno nepokretan, te je vrlo stabilan u tlima. Nestabilan oblik Cr u tlima je Cr^{6+} (CrO_4^{2-} , HCrO_4^{2-}), te je mobilan i u kiselim i u alkalnim tlima (Kabata-Pendias i Pendias, 2001.). Ponašanje kroma u tlima reguliraju pH i redoks potencijal. Pod istim redoks potencijalom (500 mV), u prevladavajućem pH 5, stvara se Cr^{3+} , pri pH 5-7 stvara se $\text{Cr}(\text{OH})_3$, dok pri pH >7 se stvara CrO_4^{2-} (Kabata-Pendias i Pendias, 2001.). Isti autori navode kako je adsorpcija Cr na minerale gline jako ovisna o pH, te dok se adsorpcija Cr^{6+} smanjuje povećanjem pH, adsorpcija Cr^{3+} se povećava povećanjem pH.

4.1.2. Varijabilnost željeza

Na grafikonu 2 prikazana je varijabilnost akumuliranog sadržaja željeza u tlu u ovisnosti o lokacijama duž Sljemenske ceste i udaljenosti od prometnice. Iz grafikona je vidljivo da je na lokacijama Bliznec, JUPP Medvednica i Tomislavov dom značajno više Fe akumulirano u tlu na kontrolnim točkama u odnosu na točke uz cestu, a na lokacijama Miroslavec i Šestinski lagvić značajno je više Fe akumulirano u tlu na točkama uz cestu u odnosu na kontrolne točke.



Grafikon 2. Varijabilnost sadržaja željeza ovisno o lokacijama i udaljenosti od prometnice

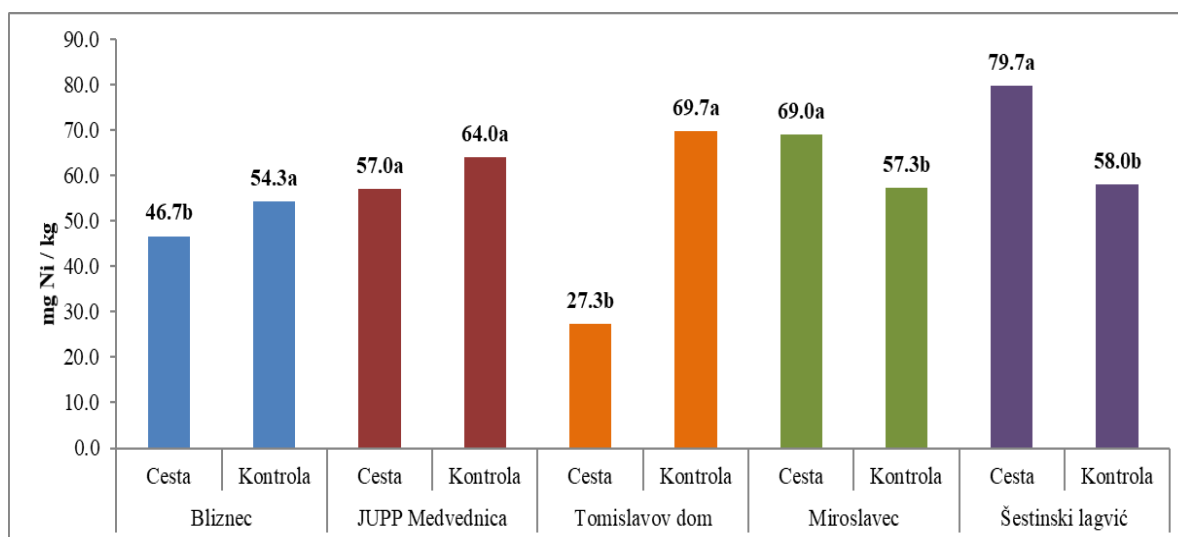
*Vrijednosti stupaca iste boje označene različitim slovom ukazuju na značajne razlike u sadržaju metala ovisno o udaljenosti tla od solju tretirane prometnice

S obzirom da se radi o biogenom elementu, u pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) nisu navedene MDK vrijednosti u ovisnosti o reakciji tla, međutim Čoga (2012.) naglašava kako u velikim koncentracijama željezo može biti toksično. Navodi i kako su rezerve željeza u tlu najvećim dijelom anorganske prirode i ukupna količina Fe u tlu varira između 0,5 i 4,0 %, što čini prosjek od 3,2 %, ovisno o matičnom supstratu. Prema istom autoru, koncentracija Fe u tlima u velikoj mjeri ovisi o pH vrijednosti tla, te je u kiselim tlima veća koncentracija željezovih iona zbog čije dobre pokretljivosti u kiselom mediju dolazi do ispiranja Fe iz oraničnog sloja u dublje slojeve tla te do njegovog taloženja u istim. Treba nadodati da je relativno najviši sadržaj željeza od 56,9 mg/kg utvrđen u kontrolnom tlu kisele reakcije (pH 4,22) na lokaciji Bliznec. Halamić i Miko (2009.) navode kako u oksidirajućem okruženju dolazi do oksidacije željeza (Fe^{3+}) i njegove precipitacije kao hidroksida u vidu

koloidne suspenzije (iznad pH 2–3). Prema istim autorima, Fe ima tendenciju vezivanja na organsku tvar, te je umjereno mobilan kao Fe^{2+} , a nije mobilan kao Fe^{3+} . Dostupnost željeza u sekundarnom okolišu ovisi o pH/Eh odnosu (Halamić i Miko, 2009.). U kiselim i redukcijskim uvjetima, prema istim autorima, Fe^{2+} ion jako je topiv, a porastom pH i EC vrijednosti koncentracije Fe rastu i precipitacija je relativno brza.

4.1.3. Varijabilnost nikla

Na grafikonu 3 prikazana je varijabilnost akumuliranog sadržaja nikla u tlu u ovisnosti o lokacijama duž Sljemenske ceste i udaljenosti od prometnice. Uočava se da na lokaciji JUPP Medvednica nije utvrđena značajna akumulacija ovog metala u ovisnosti o udaljenosti od prometnice, ali je zabilježeno relativno povećanje na kontrolnoj točki u odnosu na lokaciju uz cestu i iznosilo je 12,3 %. U pogledu značajnih razlika u akumulaciji ovog metala ističu se lokacije Bliznec, Miroslavec, Tomislavov dom i Šestinski Lagvić. Na lokacijama Bliznec i Tomislavov dom zabilježena je značajno viša akumulacija Ni u tlu na kontrolnim točkama u odnosu na točke u blizini ceste, dok je na lokacijama Šestinski Lagvić i Miroslavec značajno viša akumulacija Ni zabilježena u tlu na točkama u blizini ceste u odnosu na kontrolne točke.



Grafikon 3. Varijabilnost sadržaja nikla ovisno o lokacijama i udaljenosti od prometnice

*Vrijednosti stupaca iste boje označene različitim slovom ukazuju na značajne razlike u sadržaju metala ovisno o udaljenosti tla od solju tretirane prometnice

Uzimajući u obzir MDK vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), utvrđene vrijednosti s obzirom na reakciju tla ukazuju da je tlo u

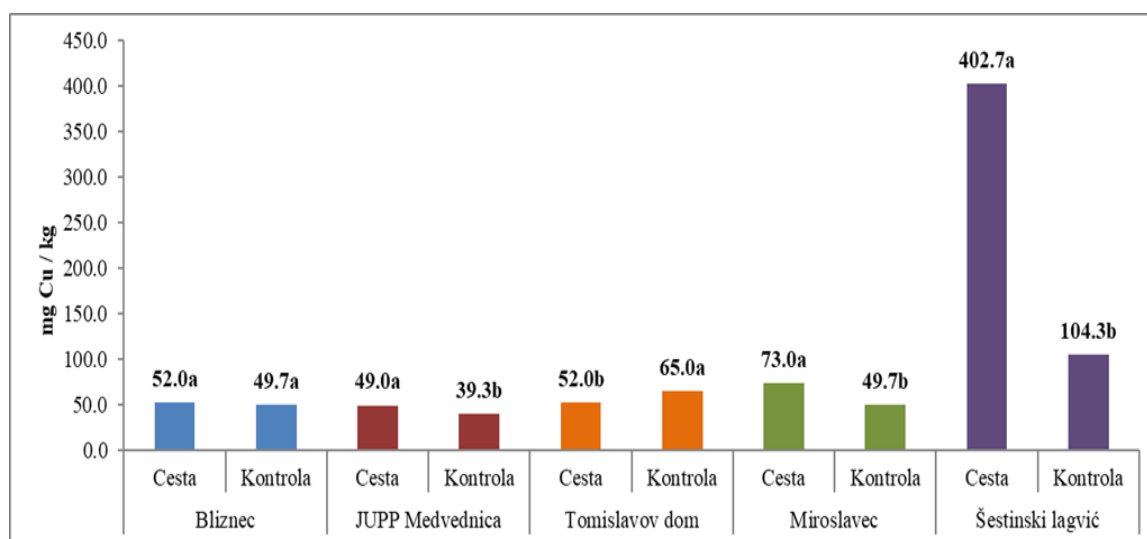
neposrednoj blizini ceste onečišćeno ovim metalom na lokaciji Šestinski Lagvić (MDK 75 mg/kg, pH tla >6). Promatrajući kontrolne točke, a s obzirom na veliku varijabilnost reakcije tla na toj udaljenosti od prometnice, sadržaj ovog elementa na lokacijama Bliznec i Miroslavec ne bi smio biti veći od 30 mg/kg, a na lokaciji Šestinski Lagvić ne bi smio biti veći od 50 mg/kg, a vidljivo je da prelazi propisanu MDK vrijednost za tla s pH vrijednošću manjom od 5 za lokacije Bliznec (54,3 mg/kg) i Miroslavec (57,3 mg/kg), te propisanu MDK vrijednost za tla s pH vrijednošću 5-6 za lokaciju Šestinski Lagvić (58 mg/kg), što čini navedene lokacije onečišćenim ovim metalom.

Čoga (2018.) navodi kako prosječna količina Ni u tlima iznosi 40 mg/kg tla, s velikim odstupanjima među tipovima tala, što najviše ovisi o karakteristikama matičnog supstrata. Isti autor navodi kako su za nikal karakteristična velika odstupanja između pojedinih lokacija, čak i na malim udaljenostima. Na razini RH, prema istom autoru, vrijednosti ukupnog Ni značajno su veće u primorskoj Hrvatskoj u usporedbi s kontinentalnom Hrvatskom. Prema Halamiću i Miki (2009.), nikal hidrolizira pri $\text{pH} > 6,5$, te je relativno slabo pokretljiv radi jake tendencije adsorpcije na minerale glina i na Fe-Mn oksid-hidrokside. Kabata-Pendias i Pendias (2001.) navode kako je Ni^{2+} relativno stabilan u vodenim otopinama, za razliku od Fe^{2+} i Mn^{2+} s kojima se veže, te je sposoban migrirati na veće udaljenosti. Isti autori navode kako organska tvar ima snažnu sposobnost adsorpcije Ni i stoga je velika mogućnost da je koncentriran u ugljenu i nafti. Mobilnost nikla ovisi o reakciji tla, te ga najviše ima na tlima nastalima na ultrabazičnim stijenama i serpentinu, čak 20 do 40 puta više u odnosu na tla na drugim stijenama (Kisić, 2012.). Isti autor navodi kako se zbog ovisnosti Ni o pH mogu potpuno ukloniti njegovi toksični učinci solidifikacijom s vapnenim materijalom.

4.1.4. Varijabilnost bakra

Na grafikonu 4 prikazana je varijabilnost akumuliranog sadržaja bakra u tlu u ovisnosti o lokacijama duž Sljemenske ceste i udaljenosti od prometnice. Uočava se da na lokaciji Bliznec nije utvrđena značajna akumulacija ovog metala u ovisnosti o udaljenosti od prometnice, ali je zabilježeno relativno povećanje u odnosu na kontrolnu točku koje iznosi 4,6 %. U pogledu značajnih razlika u akumulaciji ovog metala ističu se ostale četiri lokacije (JUPP Medvednica, Tomislavov dom, Miroslavec i Šestinski Lagvić), od kojih se lokacija Tomislavov dom razlikuje se od preostale tri lokacije time što ima značajno manju akumulaciju Cu u tlu uz cestu u

odnosu na kontrolnu točku. Na lokacijama JUPP Medvednica, Miroslavec i Šestinski lagvić značajno viša akumulacija Cu u tlu zabilježena je u blizini cesta u odnosu na kontrolne točke.



Grafikon 4. Varijabilnost sadržaja bakra ovisno o lokacijama i udaljenosti od prometnice

*Vrijednosti stupaca iste boje označene različitim slovom ukazuju na značajne razlike u sadržaju metala ovisno o udaljenosti tla od solju tretirane prometnice

Uzimajući u obzir MDK vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), utvrđene vrijednosti s obzirom na reakciju tla ukazuju da je tlo u neposrednoj blizini ceste onečišćeno ovim metalom na lokaciji Šestinski Lagvić (MDK 120 mg/kg, pH tla >6), što nije slučaj na preostale četiri lokacije. Promatrajući kontrolne točke, a s obzirom na veliku varijabilnost reakcije tla na toj udaljenosti od prometnice, sadržaj ovog elementa na lokaciji Šestinski Lagvić ne bi smio biti veći od 90 mg/kg, a vidljivo je da prelazi propisanu MDK vrijednost za tla s pH vrijednošću 5- 6 što navedenu lokaciju čini onečišćenom ovim metalom.

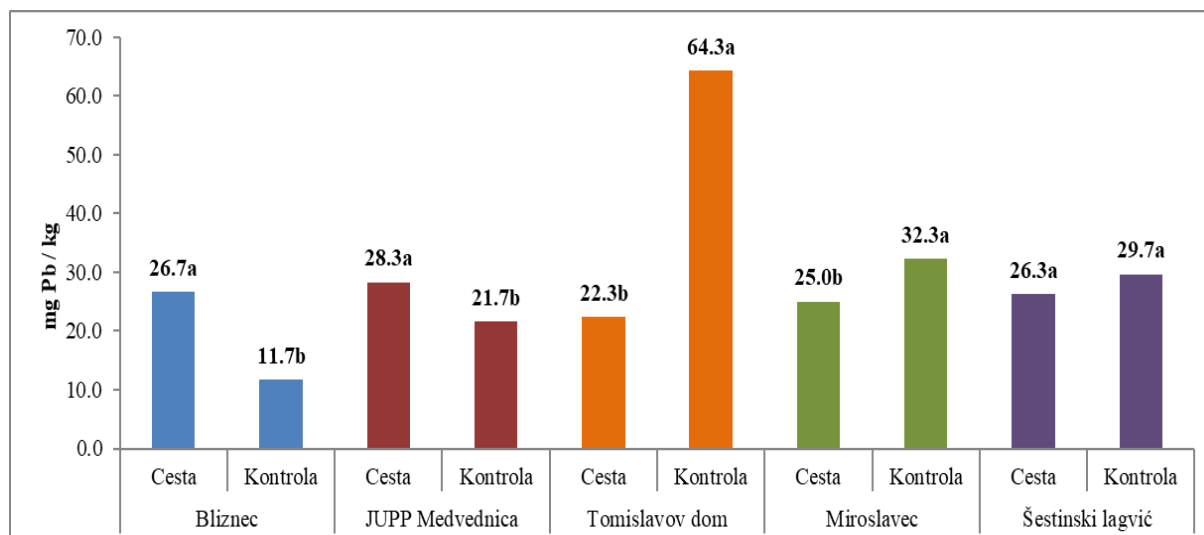
Prosječne količine bakra u tlu kreću se u rasponu od 5 do 50 mg/kg tla (Čoga, 2018.). Prema Kisiću (2012.) bakar se u tlu ne veže u netopive oblike, slabo je mobilan osim u uvjetima reakcije tla manje od 4,0 i veće od 7,0. Isti autor navodi kako se jače veže na organsku tvar od drugih mikrohraniva pa je nepokretan što je također uvjetovano pH vrijednošću. Halamić i Miko (2009.) navode kako su oblici rudnih minerala bakra pretežito sulfidi kao halkopirit (CuFeS_2 – do 34,5 % Cu), bornit (Cu_5FeS_4 – do 63 % Cu), te halkozit (Cu_2S – do 80 % Cu). Prema istim autorima, sulfidi se lako troše u kiselim uvjetima (pH<5), a nakon oslobađanja je Cu srednje mobilan. Sulfidne rude oksidiraju u okside, sulfate, karbonate, fosfate, arsenate i dr. Navode i kako je mobilnost bakra uvjetovana prisutnošću humusne kiseline, organskih

liganada, minerala gline i topivih karbonata, te da mobilnost bakra u tlima jako ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH. Kabata-Pendias i Pendias (2001.) također naglašavaju važnost pH u mobilnosti bakra, navodeći kako se retencija Cu^{2+} u tlima bogatim organskom tvari razlikuje u pogledu mehanizama kationske zamjene alkalnih kationa i kationa metala te da bi se trebala promatrati kao trostruka kationska zamjena između Cu^{2+} , Cu^{3+} i H^+ , dok tresetna i huminska kiselina snažno imobiliziraju Cu^{2+} u izravnoj koordinaciji s oksidima i organskom tvari. Prema istom autoru, ukupna topivost kationskih i anionskih oblika Cu smanjuje se pri pH 7-8.

4.1.5. Varijabilnost olova

Na grafikonu 5 prikazana je varijabilnost akumuliranog sadržaja olova u tlu u ovisnosti o lokacijama duž Sljemenske ceste i udaljenosti od prometnice. Uočava se da na lokaciji Šestinski Lagvić nije utvrđena značajna akumulacija ovog metala u ovisnosti o udaljenosti od prometnice, ali je zabilježeno relativno povećanje na kontrolnoj točki u odnosu na blizinu ceste i iznosi 12,9 %. Na lokacijama Bliznec i JUPP Medvednica utvrđena je značajno viša akumulacija Pb u tlima uz cestu u odnosu na kontrolne točke, a na lokacijama Tomislavov dom i Miroslavec značajno je viša akumulacija Pb utvrđena u tlu na kontrolnim točkama u odnosu na tlo uz ceste.

Uzimajući u obzir MDK vrijednosti propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), utvrđene vrijednosti s obzirom na reakciju tla ukazuju da tlo u neposrednoj blizini ceste nije onečišćeno olovom ni na jednoj od lokacija. Promatrajući kontrolne točke također je vidljivo da ni na jednoj lokaciji nije utvrđeno prekoračenje MDK vrijednosti, te se može jasno zaključiti da promatrana tla nisu onečišćena olovom.



Grafikon 5. Varijabilnost sadržaja olova ovisno o lokacijama i udaljenosti od prometnice

*Vrijednosti stupaca iste boje označene različitim slovom ukazuju na značajne razlike u sadržaju metala ovisno o udaljenosti tla od solju tretirane prometnice

Prema Halamiću i Miki (2009.), koncentracija olova u tlima kreće se od 2,6 do 83 mg/kg sa srednjom vrijednošću 14 mg/kg tla, dok Kisić (2012.) navodi vrijednosti za poljoprivredna tla od 2 do 100 mg/kg. Halamić i Miko (2009.) navode kako organska tla sadržavaju oko tri puta veću količinu olova od prosječne srednje vrijednosti, te kako je mobilnost olova mala, što potvrđuju i Nelson i sur. (2009.) činjenicom da se olovo ima tendenciju snažno vezati za dostupna mjesta na adsorpcijskom kompleksu. Kisić (2012.) navodi da se olovo u tlu pojavljuje u obliku iona Pb^{2+} , olovo tetraetila, olovo trietila, olovo dietila i ostalim alkilnim derivatima. Kabata-Pendias i Pendias (2001.) naglašavaju kako je olovo od svih teških metala najmanje mobilno u tlima, te kako relativno male koncentracije Pb u prirodnim otopinama tla podržavaju tu činjenicu. Isti autori navode da se pri višoj pH vrijednosti Pb veže u hidrokside, fosfate i karbonate, te na organsku tvar u kojim je spojevima olovo vrlo stabilno. Povećanjem kiselosti je moguća povećana topivost olova, ali je mobilizacija obično sporija od akumulacije u tlima bogatim organskom tvari (Kabata-Pendias i Pendias, 2001.).

4.2. Ovisnost akumuliranog sadržaja metala o kemijskim značajkama tla

Korelacija je istovremeno praćenje više od jednog svojstva u jednom uzorku, proučavanje odnosa između varijabli te korištenje odnosa za predviđanja kretanja vrijednosti jedne

varijable na osnovu opažanja druge. Po smjeru može biti pozitivna ili negativna, a po jačini vrlo slaba ili da je nema do vrlo jaka i potpuna (Vasilj, 2000). Korelacijski koeficijent (r), odnosno Pearsonov korelacijski koeficijent označava smjer i jačinu korelacije raspona $-1 \leq r \leq +1$; ako je $r < 0$ predstavlja negativni smjer korelacije, ako je $r > 0$ predstavlja pozitivni smjer korelacije. Što je $|r|$ veća, jača je korelacija (Vasilj, 2000.) U tablicama 5. i 6. prikazani su Pearsonovi korelacijski koeficijenti (r) određeni za sve promatrane metale (Cr, Cu, Ni, Pb, Fe) u odnosu na već utvrđene parametre u tlu (reakciju tla (pH), električnu vodljivost (EC), sadržaj natrija i klorida) uz cestu i 30 metara dalje od ceste (kontrolni).

Tablica 5. Pearsonovi korelacijski koeficijenti između kemijskih značajki tla uz cestu

	pH	EC, μScm^{-1}	Na ⁺ , mgkg^{-1}	Cl ⁻ , mgkg^{-1}	Cr, mgkg^{-1}	Fe, mgkg^{-1}	Ni, mgkg^{-1}	Cu, mgkg^{-1}	Pb, mgkg^{-1}
pH	1,0000								
EC, μScm^{-1}	-0,3718	1,0000							
Na ⁺ , mgkg^{-1}	-0,6810	0,8240	1,0000						
Cl ⁻ , mgkg^{-1}	-0,1967	0,2728	0,3202	1,0000					
Cr, mgkg^{-1}	0,8251	-0,4654	-0,6743	0,3080	1,0000				
Fe, mgkg^{-1}	0,7276	-0,2248	-0,2436	0,3188	0,7953	1,0000			
Ni, mgkg^{-1}	0,8076	-0,1263	-0,4437	0,4075	0,9354	0,8061	1,0000		
Cu, mgkg^{-1}	0,3413	0,5950	0,1429	0,5011	0,4013	0,3252	0,6844	1,0000	
Pb, mgkg^{-1}	0,2587	-0,5657	-0,6425	0,4732	0,6969	0,2330	0,5276	0,1296	1,0000

Vrijednosti **zadebljane** u tablici ukazuju na značajne korelacije na razini 5 %, tj. $p < 0,05$

Iz tablice 5 je razmjerno da je jedina značajna korelacija nakon provođenja t-testa zabilježena između sadržaja kroma i nikla ($r = 0,9354$) i to potpuna i pozitivna ovisnost. U pogledu povezanosti istraživanih metala u tlu i reakcije tla uočava se da je u uzorcima uz cestu ta ovisnost bila pozitivna i vrlo jaka između pH i Cr ($r = 0,8251$) te pH i nikla ($r = 0,8076$), jaka između željeza i pH vrijednosti ($r = 0,7276$), a slaba između reakcije tla, olova i bakra. Sadržaj kroma, željeza nikla i olova bio je negativno ovisan o električnoj vodljivosti, a sama jačina veze bila je u rasponu od vrlo slabe (Ni vs EC, $r = -0,1263$) do jake (Pb vs EC, $r = -0,5657$). Također, bakar je jako i pozitivno ovisio od električnoj vodljivosti ($r = 0,5950$). Vrlo sličan trend utvrđen je i u pogledu povezanosti ispitivanih metala o sadržaju natrija u tlu. Ponovno su vrijednosti sadržaja kroma, željeza nikla i olova negativno ovisile o sadržaju natrija, a jačina veze kretala se u rasponu od vrlo slabe (Fe vs Na⁺, $r = -0,2436$) do jake (Cr vs Na⁺, $r = -$

0,6743). Svih pet promatranih metala bili su u pozitivnoj korelaciji sa sadržajem klorida u tlu uz cestu, a korelacija je varirala od slabe (Cr vs Cl⁻, r = 0,3080) do jake (Cu vs Cl⁻, r = 0,5011).

Vrlo slične ovisnosti utvrdili su i Bäckström i sur. (2004.). Pozitivnu korelaciju Cu i EC objašnjavaju prisutnošću ionske zamjene, a jaku i negativnu korelaciju između Pb i i Na⁺, Nelson i sur. (2009.) objašnjavaju činjenicom da se Pb veže sa Cl u netopive kloride.

U pogledu međusobne ovisnosti ispitivanih metala u tlu nikal i bakar bili su u jakoj i pozitivnoj korelaciji (r = 0,6844), što je, prema Kabata-Pendias i Pendias (2001.) očekivano jer odnos između Cu-Ni objašnjavaju kao sinergističan pri visokim koncentracijama. Krom i željezo vrlo su jako i pozitivno povezani (r = 0,7953), što je očekivano, jer prema Kabata-Pendias i Pendias (2001.) najviše Cr³⁺ dolazi upravo iz FeCr₂O₄ spoja. Također, zabilježena je i vrlo jaka pozitivna ovisnost između nikla i željeza (r = 0,8061). Interakcija između željeza i nikla, prema Kabata-Pendias i Pendias (2001.) jedna je od glavnih mehanizama povezanih uz toksičnost nikla, a prema Halamiću i sur. (2009.) Ni se često veže na Fe-Mn oksid-hidrokside.

U pogledu ovisnosti promatranih metala i izdvojenih kemijskih značajki u tlu na kontrolnim točkama (tablica 6) uočavaju se dijelom nešto drugačiji trendovi. Tako je u odnosu na ovisnost kroma o reakciji tla uz cestu (r = 0,8251), na kontrolnim točkama ta ovisnost bila negativna i nešto slabija (r = -0,5770). Također, u odnosu na pozitivnu ovisnost kroma, željeza i bakra o sadržaju klorida u tlu uz cestu (r = 0,3080; r = 0,3188; r = 0,5011) na kontrolnim točkama ta ovisnost je bila negativna i nešto slabija osobita između Fe i Cl⁻ (r = -0,1064) te Cl⁻ i Cu (r = -0,2653). Svakako treba istaknuti i vrlo jaku povezanost između nikla i električne vodljivosti (r = -0,8234) te nikla i sadržaja klorida (r = 0,7747).

Tablica 6. Pearsonovi korelacijski koeficijenti između kemijskih značajki tla na kontrolnim točkama (30 m od ceste)

	pH	EC, μScm^{-1}	Na ⁺ , mgkg^{-1}	Cl ⁻ , mgkg^{-1}	Cr, mgkg^{-1}	Fe, mgkg^{-1}	Ni, mgkg^{-1}	Cu, mgkg^{-1}	Pb, mgkg^{-1}
pH	1,0000								
EC, μScm^{-1}	-0,8350	1,0000							
Na ⁺ , mgkg^{-1}	0,8321	-0,8825	1,0000						
Cl ⁻ , mgkg^{-1}	0,8589	-0,8388	0,9861	1,0000					
Cr, mgkg^{-1}	-0,5770	0,2902	-0,2782	-0,4134	1,0000				
Fe, mgkg^{-1}	0,0704	-0,4491	0,0071	-0,1064	0,2250	1,0000			
Ni, mgkg^{-1}	0,8722	-0,8234	0,7247	0,7747	-0,7808	0,1867	1,0000		
Cu, mgkg^{-1}	0,0655	0,4773	-0,3829	-0,2653	-0,4374	-0,5204	-0,0661	1,0000	
Pb, mgkg^{-1}	0,4918	-0,3584	0,2080	0,3152	-0,9433	0,0676	0,8037	0,2368	1,0000

Vrijednosti **zadebljane** u tablici ukazuju na značajne korelacije na razini 5 %, tj. p < 0,05

U pogledu međusobne ovisnosti promatranih metala uočava se jaka i negativna korelacija između željeza i bakra ($r = -0,5024$), a obzirom da su prema Kabata-Pendias i Pendias (2001.) Cu i Fe u antagonističnom odnosu i da željezo može reducirati adsorpciju bakra iz otopine tla, ovakvi rezultati su očekivani.

5. Zaključci

Na temelju rezultata istraživanja varijabilnosti akumuliranog sadržaja metala u tlu u ovisnosti o udaljenosti od solju tretirane Sljemenske ceste mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Utvrđena je značajna varijabilnost akumuliranog sadržaja:
 - Cr, Fe, Ni i Pb na lokaciji Bliznec,
 - Fe, Cu, Pb u neposrednoj blizini sjedišta javne ustanove PP Medvednica,
 - Cr, Fe, Ni, Cu, Pb na lokaciji Tomislavov dom,
 - Fe, Ni, Cu, Pb na lokaciji Miroslavec,
 - Fe, Ni, Cu na lokaciji Šestinski Lagvić
- Tlo uz solju tretiranu cestu ovisno o lokacijama akumuliralo je metale u sljedećem rasponu:
 - 25,0 - 128,7 mg Cr/kg
 - 52,0 - 407,0 mg Cu/kg,
 - 23,7 - 79,7 mg Ni/kg,
 - 22,3 - 26,7 mg Pb/kg,
 - 36,7 - 53,1 mg Fe/kg
- Obzirom na Pravilnikom (NN 71/19) propisane MDK vrijednosti tlo uz cestu na lokaciji Šestinski lagvić bilo je onečišćeno kromom, niklom i bakrom, a na lokaciji Miroslavec samo kromom.

Na temelju rezultata istraživanja ovisnosti akumuliranog sadržaja metala u tlu uz solju tretiranu cestu o kemijskim značajkama tog istog tla mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Povezanost između reakcije tla i metala bila je:
 - vrlo jaka i pozitivna između pH i Cr, te pH i Ni, jaka između Fe i pH vrijednosti, a slaba između pH i Pb i pH i Cu.
- Korelacija između električne vodljivosti tla i metala bila je:
 - negativna za sadržaj kroma, željeza nikla i olova, a sama jačina veze bila je u rasponu od vrlo slabe (Ni vs EC, $r = -0,1263$) do jake (Pb vs EC, $r = -0,5657$).
- Ovisnost između sadržaja natrija u tlu i metala bila je:
 - negativna za sadržaj kroma, željeza nikla i olova, a jačina veze kretala se u rasponu od vrlo slabe (Fe vs Na^+ , $r = -0,2436$) do jake (Cr vs Na^+ , $r = -0,6743$).

- Međuviznost između sadržaja klorida u tlu i metala bila je:
 - pozitivna za svih pet promatranih metala i varirala od slabe (Fe vs Cl⁻, r = 0,3188) do jake (Cu vs Cl⁻, r = 0,5011).

6. Popis literature

1. AZO (2014). Agencija za zaštitu okoliša. Izvješće o stanju okoliša u Republici Hrvatskoj (razdoblje 2009. - 2012.) Zagreb.
2. Bäckström, M., Karlsson, S., Bäckman, L., Folkesson, L., Lind, B. (2004). Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment, *Water Research* 38, 720-732.
3. Bulić, M. (2016). Kemijske značajke tla u PP Medvednica s obzirom na primjenu soli u zimskim uvjetima održavanja ceste. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.
4. Čoga, L., Slunjski, S. (2018). Dijagnostika tla u ishrani bilja, Priručnik za uzorkovanje i analitiku tla, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
5. Dixit, R., Wasiullah, Malaviya, D., Pandiyan, K., Singh, U., Sahu, A., Shukla, R., Singh, B., Rai, J., Sharma, P., Lade, H., and Paul, D. (2015). Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes, Sustainability. 7, 2189-2212; doi:10.3390/su7022189.
6. Dube, A., Zbytniewski, R., Kowalkowski, T., Cukrowska, E., Buszewski, B. (2000). Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil, *Polish Journal of Environmental Studies*. 10, 1-10.
7. Halamić, J. i Miko, S. (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske.- Hrvatski geološki institut, Zagreb, URL: https://bib.irb.hr/datoteka/454977.Geokemijski_atlas-RH2.pdf [Pristup: 26.7.2020.]
8. Hrvatski zakon o zaštiti prirode (NN 80/13), URL: <https://www.zakon.hr/z/403/Zakon-o-zaštiti-prirode> [Pristup: 15.7.2020]
9. Kabata-Pendias, A. i Pendias, H. (2001) Trace Elements in Soils and Plants. 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton, USA.
10. Kikić, D. (2019). Primjena prijenosne rendgenske fluorescencije u karakterizaciji sadržaja metala u tlu. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.
11. Kilbride, C., Poole, J., Hutchings, T.R. (2006). A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environmental Pollution*, UK, 16-23
12. Kisić, I. (2012). Sanacija onečišćenoga tla, Zagreb: Agronomski fakultet sveučilišta u Zagrebu
13. Marić, A. (2016). Utjecaj industrijske soli na ionski sastav tla u neposrednoj blizini Sljemenske ceste. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.
14. Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, Zavod za zaštitu okoliša i prirode, URL: <http://www.haop.hr/> [Pristup: 29.7.2020]

15. Nelson, S.S., Yonge, D.R, Barber, M. E. (2009.) Effects of Road Salts on Heavy Metal Mobility in Two Eastern Washington Soils, *Journey of Environmental Engineering*, 135, 505-510.
16. Norrström, A.C. (2005.) Metal mobility by de-icing salt from an infiltration trench for highway runoff. *Applied Geochemistry* 20, 1907.–1919.
17. Norrström, A.C. i Jacks, G. (1998). Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. *The Science of the Total Environment* 218, 161-174.
18. USDA-NRCS (2017). Potential Mobility of Road Salt – Soil Interpretation for the Soil Survey of the State of Connecticut (2017), Natural Resources Conservation Service, US Department of Agriculture, USA
19. Pravilnik o održavanju cesta (NN 90/2014), URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_07_90_1826.html [Pristup: 22.7.2020]
20. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/2019), URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html [Pristup: 25.7.2020]
21. Robinson, H.K. i Hasenmueller, E.A. (2017). Transport of road salt contamination in karst aquifers and soils over multiple timescales. *Science of the Total Environment* 603–604, 94–108.
22. Schuler, M. i Relyea, R. (2018). A review of the Combined Threats of Road Salts and Heavy Metals to Freshwater Systems, *BioScience* 68, 327-335
23. Šimunjak, Z.Z. (2006). Utjecaji zimskog održavanja na mostove i cestovne građevine, *Hrvatski cestar*, Gospodarsko interesno udruženje trgovačkih društava za održavanje cesta, Zagreb, 93-98.
24. Vasilj, Đ. (2000.), *Biometrika i eksperimentiranje u bilinogojstvu*, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu , Hrvatsko agronomsko društvo, Zagreb
25. Zima, K.M. (2012). Effect of road salt application on soil conductivity in Canmore, Alberta, *Studies by Undergraduate Researchers at Guelph*. 5(2): 28-36

Životopis

Karla Željковиć rođena je 9.6.1996., u Karlovcu. Pohađala je osnovnu školu Banija u Karlovcu, paralelno s Glazbenom školom u Karlovcu, svira klavir (završenih 5 razreda). Godine 2011. upisuje Klasičnu gimnaziju u Zagrebu, u kojoj postiže odličan uspjeh, završava je 2015. godine te iste godine upisuje Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer Agroekologija, na kojem održava status redovnog studenta do 2018., kada završava prvi stupanj i postaje univ.bacc.ing.agr. U srednjoj školi uči latinski jezik, starogrčki jezik, nizozemski jezik (razina razumijevanja), francuski kao sekundarni strani jezik (položena A2 razina DELF), te engleski kao primarni strani jezik (položena državna matura A razina, odnosno C2). Digitalne vještine obnaša na samostalnoj razini u Windows OS-u (Word, Ppt, Excel, Pdf). Osim jezika sudjeluje u školskom zboru „Lalagaj“ s kojim je postigla vrhunski uspjeh na natjecanju zborova u Varaždinu 2012. godine. Rekreativno se bavi fitnessom, sviranjem klavira te sviranjem gitare i ukulelea. Kao vanjski suradnik surađuje sa Slatkovodnim akvarijem Karlovac- Aquatika, gdje povremeno radi kao stručni vodič.