Identifikacija onečišćenja u površinskim slojevima tla i utjecaj na zdravlje ljudi

Mlinarić, Patricia

Undergraduate thesis / Završni rad

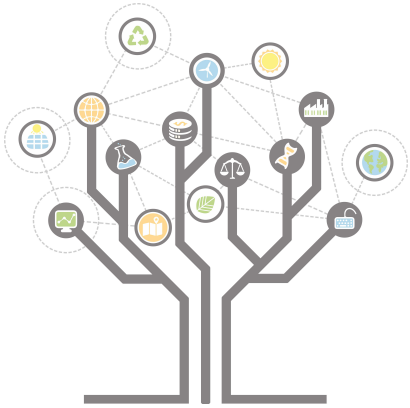
2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:898052

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Identifikacija onečišćenja u površinskim slojevima tla i utjecaj na zdravlje ljudi

Mlinarić, Patricia

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:898052

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2020-11-02**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

PATRICIA MLINARIĆ

IDENTIFIKACIJA ONEČIŠĆENJA U POVRŠINSKIM SLOJEVIMA TLA I UTJECAJ NA ZDRAVLJE LJUDI

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

IDENTIFIKACIJA ONEČIŠĆENJA U POVRŠINSKIM SLOJEVIMA TLA I UTJECAJ NA ZDRAVLJE LJUDI

KANDIDAT:

Patricia Mlinarić

MENTOR:

Doc.dr.sc. Jelena Loborec, dipl.ing.geoteh.

NEPOSREDNI VODITELJ:

Dr.sc. Dragana Dogančić, dipl.ing.geol.

VARAŽDIN, 2017.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

Identifikacija onečišćenja u površinskim slojevima tla i utjecaj na zdravlje ljudi

(naslov završnog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc.dr.sc. Jelene Loborec**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 11.09.2017.

Patricia Klinarić

(Ime i prezime)

Klinarić Patricia

(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Promatrani procesi pedogeneze, tumačena morfologija i klasifikacija te definirane vrste ukazuju na sve funkcije i namjene tla. Postoji velik broj onečišćujućih tvari koje se svakodnevno akumuliraju u površinske slojeve tla i na taj način degradiraju njegovu kvalitetu. U osnovi postoje dva izvora onečišćenja tla, ono lokalno vezano uz industrijske procese i difuzno onečišćenje nastalo kao rezultat poljoprivrednih aktivnosti pri čemu dolazi do prirodnih atmosferskih procesa koji potpomažu akumulaciji onečišćujućih tvari. Slijedom svih današnjih aktivnosti značajna je pojava nitrata i pesticida koji se najviše upotrebljavaju u poljoprivredi, ali i teških metala. Navedene tvari ranije akumulirane u tlo putem hranidbenog lanca dospijevaju u ljudski organizam, utječu na pojavu različitih vrsta bolesti i narušavaju ljudsko zdravlje. Kako bi se to spriječilo koriste se analitičke metode koje identificiraju i analiziraju postojeće onečišćenje tla.

KLJUČNE RIJEČI: *tlo, onečišćujuće tvari, akumulacija, zdravlje ljudi*

SUMMARY

The observed pedogeneous processes, interpreted morphology and classification as well as defined species indicate all functions and purposes of the soil. There is a large number of pollutant substances that accumulate on the surface layers of the soil daily and thereby degrade its quality. There are basically two sources of soil contamination, local one related to industrial processes and diffuse pollution as a result of agricultural activities, resulting in natural atmospheric processes that encourage accumulation of waste materials. As a result of all today's activities, there is a significant presence of nitrates and pesticides that are mostly used in agriculture, but also heavy metals. These substances previously accumulated in the soil through the food chain come into the human body, affect the appearance of different types of diseases and disrupt human health. To prevent this phenomenon people use analytical methods that identify and analyze existing soil contamination.

KEYWORDS*: soil, polluting substances, accumulation, human health*

Sadržaj

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI ..... **Error! Bookmark not defined.**

1. UVOD 1

2. TLO 2

2.1. Nastanak tla 2

2.2. Vrste tla 6

2.3. Funkcija tla 7

2.3.1. Proizvodno - gospodarska uloga 8

2.3.2. Ekološko - regulacijska uloga 8

2.3.3. Prostorna uloga tla 8

2.3.4. Konzervacijsko – arhivska uloga 9

2.4. Problematika 9

3. ONEČIŠĆENJE TLA 11

3.1. Izvori onečišćenja tla 11

3.1.1. Točkasti (lokalni) izvori onečišćenja 13

3.1.2. Difuzni izvori onečišćenja 13

3.2. Onečišćenje tla poljoprivredom 14

3.3. Onečišćenje tla odlaganjem otpada 15

4. UTJECAJ NA ZDRAVLJE LJUDI 16

4.1. Teški metali 16

4.1.1 Živa (Hg) 17

4.1.2 Olovo (Pb) 18

4.1.3 Arsen (As) 18

4.1.4 Kadmij (Cd) 19

4.2. Nitrati 19

4.3 Pesticidi 21

5. ANALITIČKE METODE IDENTIFIKACIJE ONEČIŠĆENJA 22

5.1. Uzorkovanje tla 22
5.2. Priprema uzoraka 26
5.3. Laboratorijske analize 27
5.4. Izvješća 28
6. ZAKLJUČAK 30
7. LITERATURA 31

1. UVOD

Tlo predstavlja jedno od najvećih resursa čovječanstva. Zbog izrazito sporog procesa nastanka, tlo se smatra neobnovljivim ili u najboljem slučaju uvjetno obnovljivim resursom. Nositelj je brojnih funkcija neophodnih za život na Zemlji od kojih je najznačajnija primarna uloga gdje se organska tvar proizvodi u procesu fotosinteze, putem opskrbe biljke vodom, zrakom i hranivima. U toj ulozi tlo je nezamjenjiv temelj poljoprivrede i šumarske proizvodnje. U svojoj masi pedosfera akumulira dio oborinske vode, vrši njenu filtraciju, a putem koloidnog kompleksa veže različite tvari koje u procesu prirodnog ili antropogenog utjecaja izmjenjenog kruženja tvari pristižu u tlo. Na taj način tlo štiti podzemnu vodu i spriječava daljnje onečišćenje. Osim toga, tlo kao dio krajolika pruža prostor za širenje urbanih sredina, prometnica, rekreacijskih površina, za odlagalište otpada i drugo. Ukoliko bilo koja od njegovih funkcija, a posebice njegova plodnost, privremeno ili trajno dođe u pitanje, govori se o onečišćenju tla. Unošenjem onečišćujućih tvari te pretjeranim i neodgovornim korištenjem tla polako dolazi do snižavanja njegove produktivnosti, a time i do moguće degradacije tla. Stoga je proces onečišćenja tla gotovo uvijek jednosmjeran, bez realne mogućnosti vraćanja u prethodno stanje. Procesi onečišćenja su veoma raznovrsni, a mogu biti prirodni ili antropogeni. Prirodni procesi su procesi pedogeneze, odnosno evolucije tla koji neizbježno dovode do smanjenja plodnosti tla. No, veću opasnost predstavljaju onečišćenja prouzrokovana antropogenim utjecajima koja su rezultat širenja životnog prostora čovjeka. Intenzivna biljna proizvodnja, primjena teških strojeva i agrokemikalija poput mineralnih gnojiva i pesticida dovode poljoprivredu kao najvećeg tzv. difuznog onečišćivača okoline. Uz to, antropogeni izvori su još industrijska proizvodnja koja svojim emisijama u okoliš uzrokuje kisele kiše i onečišćenje zraka, zatim odlagališta komunalnog i industrijskog otpada te primjena fosilnih goriva u urbanim sredinama i prometu. Najveći problem predstavljaju teški metali poput arsena, kadmija, olova, kroma i žive koji putem hranidbenog lanca dospijevaju u sve žive organizme, pa tako i u čovjeka. Njihova prisutnost u ljudskom organizmu može prouzročiti brojna zdravstvena oboljenja kao i tokično djelovanje na organe kao što su pluća, bubrezi, jetra, žuć i probavni trakt. U svrhu toga, provode se laboratorijska ispitivanja onečišćenog tla i prethodni pricip uzorkovanja tla za potrebnu analizu. Metode identifikacije onečišćujućih tvari obuhvaćaju tehnike atomske spektroskopije kojima se određuju njihove koncentracije s ciljem da ne dosegnu maksimalno dozvoljene i tako ugroze ljudsko zdravlje.

2. TLO

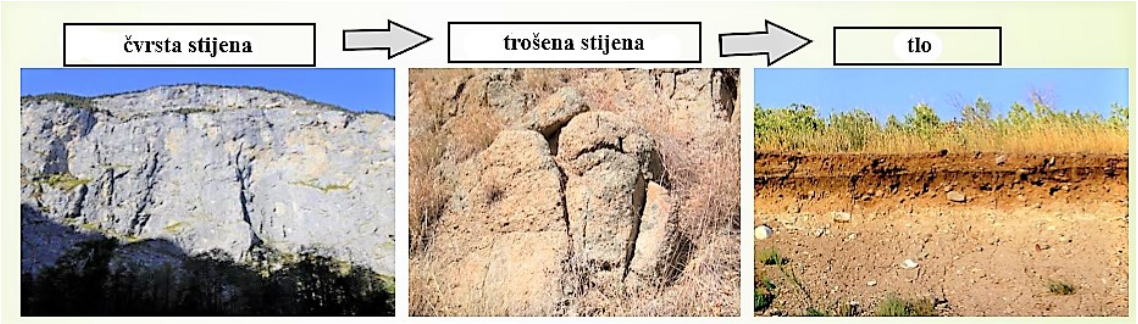
Tlo, kao dio ekološke trijade uz vodu i zrak, ključna je sastavnica svih kopnenih ekosustava, što je osnova za proces fotosinteze kao temeljnog procesa života na Zemlji. Predstavlja rastresiti sloj Zemljine kore, a sastavljeno je od krute, tekuće i plinovite faze. Na vrstu i sastav tla utječu pedogenetski čimbenici (matični supstrat, klima, reljef, organizmi) i pedogenetski procesi, poput trošenja minerala, geneze sekundarnih minerala, geneza humusa i drugi.

Definiciju za tlo iznio je Komitet ministara Vijeća Europe (1992), a glasi: "Tlo je integralni dio Zemljina ekosustava koji se nalazi na prijelazu između Zemljine površine i geološke podloge. Po dubini je najčešće podijeljeno na nekoliko horizonata, koji se postupno smjenjuju. Posjeduje specifična fizikalna, kemijska i biološka svojstva, s različitim funkcijama u prirodi i gospodarstvu. Polazeći od povijesno najstarijeg načina korištenja tla, u poljodjelstvu, zatim šireg ekološkog gledišta, te novijih potreba zaštite okoliša, koncepcija tla obuhvaća također porozne sedimentne stijene zajedno sa rezervama podzemne vode" [1].

2.1. Nastanak tla

Smatra se da je tlo neobnovljiv ili uvjetno obnovljiv resurs zbog izrazito sporog procesa nastanka i razvoja. Tako se tlo smatra ograničenim dobrom, jer je za formiranje jednog centimetra tla potrebno i do stotinu godina. Prema svojim značajkama, tlo je živi organizam koji nastaje (rađa se), mijenja se, raste (povećava masu, volumen, dubinu) i razvija, odnosno podliježe evoluciji. Tlo ne može umrijeti, ono može samo trajno izgubiti svoju funkciju i namjenu.

Sastav tla čini mineralna (anorganska) i organska tvar. Mineralni dio tla nastao je iz matične stijene, a organski iz ostataka organizama vrlo složenim procesima tvorbe tla – pedogeneze. Nakon procesa trošenja stijena prikazanog na slici 1. dolazi do sinteze produkata tog trošenja i tako nastaju novi – sekundarni minerali (alumosilikati), zatim naseljavanjem živim organizmima na trošinu, dolazi do stalnih promjena u procesu evolucije. Od elemenata najviše su zastupljeni silicij (Si), aluminij (Al) i željezo (Fe), a nešto manje ima kalcija (Ca), magnezija (Mg), kalija (K) i natrija (Na). U minimalnim količinama ima fosfora (P) i sumpora (S). Od ostalih elemenata najviše su zastupljeniji kisik (O), ugljik (C) i dušik (N) [2].



Slika 1. Proces trošenja stijena i nastajanja tla (izvor: http://www.slideserve.com/wind/tro-enje-nastavak)

Sljedeći navedeni procesi djeluju na ukupnost trošenja i razgradnje stijene, odnosno na promjenu Zemljine kore:

• *Fizikalni procesi* obuhvaćaju trošenje površine stijene pri čemu nastaju pukotine i prsline, ali bez značajnih promjena u kemijskom ili mineraloškom sastavu. Proces započinje deformacijom stijenske mase uzrokovan tektonskim silama koje izazivaju pucanje stijenske mase radi male plastične deformacije. Intersticijska voda u stijeni tijekom smrzavanja ekspandira i nastaju pukotine. Voda se nakuplja u novostvorenim pukotinama te se zimi smrzava i ekspandira što uzrokuje pucanje i odlamanje dijelova stijene. Odlomljeni manji komadi stijena se sudaraju i dolazi do abrazije. Također, u fizikalne se procese ubraja prodiranje i širenje korijenja biljaka u pukotinama stijena što doprinosi trošenju stijene [2].

• *Kemijski procesi* od velike su važnosti pri nastanku tla i oni ovise o prisutnosti vode. Nakon što su fizikalni procesi usitnili stijenu, novostvorena čvrsta faza podložna je daljnjoj kemijskoj promjeni. Oksidacija, hidratacija i hidroliza najčešći su kemijski procesi koji utječu na raspadanje stijena. Proces oksidacije stijene najučinkovitiji je kada se voda nalazi unutar šupljina i pora u stijeni. Reakcije prevladavaju na mjestima gdje su dostupni O_2, H_2O i otopljeni plinovi pa tako nastaju tla žute, smeđe i crvene boje. Kod hidrolize dolazi do kemijske reakcije između vode i mineralnih tvari pri čemu nastaje ili se troši proton (H^+) ili elektron (OH^-), dok kod hidratacije voda obavija katione tvoreći tako hidrat, spoj u kojem je voda integrirana u kristalnu strukturu tvari. Gline, koje se uz druge organske spojeve nalaze u tlu, tipični su produkti procesa hidrolize aluminijevih i željezovih silikata koji se pretvaraju u minerale glina i/ili željezove okside [2].

• *Biološki procesi* nastali su djelovanjem živih organizama u fizikalnom ili kemijskom procesu trošenja stijene. Brojni jednostanični i višestanični organizmi (bakterije, gljive, lišajevi) žive na

stijenama i izlučuju produkte svog metabolizma u okoliš, a između ostalog i različite kiseline koje otapaju fosfor i kalcij unutar stijene i doprinose njegovom daljnjem trošenju. Mikroorganizmi razgrađuju biljne i životinjske ostatke koji se nalaze na površini tla te sudjeluju u transformaciji dušikovih spojeva, a zatim se ostatak organskih tvari akumulira u obliku humusnih tvari [2].

Znanstvenici su iznijeli [2] matematičku hipotezu o nastanku tla kao funkciju aktivnih (K, B, Ž) i pasivnih čimbenika (R, M, t) :

$$T = f \cdot (M \cdot K \cdot R \cdot B \cdot \check{Z}) \cdot t \qquad (1)$$

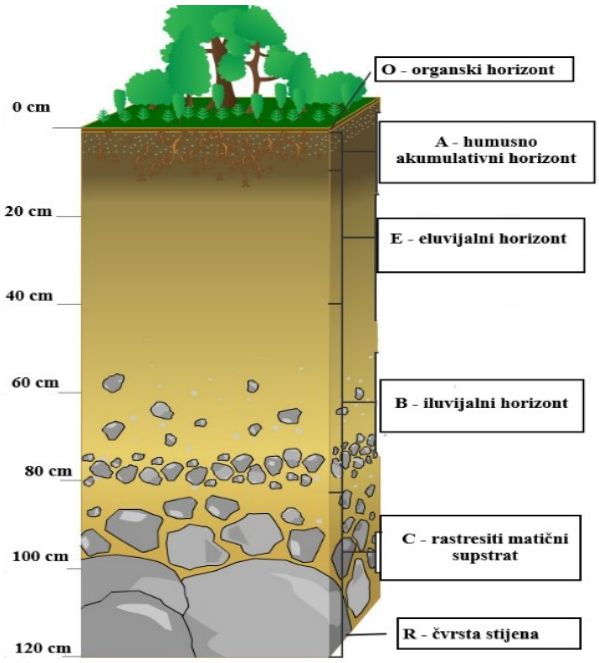
gdje je:

T - tlo, M - matična stijena, K - klima, R - reljef, B - biljni organizmi, Ž - životinjski organizmi, t – vrijeme

Usuglasili su se da tlo nije nastalo slučajno, već da svako pojedinačno tlo posjeduje jedinstvenu značajku te da na nastanak tla utječu matična stijena, klima, organizmi, reljef i vrijeme. Odnosno, tlo je nastalo tijekom vremena kao posljedica klimatskih i bioloških procesa na određenom mjestu te s obzirom na vrstu matične stijene. Temperaturne promjene, vjetar, bujične vode, živi organizmi, fizikalni i biološki čimbenici stalno mijenjaju Zemljinu koru, a tako se mijenja i površinski dio u produkt koji je u ravnoteži s atmosferom, hidrosferom i biosferom kao što prikazano na slici 1. Ukupnost svih navedenih procesa koji utječu na promjenu Zemljine kore naziva se razgradnja ili trošenje stijene [2].

Vanjska morfologija tla određena je reljefom, živim (vegetacijskim) i mrtvim pokrovom (skeletne površine, mrtvi organski pokrov, površine voda stajaćica i tekućica) dok je unutrašnja morfologija (profil) tla najvažniji pokazatelj njegova postanka, dinamike i svojstava.

Iz pedoloških profila proučavaju se okomiti presjeci tla od površine do matične stijene, sklop tla, tekstura, struktura, poroznost i boja. Sklop čine horizonti definirani kao slojevi tla nastali djelovanjem pedogenetskih faktora te se označavaju velikim slovima [2]. Na slici 2. prikazan je shematski prikaz profila tla na kojem su naznačeni horizonti s dubinom.



Slika 2. Profil tla (modificirano prema: https://eucbeniki.sio.si/geo1/2516/index2.html)

Morfologija tla temelji se na razvoju slojeva (horizonata) tijekom nastanka i razvoja tla. Organski sloj predstavlja O - horizont kojeg mnoga tla nemaju, ali postoji u šumama i močvarama i tamno smeđe je boje. U njemu prevladavaju organski materijali i aerobni uvjeti. Ispod njega nalazi se A - horizont koji označava gornji dio tla i sastoji se od mineralnih čestica i fino dispergirane organske tvari. Mnoga tla ga imaju, kod starih tala je erodirana, a mlada tla ga nemaju. Predstavlja zonu trošenja i izlučivanja u kojem je humus izmiješan s mineralnim dijelom tla uz prisutnost živih organizama i glavninom korijenskog dijela. B - horizont označava dublji dio tla i zove se zona akumulacije. Soli (hidroksidi i oksidi Fe, Al, Mn) i gline nastale trošenjem u gornjoj zoni tla ovdje se akumuliraju. U njemu prevladava izvorna struktura stijene, iluvijalni materijal, glina, karbonati, željezo i aluminij. Stoga se još naziva i iluvijalni horizont te ga većina tala sadrže. U njemu prevladava izvorna struktura stijene, iluvijalni materijal, glina, karbonati, željezo i aluminij. E - horizont nalazi se između A i B horizonta i zove se još eluvijalni ili isprani horizont. Uglavnom se sastoji od minerala otpornih na trošenje te ga nemaju sva tla. C - horizont je zona ishodišnog materijala i predstavlja zonu nekonsolidiranog mineralnog sastava koja još nije u potpunosti zahvaćena procesima ispiranja, trošenja i sl., a ispod njega nalazi se matična stijena od koje je tijekom dugog vremenskog razdoblja nastalo tlo [2, 3].

2.2. Vrste tla

Djelovanjem brojnih čimbenika i procesa na matičnu stijenu nastaju različite vrste tala. Dugogodišnja istraživanja pedosfere u svijetu, ali i u Hrvatskoj, ukazala su da osim osnovnih grupa, postoje i podgrupe tala pa je na osnovu toga predloženo nekoliko sustava klasifikacije tala [4].

Klasifikacija tla vrši se na osnovi morfoloških svojstava utvrđenih na profilu tla i na osnovu analitičkih podataka za fizikalna, kemijska i biološka svojstva, prema važećoj klasifikaciji tla u Hrvatskoj kao i prema Svjetskoj Referentnoj bazi za tlo (WRB[1]) [5]. Klasifikacija Hrvatske - izvorno Jugoslavije je genetska i služi kao osnova za proizvodno - ekološku ocjenu tala. Bazirana je na morfološkim svojstvima tala, koja su lako vidljiva i mjerljiva. Tip tla je osnovna jedinica klasifikacije, a određen je jednotipskom građom profila (karakterističnim slijedom horizonata), osnovnim procesima transformacije, migracije organske i mineralne tvari te kvalitativno sličnim fizikalnim i kemijskim karakteristikama pojedinih horizonata. Različiti tipovi tala s analognim razvojnim stadijima okupljeni su u više jedinice – klase, a različite klase jednakog karaktera vlaženja i sastava vode kojom se tlo navlažuje tvore najviše jedinice klasifikacije – odjele (automorfna, hidromorfna, halomorfna i subakvalna tla) [6, 7]. Tablica 1. prikazuje podjelu tipova tala u Hrvatskoj, tipovi su određeni onim svojstvima koja uzrokuju varijabilnost pojedinih tipova tala.

[1] eng.World Reference Base for Soil Resources

Tablica 1. Klasifikacija tipova tala u Hrvatskoj (izvor: [3])

Odjel	*Klasa*
Automorfna tla	Nerazvijena
	Humusno akumulativna
	Kambična
	Eluvijalno iluvijalna
	Antropogena
	Tehnogena
Hidromorfna tla	Pseudoglejna
	Nerazvijena hidromorfna
	Semiglejna
	Glejna
	Tresetna
	Antropogena
Halomorfna tla	Akutno zaslanjena
	Soloneci
Subakvalna tla	Nerazvijena subakvalna
	Subakvalna tla profila A-C
	Antropogena

2.3. Funkcija tla

Zakon o zaštiti okoliša (*NN, 110/07*) navodi [8]:

• Članak 10: „ Tlo je neobnovljivo dobro i mora se koristiti održivo uz očuvanje njegovih funkcija. Nepovoljni učinci na tlo moraju se izbjegavati u najvećoj mogućoj mjeri. ”

• Članak 20: „ Zaštita tla obuhvaća očuvanje zdravlja i funkcija tla, sprječavanje oštećenja tla, praćenje stanja i promjena kakvoća tla te saniranje i obnavljanje oštećenih tala i lokacija. ”

Tlo je prirodni entitet s višestrukim namjenama koje proistječu iz položaja u ekološkom trojstvu, a od kojih je općepoznata i najvažnija proizvodnja hrane i drugih dobara i sirovina u poljoprivredi i biomase u šumarstvu. Uz to, nositelj je brojnih funkcija neophodnih za život na Zemlji; skladišti, filtrira i izmjenjuje hranjive tvari, vodu i ugljik. Budući da je tlo kompleksan medij, podložan je procesima propadanja i prijetnjama koje u kratkom razdoblju mogu ozbiljno

ugroziti i onesposobiti njegove funkcije. Posljedice se očituju kroz smanjenje plodnosti tla, biološke raznolikosti, kakvoće zraka i vode te klimatske promjene [9].

2.3.1. Proizvodno - gospodarska uloga

Najznačajnija, primarna i nezamjenjiva uloga je proizvodna uloga, odnosno opskrba biljaka vodom, zrakom i hranjivima, što omogućava fotosintezu kao ključni proces za život na Zemlji. U toj ulozi tlo je nezamjenjiv čimbenik života na Zemlji jer omogućuje proizvodnju hrane i organskih tvari, a ujedno osigurava i spremište hranjiva i oborinskih voda za biljke. Iz tih razloga, plodnost čini temelj ove uloge. Osiguranjem dovoljnih količina hrane i drugih poljoprivrednih proizvoda postiže se gospodarska stabilnost svake države. Isto tako, tlo je važan izvor sirovina, najviše za građevinsku industriju u proizvodnji cigle, šljunka, pijeska i drugih materijala ili se pak koristi kao gorivo korištenjem treseta [1].

2.3.2. Ekološko - regulacijska uloga

Tlo ima važno mjesto u biološkom kruženju tvari i energije. Njegovu klimatsko - regulacijsku ulogu određuje sadržaj i ukupna količinu CO_2 i drugih plinova koji uzrokuju tzv. “efekt staklenika”. Ekspanzija poljoprivrede, krčenje šuma, preoravanje stepa i prerija glavni su uzrok emisije CO_2 u atmosferu u količini koja ima utjecaj na klimatske promjene. Puferizacijske sposobnosti tla omogućuju zaustavljanje svih tih tvari koje su naglo ušle u njegovu masu ili su se pak oslobodile mineralizacijom organske tvari kako bi se oduprijelo reakcijskim promjenama tla. Također sve tvari (pesticidi, teški metali, nafta i njezini derivati) koje tlo akumulira, zatim i transformira, postupno se razgrađujući u ekološki bezopasne oblike. U ulozi pročistača vode, tlo štiti pitku vodu od onečišćenja koja u okoliš emitiraju industrija, promet, izgaranje fosilnih goriva i drugi izvori. Najozbiljnije onečišćivalo pitke podzemne vode emitirano iz tla potječe iz poljoprivrednih djelatnosti. To su nitrati iz dušičnih mineralnih gnojiva bez kojih nema visokih prinosa poljoprivrednih kultura. Za plodno tlo potrebna je i visoka biogenost i biološka aktivnost jer što je tlo plodnije, to je ukupan broj organizama i njihova raznolikost veća. Stoga se tlo smatra genskim rezervatom brojnih organizama u ulozi medija biološke raznolikosti [1].

2.3.3. Prostorna uloga tla

Tlo prvenstveno pruža prostor za život i sve djelatnosti čovjeka od stanovanja, rekreacije, poljoprivrede do industrije. Od početka civilizacije do danas čovjek je, mijenjajući prirodnu vegetaciju, unoseći u prostor poljoprivredu i različite infrastrukturne objekte koji isključivo njemu služe, znatno promijenio prirodni, ali time i kulturni krajobraz. Sva infrastruktura uključujući gradske sredine, naselja, prometnice, zračne luke i vodne akumulacije izgrađena je na tlu. Lokacije tih objekata potrebno je uskladiti prema svrsi njihove namjene da ne bi

prouzrokovale trajne i nesagledive posljedice tijekom korištenja objekta. Isto tako, djelotvornost odlagališta otpada uvelike zavisi o tlu na kojem je ono locirano. Osnovni uvjet za dobar smještaj odlagališta je lokacija koja isključuje emisije onečišćenja u okoliš; vodu, zrak, tlo ili biljni svijet na odlagalištu i oko njega. Stoga gospodarenje otpadom predstavlja još jednu od prostornih uloga [1].

2.3.4. Konzervacijsko – arhivska uloga

Tlo je značajan povijesni medij s bogatim geogenim i kulturnim nasljeđem očuvanim u brojnim paleontološkim i arheološkim nalazima. U tlu su konzervirani različiti geogeni znakovi koji omogućavaju rekonstrukciju prirodne povijesti, zatim tragovi geneze koji daju uvid u evoluciju tla te na kraju tragovi čovjeka koji omogućuju rekonstrukciju uvjeta za život na nekom području [9].

2.4. Problematika

Sve opisane uloge tlo ne može obavljati istodobno, neke se međusobno isključuju, a neke nadopunjuju što može biti loše za održivo gospodarenje tlom. Problem predstavljaju prijetnje prema tlu koje su složene i neravnomjerno raspoređene. Zbog jednostavnosti predstavljaju se odvojeno, no u stvarnosti su međusobno povezane. Kada više prijetnji djeluje istovremeno, njihov učinak se povećava. U konačnici, ako se ne provede prevencija potencijalnih prijetnji, dolazi do značajnog stupnja degradacije tla. Pojedini procesi degradacije imaju prirodne uzroke, ali se njihovo napredovanje ubrzava ljudskom djelatnošću. Tematskom strategijom za zaštitu tla Europska komisija [10] identificirala je 8 najznačajnijih prijetnji prema tlu: erozija, smanjenje organske tvari, zbijanje, prekrivanje, prenamjena, acidifikacija, salinizacija i dertefikacija. Erozijom tla gubi se površinski sloja tla djelovanjem vjetra, vode, obrade tla, građevinskim radovima i djelovanjem životinja. Uzrokuje ispiranje i odnošenje najsitnijih i najplodnijih čestica s površine tla te je tako povezana uz gubitak humusa u tlu. Ubrzana mineralizacija organske tvari posebno je velika kod antropogenih tala. Orijentacija moderne proizvodnje na opskrbu biljke hranjivima isključivo primjenom mineralnih gnojiva ima radikalan utjecaj na pad sadržaja humusa što rezultira padom plodnosti tla. Zbijanje tla također je degradacijski proces, a do njega dolazi korištenjem neadekvatnih strojeva za obradu tla. Posljedice se očituju promjenom strukture tla, smanjenjem kapaciteta tla za vodu i zraka i padom plodnosti. Prekrivanjem i prenamjenom tla naseljima, tvornicama, prometnicama, otpadom, pepelom i drugim tlom dolazi do smanjenja ukupne površine tla pa se tako gubi važna

proizvodna uloga, a sve u svrhu industrijskog i urbanog razvoja. Acidifikacija (zakiseljavanje) tla nastaje kao posljedica "kiselih" kiša i intenzivne gnojidbe mineralnim i organskim gnojivima. Tlo tako gubi potrebni kalcij iz tla, a pH se smanjuje. Uz acidifikaciju, bliska je salinizacija koja obuhvaća proces zaslanjivanja tla iz dubljih slojeva i taloženje soli u površinski sloj. To predstavlja problem poljoprivrednim tlima jer se smanjuje broj kultura koje se mogu uzgajati jer su povećane koncentracije soli u tlu toksične za većinu biljaka. Dezertifikacija podrazumijeva nastanak i širenje pustinja, a obuhvaća više procesa degradacije kao što je gubitak plodnog površinskog sloja tla erozijom. Uzroci dezertifikacije su intenzivna poljoprivreda, pretjerana ispaša, uništavanje šuma, klimatske promjene te brojni drugi. Najznačajnije posljedice su smanjenje biološke raznolikosti i plodnosti tla [1].

3. ONEČIŠĆENJE TLA

Pod onečišćenjem tla podrazumijeva se skup procesa unošenja tvari, organizama ili energije u tlo dovodeći tako u pitanje navedene uloge tala. Uvođenje onečišćujućih tvari u tlo može rezultirati oštećenjem ili gubitkom nekoliko funkcija tla i uslijed toga onečistiti podzemne vode. Prisutnost onečišćujućih tvari u tlu iznad određene razine višestruko povećava negativne posljedice za prehrambeni lanac, a time i za ljudsko zdravlje te za sve tipove ekosustava i staništa. Organska onečišćenja, sredstva za zaštitu bilja ili industrijska otapala, razlažu se u većem ili manjem stupnju pomoću mikroorganizama iz tla, dok anorganske tvari dugo zaostaju u tlu. Onečišćivači tla mogu biti teški metali, ugljikovodici, toksični organski spojevi, druge industrijske kemikalije, nutrijentima bogati otpad i slično. Industrijska proizvodnja, tretiranje i odlaganje industrijskog otpada, odlaganje gradskog otpada, naftna industrija, elektrane, transportni izljevi na tlu, rudarenje, vojne djelatnosti glavni su uzroci onečišćenja tla. Opći pristup onečišćenju tla razlikuje zaštitu koja se temelji na uzroku onečišćenja s ciljem sprječavanja daljnjeg onečišćenja tla te postupke s već onečišćenim tlom, remedijaciju i sanaciju.

3.1. Izvori onečišćenja tla

Glavni izvori onečišćenja tla mogu biti prirodnog i antropogenog podrijetla. Prirodni izvori onečišćenja tla su kiše, poplave, požari, suše, vulkanska aktivnost i uvjetovani su prirodnim faktorima: klimom, reljefom i vegetacijom. Najčešći antropogeni uzročnici onečišćenja tla vezani su uz načine korištenja tla poput: poljoprivredne proizvodnje (erozija vodom i vjetrom, melioracije, umjetna gnojiva, pesticidi, zbijanje tla mehanizacijom); iskorištavanja šuma (erozija, smanjenje kapaciteta za vodu); urbanizacije (rast gradova i infrastrukture, odlaganje otpada, zbijanje tla, transport); industrijske proizvodnje (oborine, odlaganje otpada); ratna razaranja (požari, rasipanje toksičnih metala iz streljiva, nuklearno oružje) te ostale incidentne situacije [1]. Prikaz potencijalnih izvora onečišćenja tla i vrste mogućih emisija s onečišćenih lokacija nalazi se u tablici 2. koja čini vodič za identifikaciju mogućih izvora onečišćujućih tvari koje se mogu očekivati u povećanoj količini pri provođenju analize.

Tablica 2. Potencijalni izvori onečišćenja i onečišćujućih tvari (prema: [10])

Potencijalni izvori onečišćenja	Onečišćujuće tvari											
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn	F	PAH	PCB	Dioksini	Ostali
1.Prometna infrastruktura												
Ceste	x	x					x		x			
Aerodromi	x	x		x			x		x			
2. Energetika												
Termoelektrane	x	x	x				x		x		x	
plinare i deponije ugljena	x	x					x		x			
3. Odlagališta otpada												
odlagališta inertnog i opasnog otpada	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
pogoni za spaljivanje otpada	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
4. Industrijska postrojenja												
proizvodnja mineralnih gnojiva	x	x		x			x					sumpor
talionice ruda	x	x		x			x				x	
rafinerije nafte i plina, ljevaonice	x	x	x	x			x					
metalna industrija	x	x	x	x	x		x					
tvornice boje i lakova	x	x	x	x		x	x		x	x		
Tiskare	x	x	x	x			x					
5. Metalne zgrade, mostovi i ostali objekti	x	x	x				x		x	x		željezo
6. Vojni poligoni	x			x		x	x					antimon
7. Poljoprivredna proizvodnja												
tla intenzivne poljoprivrede	x			x						x	Insekticidi na bazi ugljikovodika, atrazin, simazin	
tla na kojim se koristi mulj iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	
kućni vrtovi	x	x		x		x	x					
8. Rudarske djelatnosti												
podzemno rudarstvo i srodne djelatnosti	x	x	x	x	x	x	x		x	x		
površinski kopovi i kamenolomi	x	x	x	x	x	x	x		x	x		

Nadalje, postoje onečišćenja tla koja su uzrokovana jasno ograničenim izvorima (lokalni ili točkasti izvori onečišćenja) i ona koja su uzrokovana difuznim izvorima.

3.1.1. Točkasti (lokalni) izvori onečišćenja

Onečišćenje tla koje je uzrokovano lokalnim (ili točkastim) izvorima uglavnom je povezano s rudarstvom, industrijskim postrojenjima, odlagalištima otpada i ostalim postrojenjima ili djelatnostima tijekom i nakon prestanka njihova djelovanja. Ta postrojenja ili djelatnosti predstavljaju rizik i za tlo i za vodu. Lokalizirano onečišćenje najčešće je rezultat ljudske djelatnosti jer obuhvaća aktivnosti vezane uz neadekvatno odlaganje otpada, neodgovarajuće postupanje s opasnim tvarima, ispuštanja naftnih proizvoda, teških metala i slično [10].

3.1.2. Difuzni izvori onečišćenja

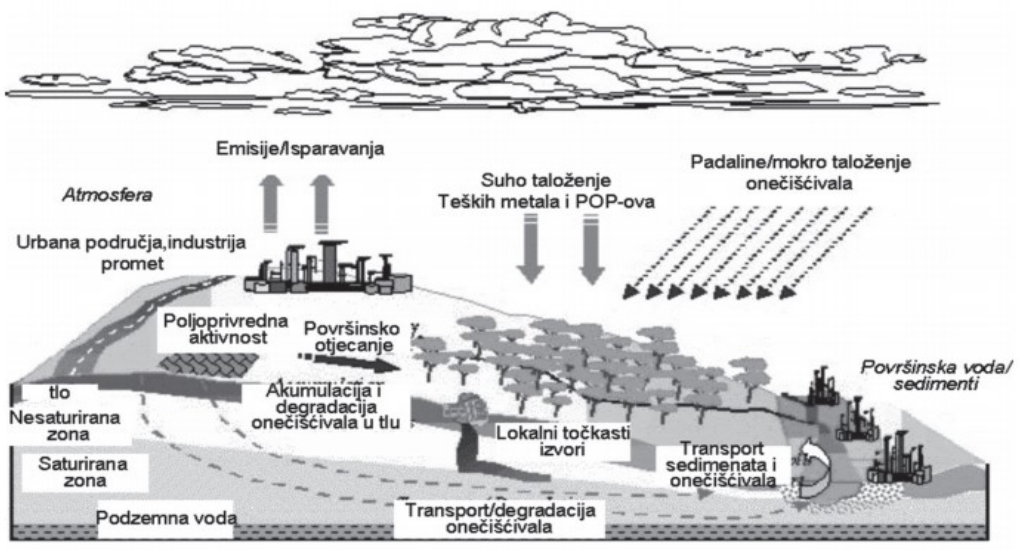
Difuzno onečišćenje uglavnom se povezuje s atmosferskim taloženjem, određenim poljoprivrednim djelatnostima i urbanim područjima koje je uzrokovano ispuštanjem plinova u industriji, prometu i poljoprivredi. Postoje dvije glavne skupine difuznih raspršenih onečišćenja:

1. onečišćenje kao posljedica poljoprivredne aktivnosti i šumarstva, krajobrazne arhitekture, vrtova i parkova, urbane sredine, gdje se ekološki sustav tla mijenja unosom nutrijenata, pesticida, egzogene organske tvari (stajsko gnojivo, kompost, gradski mulj) kako bi se povećala produktivnost ili zaštitilo sadašnje stanje tla
2. onečišćenje koje u tlo ulazi prirodnim putovima, kao što je atmosfersko taloženje i taloženje iz površinskih voda (sedimenti).

Zajednička karakteristika ove dvije skupine tala difuznih izvora onečišćenja je nemogućnost izbjegavanja unosa onečišćujućih tvari za razliku od tala onečišćenih lokalnim izvorima gdje ona služe samo kao podloga za ljudsku aktivnost [10].

Tla su ključni elementi u hidrološkom ciklusu koji određuje kvalitetu podzemnih i površinskih voda te konačno i pitke vode. Tla onečišćena difuznim i lokalnim izvorima, s vremenom izgube funkciju filtriranja i puferiranja u hidrološkom ciklusu.

Poljoprivredno tlo može se onečistiti atmosferskim taloženjem, kroz umjetna gnojiva, tretiranjem s pesticidima, kompostom pa se tako interakcijom onečišćujućih tvari u tlu prouzrokuju dodatni efekti na postojećim mjestima onečišćenja (slika 3.).



Slika 3. Pritisci difuznih i lokalnih izvora onečišćenja tla (izvor: [10])

3.2. Onečišćenje tla poljoprivredom

Poljoprivredno tlo dio je zemljišta koje koristi za poljoprivrednu proizvodnju pod čime se podrazumijeva površinski obrađeni sloj tla, kao i dublji slojevi koji nisu zahvaćeni obradom, uključujući rastresite dijelove supstrata s podzemnom vodom koji mogu također biti onečišćeni tvarima unijetim u zemljište. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (*NN, 9/2014*) [11] poljoprivredna djelatnost svrstava se prvenstveno u difuzne izvore onečišćenja tla i voda. Snažno utječe na okoliš u smislu potencijalnih onečišćenja tla i voda te doprinosi globalnom zagrijavanju zbog emisije stakleničkih plinova. Globalno gledajući, zbog rastućih potreba za proizvodnjom hrane, šire se poljoprivredne površine, intenzivira proizvodnja, povećava se uporaba sredstava za zaštitu, a sve dovodi do povećanog opterećenja okoliša. Posljedica je to neracionalnog pristupa prilikom obrade tla, odnosno rezultat nestručnih agrotehničkih postupaka te masovne i nekontrolirane uporabe raznih kemijskih sredstava (herbicida, fungicida, pesticida) i umjetnih gnojiva [12].

Izravan unos, transport ili taloženje onečišćujućih tvari i njihovo nakupljanje u zemljištu ograničava korištenje istog za poljoprivrednu proizvodnju. Dugotrajna upotreba mineralnih gnojiva onečišćuje tlo metalima i postepeno uzrokuje pojavu zakiseljavanja. Poljoprivredna aktivnost, više negoli ijedna druga djelatnost onečišćuje vodu nitratima, fosfatima i sredstvima za zaštitu bilja. Nemarom ili nepravilnim skladištenjem naftnih derivata, maziva i motornih ulja na poljoprivrednim gospodarstvima također može doći do onečišćenja vode.

3.3. Onečišćenje tla odlaganjem otpada

Pod pojmom *otpad* podrazumijevaju se one tvari koje se određenim aktivnostima pojavljuju kao bezvrijedni sporedni proizvodi. To je u pravilu kruti otpad koji najvećim dijelom nastaje u domaćinstvima kao komunalni otpad i industrijskoj proizvodnji kao tehnološki otpad [13]. Kruti otpad predstavlja ozbiljan problem jer većina metoda koje se koriste za njegovo uklanjanje ima za posljedicu neku vrstu štete za okoliš. Tlo odlagališta pod izravnim je štetnim utjecajem otpada koji je na njemu odložen. Ako odlagalište nije propisno uređeno, dolazi do slučajeva da ispiranjem kišom dolazi do migracije topljivih štetnih tvari s površine tla u podzemne vode. Zatim, tlo koje se nalazi unutar „industrijskog dvorišta“, kao i tlo u blizini industrijskih postrojenja može biti i posredno onečišćeno nekontroliranim ispuštanjem otpadnih voda, taloženjem onečišćenja iz zraka koja na tlo dospijevaju ispiranjem kišom i gravitacijskim taloženjem. Posebno su zabrinjavajuća odlagališta koja se koriste ili su se koristila u prošlosti ne pridržavajući se minimuma tehničkih zahtjeva koji su propisani Pravilnikom o gospodarenju otpadom (*NN, 23/2014*) [14]. Odlagališta otpada, pogoni za spaljivanje otpada i postrojenja za obradu komunalnog otpada glavni su izvori onečišćujućih tvari, točnije teških metala poput olova, kadmija, kroma, bakra te policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) i polikloriranih bifenila (PCB) koji se akumuliraju u tlo.

4. UTJECAJ NA ZDRAVLJE LJUDI

Utjecaj onečišćenja na ljudsko zdravlje i okoliš primarno određuje ocjenu stupnja onečišćenja. Problem predstavljaju onečišćujuće tvari koje mogu dosegnuti maksimalno dozvoljene koncentracije te time utjecati na ljudsko zdravlje, sigurnost hrane, plodnost tla, biološku raznolikost u tlu, podzemnim i površinskim vodama. Uzrok tome je neadekvatna primjena onečišćujućih tvari (količina, uvjeti tla, vrijeme primjene i sl.). Od velikog broja onečišćujućih tvari koje ljudskom djelatnošću dospijevaju u okoliš, a zatim i u čovjeka, svakako jednu od najvažnijih uloga imaju teški metali i dušični spojevi. Utjecaj teških metala i nitrata na čovjeka može izazvati vrlo štetne zdravstvene učinke. Stoga, važno je pripaziti na njihove granične vrijednosti kako bi se izbjegla njihova toksičnost i time ugrozio ljudski život.

4.1. Teški metali

Teški metali su kronično rizične tvari (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn). Ukupan sadržaj teških metala dobar je indikator mogućih incidenata u tlu. Veoma su rasprostranjeni u okolišu, a cjelokupan iznos emisije u okoliš prije ili poslije dospijeva u tlo i vode. Porijeklo teških metala u tlu može biti prirodno ili antropogeno. Prirodno podrazumijeva naslijeđe iz matične stijene, odnosno Zemljine kore pod utjecajem geokemijskih procesa [1]. Teški metali u vidu finih čestica prašine dospijevaju u atmosferu taloženjem u tlu i vodama. Emisije iz antropogenih izvora poput industrije, poljoprivrede, industrijskog i gradskog otpada, sredstva za zaštitu bilja povećavaju prisutne razine teških metala u okolišu. Vodene i zračne struje prenose ih na velike udaljenosti od izvora, dolazeći u tlo i biljke, a prehrambenim lancem dospijevaju i u životinje te u konačnici i u čovjeka [13].

Neki od njih, poput željeza, cinka, nikla, mangana, kroma, bakra i kobalta esencijalni su za pravilno funkcioniranje organizma, pa njihov nedostatak može biti štetan za organizam, isto kao i njihova visoka koncentracija u organizmu. U neesencijalne se ubrajaju živa, olovo, kadmij, arsen, nikal i kositar i oni nemaju poznatu funkciju u organizmu te mogu biti štetni za zdravlje čovjeka. U ljudski se organizam unose inhalacijom i ingestijom, a procijenjeno je da se namirnicama unese oko 90 % metala prisutnih u organizmu [15]. Djeca i trudnice dio su populacije posebno osjetljive na toksične učinke žive, kadmija, olova i arsena. Povišena koncentracija teških metala može biti uzrok nastanka autoimunih oboljenja, pri čemu se stvaraju protutijela usmjerena protiv vlastitih organa (alergije) [16]. Zakonom o poljoprivrednom

zemljištu (*NN, 39/2013*) [17] postavljene su granične vrijednosti dozvoljenih koncentracija teških metala u tlu čije vrijednosti nisu jednake za sve vrste tala kao što prikazuje tablica 3.

Tablica 3. Granične vrijednosti dozvoljenih koncentracija teških metala u tlu

MDK (mg/kg)	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto – ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Prema Pravilniku *(*NN, 9/2014*)* [11] ***s***tupanj onečišćenja zemljišta teškim metalima izračunava se prema jednadžbi:

$$S_o(\%) = \frac{\text{ukupni sadržaj teških metala u zemljištu}}{\text{maksimalno dopuštena vrijednost}} \cdot 100 \qquad (2)$$

Zatim se tlo prema rezultatima svrstava u sljedeće kategorije:

- čisto, neopterećeno zemljište do 25 %
- zemljište povećane onečišćenosti 25 -50 %
- zemljište velike onečišćenosti 50 – 100 %
- onečišćeno zemljište 100 – 200 %
- zagađeno zemljište više od 200 % od graničnih vrijednosti

4.1.1 Živa (Hg)

Živa dospijeva iz prirodnih i antropogenih izvora te je u okolišu široko rasprostranjena. Erozija tla i ispiranje stijena, erupcije vulkana te bakterijska razgradnja organskih živinih spojeva ubrajaju se među značajnije prirodne izvore žive u okolišu. U antropogene izvore ubrajaju se industrije koje koriste živu u tehnološkim procesima, rudarska industrija, izgaranje fosilnih goriva, termoelektrane i spaljivanje otpada. Prije je uporabom pesticida živa dospijevala u prehrambeni lanac čovjeka, ali danas ih njihov sastav isključuje. Rezultati medicinskih

istraživanja ukazuju na toksično djelovanje žive na ljudski organizam [18]. Trovanje živom ogleda se u podrhtavanju mišića, glavoboljama, nesanici, smetnjama u pamćenju i problemima s ravnotežom, odnosno utjecajem na središnji živčani sustav. Stoga se vrši monitoring žive, karakteriziraju se prisutnosti i transformacije žive u okolišu te se donose propisi o maksimalno dozvoljenim koncentracijama [19, 20].

4.1.2 Olovo (Pb)

Olovo je uz živu i kadmij teški metal izrazito otrovnih svojstava. U prirodi se najčešće pojavljuje u obliku sulfida, kao ruda galenit. Glavni izvor onečišćenja olovom bili su ispušni plinovi motornih vozila sve do njihova prestanka uporabe 1. siječnja 2000. godine na području Europske Unije. Rudnici i topionice olova, termoelektrane, proizvodnja akumulatora i baterija te neki herbicidi još su neki od izvora onečišćenja olovom. Mnoge industrije otpuštaju olovo u obliku otpadnih voda koje dospijevaju u vodotoke i jezera, a zatim se talože u mulju. Kako se muljem često gnoje oranice, u tlo se olovo unosi akumulirano iz vode u mulju zajedno s kadmijem i živom. Olovo utječe na gotovo svaki sustav u tijelu, uključujući krv i krvožilni sustav, endokrini, probavni, imunološki te reproduktivni sustav. Najkritičnije ciljno tkivo za olovo je središnji živčani sustav, osobito mozak u razvoju kod kojeg olovo može štetno djelovati na kognitivni razvoj i intelektualne performanse u djece, čak i pri niskim razinama izloženosti [20].

4.1.3 Arsen (As)

Arsen kao ''kralj među otrovima'', imao je utjecaj na ljudsku povijest više nego ikoji otrov ili element. U tlu se nalazi u stabilnom stanju čineći netopljive komplekse s oksidima željeza, aluminija i mangana. Međutim, u reduktivnim uvjetima dolazi do otpuštanja arsena te njegovog izlučivanja u podzemne i površinske vode. Najveći se dio arsena u konačnici adsorbira na čestice sedimenata. Arsen ispušten u zrak iz procesa izgaranja u pravilu se javlja u formi vrlo topljivih oksida. Te čestice se vjetrom prenose na određene udaljenosti od izvora, a suhim i mokrim taloženjem dospijevaju u tlo i površinske vode. U podzemnim i površinskim vodama arsen se najčešće pojavljuje u obliku anorganskih spojeva koji su kancerogeni pa su više opasni za organizam od njegovih organskih spojeva. Značajne koncentracije pojavljuju se u rudarskim područjima, neposredno uz odlagališta otpada, u blizini rudnih ležišta arsena ili u tlima opterećenim pesticidima na bazi arsena. Za razliku od tla, arsen u vodi za piće predstavlja veću opasnost za ljudsko zdravlje. Akutno oboljenje najčešće se pojavljuje nakon unošenja kontaminirane vode ili hrane. Ono se očituje probavnim, srčanim i dišnim smetnjama. Kronični

tip oboljenja posljedica je dugotrajne izloženosti visokim razinama arsena, a djeluje na srčani, kožni, dišni, periferno-živčani sustav i jetru [21].

4.1.4 Kadmij (Cd)

Kadmij je relativno rijedak element u Zemljinoj kori. Njegovo pojavljivanje u okolišu je u neorganskom obliku kao posljedica vulkanskih emisija i trošenja stijena. Mineral kadmija je smjesa dvije cinkove rude: karbonata i silikata. Sirovine za dobivanje fosfatnih goriva najveći su izvor kadmija. Njegovo dobivanje vezano je uz dobivanje cinka jer nastaje kao nusproizvod prilikom suhog i elektrolitskog postupka dobivanja cinka. Količinu kadmija u tlu, vodi i živim organizmima dodatno povećavaju antropogeni izvori poput izgaranja ugljena, nafte, spaljivanja otpada, izgaranja benzina, proizvodnje i uporabe mineralnih gnojiva i dr. Kod kadmija, kao teškog metala dokazano je toksično djelovanje čak i u manjim koncentracijama. Ovaj metal kada dođe u organizam, taloži se u raznim dijelovima tijela odakle djeluje na sve procese u njemu. U organizam čovjeka najčešće dospijeva konzumacijom vode za piće. Akutna oboljenja zahvaćaju prvenstveno bubrege, pluća i jetru te prouzrokuju demineralizaciju kostiju [22].

4.2. Nitrati

Dušik je jedan od esencijalnih i najčešće korištenih elemenata za ishranu biljaka te se u tlo dodaje u velikim količinama. Količina mineralnog dušika u tlu formirana je procesima mineralizacije i mobilizacije iz prirodnih i antropogenih izvora, ali i gubitcima iz tla. Od ukupnog dušika dodanog u tlo oko 50 % uzima biljka, oko 25 % veže se u tlu i oko 25 % gubi se putem ispiranja, denitrifikacije i drugih mehanizama. Najznačajniji procesi u ciklusu dušika koji utječu na koncentraciju nitrata u tlu i vodi su nitrifikacija i denitrifikacija. Nitrifikacija je proces biološke oksidacije amonijevih iona, a odvija se u dva stupnja; prvo oksidacijom amonijaka u nitrit, a zatim oksidacijom nitrita u nitrat. Nastali nitrati su biljci pristupačni, utječu na rast biljke ili u tlu mogu biti reducirani procesom denitrifikacije. Denitrifikacija je proces redukcije nitrata u plinovite oblike (N_2O i N_2). Odvija se u uvjetima gdje je slaba prisutnost kisika te bakterije koriste kisik iz drugih izvora. Uz ova dva procesa još se pojavljuje i proces volatizacije koji je prisutan kod svih dušičnih gnojiva na bazi amonijaka (urea, NPK).

Dušikovi oblici kao što je nitratni dušik, u većim koncentracijama mogu uzrokovati zdravstvene probleme kod djece i odraslih. Posljedice povećane koncentracija nitrata u vodi za piće mogu uzrokovati razne bolesti kod djece i odraslih (kao što je methemoglobinemija ili rak). Također, povišene koncentracije nitrata značajan su čimbenik u procesu eutrofikacije u obalnim

područjima gdje su dušični spojevi ograničavajući faktor koji je odgovoran za onečišćenje. Raspršeni izvori onečišćenja uzrokovani poljoprivrednom proizvodnjom smatraju se glavnim uzrokom za navedene probleme. Umjetna mineralna gnojiva koncentrirana nitratima (slika 4.) upotrebljavaju se na poljoprivrednim površinama i predstavljaju najčešći antropogeni izvor onečišćenja u područjima vodocrpilišta zbog dospijevanja nitrata u podzemne vode. Cilj dobrog stanja kakvoće podzemne vode obuhvaća mjere i uvjete Akcijskog programa zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog podrijetla (*NN, 15/2013*) [23] i podrazumijeva da su koncentracije nitrata niže od koncentracija propisanih Nitratnom direktivom (*91/676/EEC*) [24]. Međutim, istjecanje iz septičkih jama i neodgovarajuće izgrađeni kanalizacijski sustavi, atmosferska depozicija i primjena organskih gnojiva (gnojnice, gnojovke i krutog stajskog gnojiva) doprinose onečišćenju nitratima kao i problemima povezanim s tim onečišćenjem. Ispiranjem i isparavanjem dušika u organskim gnojivima gubi se vrijedan izvor dušika koji treba nadomjestiti sve skupljim mineralnim gnojivima pa je šteta višestruka [25].



Slika 3. Mineralna umjetna gnojiva (izvor: http://www.orozpharm.hr/wp-content/uploads/2015/03/gnojiva-79484-1208_L.jpg)

Unos nitrata kod ljudi uglavnom se odvija probavnim traktom konzumacijom voća, povrća, mesa i pitke vode. Nitrati sami po sebi pokazuju vrlo malo toksično djelovanje za ljudski organizam, ali njihovi metaboliti i produkti rekacija koji se tvore u ljudskom organizmu mogu prouzrokovati anemiju, cirozu jetre, kardiovaskularne bolesti, kao i uzrokovati njihovu kancerogenost [26].

4.3 Pesticidi

Poljoprivredu i njezin daljnji napredak danas je teško zamisliti bez primjene različitih vrsta pesticida [27]. Zajedno su s mineralnim gnojivima najčešće korištena sredstva za povećanje produktivnosti uzgoja različitih biljnih kultura. Iako je njihova uloga prvenstveno zaštitna jer služe za suzbijanje nametnika, ostatci pesticida u tlu prouzrokuju ozbiljnu štetu poljoprivrednicima. Stoga bi idealan pesticid bio onaj koji se u tlu zadrži onoliko koliko je potrebno da usjev zaštiti od nametnika, a pritom u tlu i prinosu ne ostavi štetne ostatke [1]. Nažalost, još uvijek, to nije moguće. Posljedice njihove prekomjerne i nekontrolirane upotrebe usko su vezane s karencom te sežu do te mjere da stvaraju potencijalni rizik za ljudsko zdravlje. Karenca je najkraći propisani vremenski rok koji mora proći od posljednje primjene pesticida do vremena berbe ili žetve, a naznačen je na proizvodu [28]. Pridržavanjem karence smanjio bi se štetan utjecaj na tlo i vode, a samim time i na čovjeka. Iako pesticide najviše očekujemo u hrani biljnog podrijetla oni jednostavno ulaze u čitav hranidbeni lanac te se tako zadržavaju zbog svoje spore razgradnje, a zatim nakupljaju u pojedinim tkivima. U organizam ulaze u obliku para, krutih i tekućih aerosoli preko kože, ingestije ili respiratornog sustava [16]. Mogu se očekivati nagla i teška trovanja te mogućnost akutnog ili kroničnog učinka. Najčešće su bolesti reproduktivnog i probavnog sustava kao i pojava alergija i astme. Iz navedenih razloga nacionalne i međunarodne institucije provode sustavno praćenje razina ostataka pesticida u različitim proizvodima i uvode regulirajuću kupnju i potrošnju poljoprivrednika. U skladu s odredbama Zakona o održivoj uporabi pesticida *(NN, 14/2014*) [29] sve osobe koje prilikom obavljanja svoga rada na bilo koji način dolaze u doticaj s pesticidima moraju završiti program izobrazbe o sigurnom rukovanju pesticidima i pravilnoj primjeni pesticida. Cilj je tako osigurati održivu uporabu pesticida smanjenjem rizika i učinaka uporabe na zdravlje ljudi i okoliš kao i poticanje postupaka integrirane zaštite bilja.

5. ANALITIČKE METODE IDENTIFIKACIJE ONEČIŠĆENJA

Razvoj novih analitičkih metoda, kao i mogućnost jednostavnijeg rada na terenu danas olakšava provedbu motrenja tla. Konačna klasifikacija tla određuje se na osnovi analitičkih podataka pristiglih iz laboratorija. Ispitivanje parametara tla omogućuje identifikaciju onečišćenja s obzirom na prijetnje prema tlu. Kod analitičkih metoda za interpretaciju rezultata koriste se tablice graničnih vrijednosti navedenu u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (*NN, 9/2014*) [11]. One daju uvid u količinu stvarno raspoloživih elemenata u tlu.

Nakon što su izvedena pregledna i/ili detaljna istraživanja onečišćenog tla u skladu s ISO normom [30] te rezultati istraživanja ukazuju da onečišćenje može dosegnuti kritične granice koncentracija koje utječu na ljudsko zdravlje, sigurnost hrane, plodnost tla i povećanje ekološkog rizika u smislu biološke raznolikosti u tlu te podzemnim i površinskim vodama, za potrebe identifikacije utvrđuju se kriteriji i plan uzorkovanja tla i vrste analitičkih metoda. Kriteriji za utvrđivanje analitičkih metoda jesu [10]:

- kemijske tvari koje onečišćuju i specifikacija analiza prema ISO standardima
- tipične koncentracije šireg područja i granične koncentracije za tla te specifikacija metoda
- biodostupne i mobilne koncentracije; kemijske ekstrakcijske analize i sekvencijalne ekstrakcije

5.1. Uzorkovanje tla

Tlo se uzorkuje za potrebe znanstvenih ili vlastitih istraživanja tako da se provode pedološke i/ili agrokemijske analize tla. Postupak uzorkovanja tla obuhvaća terenski rad s pravilnim rukovanjem uzorcima tla. Prije izlaska na teren, potrebno je proučiti osnovne podatke o matičnom supstratu, reljefu, klimi te mogućim prijašnjim vodoprivrednim ili poljoprivrednim radovima na istraživanom području. Osnovne geološke, pedološke i klimatske karte jasno to prikazuju. Nakon prikupljanja početnih podataka o tlu slijedi izrada plana uzorkovanja. Planom uzorkovanja određuje se prostorni raspored i broj uzoraka. Uzorkovanje se treba obavljati prema protokolima opisanim u ISO [31,32] standardima gdje su opisane metode uzimanja uzoraka te su dana uputstva za pohranjivanje uzoraka i njihovo obilježavanje. Postoje dvije

metode uzorkovanja onečišćenih lokacija koje određuju prostorni raspored i podjelu terena u zone ili u mrežu:

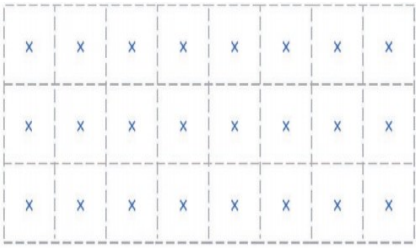
- Nasumično uzorkovanje

  Pogodno je za jednolične terene (polja, livade, rasadnike, homogene oranice) koji mogu biti nasumično uzorkovani kroz čitavo područje. Kako bi se vidio dugotrajan prostorni raspored i geokemijski procesi tla, ove točke potrebno je georeferencirati s GPS-om te uzorkovati na istim lokacijama sljedeći niz godina.

- Mrežno uzorkovanje

  Primjenom mrežnog rasporeda uzorkovanja ostvaruje se jednaka udaljenost između pojedinih uzoraka. Prednost izrade pravilnih mreža (kvadratne, rjeđe trokutne) uzorkovanja su jednostavnost postavljanja mreže na terenu te jasno praćenje promjena u prostornoj distribuciji onečišćujućih tvari. Korisna je za područja gdje nema puno saznanja o varijabilnosti unutar samog terena kako bi se izbjeglo uzimanje nereprezentativnih kompozitnih uzoraka.

  Na slici 4. prikazana je shema mrežnog uzrokovanja tla, dok je na slici 5. prikazano poljoprivredno zemljište na kojem je naznačeno nasumično uzorkovanje.



Slika 4. Mrežno uzorkovanje (izvor: [33])



Slika 5. Nasumično uzorkovanje (izvor: [33])

Pri uzorkovanju potencijalno onečišćenih tala treba voditi računa o prirodi i načinu širenja onečišćenja. Istraživano područje može se podijeliti na odgovarajuće sekcije, ovisno o vrsti opasnih tvari, jačini prijetnje, tipu tla, obliku terena, kvaliteti tla, vegetaciji i slično pa se u tom slučaju primjenuje tehnika uzorkovanja zona radi lakšeg upravljanja. Takav princip uzorkovanja smanjuje broj uzoraka tla naspram mrežnog ili nasumičnog uzorkovanja.

Nakon odabira odgovarajuće metode uzorkovanja slijedi postupno uzorkovanje tla ručno ili strojno kako bi se dobio pregled broja i redoslijed genetskih horizonata koji služe za

determinaciju tla na toj lokaciji. Uzorkovanje tla iz pedološkog profila treba obuhvatiti sve utvrđene horizonte. Ovisno o planiranim analizama uzorci se uzimaju u narušenom i nenarušenom stanju. Za potrebe pedoloških i geokemijskih mjerenja tla uzimaju se linijski uzorci, odnosno uzorci u nenarušenom stanju. Dubine uzorkovanja ovise prvenstveno o tipu onečišćenja. Raspodjela onečišćenja na lokaciji može varirati s dubinom budući da onečišćujuće tvari mogu imati različite izvore i različitu mobilnost, kao i različito ponašanje u interakciji s tlom. Pribor i oprema potrebni za uzorkovanje tla su: sonda/svrdlo/lopata/štihača, nož, vodootporna vrećica za uzorke, obrazac podataka o uzorku, karta terena za označavanje rasporeda uzorkovanja i pribor za pisanje [33].

Sam postupak uzorkovanja jednostavniji je upotrebljavamo li sondu, a ne štihaču. Prikaz uzorkovanja pojedinačnog uzorka sondom slikom 6.:



Slika 6. Uzorkovanje pojedinačnog uzorka tla sondom (izvor: [33])

Postupak obuhvaća:

1. uklanjanje biljnih ostataka s površine tla i utiskivanje sonde u tlo
2. kružno okretanje sonde u tlu, izvlačenje iz tla, a zatim istiskivanje (šipkom ili nožem) uzorka tla u vrećicu za prosječni uzorak



Slika 7. Uzorkovanje pojedinačnog uzorka štihačom (izvor: [33])

Uzorkovanje pojedinačnog uzorka štihačom nešto je duže i zahtjevnije:

1. uklanjanje biljnih ostataka s površine tla
2. otvaranje malog kopa u površinskom sloju tla
3. okomito izuzimanje 2-3 cm tankog sloja tla na lopati štihače
4. odsijecanje (nožem) suvišnih bočnih dijelova od srednjeg dijela uzorka širine 3-5 cm i dužine jednake planiranoj dubini uzorkovanja
5. prenošenje pojedinačnoga uzorka u kantu za prosječni uzorak
6. usitnjavanje pojedinačnoga uzorka rukom i stavljanje u vrećicu

Budući da onečišćenje često migrira do podzemnih voda u obliku koncentriranog onečišćenja potrebno je uzorkovati i površinsku zonu. To zahtjeva veliki uzorkivač, lizimetar, dizajniran za površinske radove na dubinama koje variraju od 15-20 cm do 1,5-1,8 m.



Slika 8. Lizimetar (izvor: http://www.digopaul.com/cn/english-word/lysimeter.html)

5.2. Priprema uzoraka

Nakon dostave uzorka tla do mjesta pripreme, uzorak se rasprostire u plitku posudu, koja ne apsorbira vlagu iz tla i ne uzrokuje onečišćenje, u sloj ne deblji od 15 mm i suši na zraku čija temperatura ne prelazi 40 ˚C. Temperatura sušenja u sušioniku (40 ˚C) se više preferira nego sobna temperatura sušenja prirodnim zrakom jer brže sušenje ograničava promjene izazvane uslijed mikrobiološke aktivnosti. Agregati većeg promjera od 15 mm mogu se usitnjavati već tijekom sušenja, kako bi ubrzali taj proces. Nakon sušenja i usitnjavanja, iz uzorka se odvajaju biljni ostaci i strana tijela. Uzorak se zatim prosijava na sitima promjera 2 mm homogenizira te se razdjeljivačem odvaja dio uzorka za analizu i dio (200 g) za arhivu. Uzorci uzeti cilindrima, kao i oni uzeti radi analize pristupačnog dušika, do analize se čuvaju na temperaturi +4 ˚C. Svi uzorci uzeti u porušenom stanju (izuzev onih uzetih radi analize pristupačnog dušika) arhiviraju se i čuvaju u prostoriji za čuvanje uzoraka tla u razdoblju od šest godina nakon uzorkovanja [33].

5.3. Laboratorijske analize

Laboratorijsku analizu tla potrebno je provoditi radi utvrđivanja kemijskih i mineraloških parametara kako bi se sukladno tome mogla primijeniti i izvršiti kontrola tla, hranjivost tla, racionalna gnojidba te spriječiti nepotrebno otpuštanje viška hranjiva i onečišćujućih tvari u površinske i podzemne vode.

Rezultati kvantitativne analize dobivaju se iz dvaju mjerenja. Jedno je mjerenje mase ili volumena uzorka za analizu, a drugo je mjerenje nekog svojstva koje je razmjerno količini analita u tom uzorku. Analitičke metode se prema prirodi toga završnog mjerenja svrstavaju u [34]:

- *Gravimetrijske metode* određuju masu analita ili nekog spoja koji je u poznatom kemijskom odnosu sa analitom.
- *Volumetrijske metode* mjere volumen otopine reagensa potreban za potpunu reakciju sa analitom.
- *Elektrokemijske metode* mjere električna svojstva kao što su potencijal, jakost struje, otpor i količina elektriciteta.
- *Spektroskopske metode* mjere interakciju između elektromagnetskog zračenja atoma ili molekula analita, ili na mjerenju zračenja koje analit emitira.

Osim klasičnih navedenih metoda postoji i skupina različitih metoda koje se temelje na mjerenju svojstava kao što su odnos mase prema naboju (masena spektroskopija), brzina radioaktivnog raspada, toplina reakcije, brzina reakcije, termička vodljivost, optička aktivnost i indeks loma. Za identifikaciju onečišćujućih tvari u tlu poput teških metala i nitrata upotrebljavaju metode atomske spektroskopije. Metode služe za određivanje elementarnih tvari uzoraka (analita) prema njegovim elektromagnetskim ili masenim spektrima. Atomska spektroskopija obuhvaća tehnnike atomske apsorpcije (AAS), atomske emisije (AES), atomske fluorescencije (AFS) i masene spektrometrije (MS) [35].

Neki kemijski parametri koji se određuju i njihove odgovarajuće analitičke metode koje se primjenjuju u laboratoriju su [10]:

- *pH vrijednost* koja opisuje kiselost ili alkalnost tla. Mjerenje se obavlja kolorimetrijskim ili elektrokemijskim metodama. Kolorimetrijske metode baziraju se na upotrebi indikatora (lakmus papir). Elektrokemijsko određivanje pH vrši se pH-metrima koji

mjere razliku u električnom potencijalu ovisno o aktivitetu H^+ iona. Određivanje reakcije tla vrši se u H_2O (aktivni aciditet) ili u 1 mol/dm^3 KCl (supstitucijski aciditet).

- *Sadržaj karbonata* se kvantitativno određuje volumetrijskom metodom. $CaCO_3$ mjeri se pomoću kalcimetra koji omogućuje mjerenje volumena ili težine oslobođenoga CO_2 pri reakciji karbonatnog tla i solne kiseline.
- *Sadržaj organske tvari (humusa)* uključuje određivanje organskog i ukupnog ugljika suhim spaljivanjem (elementarna analiza). Organski ugljik određuje se sulfokromnom oksidacijom bikromatnom metodom (metoda koja se zasniva na principu mokrog spaljivanja organske tvari pomoću kalijevog bikromata). Reakciju je moguće izmjeriti spektrofotometrijski iz razloga što se narančasta boja otopine (uz prisustvo Cr^{6+}) mijenja u zelenu (prisustvo Cr^{3+}). Promjena boje se koristi za spektrofotometrijsko određivanje organskog ugljika. Primjenjuje se metoda Tjurina ili Walkley-Blacka.
- *Nitrati, nitriti i amonijak*

  Primjenjuje se metoda određivanja topivih frakcija dušika u tlu korištenjem otopine kalcijevog klorida za ekstrakciju te UV/VIS spektrofotometrijske analize mjerenjem apsorbancije na karakterističnoj valnoj duljini za nitrate.
- *Fosfor* se određuje metodom spektroskopije, točnije, emisijske plazma-spektrometrije (ICP-AES) gdje je uzorak fosfora pobuđen induktivno spregnutom plazmom.
- *Teški metali i potencijalno toksični elementi: (Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Sr, Zn, ukupni i pristupačni)*

  Provode se metode ekstrakcije u zlatotopci i tehnike atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Analiza za ispitivanje teških metala mora se izvoditi nakon temeljite digestije kiselinama.

5.4. Izvješća

Temeljem rezultata provedenih laboratorijskih analiza utvrđuju se specifični pokazatelji onečišćenja. Njihove vrijednosti i primijenjene norme unose se u za to predviđene formulare te tako daju uvid u jasno stanje tla kako bi se na kraju mogla izvršiti kvalitetna kontrola i procjena. Primjer jednog takvog izvještaja prikazan je na slici 10.

Specifični parametri - anorganski																								
Ukupni metali / metaloidi																								
Broj	Fe	Al	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	Sr	Zn	Sb	Ba	V	Tl	Be	Ti	Ag
	mg/kg																							
1.																								
2.																								
3.																								
4.																								
5.																								
6.																								
7.																								
Metoda/ ISO nor																								
Pristupačni metali / metaloidi																								
Broj	Fe	Al	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	Sr	Zn	Sb	Ba	V	Tl	Be	Ti	Ag
	mg/kg																							
1.																								
2.																								
3.																								
4.																								
5.																								
6.																								
7.																								
Metoda/ ISO nor																								

Slika 10. Izvješće o ukupnim i pristupačnim metalima (izvor: [10])

6. ZAKLJUČAK

Problematika onečišćenja tla usko je vezana s razvojem modernog društva. Ljudske potrebe, životne navike i interesi, koje priroda ne može zadovoljiti, neprestano rastu. Stoga, ljudska aktivnost predstavlja glavni izvor onečišćenja tla. Nekontrolirana upotreba i nepravilno rukovanje gnojivima i pesticidima bitno prouzrokuju onečišćenje tla i vode iako je njihova svrha prvotno zaštitna. Identifikacija opasnosti za ljudsko zdravlje prvi je korak u procjeni rizika, a uključuje otkrivanje koncentracija potencijalno štetnih tvari u tlu kao što su teški metali. Analize i metode koje se primjenjuju obuhvaćene su analitičkim tehnikama spektroskopije. Na temelju njihovih rezultata dobiva se uvid u konačno stanje tla. Osnovni problem potencijalno onečišćenih tla je nedostatak propisanih graničnih vrijednosti za koncentracije štetnih tvari u tlu s obzirom na načine njihove namjene. Razmjena znanja o čišćenju tla i određivanje ciljeva važni su putevi u pogledu rješavanja onečišćenja, no prevencija daljnjeg onečišćenja treba postati budući cilj.

7. LITERATURA

1. Herceg, N. (2013): Okoliš i održiv razvoj. Synopsis d.o.o., Zagreb

2. Briški, F. (2016): Zaštita okoliša. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

3. Vukadinović, V. :FAO/UNESCO Klasifikacija tala (preuzeto: pedologija.com.hr/literatura/Pedogeneza/FAO.pdf, datum pristupa: 18.07.2017.)

4. Husnjak, S (2010): Svjetska referentna osnovica za tlo (WRB) s primjerima korištenja u Hrvatskoj. Znanstveni članak. Agronomski glasnik 5 – 6/2009. ISSN 0002 -1954 (dostupno na: hrcak.srce.hr/file/79584, datum pristupa: 18.07.2017.)

5. Pravilnik o metodologiji za praćenje stanja poljoprivrednog zemljišta NN, 43/2014 (dostupno na: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_04_43_800.html , datum pristupa 28.08.2017.)

6. Vukadinović,V. Klasifikacija tala (preuzeto: http://pedologija.com.hr/literatura/Pedogeneza/Klasifikacija.pdf, datum pristupa: 18.07.2017.)

7. Martinović, J. (1997): Tloznanstvo u zaštiti okoliša: priručnik za inženjere. Državna uprava za zaštitu okoliša, Zagreb

8. Zakon o zaštiti okoliša *NN, 110/07* (dotupno na: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2007_10_110_3226.html, datum pristupa 25.7.2017.)

9. Bašić F., Tlo kao sastavnica ekološkog trojstva (preuzeto: http://www.geografija.hr/hrvatska/tlo-kao-sastavnica-ekoloskog-trojstva/, datum pristupa: 20.07.2017.)

10. Kučar Dragičević, S. (2008): Izrada programa trajnog motrenja tala Hrvatske s pilot projektom, Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb

11. Zakon o poljoprivrednom zemljištu. *NN, 9/2014*, Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (dostupno na: http://narodne novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html, datum pristupa: 28.08.2017.)

12. Grgić P., (2014) Utjecaj poljoprivrednih aktivnosti na okoliš (preuzeto: https://repozitorij.pfos.hr/islandora/object/pfos%3A396/datastream/PDF/view, datum pristupa: 21.07.2017.)

13. Springer, O., Springer D.(2008): Otrovani modrozeleni planet. Priručnik iz ekologije, ekotoksikologije i zaštite prirode i okoliša, Meridijan.

14. Zakon o održivom gospodarenju otpadom. *NN, 23/2014*, Pravilnik o gospodarenju otpadom (dostupno na: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_02_23_426.html, datum pristupa: 28.08.2017.)

15. Sutlović D. I sur (2011): Toksiokologija hrane, Redak, Split

16. Valić Fedor i suradnici (2001): Zdravstvena ekologija, Medicinska naklada, Zagreb

17. Zakon o poljoprivrednom zemljištu, *NN, 39/2013* (dostupno na: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_04_39_718.html, datum pristupa 25.08.2017)

18. Doležal D., Određivanje žive u vodenom i nevodenom mediju (dostupno na: https://www.crolab.hr/userfiles/file/KAL/analitikauokolisu06.pdf, datum pristupa: 07.09.2017.)

19. Knežević, D. I sur. (2014): Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske. Hrvatska agencija za hranu. (dostupno na: https://www.hah.hr/pregled-upisnika/?preuzmi_misljenje=39, datum pristupa: 27.08.2017.)

20. Mudrovčić, S., Rezić, I. (2014): Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu. International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty od Textile Technology, vol 4. (dostupno na: http://www.ttf.unizg.hr/tedi/pdf/TEDI-4-4-51.pdf, datum pristupa: 01.09.2017.)

21. Petrak, V., Pavlović, G. (2015.): Ekotoksikologija arsena. International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty od Textile Technology, vol 5. (dostupno na: http://www.ttf.unizg.hr/tedi/pdf/TEDI-5-5-86.pdf, datum pristupa: 01.09.2017.)

22. Drčić, D., Pavlović, G. (2014): Ekotoksikologija kadmija. International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty od Textile Technology, vol 4. (dostupno na: http://www.ttf.unizg.hr/tedi/pdf/TEDI-4-4-62.pdf , datum pristupa: 01.09.2017.)

23. Zakon o vodama. *NN, 15/2013*, I. Akcijski program zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog zemljišta (dostupno na: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_02_15_251.html, datum pristupa: 28.08.2017.)

24. Nitratna direktiva *91/676/ECC* (dostupno na: http://www.voda.hr/sites/default/files/nitratna_direktiva_-_91_676_eec_-_1991.pdf , datum pristupa: 28.08.2017.)

25. Filipović, V. I sur. (2013): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama; izvori i procesi. Hrvatske vode, Vol 21 (dostupno na: http://www.voda.hr/sites/default/files/pdf_clanka/hv_84_2013_119-128_filipovic-et-al.pdf, datum pristupa: 02.09.2017.)

26. Miloš, S. i sur. (2016): Znanstveno mišljenje o riziku od nitrata iz povrća. Hrvatska agencija za hranu. (dostupno na: https://www.hah.hr/wp-content/uploads/2015/10/znanstveno-misljenje-o-riziku-od-nitrata-iz-povrca.pdf , datum pristupa: 04.09.2017.)

27. Knežević, Z., Serdar, M. (2011): Procjena rizika od izloženosti ljudi pesticidima unesenim hranom. Hrvatski zavod za javno zdrastvo, Zagreb

28. Sredstva za zaštitu bilja (preuzeto: http://pinova.hr/hr_HR/katalog-proizvoda/sredstva-za-zastitu-bilja, datum pristupa: 02.09.2017.)

29. Zakon o održivoj uporabi pesticida. *NN, 14/2014*, Odluka o proglašenju zakona o održivoj uporabi pesticida (dostupno na: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_02_14_269.html, datum pristupa: 28.08.2017.)

30. ISO 10381-5:2005 Soil quality - Sampling - Part 5: Guidance on investigation of soil contamination of urban and industrial sites (dostupno na: https://www.iso.org/standard/32427.html, datum pristupa 01.09.2017.)

31. ISO 10381-1:2002 Soil quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes (dostupno na: https://www.iso.org/standard/32423.html , datum pristupa 01.09.2017.)

32. ISO 10381-2:2002 Soil quality - Sampling - part 2: Guidance on sampling techniques for investigation of natural, near-natural and cultivated sites (dostupno na: https://www.iso.org/standard/32424.html , datum pristupa: 01.09.2017.)

33. Lončarić Z. i sur. (2014): Uzorkovanje tla i biljke za agrokemijske i pedološke analize.Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek

34. Sakač, N., Matešić – Puač, R. (2015):Praktikum analitičke kemije 2, Kvantitativna analiza za studente preddipllomskog studija kemije na Odjelu za kemiju. Sveučilište Josip jurja Strossmayera u Osijeku. (preuzeto: http://www.kemija.unios.hr/wp-content/uploads/2015/04/PAK2-skripta..pdf, datum pristupa: 02.09.2017)

35. Kemijska analiza materijala (preuzeto: https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1448527575-0-kemijska_analiza_materjala_studentipredavanja.pdf, datum pristupa: 02.09.2017.)

Popis slika

Slika 1. Proces trošenja stijena i nastajanja tla 3
Slika 2. Profil tla 5
Slika 3. Mineralna umjetna gnojiva 20
Slika 4. Mrežno uzorkovanje 23
Slika 5. Nasumično uzorkovanje 23
Slika 6. Uzorkovanje pojedinačnog uzorka tla sondom 24
Slika 7. Uzorkovanje pojedinačnog uzorka štihačom 25
Slika 8. Lizimetar 26