Geokemijska karakterizacija tla na području skijaške staze unutar parka prirode Medvednica

Lugarić, Lea

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:909522

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

GEOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TLA NA PODRUČJU SKIJAŠKE STAZE UNUTAR PARKA PRIRODE MEDVEDNICA

DIPLOMSKI RAD

Lea Lugarić

Zagreb, srpanj, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:

Agroekologija

GEOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TLA NA PODRUČJU SKIJAŠKE STAZE UNUTAR PARKA PRIRODE MEDVEDNICA

DIPLOMSKI RAD

Lea Lugarić

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Aleksandra Perčin

Zagreb, srpanj, 2022

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA

O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Lea Lugarić**, JMBAG 0058209473, rođen/a 13.09.1996. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

GEOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TLA NA PODRUČJU SKIJAŠKE STAZE UNUTAR PARKA PRIRODE MEDVEDNICA

Svojim potpisom jamčim:

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

U Zagrebu, dana _____ _____

Potpis studenta / studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Lea Lugarić**, JMBAG 0058209473, naslova

GEOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TLA NA PODRUČJU SKIJAŠKE STAZE UNUTAR PARKA PRIRODE MEDVEDNICA

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo:			potpisi:
1.	izv. prof. dr. sc. Aleksandra Perčin	mentor	_____
2.	izv. prof. dr. sc. Aleksandra Bensa	član	_____
3.	izv.prof. dr. sc. Monika Zovko	član	_____

Zahvala

Zahvaljujem se mentorici izv.prof.dr.sc. Aleksandri Perčin na uloženom trudu i pruženoj pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Sadržaj

1. Uvod 1
   1.1. Cilj istraživanja 2
2. Pregled literature 3
   2.1. Skijaški turizam i okoliš 3
      2.1.1. Utjecaj skijaškog turizma na tlo 3
      2.1.2. Utjecaj skijaškog turizma na vegetaciju 6
      2.1.3. Utjecaj skijaškog turizma na staništa i divlje vrste 8
   2.2. Klimatske promjene i umjetni snijeg 8
      2.2.1. Umjetni snijeg 9
   2.3. Metali i tlo 10
      2.3.1. Metali i reakcija tla 11
      2.3.2. Metali i organska tvar 12
3. Materijali i metode 13
   3.1. Lokacija i uvjeti istraživanja 13
   3.2. Uzorkovanje tla i značajke tla 15
   3.3. Laboratorijske analize 16
   3.4. Statistička analiza 16
4. Rezultati i rasprava 17
   4.1. Varijabilnost metala u tlu na području skijaške staze 17
   4.2. Ovisnost sadržaja metala o reakciji tla i humusu 26
5. Zaključak 28
6. Popis literature 29

Životopis 35

Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice **Lea Lugarić** naslova

GEOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TLA NA PODRUČJU SKIJAŠKE STAZE UNUTAR PARKA PRIRODE MEDVEDNICA

Planine su važni izvori velikih svjetskih rijeka, ruda, bioraznolikosti, sirovina i brojnih drugih pogodnosti. Među važnim antropogenim onečišćivačima planinskih okoliša svakako treba izdvojiti turizam. Cilj ovog diplomskog rada bio je utvrditi varijabilnost teških metala, kroma (Cr), olova (Pb), nikla (Ni), cinka (Zn), bakra (Cu) i arsena (As) u tlu nakon otapanja snijega i završene skijaške sezone na tri odabrane pozicije na padini.

Istraživanje je uključivalo analizu 12 prosječnih arhiviranih uzorka tla koji su prikupljeni u travnju 2015. godine nakon otapanja snijega i završene skijaške sezone. Uzorci su prikupljeni s vrha, sredine i podnožja padine (0-30 cm) Crvenog spusta na Sljemenu (PP Medvednica) u tri ponavljanja, a kontrolni uzorci tla uzeti su u obližnjoj šumi. U arhiviranim zrokosuhim uzorcima tla sadržaj metala odredio se metodom prijenosne rendgenske florescencije, a statistička obrada podataka provedena je analizom varijance.

Rezultati otkrivaju da je sadržaj olova i cinka statistički značajno varirao ovisno o poziciji na lokaciji istraživanja, dok su sadržaji kroma, nikla, bakra i arsena relativno varirali ovisno o poziciji na lokaciji istraživanja. Tlo cijelom dužinom spusta u prosjeku je sadržavalo 111,4 mg Cr/kg, 47,0 mg Ni/kg, 47,6 mg Cu/kg, 162,0 mg Zn/kg, 10,9 mg As/kg i 25,2 mg Pb/kg. Kontrolno tlo u obližnjoj šumi sadržavalo je 111,8 mg Cr/kg, 47,3 mg Ni/kg, 46,2 mg Cu/kg, 219,8 mg Zn/kg, 9,2 mg As/kg i 41,8 mg Pb/kg. Rezultati ukazuju na onečišćenje šumskog kontrolnog tla kromom i cinkom, kao i na neznatno onečišćenje sredine spusta kromom i vrha spusta cinkom. Utvrđena je negativna i jaka ovisnost između Zn i pH vrijednosti (r=-0,5665) te Pb i pH vrijednosti tla (r=-0,7640), kao i vrlo jaka pozitivna ovisnost između Zn i sadržaja humusa (r= 0,6615) te Pb i sadržaja humusa (r=0,8635). Također, Cr i Ni, Cr i Cu, Ni i Cu i Zn i Pb bili su u međusobnoj pozitivnoj, jakoj i značajnoj korelaciji. U konačnici, rezultati ukazuju da skijaške aktivnosti nisu imale značajan utjecaj na onečišćenje tla unutar PP Medvednica.

Ključne riječi: skijaški turizam, teški metali, tlo, zaštićena područja

Summary

Of the master's thesis - student **Lea Lugarić,** entitled

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE SOIL IN THE AREA OF THE SKI TRACK WITHIN THE MEDVEDNICA NATURE PARK

Mountains are important sources of the world's great rivers, ores, biodiversity, raw materials and numerous other benefits. Among the important anthropogenic polluters of mountain environments, tourism should definitely be singled out. The aim of this thesis was to determine the variability of heavy metals, chromium (Cr), lead (Pb), nickel (Ni), zinc (Zn), copper (Cu) and arsenic (As) in the soil after the melting of the snow and the end of the ski season on three selected positions on the slope.

The research included the analysis of 12 average archived soil samples that were collected in April 2015 after the snow had melted and the ski season had ended. Samples were collected from the start line, middle and finish line of the slope at the depth of 0-30 cm from the Red Slope in Sljeme (Nature Park Medvednica) skiing resort in three replicates. Three control soil samples were taken in a nearby forest. In the archived air-dry soil samples, the metal content was determined by the portable X-ray fluorescence method and the statistical analysis was performed by the analysis of variance.

The results reveal that the content of lead and zinc varied significantly due to the position in the research location, while the contents of chromium, nickel, copper and arsenic varied relatively depending on the position in the research location. The soil along the entire length of the slope contained on average: 111.4 mg Cr/kg, 47.0 mg Ni/kg, 47.6 mg Cu/kg, 162.0 mg Zn/kg, 10.9 mg As/kg and 25, 2 mg Pb/kg. Control forest soil contained: 111.8 mg Cr/kg, 47.3 mg Ni/kg, 46.2 mg Cu/kg, 219.8 mg Zn/kg, 9.2 mg As/kg and 41.8 mg Pb/kg. The results indicate the contamination of the forest soil with chromium and zinc, as well as slight contamination of the middle of the slope with chromium and the start line of the slope with zinc. A negative and strong dependence was found between Zn and pH value (r=-0.5665) and Pb and soil pH value (r=-0.7640), as well as a very strong positive dependence between Zn and humus content (r= 0, 6615) and Pb and humus content (r=0.8635). Also, Cr and Ni, Cr and Cu, Ni and Cu and Zn and Pb were in positive, strong and significant correlation with each other. Ultimately, the results indicate that skiing activities had no significant impact on soil pollution within Park of nature Medvednica.

Keywords: ski tourism, heavy metals, soil, protected areas

1. Uvod

Planina je kopnena masa koja se uzdiže iznad općeg krajolika i izaziva promjenu klime koja utječe na biljni i životinjski svijet. Planinska staništa uključuju alpska područja, subalpska područja i planinske šume. Alpska područja su na najvišoj nadmorskoj visini i većinom su bez drveća ili djelomično obrasla na vrhu vegetacijom. Subalpsko područje je zona grmovite vegetacije i gornje granice sitnog drveća. Planinske šume se sastoje od mješovitih drvenastih vrsta čija je zastupljenost uvjetovana nadmorskom visinom i općim karkteristikama područja. Sveukupno, planinska staništa pokrivaju oko 40 milijuna km^2, što čini oko 27 % globalne kopnene mase uključujući i Antarktik (Rixen i Rolando, 2013.).

Planinski okoliš ima ključnu ulogu u oblikovanju života kakav nas danas okružuje. Od postanka čovječanstva planine su se iskorištavale radi svojih mnogobrojnih izvora prirodnih resursa. Među glavnim značajkama planinskih okoliša mogu se istaknuti glavni izvori velikih svjetskih rijeka, važna žarišta biološke raznolikosti, izvor mnogobrojnih ruda i sirovina te drugi važni izvori (Romero i sur., 2018.).

Upravo zbog svih resursa koje nam planinska staništa mogu doprinijeti, intenzivirao se prirodni i antropogeni pritisak na tim područjima. Planinska područja se suočavaju s mnogobrojnim i rastućim ljudskim utjecajima koji su vidljivi u obliku klimatskih promjena, narušavanja integriteta planinskih staništa u pogledu krčenja šuma, izgradnje turističkih objekata i prometnica, kamenolomima, fragmentiranjem staništa i brojnim drugim utjecajima (Romero i sur., 2018.).

U pogledu očuvanja okoliša, pa tako i planinskih okoliša, u današnje vrijeme sve veći problem predstavlja turizam. Planine kao strme tvorevine, prirodno prekrivene snijegom predstavljaju idealne uvjete za uživanje u zimskim sportskim aktivnostima. Skijanje i srodne aktivnosti stvorile su sve veći antropogeni utjecaj na planinsko i alpsko okruženje u 20. stoljeću. Populariziranjem zimskih sportskih aktivnosti tijekom prošlog stoljeća, pa sve do danas, razvila se globalna infrastruktura skijaških staza i popratnih građevina (hoteli, odmarališta, žičare, prometnice i dr.) čiji utjecaj na globalnoj razini nosi pozitivne i negativne utjecaje na čovječanstvo. Među pozitivne utjecaje itekako se mogu istaknuti gospodarsko - ekonomski benefiti, zdravstveni značaj u pogledu rekreacije te edukacijski značaj. Uz pozitivne, također treba istaknuti i negativne utjecaje koji se prvenstveno odnose na utjecaj na okoliš. Učinci skijanja proučavani su od 1970-ih i 1980-ih godina. Aktivnosti vezane uz skijanje imaju dvostruki izravan učinak na ekosustave korištenih planinskih padina. U prvu kategoriju mogu se navesti smetnje zbog strojnog ravnanja i pripreme snijega tijekom skijaške sezone, a druga kategorija se odnosi na svojstva snježnog pokrivača koja su značajno promijenjena na skijaškim stazama (Hédl i sur., 2012.).

Važnost utjecaja skijaškog turizma na okoliš odnosi se u posljednje vrijeme sve više i na Hrvatsku. Hrvatska se prvenstveno smatra turističkom državom u pogledu ljetnog turizma. Međutim, globalizacija zimskih sportskih aktivnosti u 20. stoljeću utjecala je i na

Hrvatsku te su se počela razvijati skijališta. Prvenstveno se to odnosi na Medvednicu na kojoj se nalazi i Crvena staza čije su karakteristike od interesa u ovom diplomskom radu.

1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog diplomskog rada bio je utvrditi varijabilnost teških metala, kroma (Cr), olova (Pb), nikla (Ni), cinka (Zn), bakra (Cu) i arsena (As) u tlu nakon otapanja snijega i završene skijaške sezone na tri odabrane pozicije na padini Crvenog spusta na skijalištu Sljeme.

2. Pregled literature

2.1. Skijaški turizam i okoliš

Turizam je jedna od najbrže rastućih ekonomskih grana na svijetu. Planine su privlačno okruženje za skijanje i planinarenje, ali i za prirodnu i kulturnu raznolikost. Procjenjuje se da 15 do 20 % turista odlazi u planinska odredišta. Turizam u planinskim predjelima donosi ekonomske koristi područjima pogođenim napuštanjem zemljišta i može značajno doprinijeti zadržavanju stanovništva u ruralnim područjima (Romero i sur., 2018.).

Skijaši turizam se počeo razvijati na početku dvadesetog stoljeća. Preteča komercijalnom skijaškom turizmu predstavljala su planinska staništa prirodno prekrivena snijegom na kojima su se stoljećima, u svrhu rekreacije, ali i načina kretanja i transporta dobara, provodile razne zimske aktivnosti, među kojima su i sportske. Međunarodni masovni skijaški turizam se pojavio 1960-ih i 1970-ih godina te su osnovani temelji suvremene industrije skijaškog turizma. Izgrađena su mnoga nova skijališta i proširena manja, već postojeća, skijališta. Skijaški turizam se brzo komercijalizirao i proširio diljem svijeta budući da je to tehnološki i politički pogodovalo planinskim predjelima (Steiger i sur., 2019.).

Trenutno u svijetu postoji 68 zemalja koje nude opremljene vanjske skijaške površine prekrivene snijegom. Uzimajući u obzir zatvorene objekte, područja samo za planinarenje i druge vrste objekata, brojka može doseći i 100. Iako su snježne padine mnogo brojnije, u svijetu je identificirano oko 2000 skijališta (Vanat, 2020.).

Zimski turizam uvelike ovisi o prirodnim resursima, prije svega o snijegu (Shih i sur., 2009.). Nedostatak snijega više puta je utjecao na pokazatelje turističke uspješnosti u prošlim zimskim sezonama na Alpama i drugim tržištima, a također je utvrđeno da je pridonio trajnom zatvaranju skijališta (Steiger i sur., 2020.).

Zimski skijaški turizam kao gospodarska djelatnost dio je mnogih planinskih regija, s velikim skijalištima koja se nalaze u Europi, Aziji, Sjevernoj i Južnoj Americi, Novom Zelandu i Australiji. U planinskim predjelima tradicionalno korištenje zemljišta danas se kombinira s površinama namijenjenim rekreacijskim aktivnostima zbog sve veće turističke potražnje za zimskim sportovima. Kao i kod mnogih ljudskih aktivnosti, razvoj zimskih sportskih odmarališta može utjecati na planinske krajolike i okoliš. Izgradnja i održavanje skijaških staza i žičara mogu imati veliki utjecaj na okoliš na visokim nadmorskim visinama jer njihova izgradnja utječe na mnoge promjene u okolišu, poput uklanjanja tla i vegetacije, izgradnje cesta i umjetnog snijega (Rixen i Rolando, 2013.).

2.1.1. Utjecaj skijaškog turizma na tlo

Planinska tla su pretežito mlada, plitka, slabo razvijena, kisela, skeletna i smanjene plodnosti, što je uvjetovano specifičnim pedogenstskim čimbenicima koji prevladavaju u takvim okolišima. Tla u planinama su vrlo varijabilna kao posljedica raznolike topografije kao

što su inklinacija, ekspozicija i nadmorska visina. Čimbenici koji utječu na promjene u planinskim tlima vrlo su dinamični u prostoru i vremenu, a u nekim slučajevima nagli kao posljedica prirodnih opasnosti (npr. klizišta) ili kao posljedica ljudskog utjecaja (npr. promjena korištenja zemljišta). Ljudski utjecaj povećava varijabilnost formiranja tla u planinskim okruženjima (Egli i Poulenard, 2017.).

Tla su izrazito pogođena razvojem turizma u planinskim područjima. Izgradnja i prisutnost skijališta, utječu na važne promjene u alpskom krajoliku. Imaju vrlo velik utjecaj na planinski okoliš jer degradiraju vegetacijski pokrivač i uzrokuju izrazite promjene u tlu. Skijališta su uzrok degradacije ekosustava i tla, osobito na strmim padinama, poput promjena u geomorfologiji planina, povećanja stope erozije tla, bujičnih poplava, negativnih utjecaja na svojstva tla i bioraznolikost, uništavanja i fragmentacije ključnih staništa te poremećaja u biogeokemijskim ciklusima hranjivih tvari (Romero i sur., 2018.).

U svrhu izgradnje skijaških staza provodi se strojno ravnanje tla što je proces zaglađivanja padina uklanjanjem gornjeg sloja tla, kamenih gromada i vegetacije. Cilj strojnog ravnanja je zagladiti površinu skijaške staze kako bi se smanjila debljina snijega potrebna za sigurno i ugodno skijanje. Ovim procesom se također smanjuje i potreba za umjetnim snijegom. Dodatne mjere upravljanja snijegom kojima se nastoji smanjiti potreba za umjetnim snijegom su snježne ograde za hvatanje snijega koji lebdi, plantaže ili održavanje drveća za djelomično zasjenjenje skijaških staza i odvodnja močvarnih područja kako bi se izbjeglo nakupljanje snijega i prerano otapanje snijega (Rixen i Rolando, 2013.).

Izgradnja skijaških staza, ali i građevina koje prate skijaške staze imaju znatni učinak na izmjenu i degradaciju fizikalnih (tekstura, struktura, poroznost, hidrološki ciklus, temperatura, gustoća), kemijskih (sadržaj hranjivih tvari, sadržaj organske tvari, pH) i bioloških (mikrobiološka aktivnost) svojstava tla, što ima značajan dugoročni utjecaj na okoliš (Hudek i sur., 2020.).

Perturbacija tla za skijaške staze rezultira gotovo potpunim gubitkom strukture s naknadnim problemima zbijanja tla i smanjenjem propusnosti tla za vodu i zrak (Rixen i Rolando, 2013.). Barni i sur. (2007.) otkrili su značajno smanjenje stabilnosti agregata na skijaškim stazama izgrađenim u alpskom području. U istom radu stabilnost agregata tla bila je u obrnutoj korelaciji sa sadržajem organske tvari. Agregati tla u gornjim horizontima sadrže glinu, organske tvari, podzemne organe nekih biljnih vrsta i organizme u tlu, a poznati su po visokoj sposobnosti zadržavanja vode. Uništavanje agregata smanjuje zadržavanje vode u tlu, a time i vodu dostupnu biljkama, te potiče brzu drenažu. Poremećaji zbog izgradnje skijaške staze također mogu rezultirati značajnim promjenama u teksturi tla i sadržaju organskog ugljika, utječući na stabilnost agregata i poroznost. Tla skijaških staza često su obilježena obilnim krhotinama stijena jer se povećava prisutnost skeleta i čestica pijeska kao posljedica mehaničkog drobljenja kamenja tijekom postavljanja skijaške staze (Rixen i Rolando, 2013.). Teška vozila za čišćenje snijega mogu uzrokovati mehanička oštećenja vegetacije i zbijanje tla učestalim prohodima, osobito ako je snježni pokrivač tanak (Meijer zu Schlochtern i sur., 2014.).

Posljedične promjene ekoloških i geomorfoloških procesa uzrokovane teškim strojevima kao što su oprema za zemljane radove i strojevi za čišćenje snijega utječu na svojstva tla, proizvodnju biomase i sastav biljnih vrsta, čime se povećava rizik od degradacije zemljišta uzrokovan erozijom, klizištima i lavinama. Također se mogu pojaviti i hidrološke promjene koje su u velikoj mjeri uzrokovane uklanjanjem dijela tla koji bi mogao akumulirati vodu. Intenzivnije narušavanje tla općenito dovodi do manjeg kapaciteta zadržavanja vode, dok tla na neporemećenim ili minimalno opterećenim pašnjacima mogu zadržati mnogo više vode. Ova razlika u pohranjivanju vode u tlu postaje još važnija ako se uzme u obzir veći sadržaj fragmenata stijena (čestica tla promjera većeg od 2 mm) na skijaškim stazama (Rixen i Rolando, 2013.).

Uređeni snijeg na skijaškim stazama ima veliki utjecaj na svojstva snijega, a time i na tlo ispod. ''Njegovani snijeg'' povećava gustoću snijega i smanjuje debljinu snijega u usporedbi s neuređenim područjima. Ove promjene mogu rezultirati smanjenim izolacijskim kapacitetom snježnog pokrivača i stoga podloga može postati mnogo hladnija s negativnim učincima na dinamiku hranjivih tvari u tlu i razvoj biljaka (Rixen i Rolando, 2013.). Na skijaškim stazama, Newesely (1997.) je pronašao naznake da povećana toplinska vodljivost zbijenog snijega može uzrokovati jaki mraz u tlu. U studiji manipulacije gustoćom snijega Rixen i sur. (2008.) otkrili su da gušći i tanji snježni pokrivač smanjuje izolaciju tla i snižava temperaturu tla, s posljedičnim povećanjem neto mineralizacije dušika. Gušći snježni pokrivač rezultirao je kašnjenjem u fenologiji biljaka do pet tjedana nakon otapanja. Na skijaškim stazama s prirodnim snijegom tanak i zbijen snježni pokrivač može dovesti do jakog i dugotrajnog sezonskog mraza tla. Zimski temperaturni režim tla može izravno utjecati na stanje hranjivih tvari tla. Mikrobi mogu biti aktivni ispod 0°C i tako utjecati na kruženje N u tlu uključujući dostupnost N za biljke čak i tijekom zime. Stoga se sprječavanje mraza u tlima koja obično nisu izložena temperaturama znatno ispod točke smrzavanja može smatrati korisnim. Hlađenje tla u skijaškim stazama može dugoročno dovesti do snažnog površinskog otjecanja. Ako se permafrost inducira na skijaškoj stazi, povratni mehanizmi poput povećanja bočnog otjecanja mogu dodatno pojačati eroziju (Rixen i Rolando, 2013.).

Zbog izgradnje skijaških staza izvorna debljina tla može se što općenito rezultira promijenjenim gornjim slojem tla (Rixen i Rolando, 2013.). Descroix i Mathys (2003.) istraživali su utjecaj upravljanja planinama na alpsku eroziju i otkrili su da je erozija ponekad izazvana razvojem skijališta u Sjevernim i Južnim Alpama. Padine koje su se prenamijenile u ceste, skijaške staze ili druge građevine često proizvode više sedimenata od manje opterećenih mjesta, uz gubitak gornjeg sloja tla koji sadrži hranjive tvari bitne za rast biljaka. Kako su u planinskim ekosustavima gola tla podložna eroziji, nužna je ponovna vegetacija autohtonim ili stranim travama i obnova povoljne strukture tla (Rixen i Rolando, 2013.). Na intenzitet erozije na skijaškim stazama snažno utječu temperatura okoliša i tla, udio vode u tlu, mogućnost infiltracije, topografske karakteristike padine, vegetacijski pokrov, tekstura i struktura tla. Procesi klizanja snijega mogu imati značajni utjecaj na oštećenje zgrada i građevina te mogu dovesti do povećanog gubitka već oštećenog tla i akumulacije erodiranih čestica na dnu padine (Geitner i sur., 2017.).

Tla skijaških staza podvrgnuta su intenzivnijem smrzavanju, većem sadržaju CO_2 te promjenama pH i fiksacije dušika (Rixen i Rolando, 2013.). Balaganskaya i Myllynen-Malinen (2000.) otkrili su da tlo skijaških staza ima lošiji status hranjivih tvari. Gros i sur. (2004.) ispitali su učinak skijaških staza na stabilnost agregata, mehanički sastav tla, sadržaj ugljika i dušika i poroznost te su otkrili da biljke imaju važnu ulogu u procesu obnove. Također, rezultati ove studije pokazali su da je ponovna vegetacija s nizom autohtonih i alohtonih trava olakšala oporavak nekih ključnih fizikalno-kemijskih svojstava tla, uključujući strukturu tla, raspodjelu veličine čestica i ukupni ugljik u tlu. Kangas i sur. (2009.) utvrdili su da je reakcija tla i električna vodljivost znatno viša na skijaškim stazama u usporedbi s kontrolnim lokacijama. Slično, sadržaji kalija, magnezija, kalcija i dostupnog fosfora bili su značajno viši u tlu na skijaškoj stazi nego u obližnjem šumskom tlu. Istraživanja su također pokazala da kapacitet kationske izmjene, zadržavanje vode na 33 i 1500 kPa, ukupni dušik i biljci pristupačni kalij su bili u pozitivnoj korelaciji sa sadržajem gline, ali ne i s organskim ugljikom. Stoga se činilo da je učinak organskog materijala na zadržavanje vode i adsorpciju iona smanjen na skijaškoj stazi, upravo zbog smanjenja sadržaja organske tvari uklanjanjem površinskog sloja tla. Također, intenzivna ''gnojidba skijaških staza'' (primjena gnojiva na stazi u svrhu održavanje kakvoće snijega) može predstavljati puno veći rizik za okoliš (Rixen i Rolando, 2013.).

Gros i sur. (2004.) u svojem istraživanju su zamijetili da izgradnja skijaških staza dovodi do promjena u veličini i stabilnosti strukturnih agregata. Navedeno pridonosi promjenama u strukturi i aktivnosti mikroorganizama tla. U ovoj studiji, mikrobne zajednice postale su vrlo nestabilne tijekom rane faze izrade skijaške staze, a postupci izgradnje utjecali su na široke i dugotrajne promjene u životu mikroba u tlu. Kako realizacija skijaške staze potiče narušavanje agregata, to može potaknuti oslobađanje i naknadnu degradaciju prethodno zaštićene organske tvari. Dodatno, zbog povećanog smrzavanja tla i smanjene koncentracije kisika autohtone mikrobne vrste su nadomještene s gljivičnim i potencijalno patogenim mikroorganizmima (Delgado i sur., 2007.).

2.1.2. Utjecaj skijaškog turizma na vegetaciju

Skijališta mogu imati radikalne učinke na vegetaciju i, kao rezultat, estetiku krajolika. Učinci izgradnje skijaških staza iznimno su dalekosežni jer su alpski ekosustavi vrlo osjetljivi na oštećenja. Alpske biljke sporo rastu, a alpska tla su se polako razvijala tijekom mnogih desetljeća ili stoljeća zbog niskih temperatura i kratke vegetacijske sezone. Bilo kakve perturbacije i poremećaji u alpskim staništima vjerojatno će uzrokovati oštećenja u tlu i vegetaciji koja su dugo vidljiva. Čimbenici tla na koje utječu skijaške staze imaju izravni, ali i neizravni učinak na vegetaciju alpskog krajolika (Rixen i Rolando, 2013.).

Snijeg je prevladavajući ekološki čimbenik u alpskim ekosustavima, a vegetacijsko razdoblje između otapanja snijega i ponovne oborine iznosi samo nekoliko tjedana u nekim alpskim područjima. Većina biljnih vrsta vrlo je prilagođena specifičnim snježnim uvjetima.

Promjena svojstava snijega zbijanjem na skijaškim stazama i potencijalno mijenjanje vremena otapanja je učestal uzrok promjena vegetacije (Rixen i Rolando, 2013.).

Niže temperature i slojevi leda ispod skijaških staza mogu lako oštetiti nadzemne i podzemne dijelove biljaka, s negativnim posljedicama tijekom vegetacije (Roux-Fouillet i sur. 2011.). Ovakve promjene u temperaturi mogu dovesti do promjene u funkcionalnom sastavu od osjetljivijih na mraz prema vrstama otpornijim na mraz. Na skijaškim stazama utvrđeno je smanjenje ranocvatućih vrsta, jer hladna tla pod zbijenim snijegom usporavaju njihov razvoj. Međutim, kada se umjetni snijeg koristi na skijaškim stazama 5-10 % prisutno je više drvenastih vrsta zbog povećanog snježnog pokrivača koji pruža veću zaštitu od mehaničkih oštećenja (Meijer zu Schlochtern i sur., 2014.).

Oštećenje korijena može biti uzrokovano pomicanjem agregata tla uslijed ciklusa smrzavanja i odmrzavanja. Smrzavanje tla također utječe na mikrobnu aktivnost, što može promijeniti dinamiku hranjivih tvari i, nakon toga, također može utjecati na rast biljaka. Zbijanje snijega također može uzrokovati stvaranje slojeva leda u snježnom pokrivaču. Takvi slojevi leda ometaju izmjenu plinova kroz snježni pokrivač što dovodi do iscrpljivanja kisika ispod sloja leda uvjetovanog mikrobnom aktivnošću. Nedostatak kisika biljke učini još osjetljivijim na mraz i oštećenja od patogena (Rixen i Rolando, 2013.).

Na skijaškim stazama dvije ekološke skupine biljaka mogu biti pogođene okolišnim uvjetima. U prvu skupinu pripadaju vrste koje su karakteristične za vjetrovite grebene. Takve vrste su učestalije na skijaškim stazama nego na ambijentalnim parcelama, što im je omogućeno zimskim uvjetima koji nalikuju onima na grebenima. U drugu skupinu spadaju ranocvjetajuće vrste čija je zastupljenost smanjena na skijaškim stazama u usporedbi s kontrolnim parcelama uz staze (Rixen i Rolando, 2013.).

Raznolikost vrsta, pokrivenost biljkama i produktivnost smanjeni su na uređenim skijaškim stazama (produktivnost je smanjena za 75 % u usporedbi s netaknutim okolnim tlom). Također je zamijećeno da je količina ranocvatućih i drvenastih vrsta snižena. Bioraznolikost biljnih vrsta je poprilično uvjetovana skijaškim stazama, pri čemu se povećava dominacija niskih travnatih i grmovitih vrsta naspram visokih drvenastih autohtonih vrsta (Rixen i Rolando, 2013.).

Mehanička oštećenja od strane skijaša i vozila za čišćenje snijega predstavljaju smetnju biljkama na skijaškim stazama, pogotovo kada je zaštitni snježni pokrivač tanak. Najosjetljivije su drvenaste biljne vrste koje zimi imaju osjetljivo tkivo iznad tla (Rixen i Rolando, 2013.).

Žičare su učestale građevine na skijaškim stazama. Radi njihove izgradnje potrebno je uklanjanje visoke drvenaste i grmovite vegetacije. Malo je podataka o utjecaju žičara na vegetaciju. Međutim, jedna studija izvijestila je o velikoj raznolikosti biljnih vrsta i pojavi neuobičajenih, visokih biljnih vrsta u područjima ispod žičare, na rubovima skijaških staza i na skijaškim stazama, za razliku od obližnjih prirodnih predjela. Skijaške staze još uvijek mogu imati određenu ekološku sličnost, u pogledu vrsta i funkcionalne raznolikosti, s obližnjom šumom (Burt i Rice, 2009.), ali fragmentacija staništa može imati znatnu ulogu u zastupljenosti i rasprostranjenosti pojedinih vrsta (Meijer zu Schlochtern i sur., 2014.).

2.1.3. Utjecaj skijaškog turizma na staništa i divlje vrste

Među ljudskim aktivnostima, skijaška industrija zasigurno predstavlja najveću prijetnju planinskoj divljini, a posebno skijaške staze koje su imale i nastavljaju imati značajan utjecaj na stanište i krajolik divljih životinja. S obzirom na izrazitu modifikaciju tla i vegetacije, skijaške staze negativno utječu na životinje koje žive natlu , ali i životinje koje žive u tlu. Izgradnja skijaških staza u subalpskom pojasu može biti posebno štetna za divlje životinje zbog krčenja šuma i fragmentacije staništa (stvaranje oštrih rubova između susjednih staništa). U teoriji, utjecaj skijaških staza na području alpskog pojasa može biti manje štetan za divlje životinje jer njihova izgradnja ne zahtijeva trajno uklanjanje samog staništa, kao što se događa u subalpskom pojasu, gdje je šuma potpuno i trajno uklonjena sa staze. Životinje mogu biti raseljene ili im se kretanje može ograničiti (Rixen i Rolando, 2013.).

Većina dosad provedenih studija sugerira da je utjecaj skijaških staza na divlje životinje izvornog staništa uglavnom negativan, bez obzira na nadmorsku visinu, što je posebno zabrinjavajuće zbog daljnjeg rasta i razvoja skijaških staza na području Europe, ali i u ostatku svijeta (Rixen i Rolando, 2013.).

Sudari s kablovima i kabinama žičara imaju izraziti utjecaj na populacije ptica. To je danas dobro poznati čimbenik smrtnosti ptica, posebno među relativno velikim vrstama s brzim i izravnim letom, kao što su ptice grabljivice, šljuka, jarebica i posebno tetrijeb (Rixen i Rolando, 2013.).

Caprio i sur. (2011.) svojim istraživanjem sugeriraju da ptice percipiraju skijaške staze kao štetne značajke alpskog krajolika. Kako bi se njihov utjecaj sveo na najmanju moguću mjeru, potrebno je razviti nove, ekološki prihvatljive načine izgradnje staza, koji bi mogli uključivati obnovu staništa i upravljanje kako bi se obnovila izgubljena vegetacija.

2.2. Klimatske promjene i umjetni snijeg

Klimatske promjene imaju izraziti utjecaj na svakidašnje ljudske aktivnosti, pa tako i na skijaški turizam. U pogledu skijaškog turizma, klimatske promjene najintenzivnije utječu na snježni pokrivač. Snijeg na puno načina utječe na ljudski život i društvo. Količina i trajanje snježne sezone ima veliki društveno-ekonomski značaj za turizam. Mnogi planinski gradovi i sela uvelike ovise o snijegu, jer u njihovom gospodarstvu, do 90 %, prevladava zimski turizam (Rixen i Rolando, 2013.).

Snježni pokrivač je vjerojatno jedna od komponenti okoliša koja se najbrže mijenja zbog klimatskih promjena. Pretpostavlja se da će smjer kretanja promjena uzrokovanih klimatskim promjenama ići u smjeru redukcije snježnog pokrivača povišenjem temperature (Meijer zu Schlochtern i sur., 2014.). Predviđanja upućuju da će srednja godišnja temperatura u Alpama porasti za 1,4 - 5,5 ℃ (IPCC 2007). Većina scenarija klimatskih promjena također predviđa pomake i abnormalnosti u obrascu snježnih oborina, pri čemu će

početak snježne sezone biti kasnije, a otapanje snijega ranije. Zbog viših zimskih temperatura veći će postotak oborina padati u obliku kiše umjesto snijega, pa će snježni pokrivač biti tanji i ranije se topiti. Također je vjerojatno da će se gustoća snijega povećati jer će više kiše dovesti do vlažnijeg snijega što su u istraživanju potvrdili Rixen i sur. (2008.).

Međutim, promjene u vrsti i količini oborina ovisit će i o nadmorskoj visini. Na višim nadmorskim visinama padanje snijega može biti povećano zbog predviđenog povećanja oborina, dok na nižim nadmorskim visinama može doći do smanjenja omjera snijega i kiše zbog viših temperatura (Meijer zu Schlochtern i sur., 2014.). Zbog klimatskih promjena smatra se da će se minimalna visina s pouzdanim snježnim uvjetima za skijanje u Alpama popeti na najmanje 1500 m, što će uzrokovati probleme s nedostatkom snijega za mnoga skijališta na nadmorskim visinama između 1200 i 1800 m. Budući da turisti traže izvrsne uvjete za skijanje već početkom sezone, tj. u studenom ili početkom prosinca na sjevernoj hemisferi, skijalište će se morati prilagoditi tim promjenama (Lagriffoul et al. 2010). Slijedom toga, skijališta će povećati primjenu umjetnog snijega kako bi omogućila adekvatne snježne uvjete, posebno na nadmorskim visinama između 1200 i 1800 m (Meijer zu Schlochtern i sur., 2014.).

Određena količina snijega potrebna je kako bi se uredile padine, zaštitilo tlo, jamčio siguran rad staza i omogućilo skijašima ugodan doživljaj. Minimalna visina snijega s operativne točke gledišta ovisi o prirodi padina. Općenito, visina snijega od 30 cm smatra se dovoljnom, 50 cm dobrom, a 70 cm izvrsnom. Međutim, stjenovite padine na višim nadmorskim visinama mogu zahtijevati mnogo veće dubine snijega kako bi se mogle koristiti za izradu skijaških staza (do 1 m) (Meijer zu Schlochtern i sur., 2014.).

Na sezonski snježni pokrivač u Alpama prvenstveno utječe velika varijabilnost iz godine u godinu zbog anomalija velikih vremenskih obrazaca. Nekoliko studija je ipak primijetilo opće smanjenje dubine snijega i trajanja snježnog pokrivača od kraja 1980-ih na nižim postajama diljem europskih Alpi, što se pripisuje kao posljedica klimatskih promjena (Rixen i Rolando, 2013.).

Abegg (2007.) je u svojem istraživanju iznio izračun potencijalnog smanjenja pokrivenosti planinskih padina snijegom uzrokovan povišenjem globalne temperature za 1 ℃, 2 ℃ i 4 ℃. Zaključio je da bi se broj prirodno prekrivenih područja sa snijegom smanjio za 25% s porastom temperature od 1°C, za 40% s 2°C i za 70% sa zagrijavanjem od 4°C.

Za daljnje održavanje i korištenje skijaških staza, usprkos klimatskim promjenama, donesene su mjere za uređenje okoliša (strojno uređenje skijaških staza, stvaranje zasjenjenih područja, izravnavanje grubih i neravnih površina i uklanjanje prepreka kao što su stijene i grmlje), umjetno zasnježivanje (stvaranje i korištenje umjetnog snijega s dodatnim aditivima koji održavaju kvalitetu snježnog pokrivača) i izgradnju skijaških staza na višim nadmorskim visinama i na sjevernoj strani planine. Cilj ove strategije je koncentrirati skijaške operacije na lokacijama s klimatskim prednostima (Rixen i Rolando, 2013.).

2.2.1. Umjetni snijeg

Umjetni snijeg se koristi na brojnim skijalištima kako bi se stvorio dublji i pouzdaniji snježni pokrivač te kako bi se jamčili dobri uvjeti za skijanje, posebno na nižim nadmorskim visinama te u ranoj i kasnoj sezoni (Lagriffoul i sur., 2010.). U većini skijališta korištenje umjetnog snijega je s vremenom intenzivirano, a očekuje se i daljnji porast. Umjetni snijeg po svojim fizikalnim i kemijskim svojstvima razlikuje se od prirodnog snijega. Sastoji se od sfernih čestica. Profil umjetnog snijega je homogeniji i sadrži više slojeva leda. Općenito, umjetni snijega čini snježni omotač na skijaškim stazama znatno gušćim i znatno dubljim (za oko 70 cm). Umjetni snježni pokrivač se duže zadržava zbog povećane snježne mase i topi se obično dva tjedna nakon okolnog prirodnog snijega. Primjena umjetnog snijega utječe na vegetaciju i tlo na više načina: (1) utječe na interakcije tlo-biljka putem bioloških i kemijskih dodataka, (2) utječe na režime snježnog pokrivača, (3) utječe na temperaturu, dostupnost svjetla i sadržaj vlage u tlu tijekom vegetacije (Wipf i Rixen 2010).

Za održavanje umjetnog snijega često se koriste kemijske tvari, prvenstveno soli. Soli koje se najčešće koriste dijele se u dvije skupine na temelju kemijske reakcije: egzotermne i endotermne. Endotermne soli se koriste kada je snijeg kašast, premekan i mokar za kompaktiranje snježnog pokrivača stvaranjem kristala leda. Najčešće korištene endotermne soli su: natrijev klorid, kalijev klorid i soli dobivene iz uree. Egzotermne soli se koriste kada je snijeg presuh za otpuštanje topline kojom se snijeg topi te se prevenira formiranje čvrstog leda. Najčešće korištene egzotermne soli su: magnezijev klorid, kalcijev klorid, kalcijev sulfat i kalcijev nitrat. Navedene soli, nakon otapanja snijega, mogu dospjeti u okolno tlo i vodu te štetno djelovati na pH tla i vode, na hranjive tvari u tlu i na organizme tla i vode (Zrilić, 2016.).

Za održavanje skijaških staza koriste se i različiti voskovi. Voskovi za skijaške staze sastoje se od ugljikovodika i fluorougljikovodika i dolaze u različitim vrstama. Proizvođači rijetko otkrivaju točan sastav skijaškog voska, ali studije su otkrile visoke razine dugolančanih potpuno fluoriranih tvari (PFCA) i polufluoriranih n-alkana (SFA). Fluorirani voskovi su iznimno hidrofobni i stoga djeluju tako da odbijaju vodu od dna skija, omogućujući povećano klizanje po snijegu. Ovi voskovi su izrazito postojani u okolišu, skloni su bioakumulaciji te imaju toksični učinak na brojne organizme, među kojima su i ljudi. Zbog svoje perzistentnosti, vodenim i zračnim strujama se mogu transportirati na velike udaljenosti (Carlson i Tupper, 2020.).

2.3. Metali i tlo

Onečišćenje tla teškim metalima postalo je ozbiljan problem diljem svijeta u posljednjih nekoliko desetljeća kao rezultat antropogenih aktivnosti, među kojima su i izgradnja i održavanje skijaških staza, jer teški metali u okoliš dospijevaju iz više različitih izvora. Teški metali, kao posljedica skijaškog turizma mogu biti porijeklom iz kemijskih tvari koje se koriste za održavanje prirodnog i umjetnog snijega, iz vode koja se primjenjuje za proizvodnju umjetnog snijega, uneseni prilikom same konstrukcije staze te putem otpada

koji nastaje tijekom turističke sezone. Važni čimbenici tla koji utječu na kretanje i raspoloživost unesenih teških metala su reakcija tla i količina i sastav organske tvari.

2.3.1. Metali i reakcija tla

pH i redukcijski potencijal odavno su prepoznati kao kritični parametri koji kontroliraju sudbinu teških metala u okolišu (Chuan i sur., 1995.). U tablici 2.3.1.1. je opisan utjecaj pH na ponašanje kroma, olova, nikla, cinka, bakra i arsena u tlu.

Tablica 2.3.1.1. Utjecaj reakcije tla na teške metale u tlu

Metal	Opis	Literaturni izvor
Krom (Cr)	✔ u teksturno lakšim tlima pH je determinirajući čimbenik topljivosti i mobilnosti ✔ sniženje pH vrijednosti pospješuje oksidaciju Cr^{3+} u Cr^{6+} ✔ sniženje pH vrijednosti pospješuje mobilnost ovog elementa	Speir i sur., 2003.; Bartlett i James, 1979.; Reijonen i Hartikainen, 2016.; Xu i sur., 2020.
Olovo (Pb)	✔ mobilnost omogućena pri reakciji tla < 4,5 ✔ bioraspoloživost reducirana pri reakciji tla > 7 ✔ povećana desorpcija povećanjem kiselosti tla	Blake i Goulding, 2002; Han, 2007.; Sukreeyapongse i sur., 2002.; Bang i Hesterberg, 2004.
Nikal (Ni)	✔ bioraspoloživost i topivost u negativnoj je korelaciji s reakcijom tla → niski pH smanjuje adsprpciju ✔ najveća mobilnost pri reakciji tla u rasponu od 5,0 - 5,5 ✔ bioraspoloživost reducirana pri pH > 7	Scotti i sur., 1999.; Blake i Goulding, 2002; Han, 2007.
Cink (Zn)	✔ bioraspoloživost i topivost u negativnoj je korelaciji s reakcijom tla → niski pH smanjuje adsprpciju ✔ najveća mobilnost pri reakciji tla u rasponu od 5,0 - 5,5 ✔ bioraspoloživost reducirana pri pH > 7 ✔ zakiseljavanje uvjetovano antropogenim djelovanjem utječe na povećanu mobinost ovog elementa ✔ zakiseljavanje tla utječe na povećanje desorpcija cinka	Scotti i sur., 1999.; Hou i sur., 2019.; Blake i Goulding, 2002; Han, 2007.; Walker i sur., 2004.; Sukreeyapongse i sur., 2002.; Bang i Hesterberg, 2004.
Bakar (Cu)	✔ bioraspoloživost i topivost u negativnoj je korelaciji s reakcijom tla → niski pH smanjuje adsprpciju ✔ najveća mobilnost pri reakciji tla u rasponu od 5,0 - 5,5 ✔ bioraspoloživost reducirana pri pH > 7 ✔ zakiseljavanje uvjetovano antropogenim djelovanjem utječe na povećanu mobinost ovog elementa	Scotti i sur., 1999.; Hou i sur., 2019.; Blake i Goulding, 2002; Han, 2007.; Walker i sur., 2004.
Arsen (As)	✔ bioraspoloživost i mobilizacija u pozitivnoj su korelaciji s reakcijom tla ✔ pri pH 10 egzistira u obliku arsenat ✔ pri pH < 6 egzistira u obliku arsenit	Smith i sur. 1999; Fitz i Wenzel 2002; Beesley i sur. 2010; Moreno-Jiménez i sur. 2010

2.3.2. Metali i organska tvar tla

Organska tvar ima veliki utjecaj na opća svojstva i uloge tla u okolišu kao i na sudbinu teških metala u onečišćenim tlima. Također je utvrđeno da uloga organske tvari ovisi o njezinoj količini i sastavu (Balabane i sur., 1999.). U tablici 2.3.2.1. je opisan utjecaj organske tvari na ponašanje kroma, olova, nikla, cinka, bakra i arsena u tlu.

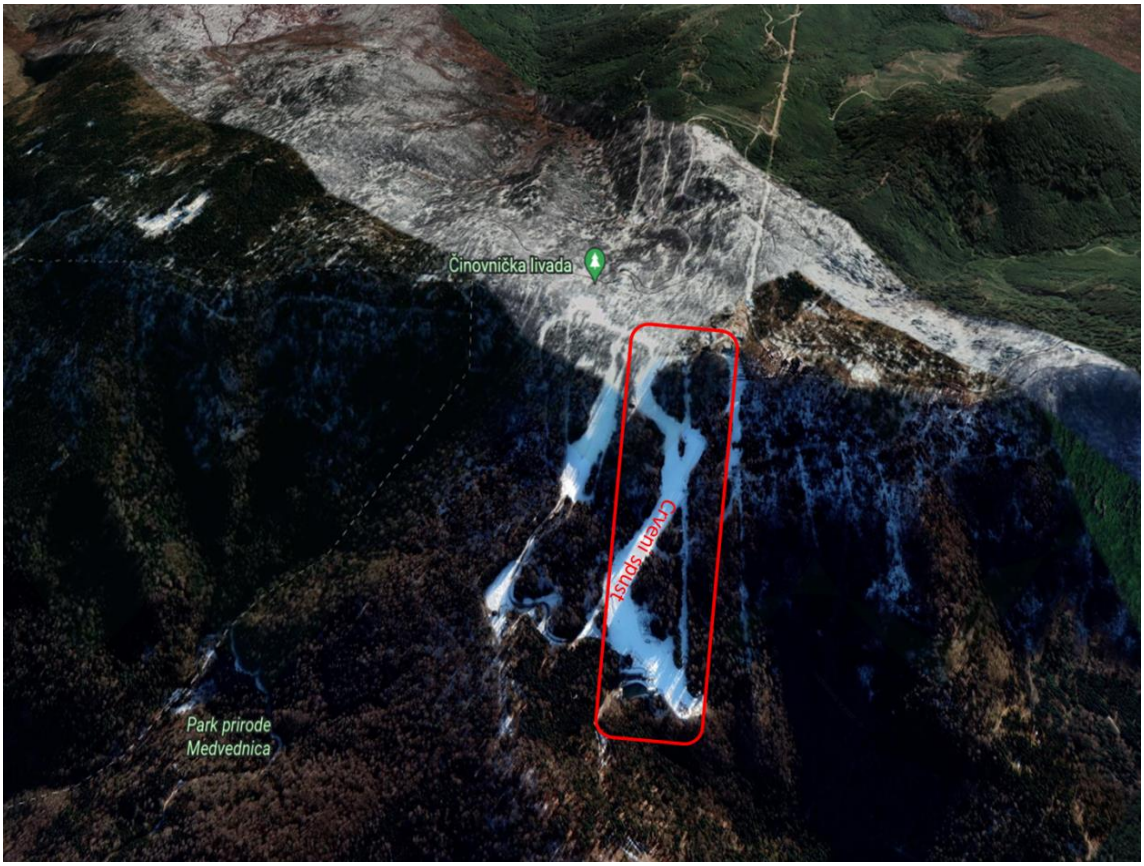
Tablica 2.3.2.1. Utjecaj organske tvari na teške metale u tlu

Metal	Opis	Literaturni izvor
Krom (Cr)	❖ adsorpcija kroma na organsku tvar ovisna je o količini dostupnih, negativno nabijenih funkcionalnih skupina i podrijetlu organske tvari ❖ adsorpcija kroma je u pozitivnoj korelaciji s količinom organske tvari ❖ organska tvar utječe oksido – redukcijske pretvorbe kroma ($Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{6+}$)	Gustafsson i sur., 2014.; Wen i sur., 2018.
Olovo (Pb)	❖ organska tvar u tlu povećava akumulaciju olova putem korijena ❖ fenolne i karboksilne skupine organske tvari stvaraju stabilne komplekse s olovom	Xu i sur.. 2015; Chen i sur., 2020.; Sauvé i sur., 1998.
Nikal (Ni)	❖ utvrđena pozitivna korelacija organske tvari s dostupnom količinom Ni u otopini tla ❖ veći afinitet adsorpcije na okside i hidrokside željeza i mangana u usporedbi s organskom tvari (hematit i getit)	Li i sur., 2018.; Lockwood i sur., 2015.; Mellis i sur., 2004.
Cink (Zn)	❖ povećana količina organske tvari u tlu u pozitivnoj je korelaciji s dostupnošću cinka ❖ kao dvovalentni kation kovalentno se veže s kompleksnim ligandima organske tvari	Hou i sur., 2019.; Yang i Lin, 1991.
Bakar (Cu)	❖ kao dvovalentni kation kovalentno se veže s kompleksnim ligandima organske tvari ❖ uklanjanje organskih tvari u tlu značajno smanjuje adsorpciju Cu ❖ dodatak organske tvari tlu smanjuje koncentracije bioraspoloživog bakra	Yang i Lin, 1991.; Mohamed i sur., 2010.; Yin i sur., 2001.
Arsen (As)	❖ organska tvar smanjuje mobilnost arsena ❖ dodatak organske tvari utječe na povećanje koncentracije arsena u otopini tla ❖ složeni odnos ovog elementa s ostalim čimbenicima tla – koncentracije u tlu ovisne o omjeru topivog organskog ugljika i netopivih humusnih tvari te o koncentraciji željeza, aluminija i mangana	Mench i sur. 2003.; Clemente i sur. 2008.; Gräfe i Sparks 2006.; Verbeeck i sur., 2017.

3. Materijali i metode

3.1. Lokacija i uvjeti istraživanja

Istraživanje u sklopu ovog diplomskog rada temeljeno je na arhiviranim uzorcima tla prikupljenim u travnju 2015. godine nakon otapanja snijega i završene skijaške sezone na Crvenom spustu, skijaškoj stazi, u parku prirode Medvednica (slika 3.1.1.). Staza je smještena na strmim sjevernim obroncima Medvednice, dužine je 975 m s visinskom razlikom od 300 m. Spust sadrži trosjednu žičaru ukupnog kapaciteta 1700 skijaša na sat, opremljen je sustavom za umjetno zasnježivanje i uređuje se suvremenim strojevima za uređenje skijaških staza, a sustav rasvjete na stazi omogućava i noćno skijanje (sljeme.hr). Sve zajedno navedeno prijetnja je okolišu u parku prirode, osobito tlu kao važnoj sastavnici okoliša.



Slika 3.1.1. Lokacija istraživanja, Crveni spust u PP Medvednica
Izvor: prilagođeno sa GooglEarth, 2022.

Lokacija istraživanja, Sljeme – dio parka prirode, smješteno je zagrebačkoj strani Medvednice i odlikuje se tzv. klimom bukve (Cfb), umjereno toplom vlažnom klimom s toplim ljetom. Brojčana iskazano može se navesti da prosječna godišnja količina oborina iznosi 1267,5 mm, prosječna godišnja temperatura je 6,6 °C, a izračunati prosječan godišnji broj sunčanih sati iznosi 1820,3 sata. Područje je godišnje u prosjeku 94 dana pod snijegom. Treba nadodati da se klimatološka mjerenja na Medvednici provode još od 1888. godine, a

danas u Parku prirode ima nekoliko kišomjernih postaja na južnim obroncima blizu grada: Čučerje, Markuševec, Šestine, Mikulići i Bijenik, od kojih je najviša ona na Puntijarki, na 988 m nadmorske visine (pp-medvednica.hr).

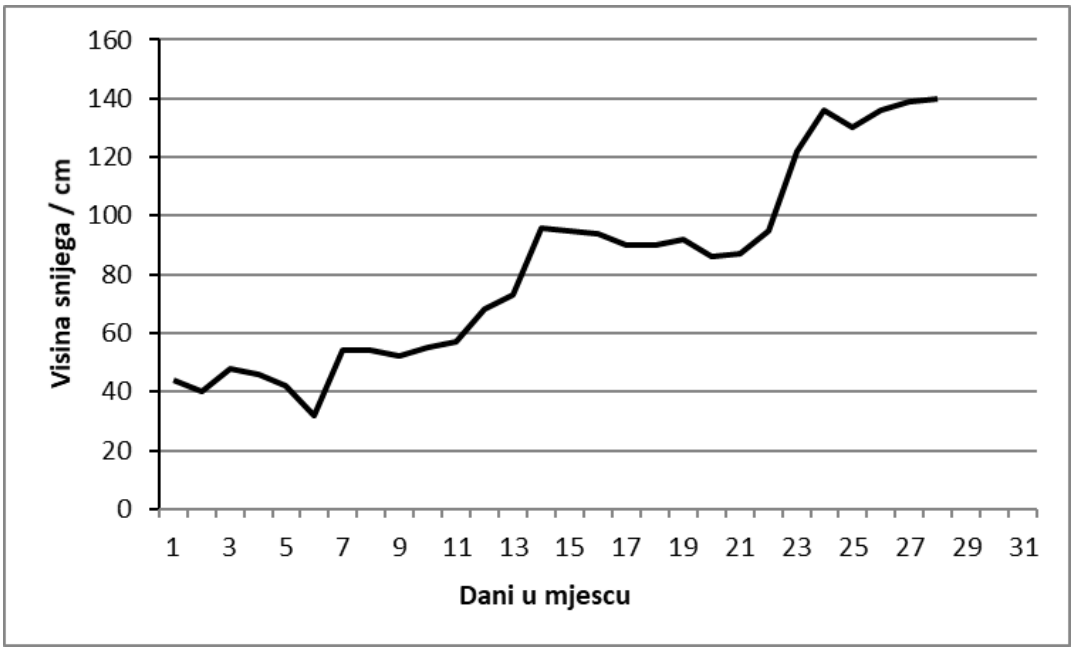
S obzirom na temu diplomskog rada i sve veći utjecaj klimatskih promjena na količinu dostatnog snijega za sigurno i nesmetano odvijanje skijaških aktivnosti, a time posljedično i povećanje umjetnog zasnježivanja dijela zaštićene prirodne vrijednosti i njenog izravnog utjecaja na tlo, u nastavku u tablici 3.1.1. prikazana je količina zabilježenog snijega na Puntijarki u razdoblju od 2002.-2022. Zamjećuje se da je u 2020. godini zabilježena najmanja godišnja suma snijega od svega 163 cm, dok je najviše snijega zabilježeno u 2013. godini (6021 cm). U prvoj dekadi promatranog dvadesetogodišnjeg razdoblja (2002.-2011.) ukupno je zabilježeno 27502 cm snijega, dok je u ostalih deset godina (2012.-2021.) zabilježeno 18551 cm snijega što je razmjerno smanjenju za 32,5 %. Navedeno ukazuje na sve učestali utjecaj klimatskih promjena na količinu dostupnog snijega za provođenje skijaških aktivnosti. Dodatno treba istaknuti da je u prvom dijelu zime u 2022. godini (siječanj, veljača, ožujak) i dijelom u travnju zabilježeno 335 cm snijega.

Tablica 3.1.1. Varijabilnost količine snijega (cm) na Puntijarki od 2002.-2022.

Godina	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Zbroj
2002.	1271	50	1	56							1	95	**1474**
2003.	905	1763	552							45		153	**3418**
2004.	700	646	1321	22							33	12	**2734**
2005.	389	1720	2259	10							133	755	**5266**
2006.	1995	1231	1809	18							7	159	**5219**
2007.	75	27	224							316	205	822	**1669**
2008.	352	23	589	27							45	218	**1254**
2009.	683	807	149								121	388	**2148**
2010.	446	1451	983	7						8	150	591	**3636**
2011.	192	110	63							27		292	**684**
2012.	96	980	60	5						44	13	880	**2078**
2013.	1105	2293	1956	660							2	5	**6021**
2014.	308	352	2							3		195	**860**
2015.	545	1991	923	2							148	5	**3614**
2016.	270	185	236	5							208	7	**911**
2017.	622	233	23	12							144	544	**1578**
2018.	60	1866	1616								46	101	**3689**
2019.	418	119	107	4	27					4	2	75	**756**
2020.	5	21	77									60	**163**
2021.	437	98	42	47							21	314	**959**
2022.	218	42	34	41									**335**

Izvor: DHMZ (2022.)

Za dodatan detaljan uvid u dinamiku zabilježenog snijega na grafikonu 3.1.2. prikazane su dnevne količine snijega za veljaču 2013. kada je u dvadesetogodišnjem razdoblju zabilježena najveća mjesečna suma visine snijega od 2293 cm. Također iz tablice 3.1.1. uočava se da je najniža ukupna mjesečna količina snijega od svega jednog cm zabilježena u ožujku i studenom 2002. godine.



Grafikon 3.1.2. Dnevne količine snijega - veljača 2013, Puntijarka, Sljeme

3.2. Uzorkovanje tla i značajke tla

Uzorkovanje tla provedeno je u travnju 2015. godine na tri odabrane pozicije padine Crvenog spusta (vrh, sredina ciljna ravnina), a za kontrolnu lokaciju odabrano je tlo obližnje šume. Uzeta su po tri prosječna uzorka tla na svakoj od odabranih pozicija (vrh, sredina, cilj, šuma). Ukupno je prikupljeno i analizirano 12 uzoraka tla s 0-30 cm dubine.

Prijašnje istraživanje promatrane lokacije ukazuju na dobru i bogatu opskrbljenost tla ukupnim dušikom na stazi i vrlo bogatu opskrbljenost u šumskom tlu (kontrolnoj poziciji). Šumsko tlo je kisele reakcije, a tlo na sve tri pozicije spusta neutralne reakcije. Tlo je umjereno opskrbljeno fosforom u šumi, na vrhu i cilju skijaškog spusta, te dobro opskrbljeno biljci pristupačnim kalijem na svim pozicija istraživane lokacije.

Tablica 3.2.1. Varijabilnost kemijskih značajki tla na istraživanoj lokaciji

Pozicija	pH (1M KCl)	EC	Humus	Ukupni N	P_2O_5	K_2O	NH_4^+	NO_3^-
		µS/cm	%			mg/kg		
Šuma	5,17	144	6,8	4643	106,3	209,1	55,4	1,61
Vrh	6,95	331	4,1	2572	133,0	227,6	51,9	2,84
Sredina	7,13	214	3,7	2236	92,0	178,3	44,1	2,68
Cilj	7,16	202	3,6	1797	106,9	172,1	42,3	1,67

Izvor: Kiseljak (2015.)

3.3. Laboratorijske analize

U arhiviranim uzorcima tla koji su prethodno pripremljeni (osušeni, samljeveni i homogenizirani) primjenom prijenosne rendgenske fluorescencije X zrakama (pXRF) na analizatoru Olympus-Vanta C (slika 3.3.1.) u tlu je određen ukupni sadržaj kroma (Cr), olova (Pb), nikla (Ni), cinka (Zn), bakra (Cu) i arsena (As). Mjerenje je provedeno metodom rahlog praha (eng. loose powder method) (Takahashi, 2015). Priprema uzoraka za analizu sastojala se od ispune plastičnih mjernih cilindra uzorcima tla, a samo mjerenje „point and shot“ tehnikom. Točnost i preciznost mjerenja provjerena je referentima uzorkom tla (ISE 989/2015.) i bila je u zadovoljavajućem propisanom intervalu. Sve navedeno bilo je u skladu s međunarodnom normom HRN EN ISO 13196 (2015.).

3.3.1. pXRF analizator
Izvor: Zavod za opću proizvodnju bilja, Agronomski fakultet, 2022.

3.4. Statistička analiza

Statistička obrada podataka provedena je u statističkom programu SAS 9.1.3. analizom varijance (ANOVA). Razlike srednjih vrijednosti sadržaja kroma, olova, nikla, cinka, bakra i arsena u ovisnosti o poziciji na padini spusta i kontrolnoj poziciji testirane su Fisher LSD testom uz vjerojatnost pogreške od 5 % (p=0,05).

U istom statističkom programu određeni su Pearsonovi korelacijski koeficijenti (r) kako bi se utvrdilo u kojem smjeru i do kojeg stupnja je varirao sadržaj kroma, olova, nikla, cinka, bakra i arsena u ovisnosti o reakciji tla i količini humusa, ali i međusobna ovisnost analiziranih metala.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Varijabilnost metala u tlu na području skijaške staze

Tablica 4.1.1. prikazuje varijabilnost sadržaja kroma, nikla, bakra, cinka, arsena i olova u tlu u ovisnosti o pozicijama na skijaškoj stazi i na odabranoj kontroli (šumsko tlo). Uz minimalne i maksimalne vrijednosti sadržaja navedenih elemenata prikazane su i izračunate odgovarajuće standardne devijacije (Std. dev.) i koeficijenti varijacije (CV).

Tablica 4.1.1. Osnovna statistika za promatrane metale na istraživanoj lokaciji

Pozicija	Metal	Minimum, mg/kg	Maksimum, mg/kg	Std. dev., mg/kg	CV, %
Šuma/kontrola	Cr	93,0	151,0	21,7	19,4
	Ni	35,0	66,0	14,2	29,9
	Cu	36,0	65,0	11,9	25,8
	Zn	127,0	323,0	86,1	39,2
	As	5,00	13,0	2,79	30,4
	Pb	29,0	54,0	10,6	25,3
Vrh spusta	Cr	78,0	122,0	15,2	15,3
	Ni	36,0	47,0	4,29	10,2
	Cu	42,0	58,0	5,43	11,2
	Zn	173,0	236,0	26,7	13,1
	As	9,00	12,0	1,03	9,68
	Pb	21,0	30,0	3,27	13,4
Sredina spusta	Cr	101,0	138,0	15,8	13,1
	Ni	44,0	62,0	8,04	15,3
	Cu	28,0	52,0	9,77	23,2
	Zn	129,0	207,0	34,4	20,7
	As	10,0	13,0	1,10	9,96
	Pb	24,0	29,0	2,07	7,75
Ciljna ravnina spusta	Cr	94,0	130,0	13,4	11,8
	Ni	35,0	58,0	8,70	18,6
	Cu	28,0	84,0	25,1	48,2
	Zn	96,0	171,0	35,3	28,3
	As	9,00	12,0	1,17	10,5
	Pb	19,0	34,0	6,36	26,5

S obzirom da je na svakoj poziciji/lokaciji uzorkovano po tri uzorka tla koja su zatim analizirani u duplikatu, navedene vrijednosti u tablici 4.1.1. se odnose na šest mjerenja odnosno šest podataka. Uočava se da je neovisno o poziciji na istraživanoj lokaciji pojedinačni utvrđeni sadržaj kroma varirao od 78 mg/kg do 151,0 mg/kg, nikla od 35,0

mg/kg do 62 mg/kg, bakra od 28,0 mg/kg do 84 mg/kg, cinka 96 mg/kg do 323,0 mg/kg, arsena od 5 mg/kg do 13 mg/kg i olova od 19 mg/kg do 54,0 mg/kg. Promatrano kroz utvrđene vrijednosti koeficijenta varijacije u prosjeku je bakar najviše varirao s 27,1 %, zatim slijede cink (25,3 %), nikal (18,5 %), arsen (15,1 %), krom (14,9 %) te olovo (13,3 %).

S ciljem detaljnije geokemijske karakterizacije tla na području skijaške staze, kao i utvrđivanja stvarnog utjecaju skijaških aktivnosti na onečišćenje tla teškim metalima u nastavku će na grafikonima 4.1.1. od 4.1.6. biti prikazana varijabilnost sadržaja pojedinih metala prema pozicijama na lokaciji istraživanja. Za početak u tablici 4.1.2 prikazani su rezultati analize varijance utjecaja pojedinih pozicija na istraživanoj lokaciji na samu varijabilnost kroma, nikla, bakra, cinka, arsena i olova. Uz vrijednosti F testa prikazane su i najmanje značajne razlike (LSD) utvrđene prema Fisherovom LSD testu. S obzirom da je odabrana razina vjerojatnosti pogreške od 5 % (p=0,05) iz tablice 4.1.2. uočava se da je značajna varijabilnost na istraživanoj lokaciji utvrđena za sadržaj cinka (Pr>F = 0,0201) i olova (Pr>F = 0,0003) u tlu.

Tablica 4.1.2. Rezultati analize varijance srednjih vrijednosti sadržaja metala u tlu s obzirom na odabrane pozicije na istraživanoj lokaciji i najmanje značajne razlike prema Fisherovom testu

Metal	Pr > F	LSD (mg/kg)
Cr	0,2083	20,2
Ni	0,3125	11,4
Cu	0,7131	18,0
Zn	**0,0201**	61,9
As	0,1883	2,03
Pb	**0,0003**	7,79

Na grafikonima 4.1.1. do 4.1.6. prikazana je varijabilnost srednjih vrijednosti sadržaja kroma (4.1.1.), nikla (4.1.2.), bakra (4.1.3.), cinka (4.1.4), arsena (4.1.5.) i olova (4.1.6.) u tlu prema pozicijama na istraživanoj lokaciji. Stupići označeni istim slovom ukazuju da nije utvrđena značajna razlika u sadržaju pojedinog elementa u tlu s obzirom na poziciju na istraživanoj lokaciji.

Kako bi se lakše pratila usporedba utvrđenih rezultata s literaturnim navodima i zakonskom legislativom u tablici 4.1.3. prikazane su maksimalno dopuštene količine (MDK) onečišćujućih tvari (metala) u poljoprivrednom zemljištu propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/2019). I premda istraživano tlo nije obradivo tlo, pa se Pravilnik ne može striktno primijeniti u ovom slučaju, ali se promatrano tlo nalazi unutar zone zaštite jedne prirodne vrijednosti i kao takvo trebalo bi biti zaštićeno od degradacije, a zbog nedostatka usporedivih vrijednosti iste će se u nastavku promijeniti kako bi se okarakterizirao stupanj onečišćenja tla. Uz navedene vrijednosti u istoj tablici su prikazani i sadržaj prosječnih vrijednosti pojedinih metala u tlu na globalnoj razini

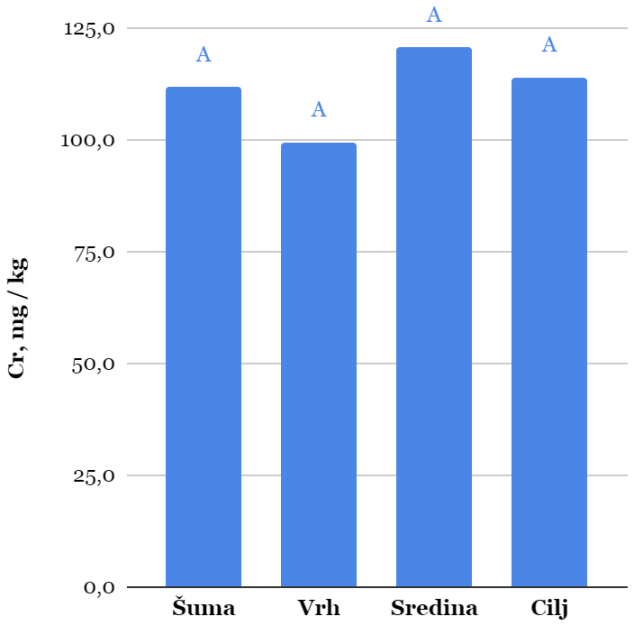
(Mukherjee i Kabata-Pendias, 2007.) kao i srednje vrijednosti navedenih metala iz Geokemijskog atlasa RH (Halamić i sur., 2009.). Treba nadodati da tlo na kontrolnoj poziciji (šuma) ima prosječnu pH vrijednosti od 5,17 stoga će se vrijednosti metala u šumi komentirati s obzirom na MDK propisan za reakciju tla u rasponu od 5-6 kako propisuje Pravilnik, dok će se utvrđene vrijednosti metala na spustu (vrh, sredina, cilj) usporediti s MDK vrijednostima za tla čija je reakcija tla veća od 6 jer je tlo na spustu neutralne reakcije i u prosjeku iznosi 7,08 kako je navedeno u tablici 3.2.1.

Tablica 4.1.3. Sadržaj metala u tlima Svijeta i Hrvatske kao i MDK vrijednosti propisane zakonskom legislativom

Metal	**MDK** NN 71/19		**Srednja vrijednost Svijet** Mukherjee i Kabata-Pendias (2007.)	**Srednja vrijednost Hrvatska** Halamić i sur. (2009.)
	pH 5-6	**pH > 6**		
	mg/kg			
Cr	80	120	54	97
Ni	50	75	19-22	55
Cu	90	120	20-30	30
Zn	150	200	50	99
As	25	30	5	13
Pb	100	150	25	38

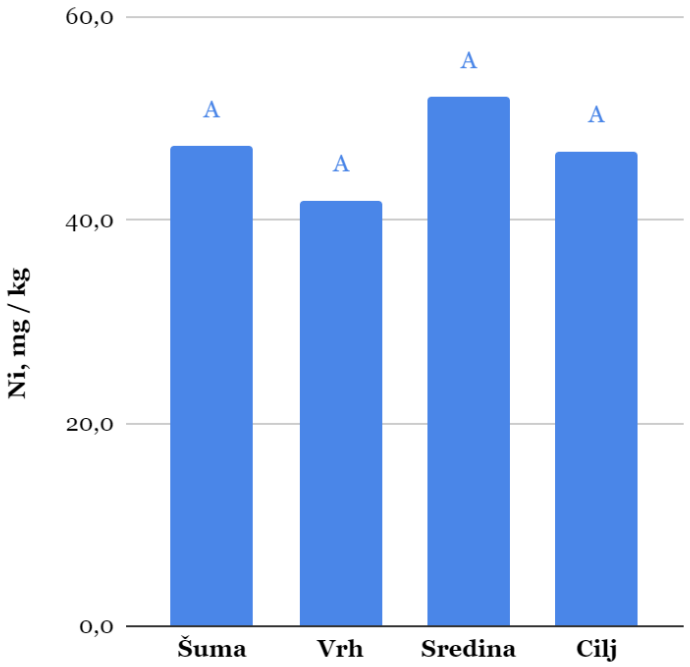
Na grafikonu 4.1.1. prikazana je varijabilnost kroma u tlu na istraživanoj lokaciji. Uočava se da je sadržaj kroma relativno varirao od 99,5 mg/kg na vrhu spusta do 120,7 mg/kg na sredini spusta. Navedene vrijednosti sadržaja kroma na skijaškoj stazi nisu se značajno razlikovale u odnosu na sadržaj kroma u tlu na kontrolnoj lokaciji (šumi). U prosjeku na cijeloj dužini spusta zabilježeno je 111,4 mg/kg kroma, a na kontrolnoj lokaciji 111,8 mg/kg. Iz navedenog se može zaključiti da održavanje snijega i skijaške staze nije utjecalo na akumulaciju ovog metala u tlu na stazi. Dodatno se zamjećuje da sadržaj kroma relativno raste s nagibom padine što ukazuje na utjecaj erozije na translokaciju tla, a time i relativno veću akumulaciju ovog elementa u podnožju padine spusta. Promatrano s aspekta onečišćenja tla, uočava se da kontrolno tlo u šumi (111,8 mg/kg) sadrži povišenu koncentraciju kroma (MDK 80 mg/kg), dok s aspekta skijaške staze samo sredina staze je onečišćena ovim elementom. Vrijednost od 120,7 mg/kg neznatno premašuje propisanu MDK koja iznosi 120 mg/kg. U pogledu srednjih vrijednosti u Svijetu i Hrvatskoj, vidljivo je da istraživano tlo u prosjeku sadrži duplo više akumuliranog kroma (111,5 mg/kg) od svjetskog izračunatog prosjeka koji iznosi 54 mg/kg. Također, s obzirom na srednju vrijednost u tlima RH (97 mg/kg) je vidljiv povišen akumuliran sadržaj ovog elementa na području PP Medvednica. Svakako treba nadodati premda to nije slučaj na ovoj lokaciji, da tlo, i pri određenim uvjetima površinske vode, tlo se može onečistiti kromom direktnom infiltracijom i ispiranjem s odlagališta krutog otpada te otpadnog mulja, ispiranjem s rudarskih područja,

industrijskom obradom ruda i drveta i primjenom mineralnih gnojiva naročito onih s povećanim udjelom fosfora (Guertin i sur., 2004.).



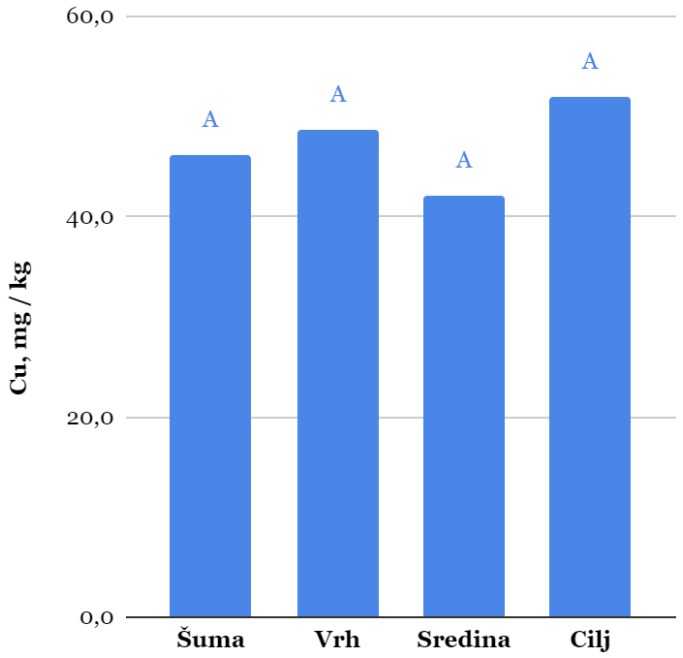
Grafikon 4.1.1. Varijabilnost srednjih vrijednosti sadržaja kroma prema pozicijama na istraživanoj lokaciji

Na grafikonu 4.1.2. prikazana je varijabilnost nikla u tlu na istraživanoj lokaciji. Uočava se da je sadržaj nikla varirao od 42,0 mg/kg na vrhu spusta do 52,2 mg/kg na sredini spusta. Navedene vrijednosti sadržaja nikla na skijaškoj stazi nisu se značajno razlikovale u odnosu na sadržaj nikla u tlu na kontrolnoj lokaciji (šumi). U prosjeku na cijeloj dužini spusta zabilježeno je 47,0 mg/kg nikla, a na kontrolnoj lokaciji 47,3 mg/kg. Iz navedenog se može zaključiti da održavanje snijega i skijaške staze nije utjecalo na akumulaciju ovog metala u tlu na stazi. Promatrano s aspekta onečišćenja tla, uočava se da kontrolno tlo u šumi i skijaška staza nisu onečišćeni s ovim metalom. U pogledu srednjih vrijednosti u Svijetu i Hrvatskoj, vidljivo je da istraživano tlo u prosjeku sadrži duplo više akumuliranog nikla (47,1 mg/kg) od svjetskog izračunatog prosjeka koji iznosi između 19 i 22 mg/kg. Dok u usporedbi s prosječnom srednjom vrijednosti utvrđenoj u Hrvatskoj (55 mg / kg), vrijednosti na stazi i u kontrolnoj šumi su nešto niže. Nikal je jedan od mnogih metala u tragovima široko rasprostranjenih u okolišu, koji se oslobađa iz prirodnih izvora i antropogenih aktivnosti, s unosom iz stacionarnih i mobilnih izvora. Prisutan je u zraku, vodi, tlu i biološkom materijalu. Prirodni izvori nikla uključuju vjetrom nošenu prašinu, koja proizlazi iz trošenja stijena i tla, vulkanskih emisija, šumskih požara i vegetacije. Nikal dospijeva u okolinu kao rezultat izgaranja ugljena, dizelskog goriva i loživog ulja, spaljivanja otpada i obradom ruda. Nikal može predstavljati veliki problem u tlu u blizini gradova, u industrijskim područjima ili čak na poljoprivrednom zemljištu na kojemu se primjenjuje mulj otpadnih voda (Cempel i Nikel, 2005.).



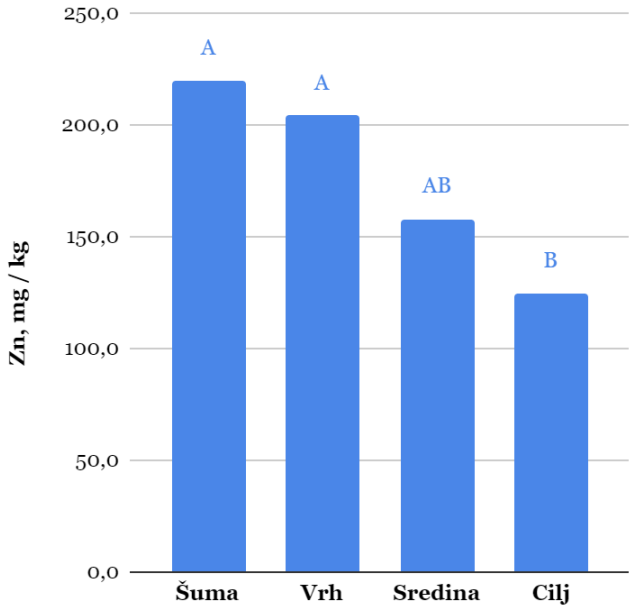
Grafikon 4.1.2. Varijabilnost srednjih vrijednosti sadržaja nikla prema pozicijama na istraživanoj lokaciji

Na grafikonu 4.1.3. prikazana je varijabilnost bakra u tlu na istraživanoj lokaciji. Uočava se da je sadržaj bakra duž spusta relativno varirao od 42,2 mg/kg na sredini do 52,0 mg/kg na cilju. Navedene vrijednosti sadržaja bakra na skijaškoj stazi nisu se značajno razlikovale u odnosu na sadržaj bakra u tlu na kontrolnoj lokaciji (šumi). U prosjeku na cijeloj dužini spusta zabilježeno je 47,6 mg/kg bakra, a na kontrolnoj lokaciji 46,2 mg/kg što ponovno dovodi do zaključka da održavanje snijega i skijaške staze nije utjecalo na akumulaciju ovog metala u tlu na stazi. Dodatno se zamjećuje da sadržaj bakra, kao i sadržaj kroma, relativno raste s nagibom padine što također potvrđuje utjecaj erozije na potencijalnu akumulaciju ovog teškog metala na dnu padine. Promatrano s aspekta onečišćenja tla, uočava se da kontrolno tlo u šumi i skijaška staza nisu onečišćeni bakrom. U pogledu srednjih vrijednosti u Svijetu i Hrvatskoj, vidljivo je da istraživano tlo u prosjeku sadrži nešto više akumuliranog bakra (47,3 mg/kg) od svjetskog izračunatog prosjeka koji iznosi između 20 i 30 mg/kg i 30 mg/kg u Hrvatskoj. Onečišćenje bakrom uvjetovano je prirodnim i antropogenim izvorima, uglavnom uključuje tvornice koje proizvode ili koriste metal Cu ili srodne spojeve, rudarenje bakrom, izgaranje fosilnih goriva i otpada, kućne otpadne vode, odlagališta otpada, proizvodnju fosfatnog gnojiva, proizvodnju drva, vulkane, prašinu nošenu vjetrom i šumski požare (Rehman i sur., 2019.).



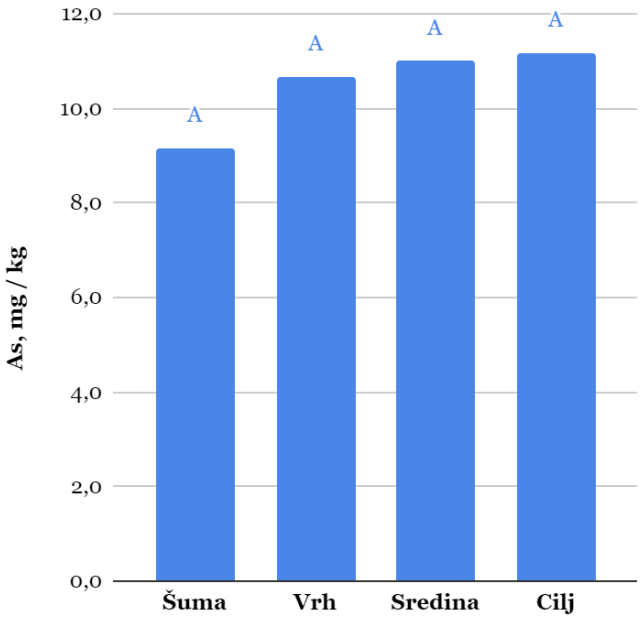
Grafikon 4.1.3. Varijabilnost srednjih vrijednosti sadržaja bakra prema pozicijama na istraživanoj lokaciji

Na grafikonu 4.1.4. prikazana je varijabilnost cinka u tlu na istraživanoj lokaciji. Stupići označeni različitim slovima ukazuju na značajnu razliku u sadržaju cinka s obzirom na poziciju na lokaciji istraživanja. Uočava se da je sadržaj cinka značajno varirao od 124,7 mg/kg na cilju spusta do 219,8 mg/kg u šumi. U odnosu na sadržaj cinka na kontrolnoj poziciji utvrđene vrijednosti cinka na vrhu i sredini skijaške staze nisu se značajno razlikovale u odnosu na kontrolu. U prosjeku na cijeloj dužini spusta zabilježeno je 162,0 mg/kg cinka, a na kontrolnoj lokaciji 219,8 mg/kg, što je razmjerno smanjenju ovog elementa na stazi za 26,2 %. Za razliku od kroma čije vrijednosti relativno rastu s padinom spusta, sadržaj cinka se značajno smanjuje s padinom i u ciljnoj ravnini doseže najnižu utvrđenu vrijednost od 124,7 mg/kg. Promatrano s aspekta onečišćenja tla, uočava se da kontrolno tlo u šumi (219,8 mg/kg) sadrži povišenu koncentraciju cinka (MDK 150 mg/kg), dok s aspekta skijaške staze samo vrh staze je onečišćen ovim elementom. Vrijednost od 204,2 mg/kg neznatno premašuje propisanu MDK koja iznosi 200 mg/kg. U pogledu srednjih vrijednosti u Svijetu i Hrvatskoj, vidljivo je da istraživano tlo u prosjeku sadrži 2,5 puta više akumuliranog cinka (176,7 mg/kg) od svjetskog izračunatog prosjeka koji iznosi 50 mg/kg. s obzirom na srednju vrijednost u tlima RH (99 mg/kg) također je vidljiv povišen akumuliran sadržaj ovog elementa na području PP Medvednica. Cink je esencijalni metal za biljke, ljude i životinje, a također se koristi kao protukorozivno sredstvo, za galvanizaciju željeza ili čelika, kao zaštitni materijal za pocinčavanje, u proizvodnji boja, kozmetičkih proizvoda i mikronutritivnih gnojiva (Bošnir i Čulig, 2005.).



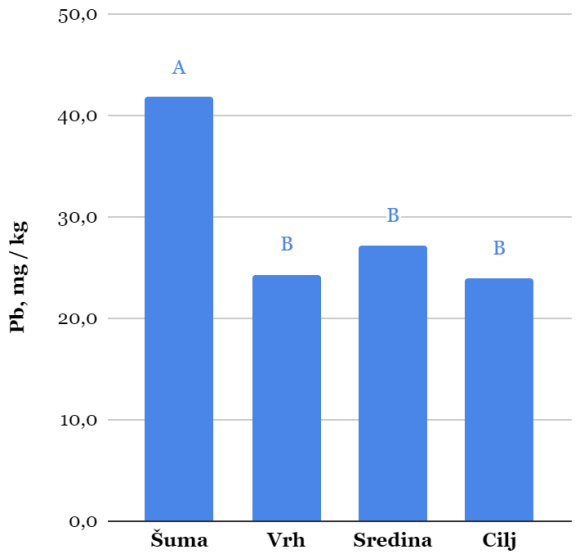
Grafikon 4.1.4. Varijabilnost srednjih vrijednosti sadržaja cinka prema pozicijama na istraživanoj lokaciji

Na grafikonu 4.1.5. prikazana je varijabilnost arsena u tlu na istraživanoj lokaciji. Uočava se da je sadržaj arsena na stazi relativno varirao od 10,7 mg/kg na vrhu spusta do 11,2 mg/kg na cilju spusta. Navedene vrijednosti sadržaja arsena na skijaškoj stazi nisu se značajno razlikovale u odnosu na sadržaj arsena u tlu na kontrolnoj lokaciji (šumi). U prosjeku na cijeloj dužini spusta zabilježeno je 10,9 mg/kg arsena, a na kontrolnoj lokaciji 9,2 mg/kg. Iz navedenog se ponovno može zaključiti da održavanje snijega i skijaške staze nije utjecalo na akumulaciju ovog metala u tlu na stazi, kao i za krom i bakar. Dodatno se zamjećuje, kao i za krom, da sadržaj arsena relativno raste s nagibom padine što ukazuje na utjecaj erozije na translokaciju tla, a time i relativno veću akumulaciju ovog elementa u podnožju padine spusta. Promatrano s aspekta onečišćenja tla, uočava se da kontrolno tlo u šumi i skijaška staza nisu onečišćeni s arsenom. U pogledu srednjih vrijednosti u Svijetu, vidljivo je da istraživano tlo u prosjeku sadrži duplo više akumuliranog arsena (10,5 mg/kg) od svjetskog izračunatog prosjeka koji iznosi 5 mg/kg. Za razliku od srednje vrijednosti zabilježene u svijetu, srednja vrijednost arsena je u Hrvatskoj nešto viša (13 mg/kg) te su izmjerene vrijednosti na istraživanoj lokaciji nešto niže od srednje vrijednosti u Hrvatskoj. Arsen je prirodni sveprisutni element s metaloidnim svojstvima koji je široko prisutan u tlu, stijenama, sedimentima i rudama metala u obliku oksihidroksida ili sulfida ili spojeva raznih metala u većem dijelu svijeta (Singh i sur., 2007.) Od davnina se koristio za proizvodnju boja, kao rodenticid, te nastaje kao nusprodukt obrade bakrovih ruda (Bošnir i Čulig, 2005.).



Grafikon 4.1.5. Varijabilnost srednjih vrijednosti sadržaja arsena prema pozicijama na istraživanoj lokaciji

Na grafikonu 4.1.6. prikazana je varijabilnost olova u tlu na istraživanoj lokaciji. Stupići označeni različitim slovima ukazuju na značajnu razliku u sadržaju olova s obzirom na poziciju na lokaciji istraživanja. Vidljivo je da su se vrijednosti olova na stazi (prosječno 25,2 mg/kg) statistički značajno razlikovale od vrijednosti sadržaja olova u šumi (41,8 mg/kg) kao i da se srednje vrijednosti olova na stazi međusobno nisu statistički značajno razlikovale [24,3 mg/kg (vrh); 27,2 mg/kg (sredina) i 24,0 mg/kg(cilj)]. U prosjeku na cijeloj dužini spusta zabilježeno je 25,2 mg/kg olova, a na kontrolnoj lokaciji 41,8 mg/kg što je razmjerno smanjenju ovog elementa na stazi za 39,7 %. Za razliku od kroma čije vrijednosti relativno rastu s padinom spusta, sadržaj olova se značajno smanjuje s padinom, baš kao i u pogledu dinamike cinka na stazi. Promatrano s aspekta onečišćenja tla, uočava se da kontrolno tlo u šumi i skijaška staza nisu onečišćeni s olovom. U pogledu srednjih vrijednosti u Svijetu i Hrvatskoj, vidljivo je da je u istraživanom tlu izmjerena nešto viša vrijednost (29,3 mg/kg) od svjetske srednje vrijednosti, dok u usporedbi sa srednjom vrijednosti u Hrvatskoj (38 mg/kg) utvrđene vrijednosti na istraživanoj lokaciji su nešto niže. Olovo u okolišu prirodno nije široko zastupljeno. Djelovanjem čovjeka se zastupljenost olova u tlu i vodi znatno povećala u odnosu na prirodnu rasprostranjenost. Industrijskom revolucijom se znatno povećala potražnja za olovom, prvenstveno u automobilskoj industriji, u proizvodnji boja, vodovodnih i kanalizacijskih cijevi, akumulatora, električnih kablova i dr. Olovo se, antropogenim utjecajem, direktno otpušta u zrak, vodu i tlo (Hoffman i sur., 2002.).



Grafikon 4.1.6. Varijabilnost srednjih vrijednosti sadržaja olova prema pozicijama na istraživanoj lokaciji

Za kraj treba nadodati da su literaturni izvori o utjecaju izgradnje i održavanja skijaških staza te otapanju snijega nakon skijaške sezone na zastupljenost, distribuciju i onečišćenje teškim metalima izrazito oskudni. Većina provedenih istraživanja fokusirala se na utjecaj navedenih radnji pri izgradnji i održavanju staze na fizikalne, kemijske i biološke značajke tla. Međutim, te sve komponente tla imaju utjecaj na zastupljenost i distribuciju teških metala u tlu i na potencijalno onečišćenje okolnih ekosustava. Promjena čimbenika tla utjecajem skijaških staza može imati indirektni utjecaj na ponašanje teških metala i njihovo unošenje na možda do tada nekontaminirano područje.

Kao što navode Rixen i Rolando (2013.), Barni i sur. (2007.) i Melanie i sur. (2014.) izgradnja i održavanje skijaških staza može narušiti strukturu tla te samim time vodozračne odnose u tlu. Smanjenjem količine makropora i povećavanjem količine mikropora se smanjuje infiltracija. Smanjenjem infiltracije se potencijalno može smanjiti prodor i ispiranje teških metala u podzemne vode. Njihovom zastupljenošću na površini se povećava opasnost od površinskog otjecanja nakon skijaške sezone otapanjem leda.

Uklanjanjem površinskog sloja smanjuje se količina organske tvari u tlu, čime se i smanjuje adsorpcijska sposobnost tla. Teški metali se u tlu nalaze u obliku kationa. Organska tvar je negativno nabijena zbog brojnih funkcijskih skupina koje predstavljaju idealna vezna mjesta za teške metale. Zbog promjene debljine površinskog sloja tla teški metali koji su potencijalno nekoć bili vezani ili koji su introducirani na toj lokaciji mogu se lakše kretati u i po tom tlu.

Veliki značaj na biogeokemijske cikluse svih elemenata, pa tako i teških metala, imaju mikroorganizmi tla. Promijenjenim karakteristikama tla utječe se na mikrobne zajednice tla, što su dokumentirali Gros i sur. (2004.), Descroix i Mathys (2003.) i Rixen i Rolando (2013.). Izmjenom i redukcijom mikroorganizama tla može se nepovoljno utjecati na kretanje teških

metala, na pojavu potencijalno toksičnih elemenata te povećanje koncentracije pojedinih teških metala u okolnom tlu.

4.2. Ovisnost sadržaja metala o reakciji tla i humusu

S ciljem utvrđivanja ovisnosti utvrđenog sadržaja metala o reakciji tla i količini humusa u tablici 4.2.1. su prikazani Pearsonovi faktori korelacije. Vidljivo je da je sadržaj cinka i olova bio u značajnoj ovisnosti o reakciji tla i količini humusa, te da su cink i olovo negativno ovisili o reakciji tla, a pozitivno o količini humusa. Također se uočava da je cink o oba parametra tla jako ovisio, a olovo vrlo jako. Ostali elementi (krom, nikal, bakar i arsen) nisu značajno ovisili o reakciji tla i humusu i bili su u vrlo slaboj ovisnosti. Korelacijska značajnost za cink i olovo u pogledu reakcije tla i količine humusa utvrđena u ovom istraživanju u suglasju je s prethodno objavljenim istraživanjima (Blake i Goulding, 2002; Han, 2007.; Sukreeyapongse i sur., 2002.; Bang i Hesterberg, 2004.; Scotti i sur., 1999.; Hou i sur., 2019.; Xu i sur.. 2015; Chen i sur., 2020.; Sauvé i sur., 1998.; Yang i Lin, 1991.). Što se tiče ostalih detektiranih metala, literaturni navodi otkrivaju drugačiji povezanost. Za krom, nikal i bakar je ustanovljena negativna korelacija s pH vrijednosti i pozitivna korelacija s organskom tvari (Speir i sur., 2003.; Bartlett i James, 1979.; Reijonen i Hartikainen, 2016.; Xu i sur., 2020.; Scotti i sur., 1999.; Hou i sur., 2019.; Blake i Goulding, 2002; Han, 2007.; Walker i sur., 2004.;Yang i Lin, 1991.; Mohamed i sur., 2010.; Yin i sur., 2001. i dr.). Također, pozitivnu korelaciju arsena s reakcijom tla i negativnu ovisnost s organskom tvari utvrdili su i mnogi drugi autori (Mench i sur. 2003.; Clemente i sur. 2008.; Gräfe i Sparks 2006.; Verbeeck i sur., 2017; Smith i sur. 1999; Fitz i Wenzel 2002; Beesley i sur. 2010; Moreno-Jiménez i sur. 2010).

Tablica 4.2.1. Vrijednosti korelacijskih koeficijenata između sadržaja metala, reakcije tla i količine humusa

	pH	Humus, %
Cr, mg/kg	-0,0072 ns	-0,2577 ns
Ni, mg/kg	-0,0195 ns	-0,2731 ns
Cu, mg/kg	-0,0594 ns	-0,1455 ns
Zn, mg/kg	**-0,5665 ****	**0,6615 ****
As, mg/kg	0,2934 ns	-0,2065 ns
Pb, mg/kg	**-0,7640 *****	**0,8635 *****

Razina statističke značajnosti: *-p≤0,05; **-p≤0,01; ***-p<0,001; ns-nije signifikantno

Tablica 4.2.2. daje dodatni uvid u međusobnu ovisnost utvrđenog sadržaja promatranih metala. Svakako treba istaknuti pozitivne, jake i značajne korelacije između kroma i nikla (r = 0,7547), kroma i bakra (r=0,5181), nikla i bakra (r=0,6101), te cinka i olova (r=0,7220).

Tablica 4.2.2. Jačina međusobne ovisnosti utvrđenog sadržaja promatranih metala

	Cr, mg/kg	Ni, mg/kg	Cu, mg/kg	Zn, mg/kg	As, mg/kg	Pb, mg/kg
Cr, mg/kg	1					
Ni, mg/kg	**0,7547 *****	1				
Cu, mg/kg	**0,5181 ****	**0,6101 ****	1			
Zn, mg/kg	-0,2641 ns	-0,3131 ns	0,0450 ns	1		
As, mg/kg	-0,3835 ns	-0,3703 ns	-0,0800 ns	0,1953 ns	1	
Pb, mg/kg	-0,1043 ns	-0,1280 ns	0,0052 ns	**0,7220 *****	-0,0267 ns	1

Nikal (Ni) i krom (Cr) elementi su prirodno prisutni u svim vrstama stijena i prisutni su u pedosferi u rasponu od količina u tragovima do relativno visokih koncentracija, u usporedbi s drugim elementima u tragovima. Osobito visoke koncentracije Ni i Cr nalaze se u serpentinskim stijenama i tlu razvijenom na takvim stijenama. Posljednjih desetljeća, veliko ispuštanje Cr i Ni iz industrijskih aktivnosti, uglavnom proizvodnje nehrđajućeg čelika, kao i korištenje kanalizacijskog mulja kao dodataka poljoprivrednom tlu, uzrokovali su značajan porast razina ova dva metala u pedosferi (Gonnelli i Renella, 2012.). U prirodi se bakar i nikal često pronalaze skupa u različitim rudama kao što je halkopirit. Sulfidne rude bakra i nikla se stoljećima iskorištavaju za dobivanje ovih metala. Prisutnost takvih ruda na pojedinim lokacijama može dovesti do otpuštanja većih količina ovih metala trošenjem stijena (Bošnir i Čulig, 2005.). Povezanost između bakra i kroma može proizaći iz prethodno spomenute povezanosti između kroma i nikla te nikla i bakra. Cink i olovo obično se oslobađaju iz otjecanja s ceste i zajedno s bakrom pojavljuju se u velikim koncentracijama u područjima s intenzivnim prometom (Wani i sur., 2021.).

5. Zaključak

Na temelju rezultata varijabilnosti sadržaja teških metala kroma, nikla, bakra, cinka, arsena i olova na tri lokacije Crvenog spusta (cilj, sredina i vrh) i kontrolnoj lokaciji šume unutar PP Medvednica mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Sadržaj olova i cinka statistički je značajno varirao ovisno o poziciji na lokaciji istraživanja, dok su sadržaji kroma, nikla, bakra i arsena relativno varirali ovisno o poziciji na lokaciji istraživanja.
2. Tlo cijelom dužinom spusta u prosjeku je sadržavalo 111,4 mg Cr/kg, 47,0 mg Ni/kg, 47,6 mg Cu/kg, 162,0 mg Zn/kg, 10,9 mg As/kg i 25,2 mg Pb/kg. Kontrolno tlo u obližnjoj šumi sadržavalo je 111,8 mg Cr/kg, 47,3 mg Ni/kg, 46,2 mg Cu/kg, 219,8 mg Zn/kg, 9,2 mg As/kg i 41,8 mg Pb/kg.
3. U pogledu onečišćenja tla zabilježeno je da sadržaj kroma i cinka u šumskom kontrolnom tlu premašuje propisane MDK vrijednosti prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/2019), baš kao što sadržaj kroma u tlu na sredini spusta i sadržaj cinka na vrhu spusta neznatno premašuje propisanu MDK vrijednost. Svi ostali utvrđeni sadržaji pojedinih metala bili su u propisanim granicama i tlo nije bilo degradirano.
4. Sadržaj cinka i olova bio je u značajnoj ovisnosti o reakciji tla i količini humusa. Utvrđena je negativna i jaka ovisnosti između Zn i pH vrijednosti (r=-0,5665) te Pb i pH vrijednosti (r=-0,7640), kao i vrlo jaka pozitivna ovisnost između Zn i sadržaja humusa (r= 0,6615) te Pb i sadržaja humusa (r=0,8635).
5. Utvrđena je i međusobna značajna ovisnost između sadržaja analiziranih metala i to: pozitivna i jaka između Cr i Ni (r = 0,7547), Cr i Cu (r=0,5181), Ni i Cu (r=0,6101), te Zn i Pb (r=0,7220).
6. Sve navedeno dodatno ukazuje na potrebu za daljnjim saznanjima o utjecaju izgradnje i održavanja skijaških staza te otapanja umjetnog i prirodnog snijega nakon skijaške sezone na zastupljenost i distribuciju metala u tlu. Istraživanja bi bilo poželjno provesti na lokalnoj i globalnoj razini prvenstveno zbog rastućeg interesa za skijaškim turizmom.

6. Popis literature

1. Abegg B., (2007.), Climate change impacts and adaptation in winter tourism, in Climate Change in the European Alps, S. Agrawala, Editor, OECD: Paris. 25-60.
2. Balabane M., Faivre D., van Oort F., Dahmani-Muller H., (1999.), Mutual effects of soil organic matter dynamics and heavy metals fate in a metallophyte grassland, Environmental Pollution, 105: 45-54
3. Bang J., Hesterberg D., (2004.), Dissolution of trace element contaminants from two coastal plain soils as affected by pH. Journal of Environmental Quality, 33: 891-901
4. Barni E., Freppaz M., Siniscalco C., (2007.), Intersections between vegetation, roots, and soil stability in restored high altitude ski runs in Alps. Arct. Antarct. Alp. Res. 39, 25–33.
5. Bartlett R., James B., (1979.), Behavior of chromium in soils: III. Oxidation 1. J. Environ. Qual., 8 (1): 31–35.
6. Beesley L., Moreno-Jiménez E., Gómez-Eyles J.L., (2010.), Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. Environ Pollut, 158: 2282–2287
7. Blake L., Goulding K.W.T., (2002.), Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of semi-natural ecosystems at Rothamsted Experimental Station, UK, Plant and Soil, 240: 235–251
8. Bošnir J, Čulig J., (2005.), Metali i polumetali u okolišu, Priručnik za studij sanitarstva, Zdravstveno veleučilište, Zagreb
9. Burt J.W., Rice K.J., (2009.), Not all ski slopes are created equal: Disturbance intensity affects ecosystem properties. Ecol. Appl., 19(8): 2242.
10. Caprio E., Chamberlain D.E., Isaia M., Rolando A., (2011.), Landscape changes caused by high altitude ski-pistes affect bird species richness and distribution in the Alps. Biological Conservation, 144(12): 2958–2967
11. Carlson G.L., Tupper, S., (2020.), Ski wax use contributes to environmental contamination by per- and polyfluoroalkyl substances. Chemosphere, 261: 128078
12. Cempel M., Nikel G., (2005.), Nickel: A review of Its Sources and Environmental Toxicology, Polish J. of Environ. Stud., 15(3): 357 - 382
13. Clemente R., Dickinson N.M., Lepp N.W., (2008.), Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity, Environ Pollut, 155: 254–261
14. Chen W., Peng L., Hu K., Zhang Z., Peng C., Teng C., Zhou K. (2020.), Spectroscopic response of soil organic matter in mining area to Pb/Cd heavy metal interaction: A mirror of coherent structural variation, Journal of Hazardous Materials, 393: 122425
15. Chuan M.C., Shu G.Y., Liu J.C., (1996.), Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH, Water, Air and Soil Pollution, 90: 543 - 556

16. Delgado R., Sánchez-Marañón M., Martín-García J.M., Aranda V., Serrano-Bernardo F., Rosúa J.L., (2007.), Impact of ski pistes on soil properties: a case study from a mountainous area in the Mediterranean region. Soil Use and Management, 23(3): 269–277
17. Descroix L., Mathys N., (2003.), Processes, spatio-temporal factors and measurements of current erosion in the French Southern Alps, a review. Earth Surf. Proc. Land., 28: 993–1011.
18. Egli M., Poulenard J., (2016.), Soils of Mountainous Landscapes. International Encyclopedia of Geography: People, the Earth, Environment and Technology, 1–10.
19. Fitz W.J., Wenzel W.W., (2002.), Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation, J Biotechnol, 99: 259–278
20. Geitner C., Baruck J., Freppaz M., Godone D., Grashey-Jansen S., Gruber F. E., Heinrich K., Papritz A., Simon A., Stanchi S., Traidl R., van Albertini N., Vrščaj, B., (2017). Soil and Land Use in the Alps—Challenges and Examples of Soil-Survey and Soil-Data Use to Support Sustainable Development. Soil Mapping and Process Modeling for Sustainable Land Use Management, 221–292.
21. Gonnelli C., Renella G., (2012.), Chromium and Nickel. Heavy Metals in Soils, 313–333
22. Gräfe M., Sparks D.L., (2006.), Solid phase speciation of arsenic. In: Naidu R et al (eds) Managing arsenic in the environment, From soils to human health. CSIRO Pub, Collingwood, Australia, 75–92
23. Gros R., Jocteur Monrozier L., Bartoli F., Chotte J.L., Faivre, P., (2004.), Relationships between soil physico-chemical properties and microbial activity along a restoration chronosequence of alpine grasslands following ski run construction. Applied Soil Ecology, 27(1): 7–22
24. Guestin J., Jacobs J.A., Avakia C.P., (2004.), Chromium (VI) Handbook, Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), ISBN 9781566706087, 157 - 159
25. Gustafsson J.P., Persson I., Oromieh A.G., van Schaik J.W.J., Sjöstedt C., Kleja, D.B., (2014.), Chromium(III) Complexation to Natural Organic Matter: Mechanisms and Modeling, Environmental Science & Technology, 48(3): 1753–1761
26. Han F.X., 2007. Biogeochemistry of trace elements in arid environments. Environmental Pollution, 13, Springer
27. Hédl R., Houška J., Banaš M., Zeidler M., (2012.), Effects of Skiing and Slope Gradient on Topsoil Properties in an Alpine Environment, Polish Journal of Ecology, 60(3): 491-501
28. Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton G.A.Jr., Cairns J.Jr., (2002.), Handbook of Ecotoxicology, Lewis Publishers, ISBN 9781566705462, 374 - 376
29. Hou S., Zheng N., Tang L., Ji X., Li Y., (2019.). Effect of soil pH and organic matter content on heavy metals availability in maize (*Zea mays L.*) rhizospheric soil of non-

ferrous metals smelting area, Environmental Monitoring and Assessment, 191(10): 634
30. HRN EN ISO 13196 (2015). Kvaliteta tla – Provjera tla za odabrane elemente rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom uporabom ručnog ili prijenosnog instrumenta (ISO 13196:2013;EN ISO 13196:2015)
31. Hudek C., Barni E., Stanchi S., D'Amico M., Pintaldi E., Freppaz M., (2020.), Mid and long-term ecological impacts of ski run construction on alpine ecosystems. Scientific Reports, 10(1)
32. IPCC, (2007.), Climate change 2007. Synthesis Report. Contribution of the working groups I, II, and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva: IPCC
33. Kangas K., Tolvanen A., Kalkaja T., Siikamaki P., (2009.), Ecological Impacts of Revegetation and Management Practices of Ski Slopes in Northern Finland. Environ. Manage., 44(3): 408.
34. Kiseljak, D. (2015). P rostorna raspodjela kemijskih pokazatelja na području skijaške staze na Sljemenu. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet
35. Lagriffoul A., Boudenne J.L., Absi R., Ballet J.J., Berjeaud J.M., Chevalier S., Creppy E.E., Gilli E., Gadonna J.P., Gadonna-Widehem P,. Morris C.E., Zini S., (2010.), Bacterial-based additives for the production of artificial snow: what are the risks to human health? Sci Total Environ 408: 1659–1666
36. Li G., Lu N., Wei Y., Zhu D., (2018.), Relationship between Heavy Metal Content in Polluted Soil and Soil Organic Matter and pH in Mining Areas, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 394: 052081
37. Lo K.S.L., Yang W.F., Lin Y.C., (1992.), Effects of organic matter on the specific adsorption of heavy metals by soil, Toxicological & Environmental Chemistry, 34(2-4): 139–153
38. Lockwood C.L., Stewart D.I., Mortimer R.J.G., Mayes W.M., Jarvis A.P., Gruiz K., Burke I.T., (2015.), Leaching of copper and nickel in soil-water systems contaminated by bauxite residue (red mud) from Ajka, Hungary: the importance of soil organic matter, Environmental Science and Pollution Research, 22(14)
39. Meijer zu Schlochtern M.P., Rixen C., Wipf S., Cornelissen J.H.C., (2014.), Management, winter climate and plant–soil feedbacks on ski slopes: a synthesis. Ecological Research, 29(4): 583–592
40. Mellis E.V., Cruz M.C.P., Casagrande J.C., (2004.), Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides, Scientia Agricola, 61(2): 190–195
41. Mench M., Bussiere S., Vangronsveld J., Manceau A., (2003.), Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in-situ treatments, Plant Soil, 249: 187–202
42. Mohamed I., Ahamadou B., Li M., Gong C., Cai P., Liang W., Huang Q., (2010.), Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a

contaminated soil amended with organic materials, Journal of Soils and Sediments, 10(6): 973–982

43. Moreno-Jiménez E., Manzano R., Esteban E., Peñalosa J.M., (2010.), The fate of arsenic in soils adjacent to an old-mine site (Bustarviejo, Spain): mobility and transfer to native flora, J Soil Sedim, 10: 301–312
44. Newesely C. (1997.), Effects of artificial snowmaking on ski slopes on composition, structure and gas permeability of the snowpack, as well as on the development of ground temperatures and the occurrence of ground frost. Dissertation, Faculty of Natural Sciences, Leopold Franzens University, Innsbruck
45. Rehman M., Liu L., Wang Q., Saleem M.H., Bashir S., Ullah S., Peng D., (2019.), Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. Environmental Science and Pollution Research, 26: 18003–18016
46. Reijonen I., Hartikainen H. (2016.), Oxidation mechanisms and chemical bioavailability of chromium in agricultural soil – pH as the master variable, Applied Geochemistry, 74: 84–93
47. Rixen C., Freppaz M., Stoeckli V., Huovinen C., Huovinen K., Wipf S., (2008.), Altered Snow Density and Chemistry Change Soil Nitrogen Mineralization and Plant Growth. Arctic, Antarctic, and Alpine Research, 40(3): 568–575
48. Rixen C., Rolando A., Martin K., (2013.), The Impact of Skiing and Related Winter Recreational Activities on Mountain Environment, Poglavlje 1: The Ecological Values of Mountain Environments and Wildlife, Bentham Science Publishers, https://doi.org/10.2174/97816080548861130101, 3-29 1
49. Rixen C., Rolando A., Marty C., (2013.), The Impact of Skiing and Related Winter Recreational Activities on Mountain Environment, Poglavlje 2: Climate Change and Snow Cover in the European Alps, Bentham Science Publishers, https://doi.org/10.2174/97816080548861130101, 30-44 2
50. Rixen C., Rolando A., Freppaz M., Filippa G., Corti G., Cocco S., Williams M.W., Zanini E., (2013.), The Impact of Skiing and Related Winter Recreational Activities on Mountain Environment, Poglavlje 3: Soil Properties on Ski-Runs, Bentham Science Publishers, https://doi.org/10.2174/97816080548861130101, 45-64 3
51. Rixen C., Rolando A., (2013.), The Impact of Skiing and Related Winter Recreational Activities on Mountain Environment, Poglavlje 4: Skiing and Vegetation, Bentham Science Publishers, https://doi.org/10.2174/97816080548861130101, 65-78 4
52. Rixen C., Rolando A., Caprio E., Negro M., (2013.), The Impact of Skiing and Related Winter Recreational Activities on Mountain Environment, Poglavlje 6: The Effect of Ski-Pistes on Birds and Mammals, Bentham Science Publishers, https://doi.org/10.2174/97816080548861130101, 101-122 6
53. Rixen C., Rolando A., Buffet N., Dumont-Dayot E., (2013.), The Impact of Skiing and Related Winter Recreational Activities on Mountain Environment, Poglavlje 7: Bird Collisions with Overhead Ski-Cables: A Reducible Source of Mortality, Bentham Science Publishers, https://doi.org/10.2174/97816080548861130101, 123-136 7

54. Romero E.N., Pereira P., Martínez-Murillo J.F., (2018.), Editorial: Soil processes in mountain environments. Science of The Total Environment. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.411
55. Roux-Fouillet P., Wipf S., Rixen C., (2011.), Long-term impacts of ski piste management on alpine vegetation and soils. Journal of Applied Ecology, 48: 906-915.
56. Ruth-Balaganskaya, E., Myllynen-Malinen, K., (2000.), Soil nutrient status and revegetation practices of downhill skiing areas in Finnish Lapland-a case study of Mt. Ylläs. Landscape Urb. Plann. 50: 259–268.
57. Sauvé S., McBride M., Hendershot W., (1998.), Soil Solution Speciation of Lead (II): Effects of Organic Matter and pH, Soil Sci. Soc. Am. J., 62: 618-621
58. Scotti I.A., Silva S., Baffi, C., (1999)., Effects of fly ash pH on the uptake of heavy metals by chicory, Water, Air, & Soil Pollution, 109: 397–406.
59. Singh N., Kumar D., Sahu A.P., (2007.), Arsenic in the environment : Effects on human health and possible prevention, Journal of Environmental Biology, 28(2): 359 - 365
60. Smith E., Naidu R., Alston A.M., (1999.), Chemistry of arsenic in soils. I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils, J Environ Qual, 28: 1719–1726
61. Speir T.W., Schaik A.P.V., Percival H.J., Close M.E., Pang L.P., (2003.), Heavy metals in soil, plants and groundwater following high-rate sewage sludge application to land, Water, Air, and Soil Pollution, 150: 319-358.
62. Steiger R., Scott D., Abegg B., Pons M., Aall C., (2019.), A critical review of climate change risk for ski tourism. Current Issues in Tourism, 22(11): 1343-1379
63. Sukreeyapongse O., Holme P.E., Strobel B.W., Panichsakpatana S., Magid J., Hansen, H.C.B., (2002.), pH-dependent release of cadmium, copper, and lead from natural sludge-amended soils. Journal ofEnvironmentalQuality, 31: 1901-1909
64. Takahashi, G. (2015). Sample preparation for X-rax fluorescence analysis. Technical articles, Rigaku Journal, 26-30
65. Vanat L., (2020.), 2020 International Report on Snow & Mountain Tourism - Overview of the key industry figures for sky resorts, ISBN 978-2-9701028-7-8
66. Verbeeck M., Hiemstra T., Thiry Y., Smolders E., (2017.), Soil organic matter reduces the sorption of arsenate and phosphate: a soil profile study and geochemical modeling, Eur. J. Soil Sci. 68: 678–688
67. Walker D.J., Clemente R., Bernal M.P., (2004.), Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of Chenopodium album L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. Chemosphere, 57(3): 215–224
68. Wani A.L., Hammad Ahmad Shadab G.G., Afzal M., (2021.), Lead and zinc interactions – An influence of zinc over lead related toxic manifestations. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 64: 126702
69. Wen J., Li Z., Huang B., Luo N., Huang M., Yang R., Zhang Q., Zhai X., Zeng G., (2018.), The complexation of rhizosphere and nonrhizosphere soil organic matter with chromium: Using elemental analysis combined with FTIR spectroscopy, Ecotoxicology and Environmental Safety, 154: 52–58

70. Wipf S., Rixen C., (2010.), A review of snow manipulation experiments in Arctic and alpine tundra ecosystems. Polar Res 29: 95–109
71. Xu L., Lu A., Wang J., Ma Z., Pan L., Feng X., Luan Y., (2015). Accumulation status, sources and phytoavailability of metals in greenhouse vegetable production systems in Beijing, China. Ecotoxicology and Environmental Safety, 122: 214–220.
72. Xu T., Nan F., Jiang X., Tang Y., Zeng Y., Zhang W., Shi B., (2020), Effect of soil pH on the transport, fractionation, and oxidation of chromium(III), Ecotoxicology and Environmental Safety, 195: 110459
73. Yin Y., Impellitteri C.A., You S.J., Allen H.E., (2002.), The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils, Science of The Total Environment, 287(1-2): 107–119
74. Zrilić M., (2016.), Spektrometrijska analiza uzorka snijega i vode iz Parka prirode Medvednica - pregled kemijskih značajki za razdoblje od 2005. - 2016. godine, diplomski rad, Prirodoslovno - matematički fakultet, Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu

Web poveznice:

- https://www.sljeme.hr/skijaliste/informacije-o-skijaskim-stazama-i-zicarama/56 priszupljeno 30.06.2022.
- https://www.pp-medvednica.hr/priroda-i-kultura/klima/ pristupljeno 30.06.2022.

Životopis

Lea Lugarić rođena je 13.09.1996. u Zagrebu gdje je pohađala osnovnu i srednju školu. Uz osnovnu školu paralelno upisuje školu stranih jezika Suvag, gdje osam godina učila talijanski jezik. Nakon osnovne škole svoje obrazovanje nastavlja u VII. Gimnaziji, završava je 2015. godine te iste godine upisuje Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer prehrambena tehnologija. Dvije godine kasnije prebacuje se na Zdravstveno veleučilište u Zagrebu, preddiplomski stručni studij sanitarno inženjerstvo. Nakon završenog preddiplomskog studija, 2020. godine upisuje diplomski studij Agroekologija na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Kroz srednju školu, četiri godine, rekreativno se bavi kickboxingom, a trenutno fitnessom. Digitalne vještine obnaša na samostalnoj razini u Windows OS-u i koristi se engleskim jezikom (položena državna matura A razina, odnosno C2) i talijanskim jezikom na razini razumijevanja.