

ŠTETNE POSLJEDICE VIŠKA N-SPOJEVA U EKOSUSTAVU ŠUMA I OPSKRBA PITKOM VODOM

SCHÄDLISCHE FOLGEN DES ÜBERSCHUSSES AN N-VERBINDUNGEN IM ÖKOSYSTEM DER
WÄLDER UND TRINKWASSERSORGUNG

T. FILIPAN,* B. PRPIĆ,** N. RUŽINSKI***

SAŽETAK: Prikaz je temeljen na bibliografskoj obradi podataka o štetnim posljedicama viška dušičnih spojeva u ekosustavu šuma. Drugi dio prikaza sadrži neke od mogućnosti sprečavanja štetnih posljedica u ekosustavu šuma, pa time i zaštitu podzemnih voda (voda za piće) od posljedica kiselih depozicija šumskih tala.

U posljednjih nekoliko godina u sjevernoj, centralnoj i zapadnoj Europi i Kanadi objavljeno je više studija koje, gotovo istovjetno, ukazuju na povećanje kiselosti tala. Pojačano je odlaganje (suho i vlažno) potencijalnih zagađivača mineralnih kiselina, amonijaka i sl. uslijed čega dolazi do povećane nitrifikacije, te ispiranja (NO_3^-) nitratskih iona.

Moramo ovdje spomenuti da na zakiseljavanje jednakomjerno utječe i biološko zakiseljavanje indirektno kroz dušikov tok u ekosustavu.

Srednja depozicija "N" (dušičnih spojeva) u većini crnogoričnog drveća približno je 25 kg/ha/godini europskih šuma, a ima područja i sa preko 65 kg/ha/god. Ovako visoki sadržaj "N" smanjuje produktivnost. Naime, svako taloženje ili proizvodnja amonijaka stvara ekvivalent kiselosti u tlu 1 mol NH_3 ---- 1 mol H^+ . Da se podsjetimo amonijak (NH_3) je glavni konačni produkt mineralizacije "N" u kiselim šumskim tlima (zbog inhibicije aktivnosti mikroorganizama tla). Više koncentracije NH_3 u prisustvu sulfatne kiseline stvara amonijum sulfat [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] koji smanjuje apsorpciju Mg^{2+} kroz korijen.

Oksidacijom "N"-spojeva stvara se nitratna kiselina HNO_3 koja dalje zakiseljava šumska tla, a time i podzemne vode.

Iz mikrobioloških istraživanja tla poznato je da nitrati (NO_3^-) djeluju negativno na stvaranje mikorize u korjenu drveća.

Veća opskrba šumskog drveća "N" smanjuje razmjer između biomase korjena i biomase debela, zbog čega drveće postaje osjetljivije na vjetar koji izvaljuje stabla, lomi krošnje, a podložno je napadaju gljiva i insekata.

No, isto je poznato da kalcifikacija šumskih tala uzrokuje ispiranje nitrata (NO_3^-) i teških metala u podzemne vode.

Neka naša zapažanja i rezultati ispitivanja dosada provedeni prikazani su tabelarno i grafički.

Ključne riječi: Propadanje šuma, spojevi dušika, pitka voda, prirodni zeoliti.

Uvodne napomene

Odumiranje šumskih ekosustava uslijed zagađivača antropogenog podrijetla nije više samo regionalni problem ograničen na uska industrijska područja, gdje je taj fenomen inače prvo primijećen.

Da se podsjetimo britanski kemičar Robert Angus Smith, još je u prošlom stoljeću utvrdio jako zagađivanje zraka u industrijskoj zoni Manchestera, i pojavu sumporne kiseline u kišnici. U svojoj knjizi "Zrak i kiša", upotrebio je odrednicu "KISELE KIŠE" koja se danas sve češće upotrebljava u kemijskoj klimatologiji.

* T. Filipan, IMO, "Odjel resursne ekonomije i zaštite okoliša"

** B. Prpić, Šumarski fakultet Zagreb

*** N. Ružinski, Fakultet za strojarstvo i brodogradnju Zagreb

No, to odumiranje šuma ne može se isključivo pripisati "kiselim kišama" na čiju kompleksnost posebno ukazuje Rehfuées (1987), koji smatra da nitko nije u stanju postaviti hipotezu koja bi obuhvatila svu raznolikost ovog fenomena. Aerokemičari govore o 3000-5000 stranih tvari antropogenog podrijetla u zraku. Ka-

ko ove tvari djeluju na šume i stanište, pojedinačno ili u kombinaciji – praktički je nepoznato.

Brojni eksperimenti u novije vrijeme potvrđuju rezultate terenskih istraživanja o štetnom utjecaju zagađivala na šumsko drveće, tlo i vodu.

Osjetljivost šumskih ekosustava na zakiseljavanje

Na proces zakiseljavanja šuma ne možemo utjecati kao ni na klimatske stresove. No možemo utjecati na tlo i pomoći drveću u obrambenim mehanizmima (nedostatak hranjiva u tlu uslijed ispiranja kationa).

Prve promjene vidljive su u kemiji tla i to:

- smanjenje zamjenjivih baznih kationa
- povećanje koncentracije Al^{+++} i teških metala u otopini tla
- pad pH vrijednosti

Maksimalna dozvoljena koncentracija sulfata u emisiji iznosi 3 kg po hektaru godišnje. Ako je taloženje više, u osjetljivom šumskom tlu, te površinskim i podzemnim vodama dolazi do zakiseljavanja. Mehanizmi zakiseljavanja podzemnih voda uvjetovani su klimatskim i hidrološkim uvjetima nekog područja te geochemijskim procesima u zoni podzemnih voda i na tlima (podzoli) gdje dominiraju crnogorične šume.

U najugroženijim dijelovima centralne Europe depozicija prelazi i 100 kg po hektaru. Da bi se zaštitila

najosjetljivija područja od zakiseljavanja sulfatna depozicija bi se morala smanjiti za 80-90%.

Kritična količina dušika ovisi o produktivnosti ekosustava, aktivnosti mikroorganizama u tlu te o vegetaciji. Ipak treba reći da u mnogim slučajevima kritična količina dušika se kreće od 3-15 kg po hektaru na godinu.

Rizik od manjka dušika znatno se povećava u crnogoričnim šumama gdje se depozicija kreće od 3-15 kg po hektaru, a u bjelogoričnim od 5-20 kg po hektaru. Procjenjuje se da je razina prirodne depozicije manja od 1-2 kg po hektaru.

Općenito, totalna depozicija dušika u centralnoj Europi je 30 - 40 kg po hektaru. Nad šumama u sjevernoj Švedskoj iznosi 20 - 30 kg po hektaru, a u crnogoričnim šumama Nizozemske čak na nekim mjestima doseže i do 100 kg. Depozicija dušika morala bi se smanjiti za 50 - 75% u svrhu zaštite osjetljivih područja.

Vrlo je važno znati da taloženje dušika može doprinjeti zakiseljavanju u tlu i u vodi, naročito na područjima gdje je tlo zasićeno s dušikom.

Posljedice akumulacije N-spojeva u ekosustavu šume

Ravnoteža između unošenja NH_4^+ , NO_3^- u ekosustav i njihova izlaska iz tog sustava mogla bi utjecati na ukupno opterećenje H^+ . Efekt zakiseljavanja postojat će pod uvjetom da vrijede slijedeće nejednakosti:

$$\begin{array}{l} NH_4^+ \text{ u } > & NH_4^+ \text{ iz} \\ NO_3^- \text{ iz } > & NO_3^- \text{ u} \\ \text{Međutim, omjer} & NH_4^+ \text{ u} + NO_3^- \text{ iz} \end{array}$$

$$\overline{NH_4^+ \text{ iz} + NO_3^- \text{ u}}$$

često je vrlo blizu jedinici premda su zabilježene i iznimke.

Stoga je opravdano smatrati unutrašnje transfere dušika između organske tvari u tlu i u biljci kao tokove iz jednog izvora organski vezanog dušika prema drugom izvoru.

Zakiseljavanje koje je rezultat ravnoteže input/output mineralnog dušika može biti mala. Zapažene iznimke predstavljaju oni ekosustavi koji pokazuju visoki output dušika. Ti ekosustavi imaju redovito veliku spo-

sobnost nitrifikacije tla. Nitrifikacija je ekvivalentna stvaranju nitrata kiseline, pa ako nitrati napušta ekosustav zajedno s "baznim kationima" umjesto da ga preuzmu biljke, dolazi do zakiseljavanja tla.

Može se zaključiti:

- veće količine dušika mogu se akumulirati i nataložiti u tlu, uglavnom u obliku amonijskih iona ili kao aminokiseline u organskoj tvari;

- znatne količine dušika mogu ispariti denitrifikacijom u obliku dušičnog plina (N_2) ili dušičnog oksida (N_2O);

- dugoročno promatrano, povećana količina dušika može se isprati iz tla u obliku nitrata u podzemne vode.

Smanjivanje količine hranjiva u tlu i biljkama, te pojava aluminija i nitrata u vodi (iz drveća), dokazuju deponiranje viška kiseline i dušika u šumama, i to znatno više nego što šume i šumsko tlo mogu apsorbirati. Ova je pojava u ekosustavu šume poznata kao "dušična zasićenost".

Štetne posljedice viška dušika u ekosustavu šume mogu se sažeto prikazati kako slijedi:

- (a) **Nadzemna proizvodnja** početno se povećava i to uglavnom iznad površine tla, prema učincima gnojidbe.
- (b) **Posredna šteta nadzemnim organima.** Prehrambena neravnoteža i promjene sastava aminokiselina u lišću postupno će nestajati u podlogama granitnog

i gnajns-granitnog sastava, što će povećati izloženost parazitskim gljivama i insektima.

- (c) **Sustav korijena i mikoriza.** Veće taloženje dušika šteti sustavu korijena, i to primarno smanjivanjem proizvodnje, što se očituje redukcijom broja plodova. Odvija se mikoriza, odnosno simbioza micelija određenih gljiva sa korijenom sjemenjače.

Neki izvori i procesi zagađivanja u ekosustavu šuma

1. Transportom iz zraka (zakiseljavanje)
 - suho odlaganje plinova NO_x i NH₃
 - mokro odlaganje nitratne kiseline HNO₃, amonijum sulfata (NH₄)₂SO₄ i dr.
2. Mikrobiološkim procesima
 - razgradnja humusa (NH₃)
 - nitrifikacija i denitrifikacija N-spojeva (NO₃, NH₃, NO_x i N₂)
3. Kontaminacija fekalijama i gnojidbom (NO₃ i NH₃)
4. Primjenom korektivnih sredstava (kalcifikacijom kod kiselih tala) dolazi do ispiranja NO₃ i povećavanja NO₃ i teških metala u podzemnim vodama

Samo da se podsjetimo srednja depozicija N-spojeva kod većinu crnogoričnog drveća približno je 25 kg/ha/god., a dostigne i do 100 kg/ha/god. u nekim područjima.

Poznato je da koncentracija viša od 10 kg/ha/god. smanjuje produktivnost drvene mase i dalje zakiseljava tlo.

Isto tako poznato je da amonijak (NH₃) stvara ekvivalent kiselosti u tlu 1 mol NH₃ ----- 1 mol H⁺.

Zakiseljavanjem tla dolazi do znanog nam poremećaja ispiranja kationa i teških metala.

Treba se podsjetiti:

- šume i šumsko tlo nekada su bila zaštićena područja za eksploataciju čiste i pitke vode, danas su one zagađene do te mjere da se podzemne vode moraju pročišćavati.

Izvori pitke vode i MDK nekih N-spojeva

Zagađene vode zahtjevaju složeniji tehnološki postupak za pročišćavanje ukoliko se koriste za piće. Vodu za piće možemo uzeti iz dva izvora i to:

- podzemnih voda
- površinskih voda

Podzemne vode najčešće su kontaminirane amonijakom, sumporovodikom, nitratima i teškim metalima.

Površinske vode zagađene su fenolima, uljima, herbicidima i sl.

Oba izvora mogu sadržavati i huminske tvari - organske grupe spojeva fulvinske kiseline.

Kemijski sastav sirove vode određuje uvjete za odabir tehnološkog procesa pripreme pitke vode.

U ovom radu dajemo neka rješenja kako utjecati, odnosno smanjiti koncentraciju NH₃ i NO₃ u sirovoj vodi na dozvoljenu koncentraciju (MDK).

Nitriti	mg N/l	0,005
Nitrati	mg N/l	10
Amonijak	mg N/l	0,1

Dva su osnovna načina za smanjenje emisije N-spojeva u vodi:

1. Smanjenje u izvorištu,
2. Primjena raznih tehnoloških postupaka za pročišćavanje.

Usljed "kiselih kiša" i biokemijskih procesa u tlu podzemne i površinske vode kontaminirane su s visokim sadržajem nitrata pa i amonijakom.

Korištenje ovakove vode NO₃ kod male djece izaziva methamoglobemiju (stvaranjem karcinogenog spoja nitrosamina).

Značaj zaštite voda u poboljšanju kvalitete okoliša naglašen je i na Međunarodnoj konferenciji o vodama i okolišu u Dublinu, siječnja 1992. godine i predmetom je "Ugovora o slatkoj vodi" potpisanim na Konferenciji UN o okolišu i razvitku - **UNCED** 92 u Rio de Janeiru.

Na temelju navedenih postavki vezano za količinu i kvalitetu vode na dugi rok u studenom 1991. godine donesena je "The Hague Declaration on the future Community Groundwater Policy" (OJ No C 59, 6.3.1992.).

Iz navedenog razloga u Ekonomskoj komisiji UN za Europu (UNECE) potpisan je 1988. godine i "NO_x-protocol" o smanjenju emisije dušičnih spojeva barem

za 30% do 1998. godine. No, već danas mnoge države potpisnice Konvencije otvoreno priznaju da preuzete obveze o smanjenju emisije ne mogu izvršiti.

Metode pročišćavanja sirove vode

Uzorak pitke vode, bunarske vode opterećene s NO₃⁻, te fekalne vode opterećene s NH₄⁺ i NO₃⁻ ionima uzeti su u eksperiment.

Za uklanjanje N-spojeva iz vode na raspolaganju stoje biološki i nebiološki postupci. Fizikalno-kemijskim metodama kao što su ionska izmjena, obrnuta osmoza i elektrodijaliza N-spojevi se uklanjaju iz voda manje ili više nespecifično. U biološkom postupku N-spojevi se selektivno reduciraju u dušik.

Mi smo u našim postupcima primijenili fizikalne metode – ionskih izmjenjivača - te smanjenje emisije N-spojeva u izvorištu primjenom korektivnih supstrata.

Izdvajanje nitrata (NO₃⁻) iz pitke vode

Ovaj postupak omogućava izdvajanje toksičnih iona malih koncentracija iz velikih količina vode (npr. NO₃⁻ iz pitke vode). Primjenjuje se afinitet prema jednom ili više iona, te ih mogu selektivno izdvojiti iz otopine (u našem slučaju pitke vode).

Danas se na tržištu mogu nabaviti selektivni ionski izmjenjivači s redoslijedom selektivnosti:



tzv. nitratselektivne anionske mase za svrhe pripreme pitke vode.

Ovim je povećan korisni kapacitet razmjene, s obzirom na nitrata, smanjuje se utrošak sredstava za regeneraciju, a proboj nitrata - zaostala koncentracija NO₃⁻ u pitkoj vodi - je smanjen, s tim da i kod maksimalnog preopterećenja ne može biti veći od koncentracije nitrata u sirovoj vodi.

Dakle, razvoj nitrat-selektivnih anionskih jako bazičnih izmjenjivača predstavlja značajan korak u razvoju sustava denitrifikacije pitkih voda.

Znači, procesi denitrifikacije primjenom selektivnih ionskih izmjenjivača su mnogo praktičniji od biološke denitrifikacije, a mogu se primijeniti od veoma malih sustava lokalnih pa i kućnih instalacija – do velikih vodopskrbnih sustava.

Danas se na tržištu mogu naći razni uređaji za pročišćavanje vode za piće. Najjednostavniji su filteri raznih struktura za izdvajanje (uglavnom) fizičkih čestica.

Pročišćavanje pitke vode od nitrata osim naprijed spomenutih postupaka, u prodaji se nalaze uređaji koji rade na principu povratne osmoze. No, manjkavost o-

vih uređaja je visoka cijena zbog korištenja električne struje, a nepodesni su i za ruralna područja.

U posljednje vrijeme pojavljuje se kao eksperimentalna metoda za pročišćavanje voda od NO₃ nazvana katalitička denitrifikacija.

Pri katalitičkoj denitrifikaciji nitrat se reducira na katalizatoru od plemenitog metala u dušik, pomoću vodika. Za sada je katalitička denitrifikacija jedini postupak uklanjanja nitrata iz pitke vode koji ne daje zaostatak.

U našim eksperimentima najselektivnije rezultate na uklanjanju nitrata (NO₃⁻) dobili smo s WOFATIT ionskom masom. Osim s umjetnim smolama, izdvajanje nitrata vršili smo i s prirodnim preparatom Aquavitalom-SPS pripremljenim na bazi zeolitnog tufa.

Rezultati analiza vodovodne vode i bunarske vode prije izdvajanja nitrata prikazani su u tablici 1.

Tablica 1.

	Vodovodna voda	Bunarska voda
pH	6.44	7.30
UT Nj.	21.70	23.40
Cl mg/l	14.40	22.00
NO ₃ mg/l	21.70	68.00
SO ₄ mg/l	28.30	134.00

Ispitani su i ostali parametri ali ih ne prikazujemo jer nisu u ovim istraživanjima bitni.

Tablica 2. Analiza vodovodne vode nakon uravnoteženja

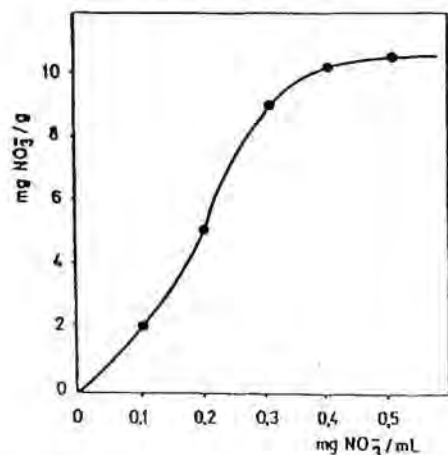
	Vodovodna voda	Smola WOFATIT	Aquavital-SPS
pH	6.44	7.42	7.23
UT Nj.	21.70	20.40	16.70
Cl mg/l	14.40	122.0	14.40
NO ₃ mg/l	21.70	2.9	7.30
SO ₄ mg/l	28.30	2.6	20.10

Osim primjene jako bazičnog ionskog izmjenjivača Wofatita, za denitrifikaciju vode primijenili smo i prirodne zeolite, koji vrše sorbciju NO₃⁻ iona.

U dijagramima 1, 2 i 3 vidljivi su usporedni rezultati efikasnosti ionske izmjene na Wofatitu, te sorbcije na prirodnim zeolitima.

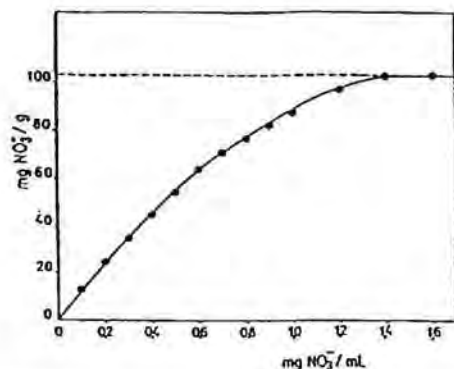
Iz dijagrama se vidi da je sorbcija NO₃⁻ iona na prirodnim zeolitima nekoliko puta manja nego na smoli – Wofatitu. No, ovi laboratorijski pokusi dali su nam odgovor kako vezati NO₃⁻ ione otpadne vode.

PRIRODNI ZEOLIT



Dijagram 1
Učinkovitost sorpcije (NO₃⁻) na prirodnom zeolitu

IONSKA IZMJENA (ANIONSKA)

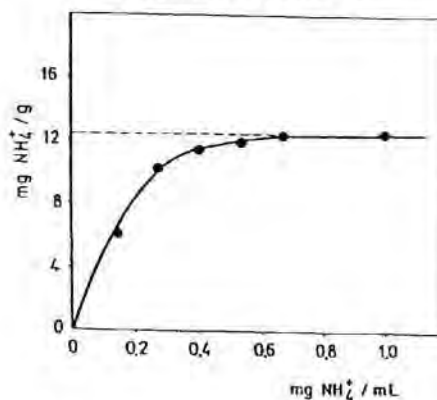


Dijagram 2
Učinkovitost ionske izmjene (NO₃⁻) na selektivnoj jako bazičnoj anionskoj smoli

Izdvajanje NH₄⁺ iona u laboratoriju

Uzorak zeolita od 1 g ekvilibriran je 24 h sa 100 ml otopine NH₄⁺, u kojoj se koncentracija NH₄⁺ kreće od 100 do 1000 mg NH₄⁺/dm³. Rezultati analize vezanog NH₄⁺ na zeolit, prikazani su na tablici 3.

PRIRODNI ZEOLIT



Dijagram 3
Učinkovitost ionske izmjene (NH₄⁺) na prirodnom zeolitu

Primjena korektivnih sredstava u zaštiti tla i voda pomoću specijalnih prirodnih supstrata (SPS)

Na proces zakiseljavanja šuma koje dolazi transportom preko zraka, kao i na klimatske stresove ne možemo utjecati, pa time ni na ispiranje bazičnih kationa (Ca²⁺, Mg²⁺, K i dr.) iz krošnje drveća.

No možemo utjecati na tlo i pomoći drveću u obrambenim mehanizmima, npr. smanjenjem pH vrijednosti tla, odnosno, kiselosti tla, utjecati na hranidbene stresne faktore dodavanjem nedostatnog hraniva u tlo i slično.

Dodavanjem određenih bazičnih kationa (kalcifikacija) te drugih hraniva koje nedostaju najvećim dijelom spriječiti će se odumiranje šume.

Pozitivna iskustva u poljoprivredi stečena kalcifikacijom su tijekom godina dovela šumare do uvjerenja da bi kalcifikacija bila od znatne koristi za unapređivanje razgradnje humusa i mobilizacije hranjiva u kiselim šumskim tlima. Budući da šumska tla s relativno visokim sadržajem kalcija obično imaju prilično dobar nivo produktivnosti staništa (npr. Ilvessalo 1923.), postojalo je uvjerenje da bi povećanje sadržaja kalcija dovelo do odgovarajućeg povećanja rasta na staništima.

Prvi su pokusi kalcifikacijom na šumskim tlima izvršeni u Njemačkoj prije više od 100 godina (Messmer

Tablica 3. Izmjena NH₄⁺ iona na zeolitu

PRIJE MUČKANJA		NAKON MUČKANJA		
mg NH ₄ ⁺ /l	mg NH ₄ ⁺ /100 ml otopine	mg NH ₄ ⁺ /l	mg NH ₄ ⁺ /100 ml otopine	mg NH ₄ ⁺ /na zeolitu
134,2	13,4	73,51	7,35	6,05
268,5	26,9	166,04	16,6	10,3
402,6	40,3	287,12	28,7	11,6
537,0	53,7	417,0	41,7	12,0
671,0	67,1	546,2	54,6	12,5
805,2	80,5	680,3	68,0	12,5
939,4	93,9	813,4	81,3	12,6

1959.) i pokazali su neke pozitivne učinke za rast staništa. Podaci koji su postupno bili dostupni prisilili su istraživače da donekle izmijene gledište da kalcifikacija djeluje povoljno na rast. Na primjer, gnojenje vapnencom nije se smatralo preporučljivim na suhim i dušikom siromašnim terenima (Krauss 1965, Wittman 1969, Nebe 1972).

Ovdje moramo uzeti u obzir konstatacije mnogih istraživača (K. Kreutzer et al. 1986/87, 89/ Rehfuess-a 1983, Zöttla 1985) koji smatraju da klasična kalcifikacija uzrokuje mnoge negativne efekte u tlu. Dolazi do promjena u mikrobiološkim aktivnostima, povećan učinak nitrifikacije te oslobađanje kompleksno vezanih

teških metala (Pb, Cu, Zn i dr. koji se ispiru i odlaze u podzemne vode), kao i NO_3^- , koji opet toksično djeluju u ciklusu ishrane bilja.

Unošenjem prirodnih mineralnih supstrata (SPS-a) koji imaju ion izmjenjivačka svojstva mogu se regulirati toksični kationi i anioni, koji se oslobađaju promjenama pH vrijednosti tla, npr. Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} i drugi teški metali, te nitrati (NO_3^-) i NH_4^+ .

Pokusi s 1,5 – 2 t SPS-a na velikim šumskim površinama u Austriji dali su bolje rezultate, prema vanjskom izgledu drveće je vitalnije, nego površine koje su tretirane s ÷ 6t vapnenca ili dolomita.

Zaključak

1. Istraživači se slažu u jednome da se na svakom degradiranom području ispituje fizikalno-kemijski sastav tla, klimatski i ostali faktori (stanište).
2. Temeljem analiza iz točke 1. pripremaju se korektivna sredstva za smanjenje imisije u tlu i podzemnim vodama.
3. Rezultati laboratorijskih istraživanja tab. 2 i 3, te dijagrami 1-3, pokazuju da mineralni supstrati SPS s dominantnim sadržajem prirodnog zeolita, vežu amonijeve ione (NH_4^+) i adsorbiraju nitrate (NO_3^-). Vezani amonijevi ioni (NH_4^+) nisu podložni daljnjoj oksidaciji (nitrifikaciji) s time se automatski smanjuje koncentracija NH_4^+ i NO_3^- iona u podzemnim vodama.
4. Specijalni prirodni supstrati – SPS – pripremljeni za tretiranje šumskih tala u velikom razmjeru pH vrije-

dnosti od 2,5 – 6 smanjuju u efluentu (podzemnoj vodi) teške metale (Zn, Cu, Pb, Cd, Mn i Al), vidi lit. T. Filipan et al. 1991-96, a koji se inače oslobađaju primjenom klasične kalcifikacije s vapnencom ili dolomitom (vidi: K. Kreutzer et al. 1985/88) i drugih.

5. Na kontaminiranim područjima s NO_3^- ili s NH_4^+ , a za pripremu pitke vode mogu se primjeniti neki od navedenih postupaka koji su iznijeti i u ovom radu.
6. Iz dosadašnjih istraživanja propadanja šuma u Hrvatskoj utvrđeno je kako su tla određenih šumskih područja značajno opterećena teškim metalima i kiselinama (Gorski kotar, područje Zagreba, nizinske šume). Držimo da bi korištenje korektora kao što je SPS bio prihvatljiv način za popravljavanje oštećenih staništa i šumskih sastojina budući da se njihovim djelovanjem uspostavljaju prirodni odnosi u tlu.

LITERATURA

- Abrahamsen, G., (1984). Effects of acidic deposition on forest soil and vegetation. Phil. Trans. R. Soc. Lond. 305, pp. 369-382.
- Agren, C. (1990). "Europe's nitrogen policy able but still hesitant", Acid Enviro, No. 9, pp. 6-7, Swedish Environmental Protection Agency (EPA).
- Agren, C. (1995). Liming – Big increase proposed. Acid News no. 1, pp. 15, 1995
- Aniansson, B., (1990). Nitrogen – vital element or a threat to life? Acid Enviro. Swedish Environmental Protection Agency. No. 9, pp. 3-5.
- Bremen, N., et al., (1982). Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy through fall. Nature 299, pp. 548-550.
- Butorac A., Filipan T., Bašić F., Mesić M., Butorac J., Kisić I. (1995). Response of Sugar Beet to Agrarvital and Waste Water Fertilizing. II. Heavy Metals, Toxic Elements and Boron Content in Sugar Beet Root and Leaf, Poljoprivredna znanstvena smotra – Agriculturae Conspectus Scientificus, 60 (1995) 81-94
- Butorac A., Filipan T., Cerjan-Stefanović Š., Butorac J. (1995). Antitoxische Wirkung spezieller natuerlicher Substrate (Agrarvital) auf kontaminierten Boden, Poljoprivredna znanstvena smotra – Agriculturae Conspectus Scientificus, 60 221-236
- Cerjan-Stefanović, Štefica, M. Kaštelan Macan, T. Filipan, (1992). Ion exchange characterisation of modified zeolite. Wat. Sci. Tech. Vol. 26, No. 9-11.
- Filipan, T., A. Butorac, Štefica Cerjan-Stefanović, (1991). Some biotechnical possibili-

- ties of reducing soil and water contamination by nitrates. 2nd International Symposium on Environmental Geochemistry, Uppsala, Sweden.
- Filipan, T., et al., (1993). Research and development of methods for the Reduction of Soil and water-contamination by Nitrates and Ammonium. Proceedings: Vol. 1. Environmental Pollution ICEP. 2. European Centre for Pollution Research London EI 4NS, UK, pp. 298-302.
- Filipan T., Cerjan-Stefanović Š., Ružinski N. (1995). Ionski izmjenjivači u pročišćavanju pitke vode od nitrata, Sigurnost, 37 1-11
- Filipan T., Bene S., Farkaš A. (1994). Results of a Study of "Waldsterben" in Tyrol, Razvoj/Development-International, 9 207-220
- Filipan T., Bene S., Ružinski N. (1993). Neka saznanja o kontaminaciji voda i suvremena rješenja o pročišćavanju pitkih voda od nitrata. Gospodarenje vodama i unapređenje turizma na Jadranu. Gospodarenje vodama i unapređenje turizma na Jadranu, Rovinj., 25.05.1993-26.05.1993., Zagreb, 93-100
- Glatzel, G., (1984). Waldbodenversauerung in Österreich. Veränderungen der pH-Werte von Waldböden während der letzten Dezennien: 165 S.
- Hillgarter, F. W. (1994). Zum Waldbau in Österreich heute, Österreichs Wald, Wien, 261-268.
- Inthal, W. (1988). 20 Jahre Schutzwaldsanierung und Hochlagenaufforstung in Osttirol, Österreichische Forstz. 6, 5-6.
- Jarell, W.M., (1990). Nitrogen in Agroecosystems. Agroecology, 385-411.
- Kilian, W., (1992). Säurchaushalt – Anstanschbare Kationen. Österreichische Waldboden – Zustandsinventur. Mitteilungen der Forstlichen Bundesversuchsanstalts Wien, Band I, 89-144.
- Kreutzer, K. (1983). Stickstoffaustrag in Abhängigkeit von Kulturart and Nutzungsintensität in der Forstwirtschaft. In: "Nitrat – ein Problem für unsere Trinkwasserversorgung", Arbeiten der DLG 177, Frankfurt (Main), 69-82.
- Kreutzer, K., Bittersohl, J., (1986). Stoffauswaschung aus Fichtenkronen (*Picea abies* (L.) Karst.) durch saure Beregnung. Forstw. Cbl. 105, 357-363.
- Kreutzer, K., Koch, H. (1993). Experimentelle Untersuchungen erhöhten Stickstoffeintrag in Waldböden des Alpenvorlandes (Höglwald), GSF - Bericht, 282-283.
- Liljelund, L.E., (1986). Results of Liming on Forest soils, Acidification Research, No. 4, str. 3-4
- Mutsch F. (1992). Österreichische Waldbodenzustands – Inventur, Teil VI: Schwermetalle. –Mitt. Forstl. Bundesvers. Anst. 168/2, 145-192.
- Nordberg, L., (1985). Effects of sulfur compounds and other air pollutants on soil and groundwater. Effects on soil and ground water, National Swedish Environment Protection Board, Report 3002, Solua, str. 1,9,11,43,44,45,48,51
- Prpić, B. (1987). Sušenje šumskog drveća u SR Hrvatskoj s posebnim osvrtom na opterećenje Gorskog kotara kiselim kišama i teškim metalima, Šum.list 1-2/87, str. 53-60.
- Prpić, B., Seletković, Z., Ivkom, M. (1991). Propadanje šuma u Hrvatskoj i odnos pojave prema biotskim i abiotskim činiteljima danas i u prošlosti, Šum. list 3-5, 107-129.
- Ružinski N., Filipan T., Bene S. (1994). Application of Natural Activated Zeolites in the Treatment of Highly Contaminated Wastewaters. Biological Basis of Sustainable Animal Production: Proceedings of the Fourth Zod. Biological Basis of sustainable Animal Production, Zodiac Symposium, Wageningen., 13.04.1993-15.04.1993., Wageningen, 193-197
- Ulrich, B. (1991). An ecosystem approach to soil acidification. In Ulrich B. e Summer M. E. (ed.ri): Soul acidity. Springer Verlag, Berlin. Seite 28-79.
- Van Drecht, G., (1991). Modelling of nitrate leaching form agricultural soils on a regional scale in the Netherlands. 2nd International Symposium on Environmental Geochemistry, Uppsala, Sweden.
- Zöttl, H.W., Hüttl, R.F., Lin, J., Ende, H.P., (1987). Diagnostische Düngungsversuche in immissionsgeschädigten Waldgebieten, Tag. Ber. Statusseminar KFA Jülich, 263-266.

ZUSAMMENFASSUNG: Die Darstellung basiert auf der bibliografischen Bearbeitung der Angaben über die schädlichen Folgen des Überschusses an Stickstoffverbindungen im Ökosystem der Wälder. Der zweite Teil der Darsteilung enthält einige der Möglichkeiten zur Verhinderung der schädlichen Folgen im Ökosystem der Wälder und somit auch zum Schutz der Grundwasser (Trinkwasser) vor den Folgen der sauren Depositionen der Waldböden.

In den letzten Jahren wurden in Nord-, Zentral- und Westeuropa und Kanada mehrere Studien veröffentlicht, die fast gleichlautend auf die Steigerung des Säuregehaltes der Böden hinweisen. Die Ablagerung (trocken und feucht) von potentiellen Verseuchern von Mineralsäuren, Ammoniak u.ä. ist verstärkt, infolge dessen kommt es zur vergrößerten Nitrifikation sowie zur Ausspülung (NO_3^-) von Nitrationen.

Man muß hier betonen, daß in gleichem Maße auch durch den Stickstofffluß im Ökosystem die Versäuerung beeinflusst.

Die mittlere Deposition "N" (Stickstoffverbindungen) ist in den meisten Nadelbäumen annähernd 25 kg/ha/Jahr der europäischen Wälder, aber es gibt auch Gebiete mit mehr als 65 kg/ha/Jahr. So ein hoher "N"-Gehalt verringert die Produktivität. Jedes Ablagern oder jede Ammoniakproduktion schafft ein Äquivalent des Säuregehaltes im Boden von 1 Mol NH_4^+ --- 1 Mol H^+ . Nochmals zur Erinnerung, Ammoniak (NH_3) ist das wichtigste Endprodukt der Mineralisierung von "N" in sauren Waldböden (wegen der Inhibierung der Aktivität der Mikroorganismen des Bodens). Das Ammoniumsulfat [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$], das die Absorption von Mg^{2+} durch die Wurzeln verringert, produziert in Anwesenheit der Sulfatsäure größere Konzentrationen von NH_3 .

Durch die Oxydation der "N"-Verbindungen wird Nitratsäure produziert, die Waldböden und somit auch das Grundwasser versauert.

Aus den mikrobiologischen Untersuchungen des Bodens ist bekannt, daß die Nitrate (NO_3^-) negativ auf das Bilden der Mikoryse in den Baumwurzeln wirken.

Eine größere Versorgung der Waldbäume mit "N" verringert das Verhältnis zwischen der Biomasse der Wurzeln und der Biomasse des Stammes, weshalb die Bäume empfindlicher gegen den Wind, der die Baumkronen bricht, und von Pilzen und Insekten angegriffen werden.

Aber es ist auch bekannt, daß die Verkalkung der Waldböden das Ausspülen der Nitrate (NO_3^-) und der Schwermetalle in das Grundwasser verursacht.

Einige unserer Beobachtungen und Ergebnisse der bisher durchgeführten Untersuchungen sind tabellarisch und graphisch dargestellt.