

VISOKO GOSPODARSKO UČILIŠTE U KRIŽEVCIMA



GOSPODARENJE OKOLIŠOM
(pisana predavanja)

Autor:

Dr. sc. Andrija Špoljar

Križevci, 2008.

KAZALO

Stranica

1.	UVOD.....	2
2.	KRETANJE ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI.....	3
3.	ONEČIŠĆENJE ATMOSFERE.....	6
4.	ONEČIŠĆENJE TLA.....	9
4.1.	Uloga tla u okolišu.....	9
4.2.	Reakcije onečišćujućih tvari u tlu.....	10
4.3.	Teški metali i toksični elementi u tlu.....	12
4.4.	Zaštita tala-održivo gospodarenje tlom.....	17
5.	ONEČIŠĆENJE VODE.....	25
5.1.	Voda za piće.....	25
5.2.	Otpadne vode.....	30
6.	LITERATURA.....	31

1. UVOD

Suvremeni svijet radi industrijalizacije i jakog razvoja modernih tehnologija suočen je više nego ikad s problemima onečišćenja okoliša. Uz navedeno, također smo izloženi klimatskim promjenama, a sve su to izazovi koji nameću pronalaženje odgovarajućih rješenja za opstanak života kakvog poznajemo na našem planetu. Osobitu opasnost za onečišćenje okoliša predstavljaju industrija, poljoprivredna proizvodnja, pojačan razvoj prometa i urbanizacija. Nepoželjne promjene u atmosferi, hidrosferi i pedosferi koje štetno djeluju na živi svijet, uvjete života i industrijsku proizvodnju nazivaju se *onečišćenjem*. U Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 66/01; 87/02; 48/05 i 90/05) definira se *onečišćujuća tvar* kao ona koja može prouzročiti promjenu fizikalnih, kemijskih i bioloških značajki tla uslijed čega se smanjuje njegova proizvodna sposobnost i ograničava korištenje u poljoprivrednoj proizvodnji.

Pedosfera se, kao prirodno povijesna tvorevina (nastala kao rezultat pedogenetskih čimbenika i procesa), nalazi između atmosfere, litosfere i hidrosfere i nije ju moguće sa stanovišta onečišćenja razmatrati izdvojeno od ambijenta kojem pripada. U tom je smislu u ovim radnim materijalima obrađeno onečišćenje atmosfere, pedosfere i hidrosfere.

U atmosferi se pojavljuju sljedeće štetne pojave: ozonske rupe i povećana koncentracija ozona u troposferi, kisele kiše i utjecaj staklenika. Sva bi se onečišćenja s ekološkog stajališta mogla podijeliti u tri skupine: *jednostavni ili složeni spojevi* koji se mogu biološki razgraditi do jednostavnijih netoksičnih spojeva (kanalizacijski otpad i otpad iz životinjskih nastambi), *spojevi koji se vrlo sporo razgrađuju ili se ne razgrađuju* (različiti metali, staklo, derivati organske tvari poput plastike i deterđentata), *toksične tvari* (teški metali, radioaktivne tvari, smjese štetnih plinova i krutih čestica u zraku-smog). Veliki dio ovih tvari od izvora onečišćenja prenosi se vodom ili vjetrom u tlo i vode, a zatim ulazi u hranidbeni lanac s mogućim nepoželjnim posljedicama za zdravlje ljudi i životinja. Općenito se čimbenici koji sudjeluju u onečišćenju okoliša mogu prikazati sljedećom relacijom (Alloway i Ayres, 1994):

Učinak na okoliš = stanovništvo x pritijecanje tvari x tehnologija

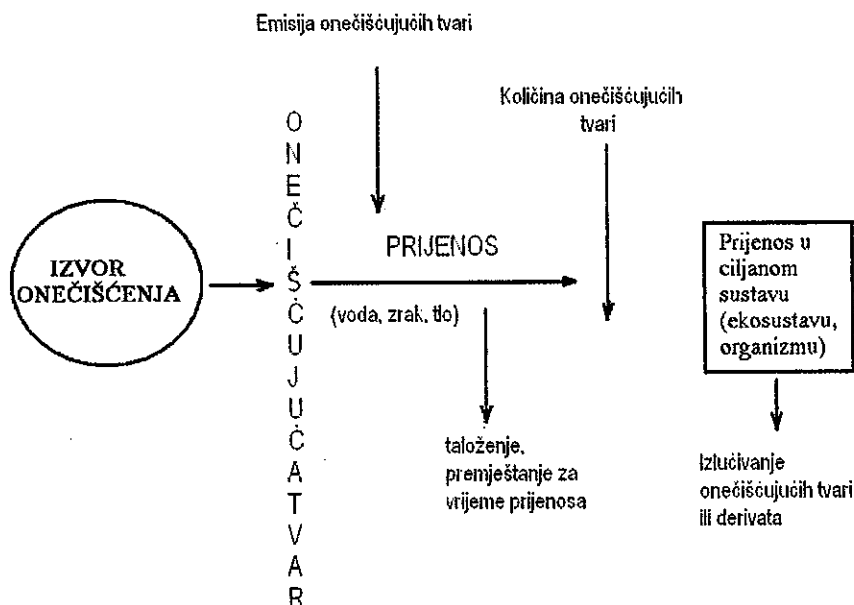
Utjecaj stanovništva odnosi se na sve veću potrebu za proizvodnjom hrane i životnog prostora, izgradnje komunikacija i slično. Pritjecanje onečišćujućih tvari u okoliš više je povezano s proizvodima nužnim za održavanje životnog standarda što dovodi do

nekontroliranog iskorištavanja prirodnih resursa korištenjem suvremenih tehnologija. Kao rezultat toga pojavljuje se onečišćenje zraka, tla i vode.

Republika Hrvatska je na konferenciji održanoj u Riu de Janeiru 1992. godine potpisala Deklaraciju kojom se obvezala na cjelovitu i organiziranu zaštitu svog okoliša. U tom smislu nužno je pratiti promjene u okolišu. U cilju održivog razvoja, nudi se kao alternativa, *održiva poljoprivredna proizvodnja* (poljoprivreda znanja ili precizna poljoprivreda). Konceptija održive poljoprivrede obuhvaća integralni sustav biljne i animalne proizvodnje koji dugoročno pokriva potrebe čovjeka s minimalnim rizicima za okoliš i podizanjem njegove kvalitete, što se primjerice može postići uzgojem usjeva u plodoredu, reduciranjem uporabe pesticida i izborom sintetičkih kemijskih sredstava koja nisu rizična za okoliš.

2. KRETANJE ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI

Pojednostavljeni model onečišćenja okoliša daje Holdgate 1979. (cit. Alloway i Ayres, 1994), slika 1. Model obuhvaća: izvor onečišćenja, ulaz onečišćujućih tvari u okoliš, prijenosni medij (zrak, voda, tlo) i ciljani sustav (ekosustav, organizam).



Slika 1. Osnovni model onečišćenja okoliša

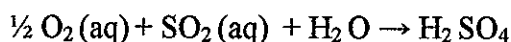
Onečišćujuće tvari emitirane iz izvora prenose se vodom i zrakom u tlo a zatim do ciljanog sustava (ekosustav, organizam) te ulaze u hranidbeni lanac s mogućim nepoželjnim

posljedicama za zdravlje ljudi i životinja. Iz **atmosfere** krupnije čestice (1-10 μm) dolaze u kontakt s tlom, a sitnije vertikalnim strujanjem zračnih masa dospijevaju u troposferu. Kada je temperatura u višim slojevima atmosfere niža od one pri tlu onečišćujuće tvari se podižu u više slojeve. Tako se akumuliraju **primarne onečišćujuće tvari**, koje nisu doživjele kemijsku transformaciju u okolišu (npr. CO, SO₂). Međutim, moguća je i njihova kemijska transformacija u atmosferi pa tako nastaju **sekundarne onečišćujuće tvari**. Tako primjerice u atmosferi može doći do oksidacije SO₂ u SO₃ (u reakciji s vodom nastaje H₂SO₄) i do fotokemijskih reakcija.

Primjer oksidacije:

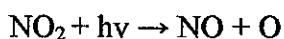


ili



Fotokemijska reakcija:

1. fotodisocijacija



2. Formiranje PAN (peroksiacetalnitrat)

Prijenos i disperzija onečišćujućih tvari u **akvatičnim ekosustavima** određeni su masovnim strujanjem i miješanjem ili difuzijom. Kretanje onečišćujućih tvari kroz akvifer (vodonosni sloj) opisao je Darcy sljedećom jednačinom:

$Q = KA \frac{dH}{dL}$, pri čemu je:

Q = volumen toka vode

K = hidraulička provodljivost, konstanta određena za svaki materijal

A = poprečni presjek vodonosnog sloja

$\frac{dH}{dL}$ = hidraulički gradijent

Tlo svojom sorpcijskom sposobnosti i mikrobiološkom aktivnošću djeluje kao univerzalni prirodni filter za onečišćujuće tvari. Međutim, posljedice onečišćenja, kako navodi Racz 1990., tek će kao „tempirana bomba“ stići na naplatu budućim generacijama. Neke toksične tvari podložne su ispiranju u podzemne vode ili se erozijskim procesima prenose u vodotoke, što dovodi do njihove eutrofikacije. Onečišćenje tla koje je uzrokovano jasno definiranim izvorima naziva se **lokalnim ili točkastim** (rudarske jame, deponije i sl.),

dok se *difuzno onečišćenje* povezuje s atmosferskim taloženjem (poljoprivreda, urbana industrijska područja).

Utjecaj onečišćujućih tvari na organizme daju Connell i Miller 1984. te izdvajaju sljedeće ekotoksikološke učinke onečišćujućih tvari na biljni i životinjski svijet:

1. fiziološki

- metabolizam, fotosinteza, respiracija, osmoregulacija, krvotok, temperatura tijela, gospodarenje vodom

2. reprodukcijski

3. genetski

- oštećenja kromosoma, mutageni efekti

4. histopatološki

- abnormalni rast i abnormalne stanične stjenke

5. utjecaj na rast

- razvojni stadiji, težina organa i tijela.

3. ONEČIŠĆENJE ATMOSFERE

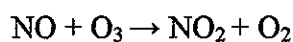
U atmosferi se, kako je rečeno, pojavljuju sljedeće štetne pojave:

- ozonske rupe i povećana koncentracija ozona u troposferi,
- smog,
- kisele kiše, i
- učinak staklenika.

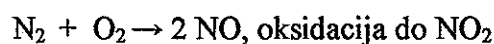
Ozon je agresivan plin bez boje i mirisa (O_3). Stratosferski ozonski sloj (15-50 km iznad površine Zemlje) upija štetnu kratkovalnu radijaciju, čime štiti živi svijet od njenog štetnog utjecaja. Ozon se vrlo lako razgrađuje pod utjecajem plinova na bazi freona (CF_xC_x). Fotorazgradnjom oni daju radikale klor, koji razaraju stratosferski ozon pa tako nastaju ozonske rupe.



Dušični monoksid također u znatnoj mjeri može razgraditi ozonski sloj prema sljedećoj jednažbi:



U troposferu priteču neznatne količine ozona iz stratosfere, međutim u urbanim područjima njegova koncentracija kreće se od 0,01 do 0,04 ppm. Kod motora s unutrašnjim sagorijevanjem dolazi do oslobađanja kisika i tvori se dušični monoksid prema sljedećoj jednažbi:

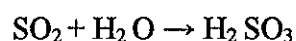
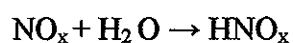


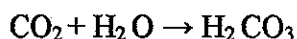
$NO_2 + O_2 \rightarrow NO + O_3$, reakcija s molekularnim kisikom daje ozon.

Ozon u troposferi višestruko je štetan. Može prouzročiti rak kože, prerano starenje, skratiti vegetaciju biljaka kao i izumiranje osjetljivijih biljnih i životinjskih vrsta. Ozon također može spriječiti otvaranje pući kod biljaka što se manifestira srebrnom bojom lišća.

Smog nastaje u industrijskim urbanim područjima kao rezultat povećane koncentracije štetnih plinova (CF_xC_x , NO_x , SO_x , CO_x) i čestica prašine. Najjače onečišćenje troposfere je u anticiklonalnim sinoptičkim situacijama kada su brzine vjetera minimalne. Poznato je trovanje smogom u Londonu 1952., kada je od posljedica bolesti dišnog sustava umrlo 4000 ljudi.

Kisele kiše posljedica su povećane koncentracije NO_x , SO_x , CO_x i dr.





Usljed kiselih kiša stradava biljni svijet (najviše crnogorične šume), te dolazi do zakiseljavanja tla s mogućim nepoželjnim posljedicama za podzemne vode (ispiranje nekih toksičnih tvari). Kod nas je poznato propadanje crnogoričnih šuma Gorskog Kotara uzrokovano kiselim kišama.

Učinak staklenika potječe od prekomjerne koncentracije tzv. stakleničkih plinova u atmosferi (CO_2 , NO_x , CH_4 , CF_xCx). Koncentracija ugljičnog dioksida u zraku iznosi 0,03 %, a njegova je važna značajka da onemogućuje gubitak toplinskog zračenja iz atmosfere. Ovu istu značajku imaju i drugi navedeni plinovi. Zahvaljujući tomu na našem planetu temperatura zraka je viša za cca 30°C u odnosu na atmosferu bez CO_2 . Poglavitno se izgaranjem fosilnih goriva (ugljen, nafta, plin) povećava koncentracija CO_2 u zraku, pa uz druge stakleničke plinove uvjetuje prekomjerno zagrijavanje atmosfere. Prema nekim računalnim modelima dvostruko povećanje CO_2 u atmosferi uvjetovalo bi zagrijavanje od 2°C , što bi moglo prouzročiti porast razine mora i oceana za 40 cm, pa se već susrećemo s prvim ekološkim izbjeglicama na našem planetu.

Pravilnikom o praćenju kakvoće zraka (NN br. 178/04) propisan je način praćenja, prikupljanja i provjere podataka, njihove obrade i prikaza, te dostave za potrebe informacijskog sustava, kao i način redovitog obavješćivanja javnosti. Prilikom uspostavljanja stalnih mjernih mjesta – makrolokacija, uzorak mora predstavljati značajnu kakvoću zraka u okolišu i obuhvaćati prostor od najmanje 200 m^2 ukoliko se prati onečišćenje od prometa ili najmanje $250 \times 250\text{ m}$ u industrijskom te nekoliko kvadratnih kilometara u gradskom području za praćenje pozadinskog onečišćenja. Mjerna mjesta gdje se prati kakvoća zraka radi zaštite vegetacije moraju biti udaljena od naseljenog mjesta najmanje 20 km ili 5 km od ostalih izgrađenih područja. Na ovakav se način osigurava reprezentativni uzorak zraka za područje veće od 1000 km^2 . Kod odabira mikrolokacija mjerni instrument za uzorkovanje zraka treba biti na visini između 1,5 (područje disanja) i 4 m. Za potrebe praćenja i analize karakterističnih procesa u okolišu mjerenjima su obuhvaćene sljedeće onečišćujuće tvari:

a) Acidifikacija i eutrofikacija

- koncentracije anorganskih komponenata u oborinama i zraku:

oborina: SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , pH, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , provodljivost

zrak: SO_2 , NO_2 , NH_3 , HNO_3 , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4 , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}

- omjer plinovitih i krutih komponenata u zraku: NH_3 , HNO_3 , $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$

b) Fotokemijske reakcije

- koncentracija ozona i fotokemijskih oksidanata: ozon, dušični oksidi, C₂-C₇, aldehidi i ketoni

c) Prijenos i taloženje teških metala

- koncentracija teških metala u oborinama i zraku: Cd, Pb, Cu, Zn, As, Cr, Ni, Hg

d) Prijenos i taloženje postojanih organskih spojeva

e) Prijenos i sastav lebdećih čestica u zraku

f) Osnovni meteorološki podaci: količina oborina, smjer i brzina vjetrova, temperatura zraka, relativna vlažnost i tlak zraka.

Osnovni je cilj ovih mjerenja osiguranje podataka o koncentracijama onečišćujućih tvari u zraku koje mogu štetno djelovati na ciljani sustav (ekosustav, organizam).

4. ONEČIŠĆENJE TLA

4.1. Uloga tla u okolišu

Bašić i Dadaček 2001. izdvajaju sljedeće uloge tla u okolišu:

- tvorba organske tvari (poljoprivreda, šumarstvo),
- ekološko regulacijska uloga,
- tlo kao izvor genskog bogatstva i zaštite biološke raznovrsnosti,
- prostorna uloga,
- tlo kao izvor sirovina, i
- kulturna uloga (povijesni medij).

Najvažnija uloga tla je u opskrbi biljaka vodom, hranjivima i zrakom (edafski vegetacijski čimbenici), odnosno u tvorbi organske tvari fotosintezom. U tom smislu proizvodnjom organske tvari u poljoprivredi i šumarstvu čovjek podmiruje svoje potrebe za hranom. Prema sadašnjem stanju razvoja agronomске znanosti procjenjuje se da se na našem planetu maksimalno može prehraniti osam milijardi ljudi. Uz ovu primarnu ulogu, tlo ima i ekološko – regulacijsku zadaću (univerzalni prirodni filter za onečišćujuće tvari, klimatsko – regulacijska uloga). Osim što svojim unutrašnjim mehanizmima (adsorpcijski kompleks, puferizacijska sposobnost) prihvaća, zadržava i transformira onečišćujuće tvari također sudjeluje u transformaciji organske tvari, odnosno oslobađanjem CO₂ i drugih stakleničkih plinova u procesu mineralizacije sudjeluje u efektu staklenika. Bašić i Dadaček 2001. navode da je tlo stanište brojnih mikro i makroorganizama, pedoflore i pedofaune, pa plodno tlo ima veliko biološku raznovrsnost ili biodiverzitet. Degradacijom fizikalnih i kemijskih značajki dolazi do biološke degradacije tla. Uz navedeno tlo je nositelj infrastrukture, odlagalište je različitih tvari i ima značajnu ulogu oblikovanju krajobraza (ono određuje način korištenja prostora). Ono je izvor sirovina, ali je i povijesni medij u kojem se nalaze arheološki i paleontološki materijali koji služe kao izvor za rekonstrukciju geoloških i povijesnih događaja u nekom prostoru.

4.2. Reakcije onečišćujućih tvari u tlu

Tlo adsorbira organske i anorganske onečišćujuće tvari na površinu svojih koloida i u tom smislu djeluje kao *univerzalni prirodni filter*, koji onemogućuje njihovo ispiranje u podzemne vode. Biljke također mogu putem korijenovog sustava usvojiti neke toksične tvari i na takav način reducirati njihovu aktivnost. Humusne tvari, minerali gline, seskvioksidi i organsko mineralni kompleks čine koloidni kompleks tla (adsorpcijski ili izmjenjivački kompleks tla), koji ima sposobnost adsorpcije, odnosno vezanja kationa (među njima i teških metala) i rjeđe aniona.

Snagu adsorpcije teških metala moguće je prikazati u sljedećem nizu:

(*najslabije*) $Cd^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+} < Hg^{+}$ (*najjače*)

Budući da je većina koloida negativnog naboja (acidoidi) na njih se pretežno vežu kationi ili se preko kationskog mosta mogu vezati i anioni. Oni se adsorbiraju na pozitivno nabijene koloide – bazoide (primjerice seskvioksidi, čiji naboj ovisi o reakciji tla - amfolitoidi). Ipak treba reći da se anioni u tlu najčešće sorbiraju tvorbom novih kemijskih spojeva – kemosorpcijom. Kemijska sorpcija onemogućuje ispiranje teško topivih soli (npr. fosfata) u podzemne vode. Tlo svojom mehaničkom (zadržavanje krupnijih čestica) i fizikalnom sorpcijom (toksične tvari u nepokretnoj vodi tla) također sudjeluje u sprječavanju onečišćenja podzemnih voda. Plinovita faza tla po svom sastavu slična je atmosferskoj s time da u zraku tla ima više ugljičnog dioksida. Ako u tlu ima manje kisika u odnosu na atmosferski radi razlike u parcijalnim tlakovima ovih plinova dolazi do ulaza kisika u tlo i izlaska ugljičnog dioksida u atmosferu - tlo „diše“, prozračuje se ili se aerira. Tako se neki anorganski i organski spojevi gube se iz tla u atmosferu volatilacijom.

Razgradnja organskih spojeva ovisi o redoks potencijalu i mikrobiološkoj aktivnosti. Hidrofobne organske molekule mogu se akumulirati na površini, u organskoj tvari tla. Ionske onečišćujuće tvari kao što su metali, anorganski anioni i neke organske molekule (npr. herbicid Paraquat) mogu se adsorbirati na koloide tla. Neionske organske molekule u koje se ubrajaju ugljikovodici, većina organskih mikroonečišćivača i pesticida adsorbiraju se na humusne polimere fizikalno kemijskom sorpcijom. Međutim, neke organske onečišćujuće tvari vrlo se lako ispiru i mogu formirati komplekse s metalima (helati) koji su lako pokretljivi u otopini tla. Mikrobiološka aktivnost također djeluje na transformaciju onečišćujućih tvari u tlu. Tako primjerice *Thiobacillus* spp. bakterije pospješuju oksidaciju sulfida (PbS , ZnS i $CuFeS_2$) što dovodi do oslobađanja olova, cinka i bakra. Oksidacija sulfida ujedno uzrokuje i povećanje kiselosti tla. Oslobođeni teški metali mogu se isprati u podzemne vode ili ih mogu

usvajati biljke. Neki mikroorganizmi mogu pospješiti oslobađanje As, Se i Hg tako što ih konvertiraju u hlapljive forme (npr. CH_3Hg^+) pa na takav način ulaze u atmosferu.

Organske onečišćujuće tvari većinom se adsorbiraju na humus, pa ih u površinskom dijelu pedološkog profila ima u povećanim koncentracijama. Njihovo ispiranje dolazi više do izražaja u teksturno lakšim tlima s malo organske tvari. Većinom su ove tvari slabo topive, osim otapala na bazi klora koja se radi toga lako ispiru. Od pesticida u podzemne vode lako dospijeva atrazin, međutim organske onečišćujuće tvari najčešće dolaze u vodotoke erozijskim procesima. Adsorpcija organskih onečišćujućih tvari ponajviše ovisi o njihovom naboju i topivosti, odnosno o reakciji tla.

Mikrobiološka aktivnost može pospješiti migraciju ugljikovodikovih spojeva u onečišćenim tlima, primjerice nafte. Ross 1989. izdvaja nebiološku i biološku razgradnju organskih spojeva. U nebiološku ubrajaju se hidroliza, oksidacijsko – redukcijski procesi, volatizacija i fotorazgradnja, a mikrobiološka se zbiva pod utjecajem mikroorganizama. U većini slučajeva ovi se procesi dešavaju istovremeno. Mikrobiološka razgradnja organskih onečišćujućih tvari ovisi o temperaturi, reakciji tla, prisutnosti kisika i hraniva, gradi molekula, međuproduktima razgradnje, njihovoj topivosti i jačini adsorpcije u tlu. S porastom temperature adsorpcija slabi, a jače je izražena volatizacija. Mikrobiološka razgradnja organskih onečišćujućih tvari ovisi također i o njihovoj toksičnosti spram mikroorganizama. Neke organske molekule su perzistentne i mogu se u tlu zadržati i više od deset godina, primjerice ranije korišteni DDT (diklor-difenil-trikloroetan). Ove se molekule sporo razgrađuju radi ugljik-klorne veze, koja nije pronađena u prirodi pa zato mikroorganizmi ne posjeduju enzim koji bi je prekinuo. DDT je jedan od najpoznatijih pesticida (insekticid), a zbog svoje navodne neškodljivosti korišten je u drugom svjetskom ratu kao sredstvo za higijenu, u borbi protiv ušiju i tifusa. Konvencijom iz 2001. godine („Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants) u potpunosti je zabranjena njegova uporaba u čitavom svijetu, osim u slučaju borbe protiv epidemija uz prethodno odobrenje Svjetske zdravstvene organizacije. DDT je topiv u mastima i nagomilava se u bubrezima, štitnjači i testisima. Njegovi produkti razgradnje, kako navodi Harni 2001., imaju estrogeno i antiandrogeno djelovanje (djeluje suprotno muškom spolnom hormonu testosteronu), a osim toga mogu uzrokovati i karcinom.

Neke bakterije i gljivice ipak imaju sposobnost razgradnje klornih organskih spojeva i mogu se upotrijebiti za bioregeneraciju onečišćenih tala. Nebiološka razgradnja organskih onečišćujućih tvari odnosi se na fotorazgradnju pod utjecajem ultraljubičastih zraka i uglavnom se zbiva na površini tla. Oksidacija organskih onečišćujućih tvari ovisi o djelovanju

enzima oksigenaze kojeg luče mikroorganizmi. Međutim, treba reći da neki produkti razgradnje organskih molekula mogu biti više toksični za mikroorganizme, životinje i ljude.

4.3. Teški metali i toksični elementi u tlu

U teške metale ubrajaju se oni koji imaju relativnu gustoću veću od 5, a prirodno se nalaze u stijenama i mineralima, u tlu i vodi te u živim organizmima. Mogu se izdvojiti sljedeći izvori teških metala:

1. Geokemijski izvori

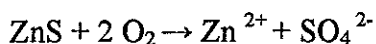
U zemljinoj kori, uz glavne elemente (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P i S), teški metali su zastupljeni s mase od 1%. Sastavni su dio primarnih i sekundarnih minerala, a njihov udio u stijenama ovisi o vrsti stijene. Tako primjerice Zn ima najviše u šejlima, glinama i bazičnim stijenama; Ni i Cr u ultrabazičnim; Cu i Mn u bazičnim; olova u granitu itd.

2. Atmosfera, hidrosfera i tlo

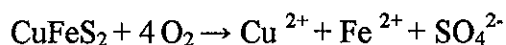
Povećane koncentracije teških metala u atmosferi rezultat su antropogenog utjecaja, a naročito su zastupljeni u urbanim industrijskim područjima. U tlu i vodama može doći do oksidacije nekih minerala (sfalerit, kalkopirit) što uvjetuje oslobađanje teških metala.

Primjeri:

a) Oksidacija sfalerita:



b) Oksidacija kalkopirita:



3. Agrikulturni materijali

Glavni izvori teških metala iz poljoprivrede su:

- mineralna gnojiva: primjerice Cd i U u fosforim gnojivima,
- pesticidi :Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn, (npr. Cu, Zn i Mn su osnova fungicida),
- desikanti,
- kanalizacijski otpad: osobito Cd, Ni, Cu, Pb, Zn i drugi elementi

- gnojivo peradi i svinja: Cu, As
- kompost i kruti stajski gnoj: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As
- korozija metalnih objekata i predmeta.

4. Izgaranje fosilnih goriva, metalurška i elektronička industrija

U fosilna goriva ubrajaju se ugljen, nafta i zemni plin. Ugljen je smeđa do crna čvrsta tvar koja nastaje pougljenjivanjem biljnih ostataka u uvjetima visokog tlaka i temperature bez prisutnosti kisika. Ugljen koji se nalazi u uporabi star je između 200 i 300 milijuna godina. U to vrijeme postojala su močvarna područja s bujnom vegetacijom, niskom pH vrijednošću i s vrlo malo kisika. U tim uvjetima slabo se razgrađuje organska tvar pod utjecajem mikroorganizama i nastaje treset. Tijekom vremena dolazilo je do poplavlivanja i nanošenja sedimentnog materijala, pa su slojevi treseta dospjeli duboko u litosferu i pod uvjetima visokog tlaka i temperature pougljenjeli. Jedinствена kemijska formula ugljena ne postoji. Antracit primjerice ima više kondenziranih aromatskih sustava a lošije vrste ugljena bogatije su heteroaromatskim skupinama, kisikom, dušikom i sumporom. Čim je ugljen bogatiji sumporom štetnih produkata gorenja je više (Kovač, 2009). Tekuća smjesa ugljikovodika, ponekad vode i još nekih tvari je nafta. Ugljikovodika u nafti ima više od 50%, najčešće 95%. U nekim nalazištima bogata je hlapljivim spojevima, kod drugih aromatskim, ponegdje nezasićenim ugljikovodicima itd. Vrlo često nalazišta nafte prati *prirodni (zemni) plin*, koji može nastati iz ugljikovodika nafte izloženim višim tlakovima i temperaturama. Glavni sastojak zemnog plina je metan, a ponekad u zemnom plinu ima i sumpora neugodnog mirisa. Uz metan u prirodnom plinu pojavljuju se etan, propan, viši ugljikovodici, dušik, ugljični dioksid, kisik i vodik (Kovač, 2009).

Izgaranjem fosilnih goriva u okoliš se oslobađaju i teški metali (olovo u benzinu; bor, arsen i selen u ugljenu). Pepee ugljena značajan je izvor kroma. Metalurška i elektronička industrija također su izvori onečišćenja okoliša teškim metalima (elektroničke komponente, poluvodiči i sl.).

Najčešće u onečišćenju sudjeluju Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn. Pristupačnost teških metala u svezi je s njihovom topivosti, oslobađanjem iz stijena te reakcijom adsorpcije i taloženjem. Jačina adsorpcije ovisi o njihovim značajkama (valencija, radijus, stupanj hidratacije i povezanost s kisikom), reakciji tla i redoks potencijalu, prirodni koloida (stalni i promjenjivi naboj, formiranje kompleksa), drugim prisutnim metalima i njihovoj koncentraciji te o topivosti spojeva u otopini. Veliki dio ovih elemenata neophodan je u manjim

koncentracijama za rast i razvoj živih organizama. Esencijalni za biljni i životinjski svijet su Cu, Mn, Fe i Zn; za životinje Co, Cr, Se, i J te B i Mo za biljke. Većina mikroelemenata (ili elemenata u tragovima) ulazi u sastav enzima i nekih bjelančevina uključenih u metabolizam. Osim ovih teških metala koji su nužni za rast i razvoj živih organizama ima i onih kojima nije poznata esencijalna biokemijska uloga, ali mogu biti toksični. U takve neesencijalne teške metale ubrajaju se As, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Tl i U. Deficijencija esencijalnih elemenata uvjetuje poremećaj metabolizma, a kod neesencijalnih ovaj utjecaj nije utvrđen.

Teški se metali u tlu mogu zadržati od nekoliko do više tisuća godina (Cd od 15 do 1100, Cu od 310 do 1500, Pb od 740 do 5900), ovisno o tlu i njegovim fizikalnim i kemijskim značajkama. Općenito se može reći da problem njihove toksičnosti (osim Mo) više dolazi do izražaja kod kisele reakcije gdje su topivi. Usvajanje teških metala od strane biljaka ovisi o biljnoj vrsti i tzv. transfernom koeficijentu, koji predstavlja njihovu koncentraciju u biljnom materijalu u odnosu na ukupnu u tlu. Najveći transferni koeficijent imaju Cd, Tl i Zn što je rezultat njihove relativno slabe adsorpcije, dok Cu, Co, Cr i Pb imaju male transferne koeficijente. Fitotoksični utjecaj (utjecaj na biljni svijet i mikroorganizme) nekih elemenata daje se u tablici 1.

Tablica 1. Fitotoksični utjecaj elemenata prema Kabata-Pendias i Pendias 1984. (cit. Alloway i Ayres, 1994.)

Element	Utjecaj na biokemijski proces
Ag, Au, Cd, Cu, Hg, Pb, F, I, U	izmjene u permabilitetu staničnih stijenki
Hg	inhibicija sinteze proteina
Ag, Hg, Pb, Cd, Tl, As (III)	vezanje sulfidne grupe
As, Sb, Se, Te, W, F	kompeticija za mjesta s esencijalnim metabolitima
većina teških metala, Al, Be, Y, Zr	afinitet za fosfatne grupe, ADP i ATP
Cs, Li, Rb, Se, Sr	zamjena mjesta s esencijalnim atomima
As, Se, Tl	zauzimanje mjesta esencijalnih grupa: PO_4^{3-} , bromata, florata
Tl, Pb, Cd	inhibicija enzima
Cd, Pb	respiracija
Cd, Pb, Hg, Tl, Zn	fotosinteza
Cd, Pb, Hg, Tl, As	transpiracija

Cd, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, Se, Zn	kloroza
Al, Cu, Fe, Pb, Rb	tamno zeleno lišće

Arsen je neesencijalni element prisutan u nekim sulfidima, pa vrlo često dolazi u okoliš iz talionica (oko 40% antropogene emisije). Ugljen sadrži također značajne količine arsena, a oko 20% atmosferskih emisija rezultat je njegovog izgaranja. Toksikološka važnost arsena je u tomu što radi kemijske sličnosti s fosforom može prekinuti njegovu metaboličku ulogu i poznat je kao kancerogeni element.

Kadmij je visoko toksični neesencijalni element koji se akumulira u bubrezima sisavaca i uvjetuje njihovu disfunkciju, a uzročnik je i plućnih bolesti. Na 400 °C postaje volatinozan i dispergira se kao aerosol. Kadmij je „suvremeni“ metal koji se koristi u sprečavanju korozije, za stabilizaciju polimera, elektroničkoj industriji i kao pigment. Ovaj se element slabo veže na adsorpcijskom kompleksu tla pa je stoga lako pristupačan i ulazi hranidbeni lanac.

Bakar je mikroelement deficitaran u karbonatnim tlima što se može posebno odraziti na prinos žitarica. U vodi za piće kod pH od 6,5 do 8,5 ne pojavljuje se u povećanim koncentracijama, međutim u mekim i kiselim vodama može predstavljati problem.

Krom je mikroelement, neophodan za metabolizam ugljikohidrata kod životinja. Šesterovalentni krom više je toksičan u odnosu na trovalentni pa su u tom smislu redukcijски uvjeti glede toksičnosti povoljniji. Tla razvijena na ultrabazičnim stijenama (serpentin) mogu biti osobito bogata ovim teškim metalom. Krom je kancerogeni element i uvjetuje rak respiratornih organa.

Živa nije esencijalni element, a važan izvor onečišćenja zraka ovim metalom je klor - alkalijski proces proizvodnje klora i natrijeve lužine, u kojem se u okoliš na svakih 1000 kg proizvedenog klora gubi od 0,1 do 0,2 kg žive. Živa je neurotoksin.

Olovo nije esencijalni element i također je neurotoksin. Najznačajniji izvor onečišćenja okoliša ovim teškim metalom je benzin. Čestice olova iz zraka može udisati čovjek, usvajaju ga biljke i tako dolazi do onečišćenja hrane. Prilikom vađenja mineralnih sirovina (obično PbS) često dolazi do zakiseljavanja voda u kojima je olovo topivo pa se na taj način onečišćuju. U usporedbi s ostalim teškim metalima olovo nije pristupačnije i toksičnije, međutim ima ga svagdje u okolišu i stoga je osobito opasno za zdravlje živih bića (inhibicija crvenih krvnih zrnaca-anemija, oštećenje bubrega).

Cink je mikroelement, a onečišćenje okoliša ovim metalom najčešće je vezano uz rudokope. Kao primjesa u ZnS (sfalerit) često se nalazi Cd, a njegovom eksploatacijom dolazi

do onečišćenje zraka, tla i vode. Onečišćenje cinkom i olovom mogu se dogoditi istovremeno prilikom vađenja ZnS i PbS.

Nikal je teški metal srebrno bijele boje, a u prirodi se nalazi u silikatima, sulfidima i arsenidima. Biogeni je element, nužan za rast i razvoj biljaka i životinja. Tla sadrže male količine nikla, a najviše ga ima u ultrabazičnim stijinama. Kanalizacijski mulj je najčešći izvor onečišćenja ovim teškim metalom. Nakuplja se u lišću i sjemenu biljaka. Simptomi fitotoksičnosti uočavaju se kao međuvenska kloroza mladih listova, lišće je sivo-zelene boje a korijen je oštećen.

Aluminij nije mikroelement a pojavljuje se u suvišnim koncentracijama u kiselim tlima i često u vodi za piće. Može uzrokovati oboljenja na plućima, a najčešće smo izloženi trovanju putem hrane i vode.

Berilij se nalazi u slitinama s bakrom i niklom, a smatra se da je kancerogen i da može prouzrokovati pneumoniju (upala pluća).

Flour je nemetal, žuti plin, najmanje aktivan od svih elemenata i koristi se u proizvodnji freona. Različiti spojevi floura uzrokuju onečišćenje okoliša. Kod proizvodnje fosfatnih gnojiva oslobađa se flourovodik iz flouroapatita ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), koji je vrlo toksičan i korozivan te iritira oči i dišne organe. Flourovodik smanjuje djelovanje enzima. Biljke mogu biti izložene onečišćenju fluorom i sumpornim dioksidom, koji se oslobađaju iz ciglana.

Sadržaj onečišćujućih tvari (organskih i anorganskih) kontinuirano se prati na mjernim postajama u sklopu LIFE projekta (AZO, 2008), a osobito ugroženi pojedinačni lokaliteti također su obuhvaćeni motrenjem (monitoringom). Izrađene su brojne studije stanja i rekultivacije tala isplačnih jama plinskih i naftnih bušotina (Bašić et al., 1999; 2006; Kisić et al., 2006 i dr.). Osim sadržaja teških metala u tlu autori određuju i sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) te ukupnih i mineralnih ulja kojima tlo može biti onečišćeno. U Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN br. 66/01; 87/02; 48/05 i 90/05) daju se maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) teških metala i policikličkih aromatskih ugljikovodika.

4.4. Zaštita tala – održivo gospodarenje tлом

Kako je onečišćenje okoliša jedan od ključnih problema s kojim se suvremeni svijet u posljednje vrijeme sve više susreće Republika Hrvatska je na konferenciji održanoj u Riu De Janeiru 1992. godine potpisala Deklaraciju kojom se obvezala na organiziranu i sveobuhvatnu zaštitu svog okoliša. U intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji u kojoj se u velikoj mjeri koriste agrokemikalije i gdje je plodored sužen ili se proizvodi u monokulturi a gnojidbe organskim gnojivima gotovo da i nema degradacija tala je znatna. Kao alternativa nudi se *održiva poljoprivreda*, a ona obuhvaća integralni sustav biljne i animalne proizvodnje koji dugoročno pokriva potrebe čovjeka s minimalnim rizicima za okoliš i podizanjem njegove kvalitete. Temeljne odrednice održive poljoprivredne proizvodnje odnose se na zaštitu tla, integralnu ishranu i zaštitu bilja (Bašić i Dadaček, 2001.).

Koncepcija cjelovite i organizirane *zaštite tala* obuhvaća inventarizaciju dosadašnjeg stanja, trajno motrenje, izgradnju informacijskog sustava te održivo gospodarenje tлом. U cilju inventarizacije stanja tala u Hrvatskoj je nužno prikupiti postojeće podatke o oštećenjima te provoditi motrenje onečišćenja na mjernim postajama. Na području države izdvojeno je stotinu reprezentativnih i potencijalno onečišćenih lokaliteta od kojih se na četiri provodi trajno motrenje. Uz navedeno, cilj je također izgraditi informacijski sustav tala, kompatibilan s drugim europskim bazama podataka, a mogao bi naći primjenu u agromodeliranju. Strategija zaštite tala definira se sljedećim izrazom:

4 M + 2P

M = motrenje (monitoring) + mjerenje (measuring) + kartiranje (mapping) + modeliranje (modeling)

P = prognoza (predicting) + preventiva (prevention)

Ovaj izraz može se dopuniti mjerama uređenja, koje je potrebno poduzeti u cilju obnove (rekultivacije) tla.

Za potrebe trajnog motrenja tala Bašić 1994. (cit. Bašić i Dadaček 2001.) izrađuje klasifikaciju oštećenja tala Hrvatske. Autor izdvaja četiri klasifikacijske jedinice: stupanj, vrstu, procese i posljedice oštećenja tala. *Stupanj oštećenja* je izdvojen na osnovi obnovljivosti tala pod čime se podrazumijeva skup različitih mjera i aktivnosti kojima se tlo vraća u stanje klimaks stadija pedogeneze (prvobitno stanje). Neobnovljiva oštećenja predstavljaju trajni gubitak tala za biljnu proizvodnju i nije ih moguće obnoviti u jednoj generaciji. Stoga se može reći da je tlo uvjetno obnovljiv prirodni resurs. *Vrsta oštećenja* se odnosi na degradaciju tla u biljnoj proizvodnji, onečišćenje, premještanje i prenamjenu.

Središnju kategoriju klasifikacijskog sustava predstavljaju *proces* oštećenja a posljedica su različitih vrsta oštećenja. Najniža jedinica sustava je *posljedica* (npr. fitotoksični efekti, zakiseljavanje, zaslanjivanje, depresija rasta biljaka i sl.). U tablici 2. daje se pojednostavljeni prikaz klasifikacije oštećenja tala.

Tablica 2. Klasifikacija oštećenja tala

Stupanj oštećenja	Vrsta oštećenja	Procesi oštećenja	Posljedice oštećenja
I. slabo lako obnovljivo	degradacija tla u intenzivnoj proizvodnji	- degradacija fizikalnih, kemijskih i bioloških značajki tla - degradacija hidromelioracijama	- antropogeno zbijanje, vodozračni odnosi, zakiseljavanje, zaslanjivanje i alkalizacija, fitotoksični efekti, smanjena biogenost, veći utrošak energije pri obradi
II. osrednje teško obnovljivo (uvjetno)	onečišćenje- kontaminacija	- teški metali i toksični elementi - ostaci pesticida i PAH - petrokemikalije - radionukleidi - imisijska acidifikacija	- neupotrebljiva hrana, depresija rasta biljaka, fitotoksični efekti, ugroženi drugi ekosustavi
III. teško obnovljivo	premještanje- translokacija	- erozijski procesi - eksploatacija mineralnih sirovina (kamen, šljunak, ...) - prekrivanje tla (smeće, drugo tlo, industrijski otpad) - posudišta tla - odnošenje tla plodinama - oštećenja tla požarom	- gubitak tla, smanjenje proizvodnih površina, smetnje u obradi, povećana heterogenost pokrova tla, smanjeni prinosi i veći troškovi, ugroženi drugi ekosustavi, gubitak i smanjenje proizvodnih površina
IV. nepovratno (trajni gubitak tla)	prenamjena	- urbanizacija, građevinski objekti	- smanjena ukupna proizvodna površina i proizvodnja

I. stupanj oštećenja (slabo, lako obnovljivo)

Intenzivna biljna proizvodnja u kojoj se u velikoj mjeri primjenjuju agrokemikalije i gdje je plodored sužen ili se proizvodi u monokulturi gotovo bez uporabe organskih gnojiva uzrok je pogoršanja fizikalnih, kemijskih i bioloških značajki tla. Izgrađeni sustavi odvodnje i navodnjavanja također mogu nepovoljno djelovati na značajke tla.

Neppravovremena i intenzivna obrada (učestali prohodi) uzrok je **antropogenog zbijanja** čime se kvare vodozračni, toplinski i hranidbeni odnosi u tlu. Zbijanje tla dovodi do pogoršanja većine **fizikalnih značajki** kao što su: struktura, propusnost tla za vodu i stvaranje pokorice. Kvaranju strukture doprinosi i smanjen sadržaj organske tvari u tlu (blagi humus sudjeluje u tvorbi stabilne strukture). Smanjena propusnost tla za vodu može pospješiti procese hidromorfizma i pseudooglejavanja s mogućim nepoželjnim posljedicama na transformaciju organske tvari u pravcu stvaranja humusa slabije kvalitete (hidromorfni humus). Nedostatak organske tvari i njena slabija kvaliteta, uz povećani sadržaj čestica praha u tlu, doprinose stvaranju pokorice što se nepovoljno odražava na nicanje. Smanjenju opasnost od stvaranja pokorice i zbijanja tla uslijed obrade pri uzgoju usjeva u plodoredu u kojem su zastupljene leguminoze dobiva Špoljar et al., 2001. Isti autor pri uzgoju usjeva u plodoredu u kojem su zastupljene djetelinsko travne smjese i leguminoze, uz primjenu kombinirane organske i mineralne gnojidbe s kalcifikacijom, također utvrđuje smanjenje opasnosti od zbijanja tla uslijed obrade i stvaranja pokorice.

Mjere popravka fizikalnih značajki tla: pravovremena obrada i smanjen broj prohoda (reducirana obrada), organska gnojidba, kombinirana organska i mineralna gnojidba, uzgoj usjeva u plodoredu u kojem su zastupljene leguminoze i djetelinsko travne smjese.

Intenzivna poljoprivreda poglavito radi uporabe agrokemikalija i nestručnog navodnjavanja dovodi do degradacije **kemijskih značajki tla** kao što su: smanjenje sadržaja humusa u tlu, zakiseljavanje, zaslanjivanje i alkalizacija, a kao posljedica toga pojavljuju se fitotoksični efekti i depresija rasta. Gnojidba mineralnim, fiziološki kiselim gnojivima i prekomjerna organska gnojidba, uz imisijsku acidifikaciju (kisele kiše), dovodi do zakiseljavanja što u konačnici nepovoljno djeluje na fizikalne, kemijske i biološke značajke tla i smanjenje njegove plodnosti. Osobitu bi, dakle, pozornost glede popravljivanja kiselosti tla trebalo posvetiti kalcifikaciji i kombiniranoj organskoj i mineralnoj gnojidbi s kalcifikacijom. Na nepovoljnu bilancu organske tvari u hrvatskim tlima upozorava Butorac 1988. a glede održavanja plodnosti i produktivnosti tala preporučuje pojačan promet organske tvari. Navodnjavanje vodom nezadovoljavajuće kakvoće uzrokuje pojavu prekomjerne

koncentracije lakotopivih soli i natrija u tlu, odnosno salinizacije i alkalizacije, a preveliki obroci dovode i do zamočvarivanja. Pravilnim doziranjem vode, odnosno određivanjem obroka i početka navodnjavanja (npr. utvrđivanjem turnusa navodnjavanja ili mjerenjem sadržaja vlage u tlu) te korištenjem kvalitetne vode mogu se izbjeći ove nepoželjne posljedice nestručnog navodnjavanja (Tomić, 1988).

Mjere popravka kemijskih značajki tla: povećanje sadržaja humusa - organska gnojidba ili kombinirana organska i mineralna gnojidba; kiselost tla - kalcifikacija, kombinirana organska i mineralna gnojidba s kalcifikacijom; zaslanjivanje i alkalizacija - navodnjavanje vodom dostatne kakvoće; zamočvarivanje - pravilno doziranje vode.

U intenzivnoj biljnoj proizvodnji dolazi i do degradacije *bioloških značajki tla*, odnosno smanjenja ukupne biogenosti što dovodi do poremećaja odnosa važnijih fizioloških skupina mikroorganizama i smanjene aktivnosti makrofaune (gljivice, rovilice, poljski miš i dr.). Glede zbivanja tla, kao rezultat smanjene aeracije, pojavljuje se povećan broj anaerobnih mikroorganizama. Radi zakiseljavanja umjesto korisnih bakterija prevladavaju acidofilni mikroorganizmi (gljivice), a zbog toga se u tlu pojavljuje humus slabije kvalitete - kiseli humus. Primjena gnojovke može dovesti i do infekcije tla (virusi slinavke i šape). Uz navedeno, degradaciju fizikalnih, kemijskih i bioloških značajki tla i voda može prouzročiti neadekvatno projektiranje, izvođenje i gospodarenje *hidromelioracijskim sustavima odvodnje i navodnjavanja* (Vidaček, 1992).

II. stupanj oštećenja (osrednje teško, obnovljivo)

U osrednje teško ili obnovljivo oštećenje drugog stupnja ubraja se onečišćenje tla teškim metalima i toksičnim elementima, ostacima pesticida i PAH, petrokemikalijama, radionukleidima i imisijska acidifikacija. Onečišćenje tla teškim metalima određuje se na temelju njihovog ukupnog sadržaja u tlu, odnosno utvrđivanjem stupnja onečišćenja (S_o). Maksimalno dopuštene vrijednosti teških metala regulirane su Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN br. 66/01; 87/02; 48/05 i 90/05), a stupanj onečišćenja tla može se izračunati prema sljedećoj jednadžbi:

$$S_o (\%) = \frac{\text{ukupni sadržaj teških metala u tlu}}{\text{maksimalno dopuštena vrijednost}} \times 100$$

Za interpretaciju dobivenih vrijednosti mogu se koristiti sljedeći kriteriji:

- čisto, neopterećeno tlo, do 25 %

- tlo povećane onečišćenosti, 25 -50 %
- tlo velike onečišćenosti, 50 – 100%
- onečišćeno tlo, 100 – 200 %
- zagađeno tlo, > 200% od graničnih vrijednosti.

Maksimalno dopuštene koncentracije teških metala i PAH u tlu daju se u tablici 3. (NN br. 66/01; 87/02; 48/05 i 90/05).

Tablica 3. Maksimalno dopuštene vrijednosti (MDK) teških metala i PAH u tlu

Tlo	Maksimalno dopuštene vrijednosti (MDK), mg/kg suhog tla							
	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PAH
pjeskovito	0-0,5	0-40,0	0-60,0	0-0,5	0-30	0-50	0-60	2
praškasto ilovasto	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150	2
glinasto	1-2	80-120	90-120	1-1,5	50-75	100-150	150-200	2

Tlo također može biti onečišćeno *mineralnim uljima*, odnosno naftnim ugljikovodicima, što se na mjestu incidenta odražava na vegetaciji i usjevima. Mineralna ulja stvaraju film oko sjemena i onemogućuju pritjecanje kisika, odnosno disanje klice i nicanje biljaka te dovode do njihovog venuća. Biljke koje se razvijaju unatoč onečišćenju naftom, kako navode Bašić i Dadaček 2001., slabije su razvijene, poprimaju blijedožutu, a zatim žutu boju, što se prvo manifestira na starijem lišću i dolazi do nekroze. Simptomi onečišćenja isti su kao i kod deficijencije dušika. Za utvrđivanje stupnja onečišćenja tla mineralnim uljima u europskim zemljama ne postoje jedinstveni kriteriji, a prema našem pravilniku u poljoprivrednom tlu ne smije biti mineralnih ulja. Slabu opterećenost naftnim ugljikovodicima, kako navode Bašić i Dadaček 2001., za mjesto incidenta predstavlja sadržaj od 0,5 g/kg. Uspješno saniranim onečišćenjem smatra se sadržaj naftnih ugljikovodika od 5g/kg (zadovoljavajuća ili interventna vrijednost). Vrlo često nalazišta nafte prati *prirodni (zemni) plin*. Glavni sastojak zemnog plina, kako je već rečeno, je metan a ponekad u zemnom plinu ima i sumpora neugodnog mirisa. Uz metan u prirodnom plinu pojavljuju se etan, propan, viši ugljikovodici, dušik, ugljični dioksid, kisik i vodik (Kovač, 2009). Do onečišćenja tla može doći prilikom otvaranja naftnih i plinskih bušotina gdje se za bušenje koristi isplaka ili isplačna tekućina u kojoj se nalaze različiti kemijski spojevi (natrijeva lužina, barit, olovo, sintetički polimeri), koji preko tla ulaze u hranidbeni lanac s mogućim nepoželjnim posljedicama po zdravlje ljudi i životinja. Poslije završetka bušenja provodi se postupak solidifikacije, vraćanja tekućeg dijela isplačne tekućine u nepropusne duboke slojeve bušotine bez mogućnosti njenog prodiranja u terestičke i akvatične ekosustave.

Preostali dio suspenzije zgušnjava se vapnom i miješa s tlom. Nakon toga obavlja se rekultivacija tla, njegovo obogaćivanje humusom i hranivima na razinu opskrbljenosti okolnih tala. Osim onečišćenja isplakom naftnih i plinskih bušotina moguće je onečišćenje sirovom ili pročišćenom naftom kod pucanja cjevovoda te rafinacijom i izgaranjem plina na baklji. Prirodni je plin bogat različitim onečišćujućim tvarima koje se emitiraju u okoliš. Bašić i Dadaček 2001., navode da je plinsko nalazište u Molvama bogato sumporovodikom, živom, merkaptanom i dr., a kao posljedica njegove rafinacije i eksploatacije Bašić et al., 1991. utvrđuju povećano zakiseljavanje tla i njegovo onečišćenje živom. Na području zaštićenog Geografsko botaničkog Rezervata prirode „Durđevački pijesci“ Špoljar et al., 2008. utvrđuju stanovito onečišćenje kadmijem, kromom, niklom, bakrom i cinkom. Autori preporučuju kontinuirano motrenje „eolskih živih pijesaka“ u sklopu kojih bi se, uz navedene teške metale, pratilo onečišćenje živom i arsenom, PAH te ukupnim mineralnim uljima.

Primijenjena različitih agrotehničkih mjera, gnojidba i uporaba *pesticida* utječe na značajke tla, njihove međusobne odnose i konačno na plodnost tla. Čovjek u tlo unosi organske i anorganske spojeve koji su podložni različitim procesima transformacije, kemijske i biokemijske razgradnje, a kao produkti često se pojavljuju spojevi toksičniji od prvotno korištenih. Pesticidi su kemijske tvari koje se koriste za zaštitu od insekata, grinja, korova i drugih štetočina. Niti jedna grana kemijske industrije, kako navodi Harni 2001., ne proizvodi toliko tvari koje mogu izazvati kancerogena oboljenja, oštećenja nasljednog materijala kao i reproduksijskih funkcija, koje se izravno odlažu u okoliš, kao što je slučaj s industrijom pesticida. Prema načinu djelovanja pesticidi se mogu podijeliti na.

- insekticide (protiv insekata),
- herbicide (protiv korova),
- fungicide (protiv gljivica),
- akaricidi (protiv grinja),
- rodenticidi (protiv štakora),
- nematocidi, i
- muluskicidi (protiv puževa).

Harni 2001. izdvaja sljedeće važnije pesticide: DDT, HCH (lindan), HCB (heksahlor-benzol), PCP (penta-chlor-phenol), aldrin, klordan, karbamati, esteri fosforne kiseline, drugi organo-fosforni i organo-klorni spojevi. S agronomskog i ekološkog stajališta idealno bi bilo kad bi primijenjeni pesticid polučio željeni učinak i nakon toga se razgradio bez štetnih posljedica za okoliš. Međutim, primijenjeni pesticidi i njihovi rezidui u aktivnom obliku zaostaju u tlu duže vrijeme – perzistentnost. Prema polovičnom vijeku razgradnje mogu se

podijeliti na neperzistentne (manje od 30 dana), umjereno perzistentne (30 do 99 dana) i perzistentne (više od 100 dana). Uz navedeno njihova adsorpcija na koloide tla također predstavlja opasnost za okoliš. Pesticidi koji se slabije vežu na koloide tla skloniji su ispiranju i uzrok su onečišćenja podzemnih voda. Može se, dakle, konstatirati da su manje perzistentni pesticidi i oni koji se jače vežu na koloide tla manje rizični za okoliš. Najbolje proučeni pesticid je DDT, na čijem se primjeru, kako navodi Harni 2001., najbolje oslikava djelovanje većine pesticida na zdravlje čovjeka, kao i na ravnotežu u okolišu. Kako navodi isti autor, uglavnom se radi o opterećenju organizma s više raznih organo-klornih spojeva pa nije uvijek moguće utvrditi uslijed uporabe kojeg pesticida je došlo do nekog poremećaja.

U osrednje teško oštećenje tla također se ubraja *imisijska acidifikacija (kisele kiše) i onečišćenje radionukleidima*. Veliki utjecaj kiselih kiša na propadanje šuma utvrđen je na području Gorskog Kotara i Like, a nešto blaži na Bilogori i u okolici Bjelovara (Prpić, 1988).

III stupanj oštećenja (teško obnovljivo)

U treći stupanj oštećenja (teško obnovljivo) ubrajaju se procesi erozije, eksploatacija mineralnih sirovina (kamen, šljunak, ...), prekrivanje (smeće, drugo tlo, industrijski otpad), posudišta, odnošenje tla plodinama i oštećenja požarom. Bašić 1994. definira *eroziju* kao proces kojim se dio tla pod utjecajem prirodnih sila, vode i vjetra odvaja od svoje mase, premješta na veću ili manju udaljenost i tako gubi svoju primarnu i prirodnu namjenu. Može se izdvojiti erozija vodom i vjetrom (eolska). Erozijski procesi vodom dijeli se na:

- eroziju uzrokovanu kišom (plošna, brazdasta, jaružna, bujična, dubinska na kršu i klizišta),
- riječnu (dna i obala),
- morsku i jezersku (abrazija).

Najčešće korištena prognostička metoda u istraživanju erozije tla vodom je Univerzalna jednadžba gubitka tla erozijom (Universal Soil Loss Equation – USLE) Wischmeiera i Smitha iz 1978. (cit. Kisić et al., 2005):

$$A = R \times K \times L \times S \times C \times P, \text{ gdje su:}$$

A = prosječna količina erozijskog nanosa tla, t/ha/godina; R = erozivnost kiše – pokazatelj intenziteta kiše izračunat na temelju kinetičke energije kiše koja uzrokuje površinsko otjecanje ($J/m^2 \text{ mm/h}$); K =

erodibilnost tla – značajke tla; L = dužina kosine (%); C = biljni pokrov i gospodarenje tlom; P = mjere zaštite tla od erozije (konturna obrada, sjetva u pojaseve, terasiranje, ...).

Količina erozijskog nanosa A u jednadžbi prognozira predvidivu produkciju erozijskog nanosa u t/ha/godina u standardnim uvjetima (golo tlo, obrada uz i niz nagib) za razdoblje za koje vrijedi pokazatelj erozivnosti kiše. Ako je ta vrijednost manja od tolerantne erozije (T) ili jednaka toj vrijednosti smatra se da zahvati zaštite tla od erozije nisu potrebni.

Erozivnost kiše (R) računa se prema jednadžbi Fourniera iz 1960. (cit. Kisić et al., 2005).

$$R = (\sum p^2 : P), \text{ gdje su:}$$

p = srednje mjesečne količine oborina u razmatranom razdoblju u mm, P = godišnja količina oborina u mm.

Erodibilnost tla (K) ovisi o značajkama tla (mehaničkom sastavu, organskoj tvari, strukturi, propusnosti tla za vodu) i određuje se pomoću nomograma.

Utjecaj topografije LS može se izračunati prema sljedećoj jednadžbi Schwertmana et al., 1987 (cit. Kisić et al., 2005).

$$LS = s/9 \left| (l/22) (s/9) \right|^{0,2}, \text{ gdje su:}$$

LS = pokazatelj topografije; s = strmina kosine u %; l = dužina kosine u m

Pokrivenost površine i biljno uzgojni zahvati (C) obuhvaćaju biljni pokrov i uzgojni zahvat (obrada-dubina, smjer prema nagibu trajanje golog tla i sl.). Utjecaj konzervacijskih zahvata (P) su protuerozijske mjere. Pri standardnim uvjetima (dužina parcele 22,1 m, nagib 9 %, obrada uz i niz nagib, golo tlo) vrijednost P = 1.

Ukoliko je potencijalna erozija (RKLS) manja od tolerantnog odnošenja tla (T, u t/ha/god) opasnost od erozije ne postoji, a ograničenja u gospodarenju tlom su zanemariva. Tolerantni gubitak tla razlikuje se ovisno o tipu tla (regosol – 3/ha/god; rendzina – 7t/ha/god; černoziem – 10 t/ha/god, itd.).

IV stupanj oštećenja (trajni gubitak tla)

U četvrti stupanj oštećenja (teško obnovljivo) ubraja se urbanizacija i izgradnja građevinskih objekata, a oštećenje ovog stupnja u jednoj generaciji nije moguće obnoviti.

5. ONEČIŠĆENJE VODE

5.1. Voda za piće

Osnovni problem u vodama predstavljaju mikroorganizmi koji mogu iskoristiti većinu otopljenog kisika za svoju životnu aktivnost što dovodi do njegovog nedostatka za druge organizme. Drugi je problem vezan uz onečišćenje nitratima, oni se u vodama mogu pojaviti kao produkt mikrobiološke razgradnje organskih ostataka. Amonijev ion kao rezultat mineralizacije ili iz gnojiva (amonijev nitrat) brzo se nitrificira do NO_3 , koji u znatnoj mjeri onečišćuje površinske i podzemne vode. Nitratni ion ne veže se u tlu na koloidnom kompleksu već kemijskom sorpcijom u lako topive soli. Stoga se vrlo lako ispire u podzemne vode i dovodi do njihovog onečišćenja. Pretpostavlja se da sudjeluju u sintezi kancerogenih nitrosamina u ljudskom tijelu.

U vodi se dešavaju dva ključna biokemijska procesa:

- oksidacija ugljikovih spojeva, i
- oksidacija amonijaka.

Kako navodi Fish, 1992. za oksidaciju ugljikovih spojeva potreban je kisik i temperatura veća od 0°C , a za oksidaciju amonijaka temperatura treba biti veća od 4°C . Ova biološka potreba za kisikom zove se BOD vrijednost. Stupanj onečišćenja vode raste s porastom vrijednosti BOD-a.

Vrijednosti BOD-a:

- < 3 mg/l, 1 A klasa
- < 5 mg/l, 1 B klasa
- 9 mg/l, 2 klasa
- 17 mg/l, 3 klasa

Osim oksidacije ugljikovih spojeva i amonijaka u vodama je moguća, u nedostatku kisika, redukcija nitrata uz pomoć mikroorganizama (u N_2 i N_2O), zatim mikrobiološka razgradnja nekih organskih spojeva i pesticida, taloženje metala i njihova kompleksacija s organskom tvari.

Zdravstvena ispravnost vode ovisi o njenim fizikalnim, kemijskim i biološkim značajkama. U *fizikalne značajke* vode ubrajaju se temperatura, boja, mutnoća i miris. Temperatura vode ovisi o vanjskim kolebanjima, a kod dubokih voda variranja su manja (zimi je temperatura 8°C , a ljeti 12°C). Pitka voda je bez boje, okusa i mirisa. Otopljene mineralne (željezo) i organske tvari mogu obojiti vodu. Mutnoću uvjetuju različite tvari koje u vodi

lebde (minerali gline, organska tvar, mikroorganizmi, ...). Od *kemijskih značajki* važne su sljedeće: reakcija, kisik, ugljični dioksid, tvrdoća, spojevi dušika, kloridi, potrošnja kisika, isparni ostatak, željezo i otrovne tvari. Reakcija pitke vode je slabo alkalična od karbonata i bikarbonata, a kisela reakcija može biti posljedica onečišćenja organskim tvarima koje pri razgradnji daju ugljični dioksid i organske kiseline. Kisik u vodu dospijeva iz atmosfere i iz tla, a njegova koncentracija ovisi o barometarskom tlaku i temperaturi. Kod većeg barometerskog tlaka i niže temperature veća je koncentracija kisika u vodi. Kisik se troši na oksidaciju organske tvari u vodi, i to brže nego što ga voda može primiti iz zraka. U vodama u kojima ima puno organske tvari ima vrlo malo slobodnog kisika ili ga uopće nema. Ugljični dioksid u vodi se nalazi slobodan ili vezan u karbonatima i bikarbonatima. U vodu dospijeva iz atmosfere ili je produkt razgradnje organske tvari. Prevelika količina CO₂ u vodi upućuje na pojačanu mineralizaciju organske tvari i onečišćenje vode. Količina otopljenih kalcijevih i magnezijevih soli u vodi (bikarbonati, kloridi, nitrati, sulfati i karbonati) utječe na tvrdoću vode. Kuhanjem se izlučuju netopivi kalcijevi i magnezijevi karbonati i time se smanjuje njena tvrdoća. Tvrdoća vode može se ukloniti primjenom zeolita (Na-Al silikati) gdje se ioni natrija zamjenjuju ionima kalcija i magnezija, odnosno soli koje uvjetuju tvrdoću pretvaraju se u druge. Povećana tvrdoća vode upućuje na njeno onečišćenje. Organska tvar u vodi podliježe mineralizaciji, a kao konačni produkt pojavljuju se nitrati. Za mineralizaciju i oksidaciju je potreban kisik, a njegov povećan sadržaj ubrzava ove procese. Kada se u vodi nalazi puno organske tvari za čiju je oksidaciju potreban kisik, bakterije ga mogu koristiti iz nitrata pa dolazi do njihove redukcije. U tom slučaju voda će sadržati puno amonijaka i otopljenog ugljičnog dioksida. U tijeku procesa razgradnje bjelančevina oslobađaju se, u tri stadija, amonijak, nitriti i nitrati. Ako izostane ulaz organske tvari u vodu amonijak oksidira do nitrita i zatim do nitrata, a ugljični dioksid se gubi iz vode u atmosferu. Nazočnost amonijaka i nitrita u vodi upućuju na započetu mikrobiološku razgradnju, a nitrata na završetak ovog procesa. Nitriti u vodi upućuju na to da se u vodi neprestano vrše procesi razgradnje organske tvari, vrlo su nestabilni i brzo se transformiraju do nitrata, a pojavljuju se u vodama s vrlo malo kisika. Potrošnja kisika ukazuje na količinu organske tvari podložnu procesima razgradnje. Kloridi se u tlu vežu slabo kemosorpcijom (tvorba novih kemijskih spojeva) i nalaze se u svakoj, a najviše ih ima u morskoj vodi. Ioni željeza također se nalaze u svim vodama, a ispiru se iz tla pod utjecajem ugljične kiseline koja otapa spojeve željeza. Nazočnost ovog iona u vodi najčešće nije štetna, a može se ukloniti prozračivanjem (aeracijom). Dovođenjem zraka u vodu dvovalentni spojevi željeza prelaze u trovalentne i talože se. Otrovnost tvari u vodi čine teški metali, a njihova koncentracija ovisi o ugljičnoj

kiselini koja ih oslobađa. *Živi organizmi* u vodi sudjeluju u razgradnji organske tvari koja dospijeva u vodu. Kod toga je važan odnos aerobnih i anaerobnih mikroorganizama. Veće učestalosti anaerobnih mikroorganizama ukazuje na povećanu onečišćenost vode.

Zdravstvenu ispravnost vode za piće, granične vrijednosti pokazatelja njene ispravnosti, analitičke metode te vrste i obim analiza uzoraka, kao i učestalost njihova uzimanja propisuje Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN br. 46/07). Nositelj motrenja je Hrvatski zavod za javno zdravstvo, a izvršitelji su županijski zavodi. Fizikalne značajke i maksimalno dopuštene vrijednosti mikrobioloških i kemijskih pokazatelja kakvoće vode za piće daju se u tablicama od 4 do 8 (NN br. 46/07).

Tablica 4. Maksimalno dopuštene vrijednosti (MDK) mikrobioloških pokazatelja vode za piće

Parametar	Maksimalno dopuštene vrijednosti (MDK)
	(broj/100 ml)
Escherichia coli (E. coli)	0
Enterokoki	0
Pseudomonas aeruginosa	0
Broj kolonija 22 °C	100/1 ml
Broj kolonija 37 °C	20/1 ml

Tablica 5. Maksimalno dopuštene vrijednosti (MDK) kemijskih parametra vode za piće

Parametar	MDK – vrijednost	Mjerna jedinica
Akrlamid	0,10	µg/l
Antimon	5,0	µg/l
Arsen	10	µg/l
Bakar	2000	µg/l
Benzen	1,0	µg/l
Benzo(a)piren	0,010	µg/l
Bor	1000	µg/l
Bromat	10,0	µg/l
Cijanid	50	µg/l
1,2-dikloretan	3,0	µg/l
Epiklorhidrin	0,10	µg/l
Fluorid	1500	µg/l
Kadmij	5,0	µg/l
Krom	50	µg/l
Nikalj	20	µg/l
Nitrat	50	mg/l (NO ₃ ⁻)
Nitrit	0,10	mg/l (NO ₂ ⁻)

Olovo	10,0	µg/l
Pesticidi	0,10	µg/l
Pesticidi – ukupno	0,50	µg/l
Policiklički aromatski ugljikovodici	0,10	µg/l
Selen	10	µg/l
Tetrakloreten i trikloreten	10	µg/l
Trihalometani – ukupno	50	µg/l
Vinil klorid	0,50	µg/l
Živa	1,0	µg/l

Tablica 6. Obvezatni indikatorski pokazatelji vode za piće

Pokazatelj	MDK – vrijednost	Mjerna jedinica
Aluminij	150	µg/l
Amonij	0,50	mg/l
Boja	20	mg/l Pt/Co skale
Clostridium perfringens (uključujući spore)	0	broj/100 ml
Elektrovodljivost	2500	µScm ⁻¹ pri 20 °C
Klorid	250	mg/l
Koliformne bakterije	0	broj/100 ml
pH-vrijednost	6,5-9,5	pH jedinica
Mangan	50	µg/l
Miris	BEZ	
Mutnoća	4	NTU jedinica
Natrij	150	mg/l
Oksidativnost	3,0	mg O ₂ /l
Okus	BEZ	
Sulfat	250	mg/l
Ukupni organski ugljik (TOC)	bez neuobičajenih	
Željezo	200	µg/l

Tablica 7. Dopunski indikatorski pokazatelji vode za piće

Parametar	Granična vrijednost parametara (MDK)/specifikacija	Mjerna jedinica
Alkalitet	>30	mg/l HCO ₃
Alge	0	
Bakteriofagi patogenih organizama	0	
Barij	700	µg/l
Berilij		mg/l
Cink	3000	µg/l
Dušik po Kjeldahlu	1	mg/l
Enterovirusi		

Fenoli	1,0	µg/l
Fekalni koliformi	0	broj/100 ml
Fekalni streptokoki	0	broj/100 ml
Fosfati	300	µg/l P
Kalcij		mg/l
Kalij	12	mg/l
Kobalt		mg/l
Magnezij		mg/l
Mineralna ulja	10	µg/l
Otopljeni kisik		mg/l
Paraziti	0	
Reziidualni klor	0,5	mg/l
Salmonele	0	
Siilikati	20	mg/l
Slobodni ugljični dioksid		mg/l
Srebro	10	mg/l
Suhi ostatak	<1000	mg/l pri 105 °C
Sumporovodik	BEZ	mg/l
Suspendirane tvari	10	mg/l
Temperatura vode	25	°C
Šigele	0	
Tenzidi – anionski	200	µg/l
Tenzidi – neionski	200	µg/l
Ukupna tvrdoća	>60	mg/l Ca CO ₃
Vanadij	5,0	µg/l

Tablica 8. Granične vrijednosti radioaktivnosti vode za piće

Parametar	Granična vrijednost parametara	Mjerna jedinica
Tricij	100	Bq/l
Ukupna primljena doza	0,10	mSv/godina

Ukoliko se procijeni na osnovi obvezatnih pokazatelja kakvoće vode da ne postoji onečišćenje vode dopunske indikatorske pokazatelje kakvoće vode nije potrebno analizirati.

5.2. Odpadne vode

U **otpadnim vodama** koje su već korištene u neku svrhu nalaze se tvari organskog i anorganskog podrijetla. U transformaciji organske tvari osobitu ulogu imaju mikroorganizami. Ako je radi procesa oksidacije potrošen kisik prevladavaju anaerobni procesi, a kao međuprodukti pojavljuju se različiti spojevi neugodnog mirisa (sumporovodik, amonijak). Suprotno tomu kod aerobnih procesa ne dolazi do njihovog oslobađanja pa je kod pročišćavanja vode važna nazočnost kisika. U anaerobnim uvjetima dolazi do razgradnje ugljikohidrata (šećer, škrob), koji služe kao hranjiva podloga mikroorganizmima. Celuloza i drugi visokomolekularni spojevi razlažu se na metan, ugljični dioksid i vodik, a bjelančevine do sumporovodika i amonijaka. Iz masnih kiselina i njihovih soli nastaje metan i ugljični dioksid. Ovi procesi razgradnje organske tvari pod utjecajem mikroorganizama zbivaju se uz sudjelovanje različitih enzima. Anorganske soli (sulfati, nitrati) reduciraju se u sulfide, nitrite i amonijak.

6. LITERATURA

Alloway, B.J., Ayres, D.C. (1994): Chemical principles of environmental pollution, Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, Glasgow.

Bašić, F., Bičanić, V. (1994): Bodenschutzkonzeption in Kroatien, II Expertagung der Arbeitsgruppe Bodenschutz von Donauländer, Nitra, 18.

Bašić, F., Kisić, I., Mesić, M., Butorac, A. (1999): Studija stanja i projekt rekultivacije tla isplačne jame plinske bušotine Kalinovac – 17. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za opću proizvodnju bilja, elaborat, Zagreb, 39 str.

Bašić, F., Dadaček, Nada (2001): Održivo gospodarenje poljoprivrednim tlom. Visoko gospodarsko učilište u Križevcima, Križevci, 94 str.

Bašić, F., Kisić, I., Mesić, M., Zgorelec, Ž., Vuković, K., Sajko, K., Jurišić, A. (2006): Trajno motrenje ekosustava okoliša CPS Molve. Agronomski fakultet sveučilišta u Zagrebu, Zavod za opću proizvodnju bilja, elaborat, Zagreb, 58 str.

Butorac, A., Bašić, F., Turšić, I., Vuletić, N. (1988): Optimalni plodored u proizvodnji duhana tipa Virginia u agroekološkim uvjetima Podravine. Fakultet poloprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, 33.str., Zagreb.

Connell, D.W., Miller, G.J. (1984): Chemistry and Ecotoxicology of Pollution, John Wiley and Sons, New York.

Fish, H. (1992): Charper 3 in Harrison, R.M. (ed) understanding Our Environment (2nd edition) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Harni, V. (2001): Ekološke teme - pesticidi. Izvor : [www. poliklinika-harni.hr teme/ekoteme/02pesticidi.asp](http://www.poliklinika-harni.hr teme/ekoteme/02pesticidi.asp)

Kisić, I., Bašić, F., Seletković, Z., Mesić, M., Vadić Željka, Vuković Ivana., Sajko, K. (2006): Agroekološki elaborat stanja tala s projektom rekultivacije bušotinskih radnih prostora i isplačnih jama polja Bilogora. Zavod za opću proizvodnju bilja Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, elaborat, Zagreb.

Kisić, I., Bašić, F., Butorac, A., Mesić, M., Nestroy, O., Sabolić, M. (2005): Erozijska tla vodom pri različitim načinima obrade. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

Kovač, A. (2009): Ugljen, nafta i prirodni (zemni) plin. Izvor: email: kkovac@chem.pmf.hr

Prpić, B. (1988): O budućnosti šuma u Hrvatskoj, Šumarski list 112, Zagreb.

Racz, Z. (1990): Tlo i ekološki problemi današnjice. Poljoprivredna znanstvena smotra, str. 183-194, Zagreb.

Ross, S. (1989): Soil Processes, Routledge, London.

Špoljar, A., Stojnović, M., Kamenjak, D., Dadaček Nada., Andreato Koren Marcela. (2001): Influence of Vetch and Oat Growth in Crop Rotation on Soil Properties. Agricu lturae Conspectus Scientificus, Vol. 66., 127 – 137 str., Zagreb.

Špoljar, A. (2008): Utjecaj gnojidbe na fizikalno-kemijske značajke tla. Disertacija, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 148 str.

Špoljar, Andrija., Čoga, Lepomir., Kušec, Vlado., Kamenjak, Drago., Pavlović, Ivo., Kvaternjak, Ivka (2008): Onečišćenost tala Geografsko botaničkog rezervata Đurđevački pijesci teškim kovinama. Agronomski glasnik, str. 7-19, Zagreb.

Tomić, F. (1988): Navodnjavanje. Savez poljoprivrednih inženjera i tehničara hrvatske i Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

Vidaček, Ž. (1992): Eksploatacija melioracijskih sustava, autorizirana predavanja, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

*** Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. NN br. 66/01; 87/02; 48/05 i 90/05.

*** Pravilnik o praćenju kakvoće zraka. NN br. 178/04.

*** Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. NN. Br. 46/07.

*** Grupa autora (2008): „Program trajnog motrenja onečišćenja tala Hrvatske“- LIFE 05 TCY/CRO/000105. Agencija za zaštitu okoliša i Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.