

# Kemijski sastav i tok iona atmosferskog taloženja u ekosustavima alepskoga bora (*Pinus halepensis* Mill.) i crnog bora (*Pinus nigra* J.F. Arnold) u srednjodalmatinskom slijevnom području

---

Limić, Ivan

Doctoral thesis / Disertacija

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry and Wood Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:108:792768>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE

Ivan Limić

**KEMIJSKI SASTAV I TOK IONA  
ATMOSFERSKOG TALOŽENJA U  
EKOSUSTAVIMA ALEPSKOGA BORA  
(*Pinus halepensis* Mill.) I CRNOG BORA  
(*Pinus nigra* J.F. Arnold) U  
SREDNJODALMATINSKOM SLIJEVNOM  
PODRUČJU**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

FACULTY OF FORESTRY AND WOOD TECHNOLOGY

Ivan Limić

**THE CHEMICAL COMPOSITION AND ION  
FLUXES FROM ATMOSPHERIC  
DEPOSITION IN ALEPPO PINE (*Pinus  
halepensis* Mill.) AND BLACK PINE (*Pinus  
nigra* J.F. Arnold) ECOSYSTEM IN THE  
CATCHMENT OF CENTRAL DALMATIA**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2023



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE

Ivan Limić

**KEMIJSKI SASTAV I TOK IONA  
ATMOSFERSKOG TALOŽENJA U  
EKOSUSTAVIMA ALEPSKOGA BORA  
(*Pinus halepensis* Mill.) I CRNOG BORA  
(*Pinus nigra* J.F. Arnold) U  
SREDNJODALMATINSKOM SLIJEVNOM  
PODRUČJU**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Darko Bakšić

Dr. sc. Lukrecija Butorac, viša znanstvena suradnica

Zagreb, 2023.





University of Zagreb

FACULTY OF FORESTRY AND WOOD TECHNOLOGY

Ivan Limić

**THE CHEMICAL COMPOSITION AND ION  
FLUXES FROM ATMOSPHERIC  
DEPOSITION IN ALEPPO PINE (*Pinus  
halepensis* Mill.) AND BLACK PINE (*Pinus  
nigra* J.F. Arnold) ECOSYSTEM IN THE  
CATCHMENT OF CENTRAL DALMATIA**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Full Professor Darko Bakšić, PhD

Lukrecija Butorac, PhD, senior research associate

Zagreb, 2023

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

TI (naslov)	Kemijski sastav i tok iona atmosferskog taloženja u ekosustavima alepskoga bora ( <i>Pinus halepensis</i> Mill.) i crnog bora ( <i>Pinus nigra</i> J.F. Arnold) u srednjodalmatinskom slijevnom području
AU (autor)	Ivan Limić mag.ing.silv
AD (adresa)	Ivana Pavla II 24A, Klis, 21231 Ivan.Limic@krs.hr
SO (izvor)	Knjižnica Fakulteta šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Svetošimunska cesta 23, 10000 Zagreb; Knjižnica Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša, Put Duilova 11, 21000 Split
PY (godina objave)	2023
LA (izvorni jezik)	Hrvatski
DE (ključne riječi)	atmosfersko taloženje, alepski bor, crni bor, oborine, otopine, vodotoci, koncentracije iona
GE (zemlja objave)	Republika Hrvatska
PT (vrsta objave)	Doktorski rad
VO (obujam)	I-XVII + 125 stranica + 41 slika + 10 tablice + 171 navoda literature
AB (sažetak)	<p>Mediterranski šumski ekosustavi jedni su od najugroženijih u Republici Hrvatskoj, a zbog općekorisnih funkcija koje pružaju od iznimne su važnosti. Uz klimatske promjene, izloženi su utjecaju atmosferskog taloženja koje može biti dodatni izvor hranjivih tvari, ali i izvor onečišćenja koje uzrokuje ozbiljne i dalekosežne posljedice. Iako postoje istraživanja koja objašnjavaju utjecaj šuma na promjenu prostorne raspodjele i kemijskog sastava oborina koje dopiru na šumsko tlo, otopinu tla i vodotoke, malo je dostupnih podataka o borovim šumama na Mediteranu. Ciljevi istraživanja bili su odrediti koncentracije i opterećenja iona prispijelih atmosferskim taloženjem u ekosustavima alepskog i crnog bora te utvrditi ulogu njihovih krošnji na dinamiku kretanja iona prispijelih iz atmosfere. Također je cilj bio procijeniti stvarna opterećenja taloženja kiselih spojeva i dušika, usporediti ih s empirijskim kritičnim opterećenjima, te utvrditi unos i dinamiku kretanja iona, prispijelih atmosferskim taloženjem u otopinama i vodotocima. Područje istraživanja je u srednje dalmatinskom slijevnim području na lokalitetu alepskog i crnog bora. Na svakom lokalitetu odabrane su pokusne plohe (unutar šume, izvan šume i na opožarenom staništu). Prikupljanje, uzorkovanje i analiza svih vodenih uzoraka rađena je prema ICP metodologiji. Najviše koncentracije iona u šumi utvrđene su nakon sušnog perioda što je posljedica sezonalnosti oborina i ispiranja suho nataloženih čestica s krošnje drveća, što je posebno uočljivo u šumi alepskog bora. Utvrđeno je da su stvarna opterećenja dušikom prešla kritična opterećenja za šumu alepskog bora, ali ne i za šumu crnog bora. Također je utvrđeno da se</p>

---

opterećenje kiselim spojevima u šumi alepskog bora i crnog bora ne razlikuje. Uspoređujući koncentracije iona u oborinama s koncentracijama iona u otopinama prikupljenim lizimetrima na svim pokusnim ploham utvrđeno je da su koncentracije svih iona bile više u otopinama. Također, koncentracije gotovo svih iona u otopinama u šumi ispod šumske prostirke i 10 cm mineralnog dijela tla bile više nego u otopinama tla izvan šume i u otopini tla na opožarenom staništu. Usporedbom vodotoka na lokalitetima alepskog i crnog bora utvrđeno je da su jedino koncentracije  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NH}_4^+$  bile usporedive s atmosferskim taloženjem.

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

TI (Title)	The chemical composition and ion fluxes from atmospheric deposition in Aleppo pine ( <i>Pinus halepensis</i> Mill.) and black pine ( <i>Pinus nigra</i> J.F. Arnold) ecosystem in the catchment of Central Dalmatia
OT (Original title)	Kemijski sastav i tok iona atmosferskog taloženja u ekosustavima alepskoga bora ( <i>Pinus halepensis</i> Mill.) i crnog bora ( <i>Pinus nigra</i> J.F. Arnold) u srednjodalmatinskom slijevnom području
AU (Author)	Ivan Limić
AD (Address of Author)	Ivana Pavla II 24A, Klis, 21231 Ivan.Limic@krs.hr
SO (Source)	Library of Faculty of Forestry and Wood Technology, University of Zagreb, Svetošimunska cesta 23, 10000 Zagreb; Library of Institute for Adriatic Crops and Karst Reclamation, Put Duilova 11, 21000, Split
PY (Publication year)	2023
LA (Text language)	Croatian
DE (Descriptors)	atmospheric deposition, Aleppo pine, black pine, rainfall, soil solution, streamwater, ion concentrations
GE (Geo. Headings)	Republic of Croatia
PT (Publication Type)	Doctoral Thesis
VO (Volume)	I-XVII+ 125 pages + 41 figures + 10 tables + 171 references
AB (Abstract)	<p>Mediterranean forest ecosystems are among the most endangered in our country, and due to the general benefits they provide, they are of exceptional importance. With climate change, they are exposed to the influence of atmospheric deposition which can be an additional source of nutrients, but also a source of pollution that causes serious and far-reaching consequences. Although there are studies explaining the impact of forests on the spatial distribution and chemical composition of precipitation that reaches forest soil, soil solution, and streamwaters, there is little data available on pine forests in the Mediterranean.</p> <p>The aims of the research were to determine the concentrations and loads of ions deposited by atmospheric deposition in the ecosystems of Aleppo and black pine, and to determine the role of their canopies in the dynamics of the movement of ions coming from the atmosphere. To estimate the actual loads of acid and nitrogen deposition and compare them with empirical critical loads, and to determine the input and dynamics of the movement of ions deposited by atmospheric deposition in soil solution and streamwaters. The research area is the central Dalmatian watershed area at the site of Aleppo and black pine. On each site, experimental plots were selected (inside the forest, outside the forest, and on a burned site). Collection, sampling, and</p>

---

analysis of all water samples were done according to the ICP methodology. The highest concentrations of ions in the forest were determined after a dry period, which is due to the seasonality of precipitation and washing off dry deposited particles from tree canopies, which is particularly noticeable in Aleppo pine forests. It was found that actual nitrogen loads exceeded critical loads for Aleppo pine forests, but not for black pine forests. It was also found that the load of acid compounds in Aleppo and black pine forests does not differ. Comparing ion concentrations in precipitation with ion concentrations in soil solution collected by lysimeters on all experimental plots, it was found that the concentrations of all ions were higher in soil solutions. Also, the ions concentrations in soil solutions in forest below the forest floor, the mineral part of the soil, were higher than in soil solutions outside the forest and in soil solutions on the burned site. It was found that only the concentrations of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  in streamwater were comparable to atmospheric deposition.

---

## PODACI O MENTORIMA

**Prof. dr. sc Darko Bakšić**, rođen je 21. listopada 1971. godine u Banskoj Štiavnici, Republika Slovačka. Oženjen je i otac dvoje djece. Osnovnu školu završio je u Glini, a srednju šumarsku u Karlovcu. Diplomirao je 1997. godine na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Zapošljava se na Šumarskom fakultetu, na Zavodu za ekologiju i uzgajanje šuma 1. lipnja 1997. godine u suradničkom zvanju mlađeg asistenta. Poslijediplomski znanstveni studij Uzgajanje šuma upisao je 1997. godine, a magistarski rad obranio je 14. studenoga 2002. godine. Doktorski rad obranio je 6. listopada 2006. godine.

Do sada je biran u slijedeća znanstvena i znanstveno-nastavna zvanja: asistent (28. veljače 2003.), viši asistent (10. studenoga 2006.), znanstveni suradnik (12. prosinca 2007.), docent (21. svibnja 2008.), izvanredni profesor (21. studenoga 2012.), znanstveni savjetnik (27. lipnja 2013.) i redoviti profesor (10. srpnja 2018.) u području biotehničkih znanosti, polje šumarstvo, grana ekologija i uzgajanje šuma. Od 2019. godine je voditelj Ekološko-pedološkog laboratorija na Zavodu za ekologiju i uzgajanje šuma.

U Popis znanstvenika i istraživača Ministarstva znanosti i tehnologije upisan je pod matičnim brojem 218741. Prof. dr. sc. Darko Bakšić je do sada u koautorstvu objavio 50 znanstvenih radova u polju Šumarstvo, grana ekologija i uzgajanje šuma. Od toga 30 radova pripadaju a1 skupini znanstvenih radova, 12 radova a2 skupini znanstvenih radova te 8 radova koji nisu indeksirani u skupinama a1, a2 i a3. Sudjelovao je na 18 međunarodnih i 11 domaćih znanstvenih skupova na kojima je prezentirao 35 znanstvenih radova.

U okviru znanstveno-istraživačke aktivnosti do sada je bio angažiran na 15 nacionalnih znanstveno-istraživačkih i stručnih projekata financiranih od strane: Hrvatskih šuma d.o.o. (3), Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta (2), INA d.d. (2), Ministarstva poljoprivrede (1), Hrvatske zaklade za znanost (1), Nacionalnog parka Sjeverni Velebit (1), Državnog zavoda za zaštitu prirode (1), Parka Prirode Biokovo (1), Nacionalnog parka Risnjak (1), Nacionalnog parka Plitvička jezera (1), Parka Prirode Velebit (1), od čega je bio voditeljem dvaju tema u projektima Hrvatskih šuma d.o.o., te voditeljem projekata za Parkove prirode Biokovo i Velebit. Bio je suradnikom na dva projekta sufinancirana od strane EU.

Od 2007. do 2009. godine bio je tehnički urednik znanstvenog časopisa „Glasnik za šumske pokuse“, a od 2009 do 2015. godine glavni urednik istog časopisa. Od 2019. godine članom je uredništva časopisa Šumarski list, a od 2020. god. članom je uredništva časopisa Croatian Journal of Forest Engineering.

Kao nastavnik na Fakultetu šumarstva i drvne tehnologije prof. dr. sc. Darko Bakšić sudjeluje u izvođenju nastave iz predmeta Pedologija na dva preddiplomska studija, te predmetima Gospodarenje i zaštita šumskih tala (Gospodarenje tlom šumskih ekosustava po novom programu), kao i Zaštita tla i gospodarenje s tlom (Gospodarenje tlom po novom programu) na dva diplomatska studija. Isto tako, izvodi nastavu iz tri predmeta na doktorskom studiju: Sustavi klasifikacije tala, Koloidni kompleks i kemizam tla i Organska tvar tla i ciklus ugljika na sveučilišnom doktorskom studiju Šumarstvo i drvna tehnologija.

Kao suautor sudjelovao je u pisanju jednog sveučilišnog udžbenika i jednog sveučilišnog priručnika, zatim dvije znanstvene knjige, kao i poglavlja u još pet znanstvenih knjiga. Bio je mentorom na 18 diplomskih i završnih radova te jednom doktorskom radu, dok trenutno vodi jednog doktoranda.

U organizaciji znanstvenih skupova više je puta bio član organizacijskog odbora. Bio je član Upravnog vijeća Parka prirode Lonjsko polje i predsjednik Upravnog vijeća Parka prirode Biokovo.

Služi se engleskim i slovačkim jezikom. Član je Hrvatskog šumarskog društva, Hrvatskog tloznanstvenog društva i International Association of Wildland Fire.

**Dr. sc. Lukrecija Butorac**, viša znanstvena suradnica, rođena je 9. studenog 1975. godine u Supetru na otoku Braču, gdje je završila osnovnu školu i opću gimnaziju. Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu upisala je 1994. godine, gdje je diplomirala 1999. godine. Zaposlila se 2000. godine na Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša u Splitu kao znanstveni novak. U suradničko zvanje asistenta izabrana je 2007. godine, a potom u zvanje višeg asistenta 2011. godine. Na znanstveno radno mjesto znanstveni suradnik iz područja biotehničkih znanosti zaposlena je 2012. godine, a 2019. godine na radno mjesto viši znanstveni suradnik.

Završila je poslijediplomski studij iz uzgajanja i ekologije šuma te 2007. godine obranila magistarski rad. Disertaciju pod naslovom „Uloga i značaj šumske vegetacije na kršu u zaštiti tla od erozije“ obranila je 2011. godine na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Boravila je na kraćim usavršavanjima u Sloveniji, Italiji, Francuskoj i Španjolskoj.

U svom znanstvenom radu bavi se problematikom mediteranskih šuma (erozijom i zaštitom tla, izborom šumskih vrsta za pošumljavanje krša te utjecajem atmosferskog taloženja na šume).

Kao voditeljica i suradnica sudjelovala je na dvadesetak domaćih i međunarodnih znanstvenih i stručnih projekata te u radu domaćih i međunarodnih znanstvenih skupova i radionica. Njezina bibliografija sadrži 50-ak objava (poglavlja u knjigama, znanstveni, stručni i popularizacijski članci te sažetci u zbornicima skupova). Recenzirala je znanstvene radove i projekte u zemlji i inozemstvu.

Predstojnica je Samostalnog odjela za šumarstvo Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša te član Upravnog vijeća Instituta. Sudjeluje kao predavač u nastavi na preddiplomskom studiju Mediteranska poljoprivreda Sveučilišta u Splitu. Član je Akademije šumarskih znanosti, Hrvatskog šumarskog društva, Hrvatske komore inženjera šumarstva i drvne tehnologije.



## ZAHVALE

Tijekom posljednje četiri godine, mnogo ljudi je bilo uz mene i pružilo mi svoju neprocjenjivu pomoć na putovanju do ovog doktorskog rada. Sada je vrijeme da svima njima iskreno zahvalim.

Prije svega, želim izraziti veliku zahvalnost svojoj matičnoj instituciji, Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša. Hvala, na iznimnom povjerenju koje ste mi pružili i neprekidnoj podršci tijekom proteklih godina. Posebnu zahvalu dugujem ravnateljici Instituta, dr. sc. Katji Žanić, koja je uvijek bila na prvoj liniji obrane naših radnih mjesta, projekata i statusa u znanstvenoj zajednici.

Zahvalan sam i trenutnoj predstojnici zavoda Samostalnog odjela za šumarstvo i mentorici, dr. sc. Lukreciji Butorac. Hvala, što ste mi pružili priliku da upišem i dovršim doktorski studij i što ste mi uvijek pomagali, čak i kada toga nisam bio svjestan. Neizmjereno Vam hvala što ste marljivo vodili brigu o papirologiji svih terenskih istraživanja, usavršavanja i mog znanstvenog rada koje je pratilo ovo istraživanje. Hvala jer ste se pokazali Čovjekom, osobom koja nije zaboravila kako je to biti doktorand i koja je uvijek bila tu kad sam je trebao. Hvala što ste bili pristupačni, komunikativni i iskreni i što se nikada nisam libio pitati Vas nešto ili izreći svoje mišljenje. Hvala što ste, ne samo meni već i drugim kolegama uljepšavali početak radnog dana osmjehom i pozitivnom energijom. Vaša radna etika, entuzijizam i ljubav prema poslu velik su mi motivator za daljnji rad.

Veliko hvala mom mentoru, prof. dr. sc. Darku Bakšiću s Fakulteta šumarstva i drvne tehnologije. Hvala Vam na bezrezervnoj podršci i uvijek otvorenim vratima za pitanja i razgovor. Zahvaljujući Vama, naučio sam mnogo o istraživačkom procesu i stekao sam dragocjena znanja koja su mi bila neophodna za ovaj rad. Hvala, što ste me vodili kroz sve faze istraživanja i što ste vjerovali u moje sposobnosti. Vaša stručnost, posvećenost i strast prema ovom području bili su mi veliki poticaj za dalje. Hvala na mogućnosti da dio uzoraka analiziram u Vašem ekološko-pedološkom laboratoriju i time mi iskazali veliko povjerenje.

Hvala izv. prof. dr. sc. Ivanu Perkoviću i izv. prof. dr. sc. Viboru Roje i što su mi pomogli analizirati uzorke šumske prostirke i tla. Hvala prof. dr. sc. Damiru Ugarkoviću na razumijevanju i ukazanom povjerenju.

Iznimno sam zahvalan svom kolegi, dr. sc. Goranu Jeliću, na pomoći u prikupljanju i obradi podataka. Vaši savjeti i stručnost olakšali su mi mnoge faze istraživanja, a vašu spremnost da uskočite kada god je to bilo potrebno, neizmjereno cijenim.

Hvala dr. sc. Tamari Jakovljević bez čijeg projekta moje zaposlenje ne bi bilo moguće. Hvala što ste uvijek bili susretljivi i spremni pomoći kada mi je pomoć bila potrebna, a naročito kada nam ionski kromatograf nije radio. Također, zahvalan sam Moniki i Renati što su mi pružile podršku i pomogle s analizama uzoraka u laboratoriju.

Posebna zahvala ide dr. sc. Maja Veršić Bratinčević koja mi je nesebično pomagala u laboratoriju na Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša, i koja je imala vjere u mene i jako puno strpljenja s našim ionskim kromatografom „Bendijem“. Bendži, hvala ti što si nas služio, koliko toliko. Sad je vrijeme da ideš u zasluženu mirovinu.

Hvala svim kolegama s Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša koji su me podržavali i bili uz mene u svakom trenutku. Hvala Mariji, Ani, Filipi, Marku, Tonki, Maši, Miri, Radojki i Sandri koje su uvijek bili spremni pronaći pravi način kako bi mi pomogli.

Hvala dr. sc. Vedranu Šegoti koji me motivirao da prihvatim ovaj posao i koji je uvijek vjerovao i stajao uz mene. Hvala ti, Vedrane, što si mi pomogao determinirati svu vaskularnu floru koju sam prikupio na svojim pokusnim plohama.

Hvala prof. dr. sc. Ružici Beljo Lučić, što se s velikim žarom, ljubavlju i predanošću posvetila svakom doktorandu i njegovom problemu. Veliko ste bogatstvo Fakulteta šumarstva i drvne tehnologije.

Jedno veliko Hvala prof. dr. sc. Anki Ozani Čavlović, prvenstveno zato što je svoja, iskrena i što je od prvog dana fakulteta istinski vjerovala u mene.

Hvala svim djelatnicima Hrvatskih šuma d.o.o. UŠP Split, što su mi pružili svu tehničku i logističku pomoć neophodnu za provedbu istraživanja.

Također, hvala dr. sc. Ivanu Jerkoviću na savjetima oko statističke obrade podataka.

Hvala Državnom hidrometeorološkom zavodu na ustupljenim podacima.

Dr. sc. Lucija Lovreškov uspjeti smo! Puno smo naučili jedan o drugome. Uljepšala si mi ovo putovanje.

Hvala mom timu za krizne situacije!!

Bez vašeg osmijeha i pozitivne energije mnogi bi dani bili mnogo teži. Lea, Marina, Luce, Lidija, Mare, Ivo hvala vam što ste mi bili potpora kada je bilo najteže i što ste me istinski razumjeli u svim mojim veselim i teškim trenucima. Hvala što ste se povezali s mojim radom kao da je vaš i što ste uvijek bili spremni pomoći i biti uz mene, kad god sam vas trebao. Znam da me nije bilo uvijek lako slušati, hvala vam što jeste, uvijek. Sretan sam što ste dio ovog putovanja i bogatstvo je imati vas u svom životu. Jedno veliko Hvala Emanuelu i Tomi što su me bodrili i pomagali u mom zadnjem sprintu pred sami cilj.

Raphael hvala što si previdio i vjerovao da ću jednog dana postati *doktor Ivan*. Dok sam ja još samo sanjao o tome.

Nina, Mladene, Ivo, Stribore, Martina, Stipe, Ana Hvala vam.

Jako puno prijatelja, kolega i poznanika pomoglo mi je u ovom nezaboravnom putovanju, Hvala svima koji su na bilo koji način doprinijeli da sazrem, postanem osoba kakav danas jesam i da uspijem u nečemu o čemu sam maštao jako dugo.

A sada najveće HVALA ide mojoj obitelji koja nikada nije sumnjala u mene i koja mi je cijeli život bila iskrena podrška, u svim mojim realnim i manje realnim pothvatima.

Mama i Tata ne mogu Vam dovoljno zahvaliti na podršci koju ste mi davali u svim godinama školovanja i za vrijeme mojih životnih turbulencija. Nikada niste odustajali od mojih ideja i uvijek ste mi bili oslonac u svemu što sam radio. Samo mi znamo koliko je to nekada bilo teško. Hvala Vam što ste mi omogućili da se u cijelosti posvetim svom doktoratu i što ste uvijek, ali baš uvijek uskakali kad god je to bilo potrebno. Jedino vi znate moj cijeli put i bez Vas ovo bi putovanje bilo daleko teže.

*Mami i Tati*

*Sebi*

*Doktorski rad izrađen je u Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Lukrecije Butorac i prof. dr. sc. Darka Bakšića. Istraživanje je financirano projektom Hrvatske zaklade za znanost: „Projekt razvoja karijere mladih istraživača – osposobljavanje doktoranda“ (DOK-2018-09-5066), voditeljice dr. sc. Lukrecije Butorac te projektom „Procjena utjecaja atmosferskoga taloženja i ozona na mediteranske šumske ekosustave“ (IP-2016-06-3337), voditeljice dr. sc. Tamare Jakovljević.*

## SAŽETAK

Mediterranski šumski ekosustavi jedni su od najugroženijih u Republici Hrvatskoj. Uz klimatske promjene, izloženi su utjecaju atmosferskog taloženja za koje je tek odnedavno poznato da može biti dodatni izvor hranjivih tvari u šumama ali i izvor onečišćenja. Za razliku od šumskih ekosustava u drugim klimatskim zonama, u znanstvenoj je literaturi malo dostupnih podataka o utjecaju mediteranskih borovih šuma na prostornu raspodjelu i kemijski sastav oborina koje dopiru na šumsko tlo, otopine i vodotoke. Stoga su ciljevi ovog istraživanja: i) odrediti koncentracije i opterećenja iona prispjelih atmosferskim taloženjem u ekosustavima alepskog i crnog bora, ii) utvrditi ulogu njihovih krošanja na dinamiku kretanja iona prispjelih iz atmosfere, iii) procijeniti stvarna opterećenja taloženja kiselih spojeva i dušika i usporediti ih s empirijskim kritičnim opterećenjima, iv) utvrditi unos i dinamiku kretanja iona, prispjelih atmosferskim taloženjem, u otopinama i vodotocima. Područje istraživanja je srednje dalmatinsko slijevno područje na lokalitetu alepskog i crnog bora. Na svakom lokalitetu odabrane su pokusne plohe (unutar šume, izvan šume i na opožarenom staništu). Prikupljanje, uzorkovanje i analiza svih vodenih uzoraka rađena je prema ICP metodologiji. Najviše koncentracije iona u šumi utvrđene su nakon sušnog perioda kao posljedica ispiranja suho nataloženih čestica s krošnje drveća, što je posebno uočljivo u šumi alepskog bora. Utvrđeno je da su stvarna opterećenja dušikom prešla kritična opterećenja za šumu alepskog bora, ali ne i za šumu crnog bora. Također je utvrđeno da se opterećenja kiselim spojevima u šumi alepskog bora i crnog bora ne razlikuju. Na svim je pokusnim ploham utvrđeno da su koncentracije svih iona bile značajno više u otopinama nego u oborinama. Usporedbom vodotoka i oborina na lokalitetima alepskog i crnog bora utvrđeno je da je mokro atmosfersko taloženje imalo važan utjecaj jedino na koncentracije  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NH}_4^+$  u vodotocima. Zaključno, naši rezultati pokazuju da šume alepskog i crnog bora znatno i na različite načine utječu na procese mokrog atmosferskog taloženja. Dobivena saznanja su od velike važnosti za izradu budućih strategija za upravljanjem borovim šumama Mediterana i za utvrđivanje njihovih općekorisnih kapaciteta, osobito u svjetlu sve većeg atmosferskog onečišćenja te prilagodbe klimatskim promjenama.

Ključne riječi: atmosfersko taloženje, alepski bor, crni bor, oborine, otopine, vodotoci koncentracije iona

## EXTENDED SUMMARY

### **The chemical composition and ion fluxes from atmospheric deposition in Aleppo pine (*Pinus halepensis* Mill.) and black pine (*Pinus nigra* J.F.Arnold) ecosystem in the catchment of Central Dalmatia**

Suspended particles and gases from the atmosphere reach terrestrial and aquatic surfaces through dry and wet deposition, where they can serve as an additional source of nutrients for plants, but also as a source of pollution that disturbs the natural balance (Michael et al., 2020). The sources of their emissions to the atmosphere can be natural (oceans, flora, fauna, soil, fires) and anthropogenic (combustion, industrial processes, agriculture). Anthropogenic atmospheric deposition of sulfur (S) and nitrogen (N) has led to acidification and eutrophication of numerous terrestrial and aquatic ecosystems in Europe during the past century, peaking in the period 1970-1980 (Sliggers and Kakebeeke, 2004). In recent years, transboundary pollution with certain compounds, such as sulfur, has decreased due to EU air quality control policies. However, air pollution control strategies have not been equally effective for some other compounds, such as nitrogen (Aguillaume et al., 2016; Michael et al., 2020). This is attributed to increased emissions of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and ammonia (NH<sub>3</sub>) (Aguillaume et al., 2016).

Pollutants transported by air masses in the Republic of Croatia belong mostly to transboundary pollution, with sulfur accounting for 80%, nitrogen for 60%, and ammonia for 50% (HAOP, 2015). These pollutants mostly originate from neighboring countries' industrial activities, while ammonia emissions are attributed to agriculture in Croatia (HAOP, 2015). From 2014 to 2020, Croatia exceeded the emission limit for NH<sub>3</sub> set in the Directive on the Reduction of National Emissions of Certain Air Pollutants (2016/2284/EU). No exceedances were recorded for nitrogen oxides, volatile organic compounds (excluding methane), and sulfur dioxide (EEA, 2021).

In the 1970s, changes in forest health were noted throughout Europe due to transboundary air pollution, particularly with more pronounced drying trends (Hultberg and Grennfelt, 1992; Lorenz et al., 2010). Concern for the future of forests in Europe has led to intensive monitoring of spatial and temporal changes in forest ecosystems and the effects of environmental factors (climate, pollution, and atmospheric deposition), with the aim of collecting data on forest

response to stressors. To this end, the International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP Forests) was established in 1985 under the United Nations-European Commission Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP), in which Croatia has participated since 1987 (NN 76/2013).

Compared to other climatic regions, the Mediterranean is considered more sensitive to global changes, especially climatic changes, and atmospheric deposition (Sicard et al., 2016). The unfavourable trend of increasing temperatures and decreasing precipitation is particularly pronounced in the Mediterranean region, potentially amplifying the negative impacts of atmospheric deposition (FAO and Plan Bleu, 2018). Mediterranean forest ecosystems in Croatia are ecologically highly sensitive due to their geographical location, complex orography, specific meteorological conditions, and numerous sources of pollution (Škevin-Sović et al., 2012). They provide important ecosystem services and at the same time are among the most endangered ecosystems in our country (HAZU, 2013). Ions deposited by atmospheric deposition lead to changes in the ecological balance of the entire ecosystem. Atmospheric deposition, particularly of nitrogen (N) and sulphur (S) compounds, directly affects forests and forest ecosystems through foliage and indirectly through soil. Direct effects on forests include visible damage to leaves and tree crowns (Sievering et al., 2007), while indirect effects are manifested in soil eutrophication, groundwater eutrophication and soil acidification (Bobbink and Hettelingh, 2011; Rogora et al., 2016). Furthermore, excess nitrogen stimulates leaf growth, slows down the wood formation process, causes nutrient imbalances and reduces plant resistance (Vrbek, 2000; De Vries et al., 2014). However, nitrogen deposition can also have positive effects on forest growth and productivity (Ferretti et al., 2014).

The transport of ions deposited in forests by atmospheric deposition is influenced by vegetation type, season, precipitation intensity, and air temperature (Lorenz et al., 2010; De Vries et al., 2014). Some of the ions from precipitation are absorbed by vegetation through leaf/needle surfaces, reducing their concentration (Sievering et al., 2007). At the same time, dry deposited particles are leached by interception and reach the soil surface where they run off and/or infiltrate into the soil and become part of the soil solution (Vrbek, 2000; Vrbek, 2005; Aguilhaume et al., 2017; Jakovljević et al., 2019; Moslehi et al., 2019; Michael et al., 2020).

The forest floor covering soil (or parent material) is an important component in the nutrient cycling chain within the forest ecosystem. It plays an important role in buffering soil pH, adsorption capacity and has an impact on the soil hydrothermal and aerial regimes, among



others (Pernar, 2017). Numerous studies indicate that the effects of atmospheric deposition are most evident and rapid in the soil solution, especially in the surface layer (Vourlitis and Pasquini, 2008; De Vries et al., 2014; Ferretti et al., 2014). For example, deposition of acidic compounds (NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>) leads to leaching of nutrients (Ca, Mg, K, and Na) in the form of cations, resulting in a decrease in soil pH and increased mobility of heavy metals (De Vries et al., 2014; Ferretti et al., 2014). Similarly, atmospheric deposition and the condition of the forest in the watershed, as well as the quality of the soil solution they affect, can influence both surface and groundwater quality (Fernández-Sanjurjo et al., 1997; Rogora et al., 2016). For instance, long-term nitrogen deposition combined with a declining nitrogen retention capacity in mature forests can lead to "nitrogen saturation" in surface and groundwater. This condition occurs when nitrogen availability exceeds biological demand (Aber et al., 1989; Àvila and Rodà, 2012).

Considering the importance and sensitivity of the Mediterranean ecosystem, this study aims to investigate, at the catchment level, how wet atmospheric deposition is reflected in ion concentrations and fluxes in the Aleppo pine and Black pine forests, soil solution, and surface waters in the middle Croatian Adriatic coast. Additionally, the monitoring network for atmospheric deposition in Croatia will be expanded.

## **MATERIALS AND METHODS**

The study was conducted at two forest sites in central Dalmatia (eastern Adriatic coast, Croatia). One experimental plot was located in the coastal stand of Aleppo pine (*Pinus halepensis* Miller) in the region. The other plot was located in a black pine (*Pinus nigra* Arnold) stand in the hinterland. The dominant soil on the plots is Haplic/Leptic Cambisol, which alternates with Mollic. The climate is Mediterranean, characterized by a high seasonality, with warm, dry summers and mild wet winters. According to the Köppen climate classification, the plots belong to the hot-summer Mediterranean climate subtype (Csa).

To study the chemical composition and ion fluxes from wet atmospheric deposition, three experimental plots were established at each site: an open plot outside the forest (O), a plot in the forest under the canopy (Š), and a plot in a burned habitat (P). Precipitation collectors were randomly placed in the selected areas to measure atmospheric deposition (inside the forest KŠ, outside the forest- KO and on the degraded forest area-KP). Nine of them were placed inside the forest and three collectors outside the forest and on a degraded area. Samples of soil

solutions on the plots (in the forest, outside the forest, and in the degraded forest area) were collected using gravity lysimeters. Five lysimeters were randomly placed under the forest floor (ŠŠP) and under the top mineral soil layer (L) at a depth of 10 cm. All water samples were collected bi-weekly. Sampling, measurements, and analyses on the plots were carried out according to the manuals of the International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP Forests). The study period was from January 2019 to December 2022. Electrical conductivity (EC) and pH were measured on the unfiltered water samples. Quantitative determination of ions and alkalinity analyses were performed on filtered samples. Ion chromatography was used to determine the concentrations of anions and cations, i.e., chloride, nitrate, sulphate, ammonium, magnesium, sodium, calcium, and potassium. Actual nitrogen deposition loads were calculated for all water samples. Deposition of nitrogen compounds was compared to the critical loads for Mediterranean Pinus woodland. An enrichment ratio was applied to determine the degree of precipitation transformation in the forest (the ratio of the load of each ion in precipitation under the canopy to its load in the precipitation in the open area).

## **RESULTS AND DISCUSSION**

When comparing the data from KO and KŠ at the Aleppo and black pine sites, it was found that the volume of precipitation in KŠ samples decreased under the influence of the tree canopy. As expected, the concentrations of ions, the alkalinity values and the conductivity were significantly higher in the KŠ samples than in the KO samples, which can be explained by the leaching of dry deposited particles from the tree tops. Larger differences in concentrations between KO and KŠ samples were observed in Aleppo pine. The mean concentrations of most ions outside the forest and of all ions inside the forest were higher in Aleppo pine than in black pine. Concentrations and loads for  $\text{Ca}^{2+}$  were the highest at both sites in both KO and KŠ samples. Calcium can mainly be attributed to long-distance transport of soil dust and anthropogenic activities such as quarries or cement factories. At the Aleppo pine site, the concentrations of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  ions, and to a lesser extent,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions, depend on the distance from the sea surface. The largest differences in concentration, as well as the load, between KO and KŠ samples were observed for  $\text{K}^+$ . Higher concentrations of  $\text{NH}_4^+$  in KO samples at the black pine location are attributed to intensive agricultural activities and burning of vegetation. Precipitation amount was identified as an important meteorological factor influencing annual load and ion distribution in forest ecosystems. In KŠ samples of Aleppo and

black pine, the mean annual load for  $\text{NH}_4^+$  falls within low load values, while the load for  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  is in the high range. At the Aleppo pine site, the nitrogen load in KŠ samples was twice as high as in KO samples, while at the black pine site, they were nearly equal. Exceedance of the critical loads for total nitrogen was found in Aleppo pine, but not in black pine. When comparing rainfall amounts and ion concentrations outside the forest and on the burnt site, no difference was observed, indicating similar rainfall intervals and ion sources. On both sites, a decrease in the volume of infiltrating water that forms soil solution was measured compared to the volume of rainfall reaching the soil surface outside the forest, on the burnt site, or within the forest. Soil solution volumes in Aleppo pine were lower compared to black pine due to seasonal temperature fluctuations and rainfall intensity and volume.

The measured average concentrations of all ions, mean values of alkalinity, conductivity, and pH on all sites and experimental plots were higher in soil solution than in rainfall. Elevated soil pH values on both sites were caused by soil type, specifically, a high content of carbonates was measured on all plots. Additionally, the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  in soil solution below the forest floor was twice as high compared to concentrations in rainfall samples collected through leaching. High concentrations of  $\text{Mg}^{2+}$  in soil solution were observed on the burnt site of black pine, attributed to high values of  $\text{Mg}^{2+}$  in the soil. This conclusion is supported by the ratio of load between  $\text{Mg}^{2+}$  in rainfall and lysimeters on the burnt site, which is 7.5. Unlike other cations, the differences in concentrations and loads of  $\text{K}^+$  between the experimental plots and collectors were most pronounced for both sites.

## CONCLUSION

The precipitation volume inside the forest was lower compared to the precipitation levels outside the forest, while the mean ion concentrations in forest samples were higher than those in samples outside the forest. The highest ion concentrations in the forest were observed following a dry period, which can be attributed to the seasonal leaching and removal of dry deposited particles from the tree canopies, particularly notable in the Aleppo pine forest. Mean ion concentration values varied depending on the location. In the Aleppo pine forest, elevated  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations were influenced by the presence of the cement industry and quarry in the surroundings, while elevated  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{NO}_3^-$  concentrations were associated with proximity to the Adriatic Sea. In the black pine forests, elevated  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations were influenced by nearby agricultural activities and vegetation burning. Exceeding the empirically critical nitrogen load for Mediterranean pine forests was observed in the Aleppo pine forest,

but not in the black pine forest. Additionally, the acid deposition loads in the Aleppo and black pine forests were similar and did not differ.

Comparing the ion concentrations in precipitation collected with rain gauges with the ion concentrations in soil solutions collected with lysimeters, we find that the concentrations of all ions are higher in the soil solutions. Almost all ion concentrations, except  $\text{Ca}^{2+}$ , were higher in the forest soil solutions below the forest floor and 10 centimetres deep in the mineral soil than in the soil solutions outside the forest and in the soil solutions at the burned site. Our results indicate that the Aleppo and black pine forests significantly increase the element content in the forest soil through cycling processes.

The increase in  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  concentrations in the water of the Žrnovnica streamwater and the increase in  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in the water of the Suvava streamwater were caused by reduced precipitation and seasonal changes in the hydrology of the Central Dalmatian catchment rather than by atmospheric deposition. Only the concentrations of  $\text{NO}_3^-$  in the Žrnovnica and of  $\text{NH}_4^+$  in the Suvava streamwater were related to atmospheric deposition. Considering the limited number of studies in karst areas in the Mediterranean region, as well as the numerous variables that can simultaneously affect flux, concentrations and ionic loading, further research is needed to identify additional factors that can influence changes in the chemical composition of soil solutions and watercourses. Atmospheric deposition has only recently been recognised as an additional stress on Mediterranean forest ecosystems. Understanding the interaction between atmospheric deposition and Mediterranean forest ecosystems and monitoring these interactions is particularly important considering ongoing climate changes.

The study of chemical composition and ion fluxes in wet atmospheric deposition in Aleppo and black pine ecosystems in the Croatian Mediterranean region revealed important influence of these two tree species on the deposition fluxes in Mediterranean forests. The gained knowledge is the basis for the comprehensive understanding of the effects of these pine ecosystems on ion fluxes of atmospheric deposition in forest soils, soil solutions, and watercourses. These studies will allow scientists to use data generated in various models to investigate complex interactions and evaluate future forest management strategies.

## SADRŽAJ

PODACI O MENTORIMA .....	I
ZAHVALE .....	IV
SAŽETAK .....	IX
EXTENDED SUMMARY .....	X
<b>1. TERMINOLOGIJA I TEORIJSKI OKVIRI .....</b>	<b>1</b>
1.1. Učinci mokrog atmosferskog taloženja na šume .....	1
1.2. Zakiseljavanje tla i vode uslijed atmosferskog taloženja .....	2
1.3. Utjecaj atmosferskog taloženja dušika na šume .....	3
1.4. Važnost interakcije šumskog pokrova i oborina za mokro atmosfersko taloženje .....	4
1.5. Važnost interakcije oborina i tla za cikluse ekosustava .....	5
1.6. Mediteranske šume Hrvatske .....	7
<b>2. CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA .....</b>	<b>10</b>
<b>3. MATERIJALI I METODE .....</b>	<b>11</b>
3.1. Prirodne značajke istraživanog područja .....	11
3.2. Odabir lokaliteta istraživanja .....	15
3.3. Postavljanje pokusnih ploha .....	17
3.4. Vegetacija istraživanog područja .....	22
3.5. Prikupljanje uzoraka oborina .....	24
3.6. Prikupljanje uzoraka otopina .....	25
3.7. Prikupljanje uzoraka vode u vodotocima .....	27
3.8. Obrada i analiza vodenih uzoraka .....	28
3.9. Uzorkovanje i analiza šumske prostirke .....	30
3.10. Uzorkovanje i analiza tla .....	31
3.11. Uzorkovanje i analiza vaskularne flore .....	33
3.12. Analiza i obrada podataka .....	34
3.12.1. Validacija analitičkih rezultata mokrog atmosferskoga taloženja .....	34
3.12.2. Izračun intercepcije oborina .....	34
3.12.3. Procjena opterećenja dušikom i kiselim spojevima .....	34
3.12.4. Određivanje opterećenja i omjer opterećenja iona .....	36
3.13. Statistička analiza podataka .....	36
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>37</b>
4.1. Količina oborina izvan u usporedbi s količinom oborina u šumi .....	37

4.2. Uloga krošanja alepskog i crnog bora na kemijski sastav oborina i dinamiku kretanja iona prispjelih iz atmosfere .....	42
4.3. Značajke šumske prostirke i tla .....	54
4.4. Količina oborina, otopine ispod šumske prostirke i otopine tla .....	60
4.5. Kemijski sastav i koncentracije iona oborina, otopine ispod šumske prostirke i otopine tla 65	
4.6. Godišnji unos iona i njihovo ispiranje iz šumske prostirke i tla .....	74
4.7. Kemijski sastav vode u vodotocima na lokalitetu alepskog i crnog bora i njihova usporedba s kemijskim sastavom oborina .....	80
5. RASPRAVA.....	86
5.1. Utjecaj krošnje alepskog i crnog bora na kemijski sastav oborina .....	86
5.2. Opterećenje dušikom i kiselim spojevima na istraživanim lokalitetima .....	92
5.3. Kemijski sastav oborina u odnosu na kemijski sastav otopina na istraživanim lokalitetima 94	
5.4. Kemijski sastav oborina i vode u vodotocima .....	99
6. ZAKLJUČCI .....	102
7. LITERATURA .....	104
8. Životopis .....	123

# 1. TERMINOLOGIJA I TEORIJSKI OKVIRI

Atmosfersko taloženje jedan je od glavnih mehanizama u biogeokemijskim ciklusima kemijskih elemenata, odnosno ima temeljnu ulogu u njihovoj preraspodjeli na površini planeta. Brojni su izvori koji ispuštaju čestice i plinove u atmosferu, koji se potom prenose na različite udaljenosti i talože se na kopnene i vodene površine Zemlje. Može ih se podijeliti u dvije osnovne skupine: prirodni i antropogeni izvori (Vet i sur., 2014; Michel i sur., 2020; EEA 2021; Michel i sur., 2022; Chang i sur., 2023). Prirodni izvori uključuju emisije koje potječu iz vulkanskih erupcija, prašine i pustinjskog pijeska transportiranih vjetrom na različite udaljenosti, prirodnih požara, morskih aerosola i slično. S druge strane, antropogeni izvori taloženja obuhvaćaju emisije koje proizlaze iz ljudskih aktivnosti, kao što su građevinarstvo, energetika, poljoprivreda, industrijski procesi, požari, promet i slično (EEA, 2021; Michel i sur., 2021). Emisije iz zraka dopijevaju u ekosustave putem suhog i mokrog atmosferskog taloženja. Suho atmosfersko taloženje sastoji se od plinova, aerosola i prašine koji djelovanjem sile teže, neovisno o oborinama dopijevaju na površinu Zemlje (Michel i sur., 2020). Mokrim atmosferskim taloženjem emisije iz zraka oborinama dopijevaju na površinu Zemlje (kiša, tuča, snijeg i dr.).

Za što potpunije razumijevanje ovih ciklusa neophodna su kvantitativna i kvalitativna istraživanja atmosferskih taloženja. Analiza kemijskog sastava oborina primijenjuje se u istraživanju atmosferskog taloženja jer pruža detaljan uvid u vrstu i izvore čestica i kemijski sastav zraka (Keresztesi i sur., 2019). Oborine sadrže primarne disocirane čestice, kao što su kloridi ( $\text{Cl}^-$ ), ioni natrija ( $\text{Na}^+$ ), kalija ( $\text{K}^+$ ), magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$ ) i kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ) i sekundarne disocirane čestice, koje uključuju sulfatne ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitratne ( $\text{NO}_3^-$ ) i amonijeve ione ( $\text{NH}_4^+$ ) (Araujo i sur., 2015).

## 1.1 Učinci mokrog atmosferskog taloženja na šume

Ioni prispjeli u šumske ekosustave mogu imati pozitivne i negativne učinke na okoliš. Primarni bazični kationi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$ ) mogu pozitivno djelovati na šumski ekosustav i oni su važni za mnoge procese u prirodi. Pozitivan učinak očituje se kroz smanjenje kiselosti oborina uslijed neutralizacije sumporne i dušične kiseline, održavanje pH-vrijednosti tla te

njihov značaj u rastu biljaka, što ih čini ključnim elementima za održivost ekosustava (White i Broadley, 2003; Du i sur., 2018; Zhang i sur., 2020; Michel i sur., 2022). Izvori bazičnih kationa uglavnom potječu s površine tla ili mora (Mosello i sur., 2002; Araujo i sur., 2015; Karavoltos i sur., 2017). Glavni izvori  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  su čestice tla nastale uslijed trošenja dolomitnih i vapnenačkih stijena ili pak saharska prašina (Araujo i sur., 2015; Jakovljević i sur., 2019). Uslijed prekomorskog transporta saharske prašine u atmosferi, u južnim dijelovima Europe su prisutne visoke koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona, koje imaju visok neutralizacijski kapacitet (Michel i sur., 2022). Također, eksploatacija vapnenca i proizvodnja cementa su lokalni izvori  $\text{Ca}^{2+}$  (Bačić i sur., 1999). Ioni  $\text{Na}^+$  dopijevaju na kopnene i vodene površine putem atmosferskog taloženja  $\text{NaCl}$ , koji se prenosi zračnim masama, a potječe iz mora. Pri tome njegova koncentracija u atmosferi opada s udaljavanjem od mora (Araujo i sur., 2015; Jakovljević i sur., 2019; Keresztesi i sur. 2019). Osim navedenog, taloženje amonijevih iona ( $\text{NH}_4^+$ ) može pozitivno djelovati na rast i produktivnost šuma (Ferreti i sur., 2014). S obzirom na to da biljke najlakše primaju dušik u obliku nitrata, važnost amonijevih iona je značajna na staništima sa srednjom i nižom razinom hraniva i područjima koja oskudijevaju dušikom, kao što je Mediteran (Bobbink i sur. 2010; De Marco i sur., 2014).

S druge strane, negativni učinci na okoliš ponajviše se odnose na prekomjerno taloženje spojeva dušika (N) i sumpora (S). Dušik i sumpor glavni su sastojci kiselih taloženja. Dugotrajni unos dušika i sumpora doprinosi zakiseljavanju kopnenih i vodenih ekosustava. Utvrđeno je da kiselo taloženje dovodi do degradacije kvalitete tla i vode, što dovodi do štetnih učinaka na šumski ekosustav (Pardo i sur., 2011; Wright i sur., 2018; Cheng i sur., 2022), a njihov oporavak od učinaka zakiseljavanja može trajati desetljećima (Shao i sur., 2020.). Talozenje kiselih spojeva utječe na šume i šumske ekosustave izravno putem lišća te posredno preko tla i voda. Izravni učinci uključuju vidljiva oštećenja lišća i krošnje (Sievering i sur., 2007), dok se posredni učinci očituju kroz eutrofikaciju vode i zakiseljavanje vode i tla (Rogora i sur., 2016; Bobbink i sur., 2022).

## **1.2. Zakiseljavanje tla i vode uslijed atmosferskog taloženja**

Taloženje kiselih spojeva ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ) rezultira ispiranjem hraniva i bazičnih kationa ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$ ), što uzrokuje snižavanje pH-vrijednosti, odnosno dovodi do zakiseljavanja tla te posljedično rezultira većom pokretljivošću teških metala (Clark i sur., 2007;



Bobbink i sur., 2010; De Vries i sur., 2014; Ferretti i sur., 2014). Isto tako, atmosfersko taloženje može utjecati na kvalitetu kako površinske tako i podzemne vode (Rogora i sur., 2016).

Osjetljivost voda na zakiseljavanje, osim o količini atmosferskog taloženja, ovisi i o pufernom kapacitetu tla i geološkoj podlozi u slivovima. Mineralna podloga može biti vrlo otporna na kemijsko trošenje te stvara tla s niskom sposobnošću puferiranja, što znači da ta tla imaju manju sposobnost neutraliziranja kiselosti. Takva slabo puferirana tla imaju ograničenu sposobnost održavanja stabilne pH-vrijednosti te često imaju nisku zasićenost bazama ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{K}^+$ ). Dakle, takva tla imaju manju mogućnost kationske izmjene, pa su anioni pokretniji i lakše se ispiru iz tla u površinske ili podzemne vode (Austnes i sur., 2018). Tijekom vremena taloženje kiselih spojeva će iscrpiti bazične katione iz tla (Kirchner i Lydersen, 1995). Isto tako, sama dubina tla ima važnu ulogu u regulaciji vodnog režima i kemijskih procesa u tlu. Prilikom procesa infiltracije vode kroz dublje slojeve tla, produljuje se vremenski period njihovog kontakta s organskim i mineralnim dijelovima tla te se omogućuje duža izmjena tvari (hraniva i bazičnih kationa) između vode i tla. Dublja tla, zbog većeg broja čestica tla, stvaraju više mjesta za adsorpciju i zadržavanje bazičnih kationa, povećavajući kapacitet tla za njihovu pohranu. Stoga, dublja tla imaju veću sposobnost održavanja pH-vrijednosti tla i kemijske ravnoteže (Kirchner i Lydersen, 1995; Austnes, i sur., 2018;). Osim svojstava mineralnog dijela matične podloge i dubine tla, osjetljivost površinskih voda na zakiseljavanje ovisi o geološkoj (litološkoj) podlozi, koja može jako varirati među regijama ali i između slijevova unutar istih regija. Tako vapnenačka podloga unutar slijeva može biti dovoljna da se izbjegne zakiseljavanje površinskih voda, a sama osjetljivost na zakiseljavanje može jako varirati među regijama (Skjelkvåle i Wright, 1998; Austnes, i sur., 2018).

### **1.3. Utjecaj atmosferskog taloženja dušika na šume**

Višak dušika u šumskim ekosustavima stimulira rast lisne mase i povećava produktivnost drveća što posljedično dovodi do povećanja zahtjeva prema hranivima, usporava procese odrvenjavanja, uzrokuje poremećaje u ishrani i smanjuje otpornost biljaka (Vrbeč, 2000; De Vries i sur., 2014). Isto tako, uslijed prekomjenog taloženja dušikovim spojevima dolazi do povećanja koncentracije dušika u nadzemnim dijelovima biljaka, što dovodi do povećanog rasta drveća, a dušikovi se spojevi opet vraćaju u tlo preko nadzemnih i podzemnih dijelova biljaka i šumske prostirke. Dolazi do mineralizacije, ponovnog usvajanja dušika preko

biljnog korijenja. Upravo iz tog razloga prema Aber i sur., (1989), vrijednosti dušika u ekosustavu će nastaviti rasti sve dok su dušikovi unosi veći nego njegovi gubici.

Povećane koncentracije dušika nataloženog iz atmosfere mogu dovesti do prekoračenja kritičnih opterećenja za pojedine biljne vrste (Bobbink i Hettelingh 2010; De Marco i sur., 2014; De Vries 2021; Bobbink i sur., 2022). Kritična opterećenja za dušik (eng. *Critical Loads for Nitrogen – CL<sub>N</sub>*) odnose se na procjene količine taloženja dušikovih spojeva koje ekosustav može podnijeti bez značajnih štetnih učinaka. Prekoračenje kritične vrijednosti opterećenja dušika negativno se odražava na vegetaciju smanjenjem raznolikosti biljnih vrsta, povećavanjem njihove ranjivosti na biotske i abiotske čimbenike te smanjenjem sposobnosti biljaka da se prilagode ekstremnim vremenskim uvjetima (Bobbink i sur., 2011; De Vries i sur., 2015; Bobbink i sur., 2022). Prekoračenje kritičnog opterećenja dušikom utvrđeno je za oko 11 % površina svjetskih kopnenih ekosustava obraslih spontanom vegetacijom. Najviše su pogođene regije: SAD (20 %) zapadna Europa (30 %), istočna Europa (80 %), južna Azija (60 %), istočna Azija (40 %) i jugoistočna Azija (30 %) (Dentener i sur., 2006).

Atmosfersko taloženje dušika može utjecati na površinske i podzemne vode (Fernandez-Sanjurjo i sur., 1997; Rogora i sur., 2016). Na primjer, dugotrajno atmosfersko taloženje dušika može dovesti do "zasićenja dušikom" u kopnenim ekosustavima (Aber i sur., 1989), što dovodi do pojačanog ispiranja  $\text{NO}_3^-$  ili  $\text{NH}_4^+$  ispod zone zakorijenjivanja. Takva povećanja anorganskog dušika očituju se povišenim koncentracijama u površinskim vodama i može doći do „zasićenja dušikom“ u površinskim i podzemnim vodama.

#### **1.4. Važnost interakcije šumskog pokrova i oborina za mokro atmosfersko taloženje**

U šumskim ekosustavima, tok iona te njihova koncentracija i opterećenje usko su povezani s hidrološkim ciklusom, odnosno mokrim atmosferskim taloženjem. Voda djeluje kao glavno otapalo i sredstvo za prijenos iona između nadzemnog dijela drveća i šumskog tla, ali i površinskih voda (Bruijnzeel i sur., 2001). Također, šumska vegetacija ima utjecaj na zadržavanje oborina, filtriranje i pročišćavanje vode te na njezino otjecanje i poniranje. Jedan se dio oborina gubi u kontaktu s nadzemnim biljnim organima, te biljnim ostacima na tlu, što reducira njezin ulazak u tlo. Taj se proces naziva intercepcija, koja u šumama može iznositi i preko 50 % (Aguillame, 2015; Aguillame i sur., 2017). Intercepcija ovisi o vrsti i starosti vegetacije, godišnjoj raspodjeli oborina, vegetacijskom periodu i dr. Drugi dio oborina

dospijeva na tlo, izravno kroz prostor između krošanja drveća i neizravno kroz krošnju (Balestrini i sur., 2007; Mazza i sur., 2011; Avila i sur., 2017; Aguilhaume i sur., 2017; Kozłowski i sur., 2020). Vegetacijski pokrov ne samo da mijenja prostorni raspored oborina, već utječe i na koncentracije otopljenih tvari prispjelih na šumsko tlo (Meixner i Fenn 2004; Anatolaki i Tsitouridou., 2007; Ochoa-Hueso i sur., 2011). Volumen oborina koji prolazi kroz šumski pokrov se redistribuira, a njihov kemijski sastav se modificira (obogaćuje ili osiromašuje). Oborine se djelomično nakupljaju na granama, iglicama, lišću, plodovima itd., što dovodi do interakcije pojedinih kemijskih elemenata (aniona i kationa) s vegetacijom. S jedne strane, dolazi do adsorpcije iona kroz puči lišća/iglica što može uzrokovati smanjenje koncentracije iona koji će prispjeti na šumsko tlo (Kristensen i sur., 2004; Sievering i sur., 2007; Inbar i sur., 2014; García-Gómez i sur., 2016; Jakovljević i sur., 2019; Lucas-Borja i sur., 2019). S druge strane, čestice nakupljene suhim taloženjem se ispiru s krošanja drveća i time se povećavaju koncentracije dospjelih iona na šumsko tlo (Aguilhaume i sur., 2017; Jakovljević i sur., 2019; Michel i sur., 2020). Utvrđeno je da su nadzemni dijelovi šume sposobni prikupiti veliku količinu suhih i mokrih čestica iz atmosfere, sudjelujući na taj način u procesu pročišćavanja zraka (Balestrini i sur., 2007; Aguilhaume, 2015; Jakovljević i sur., 2019; Zhang, i sur., 2021).

### **1.5. Važnost interakcije oborina i tla za cikluse ekosustava**

Osim interakcije oborinske vode s vegetacijskim pokrovom, ona stvara interakciju i s tlom, odnosno ona može površinski otjecati ili se pak infiltrirati u tlo. Infiltracija je jedan od važnijih čimbenika za kretanje vode od površinskih do dubljih slojeva tla, a ovisi o intenzitetu oborina koja dospijeva na tlo, kao i teksturi, strukturi i građi površine tla, nagibu, ukupnoj poroznosti itd. Količina infiltracije ovisi i o početnom sadržaju vlage u tlu. Infiltrirana voda se premješta u dublje slojeve pod utjecajem gravitacijske sile ili sila tenzija (Pernar, 2017). Infiltracija vode u tlo s njegove površine važan je način ulaska vode u kopnene ekosustave, tako da je voda u tlu zapravo suspenzija tla, odnosno otopina tla, koja može imati različite koncentracije pojedinih tvari i predstavlja vrlo aktivnu i dinamičnu komponentu tla (Čirić 1986; Vrbek, 2005; Moslehi i sur., 2019). Otopina se tla odnosi na vodu i otopljene tvari koje su prisutne u prostorima između čestica tla, a dostupni su korijenu biljaka te se u njoj odvija većina biogeokemijskih procesa. Kemijski sastav otopine tla rezultat je dinamičke ravnoteže između čvrste, tekuće i plinovite faze tla (Pernar, 2017).

Ona može sadržavati hranjive tvari neophodne za rast biljaka (mikroelemente i mikroelemente) koji su važni za različite metaboličke procese u biljkama. Također, pruža vrijedne informacije o dinamici ciklusa nutrijenata i njihovoj dostupnosti biljkama, utjecaju i pokretljivosti zagađenja unutar profila tla. Štoviše, promjene uzrokovane antropogenim utjecajem mogu se značajno odraziti na kemijski sastav otopine tla (Cheng i sur., 2022).

Brojna svojstva tla mogu utjecati na raspoloživost i mobilnost hranjivih tvari u tlu, a samim time i na kemijski sastav otopine tla u svakom horizontu. Na primjer, električna vodljivost može utjecati na smanjenje ili povećanje koncentracije hranjivih tvari. Različite pH-vrijednosti utječu na mobilnost hranjivih tvari u tlu. Organska tvar može djelovati kao rezervoar hranjivih tvari i imati pozitivan utjecaj na strukturu i vodni kapacitet tla. Procesima razgradnje organske tvari oslobađaju se hranjive tvari koje se mogu isprati dublje u profil tla, premještajući se iz dijelova s visokom koncentracijom hranjivih tvari prema dijelovima s nižom koncentracijom, a samim time mijenjajući kemijski sastav otopine tla.

Organski materijal u različitim fazama razgradnje predstavlja jedinstven medij koji zadržava vodu i provodi je na prilično drugačiji način u usporedbi s mineralnom sastavnicom tla (Pernar, 2017). Šumska prostirka predstavlja ukupne organske ostatke površ mineralnog dijela tla, bez obzira na stupanj razgradnje (Pernar, 2017) i ima značajnu ulogu u puferiranju pH-vrijednosti tla, kapacitetu adsorpcije i vezanju iona (akumuliranju hraniva i štetnih tvari). Ona utječe na hidrotermički i zračni režim tla (Antić i sur., 1987; Pernar, 2017), a zbog visokog kapaciteta izmjene kationa može djelomično neutralizirati kisele ione prispijele oborinama ( $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$ ). Također, sprječava nagli pad pH-vrijednosti što dovodi do smanjivanja ispiranja bazičnih kationa (Pernar, 2017). Infiltracijom vode kroz šumsku prostirku dolazi do obogaćivanja dubljih slojeva tla, odnosno zone ukorijenjivanja hranjivim tvarima, potrebnim za rast i razvoj biljaka. Kemijski sastav šumske prostirke, kao i njen utjecaj na kemijski sastav otopine u mineralnom dijelu tla ovisi o biljnoj zajednici, utjecaju gospodarenja, mikroklimatskim uvjetima, karakteristikama tla, godišnjem dobu, kemijskim sastavu oborina itd.

Razumijevanje utjecaja atmosferskog taloženja na promjene kemijskog sastava tla dugotrajan je proces. Brojne studije upućuju na to da se učinci atmosferskog taloženja najjasnije i najbrže uočavaju u otopini tla, posebno njegovom površinskom sloju (Ferretti i sur., 2014; De Vries i sur., 2014; Moslehi i sur., 2019). Za razliku od kemijskih pokazatelja tla, otopina tla prikazuje trenutnu interakciju između atmosferskog taloženja i tla (De Vries i sur., 2014) i neizostavan je parametar za razumijevanje toka iona u ekosustavima. Kvantificiranje tokova hranjivih tvari na

površini i u otopini tla značajno je zbog razumijevanja biogeokemijskog kruženja hranjivih tvari. Uz navedeno, hranjive tvari u otopini tla su najdostupnije biljkama (Moslehi i sur., 2019). Kvaliteta otopine tla u šumskim ekosustavima jedan je od ključnih faktora koji određuje kvalitetu površinske i podzemne vode.

## **1.6. Mediteranske šume Hrvatske**

Šumski ekosustavi važni za globalno kruženje vode, hranjivih i štetnih tvari, smatraju se ključnima za održavanje globalnih ekosustava. Proučavanje kretanja tvari kroz ove ekosustave pruža nam uvid u prirodno kruženje elemenata. Razumijevanje navedenih procesa od iznimne je važnosti za šumske ekosustave, a naročito za Mediteranske šume.

Naime, mediteranska se regija, kako u svijetu tako i u Republici Hrvatskoj, u odnosu na druge bioklimatske regije smatra osjetljivijom na globalne, dominantno klimatske promjene i atmosfersko taloženje (Sicard i sur., 2016). Nepovoljan trend povećanja temperature i smanjenja oborina izraženiji je upravo u Mediteranskoj regiji što potencijalno povećava negativan utjecaj atmosferskog taloženja (FAO i Plan Bleu, 2018). Mediteranski šumski ekosustavi zauzimaju 24 % ukupne šumske površine Republike Hrvatske te osim gospodarske funkcije imaju neprocjenjivu ulogu u pružanju općekorisnih funkcija šuma: ekoloških, socijalnih i socijalno-ekoloških (Matić i sur., 2011). Osjetljivost mediteranskih šuma povezana je s trendom povećanja temperature i požara, degradacijom vodnih resursa, povećanom potražnjom za vodnim resursima, a u novije vrijeme zagađenjima zraka (Field i sur., 2014; FAO i Plan Bleu, 2018) što može dovesti do ozbiljnih i dalekosežnih posljedica na okoliš.

Alepski i crni bor jedni su od najvažnijih vrsta drveća za pošumljavanje suhih i kamenitih terena eumediterana i submediterana. Oni su jedni od najrasprostranjenijih i najznačajnijih vrsta Mediteranskih šuma u Republici Hrvatskoj. Iako šume alepskog i crnog bora u Republici Hrvatskoj nemaju gospodarski značaj, od iznimne su važnosti zbog svojih općekorisnih funkcija. One utječu na stvaranje šumske prostirke i humusa, regulaciju vodnog režima i smanjenje erozije tla (Butorac i sur., 2009; Topić i sur., 2020).

Šume alepskog bora rasprostiru se na području zapadnog Mediterana, dok se u istočnom Mediteranu može pronaći nekoliko prirodnih i umjetnih populacija (Fady i sur., 2003). Prema Farjon i sur., (2010) i Mauri i sur., (2016) alepski bor je najrašireniji i najzastupljeniji među sredozemnim borovima te pokriva gotovo 6,8 milijuna ha. Zauzima oko 10 % šuma svih uzgojnih oblika na Mediteranu (Barčić i sur., 2003). Prema Šumsko gospodarskoj osnovi

područja Republike Hrvatske za razdoblje 2016. – 2025., alepski bor se rasprostire na površini od oko 36668 ha i raste duž cijele obale i većine otoka. Raste u uvjetima godišnje količine oborina od 350 do 700 mm i apsolutne srednje minimalne temperature zraka između -2 °C i +10 °C (Fady i sur., 2003; Mauri i sur., 2016;) te podnosi visoke temperature i sušu. Spada u skupinu pirofita, odnosno vrsta čije širenje potpomažu požari (Trinajstić, 1993; Tekić i sur., 2014;). Uspješno raste na plitkim tlima na vapnenačkoj podlozi i na flišu (Franjić i Škvorc, 2010). Prilagodljiv je na različite pedološke, hidrološke i klimatske uvjete i vrlo dobro raste na degradiranim staništima (Franjić i Škvorc, 2010; Tekić i sur., 2014). Ova eurivalentna vrsta ima vrlo brz rast i mogućnost prirodnog širenja i pomlađivanja, stoga je jedna od najvažnijih vrsta za pošumljavanje na Mediteranu (Vidaković, 1993). Alepski bor je vazdazelena, jednodomna, anemofilna, heliofilna i kserofilna vrsta (Franjić i Škvorc, 2010).

Šume crnog bora imaju vrlo izrazito diskontinuiran areal i veliku varijabilnost (Franjić i Škvorc, 2010). Prirodno se rasprostiru na području južne Europe, sjeverozapadne Afrike i Male Azije. Sa svojih 3,5 milijuna ha, uz alepski bor, jedna je od najrasprostranjenijih vrsta četinjača na području Balkana i Male Azije (Isajev i sur., 2004; Enescu i sur., 2016). U Republici Hrvatskoj je rasprostranjen uzduž Dinarida, te na području dalmatinskih otoka (Brač, Hvar, Korčula) i poluotoka Pelješca (Franjić i Škvorc, 2010). Od svih šumskih kultura na šumsko-gospodarskom području u Republici Hrvatskoj, crni bor je najzastupljenija vrsta 20,59 %. (Čović, 2017). Prema Šumsko gospodarskoj osnovi područja Republike Hrvatske za razdoblje 2016. – 2025., crni bor se rasprostire na površini od oko 44889 ha. Prirodno se rasprostire od 350 metara nadmorske visine u Italiji do 2200 metara nadmorske visine na planini Taurus (Isajev i sur., 2004 ; Enescu i sur., 2016). Vrsta je sa najširokom ekološkom amplitudom s obzirom na vlažnost staništa i temperaturu, i to ne samo među borovima, nego i među svim drvećem u jugoistočnoj Europi (Vidaković, 1993; Barčić i sur., 2003). Raste u uvjetima godišnje količine oborina od 800 – 1500 mm (Isajev i sur., 2004) i srednje godišnje temperature između 6 – 12 °C (Čović, 2017). Na staništima pretplaninskih populacija apsolutne minimalne temperature spuštaju se i do -40 °C, a na staništima populacija brdskog pojasa apsolutne maksimalne temperature prelaze 45 °C (Čović, 2017). Najčešće dolazi na dolomitnoj i vapnenačkoj podlozi, ali ga ima i na silikatima, suhim, kamenitim te pjeskovitim terenima. Jednodomna je, vazdazelena, heliofilna, anemofilna i kserofilna vrsta (Franjić i Škvorc, 2010). Ova brzorastuća vrsta jedna je od ekonomski najvažnijih četinjača u južnoj Europi. Raste u čistim sastojinama, a rjeđe u mješovitim, te se pošumljavanjem proširio i izvan svog prirodnog staništa (Isajev i sur., 2004).

Malobrojna su istraživanja atmosferskog taloženja provedena u Mediteranskim šumskim ekosustavima u Hrvatkoj (Vrbek, 2000; Vrbek, 2005; Jakovljević i sur., 2019). S obzirom na važnost i osjetljivost mediteranskog ekosustava, ovom doktorskom disertacijom će se na razini slijeva istražiti kako se atmosfersko taloženje reflektira na tok iona, njihove koncentracije i opterećenja ispod krošanja drveća, otopini tla i površinskim vodama te će se proširiti mreža praćenja atmosferskog taloženja u Republici Hrvatskoj.

## 2. CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA

Svrha istraživanja, provedenog u okviru izrade doktorske disertacije bila je uspostaviti praćenje atmosferskog taloženja u šumskim ekosustavima alepskog i crnog bora te na njihovim degradiranim staništima na razini slijeva. Očekivano je da će dobiveni rezultati doprinijeti boljem razumijevanju odnosa i utjecaja atmosferskog taloženjem na tlo, otopine i vodotoke u navedenim šumskim ekosustavima. Proširit će se mreža praćenja atmosferskog taloženja u Republici Hrvatskoj, posebice za područje Mediterana. Dobiveni rezultati trebali bi pomoći održivom gospodarenju i zaštiti navedenih ekosustava.

Sukladno navedenom, glavni ciljevi istraživanja bili su:

- Utvrditi ulogu krošanja alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) i crnog bora (*Pinus nigra* J. F. Arnold) na dinamiku kretanja iona prispjelih iz atmosfere.
- Procijeniti stvarna opterećenja taloženja kiselih spojeva i dušika i usporediti ih s empirijskim kritičnim opterećenjima.
- Utvrditi unos i dinamiku kretanja iona, prispjelih atmosferskim taloženjem, u otopini tla i vodotocima.

U uvodu doktorskog rada, na temelju dostupne literature, opisani su izvori i utjecaji atmosferskog taloženja na šumske ekosustave kao i njihovi međusobni odnosi temeljem čega su postavljene istraživačke hipoteze:

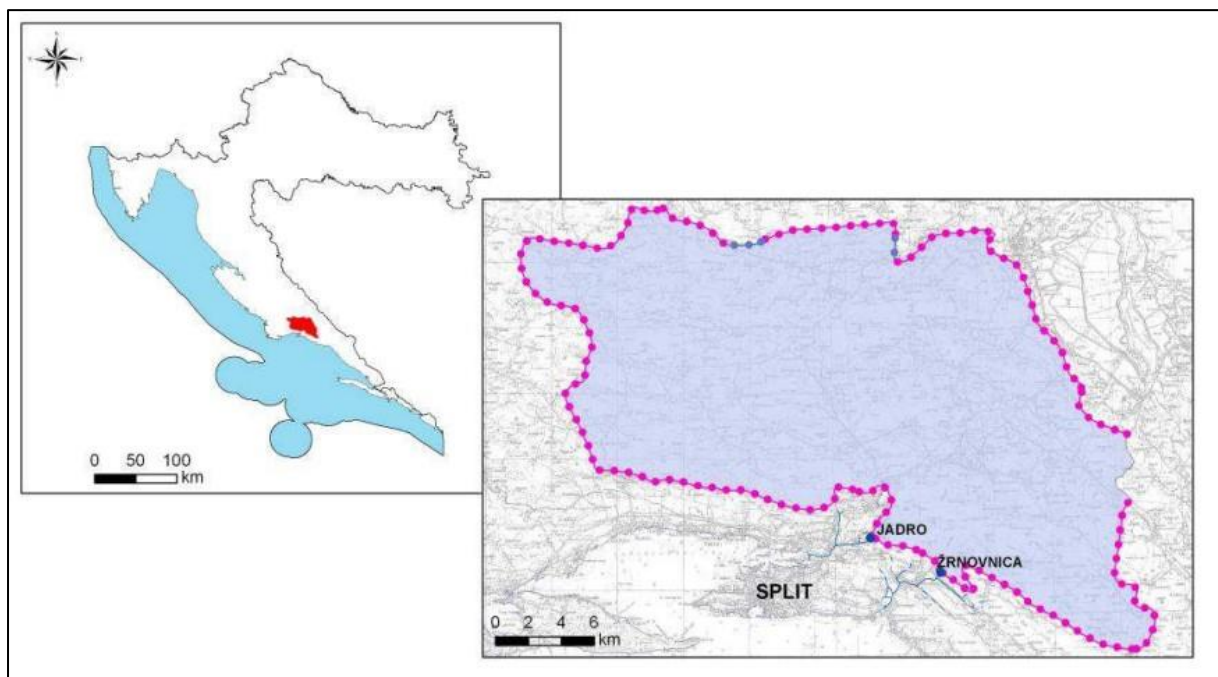
- Kemija atmosferskog taloženja i interakcija iona u kontaktu s vegetacijom utječe na koncentracije iona prispjele u otopinu tla.
- Koncentracije iona atmosferskog taloženja u šumi prispjele prokapljanjem više su nego izvan šume.
- Stvarna opterećenja taloženja kiselih spojeva manja su od empirijskih kritičnih opterećenja, a stvarna opterećenja taloženja dušika veća su od empirijskih kritičnih opterećenja.
- Vertikalna diferencijacija i vegetacija utječu na koncentracije iona u otopini tla.



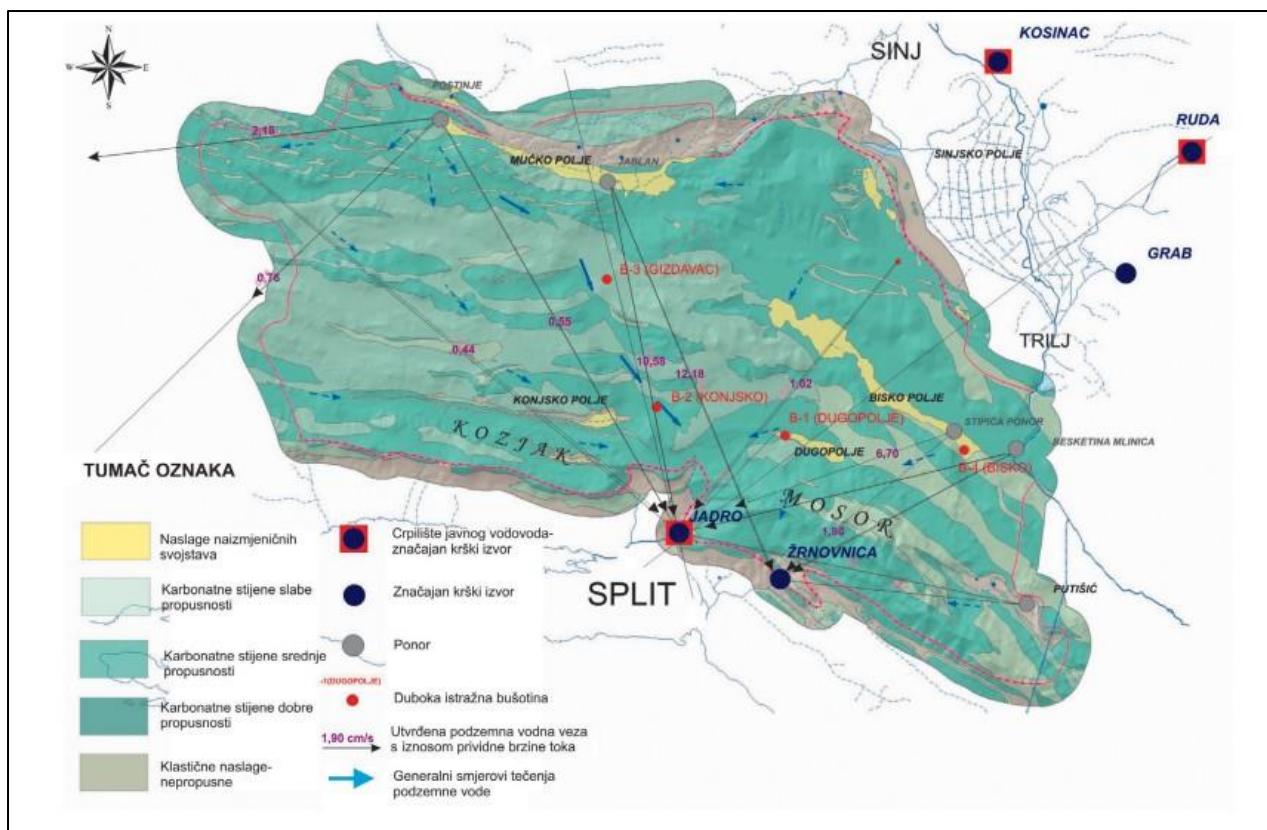
### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Prirodne značajke istraživanog područja

Istraživanjem je obuhvaćeno srednjodalmatinsko slijevno područje (slika 1). Ono graniči sa slijevovima izvora Pantana na zapadu, rijeke Čikole na sjeveru i rijeke Cetine na istoku (Topić i sur., 2020) (slika 2). Geološko-geografski gledano slijevno područje nalazi se u priobalnom dijelu Dinarida (Šegota i Filipčić, 2003). Prema dosadašnjim istraživanjima procijenjena površina slijeva iznosi 42614 ha i smatra se jednim od prostorno najvećih slijevova Dinarida (Kapelj i sur., 2012). Podijeljeno je na priobalno i zagorsko područje (Topić i sur., 2020). Priobalno područje slijeva uključuje južne padine Kozjaka, južne i zapadne padine Mosora te sjeverne i gornje padine Primorske kose. U navedenom području značajne su bujice rijeke Jadro (Rupotina i Poklinovac) i četiri bujična pritoka rijeke Žrnovnice: Draga, Vrbovnik, Vilar i Gradac (Jedlowski, 1963; Topić i sur., 2020). Zagorski dio slijeva obuhvaća vododjelnice na Kozjaku i Mosoru te vododjelnice na Svilaji. Na navedenom području nalaze se brojni bujični tokovi: Suvava, Sutina, Romića potok, Stobreč, Zmijavac, Radoča i Srednjomućka jaruga (Jedlowski, 1963; Topić i sur., 2020).



**Slika 1.** Slijevno područje rijeke Jadro i Žrnovnice (Izvor: Loborec i sur., 2013)



**Slika 2.** Hidrogeološka karta slijevskog područja rijeke Jadro i Žrnovnice (Izvor: Kapelji i sur., 2012)

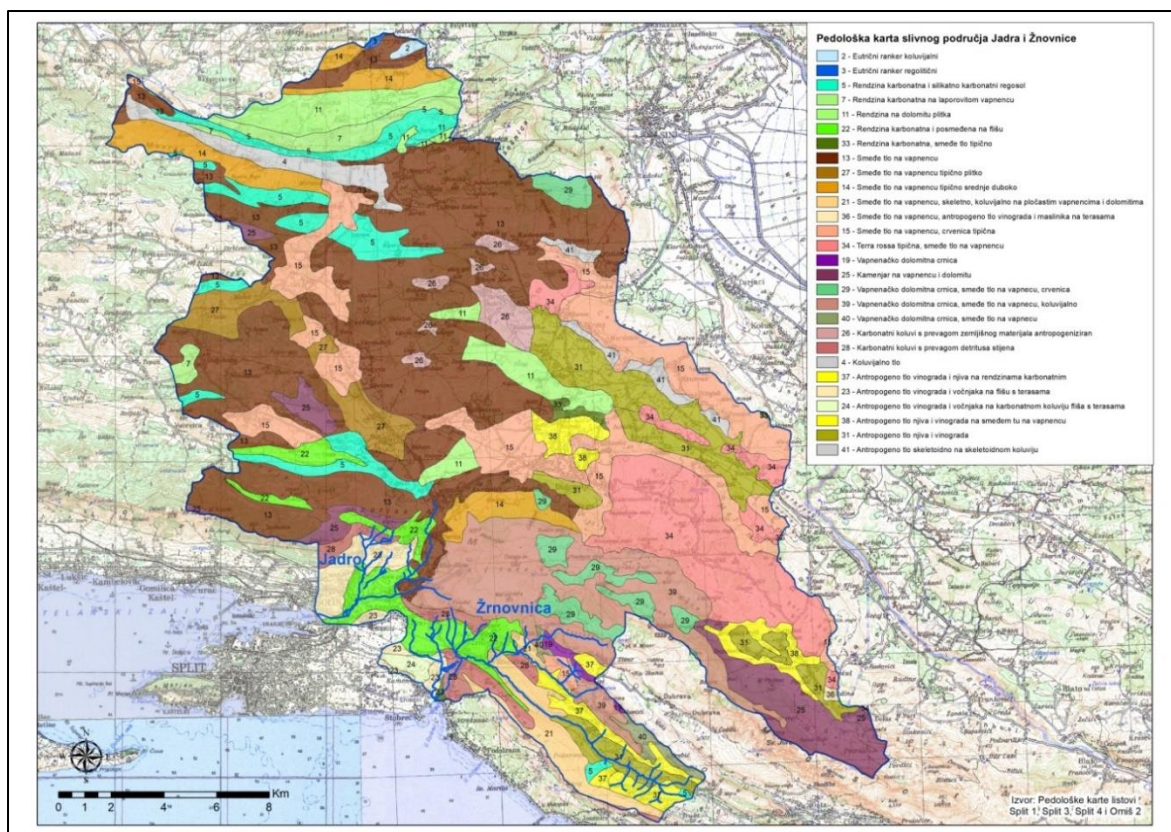
Za opis klimatskih prilika primorskog dijela slijeva korišteni su podaci s meteorološke postaje Split-Marjan za razdoblje od 1971. do 2000. godine (Zaninović i sur., 2008). Prema Köppenovoj klasifikaciji priobalni dio slijeva (u eumediteranu) karakterizira „Csa“ tip klime. Srednja godišnja temperatura zraka iznosi 16,1 °C. Siječanj je najhladniji mjesec sa srednjom mjesečnom temperaturom zraka od 5,6 °C, a srpanj najtopliji mjesec sa srednjom temperaturom od 30,0 °C. Prosječna godišnja količina oborina iznosi 782,8 mm, a srednja mjesečna količina oborina u najsušem mjesecu svibnju iznosi 25 mm. Jesen i zime su blage, a ljeta suha i vruća. Planine Kozjak i Mosor imaju značajan utjecaj na brzinu i smjer kretanja sjeveroistočnog vjetrova (bure) koja je na ovom području nešto slabije izražena u odnosu na zagorski dio. Jugoistočni vjetrovi jugo ima najznačajniji utjecaj na vlagu, količinu i intenzitet oborina (Seletković i sur., 2011; Vidosavljević, 2015), a zastupljenost sjevernog i južnog vjetrova je podjednaka.

Za opis klimatskih prilika zagorskog dijela slijeva korišteni su podaci s meteorološke postaje u Donjem Muću za razdoblje od 1973. do 2009. godine koju je postavio Institut za jadranske kulture i melioraciju krša. Prema Köppenovoj klasifikaciji, zagorski dio slijeva (u submediteranu) karakterizira „Cfsax“ tip klime (Köppen i sur., 2011). Srednja godišnja temperatura zraka iznosila je 12,4 °C. Siječanj je najhladniji mjesec sa srednjom mjesečnom

temperaturom zraka od 3,8 °C, a kolovoz najtopliji mjesec sa srednjom temperaturom od 18 °C. Mučko područje obilježava humidna klima. Prosječna godišnja količina oborina iznosila je 1276,9 mm. Minimalna srednja mjesečna količina oborina iznosila je 51,1 mm u srpnju, a maksimalna u rujnu 173,5 mm. Najveći dio oborina pada tijekom jeseni i zime i to često u obliku pljuskova, a najmanji dio u ljetnim razdobljima (Butorac, 2011). Masiv Svilaja ima značajnu ulogu u stvaranju vjetrova na Mučkom području. Bura je najjači vjetar u ovim krajevima, može doseći brzinu od 220 km h<sup>-1</sup>, a puše sa sjeveroistoka (Jedlowski i sur., 1975; Butorac, 2011). Osim bure na istraživanom području, tijekom cijele godine javljaju se vjetrovi jugo i maestral. S obzirom na to da jugo utječe na kišu, naoblake i vlažnost zraka njegova učestalost je od velikog značaja u istraživanju atmosferskih promjena i taloženja.

U geološkom smislu, slijevno je područje vrlo raznoliko i čine ga naslage različitih starosti, od trijaskih do paleogenih. Eumediteranski dio slijevnog područja izgrađen je od flišnih lapora i rudistnog vapnenca. Flišne naslage su nepropusne za vodu što dovodi do izbijanja većih ili manjih vrela, kao što je izvor rijeke Jadro i Žrnovnice. Submediteransko slijevno područje izgrađeno je od vapnenca i dolomita. Oborine se lako infiltriraju kroz propusne slojeve i stvaraju bogatu mrežu podzemnih vodotoka (Durbmešić i sur., 2012; Topić i sur., 2020).

U morfološkom smislu na području čitavog slijeva jasno je uočljiva pojava izrazito raščlanjenog reljefa u kojima su zastupljeni svi elementi krške morfologije, kao što su škrape, vrtače, suhe doline, ponori, jame, špilje, itd. Prevladavaju smeđa tla na vapnencu ili kalkokambisoli, koji zauzimaju 46,88 %, od ukupne površine slijeva, zatim rendzine 14,01 %, vapnenačko-dolomitne crnice ili kalkomelanosoli 10,87 % te crvenice 7,29 %. Antropogena tla zauzimaju 11,46 % površine slijeva, dok ostatak čine koluvijalna tla u podnožju padina i kamenjara (slika 3) (Topić i sur., 2020).



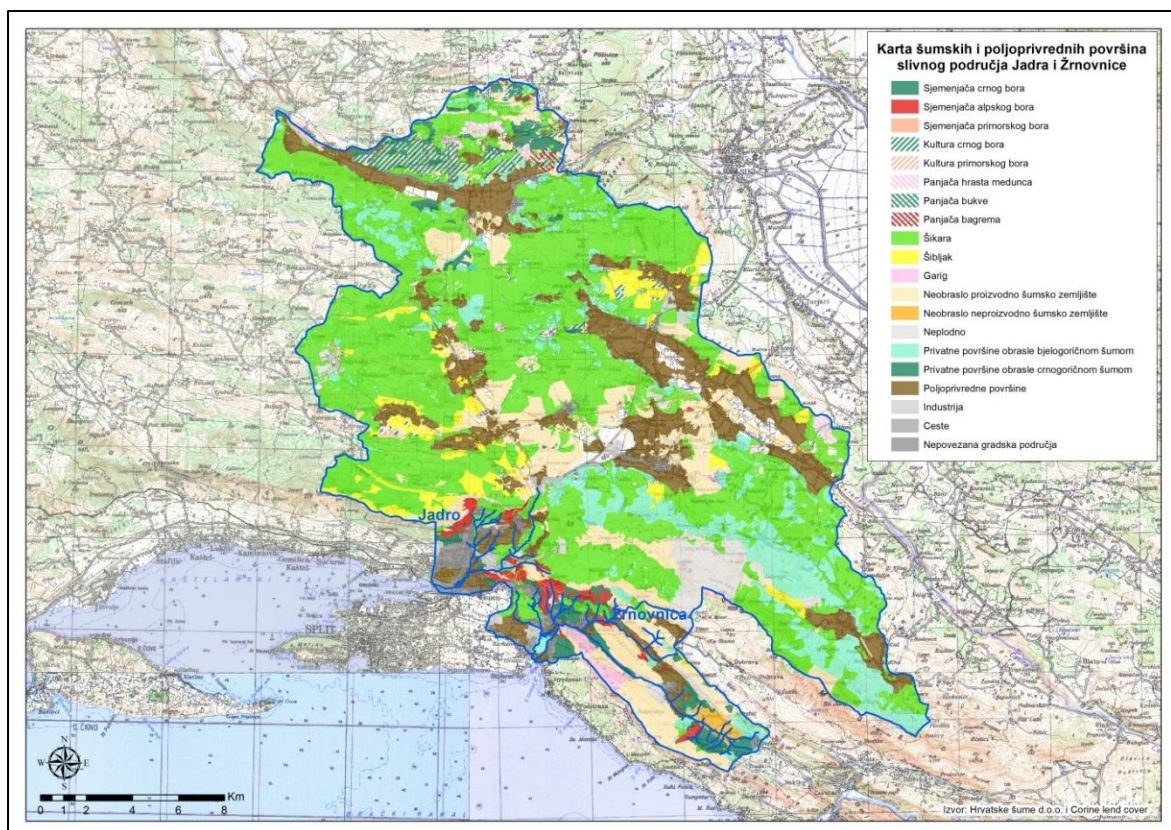
**Slika 3.** Pedološka karta slivnog područja rijeke Jadrta i Žrnovnica (Izvor: Topić i sur., 2020)

U fitogeografskom smislu slijevno područje Jadrta i Žrnovnice pripada mediteranskoj vegetacijskoj regiji, odnosno montansko-litoralnom vegetacijskom pojasu, na koji se u vertikalnom smjeru naslanja mediteransko–litoralni montanski vegetacijski pojas (Trinajstić i sur., 2011; Topić, 2020).

U priobalnom dijelu slijeva najznačajniji su kompleksi alepskog bora koji se nalaze na području Žrnovnice, Kučina, Mravinaca i Klisa. Za vrijeme Drugog svjetskog rata navedenim područjem rasle su prirodne sastojine alepskog bora, koje su posječene ili opožarene. Pošumljavanjem ili pak prirodnom obnovom nakon požara šume alepskog bora ponovno su se obnovile. Međutim, nakon velikog požara 2017. godine koji je obuhvatio površinu od 2564 ha, izgorio je veliki kompleks šuma alepskog bora. Jedan od rijetkih, danas preostalih kompleksa alepskog bora nalazi se na području Rupotine i ispod Klisa (slika 4).

Na području zagorske strane slijeva crni bor je najznačajnija vrsta. Autohtona jezgra crnog bora na području Muć – Borovača bila je dragocjena sjemenska osnova za pošumljavanje okolnih krških površina te degradiranih šuma. Danas je areal crnog bora znatno proširen umjetnim pošumljavanjem (slika 4) (Butorac, 2009; Topić i sur., 2020).





**Slika 4.** Karta šumskih i poljoprivrednih površina slivnog područja rijeke Jadro i Žrnovnice, stanje 2018. godine (Izvor: Topić i sur., 2020)

### 3.2. Odabir lokaliteta istraživanja

Elementi koji su utjecali na odabir lokaliteta na kojima su postavljene pokusne plohe bili su sljedeći:

- šuma alepskog i crnog bora treba biti istog uzgojnog oblika i starosti
- pokusne plohe na oba lokaliteta trebaju biti zahvaćene istim tipom degradacije (opožareno stanište)
- mora postojati pristupni put do pokusne plohe, odnosno ploha treba biti dostupna u svim godišnjim dobima
- mogućnost lakog postavljanja mjernih instrumenata
- za područje na kojem će se odabrati plohe treba postojati kontinuirano hidrološko praćenje

Istraživanje je provedeno na pokusnim plohama na lokalitetu alepskog bora i crnog bora. Pokusne plohe u šumi i izvan šume na lokalitetu alepskog bora postavljene su u gospodarskoj jedinici Kozjak-Kaštela, a pokusna ploha na degradiranom (opožarenom staništu) u gospodarskoj jedinici Mosor-Perun. Udaljenost između pokusne plohe u šumi alepskog bora i

izvan šume iznosila je 0,7 km, a između pokusne plohe u šumi i na opožarenom staništu 4,5 km.

Pokusne plohe na lokalitetu crnog bora u šumi i izvan šume postavljene su u gospodarskoj jedinici Borovača, a pokusna ploha na degradiranom (opožarenom staništu) postavljena je u gospodarskoj jedinici Ljubec. Udaljenost između pokusne plohe u šumi crnog bora i izvan šume iznosile je 0,6 km, a između pokusne plohe u šumi i na opožarenom staništu 5 km.

### 3.3. Postavljanje pokusnih ploha

Godine 2019. na području slijeva odabrana su dva lokaliteta na kojima su postavljene pokusne plohe. Prvi lokalitet nalazio se na području rasprostranjenja alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) (AB) u eumediteranskoj vegetacijskoj zoni, a drugi na području rasprostranjenja crnog bora (*Pinus nigra* J.A. Arnold) (CB) u submediteranskoj vegetacijskoj zoni (slika 5). Sve pokusne plohe oba lokaliteta nalaze se na skeletnom smeđem tlu na vapnencu (kalkokambisol) (Topić i Butorac 2011).



**Slika 5.** Geografski položaj lokaliteta alepskog bora (AB) i lokaliteta crnog bora (CB).

Na svakom lokalitetu postavljene su po tri pokusne plohe: pokusna ploha u šumi (Š), pokusna ploha izvan šume, na otvorenom (O), te pokusna ploha na opožarenom staništu (P).

Na pokusnim plohama u šumi (Š), ispod krošanja drveća postavljeni su kišomjeri za prikupljanje oborina prispjelih prokapljivanjem (KŠ), lizimetri ispod šumske prostirke (ŠŠP), te lizimetri ispod mineralnog dijela šumskog tla na dubini od 10 cm (ŠL).

Na pokusnim plohama izvan šume (O), postavljeni su kišomjeri (KO) i lizimetri ispod mineralnog dijela tla na dubini od 10 cm (OL).

Na pokusnim plohama na opožarenom staništu (P), postavljeni su kišomjeri (KP) i lizimetri ispod mineralnog dijela tla na dubini od 10 cm (PL).

U razdoblju od tri godine (od siječnja 2020. do prosinca 2022. godine) na lokalitetu alepskog i crnog bora prikupljani su uzorci oborina u kišomjerima u šumi (KŠ), izvan šume (KO), te uzorcima iz vodotoka na lokalitetu alepskog i crnog bora.

U razdoblju od jedne godine (od siječnja 2022. do prosinca 2022. godine) na lokalitetima alepskog i crnog prikupljani su uzorci oborina u kišomjerima na opožarenom staništu (KP), uzorci otopine tla u lizimetrima izvan šume (OL), otopini ispod šumske prostirke (ŠŠP), otopini tla u šumi (ŠL) i otopini tla na opožarenom staništu (PL).

Vrijednosti uzoraka prikupljenih na plohama izvan šume (O) će služiti kao referentni podaci.

Shematski prikaz istraživanih ploha i mjerne opreme za svaki lokalitet prikazan je na slici 6 i 7.

#### **Lokalitet alepskog bora:**

**AB-KO** = Kišomjer za prikupljanje oborina izvan šume na lokalitetu alepskog bora

**AB-OL** = Lizimetar za prikupljanje otopine tla izvan šume na dubini od 10 cm tla, na lokalitetu alepskog bora

**AB-KŠ** = Kišomjer za prikupljanje oborina metodom prokapljivanja u šumi na lokalitetu alepskog bora

**AB-ŠŠP** = Lizimetar u šumi ispod šumske prostirke na lokalitetu alepskog bora

**AB-ŠL** = Lizimetar u šumi ispod šumske prostirke i 10 centimetara mineralnog tla na lokalitetu alepskog bora

**AB-KP** = Kišomjer za prikupljanje oborina na opožarenom staništu na lokalitetu alepskog bora

**AB-PL** = Lizimetar za prikupljanje otopine tla na opožarenom staništu dubini od 10 cm tla, na lokalitetu alepskog bora

#### **Lokalitet crnog bora:**

**CB-KO** = Kišomjer za prikupljanje oborina izvan šume na lokalitetu crnog bora

**CB-OL** = Lizimetar za prikupljanje otopine tla izvan šume dubini od 10 cm tla, na lokalitetu crnog bora

**CB-KŠ** = Kišomjer za prikupljanje oborina metodom prokapljivanja u šumi na lokalitetu crnog bora

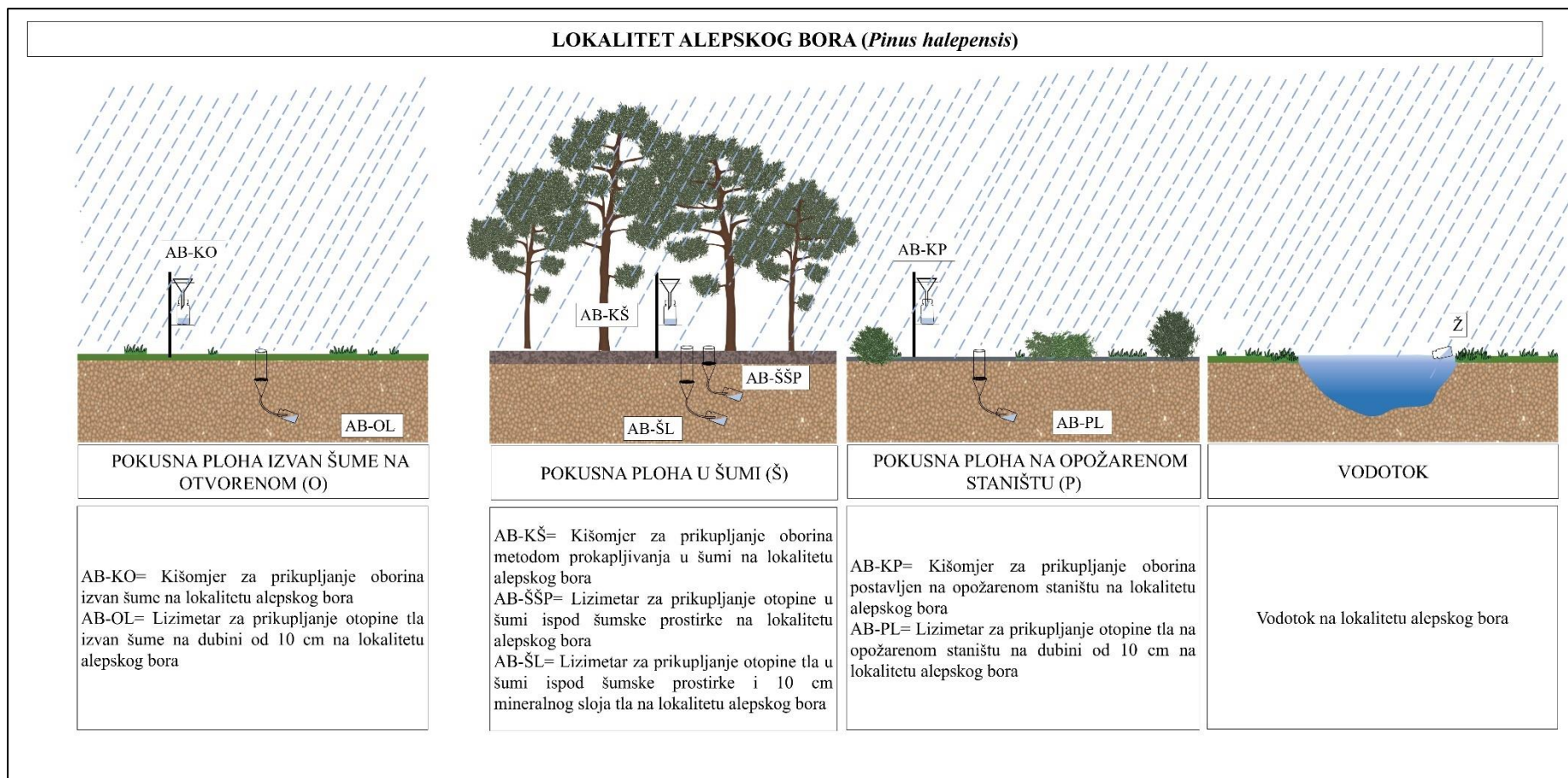


**CB-ŠŠP** = Lizimetar u šumi ispod šumske prostirke na lokalitetu crnog bora

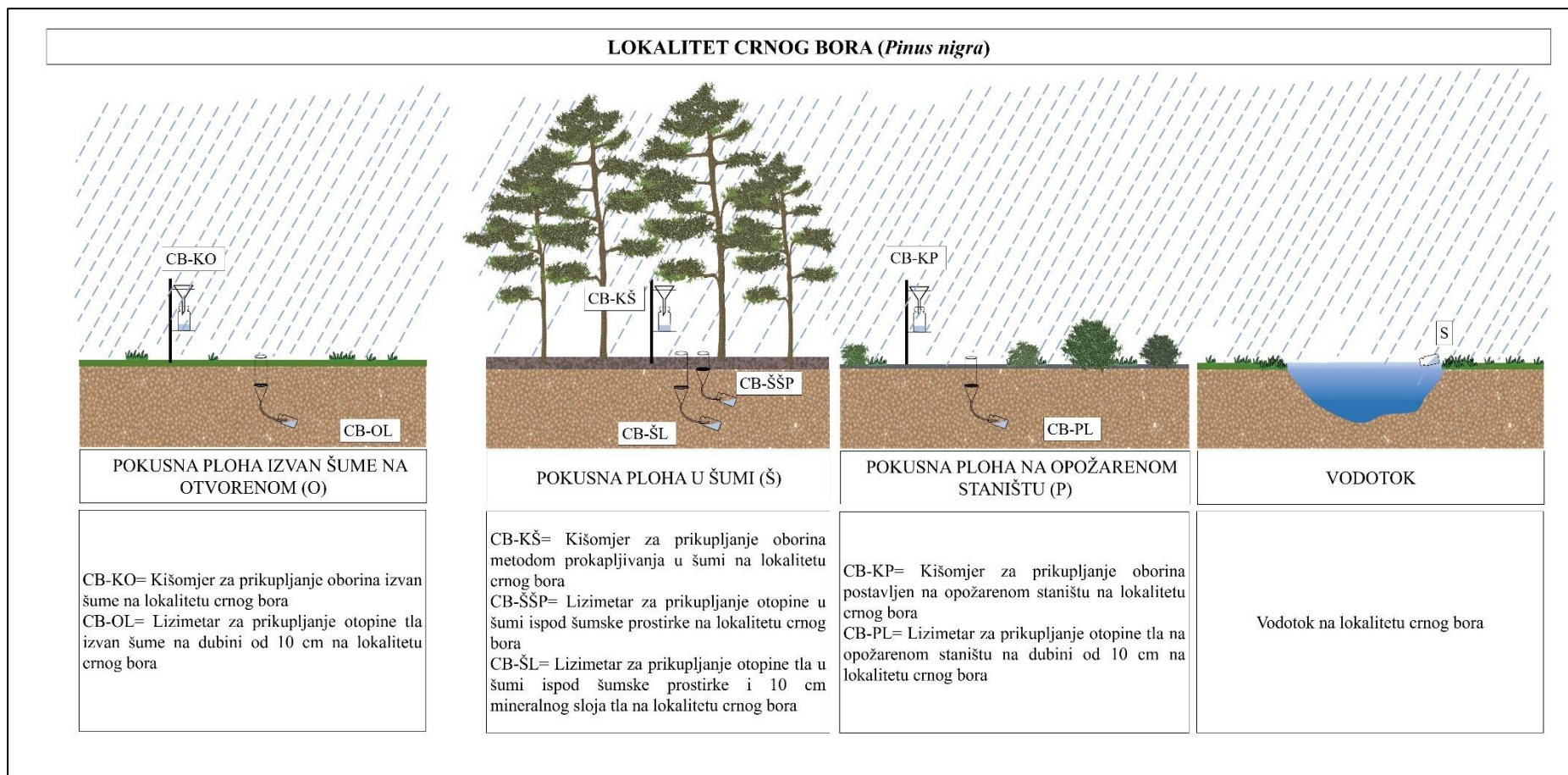
**CB-ŠL** = Lizimetar u šumi ispod šumske prostirke i 10cm mineralnog tla na lokalitetu crnog bora

**CB-KP** = Kišomjer za prikupljanje oborina na opožarenom staništu na lokalitetu crnog bora

**CB-PL** = Lizimetar za prikupljanje otopine tla na opožarenom staništu dubini od 10 cm tla, na lokalitetu crnog bora



Slika 6. Shematski prikaz pokusnih ploha i mjerne opreme na lokalitetu alepskog bora



**Slika 7.** Shematski prikaz pokusnih ploha i mjerne opreme na lokalitetu crnog bora

### 3.4. Vegetacija istraživanog područja

Na lokalitetu u šumi alepskog bora, na plohi AB-Š, u sloju drveća prevladava alepski bor (*Pinus halepensis* Mill.) nepotpunog sklopa, prosječne starosti 75 godina, s prosječnim prsnim promjerom od 32 cm i prosječnom visinom stabla od 15 m. Sloj grmlja je izuzetno slabo zastupljen, sa samo 4 % udjela, dok je sloj prizemnog rašća manji od 1%. Mali broj vaskularnih biljaka čini sloj grmlja, a među njima su *Fraxinus ornus*, *Phillyrea media*, *Paliurus spina christi*, *Quercus ilex*, i *Pistacia lentiscus*.

Na pokusnoj plohi izvan šume alepskog bora (AB-O), utvrđeno je prisustvo 24 vrste vaskularne flore, pri čemu grmolike i drvenaste vrste nisu bile prisutne. Dominantna porodica je *Poaceae* (60 %), a ukupna pokornost iznosila je 68 %. Na pokusnoj plohi postavljenoj na opožarenom staništu alepskog bora (AB-P) prisutna je progresija vegetacije nakon požara. Naime, u šumskom požaru 2017. godine, izgorio je kompletni vegetacijski pokrov. U sloju grmlja, najbrojnije su vrste *Myrtus communis*, *Cistus salviifolius* i *Pistacia lentiscus*, s postotkom pokrovnosti od 30 %. Iako su primijećene pojave mladih biljaka alepskog bora (7 – 8 biljaka/m<sup>2</sup>), sloj drveća nije razvijen. Na tom staništu utvrđeno je prisustvo 54 vrste vaskularne flore, uključujući jednu endemičnu vrstu, Dalmatinsku žutilovku (*Genista sylvestris* ssp. *dalmatica*). Porodice *Poaceae* (32 %) i *Asteraceae* (13 %) dominiraju na tim područjem.

Na lokalitetu u šumi crnog bora, na plohi CB-Š, u sloju drveća prevladava crni bor (*Pinus nigra* J.F. Arnold) nepotpunog sklopa, prosječne starosti 80 godina, s prosječnim prsnim promjerom od 37 cm i prosječnom visinom stabla od 17 m. U sloju grmlja, najbrojnije su vrste su *Juniperus oxycedrus* i *Cornus mas*. U podstojnoj etaži nalaze se vrste drveća kao što su *Quercus pubescens*, *Fraxinus ornus*, *Prunus mahaleb*. Utvrđeno je prisustvo 31 vrste vaskularne flore, od kojih su dvije endemične, *Helleborus multifidus* i *Seseli tomentosum*. Vrste *Cephalanthera damasonium* i *Seseli tomentosum* su ugrožene vrste i spadaju u kategoriju gotovo ugroženih vrsta (NT). Dominantne porodice su *Cichoriaceae* (17 %), *Fabaceae* (13 %) i *Orchidaceae* (10 %). U sloju prizemnog rašća prevladavaju vrste *Sesleria autumnalis* i *Pseudoscleropodium purum* s pokrovnosti od 80 %.

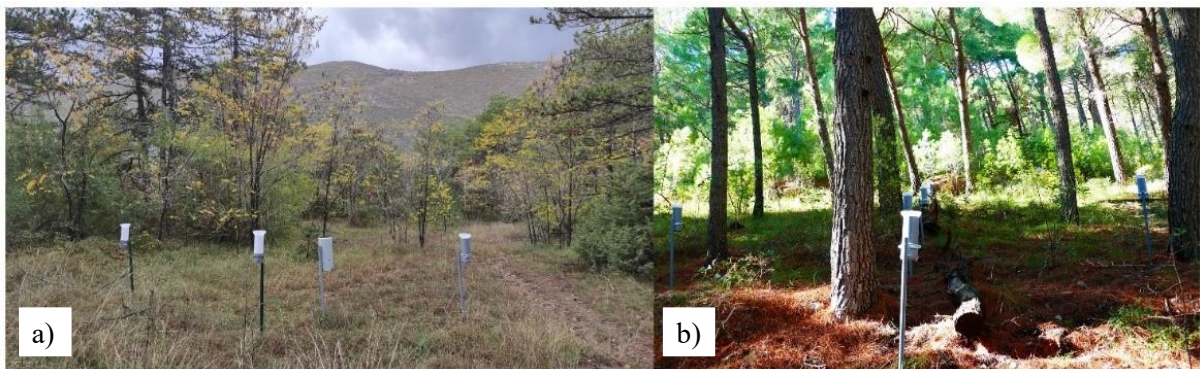
Na pokusnoj plohi izvan šume (CB-O) utvrđeno je prisustvo 44 vrste vaskularne flore, pri čemu grmolike i drvenaste vrste nisu bile prisutne. Dominantna porodica je *Poaceae* (40 %). Na pokusnoj plohi postavljenoj na opožarenom staništu crnog bora (CB-P), prisutna je progresija vegetacije nakon požara. Utvrđeno je prisustvo 38 vrsta vaskularne flore, pri čemu sloj grmlja

nije razvijen. Iako su primijećene pojave mladih biljaka crnog bora i hrasta medunca (1 – 4 biljaka/m<sup>2</sup>), sloj drveća nije razvijen, dok u sloju prizemnog rašća dominira porodica *Poaceae* (40 %).



### 3.5. Prikupljanje uzoraka oborina

U svrhu ispitivanja atmosferskog taloženja prikupljeni su uzorci oborina izvan šume, na otvorenom i na opožarenom staništu (metoda mokrog taloženja, eng. *bulk open field*) i u šumi, pod zastorom krošanja stabala (metoda prokapljivanja, eng. *Throughfall*) (slika 6 i 7). U cilju homogeniziranja uzoraka, za potrebe prikupljanja uzoraka atmosferskog taloženja izvan šume (slika 8 a), i na opožarenom staništu korištena su tri, a unutar šume devet (slika 8b) ravnomjerno raspoređenih kolektora. Kolektori su napravljeni od glatkog polietilenskog materijala visoke gustoće, koji ne može kontaminirati uzorke. Nakon svakog prikupljanja uzoraka kišomjeri su isprani destiliranom vodom. Od devet uzoraka prikupljenih u šumi formirana su tri kompozitna, a od tri uzorka prikupljena izvan šume i na opožarenom staništu po jedan kompozitni uzorak. (slika 8) (Clarke i sur., 2016).



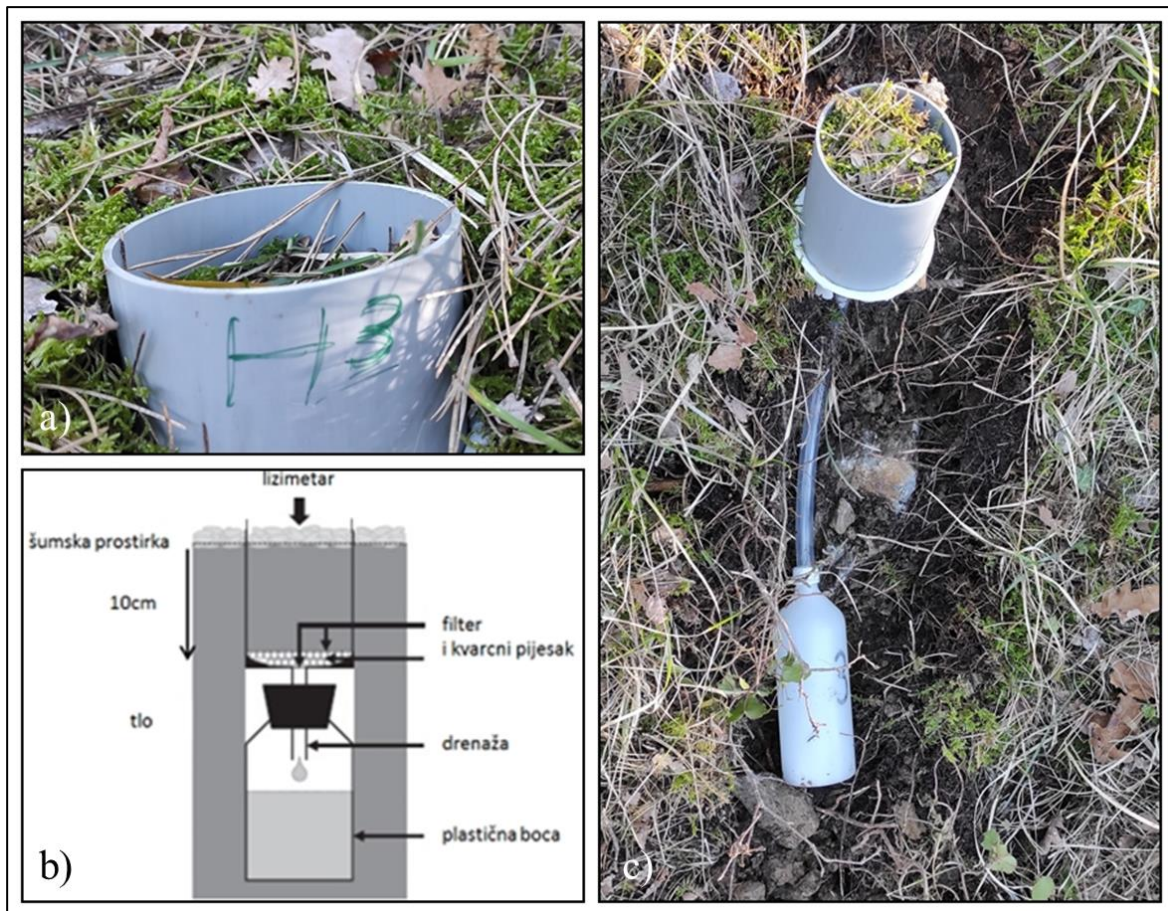
**Slika 8.** Kišomjeri za prikupljanje oborina: a) prikupljanje oborina izvan šume na lokalitetu crnog bora (CB-KO) i b) prikupljanje oborina u šumi, metodom prokapljivanja na lokalitetu alepskog bora (AB-KŠ).

### 3.6. Prikupljanje uzoraka otopina

Za prikupljanje otopina korištena je lizimetrijska metoda. Zbog izražene kamenitosti terena, kao i kompleksnosti postavljanja lizimetara na mediteranskom dijelu Republike Hrvatske bilo je potrebno modificirati gravitacijske lizimetre i prilagoditi ih uvjetima na terenu. Lizimetri su modificirani temeljem literaturnih referenci (Nieminen i sur., 2016; Kurihara i sur., 2018; Moslehi i sur., 2019). S ciljem prikupljanja uzoraka otopine na odabranim plohama (na otvorenom, u šumi, i na degradiranoj šumskoj površini) postavljeni su gravitacijski lizimetri (Nieminen i sur., 2016). Po pet lizimetara nasumično je postavljeno na plohi ispod šumske prostirke (slika 9 a) i ispod površinskog mineralnog sloja tla na dubini od 10 cm (slika 9 c).

Modificiran gravitacijski lizimetar sastojao se od cilindrične plastične cijevi promjera 14 cm, ultra čistog kvarcnog pijeska (98 %), plastičnog filtera, lijevka i kolektora te gumene cijevi. Plastične cijevi postavljene su pažljivo vodeći računa o tome da se ne poremeti prirodna struktura šumske prostirke i tla te da im je gornji rub iznad površine šumske prostirke i/ili tla. Na taj se način spriječio dotok površinske i bočne vode u lizimetar. S donje strane plastične cijevi postavljen je lijevak s filterom i kvarcnim pijeskom kako bi filtrirao vodenu otopinu, koja se pomoću gumene cijevi skupljala u kolektor (slika 9 b).

Samo postavljanje lizimetara za prikupljanje otopine tla u mediteranskim šumama se pokazalo izazovnim i zahtijevalo je specifična rješenja u odnosu na kontinentalne šume. Postavljanje lizimetara ispod šumske prostirke nije predstavljalo poteškoće, međutim, postavljanje lizimetara na dubini od 10 cm, ispod mineralnog dijela tla, predstavljalo je izazov. Bilo je potrebno godinu dana da se lizimetri testiraju, modificiraju, izrade i postave. Prvi uzorci otopine tla prikupljeni su i analizirani godinu dana nakon postavljanja lizimetara, zbog stabilizacije svojstava tla.



**Slika 9.** a) Lizimetar u šumi ispod šumske prostirke na lokalitetu crnog bora, b) skica modificiranog lizimetra i c) lizimetar u šumi ispod šumske prostirke i 10 centimetara mineralnog dijela tla na lokalitetu crnog bora.



### 3.7. Prikupljanje uzoraka vode u vodotocima

Uzorci vode iz vodotoka na lokalitetu alepskog bora prikupljeni su neposredno ispred prelijeva u rijeci Žrnovnici (slika 10 a), a uzorci vode iz vodotoka na lokalitetu crnog bora prikupljeni su u bujičnom toku Suvava (slika 10 b) i u samoj blizini pokusnih ploha, uvijek na istom mjestu (Aguillaume i sur., 2017). Uzorci rijeke Žrnovnice prikupljali su se za vrijeme cijelog istraživačkog razdoblja. Uzorci bujičnog toka Suvava prikupljeni su za vrijeme kada je uočen protok vode. Podatke o vodostaju i protoku vode u slijevu ustupile su Hrvatske vode.



**Slika 10.** Mjesto prikupljanja uzoraka vode u vodotocima: a) lokalitet alepskog bora – Žrnovnica i b) lokalitet crnog bora – Suvava)

### 3.8. Obrada i analiza vodenih uzoraka

Svi vodeni uzorci prikupljeni su u dvotjednim intervalima u polietilenske bočice volumena 200 ml i skladišteni u hladnjaku na 4 °C (Clarke i sur., 2016). Kemijska analiza vodenih uzoraka rađena je prema ICP Forest metodologiji (König i sur., 2016), a uključivala je mjerenje pH-vrijednosti, električne vodljivosti, alkaliteta i koncentracije iona. Analize koncentracije iona i alkaliteta provedene su na filtriranim uzorcima (0.45 µm), a analize pH-vrijednosti i električne vodljivosti provedene su na nefiltriranim uzorcima.



**Slika 11.** Analiziranje vodenih uzoraka na ionskom kromatografu na Hrvatskom šumarskom institutu u Jastrebarskom

Za mjerenje pH-vrijednosti vode korišten je uređaj Mettler Toledo MP230. Prije samog mjerenja pH-metar je kalibran s tri standarda (Mettler Toledo pH = 4,01; 7,00; 9,21). Za određivanje električne vodljivosti korišten je konduktometar Mettler-Toledo MC226 s temperaturnom kompenzacijom. Prije korištenja uređaj se kalibrirao korištenjem standardne certificirane otopine od 1413 µS cm<sup>-1</sup> (Mettler-Toledo). Kalibracija i određivanje električne vodljivosti mjerena je pri referentnoj temperaturi od 25 °C. Dobivene vrijednosti vodljivosti izražene su u µS cm<sup>-1</sup>. Ukupni alkalitet se određivao titracijom s kloridnom kiselinom do promjene boje indikatora metiloranža iz žute u narančastu. Tom se titracijom u vodi određuju prisutni hidroksidi, karbonati i bikarbonati. To je tzv. m-vrijednost koja se izražava utroškom

kloridne kiseline ( $c = 0.1 \text{ mol/L}$ ) potrebne za neutralizaciju 100 mL uzorka vode, uz metiloranž kao indikator. Za određivanje kationa (kalcij, magnezij, natrij, kalij, amonij) i aniona (sulfati, nitrati, kloridi, fosfati) koristio se ionski kromatograf Dionex DX600, SAD, (slika 11) (Clarke i sur., 2016).

### 3.9. Uzorkovanje i analiza šumske prostirke

Za potrebe definiranja značajki šumske prostirke na plohama alepskog i crnog bora u šumi, jednokratno je uzorkovana i analizirana šumska prostirka. Uzorkovano je 5 uzoraka šumske prostirke (do mineralnog sloja tla), na plohama dimenzija  $30 \times 30$  cm (slika 12). Pojedinačni uzorci bili su minimalno udaljeni 10 metara jedan od drugog kako bi se smanjio rizik od prostorne autokorelacije karakteristika šumske prostirke (Kreye i sur., 2014; Bakšić i Bakšić 2020). Na svakom uzorku izmjerena je dubina šumske prostirke na sve četiri strane, a njihova prosječna vrijednost predstavljala je konačnu dubinu šumske prostirke. Masa suhe tvari dobivena je sušenjem uzoraka 24 sata na  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a ako se radilo o većem i vlažnijem uzorku, sušenje je trajalo 48 sati. Količina šumske prostirke izražena je masom suhe tvari po jedinici površine u  $\text{Mg ha}^{-1}$  (Bakšić i sur., 2017).

Za potrebe određivanja bazičnih kationa, uzorci šumske prostirke ( $\sim 0,1000$  g) razoreni su metodom mokre digestije u 10 mL koncentrirane dušične kiseline ( $\text{HNO}_3$ , *p.a.*, „Carlo Erba“, Italija) u mikrovalnom sustavu za razaranje uzoraka Anton Paar Multiwave 3000 opremljenom rotorom XFS-100 i teflonskim posudama volumena 100 mL. Određivanje sadržaja odabranih elemenata u priređenim otopinama provedeno je tehnikom atomske emisijske spektrometrije (ICP-AES) uz induktivno spregnutu plazmu. Za elemente Na, K, Mg i Ca korištena je i komercijalna standardna otopina *Multielement standard solution 3 for ICP*, TraceCERT® (Sigma-Aldrich), koja je razrijeđena 1000 puta.



Slika 12. Uzorkovanje šumske prostirke u šumi alepskog bora

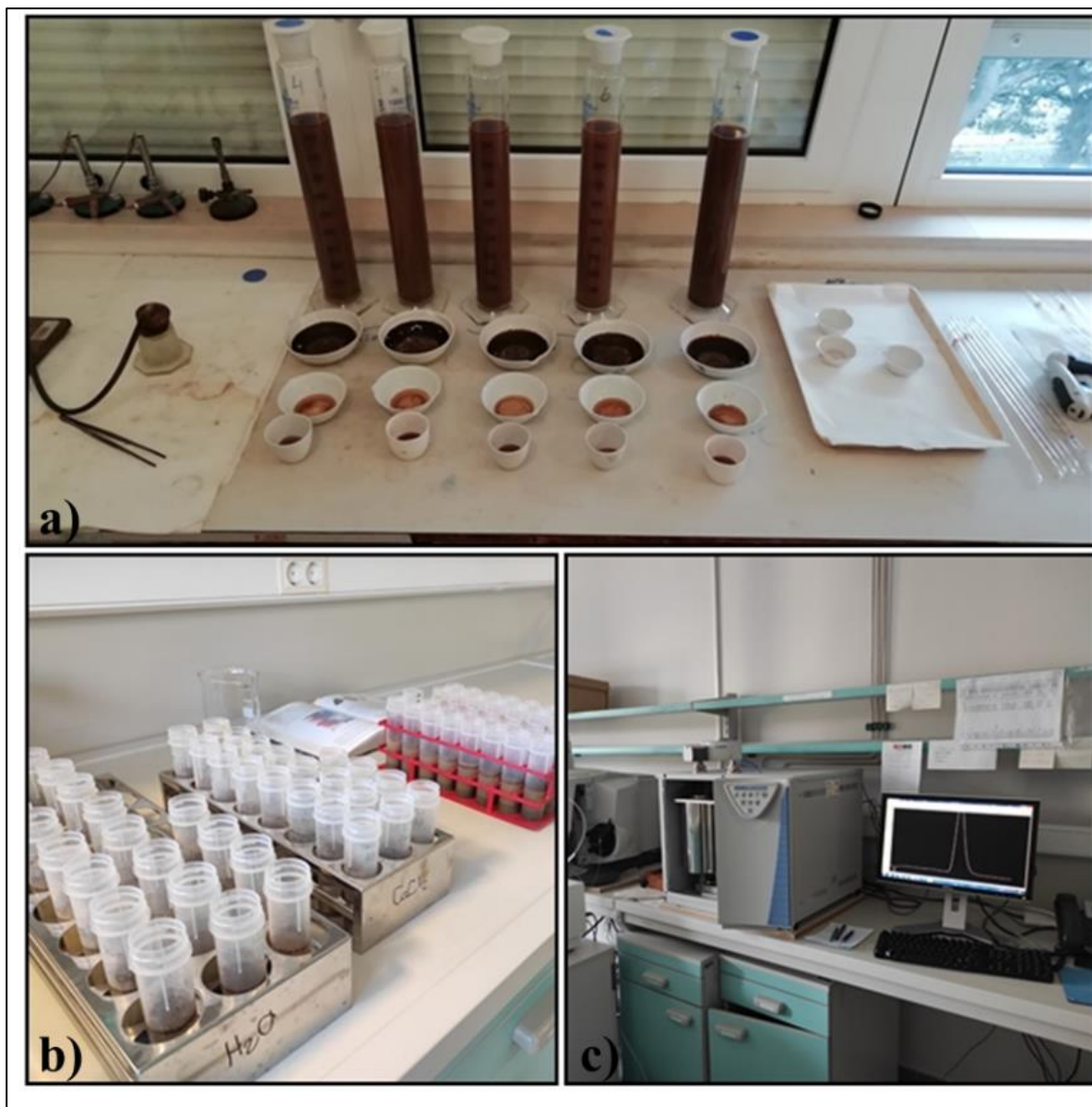
### 3.10. Uzorkovanje i analiza tla

Za potrebe definiranja pedofiziografskih značajki na pokusnim plohama jednokratno je uzorkovan i analiziran mineralni dio tla po dubinama 0-10 cm, 10-20 cm te 20-40 cm ako je tlo bilo dovoljno duboko. Analizirani su kompozitni uzorci sačinjeni od tri pojedinačna uzorka prikupljena na istoj dubini. Za laboratorijske analize uzorci tla su sušeni, a zatim drobljeni i prosijavani kroz sito gustoće pletiva  $2 \times 2$  mm (ISO 11464, 1994).

Na uzorcima tla napravljene su sljedeće analize:

- granulometrijski sastav u mineralnom dijelu tla određen je metodom prosijavanja i sedimentacije (HRN ISO 11277, 2011) (slika 13 a).
- određivanje pH-vrijednosti (HRN ISO 10390, 2005) (pH metar SevenCompact pH/Ion S220 Mettler Toledo, mućkalica Vibromx 403 EVT Tehnica) (slika 13 b).
- određivanje udjela karbonata (HRN ISO 10693:2004) u uzorcima tla ( $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} > 6$ ) i uzorcima OH – podhorizonta ( $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} > 5,5$ ), potrebnih za indirektnu metodu određivanja udjela organskog ugljika (Eijkelkamp kalcimetar).
- određivanje udjela organskog ugljika (HRN ISO 10694, 2004) i ukupnog dušika (HRN ISO 13878, 2004) suhim spaljivanjem (NC analizator NC SoilFlash 2000 Thermo; vaga Mettler Toledo MS s očitanjem 0.01 mg) (slika 13 c).
- određivanje udjela vode (HRN ISO 11465:2004) u uzorcima tla (sušionik MRC; vaga Ohaus Adventurer Pro AV264 s očitanjem 0.1 mg).
- određivanje mase suhe tvari – gravimetrijska metoda – sušenjem uzoraka 48 sati na  $100^\circ\text{C}$ . (sušionici Binder FD 115 i Binder FD 240; vaga Mettler Toledo JS2002G s očitanjem 0.01 g).
- udjel makro i mikroelemenata Mehlich-3 metodom (Zhang i sur., 2014).





**Slika 13.** a) određivanje granulometrijskog sastava tla na Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša, b) određivanje pH-vrijednosti tla i c) određivanje udjela organskog ugljika i ukupnog dušika u tlu na Fakultetu šumarstva i drvne tehnologije

### 3.11. Uzorkovanje i analiza vaskularne flore

Tijekom vegetacijskog perioda na svim pokusnim plohama prikupili su se uzorci vaskularne flore u sloju prizemnog rašća, grmlja i drveća (slika 14). Nakon sušenja prikupljenih vaskularnih biljaka napravljena je njihova determinacija (Nikolić, 2019). Nazivi svojti vaskularnih biljaka usklađeni su prema *Flora Croatica* (Nikolić, 2020).



**Slika 14.** Terensko prikupljanje uzoraka vegetacije na opožarenom staništu, lokaliteta alepskog bora

### 3.12. Analiza i obrada podataka

#### 3.12.1. Validacija analitičkih rezultata mokrog atmosferskoga taloženja

Za određivanje pouzdanosti rezultata napravljena je validacija analitičkih rezultata prema ICP metodologiji (König i sur. 2016).

#### 3.12.2. Izračun intercepcije oborina

Intercepcija oborina krošnjom drveća važan je parametar u istraživanjima hidrologije i ekologije šuma.

Vrijednost intercepcije izračunata je prema jednadžbama {1} i {2} (Özhan, 1982; Zengin, 1997, Aydın i sur., 2017).

$$\text{Intercepcija (mm)} = \text{količina oborina u kišomjerima izvan šume (mm)} - \text{količina oborina u kišomjerima u šumi (mm)} \quad \{1\}$$
$$\text{Intercepcija (\%)} = \frac{\text{Intercepcija (mm)}}{\text{količina oborina u kišomjerima izvan šume (mm)}} * 100 \quad \{2\}$$

Srednji godišnji postotak intercepcije i srednje mjesečne vrijednosti intercepcije (mm) izračunati su temeljem podataka dobivenih dvotjednim intervalima mjerenja u trogodišnjem istraživačkom razdoblju za lokalitete alepskog i crnog bora.

#### 3.12.3. Procjena opterećenja dušikovim i kiselim spojevima

Utvrđene koncentracije  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  iona ( $\text{mg L}^{-1}$ ) korištene su za izračun prosječnog godišnjeg taloženja dušikovih i kiselih spojeva ( $\text{kg ha}^{-1} \text{god}^{-1}$ ) za uzorke izvan šume (KO) i u šumi (KŠ).

Prosječno godišnje taloženje dušikovih spojeva koristilo se za izračun kritičnih opterećenja i njegovog prekoračenja za pojedinu biljnu vrstu. Izračun kritičnog opterećenja se određuje samo za uzorke dobivene metodom prokapljivanja, odnosno za uzorke oborina prikupljene u kišomjerima na pokusnoj ploha u šumi. Dobivena vrijednost određuje stvarnu vrijednost taloženja iona koji iz atmosfere dospiju na šumsko tlo. Rezultati opterećenja dušikovim spojevima izračunati su kao zbroj taloženja dušikovih spojeva ( $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ ). Rezultat ukupnog taloženja kiselih spojeva izračunat je kao umnožak kiselih spojeva ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$ ).



Prosječno godišnje taloženje dušika izračunato je prema jednadžbama {3} (Mosello i sur., 2002):

$$\text{DEP\_N} = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- \quad \{3\}$$

Stvarno opterećenje taloženja N spojeva (DEP\_N) usporedilo se s empirijskim kritičnim opterećenjem (CL (N)) {4}, prema literaturnim podacima za mediteranske borove šume. Njihova granica prekoračenja se kreće od 5 do 15 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup> (Bobbink i sur., 2011; Bobbink i sur., 2022).

$$\text{DEP\_N} \leq \text{CL (N)} \quad \{4\}$$

Prosječno godišnje taloženje kiselih spojeva (DEP\_Acid) izračunato je prema jednadžbama {5} (Mosello i sur., 2002):

$$\text{DEP\_Acid} = 2 \times (\text{SO}_4^{2-}) + 1.5 \times (\text{NH}_4^+) + (\text{NO}_3^-) \quad \{5\}$$

Stvarno opterećenje taloženja kiselih spojeva u uzorcima u šumi DEP\_Acid usporedilo se s kritičnim opterećenjem taloženja kiselih spojeva za vodotoke CL (N) {4}, prema literaturnim podacima za mediteranske borove šume. Njihova granica prekoračenja se kreće od 5 do 15 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup> (Bobbink i sur., 2011; Bobbink i sur., 2022).

#### 3.12.4. Određivanje opterećenja i omjera opterećenja iona

Godišnje opterećenje svakog aniona i kationa određeno je pomoću njihovih srednjih godišnjih koncentracija i ukupne godišnje količine oborina, prema formuli {6}.

$$\text{Opterećenje} = \text{aritmetička sredina godišnje koncentracije iona (mg L}^{-1}\text{)} \times \Sigma \text{ godišnja količina oborna (mm)} = \text{godišnje opterećenje iona (mg/m}^2\text{)} \text{ {6}}$$

Opterećenje iona izražen je kao (kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>) po formuli {7}

$$\text{(mg/m}^2\text{)} \times 10000/1000000 = \text{(kg ha}^{-1}\text{ god}^{-1}\text{)} \text{ {7}}$$

Kao i opterećenja, njihovi omjeri su izračunati između svih pokusnih ploha unutar lokaliteta alepskog i crnog bora, prema Kozłowski i sur. (2020). Omjer opterećenja, je odnos opterećenja pojedinog iona između uzoraka oborina, otopine tla i otopine šumske prostrirke.

#### 3.13. Statistička analiza podataka

Za sve analizirane varijable napravljena je deskriptivna statistika.

Razlike u količini oborina, otopina i njihovih kemijskih parametara na uzorcima prikupljenim u dvotjednim intervalima, izvan šume, u šumi i na opožarenom staništu testirane su t-testom za svaki lokalitet posebno. Također su testirane razlike između kemijskih parametara oborina u uzorcima prikupljenih izvan šume i u uzorcima vode iz vodotoka.

Mjera povezanosti količine oborina, otopina, vodotoka i njihovih kemijskih parametara u uzorcima prikupljenim izvan šume, u šumi procijenjena je Pearsonovim koeficijentom korelacije za svaki lokalitet posebno.

Za sve statističke analize nivo značajnosti od 5 % smatrao se statistički značajnim.

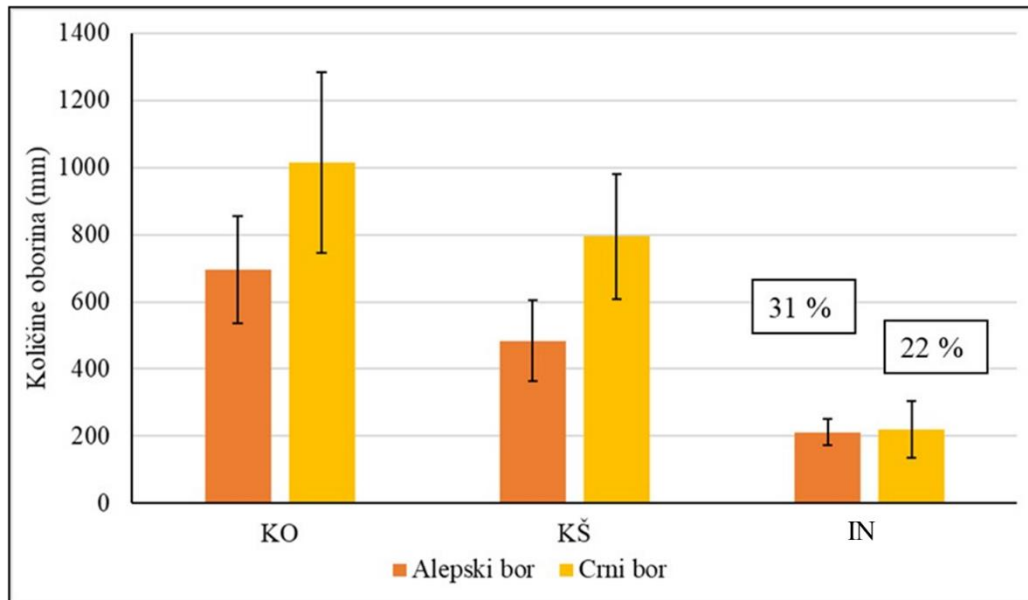
Sve statističke analize napravljene su koristeći statistički paket Statistica 14.0 (Tibco Software Inc, Palo Alto, CA, USA, 2020) i Microsoft Office Excel 2010.

## 4. REZULTATI

### 4.1. Količina oborina izvan u usporedbi s količinom oborina u šumi

U razdoblju istraživanja od 2020. do 2022. godine prosječna godišnja količina oborina varirala je ovisno o lokalitetu i vrsti uzoraka (izvan šume i u šumi) (slika 15). Na lokalitetu alepskog i crnog bora zabilježene su veće količine oborina u kišomjerima postavljenim izvan šume (KO) nego u kišomjerima postavljenim u šumi (KŠ). Srednja godišnja količina oborina za trogodišnje razdoblje izvan šume alepskog bora (AB-KO) bila je niža ( $695,7 \pm 158,9$  mm) nego izvan šume crnog bora (CB-KO) ( $1020,7 \pm 69,5$  mm). Ukupna godišnja količina oborina izvan šume alepskog bora iznosila je 598 mm (2020.), 879 mm (2021.) i 610 mm (2022.), a izvan šume crnog bora 958 mm (2020.), 1316 mm (2021.) i 788 mm (2022.).

Prosječna godišnja količina oborina u šumi alepskog bora (AB-KŠ) iznosila je  $481 \pm 121,2$  mm, a u šumi crnog bora (CB-KŠ) bila je  $794,3 \pm 185,6$  mm (slika 15). Ukupna godišnja količina oborina u šumi alepskog bora iznosila je 389 mm (2020.), 615 mm (2021.) i 447 mm (2022.), a u šumi crnog bora 800 mm (2020.), 977 mm (2021.) i 600 mm (2022.).



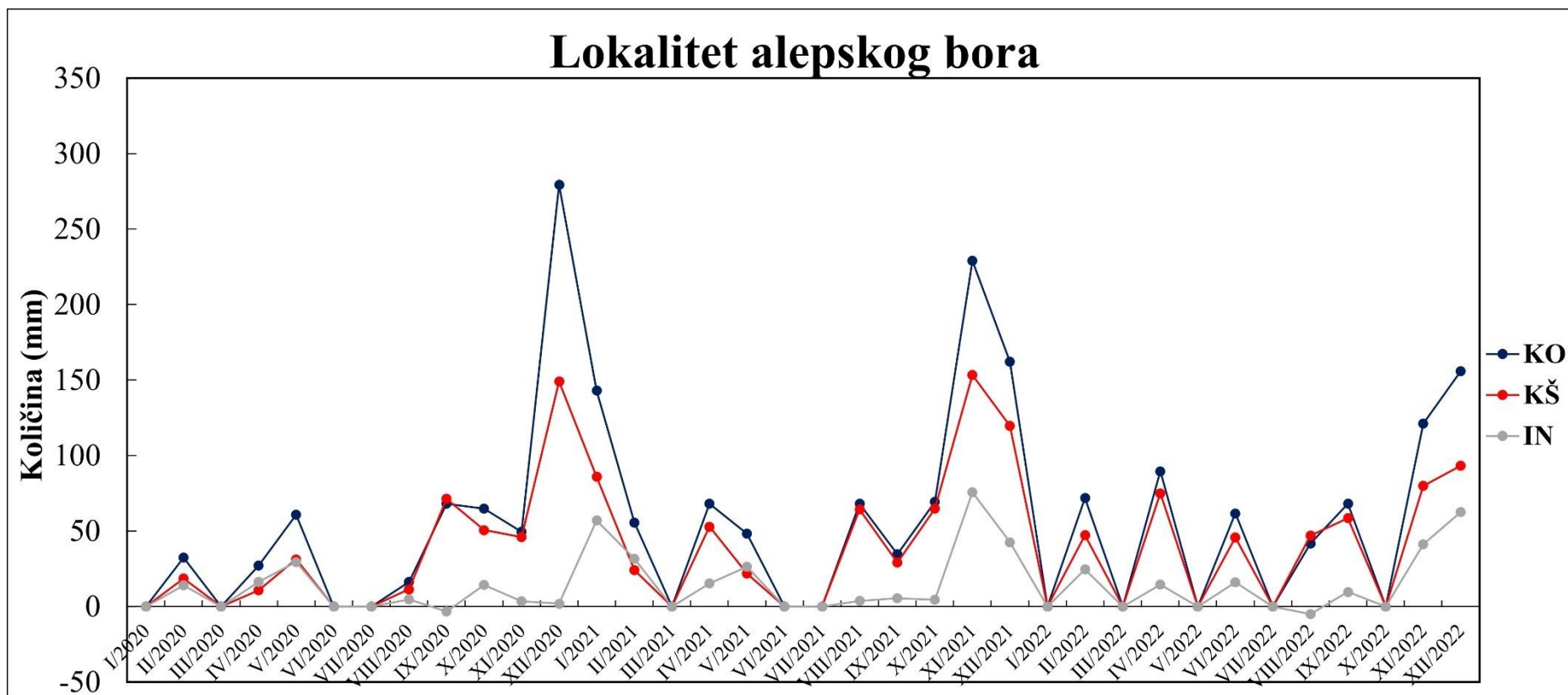
**Slika 15.** Prosječna godišnja količina oborina (mm) u kišomjerima izvan šume (KO), u šumi (KŠ) i intercepcija oborina (IN) prikazana kao aritmetička sredina  $\pm$  standardna devijacija te postotak intercepcije oborina na lokalitetu alepskog bora (AB) i crnog bora (CB).

Maksimalne mjesečne količine oborina izvan šume i u šumi na oba lokaliteta izmjerene su u zimskom periodu. Tako je maksimalna mjesečna količina oborina izvan šume alepskog bora

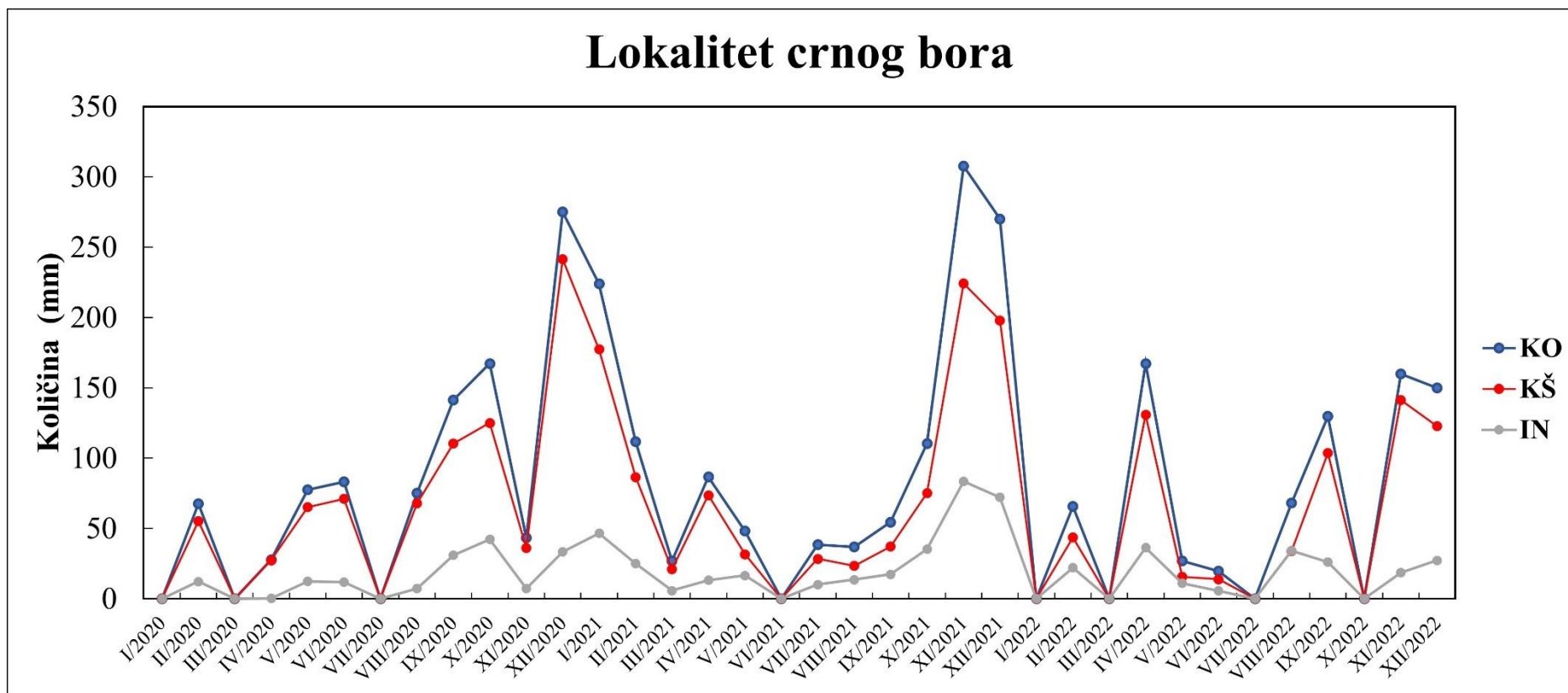
izmjerena u prosincu 2020. godine (279 mm), dok je maksimalna mjesečna količina oborina u šumi izmjerena u studenom 2021. godine (153 mm) (slika 16). Maksimalna mjesečna količina oborina izvan šume crnog bora izmjerena je u studenom 2021. godine i iznosila je 308 mm, dok je u šumi za isti mjesec iznosila 242 mm (slika 17).

U ljetnim mjesecima izmjerene su minimalne mjesečne količine oborina izvan šume i u šumi. Minimalna mjesečna količina oborina izvan šume alepskog bora izmjerena je u kolovozu 2020. godine i iznosila je 16 mm, dok je u šumi u istom mjesecu iznosila 11 mm. U ožujku i srpnju u šumi alepskog bora nije bilo zabilježenih oborina tijekom sve tri godine istraživanja (slika 16). Minimalna količina oborina izvan šume crnog bora izmjerena je u lipnju 2022. godine i iznosila je 20 mm, dok je u šumi u istom mjesecu iznosila 14 mm (slika 17).

Tijekom trogodišnjeg istraživačkog razdoblja prosječna godišnja intercepcija oborina bila je veća u šumi alepskog bora (31 %) nego u šumi crnog bora (22 %) (slika 15). Ekstremna vrijednost intercepcije u šumi alepskog bora iznosila 67 %, a u šumi crnog bora 41 %. Iako su količine oborina izvan šume bile više nego u šumi, postojale su iznimke i to za alepski bor. Količina oborina prikupljena u šumi bila viša od količine oborina prikupljenih izvan šume (intercepcija krošnje manje od 0 %). Od 2020. do 2022. godine izmjerena su dva takva slučaja: u rujnu 2020. (-5 %) i kolovozu 2022. (-12 %) (slika 16).

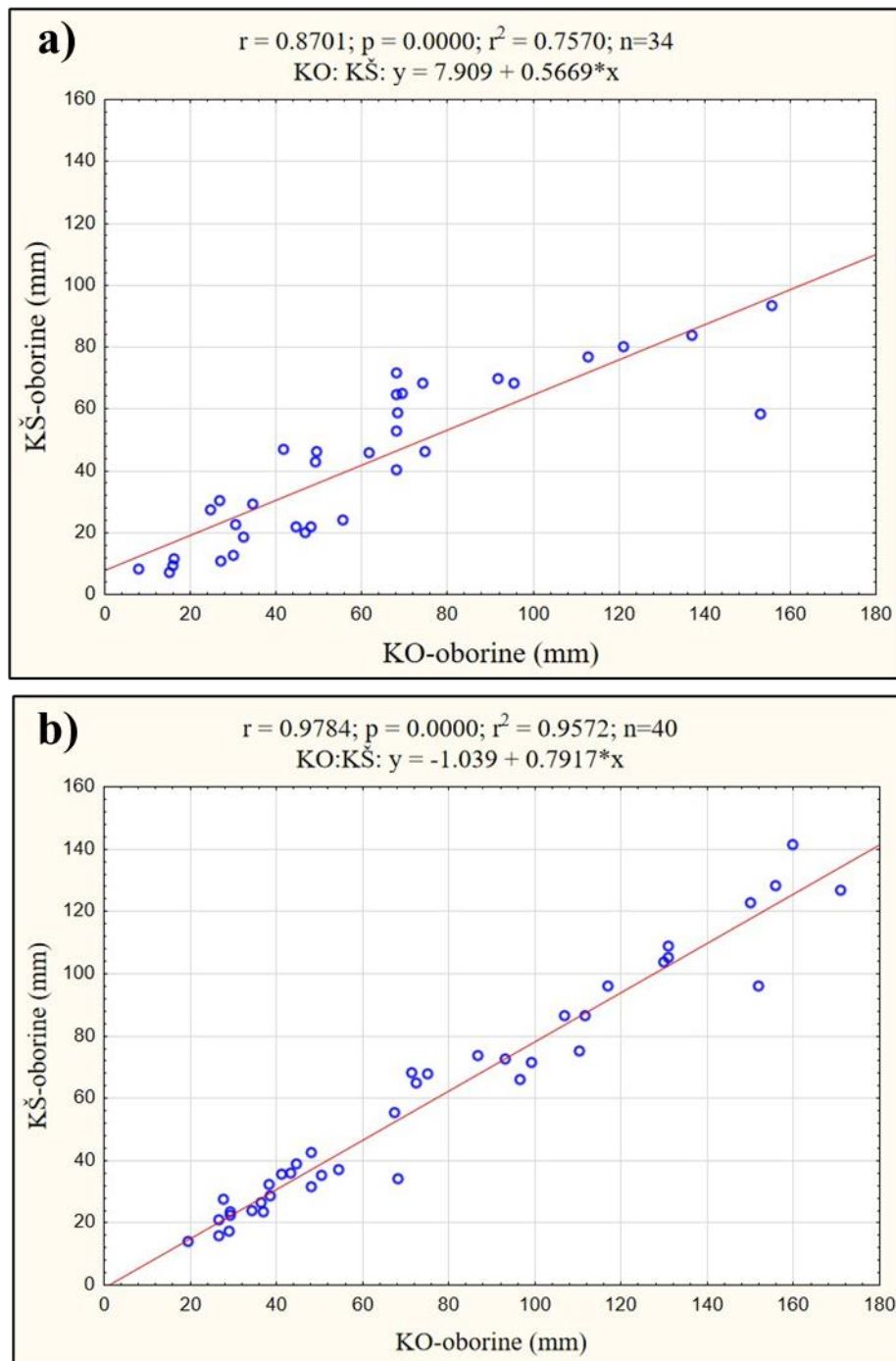


**Slika 16.** Ukupna mjesečna količina oborina (mm), prikupljena u kišomjerima izvan šume (KO), u šumi (KŠ) i vrijednosti intercepcije oborina (IN) na lokalitetu alepskog bora tijekom istraživačkog razdoblja od siječnja 2020. do prosinca 2022. godine



**Slika 17.** Ukupna mjesečna količina oborina (mm), prikupljena u kišomjerima izvan šume (KO), u šumi (KŠ) i vrijednosti intercepcije oborina (IN) na lokalitetu crnog bora tijekom istraživačkog razdoblja od siječnja 2020. do prosinca 2022. godine

Utvrđena je korelacija između količine oborina izvan šume (KO) i količine oborina u šumi (KŠ) na oba lokaliteta ( $r = 0,87$  za alepski bor i  $r = 0,98$  za crni bor) (slika 18).



**Slika 18.** Linearna korelacija količine oborina (mm) izvan šume (KO) i u šumi (KŠ) temeljem mjerenja provedenih u dvotjednim intervalima na lokalitetu (a) alepskog bora (AB) i (b) crnog bora (CB).

## 4.2. Uloga krošanja alepskog i crnog bora na kemijski sastav oborina i dinamiku kretanja iona prispjelih iz atmosfere

Kemijski sastav oborina varirao je između lokaliteta istraživanja i vrste uzorka. Prikazane su prosječne vrijednosti uzorkovanja u dvotjednim intervalima za istraživačko razdoblje od siječnja 2020. do prosinca 2022. (slike 19 i 20).

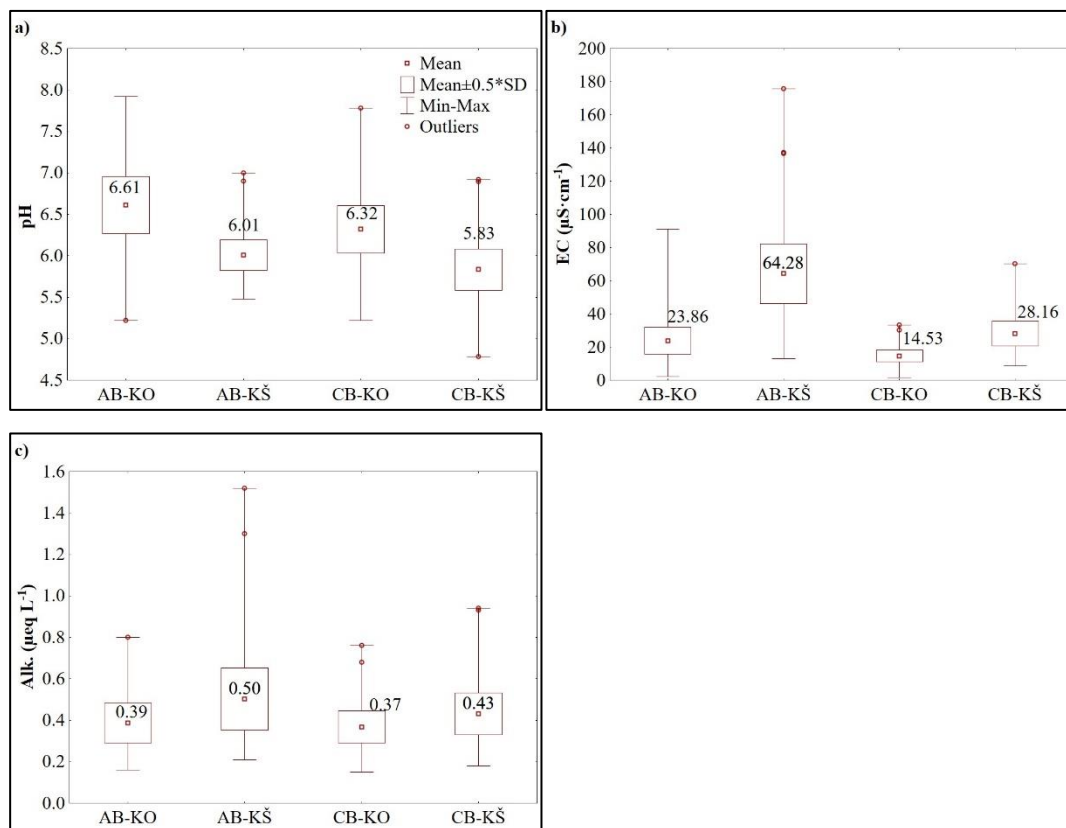
Prosječna pH-vrijednost (slika 19 a) u uzorcima izvan šume (KO) tijekom razdoblja istraživanja bila je 6,61 na lokalitetu alepskog bora i 6,32 na lokalitetu crnog bora. Srednje pH -vrijednosti u uzorcima u šumi (KŠ) bile su niže u odnosu na KO uzorke (6,01 u AP i 5,83 u CB) (slika 19 a). Minimalne i maksimalne vrijednosti pH u šumi alepskog bora za KO uzorke iznosile su: 5,22 (prosinac 2020.); 7,92 (kolovoz 2021.) i u KŠ uzorcima 5,48 (siječanj 2021.); 7,0 (kolovoz 2022.). Minimalne i maksimalne pH-vrijednosti u šumi crnog bora za KO uzorke iznosile su: 5,22 (prosinac 2021.); 7,78 (studeni 2022.) te u KŠ uzorcima 4,79 (travanj 2020.) 6,9 (rujan 2020.).

Za oba lokaliteta prosječna vrijednost električne vodljivosti (EC) bila je niža u uzorcima izvan šume nego u šumi. Srednja vrijednost električne vodljivosti uzoraka izvan šume tijekom razdoblja istraživanja bila je 23,86  $\mu\text{S cm}^{-1}$  na AB odnosno 14,42  $\mu\text{S cm}^{-1}$  na CB lokalitetu (slika 19 b). Za KŠ uzorke, te su vrijednosti bile skoro dvostruko veće od vrijednosti u KO uzorcima; (64,28  $\mu\text{S cm}^{-1}$  za AB i 29,25  $\mu\text{S cm}^{-1}$  za CB ) (slika 19 b). Na lokalitetu alepskog bora minimalna i maksimalna električna vodljivost izvan šume iznosila je 2,15  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (rujan 2020.) i 91,2  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (veljača 2020.), a izvan šume 12,9  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (prosinac 2021.) i 175,83  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (travanj 2020). Na lokalitetu crnog bora minimalna i maksimalna električna vodljivost izvan šume iznosila je 1,6  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (prosinac 2020.) i 33,2  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (svibanj 2020.) i u KŠ uzorcima 8,63  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (listopad 2020.); 70,3  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (kolovoz 2022.).

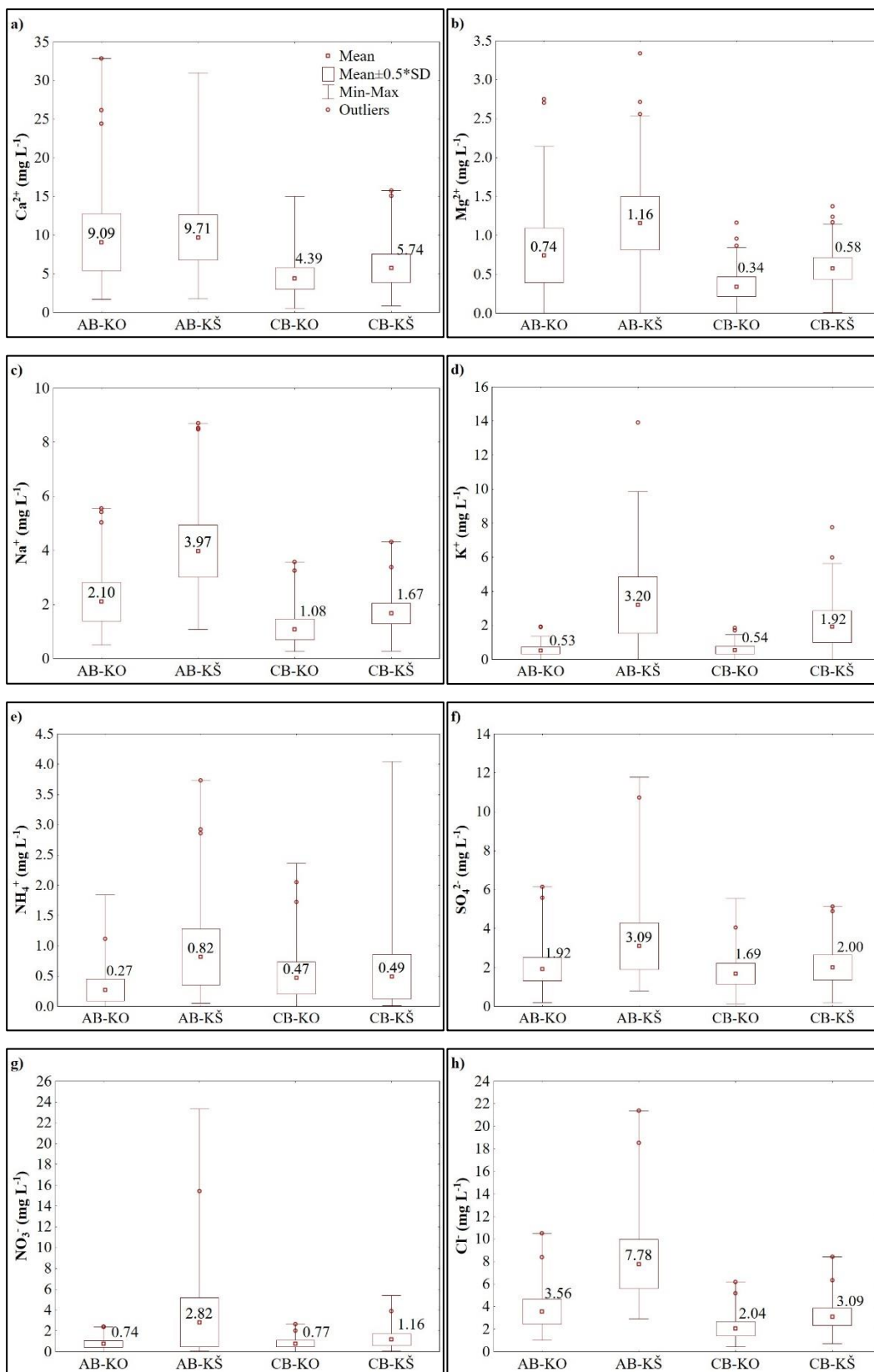
Na oba lokaliteta vrijednosti alkaliteta izmjenjenog u dvotjednim intervalima bile su niže u uzorcima izvan šume nego u uzorcima u šumi (slika 19 c). Srednja vrijednost alkaliteta izvan šume tijekom razdoblja istraživanja bila je 0,39  $\mu\text{eq L}^{-1}$  na AB odnosno 0,37  $\mu\text{eq L}^{-1}$  na CB lokalitetu. Za KŠ uzorke, te su vrijednosti bile veće od vrijednosti KO uzoraka i iznosile su 0,50  $\mu\text{eq L}^{-1}$  za AB te 0,43  $\mu\text{eq L}^{-1}$  za CB lokalitetu (slika 19 c). Na lokalitetu alepskog bora minimalna i maksimalna vrijednost alkaliteta u 2021. godine izvan šume bila je u rasponu od 0,16  $\mu\text{eq L}^{-1}$  do 0,80  $\mu\text{eq L}^{-1}$ , dok je u šumi bila u rasponu od 0,21  $\mu\text{eq L}^{-1}$  do 1,52  $\mu\text{eq L}^{-1}$ . Na lokalitetu crnog bora minimalna i maksimalna vrijednost alkaliteta izvan šume bila je u



rasponu od  $0,15 \mu\text{eq L}^{-1}$  do  $0,76 \mu\text{eq L}^{-1}$ , dok je u KŠ uzorcima bila u rasponu od  $0,18 \mu\text{eq L}^{-1}$  do  $0,9 \mu\text{eq L}^{-1}$ .



**Slika 19.** Deskriptivna statistika za: a) pH-vrijednost, b) električnu vodljivost (EC) i c) alkalitet (Alk.) u uzorcima oborina prikupljenih na lokalitetu alepskog bora izvan šume (AB-KO) i u šumi (AB-KŠ) te na lokalitetu crnog bora izvan šume (CB-KO) i u šumi (CB-KŠ). Srednje vrijednosti prikazane kao aritmetička sredina (Mean), standardna devijacija ( $\pm$  SD), minimalne i maksimalne vrijednosti (Min-Max) i iznimke (Outliers)



**Slika 20.** Deskriptivna statistika koncentracije iona: a)  $\text{Ca}^{2+}$ , b)  $\text{Mg}^{2+}$ , c)  $\text{Na}^+$ , d)  $\text{K}^+$ , e)  $\text{NH}_4^+$ , f)  $\text{SO}_4^{2-}$ , g)  $\text{NO}_3^-$ , h)  $\text{Cl}^-$  u uzorcima oborina prikupljenih na lokalitetu alepskog bora izvan šume (AB-KO) i u šumi (AB-KŠ) te na lokalitetu crnog bora izvan šume (CB-KO) i u šumi (CB-KŠ). Srednje vrijednosti prikazane kao aritmetička sredina (Mean), standardna devijacija ( $\pm$  SD), minimalne i maksimalne vrijednosti (Min-Max) i iznimke (Outliers)

Uzorci izvan šume (KO) imali su niže koncentracije svih iona, u usporedbi sa uzorcima u šumi (KŠ), i to na oba lokaliteta. Razlike između srednjih vrijednosti koncentracija iona u KO i KŠ uzorcima na AB lokalitetu bile su više nego na CB lokalitetu (slika 20 a-h).

Na lokalitetu alepskog bora (AB) najveća razlika uočena je u koncentraciji  $K^+$  iona u uzorcima izvan šume (KO), koji je bio šest puta niži u odnosu na koncentracije oborina u šumi (KŠ) (slika 20 d), dok su koncentracije  $NH_4^+$  i  $NO_3^-$  bile tri odnosno četiri puta niže (slika 20 e i g). Koncentracije u uzorcima izvan šume (KO) za ione  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$  i  $Cl^-$  (slika 20 b, c, f i h) bile su približno dva puta niže, a  $Ca^{2+}$  (slika 20 a) je bila jednaka kao i u uzorcima u šumi (KŠ). Redoslijed srednjih vrijednosti koncentracija iona u uzorcima izvan šume (KO) alepskog bora bio je sljedeći:  $Ca^{2+} > Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+$ . Također, izračunata koncentracija iona za uzorke u šumi (KŠ) za lokalitet alepskog bora kretala se sljedećim redoslijedom:  $Ca^{2+} > Cl^- > Na^+ > K^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > Mg^{2+} > NH_4^+$  (slika 20 a-h).

Na lokalitetu crnog bora (CB) utvrđena je najveća razlika (četiri puta viša) između koncentracija  $K^+$  iona u uzorcima KO u KŠ (slika 20 d). Koncentracije  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $NO_3^-$  i  $Cl^-$  iona bile su dva puta niže u uzorcima izvan šume (KO) nego u šumi (KŠ) dok su koncentracije  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$  i  $SO_4^{2-}$  iona bile jednake (slika 20 a, b, c, e, f, g, h). Redoslijed srednjih vrijednosti koncentracija iona u uzorcima izvan šume (KO) na lokalitetu crnog bora bio je sljedeći:  $Ca^{2+} > Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > K^+ > NH_4^+ > Mg^{2+}$ . Utvrđena koncentracija iona u uzorcima u šumi (KŠ) kretala se sljedećim redoslijedom  $Ca^{2+} > Cl^- > SO_4^{2-} > K^+ > Na^+ > NO_3^- > Mg^{2+} > NH_4^+$  (slika 20 a-h).

Srednje vrijednosti koncentracije iona u uzorcima izvan šume na lokalitetu alepskog bora (AB) za  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$  i  $Cl^-$  bile su više nego na lokalitetu crnog bora (CB). Koncentracije  $NH_4^+$ , bile su više, a  $K^+$  i  $NO_3^-$  neznatno više na lokalitetu crnog bora u uzorcima izvan šume nego na lokalitetu alepskog bora (slika 20 a-h).

Primjenom Pearsonove korelacije na dvotjednim mjerenjima (od siječnja 2020 do prosinca 2022.) utvrđene su značajne korelacije između uzoraka oborina izvan šume (KO) i uzoraka u šumi (KŠ) (tablica 1). Na oba lokaliteta utvrđene su značajne korelacije za pH-vrijednosti, električnu vodljivost i alkalitet. Na lokalitetu alepskog bora između uzoraka AB-KO i AB-KŠ nije utvrđena značajna korelacija za ione  $K^+$ ,  $NH_4^+$  i  $NO_3^-$ , dok je na lokalitetu crnog bora između CB-KO i CB-KŠ uzoraka utvrđena značajna korelacija za sve ione (tablica 1).

**Tablica 1.** Pearsonov koeficijenti korelacije između pH-vrijednosti, električne vodljivosti (EC), koncentracije iona i alkaliteta u uzorcima prikupljenim izvan šume i u šumi na lokalitetu alepskog i crnog, bora. Uzorci prikupljeni tijekom dvotjednih intervala. Značajni rezultati su označeni podebljano ( $p < 0,05$ ).

Lokalitet	pH	EC	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Alkalitet
Alepski bor	<b>0,76</b>	<b>0,45</b>	<b>0,65</b>	<b>0,37</b>	<b>0,54</b>	0,17	0,32	<b>0,46</b>	0,11	<b>0,55</b>	<b>0,61</b>
Crni bor	<b>0,56</b>	<b>0,68</b>	<b>0,26</b>	<b>0,32</b>	<b>0,79</b>	<b>0,41</b>	<b>0,51</b>	<b>0,60</b>	<b>0,76</b>	<b>0,72</b>	<b>0,77</b>

Rezultati t-testa pokazuju statistički značajnu razliku između količine oborina, pH-vrijednosti, alkaliteta i električne vodljivost, između KO i KŠ uzoraka za oba lokaliteta (tablica 2). Na lokalitetu alepskog bora između KO i KŠ uzoraka utvrđena je statistički značajna razlika u koncentracijama svih iona. Nadalje na lokalitetu crnog bora za koncentracije iona SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nisu utvrđene statistički značajne razlike dok je za koncentracije ostalih iona utvrđena statistički značajna razlika (tablica 2).

**Tablica 2.** Prikaz značajnih razlika između količine oborina, pH-vrijednosti, električne vodljivosti (EC), koncentracija iona, i alkaliteta u uzorcima prikupljenih izvan šume (KO) i u šumi (KŠ) na lokalitetima alepskog i crnog bora. t-test, (ns) nije utvrđena statistički značajna razlika, (\*) utvrđena statistički značajna razlika za ( $p < 0,05$ )

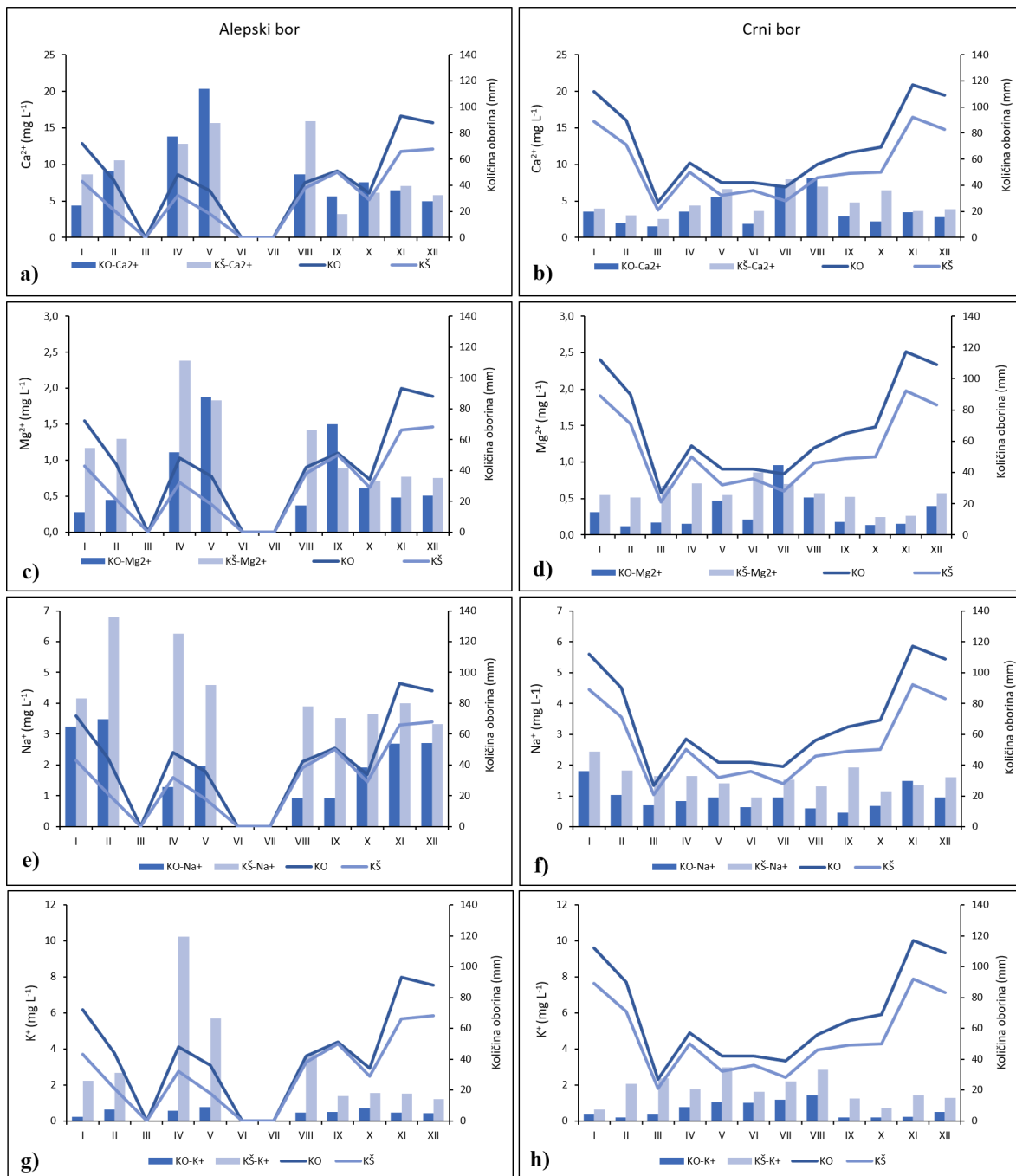
Lokalitet	Količina oborina	pH	EC	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Alkalitet
Alepski bor	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Crni bor	*	*	*	*	*	*	*	*	ns	ns	*	*

Na slikama 21 a-h i 22 a-h prikazane su prosječne mjesečne koncentracije iona koje su za trogodišnje razdoblje bile niže u uzorcima izvan šume (KO), nego u uzorcima u šumi (KŠ) za oba lokaliteta.

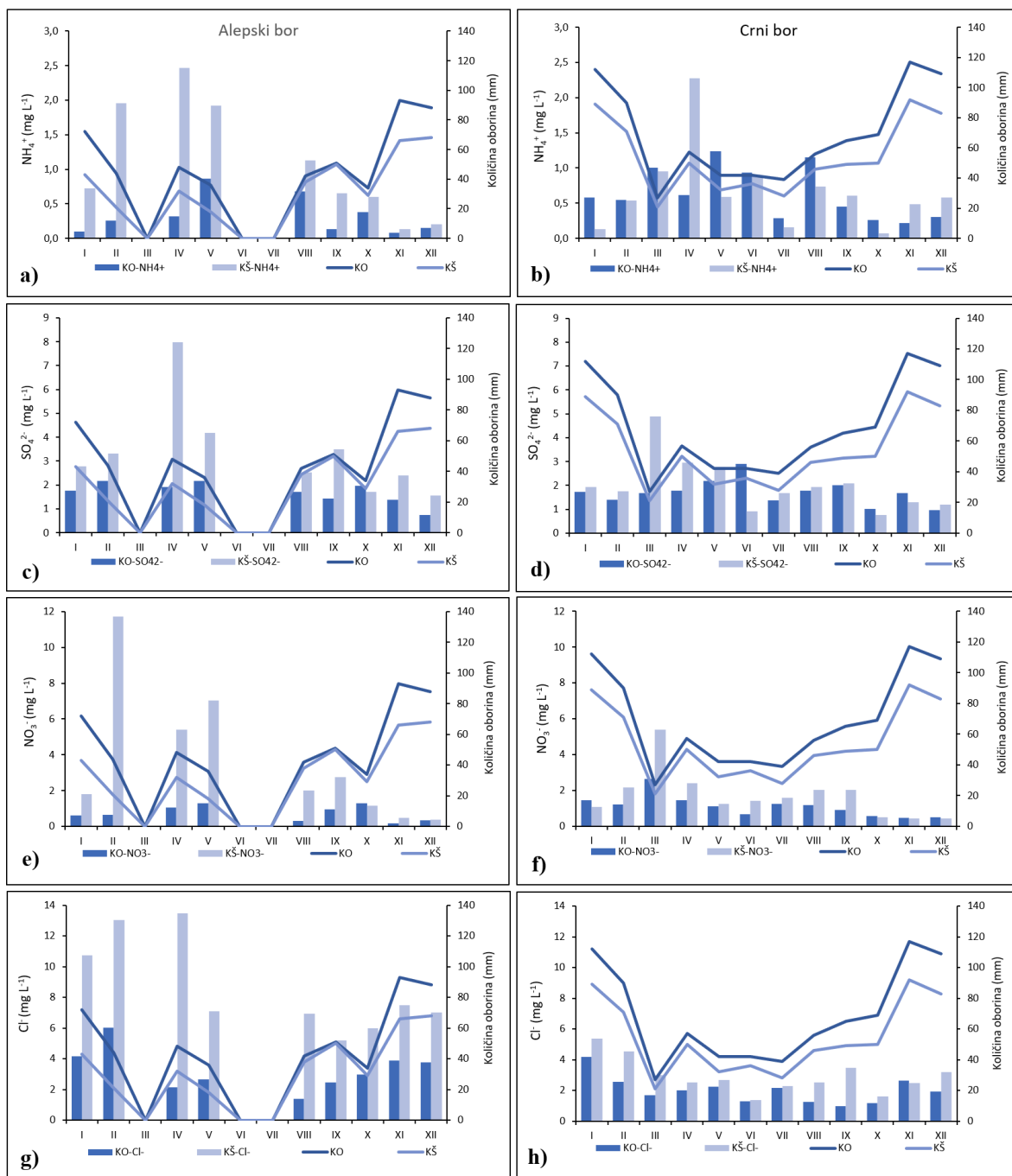
U AB-KŠ plohi najveće su vrijednosti iona utvrđene u kolovozu za Ca<sup>2+</sup> (slika 21 a), travnju i svibanju za Mg<sup>2+</sup> (slika 21 c), u veljači za Na<sup>+</sup> (slika 21 e) u travnju za, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> (slika 21 e, g i 22 a c i g) i veljači za NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (slika 22 e). Na CB-KŠ plohi najviše vrijednosti iona su utvrđene u srpnju i kolovozu za Ca<sup>2+</sup> (slika 21 b), u svibnju i kolovozu za K<sup>+</sup> (slika 21 h), lipnju za Mg<sup>2+</sup> (slika 21 d), sječnju za Na<sup>+</sup> (slika 22 f), ožujku za NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (slika 22 f), travnju za NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (slika 22 b) te ožujku za SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (slika 22 d i f).

Za pojedine koncentracije iona i mjesece utvrđena je viša koncentracije u KO nego u KŠ uzorcima. Na lokalitetu alepskog bora veće koncentracije iona  $\text{Ca}^{2+}$  utvrđene su u (AB-KO) nego u (AB-KŠ) uzorcima tijekom proljeća i jeseni (slika 21 a). Na lokalitetu crnog bora (CB), veće koncentracije iona  $\text{Mg}^{2+}$  (slika 21 d) utvrđene su u srpnju,  $\text{NH}_4^+$  u periodu od siječnja do ožujka i od svibnja do studenog (slika 22 b), za  $\text{SO}_4^{2-}$  u lipanju, listopadu i studenom (slika 22 d), a  $\text{NO}_3^-$  u siječanju (slika 22 f).

Na lokalitetu alepskog bora (AB) u ožujku, lipnju i srpnju nije bilo oborina, dok su mjeseci studeni, prosinac i siječanj imali najviše količine oborina. Na lokalitetu crnog bora (CB), minimalna količina oborina utvrđena je u ožujku, srpnju, a maksimalne u studenom, prosincu i siječnju (slika 21 a-h i 22 a-h).



**Slika 21.** Prosječne mjesečne vrijednosti koncentracije iona (mg L<sup>-1</sup>) i količina oborina (mm) izvan šume (KO) i u šumi (KŠ): a, b) kalcij (Ca<sup>2+</sup>), c, d) magnezij (Mg<sup>2+</sup>), e, f) natrij (Na<sup>+</sup>), g, h) kalij (K<sup>+</sup>) na lokalitetu alepskog bora i crnog bora



**Slika 22.** Prosječne mjesečne vrijednosti koncentracija iona ( $\text{mg L}^{-1}$ ) i količina oborina (mm) izvan šume (KO) i u šumi (KŠ) a i b)  $\text{NH}_4^+$ , c i d)  $\text{SO}_4^{2-}$ , e i f)  $\text{NO}_3^-$ , g i h)  $\text{Cl}^-$  na lokalitetu alepskog bora i crnog bora

Srednja godišnja opterećenja ionima u uzorcima izvan šume (KO) i u šumi (KŠ) razlikovalo su se ovisno o lokalitetu (tablica 3).

Na lokalitetu alepskog bora srednja godišnja opterećenja gotovo svim ionima u uzorcima izvan šume (AB-KO) bila su niža od opterećenja ionima u uzorcima prikupljenih u šumi (AB-KŠ), izuzev opterećenja ionima  $\text{Ca}^{2+}$ . Ukupno opterećenje svim ionima u uzorcima izvan šume (AB-KO) iznosilo je  $127,14 \text{ kg ha}^{-1} \text{ god}^{-1}$ , odnosno 16 % manje od opterećenja u uzorcima prikupljenim u šumi (AB-KŠ). Najveći omjer opterećenja između uzoraka u šumi i uzoraka izvan šume (KŠ/KO) utvrđen je za ione  $\text{K}^+$  (tablica 3). Ukupno opterećenje dušikom u uzorcima prikupljenim u šumi alepskog bora (AB-KŠ) iznosilo je  $15,42 \text{ kg ha}^{-1} \text{ god}^{-1}$  i bilo je dvostruko veće nego u uzorcima prikupljenim izvan šume (AB-KO). Ukupno opterećenje dušikom u uzorcima izvan šume (AB-KO) iznosilo je  $6,74 \text{ kg ha}^{-1} \text{ god}^{-1}$ , pri čemu se 74 % pojavljuje u obliku  $\text{NO}_3^-$  iona. Opterećenje kiselim spojevima u šumi alepskog bora (AB-KŠ) bilo je 1,34 puta veće nego izvan šume (AB-KO). Prosječno opterećenje kiselim spojevima u uzorcima prikupljenim izvan šume (AB-KO) iznosilo je  $34,71 \text{ kg ha}^{-1} \text{ god}^{-1}$  pri čemu se 39 % pojavljuje u obliku sulfat (tablica 3).

Na lokalitetu crnog bora opterećenje ionima u uzorcima prikupljenim izvan šume (CB-KO) bilo je niže od opterećenja ionima u uzorcima prikupljenim u šumi (CB-KŠ), izuzev opterećenja ionima  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ukupno opterećenje ionima u uzorcima prikupljenim izvan šume (CB-KO) iznosilo je  $117,45 \text{ kg ha}^{-1} \text{ god}^{-1}$ , odnosno 8 % manje od opterećenja ionima u uzorcima prikupljenim u šumi (CB-KŠ) (tablica 3.). Najveći omjer opterećenja između uzoraka u šumi i izvan šume (KŠ/KO) na lokalitetu crnog bora izmjereno je za ion  $\text{K}^+$ . Vrijednosti ukupnog opterećenja dušikovim spojevima na lokalitetu crnog bora u uzorcima prikupljenim izvan šume (CB-KO) i u šumi (CB-KŠ) bile su gotovo izjednačene te je njihov omjer (KŠ/KO) iznosio 1,04. Prosječno godišnje opterećenje kiselim spojevima na lokalitetu crnog bora u uzorcima prikupljenim izvan šume (CB-KO) i u šumi (CB-KŠ) imalo je približno iste vrijednost, njihov omjer (KŠ/KO) iznosio je 0,97. U uzorcima izvan šume (CB-KO) opterećenje kiselim spojevima iznosilo je  $48,52 \text{ kg ha}^{-1} \text{ god}^{-1}$  pri čemu se 35 % pojavljuje kao sulfat (tablica 3).

Na lokalitetu alepskog bora ukupno opterećenje dušikovim spojevima u uzorcima prikupljenim izvan šume (AB-KO), bilo je dvostruko niže nego na lokalitetu crnog bora izvan šume (CB-KO). S druge strane ukupno opterećenje dušikovim spojevima u šumi alepskog bora (AB-KŠ) bilo je neznatno viša nego u šumi crnog bora (CB-KŠ) (tablica 3). Na lokalitetu alepskog bora ukupno opterećenje kiselim spojevima u uzorcima prikupljenim izvan šume (AB-KO), bilo je 1,4 puta niže nego na lokalitetu crnog bora u uzorcima izvan šume (CB-KO). S druge strane



ukupno opterećenje kiselim spojevima u šumi alepskog bora (AB-KŠ) izjednačeno je s vrijednostima u šumi crnog bora (CB-KŠ) (tablica 3). Stvarna opterećenja dušikovim spojevima prikazana su u tablici 3. Omjeri opterećenja kiselim spojevima između uzoraka oborina u šumi i izvan šume na lokalitetu alepskog bora (KŠ/KO), iznosio je 1,4, dok je omjer između oborina u šumi i izvan šume na lokalitetu crnog bora (KŠ/KO) bio izjednačen.

Lokalitet	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ukupno opterećenje iona	Ukupno opterećenje N spojevima	Ukupno opterećenje kiselim spojevima
<b>Pokusna ploha izvan šume (KO)</b>											
<b>Opterećenje (kgod-1 ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup>)</b>											
Alepsi bor (AB)	60,23	4,64	14,15	3,47	1,75	13,55	4,98	24,37	127,14	6,74	34,71
Crni bor (CB)	46,16	3,56	11,43	5,36	4,49	16,95	7,88	21,61	117,45	12,38	48,52
<b>Omjer (AB-KO/CB-KO)</b>											
Alepsi bor (AB) / Crni bor (CB)	1,3	1,3	1,24	0,65	0,39	0,8	0,63	1,13	1,08	0,54	0,72
<b>Pokusna ploha u šumi (KŠ)</b>											
<b>Opterećenje (kgod-1 ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup>)</b>											
Alepsi bor (AB)	46,17	5,47	18,3	15,23	3,57	14,66	11,85	36,27	151,51	15,42	46,52
Crni bor (CB)	39,96	4,6	13,59	14,99	3,77	16,12	9,1	24,96	127,09	12,87	47
<b>Omjer (AB-KŠ/CB-KŠ)</b>											
Alepsi bor (AB) / Crni bor (CB)	1,16	1,19	1,35	1,02	0,95	0,91	1,3	1,45	1,19	1,2	0,99
<b>Omjer (KŠ/KO)</b>											
Alepsi bor (AB) - (KŠ/KO)	0,77	1,18	1,29	4,39	2,04	1,08	2,38	1,49	1,19	2,29	1,34
Crni bor (CB) - (KŠ/KO)	0,87	1,29	1,19	2,8	0,84	0,95	1,15	1,15	1,08	1,04	0,97

**Tablica 3.** Godišnje opterećenje ionima (pojedinačno i ukupno), ukupno opterećenje dušikovim i kiselim spojevima u uzorcima oborina prikupljenim izvan šume (KO) i u šumi (KŠ) te njihovi omjeri obogaćivanja na lokalitetu alepskog bora (AB) i crnog bora (CB). Srednje godišnje opterećenja (kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>) prikazano je kao prosječna godišnja vrijednost za razdoblje istraživanja od siječnja 2020. do prosinca 2022.

Stvarna i kritična opterećenja dušikovim spojevima prikazana su u tablici 4. U trogodišnjem istraživačkom razdoblju stvarno prosječno godišnje opterećenje dušikovim spojevima u šumi alepskog bora (KŠ) je prešlo kritičnu vrijednost za mediteranske borove šume ( $15,42 \text{ ha}^{-1} \text{ god}^{-1}$ ), dok je u šumi crnog bora (KŠ) vrijednost bila neznatno niža ( $12,86 \text{ ha}^{-1} \text{ god}^{-1}$ ).

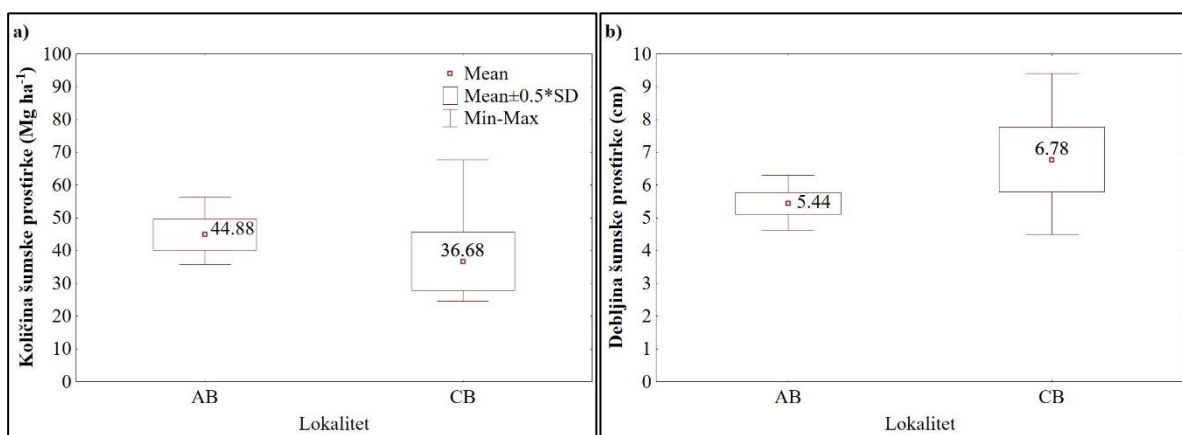
**Tablica 4.** Stvarno i kritično opterećenje dušikovim spojevima u uzorcima oborina prikupljenim u šumi (KŠ) na lokalitetu alepskog bora i crnog bora. Stvarno opterećenje dušikovim spojevima prikazano je kao prosječna godišnja vrijednost za razdoblje od siječnja 2020. do prosinca 2022.

Lokalitet	Stvarno opterećenje dušikovim spojevima	Kritično opterećenje dušikovim spojevima (N_CL)
	kg N ha <sup>-1</sup> god <sup>-1</sup>	
Alepski bor - (KŠ)	15,42	5 do 15
Crni bor - (KŠ)	12,86	

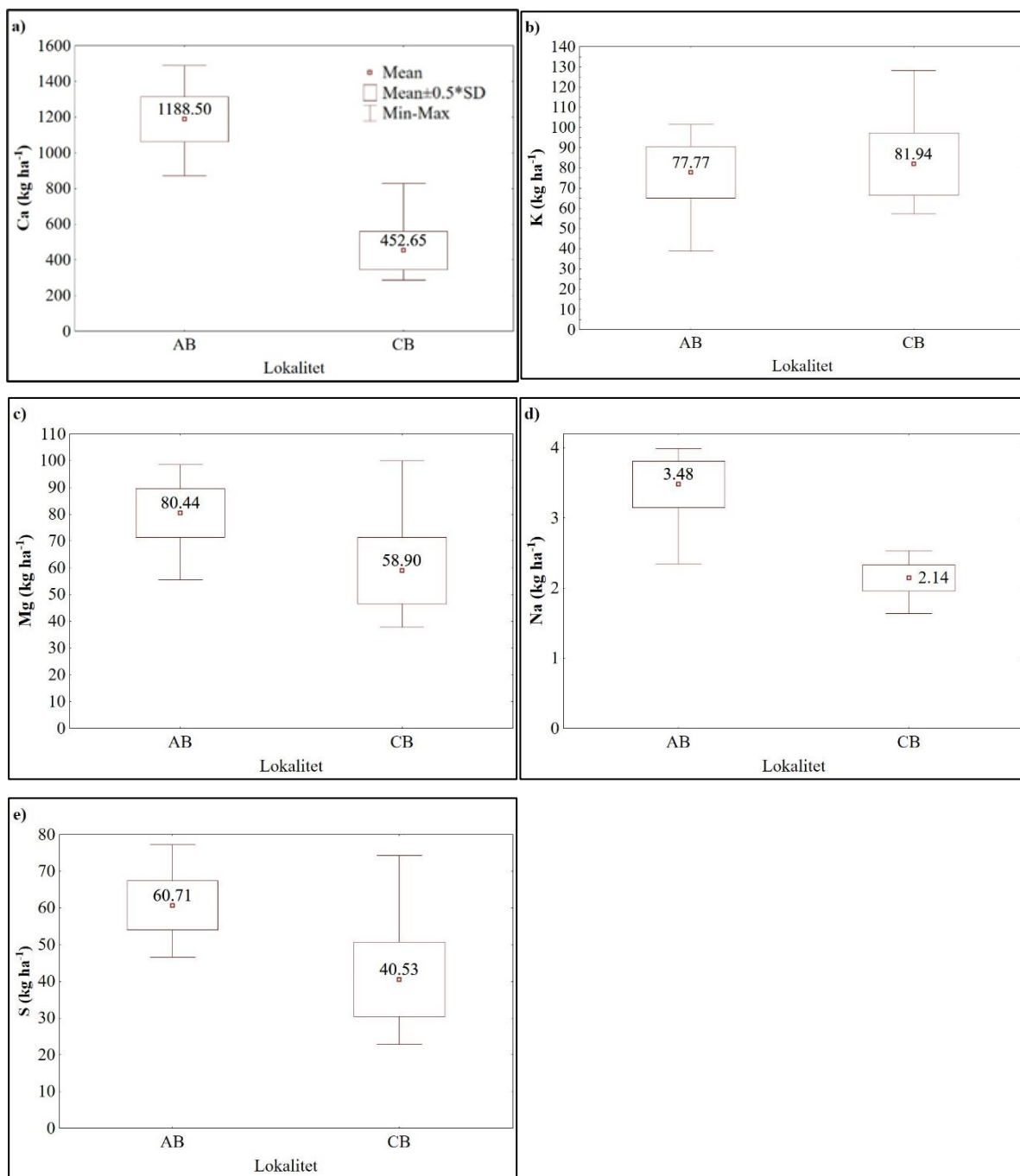
### 4.3. Značajke šumske prostirke i tla

Na lokalitetu alepskog bora (AB-Š) i crnog bora (CB-Š) plohe postavljene u šumi se nalaze pod zastorom krošnje drveća, te su djelomično prekrivene slojem prizemnog rašća s manjim učešćem autohtonih grmolikih vrsta.

Srednja količina šumske prostirke u šumi alepskog bora (AB) iznosila je 44,88 kg ha<sup>-1</sup>, a u šumi crnog bora (CB) 36,68 kg ha<sup>-1</sup> (slika 23 a). Srednja debljina šumske prostirke u šumi alepskog bora (AB) iznosila je 5,44 cm, a u šumi crnog bora (CB) 6,78 cm (slika 23 b).



**Slika 23.** Količina (a) i debljina šumske prostirke (b) na lokalitetu alepskog bora (AB) i crnog bora (CB). Srednje vrijednosti prikazane kao aritmetička sredina (Mean), standardna devijacija ( $\pm$  SD), minimalne i maksimalne vrijednosti (Min-Max) i iznimke (Outliers)



**Slika 24.** Količina pojedinih elemenata u šumskoj prostirci (kg ha<sup>-1</sup>) za: a) Ca, b) K, c) Mg, d) Na i e) S na lokalitetu alepskog bora (AB) i crnog bora (CB). Srednje vrijednosti prikazane kao aritmetička sredina (Mean), standardna devijacija ( $\pm$  SD), minimalne i maksimalne vrijednosti (Min-Max) i iznimke (Outliers)

Iako je određeno više kemijskih parametara šumske prostirke u ovom radu su prikazane vrijednosti koje su bitne za ovo istraživanje, odnosno elementi koji su određeni u atmosferskom taloženju (slika 24 a-e).

Kemijskom analizom šumske prostirke alepskog i crnog bora dobiveni su rezultati koji pokazuju da prostirka alepskog bora ima veće količine za Ca (1188,5 kg ha<sup>-1</sup>), Mg (80,44 kg ha<sup>-1</sup>), Na (3,48 kg ha<sup>-1</sup>) i S (60,71 kg ha<sup>-1</sup>) od prostirke crnog bora, i manju vrijednost za K

(77,77 kg ha<sup>-1</sup>) (slika 24 a-e). Redosljed količine elemenata za šumsku prostirku alepskog bora je: Ca > Mg > K > S > Na, dok je redosljed vrijednosti elemenata za šumsku prostirku crnog bora: Ca > K > Mg > S > Na.

Iako su u tablici 5 i 6 prikazani granulometrijski i kemijski sastav tla za sve pokusne plohe i njihove dubine, kao i određene teksturne oznake tla, u ovom radu će fokus biti na podacima za dubinu tla od 0 do 10 cm. Budući da su na toj dubini postavljeni lizimetri za prikupljanje otopine tla.

Analiza granulometrijskog sastava tla na lokalitetu alepskog bora pokazuje kako je udio gline na dubini 0 – 10 cm na pokusnim plohama izvan šume (AB-O), u šumi (AB-Š) i na opožarenom staništu (AB-P) bilo ujednačen i iznosio je ~ 34 %. Ukupna vrijednost sitnog i krupnog praha kretala se od 42,4 % na plohi izvan šume (AB-O), 38,9 % na plohi u šumi (AB-Š) te 33,4 % na plohi opožarenog staništa (AB-P). Također, udio pijeska se kretao od 24,3 % na plohi izvan šume (AB-O), 27,1 % na plohi u šumi (AB-Š) te 32,9 % na plohi opožarenog staništa (AB-P). Teksturna oznaka na dubini od 0 do 10 cm na svim plohama lokaliteta alepskog bora je glinasta ilovača (tablica 5).

Analiza granulometrijskog sastava tla na lokalitetu crnog bora pokazuje kako se udio gline na dubini 0-10 cm na pokusnim plohama izvan šume (CB-O), u šumi (CB-Š) i na opožarenom staništu (CB-P) razlikovao. Udio gline kretao se od 15,6 % na plohi zvan šume (CB-O), 56,9 % na plohi u šumi (CB-Š) te 49,4 % na plohi opožarenog staništa (CB-P). Ukupna vrijednost sitnog i krupnog praha kretala se od 48,4, % u CB-O, 34,6 % u CB-Š te 32,9 % u CB-P plohi. Također, udio pijeska se kretao od 36 % na plohi izvan šume (CB-O), 8,5 % na plohi u šumi (CB-Š) te 17,8 % na plohi opožarenog staništa (CB-P). Teksturna oznaka tla na dubini od 0 do 10 cm na plohi izvan šume (CB-O) na lokalitetu crnog bora je praškasto glinasta ilovača dok se na plohi u šumi (CB-Š) i na opožarenom (CB-P) glina (tablica 5).

Udio gline na lokalitetu crnog bora izvan šume (CB-O) najniži je u usporedbi sa svim pokusnim plohama i svim dubinama tla, za oba lokaliteta (tablica 5).

**Tablica 5.** Granulometrijski sastav tla i teksturna oznaka za uzorke tla prikupljene na različitim dubina na pokusnim ploham izvan šume (O), u šumi (Š) i na opožarenim stanišnu (P) na lokalitetima alepskog (AB) i crnog bora (CB)

Lokacija	Pokusna ploha	Dubina tla (cm)	glina (d < 2 μm) %	sitni prah (2μm < d < 20 μm) %	krupni prah (20μm < d < 63 μm) %	ukupno prah (2μm < d < 63 μm) %	pijesak (d > 63 μm) %	Tekstura oznaka
Alepski bor	AB-O	0_10	33,3	31,5	10,9	42,4	24,3	glinasta ilovača
		10_20	33,9	29,5	10,8	40,3	25,8	glinasta ilovača
		20_40	36,9	30,7	10,4	41,1	22	glinasta ilovača
	AB-Š	0_10	34	30,1	8,8	38,9	27,1	glinasta ilovača
		10_20	34,5	28,4	9,1	37,5	28	glinasta ilovača
		20_40	28,8	35,2	12,3	47,6	23,7	glinasta ilovača
	AB-P	0_10	33,6	17,1	16,3	33,4	32,9	glinasta ilovača
		10_20	34,8	18,6	15,6	34,3	30,9	glinasta ilovača
		20_40	34,6	19,9	20	39,9	25,5	glinasta ilovača
Crni bor	CB-O	0_10	15,6	33,9	14,5	48,4	36	praškasto glinasta ilovača
		10_20	15,3	34,3	14,4	48,6	36,1	praškasto glinasta ilovača
		20_40	20,8	38,5	13,8	52,2	26,9	praškasta ilovača
	CB-Š	0_10	56,9	30,4	4,2	34,6	8,5	glina
		10_20	50,3	33,5	4,8	38,4	11,4	glina
		20_40	47,9	29,6	8,2	37,8	14,4	glina
	CB-P	0_10	49,4	25,3	7,6	32,9	17,8	glina
		10_20	49,2	24,9	7,3	32,3	18,6	glina
		20_40	50	23,9	11,7	35,5	14,5	glina

Na lokalitetu alepskog bora (AB) vrijednosti za kemijski sastav površinskog sloja tla od 0-10 cm dubine kretale su se slijedećim redoslijedom. Za pH (H<sub>2</sub>O) ali i pH (CaCl<sub>2</sub>): AB-O = AB-Š > AB-P, ukupan sadržaj dušika (N) i organskog ugljika (C): AB-O > AB-Š > AB-P, ukupni udio karbonata (CaCO<sub>3</sub>), odnosa ugljika i dušika (C/N) te kalcija (Ca<sup>2+</sup>): AB-Š > AB-O > AB-P, kalija (K<sup>+</sup>): AB-Š > AB-P > AB-O, fosfora (P): AB-P > AB-Š > AB-O i magnezija (Mg): AB-P > AB-O > AB-Š (tablica 6).

Na lokalitetu alepskog bora (AB) podaci analiziranih uzoraka tla, pokazuju kako se pH-vrijednosti u vodi i otopini razlikuju između pokusnih ploha izvan šume (AB-O), u šumi (AB-Š) i na opožarenom staništu (AB-P), ali se ne razlikuju s obzirom na dubinu. Reakcija tla je u rasponu od neutralnog do slabo alkalnog. Sve pokusne plohe nalaze se povrh karbonatnih tala odnosno vrijednost CaCO<sub>3</sub> prelazi 10 %, izuzev na plohi opožarenog staništa (AB-P) na dubino od 0-10 i 10-20 cm gdje udio karbonata iznosi 2,78 %, i 4,72 % (tablica 6).

Na lokalitetu crnog bora (CB) vrijednosti za kemijski sastav površinskog sloja tla od 0-10 cm dubine kretale su se slijedećim redoslijedom. Za pH (H<sub>2</sub>O) ali i pH (CaCl<sub>2</sub>): CB-O > CB-P > CB-Š, za ukupni udio karbonata (CaCO<sub>3</sub>), i odnos ugljika i dušika (C/N): CB-Š > CB-P > CB-O, prosječni ukupan sadržaj dušika (N), kalija (K), kalcija (Ca) i magnezija (Mg): CB-P > CB-Š > CB-O i fosfora (P): CB-P > CB-O > CB-Š (tablica 6).

Na lokalitetu crnog bora (CB) podaci analiziranih uzoraka tla, pokazuju kako se pH-vrijednosti u vodi i otopini razlikuju između pokusnih ploha izvan šume (CB-O), u šumi (CB-Š) i na opožarenom staništu (CB-P), ali se ne razlikuju s obzirom na dubinu. Reakcija tla je u rasponu od neutralnog do slabo alkalnog. Sve pokusne plohe nalaze se povrh karbonatnih tala odnosno vrijednost CaCO<sub>3</sub> prelazi 10 %, izuzev na plohi unutar šume (CB-Š) na dubini od 0-10 i 10-20 cm gdje udio karbonata iznosi 2,06 % i 7,33 %. Visoke vrijednosti fosfora i magnezija zabilježene su na opžarenom staništu (CB-P) i to u površinskom sloju od 0-10 cm gdje je vrijednost za fosfora iznosila 17,07 mg kg<sup>-1</sup>, a za magnezija 563,8 mg kg<sup>-1</sup> (tablica 6).



**Tablica 6.** Kemijski sastav tla: pH-vrijednost, udio karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ), ukupnog dušika ( $N_{\text{uk}}$ ), organskog ugljika ( $C_{\text{org}}$ ) i odnosa ugljika i dušika (C/N), količina fosfora (P), kalija (K), kalcija (Ca) i magnezija (Mg) na lokalitetu alepskog (AB) i crnog bora (CB) na pokusnim plohama izvan šume (O), u šumi (Š) i na opečarenim stanišnu (P)

Lokalitet	Pokusna ploha	Dubina tla (cm)	pH		$\text{CaCO}_3$ (%)	Nuk (%)	Corg (%)	C/N	P ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	K ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Ca ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Mg ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
			pHH <sub>2</sub> O	pHCaCl <sub>2</sub>								
Alepski bor	AB-O	0_10	8,25	7,41	22,70	0,41	6,01	14,67	2,53	393,7	17156	170,1
		10_20	8,43	7,44	34,28	0,24	3,00	10,35	0,26	190,9	17746	123,9
		20_40	8,47	7,47	30,94	0,14	1,85	12,92	0,04	168,5	14820	108,9
	AB-Š	0_10	8,29	7,43	17,27	0,35	5,82	17,00	1,22	457,9	17590	227,2
		10_20	7,56	7,08	32,50	0,14	2,48	16,17	0,01	277,3	17686	140,7
		20_40	8,06	7,23	46,71	0,07	1,16	14,66	0,03	167,1	24273	106,5
	AB-P	0_10	8,00	7,12	2,78	0,18	2,57	14,15	7,75	432,1	6904	152,3
		10_20	7,27	6,93	4,72	0,06	1,67	29,22	0,01	261,2	7533	107,6
		20_40	7,49	7,01	15,82	0,06	1,61	29,80	0,01	206,6	11200	122,4
Crni bor	CB-O	0_10	8,36	7,25	12,37	0,18	2,20	11,89	4,31	149,3	5188	81,60
		10_20	8,79	7,59	18,05	0,08	0,76	13,43	0,80	65,6	10605	72,39
		20_40	8,79	7,67	20,24	0,05	1,03	22,16	0,77	71,4	13326	74,40
	CB-Š	0_10	7,84	7,02	2,06	0,32	6,71	20,88	1,33	358,8	13060	207,2
		10_20	7,91	7,15	7,33	0,20	3,59	18,32	0,43	263,4	15623	184,2
		20_40	8,30	7,33	14,30	0,12	2,67	23,00	0,05	197,6	15190	146,1
	CB-P	0_10	8,17	7,26	21,15	0,54	10,25	18,89	17,07	373,2	13204	563,8
		10_20	8,33	7,40	18,14	0,26	4,85	18,96	2,56	318,5	13270	655,8
		20_40	8,54	7,48	17,04	0,18	3,65	20,47	1,02	258,1	14032	618,7

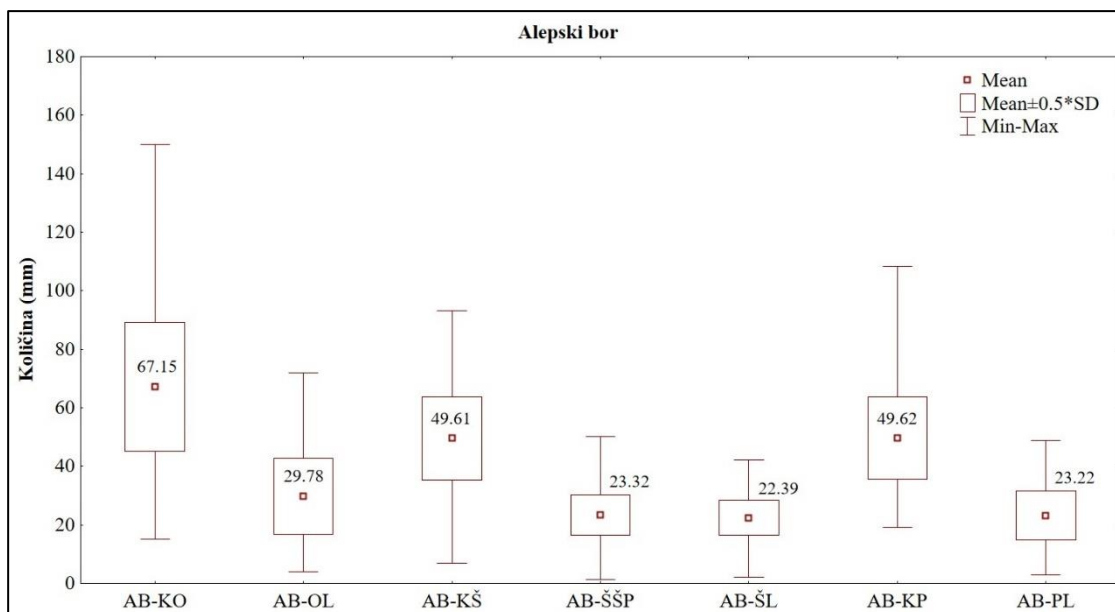
#### 4.4. Količina oborina, otopine ispod šumske prostirke i otopine tla

Gravitacijski lizimetri korišteni su za prikupljanje otopina ispod šumske prostirke i tla (na dubini 10 cm) na lokalitetima alepskog bora (AB) i crnog bora (CB) te na njihovim plohama: izvan šume (OL), u šumi ispod šumske prostirke (ŠŠP), u šumi ispod mineralnog dijela tla (ŠL) i na opožarenom staništu (PL). Rezultati se temelje na mjerenjima provedenim u dvotjednim intervalima u razdoblju od siječnja 2022. do prosinca 2022. godine.

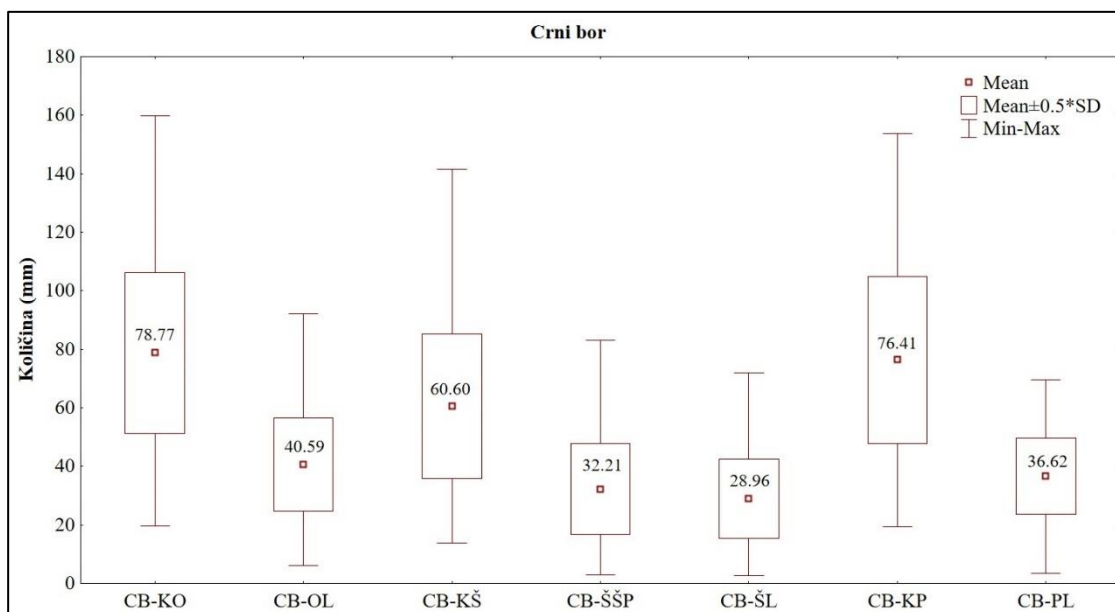
Sve vrijednosti količine oborina i otopina predstavljaju prosjek dobiven temeljem mjerenja u dvotjednim intervalima za istraživačko razdoblje od jedne godine.

Na lokalitetu alepskog bora (AB) srednja vrijednost količine oborina izvan šume (AB-KO) iznosila je 67,15 mm, u šumi (AB-KŠ) ta vrijednost bila je 49,61 mm, dok je na opožarenom staništu (AB-KP) iznosila 49,62 mm. Srednja količina otopine izvan šume (AB-OL) iznosila je 29,78 mm, ispod šumske prostirke u šumi (AB-ŠŠP) 23,32 mm, ispod mineralnog dijela tla u šumi (AB-ŠL) 22,39 dok je ispod mineralnog dijela tla na opožarenom staništu alepskog bora (AB-PL) iznosila 23,22 mm (slika 25).

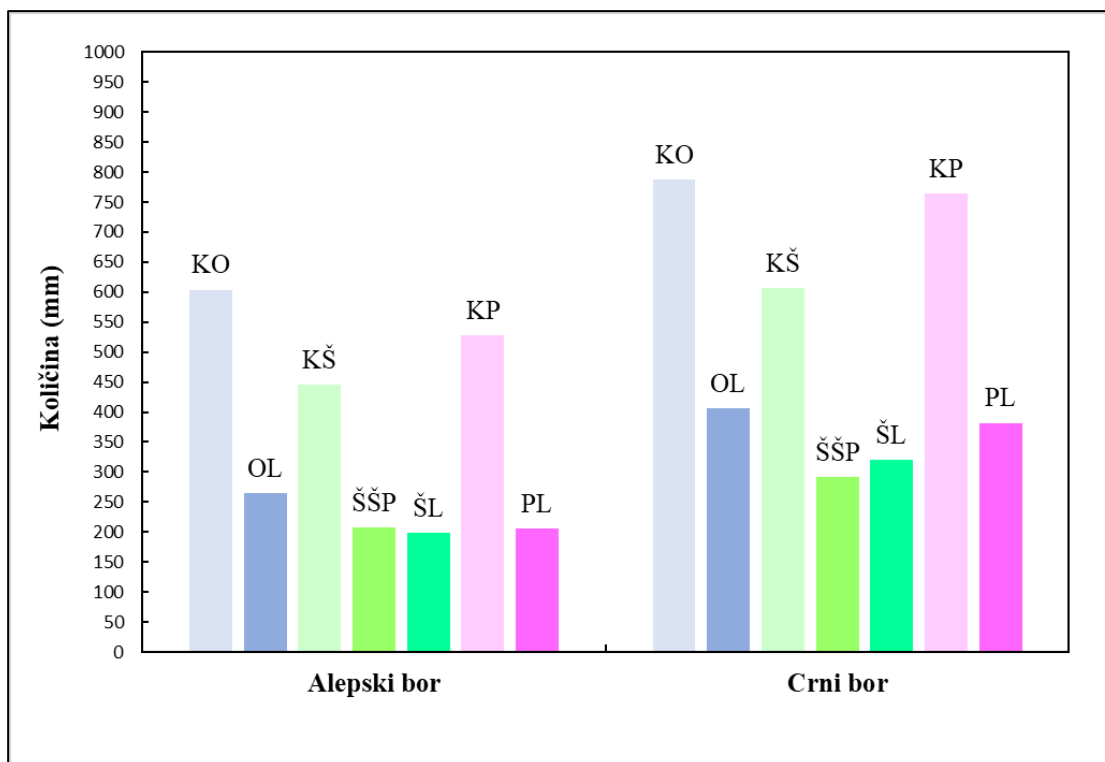
Na lokalitetu crnog bora (CB) srednja vrijednost količine oborina izvan šume (CB-KO) iznosila je 78,77 mm, u šumi (CB-KŠ) 60,60 mm, a na opožarenom staništu (CB-KP) 76,41 mm. Srednja količina otopine tla izvan šume (CB-OL) iznosila je 40,59 mm, ispod šumske prostirke u šumi (CB-ŠŠP) 32,21 mm, ispod mineralnog dijela tla u šumi (CB-ŠL) 28,96 mm, a ispod mineralnog dijela tla na opožarenom staništu crnog bora (CB-PL) iznosila je 36,62 mm (slika 26).



**Slika 25.** Količine oborina (mm) na lokalitetu alepskog bora izvan šume (AB-KO), u šumi (AB-KŠ) i na opožarenim staništu (AB-KP) te količine otopina (mm) izvan šume (AB-OL), u šumi ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP), u šumi ispod mineralnog dijela tla (AB-ŠL) i na opožarenim staništu (AB-PL). Srednje vrijednosti prikazane kao aritmetička sredina (Mean), standardna devijacija ( $\pm$  SD), minimalne i maksimalne vrijednosti (Min-Max)



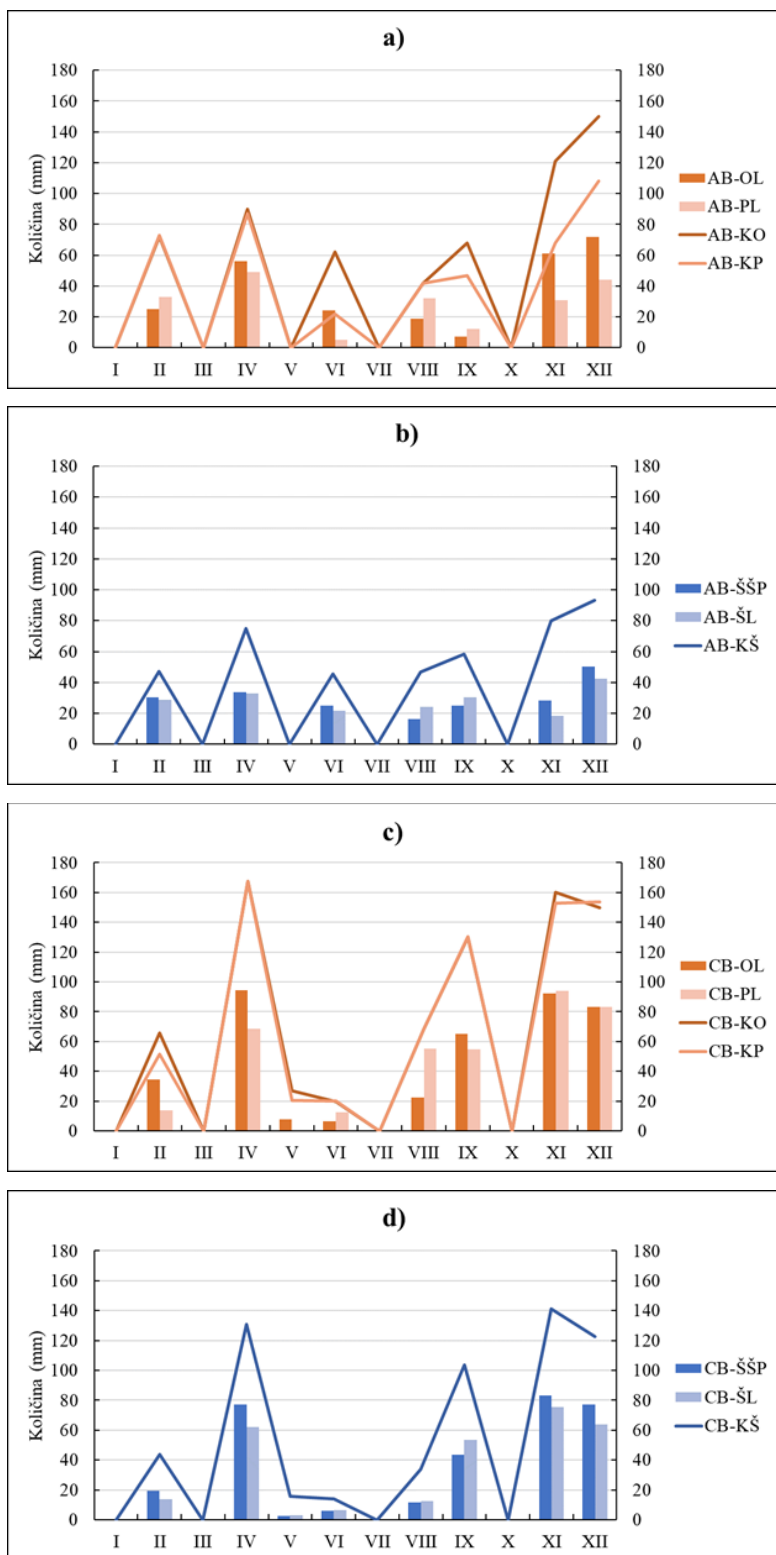
**Slika 26.** Količine oborina (mm) na kolaciji crnog bora izvan šume (CB-KO), u šumi (CB-KŠ) i na opožarenim staništu (CB-KP) te količine otopina (mm) izvan šume (CB-OL), u šumi ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP), u šumi ispod mineralnog dijela tla (CB-ŠL) i na opožarenim staništu (CB-PL). Srednje vrijednosti prikazane kao aritmetička sredina (Mean), standardna devijacija ( $\pm$  SD), minimalne i maksimalne vrijednosti (Min-Max)



**Slika 27.** Ukupna godišnja količina oborina (mm) na lokalitetima alepskog bora i crnog bora izvan šume (KO), u šumi (KŠ) i na opožarenim staništu (KP) te ukupna godišnja količina otopine (mm) izvan šume (OL), u šumi ispod šumske prostirke (ŠŠP), u šumi ispod mineralnog dijela tla (ŠL) i na opožarenim staništu (PL)

Ukupna količina oborina na lokalitetu alepskog bora izvan šume (AB-KO) u 2022. godini iznosila je 604 mm, od čega su 44 % sadržavali lizimetri ispod mineralnog dijela tla (AB-OL) gdje čini otopinu tla. Ukupna količina oborina u šumi alepskog bora (AB-KŠ) iznosila je 446 mm. Od navedene količine, 47 % čini otopinu ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP) i 45% otopinu tla u šumi (AB-ŠL). Ukupna godišnja količina oborina na opožarenom staništu na istom lokalitetu (AB-KP) iznosila je 528 mm, od čega 39 % čini otopinu tla u (AB-PL) (slika 27).

Ukupna količina oborina na lokalitetu crnog bora izvan šume (CB-KO) iznosila je 788 mm, od čega otopina tla ispod mineralnog dijela tla (CB-OL) čini 52 %. Ukupna količina oborina u šumi crnog bora (CB-KŠ) iznosila je 606 mm. Od navedene količine, 48 % čini otopinu ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP) i 53 % otopina tla u šumi (CB-ŠL). Ukupna godišnja količina oborina na opožarenom staništu crnog bora (CB-KP) iznosila je 764 mm, od čega 50 % čini otopina tla u (CB-PL) lizimetrima ispod mineralnog sloja (slika 27).



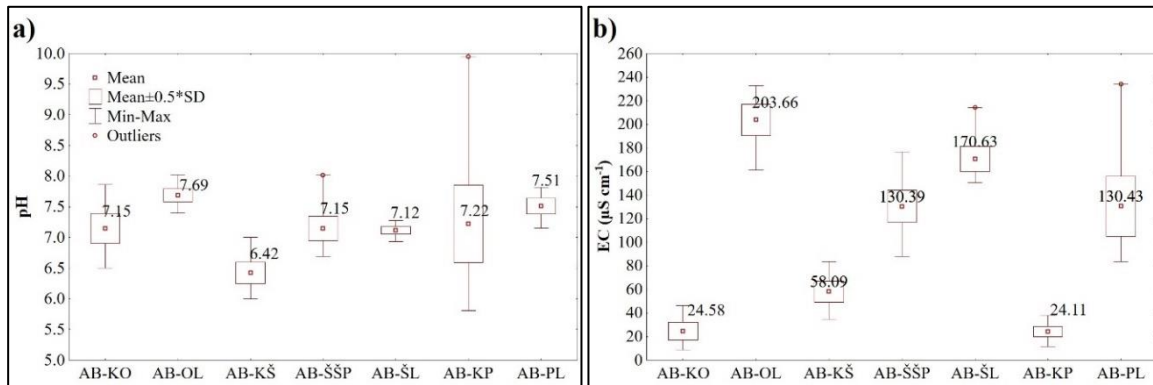
**Slika 28.** Ukupne mjesečne količine oborina (mm) na lokalitetu alepskog bora a) i b) te na lokalitetu crnog bora c) i d), u kišomjerima izvan šume (KO), u šumi (KŠ) i na opožarenim staništu (KP) te ukupna mjesečna količina otopine (mm) u lizimetrima izvan šume (OL), u šumi ispod šumske prostirke (ŠŠP), u šumi ispod mineralnog dijela tla (ŠL) i na opožarenim staništu (PL), prikupljenih u kišomjerima i otopinama prikupljenih u lizimetima

Na mjesečnoj razini, na lokalitetu alepskog bora, maksimalna količina oborina izmjerena je na plohi izvan šume (AB-KO) i iznosila je 150 mm, u šumi (AB-KŠ) iznosila je 93 mm, a na opožarenom staništu alepskog bora (AB-KP) 108 mm. Te vrijednosti su pratile i količinu oborina ispod mineralnog sloja tla izvan šume (AB-OL) iznosila je 48 %, u šumi ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP) 54 %, u šumi ispod mineralnog sloja tla (AB-ŠL) 45 %, dok je na opožarenom staništu ispod mineralnog sloja tla (AB-PL) iznosila 42 % od ukupne količine oborina. Mjeseci siječanj, ožujak, srpanj i listopad bili su bez oborina na svim ploham (slika 28 a i b). Mjesečne količine otopine ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP) bile su više nego u ispod mineralnog sloja tla u šumi (AB-ŠL). Odstupanja su zabilježena u kolovozu i rujnu kada je količina otopine tla u šumi alepskog bora (AB-ŠL) bila više nego količina otopine ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP) (slika 28 b).

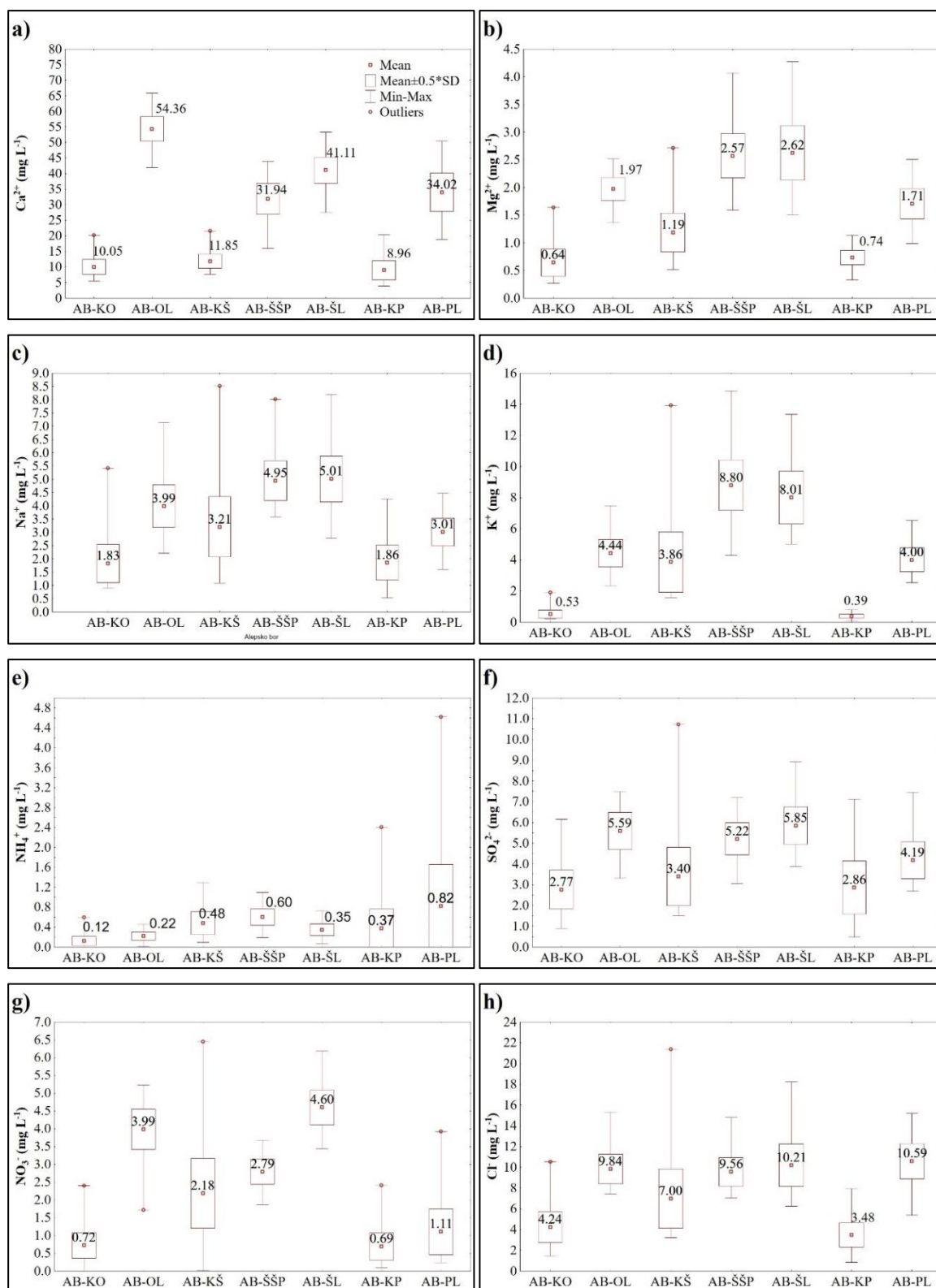
Na mjesečnoj razini, na lokalitetu crnog bora, maksimalna količina oborina izmjerena je na plohi izvan šume (CB-KO) i iznosila je 161 mm, u šumi (CB-KŠ) je iznosila 141 mm, a na opožarenom staništu alepskog bora (CB-KP) 159 mm. Te vrijednosti su pratile i količinu otopina. Pa su tako otopine tla izvan šume (CB-OL) iznosile 56 %, ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP) 54 %, u šumi ispod mineralnog sloja tla (CB-ŠL) 45 % i na opožarenom staništu (CB-PL) 55 % od ukupne količine oborina (slika 28 c i d). Za mjesece siječanj, ožujak, srpanj i listopad nije bilo oborina, a maksimalne vrijednosti oborina izmjerene su u travnju i studenom (slika 28 c i d). Najveće mjesečne količine otopina ispod mineralnog sloja tla u šumi i šumske prostirke bile su zabilježene u studenom. Mjesečne količine otopine ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP) bile su više nego ispod mineralnog sloja tla u šumi (CB-ŠL). Odstupanja su zabilježena u kolovozu i rujnu kada je količina otopine tla ispod mineralnog sloja tla u šumi crnog bora (CB-ŠL) bila je više od količine otopine ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP) (slika 28 d).

#### 4.5. Kemijski sastav i koncentracije iona oborina, otopine ispod šumske prostirke i otopine tla

Kemijske analize oborina, otopine ispod šumske prostirke i otopina tla na lokalitetu alepskog i crnog bora prikazane su na slici 29 i 30.



**Slika 29.** Vrijednosti za: a)  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  i b) električnu vodljivost (EC) u  $\mu\text{Scm}^{-1}$  u oborinama izvan šume (AB-KO), u šumi (AB-KŠ) i na opožarenom staništu (AB-KP), te otopina izvan šume (AB-OL), ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP), ispod mineralnog dijela tla u šumi (AB-ŠL) i na opožarenom staništu (AB-PL) na lokalitetu alepskog bora. Deskriptivna statistika koja uključuje, srednje vrijednosti prikazane kao aritmetička sredina (Mean), standardnu devijaciju ( $\pm$  SD), minimalne i maksimalne vrijednosti (Min-Max), iznimke (Outliers)



**Slika 30.** Koncentracije iona: a) Ca<sup>2+</sup>, b) Mg<sup>2+</sup>, c) Na<sup>+</sup>, d) K<sup>+</sup>, e) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, f) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, g) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, h) Cl<sup>-</sup> u oborinama izvan šume (AB-KO), u šumi (AB-KŠ) i na opožarenom staništu (AB-KP), te otopinama izvan šume (AB-OL), ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP), ispod mineralnog dijela tla u šumi (AB-ŠL) i na opožarenom staništu (AB-PL) na lokelitetu alepskog bora. Deskriptivna statistika uključuje, srednje vrijednosti prikazane kao aritmetička sredina (Mean), standardnu devijaciju ( $\pm$  SD), minimalne i maksimalne vrijednosti (Min-Max), iznimke (Outliers)

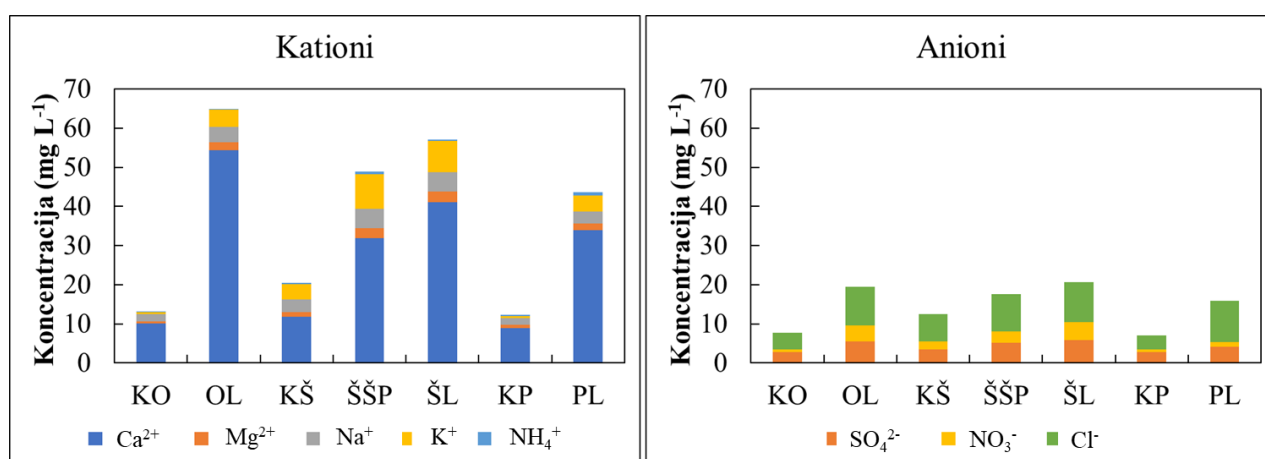


Vrijednosti električne vodljivosti (slika 29 b) i koncentracije svih iona ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) (slika 30 a-h) na lokalitetu alepskog bora bile su niže u uzorcima oborina prikupljenim izvan šume (AB-KO) i na opožarenom staništu (AB-KP) nego u uzorcima prikupljenim u šumi (AB-KŠ).

Vrijednost pH u uzorcima oborina izvan šume (AB-KO) i na opožarenom (AB-KP) bile su više od uzoraka u šumi (AB-KŠ) (slika 29 a).

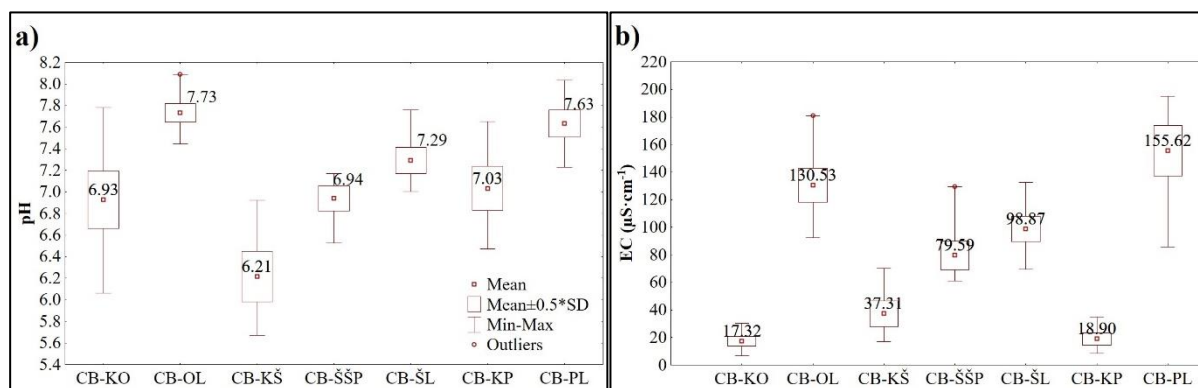
Uzorci oborina izvan šume (AB-KO) imali su više koncentracije iona  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  (slika 30 a, d, g i h) i električne vodljivosti (slika 29 b), dok je pH-vrijednost (slika 29 a) i koncentracija iona  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (slika 30 b, c, e i f) niža nego u uzorcima oborina prikupljenih na opožarenom staništu (AB-KP).

Kemijskom analizom oborina (AB-KO) i otopina tla izvan šume (AB-OL), te oborina (AB-KP) i otopina tla (AB-PL) na opožarenom staništu alepskog bora utvrđeno je da su svi kemijski parametri bili viši u otopinama tla. Nadalje, otopine tla prikupljene na opožarenom staništu (AB-PL) imale su niže vrijednosti za sve prethodno navedene parametre, izuzev pH-vrijednosti (slika 29 a),  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{Cl}^-$  u usporedbi s otopinama tla prikupljenim izvan šume (AB-OL) (slika 30 e i h). Uzorci oborina prikupljeni u šumi (AB-KŠ) imali su više vrijednosti samo za ione  $\text{NH}_4^+$  (slika 30 e) od uzoraka otopine prikupljenih ispod tla (AB-ŠL). Osim toga, otopina ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP) imala je niže vrijednosti električne vodljivosti (slika 29 b) i svih iona izuzev  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  (slika 30 b, d i e), i višu pH-vrijednosti (slika 29 a) u usporedbi s otopinama tla u šumi (AB-ŠL).

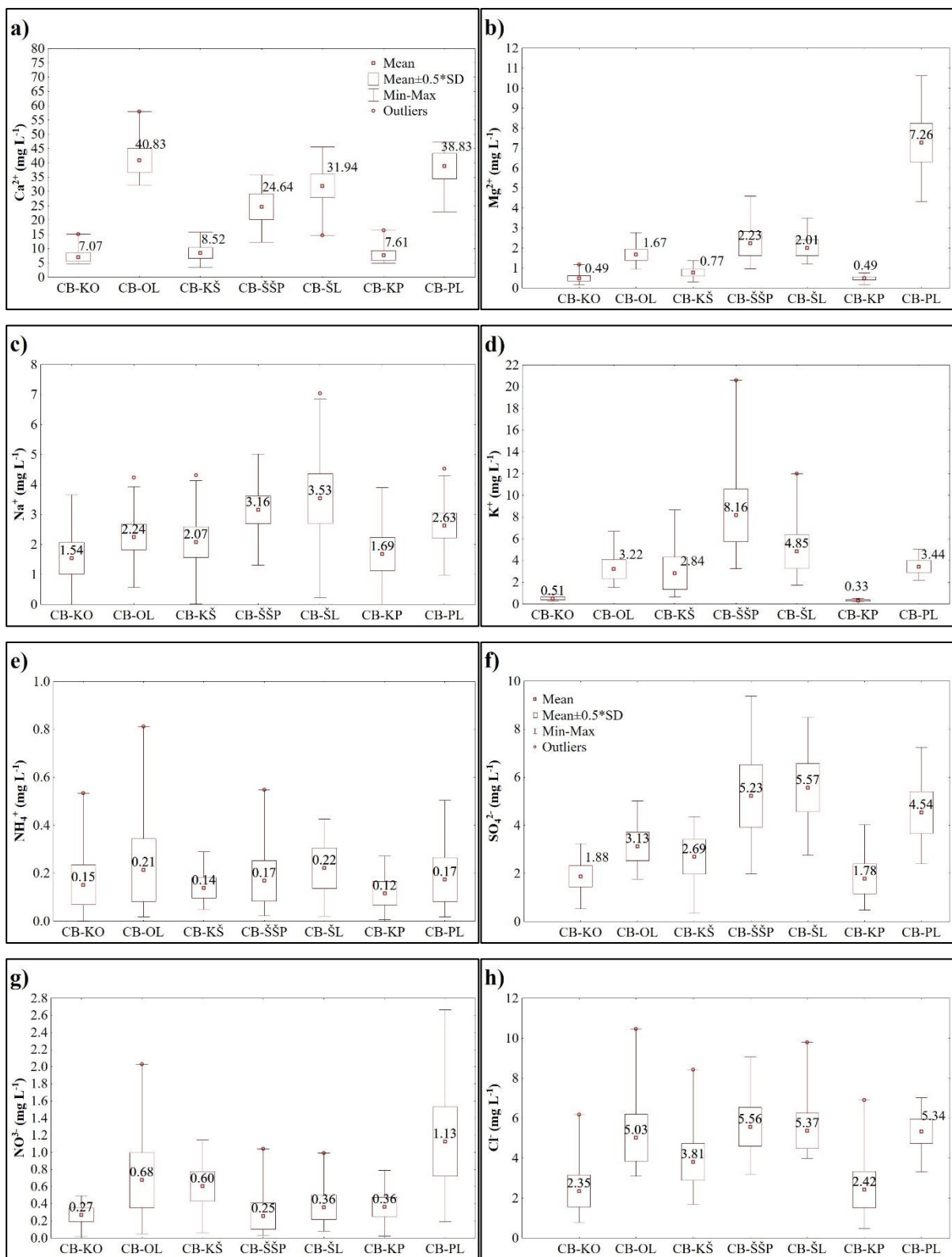


**Slika 31.** Koncentracija aniona i kationa na lokalitetu alepskog bora u uzorcima oborina izvan šume (KO), u šumi (KŠ), na opožarenom staništu (KP), te u uzorcima otopina izvan šume (OL), ispod šumske prostirke (ŠŠP), ispod mineralnog dijela tla u šumi (ŠL) i na opožarenom staništu (PL)

Sve vrijednosti koncentracija kationa i aniona na lokalitetu alepskog bora (slika 31) bile su više u odnosu na crni bor (slika 34). Na lokalitetu alepskog bora na svim uzorcima oborina i otopina ukupna vrijednost koncentracije svih kationa bila je viša od aniona. U prikupljenim uzorcima na svim plohama najveće udjele su imali ioni  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 31).



**Slika 32.** Vrijednosti za: a)  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  i b) električnu vodljivost (EC) u  $\mu\text{S cm}^{-1}$  u oborinama izvan šume (CB-KO), u šumi (CB-KŠ) i na opožarenom staništu (CB-KP), te otopina izvan šume (CB-OL), ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP), ispod mineralnog dijela tla u šumi (CB-ŠL) i na opožarenom staništu (CB-PL) na lokalitetu crnog bora. Deskriptivna statistika koja uključuje, srednje vrijednosti prikazane kao aritmetička sredina (Mean), standardnu devijaciju ( $\pm$  SD), minimalne i maksimalne vrijednosti (Min-Max), iznimke (Outliers)



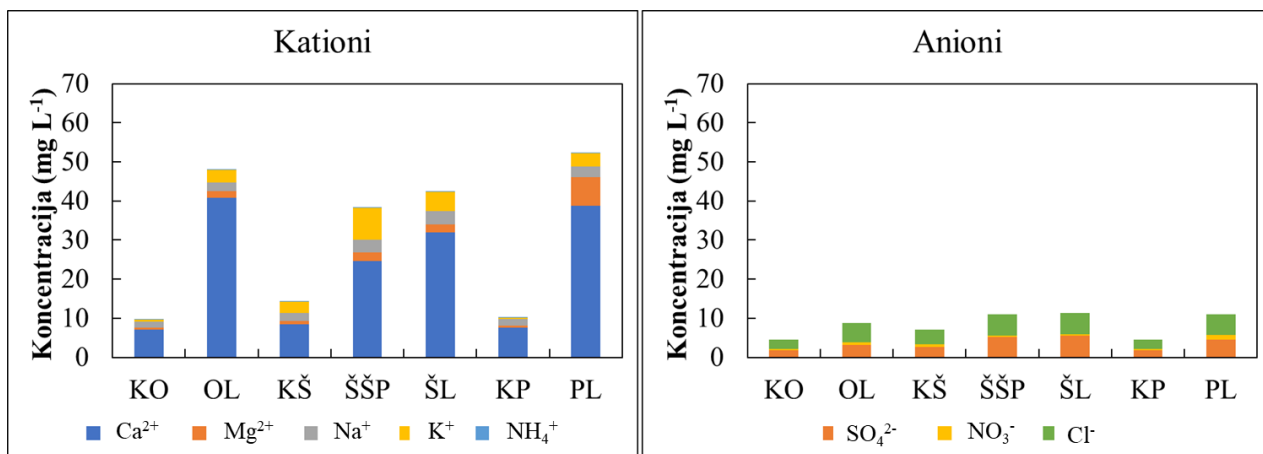
**Slika 33.** Koncentracije iona: a) Ca<sup>2+</sup>, b) Mg<sup>2+</sup>, c) Na<sup>+</sup>, d) K<sup>+</sup>, e) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, f) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, g) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, h) Cl<sup>-</sup>, u oborinama izvan šume (CB-KO), u šumi (CB-KŠ) i na opožarenom staništu (CB-KP), te otopinama izvan šume (CB-OL), ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP), ispod mineralnog dijela tla u šumi (CB-ŠL) i na opožarenom staništu (CB-PL) na lokalitetu crnog bora. Deskriptivna statistika uključuje, srednje vrijednosti prikazane kao aritmetička sredina (Mean), standardnu devijaciju ( $\pm$  SD), minimalne i maksimalne vrijednosti (Min-Max), iznimke (Outliers)

Na lokalitetu crnog bora, vrijednosti električne vodljivosti (slika 32 b) i koncentracije iona  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 33 a-h) bile su niže u uzorcima oborina prikupljenim izvan šume i na opožarenom staništu nego u uzorcima prikupljenim u šumi. S druge strane pH-vrijednost u uzorcima oborina izvan šume (CB-KO) i na opožarenom staništu (AB-KP) bila je viša od oborina u šumi (CB-KŠ) (slika 32 a).

Uzorci oborina prikupljenih izvan šume (CB-KO) imali su više koncentracije iona  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 33 b, d, e, f i h) dok su pH-vrijednosti (slika 32 a) i koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{NO}_3^-$  (slika 33 a, c i g) bile niže u odnosu na uzorke oborina prikupljenih na opožarenom staništu (CB-KP).

Kemijskom analizom oborina, otopina ispod šumske prostirke i otopine tla izvan šume, i na opožarenom staništu crnog bora utvrđeno je da su svi kemijski parametri bili viši u otopinama (slika 33 a-h). Nadalje, otopine tla prikupljene izvan šume (CB-OL) imale su više pH-vrijednosti (slika 32 a) i koncentracije iona  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{NH}_4^+$  (slika 33 a i e), od uzoraka otopine tla prikupljenih na opožarenim staništu (CB-PL), dok su uzorci otopina tla prikupljenih na opožarenim staništu imale su više vrijednosti za električne vodljivosti (slika 32 b) i koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 33 b, c, d, f, g i h).

Usporedbom uzoraka oborina prikupljenih pod krošnjom drveća (CB-KŠ) s uzorcima otopina prikupljenih ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP) i ispod mineralnog dijela tla (CB-ŠL) utvrđeno je da su u otopinama tla lizimetara sve vrijednosti bile više izuzev  $\text{NO}_3^-$  (slika 33 g). Otopina tla ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP) imala je nižu pH-vrijednost (slika 32 a), električne vodljivosti (slika 32 b) i koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  (slika 33 a, c, e, f i g) te veće koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  (slika 33 b, d i h) u usporedbi s otopinama tla ispod mineralnog dijela tla (CB-ŠL).



**Slika 34.** Koncentracija aniona i kationa na lokalitetu crnog bora u uzorcima oborina izvan šume (KO), u šumi (KŠ), na opožarenom staništu, te u uzorcima otopina izvan šume (OL), ispod šumske prostirke (ŠŠP), ispod mineralnog dijela tla u šumi (ŠL) i na opožarenom staništu (PL)

Slično kao i alepski bor, na lokalitetu crnog bora na svim plohama ukupna vrijednost koncentracije svih kationa bila je viša od aniona. Kalcij je imao najviše koncentracije u usporedbi s ostalim kationima i to na svim plohama, dok su kod aniona najviše koncentracije zabilježene kod Cl<sup>-</sup>, izuzev u otopini ispod šumske prostirke (ŠŠP) i otopini tla na opožarenom staništu (PL) uzoraka gdje je koncentracija Cl<sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gotovo izjednačena (slika 34).

Kako bi se utvrdio postoji li statistički značajna razlika između količine oborina i kemijskih parametara oborina, otopine ispod šumske prostirke i otopine tla između pojedinih pokusnih ploha za svaki lokalitet korištena su mjerenja dvotjednih intervala u razdoblju od jedne godine, od siječnja 2022. do prosinca 2022. godine.

Na lokalitetu alepskog bora (AB) između uzoraka prikupljenih izvan šume (AB-KO) i na opožarenom staništu (AB-KP) za sve parametre nije utvrđena niti jedna statistički značajna razlika (tablica 7). Na plohi izvan šume statistički se značajno razlikuju svi parametri izuzev NH<sub>4</sub><sup>+</sup> između uzoraka oborina (AB-KO) i otopine tla (AB-OL). Između oborina prikupljenih izvan šume (AB-KO) i u šumi (AB-KŠ) statistički se značajno razlikovala količina oborina, pH-vrijednost, električna vodljivost i koncentracije Na<sup>+</sup> K<sup>+</sup> i NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Na plohi u šumi svi izmjereni parametri izuzev koncentracije NH<sub>4</sub><sup>+</sup> značajno su se razlikovali između uzoraka oborina (AB-KŠ) i otopine ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP). Uspoređujući otopine otopine ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP), i otopine tla (AB-ŠL) utvrđene su razlike za količinu otopine, električnu vodljivost, Ca<sup>2+</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Između uzoraka oborina na opožarenom staništu

(AB-KP) i otopina tla na opožarenom staništu (AB-PL) utvrđena je statistički značajna razlika za količinu oborina, električnu vodljivost,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Cl}^-$  (tablica 7).

**Tablica 7.** Razlike u količini oborina, otopini ispod šumske prostirke, otopini tla i njihovih kemijskim parametara: pH-vrijednosti, električna vodljivost (EC) i koncentracijama iona između pokusnih ploha na lokalitetu alepskog bora. Prikazani su uzorci lokaliteta alepskog bora za uzorke dvotjednih intervala oborina izvan šume (AB-KO), u šumi (AB-KŠ) i na opožarenom staništu (AB-KP), te otopina izvan šume (AB-OL), ispod šumske prostirke (AB-ŠŠP), ispod mineralnog dijela tla u šumi (AB-ŠL) i na opožarenom staništu (AB-PL). t-test, vrijednosti označene crvenom bojom ukazuju na statistički značajnu ( $p < 0,05$ )

Kišomjeri i lizimetri	Alepski bor										
	Količina	pH	EC	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
	mm		$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\text{mg L}^{-1}$							
AB-KO_AB-KP	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
AB-KO_AB-KŠ	0,038	0,001	0,001	ns	ns	0,022	0,031	0,016	ns	ns	ns
AB-KP_AB-KŠ	ns	ns	0,001	ns	ns	ns	0,027	ns	ns	ns	0,049
AB-KO_AB-OL	0,002	0,007	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	ns	0,002	0,001	0,002
AB-KP_AB-PL	0,006	ns	0,001	0,001	0,004	0,017	0,001	ns	ns	ns	0,001
AB-OL_AB-PL	ns	ns	0,007	0,002	ns	ns	ns	ns	ns	0,003	ns
AB-OL_AB-ŠL	ns	0,000	0,015	0,001	0,037	0,000	0,001	ns	ns	ns	ns
AB-KŠ_AB-ŠŠP	0,001	0,004	0,000	0,000	0,009	0,000	0,001	ns	0,001	0,038	0,009
AB-KŠ_AB-ŠL	0,003	0,002	0,000	0,000	0,004	0,000	0,466	ns	0	0	0,003
AB-ŠŠP_AB-ŠL	ns	ns	0,017	0,001	ns	ns	ns	ns	ns	0,002	ns
AB-ŠL_AB-PL	ns	0,008	ns	0,032	ns	0,006	0,007	ns	ns	0,004	ns

Na lokalitetu crnog bora (CB) od svih parametara između uzoraka prikupljenih izvan šume (CB-KO) i na opožarenom staništu (CB-KP) jedino je tvrđena statistički značajna razlika za  $\text{K}^+$  (tablica 8). Između uzoraka oborina izvan šuma (CB-KO) i otopine tla izvan šume (CB-OL) statistički su se značajno razlikovali svi parametri izuzev  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$ . Između oborina prikupljenih izvan šume (CB-KO) i u šumi (CB-KŠ) utvrđena je statistički značajna razlika za količinu oborina, pH-vrijednost, električnu vodljivost,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  (tablica 8). Svi mjerni parametri izuzev koncentracije  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  značajno su se razlikovali između uzoraka oborina u šumi (CB-KŠ) i otopine ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP), dok se između otopine ispod šumske prostirke (CB-ŠŠP), i otopine tla (CB-ŠL) utvrđena razlika za pH-vrijednost, električnu vodljivost,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{K}^+$ . Između uzoraka oborina na opožarenom staništu (CB-KP) i otopini tla na opožarenom staništu (CB-PL) utvrđena statistički značajna razlika između svih parametara izuzev  $\text{Na}^+$  i  $\text{NH}_4^+$  (tablica 8).

**Tablica 8.** Razlike u količini oborina, otopini ispod šumske prostrirke, otopini tla i njihovih kemijskim parametara: pH-vrijednosti, električna vodljivost (EC) i koncentracijama iona između pokusnih ploha na lokalitetu crnog bora. Prikazani su uzorci lokaliteta crnog bora za uzorke dvotjednih intervala oborina izvan šume (CB-KO), u šumi (CB-KŠ) i na opožarenom staništu (CB-KP), te otopina izvan šume (CB-OL), ispod šumske prostrirke (CB-ŠŠP), ispod mineralnog dijela tla u šumi (CB-ŠL) i na opožarenom staništu (CB-PL). t-test, vrijednosti označene crvenom bojom ukazuju na statistički značajnu ( $p < 0,05$ )

Crni bor											
Kišomjeri i lizimetri	Količina	pH	EC	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
	mm		μS·cm <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>							
CB-KO_CB-KP	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,025	ns	ns	ns	ns
CB-KO_CB-KŠ	0,000	0,003	0,004	ns	0,021	0,003	0,033	ns	0,009	0,016	0
CB-KP_CB-KŠ	0,003	0,000	0,011	ns	0,050	ns	0,026	ns	0,042	ns	0,002
CB-KO_CB-OL	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,033	0,000	ns	0,005	ns	0,009
CB-KP_CB-PL	0,004	0,003	0,000	0,000	0,000	ns	0,000	ns	0,002	0,028	0,006
CB-OL_CB-PL	ns	ns	ns	ns	0,000	ns	ns	ns	ns	0,023	ns
CB-OL_CB-ŠL	0,001	0,002	0,006	0,003	ns	0,004	0,020	ns	0,003	ns	ns
CB-KŠ_CB-ŠŠP	0,002	0,000	0,000	0,000	0,002	0,030	0,002	ns	0,004	ns	0,022
CB-KŠ_CB-ŠL	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	ns	ns	0	ns	0
CB-ŠŠP_CB-ŠL	ns	0,004	0,041	0,048	ns	ns	0,008	ns	ns	ns	ns
CB-ŠL_CB-PL	ns	0,002	0,001	0,007	0,000	ns	ns	ns	ns	0,015	ns

#### 4.6. Godišnji unos iona i njihovo ispiranje iz šumske prostirke i tla

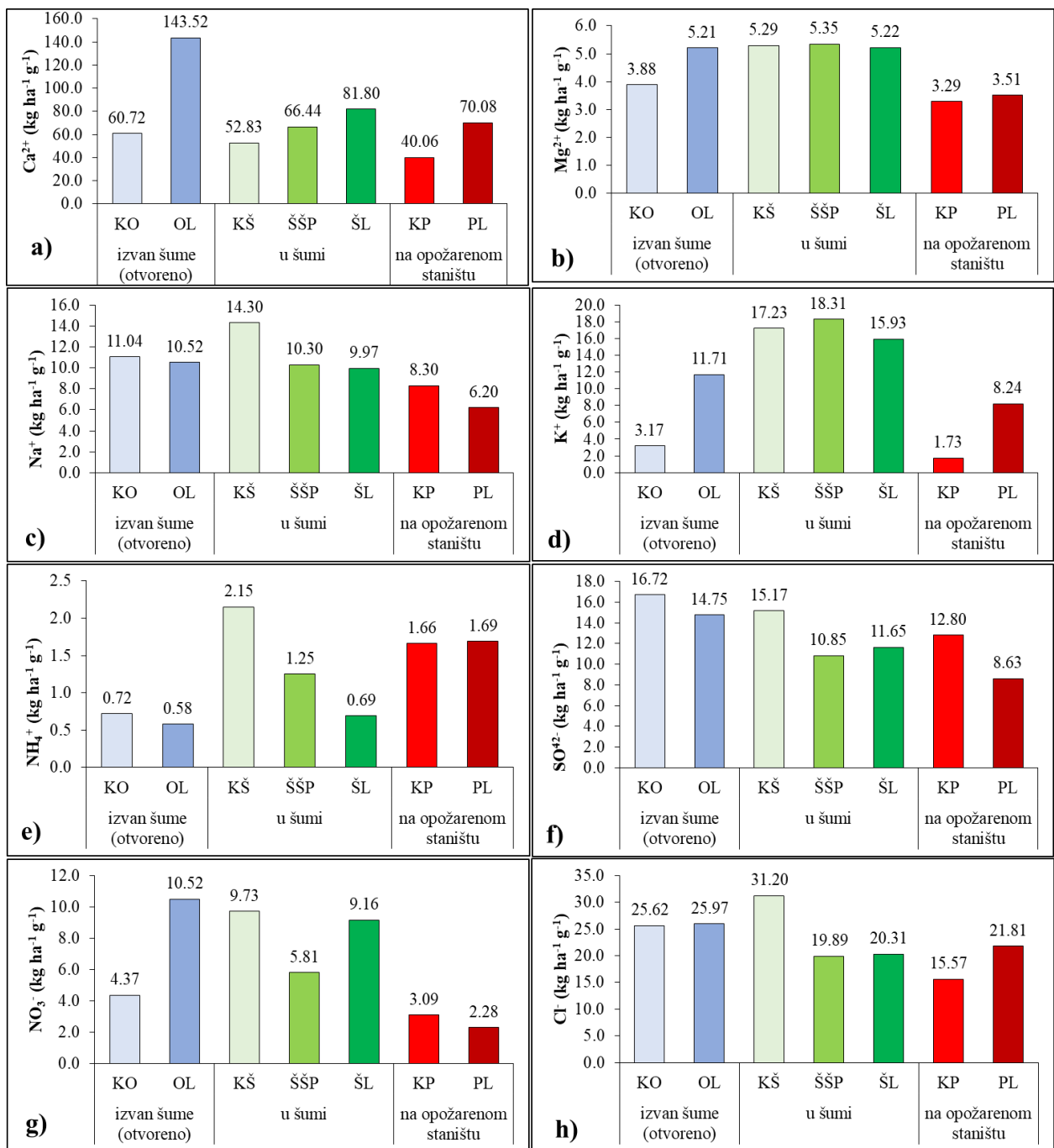
Ovim rezultatima se uspoređuju vrijednosti unosa pojedinih iona oborinama i njihovog ispiranja na plohi izvan šume, u šumi i na opožarenom staništu, ali i njihovi omjeri.

Na lokalitetu alepskog bora unos iona  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{SO}_4^{2+}$  (slika 35 e i f) oborinama izvan šume (KO) bio je viši od njihovog ispiranja iz površinskog sloja tla (OL), dok je unos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{NO}_3^-$  (slika 35 a, b, d i g) bio niži od ispiranja. Unos i ispiranje  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 35 c i h) bili su izjednačen. Omjeri između otopine tla i oborina izvan šume (KL/KO) kretali su se slijedećim redoslijedom:  $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} = \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ = \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2+} > \text{NH}_4^+$  (slika 36 a-h).

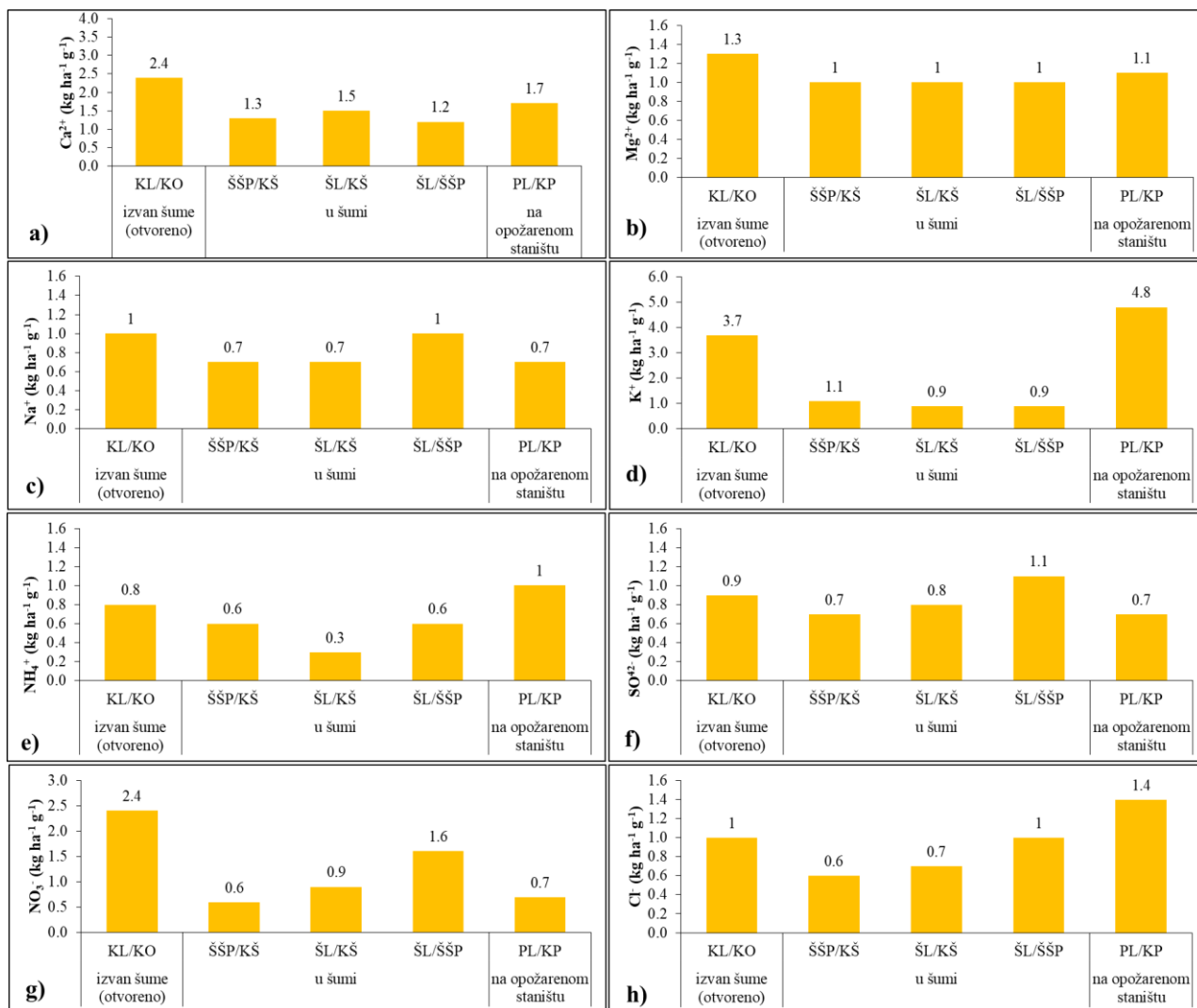
U oborinama u šumi (KŠ) unos iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 35 c, e, f, g, h) bio je viši od ispiranja iz šumske prostirke (ŠŠP), a niži za  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{K}^+$  (slika 35 a i d) te izjednačen za  $\text{Mg}^{2+}$  (slika 35 b). Njihovi omjeri (ŠŠP/KŠ) za različite ione imali su sljedeći redoslijedom:  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ = \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ = \text{NO}_3^- = \text{Cl}^-$  (slika 36 a-h). Nadalje, unos iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 35 c, d, e, f, g i h) iz oborinama u šumi (KŠ) bio je viši od ispiranja iz površinskog sloja tla (ŠL), a niži za  $\text{Ca}^{2+}$  (slika 35 a) i izjednačen za  $\text{Mg}^{2+}$  (slika 35 b). Njihovi omjeri (ŠL/KŠ) za sve ione kretali su se slijedećim redoslijedom:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ = \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ = \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+$  (slika 36 a-h). Nasuprot tome unos iz otopina ispod šumske prostirke (ŠŠP) bio je viši za  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{NH}_4^+$  (slika 35 c, d i e), niži za  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  (slika 35 a, f i g) i izjednačen za  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 35 b i h) u odnosu na ispiranje is površinskog sloja tla u šumi (ŠL). Omjeri između iona otopine tla u šumi i otopine ispod šumske prostirke (ŠL/ŠŠP) kretali su se slijedećim redoslijedom:  $\text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} = \text{Na}^+ = \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$  (slika 36 a-h).

U oborinama na opožarenom staništu (KP) unos za  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  (slika 35 c, f i g) je bio veći od ispiranja iz površinskog sloja tla (PL), dok je unos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{K}^+$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 35 a, b, d i h) bio manji od ispiranja. Unos i ispiranje za  $\text{NH}_4^+$  (slika 35 e) bio je izjednačeni. Njihovi omjeri (PL/KP) za sve ione kretali su se slijedećim redoslijedom:  $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} = \text{NO}_3^-$  (slika 36 a-h).



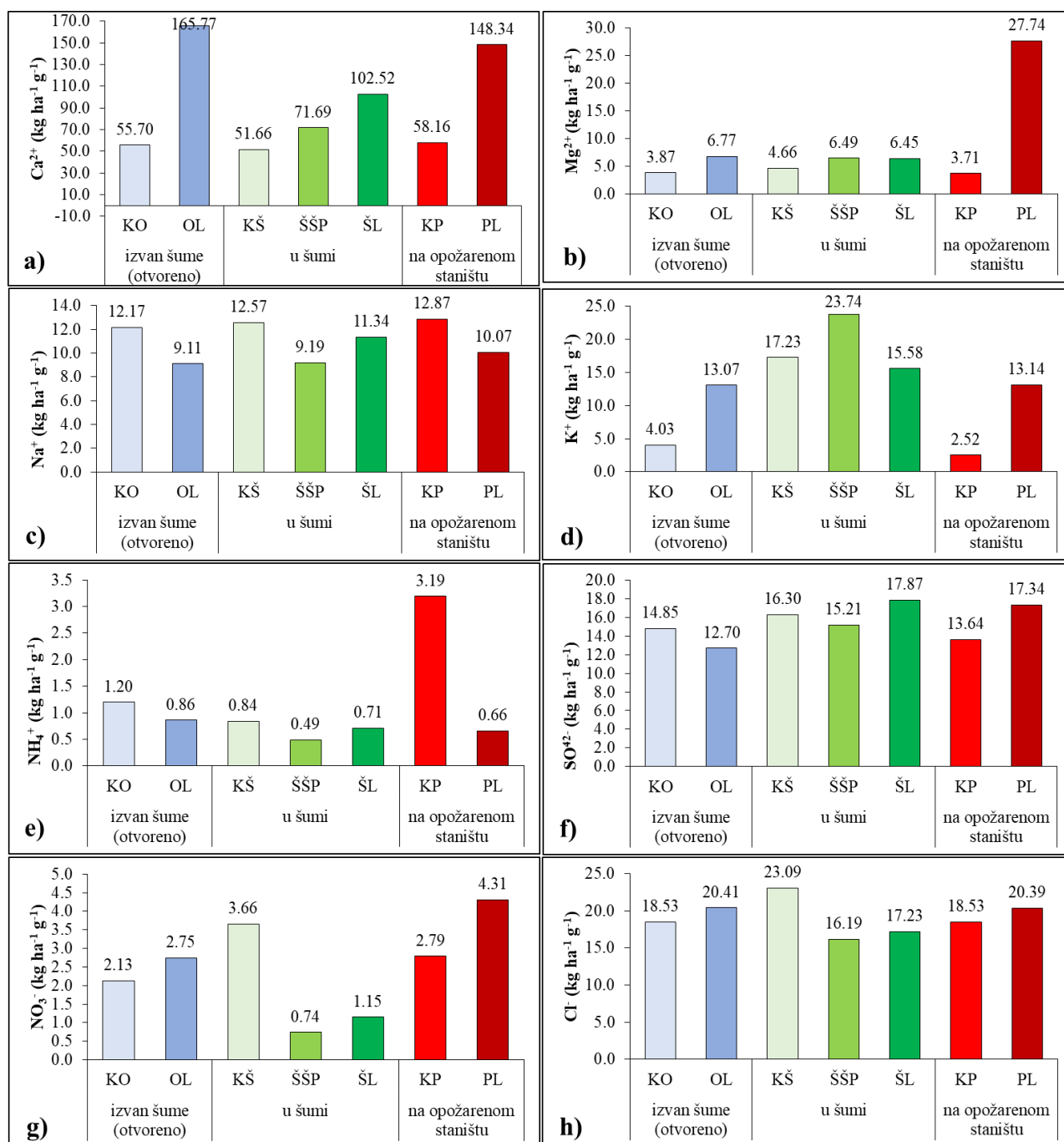


**Slika 35.** Ukupni godišnji unos oborinama izvan šume (KO), u šumi (KŠ) i na opožarenom staništu (KP), i ukupne godišnje vrijednosti ispiranja u otopinama izvan šume (OL), ispod šumske prostirke (ŠŠP), površinskog sloja tla u šumi (KŠ) i na opžarenom staništu (PL) na lokalitetu alepskog bora za a) Ca<sup>2+</sup>, b) Mg<sup>2+</sup>, c) Na<sup>+</sup>, d) K<sup>+</sup>, e) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, f) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, g) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, h) Cl<sup>-</sup>

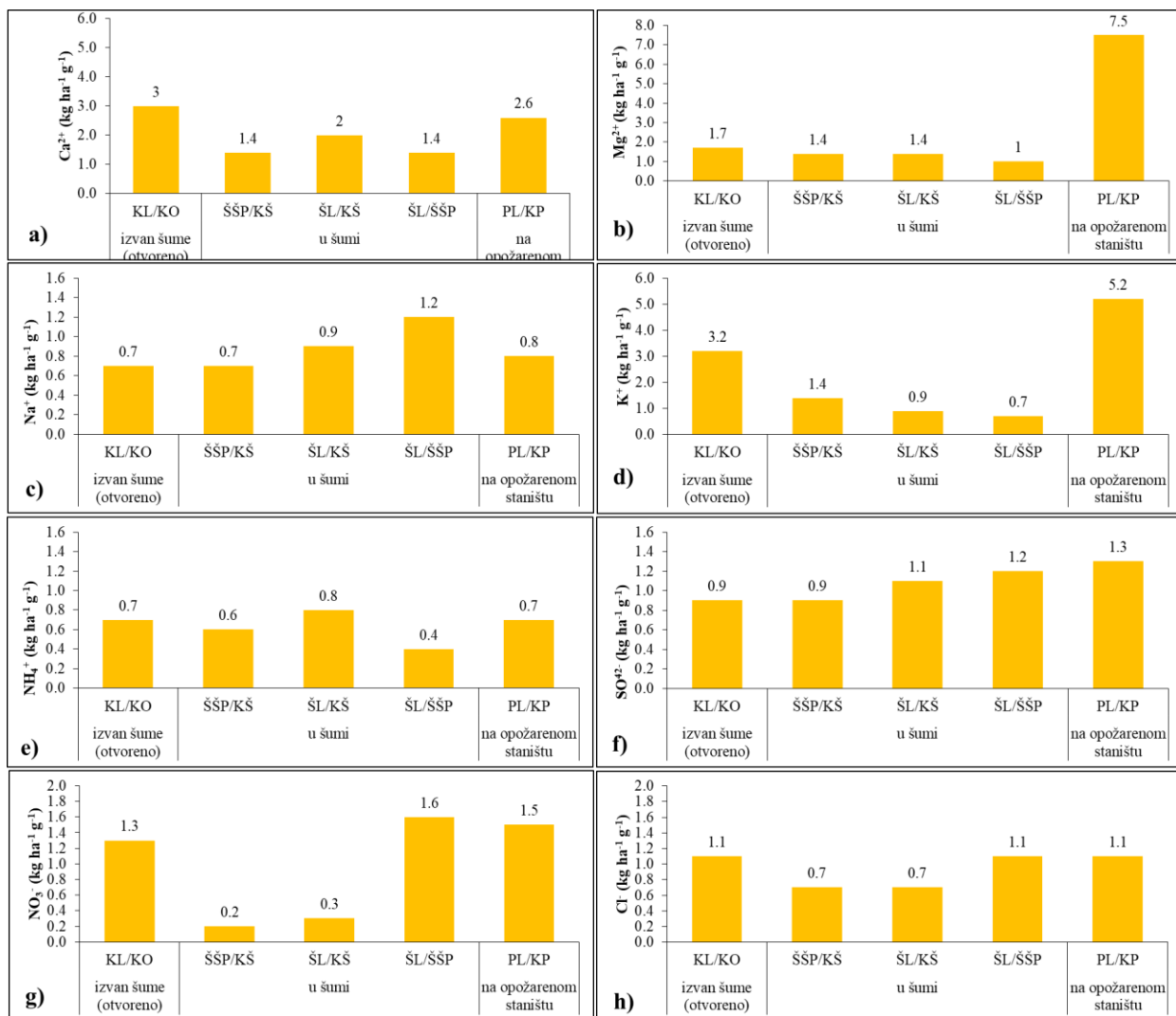


**Slika 36.** Omjeri između godišnjih unosa oborinama izvan šume (KO), u šumi (KŠ) i na opožarenom staništu (KP), i ukupne godišnje vrijednosti ispiranja u otopinama izvan šume (OL), ispod šumske prostrirke (ŠŠP), površinskog sloja tla u šumi (KŠ) i na opžarenom staništu (PL) na lokalitetu alepskog bora). Omjeri su prikazani za: a) Ca<sup>2+</sup>, b) Mg<sup>2+</sup>, c) Na<sup>+</sup>, d) K<sup>+</sup>, e) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, f) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, g) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, h) Cl<sup>-</sup>

Na lokalitetu crnog bora unos oborinama izvan šume (KO) bio je viši od njihovog ispiranja iz površinskog sloja tla izvan šume (OL) za ione  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  (slika 37 c, e i f), dok je unos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 35 a, b, d, g i h) bio niži od ispiranja. Omjeri između otopine tla i oborina izvan šume (KL/KO) kretali su se slijedećim redoslijedom:  $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$  (slika 38 a-h). U oborinama u šumi (KŠ) unos iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 37 c, e, f, g i h) bio je viši od ispiranja iz šumske prostirke (ŠŠP), a niži za  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{K}^+$  (slika 35 a, b i d). Njihovi omjeri (ŠŠP/KŠ) za različite ione imali su sljedeći redoslijedom:  $\text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+} = \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ = \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^-$  (slika 38 a-h). Nadalje, unos oborinama u šumi (KŠ) bio je viši od ispiranja iz površinskog sloja tla (ŠL) za iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 37 c, d, e, g i h), niži za  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  (slika 37 a, b i f). Njihovi omjeri (ŠL/KŠ) za sve ione kretali su se slijedećim redoslijedom:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} = \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  (slika 38 a-h). Nasuprot tome unos iz otopina ispod šumske prostirke (ŠŠP) u odnosu na ispiranje iz površinskog sloja tla (ŠL) bio je viši za  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{K}^+$  (slika 37 b i d), a niži za  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 37 a, c, e, f, g i h). Omjeri između iona otopine tla u šumi i otopine ispod šumske prostirke (ŠL/ŠŠP) kretali su se slijedećim redoslijedom:  $\text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ = \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$  (slika 38 a-h). U oborinama na opožarenom staništu crnog bora (KP) unos za  $\text{Na}^+$  i  $\text{NH}_4^+$  (slika 37 c i e) bio je veći od ispiranja iz površinskog sloja tla (PL), dok je unos oborinama bio manji od ispiranja za  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 37 a, b, d, f, g i h). Njihovi omjeri (PL/KP) za sve ione kretali su se slijedećim redoslijedom:  $\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$  (slika 38 a-h).



**Slika 37.** Ukupni godišnji unos oborinama izvan šume (KO), u šumi (KŠ) i na opožarenom staništu (KP), i ukupne godišnje vrijednosti ispiranja u otopinama izvan šume (OL), ispod šumske prostirke (ŠŠP), površinskog sloja tla u šumi (KŠ) i na opožarenom staništu (PL) na lokalitetu crnog bora za a) Ca<sup>2+</sup>, b) Mg<sup>2+</sup>, c) Na<sup>+</sup>, d) K<sup>+</sup>, e) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, f) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, g) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, h) Cl<sup>-</sup>



**Slika 38.** Omjeri između godišnjih unosa oborinama izvan šume (KO), u šumi (KŠ) i na opožarenom staništu (KP), i ukupne godišnje vrijednosti ispiranja u otopinama izvan šume (OL), ispod šumske prostrirke (ŠŠP), površinskog sloja tla u šumi (KŠ) i na opžarenom staništu (PL) na lokalitetu crnog bora. Omjeri su prikazani za: a) Ca<sup>2+</sup>, b) Mg<sup>2+</sup>, c) Na<sup>+</sup>, d) K<sup>+</sup>, e) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, f) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, g) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, h) Cl<sup>-</sup>

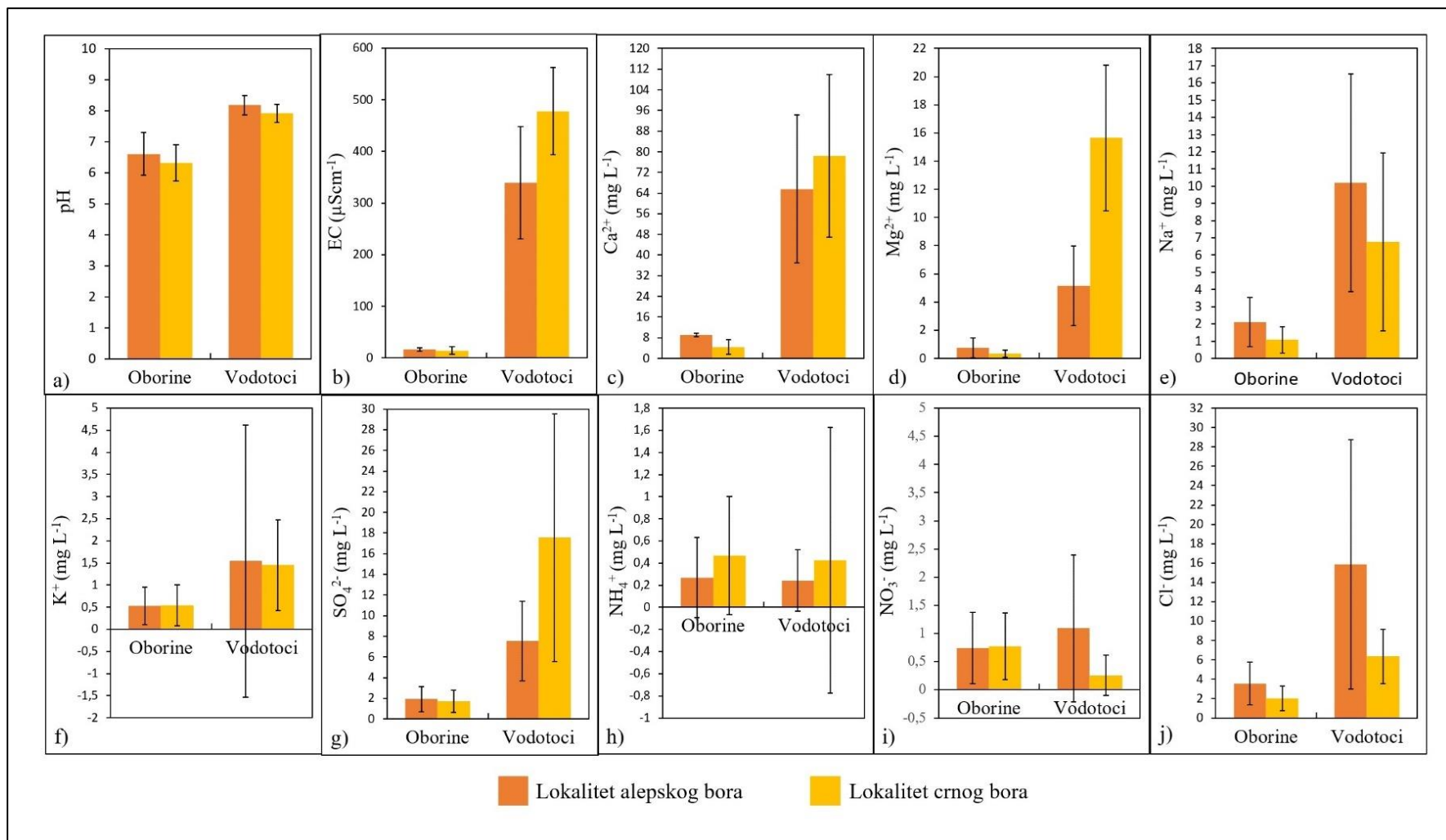
#### **4.7. Kemijski sastav vode u vodotocima na lokalitetu alepskog i crnog bora i njihova usporedba s kemijskim sastavom oborina**

Kemijski sastava vode u vodotocima na lokalitetu alepskog i crnog bora prikazan je temeljem uzoraka prikupljenim u dvotjednim intervalim tijekom tri godine istraživanja, od siječnja 2020. do prosinca 2022. godine.

Srednja pH-vrijednost u uzorcima prikupljenim u vodotoku na lokalitetu alepskog bora bila je viša (8,19) u usporedbi sa uzorcima prikupljenim u vodotoku na lokalitetu crnog bora (7,92) (slika 39 a), dok je srednja vrijednost električne vodljivosti u istim uzorcima bila niža na lokalitetu alepskog bora ( $339 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) u usporedbi sa lokalitetom crnog bora ( $477 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) (slika 39 b).

U vodotoku na lokalitetu alepskog bora srednje vrijednosti koncentracija za iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  bile su više u odnosu na koncentracije istih iona u vodotoku na lokalitetu crnog bora, dok su koncentracije iona  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , i  $\text{NH}_4^+$  bile niže (slika 39 c-j).

Svi kemijski parametri u vodotocima bili su viši od uzoraka oborina prikupljenih na plohama izvan šume (KO) i to za oba lokaliteta (slika 39 a-j). Kemijski sastav oborina i kemijski sastav vodotoka varirao je između lokaliteta.



**Slika 39.** Deskriptivna statistika: a) pH-vrijednost, b) električne vodljivosti (EC) i koncentracije iona c) Ca<sup>2+</sup>, d) Mg<sup>2+</sup>, e) Na<sup>+</sup>, f) K<sup>+</sup>, g) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, h) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, i) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, j) Cl<sup>-</sup> u uzorcima oborina i vode u vodotocima na lokalitetu alepskog bora i crnog bora. Rezultati su prikazani kao srednje vrijednosti dvotjednih intervala mjerenja ± standardna devijacija

Primjenom Pearsonove korelacije na uzorcima prikupljenim u dvotjednim intervalima utvrđeno je da ne postoji statistički značajna korelacija između izmjerenih kemijskih parametara uzoraka oborna i vodotoka na lokalitetu alepskog bora (talica 9). Međutim, između oborina i vodotoka na lokalitetu crnog bora utvrđena je statistički značajna korelacija za  $\text{NH}_4^+$  (tablica 9).

**Tablica 9.** Pearsonov koeficijent korelacije između pH, električne vodljivosti (EC), koncentracije određivanih iona i alkaliteta (Alk.) u oborinama i vodotocima na lokalitetima alepskog bora (AB) i crnog bora (CB). Značajni rezultati su označeni podebljano za  $p < 0,05$

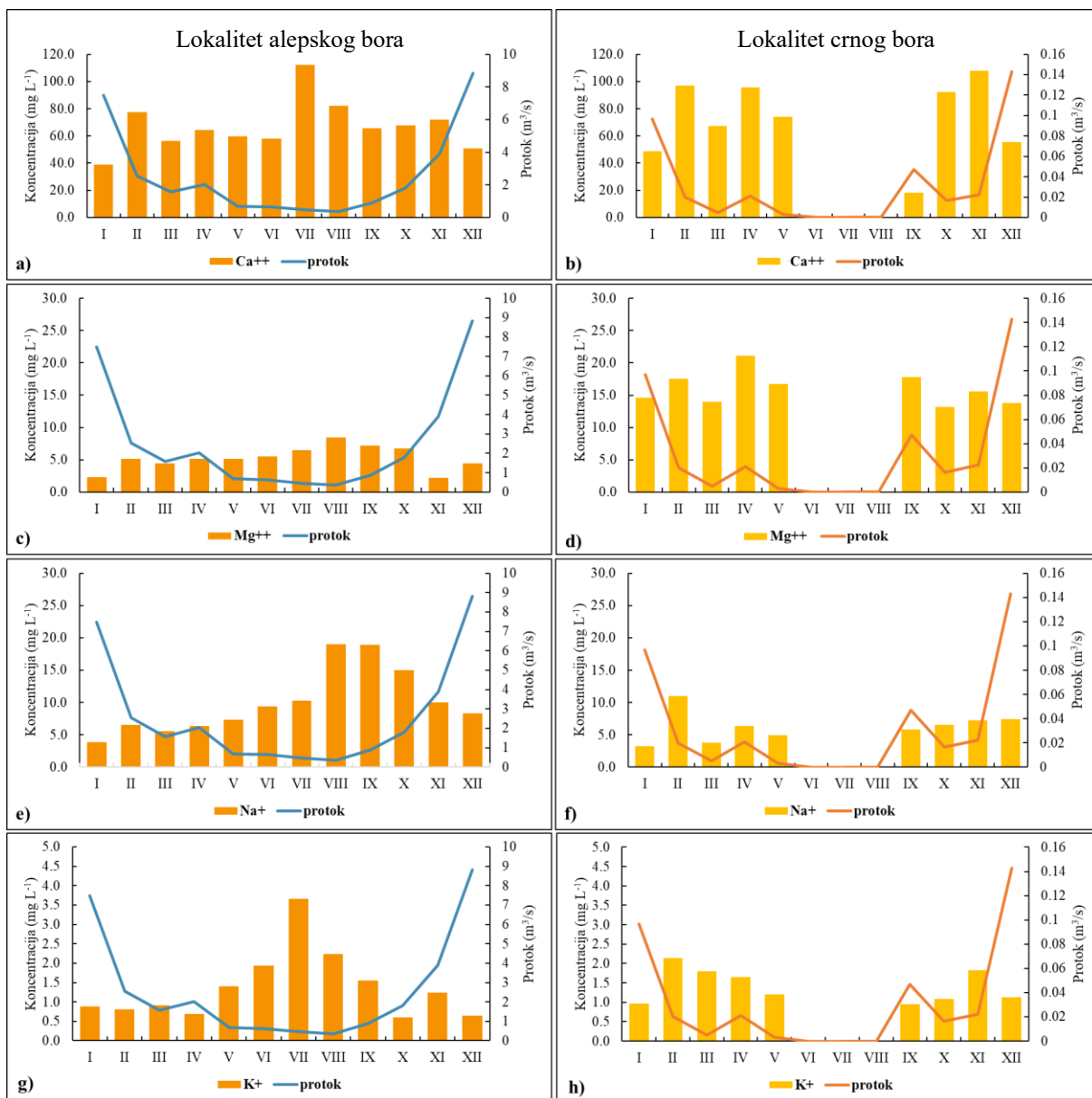
Lokalitet	pH	EC	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	Alk.
AB	0,328	0,087	0,115	0,094	-0,219	0,116	0,220	0,201	-0,135	-0,168	-0,168
CB	0,097	-0,002	0,281	0,359	0,301	0,056	<b>0,585</b>	0,118	0,341	0,103	0,193

Rezultati t-testa pokazuju statistički značajnu razliku između pH-vrijednosti, električne vodljivosti, koncentracije svih određivanih iona i alkaliteta, između uzoraka oborina i vode iz vodotoka na istraživanim lokalitetima. Na oba lokaliteta utvrđena je statistički značajna razlika za pH-vrijednost, električnu vodljivost, alkalitet i koncentraciju svih iona, izuzev  $\text{NO}_3^-$  aniona na lokalitetu alepskog bora i  $\text{NH}_4^+$  kationa na lokalitetu crnog bora (tablica 10).

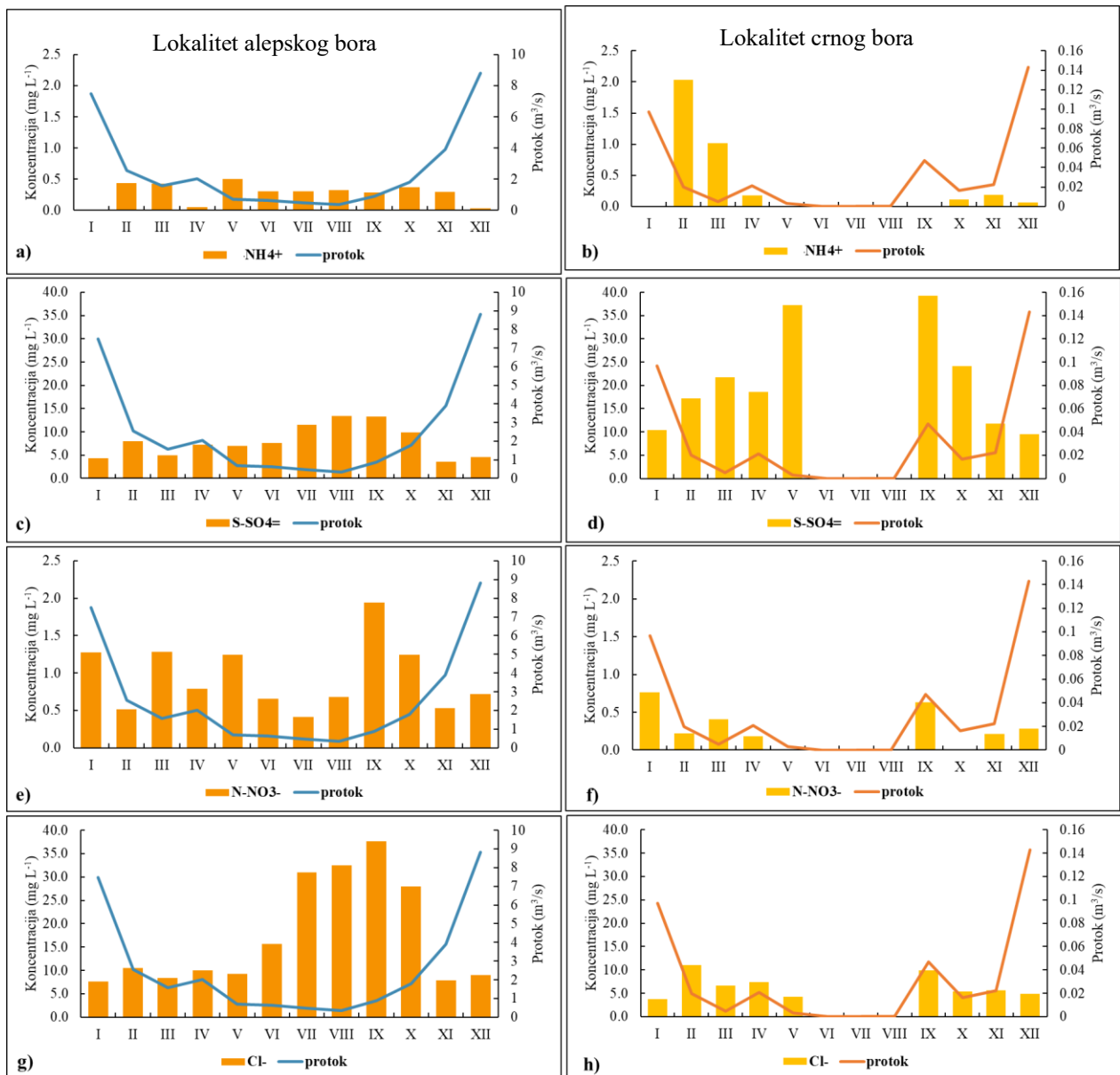
**Tablica 10.** Prikaz značajnih razlika između količine oborina, pH-vrijednosti, električne vodljivosti (EC), koncentracija iona, i alkaliteta (Alk.) u uzorcima oborina izvan šume (KO) i vodenih uzoraka iz vodotoka na lokalitetima alepskog bora (AB) i crnog bora (CB). t-test, (ns) nije utvrđena statistički značajna razlika, (\*) utvrđena statistički značajna razlika za  $p < 0,05$

Lokalitet	pH	EC	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	Alk
AB	*	*	*	*	*	*	*	*	ns	*	*
CB	*	*	*	*	*	*	ns	*	*	*	*





**Slika 40.** Prosječne mjesečne vrijednosti koncentracija iona u vodotocima na lokalitetu alepskog bora : a) Ca<sup>2+</sup>, c) Mg<sup>2+</sup>, e) Na<sup>+</sup>, g) K<sup>+</sup>, i lokalitetu crnog bora b) Ca<sup>2+</sup>, d) Mg<sup>2+</sup>, f) Na<sup>+</sup>, h) K<sup>+</sup> te srednji mjesečni protoci vodotoka na lokalitetu alepskog i crnog bora



**Slika 41.** Prosječne mjesečne vrijednosti koncentracija iona u vodotocima na lokalitetu alepskog bora a)  $\text{NH}_4^+$ , c)  $\text{SO}_4^{2-}$ , e)  $\text{NO}_3^-$ , g)  $\text{Cl}^-$  i lokalitetu crnog bora b)  $\text{NH}_4^+$ , d)  $\text{SO}_4^{2-}$ , f)  $\text{NO}_3^-$ , h)  $\text{Cl}^-$  te srednji mjesečni protoci vodotoka na lokalitetu alepskog i crnog bora

Vodotok na lokalitetu alepskog bora bio je aktivan tijekom cijele godine. U periodu istraživanja od tri godine, najviše vrijednosti protoka primijećene su tijekom zimskih i jesenskih mjeseci, a minimalni protoci tijekom proljetnih i ljetnih mjeseci (slika 40 i 41). Izmjerene koncentracije iona  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 40 a, c, e, g i 41 g) u vodotoku bile su najviše u periodu od svibnja do rujna, a minimalne od studenog do veljače. Vrijednosti za  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  varirale tijekom cijele godine, te je u zimskim mjesecima koncentracija  $\text{NH}_4^+$  iznosila  $0 \text{ mg L}^{-1}$  (slika 41 a i e).

Vodotok na lokalitetu crnog bora nije bio aktivan tijekom cijele godine. Naime u ljetnim mjesecima protoka nije bilo, odnosno vodotok je presušio. Najviše vrijednosti protoka primijećene su tijekom zimskih i jesenskih mjeseci (slika 40 i 41). Izmjerene koncentracije iona  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 40 b, d, f i h i slika 41 h) u vodotoku bile su maksimalne u proljeće i kasno ljeto, a minimalne zimskom i jesenskom periodu. U siječnju, kolovozu i rujnu nije utvrđeno postojanje  $\text{NH}_4^+$  u vodotocima, dok je njihova maksimalna vrijednost izmjerena u veljači i ožujku (slika 41 b). Koncentracije  $\text{NO}_3^-$  (slika 41 f) varirale su tijekom cijele godine, a nije utvrđena u listopadu.

Srednje mjesečne vrijednosti koncentracije iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  u vodotoku alepskog bora bile su više nego u vodotoku crnog bora, dok su vrijednosti za  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  bile su više u vodotoku na lokalitetu crnog bora (slika 40 i 41).

## 5. RASPRAVA

### 5.1. Utjecaj krošnje alepskog i crnog bora na kemijski sastav oborina

Atmosfersko taloženje ima važnu ulogu u kruženju tvari u šumskim ekosustavima (Izquieta-Rojano i sur., 2016). Količina atmosferskoga taloženja koja se ispere s krošnje na šumsko tlo prati se prikupljanjem uzoraka oborina u šumi. Prikupljanje uzoraka oborina izvan šume služi kako bi se utvrdile razlike između koncentracije i opterećenja iona prikupljenih u šumi i izvan šume (Balestrini i sur., 2007; Aguillame, 2015). Na količinu prikupljenih oborina utječu brojni čimbenici, npr.: brzina vjetra, isparavanje, geometrija kišomjera, struktura krošnje, sezonalnost i dr. (Clarke i sur., 2020). Uzorci oborina prikupljaju se kako bi se utvrdili koncentracija i tok iona u svrhu kvantificiranja procesa taloženja u šumskim ekosustavima i njegovog razumijevanja (Michel i sur., 2022). Uzorci oborina prikupljeni su u mediteranskim borovim šumama radi procjene atmosferskog taloženja.

Ovo istraživanje pokazalo je razlike u prosječnim godišnjim količinama oborina na istraživanim lokalitetima. Na lokalitetu alepskog bora (AB) izmjerena je manja količina oborina nego na lokalitetu crnog bora (CB) (slika 15), što je posljedica klimatskih karakteristika proučavanih područja. Naime, lokalitet alepskog bora nalazi se u eumediteranskoj, a lokalitet crnog bora u submediteranskoj klimatološkoj zoni. Eumediteransku zonu na istočnoj obali Jadrana karakterizira srednja godišnja količina oborina manja od 1000 mm s izraženim sušnim razdobljima. Submediteransku zonu, s druge strane, karakterizira godišnja količina oborina iznad 1000 mm bez izraženih sušnih razdoblja (Penzar i sur., 2021; Ugarković i sur., 2022). Obje pokusne plohe pokazuju sezonske pravilnosti u količini oborina, karakteristične za mediteransku klimu. Minimalne srednje mjesečne vrijednosti oborina zabilježene su u ljetnim, a maksimalne u zimskim mjesecima (slika 16 i 17).

Unatoč razlici u količini oborina, na oba lokaliteta prosječna godišnja količina oborina izvan šume (KO) bila je viša nego u šumi (KŠ). Postotak intercepcije u šumi alepskog bora iznosio je 31 %, a u šumi crnog bora 22 % (slika 15). Slične vrijednosti intercepcije utvrđene su u crnogoričnim šumama u Italiji: 23 % do 24 % (Balestrini i sur., 2007), 15 %, 23 % i 40 % (Mazza i sur., 2011). Vrsta drveća, gustoća sklopa, visina stabala te sezonalnosti oborina utječu na količinu oborina koja se zadržava na krošnjama i na količinu koja dopijeva na površinu šumskog tla (Balestrini i sur., 2007; Aguillaume i sur., 2017; Avila i sur., 2017; Kozłowski i sur., 2020).

Iako su količine oborina na oba lokaliteta izvan šume (KO) bile više nego u šumi (KŠ), na lokalitetu alepskog bora postojale su iznimke. Naime, u ljetnim mjesecima količina oborina prikupljena u uzorcima u šumi bila je u nekim slučajevima viša od one prikupljene izvan šume (slika 16). Razlog tome mogu biti različiti okolišni čimbenici: intenzitet oborina, tlak zraka, brzina i smjer vjetra (Mužyło i sur., 2012; Aguilhaume i sur., 2017). U ovom slučaju, razlog manje količine oborina prikupljene izvan šume na lokalitetu alepskog bora uzrokovan je isparavanjem vode iz kolektora izvan šume uslijed visokih temperatura i sušenja vjetrom tijekom ljetnih mjeseci.

Osim promjena u količini oborina, prolaskom kroz krošnju mijenja se kemijski sastav oborina, odnosno dolazi do promjene koncentracije iona. Razlog tome može biti ispiranje suho taloženih čestica i izmjena iona između oborina i površina lišća/iglica (Zhang i sur., 2021).

Na oba lokaliteta srednje pH-vrijednosti u kišomjerima izvan šume (KO) bile su iznad 6,0 što ukazuje da na razini godine nije bilo kiselih kiša (slika 19 a). Vrijednost pH oborina važan je pokazatelj njihove kiselosti ili bazičnosti, što može utjecati na kemijska i biološka svojstva vode te ravnotežu ekosustava. Ona ovisi o prisutnosti kiselih spojeva u atmosferi koji su najčešće antropogenog podrijetla (Araujo i sur., 2015; Aguilhaume i sur., 2017). Bazični kationi mogu također utjecati na procese neutralizacije i povećanje pH-vrijednosti oborina (Ferretti i sur., 2014). Rezultati naših istraživanja pokazali su kako se prolaskom kroz krošnju drveća pH-vrijednost oborina smanjila na oba lokaliteta (slika 19 a). Potvrđeno je da oborine prikupljene pod krošnjom crnogoričnih vrsta drveća obično imaju nižu pH-vrijednost od oborina izvan šume, što u konačnici dovodi do povećanja kiselosti oborina koja prispjeva na šumsko tlo (Pajuste i sur. 2006; Kozłowski, 2013; Kozłowski i sur., 2020). Pa je tako u našem istraživanju utvrđena statistički značajna razlika za pH-vrijednost između oborina u šumi i izvan šume na oba lokaliteta (tablica 2). Dobiveni rezultati pH-vrijednosti su slični rezultatima dobivenim u istraživanjima na istočnoj obali Jadrana (Vrbek, 2005, Jakovljević i sur., 2019). Prema Škevin i sur. (2012) kiselost oborina zbog povećanih koncentracija baznih kationa i njihovog neutralizirajućeg efekta ne predstavlja opasnost za mediteranski dio Hrvatske. Bazični ioni, koji uglavnom potječu s mora ili s površine tla imaju neutralizirajući učinak na pH-vrijednosti oborina (Araujo i sur., 2015). U ovom istraživanju, na ispitivanim plohama najzastupljeniji ioni su bazični ioni (slika 20 a-h), što je rezultiralo većim srednjim godišnjim pH-vrijednostima u usporedbi s vrijednostima utvrđenim u Europi (Keresztesi i sur., 2019). Istraživanjem kemijskog sastava oborina provedenim u 27 zemalja Europe od 2000. do 2017. god. utvrđena je prisutnost visokih koncentracija onečišćujućih tvari ( $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$ ) u atmosferi

iznad Europe. Prosječna utvrđena pH-vrijednost kiše iznosila je 4,80. Takvi rezultati pokazuju prisutnost kiselih spojeva u atmosferi (Keresztesi i sur., 2019).

Uz pH-vrijednost usko se veže i vrijednost alkaliteta. Alkalitet je kvalitativni kapacitet vode da neutralizira jaku kiselinu do određene pH-vrijednosti. Usporedbom vrijednosti alkaliteta u uzorcima oborina izvan šume i u šumi utvrđena je statistički značajna razlika, s višim vrijednostima zabilježenim u šumi (slika 19 c i tablica 2). Također, koncentracije bazičnih iona bile su više u uzorcima u šumi nego izvan šume (slika 20 a-d). S obzirom na dobivene rezultate na alkalitet oborina moglo je utjecati ispiranje nataloženih čestica vapnenačke prašine s krošnje drveća. Do sličnih zaključaka i rezultata došli su Aguilhouette i sur. (2017).

Električna vodljivost fizikalna je veličina koja opisuje sposobnost otopine da provodi električnu struju. Parametri koji utječu na električnu vodljivost su: prisutnosti i koncentracija različitih iona u otopini i temperatura na kojoj se mjeri. Tijekom našeg istraživanja mjerenjem je utvrđeno da su uzorci oborina izvan šume (KO) imali niže vrijednosti električne vodljivosti od uzoraka u šumi (KŠ) na oba lokaliteta (slika 19 b). Na lokalitetu alepskog bora, u uzorcima oborina izvan šume (AB-KO), srednja vrijednost električne vodljivosti bila je za 37 %, a na lokalitetu crnog bora (CB-KO) 52 % niža nego u oborinama u šumi (KŠ). Uzorci oborina u šumi mogu sadržavati ione ispirane s krošnje drveća koji doprinose višim vrijednostima električne vodljivosti (Mosello i sur., 2002; Jakovljević i sur., 2013; Ferretti i sur., 2014).

Koncentracija iona u oborinama varirala je između lokaliteta, ali i između pokusnih ploha (slika 20 a-h). Srednja koncentracija iona na oba lokaliteta bila je niža u uzorcima oborina izvan šume (KO) nego u šumi (KŠ) (slika 20 a-h). U uzorcima oborina izvan šume na lokalitetu alepskog bora (AB-KO) utvrđene su veće koncentracije iona nego na lokalitetu crnog bora (CB-KO) (slika 20 a-h). Iznimno su za ione  $K^+$  i  $NO_3^-$  izmjerene koncentracije bile iste ili neznatno više u uzorcima oborina izvan šume na lokalitetu crnog bora (CB-KO) (slika 20 d i g). U šumi na lokalitetu alepskog bora (AB-KŠ) srednje koncentracije svih iona bile su više nego u crnom boru (CB-KŠ) (slika 20 a-h). Usporedbom koncentracije iona izvan šume i u šumi utvrđena je statistički značajna razlika u koncentracijama na lokalitetu alepskog bora (AB), dok na lokalitetu crnog bora (CB) nije utvrđena statistički značajna razlika za  $SO_4^{2-}$  i  $NO_3^-$  (tablica 2). Srednja koncentracija i opterećenje  $Ca^{2+}$  ionima bila su najviša u usporedbi s ostalim određivanim ionima na oba lokaliteta na svim pokusnim plohama. Najveće vrijednosti izmjerene su u uzorcima oborina izvan šume na lokalitetu alepskog bora (AB-KO) (slika 20 a, tablica 3). Kalcij se uglavnom može pripisati zemaljskim izvorima (trošenje dolomita i vapnenca), daljinskom prijenosu prašine tla iz sušnih i polusušnih područja, ali i antropogenim aktivnostima kao što su kamenolomi ili tvornice cementa (Keresztesi i sur., 2019, Kozłowski i

sur., 2020). Dobiveni rezultati kemijske analize tla na svim pokusnim ploham pokazali su kako je  $\text{Ca}^{2+}$  najznačajniji element u tlu (tablica 6). Također, lokalitet alepskog bora nalazi se u blizini nekoliko izvora emisije kalcija, udaljen je 3 km od tvornice cementa CEMEX i 2 km od kamenoloma Adriakamen i kamenoloma Klis. Lokalni vjetrovi jugo (koji puše u smjeru jugoistoka) i maestral (koji puše u smjeru sjeverozapada) ključni su mediji prijenosa čestice tla bogatog kalcijem ili industrijskih izvora. Navedeni izvori mogu uzrokovati povišeno suho taloženje  $\text{Ca}^{2+}$  na površinu krošanja na istraživanim lokalitetima. U prilog tome idu podaci koji ukazuju na povećanje koncentracije zabilježene nakon sušnog perioda u uzorcima izvan šume (KO) i u šumi (KŠ) (slika 21 a). Naše istraživanje se poklapa s istraživanjem Bačić i sur. (1999) koji su utvrdili da blizina tvornica cementa utječe na prisutnost cementne prašine i površinskog kalcija na iglicama drveća. Također, visoke koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona u oborinama zabilježene u proljeće i ljeto (slika 21 a i b), mogu se povezati s utjecajem saharske prašine (Michel i sur., 2013; Jakovljević i sur., 2019). Ovi rezultati podudaraju se s mjerenjima taloženja  $\text{Ca}^{2+}$  u južnoj Europi koji općenito pokazuju visoke vrijednosti.

Ioni  $\text{Ca}^{2+}$  uz  $\text{Mg}^{2+}$  imaju svojstvo puferskog djelovanja, odnosno smanjuju učinak kiselih spojeva (Michel i Seidling, 2016). Najviše koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$  zabilježene su na lokalitetu alepskog bora (slika 20 b). Izvor iona  $\text{Mg}^{2+}$  uglavnom dolazi zračnim masama s mora (Araujo i sur., 2015; Jakovljević i sur., 2019) čiji utjecaj je vidljiv na lokalitetu alepskog bora koji se nalazi bliže morskoj obali. Emisije čestica topljivih u vodi koje nastaju pri izgaranju biomase također pridonose taloženju  $\text{Mg}^{2+}$  (Araujo i sur., 2015).

Više koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  zabilježene su izvan šume na lokalitetu alepskog bora (AB-KO) nego crnog bora (CB-KO) (slika 20 b, c, e i h). Istraživanjima u mediteranskim šumama u Republici Hrvatskoj utvrđeno je da koncentracija iona  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$ , a u manjoj mjeri iona  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , ovisi o udaljenosti ploha od mora (Vrbek, 2005; Jakovljević i sur., 2019, Lovreškov, 2022). Našim istraživanjima također je potvrđeno kako blizina mora utječe na povećanje koncentracije navedenih iona s obzirom na to da je lokalitet alepskog bora udaljen 3 km, dok je lokalitet crnog bora udaljenom 36 km od morske obale (slika 5). Osim udaljenosti od mora i vjetrovi mogu značajno utjecati na koncentracije  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona (Vrbek, 2005; Škevin i sur., 2012; Jakovljević i sur., 2019). Naime, lokalitet alepskog bora je izložen prevladavajućim vjetrovima jugoistočnog porijekla, za razliku od lokaliteta crnog bora gdje su vjetrovi s mora rjeđi i manjeg intenziteta (Butorac, 2009).

Najznačajnije razlike u opterećenju i koncentracijama u oborinama izvan šume (KO) i u šumi (KŠ) utvrđene su za  $K^+$  ione na oba lokaliteta (slika 21 g i h, tablica 3). Utvrđeno je da koncentracija  $K^+$  iona ovisi o sezonalnosti odnosno o ispiranju suho taloženih čestica s krošnje nakon sušnih razdoblja. Na oba lokaliteta najveće koncentracije  $K^+$  izmjerene su na početku i za vrijeme vegetacijskog perioda (u travnju i lipnju) u šumi alepskog bora (AB-KŠ) i ljeti (u kolovozu) u šumi alepskog i crnog bora (AB-KŠ i CB-KŠ) (slika 21 g i h). Ovaj obrazac podudara se sa studijom Adriaenssens i sur. (2012). Koncentracija  $K^+$  značajno raste prolaskom oborina kroz krošnju drveća. Prema Aguilhaume i sur. (2017) i Ukonmaanaho i sur. (2002), proces ispiranja uglavnom se odnosi na jednovalentne  $K^+$  ione, koji su pokretljiviji i manje povezani uz biljne stanice, kloroplaste i enzime (Marschner, 1995) u usporedbi s dvovalentnim kationima. Vrsta drveća (De Schrijver i sur., 2004; Kozłowski i sur., 2012) kao i gustoća krošnje (Herrmann i sur., 2006) također mogu utjecati na intenzitet ispiranja ovih iona.

Razlike u koncentracijama  $K^+$  iona između uzoraka oborina odrazile su se i na razlike u opterećenjima  $K^+$ . Omjer opterećenja  $K^+$  izvan šume i u šumi imao je najveće vrijednosti na lokalitetu alepskog bora (AB-KŠ/AB-KO) te je iznosio 4,4, dok je na lokalitetu crnog bora (CB-KŠ/CB-KO) iznosio 2,8 (tablica 3). Slični rezultati dobiveni su u istraživanju u šumama bijelog bora u Poljskoj gdje je omjer opterećenja  $K^+$  iznosio 7,0 (Kowalska i sur., 2016; Kozłowski i sur., 2020). Izvor  $K^+$  u atmosferi, kao i u slučaju  $Mg^{2+}$ , može biti rezultat izgaranja biomase tijekom šumskih požara te posljedica poljoprivredne aktivnosti (Šiljković i Mamut, 2016; Aguilhaume i sur., 2017). U našem istraživanju (slika 21 c, d, g i h) možemo primijetiti više vrijednosti  $Mg^{2+}$  i  $K^+$  u proljetnim mjesecima kada je na terenu uočeno intenzivno paljenje korova, ili pak u ljetnim mjesecima za vrijeme požarne sezone.

Na lokalitetima alepskog i crnog bora, srednje vrijednosti koncentracija i opterećenja  $NH_4^+$  i  $NO_3^-$  bile su niže izvan šume (KO), nego u šumi (KŠ) (slika 20 e i g, tablica 3). Uzorci oborina izvan šume na lokalitetu alepskog bora (AB-KO), suprotno očekivanjima, imali su niže vrijednosti koncentracija iona  $NH_4^+$  i iste vrijednosti koncentracije  $NO_3^-$  u usporedbi s lokalitetom crnog bora (CB-KO). Naime, lokalitet crnog bora nalazi se u blizini poljoprivrednih površina (slika 5) s intenzivni poljoprivrednim radovima (paljenje vegetacije, gnojidba i dr.). Manja količina oborina na lokalitetu alepskog bora (AB) (slika 15 i 16) u odnosu na crni bor (slika 15 i 17), može biti uzrok smanjenim koncentracijama i opterećenjima  $NH_4^+$ . Količina oborina identificirana je kao važan meteorološki čimbenik koji utječe na količinu i godišnju distribuciju opterećenja dušikovih iona (Lovreškov, 2022). Promjene u koncentracijama  $NH_4^+$  i  $NO_3^-$  u oborinama potaknute su varijacijama vremenskih uvjeta i biološkim čimbenicima



(Shibata i sur., 2015). Kako bi se bolje razumjela varijabilnost tijekom godine i identificirali vremenski trendovi prikazane su mjesečne koncentracije dušikovih iona (slika 22 a, b, e i f). U uzorcima oborina izvan šume (KO), mjesečne koncentracije  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  bile su više poslije ljetne sezone, nakon sušnijih zimskih mjeseci ili nakon razdoblja s manjom količinom oborina (slika 22 a, b, e i f). Ovi rezultati sugeriraju da su se dušikovi ioni, prethodno taloženi i akumulirani u krošnjama drveća, isprali tijekom naknadnih kiša. Upravo stoga, sezonalnost oborina i naglo ispiranje suho nataloženih  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  u periodima suše mogu dovesti do statistički značajne razlike te nepostojanja korelacije između koncentracije navedenih iona u uzorcima izvan šume (KO) i u šumi (KŠ) na lokalitetu alepskog bora (AB) (tablica 1 i 2, slika 22 a, b, e i f). Na lokalitetu crnog bora utvrđena je korelacija za navedene ione između uzoraka izvan šume i u šumi (tablica 1 i 2, slika 22 a, b, e i f). Jedan od mogućih razloga je izostanak dužih sušnih perioda i smanjeno suho taloženje na krošnjama. Kako naglašavaju Gallardo i sur., (2000) i Ochoa-Hueso i sur., (2011) kruženje prirodnih nutrijenata (uključujući dušik) i taloženje dušika u ekosustavima mediteranskog tipa izrazito su sezonski procesi uvjetovani mediteranskom klimom. Slični zaključci objavljeni su u studijama Izquieta - Rojano i sur., (2016) i Lovreškov i sur., (2021). Osim sezonalnosti, razlog ovakvim vrijednostima mogu biti i razlike u površini iglica između vrste borova. Naime, alepski bor ima tanje iglice od crnog bora (Franjić i Škvorc 2010) i samim time veću ukupnu površinu na kojoj se mogu taložiti ioni koji se naknadno ispiru. Nadalje, najviše koncentracije  $\text{NH}_4^+$  iona u uzorcima na lokalitetu crnog bora izvan šume (CB-KO) i u šumi (CB-KŠ) zabilježene su u ožujku, svibnju i kolovozu (slika 22 b). To su razdoblja intenzivnih poljoprivrednih aktivnosti. Koncentracija  $\text{NH}_4^+$  u uzorcima oborina prikupljenih u šumi (CB-KŠ) bila je niža nego izvan šume (CB-KO) (siječanj, svibanj, srpanj, kolovoz) (slika 22 b), što ukazuje na moguće zadržavanje na krošnji drveća. Krošnja je mogla preuzeti  $\text{NH}_4^+$  iz mokrog i suhog taloženja (Jakovljević i sur., 2019). Pod pretpostavkom da je dio dušika asimiliran vegetacijom (Balestrini i sur., 2007; Ferreti i sur., 2014; Aguillame, 2015), naši rezultati sugeriraju da određeni spojevi dušika osiguravaju dodatnu opskrbu hranjivim tvarima u mediteranskim ekosustavima tijekom vegetacijske sezone.

## 5.2. Opterećenje dušikom i kiselim spojevima na istraživanim lokalitetima

Iako su provedena brojna istraživanja o opterećenjima dušikom u mediteranskim šumama (Anatolaki i Tsitouridou, 2007; Ferretti i sur., 2014; Aguilhaume i sur., 2017; Jakovljević i sur., 2019; Lovreškov i sur., 2021), istraživanja u borovim šumama su malobrojna (Anatalki i Tsitouridou, 2007; Jakovljević i sur., 2019; Lovreškov, 2022).

Prethodna istraživanja na području istočne obale Jadrana su utvrdila stvarne vrijednosti opterećenja dušikom na lokalitetima alepskog bora od 4 do 15 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>, a na lokalitetima crnog bora od 5 do 10 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup> (Jakovljević i sur., 2019; Lovreškov, 2022). Nadalje, istraživanja u Grčkoj, na lokalitetu alepskog bora u blizini velikih gradova utvrdila su stvarno opterećenje dušikom od 15 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup> izvan šume, dok je ta vrijednost u šumi bila značajno viša, 38 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup> (Anatalki i Tsitouridou, 2007). Ta vrijednost daleko premašuje kritično opterećenje za crnogorične šume Mediterana (od 3 do 15 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>) (Bobbink i sur., 2011; Bobbink i sur., 2022.).

Naša istraživanja su utvrdila da su stvarne vrijednosti opterećenja dušikom na lokalitetu alepskog bora (AB) premašile kritične vrijednosti za crnogorične šume na Mediteranu (tablica 4). Takve vrijednosti potencijalno mogu dovesti do zakiseljavanja tla i vode i ugroziti strukturu i funkciju ekosustava (Bobbink i sur., 2011). Na lokalitetu crnog bora (CB) nije utvrđeno prekoračenje kritične vrijednosti dušikom (tablica 4).

Stvarno opterećenje dušikom predstavlja ukupna vrijednost opterećenja NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Na našim lokalitetima srednje godišnje opterećenje NH<sub>4</sub><sup>+</sup> u šumi alepskog bora (AB-KŠ) iznosilo je 3,57 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>, a na lokalitetu crnog (CB-KŠ) bora 3,77 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup> (tablica 3). Prema podacima Međunarodnog programa za koordinaciju (ICP) (Michel i sur., 2022) naše vrijednosti opterećenja NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ubrajaju se u niske vrijednosti (<4,0 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>). S druge strane, srednje godišnje opterećenje NO<sub>3</sub><sup>-</sup> u šumi na lokalitetu alepskog bora (AB-KŠ) iznosilo je 11,85 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>, a na lokalitetu crnog (CB-KŠ) bora 9,1 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup> (tablica 3). Prema Michel i sur., (2022) opterećenje NO<sub>3</sub><sup>-</sup> prešlo je propisanu graničnu vrijednosti (>8,0 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>).

Slični podaci dobiveni su za opterećenja kiselim spojevima. Na lokalitetu alepskog bora u šumi (AB-KŠ) opterećenja kiselim spojevima bila su 1,34 puta viša nego izvan šume (AB-KO), dok su na lokalitetu crnog bora (CB-KŠ i CB-KO) te vrijednosti bile približno iste (tablica 3). Kao i za dušikove spojeve, malobrojna su istraživanja koja utvrđuju opterećenje kiselim spojevima u šumama alepskog i crnog bora. Prema našem istraživanju, utvrdili smo da je godišnje

opterećenje kiselim spojevima u šumi alepskog bora iznosilo 46,52 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>, a u šumi crnog bora 47,00 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup> (tablica 3). Ovi rezultati vrlo su slični onima dobivenim u istraživanju Lovreškov (2022). Naime, Lovreškov je u trogodišnjem istraživanju na području Dalmacije utvrdila da je srednje godišnje opterećenje kiselim spojevima u šumi alepskog bora iznosilo 44 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>, a u šumi crnog bora 40 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>.

Od ukupnog taloženja kiselim spojevima u šumi alepskog bora, udio opterećenja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iznosio je 32 % (14,66 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>), a u šumi crnog bora 34 % (6,12 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>) (tablica 3). Dobivene vrijednosti prekoračuju granice visokih vrijednosti opterećenja za SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (>8,0 kg ha<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>) (Michel i sur., 2020). Na povećanje opterećenja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, osim industrijskih izvora mogu utjecati i prirodni izvori. Tako je, prema ICP izvještaju za 2019. godinu, utvrđeno da su u južnim dijelovima Europe na taloženje SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> utjecale visoke vulkanske emisije i epizodno taloženje saharske prašine (Michel i sur., 2020).

### 5.3. Kemijski sastav oborina u odnosu na kemijski sastav otopina na istraživanim lokalitetima

Kvantifikacija tokova i unosa hranjivih tvari iznad tla i u tlu ključna je za cjelovito razumijevanje biogeokemijskog ciklusa hranjivih tvari. Iz tog razloga potrebno je istražiti tokove iona između oborina i otopina. Anioni i kationi su važan dio ciklusa elemenata u šumama i usko su povezani s hidrološkim ciklusom. Voda djeluje kao glavno otapalo i sredstvo za prijenos hranjivih elemenata između nadzemnog dijela tla i u tlu (Moslehi i sur., 2019). Sastav oborina koje prolaze kroz krošnju drveća, šumsku prostirku i tlo općenito se mijenja zbog interakcija između krošnji i oborina, ali i interakcije između oborina i šumskog tla. Nisu razjašnjeni brojni mehanizmi koji bi objasnili sam tok iona i vertikalnu diferencijaciju između oborina i otopina.

U našem istraživanju prikazan je kemijski sastav oborina i otopine ispod šumske prostirke i otopine tla na lokalitetima alepskoga bora i crnog bora, u uzorcima prikupljenim izvan šume, u šumi i na opožarenoj površini za razdoblje od siječnja 2022. do prosinca 2022. godine.

Istraživanje je pokazalo da je količina oborina na lokalitetu alepskog bora (AB) bila je niža u odnosu na lokalitet crnog bora (CB) (slika 25 i 26). Na oba lokaliteta zabilježene više količine oborina na plohama izvan šume (KO) i na opožarenom staništu (KP) nego u šumi (KŠ) (slika 25 i 26). Količine oborina izvan šume (KO) i na opožarenom staništu (KP) nisu se razlikovale ni na jednom lokalitetu (tablica 7 i 8, slika 25 i 26). Količina oborina bila je viša od količine otopina na oba lokaliteta (slika 25 i 26). Tlo igra važnu ulogu u infiltraciji vode, a njegov sastav i struktura, uključujući teksturu, gustoću, organski sadržaj i količinu humusa, mogu utjecati na brzinu i količinu infiltracije (Pernar, 2017). Na lokalitetu alepskog bora, postotak količine oborina i količine otopina u lizimetrima kretao se između 44 % izvan šume i 47 % na opožarenom staništu. U šumi, postotak količine otopine ispod šumske prostirke i oborina iznosio je 47 %, a između oborina i otopina tla 45 %. Na lokalitetu crnog bora ta vrijednost iznosila je 57 % izvan šume, 43 % u šumi i 53 % na opožarenom staništu. Na istom lokalitetu u šumi, postotak količine otopine ispod šumske prostirke i oborina iznosio je 44 %, a između oborina i otopina tla 43 %. Slične rezultate dobio je Vrbek (2005) u svom istraživanju na području Mediterana. Utvrđen je širok raspon utjecaja šumske prostirke na infiltraciju oborina, od 50 % do 70 % (Sato i sur., 2004; Brye i sur., 2000; Li i sur., 2020). On se može objasniti različitim čimbenicima kao što su vrsta drveća, debljina šumske prostirke, fizičke karakteristike prostirke itd. (Brye i sur., 2000; Bulcock i sur., 2012; Li i sur., 2017; Qiwen i sur., 2020).

Kontinuitet oborina i sezonalnost u određenom području također mogu imati značajan utjecaj na razlike u infiltraciji oborina kroz šumsku prostirku (Brye i sur., 2000; Bulcock i sur., 2012; Qiwen i sur., 2020) pa tako naši rezultati pokazuju da su vrijednosti količine otopine tla u šumi alepskog bora (AB-ŠL) niže od količine otopine tla u crnom boru (CB-ŠL) (slika 27). Nadalje, za vrijeme ljetnih mjeseci (kolovoz i rujan), oba lokaliteta (AB i CB) zabilježene su veće količine otopine tla (ŠL) nego otopine ispod šumske prostirke (ŠŠP) (slika 28 b). Razlog tome su visoke temperature koje dovode do isparavanja iz šumske prostirke. Stoga razlike u količinama mogu biti objašnjene sezonskim oscilacijama temperatura, intenzitetom i količinom oborina (Qiwen i sur., 2020).

Iako su količine otopina niže od količine oborina, oborine koje se infiltriraju kroz šumsku prostirku i/ili mineralni sloj tla se dodatno obogaćuju pojedinim ionima. Vrijednosti pH (slika 29 a i 32 a), električne vodljivosti (slika 29 b i 32 b) i koncentracije gotovo svih iona (slika 30 a-h i 33 a-h) više su u otopinama u šumi na oba lokaliteta (AB-ŠŠP i CB-ŠŠP te AB-ŠL CB-ŠL) nego u oborinama u šumi (AB-KŠ i CB-KŠ).

Redoslijed pH vrijednosti otopina za oba lokaliteta je sljedeći:  $OL \geq PL > ŠL > ŠŠP$  (slika 29 a i 32 a). Može se primijetiti da se pH vrijednosti u otopinama tla na otvorenom (OL) i opožarenom staništu (PL) nisu razlikovale, kao što bi se očekivalo s obzirom na to da se radi o opožarenom staništu (slika 29 a i 29 a). Naime, istraživanja su utvrdila da se pH-vrijednost u otopini tla nakon izgaranja organskih tvari kratkoročno povećava, ali s vremenom dolazi do padajućeg trenda (Úbeda i sur., 2009; Alcañiz i sur., 2019). Organska tvar izgara djelomično ili potpuno, a na površini tla ostaje pepeo koji omogućuje ulazak bazičnih kationa kao što su  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  u tlo i time se povećava pH-vrijednost. Odnosno, nakon požara kratkoročno najčešće dolazi do povećanja pH-vrijednosti tla, a dugoročno dolazi do snižavanja pH-vrijednosti (Delač i sur., 2022). Naše pokusne plohe na opožarenom staništu postavljene su 5 godina nakon šumskog požara. U našem se istraživanju ne može uočiti navedeni obrazac jer je erozijom došlo do gubitka pepela, a bazični kationi su se isprali, bilo površinski ili u dublje slojeve tla.

Nadalje, na pH-vrijednost otopine značajno utječe kemijski i mehanički sastav tla te količina i kemijski sastav organske tvari. Uzorci tla na svim pokusnim plohama sadrže visok udio karbonata, izuzev uzoraka tla u šumi crnog bora (CB-Š) (tablica 6), što može povisiti pH-vrijednost otopine. Također, u našem slučaju, povećanje pH-vrijednosti tijekom istraživačkog razdoblja mogu se objasniti povećanjem koncentracije baznih kationa u otopini tla (slika 31 i 34). Prethodna istraživanja su pokazala da bazni kationi igraju važnu ulogu u sprječavanju zakiseljavanja tla (Van Nevel i sur., 2013.)

Koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona u otopini ispod šumske prostirke (ŠŠP) dvostruko su više (slika 31 a i 34 a), dok su koncentracije istog iona u otopini tla četiri puta više (slika 30 a i 31 a) u odnosu na koncentracije u uzorcima oborina u šumi na oba lokaliteta. To povećanje može se objasniti povećanom količinom  $\text{CaCO}_3$  u profilu tla. Kako u svom istraživanju navode Vrbeč (2008) i Kowalska- (2019), povećanje otopljenog  $\text{Ca}^{2+}$  u otopini površinskog sloja tla uglavnom je posljedica sadržaja karbonata u tlu (Schlesinger, 1997) pa se tako i objašnjava statistički značajna razlika za  $\text{Ca}^{2+}$  između uzoraka oborina i otopine tla na svim lokalitetima (tablica 7, tablica 8).

Magnezij kao i  $\text{Ca}^{2+}$ , najvećim dijelom u ciklus šumskih ekosustava ulazi iz litosfere, a neznatnim dijelom iz atmosfere. Ispiranje  $\text{Mg}^{2+}$  iz tla najviše je izraženo u karbonatnim tlima, gdje je njihov priliv značajno veći nego iz organskog dijela tla (Moslehi i sur., 2019).

Na lokalitetu crnog bora, srednje vrijednosti koncentracija  $\text{Mg}^{2+}$  iona u otopini tla na otvorenom (CB-OL) bile su 4,5 puta niže od otopine tla na opožarenom staništu (CB-PL) (slika 33 b). Razlog tome mogu biti razlike u količini  $\text{Mg}^{2+}$  u tlu (tablica 6). Analizom tla na plohi izvan šume (CB-O) pokazala je 6,9 puta manju količinu  $\text{Mg}^{2+}$  u tlu od plohe na opožarenom staništu (CB-P) (tablica 6). Ovo obrazloženje je podržano maksimalnim vrijednostima opterećenja (slika 37 b) i omjerom opterećenja između uzoraka oborina i otopine tla na opožarenom staništu (CB-KP/CB-PL) koji iznosi 7,5 (slika 38 b).

Za razliku od ostalih kationa, razlike u koncentracijama  $\text{K}^+$  iona između uzoraka oborina (slika 30 d, 33 d) i otopina (slika 30 d, 33 d) su najizraženije na oba lokaliteta. Prosječne vrijednosti koncentracije iona  $\text{K}^+$  u otopini tla izvan šume (OL) bile su sedam puta više od koncentracije  $\text{K}^+$  u oborinama izvan šume (KO), dok su koncentracije u otopinama tla na opožarenom staništu (PL) bile deset puta više od onih u oborina na opožarenom staništu (KP) na oba lokaliteta (slika 30 d, 33 d). Omjeri na oba lokaliteta između oborina izvan šume i njihovih otopina (OL/KŠ) kao i oborina na opožarenom staništu i njihovih otopina (PL/KP) kretali su se od 3,2 do 5,44 (slika 36 a i c i 38 a i c). Kalij je jednovalentni ion, ima ograničenu sposobnost vezanja za čestice tla te se lakše ispire u dublje slojeve tla (Pernar, 2017). Uz navedeno visoke vrijednosti  $\text{K}^+$  u otopini tla na navedenim plohama mogu biti i rezultat visokih vrijednosti  $\text{K}^+$  u samom tlu (tablica 8). S druge strane,  $\text{K}^+$  je hranjiva tvar koja se najbrže oslobađa iz šumske prostirke tijekom razgradnje, čak i brže od drugih visoko topljivih hranjivih tvari poput  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  (Ventura i sur., 2010; Ranibar i sur., 2012; Jonczak i sur., 2014), što može biti uzrok značajno visoke koncentracije  $\text{K}^+$  u otopinama ispod šumske prostirke i otopinama tla u usporedbi s uzorcima oborina prispjelih u šumi.

Razlike u koncentracijama iona  $\text{NH}_4^+$  između uzoraka oborina izvan šume (KO) i otopine tla izvan šume (OL), uzoraka oborina u šumi (KŠ), i otopinama u šumi (ŠŠP i ŠL), te uzoraka oborina na opožarenom (KP) i otopina tla na opožarenom staništu (PL) bile su niže nego za  $\text{NO}_3^-$  i to na oba lokaliteta. Naime,  $\text{NH}_4^+$  vrlo je topiv i lako se apsorbira na negativno nabijene čestice tla na mjestima kationske izmjene, stoga je manje pokretljiv otjecanjem ili ispiranjem od  $\text{NO}_3^-$ , koji se slabo apsorbira na tlo, a samim time i lakše ispiru. To se može uočiti i u međusobnim omjerima između oborina i otopina (slika 36 e i g i 38 e i g). Iako se koncentracije  $\text{NO}_3^-$  povećavaju u otjecanju i otopini tla u razdoblju nakon požara zbog ponovne uspostave nitrifikacijskih bakterija i naknadne nitrifikacije amonija (Johnson i sur., 2011) u našem istraživanju nije uočena ta pravilnost uslijed stabilizacije tla nakon požara. Koncentracije  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  u otopinama tla se povećavaju ubrzo nakon požara, ali stabilizacijom tla koncentracije  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  opadaju (Smith i sur., 2011; Bodí i sur., 2014; Ferreire i sur. 2016.). Koncentracija  $\text{NH}_4^+$  u otopini tla u šumi crnog bora (CB-ŠL) bila je viša od otopine u šumskoj prostirci (CB-ŠŠP) (slika 33 e), što se može objasniti procesima mineralizacije organske tvari (Fernández, 1997). Vrsta drveća igra značajnu ulogu u ispiranju dušika (Lund i sur., 2009; Legout i sur., 2016). Tako je veće taloženje dušika ispod guste sastojine korzikanskog bora uzrokovalo veće ispiranje dušika u tlu u usporedbi sa sastojinom srebrne breze (De Schrijver i sur. 2004). Međutim, utjecaj vrste drveća na ispiranje  $\text{NO}_3^-$  često se objašnjava i unutaršnjim procesima ekosustava kao što su fiksacija dušika, otpuštanje dušika iz šumske prostirke i nitrifikacija (Froberg i sur., 2011). Nadalje, ispiranje dušika može ovisiti i o omjeru C/N u organskoj tvari (Augustin i sur., 2005; Dise i sur., 2009). U slučaju da je omjer C/N niži od 25 (tablica 6) i da je godišnje taloženje dušika više od  $10 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ god}^{-1}$  (tablica 3), razina ispiranja  $\text{NO}_3^-$  dramatično se povećava i može ugroziti kvalitetu podzemnih voda (UNECE, 2005; Borken i Matzner, 2004; Bobbink i sur., 2022). Važno je naglasiti da utjecaj vrsta drveća na nitrifikaciju i ispiranje dušika nije uvijek jasan (De Vries i sur., 2003, Rothe i Mellert, 2004). Utjecaj taloženja dušika na procese u tlu šumskih ekosustava se razlikuje ovisno o regijama, pojedinom ekosustavu, uvjetima u tlu i dr. Iako je razumijevanje utjecaja i samog taloženja dušika u šumskim ekosustavima dosta složeno, razumijevanje i izmjera ispiranja nitrata važno je jer može utjecati na kvalitetu vode, uzrokovati zakiseljavanje i potencijalno ograničiti unos biljnih i drugih hranjiva.

Stoga je upravo  $\text{NO}_3^-$  bitan faktor za prikaz kritičnih opterećenja pa su tako i naši rezultati za trogodišnje istraživano razdoblje utvrdili da je  $\text{NO}_3^-$  sudjeluje 51 - 76 % ukupnog opterećenja dušikom (tablica 3). Također, prekomjerno taloženje dušika može utjecati i na povećanje osjetljivosti drveća na sušu. Nekoliko dendrokronoloških studija na području Europe je

pokazalo kako je suša imala veći negativan učinak kada je taloženje dušika bilo visoko (Hess i sur., 2018; Bobbink i sur., 2022). Dakle, razumijevanje interakcije između dušika i šumskih ekosustava, ali i razumijevanje kretanja N spojeva i njihovog praćenja posebno je važno u svjetlu klimatskih promjena (Valliere i sur., 2017). Atmosfersko taloženje dušika tek je nedavno prepoznato kao dodatni pritisak na mediteransku biološku raznolikost (Ochoa-Hueso i sur., 2011; García-Gómez i sur., 2020; Bobbink i sur., 2022).



#### 5.4. Kemijski sastav oborina i vode u vodotocima

Kemijski sastav vode u vodotocima varira ovisno o godišnjem dobu, hidrološkim komponentama vodotoka, prirodnim i klimatskim značajkama područja kojima vodotoci prolaze (Avila i sur., 1992; Aguillame i sur., 2016). Na kemijski sastav vode pa tako i na povećanje koncentracije iona u površinskim vodotocima može utjecati kemijski sastav oborina (Aguillame i sur., 2016).

Na istraživanim lokalitetima, u slijevnom području alepskog bora i crnog bora, kemijski sastav oborina i vode u vodotocima razlikovao se između lokaliteta (tablica 10). Svi kemijski parametri u uzorcima vode u vodotocima bili su viši od onih u uzorcima oborina na oba lokaliteta (slika 39 a-j). Uzrok viših pH-vrijednosti i električne vodljivosti u vodi vodotoka posljedica su značajno veće koncentracije svih određivanih iona (slika 39 a i b). Na oba lokaliteta, koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona bile su značajno više od koncentracije ostalih iona (slika 39 c, 40 a i b). Tako visoke koncentracije iona  $\text{Ca}^{2+}$  mogu biti uzorkovane sastavom geološke podloge i tipom tla. Budući da na slijevnom području prevladavaju dominantno karbonatna tla (Butorac 2009), visoka koncentracija iona  $\text{Ca}^{2+}$  u istraživanim vodotocima ne iznenađuje. S obzirom na tako visoke vrijednosti ovi vodotoci pripadaju kategoriji vodotoka s natprosječnim udjelom kalcija (Meaški i sur., 2016).

Za razliku od koncentracije iona  $\text{Ca}^{2+}$  koja je ujednačena u vodotocima na oba lokaliteta, u vodotoku na lokalitetu alepskog bora izmjerene su više koncentracije iona  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  (slika 39 e i j, 41 e i f, i 41 g i h). Razlog povišenih koncentracija ovih iona može biti sastav geološke podloge ili pak blizina mora. Naime, geološka podloga na dijelovima slijevnog područja na lokalitetu alepskog bora bogata je Halitom, pa se tako njegovim otapanjem vodotok obogaćuje ionima  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  (Britvić i sur., 1995). Osim toga, visoke koncentracije iona  $\text{Cl}^-$ , prema Jadrić (2016), na ovom srednjedalmatinskom slijevnom području mogu biti posljedica zaslanjenih izvora. Pa tako u sušnom periodu izvor rijeke Jadro, koja pripada slijevnom području na lokalitetu alepskog bora, sadrži više  $\text{Cl}^-$  od ostalih krških izvora (Jadrić 2016). Naša istraživanja utvrdila su najviše koncentracije iona  $\text{Cl}^-$  upravo u ljetnom periodu kada je protok u vodotoku bio znatno niži (slika 41, g).

Na vodotoku crnog bora uočene su visoke koncentracije  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  (slika 40 c i 41 d) što se može objasniti otapanjem  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  iz podzemnih voda. Naime, njihove povišene koncentracije uočavaju se za vrijeme niskih protoka, odnosno kada je moguć povećan utjecaj

podzemnih voda koje izviru na površinu. Prema istraživanjima Avila i sur. (1992) tijekom sušnog perioda utjecaj podzemnih voda miješanjem s površinskim vodotocima postaje značajniji. Također, treba uzeti u obzir da se geološki gledano područje vodotoka crnog bora nalazi na lokalitetu obilježenom prisutnošću vapnenca s povećanim udjelom  $Mg^{2+}$  (Butorac, 2009). Stoga se može zaključiti da geološka podloga ima utjecaj na povećanje koncentracije  $Mg^{2+}$  u vodotoku crnog bora.

Kada govorimo o mogućem negativnom utjecaju  $SO_4^{2-}$  iz oborina na vodotoke utvrdili smo da je srednja godišnja vrijednost  $SO_4^{2-}$  u oborinama prešla granice visokih vrijednosti za  $SO_4^{2-}$  za šumske ekosustave (Michel i sur., 2020). U svom istraživanju Austnes (2018) je utvrdio da su visoke koncentracije  $SO_4^{2-}$  koje premašuju kritična opterećenja utvrđene u regijama poput Škotske, sjeverne Engleske, Irske, Nizozemske i dijelova Švicarskih Alpa. Takvo taloženje može negativno utjecati na površinske vode što znači da će vjerojatno doći do zakiseljavanja tih voda. Nažalost, za ostale zemlje, uključujući Hrvatsku, nemamo dostupne informacije o utjecaju visokih koncentracija  $SO_4^{2-}$  na površinske vode. Površinske vode mediteranskog dijela Hrvatske se ne ubrajaju u rizičnu skupinu potencijalno osjetljivih voda na kisele spojeve, pri čemu geološka podloga igra ključnu ulogu u ovom kontekstu. S obzirom na to da je geološka podloga dominantno karbonatna, podaci o potencijalnoj osjetljivosti površinskih voda na kiselu taloženje ukazuju na nizak potencijal zakiseljavanja s visokim stupnjem pouzdanosti.

Izmjerene koncentracije iona  $K^+$  bile su niže u oborinama nego u vodotocima istraživanog područja (slika 39 f). Prema Skowron i sur., (2018) i Kaste i sur., (2020) visoke koncentracije  $K^+$  u vodotocima mogu biti uzrokovane površinskim otjecanjem ili pak truljenjem organskih ostataka. Osim ispiranja  $K^+$  s površine tla, dodatan izvor može biti i ispiranje poljoprivrednih površina tretiranim kalijevim gnojivima (Lončarić i Karalić, 2015). Skowron i sur. (2018) su u svom istraživanju utvrdili da uobičajena koncentracija  $K^+$  u površinskim vodama iznosi oko  $5 \text{ mg L}^{-1}$  što znači da su koncentracije  $K^+$  ispod prosjeka u istraživanim vodotocima (slika 40 f).

Na lokalitetu alepskog bora, analiza podataka prikazanih u tablici 10. pokazuje da nema statistički značajne razlike u koncentracijama  $NO_3^-$  između uzoraka oborina i vodotoka. Nadalje, više koncentracije  $NO_3^-$  uotvrđene su u vodotocima (slika 41 e) za isto razdoblje kao i u oborinama prikupljenim izvan šume (KO) (slika 22 e), pogotovu u ožujku. Ovo sugerira da atmosfersko taloženje ima utjecaj na koncentracije  $NO_3^-$  u vodotoku na lokalitetu alepskog bora. Na lokalitetu crnog bora, rezultati pokazuju da nema statistički značajne razlike u koncentracijama  $NH_4^+$ , ali da postoji korelacija između uzoraka oborina i vodotoka (tablici 9 i

10). Stoga možemo zaključiti da atmosfersko taloženje utječe na povećanje ili smanjenje koncentracije  $\text{NH}_4^+$  u vodotocima lokaliteta crnog bora. Ovo je u skladu s nalazima Lassitera i sur. (2023) koji navode da lokalni izvori imaju utjecaj na spojeve dušika, kao i s istraživanjima provedenima na četiri manja slijeva u Norveškoj tijekom 30-godišnjeg razdoblja koja su pokazala da atmosfersko taloženje čini izvor gotovo 30% do 50% ukupnog unosa dušika u površinske vode (Kaste i sur., 2020).

Stoga prema dobivenim podacima možemo zaključiti da ne postoji povezanost između atmosferskog taloženja i iona u oborinama i površinskim vodotocima, osim u slučajevima za  $\text{NO}_3^-$  na lokalitetu alepskog bora i  $\text{NH}_4^+$  na lokalitetu crnog bora.

Budući da su izmjere provedene u relativno kratkom vremenskom razdoblju te uzimajući u obzir izuzetno sušnu 2022. godinu, a samim time i ograničeni broj dobivenih uzoraka otopina prikupljenih lizimetrima, nije bilo moguće usporediti njihov kemijski sastav s vodotocima.

## 6. ZAKLJUČCI

Ovo istraživanje pruža bolje razumijevanje praćenja unosa elemenata od izvora, atmosfere do krajnjeg receptora, tla i površinske vode i njihove interakcije s ekosustavima alepskog i crnog bora.

Bez obzira na varijacije u količini oborina i vrsti drveća, postotak intercepcije oborina bio je vrlo sličan za alepski i crni bor, odnosno obje vrste imaju podjednak obrazac zadržavanja oborinske vode. Unatoč višim količinama oborina izvan šume u odnosu na količinu oborina u šumi, izmjerene koncentracije i opterećenja iona izvan šume bile su niže nego u šumi. Povećanje koncentracije i opterećenja iona rezultat je ispiranja suho nataloženih elemenata s krošnje drveća. Kalij se istaknuo kao najmobilniji ion, a njegove razlike u koncentracijama i opterećenjima između oborina, u šumi i izvan nje, bile su najviše u usporedbi sa svim drugim ionima. Sezonalnost oborina i dugi sušni periodi utjecali su na povećanje koncentracija iona prispjelih u šumi. Osim toga, antropogeni utjecaj pridonio je povećanju koncentracija pojedinih iona. Kalcij i magnezij prisutni u prašini zbog blizine kamenoloma i industrije cementa povećali su koncentracije ovih iona u prikupljenim uzorcima na lokalitetu alepskog bora. Nadalje, povišene koncentracije iona  $\text{NH}_4^+$  uzrokovane su sezonskim poljoprivrednim radovima u blizini lokaliteta crnog bora.

Analizom stvarnih opterećenja dušikovih spojeva utvrdili smo da je u šumi alepskog bora došlo do prekoračenja kritičnog opterećenja dušikom za mediteranske borove šume, dok stvarno opterećenje dušikovih spojeva u šumi crnog bora nije prešlo kritičnu vrijednost. Također je utvrđeno da ne postoji razlika u stvarnom opterećenju kiselim spojevima između šume alepskog bora i crnog bora.

Najviše vrijednosti koncentracije većine iona utvrđene su u uzorcima otopina prikupljenim u šumi. Kalcij i magnezij se ističu kao najzastupljeniji ioni u otopinama, što je posljedica velike prisutnosti ovih iona u vapnenačkim tlima. Kalij se u otopinama ponovno pokazao kao ion s najvećom mobilnošću, što je dovelo do najviših razlika u omjeru između unosa oborinama i ispiranja u otopinama.

Tijekom istraživanja uočena je značajna vertikalna diferencijacija u koncentraciji iona između oborina i otopina za oba lokaliteta na svim pokusnim plohama. Tijekom procesa infiltracije oborinskih voda kroz šumsku prostirku i tlo, došlo je do promjena u kemijskom sastavu otopina u kojima su koncentracije gotovo svih iona bile više. Međutim, kako bismo potpuno razumjeli

i objasnili utjecaj različitih varijabli na interakciju kemijskog sastava oborina i otopina, potrebna su daljnja dugoročna istraživanja.

Kemijski sastav vode u vodotocima varira ovisno o godišnjem dobu i hidrološkim komponentama vodotoka. Svi mjereni kemijski parametri u uzorcima vode u vodotocima bili su viši od onih u oborinama i to na oba lokaliteta. Uspoređujući koncentracije iona u vodi iz vodotoka na lokalitetima alepskog i crnog bora s koncentracijom iona u oborinama, utvrđeno je da koncentracije iona u oborinama imaju ograničen utjecaj na koncentracije iona u vodotocima, izuzev za  $\text{NO}_3^-$  na lokalitetu alepskog bora i  $\text{NH}_4^+$  na lokalitetu crnog bora.

S obzirom na mali broj istraživanja na krškim terenima na području Mediterana i brojne varijable koje utječu na tok, koncentraciju i opterećenje ionima, nužno je produbiti istraživanja ovih šumskih ekosustava. Razumijevanje veze između atmosferskog taloženja i mediteranskih šumskih ekosustava, uz redovito praćenje, posebno je važno u svjetlu trenutačnih klimatskih promjena. Dobiveni rezultati ukazuju na potrebu za daljnjim istraživanjem kako bi se prikupljeni podaci mogli koristiti u različitim scenarijima i modelima. To će biti ključno za oblikovanje budućih strategija upravljanja šumama i zaštite ovih osjetljivih ekosustava.

## 7. LITERATURA

- Aber, J.D., Nadelhoffer, K.J., Steudler, P., Melillo, J.M., 1989. Nitrogen saturation in northern forest ecosystems excess nitrogen from fossil fuel combustion may stress the biosphere. *Bioscience* 39, 378–386. <https://doi.org/10.2307/1311067>
- Adedeji, O., Gbadegesin, A., 2012. Base cation leaching from the canopy of a rubber (*Hevea brasiliensis* Willd. Muell-Arg) plantation at Ikenne, South West Nigeria. *Ethiop. J. Environ. Stud. Manag.* 5, 384–390. <https://doi.org/10.4314/ejesm.v5i4.7>
- Adriaenssens, S., Hansen, K., Staelens, J., Wuyts, K., De Schrijver, A., Baeten, L., Boeckx, P., Samson, R., Verheyen, K., 2012. Throughfall deposition and canopy exchange processes along a vertical gradient within the canopy of beech (*Fagus sylvatica* L.) and Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst). *Sci. Total Environ.* 420, 168–182. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2011.12.029>
- Aguillaume, L., 2015. Nitrogen deposition at Mediterranean holm-oak forests: loads and indicators, doktorski rad.
- Aguillaume, L., Izquieta-Rojano, S., García-Gómez, H., Elustondo, D., Santamaría, J.M., Alonso, R., Avila, A., 2017. Dry deposition and canopy uptake in Mediterranean holm-oak forests estimated with a canopy budget model: A focus on N estimations. *Atmos. Environ.* 152, 191–200. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2016.12.038>
- Aguillaume, L., Rodrigo, A., Avila, A., 2016. Long-term effects of changing atmospheric pollution on throughfall, bulk deposition and streamwaters in a Mediterranean forest. *Sci. Total Environ.* 544, 919–928. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.12.017>
- Alcañiz, M., Outeiro, L., Francos, M., Farguell, J., Úbeda, X., 2016. Long-term dynamics of soil chemical properties after a prescribed fire in a Mediterranean forest (Montgrí Massif, Catalonia, Spain). *Sci. Total Environ.* 572, 1329–1335. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.01.115>
- Anatolaki, C., Tsitouridou, R., 2007. Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and chloride in Thessaloniki, Greece. *Atmos. Res.* 85, 413–428. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2007.02.010>
- Antić, M., Jović, N., Avdalović, V., 1987. *Pedologija. Naučna knjiga*, Beograd, 403 p

- Araujo, T.G., Souza, M.F.L., De Mello, W.Z., Da Silva, D.M.L., 2015. Bulk atmospheric deposition of major ions and dissolved organic nitrogen in the lower course of a tropical river basin, Southern Bahia, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 26, 1692–1701. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150143>
- Augustin, S., Bolte, A., Holzhausen, M., Wolff, B., 2005. Exceedance of critical loads of nitrogen and sulphur and its relation to forest conditions. *Eur. J. Forest Res.* 124, 289–300. <https://doi.org/10.1007/s10342-005-0095-1>
- Austnes, K., Aherne, J., Arle, J., Čičendajeva, M., Couture, S., Fölster, J., Garmo, Ø., Hruška, J., Monteith, D., Posch, M., Rogora, M., Sample, J., Skjelkvåle, B.L., Steingruber, S., Stoddard, J.L., Ułańczyk, R., Herman van Dam, H., Toro, M. V., Vuorenmaa, J., Wright, R.F., de Wit, H. 2018. Regional assessment of the current extent of acidification of surface waters in Europe and North America. ICP Waters Report 135/2018, NIVA-report. SNO 7268-2018
- Avila, A., Aguiillaume, L., Izquieta-Rojano, S., García-Gómez, H., Elustondo, D., Santamaría, J.M., Alonso, R., 2017. Quantitative study on nitrogen deposition and canopy retention in Mediterranean evergreen forests. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 26213–26226. <https://doi.org/10.1007/S11356-017-8861-4>
- Ávila, A., Piñol, J., Rodà, F., Neal, C., 1992. Storm solute behaviour in a montane Mediterranean forested catchment. *J. Hydrol.* 140, 143–161. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(92\)90238-Q](https://doi.org/10.1016/0022-1694(92)90238-Q)
- Aydın, M., Güneş Şen, S., Celik, S., 2018. Throughfall, stemflow, and interception characteristics of coniferous forest ecosystems in the western black sea region of Turkey (Daday example). *Environ. Monit. Assess.* 190, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6657-8>
- Bačić, T., Lynch, A.H., Cutler, D., 1999. Reactions to cement factory dust contamination by *Pinus halepensis* needles. *Environ. Exp. Bot.* 41, 155–166. [https://doi.org/10.1016/S0098-8472\(98\)00060-4](https://doi.org/10.1016/S0098-8472(98)00060-4)
- Bakšić, N., Bakšić, D., 2017. Količine goriva i zalihe ugljika u šumskoj prostirci sastojina alepskog bora na otoku Mljetu. *Šumarski List* 141, 247–255. <https://doi.org/10.31298/sl.141.5-6.3>
- Bakšić, N., Bakšić, D., 2020. Estimation of fuel loads and carbon stocks of forest floor in endemic Dalmatian black pine forests. *IForest*, 13, 382. <https://doi.org/10.3832/ifor3184-013>

- Balestrini, R., Arisci, S., Brizzio, M.C., Mosello, R., Rogora, M., Tagliaferri, A., 2007. Dry deposition of particles and canopy exchange: Comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy. *Atmos. Environ.* 41, 745–756. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2006.09.002>
- Barčić, D., 2003. Meliorativne značajke borovih kultura u stanišnim prilikama otoka Raba. Magistarski rad. Šumarski fakultet, Zagreb
- Bobbink, R., Hicks, K., Galloway, J., Spranger, T., Alkemade, R., Ashmore, M., Bustamante, M., Cinderby, S., Davidson, E., Dentener, F., Emmett, B., Erisman, J.W., Fenn, M., Gilliam, F., Nordin, A., Pardo, L., De Vries, W., 2010. Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis. *Ecol. Appl.* 20, 30–59. <https://doi.org/10.1890/08-1140.1>
- Bobbink, R., Braun, S., Nordin, A., Power, S.A., Schütz, K., Strengbom, J., Weijters, M., Tomassen, H., 2011. Effects of nitrogen deposition on woodland, forest, and other wooded land (EUNIS class G). Review and revision of empirical critical loads and dose-response relationships. *Rev. Revis. Empir. Crit. Loads Dose-response Relationships Proc. an Expert Work. Noordwijkerhout, 23-25 June 2010* 246.
- Bobbink, R., Loran, C., Tomassen, H., 2022. Review and revision of empirical critical loads of nitrogen for Europe. German Environmental Agency. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen>
- Bodí, M.B., Martín, D.A., Balfour, V.N., Santín, C., Doerr, S.H., Pereira, P., Cerdà, A., Mataix-Solera, J., 2014. Wildland fire ash: Production, composition and eco-hydro-geomorphic effects. *Earth-Science Rev.* 130, 103–127. <https://doi.org/10.1016/J.EARSCIREV.2013.12.007>
- Borken, W., Matzner, E., 2004. Nitrate leaching in forest soils: an analysis of long-term monitoring sites in Germany. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* 167, 277–283. <https://doi.org/10.1002/jpln.200421354>
- Braun, S., Tresch, S., Augustin, S., 2020. Soil solution in Swiss forest stands: A 20 years' time series. *PLOS ONE*, 15, e0227530. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0227530>
- Britvić, V., Perica, R., Krištofek, B., 1995. Utjecaj karstifikacije na mogućnost bočne i dubinske komunikacije voda jadranskog priobalju (R 4-07). *Zbornik radova: Održivi razvoj i*



upravljanje vodama, I. Hrvatska konferencija o vodama, Dubrovnik, 24.- 27. svibnja 1995., str. 75-82.

- Bruijnzeel, L.A., 2001. Hydrology of tropical montane cloud forests: A Reassessment. *L. Use Water Resour. Res.* 1, 1.1-1.18. <https://doi.org/10.22004/AG.ECON.47849>
- Brye, K.R., Norman, J.M., Bundy, L.G., Gower, S.T., 2000. Water-budget evaluation of prairie and maize ecosystems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 715–724. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ2000.642715X>
- Bulcock, H.H., Jewitt, G.P.W., 2012. Field data collection and analysis of canopy and litter interception in commercial forest plantations in the KwaZulu-Natal Midlands, South Africa. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 16, 3717–3728. <https://doi.org/10.5194/HESS-16-3717-2012>
- Butorac, L., 2011. Uloga i značaj šumske vegetacije na kršu u zaštiti tla od erozije. Doktorska disertacija. Šumarski fakultet, Zagreb
- Butorac, L., Topić, V., Jelić, G., 2009. Površinsko otjecanje oborina i gubici tla u opožarenim kulturama alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) na koluviju. *Šumarski List* 133, 165–174.
- Chang, C. Te, Yang, C.J., Huang, J.C., 2023. Wet depositions of cations in forests across NADP, EMEP, and EANET monitoring networks over the last two decades.
- Cheng, I., Zhang, L., He, Z., Cathcart, H., Houle, D., Cole, A., Feng, J., O'Brien, J., Macdonald, A. M., Aherne, J., Brook, J., 2022. Long-term declines in atmospheric nitrogen and sulfur deposition reduce critical loads exceedances at multiple Canadian rural sites, 2000–2018. *Atmospheric Chem. Phys.* 22, 14631–14656. <https://doi.org/10.5194/acp-22-14631-2022>
- Clark, C.M., Cleland, E.E., Collins, S.L., Fargione, J.E., Gough, L., Gross, K.L., Pennings, S.C., Suding, K.N., Grace, J.B., 2007. Environmental and plant community determinants of species loss following nitrogen enrichment. *Ecol. Lett.* 10, 596–607. <https://doi.org/10.1111/J.1461-0248.2007.01053.X>
- Clarke, N., Žlindra, D., Ulrich, E., Mosello, R., Derome, J., Derome, K., König, N., Lövblad, G., Draaijers, G. P. J., Hansen, K., Thimonier, A., Waldner, P., 2016. Part XIV: Sampling and Analysis of Deposition. Thünen Institute of Forest Ecosystems, 1-68
- Čirić, M., 1986. Pedologija. SOUR Svjetlost, OOUR Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Sarajevo.

- Čović, A., 2017. Florističke i meliorativne značajke šumskih kultura crnog bora (*Pinus nigra* J. F. Arnold) na području šumarija Drniš i Split. Završni specijalistički rad. Fakultet šumarstva i drvne tehnologije, Zagreb. [12.4.2021] <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:931798>
- De Marco, A., Proietti, C., Cionni, I., Fischer, R., Screpanti, A., Vitale, M., 2014. Future impacts of nitrogen deposition and climate change scenarios on forest crown defoliation. *Environ. Pollut.* 194, 171–180. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2014.07.027>
- De Schrijver, A., Nachtergale, L., Staelens, J., Luysaert, S., De Keersmaecker, L., 2004. Comparison of throughfall and soil solution chemistry between a high-density Corsican pine stand and a naturally regenerated silver birch stand. *Environ. Pollut.* 131, 93–105. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2004.01.019>
- De Vries, W., Dobbertin, M.H., Solberg, S., van Dobben, H.F., Schaub, M., 2014. Impacts of acid deposition, ozone exposure and weather conditions on forest ecosystems in Europe: An overview. *Plant Soil* 380, 1–45. <https://doi.org/10.1007/S11104-014-2056-2>
- De Vries, W., Reinds, G.J., Van der Salm, C., Van Dobben, H., Erisman, J.W., De Zwart, D., Bleeker, A., Draaijers, G.-P.J., Gundersen, P., Vel, E.M., Haussmann, T., 2003. Results on nitrogen impacts in the EC and UN/ECE ICP Forests programme. U Achermann, B., Bobbink, R., (eds.), *Empirical critical loads for nitrogen; expert workshop*, Berne, 11-13 November 2002; proceedings, 199-207.
- Delač, D., Kisić, I., Zgorelec, Ž., Perčin, A., Pereira, P., 2022. Slash-pile burning impacts on the quality of runoff waters in a Mediterranean environment (Croatia). *CATENA* 218, 106559. <https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2022.106559>
- Dentener, F., Drevet, J., Lamarque, J.F., Bey, I., Eickhout, B., Fiore, A.M., Hauglustaine, D., Horowitz, L.W., Krol, M., Kulshrestha, U.C., Lawrence, M., Galy-Lacaux, C., Rast, S., Shindell, D., Stevenson, D., Van Noije, T., Atherton, C., Bell, N., Bergman, D., Butler, T., Cofala, J., Collins, B., Doherty, R., Ellingsen, K., Galloway, J., Gauss, M., Montanaro, V., Müller, J.F., Pitari, G., Rodriguez, J., Sanderson, M., Solmon, F., Strahan, S., Schultz, M., Sudo, K., Szopa, S., Wild, O., 2006. Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation. *Global Biogeochem. Cycles* 20, 4003. <https://doi.org/10.1029/2005GB002672>

- Devlaeminck, R., De Schrijver, A., Hermy, M., 2005. Variation in throughfall deposition across a deciduous beech (*Fagus sylvatica* L.) forest edge in Flanders. *Sci. Total Environ.* 337, 241–252. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2004.07.005>
- Dise, N. B., Rothwell, J. J., Gauci, V., Van der Salm, C., De Vries, W., 2009. Predicting dissolved inorganic nitrogen leaching in European forests using two independent databases. *Sci. Total Environ.* 407, 1798–1808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.003>
- Du, E., De Vries, W., McNulty, S., Fenn, M.E., 2018. Bulk deposition of base cationic nutrients in China's forests: Annual rates and spatial characteristics. *Atmos. Environ.* 184, 121–128. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2018.04.042>
- Duchesne, L., Houle, D., 2006. Base cation cycling in a pristine watershed of the Canadian boreal forest. *Biogeochemistry* 78, 195–216. <https://doi.org/10.1007/S10533-005-4174-7>
- Durbešić, A., 2012. Promjene pejzaža južne padine Svilaje-GIS pristup. Doktorska disertacija. Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
- Enescu, C.M., de Rigo, D., Caudullo, G., Mauri, A., Houston Durrant, T., 2016. *Pinus nigra* in Europe: distribution, habitat, usage and threats. U: *European Atlas of Forest Tree Species*, San-Miguel-Ayanz, J., de Rigo, D., Caudullo, G., Houston Durrant, T., Mauri, A. (ured.), Publication Office of the European Union, Luxembourg
- European Environmental Agency (EEA), 2021. National Emission reduction Commitments Directive reporting status 2021, [20.10.2022] <https://www.eea.europa.eu/publications/national-emission-reduction-commitments-directive-2021/national-emission-reduction-commitments-directive>
- Fady, B., Semerci, H., Vendramin, G.G., 2003. EUFORGEN Technical Guidelines for genetic conservation and use for Aleppo pine (*Pinus halepensis*) and Brutia pine (*Pinus brutia*). Biodiversity International.
- FAO and Plan Bleu., 2018. *State of Mediterranean Forests 2018*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome and Plan Bleu, Marseille. ISBN FAO: 978-92-5-131047-2
- FAO and Plan Bleu., 2018. *State of Mediterranean Forests 2018*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome and Plan Bleu, Marseille. ISBN FAO: 978-92-5-131047-2

- Farjon, A., 2010. A handbook of the world's conifers. Brill EJ, Leiden/Boston
- Fernández, I., Cabaneiro, A., Carballas, T., 1997. Organic matter changes immediately after a wildfire in an Atlantic forest soil and comparison with laboratory soil heating. *Soil biol. and bioch.* 29, 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(96\)00289-1](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(96)00289-1)
- Fernández, I., Cabaneiro, A., Carballas, T., 1997. Organic matter changes immediately after a wildfire in an Atlantic forest soil and comparison with laboratory soil heating. *Soil biol. and bioch.* 29, 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(96\)00289-1](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(96)00289-1)
- Fernández-Sanjurjo, M.J., Vega, V.F., García-Rodeja, E., 1997. Atmospheric deposition and ionic concentration in soils under pine and deciduous forests in the river Sor catchment (Galicia, NW Spain). *Sci. Total Environ.* 204, 125–134. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00157-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00157-5)
- Ferreira, R. V., Serpa, D., Machado, A.I., Rodríguez-Blanco, M.L., Santos, L.F., Taboada-Castro, M.T., Cerqueira, M.A., Keizer, J.J., 2016. Short-term nitrogen losses by overland flow in a recently burnt forest area in north-central Portugal: A study at micro-plot scale. *Sci. Total Environ.* 572, 1281–1288. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.12.042>
- Ferretti, M., Marchetto, A., Arisci, S., Bussotti, F., Calderisi, M., Carnicelli, S., Cecchini, G., Fabbio, G., Bertini, G., Matteucci, G., de Cinti, B., Salvati, L., Pompei, E., 2014. On the tracks of Nitrogen deposition effects on temperate forests at their southern European range – an observational study from Italy. *Glob. Chang. Biol.* 20, 3423–3438. <https://doi.org/10.1111/GCB.12552>
- Field, C.B., Barros, V.R., 2014. *Climate change 2014 – Impacts, adaptation and vulnerability: Regional aspects.* Cambridge University Press.
- Franjić, J., i Škvorc, Ž., 2010. *Šumsko drveće i grmlje Hrvatske.* 1. izd., Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb
- Fröberg, M., Hansson, K., Kleja, D.B., Alavi, G., 2011. Dissolved organic carbon and nitrogen leaching from Scots pine, Norway spruce and silver birch stands in southern Sweden. *For. Ecol. Manage.* 262, 1742–1747. <https://doi.org/10.1016/J.FORECO.2011.07.033>
- García-Gómez, H., Aguilhaume, L., Izquieta-Rojano, S., Valiño, F., Àvila, A., Elustondo, D., Santamaría, J.M., Alastuey, A., Calvete-Sogo, H., González-Fernández, I., Alonso, R., 2016. Atmospheric pollutants in peri-urban forests of *Quercus ilex*: evidence of pollution

abatement and threats for vegetation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 6400–6413.  
<https://doi.org/10.1007/S11356-015-5862-Z>

García-Gómez, H., Calvete-Sogo, H., González-Fernández, I., Rábago, I., Bermejo, V., Valiño, F., Sanz, J., Elvira, S., Alonso, R., 2020. Atmospheric nitrogen deposition in Spain: Emission and deposition trends, critical load exceedances and effects on terrestrial ecosystems. U Sutton, M.A. (ed.) *Just Enough Nitrogen*, Springer, Cham. 319–328.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-58065-0\\_21](https://doi.org/10.1007/978-3-030-58065-0_21)

Herrmann, M., Pust, J., Pott, R., 2006. The chemical composition of throughfall beneath oak, birch and pine canopies in Northwest Germany. *Plant Ecol.* 184, 273–285.  
<https://doi.org/10.1007/S11258-005-9072-5>

Hess, C., Niemeyer, T., Fichtner, A., Jansen, K., Kunz, M., Maneke, M., von Wehrden, H., Quante, M., Walmsley, D., von Oheimb, G., Härdtle, W., 2018. Anthropogenic nitrogen deposition alters growth responses of European beech (*Fagus sylvatica* L.) to climate change. *Environ. Pollut.* 233, 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.024>

HRN ISO 10390, 2005. Kakvoća tla – Određivanje pH-vrijednost (u skladu s ISO 10390: 2005). Hrvatski zavod za norme, Zagreb

HRN ISO 10693, 2004. Određivanje udjela karbonata u uzorcima tla. Hrvatski zavod za norme, Zagreb

HRN ISO 10694, 2004. Kakvoća tla – Određivanje organskoga i ukupnog ugljika suhim spaljivanjem (elementarna analiza)(u skladu s ISO 10694:1995). Hrvatski zavod za norme, Zagreb

HRN ISO 11277, 2011. Kvaliteta tla – Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla – Metoda prosijavanja i sedimentacije (u skladu s ISO 11277:2009). Hrvatski zavod za norme, Zagreb.

HRN ISO 11465, 2004. Kakvoća tla – Određivanje suhe tvari i sadržaja vode na osnovi mase – Gravimetrijska metoda. Hrvatski zavod za norme.

HRN ISO 13878, 2004. Kakvoća tla – Određivanje sadržaja ukupnog dušika suhim spaljivanjem („elementarna analiza“) (u skladu s ISO 13878:1998). Hrvatski zavod za norme, Zagreb

Inbar, A., Lado, M., Sternberg, M., Tenau, H., Ben-Hur, M., 2014. Forest fire effects on soil chemical and physicochemical properties, infiltration, runoff, and erosion in a semiarid

Mediterranean region. *Geoderma* 221–222, 131–138.  
<https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2014.01.015>

Isajev, V., Fady, B., Semerci, H., Andonovski, V., 2004. EUFORGEN Technical guidelines for genetic conservation and use for European black pine (*Pinus nigra*)

ISO 11464, 1994. Kakvoća tla – Priprema uzorka za fizikalno-kemijske analize. Hrvatski zavod za norme, Zagreb. Geneva, Switzerland.

Izquieta-Rojano, S., García-Gomez, H., Aguilhaume, L., Santamaría, J.M., Tang, Y.S., Santamaría, C., Valiño, F., Lasheras, E., Alonso, R., Àvila, A., Cape, J.N., Elustondo, D., 2016. Throughfall and bulk deposition of dissolved organic nitrogen to holm oak forests in the Iberian Peninsula: Flux estimation and identification of potential sources. *Environ. Pollut.* 210, 104–112. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2015.12.002>

Jadrić, J., 2016. Usporedba hidroloških režima izvora Jadra i Žrnovnice. Diplomski rad. Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, Split, [2.4.2023].  
<https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:123:595215>

Jakovljević, T., Marchetto, A., Berković, K., Roša, J., Potočki, A., 2013. Atmospheric deposition measurement in the lowland forest ecosystem of Pokupsko basin in Croatia. *Period. Biol.* 115.

Jakovljević, T., Marchetto, A., Lovreškov, L., Potočić, N., Seletković, I., Indir, K., Jelić, G., Butorac, L., Zgrablić, Ž., Marco, A. De, Simioni, G., Ognjenović, M., Tušek, A. J., 2019. Assessment of Atmospheric Deposition and Vitality Indicators in Mediterranean Forest Ecosystems. *Sustain.* 2019, Vol. 11, Page 6805 11, 6805.  
<https://doi.org/10.3390/SU11236805>

Jedlowski, D., Jelavić, A., Topić, V., 1975. Proučavanje osnovnih parametara erozije i bujica na određenim slivovima mediteranskog područja, Institut za jadranske kulture i melioraciju krša, Split.

Jedlowski, D.. Sedmogodišnji plan šumsko-kulturnih radova na području Općine Split. Institut za jadranske kulture i melioraciju krša, Split

Jonczak, J., 2014. Decomposition of beech leaves in 120-years old stand on the area of Middle Pomerania. *Sylwan* 158, 621–629.

- Kapelj, S., Kapelj, J., Švonja, M., 2012. Hidrogeološka obilježja sliva Jadra i Žrnovnice. *Tusculum časopis za Solin. teme* 5, 205–216.
- Karavoltsos, S., Fotiadis, F., Michopoulos, P., Sakellari, A., Plavšić, M., Bourletsikas, A., Kaoukis, K., Thomaidis, N.S., Dassenakis, M., Scoullou, M., 2017. Organic complexation of copper in throughfall and open field bulk deposition: Influence of the tree canopy of Mediterranean forest ecosystems. *Chemosphere* 167, 28–35. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.09.131>
- Kaste, Ø., Austnes, K., de Wit H.A., 2020. Streamwater responses to reduced nitrogen deposition at four small upland catchments in Norway. *Ambio* 49, 1759–1770. <https://doi.org/10.1007/s13280-020-01347-3>
- Keresztesi, Á., Birsan, M.V., Nita, I.A., Bodor, Z., Szép, R., 2019. Assessing the neutralisation, wet deposition and source contributions of the precipitation chemistry over Europe during 2000–2017. *Environ. Sci. Eur.* 31, 1–15. <https://doi.org/10.1186/S12302-019-0234-9>
- Kirchner, J.W., Lydersen, E., 1995. Base cation depletion and potential long-term acidification of Norwegian catchments. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1953–1960. <https://doi.org/10.1021/es00008a012>
- König N., Kowalska A., Brunialti G., Ferretti M., Clarke N., Cools N., Derome J., Derome K., De Vos B., Fuerst A., Jakovljevič T., Marchetto A., Mosello R., O’Dea P., Tartari G.A., Ulrich E., 2016. Part XVI: Quality Assurance and Control in Laboratories, u UNECE, ICP Forests Programme Co-ordinating Centre (ed.): Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Thünen Institute of Forest Ecosystems, 1–52 <http://www.icp-forests.org/manual.htm>
- Āoppen, W., Volken, E., Brönnimann, S., 2011. The thermal zones of the Earth according to the duration of hot, moderate and cold periods and to the impact of heat on the organic world. *Meteorol. Zeitschrift* 20, 351–360. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2011/105>
- Kowalska, A., Astel, A., Boczoń, A., Polkowska, Z., 2016. Atmospheric deposition in coniferous and deciduous tree stands in Poland. *Atmos. Environ.* 133, 145–155. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2016.03.033>
- Kowalska, J.B., Zaleski, T., Józefowska, A., Mazurek, R., 2019. Soil formation on calcium carbonate-rich parent material in the outer Carpathian Mountains – A case study. *Catena* 174, 436–451. <https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2018.11.025>

- Kozłowski, R., 2013. Funkcjonowanie wybranych geosystemów Polski w warunkach zróżnicowanej antropopresji na przykładzie gór niskich i pogórza. *Landform Analysis*, 23, 3-150.
- Kozłowski, R., Józwiak, M., Józwiak, M.A., Bochenek, W., 2012. Assessment of K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> volume leaching in selected tree stands under conditions of acidic deposition. *Sylvan* 156, 607–615.
- Kozłowski, R., Kruszyk, R., Małek, S., 2020. The effect of environmental conditions on pollution deposition and canopy leaching in two pine stands (West Pomerania and Świetokrzyskie mountains, Poland). *Forests* 11. <https://doi.org/10.3390/F11050535>
- Kreye, J.K., Varner, J.M., Dugaw, C.J., 2014. Spatial and temporal variability of forest floor duff characteristics in long-unburned *Pinus palustris* forests. *Can. J. Forest Res.* 44, 1477-1486. <https://doi.org/10.1139/cjfr-2014-0223>
- Kristensen, H.L., Gundersen, P., Callesen, I., Reinds, G.J., 2004. Throughfall nitrogen deposition has different impacts on soil solution nitrate concentration in European coniferous and deciduous forests. *Ecosystems* 7, 180–192. <https://doi.org/10.1007/S10021-003-0216-Y>
- Kurihara, M., Onda, Y., Suzuki, H., Iwasaki, Y., Yasutaka, T., 2018. Spatial and temporal variation in vertical migration of dissolved <sup>137</sup>Cs passed through the litter layer in Fukushima forests. *J. Environ. Radioactiv.* 192, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.05.012>
- Lassiter, M. G., Lin, J., Compton, J. E., Phelan, J., Sabo, R. D., Stoddard, J. L., McDow, S.R., Greaver, T. L., 2023. Shifts in the composition of nitrogen deposition in the conterminous United States are discernable in stream chemistry. *Sci. Total Environ.*, 881, 163–409. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163409>
- Legout, A., van der Heijden, G., Jaffrain, J., Boudot, J.P., Ranger, J., 2016. Tree species effects on solution chemistry and major element fluxes: A case study in the Morvan (Breuil, France). *For. Ecol. Manage.* 378, 244–258. <https://doi.org/10.1016/J.FORECO.2016.07.003>
- Leuschner, C., 1998. Water extraction by tree fine roots in the forest floor a temperate *Fagus-Quercus* forest. *Ann. des Sci. For.* 55, 141–157. <https://doi.org/10.1051/forest:19980109>
- Li, Q., Lee, Y.E., Im, S., 2020. Characterizing the interception capacity of floor litter with rainfall simulation experiments. *Water* 2020, Vol. 12, Page 3145 12, 3145. <https://doi.org/10.3390/W12113145>



- Li, Q., Lee, Y.E., Im, S., 2020. Characterizing the interception capacity of floor litter with rainfall simulation experiments. *Water* 12, 3145. <https://doi.org/10.3390/w12113145>
- Li, X., Xiao, Q., Niu, J., Dymond, S., McPherson, E.G., van Doorn, N., Yu, X., Xie, B., Zhang, K., Li, J., 2017. Rainfall interception by tree crown and leaf litter: An interactive process. *Hydrol. Process.* 31, 3533–3542. <https://doi.org/10.1002/HYP.11275>
- Loborec, J., 2013. Procjena rizika od onečišćenja podzemnih voda u kršu na području sliva izvora Jadra i Žrnovnice. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Lončarić, Z., Karalić, K., 2015. Mineralna gnojiva i gnojidba ratarskih usjeva. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. 1–79.
- Lovreškov, L., 2022. Procjena utjecaja atmosferskoga taloženja i ozona na mediteranske šumske ekosustave. Doktorska disertacija. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb. [10.2.2022] <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:988449>
- Lovreškov, L., Limić, I., Butorac, L., Jakovljević, T., 2021. Nitrogen deposition in different Mediterranean forest types along the eastern Adriatic coast. *South-East Eur. For.* 12, 115–122. <https://doi.org/10.15177/SEEFOR.21-15>
- Lucas-Borja, M.E., Hedo de Santiago, J., Yang, Y., Shen, Y., Candel-Pérez, D., 2019. Nutrient, metal contents and microbiological properties of litter and soil along a tree age gradient in Mediterranean forest ecosystems. *Sci. Total Environ.* 650, 749–758. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.09.079>
- Lund, M., Christensen, T.R., Mastepanov, M., Lindroth, A., Ström, L., 2009. Effects of N and P fertilization on the greenhouse gas exchange in two northern peatlands with contrasting N deposition rates. *Biogeosciences* 6, 2135–2144. <https://doi.org/10.5194/bg-6-2135-2009>
- Matić, S., 2011. Šume hrvatskog Sredozemlja: Proslov. Akademija Šumarskih Znanosti, Zagreb (Matić, S., ured.), str. 5–7. ISBN 978-953-985715-6
- Mauri, A., Di Leo, M., de Rigo, D., Caudullo, G., 2016. *Pinus halepensis* and *Pinus brutia* in Europe: distribution, habitat, usage and threats. In: European Atlas of Forest Tree Species. San-Miguel-Ayanz, J., de Rigo, D., Caudullo, G., Houston Durrant, T., Mauri, A. (ured.), Publication Office of the European Union, Luxembourg, pp. e0166b8+

- Mazza, G., Amorini, E., Cutini, A., Manetti, M.C., 2011. The influence of thinning on rainfall interception by *Pinus pinea* L. in mediterranean coastal stands (castel Fusano-Rome). *Ann. For. Sci.* 68, 1323–1332. <https://doi.org/10.1007/S13595-011-0142-7>
- Meaški, H., Marciuš, M., Ptiček Siročić, A., 2016. Hidrogeološke značajke vodotoka Plitvica na području Plitvičkih jezera, Hrvatska. *Inženjerstvo okoliša* 3, 21–32.
- Meixner, T., Fenn, M., 2004. Biogeochemical budgets in a mediterranean catchment with high rates of atmospheric N deposition - Importance of scale and temporal asynchrony. *Biogeochemistry* 70, 331–356. <https://doi.org/10.1007/S10533-003-4106-3>
- Michel, A., Kirchner, T., Prescher, A. K., Schwärzel, K., 2020. Forest Condition in Europe: The 2020 Assessment. ICP Forests Technical Report under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (Air Convention). Eberswalde: Thünen Institute. <https://doi.org/10.3220/ICPTR1606916913000>
- Michel, A., Kirchner, T., Prescher, A. K., Schwärzel, K., 2021. Forest Condition in Europe: The 2021 Assessment. ICP Forests Technical Report under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (Air Convention). Eberswalde: Thünen Institute. <https://doi.org/10.3220/ICPTR1624952851000>
- Michel, A., Kirchner, T., Prescher, A.K., Schwärzel, K., 2022. Forest Condition in Europe: The 2022 Assessment. ICP Forests Technical Report under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (Air Convention). Eberswalde: Thünen Institute. <https://doi.org/10.3220/ICPTR1656330928000>
- Michel, A., Seidling, W., Lorenz, M., Becher, G., 2013. Report under the UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP). Forest Condition in Europe. 2013 Technical Report of ICP Forests. Thünen Working Paper 19 134. <https://doi.org/10.3220/ICPTR1606916913000>
- Moldan, F., Jutterstrom, S., Hruska, J., Wright, R.F., 2018. Experimental addition of nitrogen to a whole forest ecosystem at Gardsjon, Sweden (NITREX): Nitrate leaching during 26 years of treatment. *Environ. Pollut.* 242, 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.093>
- Mosello, R., Brizzio, M.C., Kotzias, D., Marchetto, A., Rembges, D., Tartari, G., 2002. The chemistry of atmospheric deposition in Italy in the framework of the National Programme for Forest Ecosystems Control (CONECOFOR). *J. Limnol.* 61, 77–92. <https://doi.org/10.4081/JLIMNOL.2002.S1.77>

- Moslehi, M., Habashi, H., Khormali, F., Ahmadi, A., Brunner, I., Zimmermann, S., 2019. Base cation dynamics in rainfall, throughfall, litterflow and soil solution under Oriental beech (*Fagus orientalis* Lipsky) trees in northern Iran. *Ann. For. Sci.* 76, 1–12. <https://doi.org/10.1007/S13595-019-0837-8>
- Muzyło, A., Llorens, P., Domingo, F., 2012. Rainfall partitioning in a deciduous forest plot in leafed and leafless periods. *Ecohydrology* 5, 759–767. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/eco.266>
- Nätscher, L., Schwertmann, U., 1991. Proton buffering in organic horizons of acid forest soils. *Geoderma*, 48, 93–106. 10.1016/0016-7061(91)90009-I
- Nieminen, T.M., De Vos, B., Cools, N., König, N., Fischer, R., Iost, S., Meesenburg, H., Nicolas, M., O’Dea, P., Cecchini, G., Ferretti, M., De La Cruz, A., Derome, K., Lindroos, A.J., Pannatier, E., 2016. Part XI: Soil Solution Collection and Analysis. U: UNECE ICP Forests Programme Co-ordinating Centre: Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Thünen Institute of Forest Ecosystems, Eberswalde, Germany, 1–20. <http://www.icp-forests.org/manual.htm>
- Nikolić, T., 2020.. Flora Croatica Database. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, [10.8.2020] <http://hirc.botanic.hr/fcd/>.
- Ochoa-Hueso, R., Allen, E.B., Branquinho, C., Cruz, C., Dias, T., Fenn, M.E., Manrique, E., Pérez-Corona, M.E., Sheppard, L.J., Stock, W.D., 2011. Nitrogen deposition effects on Mediterranean-type ecosystems: An ecological assessment. *Environ. Pollut.* 159, 2265–2279. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2010.12.019>
- Özhan, S., 1982. Empirical determination of evapotranspiration in some stands of the Belgrade forest and comparison of the results with amiric models. 1. izd., I.U. Publication No: 2906, Faculty of Forestry Publication, Istanbul.
- Pajuste, K., Frey, J., Asi, E., 2006. Interactions of atmospheric deposition with coniferous canopies in Estonia. *Environ. Monit. Assess.* 112, 177–196. <https://doi.org/10.1007/S10661-006-0360-X>
- Pardo, L. H., Fenn, M. E., Goodale, C. L., Geiser, L. H., Driscoll, C. T., Allen, E. B., Baron, J. S., Bobbink, R., Bowman, W. D., Clark, C. M., Emmett, B., Gilliam, F. S., Greaver, T. L., Hall, S. J., Lilleskov, E. A., Liu, L., Lynch, J. A., Nadelhoffer, K. J., Perakis, S. S., Robin-Abbott,

- M. J., Stoddard, J. L., Weathers, K. C., Dennis, R. L. 2011. Effects of nitrogen deposition and empirical nitrogen critical loads for ecoregions of the United States, *Ecol. Appl.*, 21(8), 3049–3082. <http://dx.doi.org/10.1890/10-2341.1>
- Penzar, B., Penzar, I., Orlić, M., 2001. Weather and climate of the Croatian Adriatics.
- Pernar, N., 2017. Tlo: nastanak, značajke, gospodarenje. Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet. ISBN 9789532920499
- Polkowska, Z., Astel, A., Walna, B., Małek, S., Mędrzycka, K., Górecki, T., Siepak, J., Namieśnik, J., 2005. Chemometric analysis of rainwater and throughfall at several sites in Poland. *Atmos. Environ.* 39, 837–855. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2004.10.026>
- Ranjbar, F., Jalali, M., 2012. Calcium, magnesium, sodium, and potassium release during decomposition of some organic residues. 43, 645–659. <https://doi.org/10.1080/00103624.2012.644005>
- Rogora, M., Colombo, L., Marchetto, A., Mosello, R., Steingruber, S., 2016. Temporal and spatial patterns in the chemistry of wet deposition in Southern Alps. *Atmos. Environ.* 146, 44–54. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2016.06.025>
- Rothe, A., Mellert, K.H., 2004. Effect of forest management on nitrate concentrations in seepage water of forests in southern Bavaria, Germany. *Water Air Soil Pollut.* 156, 337–355. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000036826.17273.b3>
- Sato, Y., Kumagai, T., Kume, A., Otsuki, K., Ogawa, S., 2004. Experimental analysis of moisture dynamics of litter layers—the effects of rainfall conditions and leaf shapes. *Hydrol. Process.* 18, 3007–3018. <https://doi.org/10.1002/HYP.5746>
- Seletković, Z., Tikvić, I., Vučetić, M., Ugarković, D., 2011. Klimatska obilježja i vegetacija sredozemne Hrvatske. U: Šume hrvatskoga Sredozemlja, Matić, S. (ured.). Akademija šumarskih znanosti, Zagreb, str. 142-161.
- Shao, S., Driscoll, C. T., Sullivan, T. J., Burns, D. A., Baldigo, B., Lawrence, G. B., McDonnell, T. C. 2020. The response of stream ecosystems in the Adirondack region of New York to historical and future changes in atmospheric deposition of sulfur and nitrogen, *Sci. Total. Environ.*, 716. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137113>
- Shibata, H., Branquinho, C., McDowell, W.H., Mitchell, M.J., Monteith, D.T., Tang, J., Arvola, L., Cruz, C., Cusack, D.F., Halada, L., Kopáček, J., Máguas, C., Sajidu, S., Schubert, H.,

- Tokuchi, N., Záhora, J., 2015. Consequence of altered nitrogen cycles in the coupled human and ecological system under changing climate: The need for long-term and site-based research. *Ambio* 44, 178–193. <https://doi.org/10.1007/S13280-014-0545-4>
- Sicard, P., Augustaitis, A., Belyazid, S., Calfapietra, C., de Marco, A., Fenn, M., Bytnerowicz, A., Grulke, N., He, S., Matyssek, R., Serengil, Y., Wieser, G., Paoletti, E., 2016. Global topics and novel approaches in the study of air pollution, climate change and forest ecosystems. *Environ. Pollut.* 213, 977–987. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2016.01.075>
- Sievering, H., Tomaszewski, T., Torizzo, J., 2007. Canopy uptake of atmospheric N deposition at a conifer forest: part I -canopy N budget, photosynthetic efficiency and net ecosystem exchange. *Tellus, Ser. B Chem. Phys. Meteorol.* 59, 483–492. <https://doi.org/10.1111/J.1600-0889.2007.00264.X>
- Skevin-Sovic, J., Djuricic, V., Kosanovic, C., 2012. Major ions wet deposition and trends during the last decade on the eastern Adriatic coast. *WIT Trans. Ecol. Environ.* 157, 339–349. DOI: 10.2495/AIR120301
- Skjelkvåle, B.L., Wright, R.F., 1998. Mountain lakes: sensitivity to acid deposition and global climate change. *Ambio* 27: 280-286. <http://www.jstor.org/stable/4314736>.
- Skowron, P., Skowrońska, M., Bronowicka-Mielniczuk, U., Filipek, T., Igras, J., Kowalczyk-Juško, A., Krzepiło, A., 2018. Anthropogenic sources of potassium in surface water: The case study of the Bystrzyca river catchment, Poland. *Agric. Ecosyst. Environ.* 265, 454–460. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2018.07.006>
- Smith, H.G., Sheridan, G.J., Lane, P.N.J., Nyman, P., Haydon, S., 2011. Wildfire effects on water quality in forest catchments: A review with implications for water supply. *J. Hydrol.* 396, 170–192. <https://doi.org/10.1016/J.JHYDROL.2010.10.043>
- Šegota, T., Filipčić, A., 2003. Köppenova podjela klima i hrvatsko nazivlje. *Geoadria*, 8, 17-37. <https://doi.org/10.15291/geoadria.93>
- Tekić, I., Fuerst-Bjeliš, B., Durbešić, A., 2014. Rasprostranjenost alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) i njegov utjecaj na vegetaciju i strukturu pejzaža šireg šibenskog područja. *Sumar. list*, 138, 593-600. <https://hrcak.srce.hr/135183>

- Topić, V. i Butorac, L., 2011. Protuerizijska, hidrološka i vodozaštitna uloga sredozemnih šuma // Šume hrvatskog Sredozemlja / Matić, Slavko (ur.). Akademija šumarskih znanosti, Zagreb, str. 307-337 DOI: 10.21857/mjrl3u70q9
- Topić, V., Butorac, L., Durbešić, A., Jelić, G., 2020. Erozijska tla na slivnom području Jadra i Žrnovnice nakon šumskih požara. Zbornik radova sa znanstveni skup: Gospodarenje šumama u uvjetima klimatskih promjena i prirodnih nepogoda, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, str. 103-134. DOI: 10.21857/mjrl3u70q9
- Trinajstić, I., 1993. Problem sukcesije vegetacije na požarištima alepskoga bora (*Pinus halepensis* Mill.) u Hrvatskom primorju. Sumar. list 117, 131–136.
- Úbeda, X., Pereira, P., Outeiro, L., Martin, D.A., 2009. Effects of fire temperature on the physical and chemical characteristics of the ash from two plots of cork oak (*Quercus suber*). L. Degrad. Dev. 20, 589–608. <https://doi.org/10.1002/LDR.930>
- Ugarković, D., Paulić, V., Šapić, I., Poljak, I., Ančić, M., Tikvić, I., Stankić, I., 2022. Climatic Relationship of Vegetation in Forest Stands in the Mediterranean Vegetation Belt of the Eastern Adriatic. Atmosphere (Basel). 13, 1709. <https://doi.org/10.3390/ATMOS13101709/S1>
- Ukonmaanaho, L.; Starr, M., 2002. Major nutrients and acidity: Budgets and trends at four remote boreal stands in Finland during the 1990s. Sci. Total. Environ. 297, 21–41. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00095-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00095-5)
- UNECE, 2005. Forest Condition in Europe. 2005 Technical Report. Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests 1–99.
- Valliere, J.M., Irvine, I.C., Santiago, L., Allen, E.B., 2017. High N, dry: Experimental nitrogen deposition exacerbates native shrub loss and nonnative plant invasion during extreme drought. Glob. Chang. Biol. 23, 4333–4345. <https://doi.org/10.1111/gcb.13694>
- Van Nevel, L., Mertens, J., De Schrijver, A., Baeten, L., De Neve, S., Tack, F.M.G., Meers, E., Verheyen, K., 2013. Forest floor leachate fluxes under six different tree species on a metal contaminated site. Sci. Total Environ. 447, 99–107. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.12.074>

- Ventura, M., Scandellari, F., Bonora, E., Tagliavini, M., 2010. Nutrient release during decomposition of leaf litter in a peach (*Prunus persica* L.) orchard. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* 87, 115–125. <https://doi.org/10.1007/S10705-009-9317-0>
- Vet, R., Artz, R.S., Carou, S., Shaw, M., Ro, C.U., Aas, W., Baker, A., Bowersox, V.C., Dentener, F., Galy-Lacaux, C., Hou, A., Pienaar, J.J., Gillett, R., Forti, M.C., Gromov, S., Hara, H., Khodzher, T., Mahowald, N.M., Nickovic, S., Rao, P.S.P., Reid, N.W., 2014. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmos. Environ.* 93, 3–100. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2013.10.060>
- Vidaković, M., 1993. Četinjače. Morfologija i Varijabilnost. Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, Hrvatske šume, Zagreb. ISBN 953-609-02-1.
- Vidosavljević, I., 2015. Njega mladih sastojina alepskoga bora (*Pinus halepensis* Mill.). Diplomski rad. Fakultet šumarstva i drvne tehnologije, Zagreb, [16.8.2021] <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:380195>
- Vrbek, B., 2000. A Method for Monitoring Deposited Matter in Forest Ecosystems. *Arh. Hig. Rada Toksikol.* 51, 207–216. <https://hrcak.srce.hr/845>
- Vrbek, B., 2005. Utjecaj posolice na šumsko tlo i vegetaciju otoka Korčule. *Šumarski List* 129, 143–149.
- Vrbek, B., Pilaš, I., Dubravac, T., Novotny, V., Dekanić, S., 2008. Effect of deposition substances on the quality of throughfall and soil solution of pedunculate oak and common hornbeam forest. *Period. Biol.* 110, 269–275.
- White, P.J., Broadley, M.R., 2003. Calcium in Plants. *Ann. Bot.* 92, 487–511. <https://doi.org/10.1093/AOB/MCG164>
- Wright, L. P., Zhang L., Cheng I., Aherne J., Wentworth G. R., 2018. Impacts and effects indicators of atmospheric deposition 1110 of major pollutants to various ecosystems - A review, *Aerosol Air Qual. Res.* 18, 1953–1992. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0107>
- Zaninović, K., Gajić-Čapka, M., Perčec Tadić, M., Vučetić, M., Milković, J., Bajić, A., Cindrić, K., Cvitan, L., Katušin, Z., Kaučić, D., Likso, T., Lončar, E., Lončar, Ž., Mihajlović, D., Pandžić, K., Patarčić, M., Srnc, L., Vučetić, V., 2008. Klimatski atlas Hrvatske, Climate atlas of Croatia: 1961. - 1990. : 1971. - 2000. Food Policy 1–79.

- Zengin, M., 1997. Comparison of Forest Ecosystems in Kocaeli Region in Terms of Hydrological Afforestation. Ministry of Forestry Poplar and Rapidly Developing Species of Forest Trees Research Institute Technical; Bulletin, 182. str. 275. <http://yayin.ogm.gov.tr/yaydepo/596.pdf>
- Zhang, Q., Li, Y., Wang, M., Wang, K., Meng, F., Liu, L., Zhao, Y., Ma, L., Zhu, Q., Xu, W., Zhang, F., 2021. Atmospheric nitrogen deposition: A review of quantification methods and its spatial pattern derived from the global monitoring networks. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 216, 112180. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2021.112180>
- Zhang, Q., Wang, Q., Zhu, J., Xu, L., Chen, Z., Xiao, J., He, N., 2020. Spatiotemporal variability, source apportionment, and acid-neutralizing capacity of atmospheric wet base-cation deposition in China. *Environ. Pollut.* 262, 114335. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.114335>
- Zhang, S., Yu, J., Pan, T., Gao, X., Qiu, Z., Hou, L., 2021. Difference between rainfall and throughfall chemistry for different forest stands in the Qinling Mountains, China. *Hydrol. Res.* 52, 523–535. <https://doi.org/10.2166/NH.2021.015>
- Zhang, X., Li, Y., Chen, Z., i Zhang, M., 2014. Determination of macro and micronutrients by the Mehlich-3 method. *J. Soil Sci. Plant Nut.* 14, 873-886.



## 8. Životopis

Ivan Limić rođen je 23.01.1991. godine u Splitu. Osnovnu školu pohađao je u Klisu, a srednju poljoprivrednu školu, smjer Šumarstvo u Kaštel Štafiliću. Studij šumarstva na Šumarskom fakultetu sveučilišta u Zagrebu upisao je 2009. godine. Završni rad pod nazivom „Forme humusa i njihova klasifikacija“ izradio je 2013. godine pod vodstvom mentora prof. dr. sc. Darka Bakšića i stekao diplomu sveučilišnog prvostupnika. Diplomski rad pod nazivom „Razvoj bolesti i patogenost gljive *Hymenoscyphus fraxineus* (T. Kowalski) Baral, Queloz i Hosoya 2014 u inokuliranim sadnicama jasena (*Fraxinus excelsior* L.)“ izradio pod vodstvom mentora prof. dr. sc. Danka Diminića i komentora dr. sc. Marna Milotića. Dana 25. rujna. 2015 godine pod Povjerenstvom u sastavu: prof. dr. sc. Danko Diminić, dr. sc. Marno Milotić i dr. sc. Jelena Kranjec Orlović stekao zvanje akademski stupanj magistar inženjer šumarstva. Nakon studija boravi u inozemstvu te se pri povratku u Hrvatsku u razdoblju 2016 - 2017 godine zapošljava kao pripravnik u poduzeću Hrvatske šume. Uprava šuma podružnica Gospić. Nakon završetka pripravničkog staža odlazi u Zagreb gdje volontira na Botaničkim zavodom Prirodoslovno-matematičkog fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Za vrijeme volontiranja zajedno sa suradnicima objavljuje znanstveni rad „Vaskularna i mahovinska flora otočića Mrduja (Istočni Jadran, Hrvatska)“ i knjigu „Biljke Tvrđave Klis“ koja je ujedno dobila odobrenje Hrvatskog Botaničkog društva. U periodu od 2017-2019 godine objavljuje sedam članaka u Časopisu za popularizaciju znanost „Hrvatska šume“. U proljeće 2019. godine zapošljava se na Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša u Splitu na radno mjesto asistent (doktorand) kao na Samostalnom odjelu za šumarstvo. Iste godine na Fakultetu šumarstva i drvne tehnologije u Zagrebu upisuje poslijediplomski doktorski studij Šumarstvo i drvna tehnologija.

Kao suradnik sudjeluje na domaćim znanstvenim projektima *Procjena atmosferskog taloženja i razine ozona u mediteranskim šumskim ekosustavima, DepOMedFor, IP-2016-06-3337* financiran sredstvima Hrvatske zaklade za znanost. Također sudjeluje na projektu Monitoring fiziološkog slabljenje i sušenja jedinki hrasta crnike (56465156485).

Poseban interes u njegovom znanstvenim radu zauzima atmosfersko taloženje, mediteranski šumski ekosustavi, vegetacija i melioracija krša. Član je Hrvatskog botaničkog društva, Hrvatskog šumarskog društva, Planinarskog društva Mosor.

## AUTOROV POPIS OBJAVLJENIH RADOVA I SUDJELOVANJA

### Objavljen znanstveni rad u časopisu A1 skupine

1. Lovreškov, L., Radojčić Redovniković, I., **Limić, I.**, Potočić, N., Seletković, I., Marušić, M., Jurinjak Tušek, A., Jakovljević, T. i Butorac, L. (2022) Are Foliar Nutrition Status and Indicators of Oxidative Stress Associated with Tree Defoliation of Four Mediterranean Forest Species?. *Plants*, 11 (24), 3484, 15 doi:10.3390/plants11243484.
2. Jakovljević, T., Lovreškov, L., Jelić, G., Anav, A., Popa, I., Fornasier, M., Proietti, C., **Limić, I.**, Butorac, L., Vitale, M. i Alessandra, D. (2021) Impact of ground-level ozone on Mediterranean forest ecosystems health. *Science of the total environment*, 783, 147063, 10 doi:10.1016/j.scitotenv.2021.147063.
3. Lovreškov, L., **Limić, I.**, Butorac, L. i Jakovljević, T. (2021) Nitrogen Deposition
4. in Different Mediterranean Forest Types along the Eastern Adriatic Coast. *South-east European forestry*, 12 (2), 115-122 doi:10.15177/seeefor.21-15.

### Međunarodni znanstveni skupu (A3 skupina)

1. **Limić, I.**, Runjić, T. N., i Radunić, M. (2022) From the sea to the mountain: morphological variability of *Rosa canina* L. fruits from the Mediterranean part of Croatia. *sa58*, 222.
2. **Limić, I.**, Jakovljević, T., Jelić, G., Veršić Bratinčević, M., Bakšić, D., Lovreškov, L. i Butorac, L. (2022) Assessment of ions concentration in Aleppo and black pine forests in the Mediterranean part of Croatia. U: Radojčić Redovniković, I., Jakovljević, T., Stojaković, R., Erdec, D., Panić, M., Damjanović, A., Radošević, K. i Cvjetko Bubalo, M. (ur.) *Natural resources green technology i sustainable development/4 - GREEN 2022*.
3. Lovreškov, L., Jakovljević, T., Butorac, L., Jelić, G. **Limić I.** (2022) How high are ozone concentrations in Mediterranean forest ecosystems?. U: Radojčić Redovniković, I., Jakovljević, T., Stojaković, R., Erdec, D., Panić, M., Damjanović, A., Radošević, K. i Cvjetko Bubalo, M. (ur.) *Natural resources green technology i sustainable development/4 - GREEN 2022*.
4. Butorac, Lukrecija; Rošin, Jakša; Ninčević Runjić, Tonka; Runjić, Marko; Tadić, Josip; Čagalj, Marin; **Limić, Ivan**; Dulčić, Željko; Jelić, Goran; Radunić, Mira (2022)

Morphological variability of *Sorbus domestica* L. fruits and seeds in Mediterranean part of Croatia // *Acta horticulturae*

5. Butorac, L., **Limić, I.**, Potočić, N., Seletković, I., Jakovljević, T., Marković, T., Bakšić, D., Lovreškov, L., Ognjenović, M. i Jelić, G. (2021) Soil erosion in 85-year old black pine forest in Croatian Mediterranean region. U: Marius, D., Svetoslav, A. i Stanimir, S. (ur.) *FORESTRY - Bridge to the Future*.
6. Butorac, L., Jakovljević, T., Jelić, G., Limić, I., Seletković, I., Potočić, N., Lovreškov, L. i Indir, K. (2019) Anti-erosion and hydrological role of the black pine forest under Mediterranean climate. U: Schaub M, Vesterdal L, De Vos B, Fleck S, Michel A, Rautio P, Schwärzel K, Verstraeten A (ur.) *Trends and events - Drought, extreme climate and air pollution in European forests*
7. Limić, I., Šegota, V. i Alegro, A. (2018) Vaskularna i mahovinska flora otočića Mrduja (Istočni Jadran, Hrvatska). *Natura Croatica : periodicum Musei historiae naturalis Croatici*, 27, 27-39.

#### **Knjige:**

1. Šegota, Vedran i **Limić, Ivan (2018)**: Biljke Tvrđave Klis, Klis, Narodna knjižnica i čitaonica u Klisu, ISBN: 978-953-59767-2-1, Ed. Narodna knjižnica i čitaonica u Klisu, (1-204 str.)

#### **Znanstveno i stručno usavršavanje:**

1. Znanstveno usavršavanje na Fakultetu šumarstva i drvne tehnologije, Sveučilište u Zagrebu; 02.02.2022. do 11.03.2022., Hrvatska
2. Znanstveno usavršavanje na Hrvatskom šumarskom institutu (HŠI), Jastrebarsko; 14.03.2022. do 25.03.2022., Hrvatska
3. Znanstveno usavršavanje na Hrvatskom šumarskom institutu (HŠI), Jastrebarsko; 22.01.2020. do 03.02.2022., Hrvatska