

# Utjecaj industrijske soli na ionski sastav tla u neposrednoj blizini Sljemenske ceste

---

Marić, Ana Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:204:824978>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET

Ana Marija Marić

**UTJECAJ INDUSTRIJSKE SOLI NA IONSKI  
SASTAV TLA U NEPOSREDNOJ BLIZINI  
SLJEMENSKE CESTE**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET  
Agroekologija

Ana Marija Marić

**UTJECAJ INDUSTRIJSKE SOLI NA IONSKI  
SASTAV TLA U NEPOSREDNOJ BLIZINI  
SLJEMENSKE CESTE**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof.dr.sc. Ivica Kisić  
Zagreb, 2016.

Ovaj diplomski rad je ocijenjen i obranjen dana \_\_\_\_\_  
na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu s ocjenom \_\_\_\_\_  
pred Povjerenstvom u sastavu:

1. Prof. dr. sc. Ivica Kisić \_\_\_\_\_

2. Prof. dr. sc. Aleksandra Bensa \_\_\_\_\_

3. Prof. dr. sc. Gabrijel Ondrašek \_\_\_\_\_

Neposredni voditelj: Doc.dr. sc. Aleksandra Perčin \_\_\_\_\_

## SAŽETAK

Zbog otežanog prometa u zimskim mjesecima prometnice se tretiraju raznim posipalima među kojima je najzastupljenija industrijska sol. Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi utjecaj primjene industrijske soli kojom se tretira Sljemenska cesta koja je sastavni dio zaštićenog područja Parka prirode Medvednice na sadržaj aniona ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) i kationa ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) u tlu. Posebni naglasak stavljen je na varijabilnost sadržaja natrija i klorida u tlu jer su upravo ti ioni u najvećem postotku sadržani u industrijskoj soli.

Uzorkovanje tla provedeno je na 18 lokacija po otapanju snijega 11. ožujka 2015. na točkama uz cestu, te radi usporedbe i na kontrolnim točkama, tlu koje je udaljeno 30 metara od ceste, ali uvijek na višoj nadmorskoj visini. Ukupno je prikupljeno 36 uzoraka tla. Anioni i kationi detektirani su u vodenom ekstraktu tla u omjeru 1:10 metodom ionske kromatografije.

Dobiveni rezultati ukazuju da je posipanje prometnice industrijskom soli utjecalo na značajnu akumulaciju sadržaja klorida ( $Cl^-$ ) i natrija ( $Na^+$ ) u tlu uz cestu u odnosu na kontrolne uzorke, kao i na smanjenje sadržaja magnezija ( $Mg^{2+}$ ) u uzorcima tla uz cestu u odnosu na kontrolne točke. Razlog tomu je povišena akumulacija iona natrija u tlu koji istiskuju ione magnezija iz tla. Sve navodi na zaključak da su promjene u tlu uz cestu posljedica antropoloških utjecaja.

**Ključne riječi:** tlo, ioni, park prirode, industrijska sol, održavanje cesta

## ABSTRACT

Because of the impeded traffic during the winter, roads are treated with various spreading materials. Among the most common ones is the industrial salt. The aim of this study was to determine the impact of the industrial salt, its use on the Sljeme road, which is a part of the protected area of the Park of nature, and its effect on the content of anions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) and cations ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) in the soil. A special emphasis was placed on the variability of the content of sodium and chloride in the soil, since these ions make up the highest percentage contained in the industrial salt.

Soil sampling was conducted on 18 locations after the snow melted, from 11 March 2015 onwards, at different points along the road and, for the comparison and the control points, the ground which is located 30 meters from the road and always at a higher altitude. A total of 36 soil samples were collected. Anions and cations were detected by an aqueous extract of the soil in a ratio of 1:10 by ion chromatography.

The results indicate that the road treatment by industry salt influenced the significant accumulation of chloride content ( $Cl^-$ ) and sodium ( $Na^+$ ) in the soil by the road compared to the control samples, as well as reducing the content of magnesium ( $Mg^{2+}$ ) in the road soil samples compared to the ones taken at checkpoints. The reason is the increased accumulation of sodium in the soil that displaces magnesium ions from the said soil. Everything leads to the conclusion that the changes in the ground along the road are a consequence of human-caused impact.

**Keywords:** soil, ions, nature park, industrial salt, road maintenance

## SADRŽAJ

1.	UVOD .....	2
2.	PREGLED LITERATURE I DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA .....	3
2.1.	Zaštićena područja u Republici Hrvatskoj .....	3
2.2.	Park prirode Medvednica .....	5
2.2.1.	Uloge tla i najzastupljenija tla u Parku prirode Medvednica .....	7
2.3.	Rekreacija zimi u zaštićenom području Parka prirode Medvednica .....	11
2.4.	Održavanje cesta u zimskim uvjetima .....	12
2.5.	Utjecaj soljenja na okoliš i bioraznolikost .....	13
2.5.1.	Štetnost soljenja na tlo i biljke uz cestu .....	14
2.6.	Cilj istraživanja .....	16
3.	MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA .....	17
3.1.	Lokacija i uvjeti istraživanja .....	17
3.2.	Uzorkovanje tla .....	20
3.3.	Laboratorijska istraživanja .....	20
3.4.	Statistička analiza .....	23
4.	REZULTATI I RASPRAVA .....	25
4.1.	Koeficijenti varijacije sadržaja aniona i kationa u tlu .....	25
4.2.	Varijabilnost sadržaja aniona i kationa na istraživanim lokacijama .....	28
4.3.	Jačina veze između sadržaja aniona i kationa .....	38
5.	ZAKLJUČAK .....	42
	LITERATURA .....	44

## 1. UVOD

Šuma koja se spušta do centra glavnog grada gotovo je nezamisliva slika svakom onom tko shvaća kolika je bila u prošlosti, i kolika je, primjenjivost drveta u mnogim gospodarskim aktivnostima. Upravo je Medvednica primjer u svijetu kako je očuvanje okoliša pobijedilo trčanje za zaradom i profitom. No uz baštinu kvalitetnog odnosa prema Medvednici i njezinim bogatstvima dolaze i obaveze prenošenja takvog stanja u sadašnjost i budućnost.

Za zaštitu prirodnih bogatstava presudni su zakonski okviri odnosno pravna zaštita koja je temelj svih nacionalnih i međunarodnih strategija očuvanja okoliša i bioraznolikosti. U Republici Hrvatskoj Zakonom o zaštiti prirode zaštićena područja su kategorizirana u devet kategorija, a Medvednica od 1981. godine pripada kategoriji Parka prirode. Parkovi prirode obuhvaćaju najveću površinu zaštićenih područja u Hrvatskoj.

Uza znanstveno-edukativnu funkciju zaštićenih područja, koja proizlazi iz nastojanja da se zaštiti ekosustav i očuva bioraznolikost, danas sve važnija postaje i njihova turističko-rekreacijska funkcija. Prema Međunarodnom savezu za očuvanje prirode (IUCN<sup>1</sup>), turizam i rekreacija vrlo su visoko pozicionirani među ciljevima upravljanja u različitim kategorijama zaštićenih područja kao elementima prirodne baštine (Opačić, 2014).

Jedan od najvećih izazova koji stoje na putu očuvanja Parka prirode Medvednice i njene bioraznolikosti svakako je održavanje uvjeta za normalan život unutar granica Parka prirode zimi, to se posebno odnosi na nesmetano korištenje prometnica. Zagađivači usko povezani s prometnicama uključuju teške metale, organske spojeve i industrijske soli<sup>2</sup> za zaštitu od leda kako bi se osigurao siguran promet zimi (Lundmark, 2008). Iako industrijska sol pomaže normalizaciji i održavanju prometa zimi bitno je sačuvati sveukupnost prirode unutar granica zaštićenog područja.

Glavna hipoteza rada je da će korištenje industrijske soli u svrhu održavanja sigurnih prometnih uvjeta na cestama u Parku prirode Medvednica, posebno na njezinu zagrebačkom dijelu, negativno utjecati na svojstva tla uz prometnice i samim time narušiti i bioraznolikost.

---

<sup>1</sup>IUCN-Međunarodni savez za očuvanje prirode (International Union for the Conservation of Nature and Natural Resources) osnovan je 1948. godine i obuhvaća 83 države članice, 108 vladinih agencija, 766 nevladinih agencija i 81 međunarodnu organizaciju. Cilj mu je korištenje prirodnih resursa na znanstvenim osnovama te zaštita rijetkih vrsta i ugroženih prirodnih staništa (Međunarodni savez za očuvanje prirode, 2016).

<sup>2</sup>Sastav industrijske soli granulacije od 5 – 0,2 mm korištene za posipanje cesta: Natrijev klorid (NaCl) 98,5%, Kalcijev klorid (CaCl<sub>2</sub>) i Magnezijev klorid (MgCl<sub>2</sub>) 0,3%, Sulfati (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 0,7%, vlaga i protugrudnjavajući agent E535 (Tehnički podaci o soli proizvedenoj u Njemačko, uvezeno preko češke kompanije K+S Czech)



## 2. PREGLED LITERATURE I DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

### 2.1. Zaštićena područja u Republici Hrvatskoj

Zakon o zaštiti prirode iz 2013. godine temeljni je dokument za zaštićena područja u Republici Hrvatskoj. Zakon definira zaštićena područja kao geografski jasno određen prostor koji je namijenjen zaštiti prirode i kojim se upravlja radi dugoročnog očuvanja prirode i pratećih usluga ekološkog sustava (Zakon o zaštiti prirode, 2013).

U članku 111. Zakon o zaštiti prirode kategorizira zaštićena područja u devet kategorija i to:

- a) Strogi rezervat
- b) Nacionalni park
- c) Posebni rezervat
- d) Park prirode
- e) Regionalni park
- f) Spomenik prirode
- g) Značajni krajobraz
- h) Park – šuma
- i) Spomenik parkovne arhitekture

pri čemu su strogi rezervat, nacionalni park, posebni rezervat i park prirode zaštićena područja od državnog značenja, a regionalni park, spomenik prirode, značajni krajobraz, park-šuma i spomenik parkovne arhitekture zaštićena područja od lokalnog značenja (Zakon o zaštiti prirode, 2013).

Strogi rezervat se definira kao područje kopna i/ili mora s neizmijenjenom ili neznatno izmijenjenom sveukupnom prirodom, a namijenjen je isključivo očuvanju izvorne prirode. U strogom rezervatu zabranjene su gospodarske i druge djelatnosti dok se može dopustiti posjećivanje, obavljanje istraživanja i praćenje stanja prirode. Stroge rezervate, kao i posebne rezervate proglašava Vlada Republike Hrvatske uredbom (Zakon o zaštiti prirode, 2013). Trenutno u Hrvatskoj postoje dva stroga rezervata: Bijele i Samarske stijene te Hajdučki i Rožanski kukovi (Zaštita prirode, 2016).

Zakon govori kako je nacionalni park prostrano, pretežno neizmijenjeno područje kopna i/ili mora iznimnih i višestrukih prirodnih vrijednosti koje obuhvaća jedan ili više sačuvanih ili neznatno izmijenjenih ekosustava, a prvenstveno je namijenjen očuvanju izvornih prirodnih i krajobraznih vrijednosti. Nacionalni park, kao i park prirode proglašava Hrvatski sabor zakonom (Zakon o zaštiti prirode, 2013).

Prema zakonu nacionalni park ima i znanstvenu, kulturnu, odgojno-obrazovnu te rekreativnu namjenu. U nacionalnom parku dopušteni su zahvati i djelatnosti kojima se ne ugrožava izvornost prirode, ali je zabranjena gospodarska uporaba prirodnih dobara (Zakon o zaštiti prirode, 2013).

Posebni rezervat je područje kopna i/ili mora od osobitog značenja zbog jedinstvenih, rijetkih ili reprezentativnih vrijednosti, ili je ugroženo stanište ili stanište ugrožene divlje vrste, a prvenstveno je namijenjen očuvanju tih vrijednosti (Zakon o zaštiti prirode, 2013). U posebnom rezervatu nisu dopušteni zahvati i djelatnosti koje mogu narušiti svojstva zbog kojih je proglašen rezervatom. Dopušteni su zahvati i djelatnosti kojima se održavaju ili poboljšavaju uvjeti važni za očuvanje svojstava zbog kojih je proglašen rezervatom (Zakon o zaštiti prirode, 2013). Posebni rezervat, s obzirom na svojstva, može biti: floristički, mikološki, šumske i druge vegetacije, zoološki (ornitološki, ihtiološki i dr.), geološki, paleontološki, hidrogeološki, hidrološki, rezervat u moru itd.

Park prirode je posljednje zaštićeno područje državnog značenja. Zakon ga definira kao prostrano prirodno ili dijelom kultivirano područje kopna i/ili mora velike bioraznolikosti i/ili georaznolikosti, s vrijednim ekološkim obilježjima, naglašenim krajobraznim i kulturno-povijesnim vrijednostima. Prema zakonu Park prirode ima i znanstvenu, kulturnu, odgojno-obrazovnu te rekreativnu namjenu, a u njemu su dopuštene gospodarske i druge djelatnosti i zahvati kojima se ne ugrožavaju njegova bitna obilježja i uloga (Zakon o zaštiti prirode, 2013). U Republici Hrvatskoj postoji jedanaest (Tablica 1) zaštićenih područja ovog ranga od kojih su šest planinskih: Velebit, Biokovo, Medvednica, Papuk, Učka i Žumberak-Samoborsko gorje. Telašćica i Lastovsko otočje otočni su parkovi, Kopački rit i Lonjsko polje predstavnici su biološkog bogatstva nizinsko-poplavnih područja, a Vransko jezero najveće je prirodno jezero u Hrvatskoj (Zaštita prirode, 2016).

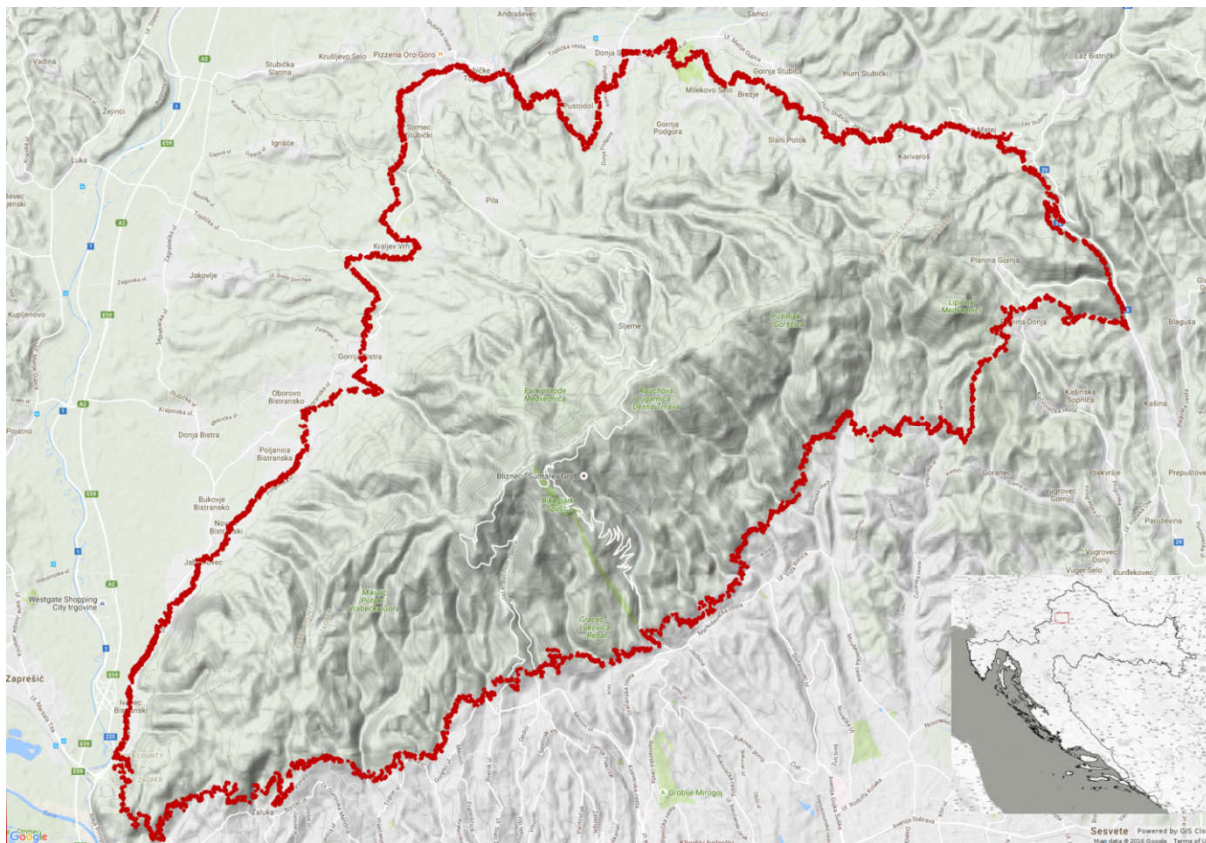
**Tablica 1. Parkovi prirode Hrvatske**

<b>Park prirode</b>	<b>Godina proglašenja</b>	<b>Površina</b>
Biokovo	1981.	195 km <sup>2</sup>
Kopački Rit	1976.	177 km <sup>2</sup>
Lastovsko Otočje	2006.	196 km <sup>2</sup>
Lonjsko Polje	1983.	506 km <sup>2</sup>
Medvednica	1981.	197 km <sup>2</sup>
Papuk	1999.	336 km <sup>2</sup>
Telaščica	1988.	70 km <sup>2</sup>
Učka	1999.	160 km <sup>2</sup>
Velebit	1981.	2200 km <sup>2</sup>
Vransko Jezero	1999.	57 km <sup>2</sup>
Žumberak-Samoborsko Gorje	1999.	333 km <sup>2</sup>

Izvor: Zaštita prirode, 2016

## 2.2. Park prirode Medvednica

Medvednica (Slika 1) je Parkom prirode proglašena 1981. godine Zakonom o proglašenju zapadnog dijela Medvednice parkom prirode (NN 24/81), a u današnjem obliku Park prirode je definiran 2009. godine Zakonom o izmjenama Zakona o proglašenju Medvednice Parkom prirode (NN 25/09).



**Slika 1.** Kartografski prikaz površine i granica Parka prirode Medvednica

Izvor: <https://editor.giscloud.com>, 2016.

U današnjim dimenzijama Park prirode prostire se na 17 938 ha koje se u dužini od 42 km pružaju smjerom jugozapad-sjeveroistok (ZZUPGZ, 2016)<sup>3</sup>. Površina parka pruža se kroz dvije županije, Krapinsko-zagorsku i Zagrebačku, te kroz Grad Zagreb. Najviši vrh je Sljeme sa svojih 1035 mnv. Teritorij obuhvaća 28 naselja u kojima prebivalište ima 7 400 ljudi koji su s okolinom povezani cestama kojima je osim osobnog prometa organiziran i javni prijevoz (ZZUPGZ, 2016).

Već sam broj biljnih vrsta (1205 vrsta) ukazuje ne samo na dobru očuvanost staništa već i na bogatstvo flore. Prema Pravilniku o strogo zaštićenim vrstama (NN 144/13) na Medvednici nalazimo 91 strogo zaštićenu svojtu. Nalazimo i relativno velik broj vrsta koje su navedene u Crvenoj knjizi vaskularne flore Hrvatske. Tako su 4 biljne vrste kritično ugrožene (CR), 10 biljnih vrsta je ugroženo (EN), 26 vrsta je osjetljivo (VU), a status 25 biljnih vrsta nije određen zbog nedovoljno poznatih informacija. Taj je broj s obzirom na površinu Parka relativno velik što se može pripisati povoljnom statusu staništa (AZO<sup>4</sup>, 2016).

Od cjelokupne površine 14 550 ha sačinjavaju šume. Unutar samog parka nalazi se 8 posebnih rezervata (rezervati šumske vegetacije), 1 značajni krajobraz, 3 spomenika prirode (rijetki primjerci drveća), 1 spomenik prirode (geomorfološki), te dva spomenika parkovne arhitekture. Park je prošaran sa 75 individualnih vodotoka te jednim aktivnim i sa 10 napuštenih kamenoloma. Kulturna dobra koja nalazimo u parku sačinjavaju povijesne graditeljske cjeline – naselja, povijesni sklopovi i građevine (civilne i sakralne), etnološka baština, arheološka baština i memorijalna baština (groblja), a svim navedenim bogatstvima, kulturnom i prirodnom baštinom upravlja Javna ustanova Park prirode Medvednica (ZZUPGZ, 2016).

Geološka građa Medvednice je vrlo složena. Zastupljeni su svi genetski tipovi<sup>5</sup> stijena: *magmatske, sedimentne i metamorfne* stijene. Glavni trup planine izgrađen je od metamorfnih stijena među kojima se ističe zeleni škrljavac. Nalaze se i mramorizirani vapnenci koji se pretežu od jugoistoka Medvednice, a najbolje se mogu vidjeti u kamenolomima Markuševac i Vukov dol (Farkaš-Topolnik i sur., 2009). Južni grebeni središnjeg dijela Medvednice izgrađeni su od vulkanskih i sedimentnih stijena različitog stupnja metamorfizma gdje je najzastupljeniji zeleni škrljavac. Sjeverni grebeni središnjeg dijela Medvednice izgrađeni su od nisko metamorfoziranih stijena donjopermske starosti, a osnovno obilježje je veća količina

---

<sup>3</sup>ZZPUZG - Zavod za prostorno uređenje grada Zagreba (www.zzpuzg.hr)

<sup>4</sup>AZO - Agencija za zaštitu okoliša (pppv.azo.hr)

<sup>5</sup>magmatske (nastale hlađenjem lave), sedimentne (nastale taloženjem djelića drugih stijena ili biljnih i životinjskih ostataka u dubokim morima) i metamorfne (nastale od obje skupine prvotnih stijena, uslijed povišenog tlaka i temperature (PP Medvednica, 2016)

vapnenačkih stijena. Jugozapadni dio Medvednice izgrađen je od siltita, šejlova, vapnenačkih lapora, vapnenaca, dolomitiziranih vapnenaca i dolomita (Šumarski fakultet u Zagrebu, 2016).

### 2.2.1. Uloge tla i najzastupljenija tla u Parku prirode Medvednica

Ovisno o svojstvima litološke podloge na kojoj je nastalo, tlo je određeno morfološkim, kemijskim, fizikalnim i biološkim značajkama. Tlo ima višestruke uloge od kojih je najvažnija *proizvodna uloga* tla koja se temelji na plodnosti, tj. da može opskrbljivati biljke vodom, kisikom i hranivima te da im omogućava nesmetano učvršćivanje korijenom. Proizvodna uloga tla uključuje poljoprivredu i šumarstvo i izvor sirovina (glina, pijesak, rudarstvo). U *ekološko-regulacijske uloge* spadaju klimatsko-regulacijska uloga tla gdje pedosfera ima vrlo važnu ulogu u globalnom ciklusu ugljika, što se izravno odražava na sadržaj CO<sub>2</sub> u atmosferi, pa tako i na sveukupni potencijal stvaranja tzv. učinka staklenika na Zemljinoj površini. Receptorsko-akumulatorska uloga tla na granici između atmosfere s jedne strane te hidrosfere i litosfere s druge strane odnosi se na vrlo važnu ulogu tla u prijemu i akumulaciji te otpuštanju tvari. Transformatorska uloga tla odnosi se na sve tvari koje dopijevaju na tlo ili u tlu podliježu raznim kemijskim, biokemijskim i fizikalnim procesima, kroz koje se mijenjaju i postupno otpuštaju prema drugim sferama. Filterska uloga tla odnosi se prvenstveno na vodu, a dobar je odraz njegovih sorpcijskih i akumulacijskih svojstava. Puferska uloga tla, zahvaljujući koloidima i otopini tla, očituje se u egzistiranju vrlo učinkovitih mehanizama ublaživanja naglih promjena koncentracije otopljenih tvari u kojima bi one bile štetne za biljke i edafon (Pernar i sur., 2016). Ostale značajne uloge su *biološko-regulacijska* kao skladište bioraznolikosti, staništa, vrsta i gena. *Prostorna uloga* tj. fizički i kulturni okoliš za čovjeka i njegove aktivnosti (poljoprivreda, šumarstvo, krajobraz, industrija, transport, stanovanje, rekreacija, odlaganje otpada) i *konzervacijsko-arhivska uloga* geološkog, arheološkog, pedološkog i paleontološkog nasljeđa - povijesni medij (Kisić, 2012).

Tla Medvednice spadaju pod odjel *automorfna tla*. Klase i tipovi tala koji spadaju u automorfna tla, a prevladavaju u Parku prirode Medvednica navedena su u Tablici 2. Od automorfnih tala najvećim dijelom na području Medvednice prevladavaju tri klase tla, odnosno, nerazvijena ili slabo razvijena tla, humusno - akumulativna tla i kambična tla.

Prema istraživanjima najzastupljenije tlo na Medvednici je distrično (kiselo) smeđe tlo ili distrični kambisol, zatim lesivirano tlo, eutrično smeđe tlo ili eutrični kambisol i rendzina. Najzastupljenija tla Parka prirode Medvednica detaljnije će bit opisana u nastavku teksta. Pedosfera ovog područja je usko povezana s litološkom podlogom. Na kiselim stijenama

(škriljavci, filiti, brusilovci i pješčenjaci) javljaju se kisela smeđa tla i luvisoli, a na bazičnim stijenama eutrična smeđa tla. Na vapnencima i dolomitima dolaze smeđa tla, crnice i rendzine, a na laporima i mekim vapnencima dolaze rendzine i eutrična smeđa tla. Na glini su zastupljena pseudoglejna tla i luvisoli. Na vrlo velikim nagibima terena javljaju se rankeri, dok antropogena tla nalazimo uz naselja vezana za vinograde, voćnjake i obradive površine. Ukupno je na području Parka prirode Medvednica utvrđeno 10 tipova tala, koji se pojavljuju u 25 podtipova, 19 varijeteta i 19 formi (Bakšić i sur., 2015).

U klasifikaciju automorfni tala (Tablica 2) svrstana su sva tla kojima postanak i razvoj karakterizira automorfni način vlaženja, odnosno vlaženje isključivo oborinskom vodom do dubine od najmanje jednog metra, pri čemu se suvišna voda slobodno i bez duljeg zadržavanja procjeđuje kroz solum tla (Husnjak, 2014).

**Tablica 2.** Klase i tipovi automorfni tala

Automorfna tla	
Klasa	Tip
Inicijalno (nerazvijena tla)	Kamenjar (litosol)* Sirozem (regosol) Živi pijesak (arenosol) Koluvij (koluvium)*
Humusno – akumulativna tla	Crnica vapnenačko - dolomitna (kalkomelanosol)* Ranker (humusno – silikatno tlo)* Rendzina* Černoze Smolnica (Vertisol)
Tipična kambična tla	Eutrično smeđe tlo (eutrični kambisol)* Distrično smeđe tlo (distrični kambisol)*
Rezidualna kambična tla	Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalkokambisol)* Crvenica (terra rosa)
Eluvijalno – iluvijalna tla	Lesivirano tlo (luvisol)* Smeđe podzolasto tlo (brunipodzol) Podzol Kiselo dvoslojno tlo (akrisol)
Antropogena tla	Oranično terestričko tlo (antrosol)* Vrtno tlo (hortisol)* Tlo staklenika i plastenika Rigolano terestričko tlo (rigosol)* Terasirano tlo Kultivirano tlo krša
Tehnogena tla	Tlo deponija (deposol) Tlo flotacijskih materijala (flotisol) Nanosi iz zraka

Izvor: Husnjak, 2014.

\*zastupljeni tipovi tala u Parku prirode Medvednica

Distrično smeđe tlo (distrični kambisol) pripada kambičnoj klasi tala, koju karakterizira kambični horizont nastao raspadanjem primarnih minerala odnosno procesima

argilogeneze<sup>6</sup>, tako da je građa profila A-(B)v-R. Humusno akumulativni horizont je uglavnom ohrični. Režim vlaženja distrično smeđih tala je isključivo automorfni. Oborinska voda se prema tome slobodno procjeđuje kroz profil tla te nema prekomjernog vlaženja kao ni dužeg zadržavanja oborinske vode u tlu. Zastupljenost distrično smeđeg tla je vrlo velika i dominantna u Parku prirode Medvednica. Dolazi na brdovitim predjelima na škriljcima, pješčenjacima i brusilovcima, te na brežuljkastom području na ilovinama i glinama. Kad govorimo o njegovim značajkama i plodnosti tla to su vrlo jako kisela do kisela tla. Prema sadržaju humusa međusobno se dosta razlikuju, varirajući u širokom rasponu, odnosno u rasponu od slabo do jako humoznih tala. Treba istaknuti izuzetno niske vrijednosti fiziološki aktivnog fosfora. Distrično smeđe tlo uglavnom se koristi u šumarstvu, naročito na pješčenjacima, brusilovcima i škriljcima (Husnjak i sur., 2008).

Eutrično smeđe tlo (eutrični kambisol) također pripada kambičnoj klasi tala, koju karakterizira kambični horizont nastao raspadanjem primarnih minerala odnosno procesima argilogeneze, tako da je građa profila A-(B)v-C ili A-(B)v-R (Husnjak i sur., 2008). Ovaj tip tla nastaje u semiaridnom i semihumidnom području s prosječnom godišnjom količinom oborina 600-700 mm i srednjom temperaturom 10-12°C. Geneza je vezana za valovite, brežuljkaste i brdovite reljefne oblike (100-500 m nadmorske visine) na različitim matičnim supstratima: les, ilovasti jezerski i riječni sedimenti, te neutralne i bazične eruptivne stijene. Prirodna vegetacija su listopadne šumske zajednice. Reakcija tla - pH vrijednost im je uglavnom slabo kisela do neutralna. Dobra prirodna drenaža omogućava infiltraciju oborinskih voda u dublje dijelove profila. Režim vlaženja je isključivo automorfni. Oborinska voda se dakle slobodno procjeđuje kroz profil tla te nema prekomjernog vlaženja kao ni dužeg zadržavanja oborinske vode u tlu (Husnjak i sur., 2008). Kemijska svojstva su povoljna, količina ukupnog dušika varira (0,1-0,3 %), biljkama pristupačnog fosfora ima malo, a kalija osrednje. Eutrično smeđa tla su dobre do izvrsne plodnosti ovisno o dubini profila, evolucijskoj starosti, stupnju erozije, antropogenom utjecaju i sl. (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Lesivirano tlo pripada klasi eluvijalno-iluvijalnih tala, koju karakterizira pojava eluvijalnog i iluvijalnog horizonta, tako da je građa profila A-E-B-C. Humusno akumulativni horizont je uglavnom ohrični. Nastaje daljnjim procesima pedogeneze, odnosno lesivaže iz kambičnih tala (Husnjak i sur., 2008). Nastaju u području umjereno tople semihumidne do humidne klime s prosječnom količinom oborina iznad 650 mm godišnje i srednjom temperaturom zraka 8-11°C. Matični supstrati su pretežito ilovasti s više od 10% gline ili

---

<sup>6</sup>Pedogenetski proces u sklopu kojeg se tvore sekundarni minerali gline (Husnjak, 2014).

rahle stijene čijim raspadanjem se može formirati dublji ilovasti profil. Prirodna vegetacija su uglavnom iskrčene mezofilne listopadne šume. Za luvisole je karakterističan proces eluvijalno-iluvijalne migracije. Dolazi do ispiranja čestica gline (lesiviranje) s bazama, najčešće kalcija i magnezija, descendentnim tokovima vode iz humusno - akumulativnog i eluvijalnog horizonta. Zastupljenost lesiviranog tla je vrlo velika na području grada Zagreba. Dolazi na brdovitim područjima. Lesivirana tla su uglavnom jako do slabo kisela. Humusom su ova tla slabo opskrbljena, s time da je kod oraničnih površina sadržaj humusa znatno manji nego kod livadnih i šumskih tala. Prema sadržaju dušika, ova tla su umjereno do bogato opskrbljena, opet ovisno o sadržaju humusa i načina korištenja zemljišta. Vrijednosti fiziološki aktivnog fosfora variraju unutar raspona vrlo slabe do slabe opskrbljenosti, dok vrijednosti fiziološki aktivnog kalija variraju od slabe do umjerene opskrbljenosti. Sistematske jedinice na škriljcima, pješčenjacima, dolomitu i vapnencu su pretežno nepogodna za poljoprivredu te se namjenjuju šumarstvu (Husnjak i sur., 2008).

Rendzina pripada klasi humusno - akumulativnih tala pa je građa profila A-C. Kako se rendzina javlja na mekim vapnencima, dolomitu, laporu i holocenskim nanosima, zauzima znatnu površinu. Rendzina na mekim vapnencima, laporu i dolomitu javlja se na brdima Medvednice, a na holocenskom nanosu u dolinskom dijelu ovog područja. Reakcija tla kreće se pretežno od neutralne do alkalične, a sadržaj humusa od dobre do bogate humoznosti. Ovisno o humoznosti, sadržaj dušika kreće se u rasponu od dobrog do vrlo bogatog. Opskrbljenost ovih tala fiziološki aktivnim fosforom je vrlo slaba, dok je opskrbljenost fiziološki aktivnim kalijem znatno bolja. Rendzina na mekim vapnencima i dolomitima koristi se pretežito kao šumsko zemljište. Prirodnu vegetaciju takvih tala čine listopadne i mješovite šume, uglavnom hrasta i graba na nižim nadmorskim visinama, odnosno bukve i jele na višim nadmorskim visinama (Husnjak i sur., 2008).

Na Medvednici možemo naći i druge tipove tala. Ranker ili humusno silikatno tlo je tlo humusno akumulativne klase. Nastaje isključivo na silikatnim, kompaktnim i na rastresitim matičnim supstratima, koji mogu biti bazični, kiseli i kvarcni, zbog čega ranker može biti slabo kiselo, kiselo i jako kiselo tlo. Većim dijelom nalazi se na strmim padinama gorskog i planinskog područja u uvjetima perhumidne i humidne klime. Antropogeno tlo je tlo nastalo ljudskom aktivnošću. Kamenjar je nerazvijeno tlo koje karakterizira sadržaj skeleta veći od 80% te dubine inicijalnog horizonta uglavnom do 20 cm, ispod kojeg se nalazi kompaktna ili slabo razdrobljena stijena. Koluvijsko je tlo svrstano u razred nerazvijenih tala. Stvara se u podnožju brežuljaka, brda i gora na koluvijalnom nanosu koji je nastao akumulacijom alohtonih čestica tla i matičnog supstrata zbog erozije površinskim vodama i



bujičnim vodotocima. Vapnenačko dolomitna crnica tlo je humusno-akumulativne klase, a nastaje isključivo na tvrdom i čistom vapnencu i dolomitu. Humusno-akumulativni horizont nije karbonatan, jako je humozan, crne do tamno smeđe boje. Kalkokambisol spada u klasu rezidualnih kambičnih tala, a nastaje uglavnom na tvrdim i čistim vapnencima i dolomitima paleozojske i mezozojske starosti (Husnjak, 2014).

### **2.3. Rekreacija zimi u zaštićenom području Parka prirode Medvednica**

Premda definiranje rekreacijskih zona u Zagrebu i izgradnja rekreacijskih objekata i infrastrukture počinju već u prvoj polovici 19. stoljeća (Opačić 2014 prema Štulhofer, 1995), izmijenjena percepcija o prostorima rekreacije kao prostorno-planerskome imperativu u Zagrebu dolazi do izražaja ponajviše u posljednjih tridesetak godina, kada se prostrana područja namjenjuju funkciji rekreacije. Kao reprezentativne primjere svakako treba istaknuti proglašenje Medvednice parkom prirode 1981., što je potaknulo razvoj rekreacijskih aktivnosti u tom zaštićenom području (Opačić i sur., 2014). S obzirom na davanje prioriteta zaštiti ili razvoju, tj. turističko-rekreacijskom vrednovanju, razlikuju se četiri tipa zaštićenih područja (Opačić 2014 prema Lampič i sur., 2011), unutar kojih je moguće svrstati kategorije zaštićenih područja u Hrvatskoj. Kao četvrti tip u hrvatskoj kategorizaciji zaštićenih područja navodi se park prirode u kojima su potrebe za razvojem, osobito aktivnosti kao što su turizam i rekreacija, i zaštita pejzažne raznolikosti podjednako važni.

Važno je naglasiti da je Park prirode Medvednica, kao primjer zaštićenog područja upotrebljavanog u rekreacijske svrhe u neposrednoj blizini velike gradske aglomeracije, gotovo izoliran primjer, izuzev Nacionalnog parka Lobau u blizini Beča, u kojem je mogućnost rekreacijskih aktivnosti ipak znatno smanjena (Opačić 2014 prema Burns i sur., 2010).

Današnja sljemenska cesta izgrađena je još davne 1898. godine što je utjecalo na porast broja izletnika (Opačić i sur., 2014). Skijanje kao rekreacijska aktivnost pojavila se na Medvednici još u prvoj polovici 20. stoljeća (Opačić, 2014 prema Vukonić i sur., 1994). Važan poticaj razvoju skijanja bila je izgradnja skijaške žičare i asfaltiranje sljemenske ceste. Svi ti zahvati bili su učinjeni prije proglašenja Medvednice Parkom prirode 1981. godine (Opačić, 2006). Od 2005. na Crvenom spustu organiziraju se i utrke Svjetskog skijaškog kupa. To doprinosi sve većem broju ljudi koji dolaze zimi u park prirode Medvednica. Danas se na Medvednici, kao popularnome rekreacijskom području Zagreba i okolice, odvija široki spektar rekreacijskih aktivnosti s različitim prostornim implikacijama koje se nastoje uskladiti s postulatima održivoga razvoja (Opačić, 2014 prema Malić-Limari, 2009) kako bi to

zaštićeno područje, ujedno i važna rekreacijska zona milijunske gradske aglomeracije, ostalo sačuvano za buduće generacije i ostala u kategoriji Parka prirode.

#### **2.4. Održavanje cesta u zimskim uvjetima**

Zimske službe imaju vrlo zahtjevnu zadaću u održavanju prometnica sigurnim i prohodnima u zimskom razdoblju od 1. studenog do 15. travnja. Glavne zadaće su: povećana sigurnost prometa, manji broj nesreća, manje materijalne štete na vozilima, smanjenje gubitaka u prijevozu robe i putnika, ušteda pogonskih goriva i sigurnija operativnost javnih službi (javni promet, policija, hitna služba, vatrogasci i dr.) (Šimunjak, 2006). Cilj Zimske službe je pravodobnim intervencijama spriječiti nastanak poledice, održati prohodnost ceste uklanjanjem snijega s kolnika, otkloniti nastalu poledicu ili led s kolnika i sl. Sredstvo ispunjenja ciljeva su odgovarajuća vozila, oprema i mehanizacija, te korištenje sredstava za odleđivanje (sol) ili sprječavanje klizavosti (abrazivi) (Šimunjak, 2006). Sredstva koja se koriste za sprečavanje zaleđivanja i odleđivanje su soli lakih metala: natrijev klorid NaCl, kalcijev klorid CaCl<sub>2</sub>, magnezijev klorid MgCl<sub>2</sub> i neki drugi kemijski spojevi. Pretežno se koristi natrijev klorid (97%), a rjeđe kalcijev klorid (tek 2,5%). Kao sredstvo sprječavanja klizavosti (abrazivi) koristi se čista kamena sitnež ili pijesak (Šimunjak, 2006).

Prosječni godišnji utrošak soli za zimsku službu na državnim, županijskim i lokalnim cestama u Republici Hrvatskoj iznosi ukupno oko 66 000 tona. Prosječno se za državne ceste koristi 4,81 tona po kilometru, a za županijske i lokalne ceste 1,54 tona po kilometru. Dodatnih 30 000 tona potroši se na održavanje autocesta i cesta sa naplatom, a tome treba pribrojiti i utrošak soli za zimsku službu gradova i naselja. Zbrojem navedenih brojki procjenjuje se potrošnja od 100 000 tona soli godišnje za održavanje prometnica u Hrvatskoj (Šimunjak, 2006). Takve količine na godišnjoj razini predstavljaju veliki pritisak na okoliš u Republici Hrvatskoj. Posebno su osjetljiva područja pod zakonskom zaštitom kao što su Nacionalni parkovi i Parkovi prirode. Uzmemo li u obzir autoceste, poluautoceste i državne ceste njihova površina unutar zaštićenih područja zauzima 302,04 ha, a unutar prijelazne zone 238,92 ha. Samo su tri zaštićena područja bez prisutnih javnih cesta, a to su NP Brijuni, PP Kopački rit i PP Vransko jezero, dok su u prijelaznoj zoni samo dva zaštićena područja bez javnih cesta; NP Brijuni i PP Kopački rit. Najveća zastupljenost cesta bilježi se na području Velebita (PP Velebit, NP Sjeverni Velebit i NP Paklenica), a u prijelaznoj zoni PP Lonjsko Polje (AZO, 2007).

## 2.5. Utjecaj soljenja na okoliš i bioraznolikost

Pretraživanjem baza podataka znanstvene literature na međumrežnim stranicama pronalazi se mnogo članaka o utjecaju soli za posipavanje cesta na okoliš od Dalekog Istoka, preko Europe do Sjedinjenih Američkih Država.

Osim u krutom stanju sol se, još od početka 60-tih godina prošlog stoljeća, u većini država Europe i Sjeverne Amerike koristi i u tekućem stanju, otopljena u raznim otopinama i primjesama (Green i sur., 2008). Soljenje Sljemenske ceste predstavlja jedan od najvećih antropološki pritisaka na okoliš jer 75 – 90% primijenjene industrijske soli ulazi u okoliš oko prometnice (Green i sur., 2008 prema Astebol i sur., 1996). Na taj način tlo uz prometnicu opterećuje se povećanim koncentracijama natrija, klorida i sulfata što u konačnici smanjuje njegovu višenamjensku ulogu, a promjene su najvidljivije unutar deset metara udaljenosti od prometnice (Green i sur., 2008 prema Astebol i sur., 1996 i McBean i Al-Nassri, 1987) no tragovi poremećene kemijske ravnoteže unutar tla vidljivi su i na udaljenostima od preko sto metara od prometnica (Green i sur., 2008 prema Blomqvist i Johansson, 1999). Sol oštećuje i uništava grančice i iglice drveća uz cestu što je dokazano još u drugoj polovici prošlog stoljeća u mnogim radovima, npr. na promatranim cestama u Minnesoti (Sucoff, 1975). Jednako tako Czerniawska-Kusza i sur. (2003) govore o primjeni industrijske soli kao jednom od najvećih antropoloških negativnih utjecaja na tlo i biljke uz cestu u poljskoj regiji Opole. Dai (2012) u svom radu donosi alternative koje se u Kini koriste zbog dokazane štetnosti industrijske soli na bazi natrijevog klorida. Navodi kako se sve više koristi kalcijev klorid i upozorava da bi njegova uporaba također mogla biti štetna za okoliš.

Geomehaničke promjene tla popraćene su i kemijskim promjenama tla. Akumulacija onečišćujućih tvari i reakcije koje uzrokuju u tlu dovode do povećanog broja negativnih posljedica u tlu uz prometnice (Czerniawska-Kusza i sur., 2003 prema Mannings i sur., 1996; Linde i sur., 2001). Proučavanje i analiziranje utjecaja industrijske soli na okoliš uz ceste ključni su za napredovanje prema održivom upravljanju prometnica zimi (Lundmark, 2008).

Tema utjecaja industrijske soli na tla uz cestu puno je više zastupljena u stranoj znanstvenoj literaturi nego li je to u domaćim izvorima. Što se primjene industrijske soli tiče gotovo je pravilo da se ista koristi za zimsko posipavanje i održavanje cesta pri slučajevima leda i poledica. Alternative kao što su kalcijev klorid ( $\text{CaCl}_2$ ), magnezijev klorid ( $\text{MgCl}_2$ ), kalijev klorid (KCl) i sl. za sad se koriste samo kao jedna od mogućnosti snižavanja ukupne količine natrijevog klorida (NaCl) koji ostaje osnova pri održavanju prometnica u zimskim uvjetima.  $\text{CaCl}_2$  je puno učinkovitiji na niskim temperaturama, a pri njegovoj upotrebi nema

rizika od kontaminiranja okoliša natrijem, no cijena je otprilike pet puta viša nego kod NaCl (Findlay, 2011).

Zbog sveg navedenog globalni se problem i važnost proučavanja ove teme stavlja na vrlo visoko mjesto kako bi što točnije znali njezine utjecaje i posljedice tretiranja prometnica zimi.

### **2.5.1. Štetnost soljenja na tlo i biljke uz cestu**

Prednosti natrijevog klorida (NaCl) su: velika dostupnost, niža cijena, lako skladištenje i jednostavnost primjene. Natrijev klorid vrlo je učinkovit na temperaturi do  $-9^{\circ}\text{C}$  (Ramakrishn i sur., 2005). No, uz prednosti brojne su i mane ovog visoko nagrizajućeg spoja. Problem je što se taloži u tlu, oštećuje strukturu tla, oštećuje biljke, onečišćuje podzemnu vodu, povećava prisutnost metala u tlu, povećava eroziju tla, a uz sve to nije učinkovit na temperaturama nižim od  $-9^{\circ}\text{C}$  (Jull, 2009).

Green i sur. (2008) donose vrlo sažet i jasan prikaz negativnog utjecaja povišenih koncentracija  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  na tla, biljke i vode uz cestu te ukazuju na direktnu vezu između sadržaja  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona u tlu sa stupnjem oštećenja biljaka. Što je viša koncentracija  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona u tlu, to je viša njihova prisutnost u biljkama i, kao posljedica toga, veća je i šteta na biljkama. Najkarakterističniji simptomi soli pokraj cesta su: smanjenje biomase, kloroza i nekroza, te u ekstremnim slučajevima, uništenje cijele biljke. Naravno, štete, kloroze i nekroze mogu biti posljedice mnogih drugih čimbenika pa tako ne smijemo zanemariti niti npr. ispušne plinove. Ali, u mnogim slučajevima, prve dijagnoze štete na biljkama moguće su nakon analiziranja boje oštećenja kao i mjesta nastanka oštećenja. Prema Hartmann i sur. (1988) prvi simptomi oštećenja na drveću uzrokovanih solju korištenom za uklanjanje leda sa cesta pojavljuju se u rano proljeće u obliku lagane kloroze na rubu lista koja se polako širi prema sredini lista. Ti simptomi su često jednostrano pojačani na strani drveta koja je okrenuta prema cesti (Czerniawska-Kusza i sur., 2003). Direktna utjecaj na zajednicu biljaka uz cestu (Slika 2) uključuje oštećenja lišća i iglica, odumiranje grančica, deformacije, smanjenje cirkulacije, smanjenje rasta i ponekad otrovanje biljaka (Green, 2008 prema Bryson i Barker, 2002; Bayuelo-Jiménez i sur, 2003; DOE & DOH, 2001; Fostad i Pedersen, 2000; Kayama i sur., 2003; Townsend, 1980; Serrano i Rodriguez-Navarro, 2001; Biskari i Kärenlampi, 2000).



**Slika 2.** Utjecaj industrijske soli na biljke uz prometnice  
Izvor: <http://gibneyce.com>

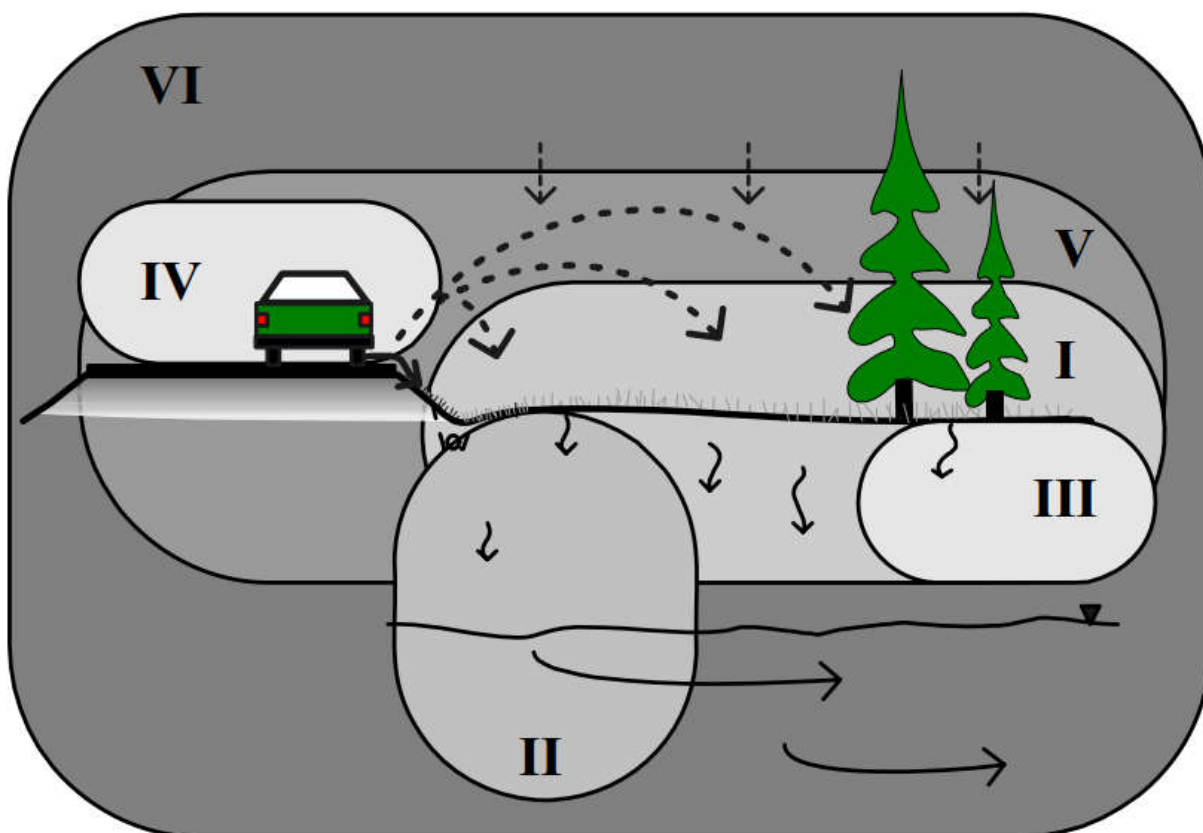
Green i sur., (2008) navode da su utjecaji na tlo: moguće promjene u strukturi tla, veći potencijal mobilnosti koloida i s tim povezanom mobilnosti teških metala, smanjena hidrološka propustljivost, promjene u koncentraciji kationa koja vodi do promjene pH vrijednosti tla, promijenjen kemijski sastav tla i smanjeno biogeokemijsko kruženju elemenata u tlu te promjene u mikroflori i mikrofauni tla (Green, 2008).

Biljke mogu biti oštećene preko niza mehanizama: ioni u tkivu biljke mogu porasti do koncentracije toksične za samu biljku (Green, 2008 prema Townsend, 1980), povećana razlika osmotskog tlaka može uzrokovati sušenje biljke, promjenu ravnoteže hraniva u tlu i reakcije biljaka na promijenjenu strukturu tla, te reakcije biljaka na stres koje postaju podložnije bolestima (Green, 2008 prema Bryson i Barker, 2002; Viskari i Kärenlampi, 2000). Osim negativnog utjecaja na tlo i biljke uz cestu, soljenje prometnica vrlo negativno utječe i na vodu u okolini (Green, 2008).

Jull (2009) navodi kako akumulirana sol u tlu uništava njegovu strukturu, povećava pH vrijednost i smjenjuje infiltraciju vode i prozračivanje tla, što dovodi do veće kompaktnosti tla, povećane erozije i većeg površinskog otjecanja vode. Sol se s ceste na biljke prenosi na dva načina (Slika 3), kroz tlo gdje sol pristigne topljenjem snijega ili se zbog brzog prometa špricanjem nanosi direktno na biljku.

Tako raspršena sol uzrokuje značajne štete, a dok se sol pristigla topljenjem ograničava samo uz zonu uz prometnice. Raspršena sol pretvorena u aerosol, nošena vjetrom

može oštetiti i biljke i preko sto metara od prometnice (Jull, 2009). Zanimljiv je primjer Varšave gdje je analizom utvrđeno da je samo 38% drveća koja su se nalazila uz prometnice grada 1973. dočekalo 2008. godinu (Dmuchowski i sur., 2014).



Slika 3. Transfer soli sa prometnica u okoliš  
Izvor: Lundmark, A. 2008

Osim kratkotrajnih oštećenja, soli sa prometnica imaju i dugoročan učinak na okoliš. To pokazuje analiza odnosa postotka umirućih drveća u područjima uz prometnice i godišnje količine tretiranja prometnica solju. Baš zbog toga je potrebno bolje proučavanje i razumijevanje odnosa ovako implementirane soli u okoliš i ekosustava (Fan i sur., 2016).

## 2.6. Cilj istraživanja

Primarni cilj ovog rada je utvrditi utjecaj primjene industrijske soli kojom se tretira Sljemenska cesta na sadržaj aniona ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) i kationa ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) u tlu na različitoj udaljenosti od prometnice.

### 3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

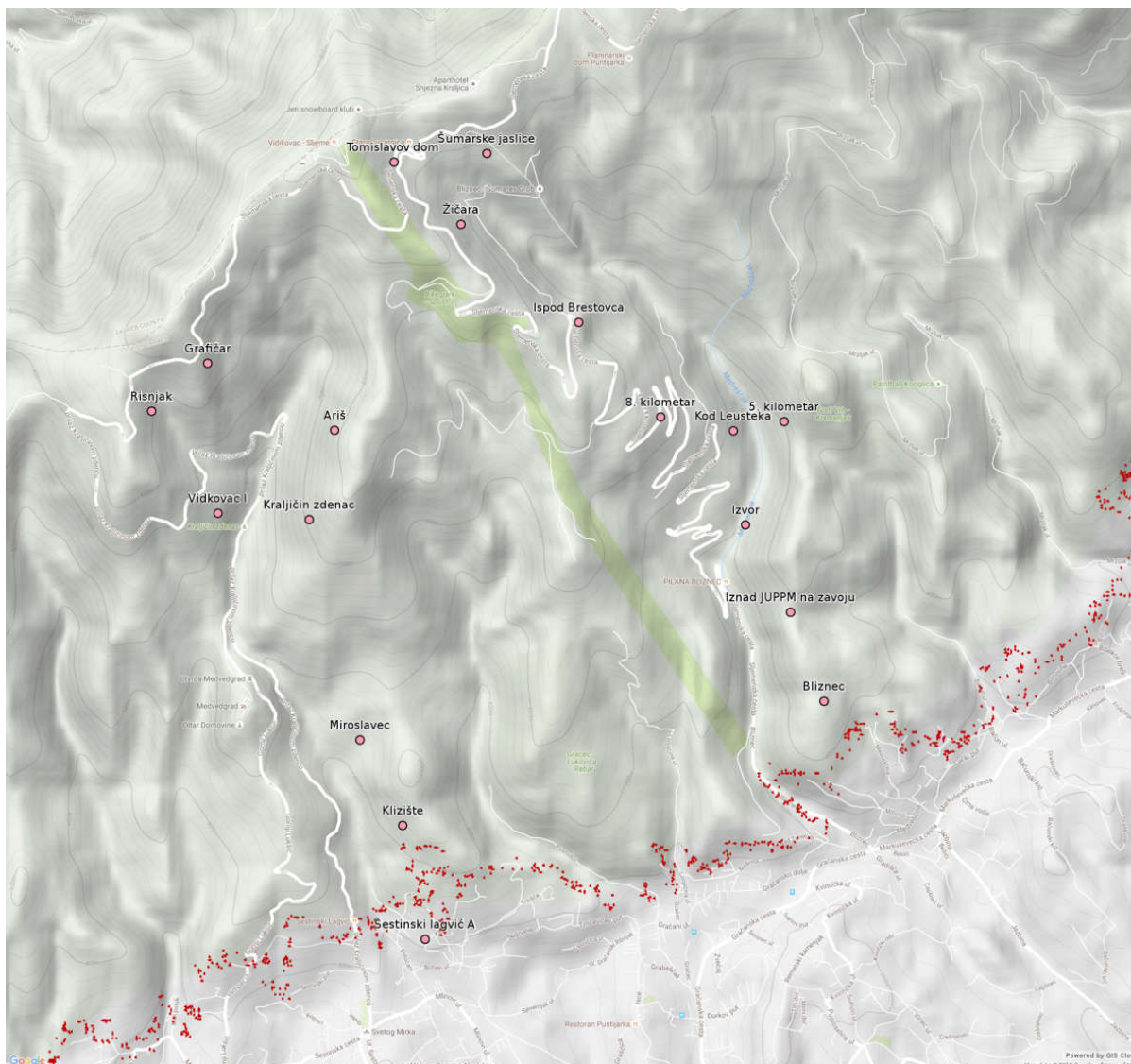
#### 3.1. Lokacija i uvjeti istraživanja

Tlo je uzorkovano po otapanju snijega kad su, po pretpostavci, posljedice zimskog tretiranja bile najizraženije. Uzorci sa 18 lokacija (Tablica 3) sakupljani su sa zagrebačkog dijela Sljemenske ceste (Slika 4) zbog većeg intenziteta prometa u zimskim mjesecima. Dio zagorskog dijela ceste nije bio obuhvaćen ovim uzorkovanjem zbog pretpostavke manje prometnosti, tj. manjeg tretiranja solju.

**Tablica 3.** Lokacije uzrokovanja tla

Broj lokacije	Naziv lokacije
1.	Parkiralište Bliznec
2.	Iznad JUPPM na zavoju ceste
3.	Izvor
4.	5. Kilometar
5.	Kod Leusteka
6.	8. Kilometar
7.	Ispod Brestovca
8.	Šumarske jaslice
9.	Žičara
10.	Tomislavov dom
11.	Grafičar
12.	Risnjak
13.	Vidikovac 1
14.	Ariš
15.	Kraljičin zdenac
16.	Ugibalište Miroslavec
17.	Klizište
18.	Šestinski lagvić

Prosječna godišnja količina oborina u Zagrebu kreće se u rasponu od 800 do 900 mm, a u vršnoj zoni Medvednice između 1200 i 1300 mm. Prosječna godišnja temperatura zraka u Zagrebu je oko 10 °C, a na vrhu Medvednice 6,5°C. Klima u Zagrebu je humidna, a u vršnoj zoni Medvednice perhumidna. Tla su hladnija, ispiranje je intenzivnije, a razgradnja organske tvari je sporija (Šumarski fakultet u Zagrebu, 2016).



**Slika 4.** Kartografski prikaz svih istraživanih lokacija u Parku prirode Medvednica  
Izvor: <https://editor.giscloud.com>, 2016

Najhladniji mjesec je siječanj sa srednjom mjesečnom temperaturom zraka  $-3,1^{\circ}\text{C}$ , a najtopliji srpanj s prosječnom temperaturom od  $15,2^{\circ}\text{C}$ . Insolacija je veća od one u Zagrebu za otprilike 100 sati godišnje. Ta je razlika prisutna u hladnom dijelu godine od listopada do ožujka kada je više magle u Zagrebu. Godišnja količina oborina na Medvednici je veća oko 50% u odnosu na Zagreb (Zagreb 844 mm, Sljeme 1238 mm, Kraljičin zdenac 1159 mm, Fakultetsko dobro 1142 mm). Prosječan broj dana s njem je 40, a godišnji broj dana sa snježnim oborinama na vrhu Medvednice iznosi 54 dana (PP Medvednica, 2016). U tablici 4 prikazani su podaci o visini i količini snijega od prosinca 2014. do ožujka 2015.



**Tablica 4.** Puntijarka; visine novog i ukupnog snijega od prosinca 2014. do ožujaka 2015.

Godina dan\mjesec	Snijeg ukupni cm 2014. prosinac	Snijeg novi cm 2014. prosinac	Snijeg ukupni cm 2015. siječanj	Snijeg novi cm 2015. siječanj	Snijeg ukupni Cm 2015. veljača	Snijeg novi cm 2015. veljača	Snijeg ukupni cm 2015. ožujak	Snijeg novi cm 2015. ožujak
1			36		41		X 63	
2			34	1	51	12	X 63	
3			24		50		53	
4			21		52	2	50	
5			18	1	55	3	47	X 1
6			20	3	68	24	46	
7	2	2	20		99	X30	45	
8	7	5	19		99	1	45	
9	4	0	19		97		43	
10	5	1	18		X105	8	42	
11	5		9		97	0	38	
12	4		14	5	96		37	0
13			10		86		36	
14			8		83		35	
15			6	0	78		35	
16			5		75		34	
17			1		72		33	
18					69		31	
19					67		27	
20					65		26	
21					62		25	
22					59		22	
23					57	1	18	
24			21	X21	49		16	
25			33	12	67	22	13	
26	14	14	36	2	65	0		
27	11		34		64			
28	31	X21	32	0	63			
29	X 38	7	32					
30	X 38	1	33	2				
31	36	0	X 42	9				

Izvor: DHMZ, 2016.

Snijeg najčešće pada u siječnju i veljači. Povremeni jaki ledolomi i vjetrolomi nanose velike štete njezinim šumama. Posljednji takav jaki vjetrolom prouzročila je oluja Teodor, koja je 11. studenoga 2013. prošla Hrvatskom i u samo nekoliko sati na Medvednici porušila preko 40 000 m<sup>3</sup> drvene građe (PP Medvednica, 2016).

### 3.2. Uzorkovanje tla

Uzorkovanje tla provedeno je 11.03.2015. Uzorci su uzeti u paraleli s obzirom na udaljenost tla od prometnice: tlo uz cestu (tlo tretirano solju, slika 5a) i netretirano tlo koje je 30 metara udaljeno od ceste na višoj nadmorskoj visini (kontrolni, uzorci slika 5c). Uzorkovanje je provedeno agrotehničkom sondom (slika 5b) do 30 cm dubine.



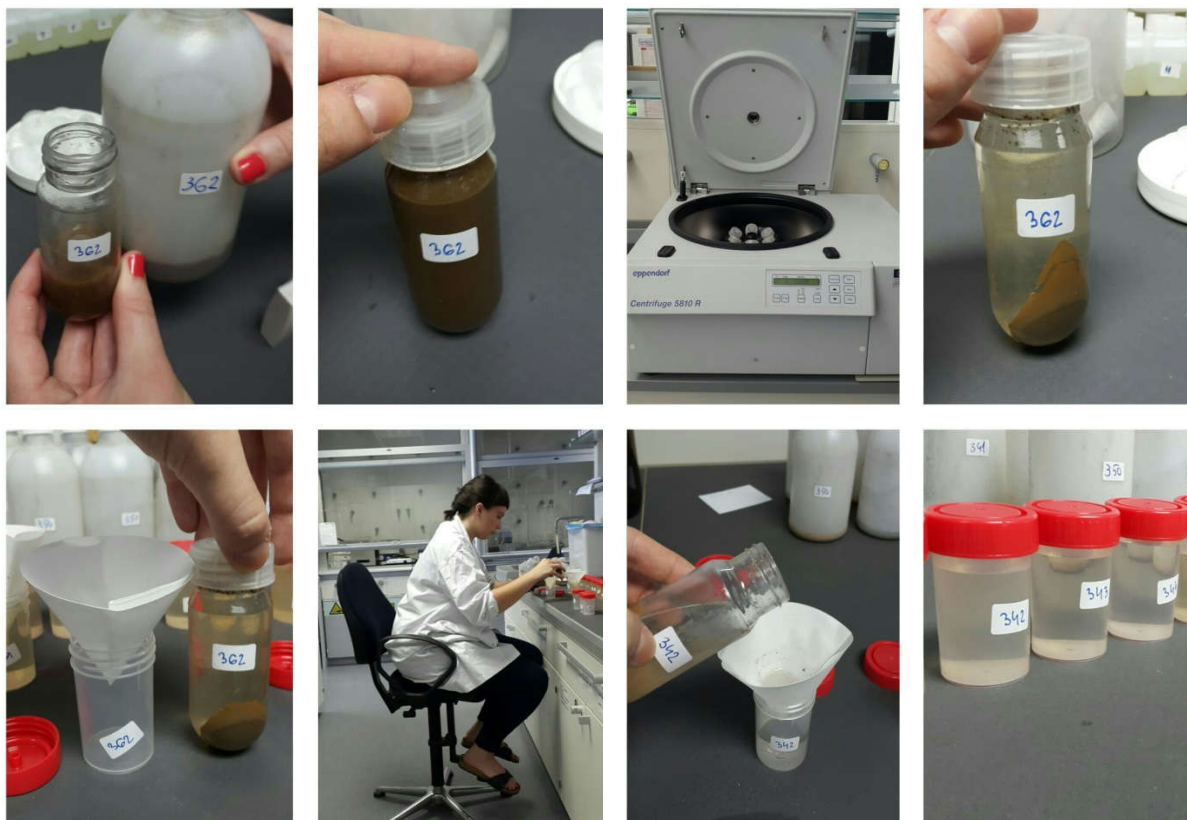
Slika 5.a) zagrebački dio sljemenske ceste tretiran industrijskom soli u zimi  
b) uzimanje uzoraka tla uz cestu (tretirano tlo)  
c) uzimanje uzorka tla na netretiranom tlu (kontrola 30 m od ceste)  
Foto: Kisić, 2015.

### 3.3. Laboratorijska istraživanja

Laboratorijsko istraživanje provedeno je u analitičkom laboratoriju Zavoda za opću proizvodnju bilja. Sadržaj iona u zrakovu, samljevenom, homogeniziranom tlu analiziran je metodom ionske kromatografije. Ionska kromatografija omogućava razdvajanje iona. Metoda se temelji na razdvajanju komponenti smjese zbog djelovanja kulonovih (ionskih) sila. Stacionarna faza ima ionske funkcionalne grupe koje reagiraju s ionima iz analizirane smjese suprotnog naboja (GFZ<sup>7</sup>, 2016). Kromatografija se može podijeliti s obzirom na prirodnu ravnotežu između pokretne i nepokretne faze na adsorpcijsku, razdjelnu, **ionsko-izmjenjivačku**, kromatografiju isključenjem i afinitetnu kromatografiju.

<sup>7</sup> Geofizički odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Sadržaj aniona i kationa određen je simultanom **metodom ionske kromatografije**<sup>8</sup>. Ekstrakcija tla u omjeru 1:10 (w/v) provedena je u ultračistoj vodi ( $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) prema ÖNORM L 1092 (1993) normi. Nakon ekstrakcije uzorci su centrifugirani 5 min na 12000 okretaja u minuti (Eppendorf 5810R), filtrirani u dva navrata (kroz filter papir) kako je prikazano na slici 6.



**Slika 6.** Priprema uzoraka tla za ion kromatografsku analizu  
Foto: Marić, 2015.

U svrhu adsorpcije organskih onečišćenja iz ekstrakta tla i očuvanja radnog vijeka separacijske kolone uporabljene su kolone s aktivnim ugljenom (cartridge). Na slici 7 prikazan je cartridge (OnGuard IIP, 1cc, Dionex i Sep-Pak Vacand OASIS HLM, Waters) kao posljednja priprema uzorka za ion kromatografsku analizu te sam sustav ionske kromatografije.

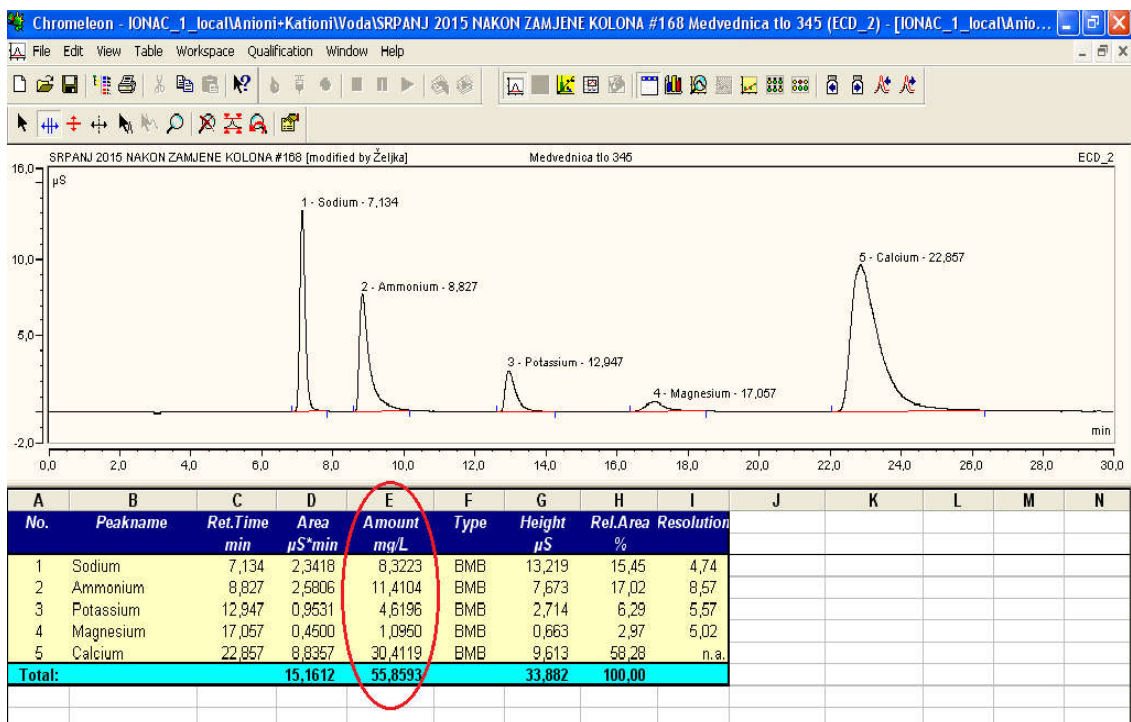
<sup>8</sup>Ionsko kromatografski sustav sastoji se od: pumpa za pokretanje eluensa (pokretna faza) koji je nosilac sastojaka uzorka, a kemijski ne reagira s analitom, već ga nosi od kolone do detektora; predkolone i kolone (nepokretna faza), ubrizgivača, supresora, detektora i računala za vođenje analize i obrade podataka (Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu).

Ionski kromatograf (ICS-1000 Ion Chromatography System, Dionex) je softverski vođen, a anioni su separirani na IonPac AS 17 (4x250 mm) separacijskoj koloni, a kationi na Ion Pac CS 16 (5x250 mm) koloni. Kationi i anioni kvantificirani su uz pomoć računalnog programa izračunavanjem površine ispod pika ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ ), koja je proporcionalna njihovoj koncentraciji ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u ekstraktu tla (Slika 8).



Slika 7. Cartridge (OnGuard IIP), ekstrakt tla spreman za analizu, sustav ionske kromatografije  
Foto: Marić, 2015.

Identifikacija iona utvrđena je vremenom zadržavanja iona u koloni odnosno usporedbom vremena zadržavanja aniona i kationa u uzorku s vremenom zadržavanja odgovarajućih iona standarda. Na slici 8 detaljnije je prikazan kationski kromatogram analiziranog uzorka tla. U ovom istraživanju tijekom primjene kromatografske metode u 30 minuta, koliko je trajala analiza ekstrakta tla, detektirano je i kvantificirano dvanaest iona od toga sedam aniona  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i pet kationa  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Koncentracija iona litija ( $\text{Li}^+$ ) u svim ekstrahiranim uzorcima tla bila je ispod granice detekcije ( $<0,01 \text{ mg/kg}$ ).



Slika 8. Kationski kromatogram analiziranog uzorka tla  
Izvor: Chromeleon®software, Version 6.60Build 1428, DionexCorporation

Kao prednosti ove metode bitno je navesti brzinu, osjetljivost, selektivnost i istovremeno određivanje više parametara u uzorku. Velika prednost metode je i što uzorci određeni ionskom kromatografijom ne zahtijevaju posebno zbrinjavanje, jer ne sadrže otrovne spojeve, pa se uz prethodnu neutralizaciju mogu ispustiti u odvod, što doprinosi očuvanju okoliša.

### 3.4. Statistička analiza

Statistička obrada podataka ionskog sastava tla preventivno se odnosila na proračun deskriptivne statistike koja je uključivala izračun mjerila centralne tendencije odnosno aritmetičke sredine, kao i izračun mjerila varijabilnosti odnosno standardnu devijaciju i koeficijent varijacije, a provedena je u programskom paketu SAS 9.1.3. Dodatno je provedena analiza varijance. Razlike srednjih vrijednosti značajki tla s obzirom na udaljenost tla od prometnice (uz cestu i kontrola – 30 m dalje) testirane su Fisher LSD testom uz vjerojatnost od 5%. U istom statističkom programu određeni su Pearsonovi<sup>9</sup> korelacijski koeficijenti ( $r$ ) kako bi se utvrdilo u kojem smjeru i do kojeg stupnja pojedine dvije varijable zajednički variraju, tj. u kojem su odnosu jakosti pojedini kationi i anioni.

<sup>9</sup>Pearsonov korelacijski koeficijent ( $r$ ) izražava smjer i jačinu korelacije od 0 – 0,1 nema korelacije; 0,10 – 0,25 vrlo slaba korelacija; 0,25 – 0,40 slaba korelacija; 0,40 – 0,50 srednja korelacija; 0,50 – 0,75 jaka korelacija; 0,75 – 0,90 vrlo jaka korelacija; 0,90 – 1 potpuna korelacija (Vasilj, 2000).

Varijabilnost sadržaja aniona i kationa u tlu, s obzirom na primjenu industrijske soli i udaljenost tla od prometnice, prikazana je u prostoru na određenim lokacijama uzorkovanja. Za izradu kartografskog prikaza korištena je "GoogleTerrain" basemap podloga. Prikaz lokacija mjernih točaka s pripadajućim nazivima izrađen je u Map Editor software-u (GIS Cloud). Granica PP Medvednica generirana je metodom "From Raster to Polygon<sup>10</sup>" iz kategorije pretvarajućih alata, iz prostornog plana PP Medvednica - "Teritorijalne i statističke granice". Za ovu svrhu korišten je software ArcMap 10.4.1 (Esri). Nakon generiranja vektora iz ulaznog rasterskog podatka, bilo je potrebno izvršiti georeferenciranje (postupak dodjeljivanja prostorne komponente neprostornom podatku). Za ovu je svrhu također korišten software ArcMap 10.4.1 (Esri). Za grafički prikaz uzorkovanih vrijednosti korištena je opcija "Bar/Column" Chart prikaz softwarea ArcMap 10.4.1 (Esri).

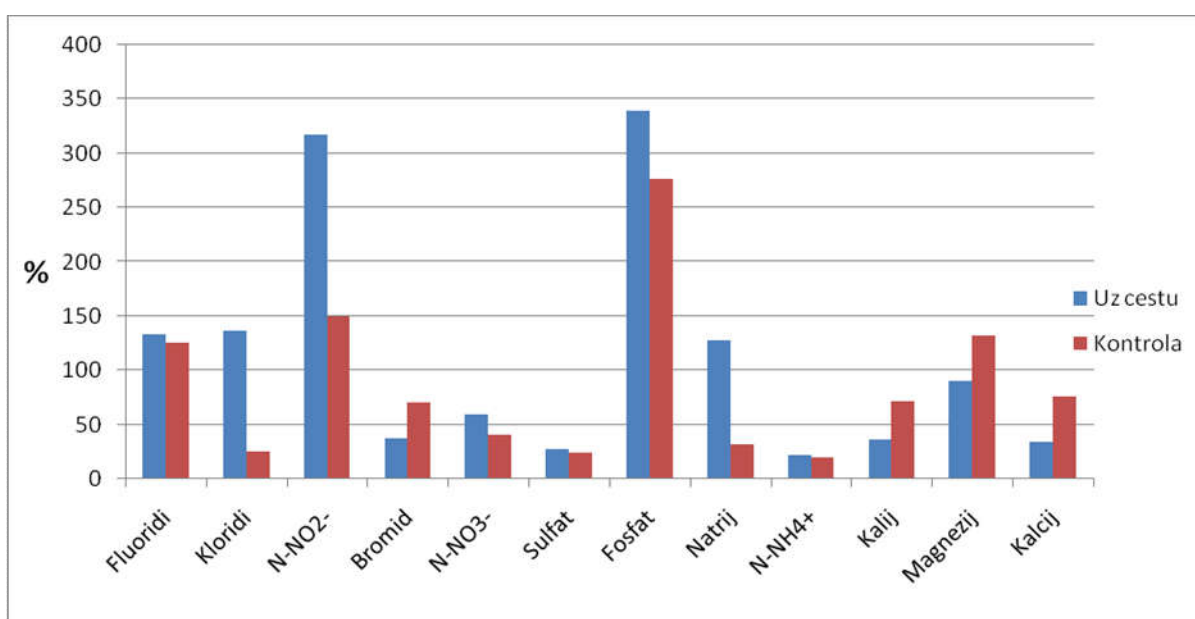
---

<sup>10</sup> Iz rastera u poligon, eng.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Koeficijenti varijacije sadržaja aniona i kationa u tlu

Prije detaljnijeg prikaza koncentracije aniona i kationa u tlu s obzirom na različitu udaljenost tla od prometnice koja je tijekom zimskih mjeseci višestruko tretirana solju, u nastavku su prikazani grafički (grafikon 1) i tablično (tablica 5) koeficijenti varijacije utvrđenog sadržaja aniona i kationa u tlu. Za početak ćemo izdvojiti ione čiji koeficijent varijacije ( $C_v$ ) sadržaja u tlu iznosi više od 100%, a čiji sadržaj nije pod izravnim utjecajem industrijske soli. To su fluoridi, fosfati i nitriti. Sadržaj fluorida u svih 36 uzoraka tla u prosjeku varira 129%, nitrita 233%, a fosfata 308%. Vrijednosti ovih koeficijenata varijacije rezultati su ekstremnih koncentracija na pojedinim točkama uzorkovanja. Tako je prosječan sadržaj fluorida u tlu s obzirom na udaljenost od prometnice iznosio 3,15 mg, ali na dvije točke (Šumarske jaslice i Šestinski lagvić) u prosjeku je iznosio 28,4 mg/kg što je doprinijelo ovako visokoj varijabilnosti. Visoka varijabilnost sadržaja fosfata ( $C_v = 308\%$ ) također je rezultat jedne ekstremne maksimalne koncentracije od 206 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{kg}$  (Tomislavov dom), ali i činjenice da je u 24 uzorka od 36 analiziranih uzoraka tla sadržaj fosfata bio ispod granice detekcije ( $<0,01$  mg/kg). Sličan trend je utvrđen i u varijabilnosti sadržaja nitrita. U čak 30 analiziranih uzoraka sadržaj nitrita u tlu bio je ispod granice kvantifikacije ( $<0,01$  mg/kg), a ekstremna vrijednost od 18,7 mg/kg utvrđena u uzorku tla uz cestu na Bliznecu uvjetovala je varijabilnost sadržaja nitrita uz cestu od 317% (grafikon 1).



**Grafikon 1.** Vrijednosti koeficijenata varijacije za pojedine ione s obzirom na udaljenost tla od prometnice

Za razliku od spomenutih iona, sadržaj natrija ( $\text{Na}^+$ ), kalija ( $\text{K}^+$ ), magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$ ), kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ), klorida ( $\text{Cl}^-$ ) i sulfata ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) utvrđen je u svim analiziranim uzorcima, a njihova varijabilnost nije rezultat izdvojenih ekstremnih vrijednosti. Promatrajući vrijednosti koeficijenta varijacije ovih šest iona i uzimajući u obzir pretpostavku da je utvrđena varijabilnost sadržaja iona u kontrolnim uzorcima tla (udaljenim 30 m od prometnice) njihova prirodna varijacija koja nije izmijenjena čovjekovim utjecajem vidljivo je da sadržaj klorida i natrija više varira u tlu uz cestu u odnosu na kontrolne točke. Tako sadržaj klorida uz cestu varira 137%, a trideset metara dalje svega 25% (grafikon 1). Sličan trend utvrđen je i u pogledu varijabilnosti natrija. Značajno veća varijabilnost sadržaja natrija ( $C_v = 128\%$ ) utvrđena je u tlu uz cestu u odnosu na varijabilnost u kontrolnim uzorcima tla. Ekstremi u sadržaju klorida i natrija u tlu utvrđeni na pojedinim lokacijama duž Sljemenske ceste upućuju na neravnomjerno tretiranje prometnice solju i povećano zasoljivanje pojedinih točaka i njihove okoline. Analiza varijabilnosti iona natrija i klorida naglašava poremećaje u ravnoteži kemijskog sastava tla pod utjecajem industrijske soli. Detaljnije u nastavku bit će grafički i kartografski izdvojene točke pojačanog prometa s pridruženim povišenim vrijednostima sadržaja ova dva iona. Ako se uzme u obzir činjenica da povećana prisutnost iona natrija u tlu utječe na istiskivanje iona kalija, magnezija i kalcija onda je moguće objasniti razloge smanjene varijabilnosti sadržaja ova tri iona u uzorcima uz cestu u odnosu na varijabilnost u kontrolnim uzorcima (grafikon 1). Tako kalij 50% manje varira u uzorcima uz cestu u odnosu na kontrolu ( $C_v = 72\%$  - kontrola;  $C_v = 36\%$  tlo uz cestu), magnezij 32% manje ( $C_v = 132\%$  - kontrola;  $C_v = 90\%$  tlo uz cestu), a kalcij 55% manje ( $C_v = 76\%$  - kontrola;  $C_v = 34\%$  tlo uz cestu). Navedeno dovodi do zaključka da se povećanjem koncentracija natrija u tlu smanjuje količina i varijabilnost iona navedenih elemenata jer dolazi do njihovog gubitka. Narušena kemijska ravnoteža unutar tla mijenja njegova svojstva, ali i karakteristike staništa za ukupnu floru i faunu što se negativno može odraziti i na ukupnu bioraznolikost.

U tablici 5 osim koeficijenta varijacije sadržaja iona u tlu prikazane su i ostale komponente osnovne opisne statistike s obzirom na udaljenost tla od prometnice. S obzirom da će se u nastavku ovog rada detaljnije prikazati sadržaj iona koji su imali kontinuitet u svim uzorcima tla i čiji je sadržaj pod utjecajem zimskog održavanja ceste ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) na kraju ovog poglavlja ukratko će se navesti i vrijednosti sadržaja ostalih šest iona čiji sadržaj nije direktno uvjetovan primijenjenom soli ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ ). Prema rezultatima analize varijance za sadržaj fluorida ( $F=1,48$ ,  $P=0,2316$ ), bromida ( $F=0,54$ ,  $P=0,466$ ), nitritnog dušika ( $F=1,32$ ,  $P=0,258$ ), nitratnog dušika ( $F=1,19$ ,  $P=0,283$ ), fosfata ( $F=1,39$ ,  $P=0,247$ ) i amonijskog dušika ( $F=0,08$ ,  $P=0,775$ ) u tlu u usporedbi sa



različitom udaljenošću tla od prometnice istraživanje nije statistički opravdano. Fluoridi u tlu uz cestu u prosjeku iznose 3,51 mg/kg, a 30 m dalje od ceste 6,10 mg/kg.

**Tablica 5.** Deskriptivna statistika za koncentracije aniona i kationa u istraživanim uzorcima tla

Ioni	Min (mg/kg)	Max (mg/kg)	Srednja vrijednost ± STD (mg/kg)	Koeficijent varijacije (%)	N
<b>Uz cestu</b>					
<b>Fluoridi (F<sup>-</sup>)</b>	1,23	21,6	3,51±4,66	133	18
<b>Kloridi (Cl<sup>-</sup>)</b>	54,1	1926	334±457	137	18
<b>Nitritni dušik (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)</b>	0,03	5,70	0,42±1,33	317	18
<b>Bromid (Br<sup>-</sup>)</b>	0,10	0,59	0,35±0,13	37	18
<b>Nitratni dušik (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b>	0,02	3,64	1,87±1,10	59	18
<b>Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>	173	364	248±66,7	27	18
<b>Fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)</b>	0,10	206	14,5±49,2	339	18
<b>Natrij (Na<sup>+</sup>)</b>	30,7	2620	492±629	128	18
<b>Amonijski dušik (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</b>	49,3	90,7	64,3±13,9	22	18
<b>Kalij (K<sup>+</sup>)</b>	17,8	59,9	33,7±12,3	36	18
<b>Magnezij (Mg<sup>2+</sup>)</b>	0,10	32,7	11,5±10,4	90	18
<b>Kalcij (Ca<sup>2+</sup>)</b>	75,3	316	201±67,6	34	18
<b>Kontrola – 30 metara od ceste</b>					
<b>Fluoridi (F<sup>-</sup>)</b>	2,02	35,2	6,10±7,71	126	18
<b>Kloridi (Cl<sup>-</sup>)</b>	45,6	132	91,9±23,2	25	18
<b>Nitritni dušik (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)</b>	0,03	0,37	0,06±0,09	150	18
<b>Bromid (Br<sup>-</sup>)</b>	0,10	1,39	0,40±0,28	70	18
<b>Nitratni dušik (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b>	1,00	3,98	2,24±0,91	41	18
<b>Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>	145	323	239±56,1	24	18
<b>Fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)</b>	0,10	9,63	0,83±2,30	277	18
<b>Natrij (Na<sup>+</sup>)</b>	20,1	66,8	44,2±14,3	32	18
<b>Amonijski dušik (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</b>	40,5	84,6	65,6±12,9	20	18
<b>Kalij (K<sup>+</sup>)</b>	13,9	116	37,1±26,6	72	18
<b>Magnezij (Mg<sup>2+</sup>)</b>	0,10	174	33,4±44,0	132	18
<b>Kalcij (Ca<sup>2+</sup>)</b>	21,9	481	217±165	76	18

Tumač: STD - standardna devijacija; N - broj mjerenja

Ako se zbroje vrijednosti mineralnih komponenti dušika ( $\text{N-NO}_2^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ ) uočava se da njegov sadržaj varira od 66,6 mg/kg u tlu uz cestu do 67,9 mg/kg na kontrolnim točkama (Tablica 5). Amonijski dušik u ukupnom mineralnom dušiku dominira u prosjeku sa 97,5%. Sadržaj bromida u tlu u prosjeku je za 14,3% viši na kontrolnim točkama u odnosu na sadržaj bromida u tlu uz cestu. Sadržaj fosfata uz cestu u prosjeku iznosi 14,5 mg/kg, a 30 m dalje od ceste 0,83 mg/kg.

#### 4.2. Varijabilnost sadržaja aniona i kationa na istraživanim lokacijama

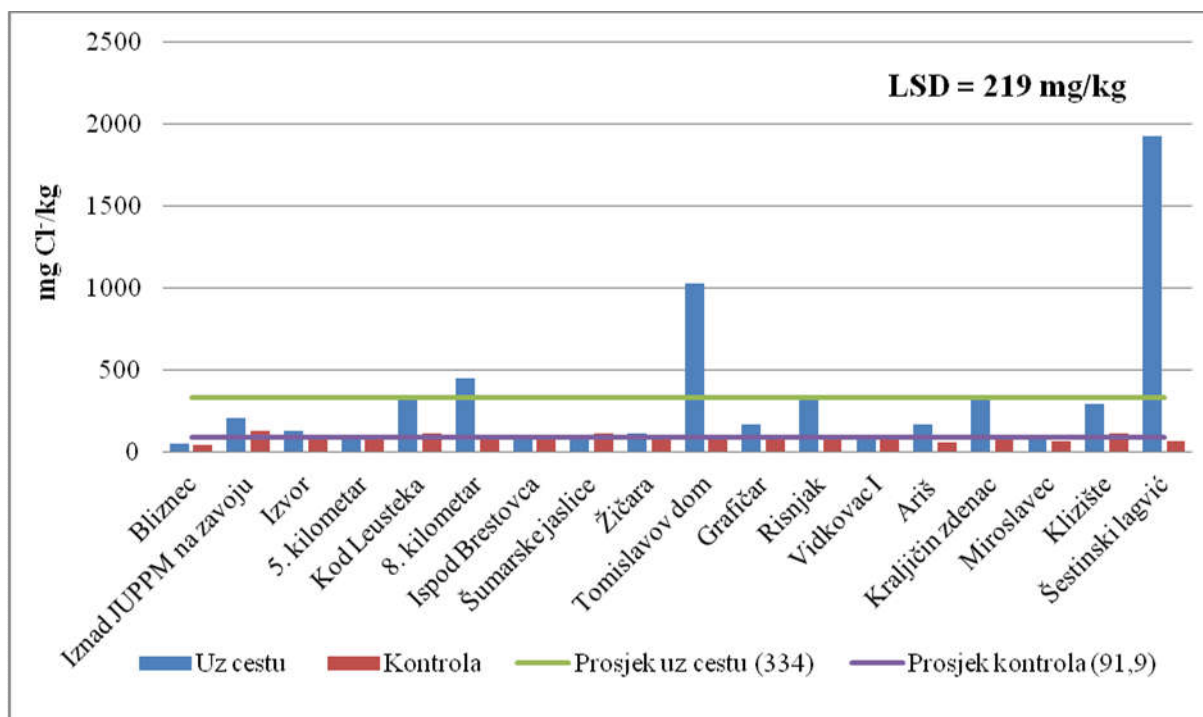
U nastavku ovog rada detaljno će biti prikazana varijabilnost sadržaja aniona i kationa u tlu s obzirom na osamnaest lokacija duž zagrebačkog dijela Sljemenske ceste u ovisnosti o udaljenosti tla od prometnice. Uz pojedinačne vrijednosti sadržaja na lokacijama u grafikonu će biti prikazane i srednje vrijednosti sadržaja iona za svih osamnaest lokacija uz cestu kao i u kontrolnim uzorcima tla koji su bili 30 metara udaljeni od ceste. Zbog što lakšeg praćenja rezultata u grafikone su upisane i LSD (Least Significant Difference) vrijednosti prema Fisher-ovom testu koje ukazuju na potrebnu minimalnu vrijednost kako bi srednje utvrđene vrijednosti pojedinih iona s obzirom na udaljenost tla od prometnice bile značajno više ili niže.

Na grafikonu 2 prikazana je varijabilnost **sadržaja klorida** na istraživanim lokacijama<sup>11</sup>. Znajući da se zbog svoje cijene za tretiranje prometnica zimi najviše koristi NaCl posebno je važna analiza klorida uz prometnice (Grafikon 2). Signifikantne razlike ( $F=5,03$ ,  $P=0,0316$ ) u sadržaju klorida ukazuju da je industrijska sol kojom je tretirana Sljemenska cesta utjecala na povišenu akumulaciju klorida u tlu uz cestu (334 mg/kg). Trideset metara dalje od ceste (kontrola) sadržaj klorida u tlu u prosjeku je iznosio 92 mg/kg.

Analizirajući sadržaj klorida uz cestu i uspoređujući ga sa sadržajem klorida u kontrolnom tlu očito je kako tretiranje prometnica industrijskom soli direktno utječe na značajno povišenje klorida. Najniže vrijednosti na obje točke s obzirom na udaljenost od ceste zabilježene su na lokaciji Bliznec (tlo uz cestu 54,1 mg/kg – kontrola 45,6 mg/kg). Najmanja razlika u sadržaju klorida između dvije točke s obzirom na različitu udaljenost od ceste zabilježena je na lokaciji 5. kilometar (tlo uz cestu 110 mg/kg – kontrola 110 mg/kg). Rezultati na ovoj lokaciji ukazuju na podjednak sadržaj klorida u tlu uz cestu kao i u kontrolnim uzorcima.

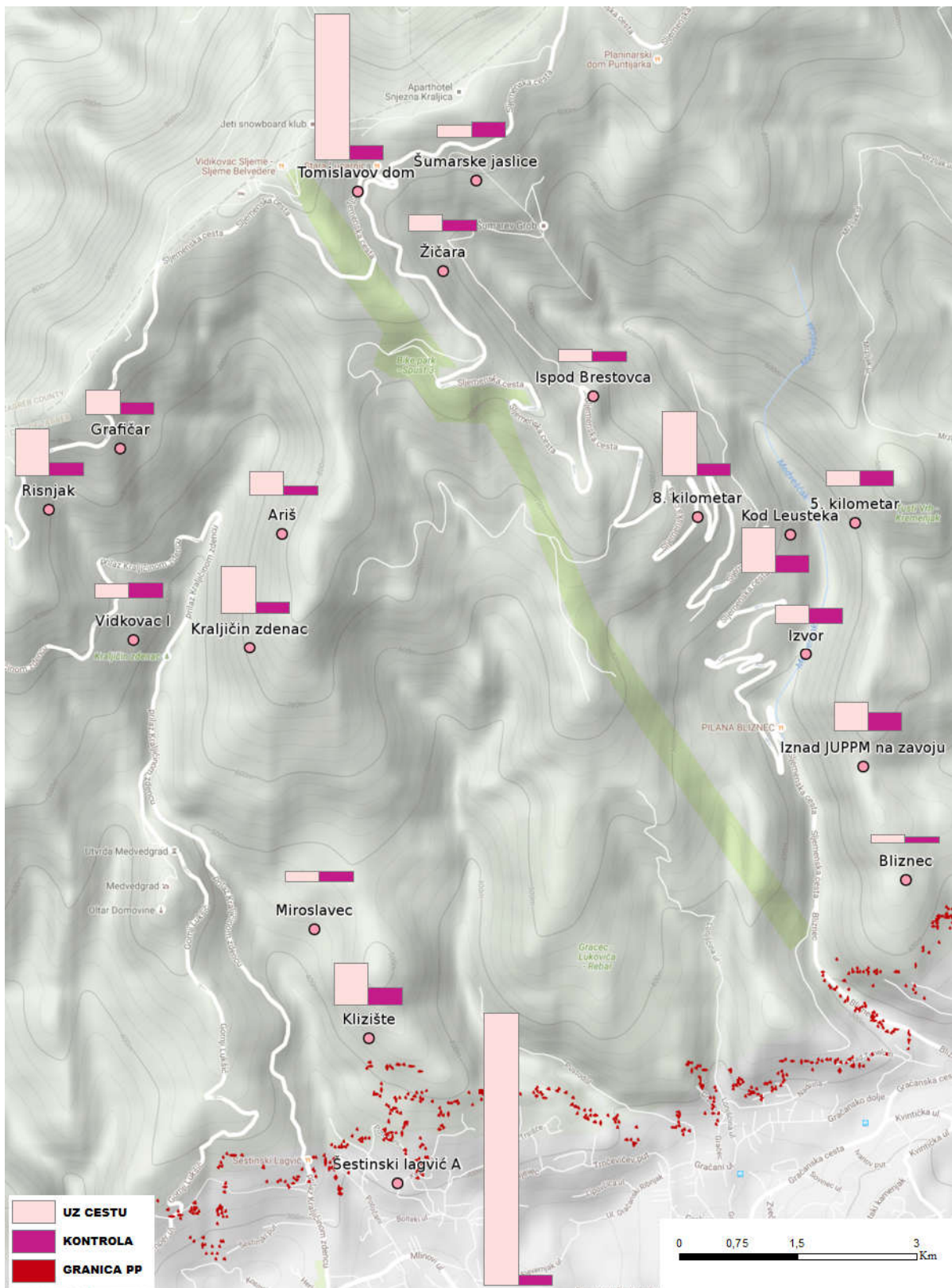
---

<sup>11</sup> U poglavlju 4. Rezultati i rasprava pojam istraživanih lokacija odnosi se na dvije točke (uz cestu i kontrola) u osamnaest uzorkovanih lokacija: Bliznec, Iznad JUPPM na zavoju, Izvor, 5. kilometar, Kod Leusteka, 8. kilometar, Ispod Brestovca, Šumske jaslice, Žičara, Tomislavov dom, Grafičar, Risnjak, Vidikovac I, Ariš, Kraljičin zdenac, Miroslavec, Klizište, Šestinski lagvić



**Grafikon 2.** Varijabilnost sadržaja klorida na istraživanim lokacijama

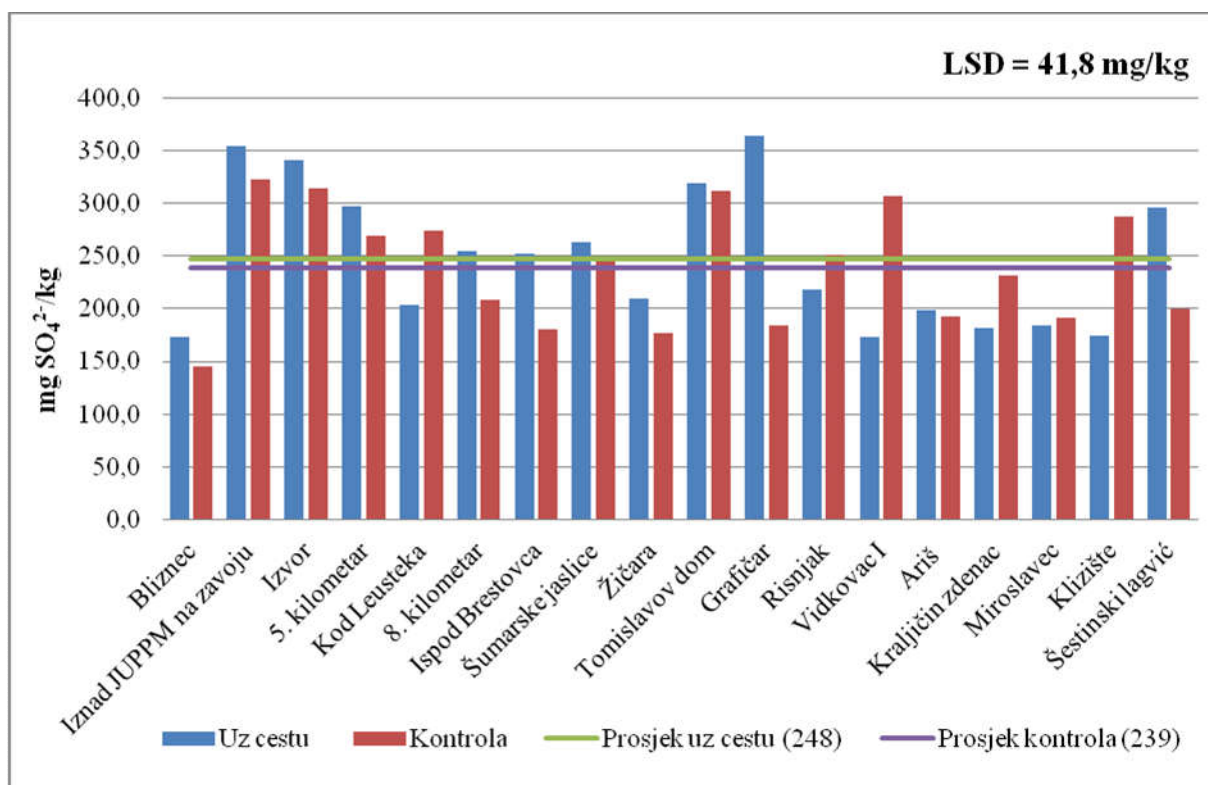
Najviši sadržaj klorida u točki kontrole zabilježen je na lokaciji Iznad JUPPM (Javne ustanove parka prirode Medvednica) na zavoju, a iznosi 132 mg/kg. Visoke ekstremne vrijednosti zabilježene su na točkama uz cestu lokacija Tomislavov dom (1029 mg/kg) i Šestinski lagvić (Slika 9) gdje je sadržaj klorida bio 1926 mg/kg, što je za 1854 mg/kg više nego na kontrolnoj točki tla (71,7 mg/kg) i predstavlja povećanje od 2686%.



Slika 9. Kartografski prikaz sadržaja klorida na uzorkovanim točkama u prostoru

Grafikon 3 prikazuje varijabilnost **sadržaja sulfata** na istraživanim lokacijama. Na dvanaest od osamnaest lokacija sadržaj sulfata u uzorcima tla uz cestu bio je viši u odnosu na njegov sadržaj u kontrolnim točkama. Analiza varijance ( $F=0,19$ ,  $P=0,669$ ) ukazuje da

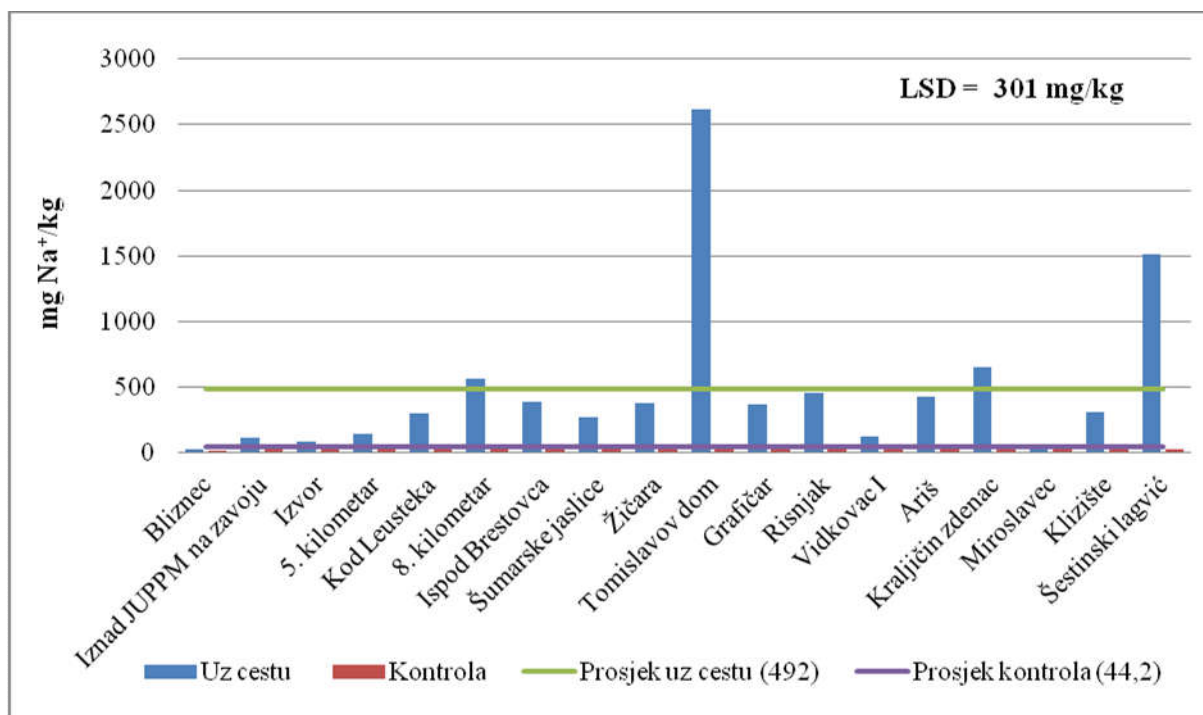
industrijska sol kojom se tretira cesta nije značajno utjecala na sadržaj sulfata u tlu s obzirom na udaljenost tla od ceste.



Grafikon 3. Varijabilnost sadržaja sulfata na istraživanim lokacijama

Najveća pojedinačno utvrđena vrijednost sadržaja sulfata na kontrolnoj točki zabilježena je na lokaciji Iznad JUPPM na zavoju i iznosi 323 mg/kg. Najniža pojedinačna vrijednost sadržaja sulfata na kontroli iznosi 145 mg/kg na lokaciji Bliznec. U onečišćenom tlu uz cestu najviši pojedinačni sadržaj sulfata utvrđen je na lokaciji Grafičar (364 mg/kg). Na ovoj lokaciji ujedno je zabilježena i najveća razlika u sadržaju sulfata između dvije točke s obzirom na različitu udaljenost od ceste, a iznosi 179 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/kg. Svakako treba izdvojiti i lokaciju Vidikovac I na kojoj je viši sadržaj sulfata zabilježen na kontrolnoj točki u odnosu na sadržaj sulfata u tlu uz cestu, a razlika je iznosila 134 mg/kg.

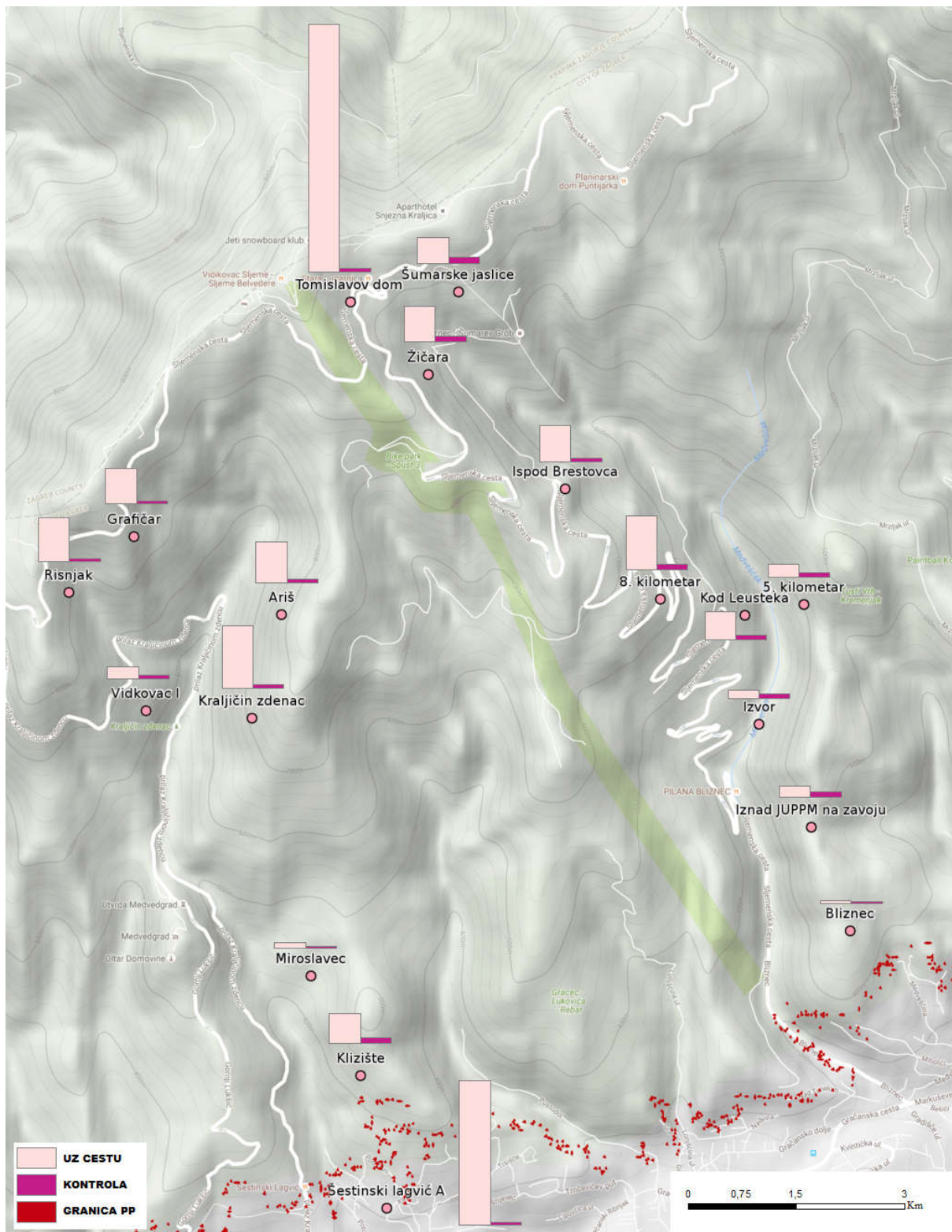
Grafikon 4 prikazuje varijabilnost **sadržaja iona natrija** na istraživanim lokacijama. Ion natrija možda je najbolji primjer za analizu jer je industrijska sol najzastupljenije sredstvo za tretiranje prometnica zimi, a sadrži 98% NaCl. Analiza varijance (F= 911, P= 0,005) kao i LSD vrijednost (301 mg Na<sup>+</sup>/kg) ukazuje na značajnu varijabilnost sadržaja natrija u tlu s obzirom na udaljenost tla od prometnice. Povišene vrijednosti sadržaja natrija u svim uzorcima tla na osamnaest lokacija u točki uz cestu jasno ukazuju o utjecaju tretiranja prometnice solju na kemijski sastav tla u ovom slučaju na sadržaj iona natrija.



Grafikon 4. Varijabilnost sadržaja iona natrija na istraživanim lokacijama

Srednja vrijednost sadržaja natrija uz cestu (492 mg/kg) na osamnaest lokacija veća je za 448 mg/kg od srednje vrijednosti sadržaja natrija na kontrolnim točkama tla (44,2 mg/kg). Najviša pojedinačna koncentracija natrija zabilježena je u točki uz cestu na lokaciji Tomislavov dom, a iznosila je 2620 mg/kg. Za usporedbu to je čak 2600 mg/kg više natrija nego u kontrolnoj točki na lokaciji Bliznec (najniža koncentracija natrija u istraživanju – 20,1 mg/kg) što predstavlja povećanje od 13 036% (Slika 10). Usporedimo li količinu natrija na točki uz cestu na lokaciji Tomislavov dom sa količinom natrija 30 metara dalje od ceste (42,4 mg/kg) na istoj toj lokaciji uočava se i dalje značajno pojedinačno povećanje sadržaja natrija za 6079%. Ovako visoke vrijednosti nedvojbeno ukazuju na negativni utjecaj tretiranja Sljemenske ceste solju kao i na poremećaj ionske ravnoteže u tlu.

Slični su rezultati utvrđeni i na lokaciji Šestinski lagvić gdje je količina natrija u tlu uz cestu iznosila 1518 mg/kg, a količina natrija na kontrolnoj točki tla 26,6 mg/kg što predstavlja povećanje od 5706%. U blizini obaju lokacija nalaze se ugostiteljski objekti zbog čega je na tim mjestima povećano kretanje ljudi i vozila te je tretiranje prometnica i parkinga solju veće pa se pretpostavlja da osim djelatnika zimske službe i osoblje restorana posipa sol kako bi se osigurao nesmetan boravak gostima. Prema tome jasna je veza između posipanja prometnice solju i povećane akumulacije natrija u tlu.

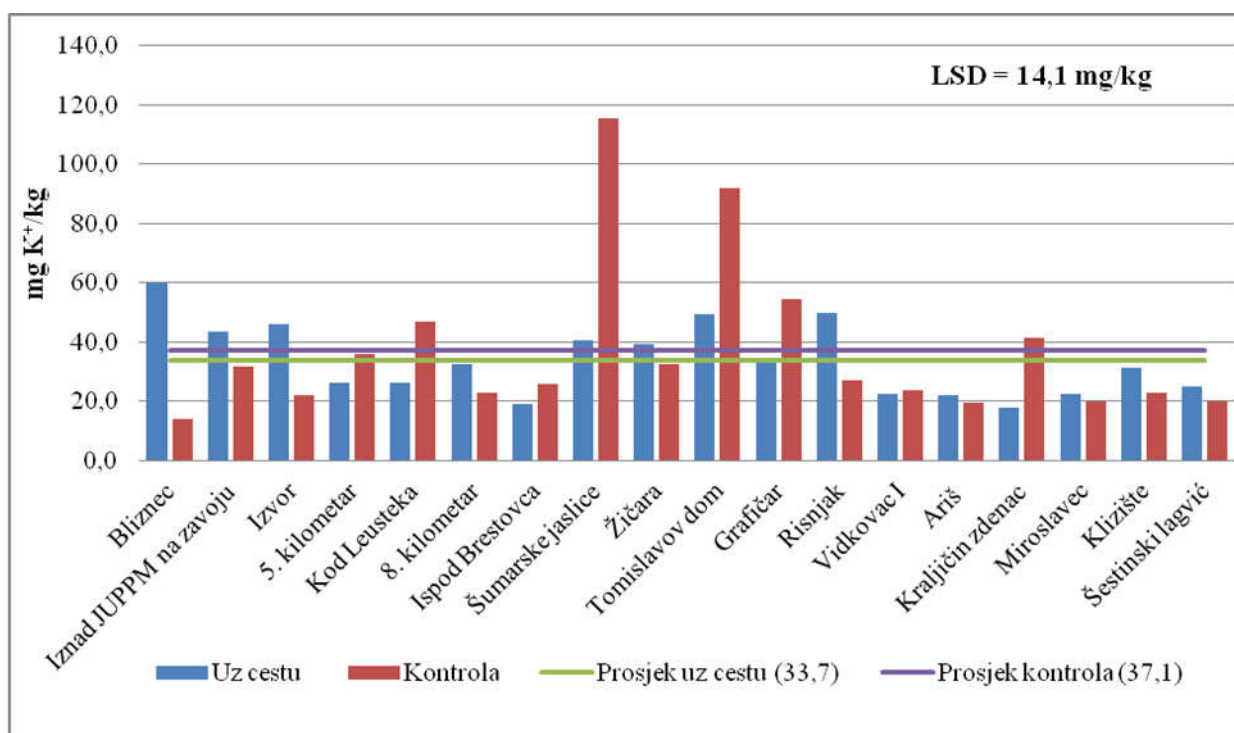


Slika 10. Kartografski prikaz sadržaja iona natrija na uzorkovanim točkama u prostoru

Za tlo uz cestu vrlo je važan proces u kojem  $\text{Na}^+$  ioni iz industrijske soli zamjenjuju druge katione, poput  $\text{K}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  te nešto manje kation kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Osim povećane koncentracije natrija ova pojava je vrlo važna i što se gubitkom kalija i magnezija otvara mogućnost vezanja teških metala koji kasnije negativno utječu na svojstva tla (Czerniawska-Kusza i sur., 2003 prema Norrström i Jacks, 1998). Tako povećana koncentracija natrija i

klorida istiskuje kalij iz plodnog tla čime tlo postaje manje sipko, a supstrati tla zadržavaju manje vlage i manje hranjivih tvari (Franičević, 2006). Otapanjem leda, natrij sa vodom dopijeva u tlo što uzrokuje narušavanje strukture tla i koncentriranje viška soli u tlu, pa možemo govoriti o zaslanjivanju tla kao ozbiljnom problemu. Krajnji učinak zaslanjivanja tla je smanjenje prinosa jer se povećanom koncentracijom soli u tlu naročito u zoni korijenja smanjuje primanje vode od strane biljke. Slično se događa i u biljkama. Analiza tkiva lišća drveća otkriva kako zasoljavanje tla inducira i povisuje sadržaj natrija i klorida u tkivu lišća te snižava sadržaj kalija, kalcija i magnezija u lišću. Takav stres uzrokovan zaslanjivanjem narušava ionsku ravnotežu, posebno kalcija i kalija (Czerniawska-Kusza i sur., 2003 prema Cerda i sur., 1995; Essa, 2002). Kalij u tkivu biljke predstavlja najvažniji kation u stanici biljke i vrlo je važan element osmotskog potencijala stanice (Czerniawska-Kusza i sur., 2003 prema Reggiani i sur., 1995).

Značajna razlika između srednjih vrijednosti **sadržaja iona kalija** u tlu s obzirom na udaljenost od prometnice nije potvrđena analizom varijance ( $F=0,24$ ,  $P=0,628$ ) i LSD Fisherovim testom. Analizirajući grafikon 5, uočava se da je na deset lokacija duž Sljemenske ceste sadržaj iona kalija relativno bio veći u tlu uz cestu u odnosu na sadržaj kalija 30 metara dalje od prometnice (kontrola). U prosjeku gledano bio je veći za 13,9 mg/kg. Najveća pojedinačno utvrđena razlika u sadržaju kalija između točaka s obzirom na udaljenost od ceste utvrđena je na lokaciji Bliznec i iznosila je 46,0 mg/kg.

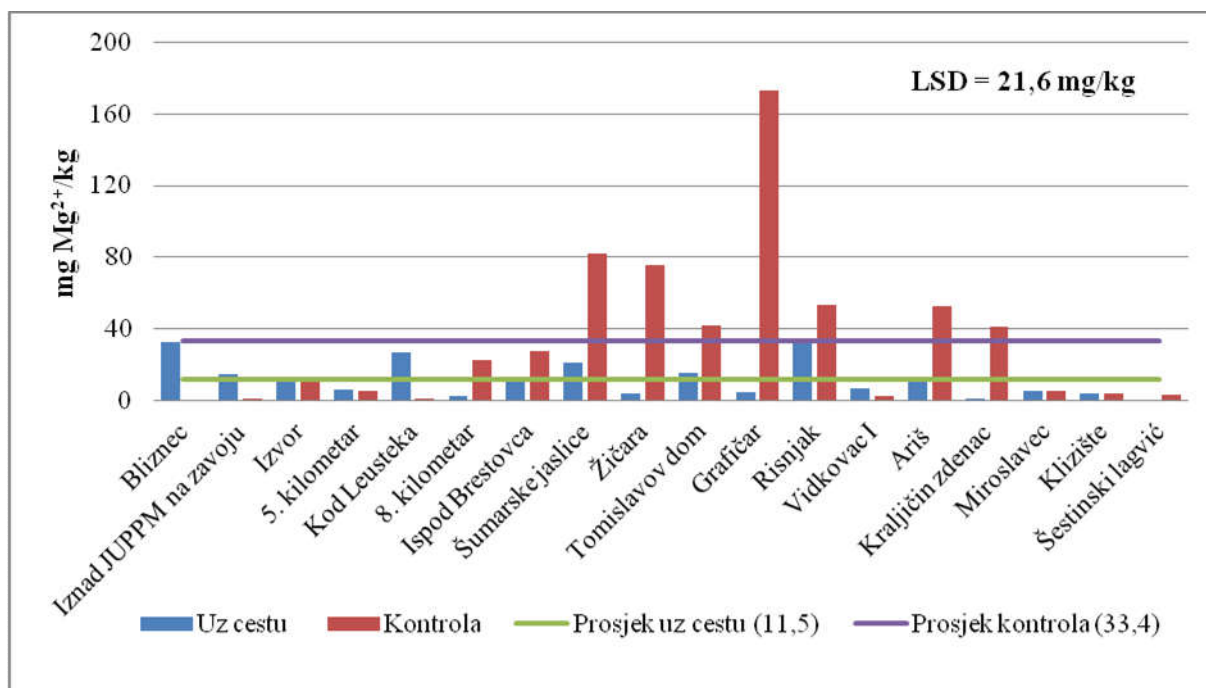


Grafikon 5. Varijabilnost sadržaja iona kalija na istraživanim lokacijama



Analizirajući dodatno grafikon 5 vidljivo je da je na osam lokacija (5. kilometar, kod Leusteka, ispod Brestovca, Šumarske jaslice, Tomislavov dom, Grafičar, Vidikovac I, Kraljičin zdenac) utvrđen povišen sadržaj kalija u kontrolnim točkama u odnosu na sadržaj kalija u tlu uz cestu te je u prosjeku bio viši za 28,4 mg/kg. Navedeno ukazuje da je primjetno veće smanjenje sadržaja kalija u tlu uz cestu u odnosu na sadržaj kalija 30 metara dalje od ceste. Za pretpostaviti je kako povišeni sadržaj natrija istiskuje ione kalija u lakše dostupne zamjenjive oblike što uzrokuje smanjenje sadržaj kalija u tlu na lokacijama uz cestu gdje je utvrđeno da se koristila veća količina industrijske soli. Primjerice lokacija Tomislavov dom. Na toj lokaciji sadržaj iona kalija uz cestu (49,2 mg/kg) za 46,3% je manji od sadržaja iona kalija u tlu na kontrolnoj točki (91,7 mg/kg). Treba napomenuti da je na ovoj lokaciji sadržaj natrija u tlu uz cestu bio čak 6079 % veći od sadržaja natrija 30 metra dalje od ceste.

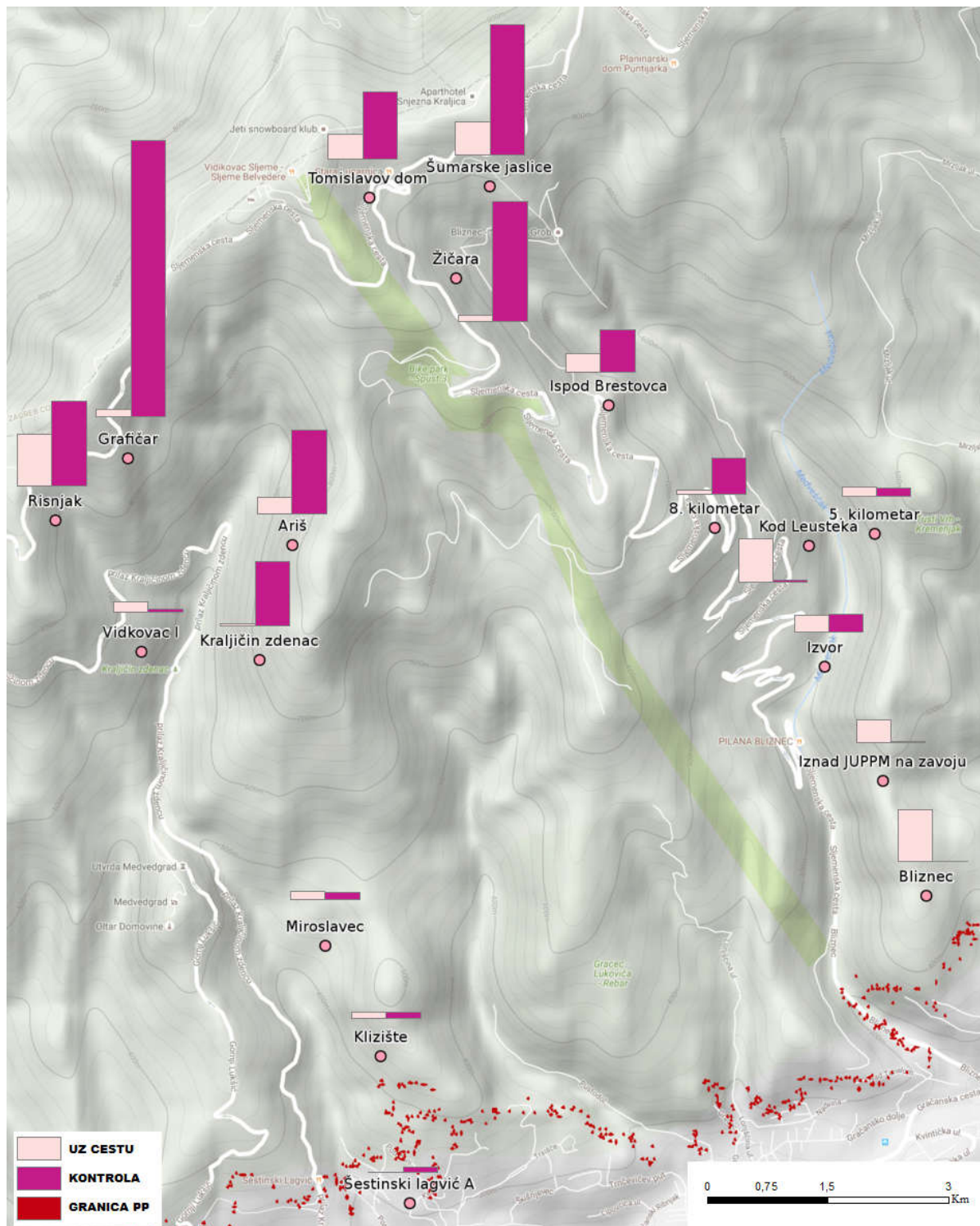
Grafikon 6 prikazuje varijabilnost **sadržaja iona magnezija** na istraživanim lokacijama gdje su slični procesi zamjene iona još intenzivniji. Analiza varijance ( $F=4,22$ ,  $P=0,048$ ) kao i Fisher-ov test ukazuju na značajne razlike u srednjim vrijednostima sadržaja iona magnezija s obzirom na različitu udaljenost tla od prometnice.



Grafikon 6. Varijabilnost sadržaja iona magnezija na istraživanim lokacijama

Analizirajući srednje vrijednosti sadržaja iona magnezija, vidljivo je da tlo uz cestu (11,5 mg/kg) sadrži 65,6% manje magnezija nego tlo na kontrolnim točkama 30 metara dalje od ceste (33,4 mg/kg). Kao što je vidljivo iz grafikona 6 i slike 11 na lokaciji Šestinski lagvić u tlu uz cestu kao i na kontrolnoj točki lokacije Bliznec sadržaj iona magnezija bio je ispod

granice detekcije ( $<0,01$  mg/kg). Analizirajući grafikon 6 uočava se da je najveća vrijednost sadržaja iona magnezija u tlu uz cestu utvrđena na lokaciji Risnjak i iznosila je 32,7 mg/kg, a na kontrolnoj točki najviša pojedinačna vrijednost od 174 mg/kg utvrđena je na lokaciji Grafičar.

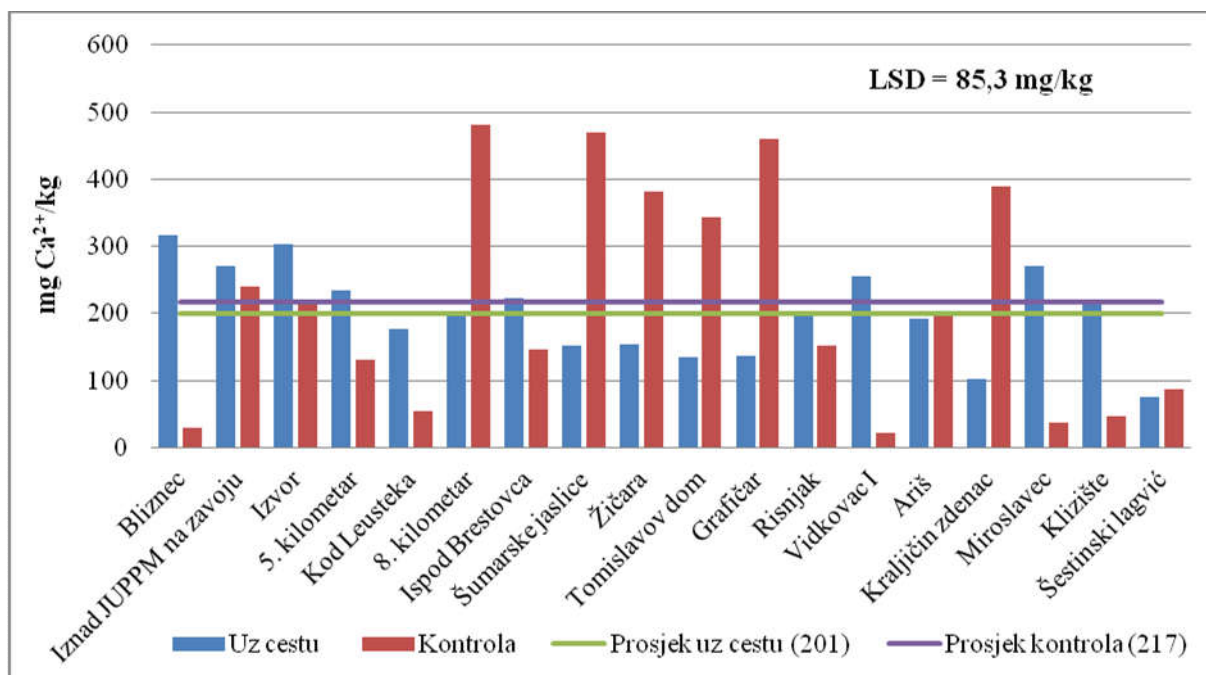


Slika 11. Kartografski prikaz sadržaja magnezija na uzorkovanim točkama u prostoru

Najveća varijabilnost sadržaja iona magnezija izražena je na lokaciji Grafičar. Analizirajući utvrđene vrijednosti na toj lokaciji vidljivo je da je sadržaj magnezija u tlu uz

cestu (4,1 mg/kg) za 97,6% manji u odnosu na sadržaj magnezija 30 metara dalje od ceste (174 mg/kg) što ponovno ukazuje na utjecaj industrijske soli na poremećaj ionske ravnoteže u tlu. Identičan trend utvrđen je i na lokaciji Žičara gdje je sadržaj iona magnezija u tlu uz cestu (3,7 mg/kg) za 95,1% manji u odnosu na sadržaj magnezija na kontrolnoj točki te lokacije (75,3 mg/kg). Za pretpostaviti je da kao i u slučaju sadržaja kalija i sadržaj magnezija uvjetovan je količinom natrija u tlu. U prilog ovoj tezi treba izdvojiti povećani sadržaj natrija na ove dvije lokacije u tlu uz cestu u odnosu na tlo koje je 30 metara udaljeno od prometnice. Tako je sadržaj natrija na lokaciji Žičara 528% veći u tlu uz cestu te čak 1638% veći u tlu uz cestu na lokaciji Grafičar u odnosu na kontrolne točke na tim lokacijama.

Za uklanjanje leda sa cesta koriste se soli lakih metala kao što je već navedeno a to su: natrijev klorid (NaCl), kalcijev klorid ( $\text{CaCl}_2$ ), magnezijev klorid ( $\text{MgCl}_2$ ) i neki drugi kemijski spojevi (Šimunjak, 2006). U najvećoj mjeri koristi se natrijev klorid što su dosadašnji rezultati i potvrdili značajno povišenim sadržajem natrija i klorida u tlu uz cestu. Natrijev klorid kao što je već navedeno češće se koristi od ostalih soli zbog: niže cijene, lakše dostupnosti te lakšeg skladištenja i rukovanja. Može se koristiti i kalcijev klorid, ali ta sol je skuplja, ali ekološki prihvatljivija. Grafikon 7 prikazuje varijabilnost **sadržaja iona kalcija** na istraživanim lokacijama. Prema rezultatima analize varijance ( $F=0,15$ ,  $P=0,704$ ) za sadržaj iona kalcija u tlu u usporedbi sa različitom udaljenošću tla od prometnice istraživanje nije statistički opravdano.



Grafikon 7. Varijabilnost sadržaja kalcija na istraživanim lokacijama

Analizirajući grafikon 7 nameće se zaključak kako je za posipanje Sljemenske ceste korištena industrijska sol koja ne sadrži kalcij. U prosjeku je na većini lokacija (deset od osamnaest) u točkama uz cestu utvrđen viši sadržaj kalcija u tlu u odnosu na sadržaj kalcija na kontrolnim točkama. Bez obzira na taj podatak, relativno veći prosječni sadržaj kalcija za 7,9% utvrđen je u uzorcima tla 30 metara dalje od prometnice (217 mg/kg) u odnosu na njegov prosječni sadržaj uz prometnicu (201 mg/kg). Najviša pojedinačna vrijednost na točki uz cestu utvrđena je na lokaciji Bliznec i iznosi 315 mg/kg, dok je najviša pojedinačna vrijednost na kontrolnoj točki zabilježena na lokaciji 8. kilometar u iznosu od 481 mg/kg. Osim spomenute lokacije 8. kilometra, potrebno je izdvojiti i još pet lokacija (Šumarske jaslice, Žičara, Tomislavov dom, Grafičar i Kraljičin zdenac) na kojima je sadržaj kalcija u prosjeku 197% bio veći u tlu udaljenom 30 metara od ceste u odnosu na sadržaj kalcija u tlu uz cestu.

#### **4.3. Jačina veze između sadržaja aniona i kationa**

Na osnovi utvrđenih sadržaja iona određena je jačina veza u statističkom programu SAS Institute 9.1.3. Korelacija je istovremeno praćenje više od jednog svojstva u jednom uzorku, proučavanje odnosa između varijabli, korištenje odnosa za predviđanja kretanja vrijednosti jedne varijable na osnovu opažanja druge. Po smjeru može biti pozitivna ili negativna, a po jačini od vrlo slabe ili nikakve do vrlo jake i potpune (Vasilj, 2000). U tablicama 6 i 7 prikazane su vrijednosti korelacijskih koeficijenata između sadržaja aniona i kationa u kontrolnom tlu i na tretiranom tlu uz cestu.

U tablici 6 vidljivo je iz Pearsonovih korelacijskih koeficijenata na kontrolnom tlu da se javlja jaka korelacija između sadržaja kationa kalcija i kationa magnezija ( $r=0,69$ ); između sadržaja kationa kalcija i kationa kalija ( $r=0,56$ ); između sadržaja kationa amonijskog dušika i kationa natrija ( $r= 0,52$ ). Kod jakih korelacija između navedenih kationa smjer korelacije je pozitivan. Porastom vrijednosti jednog rastu i pripadajuće vrijednosti drugog svojstva (Vasilj, 2000). Korelacijski koeficijent između sadržaja kalcija i magnezija, kalcija i kalija, amonijskog dušika i natrija je pozitivan.

**Tablica 6.** Vrijednost korelacijskih koeficijenata ( $r$ )<sup>12</sup> između sadržaja aniona i kationa u kontrolnom tlu (30 m u šumi)

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
F <sup>-</sup>	1											
Cl <sup>-</sup>	0,24	1										
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,06	0,23	1									
Br <sup>-</sup>	0,22	0,02	0,04	1								
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,27	0,08	0,49	0,06	1							
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	0,89	0,23	-0,12	0,09	1						
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-0,05	-0,38	-0,11	-0,01	0,17	-0,31	1					
Na <sup>+</sup>	0,31	0,71	0,24	-0,1	-0,09	0,48	-0,42	1				
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,15	0,75	0,21	0,42	0,06	0,73	-0,4	0,52	1			
K <sup>+</sup>	0,72	0,35	-0,13	0,2	0,18	0,26	-0,2	0,36	0,36	1		
Mg <sup>2+</sup>	0,46	-0,15	-0,11	0,75	0	-0,32	-0,22	0	0,29	0,46	1	
Ca <sup>2+</sup>	0,39	0,03	0,02	0,42	-0,03	-0,08	-0,35	0,37	0,38	0,56	0,69	1

Srednja korelacija javlja se između sadržaja kationa magnezija i kalija ( $r=0,46$ ), a smjer je pozitivan. Slaba korelacija javlja se između sadržaja kalija i amonijskog dušika ( $r=0,36$ ), između sadržaja magnezija i amonijskog dušika ( $r=0,29$ ) i kalcija i amonijskog dušika ( $r=0,38$ ), kalcija i natrija ( $r=0,37$ ), kalija i natrija ( $r=0,36$ ); smjer je pozitivan.

Korelacija između sadržaja magnezija i natrija nije zabilježena ( $r=0,00$ ). Najčešća jačina korelacije između kationa je slaba, pozitivnog smjera ( $r=0,25-0,40$ ).

Vrlo jaka korelacija javlja se između sadržaja aniona sulfata i klorida ( $r=0,89$ ), a srednja korelacija je prisutna između sadržaja nitratnog dušika i nitritnog dušika ( $r=0,49$ ) i između sadržaja klorida i fosfata ( $r= -0,38$ ). Korelacijski koeficijent između klorida i fosfata je negativan što znači da se porastom sadržaja klorida smanjivao sadržaj fosfata.

Slaba korelacija prisutna je između sadržaja aniona fosfata i sulfata ( $r= -0,31$ ) i nitratnog dušika i fluorida ( $r=0,27$ ). Najčešći korelacijski odnosi aniona bili su vrlo slabi ili nisu zabilježeni. Vrlo slaba korelacija javlja se između sadržaja fosfata i nitritnog dušika ( $r= -0,11$ ), klorida i fluorida ( $r=0,24$ ). Kod ostalih aniona korelacije nema.

Vrijednosti korelacijskih koeficijenata između sadržaja aniona i kationa, i to vrlo jake, javljaju se između sadržaja kationa magnezija i aniona bromida ( $r=0,75$ ) i kationa amonijskog dušika i aniona klorida ( $r=0,75$ ). Jaka korelacija prisutna je između sadržaja kationa kalija i

<sup>12</sup>Korelacijski koeficijent ( $r$ ) – Pearsonov korelacijski koeficijent izražava 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  $|r|$  veći, jača je korelacija (Vasilj, 2000).

aniona fluorida ( $r=0,72$ ), natrija i klorida ( $r=0,71$ ) i amonijskog dušika i sulfata ( $r=0,73$ ). Najčešći korelacijski odnosi koji se javljaju između sadržaja aniona i kationa su vrlo slabi ( $0,10-0,25$ ); magnezija i nitritnog dušika ( $r=-0,11$ ), magnezija i fosfata ( $r=-0,22$ ), kalija i nitratnog dušika ( $r=0,18$ ).

U tablici 7 vidljivo je iz Pearsonovih korelacijskih koeficijenata na tretiranom tlu uz cestu da se javlja jaka korelacija između sadržaja kationa magnezija i kalija ( $r=0,62$ ) i između kationa natrija i kalcija ( $r=-0,61$ ). Korelacija između natrija i kalcija ima negativan smjer što znači da se porastom sadržaja natrija smanjivalo sadržaj kalcija.

Slaba korelacija između sadržaja kationa javlja se između kalcija i kalija ( $r=0,31$ ), kalcija i magnezija ( $r=0,33$ ), kalija i amonijskog dušika ( $r=0,38$ ). Vrlo slaba korelacija ujedno i najčešće prisutna između sadržaja kationa je vrlo slaba korelacija natrija i amonijskog dušika ( $r=-0,17$ ), magnezija i natrija ( $r=-0,11$ ). Korelacija između sadržaja magnezija i amonijskog dušika nije zabilježena ( $r=0,05$ ).

**Tablica 7.** Vrijednost korelacijskih koeficijenata ( $r$ ) između sadržaja aniona i kationa u tretiranom tlu (uz cestu)

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
F <sup>-</sup>	1											
Cl <sup>-</sup>	0,84	1										
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,12	-0,18	1									
Br <sup>-</sup>	0,53	0,44	-0,45	1								
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,22	-0,18	0,36	0,15	1							
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,31	0,26	-0,33	0,51	-0,02	1						
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-0,07	0,34	0,15	0,04	-0,34	0,2	1					
Na <sup>+</sup>	0,39	0,78	-0,21	0,29	-0,48	0,28	0,79	1				
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,07	-0,1	-0,17	0,2	0,19	0,84	-0,12	-0,17	1			
K <sup>+</sup>	-0,12	-0,05	-0,51	-0,32	0,25	0,26	0,43	0,1	0,38	1		
Mg <sup>2+</sup>	-0,29	-0,22	0,46	-0,64	-0,08	-0,13	0,2	-0,11	0,05	0,62	1	
Ca <sup>2+</sup>	-0,38	-0,6	0,45	-0,29	0,59	-0,11	-0,15	-0,61	0,23	0,31	0,33	1

Vrlo jaka korelacija javlja se između sadržaja aniona fluorida i klorida ( $r=0,84$ ). Jaka korelacija javlja se između sadržaja aniona bromida i fluorida ( $r=0,53$ ). Aniona bromida i klorida javlja se srednja korelacija ( $r=0,44$ ) i bromida i nitritnog dušika ( $r=-0,45$ ) te sulfata i bromida ( $r=0,51$ ).

Slaba korelacija i vrlo slaba su najčešće prisutne korelacije između analiziranih sadržaja aniona. Slabu korelaciju uočavamo između sadržaja fosfata i klorida ( $r=0,34$ ), fosfata i nitratnog dušika ( $r=-0,34$ ) gdje je smjer korelacije negativan. Prisutna je slaba korelacija i

između sadržaja sulfata i klorida ( $r=0,26$ ). Vrlo slaba korelacija se javlja između sadržaja klorida i nitritnog i nitratnog dušika ( $r=-0,18$ ). Korelacija nije zabilježena između sadržaja fosfata i bromida ( $r=0,04$ ), sulfata i nitratnog dušika ( $r=-0,02$ ).

Vrijednosti korelacijskih koeficijenata između sadržaja aniona i kationa, i to vrlo jake, javljaju se između sadržaja kationa natrija i aniona fosfata ( $r=0,79$ ), između amonijskog dušika i sulfata ( $r=0,84$ ), te natrija i klorida ( $r=0,78$ ). Jake korelacijske veze prisutne su i u odnosu sadržaja aniona i kationa i to kod magnezija i bromida ( $r=-0,64$ ), kalcija i klorida ( $r=-0,60$ ). Kod obje je bila negativna što znači da se porastom sadržaja klorida smanjivalo sadržaj kalcija.

Kod sadržaja kationa kalija i aniona bromida prisutna je srednja korelacija ( $r=-0,32$ ), magnezija i nitritnog dušika ( $r=0,46$ ). Slabe korelacije prisutne su kod sadržaja natrija i sulfata ( $r=0,28$ ), natrija i fluorida ( $r=0,39$ ), kalija i sulfata ( $r=0,26$ ). Najčešće prisutne korelacije između sadržaja aniona i kationa su vrlo slabe. Između sadržaja magnezija i klorida prisutna je vrlo slaba korelacijska veza ( $r=-0,22$ ), te između magnezija i sulfata ( $r=-0,13$ ).

Analizirajući tablice 6 i 7 jasno se vidi da je industrijska sol imala utjecaj na vrijednost korelacijskih koeficijenata ( $r$ ) između sadržaja aniona i kationa u kontrolnom tlu u odnosu na tretirano tlu (uz cestu). Kontrolno tlo daje jasnu sliku kakve bi korelacije trebale biti u prirodnim okolnostima koje prevladavaju na lokacijama koje su istraživane u Parku prirode Medvednica. Pretpostavlja se da korištenje industrijske soli mijenja jačinu i smjer korelacija. Na kontrolnom tlu nema korelacije, tj. nije zabilježena između sadržaja kationa kalcija i aniona klorida ( $r=0,03$ ), dok je između istih aniona i kationa na tretiranom tlu korelacija bila jaka i negativna, odnosno porastom sadržaja klorida, smanjivao se sadržaj kalcija ( $r=-0,60$ ). U kontrolnom tlu između sadržaja natrija i klorida prisutna je jaka veza ( $r=0,71$ ), a povišenim sadržajem natrija i klorida u tretiranom tlu ta veza postaje vrlo jaka ( $r=0,78$ ). U kontrolnom tlu između sadržaja kalcija i natrija korelacijska veza je slaba ( $r=0,37$ ), dok je na tretiranom tlu utvrđena jaka i negativna korelacija ( $r=-0,61$ ) pa se porastom sadržaja natrija iz industrijske soli smanjivao sadržaj kalcija na tretiranom tlu. Promjene u korelacijama upućuju na narušavanje ravnoteže kemijskog sastava tla zbog tretiranja prometnica industrijskom soli.

## 5. ZAKLJUČAK

Rezultati analize sadržaja šest kationa (koncentracija litija bila je ispod granice detekcije, <0,01 mg/kg) i sedam aniona u 36 ekstrahiranih uzoraka tla sa 18 lokacija duž zagrebačkog dijela Sljemenske ceste potvrđuju hipotezu da tretiranje ceste industrijskom soli utječe na karakteristike tla uz cestu. Rezultati analize varijance kao i Fisher-ovog LSD testa otkrivaju statistički značajnu razlika u sadržaju klorida ( $\text{Cl}^-$ ), natrija ( $\text{Na}^+$ ) i magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$ ) u tlu s obzirom na različitu udaljenost tla od prometnice.

Razlike u vrijednostima koeficijenta varijacije u pogledu sadržaja iona natrija i klorida s obzirom na različitu udaljenost tla od prometnice dodatno ukazuju na narušenu ravnotežu kemijskog sastava tla. Sadržaj iona natrija ( $C_v=128\%$ ) i klorida ( $C_v=137\%$ ) više varira u tlu uz cestu u odnosu na varijabilnost istih iona 30 metara dalje od prometnice ( $C_{v\text{Na}^+}=32\%$ ,  $C_{v\text{Cl}^-}=25\%$ ). Suprotno ovom trendu u pogledu sadržaja iona magnezija u tlu, utvrđeno je veće variranje njegovog sadržaja u kontrolnim uzorcima tla ( $C_v=132\%$ ) u odnosu na njegov sadržaj u tlu u neposrednoj blizini prometnice ( $C_v=90\%$ ).

Utjecajem industrijske soli izmijenjeni su i korelacijski odnosi između određenog sadržaja pojedinih iona u tlu. U kontrolnom tlu nije zabilježena korelacija između sadržaja kalcija i klorida, a nasuprot tome u tlu uz cestu sadržaj ova dva iona jako je i negativno korelirao ( $r=-0,60$ ). Navedeno ukazuje da je tlo promijenilo svoje karakteristike jer je povećani sadržaj klorida u tlu uz cestu utjecao na smanjenje sadržaja iona kalcija. Također, rezultati otkrivaju jaku povezanost između sadržaja natrija i klorida u kontrolnim točkama tla, te vrlo jaku povezanost sadržaja ovih iona u tlu u neposrednoj blizini prometnice. Promijenjena je i korelacija između sadržaja iona kalcija i natrija. U kontrolnom tlu (30 metara udaljenom od prometnice) utvrđena korelacija bila je pozitivna i slaba, dok je u tlu uz cestu negativna i jaka što ukazuje da je odnos između svojstva ova dva iona promijenio smjer i jačinu.

Svi rezultati upućuju na promjenu karakteristika tla pod utjecajem industrijske soli, a posebno je važno naglasiti kako su razlike između kontrolnog tla i onog uz prometnicu najveće na najfrekventnijim lokacijama, odnosno lokacija najpodložnijim antropološkim utjecajima kao što su okolice ugostiteljskih objekata i pripadajućih parkirnih površina.

Situaciju gdje je tretiranje prometnica u velikoj mjeri suprostavljeno zakonskoj obavezi očuvanja karakteristika i uloga Parka prirode moguće je riješiti boljom organizacijom zimske službe. U pravilniku za održavanje cesta nisu propisane potrebne količine soli već je



to prepušteno iskustvu vođitelja sluŒbi ili čak samom vozaču. Lošu praksu potvrđuju rezultati istraŒivanja pokraj ugostiteljskih objekata gdje se prekomjerno tretiraju prometnice i parkinzi. Boljim planiranjem i analiziranjem kako vremenskih tako i prometnih podataka te usklađenoŒti svih sluŒbi koje održavaju prometnice postigla bi se manja potrošnja industrijske soli po metru prometnice. Svakako bi pomoglo uvođenje modernih tehnologija kao što su satelitska kontrola vozila i detaljnije predviđanje vremenskih prilika. Nanošenje industrijske soli prije smrzavanja i snijega povećava učinkovitost iste.

To nije samo mogućnost već i zakonska potreba pošto Zakon o zaštiti okoliša vrlo jasno govori kako je djelovanje, odnosno planirani zahvat koji bi mogao imati štetni utjecaj na okoliš potrebno zamijeniti djelovanjem, odnosno zahvatom koji predstavlja znatno manji rizik za okoliš (članak 11) te posebno navodi tlo i obvezu zaštite tla koja obuhvaća očuvanje zdravlja i funkcija tla, sprječavanje oštećenja tla, praćenja stanja i promjena kakvoća tla te saniranje i obnavljanje oštećenih tala i lokacija. Onečišćenje odnosno oštećenje tla smatra se štetnim utjecajem na okoliš, a utvrđivanje prihvatljivih graničnih vrijednosti kakvoće tla provodi se na temelju posebnih propisa (članak 21) (Zakon o zaštiti okoliša, 2013).

Za daljnje potrebe očuvanja okoliša uz Sljemensku cestu u Parku prirode Medvednica vrlo je bitno vršiti daljnji monitoring tla kako bi se što većim brojem podataka postigao reprezentativni uzorak na temelju kojeg bi se mogli donijeti zaključci za djelovanje u svrhu zaštite tla u budućnosti.

## LITERATURA

Bakšić D., Pernar N., Perković I., Vrbek B., Roje V. (2015). Raspodjela zemnoalkalijskih i alkalijskih kovina (Ca, Mg, K, Na) u šumskom tlu Parka prirode Medvednica. F list, 139 (1-2), 7-19.

Czerniawska-Kusza I., Kusza G., Dużyński M. (2003). Effect of deicing salts on urban soils and health status of roadside trees in the Opole region. Environmental Toxicology, 19(4): 296-301.

Dai H.L., Zhanga K.L. (2012). Evaluation on the Effect of Deicing Chemicals on Soil and Water Environment. Procedia Environmental Sciences, 13: 2122-2130.

Dmuchowski W., Baczevska A., Gozdowski D., Rutkowska B., Szulc W., Suwara I., Bragoszevska P. (2014). Effect of salt stress caused by deicing on the content of microelements in leaves of Linden. J. Elem, 19(1): 65-79

Fan Y., Weisberg P.J., Nowak R.S. (2016). Spatio-temporal analysis of remotely-sensed forest mortality associated with road de-icing salts. Science of The Total Environment 472(C): 929-938

Farkaš-Topolnik i sur. (2009). Plan upravljanja Parka prirode Medvednica. JU Park prirode Medvednica, Zagreb

Findlay S.E.G., Kelly V.R. (2011). Emerging indirect and long-term road salt effects on ecosystems. Cary Institute of Ecosystem Studies, Millbrook

Franičević F. (2006). Sustav upravljanja, nadzora i obrade podataka (SNOP) rada vozila i priključnih uređaja na primjeru zimske službe. Hrvatski cestar, Gospodarsko interesno udruženje trgovačkih društava za održavanje cesta, Zagreb, 166-174

Green S.M., Machin R., Cresser M.S. (2008). Effect of long-term changes in soli chemistry induced by road salt applications on N-transformations in roadside soil. Environmental Pollution 152(1): 20-31

Husnjak S. (2014). Sistematika tala Hrvatske, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb

Husnjak S. i sur. (2008). Inventarizacija poljoprivrednog zemljišta grada Zagreba i preporuke za poljoprivrednu proizvodnju. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

Kisić I. (2012). Sanacija onečišćenog tla. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

Lundmark A. (2008). Monitoring transport and fate of De-icing salt in the roadside environment-modelling and field measurements. Department of Land and Water Resources Engineering Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm

Opačić V.T. i sur. (2014). Zaštićena područja kao rekreacijske zone grada – primjer Parka prirode Medvednica. Hrvatski geografski glasnik, 76/1: 61-87

Pernar N., Bakšić D. (2016). Pedologija; Tlo – definicija, uloge i svojstva. Interna skripta Šumarskog Fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

Ramakrishna D.M., Viraraghavan T. (2005). Environmental impact of chemical deicers – a review. Faculty of Engineering, University of Regina, Regina

Suuff E. (1975). Effect of deicing salts on woody vegetation along Minnesota Roads. National Technical Information Services, St. Paul

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

Vasilj Đ. (2000). Biometrika i eksperimentiranje u bilinogojstvu, Hrvatsko agronomsko društvo, Zagreb

Vukadonović Vl., Vukadinović Ve. (2011). Ishrana bilja. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek

**Izvor s web-stranica:**

Agencija za zaštita okoliša (2016). Republika Hrvatska Agencija za zaštitu okoliša, internet portal, <pppv.azo.hr>. Pristupljeno 13. srpnja 2016.

DHMZ (2016) - Državni hidrometeorološki zavod, pristupljeno 24.07.2016.

Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije (2106). Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, internet portal fakulteta, <[http://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/T\\_Bolanca\\_S\\_Ukic\\_Ionska\\_kromatografija.pdf](http://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/T_Bolanca_S_Ukic_Ionska_kromatografija.pdf)>. Pristupljeno 14. srpnja, 2016.

Geofizički odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (2016). Internet portal odsjeka, <<http://www.pmf.unizg.hr/geof>>. Pristupljeno 11. srpnja 2016.

Grad Zagreb (2016). Zavod za prostorno uređenje grada Zagreba, internet portal, <[www.zzpugz.hr](http://www.zzpugz.hr)>. Pristupljeno 11. srpnja 2016.

JU Park prirode Medvednica (2016). Park prirode Medvednica, internet portal, <[www.pp-medvednica.hr](http://www.pp-medvednica.hr)>. Pristupljeno 12. srpnja 2016.

Jull L.G. (2009). Winter salt injury and salt tolerant landscape plants, Conutry of dane, Wisconsin, internet portal [online], <[danedocs.contryofdane.com](http://danedocs.contryofdane.com)>. Pristuljeno 10. srpnja 2016.

Međunarodni savez za očuvanje prirode (2016). Međunarodni savez za očuvanje prirode, internet portal <<https://www.iucn.org/our-work>>. Pristupljeno, 10. srpnja 2016.

Ministarstvo zaštite okoliša i prirode (2016). Republika Hrvatska Ministarstvo zaštite okoliša i prirode, internet portal, <[www.mzoip.hr](http://www.mzoip.hr)>. Pristupljeno, 12. srpnja 2016.

Ministarstvo zaštite okoliša i prirode (2016). Internet portal zaštite prirode, <[www.zastita-prirode.hr](http://www.zastita-prirode.hr)>. Pristuljeno 14. srpnja 2016.

NN 80 (2013). Odluka o proglašenju Zakona o zaštiti prirode. Hrvatski sabor, Zagreb. <[http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_06\\_80\\_1658.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1658.html)>. Pristupljeno, 11. srpnja, 2016.

NN 110 (2007). Odluka o proglašenju Zakona o zaštiti okoliša. Hrvatski sabor, Zagreb.

<<http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/329475.html>>. Pristupljeno, 11. srpnja, 2016.

NN 144 (2013). Pravilnik o strogo zaštićenim vrstama. Hrvatski sabor, Zagreb.

<[http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_12\\_144\\_3086.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_12_144_3086.html)>. Pristupljeno, 11. srpnja, 2016.

Omnisdata d.o.o. (2016). On line alati za geografski informacijski sustav, GisCloud, <[editor.giscloud.com](http://editor.giscloud.com)>. Pristupljeno 18. srpnja 2016.

Šumarski fakultet (2016). Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, internet portal<[www.sumfak.unizg.hr](http://www.sumfak.unizg.hr)>. Pristupljeno 12. srpnja 2016.

Wisconsin, internet portal [online], <[danedocs.contryofdane.com](http://danedocs.contryofdane.com)>. Pristupljeno 10. srpnja 2016.