

Utjecaj tla na pronos hranjivih tvari u Varaždinskom aluvijalnom vodonosniku

Zoričić, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:427524>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

IVANA ZORIČIĆ

UTJECAJ TLA NA PRONOS HRANJIVIH TVARI U
VARAŽDINSKI ALUVIJALNI VODONOSNIK

Diplomski rad

ZAGREB, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

IVANA ZORIČIĆ

UTJECAJ TLA NA PRONOS HRANJIVIH TVARI U VARAŽDINSKI ALUVIJALNI
VODONOSNIK

Diplomski rad predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
Radi stjecanja akademskog stupnja

ZAGREB, 2018.

Ovaj diplomski rad je izrađen na Hrvatskom geološkom institutu i Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod vodstvom prof.dr.sc. Marijana Kovačića i neposrednim vodstvom dr.sc. Tamare Marković, u sklopu diplomskog studija Geologije, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu.

ZAHVALA

Veliko hvala...

...Prof. dr. sc. Marijanu Kovačiću na ukazanom povjerenju i savjetima tijekom izrade ovog rada

...Prof. dr. sc. Mladenu Juračiću na pomoći pri odabiru teme i mentora

...dr. sc. Tamari Marković na iznimno velikom strpljenu tijekom izrade ovog rada, ukazanom povjerenju i pomoći prilikom terenskog i laboratorijskog rada

... dr. sc. Martini Šparici Miko i Anamariji Đumbir na pomoći tijekom laboratorijskog rada i ugodnoj radnoj atmosferi

... dipl. iur. Mariji Cindro na razumijevanju kod studentskih problema i pitanja tijekom mog cjelokupnog studiranja

... mojim prijateljima i kolegama s fakulteta koji su mi uljepšali studentske dane

...mojoj obitelji, posebno roditeljima koji su mi omogućili studiranje, na strpljenju i potpori tijekom školovanja

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Diplomski rad

Geološki odsjek

UTJECAJ TLA NA PRONOS HRANJIVIH TVARI U VARAŽDINSKI ALUVIJALNI VODONOSNIK

IVANA ZORIČIĆ

Rad je izrađen na Geološkom odsjeku, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb te na Hrvatskom geološkom institutu, Sachova 2, 10 000 Zagreb u sklopu projekta TRANITAL kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost (HRZZ).

Sažetak: Varaždinska županija poznata je po poljoprivrednoj proizvodnji. Od 70-tih godina na ovom području visoke su koncentracije nitrata u podzemnoj vodi koja se koristi za navodnjavanje i vodoopskrbu. Uvidom u rezultate istraživanja, može se zaključiti da je glavni uzrok visokim koncentracijama nitrata, ortofosfata te metala, prekomjerena gnojidba poljoprivrednih zemljišta umjetnim ali i stajskim gnojivima. Stajski gnoj, posebno gnoj peradi s istraživnog područja pridonosi porastu koncentracije nitrata. Također, upotreba zaštitnih sredstava u voćnjacima pridonijela je porastu sadržaja metala u tlu ali i u podzemnim vodama. Pravovremenom gnojdbom, izgradnjom skladišnih kapaciteta za gnoj te izgradnjom kanalizacijskog sustava na ovom području, navedene posljedice u okolišu mogle bi se smanjiti.

Ključne riječi: poljoprivreda, onečišćenje, nitrati, tlo, podzemne vode

Rad sadrži: 48 stranica, 27 slika, 7 tablica, 47 literaturnih navoda

Jezik: Hrvatski

Rad je pohranjen u Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

Mentor: prof.dr.sc. Marijan Kovačić

Neposredni voditelj: dr.sc. Tamara Marković

Ocjenjivači: prof.dr.sc. Marijan Kovačić

prof.dr.sc. Nenad Tomašić

doc.dr.sc. Hana Fajković

Rad prihvaćen: 08.06.2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Graduated Engineer Thesis

Faculty of Science

Department of Geology

SOIL INFLUENCE ON NUTRIENT FLOW IN VARAŽDIN ALLUVIAL AQUIFER

IVANA ZORIČIĆ

Thesis completed at the Department of Geology, Faculty of Science, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb and Croatian Geological Survey, Sachsova 2, 10 000 Zagreb in the frame of the project TRANITAL, financed by Croatian Scientific Foundation (HRZZ)

Abstract: Varaždin county is well known for its agriculture. Since 1970's this area has had high nitrate concentrations in the groundwater used for irrigation and water supply. This paper shows that the main culprit for the high concentrations of nitrates, orthophosphates and metals is overfertilisation of agricultural land with artificial and natural manure. Stable manure, especially poultry manure from the examined area contributes to the rise in nitrate concentration. Use of pesticides to treat orchards also attributes to this rise in metal concentrations in soil, but also in underground waters. Correct and timely fertilisation, building warehouses for manure and a good sewage system could drastically diminish effects on the environment in this area.

Keywords: agriculture, pollution, nitrates, soil, groundwater

Thesis contains: 48 pages, 27 figures, 7 tables, 47 references

Thesis deposited in: Central Geological Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Supervisor: prof.dr.sc. Marijan Kovačić

Assistant Supervisor: dr.sc. Tamara Marković

Reviewers: prof.dr.sc. Marijan Kovačić

prof.dr.sc. Nenad Tomašić

doc.dr.sc. Hana Fajković

Thesis accepted: 08.06.2018.

SADRŽAJ:

1.UVOD.....	1
2.PRETHODNA ISTRAŽIVANJA.....	4
3.GEOGRAFSKE, GEOLOŠKE, PEDOLOŠKE I HIDROGEOLOŠKE ZNAČAJKE PODRUČJA ISTRAŽIVANJA.....	6
3.1.Geografske i geološke značajke.....	6
3.2.Pedološke značajke.....	7
3.3.Hidrogeološke značajke.....,,,	8
4.UPOTREBA ZEMLJIŠTA I GNOJIVA NA PODRUČJU VARAŽDINSKE ŽUPANIJE.....	11
5.DUŠIK.....	14
5.1.Utjecaj nitrata na ljudsko zdravlje.....	18
6.METODE I TEHNIKE ISTRAŽIVANJA.....	20
6.1.Uzimanje uzoraka tla.....	20
6.2.Terensko uzorkovanje podzemne vode.....	21
6.3.Laboratorijske metode i tehnike.....	21
7.REZULTATI I DISKUSIJA.....	27
7.1.Tlo.....	32
7.2.Podzemne vode.....	38
8.ZAKLJUČAK.....	43
9.LITERATURA.....	45

1. UVOD

Kao obnovljiv prirodni resurs, tlo ima iznimno velik utjecaj na održivi razvoj gospodarstva, poljoprivredu i zaštitu okoliša. Tlo ima velik broj različitih definicija, ovisno o vremenu kada su nastajale ali i u ovisnosti o stajalištu s kojeg mu se pristupa. Gledajući tlo s pedogenetskog stajališta, što je bilo izrazito bitno u ovom diplomskom radu, tlo se definira kao prirodna i povijesna tvorevina koja je nastala iz čvrste stijene djelovanjem pedogenetskih čimbenika (matičnog supstrata, klime, zraka, organizama, reljefa i vremena) i pedogenetskih procesa, što su trošenje stijena i minerala, razgradnja organske tvari, nastanak humusa, migracije i specifični pedogenetski procesi. Tlo se također može definirati kao površinski sloj Zemljine kore koji se sastoji od slojeva, odnosno horizonata, čija debljina varira, a razlikuju se, osim po debljini i po boji, strukturi, teksturi, kemijskom sastavu, biološkoj komponenti i morfologiji. Naime, može se reći da svaka znanstvena grana ima svoju definiciju tla, ali ono što je presudno je to da tlo ima višestruke funkcije i značaj za život. Glavna uloga tla oduvijek je bila orijentirana na ljudsku populaciju, a to je proizvodnja hrane, odnosno 95% hrane se proizvodi na tlu. Ono je "medij" za proizvodnju organske tvari i zbog te uloge ljudi, biljke i životinje ovise o tlu. Međutim, potrebno je gledati širu sliku kad se govori o tlu.

Tlo je prvenstveno izvor sirovina za građevinsku i brojne druge industrije. Također, tlo utječe na ukupnu količinu i sadržaj CO₂ te drugih stakleničkih plinova. Tlo ujedno prima i uskladišćuje tvari potekle iz atmosfere, hidrosfere, litosfere i biosfere. Primanjem tvari i djelovanjem mikroorganizama tvori nove spojeve te na taj način regulira onečišćenja. Osim toga, tlo pročišćuje oborinske vode i štiti vodonosnike od onečišćenja.

Tlo također sudjeluje u formiranju vegetacije, osnova je za gospodarsku, industrijsku i tehničku strukturu te nosilac i čuvar povijesnih događaja. Tlo je ujedno ključni medij za održavanje ravnoteže u terestričkim i semiterestričkim ekosustavima, uključujući agro i šumske sustave.

U Republici Hrvatskoj u posljednjih nekoliko godina, javlja se sve veći problem onečišćenja podzemnih voda usljed ljudske djelatnosti. Izrazito osjetljiva područja su poljoprivredna i industrijska područja, ali nerijetko do onečišćenja mogu dovesti i prirodne katastrofe, konkretno poplave na prostoru RH u posljednjih nekoliko godina.

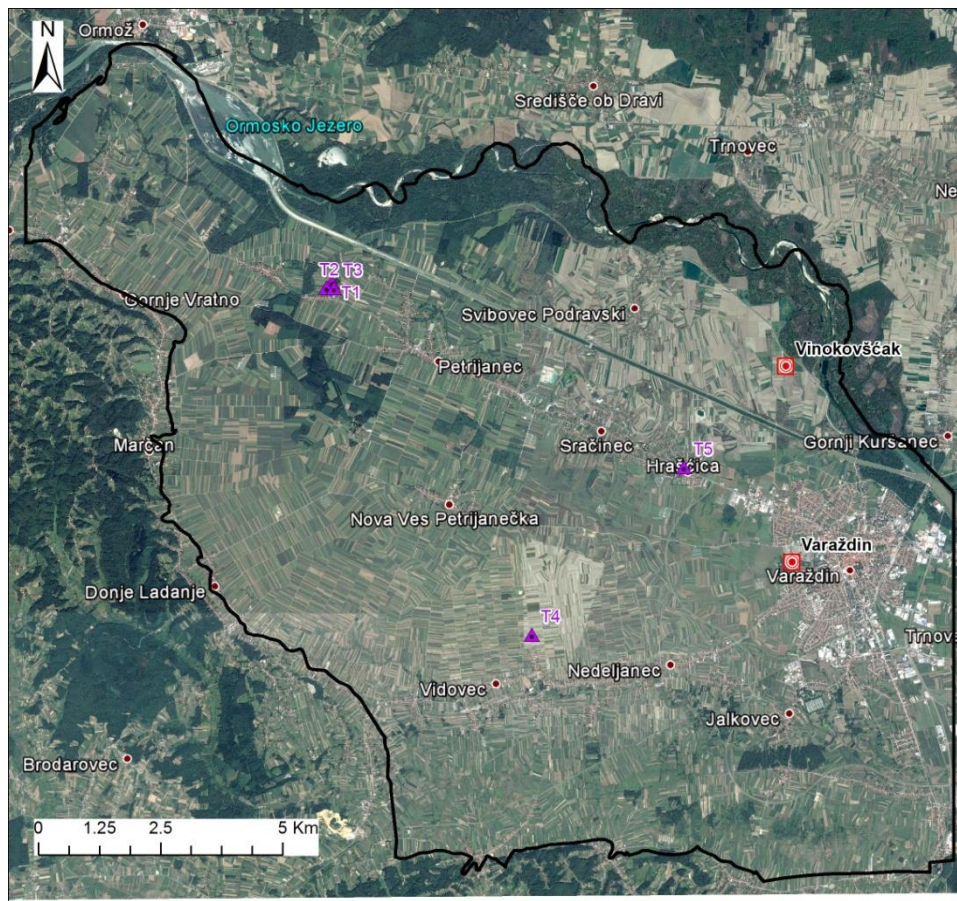
Varaždinsko područje može se navesti kao konkretan primjer gdje je usljed prekomjerenih poljoprivrednih aktivnosti došlo do onečišćenja podzemnih voda.

Varaždinska županija je smještena na sjeverozapadu Hrvatske uz rijeku Dravu te ima 6 gradova, 22 općine i 302 naselja na površini od 1262.29 km² (2,23% ukupne površine RH). Prema zadnjem popisu stanovništva iz 2011., Varaždinska županija broji 175 951 stanovnika (2011), što je 139.42 stanovnika na km².

Na varaždinskom području poljoprivreda je izrazito bitna gospodarska djelatnost, što uvelike pridonosi onečišćenju podzemne vode. Prosječno 78% farmi u Hrvatskoj nema adekvatne prostore za stajski gnoj (Znaor i sur., 2007) pa će poljoprivrednici, ukoliko se žele baviti proizvodnjom, morati izgraditi skladišne kapacitete za gnoj. Osim što dolazi do zagađenja okoliša, dolazi i do velikih ekonomskih gubitaka. Varaždinska županija ima problem skladištenja gnoja s peradarskih farmi. Također, gotovo cijela stočarska proizvodnja na promatranom području smještena je na nizinskom području uz glavne vodotoke ispod kojih se nalazi vodonosnik.

Dakle, korištenjem kemikalija u poljoprivredi i upotrebom umjetnih gnojiva, kao i stajskog gnojiva, tlo prima znatnu količinu dušika, ali u obliku nitrata ili amonijaka koji se pretežito ispiru i završavaju u podzemnim vodama što dovodi do štetnih utjecaja na ljudsko zdravlje.

Cilj ovog diplomskog rada je dokazati na koji način poljoprivredna djelatnost, odnosno kemija tla može utjecati na kvalitetu podzemnih voda i na zdravlje ljudske populacije koja živi na području varaždinskog aluvijalnog vodonosnika. Diplomski rad je izrađen u sklopu projekta TRANITAL, čiji je cilj osigurati znanstveno opravdani pristup i prenošenje znanja između znanstvenika s različitih područja, koji će proučavati vodonosnike narušene kakvoće usljed prekomjerene konzumacije nitrata te prenošenje znanja upravi, planerima, vodnim grupacijama na lokalnoj i državnoj razini u svrhu osiguranja ekološko održivog upravljanja vodnim resursima i poljoprivrednom proizvodnjom.



Slika 1: Područje istraživanja s označenim točkama uzorkovanja (modificirana Google karta)

2. PRETHODNA ISTRAŽIVANJA

Početak rada na istraživanom području započeo je šezdesetih godina prošlog stoljeća radi izgradnje hidroelektrana na rijeci Dravi. Te godine su označile početak ozbiljnijih i intenzivnijih istraživanja varaždinskog područja, a sve u svrhu rješavanja problema opskrbe pitkom i industrijskom vodom, odvodnjavanja, navodnjavanja te obrane od brdskih voda. Stoga su Babić & Cukor 1963. proveli istraživanja kanala na trasi Ormož – Varaždin i Brezje – Varaždin. Bušenjima su dobili poprečne i uzdužne profile kroz naslage holocenske starosti te vršni dio podloge čime je bilo moguće dati detaljniji opis hidrogeoloških značajki naslaga. O navedenom području izdani su brojni radovi od kojih je najbitnije izdvojiti Šestanovića (1969), Miletića (1969) Urumovića et. al. (1971) i Babića et. al. (1978). Navedeni znanstvenici u svojim radovima, opisali su hidrogeološke i hidrokemijske značajke prvog i drugog sloja na varaždinskom području.

Od šezdesetih godina do danas, varaždinsko područje se izrazito razvilo usljed čega nastaju problemi s vodom. Znanstveni radovi su postali nužni radi izgradnje i zaštite novih zdenaca i vodocrpilišta. Zbog porasta broja stanovnika i povećane poljoprivredne djelatnosti, sve su veće potrebe za pitkom vodom, ali problem postaje i onečišćenje vode nastalo zbog antropogenog utjecaja. Upravo iz ovih razloga, potreba za objavljivanjem radova s područja hidrogeologije postala je sve veća.

Grđan (1989) objavljuje disertaciju u kojoj je razrađena problematika utjecaja površinskih akumulacija na režim podzemnih voda. Dvije godine nakon toga, Grđan et al. (1991) vrše analizu podataka o koncentracijama nitrata, klorida i sulfata u podzemnoj vodi crpilišta Varaždin, Bartolovec i Belski dol i kao izvore zagađenja navode industrijske i komunalne otpadne vode, tj. urbana naselja te primjenu umjetnih gnojiva. Urumović et. al., (1990) obrađuje temu hidrogeoloških uvjeta Varaždinskog vodonosnika, a Patrčević (1995) analizira vertikalnu vodnu bilancu podzemnih voda na riječnom aluviju. Kovač je (2004) obradio rezultate kemijske analize podzemnih voda statičkim metodama. Marković (2007) je objavila doktorsku disertaciju naslova "Određivanje osjetljivosti nesaturirane zone geokemijskim modeliranjem" čime je određen stupanj onečišćenja tla i voda teškim metalima, mikrobiološka onečišćenja, onečišćenja nitratima i drugim nutrijentima. Larva (2008) je objavio disertaciju o ranjivosti vodonosnika na priljevnom području varaždinskih crpilišta. Također je bitno napomenuti da je varaždinsko područje uz svoje probleme onečišćenja bilo tema i brojnih diplomskih radova od kojih je bitno spomenuti Ožanića (2014) koji je u svom diplomskom radu popratio parametre

koji ukazuju na kakvoću podzemne vode i kojim je utvrđena povećana koncentracija nitrata, nitrita i bakterija. Klišanin (2015) je diplomirao na radu u kojem je napravljena analiza prostorne razdiobe nitrata u podzemnoj vodi crpilišta Varaždin, kako bi se detektirao točkasti izvor onečišćenja. Vugrinec (2015) je u svom radu odredila koncentracije nitrata u prvom i drugom vodonosniku na crpilištu Bartolovec, a Vojsk (2015) je u svom radu objasnio dijelove vodoopskrbnog sustava i dijelove vodoopskrbnog sustava grada Varaždina.

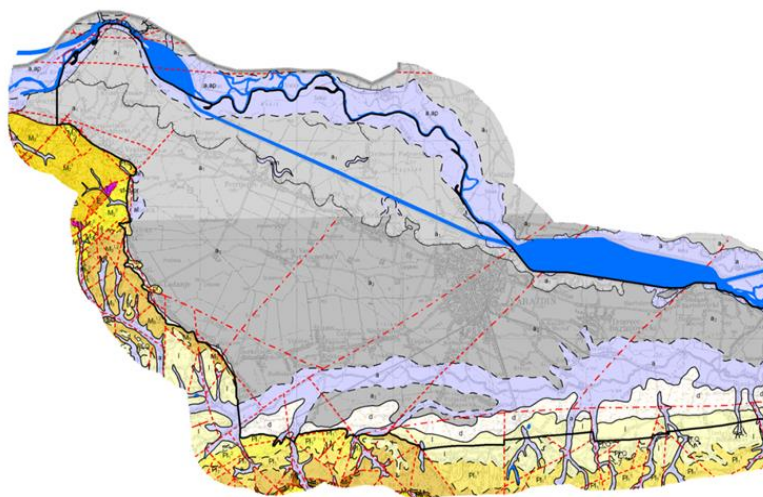
Debeljak (2017) je u svom diplomskom radu utvrdila utjecaj poljoprivredne aktivnosti na kakvoću podzemne vode, odnosno na onečišćenje podzemnih voda nitratima.

3. GEOGRAFSKE, GEOLOŠKE, PEDOLOŠKE I HIDROGEOLOŠKE ZNAČAJKE PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

3.1. Geografske i geološke značajke

Područje istraživanja nalazi se u dravskoj ravnici i smješteno je između 16°00' i 16°30' istočne zemljopisne dužine te između 46°15' i 46°25' sjeverne zemljopisne širine. Sa zapadne strane nalaze se Haloze, na jugu su granice naselja Ladanje – Tužno, a na istoku Kelemen – Jalžabet – Zamlaka. Nadmorska visina ravnice snižava se od zapada prema istoku. Ravnicom dominiraju oranice i livade, a pobrđa su prekrivena šumama ili vinogradima i voćnjacima. Varaždinska dolina ima obilježja panonskog klimatskog zaljeva, ali izložena je i utjecajima iz perialpskih predjela, što znači da je izražena svježja umjerena klima kontinentalnih obilježja. Zbog toga dolazi do prijelaza iz hladnog dijela godine u topli pa u ožujku nerijetko temperature znaju biti dosta visoke. Često zna biti mraza, ali i relativno visokih temperatura tijekom srpnja i kolovoza, a moguće su i nagle oluje s pljuskovima i tučama. Srednja godišnja temperatura zraka iznosi 9.9°C, a srednje mjesečne vrijednosti ne prelaze 20°C i ne padaju ispod -2°C (<http://www.varazdinska-zupanija.hr>)

Ravnica je izgrađena od kvartarnih sedimenata, najviše šljunaka, a u manjoj mjeri ima pijesaka i gline. Na zapadnoj strani su Haloze, južno prigorje Maceljskog gorja gdje na površini izviru donjotrijaske naslage (T₁) koje se sastoje od pješčenjaka, šejlova, lapora, vapnenaca te srednjotrijaske naslage (T₂) s dolomitima (Šimunić et. al., 1982, 1982a; Mioč & Marković, 1998, 1998a). Potom slijede eocenske naslage razvijene unutar facijesa vapnenačkih breča i vapnenaca (Mioč & Marković, 1998, 1998a). U miocenu su taloženi pješčenjaci, pijesci, pjeskoviti lapori, tufovi (¹M₂- helvet), u tortonu (M₂²) nastale su breče, konglomerati, litotamnijski vapnenci, lapori i pijesci. U sarmatu (M₃¹) je nastavljena sedimentacija s pijescima, laminiranim laporima i konglomeratima (Mioč & Marković, 1998, 1998a).

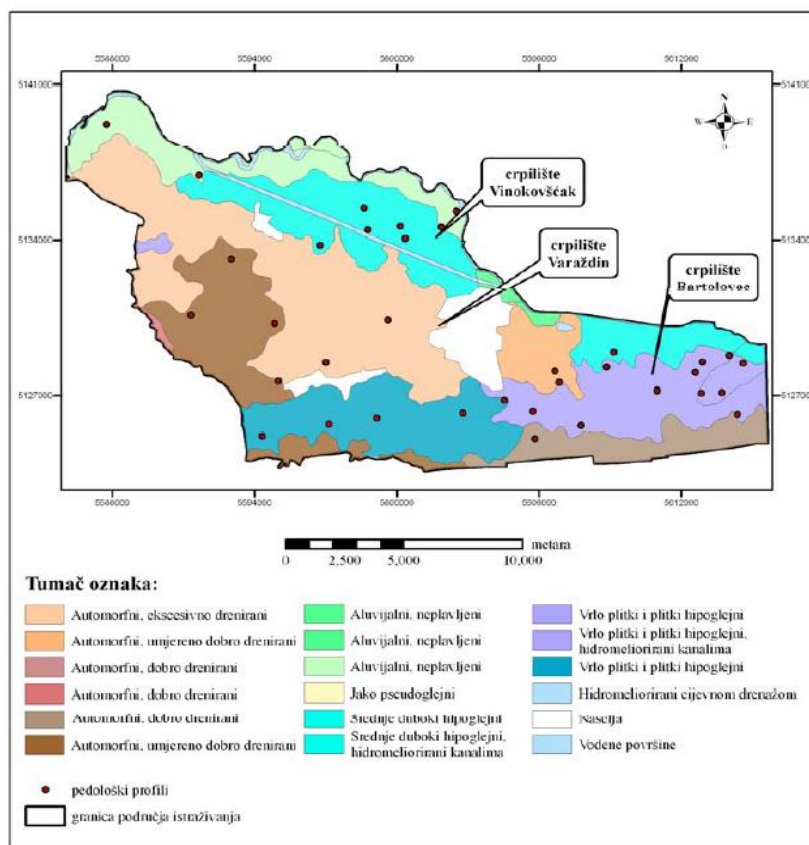


Slika 2: Geološka karta šireg istraživanog područja (list OGK Varaždin i Čakovec u mjerilu 1:100 000)

Varaždinska depresija sastoji se od šljunaka, pijesaka i gline donjopliocenske starosti. Vodonosnik je smješten u kvartarnim naslagama koje čine pretežno šljunci, a pijesci su istaloženi većinom u vršnom dijelu naslaga čija se debljina povećava od zapada prema istoku. Šljunak je dobro zaobljen; valutice imaju najviše kvarca, dok metamorfita, vapnenaca, dolomita ima manje. Pijesak se sastoji od kvarca, feldspata i karbonatnih minerala, ali sadrže i znatnu količinu teških minerala (Mioč & Marković, 1998., 1998a). U vodonosniku se također mogu naći naslage mrtvaja gdje su taloženi muljevi i gline, a taložene su u koritu starog toka Drave (Mioč & Marković, 1998., 1998a). Površine okolnih planina, Ravne gore i Ivanščice grade stijene mezozojske starosti. U potolini su spuštene do dubine -4500m sjeveroistočno od Varaždina (Prelogović, 1975).

3.2. Pedološke značajke

Na području istraživanja postoje tri klase tla ovisno o načinu vlaženja tla: hidromorfna, automorfna i hidromeliorirana. Sukladno tome pojavljuje se nekoliko tipova tla, a to su fluvisol, semiglej, pseudoglej-glej, hipoglejno i epiglejno. Karakterizira ih A-Bg-C profil. No, na području gdje su uzimani uzorci tla karakterističan je A-C profil. Antropogeni horizont je vrlo tanak u sjevernom dijelu područja istraživanja gdje su uzeti uzorci i iznosi cca 5 cm nešto je deblji u južnijem dijelu tamnije je boje. Klasifikacija je načinjena prema Hidropedološkoj karti Republike Hrvatske, Vodno područje slivova Drave i Dunava, M 1:300000 (Vidaček et al., 2003) (Slika 3)



Slika 3: Hidropedološka karta (Vidaček et al., 2003) preuzeto iz Larva, 2008

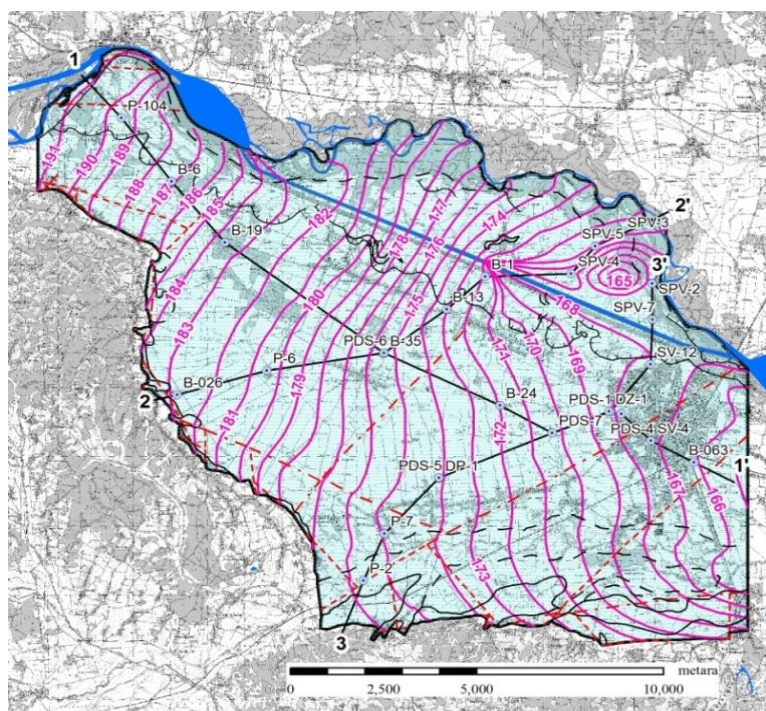
3.3 Hidrogeološke značajke

Na istraživanom području, hidrografska mreža je dobro razgranata. Plitvica je najveći potok koji se ulijeva u rijeku Dravu i ima brojne male pritoke. Njen izvor je u Ravnoj gori, duga je 70 km. Također, Plitvica ima niske obale i kišni režim pa je prethodno često poplavljivala okolinu. Istraživano područje je ujedno ispresjecano kanalima i meliorirano je. Tu godišnje padne 786mm oborina (srednja vrijednost), a srednja vrijednost temperature iznosi 10.4°C (Patrčević, 1995.)

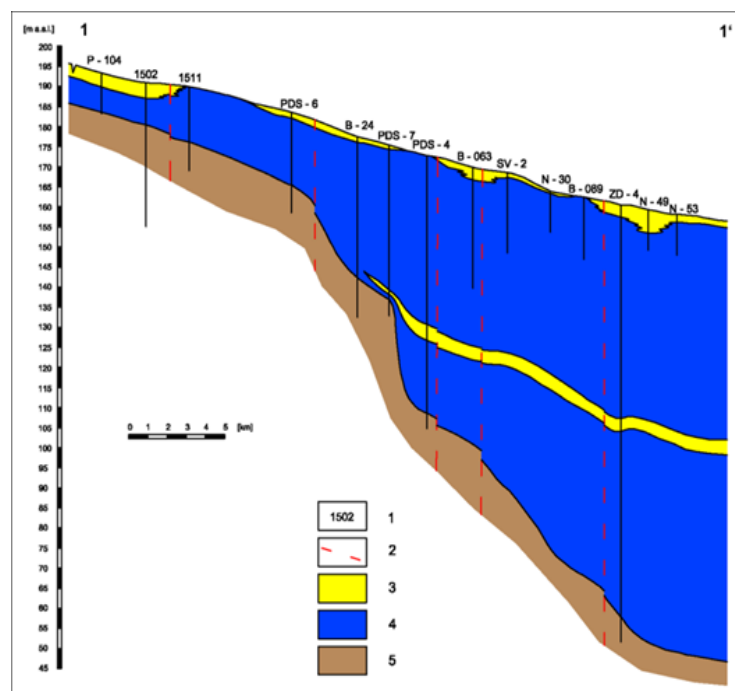
Na hidrogeološke parametre istraživanog područja, rijeka Drava ima najveći utjecaj. Njen izvor nalazi se u talijanskim Dolomitima (Dolomiti di Sesto) nedaleko od jezera Dobbiaco na jugu Tirola, na 1450 metara nadmorske visine. Tok rijeke kreće se prema istoku kroz austrijsku pokrajinu Korušku i Sloveniju, a nakon planine Pohorja dolazi do Hrvatske i dijelom teče duž hrvatsko-mađarske granice. Kod Osijeka se ulijeva u Dunav.

Terasa Drave se sastoji od sedimenata šljunka, pijeska, šljunkovitog i sitnog pijeska (Halamić et. al. 2003). Od istih sedimenata izgrađen je varaždinski vodonosnik. Središnji dijelovi, osim šljunaka i pijesaka, sadrže i frakcije gline i praha u formi leća. Tako varaždinski vodonosnik ima rašireni proslojak praha, gline i prašinstog pijeska na 40 metara dubine (Babić et. al., 1978; Urumović et. al., 1990). Vodonosnik se prostire paralelno s tokom Drave, a debljina mu se povećava od zapada prema istoku.

Na istraživanom području nalaze se vodocrpilišta "Varaždin" i "Vinokošćak", od kojih se za vodoopskrbu Varaždina najviše koristi vodocrpilište "Vinokošćak". Vodocrpilište "Varaždin" isključeno je iz sustava vodoopskrbe uslijed povećanog onečišćenja ponajprije nitrata.



Slika 4: Karta izohipsa istraživanog područja preuzeto iz Larva, 2008.



Slika 5: Pojednostavljeni hidrogeološki profil šireg istraživanog područja prema Larva,2008.Legenda: 1. Piezometar 2. Rasjed 3. Slabo propustan siltno-glinovitproslojak 4.Vodonosnik (šljunak i pijesak) 5. Podloga vodonosnika

4. UPOTREBA ZEMLJIŠTA I GNOJIVA NA PODRUČJU VARAŽDINSKE ŽUPANIJE

Obradive površine u Varaždinskoj županiji stalno se smanjuju unatoč povoljnim uvjetima za poljoprivrednu proizvodnju. Ponajviše zabrinjava gubitak livada i pašnjaka, prirodnih resursa za razvoj stočarstva i povoljnu proizvodnju mlijeka i mesa. Time se uvelike može utjecati na društvene promjene i dobiti potencijalno negativne učinke na stanovništvo i okoliš. Prema Jogun et al. (2017) u periodu između 1981. i 2011. godine, na varaždinskom području, najbitniji procesi koji pridonose promjenama zemljišnog pokrova su porast udjela prirodne vegetacije i izgrađenog zemljišta te smanjenje udjela poljoprivrednih površina (tablica 1.)

TABLICA 1. Promjene zemljišnog pokrova u Varaždinskoj županiji od 1981. do 2011.

	1981.		2011.	
	Površina (km ²)	Udio (%)	Površina (km ²)	Udio (%)
Voda	15,14	1,20	22,18	1,75
Izgrađeno	48,65	3,86	62,92	4,99
Poljoprivredno	727,82	57,75	660,50	52,41
Prirodna vegetacija	468,63	37,19	514,63	40,84

Prilagođena tablica Jogun et al. (2017)

Kao što prikazuje Tablica 1., može se uočiti da je 1981. godine najveći dio zemljišta bio korišten u poljoprivredne svrhe (727.82 km²). Do godine 2011. površina poljoprivrednih zemljišta se smanjila, ali je zato zabilježen porast udjela izgrađenih područja i prirodne vegetacije. Najveće promjene predstavljala su dva akumulacijska jezera nastala potapanjem poljoprivrednog zemljišta i potapanjem zemljišta s prirodnom vegetacijom (Jogun et al., 2017).

Izražena reljefna raznolikost varaždinske županije pogodna je za raznovrsne poljoprivredne kulture. Uzvišeni, brdoviti predjeli pogodni su za razvoj vinogradarstva, voćarstva i stočarstva, dok nizinska područja većinom pogoduju ratarstvu, vrtlarstvu, cvjećarstvu ali pružaju mogućnosti i za vinogradarstvo i stočarstvo. Glavnina poljoprivrednih aktivnosti odvija se na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima (OPG). Krajem 2015. godine, u Upisnik poljoprivrednih gospodarstava Varaždinske županije (Anonimus, 2015a) upisano je sveukupno

9,042 OPG-a. Od toga, trećina proizvodi na tržištu komercijalno, a čak dvije trećine OPG-a proizvodi za vlastite potrebe (Lehman et al.2010).

Od poljoprivrednih kultura, najviše se uzgajaju: pšenica, ječam, kukuruz, tikve, krumpir i kupusnjače. Prosječni prinosi za pojedine kulture su: kukuruz 8 tona, pšenica 6 tona, ječam 4 tone, repica 3,5 tone, zelje 30-40 tona, krumpir 40 tona. Glede stočarske proizvodnje, najzastupljenije je peradarstvo, ponajviše uzgoj pilića, kokoši nesilica, fazana i prepelica dok su ostale grane stočarstva u velikom padu (Lehman et al.,2010). Najpoznatiji proizvod na varaždinskom području definitivno je "Varaždinsko zelje" čiji je naziv upisan u Registar zaštićenih oznaka izvornosti i zaštićenih oznaka zemljopisnog podrijetla.

Kod uzgoja ratarskih kultura, poljoprivrednici u velikim količinama koriste prirodno gnojivo, prvenstveno izmet peradi, ali i mineralna gnojiva te različite kemikalije kao što su herbicidi, fungicidi, insekticidi i ostala sredstva za zaštitu biljnih kultura. U jednom kilogramu pilećeg izmeta sadržano je: 29 ppm NO_3^- , 5 ppm NH_4^+ , 9.4 ppm PO_4^{3-} , 12 ppm K, 5.85 ppm Na, 6.75 ppm S, 21 ppm Mg, 1.71 ppm Fe, 0.36 ppm Mn, 0.27 ppm Zn i 0.18 ppm Cu (Marković, 2007). Premda biljke hranjiva za rast uzimaju iz prirode, često je potrebno dodatno prihranjivanje mineralnim i organskim gnojivima. Najčešće se koriste dušična i fosforna gnojiva, UREA, NPK ili KAN koja sadrže dušik, fosfor i kalij. UREA je visokokoncentrirano dušično gnojivo i najzastupljenije je u svijetu. Koristi se za gnojidbu prije sjetve jer omogućuje postupnu pretvorbu amidnog dušika u amonijski i nitratni. Gnojivo KAN je također dušično gnojivo koje se koristi za prihranu svih poljoprivrednih kultura. Sadrži pola dušika u amonijskom, a pola u nitratnom obliku pa djeluje brzo i zadovoljava potrebe bilja za dušikom kroz određen period. NPK gnojiva sadrže dušik u nitratnom i amonijskom obliku i vodotopljivi fosfor. Kalij je u obliku kalij klorida i namjenjen je kulturama koje ne podnose klor i onima koje za razvoj traže više sumpora, a tu se ubrajaju duhan, vinova loza, rajčica, paprika i još neke povrtarske kulture.

Međutim, pretjerana i nepravovremena gnojidba uzrokuje onečišćenja tla i podzemne vode. Biljke pretjerano gnojene dušikom intenzivne su zelene boje, slabo otporne na bolesti i štetnike, kod njih dolazi do polijeganja i produženja vegetacije (Stojić, 2000). Agrokemikalije uz organske spojeve, sadrže metale koji pravilnim unošenjem u tlo ne ostavljaju negativne posljedice, ali ako se pretjerano unose, uvelike utječu na kvalitetu podzemne vode i tla. S druge strane, nedostatak pojedine tvari kod biljnih kultura očitovat će se u promjeni boje i zaostatku u rastu, ali i niskim prinosima što se može uočiti primjerice kod nedostatka dušika u biljkama.

Biljke koje imaju nedostatak dušika su zaostalog rasta, svijetlo zelene do žute boje i niskih prinosa. Fosfor je bitan ponajprije kod početka razvoja biljke. Njegov će nedostatak dovesti do slabljenja rasta, pojave ljubičasto crvene boje na listovima te do njihovog odumiranja i smanjenog prinosa.

Zeljastim biljkama, kao što su kupusnjače, razvijaju se velike glavice i potrebno je više hranjiva pa se prije sadnje zaorava $60\text{--}80\text{ g/m}^2$ NPK 7-20-30 ili $100\text{--}120\text{ g/m}^2$ NPK (SO₃) 7-14-21 (24). Prihrana se provodi 1-3 puta tijekom vegetacije, ovisno o sorti s po 10 g/m^2 KAN-a (Benko & Petek, 2015). Ove kulture dobro usvajaju hranjiva i iz organskog gnojiva pa je na površinama gdje se planira proizvodnja kupusnjača, na jesen, potrebno unijeti 20-40 t/ha stajskog gnoja na dubinu oranja (Benko & Petek, 2015).

Krumpir je najraširenije gomoljasto povrće koje se uzgaja na varaždinskom području. Gnoji se stajskim gnojem za vrijeme osnovne obrade tla, najbolje u jesen kad se unosi najveća količina mineralnog gnojiva. Prilikom oranja, preporuča se gnojidba s 20-30 kg/ha zrelog stajskog gnoja u kombinaciji s 400 kg/ha NPK 7-20-30. Prije sadnje gnoji se s 350 kg/ha NPK 15-15-15, a pred ogrtanje se dodaje 100 kg/ha KAN-a. (Benko & Petek, 2015).

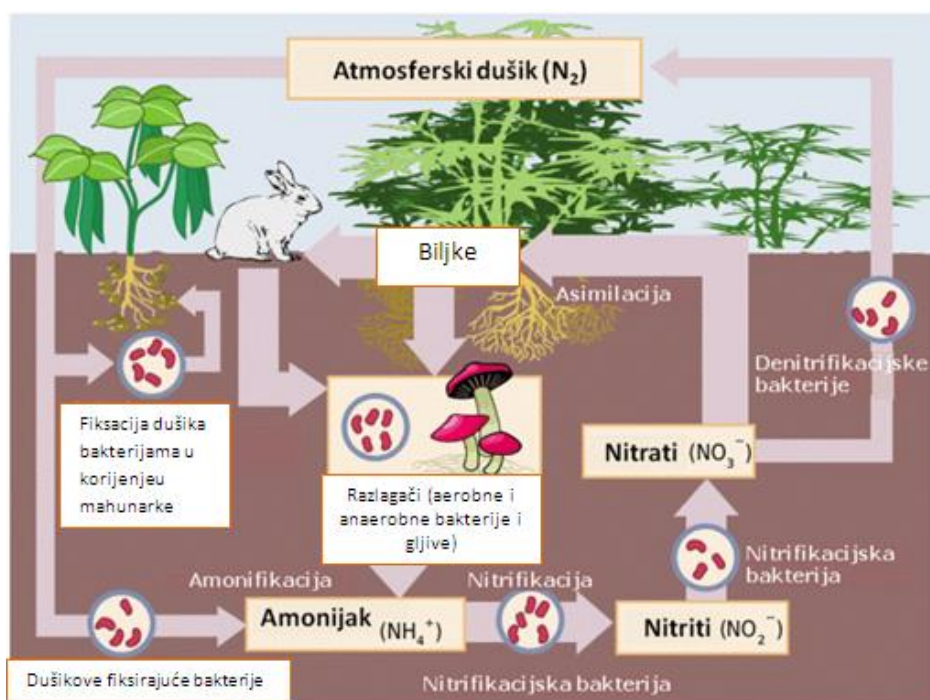
Gnojidba žitarica se može podijeliti na tri faze: osnovna gnojidba, startna gnojidba i prihrana. U svakoj fazi gnojidbe iznimno je bitno dobro odrediti količinu i oblik gnojiva, ali i način pripreme i vrijeme. Tako primjerice kod pšenice, prilikom osnovne obrade tla, gnojidbu treba obaviti s 400 kg/ha NPK 5-15-30, a prije sjetve preporuča se unos 200 kg/ha NPK 15-15-15.

Kod gnojidbe ječma također se preporuča zaorati 250 kg/ha NPK 7-20-30 tijekom osnovne obrade tla, a u predsjetvenoj pripremi dodati 300 kg/ha NPK 15-15-15 (Petrokemija sponzorirani prilog; Gospodarski list (2014)). U odnosu na ostale žitarice, ječam malo jače reagira na gnojidbu pa se pravilnom gnojidbom povećava prinos, poboljšava kvaliteta i raste otpornost na nepovoljne utjecaje sredine.

U uzgoju kukuruza, potrebno je voditi računa o pravilnom izboru hibrida, odgovarajućoj obradi tla, sklopu biljaka, bolesti i štetnika te osobito o pravilnoj gnojidbi. Prilikom osnovne obrade tla, potrebno je zaorati s 500 kg/ha NPK 7-20-30, a pred sjetvu se dodaje 200 kg/ha NPK 15-15-15

5. DUŠIK

Dušik je plin bez boje, mirisa i okusa. Nalazi se u VA skupini periodnog sustava elemenata. Javlja se u nekoliko oksidacijskih stanja kao što je $N(0)$, N_2 , $N(3-)$, NH_4 i $N(5+)$, NO_3^- ion. Dakle, nalazi se i u vezanom stanju u obliku nitrata, nitrita i amonijaka. S kisikom se spaja u dušični oksid, s vodikom u amonijak i s nekim kovinama tvori nitrite. S drugim elementima teško se spaja. Čini 78% zraka i iznimno je važan element za život na Zemlji. Sastavni je dio svih proteina te se može naći u svim živućim sustavima. Obzirom da dušik nalazimo u biljnim i životinjskim sustavima, često se koristi u poljoprivredi pa se u tlo dodaje u velikim količinama. Međutim, većina algi i biljaka nije sposobna iskoristiti plinoviti dušik otopljen u podzemnoj vodi. To se događa iz razloga što su jake trostruke veze koje alge i biljke nisu u mogućnosti raskinuti. Postoje bakterije i gljive koje mogu vezati dušik pa koriste oblik N_2 , ali to nije efikasan način dobivanja dušika (Prohić, 1998). Proces kretanja i transformiranja dušika u prirodi zove se ciklus kruženja dušika.



Slika 6: Ciklus kruženja dušika u prirodi

Dušikova ili nitrogena fiksacija je proces kojim atmosferski dušik prelazi u nitrati i amonijak. Postoje dva osnovna tipa fiksacije, a to su: abiotička i biotička. Kao što se iz samog naziva može naslutiti, abiotička se odvija bez prisustva mikroorganizama. Može se odvijati prirodnim i industrijskim procesima te iznosi oko 10% ukupno fiksiranog dušika. Prirodni procesi abiotičke fiksacije najvećim dijelom su posljedica munja koje potiču stvaranje

slobodnih hidroksilnih radikala slobodnih atoma vodika i kisika. Manji dio prirodne abiotičke fiksacije događa se u atmosferi kao rezultat fotokemijskih reakcija koje uključuju plinoviti dušični oksid i ozon. U navedenim procesima, ali i aktivnim vulkanskim procesima, dušikovi oksidi reagiraju s kapljicama vode te stvaraju dušičnu kiselinu prilikom čega nastaju kisele kiše koje dospjevaju u tlo.

Biotička fiksacija uključuje posebne skupine mikroorganizama koji vežu inertni atmosferski dušik i prevode ga u oblike dostupne biljkama i drugim mikroorganizmima. U dušikove fiksatore spadaju simbiotske dušikove bakterije iz roda *Rhizobium*, modrozelenne alge u vodi i tlu kao što su rodovi *Nitrobacter*, *Cyanobacteria* i *Clostridium* koje vežu atmosferski dušik i prevode ga u amonijak.

Ciklus dušika sastoji se od 5 odvojenih reakcija transformacije dušika koje su povezane u ciklus: asimilacija, amonifikacija, nitrifikacija, denitrifikacija i fiksacija.

Asimilacija dušika je prvi korak u dušikovom ciklusu. To je proces pretvorbe anorganskih tvari u organske spojeve. Biljke usvajaju mineralne tvari iz okoliša i ugrađuju ih u brojne organske spojeve kao što su primjerice ugljikohidrati, lipidi, aminokiseline. Za asimilaciju pojedinih mineralnih tvari potrebne su složene biokemijske reakcije, dok se druge asimiliraju ugradnjom u komplekse s organskim spojevima. Nitrati koji uđu u biljku mora se reducirati do amonijaka da bi se ugradio u organske spojeve prilikom čega se troši puno energije.



Proces se odvija u korijenu ili drugdje u biljci, a to ovisi o opskrbljenosti biljke nitratima, te o njevoj vrsti i starosti. Kad je prisutno više nitrata, proces se odvija u listovima dok se višak pohranjuje u vakuolama. Kod manjka nitrata, redukcija se odvija najvećim dijelom u korijenu biljke.

Prvi korak mineralizacije organskog dušika je amonifikacija. Taj proces se definira kao biološka pretvorba organskog dušika u amonijak (Reddy & Patrick, 1981). Dakle, mikroorganizmi razgrađuju molekule bjelančevina do aminokiselina i nadalje do amonijaka. Međutim, amonijak se izdvaja samo u specifičnim uvjetima, a to pak ovisi o odnosu organskog ugljika i dušika u sredini (Kristek, 2007). Izdvojeni amonijak je pogodan mineralni oblik za ishranu bilja, no u kiselom tlu, najveći udio dušika ostaje u amonijačnom obliku jer se veže s

kiselinama i na taj način se onemogućava njegova oksidacija u nitrata. Kod tala koja su neutralna i slabo alkalna, amonijak brzo oksidira u nitrata.

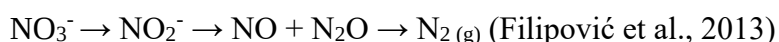
Nitrifikacija je mikrobiološki proces u kojem se amonijevi ioni oksidiraju preko nitrita do nitrata zbog čega je nitrifikacija dvostupanjski proces. Nitrati se smatraju najpogodnijim oblikom dušika za ishranu viših biljaka. Nitrifikacija je jedan od najvažnijih mikrobioloških procesa u tlu, a započinje nakon mineralizacije humusa. Sam proces odvija se u dvije faze:

1. Nitritacija – reakcije u kojima se amonijevi spojevi oksidiraju do nitrita
2. Nitratacija – reakcije oksidacije do nitrata

Na nitrifikaciju, velik utjecaj ima: temperatura, pH, alkalinitet vode, izvor anorganskog ugljika, populacija mikroorganizama i koncentracija amonijaka. Mikroorganizmi koji obavljaju proces nitrifikacije, pripadaju skupini pravih bakterija i zovu se nitrifikatori. Za ovaj su proces bitne dvije skupine kemoautotrofnih bakterija, *Nitrosomans* i *Nitrobacter*. *Nitrosomans* bakterije oksidiraju amonijak, energiju dobivaju oksidacijom amonijaka do nitrita, a *Nitrobacter* energiju za rast dobivaju oksidacijom nitrita do nitrata. Proces se odvija prema reakcijama:

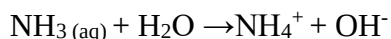
1. $\text{NH}_3 + 1.5 \text{O}_2 + \text{Nitrosomans} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
2. $\text{NO}_2^- + 0.5 \text{O}_2 + \text{Nitrobacter} \rightarrow \text{NO}_3^-$
3. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
4. $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (Filipović et al., 2013)

Denitrifikacija je redukcija nitrata u tlu. Ispiranjem nitrata u dublje slojeve tla, uz anaerobne uvjete i prisutstvo odgovarajućih mikroorganizama, započet će procesi redukcije. Time se nitrati reduciraju do pojave plinovitog dušika koji prelazi u atmosferu što se može navesti kao štetan proces jer dolazi do gubitka dušika iz tla. Mikroorganizmi koji vrše navedeni proces zovu se denitrifikatori (Kristek, 2007).



Denitrifikacija se odvija u potpunosti ako su zadovoljeni uvjeti za razmnožavanje mikroorganizama denitrifikatora. Ti uvjeti su: visok sadržaj lako razgrađivih organskih tvari, lako pristupačnih nitrata, odgovarajuća vlaga, temperatura, pH i anaerobni uvjeti. Ispiranje nitrata potaknuto navodnjavanjem ili kišama dovodi do onečišćenja okoliša (Milanković, 2013).

Volatizacija amonijaka je fizikalno-kemijski proces kod kojeg je amonijak u ravnoteži s plinovitim i hidroksilnim oblikom prema jednadžbi (Reddy & Patrick, 1981):



Volatizacija amonijaka je pH ovisna reakcija. U alkalnoj sredini ($\text{pH} > 7$) u otopini ima više $\text{NH}_3(\text{aq})$, a u kiselim i neutralnim sredinama, u otopini je prisutan amonijski ion (Canter, 1987).

Kad dušik dospije u podzemlje, može se transportirati dalje na nekoliko načina: difuzijom amonijakovih oblika, difuzijom nitrata i pokretljivost oba oblika dušika zajedno s vodom. Procesi adsorpcije i kationska zamjena mogu izazvati zaustavljanje nekih dušikovih ionskih vrsta u tlu, a biotski procesi mogu zaustaviti navedene oblike ugrađivanjem u mikroorganizme ili u biljnu masu.

Količina NH_4^+ , koja se prenosi difuzijom po jedinici površine i jedinici vremena, proporcionalna je koeficijentu difuzije i koncentracijskom gradijentu. Na dodirnoj površini koncentracijski gradijenti tlo/voda mogu biti visoki pa difuzija NH_4^+ iz anaerobnih slojeva može biti brza (Canter, 1997). Vrijednosti koeficijenta difuzije nitrata veće su od koeficijenata amonijskih iona, a razlog tomu je što su nitrati anioni i ne ulaze u kationske zamjene kao amonijski ioni.

Nekoliko je procesa koji mogu utjecati na smanjenje transporta amonijskih iona kroz nesaturiranu zonu do vodonosnika. Jedan od najbitnijih procesa je adsorpcija. U anaerobnim uvjetima u vadoznoj zoni, pozitivno nabijeni amonijski ioni, lako se adsorbiraju na negativno nabijene čestice tla. Iako postoje situacije u kojima se amonijak može jako sporo kretati vadoznom zonom. To se može dogoditi u anaerobnim uvjetima pri odgovarajućem pH saturiranog tla. Osim adsorpcije i kationska zamjena ima utjecaj na pokretljivost amonijskih iona. Amonijak može biti oslobođen u atmosferu kao posljedica pH uvjeta na granici tlo/voda pri ugradnji mikroorganizama u biomasu. Kod neutralnog pH većina dušika je u obliku amonijskih iona, a kad je pH bazičan, amonijski ion prelazi u amonijak i može se osloboditi u atmosferu. Nitrati u podzemlju su pokretljiviji od amonijaka, a razlog tomu je anionski oblik i topljivost. Prisutnost sulfata i/ili klorida u tlu ima utjecaj na njihovu pokretljivost jer povećavaju adsorpciju nitrata.

5.1. Utjecaj nitrata na ljudsko zdravlje

Visoke koncentracije nitrata u podzemnim i površinskim vodama, dugogodišnji su problem u svijetu. Hrana je glavni izvor kojim unosimo nitrata i nitrite u naš organizam. Dva su glavna izvora odakle nitrati dopijevaju u ljudski organizam: konzervirano meso i voda za piće. Međutim nitrata možemo unijeti u organizam i putem povrća. Veće količine nitrata u biljkama mogu se naći u listovima, a manje u sjemenkama i gomoljima pa zbog toga lisnato povrće sadrži više nitrata. Nitrati se dodaju u meso kako bi spriječili razvoj mikroorganizama, ponajviše aditivima kao što su natrijev nitrat (E 251) i kalijev nitrat (E 252). Nitrati u pitkoj vodi prvenstveno potječu iz umjetnih gnojiva, odnosno vodocrpilišta koja se prihranjuju barem djelomično vodom u kontaktu s poljoprivrednim zemljištima. Zapravo, sami nitrati nisu toksični nego nitriti (Galaviz – Villa et al., 2010). Nitriti su jako oksidacijsko sredstvo i od toga proizlazi njihova toksičnost. Nitrati, za razliku od nitrita, nemaju antimikrobno djelovanje, ali djelovanjem denitrificirajućih bakterija, osobito iz roda *Micrococcus* reduciraju pomoću enzima nitrat - reduktaze u nitrit i na taj način služe kao izvor nitrita. Istraživanja su pokazala da je 5 do 10% ukupnog konzumiranog nitrata reducirano na nitrite pomoću bakterija u slini, želudcu, tankom crijevu ljudi (Galaviz – Villa et al., 2010).

Prekomjereni sadržaj nitrata u pitkim vodama može značajno narušiti zdravlje ljudi. Zbog toga je od 1991. U Europskoj Uniji na snazi tzv. Nitratna direktiva (91/676/EEC) čiji je cilj prevencija i smanjenje onečišćenja voda nitratima s poljoprivrednih površina. Tako je u Hrvatskoj, kao i u ostalim zemljama Europske Unije maksimalna dozvoljena koncentracija nitrata u pitkoj vodi ograničena na 50mg/l NO₃. Jedan od mehanizama kojim nitriti mogu ugroziti ljudsko zdravlje je oksidacija hemoglobina u methemoglobin. Methemoglobin ne može prenositi kisik pa je učinak sličan gubitku krvi ili trovanjem ugljikovim monoksidom. Navedena reakcija odvija se poprilično brže u kiseloj sredini, a bolest se naziva methemoglobinemija. Pogađa najčešće novorođenčad i djecu mlađu od šest mjeseci. Razlog tomu je niska proizvodnja želučane kiseline kod djece što pogoduje razvoju bakterija koje reduciraju nitrata u nitrite. Od šestog mjeseca života, probavni sustav djeteta je potpuno razvijen, a povećana razina kiseline u želucu uništava navedene bakterije. Rizik za razvijanje methemoglobinemije imaju odrasli s genetičkom predispozicijom, osobe sa povišenim pH želuca i trudnice. Bitno je napomenuti da slučajevi kod kojih se ova bolest pojavila najčešće su bili stanovnici ruralnih područja gdje se stanovništvo opskrbljuje vodom iz bunara. Mjesta kod kojih su bunari smješteni blizu obradivih površina, tovilišta, mjesta gdje se nakuplja stajski gnoj ili septičke jame su mjesta gdje postoji velika mogućnost zagađenja. Također, veća je mogućnost zagađenja kopanih bunara od onih koji su bušeni, ponajprije zbog oštećenja i slabih zidova bunara (Galaviz – Villa et al., 2010).

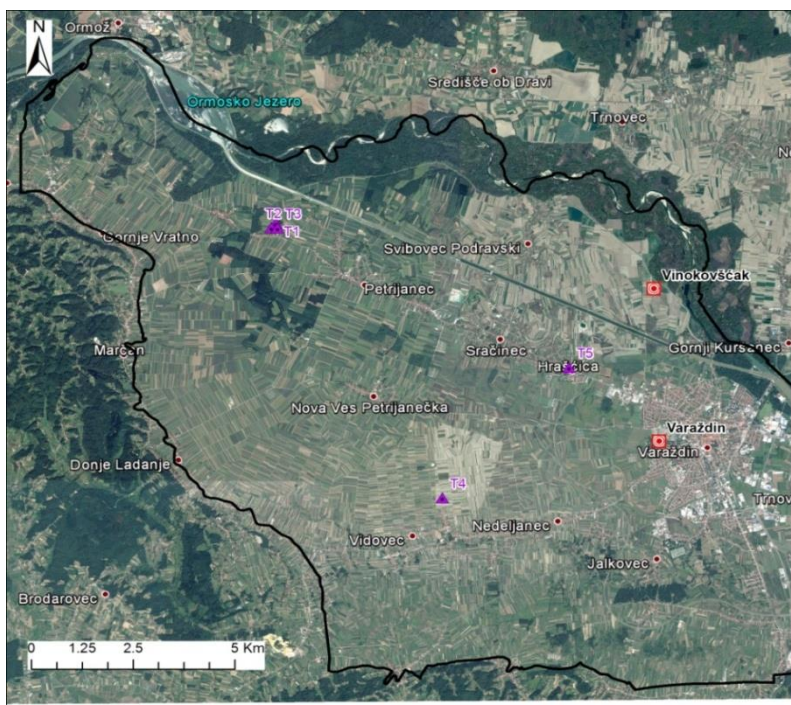
Methemoglobinemija se još naziva i Blue – baby sindrom jer djeca zbog nedostatka kisika poprime plavu ili ljubičastu boju na usnama usljed gušenja što nažalost nerijetko dovodi i do smrti. Normalna razina methemoglobina trebala bi biti manja od 1% ukupnog hemoglobina, no ukoliko razina naraste na 3 – 10%, dolazi do pojave plavog obojenja kože, dok razine od 15 – 30% dovode do cijanoze. Osoba koja ima ovu bolest imat će i čokoladno smeđu boju krvi, glavobolje, umor, vrtoglavicu, mučnine i povraćanje. Liječenje methemoglobinemije je jednostavno ukoliko organizam pacijenta nije previše zatrovan nitritima. U blažim oblicima bolesti, pacijent mora prestati konzumirati hranu i vodu zagađenu nitritima, dok se kod jačih trovanja intravenozno uzima metilen plavi u dozi od 1 – 2mg/kg u periodu od deset minuta. Dugotrajno konzumiranje visokih koncentracija nitrata, dovodi se u svezu s razvojem kancerogenih oboljenja jer mogu reagirati sa aminima u kiseloj sredini pri čemu nastaju nitrozamini od kojih su mnogi kancerogeni. Postoje studije koje nastoje utvrditi vezu između nitrozamina i raka želuca, jednjaka i mjehura, međutim konačna povezanost nije utvrđena (Haller et al., 2009). Konzumacija tvari zagađenih nitratinama trenutno nije moguće povezati ni s urođenim manama, hipertenzijom i visokim krvnim tlakom. Međutim, to može upućivati na to da nitrati sami ne mogu uzrokovati povišenje stope smrtnosti uzrokovane rakom želuca, ali može biti rezultat brojnih drugih faktora kao što je visok udio pesticida, prisutstvo koliformnih bakterija ili zagađenje podzemne vode (Haller et al., 2009).

6. METODE I TEHNIKE ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju opisane su terenske i laboratorijske metode i tehnike koje su korištene tijekom istraživanja. Također su opisana mjesta i načini kojima su prikupljeni uzorci podzemnih voda. Metode obrade dobivenih i prikupljenih geokemijskih i hidrokemijskih pokazatelja, također su objašnjene i opisane. Podzemna voda je uzorkovana u periodu od lipnja 2017. do veljače 2018. godine u 3 piezometra (PDS-5, P-1529 i privatni zdenac Hrašćica). Tlo je uzorkovano u srpnju 2017. i ožujku 2018. na 5 lokacija u mjestima Strmec, Šijanec i Hrašćica.

6.1. Uzimanje uzoraka tla

Uzorci tla prikupljeni su u srpnju 2017. i ožujku 2018. godine. Tlo je prikupljano s poljoprivrednih površina na području Strmca, Šijanec i Hrašćice. Na području gdje se nalazi profil T1 bile su zasađene buče u srpnju i žito u ožujku dok je na T2 zasađen kukuruz. Profil T3 nalazi se na mjestu gdje je u 7. mjesecu bila posijana pšenica, dok je u 3. mjesecu područje bilo oranica. Profil T4 se nalazi u mjestu Šijanec gdje je zasađen kukuruz, a u 3. mjesecu je preorano. Zadnja točka T5 smještena je u mjestu Hrašćica i nalazi se u voćnjaku. Uzorci su na mjestu uzorkovanja pohranjeni u PVC vrećice i odneseni u laboratorij na daljnu obradu.



Slika 7: Položaj lokacija uzorkovanja tla

6.2. Terensko uzorkovanje podzemne vode

Tijekom provedbe projekta TRANITAL na mjesečnoj bazi je uzorkovana podzemna voda u piezometrima u blizini uzetih profila tla. Uzorci podzemne vode prikupljeni su u razdoblju od lipnja 2017. do veljače 2018. godine na lokalitetima Strmec, Šijanec i Hrašćica. Uzimani su uzorci sa sljedećih piezometara: privatni zdenac Hrašćica, P-1529 i PDS-5. Prikupljeno je sveukupno 27 uzoraka podzemne vode te su uzeti u obzir samo parametri koji su mjereni u tlu da bi se vidio utjecaj na podzemnu vodu.

6.3. Laboratorijske metode i tehnike

Laboratorijske metode koje su korištene u ovom diplomskom radu su metode: kolorimetrijska metoda na spektrofotometru za analize vodenih eluata tla, CN analizator i rendgenski difraktometar za uzorke tla, TOC analizator i ionski kromatograf za vodene uzorke.

Kemijske analize uzoraka tla

Koncentracija vodikovih iona mjerena je pH- metrom WTW, s točnošću 0.01 pH. Instrument je baždaren primjenom pufer – standardnih otopina pH 7 i 4 s obzirom da su mjerenja izvršena na dva načina.

pH u vodenim eluatima (pH_{H_2O}) radi se tako da se na tehničkoj vagi odvagalo 10 grama tla koje se prenosi u čašu od 100 ml. Uzorci su se zatim prelili s 25 ml demineralizirane vode, te su se dobro promiješali staklenim štapićem i tresli 15 minuta nakon čega je obavljeno mjerenje.

pH u eluatima otopine KCl radi se tako da je odvagane uzorke prvo bilo potrebno preliti 0,1 M otopinom KCl-a. Izračuna se ΔpH iz razlike pH_{KCl} i pH_{H_2O} ($\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$). Razlika u pH vrijednostima vodenih eluata i otopine KCl-a zove se efekt soli. Pozitivne vrijednosti ΔpH upućuju na pozitivno nabijene čestice tla i sedimenta, dok negativne vrijednosti označavaju negativno nabijenu sredinu (Martinović, 1997.)

Koncentracije nitrita i ortofosfata mjerene su u pripremljenim vodenim eluatima kolorimetrijskom metodom na spektrofotometru DR/2010 tvrtke HACH. Prilikom analize korištene su kemikalije i standardne otopine koje proizvodi tvrtka HACH. Uzorci su pripremljeni u kivetama po 10 ml, te se u jednoj od njih nalazi destilirana voda. Svakom se uzorku dodaju potrebne kemikalije prema proceduri objašnjenjnoj u uputama.

Spektrofotometar je uređaj koji mjeri količinu svjetla koju apsorbira određena vrsta molekula

u otopini. Sastoji se od izvora svjetla, monokromatora i detektora. Zraka svjetlosti prolazi kroz uzorak te se mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak i uspoređuje se intenzitetom upadnog svjetla. Koristi se za određivanje koncentracije pojedine vrste molekula u otopini obzirom da različite molekule apsorbiraju svjetlost u vidljivom ili UV dijelu spektra. Za vršenje analize spektrofotometrom, uzorak mora biti pripremljen u obliku otopine. Uzorak se stavlja u staklenu ili plastičnu kivetu kod mjerenja u vidljivom dijelu spektra, a u kvarcnu kivetu za mjerenje u UV dijelu spektra.

NITRATI–Koncentracija nitrata izmjerena je u vodenim eluatima tla koji su pripremljeni tako da se od svakog uzorka izvagalo 10g (<2 mm) tla. Uzorci su zatim stavljeni u laboratorijske čaše i preliveni s 25 mL demineralizirane vode. Potom su protreseni 15 minuta te filtrirani kroz bijelu vrpču u 25 mL kivete (Rowell, 1994.; Komor & Magner, 1996). Nakon filtriranja, u eluate je dodan reagens Nitra Ver 5 Reagent Powder Pillow te su uzorci ostavljeni 25 minuta u stanju mirovanja da bi se odvila reakcija između reagensa i nitrata u eluatu. Reagens u sebi sadrži kadmij koji prisutne nitratre reducira u nitrite. Nitritni ioni u kiselom mediju reagiraju sa sulfanilnom kiselinom i formiraju diazonijsku sol koja se spaja s gentičnom kiselinom i formira sivo-žuti obojeni produkt. Svi se ovi sastojci nalaze u reagensu. Poslije toga provedeno je mjerenje na spektrofotometru.

ORTOFOSFATI - Koncentracija ortofosfata izmjerena je u vodenim eluatima tla koji su pripremljeni tako da se od svakog uzorka tla izvagalo 2 g (<2 mm) tla. Uzorci su potom stavljeni u laboratorijske čaše te preliveni s 25 ml demineralizirane vode. Nakon toga uzorci su treseni 15 minuta te profiltrirani kroz bijelu vrpču u 10 ml kivete (Rowell, 1994). U eluate je zatim dodan reagens Phos Ver 3 Phosphate Reagent. Uzorci su promućkani sve dok reagens nije otopljen. Potom su uzorci ostavljeni u stanju mirovanja da bi se dogodila reakcija između reagensa i fosfata. Ortofosfati reagiraju s molibdenom u kiselom mediju pri čemu nastaju fosfatnomolibdenski kompleksi. Askorbinska kiselina reducira nastale komplekse i pojavljuje se intenzivna molibdenska plava boja. Provode se mjerenja na spektrometru.



Slika 8: Filtriranje uzoraka

Analize dušika i ugljika napravljene su na CN analizatoru za tla i sedimente – Thermo Fischer Scientific, Flash 2000 NC Analyzer. CN analizator radi na principu spaljivanja uzoraka na visokim temperaturama, pri čemu nastaju CO_2 , H_2O i N_2 . Usitnjeni uzorak je izvagan i pakiran je u kositrenu zdjelicu koja se potom savije u kapsulu i stavlja u automatski nosač uzorka. Takav uzorak se spaljuje u kapsuli u prvom reaktoru u čistom kisiku na 900°C . Zatim dolazi do oksidacije ugljika u CO_2 i njegovog oslobađanja. Također dolazi do oksidacije dušika u uzorku pri čemu nastaju dušikovi oksidi i molekularni dušik N_2 . Plin nosioc je helij koji vodi nastale produkte do drugog reaktora gdje bakar reducira dušikove okside do molekularnog dušika. Potom CO_2 , N_2 i voda odlaze na adsorpcijski filter gdje se uklanja zaostala voda pomoću magnezijevog perklorata, a nakon toga plinovi idu na plinsko-kromatografsku kolonu pri sobnoj temperaturi. Za određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC) korištena je direktna metoda u kojoj se anorganski ugljik otapa prije mjerenja na CN analizatoru te se tretira klorovodičnom kiselinom. Tako su otopljeni karbonatni minerali (kalcit, dolomit, aragonit) i na taj način je izmjeren postotak organskog ugljika u netopivom ostatku.

Ukupni i otopljeni organski ugljik (TOC i DOC) mjerio se pomoću Autosamplera. Uzorke koji su prethodno stavljeni u kivete smjestilo se u Autosampler (Slika 10). Uređaj koristi mješavinu otopina. Najprije se uzorcima pomoću tanke igle dodaje H_2SO_4 kako bi se otopio anorganski ugljik. Tom reakcijom dolazi do oslobađanja ozona kojeg uređaj pretvara u O_2 . Nakon što se otopi sav anorganski ugljik, dodaje se dugi spoj koji reagira s organskim ugljikom i daje CO_2 . Količina ugljičnog dioksida analizira se infracrvenim detektorom. Instrument iz razlike

izmjerenih koncentracija ukupnog ugljika i anorganskog ugljika izračuna koncentraciju ukupnog organskog ugljika (TOC).



Slika 9: TOC analizator tvrtke HACH



Slika 10: Autosampler

Određivanje minerala glina - Na ukupno šest uzoraka izvršena je kvalitativna mineraloška analiza metodom rendgenske difrakcije na neorijentiranim (cjelovitim) uzorcima. Analiza je izvršena na rendgenskom difraktometru marke PANalytical, a dobiveni rezultati su obrađeni uz pomoć kompjuterskih softwera X'Pert Quantify i X'Pert HighScore Plus.

Kao izvor zračenja korištena je bakrena cijev koja odašilje zrake valne duljine $\lambda=1,54 \text{ \AA}$. Osim rendgenske cijevi, difraktometar sadrži vertikalni goniometar $\theta - \theta$ geometrije te PIXcelov detektor. Za generiranje rendgenskih zraka koristio se napon od 45 kV te jakost struje od 40 mA. Snimanje je izvršeno u „step-scandručju od $4 - 66^\circ 2\theta$ pri čemu je veličina koraka $0.02^\circ 2\theta$ u vremenu od 4 sekunde.

Određivanje pristupačnih mikroelemenata u tlu određuje se metodom s EDTA. Na tehničkoj vagi potrebno je prvo izvagati tlo u suhom stanju (10g) te se potom stavlja u bocu od 200ml. Odvagani uzorak se zatim prelije s 20 ml EDTA otopine pomoću pipete i mućka na rotacijskoj mućkalici 30 minuta. Nakon toga potrebno je sadržaj profiltrirati kroz filter papir (plava traka) u epruvetu. U bistrom filtratu mjere se koncentracije Cu, Fe, Zn i Mn atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom (AAS) uz prethodnu kalibraciju standardnim otopinama odgovarajućih koncentracija. Standardne otopine se pripremaju prema uputama dobivenim uz AAS, a standardi se razrjeđuju na isti način kao i uzorci. Dobivene koncentracije mikroelemenata izražavaju se u mg/kg ili $\mu\text{g/g}$ tla.

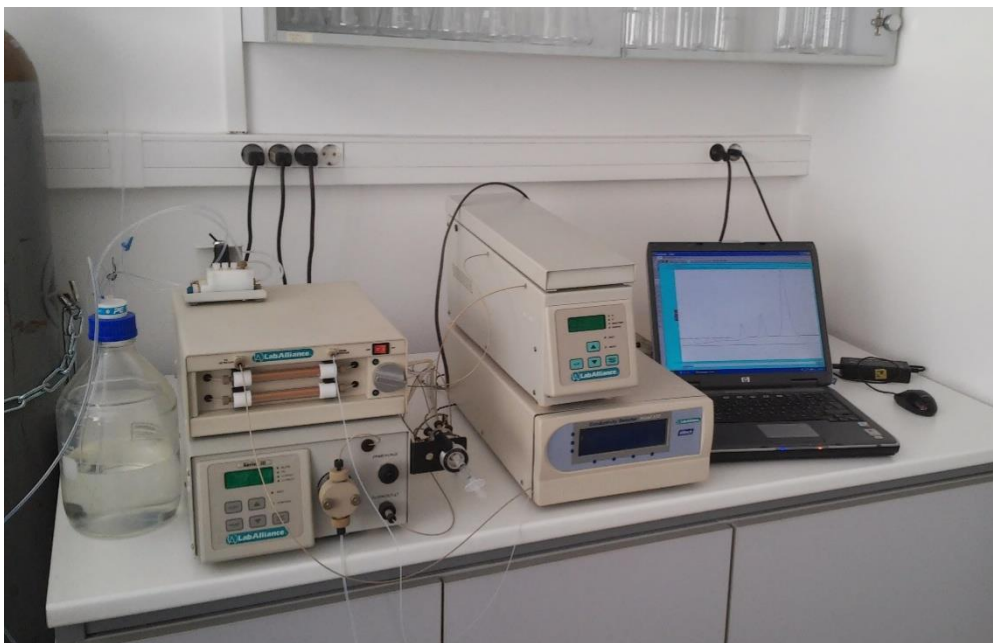
TABLICA 2: Granične vrijednosti pristupačnih mikroelemenata u tlu (Vukadinović i Bertić,1988)

opskrbljenost	<i>Mn (mg/kg)</i>	<i>Cu (mg/kg)</i>	<i>Zn (mg/kg)</i>
<i>niska</i>	<i>< 30</i>	<i>< 1</i>	<i>< 1,5</i>
<i>srednja</i>	<i>30 – 40</i>	<i>1 - 3</i>	<i>1,5 - 3</i>
<i>visoka</i>	<i>> 40</i>	<i>> 3</i>	<i>> 3</i>
<i>toksična</i>	-	<i>> 50</i>	-

Kemijske analize uzoraka vode

Koncentracije natrija, kalija, magnezija, kalcija, amonija, nitrata, nitrita, ortofosfata, sulfata i klorida u uzorkovanim podzemnim vodama mjerene su metodom ionske kromatografije. To je analitička tehnika koja služi za određivanje smjese aniona i kationa i koristi se često za određivanje kemijskog sastava voda i kontrolu kvalitete voda. Prednost je brzina, osjetljivost i preciznost ali i to što je za analizu potrebna mala količina uzorka vode. Tehnika se temelji na odvajanju sastojaka elucijom na kolonama (sintetski ionski izmjenjivači) nakon čega slijedi detekcija ispitivanih iona detektorom. Ioni koji se mogu odrediti ionskom kromatografijom su: amonij, litij, kalij, natrij, magnezij, kalcij, barij, stroncij, fluorid, klorid, klorat, bromid, bromat, sulfat, nitrit, nitrat, fosfat, metali, niže organske kiseline, šećeri, aminokiseline itd. Kod mjerenja aniona i kationa uzorkovanih voda, koristili su se ionski kromatografi tvrtki LabAlliance kolone tvrtki WARTEX te standardi tvrtke AccuStandard i Merck.

Prije injektiranja, uzorci voda su prvo filtrirani kroz filtre 0.45 μm . Za vrijeme mjerenja prvo se izmjeri odabrana standardna otopina, zatim uzorci te ponovno standardna otopina. Ionski kromatograf tvrtke LabAlliance prvo mjeri anione, a zatim je potrebno ručno postaviti da mjeri katione i ponovno injektirati uzorak.



Slika 11: Ionski kromatografi tvrtke LabAlliance

Nitriti, amonij i ortofosfati mjereni su kolorimetrijskom metodom na spektrofotometru DR/2010 tvrtke HACH prema postupcima koji su prethodno opisani kod metoda analize tla.



Slika 12: Spektrofotometar DR/2010 tvrtke HACH

7. REZULTATI I DISKUSIJA

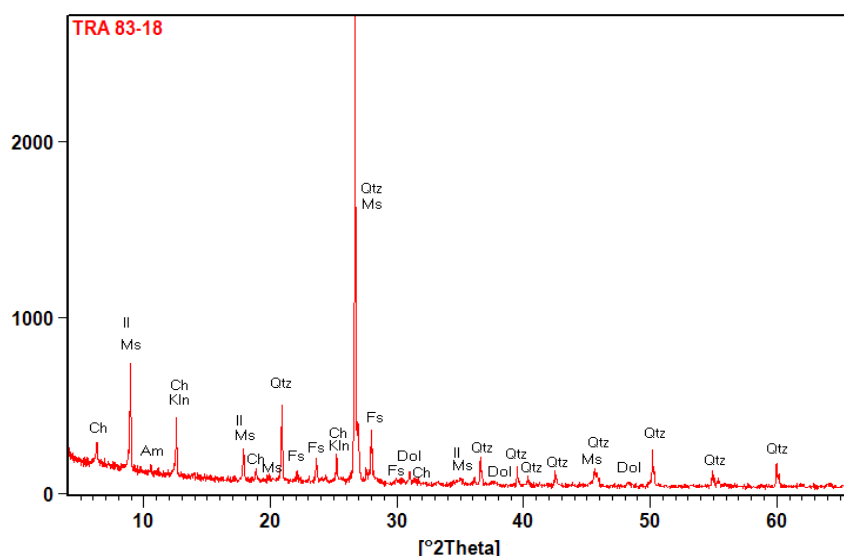
Tla s istraživanih područja pripadaju automorfnoj i hidromorfnoj klasi tla. Klase se izdvajaju na temelju vlaženja tla pa tako automorfna tla vlagu dobivaju putem oborina i nema zadržavanja vode u profilu tla (ovih tala u Hrvatskoj ima 57%). Hidromorfna tla, uz oborine, vlagu dobivaju i od površinskih ili podzemnih voda (29%). Od navedenih klasa, zastupljeni su ovi tipovi: fluvisol, semiglej, pseudoglej, hipoglej, epiglej i hidromeliorirano tlo. Tlo je uzorkovano u srpnju 2017. te u ožujku 2018. godine na 5 lokaliteta u mjestima Strmec, Šijanec i Hrašćica.

Uzorci tla s uzetih lokacija sadrže oko 20-85% pijeska, 8.5-45% šljunka, 2.2-52% silta i 3.8-24% gline. Uzorci sadrže oko 32% silta, 36% pijeska i 30.1% gline, te su određeni kao siltni-glinoviti pijesak, međutim i u tim horizontima se pojavljuju valutice šljunka. Udio šljunka i pijeska raste po dubini te se nakon 20 cm na području lokaliteta u Hrašćici i Šijanec, a na lokalitetu u Strmcu nakon 7 cm u potpunosti smanjuje udio silta i glina.

Prema dobivenim difrakcijskim slikama uzoraka može se zaključiti kako je mineralni sastav istih vrlo sličan. U svim uzorcima je kao glavna mineralna vrsta prisutan kvarc. Uz njega su još prisutni tinjci (muskovit), illit i feldspati. Od minerala glina, sa sigurnošću se može identificirati prisutnost klorita. Od ostalih mineralnih vrsta u pojedinim uzorcima se još mogu identificirati difrakcijski maksimumi kaolinita, dolomita i amfibola.

1. T1 – Strmec – kukuruz

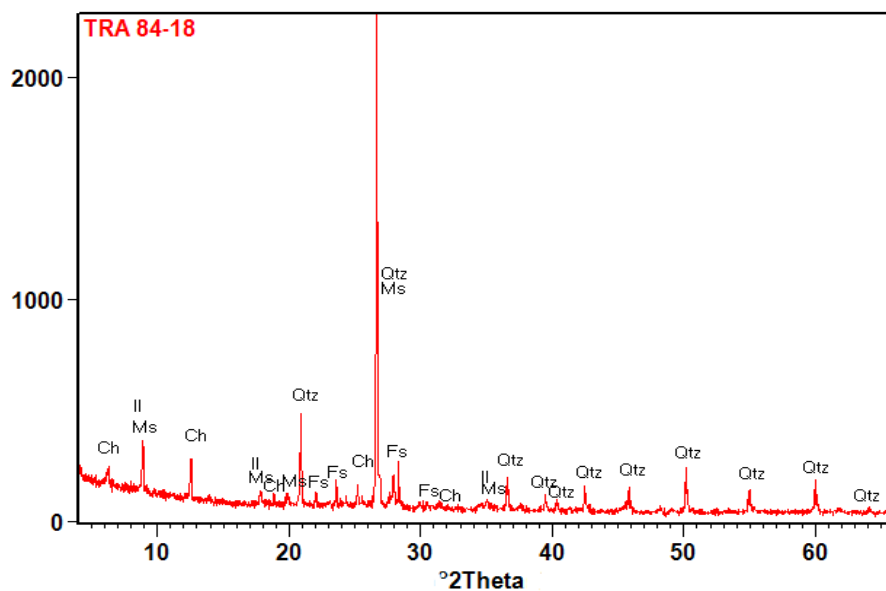
Mineralni sastav: kvarc, feldspati, tinjci, klorit, kaolinit, dolomit, amfiboli



Slika 13: Mineralni sastav tla na T1 u mjestu Strmec

2. T2 Strmec - buče

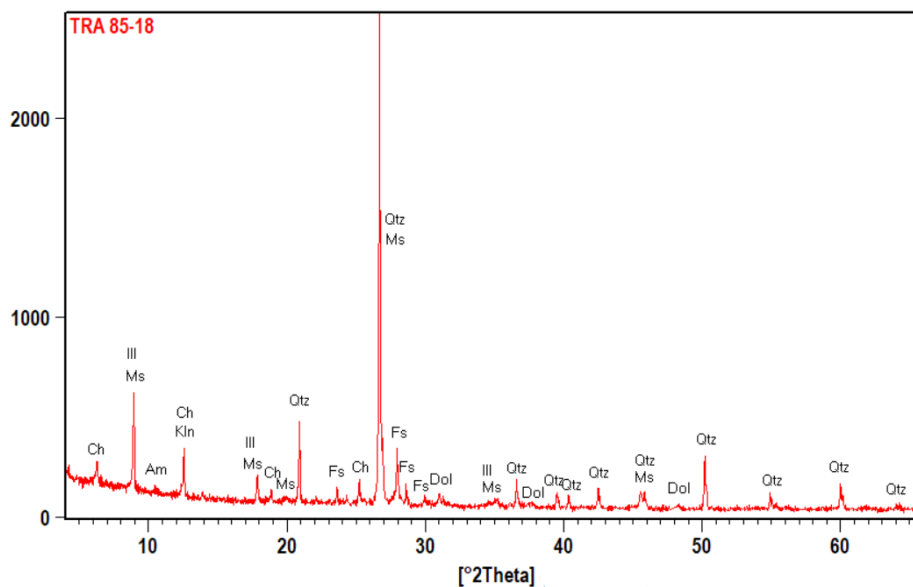
Mineralni sastav: kvarc, feldspati, tinjci, klorit



Slika 14: Mineralni sastav tla na T2 u mjestu Strmec

3. T3 Strmec - pšenica

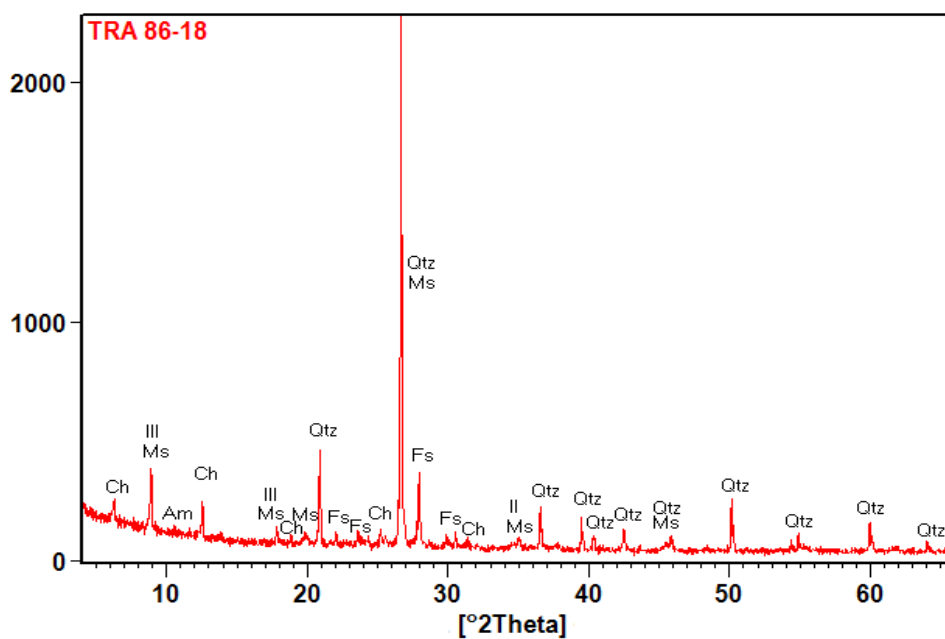
Mineralni sastav: kvarc, feldspati, tinjci, klorit, kaolinit, dolomit, amfiboli



Slika 15: Mineralni sastav tla na T3 u mjestu Strmec

4. T4 Šijanec - krumpir

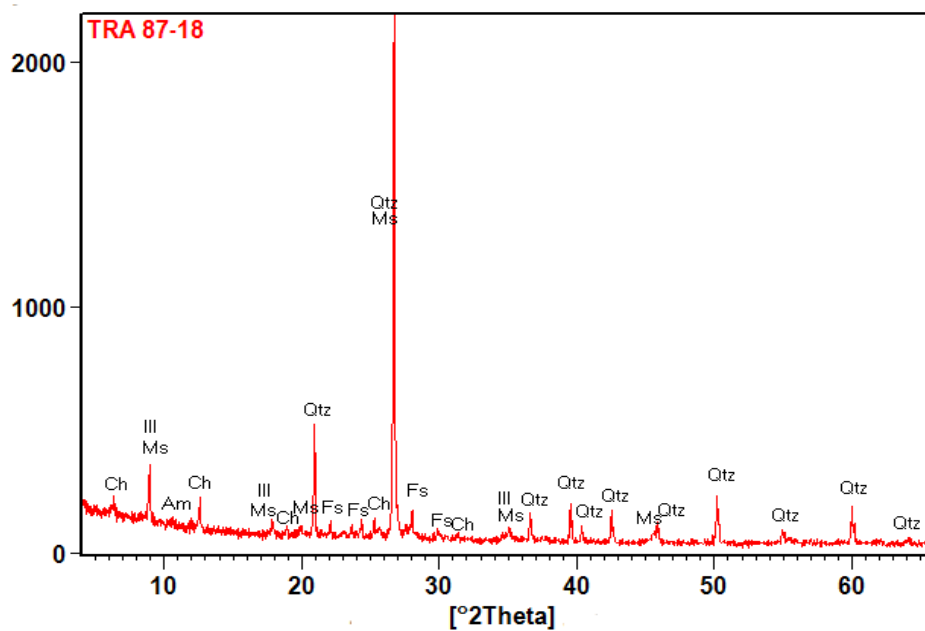
Mineralni sastav: kvarc, feldspati, tinjci, klorit, amfiboli, getit?



Slika 16: Mineralni sastav tla na T4 u mjestu Šijanec

5. T5 Hraščica - vočnjak

Mineralni sastav: kvarc, feldspati, tinjci, klorit, kaolinit



Slika 17: Mineralni sastav tla na T5 u mjestu Hrašćica

TABLICA 3: Rezultati kemijskih mjerenja uzoraka tla tijekom srpnja 2017. i ožujka 2018. godine s dubine (0-25 cm)

Naziv	Datum	N%	ukupni TC%	OC%	INC%	OC/N	pH _{KCl}	pH _{H2O}	ΔpH	CEC (meq/100g) NH ₄ ⁺ acetat	CEC (meq/100g) Cu metoda	TN u vodenom eluatu mg/kg	NO ₃ ⁻ u vodenom eluatu mg/kg	PO ₄ ³⁻ -P u vodenom eluatu mg/kg
T1_Strmec	srpanj 2017.	0,15	1,74	1,28	0,46	8,53	7,10	7,38	-0,28	16,8	1,1	164,95	181	10
T2_Strmec		0,12	1,29	0,96	0,33	7,80	5,39	6,12	-0,74	11,2	5,7	236,85	240	11,8
T3_Strmec		0,17	1,81	1,38	0,43	7,97	6,66	7,08	-0,42	15,5	7,1	160	191	2,8
T4_Šijanec		0,13	1,12	0,91	0,21	7,14	5,63	5,99	-0,35	13,0	5,8	311	344,5	19,2
T5_Hrašćica		0,37	4,16	3,49	0,67	9,38	6,07	6,39	-0,33	16,6	11,1	262	324	26,7
T5_Hrašćica_2		0,23	2,22	1,70	0,52	7,40	5,99	6,48	-0,48	13,7	8,4	168	185,5	3,1
T1_Strmec	ožujak 2018.	0,15	1,68	1,44	0,24	9,55	7	7,284	-0,28	5,0	/	162,3	180	8
T2_Strmec		0,20	2,89	1,51	1,38	7,52	5,287	6,024	-0,74	23,0	/	270,3	255	9,8
T3_Strmec		0,21	2,27	1,53	0,74	7,26	6,559	6,975	-0,42	4,6	/	189,9	193	1,2
T4_Šijanec		0,10	1,74	0,92	0,82	9,51	5,532	5,885	-0,35	19,7	/	289	312	12,3
T5_Hrašćica		0,31	3,20	2,54	0,66	8,32	5,965	6,294	-0,33	9,9	/	259	314	22,3

TABLICA 4: Koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima tla s dubine (0-25 cm)

		Cu	Zn	Fe	Mn	Al	Na	K	Ca	Mg
NAZIV		mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg
T1_Strmec	Srpanj 2017.	21,9	64,6	2,42	607,5	1,3	83,00	1535	0,5	7680
T2_Strmec		20,35	71	2,95	887,5	1,9	68,55	1500	0,3	4845
T3_Strmec		22,45	69,9	2,63	725	1,6	68,60	1425	0,5	5738
T4_Šijanec		27,85	67,35	3,02	825	1,9	84,65	1318	0,4	4718
T5_Hrašćica		89,35	90,9	2,68	670	1,6	92,10	1655	0,5	4570
T5_Hrašćica_2		87,35	90,75	2,77	687,5	1,7	78,40	1410	0,4	4608

7.1.TLO

pH vrijednost tla

Tekstura tla, tj. propusnost tla, naboj površina krute faze, zasićenost tla kisikom i pH vrijednost utječu na procjeđivanje nitrata, nitrita, amonijaka, ortofosfata, sulfata i klorida u tlu. U tlu organska tvar se sastoji od velikog broja različitih i složenih molekula. Njihove karboksilne, fenolne i alkoholne grupe predstavljaju najznačajnije nositelje negativnog naboja. Broj negativnih mjesta raste s pH vrijednošću tla. Slično ponašanje imaju i minerali glina, ali s nešto manjim brojem raspoloživih negativnih mjesta. Hidroksilne grupe na površinama Fe, Mn i Al oksid/hidroksida također disociraju kako pH raste oslobađajući H^+ ione te postaju negativno nabijene.

Dobivene više vrijednosti pH u vodenim eluatima tla nego u otopini KCl ukazuju da je kruta faza tla područja istraživanja negativno nabijena te negativno nabijeni ioni (nitrati, nitriti i kloridi) su izuzetno mobilni u takvoj sredini. Nitrate, nitrite i kloride privlače pozitivno nabijena površina krute faze tla slabim elektrostatskim silama, tako da se oni vrlo slobodno izmjenjuju, iako nikada neće zamijeniti kemijski vezane anione. Zbog toga je u uvjetima gdje je većina površina krute faze negativno nabijena, njihova mobilnost izuzetna te se vrlo lako procjeđuju u podzemnu vodu. Za razliku od navedenih aniona, amonijev ion je pozitivno nabijen i njega privlače negativno nabijene površine krute faze tla slabim elektrostatskim silama te je njegova mobilnost mala i vrlo sporo se izlužuju u podzemnu vodu. Također anioni poput ortofosfata i sulfata mogu se vezati pod tim kemijskim uvjetima za površine krute faze tla. No, iako se ortofosfati najsnažnije vežu pri niskim pH vrijednostima, ustanovljeno je da i u neutralnim i alkalnim tlima odnosno uvjetima mogu biti dosta vezani za površine krute faze tla. Međutim, sulfati se jako dobro vežu u kiselim tlima za negativno nabijene površine krute faze tla, ali u neutralnim tlima oni se jednostavno izlužuju i procjeđuju zajedno s nitratima, nitritima i kloridima.

pH vodenih eluata

Vrijednosti pH vodenih eluata u tlu istraživanih područja kreće se između 5,885 i 7,38. Na temelju izmjerenih vrijednosti može se zaključiti da se radi o umjereno kiselim do slabo alkalnim tlima. Najmanja vrijednost pH vodenih eluata izmjerena je u T4 Šijanec u ožujku 2018. godine i iznosi 5,885, a najveća vrijednost na T1 u mjestu Strmec u srpnju 2017. godine. Može se primijetiti da pH neznatno opada promjenom godišnjeg doba.

pH_{KCl}

Vrijednost pH_{KCl} odnosno supstitucijska kiselost tla uzoraka s varaždinskog područja varira od 5,287 do 7,10. Najniža vrijednost pH_{KCl} izmjerena je na T2 u mjestu Strmec u ožujku 2018. godine (5,287), dok je najveća vrijednost izmjerena na istom lokalitetu ali na T1 u srpnju 2017. godine (7,10). Vidljiva je varijabilnost pH vrijednosti na lokalitetu Strmec u srpnju 2017. godine na tri mjerne točke (5,39-6,66-7,10).

TABLICA 5: Zastupljenost pojedinih kultura na istraživanom području u ljeto 2017. i proljeće 2018. godine

	STRMEC			ŠIJANEC	HRAŠČICA
	T1	T2	T3	T4	T5
SRPANJ 2017	Buče	kukuruz	pšenica	krumpir	voćnjak
OŽUJAK 2018	Žito	oranica	livada	oranica	voćnjak

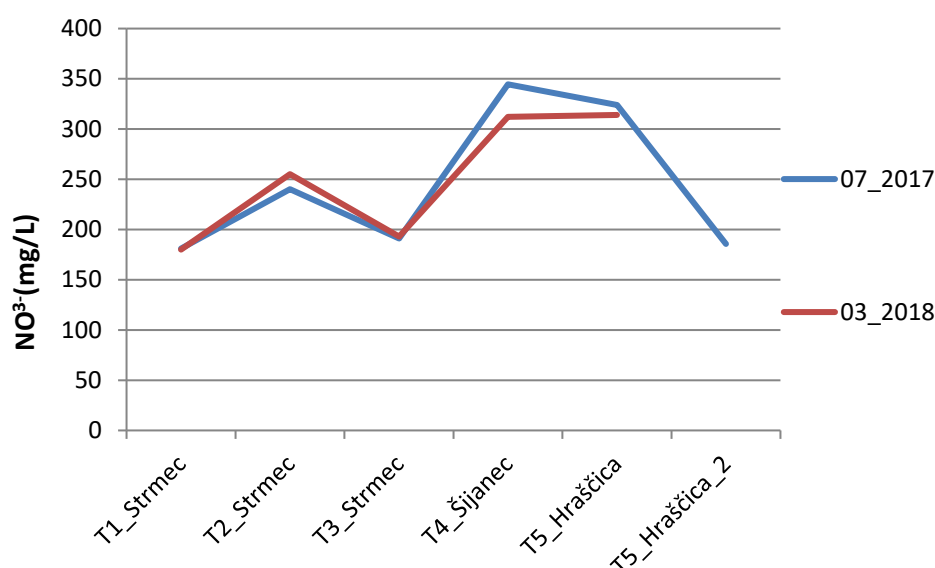
TABLICA 6: Optimalni pH za različite biljne vrste

Usjev/nasad	Optimalni pH
krumpir	5,3 – 5,9
voće	5,5 – 8
žito	6,5 – 7,2
pšenica	6,5 – 7,5
kukuruz	6,5 – 7,0

buče	6,5 – 7,5
------	-----------

Nitrati u vodenom eluatu tla

Vrijednosti nitrata u vodenom eluatu u tlima s istraživanih područja kreću se u rasponu od 180 do 344,5 mg/kg. Najveća vrijednost izmjerena je u T4 u mjestu Šijanec u srpnju 2017. godine gdje je posađen kukuruz (344,5 mg/kg). Najmanje vrijednosti nitrata u vodenom eluatu izmjerene su na lokaciji Strmec u T1 u srpnju 2017. (181 mg/kg) i ožujku 2018. (180 mg/kg).



Slika 18: Koncentracije nitrata u vodenom eluatu tla

Ortofosfati u vodenom eluatu tla

Vrijednosti ortofosfata u vodenom eluatu tla kreću se od 1,2 do 26,7 mg/kg. Najveća vrijednost izmjerena je u T5 na lokalitetu Hrašćica u srpnju 2017. godine (26,7 mg/kg) gdje se nalazi voćnjak. Najmanja vrijednost iznosi 1,2 mg/kg i izmjerena je u T3 Strmec u ožujku 2018. godine (1,2 mg/kg).

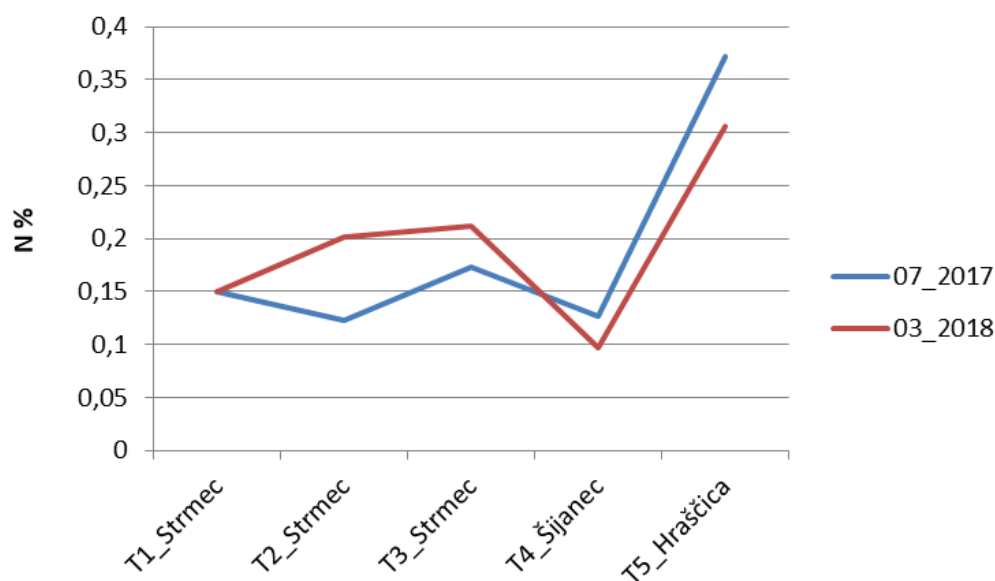
Iz izmjerenih koncentracija ortofosfata u vodenim eluatima tla, može se uočiti da je najmanja koncentracija izmjerena na livadi u ožujku 2018. godine. Najveće vrijednosti zabilježene su u voćnjaku.



Slika 19: Koncentracija ortofosfata u vodenom eluatu tla

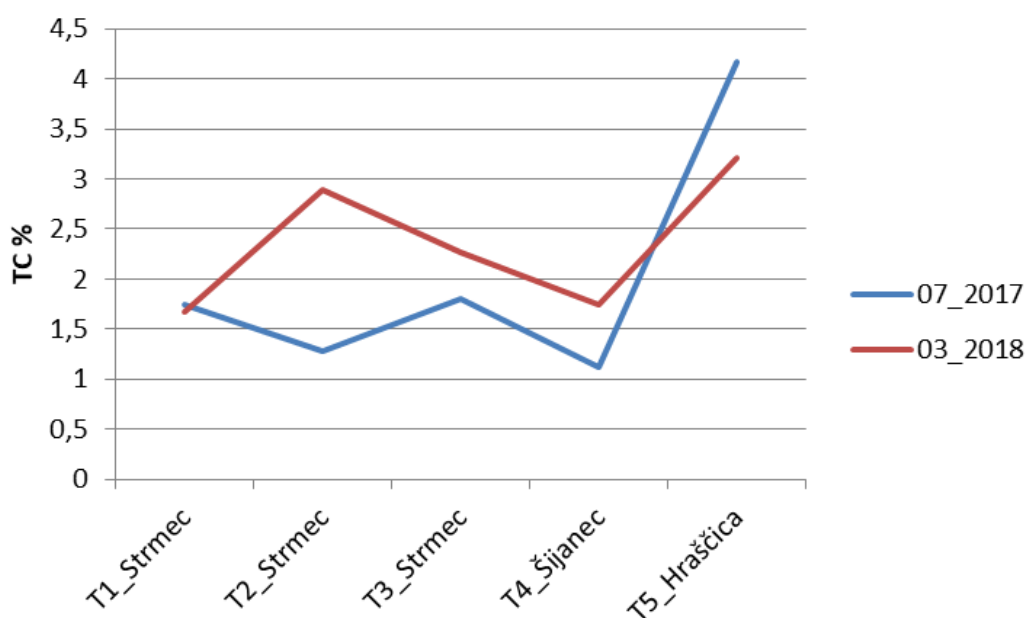
Ukupan dušik i ugljik

Vrijednosti ukupnog dušika u tlu kreće se u rasponu od 0,10 do 0,37%. Iz dobivenih koncentracija vidljiv je trend porasta koncentracije dušika na području Hrašćice tijekom srpnja 2017. i ožujka 2018. godine. Najmanje vrijednosti su izmjerene u ožujku u mjestu Šijanec (0,10).



Slika 20: Koncentracije dušika u uzorkovanim tlima

Vrijednosti koncentracije ukupnog ugljika kreću se u rasponu od 1,12 do 4,16%. Kao i kod koncentracija dušika, vidljiv je porast koncentracija tijekom srpnja 2017. i ožujka 2018. godine na istom području.



Slika 21: Koncentracije ukupnog ugljika u uzorkovanim tlima

Razlog višim koncentracijama ugljika i dušika na promatranom području uzrok je vjerojatno razgradnja organske tvari. U Hrašćici na mjestu uzorkovanja nalazi se voćnjak i u srpnju i

ožujku zbog čega je veća aktivnost mikroorganizama usljed veće prisutnosti organske tvari u odnosu na ostale točke gdje su zasađene poljoprivredne kulture.

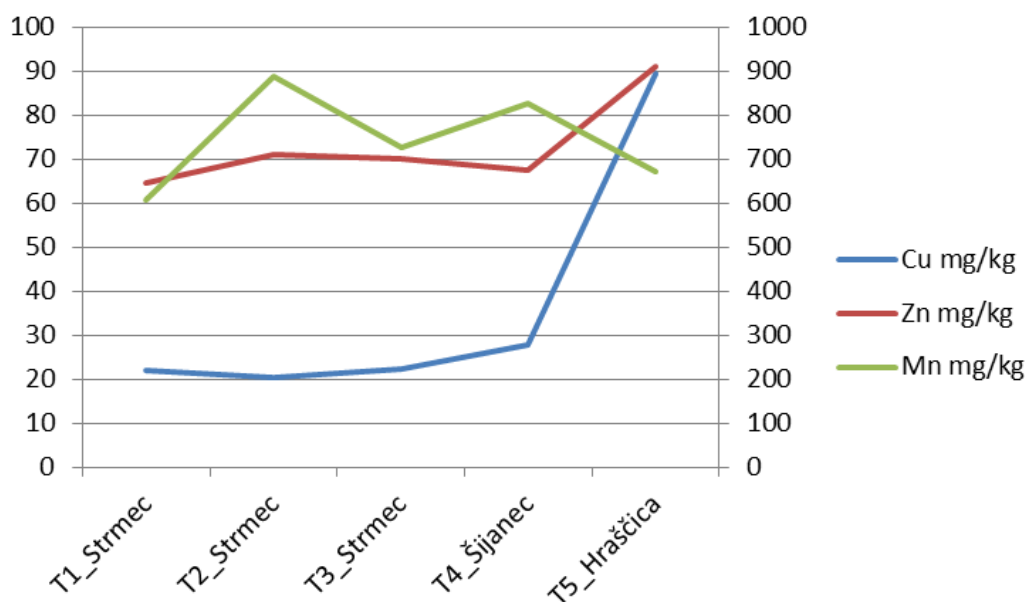
Sadržaji metala tlu

Koncentracije bakra, cinka i mangana u tlu

Koncentracije bakra u uzorkovanom tlu kreću se u rasponu od 20,35 do 89,35 mg/kg. Najmanja vrijednost koncentracije bakra zabilježena je u mjestu Strmec (20,35), a najveća u Hrašćici u srpnju 2017. godine. Ostale vrijednosti koncentracija bakra su približno jednake i u srpnju i ožujku.

Koncentracije cinka kreću se od 64,6 do 90,9 mg/kg. Najmanja vrijednost iznosi 64,6 mg/kg i izmjerena je u T1 Strmec u srpnju 2017. Najveća koncentracija cinka zabilježene su na dvije mjerne točke u Hrašćici (90,75 i 90,9 mg/kg) u srpnju 2017.

Koncentracije mangana u uzorcima tla kreću se od 607,5 do 887,5 mg/kg. Najmanja i najveća koncentracije izmjerene su u mjestu Strmec. U srpnju 2017. godine, najmanja vrijednost koncentracije mangana iznosila je 607,5 (T1), a najveća 887,5 mg/kg (T2).



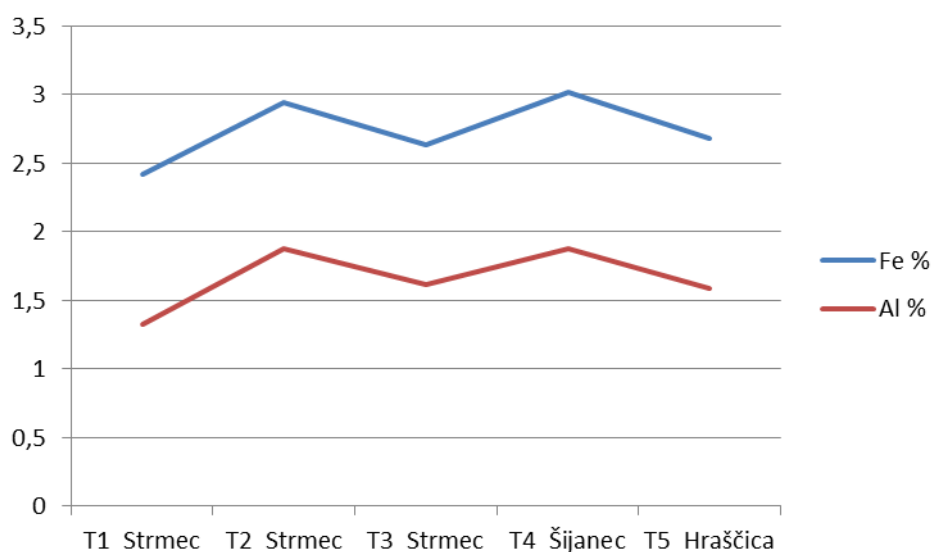
Slika 22: Koncentracije bakra, cinka i mangana u tlu

Koncentracije teških metala u ekosustavima povećavaju se usljed industrije, prometa i poljoprivrede. Organskim gnojivima u tlo se unose bakar i cink (svinjski stajski gnoj). Iz grafova je vidljivo najveća koncentracija zabilježena u voćnjaku, vjerojatno usljed povećane gnojidbe, ali i upotrebe raznih pesticida i herbicida u prevenciji voćaka od štetočina.

Koncentracije željeza i aluminija u tlu

Koncentracije željeza u uzorkovanom tlu kreću se od 2,42 do 3,02 mg/L. Najmanje izmjerena koncentracija zabilježena je u srpnju 2017. godine u mjestu Strmec (T1) i iznosi 2,42 mg/L, a najveća koncentracija izmjerena je u mjestu Šijanec i iznosi 3,02 mg/L. Ostale koncentracije variraju od 2,63 do 2,95 mg/L.

Koncentracije aluminija u uzorkovanom tlu kreću se od 1,3 do 1,9 mg/L. U srpnju 2017. najmanja koncentracija iznosila je 1,3 mg/L i zabilježena je u mjestu Strmec dok su dvije najveće iznosile 1,9 mg/L i zabilježene su u mjestima Strmec (T1) i Šijanec. Ostale koncentracije iznose 1,6 i 1,7 mg/L.



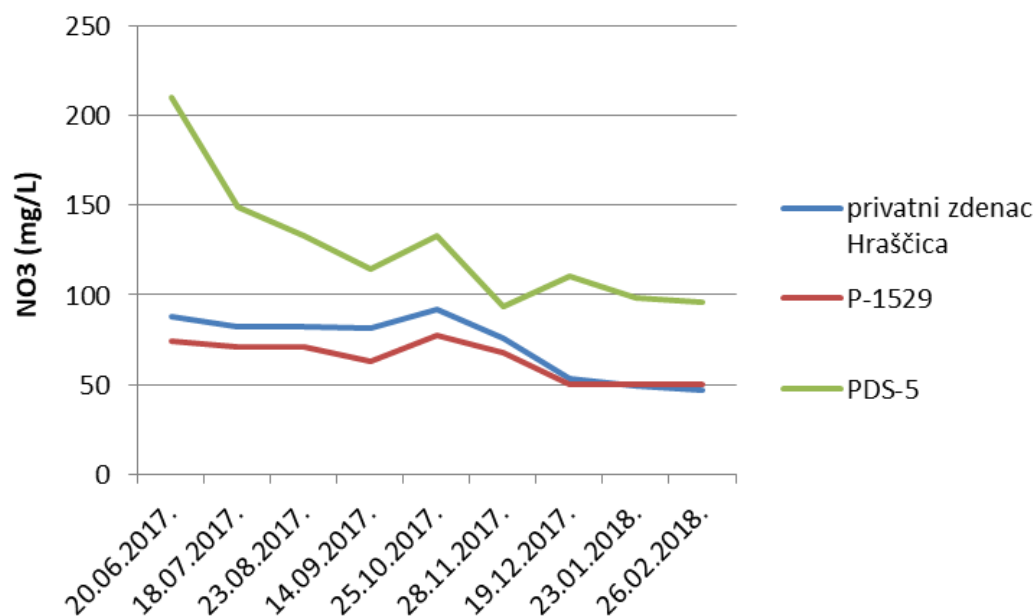
Slika 23: Koncentracije željeza i aluminija u tlu

Iz grafa je vidljivo da su koncentracije željeza i aluminija u međusobnoj interakciji na proučavanim lokacijama, odnosno da vrijednosti skupa padaju i rastu.

7.2.PODZEMNE VODE

Nitrati

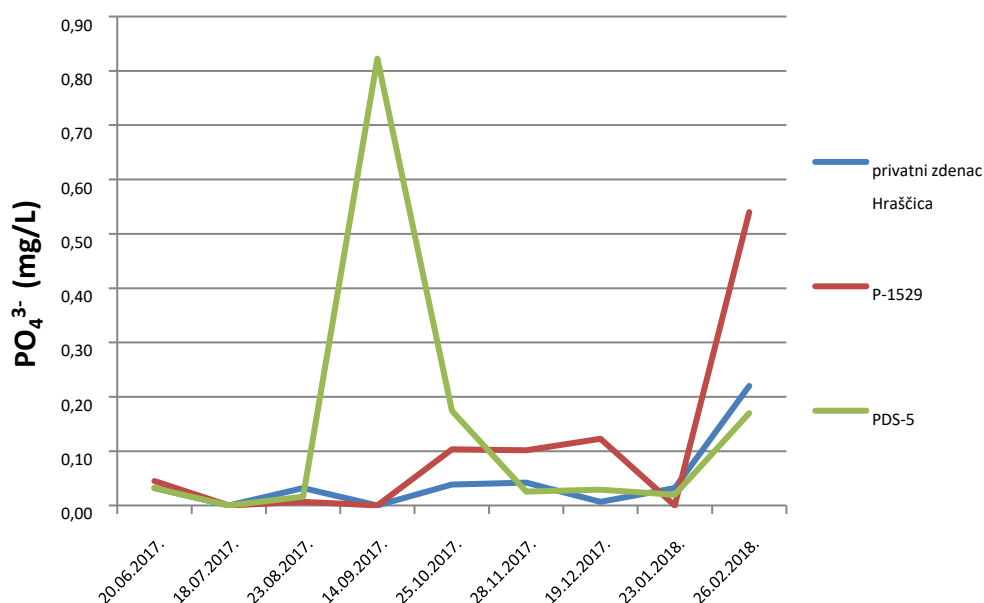
Izmjerene koncentracije nitrata u podzemnim vodama na varaždinskom području kreću se od 46,5 do 209,8 mg/L. Najmanja koncentracija nitrata izmjerena je u privatnom zdencu Hrašćica u veljači 2018. godine (46,5 mg/L). Najveća izmjerena koncentracija zabilježena je u lipnju 2017. godine u piezometru PDS-5 (209,8 mg/L) te u isto vrijeme u ostala dva piezometra premašena je maksimalna dozvoljena koncentracija. Ostale koncentracije variraju od 49,6 do 148,9 mg/L što uvelike premašuje MDK (50 mg/L).



Slika 24: Koncentracija nitrata u podzemnoj vodi

Ortofosfati

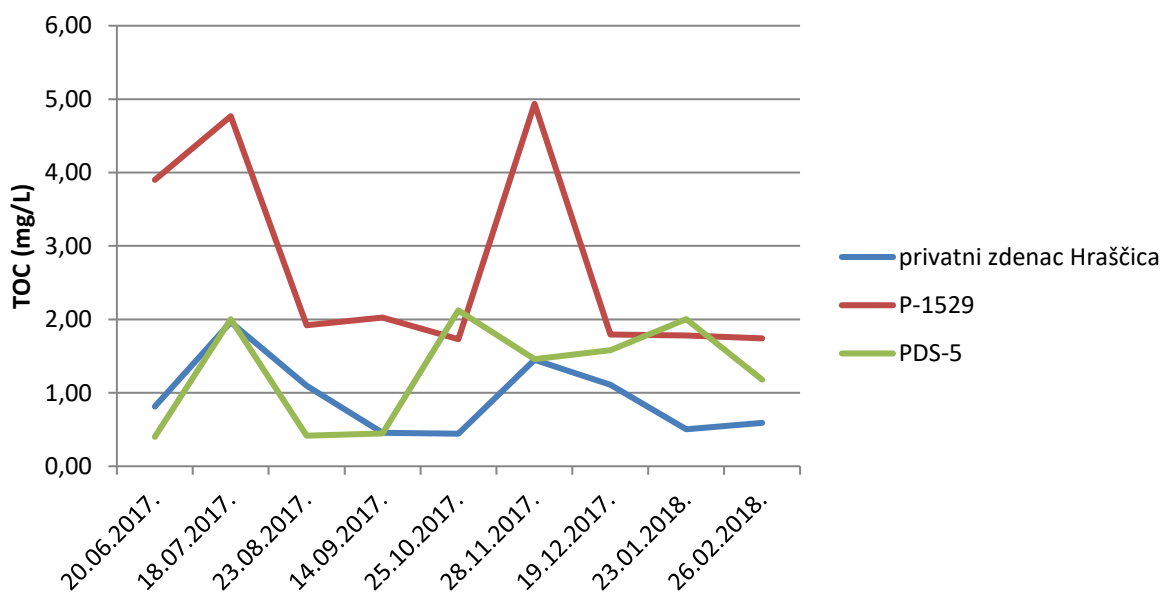
Izmjerene vrijednosti koncentracija ortofosfata u piezometrima istraživanog područja kreću se od <0,01 do 0,82 mg/L u periodu od lipnja 2017. do veljače 2018.godine. Najviša vrijednost koncentracije ortofosfata izmjerena je u piezometru PDS-5 u rujnu 2017. godine i iznosi 0,82 mg/L. Povećana koncentracija ortofosfata zabilježena je i u veljači 2018. u piezometru P-1529 i iznosi 0,54 mg/L što je veće od MDK (0,3 mg/L).



Slika 25: Koncentracije ortofosfata u podzemnoj vodi

Ukupni organski ugljik

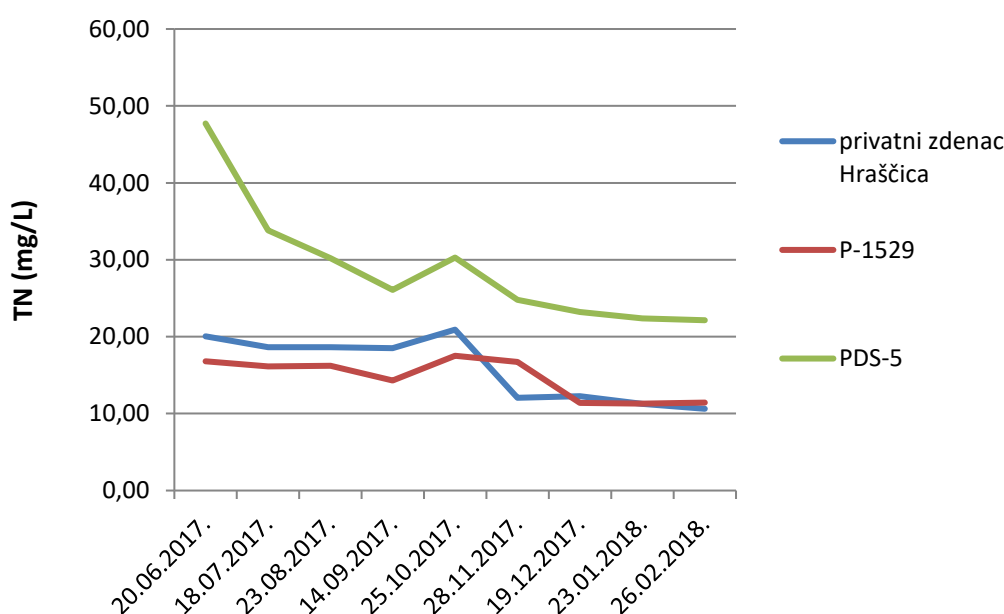
Ukupni organski ugljik mjereno je u podzemnim vodama u periodu od lipnja 2017. do veljače 2018. godine na varaždinskom području. Najviše ukupnog organskog ugljika izmjereno je u piezometrima P-1529 u studenom 2017. godine (4,94 mg/L) te u srpnju 2017. (4,77mg/L). Ostale koncentracije kreću se u rasponu od 0,40 do 3,90 mg/L. U piezometru P-1529 zabilježene su veće količine organskog ugljika nego u ostala dva piezometra i to najviše u srpnju (4,77 mg/L) i studenom 2017. godine (4,94 mg/L).



Slika 26: Koncentracije ukupnog organskog dušika u podzemnim vodama

Ukupni dušik

Vrijednosti ukupnog dušika u varaždinskom području na istraživanim lokacijama, kreću se između 10,63 i 47,72 mg/L. Najmanja izmjerena vrijednost zabilježena je u privatnom zdencu Hraščica u veljači 2018.godine (10,63 mg/L). Najveća vrijednost određena je u piezometru PDS-5 i iznosi 47,72 mg/L, a izmjerena je u lipnju 2017. Godine. Ostale vrijednosti kreću se između 11,28 i 33,84 mg/L i može se reći kako su najveće izmjerene koncentracije u piezometru PDS-5, a najmanje u privatnom zdencu Hraščica.



Slika 27: Koncentracije ukupnog dušika u podzemnim vodama

Uvidom u rezultate fizikalnih, fizikalno-kemijskih i kemijskih mjerenja uzoraka podzemne vode i tla, vidljivo je da rezultati analize tla imaju utjecaja na karakter podzemne vode. Naime, koncentracije nitrata u vodenim eluatima tla prelazile su MDK (maksimalno dozvoljena koncentracija), što se uvelike odražava na podzemnu vodu. Zbog povećanog prihranjivanja i navodnjavanja zemljišta nitrati se procjeđuju s površine tla u podzemnu vodu. Također, visoke koncentracije ortofosfata zabilježene su na poljoprivrednim površinama,

naročito u mjestu Hrašćica u voćnjaku. Uz gnojiva, na koncentracije nitrata utječu i temperatura, pH te prisutstvo raznih mikroorganizama. Visoka koncentracija ortofosfata izmjerena je i u podzemnoj vodi što upućuje na pretjeranu gnojidbu raznim gnojivima. Ortofosfati također mogu dolaziti iz otpadnih voda kućanstva (deterdženti). Povišene koncentracije metala u tlu, prvenstveno cinka, mangana i bakra također upućuju na uporabu prirodnih gnojiva, herbicida i pesticida za prevenciju bolesti u voćnjacima. Bitan čimbenik je i oscilacija razine podzemne vode koja utječe na nastajanje oksidativnih i reduktivnih uvjeta u tlu, a o tome ovisi zadržavanje teških metala u tlu.

Ako uzmemo u obzir položaj točaka uzorkovanja tla i položaj piezometara, možemo uočiti da se zapravo izmjerene vrijednosti podudaraju. Svi piezometri su smješteni u blizini uzorkovanja tla. U mjestu Šijanec zabilježene su najviše koncentracije nitrata u tlu, a najmanje u mjestu Strmec. U mjestu Šijanec nalazi se piezometar PDS-5 u kojem su izmjerene i najveće koncentracije nitrata u vodi. Najmanje koncentracije u vodi zabilježene su u piezometru P-1529 koji se nalazi u mjestu Šijanec. Prilikom mjerenja ortofosfata u tlu, izmjerena je najveća koncentracija u mjestu Hrašćica, a najmanja u mjestu Strmec. Uzorci vode pokazali su da je najveća koncentracija izmjerena u piezometru PDS-5 koji se nalazi u mjestu Šijanec, ali i piezometru P-1529 u neposrednoj blizini Strmca. Iz ovog se zapravo može zaključiti da kemija tla ima velik utjecaj na podzemnu vodu jer navedeni nutrijenti dospjevaju u podzemlje procjeđivanjem s površine tla. Isto tako, povećane koncentracije ortofosfata mogu biti posljedica loše odvodnje otpadnih voda koje se ispuštaju u obližnje kanale pa je za vrijeme većih oborina ispiranje intenzivno.

8.ZAKLJUČAK

Na varaždinskom području poljoprivreda je izrazito bitna gospodarska djelatnost, što uvelike pridonosi onečišćenju podzemne vode. Obzirom na dugogodišnju upotrebu tla u poljoprivredne svrhe te postupno smanjivanje plodnosti tala zbog njihove iscrpljenosti, upotrebljava se sve veća količina umjetnih gnojiva i zaštitnih sredstava kako bi se dobile veće količine prinosa. Osim što dolazi do zagađenja okoliša, dolazi i do velikih ekonomskih gubitaka. Naime, poljoprivrednici gnoje zasađene kulture u najboljoj namjeri da poboljšaju kvalitetu usjeva, ali često se to ispostavi pogrešno zbog čega dobivaju proizvode slabije kvalitete. Također, prisutan je problem skladištenja gnoja s peradarskih farmi te je gotovo cijela stočarska proizvodnja na promatranom području smještena na nizinskom području uz glavne vodotoke ispod kojih se nalazi vodonosnik.

Korištenjem kemikalija u poljoprivredi i upotrebom umjetnih gnojiva, kao i stajskog gnoja, tlo prima znatnu količinu dušika, ali u obliku nitrata ili amonijaka koji se pretežito ispiru i završavaju u podzemnim vodama što dovodi do negativnih posljedica na okoliš i na ljude.

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti kako se pojedina kemijska tvar, tj. kemijski elementi i spojevi ponašaju u tlu i na koji način utječu na poljoprivredni uzgoj te na kvalitetu podzemne vode. U tu svrhu prikupljeni su uzorci tla i podzemnih voda varaždinskog područja. Uzorkovanje tla se vršilo u srpnju 2017. godine te u ožujku 2018. na tri lokacije: Šijanec, Strmec i Hrašćica (T1-T3 Šijanec, T4 Strmec i T5 Hrašćica). Uzorci podzemne vode prikupljeni su jednom mjesečno u periodu od lipnja 2017. do veljače 2018. godine u tri piezometra u blizini uzorkovanja tla (privatni zdenac Hrašćica, P-1529 i PDS-5). U uzorcima vode određeni su elektrolitička vodljivost, temperatura, pH, koncentracije nitrata, nitrita, ortofosfata, osnovni kationi i anioni, ukupni organski ugljik i dušik. U uzorcima tla također su izmjerene koncentracije nitrata, nitrita i ortofosfata, pH, ukupni organski ugljik i dušik.

Na temelju dobivenih vrijednosti, vidljivo je da su koncentracije nitrata, nitrita i ortofosfata povišene u tlu, ali i u podzemnoj vodi. Zbog problema s onečišćenjima, donesen je Pravilniko parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju NN 125/2013. prema kojem koncentracije nitrata na varaždinskom području prelaze maksimalno dozvoljenu koncentraciju (50mg/L). U uzorcima podzemne vode, vrijednosti nitrata kreću se između 180 i 344,5 mg/kg, što uvelike premašuje MDK.

Veće koncentracije izmjerene su u tlima na poljoprivrednim površinama nego na livadi.

Razlog tome je sve veća upotreba prirodnih i umjetnih gnojiva i raznih herbicida, pesticida i fungicida koji se koriste za suzbijanje bolesti biljnih kultura. Poljoprivrednici također vrše gnojidbu u pogrešno vrijeme pa biljke ne uspijevaju konzumirati nutrijente zbog čega se nutrijenti izlužuju u podzemne vode. Zbog navedenih problema, na varaždinskom području javlja se veliki problem onečišćenja pitkih podzemnih voda. Nitriti naime u pretjeranim količinama vode do raznih oboljenja kao što je primjerice methemoglobinemija koja najviše pogađa novorođenčad.

Visoke koncentracije ortofosfata u tlu utječu i na koncentracije istog u podzemnim vodama. Vrijednosti ortofosfata u podzemnoj vodi kretale su se od $<0,01$ do $0,82$ mg/L. Maksimalno dozvoljena koncentracija za ortofosfate iznosi $0,3$ mg/L tena dvije lokacije (PDS-5 u rujnu 2017. i P-1529 u veljači 2018.) premašuju MDK. Razlog tako povišenim koncentracijama ortofosfata mogu biti otpadne vode iz kućanstava. Zbog većih količina oborina u razdoblju istraživanja, omogućeno je njihovo ispiranje s tla u podzemnu vodu. Naime, varaždinsko područje nema ni adekvatan kanalizacijski sustav pa je vrlo lako moguće da je dijelom i to uzrok.

Koncentracije teških metala na proučavanom području također su povišene. Teški metali u ekosustavima prozilaze iz industrije, prometa i poljoprivrede. Sastavni su dijelovi prirodnih gnojiva (izmet, stajnjak) i umjetnih mineralnih gnojiva, čijom upotrebom dolazi do porasta koncentracija u tlu. Izrazito puno ih ima u agrokemikalijama kao što su herbicidi, fungicidi, insekticidi te ostalim sredstvima za zaštitu bilja. Njihovo porijeklo je antropogeno i prirodno (donešeni rijekom Dravom s Alpi). Na raspodjelu Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, As u tlu imaju utjecaj prisutnost Fe i Mn hidroksida, organskih tvari, sulfida i karbonatnih minerala (Grgić, 1990.; Marković, 2003.; Šparica, 2004.; Marković, et. al. 2006. Unatoč povoljnim uvjetima za poljoprivrednu proizvodnju, varaždinska županija bilježi sve veće gubitke obradivih površina. Područja gubitka su pretežito površine namjenjene stočarskoj proizvodnji. Također, šire se građevinska područja što ide na štetu poljoprivrednih površina. Moglo bi se reći da zbog navedenih problema, izvori onečišćenja mogu biti urbanog porijekla.

Problemi onečišćenja nitratima i fosfatima varaždinskog područja mogli bi se umanjiti pravovremenom gnojidbom, izgradnjom odlagališta za izmet s peradarskih farmi te izgradnjom adekvatne kanalizacijske infrastrukture za sva naselja u okolini grada Varaždina.

9.LITERATURA

Andrews, C. S. (1976): Effects of calcium, pH and nitrogen on the growth and chemical composition of some tropical and temperate pasture legums. I Nodulation and growth. Aust. J. Agric. Res. 27:611 – 623

Aprile, F. (2012): Evaluation of Cation Exchange Capacity (CEC) in Tropical Soils Using Four Different Analytical Methods. Journal of Agricultural Science; Vol 4, No6 ;2012 278 – 289

Aitkenhead, J. A. & McDowell, W.H. (2000): Soil C:N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales. Global biogeochemical cycles, vol. 14, No. 1. Pages 127 -138, 2000.

Babić, Ž. & Cukor, V. (1963): Geološka-hidrogeološka istraživanja trase kanala, varijante Ormož-Varaždin i Brezje-Varaždin. Fond.str.dok.IGI, Zagreb

Babić, Ž. Čakarun, V., Sokač, A. & Mraz, V. (1978): O geologiji kvartarnih naslaga porječja rijeke Drave. Geol. Vjesnik 30/1:43 – 61

Benko, B & Petek, M. (2015): Planiranje i gnojidba u povrćarskoj proizvodnji. Gospodarski list 2015/22: 37 – 49.

Bertić, L. (2017): Reakcija biljaka na pH vrijednost tla. Završni rad. Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Canter, L.W. (1987): Nitrates in Ground Water from Agricultural Practices – Causes, Prevention and Clean up. Report for UN Develop. Program. Univer. Oklahoma. Norman. Oklahoma

Debeljak, I. (2017): Utjecaj poljoprivredne aktivnosti na kakvoću podzemne vode varaždinskog aluvijalnog vodonosnika. Diplomski rad. Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Filipović, V., Petošić, D., Nakić, Z. & Bubalo, M. (2013): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama; izvori i procesi. Hrvatske vode 21/84: 119 – 128

Finck, A. (1982): Fertilizers and Fertilization, Introduction and Practical Guide to Crop Fertilization. Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim. 445.

Gluhic, G. (2011): Dušik (N). Gnojdba.info

Gumze, A. (2001): Određivanje potrebe kalcizacije pseudogleja. Diplomski rad.

Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Haller, L. McCarthy, P., O'Brien, T., Riehle, J. & Stuhldreher, T: Nitrate pollution of groundwater. 2009

Jogun, K., Pavlek, K., Belić, T., Buhin, S. & Malešić, N. (2017): Promjene zemljišnog pokrova u sjevernoj Hrvatskoj od 1981. do 2011. Godine. Hrvatski geografski glasnik 79/1, 33 – 59

Johnston, C.A., Groffman, P., Breshears, D.D., Cardon, Z.G., Currie, W. Emanuel, W. , Gaudinski, J., Jackson, R.B., Lajtha, K., Nadelhoffer, K. Nelson Jr., D., Post, W.M., Retallack, G. & Wielopolski, L. (2004): Carbon cycling in soil. Front Ecol Environ 2004; 2(10): 522 - 528

Jungić, D., Husnjak, S., Sraka, M. Besna, A., Rubinić, V. (2013): Mineralni dušik u tlu i procjednoj vodi u uvjetima intenzivne ratarske proizvodnje na lokaciji Vinokovšćak. Agronomski glasnik 2-3/2013. 4 - 16

Kastori, R., Petrović, N., Arsenijević – Maksimović, I. (1997): Teški metali i biljke. 197-257. U: Kastori, R. (ured.) Teški metali u životnoj sredini . Naučni institut za ratarstvo i povrtlarstvo, Novi Sad.

Klišanin, N. (2015): Geostatistički model prostorne razdiobe koncentracije nitrata na crpilištu Varaždin. Diplomski rad. Geotehničkog fakulteta, Varaždin

Larva, O. (2008): Ranjivost vodonosnika na priljevnom području varaždinskih crpilišta. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu

Mahler, R. L., McDole, R. R. (1987): Effect of soil pH on crop yield in Northern Idaho. Agr. J. 79: 751 – 755.

Marković, T. (2003): Istraživanje pokretljivosti onečišćenja u pokrovnim naslagama krškog vodonosnika na području izvora Turanjsko jezero u Vranskom polju. Magistarski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 104.str.

- Marković, T. (2007): Određivanje osjetljivosti nesaturirane zone geokemijskim modeliranjem. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu
- Mesić, M., Birkas, M., Zgorelec Ž., Kisić, I., Jurišić, A. & Šestak, I. (2012): Carbon content and C/N ratio in Pannonian and Mediterranean Soils. 45 - 51
- Mihaljević, L. (2017): Distribucija mineralnih faza i elemenata u tlu i sedimentu na području Velikog jezera na otoku Mljetu. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u zagrebu.
- Miletić, P. (1969): Hidrogeološke karakteristike sjeverne Hrvatske. Geol. Vjesnik 22: 551 – 524
- Miletić, P., Urumović, K & Capar, A. (1971): Hidrogeologija prvog vodonosnog horizonta porječja Drave na području Hrvatske. Geol. Vjesnik 24: 149 – 154
- Mioč, P & Marković, S. (1998): Osnovna geološka karta. List Čakovec, IGI Zagreb, Institut za geologiju, geotehniko in geofiziko, Ljubljana
- Mioč, P & Marković, S. (1998a): Osnovna geološka karta. Tumač za list Čakovec, IGI Zagreb, Institut za geologiju, geotehniko in geofiziko, Ljubljana
- Modrić, M. (2015): Utjecaj konzervansa na hranu i zdravlje. Diplomski rad. Medicinskog fakulteta u Zagrebu
- Narodne novine: Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju; NN 125/2013
- Ožanić, T. (2014): Kakvoća podzemne vode varaždinskog vodonosnog sustava. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu
- Sačar, P. (2012): Utjecaj komunalnih otpadnih voda na kvalitetu vode u Bednji kod Ludbrega. Diplomski rad. Geotehničkog fakulteta u Varaždinu.
- Stošić, M. (2005): Pogodnost tala za podizanje trajnih nasada. Diplomski rad. Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
- Sraka, M.; Vidaček, Ž.; Šmit, Z.; Bensa, A.; Vrhovec, D. (2007) Herbicides in the soil and waters of river Drava catchment area. Cereal Research Communications, 35, 2 Part 2; 1089-1092. doi:10.1556/CRC.35.2007.2.231

Ross, D. S. & Ketterings Q. (2011): Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States. Chapter 9. Recommended Methods for Determining Soil Cation Exchange Capacity. 75 – 84

Šimunić, An., Pikija, M & Hečimović, I. (1982): Osnovna geološka karta SFRJ, List Varaždin. Geol. Zavod Zagreb, Sav. Geol. Zavod Beograd

Šimunić, An., Pikija, M & Hečimović, I. (1982a): Osnovna geološka karta SFRJ, Tumač za list Varaždin. Geol. Zavod Zagreb, Sav. Geol. Zavod Beograd

Urumović, K (1971): O kvartarnom vodonosnom kompleksu u području Varaždina. Geol. Vjesnik 24: 183 - 191

Van Groenigen, J.W., Huygens, D., Boeckx, P., Kuyper, T.W., Lubbers, M., Rütting, T. & Groffman, P.M. (2015): The Soil N Cycle: New Insights and Key Challenges. Soil Journal, 235 – 256

Vugrinec, J. (2015): Komparativna analiza koncentracije nitrata u 1. i 2. Vodonosniku na crpilištu Bartolovec. Završni rad. Geotehničkog fakulteta, Varaždin

Web stranica Varaždinske županije (2018): <http://www.varazdinska-zupanija.hr/>

Web stranica Varaždinske županije; Izvještaj o stanju okoliša (2010.-2013.godina) izvještaja <http://www.varazdinska-zupanija.hr/repository/public/upravna-tijela/poljoprivreda/zastita-okolisa/dokumenti/izvjesce-o-stanju-okolisa.pdf>

Web stranica Agroklub; Mineralna gnojiva <https://www.agroklub.com/gnojiva/mineralna-gnojiva/urea-n-46-26/>

Web stranica Hrvatske agencije za hranu; Procjena izloženosti konzumenata u HR nitratima iz hrane <https://www.hah.hr/wp-content/uploads/2017/10/Buzjak-Slu%C5%BEek.pdf>

Web stranica Hrvatske agencije za okoliš i prirodu <http://envi-portal.azo.hr/>

<http://www.haop.hr/hr/informacijski-sustavi>