

Utjecaj agrokemikalija na okoliš

prof. dr. sc. Irena Jug

Zakon o zaštiti okoliša NN /13

- **Okoliš** je prirodni i svako drugo okruženje organizama i njihovih zajednica uključivo i čovjeka koje omogućuje njihovo postojanje i njihov daljnji razvoj: zrak, more, vode, tlo, zemljina kama kora, energija te materijalna dobra i kulturna baština kao dio okruženja koje je stvorio čovjek; svi u svojoj raznolikosti i ukupnosti uzajamnog djelovanja
- **Sastavnice okoliša** su: zrak, vode, more, tlo, krajobraz, biljni i životinjski svijet te zemljina kama kora
- **Onečišćenje okoliša** je svako unošenje štetnih tvari i energije kojim dolazi do narušavanja homeostaze

ONEČIŠĆENJE

1. nepoželjne promjene stanja okoliša koje štetno djeluju na žive organizme i njihove uvijete života.
2. promjena stanja okoliša koja je posljedica štetnog djelovanja: ispuštanja, unošenja ili odlaganja štetnih tvari, ispuštanje energije i utjecaja drugih zahvata i pojave nepovoljnih po okoliš.

- Onečišćenje okoliša uvjetovano poljoprivrednim aktivnostima zaokuplja znanstvenike ali i širu javnost posebice zbog problema porasta koncentracije nitrata, fosfata, ostataka pesticida kao i drugih onečišćivača koji utječu na kvalitetu vode, tla ali i kakvoću poljoprivrednih proizvoda
- veća primjena agrokemikalija značajno utječe na onečišćenje kopnenih ekosustava posebice u ravniciarskim područjima gdje se provodi intenzivna ratarska proizvodnja, ali i na nagnutim terenima (voćnjaci i vinogradi) gdje dodatni problem stvara i pojava erozije

- **Zaštita okoliša** je skup koji obuhvaća sveukupnost mjera, postupaka, propisa i normi kojima se sprječava onečišćivanje okoliša te se poboljšava kvaliteta okoliša.
- njome se osigurava cijelovito očuvanje kakvoće okoliša, očuvanje prirodnih zajednica, racionalno korištenje prirodnih izvora i energije na najpovoljniji način za okoliš kao osnovni uvjet zdravog, održivog razvoja.

Ciljevi zaštite okoliša u ostvarivanju uvjeta za održivi razvitak jesu:

- zaštita života i zdravlja ljudi,
- zaštita biljnog i životinjskog svijeta, georaznolikosti, bioraznolikosti i krajobrazne raznolikosti te očuvanje ekološke stabilnosti,
- zaštita i poboljšanje kakvoće pojedinih sastavnica okoliša,
- zaštita ozonskog omotača i ublažavanje klimatskih promjena,
- zaštita i obnavljanje kulturnih i estetskih vrijednosti krajobraza,
- sprječavanje velikih nesreća koje uključuju opasne tvari,
- sprječavanje i smanjenje onečišćenja okoliša,
- trajna uporaba prirodnih dobara

- racionalno korištenje energije i poticanje uporabe obnovljivih izvora energije,
- uklanjanje posljedica onečišćenja okoliša,
- poboljšanje narušene prirodne ravnoteže i ponovno uspostavljanje njezinih regeneracijskih sposobnosti,
- ostvarenje održive proizvodnje i potrošnje,
- napuštanje i nadomještanje uporabe opasnih i štetnih tvari,
- održivo korištenje prirodnih dobara,
- osiguranje i razvoj dugoročne održivosti,
- unaprjeđenje stanja okoliša i osiguravanje zdravog okoliša.

- **KAKVOĆA OKOLIŠA** je stanje okoliša izraženo fizikalnim, kemijskim, estetskim i drugim pokazateljima.
- Procjena kakvoće okoliša obavlja se prema zakonskim i pod zakonskim normama.

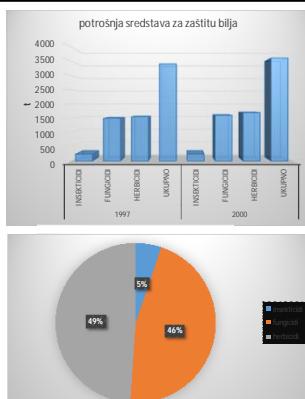
Primjer: Pravilnik o onečišćenju tla štetnim tvarima propisuje koncentracije onečišćivača u tlu.

OKOLIŠNI INDIKATORI

- radi praćenja stanja okoliša i utjecaja koje pojedini proizvodni sektor svojim djelovanjem i zahvatima imaju na okoliš – razvoj raznih modela koji putem indikatora uspostavljaju učinkovit sustav praćenja stanja okoliša i provedbe aktivnosti koje vode ka održivom načinu gospodarenja okolišem
- INDIKATORI – reprezentativne vrijednosti nekog promatranog slučaja – rezultat informacija

PRIMJERI POLJOPRIVREDNO OKOLIŠNIH INDIKATORA

1. POTROŠNJA SREDSTAVA ZA ZAŠTITU BILJA – izražena je kroz količinu djelatne tvari (t/ha/god)
 - a) biološka sredstva
 - b) biotehnička sredstva
 - c) kemijska sredstva



izvor: Agencija za zaštitu okoliša prema: AFZ, Zavod za upravu poljoprivrednog gospodarstva

2. POTROŠNJA MINERALNIH GNOJVIA

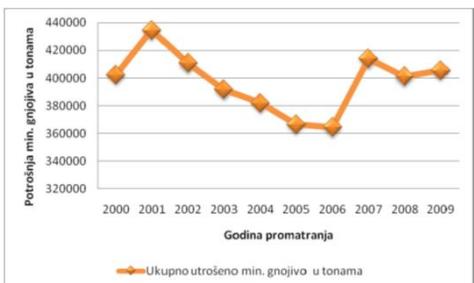
- prati se trend potrošnje dušičnih, fosfornih i dr. gnojiva
- dobivaju se podatci i o bilanci hraniva, koncentraciji NO_3^- u vodi, itd.
- mineralna gnojiva su jedan od najpropulzivnijih inputa u suvremenoj poljoprivredi.
- pozornost je velikog dijela znanstvene i stručne javnosti usmjeren na utjecaju intenzivne poljoprivrede, uključujući uporabu gnojiva, na mogućnosti onečišćenja okoliša i štetnih utjecaja na tlo, kao i na utjecaj na kakvoću hrane.

- suvremena gnojidba treba obuhvaćati:
 - točnost u preporukama za gnojidbu
 - pronaalaženje učinkovitijih metoda primjene gnojiva potrošnja
- krajem 30. godina prošlog stoljeća potrošnja je iznosila svega 9 milijuna tona, a poslije 1945. se povećavala, dosegnuvši početkom ovoga stoljeća 138 milijuna tona
- od kraja osamdesetih godina prošloga stoljeća, potrošnja mineralnih gnojiva kontinuirano se smanjivala

- ✓ Prema podacima FAOSTAT-a (2013) za 2011. godinu najveći svjetski proizvođači i potrošači mineralnih gnojiva bili su Kina, Indija i SAD. U istoj godini najveći izvoznici mineralnih gnojiva bili su Rusija i Kina, a najveći uvoznici SAD i Indija.
- ✓ U 2011. godini Republika Hrvatska se nalazila na 41. mjestu po ukupnoj proizvodnji i 76. mjestu po potrošnji mineralnih gnojiva na svijetu.

- Prema podacima Državnog zavoda za statistiku RH (2012) u 2011. godini proizvodnja mineralnih gnojiva koja sadrže tri glavna hraniva: dušik, fosfor i kalij iznosila je 481.057 t, dok je proizvodnja uree iznosila 200.869 t dušika
- Ukupna površina poljoprivrednih kućanstava u RH tretirana mineralnim gnojivima iznosi 544 331,81 ha, a organskim gnojivima 177 914,22 ha.

- mineralna gnojiva aplicirala su se na manje od 2/3 (63,2%), a organska gnojiva na 1/5 (20,7%) ukupno korištenog poljoprivrednog zemljišta poljoprivrednih kućanstava u RH (Državni zavod za statistiku RH, 2003).



Monitoring = praćenje stanja okoliša

- Provodi se sustavnim mjerjenjem emisija, imisija, praćenjem prirodnih i drugih pojava, praćenjem kakvoće okoliša i promjena u stanju okoliša.
- Primjer: Program monitoringa onečišćenosti tala Hrvatske

Uzročnici onečišćenja okoliša

prirodni	antropogeni
• klimatski uvjeti	• rast stanovništva
• potresi	• urbanizacija
• vulkanske erupcije	• trošenje prirodnih resursa
• poplave	• industrija i energetika
• uragani, tajfuni	• promet
• erozija tla	• poljoprivredna proizvodnja

Onečišćenje biosfere

utjecaj na atmosferu	promjene u hidrosferi	promjene na tlu
◦ efekat staklenika	◦ otpadne vode	◦ erozija
◦ globalno zagrijavanje	◦ zakiseljavanje	◦ detertifikacija
◦ ozonske rupe	◦ zaslanjivanje	◦ otpad
◦ kisele kiše	◦ termopolucija	◦ hidroelektrane
		◦ vjetroelektrane
		◦ fosilna goriva

Glavni onečišćivači životne sredine

Vrsta zagadivača	Glavni izvori zagađenja
CO ₂	Termoelektrane, industrija
CO	Motori s unutarnjim sagorjevanjem, termoelektrane, industrija
SO _x	Termoelektrane, industrija
NO _x	Avionski motori, industrija
Fosfati	Detergenti, mineralna gnojiva
Živa	Kemijska industrija, metalurgija
Olovo	Benzin za motore s unutarnjim sagorjevanjem
Nafta	Havarije i nesreće
Pesticidi, insekticidi	Poljoprivreda, šumarstvo, veterina, higijena
Radijacija	Nuklearne nesreće, medicina, industrija

- **Agrokemikalije** su tvari koje koristimo kako bi upravljali agroekosustavom
- Agrokemikalije uključuju:
 - gnojiva
 - sredstva za kalcizaciju
 - sredstva za zakiseljavanje
 - kondicioneri tla
 - pesticidi
 - antibiotici i hormoni u stočarstvu

- Povećanje proizvodnje hrane prati istovremena proizvodnja agrokemikalija na kojima počiva ekomska stabilnost onih zemalja koje su zainteresirane za povećanu proizvodnju umjetnih gnojiva i pesticida ili same oskudjevaju u hrani
- **Agrokemikalije**, gnojiva i pesticidi, imaju korisne efekte, ali i izazivaju oštećenje kvalitete okoline

Posljedice primjene agrokemikalija rizične su za okoliš zbog:

- emisije u zrak:
NH₃ N₂ CH₄ SO₂ CO₂
- emisije u vodu:
NO³⁻ NH₄⁺ K⁺ HPO₄²⁻ H₂PO₄⁻ SO₄²⁻
- ostaci pesticida akumulirani u biljkama ili isprani u pitke vode

- Triazinski herbicid atrazin je jedan od najčešće korištenih herbicida te se kao selektivni herbicid koristi u velikim količinama za kontrolu korova
- Atrazin spada u skupinu neznatno toksičnih spojeva, ali obzirom na postojanost i topivost u lipidima ulazi u hranidbene lanci te je prisutan u hrani i vodi
- Čovjek je stoga svakodnevno izložen pesticidima, pa tako i atrazinu, koji iako spada u slabo toksične spojeve, u visokim koncentracijama izaziva promjene u nizu fizioloških procesa.

GNOJIVA – POTENCIJALNI ONEČIŠĆIVAČI

- Zbog svog kemijskog sastava i sirovina iz kojih se proizvode, gnojiva mogu biti zagađivači okoliša (tla i voda)
- Problem zagađivanja vezan je najčešće uz intenzivnu (konvencionalnu) poljoprivredu i primjenu visokih doza aktivne tvari po hektaru
- Mineralna i organska gnojiva, u većim količinama od potrebnih, mogu dovesti do pogoršanja kemijskih i fizikalnih svojstava tla, onečišćenja podzemnih voda ili lošije kakvoće poljoprivrednih proizvoda

Fosforna gnojiva:

- Fosforna gnojiva uvijek sadrže izvjesnu količinu radioaktivnih elemenata (nizovi ^{238}U i ^{40}K),
- onečišćenje oranica radionuklidima iz gnojiva je vrlo spor proces koji ne mijenja fizička i kemijska svojstva tla
- Fosfor može biti uzrok eutrofikacije voda, odnosno burne pojave algi nakon čijeg se ugibanja troši kisik za razgradnju organske mase, što dovodi do izumiranja drugih živilih organizama u vodi.

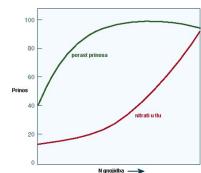
Dušična gnojiva

- Nagomilavanje lako pokretljivog nitratnog oblika dušika (N-NO_3) u tlu utječe na njegovo pojačano ispiranje uz kontaminaciju okolnih vodotokova i podzemnih voda, a nakupljanje u hrani štetno djeluje na ljude i stoku.
- Pretpostavka je da se u prosječnom dnevnom obroku čovjeka 2/3 nitrata unosi povrćem, a 1/3 vodom za piće

- WHO (Svjetska zdravstvena organizacija) dozvoljava koncentraciju od 45 mg $\text{NO}_3^-/\text{dm}^3$ (10 $\mu\text{g g}^{-1} \text{NO}_3^-/\text{N}$) u pitkoj vodi (za uklanjanje nitrata iz pitke vode koristi se metode ionske izmjene, reverzne osmoze, biološke denitrifikacije i kemijske redukcije)
- Nitrati se brzo izlučuju iz organizma, međutim, visok sadržaj u biljnim proizvodima smatra se štetnim, jer se u digestivnom traktu (u kiseloj sredini želuca) reduciraju do nitrita koji su 10 puta toksičniji od nitrata. Nitriti reagiraju sa sekundarnim aminima (uključujući i neke pesticide) stvarajući kancerogene *nitrozamine*.

- Najčešći argument protiv uporabe visokih doza dušičnih gnojiva je favoriziranje bolesti i pojava infekcija biljaka te bolesti stoke.
- Kod optimalnih gnojidbenih doza samo oko 50% N usvoje biljke pa je porastom doze sve veći rizik od ispiranja nitrata u podzemne vode.
- Luksuzne doze dušika dovode do formiranja lišća čije parenhimske stanice imaju tanke stjenke što smanjuje njihovu otpornost na infekcije i parazite.

- U procesima denitrifikacije oslobađaju se dušični oksidi (NO_x i N_2O) za koje se smatra da uništavaju ozonski omotač Zemlje koji štiti žive organizme od štetnog utjecaja UV zračenja.
- Uporaba N-gnojiva je izvor beznačajno malih količina dušičnih oksida (manje od 1%) u odnosu na druge izvore uništavanja ozonskog sloja.



- Mikroelementi, teški metali ali i nemetali, kod visokog sadržaja u tlu, naročito pri niskim pH vrijednostima ($\text{pH}<5$), niskom sadržaju humusa (humat efekt) i u lakinim tlima (nizak KIK), mogu imati štetan utjecaj na biljke, domaće životinje i ljude.
- Nakupljanje teških metala u oraničnom sloju tla može biti posljedica onečišćenja ljudskom aktivnošću, ali i prirodnim biogeološkim procesima, odnosno biljke takvih staništa usvajaju korijenom veliku količinu iz dubljih slojeva i premještaju te elemente u oranični sloj.

Dozvoljene vrijednosti nekih elemenata u poljoprivrednim tlima i njihova toksičnost (izvor: Vukadinović i Vukadinović (2011): Ishrana bilja; prema McBride, 1994.)

Element	Biološka funkcija	Toksičnost za biljke	Toksičnost za sisavce	Fitotoksičnost (tolerancija)
As	F?	SV	V	$5\text{-}20 \mu\text{g g}^{-1}$
B	FB	S	N	50-200
Cd	F?	SV	V	5-30
Co	FS	SV	S	15-50
Cr	F?	SV	V	5-30
Cu	FBS	SV	S	20-100
Fe	FBS	N	N	>1000
Hg	?	V	V	1-3
Mn	FBS	NS	S	300-500
Mo	FBS	S	S	10-50
Ni	F?	SV	V	10-100
Pb	?	S	V	30-300
Se	FS(B?)	SV	V	5-30
Zn	FSB	NS	NS	100-400

? fiziološka uloga nije poznata, F? fiziol. uloga je moguća, FB fiziološka uloga kod biljaka, FS fiziološka uloga kod sisavaca, N=niska, S=srednja, V=visoka

Organska gnojiva

- Organska gnojiva primjenjena u velikim količinama također mogu biti izvor onečišćavanja tla i voda.
- Korištenje gnojovke, posebice svinjske u blizini velikih stočnih farmi, često na tlima lakšeg mehaničkog sastava, bez vegetacije ili zimi, dovodi do ispiranja topljivih dušičnih spojeva i detergenata u vodotokove.
- Ne preporuča se doza stajnjaka koja sadrži više od 170 kg N/ha (preporuka EU iz 1991. god.)

Pesticidi

- Veliku opasnost od onečišćenja predstavljaju ostaci *perzistentnih pesticida* čiji je poluvijek razgradnje 1-10 godina.
- Ostatci pesticida dovode do smanjenja i/ili uništenja flore i faune tla, blokiraju aktivna mjesta na adsorpcijskom kompleksu tla i umanjuju sposobnost vezivanja liganada s metalnim ionom u kompleks prstenaste strukture (stvaranje kelata teških metala s organskom tvari tla)

- Preko 40% pesticida su organofosfati (npr. malation, paration, daizanon i dursban) koji blokiraju acetilholin u nervnom sistemu i lako mogu prouzročiti smrт ili kancerozna oboljenja.
- Danas se striktno zabranjuje uporaba naročito opasnih pesticida (PMA, DDT i BHC) zbog dugoživućih opasnih rezidua u tlu i hrani.

- U grupu opasnih spojeva spadaju ugljikovodici (*alifatski, aliciklični i ciklični*, odnosno *aromatski*), radionuklidi (Sr_{90} , Pu čiji je $I/2=24000$ god., I_{131} , Ca_{45} , Ce_{137} , U_{234} , U_{235} , U_{238} itd.), pesticidne i nepesticidne halogene organske tvari (HOCs; PCBs=poliklorid bifenili; PBB=polibromid bifenili) npr. dioxin, furani, DDT, dieldrin i mnogi drugi, kisele depozicije (najčešće kisele oborine s H_2SO_4 i HNO_3), metali i metaloidi (uglavnom teški metali i kelati), neorganski kloridni pesticidi (svremeni pesticidi)

Standard kontaminacije tla (Kanada):

Kontaminant tla	Upozoravajući standard		Granične vrijednosti	
	Poljoprivredne površine	Industrijska područja	Poljoprivredne površine	Industrijska područja
Cd	1.5	12	4	30
Cu	50	200	125	500
As	6	20	15	50
Hg	4	16	10	40
Pb	100	400	300	1,000
Heksavalentni Cr	4	12	10	30
Organofosforne tvari	10	30	-	-
Poliklorirani bifenili	-	12	-	30
Cijanidi	2	120	5	300
Fenoli	4	20	10	50
Mineralna ulja	-	80	-	200

ONEČIŠĆENJE VODA

- je svako kvantitativno i kvalitativno odstupanje od prirodnog kemijskog, fizikalnog i biološkog sastava i kakvoće vode koje može negativno utjecati na zdravlje ljudi i drugih živih organizama što se reflektira na ekosustav u cjelini, a potom i na gospodarstvo
- prije industrijalizacije, glavni onečišćivači su bili mikroorganizmi (fekalije)
- danas su najčešći uzroci onečišćenja voda otpadne vode iz naselja i industrijskih postrojenja, intenzivna poljoprivreda, mineralna ulja, kisele kiše, itd.

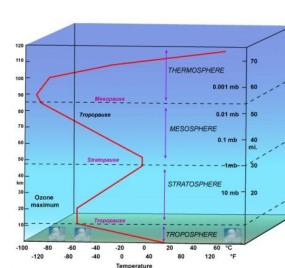
IZVORI ONEČIŠĆENJA VODA

- PRIRODNE – vulkanske erupcije, pješčane oluje, šumski požari, mineralni i termalni izvori
- UMJETNE – antropogene – eksploracija sirovina (rudnici, naftne bušotine, metalurgija), promet, poljoprivreda (agrokemikalije), deponije otpada, itd.
 - AKTIVNI – oni izvori koji sigurno emitiraju onečišćenje
 - stalni
 - povremeni
 - PASIVNI

- indikatori onečišćenja voda su i biljna hrana (dušik i fosfor) koji mogu uzrokovati EUTROFIKACIJU (povećanje primarnog proizvodnje organske tvari u akvatičnim ekosustavima što uzrokuje gubitak kisika u vodi i negativno se reflektira na život drugih organizama)



Struktura atmosfere



ATMOSFERA

- N, O, CO_2 , plemeniti plinovi (argon, helij, neon, kripton, ksenon) i vodena para.
- a) **troposfera** - odvijaju se vremenske promjene, javljaju oblaci i oborine.
- tropopauza - na 11 - 17 km n.v.,
- b) **stratosfera** se nastavlja na troposferu i do 50 km visine.
- sadrži sloj ozona (upija UV zračenje Sunca pa temperatura neprestano raste s visinom).
- c) **mezosfera** - temp. -90°C .
- d) **termosfera** - temperatura dostiže 1.000 – 2.000 K

Sastav atmosfere			
Plin	Formula	Volumen %	Rezidentno vrijeme
Dušik	N ₂	78.08	10 ⁶ god.
Kisik	O ₂	20.95	10 god.
Voda	H ₂ O	0 - 4	11 dan
Argon	Ar	0.93	---
Ugljikov (IV) oksid	CO ₂	0.0360	15 god.
Neon	Ne	0.0018	---
Helij	He	0.0005	---
Metan	CH ₄	0.00017	7 god.
Vodik	H ₂	0.00005	10 god.
N oksidi	N ₂ O	0.00003	1 dan
Ozon	O ₃	0.000004	?

ONEČIŠĆENJE ZRAKA (AEROPOLUCIJA)

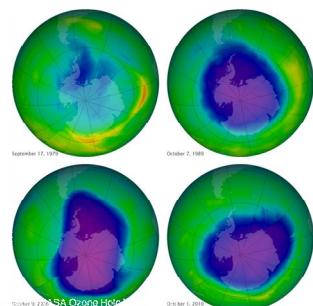
- lokalno – uz gradove i veća industrijska područja
 - globalno – zračne struje prenose štetne tvari na udaljenija mesta od mjeseta emisije
- Izvori onečišćenja:
1. prirodnji – vulkanske erupcije (CO₂, CO, SO₂, Cl, H₂S, CH₄, NH₃, H, vodena para)
 2. antropogeni - CO₂, SO₂, CH_x, NO₂, NO, O₃, HF, CFC, prašina, aerosoli, dim,...

EFEKT STAKLENIKA

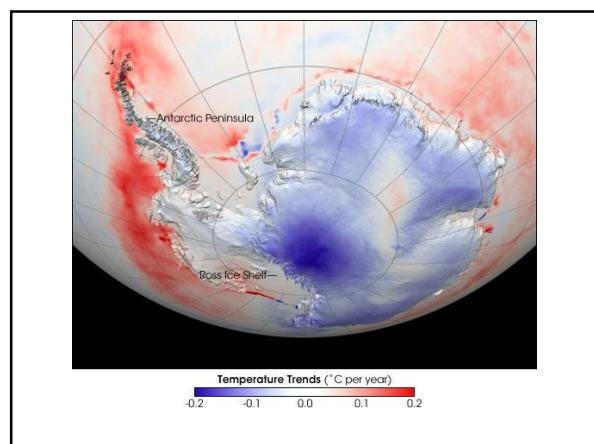
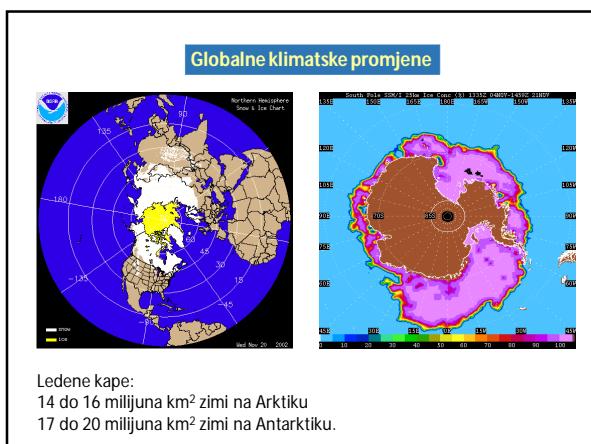
-porast temperature zraka u atmosferi izazvano stakleničkim plinovima (CO₂, CH₄, NO₂, CFC, O₃)

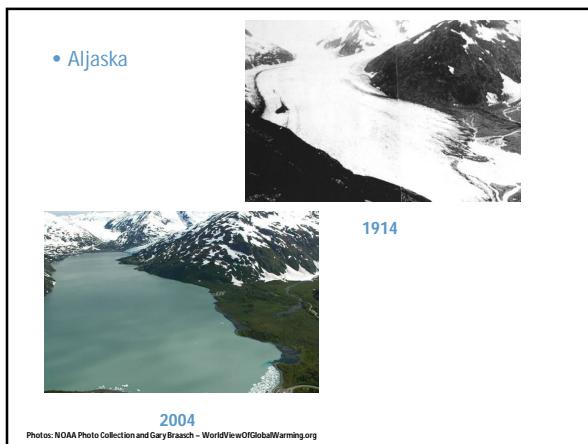
- Na Zemlji djeluje *prirodni i antropogeni* učinak staklenika: prirodni: ozon u obliku nevidljivog sloja obavija globus – propušta Sunčeve zrake na Zemlju apsorbirajući dio topline koji se reflektira od Zemlje i usmjerava prema tlu čime je omogućen život na Zemlji. Međutim, porastom koncentracije ugljikovog (IV) oksida i ostalih stakleničkih plinova povećava se i učinak staklenika (antropogeni)

Ozonske rupe - Antarktik



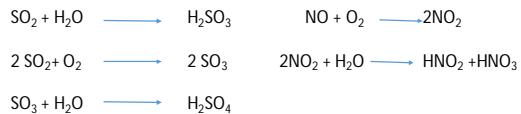
NASA Earth Observatory, NASA Ozone Hole Watch, 2011



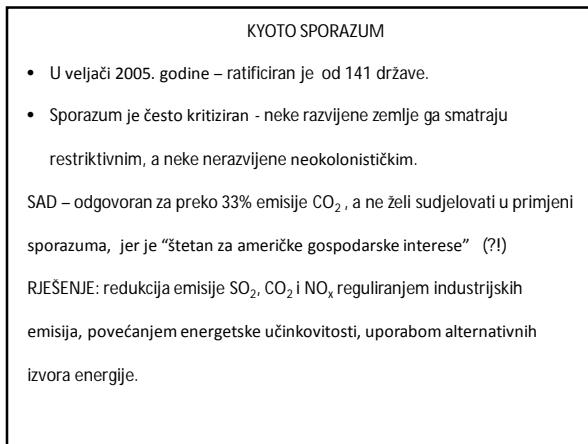


KISELE KIŠE

- predstavljaju jedan od najznačajnijih okolišnih problema a javljaju se kao rezultat onečišćenja atmosfere uslijed povećane industrijalizacije
- to su oborine koje sadržavaju vrlo štetne spojeve (SO_2 , H_2SO_4 , CO , CO_2 , NO , NO_x , organski spojevi, teški metali,...) te u reakciji s vodom i kisikom stvaraju različite kisele spojeve



- pH kišnice – 5,5, a pH kisele kiše – 4 do 4,5



- KYOTO SPORAZUM**
- Donesen je 1992. u Rio De Janeiro-u, a dorađen u Kyotu 1997. godine.
 - **Cilj: smanjiti i stabilizirati emisiju stakleničkih plinova i tako sprječiti povećanje globalne temperature**
 - Razvijene zemlje moraju platiti i osigurati novije tehnologije nerazvijenim zemljama, da bi se sprječile daljnje promjene klime.
 - Predviđa kvote proizvodnje CO_2 tako da neke razvijene zemlje mogu kupovati kvote od nerazvijenih kako ne bi usporile svoj razvoj.

- Među najvećim svjetskim zagađivačima, sudeći po emisiji štetnih plinova, su:
 - Australija s 25,6 tona,
 - Sjedinjene Američke Države s 24,5 tona
 - Novi Zeland s 18,9 tona ugljičnog dioksida godišnje po stanovniku