

Utjecaj agrokemikalija na okoliš

prof. dr. sc. Irena Jug

Zakon o zaštiti okoliša NN /13

- **Okoliš** je prirodno i svako drugo okruženje organizama i njihovih zajednica uključivo i čovjeka koje omogućuje njihovo postojanje i njihov daljnji razvoj: zrak, more, vode, tlo, zemljina kamena 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 kamena 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 uvjete života.
2. promjena stanja okoliša koja je posljedica štetnog djelovanja: ispuštanja, unošenja ili odlaganja štetnih tvari, ispuštanje energije i utjecaja drugih zahvata i pojava 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 ravničarskim 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 cjelovito 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 podzakonskim normama.

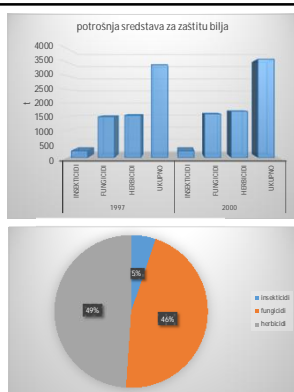
Primjer: Pravilnik o onečišćenju tla štetnim tvarima propisuje koncentracije onečišćivača u tlu.

OKOLIŠNI INDIKATORI

- radi praćenja stanja okoliša i utjecaja koje pojedini proizvodni sektor svojim djelovanjem i zahtovima 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: AIZ, Zavod za upravljanje poljoprivrednog gospodarstva

2. POTROŠNJA MINERALNIH GNOJIVA

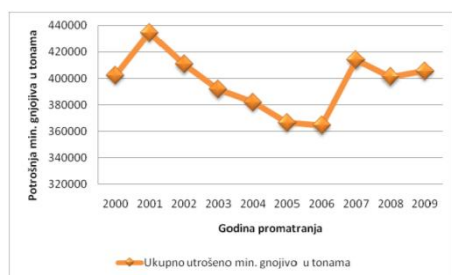
- prati se trend potrošnje dušičnih, fosfornih i dr. gnojiva
- dobivaju se podatci i o bilanci hraniva, koncentraciji NO_3^- u vodi, itd.
- mineralna gnojiva su jedan od najpropulzivnijih inputa u suvremenoj poljoprivredi.
- pozornost je velikog dijela znanstvene i stručne javnosti usmjerena ka utjecaju 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
 - pronalaženje 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).



Izvor: Statistički godišnjak Republike Hrvatske - 2009. god., str. 254 | Statistički godišnjak Republike Hrvatske 2010. god., str. 263

Monitoring = praćenje stanja okoliša

- Provođi se sustavnim mjerenjem 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
o efekt staklenika	o otpadne vode	o erozija
o globalno zagrijavanje	o zakiseljavanje	o detertifikacija
o ozonske rupe	o zasljanjivanje	o otpad
o kisele kiše	o termopolucija	o hidroelektrane
		o vjetroelektrane
		o fosilna goriva

Glavni onečišćivači životne sredine

Vrsta zagađivača	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, sumarstvo, veterina, higijena
Radijacija	Nuklearne nesreće, medicina, industrija

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

- Povećanje proizvodnje hrane prati istovremena proizvodnja agrokemikalija na kojima počiva ekonomska stabilnost onih zemalja koje su zainteresirane za povećanu proizvodnju umjetnih gnojiva i pesticida ili same oskudijevaju 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:

$$\text{NH}_3 \quad \text{N}_2 \quad \text{CH}_4 \quad \text{SO}_2 \quad \text{CO}_2$$
- emisije u vodu:

$$\text{NO}_3^- \quad \text{NH}_4^+ \quad \text{K}^+ \quad \text{HPO}_4^{2-} \quad \text{H}_2\text{PO}_4^- \quad \text{SO}_4^{2-}$$
- 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 lance 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 fizikalna i kemijska svojstva tla
- Fosfor može biti uzrok eutrofikacije voda, odnosno burne pojave algi nakon čijeg se uginjanja troši kisik za razgradnju organske mase, što dovodi do izumiranja drugih živih organizama u vodi.

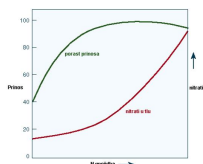
Dušična gnojiva

- Nagomilavanje lako pokretljivog nitratnog oblika dušika (N-NO_2) 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 $45 \text{ mg NO}_2^-/\text{dm}^3$ ($10 \mu\text{g g}^{-1} \text{NO}_2^- \text{N}$) 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 nitrata 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 gnojivbenih 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 stijenke 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 lakim 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	5-20 $\mu\text{g g}^{-1}$
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 primijenjena 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.
- Ostaci 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 smrt 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 $1/2=24000$ 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 (suvremeni 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.

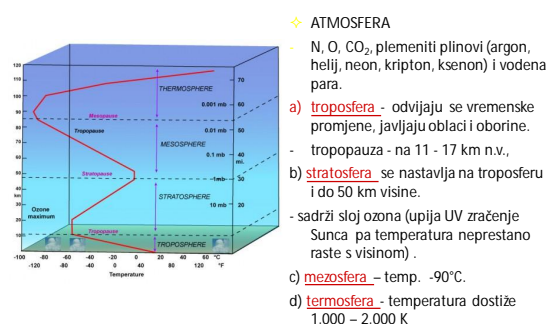
IZVORI ONEČIŠĆENJA VODA

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

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



Struktura atmosfere



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 mjesta od mjesta emisije

Izvori onečišćenja:

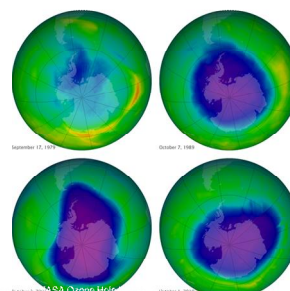
1. prirodni – vulkanske erupcije (CO₂, CO, SO₂, Cl, H₂S, CH₄, NH₃, H₂O, vodena para)
2. antropogeni - CO₂, SO₂, CH₄, NO₂, NO, O₃, HF, CFC, prašina, aerosoli, dim...

EFEKT STAKLENIKA

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

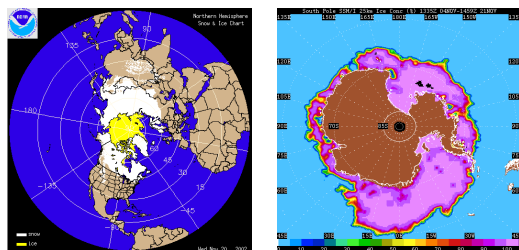
- Na Zemlji djeluje *prirodni i antropogeni* učinak staklenika: prirodni: ozon u obliku nevidljivog sloja obavija globus – propušta Sunčeve zrake na Zemlju apsorbirajući dio topline koji se reflektira od Zemlje i usmjerava prema tlu čime je omogućen život na Zemlji. Međutim, porastom koncentracije ugljikovog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

Ozonske rupe - Antarktik

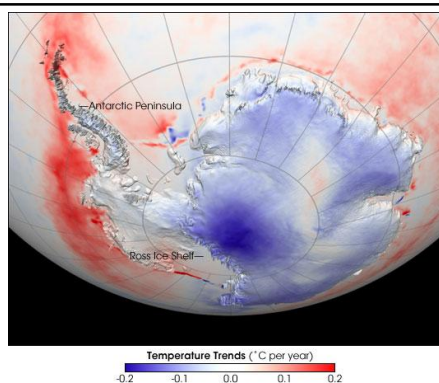


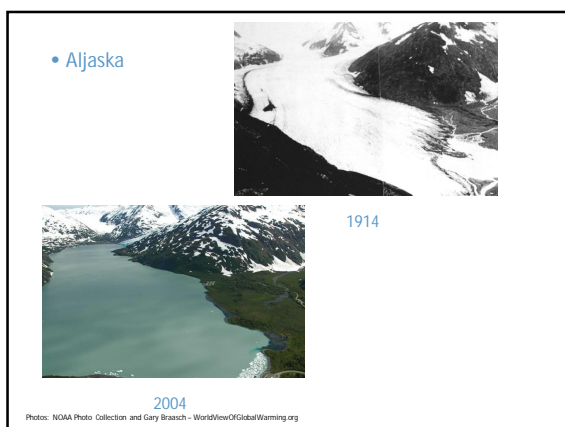
NASA Earth Observatory, NASA Ozone Hole Watch, 2011

Globalne klimatske promjene



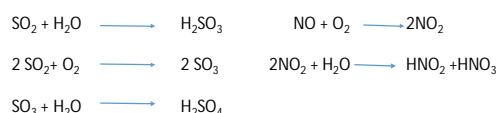
Ledene kape:
14 do 16 milijuna km² zimi na Arktiku
17 do 20 milijuna km² zimi na Antarktiku.





KISELE KIŠE

- predstavljaju jedan od najznačajnijih okolinskih 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 doraden u Kyotu 1997. godine.
- **Cilj: smanjiti i stabilizirati emisiju stakleničkih plinova i tako spriječiti povećanje globalne temperature**
- Razvijene zemlje moraju platiti i osigurati novije tehnologije nerazvijenim zemljama, da bi se spriječila daljnje promjene klime.
- Predviđa kvote proizvodnje CO_2 tako da neke razvijene zemlje mogu kupovati kvote od nerazvijenih kako ne bi usporile svoj razvoj.

KYOTO SPORAZUM

- U veljači 2005. godine – ratificiran je od 141 države.
- Sporazum je često kritiziran - neke razvijene zemlje ga smatraju restriktivnim, a neke nerazvijene neokolonističkim.

SAD – odgovoran za preko 33% emisije CO_2 , a ne želi sudjelovati u primjeni sporazuma, jer je "štetan za američke gospodarske interese" (!?)

RJEŠENJE: redukcija emisije SO_2 , CO_2 i NO_x reguliranjem industrijskih emisija, povećanjem energetske učinkovitosti, uporabom alternativnih izvora energije.

- U RH - Sporazum je potpisan 1999. godine, stupio je na snagu 2005., a ratificiran 2007.
- Hrvatska je time postala 170. zemlja u Svijetu koju Kyoto obvezuje na odgovornost u emisiji stakleničkih plinova u atmosferu.
- Hrvatska je za period 2008. – 2012. ispunila svoje obveze iz Kyotskog protokola
- Zanimljiv je podatak da Hrvatska spada među zemlje koje imaju najmanju emisiju stakleničkih plinova prema broju stanovnika, koja je 2000. godine iznosila 6,6 tona, dok je za ostale tranzicijske zemlje prosječna emisija oko 13,7 tona godišnje po stanovniku.

- 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