

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

EKOTOKSIKOLOGIJA

Dr.sc. Tahir Sofilić



Sisak, 2014.

Autor: Doc. dr.sc. Tahir Sofilić

Recenzenti: Akademik prof. dr.sc. Ferdo Bašić, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Doc. dr.sc. Zdravko Špirić, OIKON d.o.o. Institut za primijenjenu ekologiju,
Zagreb.

Izdao: Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.

Zahvala

Najsrdahnije se zahvaljujem recenzentima akademiku Ferdi Bašiću profesoru emeritusu kao i docentu dr.sc. Zdravku Špiriću, koji su čitajući ovu skriptu/priručnik, ukazali na način kojim ću unaprijediti moju namjeru da studentima Metalurškog fakulteta – smjer Industrijska ekologija, približim ekotoksikologiju kao interdisciplinarnu znanost, te kako da odaberu ispravan način upravljanja metalurškim procesima uz poduzimanje mjera zaštite okoliša u cilju smanjenje rizika od štetnih učinaka onečišćujućih tvari na zdravlje svih živih organizama.

Također se zahvaljujem profesorici dr.sc. Ankici Rađenović na diskusijama i raspravi pri pisanju pojedinih poglavlja kao i sugestijama u odabiru imenja i nazivlja anorganskih kemijskih spojeva, kao i svima ostalima koji su mi na bilo koji način pomogli pri pisanju ove skripte/priručnika.

Autor

Skripta su namijenjena studentima 2. godine studija Metalurgije – smjer Industrijska ekologija na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a u svrhu stjecanja i dopunjavanja znanja iz područja zaštite okoliša, točnije, iz ekotoksikologije, koja kao multidisciplinarna znanost obuhvaća istraživanje učinaka prirodnih i antropogenih onečišćujućih tvari u okolišu, uključujući njihovo porijeklo, načine i putove djelovanja, procese transformacije i štetne učinke na živi svijet.

U prvom, uvodnom poglavlju, prikazuju se opći pregled pojmova i definicija koje se odnose na moguća djelovanja štetnih – opasnih tvari na žive organizme pri čemu se, kada je riječ o otrovima, ne govori kao ranije, o otrovima koji mogu biti štetni za čovjeka, već o štetnim učincima onečišćujućih tvari na svako živo biće, počevši od bakterije pa sve do sisavaca.

Iako je broj onečišćujućih tvari koje ljudskom djelatnošću svakodnevno dolaze u okoliš i opterećuju ga, ogroman, u drugom poglavlju govori se o predstavnicima najznačajnijih toksičnih tvari antropogenog porijekla, koje se često razvrstavaju u osnovne skupine: anorganske onečišćujuće tvari, organske onečišćujuće tvari, organometalne spojeve i radioaktivne izotope.

S obzirom na veliki broj različitih onečišćujućih tvari koje se pojavljuju u okolišu, bilo iz prirodnih izvora ili iz izvora koje je stvorio čovjek, u okoliš dospjevaju spontanom oslobađanjem ili pak nenamjernim ispuštanjem kao posljedica ljudske djelatnosti, to se u trećem poglavlju opisuju tri osnovna načina dospijevanja onečišćujućih tvari u okoliš, a to su: unošenje putem zraka, površinskih voda i tla.

U četvrtom poglavlju se studente upoznaje s definicijom otrova i povezanošću između količine ili doze otrova kojemu je neki organizam izložen u nekom vremenu, njegovih svojstava i stupnja učinka na organizam ili njegove dijelove, kao i vrstama štetnih učinaka s obzirom na njegovo trajanje.

Kako izloženost živih organizama, a posebno ljudi, utjecaju toksičnih opasnih tvari iz okoliša, ima različite oblike, pa su i putovi njihovog unošenja u žive organizme različiti, stoga se u petom poglavlju navode ti oblici. Naime, bilo da se radi o općem okolišu u kojem čovjek boravi, profesionalnoj izloženosti ili izloženosti u osobnom okolišu svakoga čovjeka pojedinačno, ovdje se opisuju načini ulaska toksične tvari u ljudski organizam udisanjem uzimanjem na usta ili kroz kožu.

O rizicima kao vjerojatnosti ili učestalost pojavljivanja neželjenog događaja tj. štetnog učinka toksične onečišćujuće tvari na zdravlje ljudi i ostalih živih organizama u okolišu, govori se u šestom poglavlju. Opisuju i postupci motrenja (monitoringa) onečišćujućih tvari, praćenje emisija, transporta i određivanje njihovih koncentracija u okolišu, kao i promjena odnosno pokazatelja njihovih štetnih učinaka na živim organizmima.

U sedmom poglavlju su navedeni neki od najpoznatijih primjera katastrofa i nesreće s toksičnim tvarima, u kojima je došlo do njihovog ispuštanja u okoliš, čije je širenje bilo uzrokom do sada najvećih štetnih učinaka.

Zakonski i drugi propisi kojima su uređena pitanja u svezi proizvodnje, prometa i upotrebe opasnih toksičnih tvari, nisu uvršteni u ovaj tekst, zato što se predaju u okviru kolegija *Opasne tvari u okolišu*, kojeg studenti slušaju u slijedećem semestru.

Autor

KAZALO

1. UVOD	7
2. ONEČIŠĆUJUĆE TVARI U OKOLIŠU	11
2.1 Anorganske onečišćujuće tvari u okolišu	15
2.1.1 Metali	15
2.1.2 Nemetali i njihovi spojevi	22
2.2 Organske onečišćujuće tvari u okolišu	26
2.2.1 Ugljikovodici	27
2.2.2 Poliklorirani bifenili (PCB)	29
2.2.3 Poliklorirani- <i>p</i> -dibenzodioksini (PCDD) i dibenofurani (PCDF)	31
2.2.4 Organoklorovi pesticidi (OCP)	34
2.2.5 Organofosforovi pesticidi (OP)	36
2.3 Organometalni spojevi u okolišu	37
2.3.1 Uporaba organometalnih spojeva	39
2.3.2 Toksičnost organometalnih spojeva	42
2.4 Radionuklidi u okolišu	45
2.4.1 Toksičnost radionuklida	46
3. PUTOVI UNOŠENJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI U EKOSUSTAVE	47
3.1 Unošenje onečišćujućih tvari u okoliš emisijom u zrak	48
3.1.1 Prijenos onečišćujućih tvari zrakom	50
3.1.2 Štetni učinci onečišćenosti zraka na zdravlje ljudi	52
3.1.3 Praćenje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj	55
3.1.4 Stanje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj	56
3.2 Unošenje onečišćujućih tvari u okoliš emisijom u vode	64
3.2.1 Prijenos onečišćujućih tvari vodom	65
3.2.2 Učinci štetnih tvari u vodi na zdravlje ljudi	68
3.2.3 Motrenje (monitoring) kakvoće vode u Republici Hrvatskoj	72
3.2.4 Stanje onečišćenosti vode u Republici Hrvatskoj	74
3.3 Unošenje onečišćujućih tvari u okoliš emisijom u tlo	75
3.3.1 Prijenos onečišćujućih tvari putem tla	78
3.3.2 Štetni učinci onečišćujućih tvari u tlu na zdravlje ljudi	82
3.3.3 Praćenje kakvoće tla u Republici Hrvatskoj	86
3.3.4 Stanje onečišćenosti tla u Republici Hrvatskoj	86
3.4 Onečišćujuće tvari u okolišu iz metalurške industrije	88
3.4.1 Onečišćenje okoliša iz procesa proizvodnje koksa	88
3.4.2 Onečišćenje okoliša iz procesa sinteriranja željezne rude	90
3.4.3 Onečišćenje okoliša iz procesa proizvodnje sirovog željeza visokopećnim postupkom	91
3.4.4 Onečišćenje okoliša iz procesa proizvodnje čelika elektropećnim postupkom	93

4.	OTROVNE OPASNE TVARI ILI OTROVI I OTROVNOST	94
4.1	Otrovnost i vrste štetnih učinaka	96
4.1.1	Štetni učinak kao mjerilo otrovnosti	97
4.1.2	Vrste štetnih učinaka	97
5.	UNOS OTROVA U ORGANIZAM I NJEGOVA APSORPCIJA	105
5.1	Čimbenici apsorpcije otrova/toksične tvari	105
5.1.1	Utjecaj toksične tvari na apsorpciju	106
5.1.2	Utjecaj organizma na apsorpciju	107
5.1.3	Utjecaj vanjskih čimbenika na apsorpciju	108
5.2	Mjesta unosa otrova u organizam	109
5.2.1	Unos otrova probavnim sustavom	109
5.2.2	Unos otrova dišnim sustavom	111
5.2.3	Unos otrova preko kože	115
5.3	Biološka pretvorba, izlučivanje i nakupljanje toksičnih tvari u organizmu	117
6.	RIZICI OD ONEČIŠĆENJA OKOLIŠA I NJIHOVA PROCJENA	118
6.1	Motrenje promjena u okolišu - monitoring	119
6.1.1	Motrenje klimatskih parametara okoliša – meteorološki monitoring	119
6.1.2	Motrenje čimbenika radnog mjesta – tehnološki monitoring	121
6.1.3	Motrenje promjena na živim organizmima – biološki monitoring	123
6.2	Štetni učinci onečišćujućih tvari na populacije, zajednice i ekosustave	144
6.2.1	Štetni učinci na razini populacije	144
6.2.2	Štetni učinci na razini zajednice i ekosustava	145
7.	KATASTROFE I NESREĆE S TOKSIČNIM TVARIMA	146
7.1	Primjeri najvećih katastrofa i nesreća u svijetu	146
7.1.1	Nesreća tankera <i>Torrey Canyon</i> , Engleska	147
7.1.2	Nesreća u Sevesu, Italija	147
7.1.3	Nesreća tankera <i>Amoco Cadiz</i>	148
7.1.4	Katastrofa u Bhopalu, Indija	149
7.1.5	Černobilska katastrofa	149
7.1.6	Nesreća tankera <i>Exxon Valdez</i>	150
7.1.7	Nesreća u tvornici umjetnih gnojiva u Toulusu, Francuska	151
7.1.8	Nesreća u tvornici proizvodnje aluminija, Aika, Mađarska	151
7.2	Ugroženost RH od katastrofa i nesreća s toksičnim tvarima	152
7.2.1	Hrvatski nacionalni portal Registra onečišćavanja okoliša	155
8.	LITERATURA	159
9.	POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA	173

1. UVOD

Čovjek je, gospodarskim razvojem u svrhu porasta životnog standarda, intenzivirao djelatnosti koje su vodile ka izgradnji industrijskih postrojenja, povećanju potrošnje energije i sirovina, proširenju i intenzifikaciji obradivih površina poljoprivrednog zemljišta, korištenju svih postojećih resursa, uzrokovao prekomjerno opterećenja okoliša. Na taj način je čovjek promijenio i poremetio izmjene tvari u okolišu kako s promjenom njihovih koncentracija u svim njegovim sastavnicama, tako i tvorbom novih u prirodi nepoznatih spojeva. Opterećenjem okoliša opasnim i po život štetnim tvarima, nije pošteđena niti jedna od njegovih sastavnica, pa je onečišćenje zraka, vode i tla, imalo za posljedicu i izravno ili neizravno štetno djelovanje ovih tvari na život na Zemlji.

Naime, zdrav okoliš je temeljna pretpostavka za očuvanje zdravlja ljudi i kvalitete življenja, pa kvantitativna ocjena utjecaja okolišnih čimbenika koji mogu biti štetni po zdravlje ljudi iziskuje interdisciplinarno i u pravilu dugoročno i ciljano praćenje stanja okoliša i to polazeći od razine jedinice preko razine populacije do razine ekosustava. Zaštita svih sastavnica ekosustava i sprječavanje njihovog onečišćenja ljudskom djelatnošću nameće se kao jedno od temeljnih načela održanja života na Zemlji jer je život moguć samo u zdravom okolišu kojeg vrlo često ugrožavaju različite štetne – otrovne tvari ili njihove smjese.

Iako se danas mnogo zna o fiziološkim i toksičnim svojstvima velikog broja opasnih i po žive organizme štetnih tvari - otrova, njihovom porijeklu, načinima i putovima djelovanja, te procesima transformacija, istovremeno se ekotoksikološka svojstva i učinci nekih novih toksičnih opasnih tvari još uvijek intenzivno istražuju.

Kada se govori o otrovima i definiciji otrova, ne smije se kao ranije, razmišljati o otrovima koji mogu biti štetni za čovjeka, već što je otrov za svako živo biće, počevši od bakterije pa sve do sisavaca. Odrediti jeli neka tvar otrov ili nije, nije jednostavno odrediti jer ponekad čak i najmanja količina te tvari može biti kobna, dok drugi puta, pravilno dozirana može pomoći i izliječiti ozbiljnu bolest. Utvrđeno je da neke tvari, u određenim količinama ili dozama, imaju neželjeni učinak tj uzrokuju oštećenje organizma i ugrožavaju život, dok u drugom slučaju, kada se doziraju na drugi način, mogu imati pozitivan i poželjan učinak te pomažu u ozdravljenju organizma.

O ovome je već u 16. st. liječnik, botaničar, filozof i alkemičar Philippus Theophrastus Aureolus Bombastus von Hohenheim, poznatiji kao Paracelsus (1493 – 1541), kojeg neki smatraju utemeljiteljem suvremene toksikologije, govorio te jednom izjavio: *"Alle Ding sind Gift und nichts ohne Gift. Allein die Dosis macht, dass ein Ding kein Gift ist"*, što bi se moglo prevesti kao *"Sve su tvari otrovi i ništa nije bez otrova. Samo doza određuje da neka tvar nije otrov"*. Ova Paracelsusova izjava¹ se vrlo često spominje i u sažetom obliku na latinskom jeziku kao *"Sola dosis facit venenum"* što u prijevodu znači *"Doza tvar čini otrovom"*.

Prema našem uglednom toksikologu F. Plavšiću², otrov za neko živo biće je svaka tvar ili smjesa tvari koja kod određene jednokratne doze, ili kod kroničnog uzimanja određenih doza tijekom nekog razdoblja, izaziva bilo kakva štetna, prolazna ili trajna, oštećenja organizma. Uzimajući Paracelsusovu izjavu u obzir, ova definicija bi se mogla sažeti u: sve je otrov kad se postigne učinkovita doza.



Slika 1. *Philippus Theophrastus Aureolus Bombastus von Hohenheim, Paracelsus (1493 – 1541)*

S obzirom na poželjni odnosno nepoželjni učinak koji neka tvar može imati na organizam moglo bi se zaključiti da je istraživanjima poželjnih učinaka na organizam bavi farmakologija, a nepoželjnih toksikologija. No, ovo pitanje nije tako jednostavno kako se čini, jer poželjan učinak u jednom slučaju može biti nepoželjan u drugom. Posebno je važno pitanje rijetkih štetnih učinaka nekih tvari kojima se ponekad ne posveti dovoljna pozornost, pa su u toksikologiji upravo ovakvi slučajevi vrlo važni.

Toksikologija se kao znanost, prije svega bavi različitim oblicima djelovanja štetnih – opasnih tvari na žive organizme ili pak djelovanjem tih organizama na tvari koje u njih dospjevaju. Iako je toksikologiju nezahvalno dijeliti na grane ili struke, ponekad se zbog boljeg razumijevanja ove vrlo kompleksne znanosti, podjele vrše prema:

- pristupu (deskriptivna toksikologija, analitička toksikologija i molekularna toksikologija),
- području (forenzička toksikologija, klinička toksikologija i ekotoksikologija),
- profesiji (deskriptivna toksikologija, mehanistička toksikologija i deskriptivna toksikologija).

Izraz *ekotoksikologija* prvi puta uvodi Rene Truhaut (1909-1994) još 1969., a izraz je izveden od riječi *ekologija* i *toksikologija*. Od tada se, osim učinaka toksičnih opasnih tvari na čovjeka, pozornost posvećuje učincima tih tvari i na druga živa bića³. R. Truhaut je, dakle, definirao ekotoksikologiju kao interdisciplinarnu znanost koja je usredotočena na istraživanje učinaka nastalih kao posljedica prisutnosti prirodnih ili umjetno stvorenih toksičnih opasnih

tvari (toksikologija) na sve žive organizme tj. mikroorganizme, biljke, životinje, ljude i sve ostale sastavne dijelove ekosustava (ekologija), u cjelovitom kontekstu.

Naravno da postoje i druge definicije ekotoksikologije poput "*znanost o toksičnim tvarima u okolišu i njihovom utjecaju na žive organizme*" prema E. Jørgensenu⁴ ili "*znanost koja predviđa učinke potencijalno toksičnih tvari na prirodne ekosustave i nenamjenske vrste*" prema D.J. Hoffmanu i suradnicima⁵) i druge⁶. S vremenom je uveden i izraz *okolišna toksikologija* (engl. *environmental toxicology*) kojeg je uveo P. Callow⁷, a koja proučava učinke opasnih tvari na okoliš, odnosno njihov utjecaj na strukturu i funkcije ekoloških sustava^{8,9}.

Sukladno gore navedenom za pojam *ekotoksičnosti* može se reći da je to svaka pojava štetnih učinaka toksičnih tvari u bilo kojem živom organizmu iz okoliša u kojeg je toksična tvar unesena¹⁰.

U cilju boljeg razumijevanja problematike onečišćenja okoliša i njegove zaštite sa ekotoksikološkog stajališta, ovdje ćemo navesti značenje pojedinih pojmova, a na temelju postojeće relevantne hrvatske legislativne¹¹⁻¹³ i legislativne Europske unije¹⁴⁻¹⁶.

- **Aspiracija** je ulazak tekuće ili krute tvari odnosno smjese izravno kroz usnu ili nosnu šupljinu, ili neizravno povraćanjem, u dušnik i donji dišni sustav,
- **Bioakumulacija** je neto rezultat apsorpcije, pretvorbe i eliminacije tvari u organizmu za sve putove izlaganja (tj. zrak, voda, sediment/tlo i hrana),
- **Biokoncentracija** je neto rezultat apsorpcije, pretvorbe i eliminacije tvari u organizmu u koji je ta tvar dospjela iz okoliša,
- **Biomonitoring** je primjena živih organizama kao bioindikatora promjena u okolišu tijekom nekog vremenskog razdoblja,
- **Biomarkeri** su ksenobiotski inducirane promjene u tkivima ili biokemijskim komponentama ili procesima, strukturama ili funkcijama, a koji se mogu mjeriti u biološkom sustavu ili uzorku,
- **Bioraspoloživost** (ili biološka raspoloživost) je mjera u kojoj se tvar apsorbira u organizmu i raspodjeljuje u određenom dijelu organizma. Ona ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tvari, anatomiji i fiziologiji organizma, farmakokinetici i putu izlaganja.
- **Bioraznolikost** je sveukupnost svih živih organizama koji su sastavni dijelovi ekosustava, a uključuje broj vrsta i njihovu raznolikost unutar vrsta, između vrsta, životnih zajednica te raznolikost ekosustava,
- **Ekosustav** je dinamičan kompleks odnosa zajednica biljaka, gljiva, životinja, algi i mikroorganizama i njihova živog i neživog okoliša, koji međusobno djeluju kao funkcionalna jedinica na nekom prostoru,
- **Emisija** je ispuštanje ili istjecanje tvari, u tekućem, plinovitom ili čvrstom agregatnom stanju, i/ili ispuštanje topline, buke, vibracije iz stacionarnih ili difuznih prirodnih ili antropogenih izvora u okoliš, te ispuštanje svjetlosti i organizama, iz pojedinog izvora u okoliš,
- **Ekotoksičnost** je svaka pojava štetnih učinaka otrova u bilo kojem živom organizmu iz okoliša u kojeg je otrov unijet,
- **Genetski materijal** je bilo koji materijal biljaka, životinja, gljiva, algi, mikroorganizama ili nekog drugog podrijetla koji sadrže funkcionalne jedinice naslijeđa,

- **Genetska raznolikost** je sveukupnost gena svih živih organizama te njihova raznolikost između jedinki, populacija, vrsta i viših taksonomskih kategorija,
- **Granična vrijednost emisije** je propisana ili određena maksimalna vrijednost, koncentracija i/ili razina emisije u posebnim pokazateljima, izražena kao prosjek tijekom zadanog vremenskog razdoblja, pod posebnim referentnim uvjetima, koja u jednom ili tijekom više vremenskih razdoblja ne smije biti prekoračena,
- **Humani biomonitoring** (HBM) je tehnika direktnog određivanja ljudske izloženosti na temelju otkrivanja elemenata u biološkim uzorcima (krv, urin, kosa, nokti, znoj, majčino mlijeko),
- **Imisija** je primanje tvari emitiranih iz nekog izvora emisije i koncentracija na određenom mjestu i u određenom vremenu u okolišu,
- **Industrijska emisija** je ispuštanje ili istjecanje tvari, ispuštanje energije (toplina, buka, vibracije) iz industrijskih postrojenja u zrak, vodu i tlo,
- **Ksenobiotik** je tvar koja se u normalnim okolnostima ne nalazi u živome organizmu niti je u sastavu normalne prehrane,
- **Metabolizam** je skup fizičkih i kemijskih procesa izmjene tvari živim organizmima,
- **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,
- **Onečišćivanje okoliša** je promjena stanja okoliša zbog nedozvoljene emisije i/ili drugog štetnog djelovanja, ili izostanaka potrebnog djelovanja, ili utjecaja zahvata koji može promijeniti kakvoću okoliša,
- **Onečišćenje** je izravno ili neizravno unošenje tvari, vibracija, topline ili buke u zrak, vodu ili tlo kao posljedica ljudske aktivnosti. Ono može biti štetno za zdravlje ljudi ili kvalitetu okoliša, može dovesti do oštećenja materijalne imovine ili narušiti ili umanjiti vrijednost i načine korištenja okoliša,
- **Onečišćivač** je svaka fizička i pravna osoba, koja posrednim ili neposrednim djelovanjem, ili propuštanjem djelovanja uzrokuje onečišćavanje okoliša,
- **Onečišćivač poljoprivrednog tla** je svaka pravna ili fizička osoba čije djelovanje posredno ili neposredno uzrokuje onečišćenje poljoprivrednog tla,
- **Onečišćujuća tvar** (općenito) je tvar ili skupina tvari, koje zbog svojih svojstava, količine i unošenja u okoliš, odnosno u pojedine sastavnice okoliša, mogu štetno utjecati na zdravlje ljudi, biljni i/ili životinjski svijet, odnosno bioraznolikost i krajobraznu raznolikost,
- **Opasna tvar** je posebnim propisom određena tvar, mješavina ili pripravak, koji je u postrojenju prisutan kao sirovina, proizvod, nusproizvod ostatak ili među proizvod, uključujući i one tvari za koje se može pretpostaviti da mogu nastati u slučaju nesreće, a koje mogu imati štetne posljedice za zdravlje ljudi, materijalna dobra te prirodu i okoliš,
- **Opterećivanje okoliša** je svaki zahvat ili posljedica utjecaja zahvata u okoliš, ili utjecaj na okoliš određene aktivnosti, koja sama ili povezana s drugim aktivnostima, može izazvati ili je mogla izazvati onečišćavanje okoliša, smanjenje kakvoće okoliša, štetu u okolišu, rizik po okoliš ili korištenje okoliša,

- **Otrov** je svaka tvar ili smjesa tvari koja kod određene jednokratne doze, ili kod kroničnog uzimanja određenih doza tijekom nekog razdoblja, izaziva bilo kakva štetna, prolazna ili trajna, oštećenja organizma,
- **Otrovnost** je svojstvo neke opasne tvari da ulaskom u živi organizam izazove štetan učinak na njemu ili nekom njegovom dijelu ili izazove smrt,
- **Praćenje stanja okoliša** (trajno motrenje - monitoring) je niz aktivnosti koje uključuju uzorkovanje unaprijed određenom dinamikom, ispitivanje i sustavno mjerenje emisija, imisija, praćenje prirodnih i drugih pojava u sastavnicama okoliša u svrhu zaštite okoliša,
- **Raspoloživost tvari** je mjera u kojoj tvar postaje topljiva ili odvojiva vrsta. U slučaju metala, ta se raspoloživost odnosi na mjeru u kojoj se metalni kation može odvojiti od ostatka spoja (molekule).
- **Sanacija** je skup propisanih mjera i/ili aktivnosti kojima se uspostavlja stanje okoliša koje je bilo prije nastanka oštećenja, odnosno onečišćenja okoliša,
- **Sastavnice okoliša** su: zrak, vode, more, tlo, krajobraz, biljni i životinjski svijet te litosfera - Zemljina kora,
- **Smjesa** je smjesa ili otopina koja je sastavljena od dvije ili više tvari,
- **Štetna tvar** je tvar štetna za ljudsko zdravlje ili okoliš, s dokazanim akutnim i kroničnim toksičnim učincima, vrlo nadražujuća, kancerogena, mutagena, nagrizajuća, zapaljiva i eksplozivna tvar, ili tvar koja u određenoj dozi i/ili koncentraciji ima takva svojstva,
- **Tlo** je gornji sloj Zemljine kore, smješten između zemljine kore - litosfere i atmosfere. Sastoji se od čestica minerala, organske tvari, vode, zraka i živih organizama.
- **Tvari** su kemijski elementi i njihovi spojevi u prirodnom stanju ili dobiveni proizvodnim postupkom, uključujući i dodatke (aditive) koji su nužni za održavanje njihove stabilnosti te nečistoće koje proizlaze iz proizvodnog postupka uključujući radioaktivne tvari i genetski modificirane mikroorganizme i genetski modificirane organizme,
- **Zaštita okoliša** je skup odgovarajućih aktivnosti i mjera kojima je cilj suzbiti opasnosti za okoliš i nastanak oštećenja i/ili onečišćenja okoliša, smanjivanje i/ili otklanjanje šteta nastalih okolišu te povrat okoliša u stanje prije nastanka oštećenja.

2. ONEČIŠĆUJUĆE TVARI U OKOLIŠU

Kako je navedeno u uvodu, Homo sapiens je svojim brojem i djelatnošću utjecao na sve sastavnice ekosustava, promijenio pa dakle i poremetio izmjene tvari u okolišu kako s promjenom njihovih koncentracija tako i tvorbom novih u prirodi nepoznatih spojeva. Samom tvorbom opasnih tvari koje u prirodi mogu biti toksične, a koje čovjek koristi u svakodnevnom životu, povećan je rizik od njihova utjecaja na zdravlje svih živih organizama.

Veliki broj različitih onečišćujućih tvari koje se javljaju u okolišu, svrastavaju se u opasne tvari, a u okoliš mogu doći iz prirodnih izvora kao i iz izvora koje je stvorio čovjek. Ove tvari se u okoliš mogu oslobađati spontano - svakodnevno ili pak nesretnim slučajem, bez obzira dolaze li od prirodnih ili od čovjekovom rukom stvorenih (antropogenih) izvora.

Sve onečišćujuće tvari koje se, osim iz prirodnih izvora, u okolišu javljaju u obliku velikog broja različitih emisija iz industrije i drugih djelatnosti, mogu se razvrstati u osnovne skupine: anorganske onečišćujuće tvari, organske onečišćujuće tvari, organometalne spojeve, radioaktivne izotope i plinovite onečišćujuće tvari.

Opasnim tvarima se općenito nazvaju sve tvari koje za vrijeme proizvodnje, prijevoza, prerade, skladištenja, korištenja u tehnološkom procesu ili nastajanja u tehnološkom procesu u obliku nus proizvoda ili otpada, ispuštaju ili stvaraju zarazne, nadražujuće, zapaljive, eksplozivne, korozivne, zagušljive, toksične ili druge opasne prašine, dimove, plinove, magle, pare ili vlakna kao i štetna zračenja u količinama koje mogu ugroziti život i zdravlje ljudi, materijalna dobra i okoliš u cijelosti što ponekad može dovesti do ekološke nesreće.

Razvrstavanje opasnih tvari ili smjesa¹⁵ ukazuje na vrstu i ozbiljnost opasnosti koju predstavlja ta tvar ili smjesa, tj. pokazuje kolika je njena potencijalna mogućnost da štetno djeluje na ljude ili okoliš. Stoga se opasne tvari i njihove smjese razvrstavaju na temelju njihovih karakteristika opasnosti koje proizlaze iz:

- fizikalno-kemijskih značajki,
- izravno opasnih za zdravlje,
- značajki opasnih za okoliš.

Tvari ili smjese tvari koje ispunjavaju kriterije u skladu s odgovarajućim razredima opasnosti dijele se na slijedeći način:

Kriterij FIZIKALNE OPASNOSTI – u ovu skupinu se ubrajaju eksplozivi, zapaljivi plinovi, zapaljivi aerosoli, oksidirajući plinovi, plinovi pod tlakom, zapaljive tekućine, zapaljive krutine, samoreagirajuće tvari i smjese, piroforne tekućine, piroforne krutine, samozagrijavajuće tvari i smjese, tvari i smjese koje u dodiru s vodom otpuštaju zapaljive plinove, oksidirajuće tekućine, oksidirajuće krutine, organski peroksidi i tvari koje nagrizaju metale.

Kriterij OPASNOSTI ZA ZDRAVLJE – u ovu skupinu se ubrajaju tvari koje uzrokuju:

Akutnu toksičnost – Akutna toksičnost su štetni učinci koji nastaju nakon oralne ili dermalne primjene jednokratne doze neke tvari ili smjese, ili višekratnih doza danih u roku od 24 sata, ili četverosatne izloženosti udisanjem (inhalacijom). Razlikujemo akutnu oralnu toksičnost, akutnu dermalnu i akutnu inhalacijsku toksičnost.

Nagrizanje/nadražaj kože – Nagrizanje kože je pojava ireverzibilnog oštećenja kože tj. vidljive nekroze koja zahvaća površinski sloj kože (epidermis) i prodire u donji sloj kože (dermis) nakon kontakta opasne tvari s kožom. Uobičajene reakcije na koži su pojava prišteva, krvarenja, krvavih krasti, a ponekad i promjena boje uslijed izbjeljivanja, potpuni gubitak dlake na zahvaćenim dijelovima te ožiljci. Nadraživanje kože je reverzibilno oštećenje kože izazvano djelovanjem opasne tvari na kožu.

Tešku ozljedu oka/nadražuju oko – Ozbiljno oštećenje očiju je izazivanje oštećenja ocnog tkiva ili ozbiljno fizičko pogoršanje vida izazvano djelovanjem opasne tvari na prednju površinu oka. Ovo oštećenje nije potpuno reverzibilno unutar 21 dana nakon kontakta s opasnom tvari.

Preosjetljivost dišnih putova ili kože – Tvar koja izaziva preosjetljivost dišnih putova je tvar koja dovodi do preosjetljivosti dišnih putova nakon udisanja. Tvar koja izaziva preosjetljivost kože je tvar koja dovodi do alergijske reakcije nakon dodira s kožom.

Mutageni učinak na zametne stanice – Mutacija je trajna promjena količine ili strukture genetskog materijala stanice. Izraz „mutacija“ odnosi se na nasljedne genetske promjene koje se mogu manifestirati na razini fenotipa tako i na promjene DNK (ako su poznate) na kojima se one temelje (uključujući specifične promjene baznih parova i kromosomske translokacije). Izraz „mutagen“ koristi se za tvari koje izazivaju učestaliju pojavu mutacija u populacijama stanica i/ili organizama.

Karcinogenost – Karcinogen je tvar ili smjesa tvari koja izaziva rak ili povećava pojavnost raka. Ako je tvar izazvala dobroćudne ili zloćudne tumore u dobro provedenim eksperimentalnim istraživanjima na životinjama, smatra se da je opravdano pretpostaviti odnosno sumnjati da će biti karcinogena i za ljude, osim ako postoje čvrsti dokazi da mehanizam tvorbe tumora nije relevantan za ljude.

Reproduktivnu toksičnost – Reproductivna toksičnost uključuje štetne učinke opasne tvari na spolnu funkciju i plodnost kod odraslih mužjaka i ženki te razvojnu toksičnost kod potomstva.

Specifičnu toksičnost za ciljane organe – jednokratno izlaganje – Specifična toksičnost za ciljane organe (jednokratno izlaganje) je specifična neletalna toksičnost za ciljane organe koja proizlazi iz jednokratnoga izlaganja tvari odnosno smjesi. To uključuje sve značajne učinke na zdravlje koji mogu narušiti funkciju, bilo reverzibilno ili ireverzibilno, neposredno i/ili s odgodom. Specifična toksičnost za ciljane organe može nastati kod izlaganja bilo kojim putem koji je relevantan za ljude, tj. prvenstveno oralnim, dermalnim i inhalacijskim putem.

Specifičnu toksičnost za ciljane organe – ponavljano izlaganje – Toksičnost za ciljane organe (ponavljano izlaganje) je specifična toksičnost za ciljane organe koja proizlazi iz ponavljano izlaganja opasnoj tvari odnosno smjesi. To uključuje sve značajne učinke na zdravlje koji mogu narušiti funkciju, bilo reverzibilno ili ireverzibilno, neposredno i/ili s odgodom. Specifična toksičnost za ciljane organe može nastati kod izlaganja bilo kojim putem koji je relevantan za ljude, tj. prvenstveno oralnim, dermalnim i inhalacijskim putem.

Opasnost od aspiracije – Posebnu skupinu čine opasne tvari i smjese koje mogu predstavljati opasnost od aspiracijske toksičnosti za ljude. Aspiracijska toksičnost uključuje teške akutne posljedice kao što je kemijska pneumonija, ozljede pluća različite težine ili smrt uslijed aspiracije. Aspiracija započinje udisanjem, u vremenu koje je potrebno da se jedanput udahne, dok se strano tijelo nalazi na mjestu gdje se sastaju gornji dišni i probavni trakt u laringofaringalnom području. Do aspiracije tvari ili smjese može doći i povraćanjem nakon gutanja.

Kriterij OPASNOSTI ZA OKOLIŠ – u ovu skupinu se ubrajaju tvari koje uzrokuju

Opasnost za vodeni okoliš – Danas postoji niz toksičnih tvari opasnih za okoliš koje zbog svojih značajki, količine i unošenja u okoliš mogu izazvati štetne učinke po živi svijet. Kada se govori o opasnostima toksičnih tvari u okolišu, obično se navode rezultati istraživanja učinaka toksičnih tvari na vodeni okoliš.

Tako se tvari opasne za vodeni okoliš dijele se na tvari koje izazivaju akutnu opasnost za organizme koji žive u vodi i tvari koje izazivaju kroničnu (dugoročnu) opasnost za organizme koji žive u vodi.

Akutna toksičnost za organizme koji žive u vodi je sposobnost toksične tvari da naškodi organizmu kod kratkotrajnog izlaganja toj tvari. Kronična toksičnost za vodene organizme je opasnost od učinaka toksične tvari kroz duže vremensko razdoblje jer se ta tvar sporo razgrađuje

u vodi, a njena biokoncentracija u organizmu, kao mjera apsorpcije, može biti značajno veća nego u slučaju akutne toksičnosti.

Imajući u vidu sve naveden opasnosti ogromnog broja različitih opasnih tvari i njihovih mogućih štetnih učinaka na okoliš, a time i na samog čovjeka, neophodno je raspolagati uređenim sustavom nadzora proizvodnje, kretanje u okolišu njihovim stavljanjem na tržište, kao i neželjenim pojavama u okolišu usljed različitih oblika ljudskog djelovanja. Stoga, proizvođači bilo koje opasne tvari su dužni utvrditi relevantne informacije koje su raspoložive za tu tvar kako bi odredili jesu li s njome povezane fizikalne opasnosti ili opasnosti za zdravlje ljudi i okoliš, a posebice: (a) podatke dobivene u skladu s jednom od propisanih metoda ispitivanja; (b) epidemiološke podatke i iskustva s učincima tvari na ljude, kao što su podaci o izloženosti na radnom mjestu i podaci iz baza podataka o nezgodama; (c) sve ostale informacije dobivene u skladu s odgovarajućim propisima EU; (d) sve nove znanstvene informacije kao i (e) sve ostale informacije dobivene u okviru međunarodno priznatih programa kemijske sigurnosti, a koje se odnose na oblike i agregatna stanja u kojima se tvar stavlja u promet i u kojima je realno očekivati da će se koristiti.

Ako se na temelju ovako dobivenih informacija tvar ili smjesa razvrsta kao opasna, proizvođači, distributeri i daljnji korisnici moraju osigurati da se ta tvar odnosno smjesa prije stavljanja u promet označi i zapakira u skladu s važećim propisima.

Hrvatski propisi kojima je uređeno postupanje s opasnim tvarima usklađeni su relevantnim aktima Europske unije¹⁴⁻¹⁶. Na temelju ovih dokumenata se sve opasne tvari bez obzira na karakteristiku opasnosti, pa tako i one koje karakterizira svojsvo toksičnosti, razvrstava skladno Uredbi 1272/2008/EZ. Ova Uredba¹⁵, nazivana često CLP Uredba (engl. *Classification, Labeling and Packaging, CLP*), zahtijeva od svih dionika, a posebno od proizvođača ispravno razvrstavanje, označavanje i pakiranje opasnih tvari prije nego što tu opasnu tvar stavi na tržište s ciljem zaštite radnika, potrošača i okoliša.

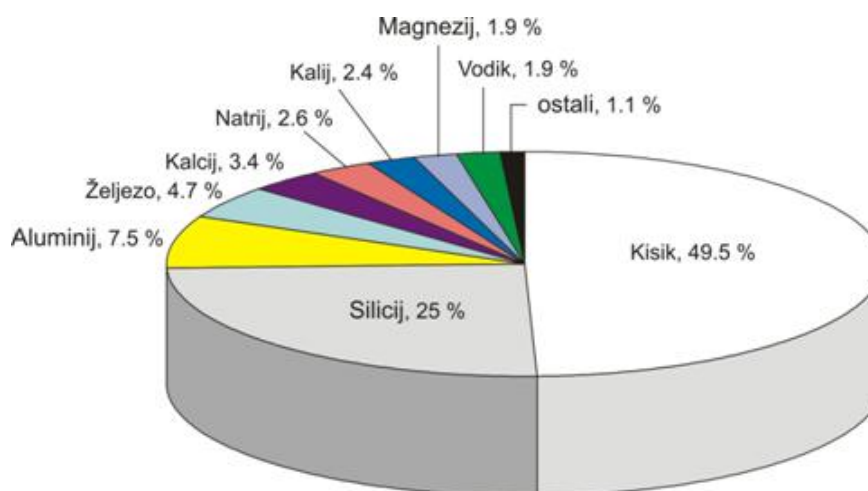
Opasne tvari, bez obzira da li su opasne za zdravlje, okoliš ili imaju neku fizikalno-kemijsku značajku koja ih čini opasnim, u okoliš mogu dospjeti iz prirodnih izvora kao i iz izvora koje je stvorio čovjek. Naime, u prirodi se ove tvari javljaju u obliku različitih minerala i metala (ugljen, nafta, olovo), no istovremeno se mogu naći i kao posljedica ljudske djelatnosti kao npr. industrije, prometa, poljoprivrede, energetskih postrojenja itd.

2.1 Anorganske onečišćujuće tvari u okolišu

2.1.1 Metali

Od velikog broja onečišćujućih tvari koje ljudskom djelatnošću dopijevaju u okoliš, svakako jednu od najvažnijih uloga imaju metali i to prije svega, teški metali. Njihov značaj se ogleda u mogućnosti akumuliranja u biološkim sustavima, visoke toksičnosti, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima, te ulaskom u biogeokemijske cikluse u okolišu. S obzirom da proizvodnja metala, prerada i primjena svakodnevno raste, raste i njihova koncentracija u zraku, vodi i tlu, što povećava rizik od njihovog štetnog djelovanja na žive organizme. Iako se metali obično javljaju kao onečišćujuće tvari u emisijama iz antropogenih izvora, važno je spomenuti da su oni i tvari koje nalazimo u prirodi. Naime, izuzev radioizotopa načinjenih ljudskom rukom u nuklearnim reaktorima (umjetni radioizotopi), metali su prisutni u okolišu još od trenutka nastanka našeg planeta.

Većina danas poznatih kemijskih elemenata su metali, no njihova zastupljenost u Zemljinoj kori je oko 25% od čega su najzastupljeniji Al, Fe, Ca, Na, K i Mg, slika 2. U moru, od 35-40 g L⁻¹ otopljenih soli, na metale otpada oko 13 g L⁻¹, a najzastupljeniji su Na, Mg, Ca i K koje ubrajamo u makrokonstituente jer ih ima > 1 mg L⁻¹. Ostale, a to su gotovo svi elementi periodnog sustava, prema koncentraciji dijelimo na mikrokonstituente (između 1 mg L⁻¹ i 1 µg L⁻¹), i elemente koji se javljaju u tragovima (<1 µg L⁻¹).



Slika 2. Sadržaj kemijskih elemenata u Zemljinoj kori¹⁷

Iako živi organizmi u svojoj građi sadrže tzv. esencijalne metale koji sudjeluju u njihovoj građi i reakcijama potrebnih za prirodan rast i zdrav život, izloženost živih organizama povišenim koncentracijama tih istih metala može dovesti do poremećaja i toksičnih učinaka s lakšim ili težim posljedicama. Tako su npr. esencijalni metali u ljudskom organizmu (Fe, Co, Cu, Zn, Mn) dok neki drugi nisu (Pb, Cd, Hg) te njihova prisutnost u organizmu može uzrokovati oštećenje zdravlja.

Izloženost živih organizama, a posebno ljudi, utjecaju teških metala iz okoliša, ima različite oblike, a putovi unošenja teških metala u žive organizme su različiti. Bilo da se radi o općem okolišu u kojem čovjek boravi, profesionalnoj izloženosti ili izloženosti u osobnom okolišu svakoga čovjeka pojedinačno, izloženost teškim metalima može biti zrakom, vodom, hranom ili putem tla. Uneseni u okoliš, metali putuju vodom, zrakom putovati ili se transportiraju u dublje slojeve tla i podzemne vode i to tako dugo sve dok jednim dijelom ne prijeđu u netopljivi oblik i završe u sedimentu, kao posljednjoj postaji na kojoj mnogi metali ostaju dugo vremena. Ipak, treba imati na umu da sedimenti ujedno predstavljaju potencijalnu opasnost ponovne aktivacije nagomilane povišene koncentracije metala i njihovog ponovnog kruženja vodama, živim organizmima, tlom i zrakom.

Tako npr. olovo (Pb), kadmij (Cd), živa (Hg), krom (Cr), arsen (As), antimon (Sb), bakar (Cu), i drugi metali i metaloidi u okoliš dospijevaju iz prirodnih i antropogenih izvora, pa ih nalazimo u tlu, vodi i zraku te u prehrambenom lancu, u namirnicama biljnog i životinjskog podrijetla itd. Na ovaj način, a zbog prekomjerne vanjske izloženosti metalima može doći do prekomjernog nakupljanja metala u tijelu što obično uzrokuje oštećenja zdravlja, premda, u manjoj mjeri, do sličnih oštećenja može doći i zbog genetski uzrokovane bioakumulacije metala u organizmu. Posljedice su najčešće toksični učinci metala u funkcijama i/ili strukturi pojedinih organa i tjelesnih sustava.

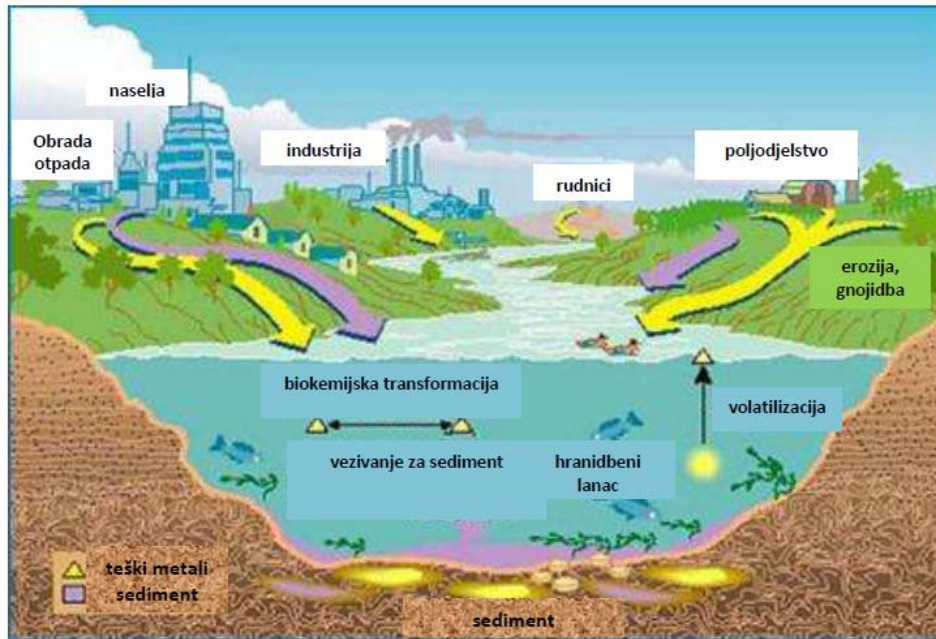
S obzirom na činjenicu da u živi organizam metali mogu ući u elementarnom stanju, u obliku soli ili organometalnog spoja, o čemu i ovise procesi njegove apsorpcije, raspodjele, deponiranja i izlučivanja iz organizma, toksikokinetika metala još uvijek nije dovoljno istražena¹.

Prema M.Šariću¹⁸, izloženost ljudi i drugih organizama, onečišćenjima iz okoliša, pa tako i teškim metalima, utječe na morbiditet i mortalitet iako je njihov učinak vrlo teško kvantificirati s potrebnim stupnjem sigurnosti. Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organisation*, WHO) je izradila široko prihvaćene norme i preporuke biološki prihvatljivog sadržaja štetnih onečišćujućih tvari u okolišu, a što se odnosi na zrak, vodu, hranu te na različite onečišćujuće tvari u radnoj okolini (profesionalna izloženost na radnom mjestu).

Okoliš je često onečišćen olovom (Pb), cinkom (Zn), kadmijem (Cd), kromom (Cr), bakrom (Cu), vanadijem (V), niklom (Ni), manganom (Mn), željezom (Fe), molibdenom (Mo), arsenom (As) i živom (Hg), a njihov osnovni izvor uz industriju proizvodnje i prerade metala su prometnice, vozila i drugi nespecifični urbani izvori¹⁹ (ostatci boja, premaza i sl.).

Na temelju rezultata istraživanja²⁰ krajem 80-ih godina prošlog stoljeća, utvrđeno je da je u ukupnim atmosferskim depozicijama na globalnoj razini antropogeni udio čak 96% za Pb, 85% za Cd, 75% za V, 66% za Zn, 65% za Ni, 61% za As, 59% za Hg, 56% za Cu, 52% za Mo i 41% za Cr. U isto vrijeme u Republici Hrvatskoj najveći udio u emisiji Pb (42,7%) imali su proizvodni procesi, u emisiji As (59,4%) i Cr (48,4%) najviše su doprinjeli procesi izgaranja u termoenergetskim postrojenjima, te u emisiji Ni (59,3%), Hg (43,2%) i Cd (39,4%) procesi izgaranja u industriji i cestovni promet koji u emisiji Cd ima udio od 28,5%.

Premda je dio teških metala u poljoprivrednom tlu geogenog podrijetla, dakle naslijeđen iz matičnog supstrata, jedan dio dolazi iz antropogenih izvora. To je obično taloženje iz atmosfere kao posljedica transporta čestica onečišćujućih tvari i aerosola od izgaranja fosilnih goriva i sličnih izvora, zatim organskih onečišćujućih tvari koje predstavljaju ostatke sredstava za zaštitu bilja (herbicidi i pesticidi), mineralnih gnojiva i sl, slika 3.

Slika 3. Izvori metala u okolišu²¹

Osim atmosferske depozicije, u povećanju količina teških metala u okolišu značajan je i doprinos poljoprivrede. Naime, utvrđeno je²⁰ da je onečišćenje tla olovom i cinkom uglavnom posljedica atmosferske depozicije, Cr i V uglavnom su porijeklom iz gnojiva, dok atmosferska depozicija i gnojidba imaju podjednak značaj u kontaminaciji tala s As, Cd i Ni. Neki pesticidi, također sadrže Cu, Zn, Fe, Mn, pa i As, a pojedini teški metali kao Cd i Pb unose se u okoliš, posebice tlo u obliku mineralnih gnojiva u kojima se javljaju kao primjese (onečišćujuće tvari).

Najveći su izvor teških metala kao nečistoća među mineralnim gnojivima fosfatna gnojiva, tj. sirovi fosfati kao pojedinačna gnojiva ili kao sirovina za proizvodnju pojedinačnih i složenih mineralnih gnojiva. Oni u pravilu sadrže povišenu koncentraciju Cd u fosfatnim mineralima, ali mogu sadržavati i fluor i klor kao onečišćenja.

Metali koji se u okolišu nalaze u zraku, vodi, tlu ili hrani, dospijevaju na različite načine, a najčešće putem hranidbenog lanca u sve žive organizme, pa tako i u čovjeka. Djelovanje metala u živim organizmima je vrlo raznovrsno i zdravstveni učinci na te organizme ovise o mnogim čimbenicima, a posebno je važno naglasiti da ponekad na ukupni zdravstveni učinak djeluju i međusobne reakcije različitih metala kada se nađu u istom organizmu. Kako je već navedeno, pojedini metali su esencijalni (npr. Fe, Co, Cu, Zn, Mn). Esencijalni metali su organizmu neophodni za odvijanje biokemijskih procesa i njegov rast, pa njihov nedostatak može uzrokovati pojavu određene bolesti. Za pojedine metale se još uvijek ne zna pouzdano jesu li ili nisu esencijalni, dok treću skupinu čine neesencijalni metali (npr. Pb, Cd, Hg) koji su izrazito toksični za organizam. Nije nužno da koncentracija u organizmu bude vrlo visoka,

da bi došlo do određenih neželjenih učinaka, jer i relativno niske koncentracije teških metala mogu oštetiti organizam.

Ovi metali se obično akumuliraju i u ljudskom organizmu, mogućnost detoksikacije im je ograničena, sporo se izlučuju iz organizma, a zajedničko obilježje im je višestruko toksično djelovanje na organe kao što su pluća, bubrezi, jetra, žuč i probavni trakt.

2.1.1.1 Olovo – Najčešća otrovanja olovom povezana su s radnom sredinom koja je obično onečišćena olovom zbog nedovoljnih mjera zaštite. Otrovanje olovom je tipično kronično otrovanje, jer za promjene u organizmu koje nastaju zbog metabolizma i nakupljanja olova treba određeno vrijeme koje ovisi o intenzitetu izloženosti. Tako npr. pri izloženosti ljudskog organizma niskim koncentracijama olova, ponekad do pojave može proći i poslije nekoliko mjeseci ili čak godina.

Olovo može dospjeti u organizam čovjeka i iz onečišćenog okoliša u kojem se javlja kao posljedica emisija iz različitih izvora, kao što su dimnjaci talionica ruda, lijevaonica olova i njegovih slitina, termoenergetskih postrojenja, kemijske industrije itd. Otrovanja olovom opisana su već u starome vijeku, a u novijoj povijesti je moguće naći veliki broj slučajeva trovanja ovim metalom i njegovim spojevima. Posljednjih 50 godina, zbog naglog povećanja njegovih koncentracija u okolišu, olovo postaje problem, što potkrepljuju i mjerenja sadržaja olova u ledu Grenlanda pokazala da je njegova koncentracija početkom industrijske revolucije iznosila oko 10 pg/g leda, da bi do danas porasla na oko 200 pg/g leda².

U urbanim sredinama, okoliš još uvijek onečišćuju produkti sagorijevanja etiliranih benzina, otpadne boje koje kao pigment sadrže olovni oksid (Pb_3O_4), dim iz cigareta itd. U ovim sredinama dnevni unos olova u ljudski organizam udisanjem zraka, hranom i vodom, obično ne prelazi 100 μ g, od čega se apsorbira oko 25 μ g. Inhalacijom se, ovisno o veličini čestica, apsorbira oko 30 do 50 % olova, a probavnim sustavom samo oko 20%. Apsorbirano se olovo prenosi krvlju i raspoređuje se u krv, bubrege, jetru, kosti i druga tvrda tkiva. Najviše olova nalazi se u kostima (>90%), dok su najniže koncentracije utvrđene u mišićima, masnom tkivu i mozgu²². Olovo se iz organizma pretežno eliminira putem bubrega i tim se putem u zdrave odrasle osobe dnevno može izlučiti oko 500 μ g, dok je kod djece taj put ograničen pa ona izlučuju oko 30 μ g olova.

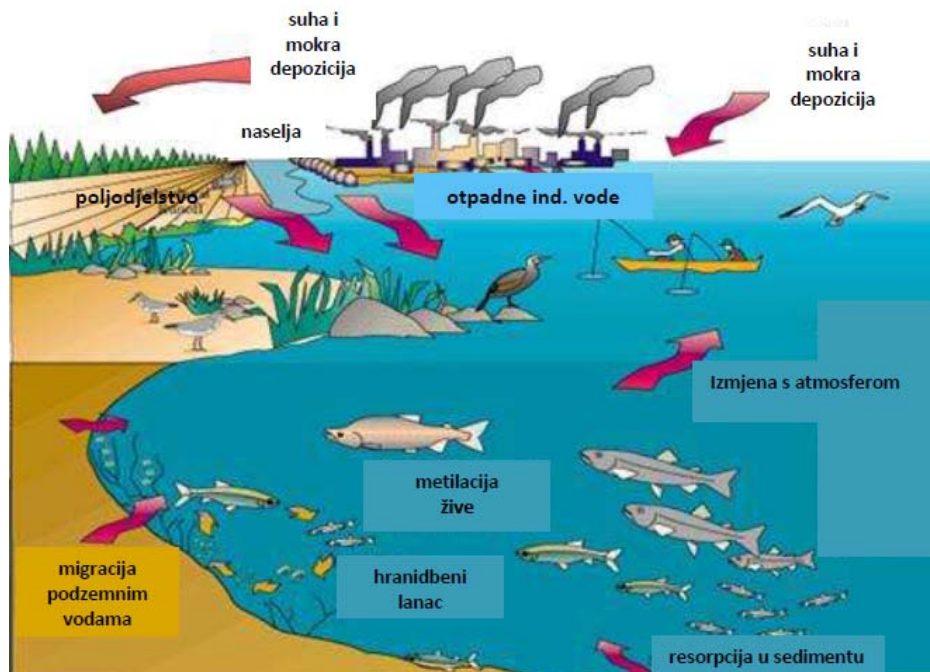
2.1.1.2 Kadmij – Kadmij i njegovi spojevi su vrlo otrovni, a iako njihova se otrovnost utvrdila tek u prvoj polovici prošlog stoljeća. Opasnost od onečišćenja okoliša kadmijem leži prije svega u procesima taljenja i rafinacije cinka i olova, gdje se kadmij nalazi kao pratilac, a u atmosferu dolazi sa prašinom i dimnim plinovima. Tehnologije proizvodnje akumulatora, boja i polimernih materijala, također su izvori onečišćenja okoliša kadmijem. Neke soli kadmija (npr. kadmijev klorid) koriste se kao insekticidi i fungicidi, premda je njihova važnost relativno mala.

Ovaj toksični teški metal se u o organizam vrlo često unosi hranom iz sirovina biljnog porijekla uzgojem bilja na onečišćenom tlu te se iz probavnog sustava apsorbira <10% dok je apsorpcija inhaliranog kadmija²² znatno veća i iznosi do 40%. Apsorbirani kadmij prenosi se putem krvi i raspoređuje u organizmu i akumulira u bubrezima, mišićju i jetri. Kod predoziranja kadmijem ingestijom, njegova apsorpcija je ograničena zbog brzog povraćanja nakon in-

gestije, dok je s druge strane, apsorpcija preko pluća izražena i to iz dima i aerosola emitiranih iz spalionica fosilnih goriva i komunalnog otpada, kao i iz dima cigareta.

Apsorpcija kadmijevih soli preko kože nije zabilježena. Kationi kadmija odlažu se u uglavnom u gušterači, jetri, bubrežima i u plućima i akumulirani kadmij se vrlo sporo uklanja iz organizma.

2.1.1.3 Živa – Živa i njezini spojevi su od davnina poznati i korišteni kao lijek, npr protiv sifilisa, premda je vrlo često dolazilo i do trovanja pacijenata liječenih živom. Danas su elementarna živa i njezine soli u okolišu, uglavnom posljedica izravne emisije iz industrije, dok organometalna živa koja se također može javiti u okolišu, najčešće je posljedica primjene pesticida (npr. fungicida na bazi žive), slika 4.



Slika 4. Onečišćenje okoliša živom²⁴

Elementarna živa može se u okolišu pojaviti iz prirodnih izvora kao što su erupcije vulkana, erozija tla te bakterijska razgradnje organskih živinih spojeva i antropogenih izvora kao što su spalionice komunalnog otpada, ložišta na fosilna goriva, pogoni elektrolize gdje se živa koristi kao elektroda, itd. Temeljni problem onečišćenja okoliša živom je u tome što se njezini organometalni spojevi mogu nakupljati i metabolizirati u biosferi, a što vrlo dobro ilustrira najpoznatiji slučaj masovnog trovanja organometalnim spojevima žive koji se dogodio u zaljevu Minamata, u Japanu^{3,23}. Ovaj slučaj trovanja živom do danas je ostao glavni primjer štetnog miješanja čovjekva u okoliš.

S obzirom da je elementarna živa izrazito lipofilna, kada se u organizam unosi udisanjem preko pluća, više od 80% udahnuće žive se i apsorbira u organizmu. Apsorpcija elementarne žive preko probavnog sustava veoma je slaba i nisu opisana otrovanja tim putem, ali elementarna živa, zbog topljivosti u mastima, dobro prolazi kroz tjelesne barijere te se elementarna živa može skladištiti u mozgu, bubrezima, jetri i srcu. Živa se dobro odlaže u kosi jer se veže na pojedine skupine bjelančevina kose, ali nije dobro mjerilo izloženosti kod otrovanja elementarnom živom. Neki autori smatraju da je sadržaj organometalne žive u kosi veoma dobar pokazatelj kronične izloženosti trovanju živom putem hrane.

2.1.1.4 Fitotoksični učinci metala – iz tla i vode biljke mogu akumulirati metale koji su esencijalni za njihov rast i razvoj poput kao što su Fe, Mn, Zn, Cu, Mg, Mo, Ni, dok postoje biljke koje akumuliraju neke teške metale poput Pb, Cd, Hg, Cr, Co, Ag i Se koji nemaju poznatu biološku ulogu u njihovim organizmima. Međutim, akumulacija ovih metala u biljkama može biti toksična i kao takva uzrokom svih anomalija u organizmu. Biljke u pravilu, akumuliraju teške metale proporcionalno njihovom sadržaju u okolišu, iako u mehanizmu tih odnosa postoji za znanost još mnogo otvorenih pitanja. Nepobitno je, da su teški metali uzročnici fitotoksičnog učinka - fiziološkog slabljenja i umiranja biljaka, premda je utvrđena i pojava da neke biljke toleriraju povišene koncentracije akumuliranih metala, kao i da ih akumuliraju u neobično visokim koncentracijama. Ovo svojstvo ima znatan broj biljaka i takve se biljke obično nazivaju hiperakumulatori teških metala. Do sada su poznate biljke-hiperakumulatori nikla, kobalta i bakra, mangana, olova i cinka te selen.

Olovo u biljkama – Među najznačajnije izvore olova u okolišu ubrajaju se i tzv. mobilni izvori tj. motorna vozila koja se kao izvori obično povezuju sa onečišćenjem biljaka i tla. Nakupljanje olova u biljkama, u blizini autocesta ovisi od udaljenosti biljaka od prometnice, gustoći i vrsti biljnog raslinja, trajanju vegetacijskog razdoblja te smjeru i intenzitetu vjetra. Anorganski oblik olova iz onečišćenog tla biljke slabo primaju i premještaju u nadzemne dijelove (stabiljku i listove), osim kada se radi o kiselim tlima. Organski spojevi olova se relativno brzo apsorbiraju u biljku i transportiraju u nadzemne dijelove, premda većina biljaka intenzivnije nagomilava olovo u korjenu nego u nadzemnim djelovima. Visoka koncentracija olova u biljkama usporava izduživanje korjena i rast listova, usporava proces fotosinteze, utječe na morfološko-anatomsku građu biljaka itd. Reakcija kulturnih biljaka na povišeni sadržaj olova je različita. Pšenica i soja pokazuju relativno visoku tolerantnost, dok se špinat ubraja u osjetljive biljke, jer se se već pri koncentraciji od 10 mg kg^{-1} suhe tvari, prinos špinata značajno smanjuje²⁵.

Kadmij u biljkama – brojne biljne vrste pokazuju da je sadržaj kadmija u nadzemnim organima u korelaciji sa njegovom koncentracijom u tlu. Naime, kadmij primljen iz tla uglavnom se zadržava u korjenu, a udjel u stablu i listovima biljaka je približno isti ili manji od njegove koncentracije u korjenu.

Neke biljke (npr. djetelina) imaju sposobnost akumuliranja kadmija primljenog iz tla pa ga se može naći u sjemenu žitarica uzgajanih na jako onečišćenim tlima, a njegova koncentracija obično ne prelazi 1 mg/kg suhe tvari. Kadmij se najviše apsorbira u rajčici, salati i špinatu. U vegetativnim nadzemnim organima ovih povrtnih kultura njegova koncentracija²⁵ može biti i

do 160 mg kg⁻¹. Veće koncentracije kadmija u biljkama inhibiraju metabolizam željeza, izazivaju klorozu i tako smanjuju intenzitet fotosinteze, itd.

Živa u biljkama – Premda su svi spojevi žive izuzetno toksični za biljke i životinje, njena fitotoksičnost ne predstavlja veći ekotoksikološki problem. Koncentracija pri kojoj se uočavaju simptomi fitotoksičnosti žive na biljkama znatno je iznad onih koji se u normalnim uvjetima nalaze u tlu. Osim toga, pristupačnost žive u tlu za biljke je obično niska, i smatra se da korijen predstavlja prepreku većem nakupljanju žive u nadzemnom dijelu biljke.

Prema nekim istraživanjima akumulacija žive u korjenu može biti i dvadeset puta veća nego u nadzemnim organima biljke. Koncentracija žive u biljkama u prosjeku se kreće od 10 do 200 ng g⁻¹ suhe tvari²⁵, dok se njena koncentracija u biljkama u blizini nalazišta žive, može kretati od 500 do 3.500 ng g⁻¹. U žitaricama se živa također neravnomjerno raspoređuje, pa tako npr. koncentracija žive u zrnu pšenice može biti od 3 do 10 puta niža nego u slami. U zrnu ječma i pšenice, koncentracija žive se kreće oko 1 do 2 ng g⁻¹ suhe tvari.

2.1.1.5 Ekotoksikološki učinci metala na životinje – S obzirom da lanac onečišćenja okoliša iz antropogenih izvora, teče gotovo uvijek u krugu atmosfera – tlo – biljka – životinja – čovjek, i životinja je podložna utjecaju teških metala kao i drugih toksičnih tvari iz okoliša. Naime, zajedno sa esencijalnim metalima životinje apsorbiraju i izvjesne količine teških metala i akumuliraju ih u gotovo svim tkivima, a najveće količine su pronađene u jetri i bubrezima životinja²⁶. Akutna i kronična izloženost životinja teškim metalima, može rezultirati pojavom cijelog niza posljedica odnosno ovi metali mogu kod životinja izazvati trajne i nepovratne mutagene, teratogene i kancerogene učinke²⁶.

Olovo je jedan od najvažnijih onečišćivača okoliša koji može izazvati trovanja domaćih životinja. Obično djeluje na središnji i periferni nervni sustav životinja te uzrokuje nemir, akutna ili kronična oštećenja bubrega, poremećaj probavnog sustava, itd. Uz poznato kancerogeno djelovanje olovnih spojeva na životinje, utvrđeno je da velike količine olova djeluju toksično i na reproduktivne organe.

Mjerenjem koncentracije **kadmija** u tkivima nekih divljih životinja (npr. divljih svinja) izloženih kadmiju i kadmijevim spojevima, uočeno je da se najviše koncentracije kadmija nalaze u bubrezima, zatim jetri i potom u mišićima^{27,28}. Time se uočava pravilnost vezana uz sadržaj i raspodjelu kadmija u životinjskom organizmu, odnosno porast koncentracije kadmija u tkivima redosljedom: mišić < jetra < bubreg.

U dostupnoj literaturi ne postoji veliki broj podataka o koncentracijama **žive** u mesu divljači osim u nekim stručnim studijama kojima je zajedničko utvrđena pravilnost u raspodjeli u organizmu, odnosno porast koncentracije žive u tkivima redosljedom: mišić < jetra < bubreg. Koncentracije Pb, Cd, i Hg u domaćih i divljih životinja u pravilu se uvelike razlikuju jer divlje životinje imaju slobodu izbora hrane, prehrana im ovisi o sezonskoj raspoloživosti određene vrste hrane, hrane se na velikom teritoriju te većinom žive puno duže od domaćih životinja kojima je prehrana jednolična, kontrolirana, a time i nižih koncentracija ovih teških metala.

2.1.1.6 Ekotoksikološki učinci metala na mikroorganizme – Onečišćenje okoliša visokim koncentracijama teških metala štetno utječe na brojnost i raznovrsnost mikroorganizama u onečišćenom staništu, na njihovu biomasu i aktivnost. Međutim, neki mikroorganizmi, poput biljaka, mogu biti tolerantni na neke teške metale, pa onečišćeno tlo može postati izvor mik-

roorganizama tolerantnih na teške metale. Naime, mikroorganizmi su se u okolišu oduvijek susretali sa različitim metalima i stoga nije iznenađujuće što se njihova tolerancija na teške metale razvila ubrzo nakon nastanka bakterija te što postoji kod skoro svake bakterijske vrste²⁹.

Premda bakterije ne mogu ukloniti teške metale iz okoliša, one ih mogu prevesti u oblike koji se mogu lakše odstraniti iz onečišćenog okoliša, ili u najboljem slučaju ponovno iskoristiti za dobivanje čistih metala. Od vrlo velikog značaja za razumijevanje mikrobiološkog sastava neke lokacije onečišćene teškim metalima, kao što su rudnici i njihova okolina, je identifikacija postojećih mikroorganizama na toj lokaciji, čime se stvara mogućnost za iskorištavanje potencijala ovih mikroorganizama u bioremedijaciji.

2.1.2 Nemetali i njihovi spojevi

Poput metala, u onečišćenju okoliša, sudjeluju i nemetali čija velika rasporostranjenost također predstavlja opasnost za život na Zemlji. Nemetali i njihovi spojevi koji su danas široko rasprostranjeni, javljaju se u najrazličitijim oblicima. Naime, oni su vrlo često osnova mnogih tehnoloških procesa, mnoge su energetske izvori, neke su nezamjenjive u medicini, poljoprivredi, šumarstvu i drugim gospodarskim granama. S obzirom da je veliki broj ljudi u izravnom i/ili posrednom kontaktu s nemetalima i njihovim spojevima, a koje karakterizira svojstvo štetnosti za zdravlje, njima se također mora posvetiti dužna pozornost.

Ove toksične tvari u okoliš mogu doći iz prirodnih izvora iz kojih se oslobađaju spontano, ili dolaze iz izvora koje je stvorio čovjek iz kojih se u okoliš ispuštaju svakodnevnim emisijama iz najrazličitijih industrijskih procesa, a iz kojih u okoliš znaju dospjeti i nesretnim slučajem – kemijski akcidenti, nesreće i katastrofe.

2.1.2.1 Fosfor i njegovi spojevi – Kao postupak tretiranja proizvoda poljoprivrednog porijekla poput žita, brašna, soje, suncokreta, ljekovitog bilja, sušenog voća i povrća, duhan, čajeva i sl., a u svrhu suzbijanja insekata, grinja i glodavaca, primjenjuje se tzv. *fumigacija*. Postoji niz sredstava za fumigaciju, a često se koristi i **bijeli fosfor**. Ovaj toksični nemetal² se koristi i u izradi različitih bombi i streljiva. Zbog visoke lipofilnosti, bijeli fosfor se dobro apsorbira u ljudski organizam putem probavnog sustava, a preko kože se može apsorbirati ako je otopljen u prikladnom otapalu, koje priječi njegovu oksidaciju na zraku do fosforovog pentoksida. U ratnim uvjetima pri eksploziji streljiva, fosfor može zajedno sa gelerom dospjeti pod kožu i apsorbirati se u krvotok.

Bijeli fosfor se iz organizma može eliminirati urinom, što se i koristi kod utvrđivanja eventualnog otrovanja fosforom (tzv. *fluorescencija urina*) nekoliko sati nakon otrovanja. Kod unosa bijelog fosfora u organizam putem probavnog sustava, osjeća se miris češnjaka i javljaju bolovi u želucu. Daljnji tok otrovanja je brz, tj. i javljaju se simptomi poput konfuzije, paralize, konvulzija, atrofije jetre, hipoglikemije, itd.

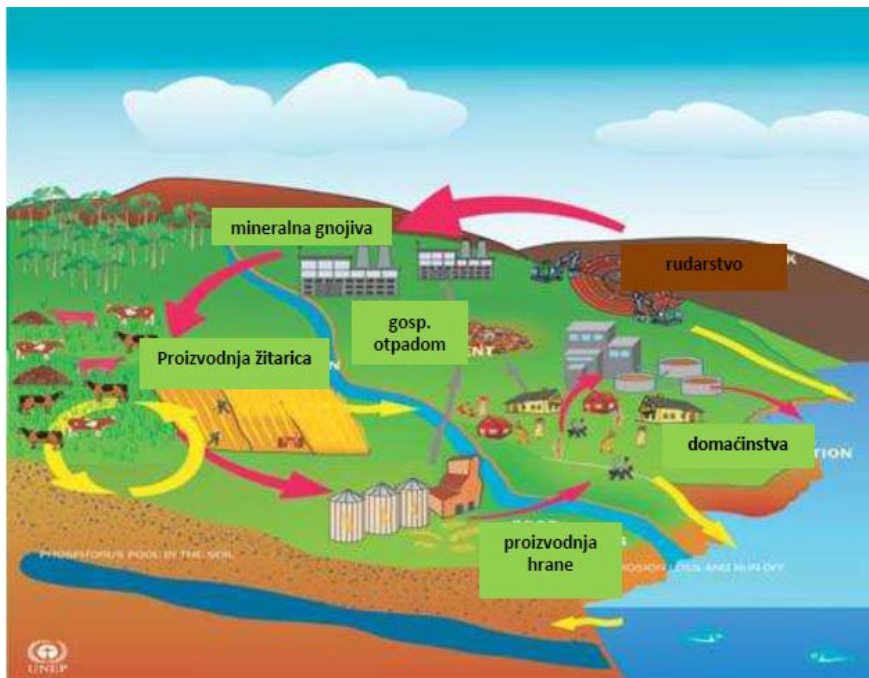
Osim bijelog fosfora kao fumiganti u silosima i staklenicima koriste se i neki fosforni spojevi kao npr. fosforov (III) hidrid ili **fosfin** (PH₃) i cinkov fosfid (Zn₃P₂).

Fosfin je vrlo otrovan plin koji nema karakteristično djelovanje, no nakon udisanja, čovjek osjeća vrtoglavicu, mučninu, bolove u trbuhu, a javlja se povraćanje i proljev. Kod izloženosti

visokim koncentracijama i usljed jakog trovanja, dolazi do edema pluća što onemogućuje disanje i nastupa smrt.

Fosfin se dobro apsorbira preko pluća, a otrovanje nastupa već kod koncentracije od $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ zraka². Nema protuotrova niti se preporučuju tehnike ubrzane eliminacije.

Danas kada je posebno aktualna problematika onečišćenja tla, površinskih i podzemnih voda različitim agrokemikalijama, obveza je posebnu pozornost posvetiti *fosfatima* koji u okoliš dolaze uglavnom kao fosfatna mineralna gnojiva, iako su putovi unosa fosfora u okoliš brojni, slika 5.



Slika 5. Onečišćenje okoliša fosforom³⁰

Fosfatna mineralna gnojiva dostupna su u različitim oblicima – od gnojiva koja imaju značajan udjel u vodi lako topljivih fosfata do onih koja sadrže znatnu količinu sirovih u vodi slabotopivih (kamenih) fosfata. Fosfati se ubrajaju u najvažnije spojeve u ishrani biljaka i predstavljaju nezamenjivu komponentu u životu biljaka, životinja i ljudi.

Negativni učinci fosfata u okolišu najčešće su posljedica njihove emisija iz rudarske djelatnosti te poljoprivredne proizvodnje, a nerjetko dospjevaju u okoliš i sa nedovoljno pročišćenim industrijskim otpadnim vodama. Povećanje koncentracije fosfora u površinskim vodama ima za posljedicu nagli porast broja organizama koji se hrane fosforom i dušikom (alge i mikroorganizmi), a koji troše veće količine kisika te svojim naglim razmnožavanjem priječe opskrbu viših organizama kisikom, zasjenjuju ih, zbog čega ovi ugibaju.

U okoliš i ljudski organizam fosfati dolaze i u obliku različitih dodataka pri proizvodnji hrane. Naime, kao aditivi fosfati se koriste u pekarskim proizvodima, kolačima, mesnim proizvodima, mliječnim proizvodima, proizvodima od voća i povrća, proizvodima od riba, rakova, gla-

vonožaca, proizvodima iz grupe masti, ulja, majoneza, kakao proizvodima, čokoladi, bezalkoholnim i alkoholnim pićima, itd., Ovi spojevi se dodaju hrani u procesu tehnološke proizvodnje i obrade, a u svrhu očuvanja osnovnih svojstava okusa, mirisa i konzistencije gotovog proizvoda.

Fosfati u probavnom traktu vežu kalcij u netopljivi oblik, smanjuju resorpciju i tako potiču izlučivanje kalcija iz kostiju. Povišena razina anorganskog fosfora u krvi ili hiperfosfatemija, može biti uzrokovana povećanim uzimanjem namirnica koje sadrže fosfate.

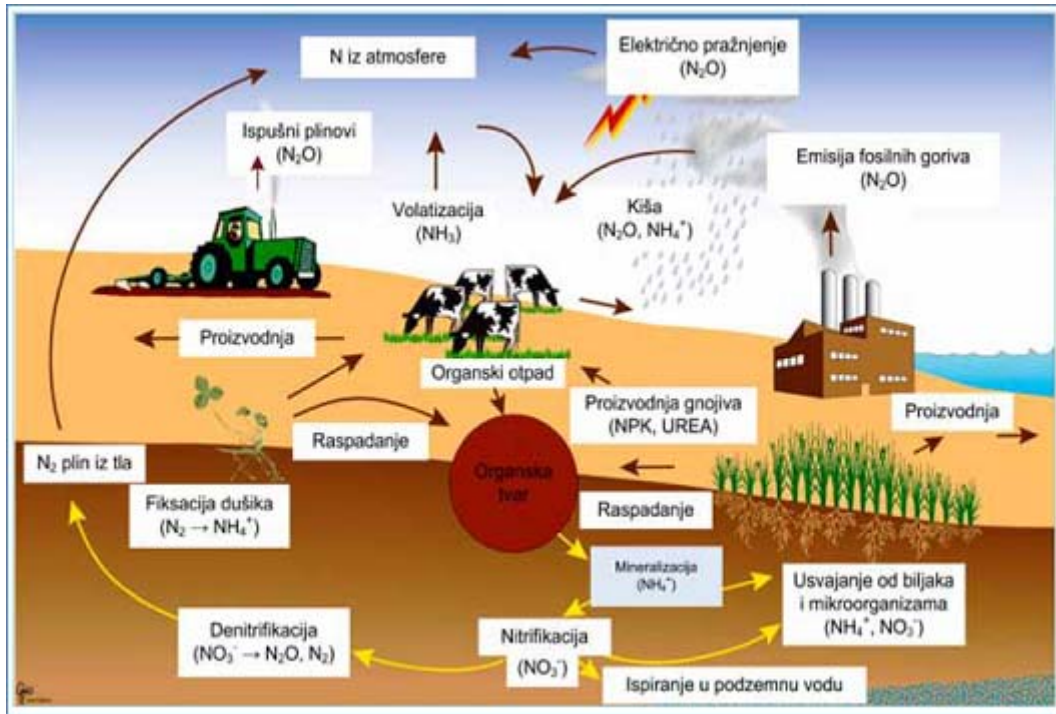
2.1.2.2 Dušik i njegovi spojevi – Dušik se javlja u svim sastavnicama okoliša, počevši od atmosfere, gdje ga u sastavu zraka ima 79 vol. %, ili se pak javlja kao onečišćujuća tvar u obliku različitih oksida (NO_x). U vodi dušika ima u obliku različitih otopljenih ili neotopljenih spojeva (N_2 , NH_3 , NO_2^- , NO_3^{-2} , itd.), a ima ga i u tlu. Na svom kruženju u okolišu, dušik se mijenja i neprestano prelazi iz jednog oblika u drugi, pa se tako npr. fiksacijom dušik iz atmosfere prevodi u nitrata i amonijak, ili se pak atmosferski dušik pomoću bakterija prevodi u tlo gdje ga u poljoprivrednim tlima zna biti od 0,1 do 0,3 %.

Među najzastupljenije spojeve dušika koji se pojavljuju u okolišu, ubrajaju se **dušikovi oksidi** koji su niz spojeva dušika i kisika opće formule NO_x ($x = 0,5$ do 2). Nastaju oksidacijom atmosferskoga dušika pri visokim temperaturnim izgaranjima, najčešće u industrijskim procesima, te se često svrstavaju u najčešće onečišćujuće tvari u zraku i velik su ekotoksikološki problem.

Dušikovi oksidi koji se nazivaju i *nitrozni plinovi*, su slabo topljivi u vodi pa se njihovo otrovno djelovanje očituje na razini donjih dišnih putova: bronhiola, alveola i kapilara. Udisanje dovodi do bronhospazma (otežano disanje zbog naglog spazma mišića stijenki bronha), nedostatak zraka, kašlja te boli u prsima, a moguć je i nastanak edema pluća. Dušikovi oksidi se slabo apsorbiraju putem pluća i uglavnom izazivaju iritaciju sluznica dišnog sustava. Pri višim koncentracijama nastaje edem pluća koji izaziva trenutačnu smrt.

Druga značajna skupina dušikovih spojeva koja se javlja u okolišu kao skupina onečišćujućih tvari od posebnog značaja su nitriti i nitrati. Njaveće koncentracije ovih spojeva su prisutne u područjima intenzivne proizvodnje gdje se akumuliraju kako u tlima tako i u podzemnim vodama.

Za visoke prinose intenzivna poljoprivreda troši dušična mineralna gnojiva, a nitrati iz tih gnojiva uzrokuju onečišćenje podzemnih voda nitratima^{31,32}. Bez visoke gnojidbe dušikom nema visokih prinosa pa nije rijetkost da se u slučaju nepravilne i prekomjerne gnojidbe dio nitrata iz primijenjenog gnojiva ispire iz tla u podzemne vode. Naime, nitratni ioni nemaju sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla te zbog toga poslije kiša podliježu ispiranju iz tla u podzemne vode³¹. Primjena dušičnih gnojiva na poljoprivrednim tlima nije jedini izvor onečišćenja nitratima. Ukupnom onečišćenju voda nitratima doprinose i fekalne vode iz septičkih jama i nepropisno izgrađenih kanalizacijskih sustava, primjena organskih gnojiva, a napose tekućeg stajskog gnoja (gnojovke), kao i onečišćenja atmosferskom depozicijom, kako je i prikazano na slici 6.

Slika 6. Ciklus dušika u prirodi³¹

Razlog ovome leži u činjenici da se dušični spojevi u tlu, odnosno vodi, mikrobiološkim putem oksidiraju, te kao produkt oksidacije nastaju ioni nitrata. Kako su nitrati jako topljivi u vodi od oborina (kiše i snijega), a nemaju sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla, jako su pokretljivi i ispiru se u dublje slojeve tla dospijevaju i u pitke podzemne vode.

Unos nitrata u probavnom sustavu povezan je s ubrzanjem rasta bakterijske flore, koja nitrata prevodi u nitrite. Nitriti su reaktivni i s aminima formiraju nitrozo-spojeve čija je kancerogenost nedvojbeno dokazana. Premda je unos nitrata i nitrita u organizam normalna pojava, jer ih sadržava hrana, njihova prekomjerna količina u organizmu može izazvati neželjene posljedice po zdravlje. Zbog toga Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) preporuča granicu dopuštenog unosa nitrata u organizam čovjeka, a koja iznosi 5 mg kg^{-1} tjelesne težine, dok je za nitrite ekvivalentna doza $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Doza od 1 g nitrita odrasle osobe može dovesti do smrti². Nitrati i nitriti prevode željezo hemoglobina u oksidirani oblik uzrokujući pojavu metemoglobinemije pri čemu methemoglobin ne može prenositi kisik ili ugljikov dioksid, pa se smanjuje prijenos kisika u stanice. Osim formiranja methemoglobina, nitrati i nitriti mogu izazvati i druge učinke koji, uz methemoglobinemiju mogu dovesti do težih stanja bolesnika. Nitrati i nitriti iz organizma se dobro eliminiraju putem bubrega.

2.1.2.2 Klor i njegovi spojevi – Klor je najrasprostranjeniji halogeni element u okolišu. On je esencijalan makroelement i u obliku kloridnih iona (Cl^-) sastojak je biljnih i životinjskih organizama. U stanicama i tjelesnim tekućinama životno je važan u održavanju kiselinsko-bazne i ionske ravnoteže, osobito natrijevih i kalijevih iona. Kao ni ostalih halogenih elemenata, u prirodi ga nema u elementarnom stanju zbog velike kemijske reaktivnosti. Najčešće se

nalazi u kloridima (NaCl, KCl i MgCl₂), kojih ima u morskoj vodi, isušanim slanim jezerima i podzemnim nalazištima.

Klor ima oštar, bockajući miris i vrlo je otrovan. Pri vrlo niskim koncentracijama i pri kraćem djelovanju samo nadražuje sluznicu dišnih organa, a ako je volumni udio u zraku samo 1%, već nekoliko udisaja može biti smrtonosno, zbog čega se u I. svj. ratu (1915.g.) koristio kao bojni otrov. Nadražujuće djelovanje ima pri koncentracijama od 3 ppm (8,7 mg m⁻³). Pri koncentracijama od 30 ppm nastaje bol u prsima, kašalj, nedostatak zraka, mučnina i povraćanje². Iako su neke od soli halogenih elemenata prijeko potrebne za život, prekoračenje njihovih doza može biti uzrok otrovanja, pa čak i smrti. Tipičan primjer je **natrijev klorid** ili kuhinjska sol (NaCl), koji može uzrokovati oštećenja zbog akutne ingestije ili kroničnog uzimanja većih količina no treba reći da je to posljedica povećanja koncentracije iona natrija, a ne klora. Inače, natrijev klorid ima široku primjenu kao industrijska sirovina, pomoćno sredstvo pri konzerviranju, kao kućna kemikalija te kao lijek (obično u obliku infuzijskih otopina).

Klor se u okolišu vrlo često javlja u obliku spojeva sa kisikom, koji su vrlo stabilni kao što je klorov (IV) oksid (ClO₂) koji je vrlo eksplozivan, ali se ipak često koristi kao najbolje sredstvo za izbjeljivanje celuloze i papira. S kisikom i vodikom klor tvori vrlo slabu hipoklorastu (HClO) čije su soli **hipokloriti**, srednje jaku klorastu (HClO₂) čije su soli **kloriti**, vrlo jaku klornu (HClO₃) čije su soli **klorati** i perklornu (HClO₄) čije su soli **perklorati**. Hipokloriti i kloriti se koriste kao sredstva su za izbjeljivanje, a klorati i perklorati mogu služiti u proizvodnji šibica, iako klorati najčešće nalaze primjenu u industriji kao oksidansi (npr. u proizvodnji eksploziva), u poljoprivredi kao neselektivni herbicidi, ali i za druge svrhe (npr. za izbjeljivanje).

Uzimanjem na usta 20 – 35 g **natrijeva klorata** (NaClO₃) može izazvati smrt odrasle osobe. **Kalijev perklorat** (KClO₄) je opasniji i doze do 12 g mogu izazvati smrt odrasle osobe². Iz probavnog sustava apsorbiraju se sporo i nepotpuno, a glavni učinci su formiranje methemoglobina i hemoliza. Posljedica djelovanja klorata može biti i akutno zatajenje bubrega. Eliminiraju se putem bubrega pri čemu izazivaju oštećenja i smanjivanje njihove sposobnosti filtracije.

2.2 Organske onečišćujuće tvari u okolišu

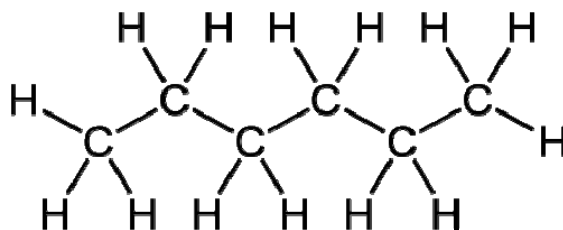
Obično se za veliki broj spojeva koje sadrže ugljik kaže da su to organski spojevi, pri čemu se isključuju jednostavne molekule poput ugljikovog (II) oksida (CO) i ugljikovog (IV) oksida (CO₂). Inače, ugljik stvara vrlo veliki broj spojeva u kojima ima oksidacijski broj -4, +2 i +4, a ogromna većina su organske molekule u kojima se pored atoma ugljika, nalaze i drugi elementi, prvenstveno vodik (H), kisik (O₂), dušik (N₂), fosfor (P) i drugi. Postoji više tisuća organskih spojeva koji su vitalni u svim živim organizmima, a spomenut ćemo samo neke izuzetne kao što su: molekule deoksiribonukleinske kiseline, DNK (engl. *Deoxyribonucleic acid*, DNA), bjelančevine, masti i šećeri.

Ugljikovi spojevi su često vrlo reaktivni zbog posjedovanja funkcionalnih grupa kao što su OH, HCO i NO₂. Njihovo ponašanje obično ovisi o njihovoj molekularnoj strukturi – veličini, obliku, prisutnosti funkcionalnih grupa, što određuje njihovu metaboličku sudbinu i toksičnost³.

Organska onečišćenja sa kojima se obično susrećemo, nazivaju se *antropogenim* i pojavila su se u okolišu tijekom proteklih 100 godina, što je relativno kratko vrijeme u evolucijskom smislu, te nisu razvijeni zaštitni mehanizmi protiv njihovih toksičnih učinaka (detoksikacija pomoću enzima).

2.2.1 Ugljikovodici

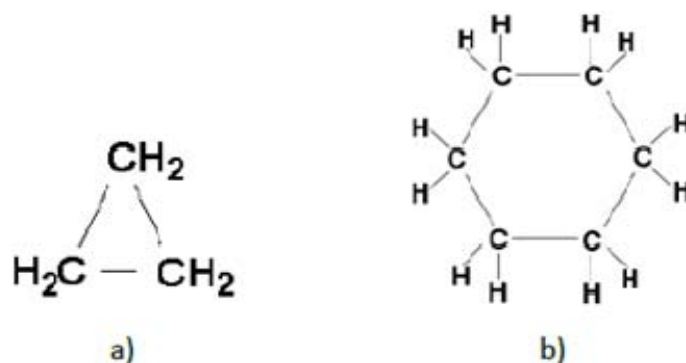
Ugljikovodici su spojevi ugljika i vodika koji sadrže samo ta dva elementa, a zbog osobina ugljikovih atoma međusobno su povezani jednostrukim i višestrukim vezama tvoreći ravne i razgranate lance i prstene. Postoji na tisuće različitih ugljikovodika i mogu se smatrati matičnim tvarima svih organskih spojeva, jer se za svaki organski spoj može zamisliti da je nastao od nekog ugljikovodika zamjenom nekih vodikovih ili ugljikovih atoma drugim elementima. Ugljikovodici se svrstavaju u homologne skupine, u kojima pojedini članovi imaju različit broj ugljikovih atoma, ali zajedničku opću formulu, istu osnovnu građu i vrlo slične kemijske značajke. Tako se razlikuju ugljikovodici u obliku lanaca ili *alifatski*, slika 7, koji mogu biti zasićeni (alkani ili parafini) i nezasićeni (alkeni ili olefini te alkini ili acetileni), od ugljikovodika u obliku prstena koji se nazivaju *ciklički*.



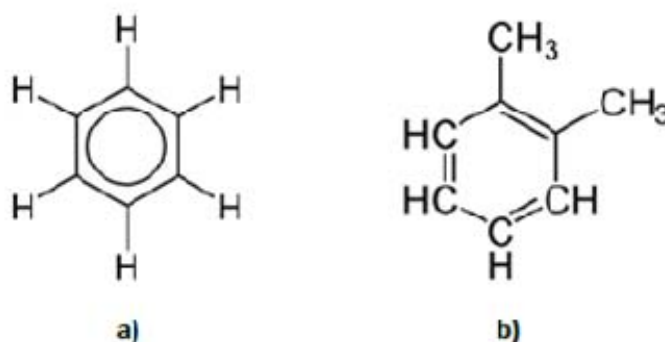
Slika 7. Strukturna formula alifatskih ugljikovodika, heksan, C₆H₁₄

Ciklički ugljikovodici pak, mogu biti aliciklički, slika 8, koji su također zasićeni i nezasićeni, a po svojstvima slični alifatskim, te *aromatski* ugljikovodici, slika 9, koji imaju posebne značajke³².

U aromatske ugljikovodike ubraja se veliki broj cikličkih spojeva koji u svojoj strukturi imaju jedan ili više prstenova, a izrazite su kemijske postojanosti. Mogu biti *benzenoidni* (benzen i homolozi, naftalen, antracen i dr.), kojima je osnovna jezgra benzen i najbrojniji su, zatim *heterociklički* (piridin, tiofen i dr.) te *nebenzenoidni* (ferocen, azulen i dr.). Ima ih u katranu kamenog ugljena (aromatski ugljikovodici: benzen, toluen, ksilen, naftalen, antracen i dr., zatim fenoli, aromatski amini itd.).



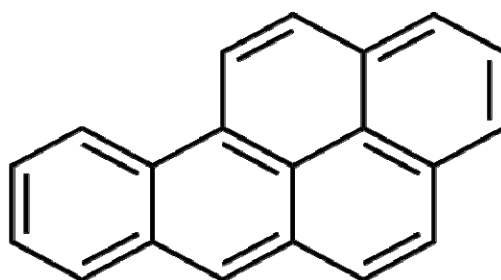
Slika 8. Strukturna formula alicikličkih ugljikovodika, a) ciklopropan, C_3H_6 i b) cikloheksan C_6H_{12}



Slika 9. Strukturna formula aromatskih ugljikovodika, a) benzen, C_6H_6 i b) ksilen, C_8H_{10}

Policiklički aromatski ugljikovodici označavaju se pokratom PAU, ili kako se često u literaturi može pronaći pokratak PAH (engl. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) čine veliku skupinu organskih spojeva koji sadrže dva ili više kondenziranih aromatskih prstenova. Mnogi policiklički aromatski ugljikovodici nemaju sistematizirana imena, jer je njihovo istraživanje i proučavanje započelo prije uvođenja sistematske nomenklature, pa su često imena dobivali prema svojim karakteristikama (npr. boji), imenu spoja iz kojeg su izolirani (npr. iz katrana kamenog ugljena dobiven je naftalen i piren) ili obliku molekule itd³³.

PAU nastaju nepotpunim izgaranjem ili pirolizom organskih tvari, a pojavljuju se u emisijama industrijski procesa i drugih djelatnosti. Također nastaju i kao posljedica prirodnih procesa kao što je karbonizacija, a mogu se pronaći u zraku, tlu, vodi, vegetaciji, hrani i sedimentu. Najpoznatiji među poliaromatskim ugljikovodicima i najviše proučavan, svakako je benzo [a] piren (BaP), slika 10, koji se često koristi kao pokazatelj prisutnosti PAU u okolišu.

Slika 10. Strukturna formula benzo [a] pirena, $C_{20}H_{12}$

Poliaromatski ugljikovodici u okoliš dospijevaju u emisijama različitih industrijskih procesa kao što su proizvodnja ugljena, sirove nafte, benzina i drugih goriva, prirodnog plina te proizvodnja teških i lakih metala (željeza, čelika, aluminija). Ove organske onečišćujuće tvari nastaju u spalionicama prilikom spaljivanja otpada kao i u nekontroliranim procesima izgaranja plastičnih masa, a prisutni su i u ispušnim plinovima motornih vozila.

Istraživanja štetnosti PAU na zdravlje ljudi započela su još u 18. stoljeću kada se uvidjelo da dimnjačari i radnici zaposleni u preradi parafina i katrana kamenog ugljena češće obolijevaju od raka kože. Epidemiološke su se studije temeljile na promatranju radnika zaposlenih u industriji koksa i proizvodnji asfalta, u ljevaonicama, u proizvodnji aluminija, kao i ljudi koji su izloženi ispušnim plinovima dizelskih goriva. Premda su radnici gore navedenih tvornica osim policikličkim aromatskim ugljikovodicima bili izloženi i drugim više ili manje opasnim kemikalijama, pronađena je izravna veza između izloženosti PAU i obolijevanja od raka pluća.

2.2.2 Poliklorirani bifenili (PCB)

Posebnu skupinu organskih onečišćujućih tvari čini skupina organoklorovih spojeva tzv. *postojanih organskih onečišćujućih tvari* (engl. *Persistent Organic Pollutants*; POPs), a u posljednjih nekoliko desetljeća su žarištu zanimanja i istraživanja znanstvenika zbog svoje rasprostranjenosti u okolišu i toksičnih učinaka na žive organizme. Naime, ove spojeve karakterizira vrlo mala topljivost u vodi ali vrlo velika u mastima što ima za posljedicu njihovu bioakumulaciju u masnim tkivima živih organizama. Iako se u okolišu nalaze u relativno niskim koncentracijama, značaj sa ekotoksikološkog stajališta im je značaj vrlo velik jer se prenose na velike udaljenosti putem vode i zraka pa su zbog toga široko rasprostranjeni po cijelom svijetu uključujući i područja gdje se nikada nisu koristili. Ova skupina postojanih organskih onečišćujućih tvari obuhvaća preko četristo spojeva od kojih su neki dokazano kancerogeni, a za mnoge se smatra da mogu djelovati kancerogeno. Zbog njihovih značajki i učinaka te rasprostranjenosti u svim dijelovima biosfere pa i u čovjeku organoklorni spojevi danas su još uvijek najviše istraživani spojevi.

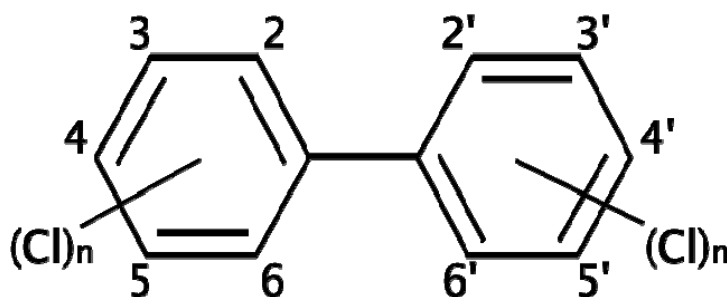
Najrašireniji iz te skupine spojeva su poliklorirani bifenili koji se označavaju pokratom PCB (engl. *Polychlorinated Biphenyls*, PCBs), dioksini ili punim imenom poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini PCDD (engl. *Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins*, PCDDs) i furani, čiji je puni naziv poliklorirani dibenzofurani PCDF (engl. *Polychlorinated Dibenzofurans*, PCDFs) te organoklorovi pesticidi OCP (engl. *Organochlorine Pesticides*, OCPs).

Izvori ovih spojeva su mnogobrojni i u okolišu se obično javljaju kao ostaci u kultiviranom tlu nakon intenzivne primjene mineralnih gnojiva i različitih sredstva za zaštitu bilja, te se talože iz zraka kao posljedica emisija iz tekstilne i farmaceutske industrije, industrije cementa i građevinskih materijala, metalurške i metaloprerađivačke industrije, energetskih postrojenja, postrojenja za obradu i spaljivanje otpada, itd³⁴⁻⁴².

Premda je danas proizvodnja i upotreba ovih spojeva manje-više zabranjena i/ili ograničena, oni su još uvijek prisutni u svim sastavnicama okoliša i kruže unutar ekosustava, te se na taj način njihova koncentracija zadržava na tzv. ustaljenoj razini⁴².

Poliklorirani bifenili (PCB) su skupina sintetičkih aromatskih organoklorovih spojeva, koju čini 209 kongenera, a odlikuju se niskom električnom i relativno visokom toplinskom provodljivošću, otporni su na toplinsku razgradnju i kemijski su vrlo postojani. Od početka svoje proizvodnje 1929. godine nikad se nisu upotrebljavali kao pojedinačni spojevi već uvijek u komercijalnim smjesama koje su se međusobno razlikovale po sadržaju klora. Upotrebljavali su se posebice u elektroindustriji i kemijskoj industriji kao dielektrične tekućine u transformatorima i impregnatori u kondenzatorima, kao dodaci sredstvima za podmazivanje, a koristili su se u industriji boja itd⁴².

Široka rasprostranjenost postojanih organoklorovih mikrozagađivala u okolišu, toksičnost i štetno djelovanje na zdravlje ljudi i drugih organizama nametnula je još prije više od četiri desetljeća potrebu ispitivanja razina, porijekla i raspodjele ovih spojeva u najrazličitijim uzorcima svih sastavnica okoliša. Toksikološka istraživanja *su* pokazala da toksičnost *pojedinih* kongenera ovisi o broju i položaju klorovih atoma u molekuli, slika 11.



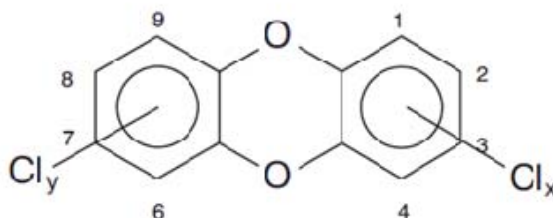
Slika 11. Strukturna formula PCB, mogući položaji klorovih atoma označeni su brojevima na benzenskom prstenu

Prva istraživanja uglavnom su se provodila na razini određivanja samo ukupnih polikloriranih bifenila u analiziranim uzorcima, a ograničenja su bila kako zbog toksikološkog pristupa tako i instrumentalnih ograničenja tada raspoloživih analitičkih tehnika. Zahvaljujući istraživanjima toksičnosti pojedinačnih kongenera i razvoju novih analitičkih metoda i tehnika, uvedene su i danas se uspješno provode i analize specifičnih kongenera PCB-a kako u uzorcima iz okoliša tako i u biološkim uzorcima poput krvi, masnog tkiva i mlijeka ljudi i životinja. Obično se analizira šest indikatorskih PCB-a označenih prema Međunarodnoj uniji za čistu i primjenjenu kemiju (IUPAC) kao PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 i PCB-180 za koje se smatra da su toksikološki značajni zbog svoje toksičnosti i razina u biosferi.

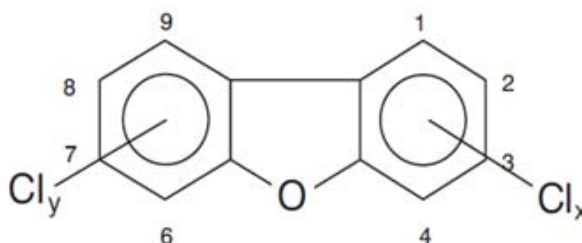
2.2.3 Poliklorirani-*p*-dibenzodioksini (PCDD) i dibenzofurani (PCDF)

Poliklorirani-*p*-dibenzodioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF) ili kako se često zajedno označavaju PCDD/F također pripadaju skupini postojećih organskih onečišćujućih tvari i predstavljaju veliku opasnost za živi svijet okoliša, slika 12. Ti spojevi se ne proizvode, izuzev vrlo malih količina koje služe u istraživačke svrhe ili kao kemijski čiste tvari – standardne kemikalije, ali zato nastaju u različitim kemijskim procesima u industriji kloriranih spojeva, industriji pulpe i papira ili procesima koji se odvijaju pri visokim temperaturama (spaljivanje otpada, metalurški procesi crne i obojene metalurgije, proizvodnja cementa i sl.).

Za nastajanje tih spojeva potreban je ugljik, kisik i klor uz metalne katalizatore te odgovarajuću temperaturu, a optimalno temperaturno područje za pirosintezu tih spojeva je između 400 i 700 °C.



a - Poliklorirani-*p*-dibenzodioksin, PCDD



b - Poliklorirani dibenzofuran, PCDF

Slika 12. Strukturna formula PCDD (a) i PCDF (b)

PCDD/F kao onečišćujuće tvari u okolišu počele su zanimati znanstvenike polovicom 60-ih godina prošlog stoljeća kada su u Japanu utvrđeni kao uzročnici bolesti *Kanemi Yusho*⁴³, odnosno polovicom 70-ih godina kada su se pojavili kao neželjeni produkti u pogrešno vođenom procesu proizvodnje 2,4,5-triklorfenola što je u gradu Seveso, u Italiji uzrokovalo ekološki incident⁴⁴. Pod kraj 1970-ih godina K. Olie i suradnici⁴⁵ prvi su put identificirali PCDD/F u emisiji pri spaljivanju komunalnog otpada, od kada ti spojevi sve češće postaju predmetom istraživanja u različitim ekološkim studijama. Osnovne fizikalno- kemijske karakteristike⁴⁶⁻⁵⁰ PCDD/F-a i njihov vrlo štetan utjecaj na zdravlje ljudi bio je povod razvoju istraživanja podrijetla i raspodjele tih spojeva u okolišu.

U početku je zbog nedostatka jedinstvene metodologije i dovoljnog broja podataka za potrebe vrednovanja toksičnosti PCDD/F-a razvijeno nekoliko različitih metoda⁴⁹ na nacionalnim razinama. Uvođenje jedinstvenog internacionalnog faktora ekvivalentne toksičnosti, TEF (engl. *Toxic Equivalent Factor*), tablica 1, imalo je kao cilj postizanje veće ujednačenosti i usporedivosti rezultata određivanja sadržaja PCDD/F-a u uzorcima različitih materijala i različitog podrijetla.

Tablica 1. Međunarodni faktori ekvivalentne toksičnosti (TEF) za PCDD/F kongenere⁵¹

Kongener	TEF vrijednost
PCDD	
2,3,7,8-tetraklordibenzodioxin (TCDD)	1
1,2,3,7,8-pentaklordibenzodioxin (PeCDD)	1
1,2,3,4,7,8-heksaklordibenzodioxin (HxCDD)	0,1
1,2,3,7,8,9-heksaklordibenzodioxin (HxCDD)	0,1
1,2,3,6,7,8-heksaklordibenzodioxin (HxCDD)	0,1
1,2,3,4,6,7,8-heptaklordibenzodioxin (HpCDD)	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-oktaklordibenzodioxin (OCDD)	0,0003
PCDF	
2,3,7,8-tetraklordibenzofuran (TCDF)	0,1
2,3,4,7,8-pentaklordibenzofuran (PeCDF)	0,03
1,2,3,7,8-pentaklordibenzofuran (PeCDF)	0,3
1,2,3,4,7,8-heksaklordibenzofuran (HxCDF)	0,1
1,2,3,7,8,9-heksaklordibenzofuran (HxCDF)	0,1
1,2,3,6,7,8-heksaklordibenzofuran (HxCDF)	0,1
2,3,4,6,7,8-heksaklordibenzofuran (HxCDF)	0,1
1,2,3,4,6,7,8-heptaklordibenzofuran (HpCDF)	0,01

1,2,3,4,7,8,9-heptaklordibenzofuran (HpCDF)	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-oktaklordibenzofuran (OCDF)	0,0003

Danas se analizom PCDD/F-a u različitim uzorcima u pravilu obuhvaća 17 spojeva (7 PCDD-a i 10 PCDF-a). Množenjem izmjerenih koncentracija ili udjela tih spojeva u analiziranom uzorku s pripadajućim I-TEF-om i zbrajanjem tako dobivenih umnožaka, što je prikazano jednadžbom 1 i 2, izračunava se razina PCDD/F-a u uzorku izražena kao ekvivalentna toksičnost, TEQ (engl. *Toxic Equivalent*) prema TCDD-u. Uz TEQ se može navoditi i mjerna jedinica mase. Ovako izražena masena koncentracija^{44,49} ili udjel obično se označava s TCDD TEQ ili I-TEQ ukoliko su primijenjeni internacionalni faktori ekvivalentne toksičnosti ili pak samo TE odnosno TEQ uz jedinicu masene koncentracije odnosno udjela (npr.: fg m^{-3} , pg g^{-1} , ng kg^{-1}).

$$\text{TEQ} = \sum_{i=1}^7 (\text{PCDD}_i \times \text{TEF}_i) + \sum_{i=1}^{10} (\text{PCDF}_i \times \text{TEF}_i)$$

ili

$$\text{TEQ} = \sum_{i=1}^{i=17} (m_i \times \text{TEF}_i)$$

gdje je:

TEQ – ekvivalentna toksičnost,

m – masa i -tog kongenera izražena u pg

TEF – faktor ekvivalentne toksičnosti za i -ti kongener PCDD/F-a u odnosu prema 2,3,7,8-TCDD-u

Zbog velike opasnosti od akumulacije PCDD/F-a u prirodi, kao i suzbijanja onečišćenja okoliša tim spojevima iz različitih izvora, mnoge zemlje su izradile inventarizaciju industrijskih izvora i njihovih emisija u okoliš radi boljeg razumijevanja učešća pojedinih izvora u ukupnoj emisiji PCDD/F-a, kao i razvoja strategija za reduciranje njihovih emisija.

Inventarizacija²⁴ PCDD/F-a u najrazvijenijim zemljama svijeta, Europe, pa i u nas, provedena polovinom devedesetih godina prošlog stoljeća, pokazala je da su najveće količine PCDD/F-a u zrak bile emitirane iz izvora u Japanu ($Q_{\text{I-TEQ}} = 3981 \text{ g a}^{-1}$), Kini ($Q_{\text{I-TEQ}} = 2773 \text{ g a}^{-1}$) i SAD-u ($Q_{\text{I-TEQ}} = 2744 \text{ g a}^{-1}$), a što je bila posljedica prije svega emisije iz velikog broja spaljivaonica komunalnog otpada u kojima su se koristile starije tehnologije spaljivanja.

Za razliku od tih relativno velikih količina PCDD/F-a emitiranih u okoliš ostale zemlje u svijetu i Europi su prema podacima za 1990. godinu pokazale niže vrijednosti emisija²⁴, npr.: Njemačka $Q_{\text{I-TEQ}} = 1196 \text{ g a}^{-1}$, Belgija $Q_{\text{I-TEQ}} = 625 \text{ g a}^{-1}$, Italija $Q_{\text{I-TEQ}} = 504 \text{ g a}^{-1}$, Mađarska $Q_{\text{I-TEQ}} = 157 \text{ g a}^{-1}$, dok se prema procjenama emisija u Hrvatskoj kretala od $Q_{\text{I-TEQ}} = 179 \text{ g a}^{-1}$ u 1990. godini do $Q_{\text{I-TEQ}} = 109 \text{ g a}^{-1}$ u 2000. godini.

Za detaljniju analizu vrijednosti emisije PCDD/F-a nužno je poznavati vrste i broj izvora ovih onečišćujućih tvari za svaku zemlju posebno kao i njihove udjele u ukupnim nacionalnim emisijama. Naime, prema literaturnim podacima^{36,47}, za europske zemlje razvidno je da u ukupnoj emisiji PCDD/F-a u zrak najveći udjel (relativno značenje) imaju procesi spaljivanja komunalnog i medicinskog otpada, sinteriranje željezne rude, šumski požari, proizvodnja obojenih metala iz sekundarnih sirovina, ložišta u domaćinstvima na drvo i ugljen, procesi proizvodnje čelika elektropećnim postupkom itd.

2.2.4 Organoklorovi pesticidi (OCP)

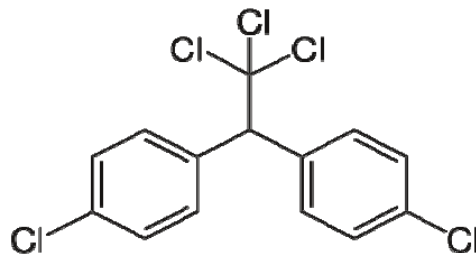
Pesticidi su sredstva za zaštitu bilja kao i biocidni proizvodi kako je to i definirano europskim^{52,53} i našim propisima^{54,55}. Uglavnom su kemijskog, a mogu biti i biološkog podrijetla. Koriste se u poljoprivredi, šumarstvu te nepoljoprivrednim i javnim površinama za suzbijanje različitih biljnih bolesti kao i štetnika poput kukaca, nematoda, grinja, glodavaca i korova. Prema namjeni pesticidi se dijele na *insekticide* (suzbijaju kukce), *akaricide* (suzbijaju grinje), *nematocide* (suzbijaju fitoparazitske nematode), *limacide* (suzbijaju puževe), *korvifuge* (odbijaju napad ptica – repelenti), *rodenticide* (suzbijaju glodavce), *fungicide* (suzbijaju fitopatogene gljive), *herbicide* (suzbijaju korove) i *regulatore rasta* (utječu na životne procese bilja drukčije od hraniva)⁵⁶.

Prvi poznati pesticid bio je elementarni sumpor, koji su još stari Sumerani u četvrtom tisućljeću prije Krista, upotrebljavali za uništavanje kukaca i grinja. Zapisi iz rimskog doba govore o uporabi bakra u suzbijanju gljivičnih bolesti biljaka, a u kombinaciji sa sumporom, bakar je služio u zaštiti vinove loze od najezde gusjenica^{57,58}. U isto doba se za suzbijanje glodavaca rabio ekstrakt runolista koji se smatra pretečom današnjim rodenticidima. U razdoblju od 17. do kraja 19. stoljeća su korišteni prirodni pesticidi kao što je *piretrin* i *rotenon* koji su dobiveni ekstrakcijom iz biljaka prikupljenih u prirodi ili namjenski uzgojenih (npr biljka *Chrysanthemum cinerariifolium* u narodu poznata kao *Buhač* u Dalmaciji)⁵⁷, a u Europu su ga donijeli križari iz Perzije gdje su bili poznati više od 2000 godina.

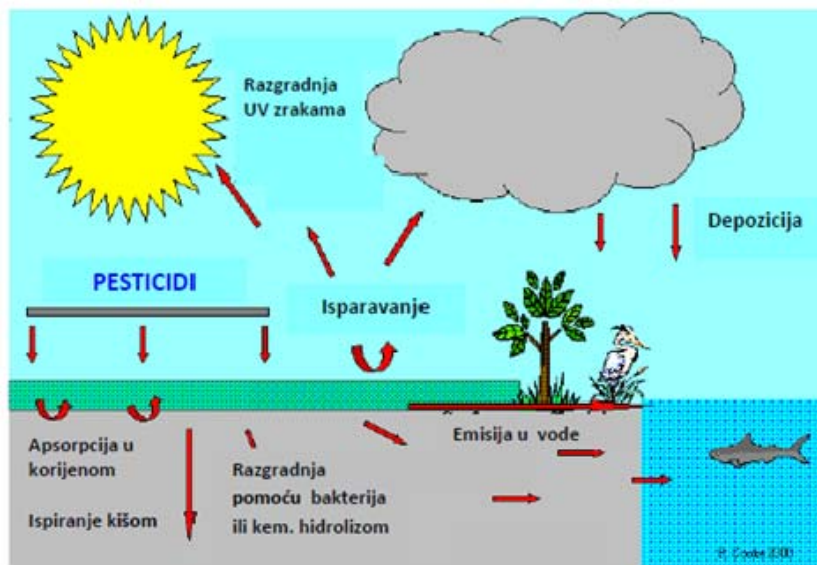
Krajem 19. stoljeća kada se počinje koristi tzv. "bordoška juha" koja se sastoji od modre galice i gašenog vapna, a služi za suzbijanje peronospor, ili kada se uvodi otopina kobaltovog arsenata i kerozina u zaštiti bjelogoričnih stabala, počinje u stvari razdoblje tzv. na znatnosti utemeljene uporabe pesticida⁵⁷.

Ovo razdoblje je kulminira početkom 20. stoljeća kada je švicarski kemičar P.H. Müller otkrio insekticidne značajke najpoznatijeg insekticida DDT-a (1,1,1-trikloro-2,2-bis(4-klorofenil)etan), slika 13, od kada počinje tzv. era organoklorovih pesticida, koje tek 1975. godine počinju zamjenjivati organofosforovi i karbamatni pesticidi.

Organoklorovi pesticidi (OCP) su se nakon II. Svjetskog rata intenzivno primjenjivali kao insekticidi i fungicidi u poljoprivredi, za zaštitu drvene građe, te u javnom zdravstvu u prvome redu za suzbijanje malarije i tifusa.

Slika 13. Strukturna formula DDT-a, $C_{14}H_9Cl_5$

Danas se organoklorovi kao i organofosforovi pesticidi, zbog svoje učinkovitosti i niske cijene, upotrebljavaju u velikim količinama za suzbijanje različitih nametnika, pa se zbog njihove široke te često neprikladne primjene i njihove spore razgradnje u okolišu, pojavljuju kao onečišćujuće tvari u vodi, tlu, zraku, usjevima te na kraju i organizmu životinja i ljudi, slika 14.

Slika 14. Kružni tok pesticida u okolišu⁵⁹

Zbog svoje lipofilne prirode i velike stabilnosti ovi spojevi lako ulaze u prehrambeni lanac. Obično se nakupljaju u masnom tkivu te žumanjku jaja i jetri različitih životinja kao i ulju biljaka, a vrlo su postojani organski spojevi.

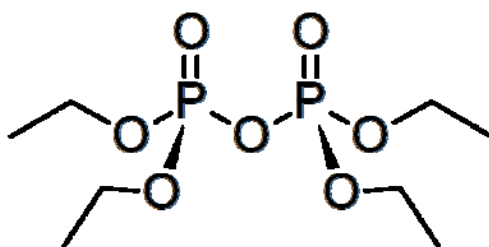
U ljudsko tijelo pesticidi ulaze na tri načina: udisanjem (inhalacijom), ingestijom (oralno) ili kroz kožu (perkutano). Zbog njihove stabilnosti i otpornosti najopasniji za zdravlje su organoklorovi pesticidi poput DDT-a, *aldrina*, *dieldrina* i *klordana*. Akutni znakovi trova-

nja DDT-om, *metoksiklorom* i *klorbenzilatom* su tremor, mučnina, umor, letargija, povraćanje, vrtoglavica, glavobolja, dok su kronični znakovi trovanja gubitak na težini, anoreksija, anemija, slabost mišića, promjene na EEG-u, anksioznost i nervoza. Akutni znakovi trovanja *lindanom*, *endrinom*, *endosulfanom*, *heptaklorom*, *aldrinom* i *dieldrinom* su vrtoglavica, glavobolja, mučnina, napadaji grčeva, dok se pri kroničnom izlaganju javljaju glavobolja, gubitak svijesti, kožni osip, problemi s vidom, gubitak pamćenja, nesаница i anksioznost⁵⁸.

2.2.5 Organofosforovi pesticidi (OP)

Općenito, organofosforni spojevi su derivati fosfatne, fosfonske ili fosfinske kiseline kod kojih atomi kisika, vezani neposredno na atom fosfora, mogu biti zamijenjeni atomima sumpora ili dušika. Ti spojevi čine veliku skupinu organskih spojeva koji se rabe ponajprije kao pesticidi, neki se rabe kao lijekovi, a najtoksičniji spojevi su nervni bojni otrovi⁶⁰.

Prvi organofosforov pesticid koji je upotrijebljen kao insekticid bio je tetraetilpirofosfat (TEPP), slika 15, koji je sintetiziran još davne 1854. godine, čije su insekticidna utvrđena čak 80 godina kasnije. Zajedničko svojstvo prvih OP bila je i vrlo visoka toksičnost prema sisavcima, dok su insekticidi iz ove skupine spojeva, koji su kasnije sintetizirani, bili mnogo manje toksični zbog čega su postali vodeći kao skupina spojeva među insekticidima.

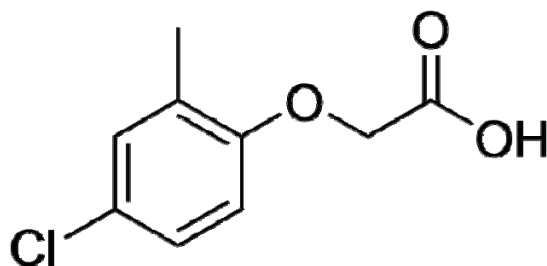


Slika 15. Strukturna formula TEPP-a, C₈H₂₀O₇P₂

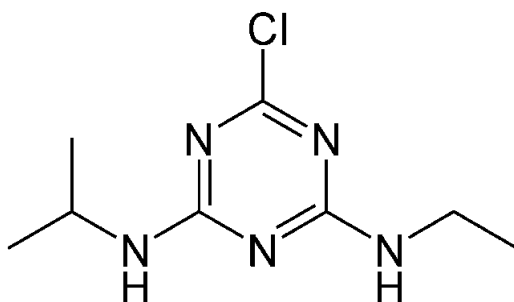
Glavni uzrok akutne toksičnosti organofosfornih spojeva je inhibicija ključnog enzima u potrebnog za prijenos nervnog impulsa. Znakovi trovanja organofosforovim pesticidima i karbamatima su: bronhokonstrikcija, mioza, gastrointestinalni grčevi, dijareja, bradikardija, tahikardija, povišen krvni tlak, tremor, slabost mišića, paraliza, do onih nastalih kao rezultat djelovanja na centralni nervni sustav poput nemira, emocionalne nestabilnosti, letargije, mentalne konfuzije, gubitka pamćenja i kome.

S obzirom da je glavni put unosa svih herbicida preko kože, oni štetno djeluju na kožu uzrokujući osip i kontaktni dermatitis, također mogu nastati astmatični napadaji ili čak anafilaktički šok. Klorfenoksi-herbicidi, poput 4-kloro-2-metilfenoksi octene kiseline (MCPA), slika 16, uzrokuju glavobolju, vrtoglavicu, nervozu, netoleranciju na hladnoću, nedostatak zraka, a u težim slučajevima urođene mane, rak, sarkom mekog tkiva, itd.

Pri kroničnoj izloženosti triazinskim herbicidima, poput najkorištenijeg 1–kloro-3-etilamino-5-izopropilamino-2,4,6 triazin, *atrazin*, slika 17, dolazi do gubitka na težini, pojave zloćudnih tumora mliječne žlijezde kod žena, adenokarcinoma i karcinosarkoma te smanjene reproduktivne moći.



Slika 16. Strukturna formula MCPA, $C_9H_9ClO_3$

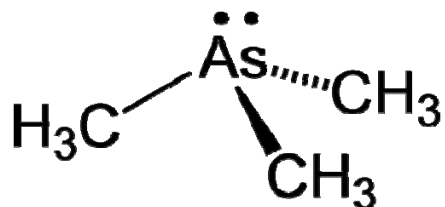


Slika 17. Strukturna formula *atrazina*, $C_8H_{14}ClN_5$

2.3 Organometalni spojevi u okolišu

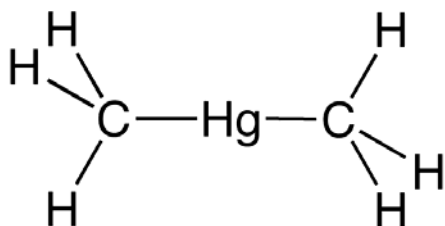
Organometalni spojevi su vrsta spojeva u kojima je metalni atom vezan s atomom ugljika koji je u strukturi nekog organskog radikala ili molekule⁶¹. Pri definiranju ove vrste spojeva treba biti oprezan jer postoje i neki spojevi koji sadrže vezu metal-ugljik no, ne ubrajaju se u organometalne spojeve jer ne sadrže uobičajene organske radikale. Tako se u organometalne spojeve ne ubrajaju alkoksidi (npr. $Al(OCH_2CH_3)_3$), amidi (npr. $LiN(CH_3)_2$), karbidi (CaC_2 , Al_4C_3 , Mg_2C_3), cijanidi (npr. $Hg(CN)_2$, $Ni(CN)_2$), karbonili (npr. $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Mo(CO)_6$), metalni karboksilati (npr. $NaOOCCH_3$) i kelatni kompleksi poput acetilacetona⁶². Nadalje, definicija organometalnih spojeva nije jednoznačna ni s obzirom na prirodu metala, jer se u ovu grupu spojeva ubrajaju i neki spojevi iz skupine metal-metaloid poput organskih spojeva bora, silicija, arsena itd.

Ovi spojevi su rijetki u prirodi i jedan od njih koji sadrži trovalentni kobalt, zapažen je su prvi puta 60-ih godina prošlog stoljeća u koenzimu vitamina B₁₂, iako je čak 30 godina ranije utvrđena njihova prisutnost u okolišu iz antropogenih izvora i to u obliku *trimetilarsina* (CH₃)₃As, slika 18, nastalog djelovanjem plijesni na arsenke boje u zidnim tapetama⁶³.

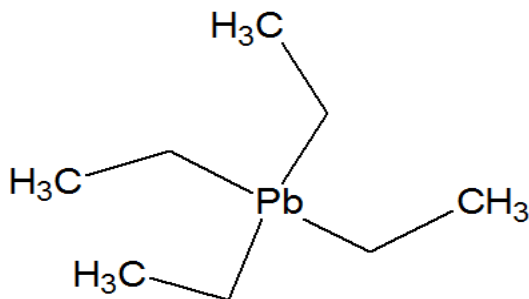


Slika 18. Strukturna formula *trimetilarsina* (CH₃)₃As, C₃H₉As

Organometalne spojeve je najlakše svrstati u dvije skupine i to u jednostavne i mješovite pri čemu je u jednostavnim atom metala vezan s jednim ili više atoma ugljika, poput npr. *dimetilživa*, (CH₃)₂Hg, slika 19 ili pak *tetraetilolovo* (C₂H₅)₄Pb, slika 20.

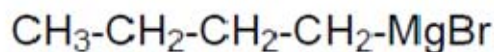


Slika 19. Strukturna formula *dimetilžive*, (CH₃)₂Hg, C₂H₆Hg



Slika 20. Strukturna formula *tetraetilolova*, (C₂H₅)₄Pb, C₈H₂₀Pb

U mješovitim organometalnim spojevima atom metala je osim za atom ugljika vezan i za neki drugi atom, kao npr. u primjeru n-butilmagnezij-bromida, slika 21.



ili



Slika 21. Strukturna formula n-butilmagnezij-bromida, n-C₄H₉MgBr

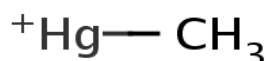
Suvremena podjela organometalnih spojeva temelji se na razvrstavanje prema prirodni veze metal-ugljik pa se prema tome razlikuje pet skupina⁶² i to: ionski organometalni spojevi, spojevi s elektroneficientnim vezama (policentrične lokalizirane veze), spojevi s delokaliziranim vezama (polinuklearni sustavi), spojevi sa sigma (σ) kovalentnim vezama i spojevi s vezama donorskog tipa uz participaciju d-orbitala.

2.3.1 Uporaba organometalnih spojeva

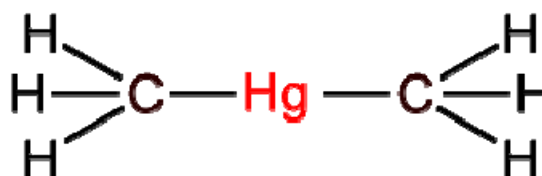
Organometalni spojevi, od svoga otkrića do danas, imali su ogroman značaj u manjeviše svim sferama ljudske djelatnosti, jer su našli široku primjenu kako u poljoprivredi, kemijskoj industriji, naftnoj industriji, farmaceutskoj industriji, medicini, itd.

Poljoprivreda – Ovi spojevi su sudjelovali u pripravi niza sredstava koja su imala, a neka se još uvijek koriste, u poljoprivredi i to u obliku pesticida, posebice spojevi žive, arsena i kositra⁶¹. Tako su se već 1915. godine počeli koristiti *živini klorfenoli* kao fungicidi pri zaštiti sjemena žitarica, a nedugo zatim među fungicidima se javljaju i alkil živini spojevi. S obzirom da su alifatski organoživini spojevi bolji fungicidi od npr. aromatskih, koji su bolji baktericidi, primjena metilžive i etilžive, slika 22, postaje vrlo raširena u svijetu. Ovo je trajalo sve dok se nisu otkrila štetna djelovanja ovih spojeva na zdravlje ljudi kada i počinje veća briga o zaštiti okoliša, pa se i primjena organoživinih spojeva u poljoprivredi napušta, a u nekim zemljama i strogo zabranjuje.

Sličnu sudbinu su doživjeli *organoarsenovi* spojevi koji su se svojedobno široko primjenjivali kao fungicidi i herbicidi, sve dok koncentracija arsena u tlu, pa otuda u biljkama i plodovima, nije dosegla nedopustivo visoku razinu. Danas se, iako rijetko, još uvijek ponegdje koriste organoarsenovi spojevi u obliku herbicida ili pak sredstava za pospješene rasta pilića.



a)



b)

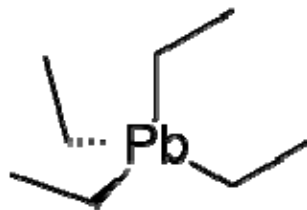
Slika 22. Strukturna formula a) metilžive i b) dimetilžive

Kositrovi organometalni spojevi upotrebljavaju se u zaštiti šećerne repe i krumpira od uobičajenih bolesti, i to tributilkositrovi ili TBT (engl. *Tributyltin*) i trifenilkositrovi TPT (engl. *Triphenyltin*) spojevi. Ostali spojevi su manje-više fitotoksični i primjenjuju se za zaštitu sjemena ili kao antiseptici.

Kemijska industrija – Korištenje organometalnih spojeva u kemijskoj industriji, točnije u organskoj sintezi, zauzima vrlo značajno mjesto s obzirom da se koriste s jedne strane kao sirovina koja sudjeluje u sintezi (npr. organomagnezijevi spojevi, organolitijevi spojevi, itd), dok se s druge strane koriste kao katalizatori (organometalni spojevi titana, vanadija, kobalta, rodija itd.) koji ne sudjeluju u reakciji i ne pojavljuju se među produktima reakcije.

Industrija nafte – Tetraetil olovo (C_2H_5)₄Pb, ili kraće TEO, slika 23, kao dodatak za povećanje oktanskog broja benzina počeo se primjenjivati 1929. godine u SAD, potom i u ostalim zemljama.

Nagli razvoj automobilske industrije u svijetu dovodi do porasta industrije tetraalkiliranih olovnih organometalnih spojeva pri čemu se uz tetra etil olovo proizvodi i metil–etil miješani olovnih organometalni spojevi⁶⁴, pa se 1960. godine u uporabu uvodi i tetrametil olovo (CH_3)₄Pb koji je sadržavao više olova od TEO, zatim dimetil-dietil olovo i metil-trietil olovo.

Slika 23. Strukturna formula tetraetilolova, TEO, $C_8H_{20}Pb$

S obzirom na porast potrošnje benzina, a time i potrebe za tetraetil olovom, govore i literaturni podaci⁶⁴ o udjelu ukupne svjetske potrošnje olova u proizvodnji organometalnih spojeva i koja je ranih 70-ih godina prošlog stoljeća iznosila čak 15%. Samo u SAD-u je npr. tijekom 1977. Godine za proizvodnju TEO utrošeno oko 400.000 tona olova što je predstavljalo oko 20% od ukupne godišnje američke potrošnje ovog metala za tu godinu⁶¹. Naravno, da je olovo iz TEO završavalo u atmosferi, od kuda je osim inhalacijom, u ljudski organizam dospijevalo i hranidbenim lancem. Naime, olovo iz automobilskih ispušnih plinova odlazilo je u atmosferu, od kuda je depozicijom dospijevalo u tlo, biljke, životinje i konačno u ljudski organizam. Tako je npr. prema nekim literaturnim podacima⁶⁵, izračunato da su 1982. godine automobilski motori u Njemačkoj isпусти u okoliš oko 3750 t olova, što je činilo 51,8% tadašnje ukupno ispuštene količine olova u okoliš i ukazivalo da su automobili bili glavni izvori njegove emisije. Na sreću, porastom potrošnje bezolovnog benzina, koncentracija olova u okolišu je smanjena.

Olovom je, kao posljedicom emisije iz automobila koji se ubrajaju u tzv. mobilne izvore, znalo biti kontaminirano tlo u okolici autoputova, pa je njegova koncentracija u tlu znala biti i do 110 mg/kg suhog tla u neposrednoj blizini, da bi se smanjivala s udaljenošću od autoputa.

Kontaminacija biljaka olovom se obično zbiva unosom olova iz tla putem korijena, ali moguća je kontaminacija i preko pora u lišću sorpcijom olova neposredno iz zraka. I za olovo, kao i za većinu teških metala vrijedi da od ukupne količine teških metala koje čovjek primi, oko 75% potiče od biljne hrane, 20% iz životinjske, a 5% neposredno iz atmosfere. Od tako primljene količine oko 12% se resorbira u krv, tj olovo se veže na eritrocite i tako dopire do drugih organa, a konačno se deponira u kostima i zubima gdje zamjenjuje kalcij.

Ostala industrija – Veliku skupinu spojeva koji se također ubrajaju u organometalne spojeve, a koji se često koriste, čine i silikoni. Ovi organometalni spojevi pod tim trgovačkim imenom, obuhvaća polimerne organosilicijeve spojeve koji su obično žitke, uljaste, smolaste ili kaučuku slične tvari, a zbog svoje termičke i kemijske stabilnosti imaju široku tehničku upotrebu (npr. silikonska ulja služe kao mazivo, silikonske smole se upotrebljavaju kao izolacijski materijali, itd.).

Uz ove spojeve, u industriji plastičnih masa susreću se i često koriste, organokositrovi spojevi, no njihova primjena koja je privukla više pozornosti sa stajališta zaštite okoliša je primjena u proizvodnji tzv. protuobraštajnih boja za brodove⁶⁶. Za izradu ovih boja koristi se tributil kositar TBT (engl. *Tributyltin*) koji se u okolišu razgrađuje na dibutil i monobutil kositar⁶⁷. Kada se činilo se da je problem obraštanja brodova napokon riješen, ranih 80-ih godina prošlog stoljeća uočeno je da organokositrovi spojevi ne ubijaju samo organizme koji obraštaju brodove, već truju i široki spektar ostalih morskih organizama. Naime, TBT karakterizira vrlo

visoka toksičnost, tako da već kod vrlo niskih koncentracija TBT-a u morskoj vodi (od 1 ng/L) može doći do akumuliranja TBT-a u morske organizme na razini koja uzrokuje toksične učinke. Iz ovih razloga su organokositrovi spojevi devedesetih godina izbačeni iz uporabe, a danas i zabranjeni⁶⁸. TBT se nalazi na listi prioriternih onečišćujućih tvari u okviru Europske direktive o vodama, a od siječnja 2008. upotreba TBT-a je u potpunosti zabranjena u Europskim zemljama.

Medicina – Iako su živa i njezini spojevi vrlo rano prepoznati kao otrovi, ipak se obilno pojavljuju u farmaciji i koristi u liječenju nekih bolesti (npr. sifilis) već od 15. stoljeća⁶⁹. Kroz povijest, osim metalne žive koja se koristila za pripremu različitih masti, u farmaciji su se koristili i anorganski živini spojevi (diuretici i antiseptici), dok su se živini organometalni spojevi koristili kao bakterocidi, iako njihovo baktericidno djelovanje nije bilo baš posve dokazano. S obzirom na toksičnost većine organometalnih spojeva, pa tako i živinih, ovi spojevi su često bili predmetom istraživanja s obzirom na njihovu vrlo veliku primjenu. Toksičnost anorganskih spojeva žive i arsena poznatih od davnina ograničavala je njihovu upotrebu u modernoj medicini, no zahvaljujući novim metodama sinteze organoarsenskih i organoživinih spojeva, početkom 20. stoljeća uvedeni su novi lijekovi na bazi organometalnih spojeva u svakodnevnu praksu. Unatoč dugoj tradiciji liječenja živom i njezinim spojevima, suvremena farmakologija priznaje uporabu žive – i to u obliku organskih, kompleksnih i organometalnih spojeva – samo kao diuretika i kontraceptiva. Svaka druga uporaba lijekova na bazi žive u najmanju je ruku upitna, a svakako rizična – zbog izrazito visoke toksičnosti, iako se u posljednje vrijeme mnogo pozornosti poklanja lijekovima na bazi teških metala⁶⁹.

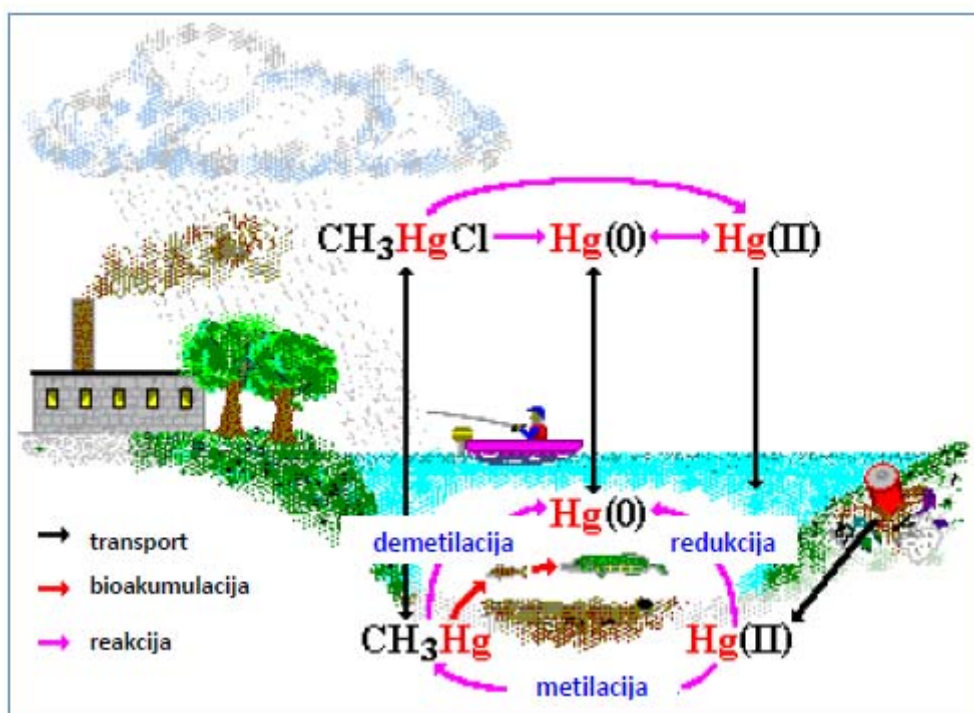
2.3.2 Toksičnost organometalnih spojeva

Većinu organometalnih spojeva karakterizira njihova izražena toksičnost, koja je najveća za spojeve teških metala kao što je živa, olovo, talij, kositar i metaloida poput arsena. Toksičnost ovih spojeva je u mnogome ograničavala njihovu primjenu, posebice danas, no unatoč tome, organometalni spojevi su našli, pa djelomice i zadržali, svoje mjesto i značajnu ulogu u industriji, poljoprivredi, medicini itd.

Živini organometalni spojevi – Živa i njezini spojevi su poznati po toksičnosti, iako ta u mnogome ovisi o njezinom kemijskom obliku i tipu izloženosti. Naime, živine pare su izuzetno toksične, dok je progutana živa praktički neotrovn, jer se u probavnom traktu teško oksidira. Najpoznatiji živin otrov⁶⁹ je živin (II) klorid (HgCl_2) i njegova smrtonosna doza je od 0,3 do 0,5 g. No, kada je riječ o toksičnosti živinih organometalnih spojeva, onda je svakako na prvom mjestu jedan od najrasprostranjenijih organometalnih spojeva u okolišu - metilživa, slika 23, koja se akumulira u živim morskim i riječnim organizmima, u ptičjim i kokošjim jajima, u tkivu nekih sisavaca, itd., slika 24.

Naime, u morima, jezerima, rijekama, otpadnim vodama i dr. živa se transformira iz metalne žive u metil-živu koja dopijeva u ribu, posebno u velike predatore pa su zbog toga riba i proizvodi od ribe glavni izvor metil-žive prisutne u ljudskom tijelu, koja je 50 puta otrovnija od same žive.

Tako je metilživa (CH_3Hg) bila uzrokom mnogih masovnih trovanja poput najpoznatijeg i najvećeg trovanja u japanskom zaljevu Minamata. Katastrofa u zaljevu Minamata bila je izazvana nekontroliranim ispuštanjem otpadnih voda koje su sadržavale živin (II) sulfat u more iz obližnje kemijske tvornice. Na taj je način, u razdoblju od 1932. do 1968. godine, u kojem je rabljen živin (II) sulfat kao katalizator, u zaljev ispušteno 27 tona „anorganske“ žive koju su morski organizmi metabolizirali i transformirali u metilživu, a koja je hranidbenim lancom došla u ljudski organizam. Koncentracije žive u organima žrtava ove tzv. »Minamata bolesti« kretale su se od 3,1 do 144,0 mg kg^{-1} u bubregu, od 0,3 do 70,5 mg kg^{-1} u jetrima, od 0,1 do 24,8 mg kg^{-1} u mozgu i čak od 96 do 705 mg kg^{-1} u kosi⁶⁹. Procijenjeno je da je od trovanja živom u ovoj katastrofi stradalo 2300 ljudi od kojih je 1400 umrlo.



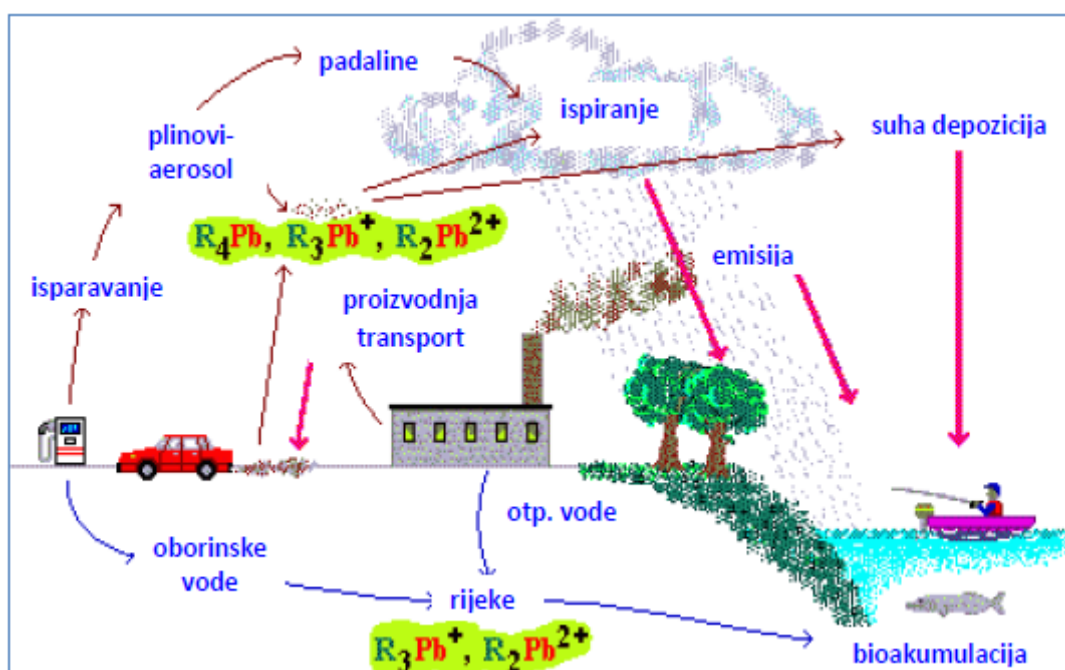
Slika 24. Transformacija anorganske u organsku živu i njena bioakumulacija⁷⁰

Nažalost, bilo je i drugih oblika trovanja organometalnom živom poput trovanja početkom 70-ih godina prošlog stoljeća u Iraku, koje je bilo izazvano sjemenskom pšenicom tretiranom metilživom⁷¹.

Do profesionalnog trovanja živom - merkurijalizam - dolazi udisanjem živinih para i prašine koja sadrži živu. Zbog jake otrovnosti živu se nastoji izbaciti iz upotrebe gdje god je to moguće, no ipak, do profesionalnog trovanja živom još uvijek može doći u rudnicima i talionicama žive, prilikom izrade mjernog i laboratorijskog pribora, pri različitim amalgamiranjima, itd. te u proizvodnji i primjeni živinih organskih spojeva kao fungicida.

Olovni organometalni spojevi – Onečišćenje okoliša olovom i olovnim spojevima je moguće iz različitih industrijskih izvora, među kojima su najveći Izvori trovanja olovom su talionice olova, tvornice akumulatora (zbog izrade olovnih ploča koje se stavljaju u akumulatore), tvornice boja i svi poslovi vezani uz primjenu boja koje sadrže olovo. Od organskih olovnih spojeva najopasniji je tetraetil olovo koji se dodavao benzinu radi povećanja oktanskog broja goriva, pa je svojedobno mogućnost profesionalnog trovanja postojala i u rafinerijama nafte pri transportu, čišćenju i ispremnika s benzinom koji je sadržavao TEO. Organometalni spojevi olova poput tetraetil olova i tetrametil olova mogu se apsorbirati i preko kože, dok se olovo iz sredstava za zaštitu bilja, koja nisu štetna za same biljke, nagomilava u tlu i može imati štetan utjecaj na ljudski i životinjske organizme.

Olovo je tipičan kumulativni otrov pa trovanje nastaje obično nakon nekog vremena izloženosti olovnim parama ili prašini. Djelovanje olova na krvotvorne organe dolazi do izražaja već u stadiju pojačane apsorpcije, jer olovo priječi normalnu izgradnju hemoglobina, što uzrokuje anemiju. Trovanje olovom izaziva i promjene u živčanom sustavu (perifernom i središnjem) kao i u bubrezima. Posebnu sliku trovanja uzrokuje tetraetil olovo koje može dospjeti u ljudski organizam inhalacijom, resorpcijom preko kože i bioakumulacijom, slika 25.



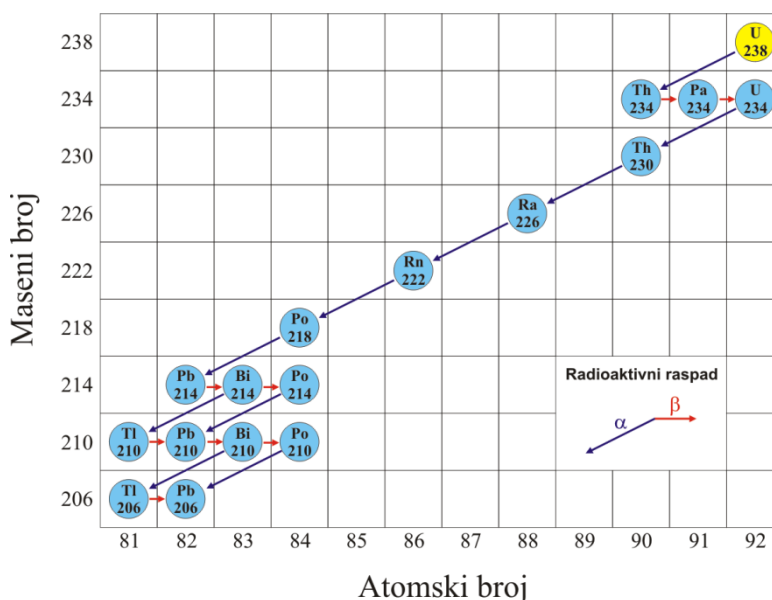
Slika 25. Transformacija tetraetil olova u prirodi i njegova bioakumulacija⁷²

2.4 Radionuklidi u okolišu

Radioaktivni izotopi ili radionuklidi su svi elementi koji se nalaze u prirodi, a čiji su redni brojevi veći od 83 (bizmut) koji su prirodno radioaktivni i mogu se grupirati u tri raspadne serije^{73,74} ili radioaktivna niza, slika 26. Prirodni radionuklidi javljaju se u većim ili manjim količinama u svim dijelovima ekosustava, a naročito je značajna njihova prisutnost u atmosferi, hidrosferi i pedosferi.

Pojava prirodnih radionuklida u atmosferi (tricij ^3H , ugljik ^{14}C i još neki) posljedica je kozmičkog zračenja. Oni s padalinama dospjevaju na površinu Zemlje, te se pojavljuju i u površinskim i podzemnim vodama, jezerima, morima i oceanima. Prisutnost pojedinih radionuklida u tlima posljedica je njihove koncentracije u izvornim stijenkama, čijim trošenjem je nastalo tlo, pa tako npr. svi građevni materijali dobiveni uporabom stijena i tla kao sirovine, sadrže prirodne radionuklide uranovog (^{238}U) iz kojeg su i najčešća radioaktivna onečišćenja poput ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra i ^{222}Rn , te radionuklidi torijevog niza (^{232}Th) iz kojeg se radionuklidi rjeđe javljaju kao onečišćujuće tvari. Kao onečišćujući radionuklid javlja se i radioaktivni izotop kalija (^{40}K).

Uz prirodne radionuklide geogenog podrijetla, u okolišu se javljaju i radionuklidi antropogenog podrijetla, koji uglavnom dospjevaju iz različitih industrijskih procesa, odlagališta proizvodnog otpada ili nuklearne djelatnosti⁷⁵⁻⁷⁸. U pojedine sastavnice ekosustava unose se depozicijom iz atmosfere, migracijom nekontrolirano ispuštenih otpadnih voda ili pak uporabom nus proizvoda i/ili otpada, koji mogu sadržavati umjetne radionuklide.



Slika 26. Radioaktivni niz⁷³

S obzirom na značaj radionuklida u očuvanju okoliša i zaštiti ljudskog zdravlja, postoje i nacionalni propisi o njihovom nadzoru u okolišu. Tako npr. za njihovu kontrolu u tlu propisana je dinamika i način uzorkovanja neobrađenog tla (1x/god; 3 uzorka 0-5, 5-10 i 10-15 cm) i obrađenog tla⁷⁹ (1x/god. 1 uzorak 0-20 cm). Naime, zbog vrlo široke primjene radioaktivnih elemenata u industriji, medicini, nuklearnoj tehnici, vojnoj industriji i sl. javlja se i radioaktivni otpad u obliku odbačene opreme, koji na različite načine dospijeva u metalni otpad (tzv. „staro željezo“) i onečišćuje ga. Kod uporabe metalnog otpada u procesima sekundarne proizvodnje metala pretaljivanjem, umjetni radionuklidi bivaju raspodjeljeni između otpadnih plinova, troske i same taline, te na taj način dalje dispergirani u okoliš^{80, 81}.

Kako bi se suzbilo onečišćenje okoliša radionuklidima, pa tako i tla, posljednjih godina sve se više pozornosti posvećuje nadzoru ovih onečišćujućih tvari u industrijskim emisijama. Uvodi se kontrola radionuklida kako u sirovinama tako i u gotovim proizvodima u industrijama u kojima je pojava prirodnih, a posebice umjetnih radionuklida moguća. Ovo se posebno odnosi na kemijsku industriju⁸², proizvodnju cementa⁸³⁻⁸⁵, proizvodnju građevinskih materijala⁸⁶⁻⁸⁸, čelika⁸⁹⁻⁹¹ itd., iz kojih radionuklidi najčešće dospjevaju u okoliš emisijom u zrak, ili izravno na tlo odlaganjem troske i drugih otpadnih materijala na nezaštićene zemljane površine tj. neuređena odlagališta proizvodnog otpada.

2.4.1 Toksičnost radionuklida

Ovisno o mjestu i načinu dospijevanja radioaktivnih tvari u okoliš, one mogu zahvaćujući meteorološkim i hidrološkim uvjetima, kao i procesima migracije u tlu, dospjeti na manju ili veću udaljenost od samog izvora. Vrlo često se, u slučaju nuklearne eksplozije i emisije radioaktivnih tvari u zrak, a zbog kretanja zračnih masa i depozicije iz zraka, mogu detektirati u vodama i tlu na velikim udaljenostima od mjesta nesreće. Na ovaj način se onečišćenje radioaktivnim tvarima prenosi u vodu i tlo, od kuda ulaze u hranidbeni lanac kojim često dospjevaju u ljudsko tijelo. Naime, radioaktivne čestice mogu biti iz zraka istaložene na nadzemne dijelove biljke, a jednako tako biljka ih može u svoj podzemni dio apsorbirati iz vode u tlu.

Naravno da, opseg apsorpcije radionuklida ovisi o koncentraciji i svojstvima izotopa te sastavu tla (udio organske tvari, pH, i dr.), kao i vrsti biljke. Obično se prijelazom radionuklida iz tla u biljke, njihova koncentracija smanjuje stotinjak puta, a prijelazom iz biljke u tkivo životinj, smanjenje koncentracije se nastavlja i to za 10 do 1000 puta. Za razliku od ove pojave razrijeđivanja odnosno smanjenja koncentracije radionuklida njihovim transportom unutar hranidbenog lanca, pojava akumulacije ovih opasnih odnosno toksičnih tvari je vrlo izražena kod riba i školjkaša u kojima koncentracija radionuklida zna biti od 10 do 10000 puta veća od koncentracije u okolišu⁹². Općenito, najviše radionuklida se može očekivati u ribi, školjkašima, mesu i iznutricama, mlijeku i mliječnim proizvodima, žitaricama, orasima, bobičastom voću i divljim gljivama.

S obzirom da razlikujemo prirodne i antropogene izvore radionuklida, važno je napomenuti da nije dokazana štetnost uobičajenih razina radioaktivnosti prirodnog podrijetla, dok kronična izloženost višim dozama radionuklida, dovodi do neželjenih štetnih učinaka na zdravlje, pa čak i do karcinogenog, mutagenog i teratogenog učinka.

Ovo tzv. radijacijsko trovanje koje nastaje kao posljedica unošenja radionuklida u organizam izaziva unutarnju kontaminaciju organa, a do trovanja može doći na tri načina: disanjem, kroz kožu, i uzimajem na usta. Posljedice radijacijskog trovanja ovise o vremenu i količini unošenja radionuklida, raspodjeli radionuklida u organizmu, vrsti i energiji zračenja koje radionuklidi emitiraju, njihovom vremenu poluraspada, te obliku i masi kontaminiranog organa. Radionuklidi koji dolaze u obliku aerosola, mogu u organizam ući inhalacijom, a njihovi štetni učinci na ljudski organizam ovise o veličini i količini aerosola u zraku, topivosti radionuklida, opsegu i brzini resorpcije, vrsti zračenja i energiji koju radionuklidi emitiraju te vremenu poluraspada.

Naime, što je čestica veća to teže dospijeva u plućnu alveolu, a samim time je i veća mogućnost da bude iskašljana ali i progutana. Veće čestice imaju sporiju topljivost, a time i manju brzinu apsorpcije. Topljivi radionuklidi se dobro resorbiraju kroz alveole i vrlo lako ulaze u organizam. Većina radionuklida se slabo otapa i apsorbira u probavnom traktu, dok su najopasniji oni koji, poput esencijalnih elementa ili zbog sličnosti njima, aktivno sudjeluju u metabolizmu. Tako npr. apsorpcija radionuklida snažno ovisi o mineralima u organizmu i udjelu kalcija u hrani, koji mogu znatno smanjiti apsorpciju radionuklida koji su dospjeli u probavni sustav.

Radionuklidi su su štetni poput teških metala, te kod visokih doza izazivaju toksične učinke na bubrezima. U posljednje vrijeme je aktualan problem tzv. osiromašenog urana iako neki autori tvrde da nema dokaza o njegovoj karcinogenosti, u isto vrijeme govore o njegovoj štetnosti⁹³. Osiromašeni uran ponajprije je toksičan za bubrege te općenito za metaboličke putove, jer u organizam obično ulazi inhalacijom, a njegovi štetni učinci mogu imati za posljedicu i oštećenja genskog materijala, pa stoga posljedično i njihovu potomstvu prijete genske pogreške i teške nasljedne bolesti⁹³.

Po nekim procjenama, karcinogeni učinak uobičajene izloženosti radionuklidima iz vode i hrane je mali i čini tek 0,3% ukupnih smrtnih slučajeva uzrokovanih rakom. Ipak, u nekim krajevima svijeta su više prirodne razine radioaktivnosti u okolišu, čime je i rizik štetnih posljedica veći⁹².

3. PUTOVI UNOŠENJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI U OKOLIŠ

Veliki broj različitih onečišćujućih tvari koje se javljaju u okolišu, bilo iz prirodnih izvora ili iz izvora koje je stvorio čovjek, u okoliš dospjevaju spontanom oslobađanjem tijekom različitih prirodnih procesa (erupcije vulkana, šumski požari, poplave, itd.) ili pak nenamjernim ispuštanjem kao posljedica ljudske djelatnosti (antropogeni izvori). Onečišćujuće tvari koje u okoliš dospjevaju kao posljedica ljudske djelatnosti, prije svega su tvari nastale u procesima proizvodnje toplinske i električne energije (elektrane i toplane), u procesima različitih industrija (primjerice metalurgije, kemijske industrije, industrije cementa i građevinskih materijala, proizvodnje umjetnih gnojiva, itd.), onečišćujuće tvari i poljoprivrede (gnojidba, zaprašivanje, spaljivanje i dr.).

Zatim, u okoliš dospjevaju i onečišćujuće tvari koje su posljedica rada motora različitih prometnih sredstava (automobili, zrakoplovi, plovni objekti, i sl.), javlja se onečišćenje uzrokovano odlaganjem i/ili spaljivanjem različitih vrsta otpada, ali i ostale onečišćujuće tvari nastale u procesima poput kemijskog čišćenja, tiskanja, bojenja, rušenja građevina, zaprašivanja insekata i sl.

Sve navedene onečišćujuće tvari u okoliš mogu dospjeti na jedan od tri osnovna načina, a to su: unošenje putem zraka, površinskih voda i tla.

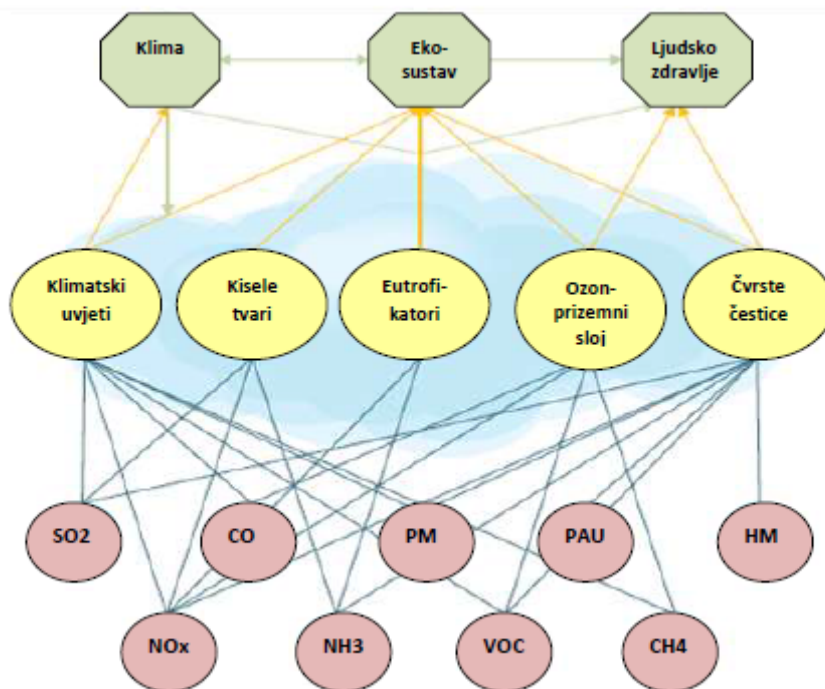
3.1 Unošenje onečišćujućih tvari u okoliš iz zraka

Kada se govori o onečišćenju zraka kao načinu unosa onečišćujućih tvari u okoliš, mora se napomenuti da uz antropogene i prirodni izvori mogu biti veliki onečišćivači zraka, posebno pustinjska prašina nošena vjerom, potom aeroalergeni, čestice morske soli, dim, vulkanski plinovi i pepeo, dim i plinovi šumskih požara, mikroorganizmi (bakterije i virusi), magla, prirodna radioaktivnost, meteorska prašina i prirodna isparavanja.

Antropogene izvore onečišćujućih tvari, čiji se učinak na žive organizme i okoliš u cijelosti i razmatra u ovom kolegiju, moguće je prema rasporedu onečišćenja pojedinačni ili točkasti izvori, poput termoelektrana i rafinerija uz koje ne postoje druga postrojenja kao izvori onečišćenja. Postoje nadalje linijski izvori, a to su najčešće prometni pravci kojima se kreću raznovrsna prometna sredstva, pretežno ona s fosilnim gorivima. Postoje dakako i površinski izvori koji podrazumijevaju više manjih izvora koji onečišćuju isti prostor, primjerice industrijske zone s većim brojem postrojenja, ali i kotlovnice za grijanje koje zajedno onečišćuju zrak u jednom gradu.

Prema vrsti, onečišćujućih tvari koje izvor emitira, bez obzira radi li se o nepokretnim (točkastim i difuznim) ili pokretnim (prijevozna sredstva), moguće je među onečišćujućim tvarima u zraku koji su posljedica ljudskih aktivnosti, razlikovati: plinove, lebdeće čestice, metale i metaloide, postojeane organske tvari, radioaktivne tvari, ostale onečišćujuće tvari i otpadnu toplinu kao poseban oblik onečišćenja atmosferskog zraka, ali i djelovanja na mikroklimu.

Među plinovima najčešći su oksidi ugljika (vrlo otrovni ugljikov (II) oksid i ugljikov (IV) oksid), oksidi sumpora (ponajprije sumporov (IV) oksid i sumporov (VI) oksid iz kojih se stvara sulfatna kiselina), ali i oksidi dušika (N_2O , NO i NO_2). Zatim se mogu javljati halogeni elementi poput fluora, klora, broma, joda i astatina, koji znaju biti vrlo opasni za ljude, životnije i biljke. Među plinovima valja istaknuti i spojeve o kojima je bilo govora u prethodnom poglavlju; ugljikovodici, poliklorirani bifenili (PCB), poliklorirani-*p*-dibenzodioksini (PCDD) i dibenzofurani (PCDF), organoklorovi pesticidi (OCP), organofosforovi pesticidi (OP), metali i organometalni spojevi i radionuklidi. Sve ove onečišćujuće tvari mogu se razvrstati i prema mogućem štetnom učinku prema klimi, ekosustavu i zdravlju čovjeka, tj. na krute čestice, prizemni ozon, eutrofikante, kisele tvari i tvari koje utječu na promjenu klime⁹⁴, kako je i prikazano na slici 27.



Slika 27. Onečišćujuće tvari i njihov mogući učinak na klimu, ekosustav i zdravlje čovjeka⁹⁴

Najznačajniji izvori ovih onečišćujućih tvari su dimnjaci, bez obzira radi li se o dimnjacima kućnih ložišta, industrijskim dimnjacima ili dimnjacima spaljivaonica otpada, tablica 2.

Tablica 2. Glavni izvori onečišćujućih tvari u atmosferi³

Izvor	Onečišćujuća tvar	Napomena
Dimnjaci kućnih ložišta	Mnogi organski spojevi, uključujući ugljikovodike koji se javljaju zajedno sa česticama dima ili parama, SO ₂ , CO ₂ , NO ₂ i drugo.	Razina onečišćenosti zraka ovisi o kvaliteti i sastavu goriva i učinkovitosti sustava za pročišćavanje otpadnih plinova.
Dimnjaci industrijskih i energetskih postrojenja	Mnogi organski spojevi, uključujući ugljikovodike koji se kao prethodno zajedno sa česticama dima ili parama, SO ₂ , CO ₂ , NO ₂ i drugo.	Ukoliko otpadni dimni plinovi sadrže i opasne tvari, njihovo pročišćavanje zahtjeva naročitu pozornost.

Motori s unutarnjim izgaranjem i mlazni motori	CO ₂ , NO _x , ugljikovodici i ostale organske onečišćujuće tvari, organometalni spojevi (ukoliko se koristi benzin sa TEO)	Razina onečišćenosti zraka ovisi o izvedbi motora i ispušnog sustava; porastom uporabe bezolovnog benzina smanjeno je onečišćenje olvom.
Primjena pesticida	Insekticidi, fungicidi i herbicidi.	Hlapivi pesticidi dospjevaju u okolišu plinskom stanju iako kapljice pesticida u spreju i pesticidi u obliku dima još uvijek opterećuju atmosferu.
Curenja iz rashladnih sustava	Klorofluorometani (CF ₂ Cl ₂ , CFC ₁₃).	Mnoge zemlje strogo nadziru uporabu ovih kemikalija kao propelanata.

U lebdeće čestice, svrstavaju se sve onečišćujuće tvari koje se u tekućem ili čvrstom stanju nalaze u atmosferi (osim vode), a koje tvore prašinu ili dim (iz procesa prženja, izgaranja, miniranja, mljevenja, bušenja, brušenja itd.).

To su obično smjese različitih onečišćujućih tvari i čestica vode. Veličina čestica je izravno povezana sa potencijalom čestica da naškodi zdravlju ljudi, a dijele se u dvije skupine koje se označavaju PM₁₀ i PM_{2.5}. Naime, PM₁₀ čestice imaju promjer <10,0 μm, dok PM_{2.5} čestice imaju promjer <2,5 μm.

Lebdeće čestice promjera <2,5 μm su smjesa organskih i anorganskih tvari, teških metala i sitnih čestica prašine, koje zahvaljujući svojim dimenzijama, prodiru i zadržavaju se u donjim dišnim putovima te uzrokuju upalne promjene i smanjuju otpornost na alergije i infekcije. Zbog značajnog utjecaja na zdravlje ljudi koncentracija PM_{2.5} jedan je od najvažnijih pokazatelja onečišćenja zraka. Emisija PM_{2.5} u najvećoj je mjeri posljedica izgaranja krutih i tekućih goriva u stacionarnim i pokretnim izvorima.

3.1.1 Prijenos onečišćujućih tvari zrakom

Poznata je činjenica da se onečišćujuća tvar u okoliš može transportirati i širiti (dispergirati) putem zraka, vode, tla, živih organizama ili pak putem hranidbenog lanca. Način i brzina širenja (disperzije) onečišćujuće tvari u okolišu ovisi o izvoru emisije same tvari, njenim fizikalno-kemijskim karakteristikama te u velikoj mjeri o uvjetima u okolišu. Praksa je pokazala da su neke onečišćujuće tvari utvrđene na prostorima koji su desetcima tisuća kilometara udaljeni od njihovih izvora kao npr. tragovi organoklorovih insekticida i PCB-a koji su pronađeni u sniježnim naslagama polarnog pojasa³, koji je udaljen od bilo kakvog izvora ovih onečišćujućih tvari. Zrak je medij koji je zaslužan za mnoge slučajeve širenja onečišćujućih tvari na velike udaljenosti, a na njihovu disperziju u okolišu najviše utječu sljedeći čimbenici:

- meteorološki uvjeti, kao što su brzina i smjer vjetra, temperatura i relativna vlažnost zraka, globalno sunčevo zračenje, stabilnost (turbulencija) atmosfere;
- razina na kojoj dolazi do emisija (npr. visoki izvori emisija poput tvorničkih dimnjaka ili izvori emisija na prizemnim razinama, kao što su vozila u cestovnom prometu);
- lokalne i regionalne geografske značajke;
- vrsta izvora (npr. nepokretni - točkasti ili difuzni izvor, ili pak pokretni npr. automobil).

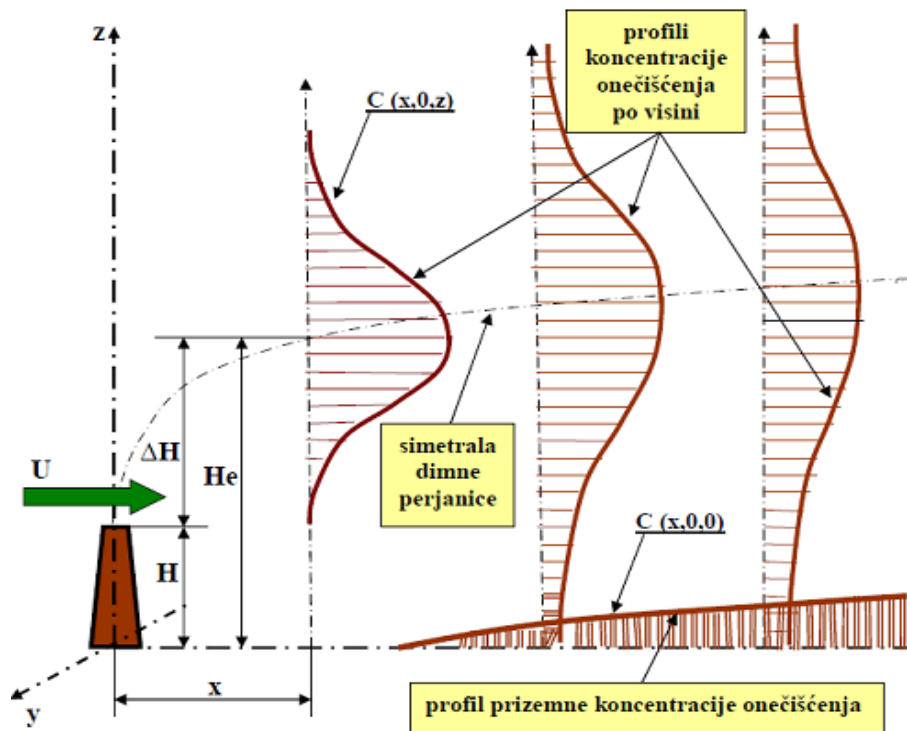
Za vrijeme transporta onečišćujuće tvari zrakom, tvari podliježu različitim promjenama poput razrijeđenja zbog miješanja sa zrakom, zatim može doći do njihova izdvajanja ili nagomilavanja ovisno o njihovim fizičkim značajkama i sl. Naime, neke onečišćujuće tvari mogu iz zraka biti uklonjene depozicijom, odnosno taloženjem pod djelovanjem sile gravitacije, ili pak ispiranja kišom, a mogu biti eliminirane iz atmosfere i apsorpcijom biljaka i sl. Nadalje, zbog složenih fotokemijskih reakcija u atmosferi može doći do transformacije onečišćujuće tvari u nove kemijske spojeve.

Iz navedenog proistječe kako se onečišćujuće tvari mogu dispergirati u okolišu na bezbroj načina, posebice u urbanim sredinama, u kojima se nalazi velik broj različitih izvora emisija s promjenjivim razinama onečišćujućih tvari, te u kojima su česte promjene uvjeta u okolišu. Zbog svega ovoga je vrlo teško predvidjeti ponašanje emitiranih onečišćujućih tvari i njihovih koncentracijskih profila u okolišu kao i pratiti njihove trendove, a samim time, teško je predvidjeti izloženost ljudi njihovom štetnom djelovanju kao i pojavu mogućih posljedica. Iz navedenoga se daje pretpostaviti kako je procjena disperzije onečišćujuće tvari u okolišu, a samim time i procjena izloženosti ljudi njenom učinku, vrlo složen i zahtjevan posao, te se u tu svrhu primjenjuju odgovarajući koncentracijski matematički modeli.

Modeliranje onečišćenja zraka važan je sastavni dio studije utjecaja planiranih industrijskih postrojenja na okoliš kao i postupak za kontinuirano procjenjivanje razine onečišćenosti sa stanovišta utjecaja na okoliš i na čovjekovo zdravlje. Korištenjem podataka iz državnih i lokalnih mjernih stanica za praćenje kakvoće zraka moguće je utvrditi razinu onečišćenosti, ali ne i utvrditi pravi izvor onečišćenja (industrijski dimnjak, i dr.) koji bi u incidentnim situacijama mogao smanjiti emisiju prelaskom na kvalitetnija goriva ili smanjenjem kapaciteta rada tog izvora.

Najčešće korišteni i trenutno dostupni modeli, još uvijek nisu idealni, a njihova točnost je ograničena. Svi modeli disperzije zahtijevaju poznavanje meteoroloških parametara, od kojih su najvažniji smjer i brzina vjetra te stabilnost (turbulencija) atmosfere, a najpoznatiji su tzv. Box model, Gaussov model koji se i najčešće koristi, slika 28, te Eulerianov model, Langrangainov model i drugi.

Iako svi ovi modeli omogućavaju predviđanje koncentracija onečišćujućih tvari s obzirom na poznate ili izmjerene vrijednosti njihovih emisija pri odgovarajućim meteorološkim uvjetima na odgovarajućim lokacijama te u odgovarajućim vremenskim razdobljima, najčešće korišten model simulacije disperzije onečišćujuće tvari, zbog svoje robusnosti i jednostavnosti, jest Gaussov model disperzije onečišćenja.



Slika 28. Profil raspodjele koncentracije onečišćujuće tvari prema Gaussovom modelu⁹⁵

Ovaj model računa vrijednosti koncentracije onečišćujuće tvari na svakom unaprijed definiranom mjestu, a prema unaprijed definiranim meteorološkim podacima. Formiranje perjanice dima (podizanje, transport, difuzija i taloženje) pod izravnim je utjecajem satno definiranih meteoroloških podataka koji mogu biti rezultat mjerenja *in situ* ili procijenjeni.

3.1.2 Štetni učinci onečišćenosti zraka na zdravlje ljudi

Onečišćenje zraka je lokalni, paneuropski i globalni problem, a posebice stoga što onečišćujuće tvari emitirane u jednoj zemlji translokacijom kroz atmosferu mogu biti odložene u druga, udaljena mjesta i regije, gdje mogu ugroziti kvalitetu zraka. Takve mehanizme nazivamo prekogranična ili transgranična onečišćenja. Znači, može se reći da onečišćenje zraka, osim što šteti zdravlju ljudi i okolišu u cjelosti, ne poznaje i ne priznaje geopolitičke granice.

Značajan dio stanovništva na Zemlji, posebice u Europi, živi u urbanim sredinama, gdje se prekoračenja standarda kvalitete zraka i onečišćenja ozonom, dušikovim oksidima i lebdećim česticama neizbježna pojava koja predstavlja ozbiljnu prijetnju zdravlju, slika 29.

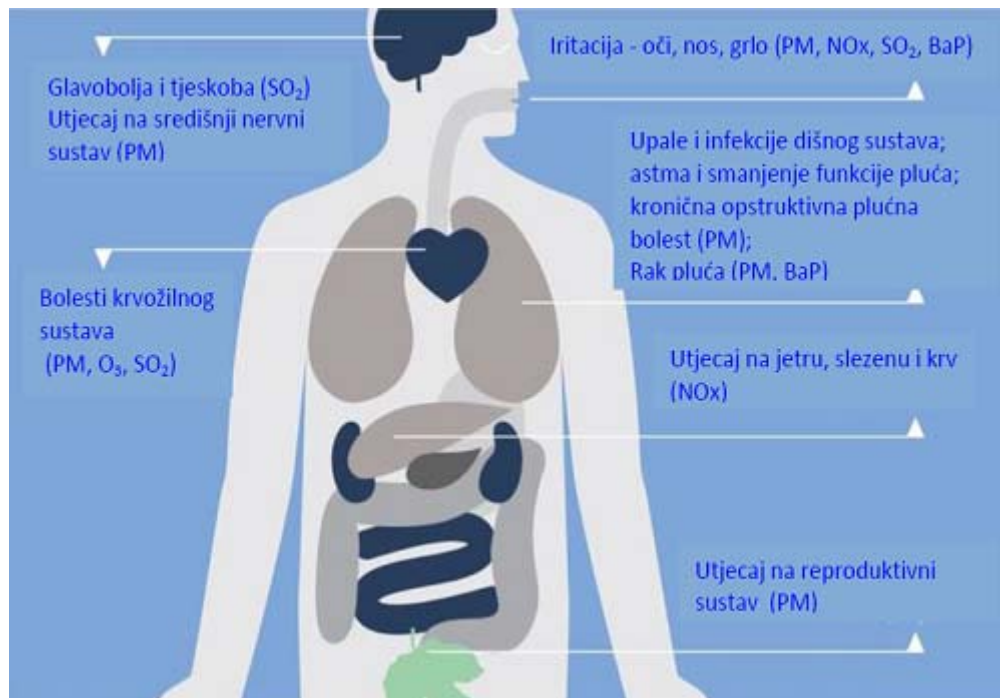


Slika 29. Prekomjerno onečišćenje zraka često je posljedica neodrživog upravljanja zaštitom okoliša u sektorima kao što su industrija, energetika, gospodarenje otpadom i promet⁹⁶

Naime, lebdeće čestice i prizemni ozon, danas se smatraju onečišćujućim tvarima koji najviše ugrožavaju ljudsko zdravlje. Izloženost tijekom najveće koncentracije i dugotrajna izloženost ovim onečišćivačima ovise o težini utjecaja, od narušavanja respiratornog sustava do preuranjene smrti. Posljednjih je godina oko 40% europskog gradskog stanovništva vjerojatno bilo izloženo vanjskim koncentracijama krupnih lebdećih čestica (PM_{10}) koje premašuju ograničenja Europske unije postavljena radi zaštite ljudskog zdravlja. Moguće je da je do 50% gradskog stanovništva bilo izloženo razinama ozona koje premašuju ciljne vrijednosti Europske unije. Procijenjeno je da sitne lebdeće čestice ($PM_{2,5}$) u zraku skraćuju očekivano prosječno trajanje životne dobi u Europskoj uniji za više od osam mjeseci⁹⁶.

Prema podacima⁹⁶ Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), gotovo sedam milijuna ljudi svake godine umre od posljedica zagađenog zraka, što znači da je zagađenje zraka krivo za svaku osmu smrt, pri čemu se onečišćen zrak smatra odgovornim za bolesti dišnih puteva, a povezuje se i s bolestima srca i rakom, slika 30.

Prema istom izvoru, zagađenje zraka veći je rizik za zdravlje nego se dosad mislilo, osobito za bolesti srca i moždani udar. Zemlje s najvećim postotkom onečišćenja su u jugoistočnoj Aziji i zapadnoj tihooceanskoj regiji gdje se gotovo 3,3 milijuna smrti povezuje sa zagađenjem prostora, a 2,6 milijuna s onečišćenjem zraka na otvorenom. Skoro 4,3 milijuna smrtnih slučajeva diljem svijeta samo u 2012. godini povezuje se s onečišćenjem zraka zbog kuhanja na štednjaku na ugljen, drva i biomasu.



Slika 30. Utjecaj onečišćujućih tvari u zraku na zdravlje čovjeka⁹⁷

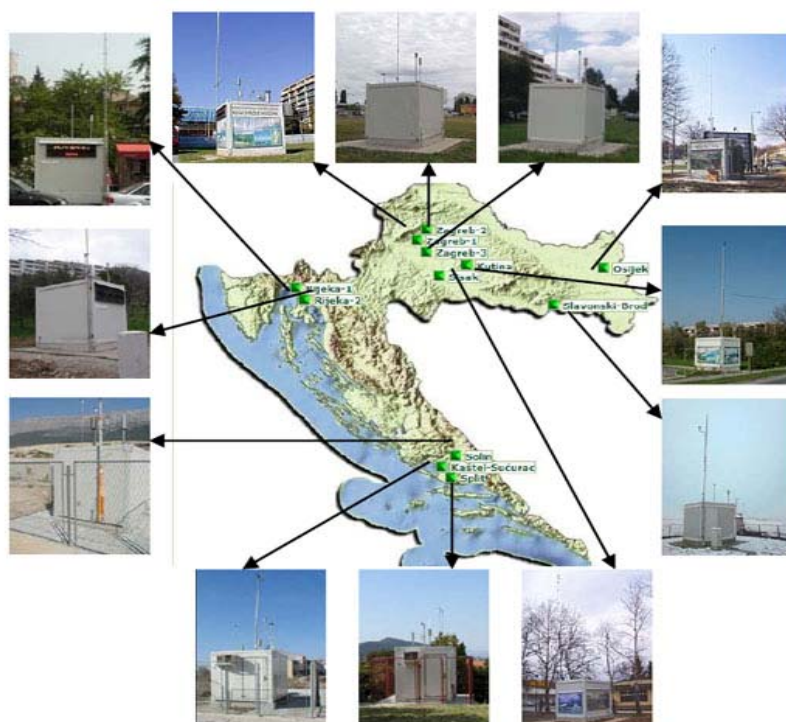
Procjenjuje se da je onečišćenje zraka na otvorenom uzrokom oko 40 % ishemijskih bolesti srca, 40 % moždanih udara, 11 % kronične opstruktivne bolesti pluća, 6 % slučajeva raka pluća i 3 % slučajeva akutne respiratorne infekcije kod djece, dok se za onečišćenje zraka u zatvorenim prostorima danas smatra krivim za 34 % moždanih udara, 26 % ishemijske bolesti srca, 22 % kronične opstruktivne bolesti pluća, 12 % slučajeva akutne respiratorne infekcije djece i oko 6 % slučajeva raka pluća⁹⁶.

Onečišćenje zraka utječe na sve ljude, no važno je napomenuti da ne utječe na sve u jednakoj mjeri i na jednak način. Zbog veće gustoće stanovnika, onečišćenju zraka izloženiji su ljudi koji žive u urbanim sredinama, a neke su skupine ranjivije od drugih, poput ljudi koji pate od bolesti krvožilnog i dišnog sustava, ljudi s osjetljivim dišnim putovima, alergijama dišnog trakta, starijih i djece.

Iako se kakvoća zraka u Europi znatno popravila u posljednjih nekoliko desetljeća, onečišćenje zraka i dalje ostaje glavni okolišni čimbenik povezan s bolestima koje se mogu spriječiti i preranom smrtnošću. Naime, onečišćen zrak u EU još uvijek ima značajne negativne utjecaje na veći dio prirodnog okoliša Europe, a prema izjavama stručnjaka međunarodne Organizacije za ekonomsku suradnju i razvoj (engl. *Organization for Economic Cooperation and Development*, OECD), onečišćenje zraka u gradovima postat će do 2050. glavni okolišni uzrok smrtnosti u svijetu, ispred zagađene vode i nedostatka higijenskih mjera⁹⁸.

3.1.3 Praćenje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj

Temeljem Zakona o zaštiti zraka, mjerenje onečišćujućih tvari u zraku Republike Hrvatske obavlja se putem državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka, slika 31, koja je u nadležnosti Državnog Hidrometeorološkog zavoda, i pod nadzorom Ministarstva zaštite okoliša i prirode, te putem lokalnih mreža u nadležnosti županija, gradova i općina⁹⁹. Ujedno, u okolini izvora onečišćavanja zraka, onečišćivači osiguravaju praćenje kakvoće zraka putem postaja posebne namjene koje su sastavni dio lokalnih mreža (npr. Rafinerija nafte u Sisku).



Slika 31. Mjerne postaje u državnoj mreži⁹⁹

Državna mreža za trajno praćenje kakvoće zraka sastoji se od ukupno 21 mjerne postaje, od kojih je 20 postaja uspostavljeno sukladno Uredbi o utvrđivanju lokacija postaja u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (NN br. 4/02), a jedna postaja u Slavonskom Brodu sukladno Planu zaštite i popravka kakvoće zraka (NN br. 61/08). U sklopu Državne mreže od 2010. god. dostupni su podaci o kakvoći zraka sa tri automatske mjerne postaje s područja Splitsko-dalmatinske županije: Kaštel Sućurac, Solin i Split, koje je uspostavila tvrtka CEMEX Hrvatska d.d. (Cemex) u okviru provedbe mjera zaštite zraka propisanih u okviru postupka procjene utjecaja na okoliš. Sukladno Uredbi o utvrđivanju lokacija postaja u držav-

noj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka (NN br. 4/02) kojom su utvrđene lokacije i broj mjernih postaja, trebalo je na području Splita i Kaštelanskog zaljeva uspostaviti dvije postaje.

Prvenstvena namjena ove postaje je praćenje razina onečišćenosti zraka u naseljima i industrijskim područjima, a na njoj se mjeri koncentracija slijedećih onečišćujućih tvari: ugljikov (II) oksid (CO), dušikov (IV) oksid (NO₂), sumporov (IV) oksid (SO₂), lebdeće čestice PM₁₀, sumporovodik (H₂S), BTX (benzen, toluen, etilbenzen, o-p-m ksilen) te meteorološki parametri (temperatura, relativna vlažnost, brzina vjetera, smjer vjetera). U uzorcima čestica PM₁₀ kemijskom analizom se određuje sadržaj teških metala i poliaromatskih ugljikovodika.

Jedna od mjernih postaja za praćenje kakvoće zraka na državnoj razini je i mjerna postaja Sisak-1 koja se nalazi u Sisku u Ulici M. Cvetkovića, slika 32.



Slika 32. Mjerna postaja Sisak - 1

3.1.4 Stanje kakvoće zraka u Republici Hrvatskoj

Kvaliteta zraka u Republici Hrvatskoj prati se na temelju podataka dobivenih na mjernim postajama državne mreže i lokalnih mreža, odnosno na ukupno 139 postaja, od čega je 37 automatskih, 42 su klasične, a 60 postaja mjere samo taloženje iz zraka. U okviru postaja lokalne mreže prate kvalitetu zraka i postaje za posebne namjene.

Ministarstvo zaštite okoliša i prirode (MZOIP) koordinira aktivnosti vezane za praćenje kakvoće i sprečavanje onečišćenja zraka na državnoj razini te omogućava pristup u realnom vremenu podacima o koncentracijama onečišćenja na području državne mreže. Za mjerenja i prevenciju onečišćenja zraka na lokalnoj razini zadužene su jedinice regionalne i lokalne uprave i samouprave.

Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ) upravlja uspostavljenom državnom mrežom za praćenje kakvoće zraka i zadužen je za rad umjernog laboratorija koji obavlja provjeru tehničkih osobina mjernih instrumenata i rad kemijskog laboratorija koji provodi detaljne analize onečišćenja atmosfere.

S obzirom da su visoke koncentracije onečišćujućih tvari oduvijek predstavljale opasnost za zdravlje ljudi, Europska unija je prihvatila norme o kakvoći zraka (granične i tolerantne vrijednosti) s ciljem ublažavanja rizika za ljudsko zdravlje i stabilnost ekosustava. Tako su se, već od ranih 90-tih godina prošlog stoljeća, emisije onečišćujućih tvari iz velikih tzv. točkastih izvora općenito smanjile, što je posljedica povećane uporabe goriva s niskim sadržajem sumpora kao i proširenja mreže centraliziranog toplinskog sustava, pada broja industrijskih kapaciteta i gašenja ili zamjene "nečiste industrije" ekološki čistim tehnologijama. Za ilustraciju može poslužiti stanje u onečišćenosti zraka u Sisku, gdje je razina SO₂ značajno opala¹⁰⁰, slika 33, dok se u nekim većinom industrijskim područjima i dalje sporadično javljaju visoke koncentracije SO₂.



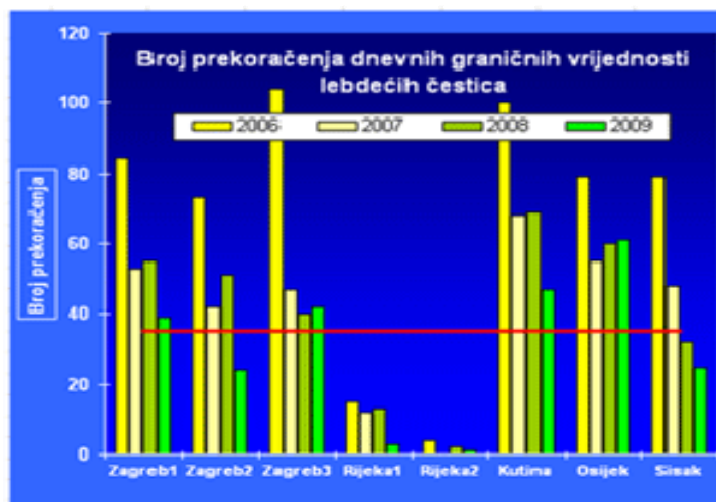
Slika 33. Kretanje srednje dnevne koncentracije SO₂ u zraku za razdoblje 2006.-2010. na mjernoj postaji Sisak -1

Zrak u Republici Hrvatskoj je često onečišćen visokim koncentracijama lebdećih čestica, PM₁₀, naročito u zimskim razdobljima, a najvažniji izvori ovih onečišćujućih tvari su promet, grijanje stambenih zgrada i industrija, slika 34.

Najveću opasnost za ljudsko zdravlje predstavljaju upravo najmanje lebdeće čestice promjera <2,5 µm - PM_{2,5} čije se praćenje koncentracije provodi za sada jedino na mjernoj postaji u Slavonskom Brodu.

Onečišćenju zraka uvelike doprinose i onečišćujuće tvari kojima je izvor cestovni promet, a što je normalna posljedica porasta životnog standarda koji prati povećanje broja vozila na cestama. Premda se danas koriste čiste tehnologije, poput primjene katalizatora na vozilima, i srednje godišnje koncentracije npr. NO₂ iz cestovnog prometa ne prekoračuju GV

srednjih godišnjih koncentracija, ovaj izvor i razine onečišćujućih tvari koje sudjeluju u stvaranju smoga i ozona (NO_2 , CO, benzen i lebdeće čestice PM_{10}) se ne smiju zanemariti.



Slika 34. Kretanje broja prekoračenja dnevnih graničnih vrijednosti lebdećih čestica, PM_{10} , u razdoblju 2006.-2009.

Agencija za zaštitu okoliša (AZO) prikuplja sve podatke o kakvoći zraka i održava Program vođenja informacijskog sustava zaštite okoliša (ISZO) na lokalnoj razini, a također omogućava pristup u realnom vremenu podacima o koncentracijama lokalnih mreža. Obrade-ni podaci sa svih postaja objavljuju se u godišnjim izvješćima o praćenju kvalitete zraka na području Republike Hrvatske koja izrađuje Agencija za zaštitu okoliša.

Po isteku kalendarske godine prikupljeni rezultati analize mjerenja koncentracija onečišćujućih tvari u zraku na urbanim postajama Državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka se analiziraju i prikazuju u obliku Godišnjeg izvješća. U svakom godišnjem izvješću se za svaku onečišćujuću tvar na svakoj postaji prikazuje ukupan broj mjerenja, obuhvat podataka u %, srednja godišnja vrijednost, medijan, najveća vrijednost i 98. percentil. Također se prikazuje učestalost pojavljivanja visokih koncentracija onečišćujućih tvari u odnosu na granične vrijednosti (GV) i tolerantne vrijednosti (TV). U posebnim kalendarskim prikazima, prikazuju se datumi pojavljivanja onečišćujućih tvari većih od GV i dugoročnog cilja za ozon, te TV i ciljne vrijednosti za ozon, s ukupnim brojem dana kada je došlo do prekoračenja.

Tako je npr. u Izvješću za 2011. godinu¹⁰¹ utvrđeno i prikazano da je zrak te godine bio najviše onečišćen česticama PM_{10} , B(a)P u česticama PM_{10} i ozonom, što je razvidno iz detaljnih prikaza sakupljenih podataka za savku pojedinu mjernu postaju.

Ovdje će, s obzirom na vrlo veliki broj prikupljenih podataka biti prikazani samo najvažniji rezultati praćenja koncentracija onečišćujućih tvari u zraku zabilježenih na mjernoj postaji Sisak – 1, uz prethodno pojašnjenje najvažnijih pojmova:

Kategorija kakvoće zraka utvrđuje se za svaku onečišćujuću tvar posebno jedanput godišnje za proteklu kalendarsku godinu;

Prva kategorija kakvoće zraka (I kategorija) – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon;

Druga kategorija kakvoće zraka (II kategorija) – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon;

Granična vrijednost (GV): granična razina onečišćenosti ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji, ili je najmanji mogući, rizik štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kada je postignuta ne smije se prekoračiti;

Tolerantna vrijednost (TV): granična vrijednost uvećana za granicu tolerancije;

Granica tolerancije: postotak granične vrijednosti za koji ona može biti prekoračena pod za to propisanim uvjetima

Dugoročni cilj za ozon (granična vrijednost): koncentracija ozona u zraku ispod koje se, prema sadašnjim znanstvenim saznanjima, ne očekuju izravni štetni učinci na zdravlje ljudi i/ili okoliš u cjelini. Ovaj cilj treba postići dugoročno, osim tamo gdje se ne može postići razmjernim mjerama, kako bi se osigurala učinkovita zaštita zdravlja ljudi i okoliša;

Ciljna vrijednost za ozon (tolerantna vrijednost): razina utvrđena s ciljem dugoročnog otklanjanja mogućnosti štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini, i koju, gdje je to moguće, treba postići u utvrđenom roku

Gornja granica procjenjivanja: propisana razina onečišćenosti ispod koje se ocjenjivanje onečišćenosti može obavljati kombinacijom mjerenja i metoda procjene na temelju standardiziranih matematičkih modela i/ili drugih mjerodavnih metoda procjene;

Donja granica procjenjivanja: propisana razina onečišćenosti ispod koje se ocjenjivanje onečišćenosti može obavljati samo pomoću metoda procjene na temelju standardiziranih matematičkih modela i/ili drugih mjerodavnih metoda procjene;

Najviša dnevna osmosatna srednja vrijednost koncentracija određuje se ispitivanjem osmosatnih srednjih vrijednosti, dobivenih iz podataka usrednjenih po satu i ažuriranih svaki sat;

Rezultati na postaji Sisak-1

Na mjernoj postaji Sisak-1 u 2011. godini mjeren je sadržaj ovih onečišćivača: SO₂, NO₂/NO_x, CO, PM₁₀, H₂S, benzen, te su uzeti uzorci PM₁₀ čestica u kojima je provedeno određivanje sadržaja teških metala Cd, Ni i As, sulfata te policikličkih aromatskih ugljikovodika benzo(a)pirena, benzo(a)antracena, benzo(b)flourantena, benzo(j)flourantena, benzo(ghi)perilena, benzo(k)flourantena, indeno(1,2,3-cd)pirena i dibenzo(a,h)antracena.

Na temelju izmjerenih vrijednosti ovih parametara izvršena je kategorizacija područja oko mjerne postaje Sisak-1, a na temelju čega je utvrđeno da je zrak na ovoj automatskoj mjernoj postaji bio I kategorije s obzirom na sadržaj CO te Cd, Ni i As u lebdećim česticama PM₁₀ te I

kategorije uvjetno, s obzirom na NO₂ i SO₂. Zrak je bio II kategorije, tj. onečišćen s obzirom na PM₁₀ i B(a)P, te uvjetno II kategorije za H₂S, tablica 3.

Tablica 3. Kategorizacija zraka na području grada Siska koje pokriva mjerna postaje Sisak-1 u 2011. godini¹⁰¹

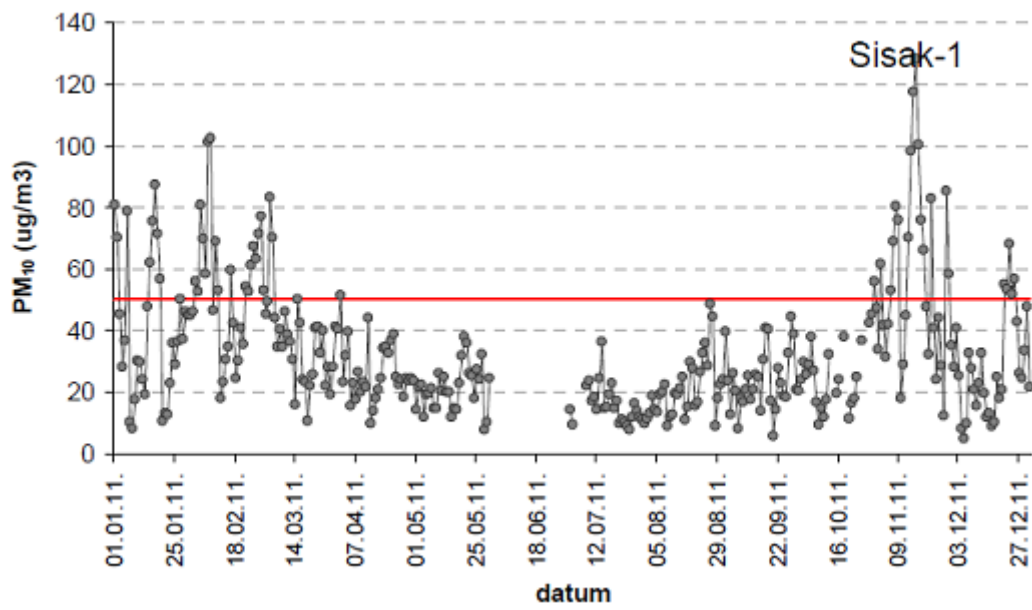
Onečišćujuća tvar	I kategorija C < GV	II kategorija C > GV
*NO ₂	I kategorija	
CO	I kategorija	
*PM ₁₀		II kategorija
*SO ₂	I kategorija	
*H ₂ S		II kategorija
PM ₁₀ (gravimetrija)		II kategorija
Cd u PM ₁₀	I kategorija	
Ni u PM ₁₀	I kategorija	
As u PM ₁₀	I kategorija	
B(a)P u PM ₁₀		II kategorija

Srednja godišnja koncentracija PM₁₀ iznosi 32.36 µg m⁻³ što je niže od propisana godišnja GV za PM₁₀, ali je tijekom mjernog razdoblja dopuštena vrijednost za dnevne koncentracije čestica PM₁₀ prekoračena 52 puta. Prema tome, zrak je razvrstan u II kategoriju uvjetno s obzirom na čestice PM₁₀ jer je obuhvat podataka manji od 90%. Utvrđena srednja vrijednost sadržaja benzena bila je 4.30 µg m⁻³, a obuhvat podataka iznosio je 63.29% te zrak nije kategoriziran s obzirom na benzen.

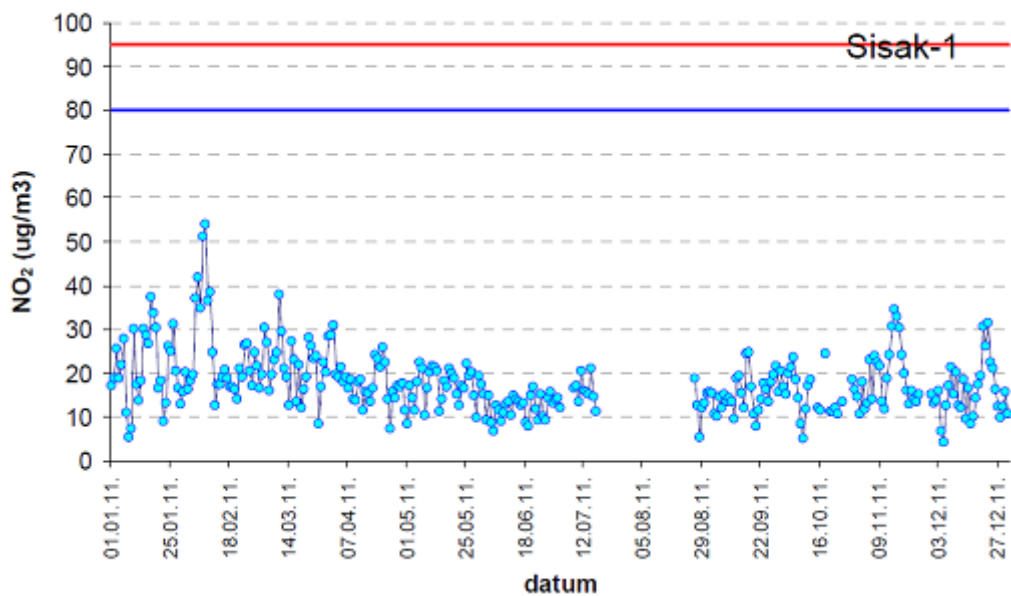
Najviša dnevna osmosatna koncentracija CO na razini godine dana iznosila je 3.01 µg m⁻³. Srednja godišnja vrijednost sadržaja H₂S bila je 1.17 µg m⁻³, što je niže od propisane granice koja iznosi 2 µg m⁻³, a broj prekoračenja satne GV je bio 48, te je zrak uvjetno svrstan u II kategoriju s obzirom na sadržaj H₂S, jer je obuhvat podataka iznosio 87.67%.

Dobiveni rezultati za 2011. godinu ukazuju da su izmjerene koncentracije čestica PM₁₀ prekoračene 150 puta u odnosu na GV, a ujedno i TV, slika 33, što je za znatno više od dozvoljenih 35 prekoračenja, pa je stoga i zrak svrstan u II kategoriju. U istom razdoblju nisu zabilježene 24 – satne koncentracije NO₂, SO₂, CO i H₂S iznad njihovih graničnih vrijednosti (GV), slike 34 – 37, dok isto ne vrijedi za kretanje srednjih dnevnih koncentracija benzena¹⁰¹, slika 38.

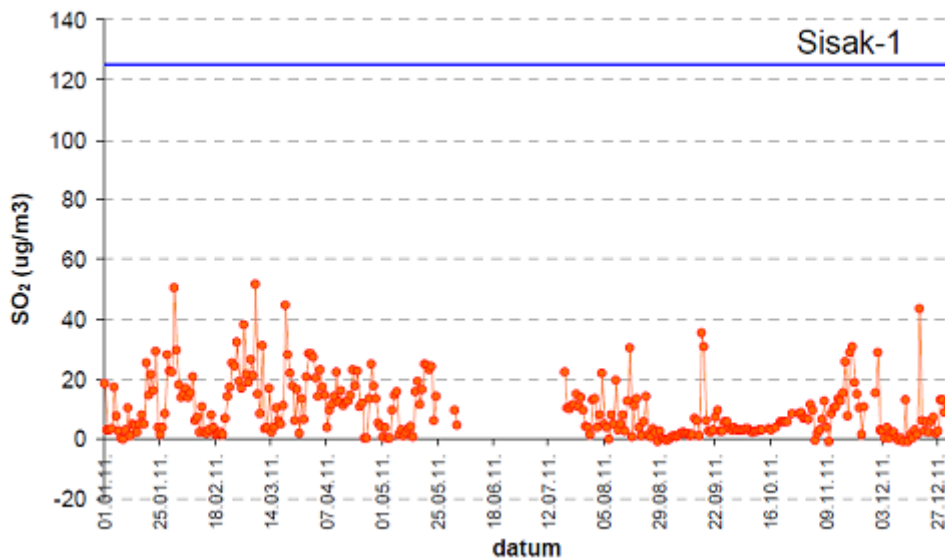
Kada bi željeli ukratko prikazati stanje kvalitet zraka u Republici Hrvatskoj, tada bi prema rezultatima praćenja razina onečišćujućih tvari¹⁰² u 2012. godini, čije su koncentracije prelazile tolerantne vrijednosti kvalitete zraka (TV), mogli zaključiti da je zrak u RH uglavnom čist ili neznatno onečišćen (I. kategorija), dok je u pojedinim urbanim područjima umjereno i prekomjerno onečišćen (II. i III. kategorija).



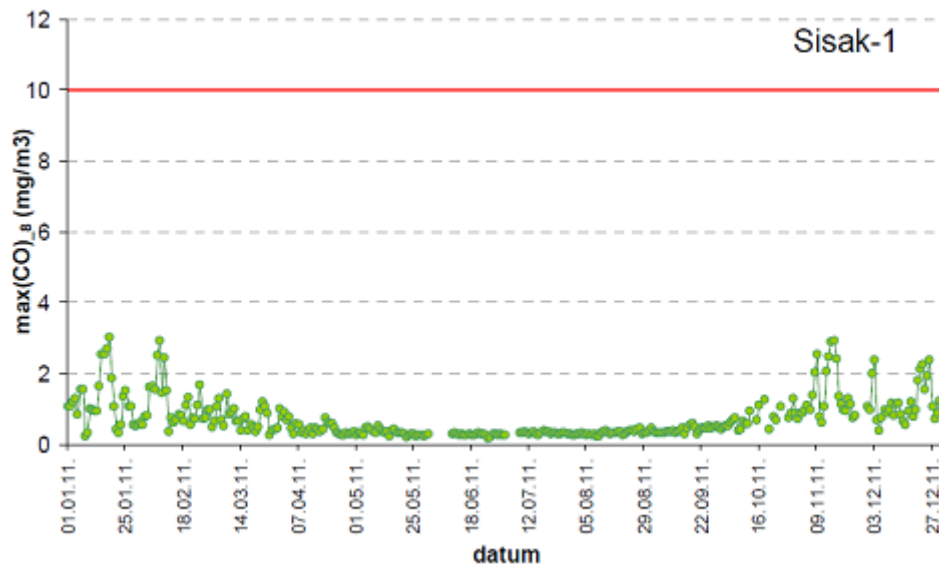
Slika 33. Godišnji hod 24-satnih koncentracija PM_{10} na postaji Sisak-1 tijekom 2011. god. Crvena crta označava GV koja iznosi $50 \mu\text{g m}^{-3}$



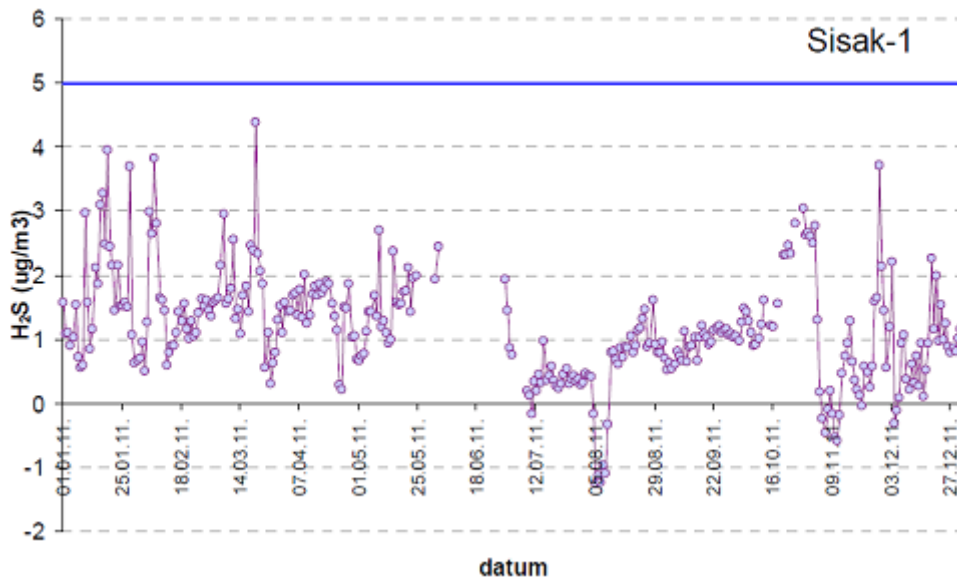
Slika 34. Godišnji hod 24-satnih koncentracija NO_2 na postaji Sisak-1 tijekom 2011. god. Crvena crta označava TV koja iznosi $95 \mu\text{g m}^{-3}$, a plava GV koja iznosi $80 \mu\text{g m}^{-3}$



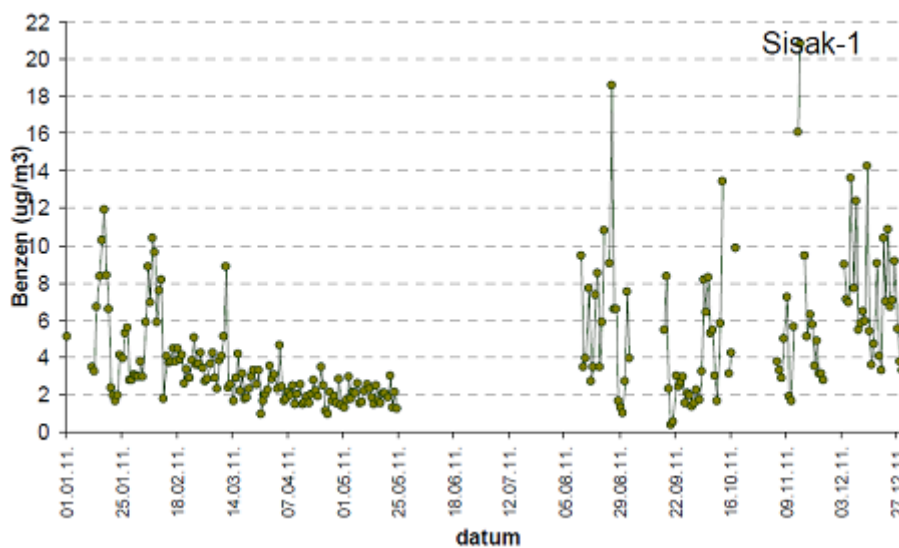
Slika 35. Godišnji hod 24-satnih koncentracija SO₂ na postaji Sisak-1 tijekom 2011. god. Plava crta označava 24-satnu GV koja iznosi 125 $\mu\text{g m}^{-3}$.



Slika 36. Godišnji hod najviših dnevnih osmosatnih koncentracija CO na postaji Sisak-1 tijekom 2011. god. Crvena crta označava GV koja iznosi 10 mg m^{-3} .



Slika 37. Godišnji hod srednjih dnevnih koncentracija H_2S na postaji Sisak-1 tijekom 2011. godine. Plava crta označava GV za 24-satne koncentracije koja iznosi $5 \mu g m^{-3}$ i ne smije biti prekoračena više od 7 puta.



Slika 38. Godišnji hod srednjih dnevnih koncentracija benzena na postaji Sisak-1 tijekom 2011. godine. Godišnja GV iznosi $5 \mu g m^{-3}$.

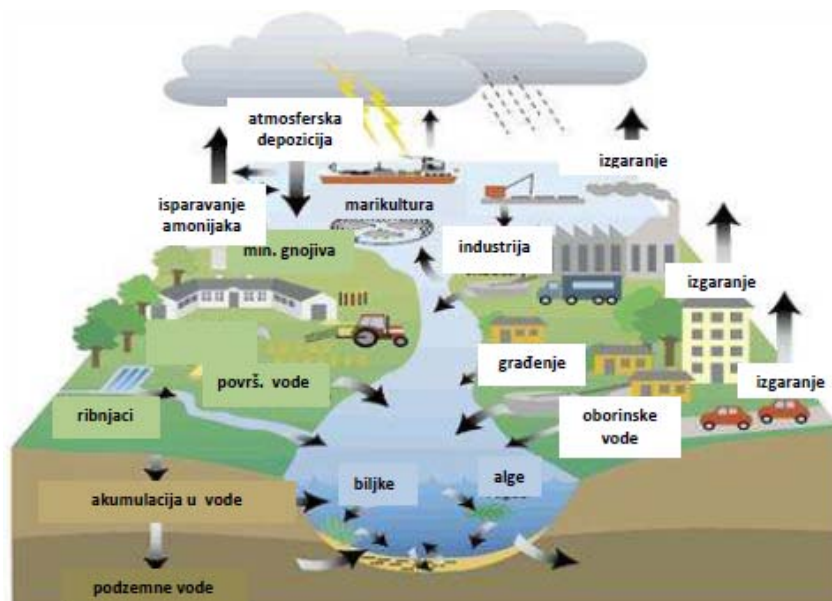
Prema istom izvješću i podacima za razdoblje od 2005. do 2011. godine povišen sadržaj lebdećih čestica PM_{10} zabilježen je u većim gradovima sjeverne Hrvatske (Zagreb, Kutina i Sisak), i to kao izravna posljedica prometa i industrije. Prekoračenja vrijednosti propisanih za H_2S i lebdeće čestice PM_{10} bila su u tom razdoblju zabilježena i u Slavonskom Brodu.

Prekoračenje granične vrijednosti (GV) za NH_3 zabilježeno je na postaji u Kutini, a visoke vrijednosti SO_2 na postajama oko rafinerije nafte u Rijeci te na postaji u centru Splita.

I konačno, u odnosu na 1990. godinu emisije glavnih onečišćujućih tvari u RH pokazuju opći trend smanjenja, što je, između ostaloga rezultat plinifikacije, zabrane prodaje benzina sa TEO, modernizacije voznoga parka, uporabe kvalitetnijega goriva s nižim sadržajem sumpora, razvoja javnoga prijevoza, a u posljednjih nekoliko godina i ekonomske krize koja je utjecala na pad industrijske proizvodnje u Republici Hrvatskoj.

3.2 Unošenje onečišćujućih tvari u okoliš emisijom u vode

Onečišćujuće tvari u okolišu koje potječu iz najrazličitijih izvora, mogu se osim zrakom u okoliš širiti i vodom. S obzirom da voda trajno kruži planetom u hidrološkom kruženju te putem oborina (kiša, snijeg, tuča, rosa) pada na tlo, procjeđuje se u tlo, a s njega se dijelom isparava, dio primaju biljke, a dio protječe do podzemne vode, a iz njih u vodotoke, jezera i more, dio je vezan u ledenjake, ledene kape, dio je u oblacima atmosfere, na sastav vode utječe vrlo veliki broj čimbenika. Zbog toga se često u vodi mogu nalaziti i različite onečišćujuće tvari koje pridonose iz otpadnih voda iz kućanstava i industrije, otpadnih voda iz procesa proizvodnje energije, voda koje otječu ili se procjeđuju s odlagališta otpada, s poljoprivrednoga zemljišta ili s cesta, itd., slika 39.



Slika 39. Izvori onečišćenja vode¹⁰³

Tako npr. onečišćujuće tvari u vodu dolaze i iz tla koje sadrži hranjiva, a neke se, poput nitrata, iz njih ispiru tijekom obrade poljoprivrednih površina, te se izlijevaju u obližnji vodotok. Nadalje, pojedini metali vezani u tlu, poput aluminija i magnezija, a koje raznim kemijskim reakcijama u tlu, mogu biti otpušteni u vodu, štetno djeluju na živi svijet u vodi i nerjetko mogu uzrokovati pomor riba. U svojoj masi snijeg prima i zadržava onečišćujuće tvari koje se u proljeće, s promjenom temperature, izliju u rijeke i potoke te postupno nalaze put do jezera.

Tako se kiselost jezera može naglo promijeniti u vrijeme odlaganja jaja vodenih organizama, pa cijeli pomladak može biti deformiran ili jednostavno nestati. Ipak, sva ova onečišćenja, koliko god bila značajna, ne predstavljaju opasnost koja se javlja u okolišu usljed onečišćenja koje uzrokuje čovjek.

S poljoprivrednih tala na kojima se koriste pesticidi, a koji sadrže više od 450 aktivnih sastojaka biocidnog učinka, velike količine ostataka pesticida ulaze u okoliš putem erozijskog nanosa. Ostaci mineralnih gnojiva - fosfata i nitrata, različite toksične tekućine iz silosa, gnojovka iz svinjogojskih i peradarskih farmi, mnoštvo farmaceutskih proizvoda – antibiotika, hormonskih preparata, inhibitora rasta i sredstava za dezinfekciju završavaju u vodi, iz koje se na više načina mogu širiti u okoliš i konačno završiti u živim organizmima, gdje mogu prouzročiti štetu po zdravlje.

Ostali izvori onečišćujućih tvari koje u okoliš dopijevaju otpadnim vodama, svakako su industrija, eksploatacija i prerada metalnih ruda, proizvodnja energije, obrada i odlaganje otpada, promet i druge djelatnosti, koje svaka na svoj način ostavljaju trag štetnim učinkom na okoliš.

3.2.1 Prijenos onečišćujućih tvari vodom

Prema definiciji¹⁰⁴ otpadne vode sadrže tekući otpad otopljen ili emulgiran u vodi, odnosno kruti otpad dispergirani u vodi, potječu iz kućanstava naselja i gradova (uključuju i organski, fekalni otpad), tvornica i industrijskih pogona ili poljoprivrednih djelatnosti. Njihovim ispuštanjem iz kanalizacije (točkasti izvori) bilo ispiranjem iz tla u površinske kopnene vode (potoke, rijeke, jezera) ili more kao difuzni izvor, može se onečistiti ili zagađiti, odnosno smanjiti uporabna vrijednost voda u koje dopijevaju.

Otpadne vode se razvrstavaju¹⁰⁵ u tri skupine:

- **kućanske otpadne vode** – nastale uporabom sanitarnih trošila vode u kućanstvu, hotelima, uredima, kinima, sportskim dvoranama i objektima, sanitarnim čvorovima za radnike industrijskih pogona;
- **industrijske ili tehnološke otpadne vode** – nastale upotrebom vode u procesu rada i proizvodnje, u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima, te rashladne vode, i
- **oborinske otpadne vode** – nastale od oborina koje se više ili manje onečišćuju u dodiru s nižim slojevima atmosfere, površinama tla, krovovima i slično.

Ove tri skupine otpadnih voda uobičajeni su sastav komunalnih otpadnih voda, a njima se mogu priključiti i otpadne vode od pranja javnih prometnih površina i eventualno procjedne vode s odlagališta neopasnog otpada. Na žalost, još uvijek se otpadne vode nerjetko ispuštaju u okoliš bez ikakvog pročišćavanja, kako je prikazano u slici 40.

Između velikog broja različitih onečišćujućih tvari koje vodom dopjevaju u okoliš, te se vodnim putovima i šire u okolišu, svakako vrlo važnu ulogu imaju industrijske ili, kako ih još nazivaju tehnološke, otpadne vode.



Slika 40. Nekontrolirano ispuštanje nepročišćenih otpadnih voda u okoliš¹⁰⁶

Sastav ovih otpadnih voda uglavnom zavisi od industrijske grane u kojoj nastaju, odnosno vrste djelatnosti. Za pretpostaviti je da će se otpadne vode iz procesa oplemenjivanja ruda, prehrambene industrije i procesa eksploatacije i prerade nafte u mnogome razlikovati. Temeljna razlika među ovim otpadnim vodama s onečišćujućim tvarima vrlo širokog spektra, je njihova podložnost biološkoj razgradljivosti, te ih se stoga može podijeliti u dvije osnovne skupine¹⁰⁷:

- **biološki razgradive** – one otpadne vode koje sadrže biološki razgradive onečišćujuće tvari te se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama, odnosno odvoditi zajedničkom kanalizacijom (npr. iz nekih prehrambenih industrija) i
- **biološki nerazgradive** – one otpadne vode koje sadrže biološki nerazgradive onečišćujuće tvari, te se moraju podvrći prethodnom postupku pročišćavanja prije ispuštanja odnosno miješanja s gradskom otpadnom vodom (npr. iz kemijske, metalne industrije i sl).

Kako je već navedeno, svaka djelatnost (industrija, poljoprivreda, obrada otpada, promet, itd.) predstavlja specifičan izvor onečišćujućih tvari koje ispušta s otpadnim vodama, tako pojedine industrijske otpadne vode mogu sadržavati otrovne ili teško razgradive onečišćujućih tvari koje ugrožavaju živi svijet okoliša (npr. teški metali, kiseline, lužine, nafta i naftni derivati, masti i mineralna ulja, radioaktivni izotopi, itd.).

Ovakve otpadne vode je potrebno pročistiti kako bi se uklonile toksične i postojeone onečišćujuće tvari koje se u protivnom mogu nakupljati u živim organizmima.

Ovdje je važno spomenuti i oborinske otpadne vode koje se uvjetno smatraju čistim vodama, iako na svom putu ispiru atmosferu i prema površini zemlje prenose sve onečišćujuće tvari koje su ranije ispuštene u atmosferu. Primjer za to su kisele kiše, koje ugrožavaju šume, građevine i slično, te crvene ili žute kiše koje nastaju kao posljedica ispiranja pustinjske prašine koja dopire čak iz Afrike. U skupinu oborinskih otpadnih voda, kojima se u okolišu dispergiraju onečišćujuće tvari, mogu se svrstati i vode koje nastaju topljenjem snijega, kada, kad sva nečistoća prikupljena tijekom razdoblja niskih temperatura, dospijeva u kanalizaciju, a otuda u prirodne recipijente¹⁰⁷.

S obzirom da su ugljikovodici čest uzrok onečišćenja okoliša, to na naftnoj i petrokemijskoj industriji leži velika odgovornost za rješavanje problema onečišćenja okoliša ovom vrstom onečišćujućih tvari. S tim u svezi, industrije razvijenih zemalja, pa tako i Hrvatske, su već šezdesetih godina prošlog stoljeća pokrenule istraživanja u suradnji sa znanstvenim institucijama u cilju rješavanja problema onečišćenja okoliša naftnim ugljikovodicima i unapređenju sustava zaštite okoliša u akcidentnim slučajevima. O ovoj problematici, sve industrije nafte u svojim godišnjim izvješćima daju prikaze eventualnih nezgoda i mogućih onečišćenja okoliša ugljikovodicima gdje se prikazuju količine proličenih ugljikovodika i konačna rješenja u smislu zaštite okoliša od njihove disperzije.

Tako npr. u Ininom Izvješću za 2012. godinu¹⁰⁸ se mogu naći uz podatke o ispuštanju tehnoloških, oborinskih, rashladnih i sanitarnih voda, koje se, gdje je to bilo potrebno, pročičavaju fizikalno – kemijsko – biološkim postupcima i podaci o ispuštanju ugljikovodika u okoliš ili sprječavanju ove pojave u incidentnim situacijama. Dani su podaci o broju izlivanja ugljikovodika volumena većeg od 1m³, pri čemu je u okoliš dospjelo ukupno 145,5 m³ ugljikovodika. Odmah nakon otkrivanja incidenta, poduzete su sve potrebne mjere te su sva onečišćenja prouzročena ovim izlivanjima uspješno sanirana, tako da niti jedno vodno tijelo nije bilo znatnije ugroženo ispuštanjem otpadnih voda iz postrojenja Ine. Iznimka je jedan slučaj istjecanja ugljikovodika iz podzemlja u more, no i ova količina ugljikovodika je zadržana unutar zaštitne brane i nije dozvoljeno njene širenje u otvoreno more.

Unos ugljikovodika u okoliš, osim iz proizvodnih postrojenja za preradu nafte, moguć je i njenim transportom kao i transportom njenih derivata, bilo riječnim ili morskim putovima, što predstavlja svakodnevni rizik za moguća onečišćenja voda¹⁰⁹. Dosadašnji slučajevi izlivanja nafte, posebice na moru, izazivali su veliku medijsku pozornost, no ova onečišćenja ne smatraju se i najznačajnijima. Naime, vrlo značajno narušavanje morskog ekosustava događa se i pri svakodnevnim operacijskim i slučajnim onečišćenjima od brodova, posebice tankera. S obzirom na način skladištenja tereta na brodu, njegovom manipuliranju pri prekrcaju, kao i u slučajevima pomorskih havarija, dio tereta može se izliti i dospjeti u more. Pritom dolazi do onečišćivanja uljima i elementima u tragovima, posebno metalima

More je danas izvanredno značajna prometnica kojom se, uz naftu, prevozi glavina i drugih tereta u međunarodnoj robnoj razmjeni, pa je i većina onečišćenja mora uzrokovana upravo pomorskim aktivnostima. Pri tome, razne opasne tvari poput kemikalija i ulja koja se prevoze morskim putem u razlivenom stanju, predstavljaju znatno veću opasnost za plovidbu i očuvanje morskog okoliša od ostalih tereta.

Unos onečišćujućih tvari u okoliš i njihovo širenje, moguće je i procjednim vodama iz odlagališta otpada¹¹⁰. S obzirom da je još uvijek odvoženje otpada na velika odlagališta najpopularnija metoda gospodarenja otpadom u nas i u svijetu, a mnoga od njih nisu opremljena prikladnim sustavima za suzbijanje emisija štetnih tvari u okoliš, odlagališta otpada predstavljaju značajan izvor onečišćenja okoliša.

Naime, odlagališta otpada, funkcioniraju kao golemi mikrobiološki i kemijski reaktori, u kojima početni stadij stabilizacije otpada prati oslobađanje procjednih voda i plinova, a mogućnost njihova nekontroliranog prodora i širenja u okoliš, posebno je značajno pitanje. Postoje brojna izvješća u literaturi koja pokazuju da otpuštanje različitih organskih i anorganskih onečišćujućih tvari iz odlagališta otpada bez zaštitnih sustava, može dovesti do zagađenja podzemnih voda, što je vrlo česta pojava u blizini odlagališta mješovitog obilježja na koja je, uz kućanski, odlagan i proizvodni otpad.

Nažalost se još uvijek ponegdje otpad nekontrolirano odlaže na obale, bivše rukavce, pa i u same vodotoke, kanale ili napuštene iskope šljunka, pa većinu lokalnih onečišćenja, odnosno onečišćenja na manjim vodotocima izaziva upravo ovakvo odlaganje otpada različitog sastava, od kojeg je dio i opasan. Budući da većina postojećih odlagališta otpada uglavnom nisu građena sukladno važećim propisima, dio procjednih voda iz tih odlagališta nekontrolirano završava u okolišu i ugrožava kakvoću voda, što je posebno rizično u krškim područjima. Posebnu opasnost za vode, općenito, čini neadekvatno riješena obradba i odlaganje opasnog otpada, te nelegalno odlaganje ili čak izravno ispuštanje u vodotoke.

Osim navedenih djelatnosti i njihovog mogućeg utjecaja na onečišćenje okoliša vodnim putovima, svakako jedno od značajnijih mjesta onečišćenje okoliša otpadnim i procjednim vodama iz poljoprivrede. Naime, na poljoprivredu otpada 70 - 90 % ukupne svjetske potrošnje¹¹¹ vode. Održivo gospodarenje tom vodom, koje se prije svega odnosi na racionalno korištenje kao i zaštita od njenog onečišćavanja. Zahvati u uzgoju bilja koji se redovito primjenjuju u poljoprivredi kao što je gnojidba mineralnim i organskim gnojivima i primjena kemijskih zaštitnih sredstava, koja su obično lako topljiva u vodi, štetno djeluju na kvalitetu i količinu raspoložive vode procjeđivanjem u dublje slojeve tla, te se ove onečišćujuće tvari izravno unose u podzemne vode.

3.2.2 Učinci štetnih tvari u vodi na zdravlje ljudi

Voda je najvažniji sastojak ljudskog organizma u čijem sastavu sudjeluje s 2/3 i neizostavna je za odvijanje svih procesa potrebnih za održavanje ljudskog organizma. Voda održava ravnotežu sustava, ona je medij putem kojega se tijelo opskrbljuje prijeko potrebnim hranjivim tvarima i mineralima, regulira tjelesnu temperaturu, izlučuju otpadne tvari i toksini iz organizma.

Bez vode se ne može preživjeti dulje od tjedan dana, pri ekstremnim temperaturama i kraće. Stoga je, kako bi naš sustav funkcionirao neizmjenjivo važno unijeti potrebne dnevne količine vode.

No, nije rijetka pojava da ta ista, prijeko potrebna tekućina, uz sve svoje blagotvorne učinke u sebi krije i brojne opasnosti ako sadrži neželjene tvari štetne po naše zdravlje i za sve druge žive organizme na Zemlji. Jer, u vodotocima i podzemnoj vodi završava velika količina otpadnih voda iz industrije i poljoprivrede kojima se u okoliš unose metali, ostaci pesticida, lijekovi, kozmetički proizvodi, boje, deterdženti, ulja itd., od kojih je vrlo mali broj razgradljiv dok većinu čine biološki nerazgradljive nečisti.

Iako su neke od navedenih onečišćujućih tvari, poput metala, značajan čimbenik u vodenom okolišu, jer u mnogim slučajevima o njima ovisi i bioraznost vodenog ekosustava, njihova prisutnost u povećanim koncentracijama može imati različite toksične učinke na žive organizme u vodi, a posredno i na čovjeka. Gotovo da nema područja, pa tako niti voda, koje ne sadrže teške metale, poput olova, žive i kadmija, koji se najčešće akumuliraju i vrlo toksično djeluju na organizam.

Olovo – Olovo, koje se u okolišu nalazi od najranije povijesti, je opći metabolički otrov, a toksični reprodukcijски učinci u sisavaca, uključujući ljude, obično su posljedica visokih razina izloženosti pri akcidentalnim trovanjima ili zbog profesionalne izloženosti. U suvremeno doba, izloženost olovu u okolišu je moguća zbog oslobađanja olova iz prirodnih izvora, a još više zbog ljudskih djelatnosti kao što je industrija, loženje ugljenom i naftom, izgaranje čvrstog otpada, uporaba olovnih boja, a sve manje iz ispušnih plinova vozila zbog uporabe olovnog benzina, što je napušteno u velikom broju država. Unošenje olova u organizam može biti uzrokovano i uzimanjem onečišćene hrane i vode, a posljedice su višestruke s obzirom napada mnoge organe jer se prenosi krvlju i raspoređuje u krv, bubrege, jetru, kosti i druga tvrda tkiva.

Još nisu do kraja istraženi učinci i mehanizmi djelovanja niskih razina izloženosti olovu, pogotovo kada se radi o izloženosti olovu djece prije samoga rođenja. U suvremeno doba, opisani su i njegovi štetni učinci na reprodukcijску funkciju kod žena izloženih ovom teškom metalu¹¹².

Kadmij – Kadmij je metal bez poznate fiziološke uloge kod sisavaca, uključujući ljude, ali s dokazanim brojnim toksičnim učincima u organizmu. U okoliš dolazi djelomice iz prirodnih, ali najviše iz antropogenih izvora, prije svega emisijom iz industrijskih izvora, od obrade otpada te obogaćivanja tala kanalizacijskim muljem i fosforim gnojivima. Kadmij se u organizam najčešće unosi onečišćenom hranom, kao što su žitne pahuljice, riža, krumpir, iznutrice, ribe i plodovi mora - mekušci i školjkaši. Apsorbirani kadmij se u organizmu, bilo da je unesen ingestijom ili inhalacijom, prenosi putem krvi i raspoređuje akumulirajući se u bubrežima, mišićima i jetri.

Sve do 90.-ih godina prošlog stoljeća nije bilo sigurnih dokaza da je kadmij reproduktivni otrov u ljudi, a i podaci u pokusnih glodavaca bili su do tada oskudni. Tijekom posljednja dva desetljeća javlja se sve više dokaza u literaturi¹¹² da metali, među kojima osobito kadmij, mogu imati inhibirajući učinak na reprodukcijске organe.

Arsen – utvrđen u našim vodama predstavlja poseban problem, jer je još pogubniji za organizam od do olova i kadmija. Pojava arsena u vodi posljedica je prirodnih procesa kao što je otapanje stijena koje sadrže arsen, biološke i vulkanske aktivnosti, a njegovi su antropogeni izvori rudarstvo, fosilna goriva i pesticidi. Preparati koji sadrže arsen danas se rabe u drvenoj industriji pri zaštiti drvenih predmeta¹¹³.

Redovita konzumacija vode s povišenim koncentracijama arsena uzrokuje kardiovaskularna oboljenja, povišeni krvni tlak i srčani udar dok dugotrajno korištenje veće koncentracije (više od 50 mikrograma na 1 litru vode) može uzrokovati rak pluća, kože, bubrega i mjehura¹¹⁴. Rezultati domaćih istraživanja¹¹⁵ pokazali su kako je više od 120 tisuća ljudi koji žive na području Slavonije izloženo dugotrajnoj konzumaciji arsena u koncentraciji koja je u nekim područjima i 10 puta veća od dozvoljene, što predstavlja više nego alarmantan podatak.

Potpuni mehanizam štetnog djelovanja arsena u organizmu još nije poznat. Kronično trovanje arsenom može biti posljedica nakupljanja spojeva arsena u organizmu, kao posljedica konzumiranja vode s povećanom koncentracijom arsena, iako su trovanja zabilježena i pri nižim koncentracijama¹¹³ (oko 2 $\mu\text{g L}^{-1}$). Najčešće promjene u organizmu uzrokovane unosom arsena u tijelo su: oštećenje funkcije jetre, dijabetes, hipertenzija, karcinom kože, pluća i unutrašnjih organa, itd.

Ugljikovodici – Među onečišćenjima koja vodama dopijevaju u okoliš nalaze se i ugljikovodici koji se iz različitih antropogenih izvora ispuštaju u otpadne vode, pa njima u vodotokove, ili pak izlivanjem u incidentnim situacijama dopijevaju na tlo pa otuda u površinske i podzemne vode. Uloga i značaj npr. mineralnih ulja, sirove nafte i naftnih derivata u povijesti tzv. kemijskih nesreća ili ekoloških katastrofa posebno je zapažena, o čemu će biti riječi u posebnom poglavlju. Ovi spojevi kada uđu u okoliš, u njemu ostavljaju tragove svoga štetnog djelovanja na različite načine, od samog nagomilavanja na površini vode, npr. izlivanje nafte u more, pri čemu svojim fizikalnim svojstvima ugrožava floru i faunu jer sprječava fotosintezu, disanje i hranjenje, pa do ulaska u hranidbeni lanac i pojave štetnih učinaka na čovjeka.

Posebno su značajni učinci nafte na sisavce koji su istraživani nakon velike pomorske katastrofe tankera Exxon Valdez iz 1989. godine, kada je u more nedaleko od obala Aljaske ispušteno oko 42 milijuna litara sirove nafte. Tijekom istraživanja nakon katastrofe utvrđeno je smanjenje populacija različitih životinja koje obitavaju u priobalnom području, a krvi mnogih su pronađene određene promjene koje su posljedica oštećenja njihovog imunološkog sustava¹¹⁶.

Negativni učinci ugljikovodika na čovjekov organizam su raznorodni i ovisni o mnogo različitih čimbenika, no ono što je najznačajnije jesu njihova mutagena i kancerogena svojstva, pa se mora posvetiti dužna pozornost njihovoj ulozi, pogotovo kad se njihova prisutnost utvrdi u blizini vodocrpilišta. Dokazivanje veze između raka u ljudi i stupnja zagađenja voda je vrlo složeno i izaziva mnoge troškove, stoga su bez obzira na već postignute rezultate, ova istraživanja kontinuirano provode, kako bi se mogao procijeniti pravi rizik od ovih onečišćujućih tvari kako za slatkovodne zajednice, tako i za ljude.

Gutanje ugljikovodika kod čovjeka može uzrokovati mučninu, povraćanje, te grčevi u trbuhu i jake proljeve, a dugotrajni kontakt s onečišćenom vodom na koži može izazvati iritaciju ili pojavu dermatitisa zbog preosjetljivosti¹¹⁷. Tako npr. *toluen* bilo inhalacijom ili preko kože može izazvati crvenilo na koži, povraćanje ili oštećenje pluća. *Benzen* također nadražuje

kožu i oči uz izazivanje crvenila i žarenja, ali problem su njegovi učinci prilikom dugotrajnog izlaganja. Najčešće se govori o mogućem izazivanju leukemije, pojavi raka na plućima ili koži. Za okoliš i namirnice, uključujući i vodu, postoje stroge granice za koncentraciju benzena, pa tako npr. u pitkoj vodi, a prema *Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* (NN br. 125/13, 141/13), koncentracije benzena ne smiju prijeći $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, a za benzo(a)piren granica je puno niža tj. $0,010 \mu\text{g L}^{-1}$.

Pesticidi – U drugoj polovici prošlog stoljeća pesticidi su zajedno s mineralnim gnojivima postali najtraženiji proizvodi za primjenu u poljoprivredi, a njihova „popularnost“ se ogledala u sposobnosti rješavanja različitih štetnika pri uzgoju bilja i životinja. No, štetnici su postupno razvijali otpornost na pesticide te prisiljavali poljoprivrednike na posezanje za novim kemijskim formulacijama, što je vrlo brzo dovelo do onečišćenja, pa čak i ugrožavanja okoliša. Prisutnost pesticida i njihov štetan učinak pojavio se najprije u površinskim i podzemnim vodama, a njihov štetan učinak nije izostao niti na biljni i životinjski svijet. Podaci o sadržaju organoklornih pesticida u površinskim i podzemnim vodama u nas počeli su se prikupljati još u kasnim sedamdesetim godinama. Tako je u podzemnim vodama, kao potencijalnim izvorima pitke vode, na nekoliko lokacija u istočnoj Slavoniji, Istri, utvrđena prisutnost spojeva poput γ -heksaklorocikloheksana (γ -HCH), DDT-a i njegovih metabolita, heksaklorobenzena (HCB), itd¹¹⁸. Kasnijim istraživanjima^{119,120} utvrđena je pojava pesticida i u dalmatinskim rijekama, a najviše koncentracije ovih spojeva izmjerene su u rijekama kontinentalne Hrvatske (Sava, Drava, Korana, Dobra i Kupa.)

Prodor pesticida u hranidbeni lanac i nagla ekspanzija u brojnim, heterogenim skupinama mikroorganizama, divljih i domaćih životinja, bio je najava neminovnog; nije trebalo dugo čekati da se javi u hranidbenom lancu čovjeka uz štetne učinke na zdravlje. Pesticidi su se odjednom našli posvuda u okolišu i mnogi su ostali aktivni desetljećima.

Pod imenom *Atrazin* u hrvatskoj poljoprivredi se desetljećima koristila aktivna supstanca u raznim herbicidima za suzbijanje širokolisnih korova u kukuruzu, kao najzastupljenijem usjevu hrvatskih oranica. Kako se radi o golemim količinama, uz to je i perzistentan ubrzo se našao i u podzemnim vodama odnosno vodocrpilištima da bi postao i jedan od najznačajnijih zagađivača podzemnih i površinskih voda. Kako se na čestice tla ne apsorbira čvrsto, ima visoki potencijal kontaminacije podzemnih voda usprkos njegovoj umjerenoj topljivosti u vodi. Može se ispirati iz tla u tokove i podzemne vode gdje ostaje kroz duže vrijeme radi slabe razgradnje u vodi. Jako propusna, pjeskovita tla s podzemnim vodama relativno blizu površine, čine da se ispiranjem tih tala povećava osjetljivost na onečišćenje atrazinom i drugim tzv. agrokemikalijama, koje se koriste u poljoprivredi. Te značajke nisu bile dovoljne za konsenzus oko zabrane atrazinskih pesticida. Naime, premda je od 2004. godine zabranjen u EU, u SAD je *Atrazin* još uvijek jedan od najvažnijih herbicida.

Ne samo ovaj herbicid, čija je primjena zabranjena, već i svi drugi pesticidi (herbicidi, fungicidi, insekticidi i ostali) koji se danas koriste i nalaze na popisima opasnih toksičnih tvari čija je uporaba dopuštena, odlikuju se osobinama zbog kojih mogu ozbiljno ugroziti ravnotežu u svakom ekosustavu, pa i organizmu čovjeka. Da bi se izbjegao ili barem smanjio rizik od biocidnih i toksičnih učinaka na živi svijet u Hrvatskoj su donijeti odgovarajući propisi, koji to olakšavaju.

Na snazi je Zakon o održivoj uporabi pesticida (NN br. 14/14), kojim se u legislativu Republike Hrvatske prenose odredbe najvažnijeg europskog dokumenta relevantnog za ovu problematiku, a to je Direktiva 2009/128/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 21. listopada 2009. o utvrđivanju akcijskog okvira Zajednice za održivo korištenje pesticida.

Tako je u Hrvatskoj utvrđen zakonski okvir za održivu uporabu pesticida, definiran obvezujućim sustavom izobrazbe profesionalnih korisnika pesticida, distributera i savjetnika, sustavom distribucije i prodaje pesticida, rukovanje pesticidima, posebne mjere zaštite okoliša, smanjenje uporabe pesticida i smanjenje rizika u određenim područjima, kao i niz drugih mjera.

3.2.3 Motrenje (monitoring) kakvoće vode u Republici Hrvatskoj

Obnovljivi izvori vode u Republici Hrvatskoj iznose oko 45 milijardi kubičnih metara godišnje ili 9.500 m³ po stanovniku, što nas svrstava među vodom bogatije zemlje Europe. Raspoložive obnovljive količine površinskih voda iznose 39 milijardi prostornih metara na godinu¹²¹. Veći broj naših rijeka, uključujući i podzemne vode, imaju u velikoj mjeri prekogranični karakter zbog čega su svi postupci s tim vodama, koje se odnose na regulaciju njihovog vodnog režima, zaštitu kakvoće i režim korištenja, povezane i imaju dijelom posljedice i uzroke u susjednim zemljama. Kako bi se u slučaju pojave onečišćenja voda, zaustavilo daljnje širenje utvrđenih onečišćujućih tvari u okoliš, nužno je stalno nadzirati - motriti kvalitetu svih voda u RH.

Stoga se u Republici Hrvatskoj sustavno motri stanje voda na oko 320 mjernih postaja za površinske i na oko 200 mjernih postaja za podzemne vode. Standardi za određivanje kakvoće površinskih, uključujući prijelazne i priobalne vode, te podzemnih voda propisani su *Uredbom o standardu kakvoće voda* (NN br. 73/13) donijetom na temelju *Zakona o vodama* (NN br. 153/09, 130/11, 56/13) i primjenjuje se na rezultate motrenja (monitoringa) od 2011. godine.

Rezultati motrenja kakvoće površinskih i podzemnih voda prikupljaju se u svrhu ocjene stanja vodnih dobara (na hrvatskom jeziku baš ne zvuči) i razvrstavanja u odgovarajuću kategoriju te, uz analizu utjecaja, u svrhu procjene rizika da određeno vodno dobro neće postići ili zadržati dobro stanje u skladu sa ciljevima zaštite vodnoga blaga. Postupci ocjene stanja vodnih dobara i procjene rizika koriste se pri planiranju mjera zaštite radi postizanja ciljeva zaštite vodnoga blaga. Osim navedenoga, prikupljeni podaci, u različitim oblicima ~~forma-~~ma izvješća, distribuiraju se dionicima na različitim razinama, od građana u lokalnoj samoupravi do nadležnih institucija Europske unije.

Kako je prikupljanje i nadzor rezultata godišnjih motrenja kakvoće površinskih i podzemnih voda vrlo važan segment u provedbi trajnog motrenja (monitoringa), Hrvatske vode d.o.o. izrađuju i održavaju bazu podataka, a prikupljene podatke koriste za izvješćivanje. Prva i osnovna obveza izvješćivanja, koja proistječe iz *Zakona o vodama* (NN br. 153/09, 130/11, 56/13) je izrada godišnjeg izvješća o rezultatima motrenja kojem je osnovna svrha dati ocjenu kakvoće voda u skladu s važećim nacionalnim propisima¹²².

Da bi se popravila kakvoća voda naših vodotoka ili održala postojeća, nužno je spriječiti daljnje onečišćavanje unošenjem novih polutanata u vodotoke i more. To je u nas uređeno nizom propisa pa uz temeljni Zakon o vodama (NN br. 153/09,130/11, 56/13) na snazi je Državni plan za zaštitu voda (NN br. 8/99) kojim se u površinske recipijente - vodotoke i more dozvoljava ispuštanje isključivo pročišćenih otpadnih voda. Potrebni stupanj pročišćavanja ovisi o tzv. kategoriji recipijenta odnosno vrsti u koju pripada sukladno Uredbi o klasifikaciji voda (NN br. 77/98, 137/08).

Ovom Uredbom određene su sve površinske vode osim prijelaznih i priobalnih voda, razvrstane u I. do V. vrste, a koje odgovaraju uvjetima kakvoće voda u smislu njihove opće ekološke funkcije, kao i uvjetima korištenja voda za određene namjene.

Naime, ovom klasifikacijom voda ocjenjuje se njihova kakvoća i obavlja svrstavanje u vrste na temelju dopuštenih graničnih vrijednosti određenih pokazatelja, koji obilježavaju izvore i uzročnike onečišćenja voda. Pokazatelji za klasifikaciju voda se svrstavaju u dvije skupine:

- obvezni pokazatelji za ocjenu općeg stanja voda, a to su: fizikalno-kemijski (A), režim kisika (B), hranjive tvari (C), mikrobiološki (D), i biološki (E);
- pokazatelji koji se ispituju temeljem posebnih programa te zajedno s obveznim pokazateljima služe za širu ocjenu općeg stanja voda i utvrđivanja uvjeta korištenja voda za određene namjene, a to su: metali (F), organski spojevi (G) i radioaktivnost (H).

Navedenom Uredbom su definirani su razredi voda kako slijedi:

I vrsta – Prozračne, tekuće vode s malim koncentracijama organskih i anorganskih hranjivih tvari, u kojima obitava pastrva, te ksenosaprobni, oligosaprobni i beta-mezosaprobni biljni i životinjski indikatori, s vrlo malim brojem saprofitskih i koliformnih bakterija. Stajačice su prozirne i oligotrofne;

Nema antropogenog zagađenja metalima.

Nema antropogenog zagađenja opasnim organskim tvarima.

II vrsta – Tekuće vode koje mogu biti malo onečišćene organskim i anorganskim hranjivim tvarima. Malo je povećana primarna produkcija i raspon koncentracije otopljenog kisika. Karakteristični su beta-mezosaprobni indikatori, a mali je broj saprofitskih i koliformnih bakterija. Stajačice sa smanjenom prozirnošću, mezotrofne vode;

Koncentracije metala nisu značajno više od prirodne razine.

Antropogeno zagađenje opasnim organskim tvarima je neznatno.

III vrsta – Vode koje primaju povećane koncentracije organskih i anorganskih hranjivih tvari. Količina primarnih producenata organske tvari je povećana. Karakteristični su beta-mezosaprobni i alfa-mezosaprobni indikatori, s većim brojem saprofitskih i koliformnih bakterija. U stajačicama je prozirnost još više smanjena, a povremeno se može pojaviti cvjetanje algi i hipoksija; umjereno eutrofna voda;

Koncentracije metala su niže od stalne toksične razine.

Opaža se onečišćenje opasnim organskim tvarima, ali su koncentracije niže od razina stalnih kroničnih i stalnih akutnih koncentracija.

IV vrsta – Eutrofne vode koje primaju velike koncentracije hranjiva, organskih i anorganskih tvari, s vrlo malom prozirnošću. Znatan je broj alfa-mezosaprobnih indikatora, te saprofitskih i koliformnih bakterija u tekućicama. Često se javlja cvjetanje algi u epilimniju stajaćica, što izazivaju planktonske alge, kao najčešće indikatore druge vrste kopnenih voda. Povećana razgradnja organskih tvari povremeno izaziva hipoksiju, anoksiju i pomor riba, pogotovo u hipolimniju stajaćica;

Koncentracije metala povremeno su iznad stalne toksične razine, ali ne uzrokuju stalne toksične uvjete.

Povremeno se javljaju koncentracije opasnih organskih tvari iznad stalnih kroničnih, ali ne izazivaju stalne toksične prilike u pogledu razine koncentracije, trajanja i učestalosti.

V vrsta – Jako zagađene, mutne hipertrofične vode u kojima razgrađivači dominiraju nad producentima. Nedostatak kisika je stalno prisutan. Ribe nedostaju, a prisutni su a- mezosaprobn i polisaprobn i indikatori i velik broj saprofitskih i koliformnih bakterija.

Koncentracije metala se nalaze iznad stalne toksične razine, te izazivaju stalne akutne toksične uvjete.

Pojavljuju se koncentracije opasnih organskih tvari iznad razine stalnih kroničnih, što izaziva stalne toksične prilike.

3.2.4 Stanje onečišćenosti vode u Republici Hrvatskoj

Prema podacima¹⁰² tvrtke Hrvatske vode d.o.o., zadužene za praćenje kakvoće vode, tijekom 2012. godine, odstupanja u kakvoći voda odnosila su se uglavnom na povišene koncentracije biljnih hranjiva i pokazatelja režima kisika na ponekim dionicama vodotoka. To je izraženije u pritocima Save, Drave i Dunava, koji su pod značajnijim antropogenim utjecajem iz točkastih (industrija, komunalne otpadne vode) i raspršenih (poljoprivreda) izvora onečišćenja. Koncentracije opasnih tvari na većini postaja i u većini uzoraka nisu prelazile propisane standarde.

Rezultati motrenja podzemnih voda prikupljenih tijekom 2012. u usporedbi s prethodnim godinama, pokazuju da je stanje podzemnih voda i dalje nešto lošije s obzirom na sadržaj biljnih hranjiva i mikrobiološke pokazatelje. O značaju toga podatka rječito govori činjenica da se gotovo 90% količine pitke vode za vodoopskrbu zahvaća iz podzemnih voda¹⁰², pa je potreba zaštite ovoga resursa pitanje od najvišeg nacionalnog interesa.

Koncentracije nitrata i pesticida na vodocrpilištima, uspoređivane sa standardima kakvoće za podzemne vode, koje propisuje zakonodavstvo EU pokazuju kako na većini vodocrpilišta nije bilo odstupanja od propisanih standarda, uz izuzetak nekoliko vodocrpilišta varaždinskoga područja i istočne Slavonije, gdje su, kao i prethodnih godina, zabilježene koncentracije nitrata veće od dopuštenih.

Prema onodobnim propisima tj. *Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće* (NN br. 47/08) zabilježen je veći broj uzoraka s povišenom koncentracijom olova, cinka, željeza i mangana, koje mogu biti posljedica geoloških značajki, ali i neodgovarajućeg održavanja pijezometara. Također, u dijelu uzoraka javljaju se povišene koncentracije arsena, što je karakteristično za podzemne vode istočnoga dijela Hrvatske. Vrijednosti koncentracija ispitivanih organskih spojeva uglavnom su niske, uz povremeno povišene koncentracije atrazina i lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika.

Općenito uzevši, a s obzirom da se u RH još uvijek pročišćava relativno mali dio otpadnih voda, u panonskom području rijeke su gotovo u cijelom svom toku za jedan razred kvalitete ispod željene, i to uglavnom zbog onečišćenja bakterijama. Rijeka Sava nizvodno od Zagreba svrstana je u čak III. ili IV. vrsti, a njene lijeve pritoke u pravilu imaju visok sadržaj dušika i fosfora. Kakvoća vode u rijekama Drave i Mure na ulazu u RH odgovara III. vrsti, a svojim tokom kroz RH kvaliteta se obično popravlja (II vrsta). Cijelim tokom kroz Hrvatsku¹²¹ vode Dunava pripadaju II. vrsti. To je od velikog značaja za natapanje plodnih tala ovog područja vodom iz Dunava.

Posljednjih godine je, s obzirom na koncentraciju biljnih hranjiva, kakvoća vodotoka jadranskoga vodnoga područja bolja u odnosu na vodotoke vodnoga područja (porječja) rijeke Dunav. Povećanje koncentracija hranjivih tvari uočeno posljednjih godina uglavnom je posljedica povećanih koncentracija nitrata i ortofosfata izmjenjenih upravo na području porječja rijeke Save, Drave i Dunava.

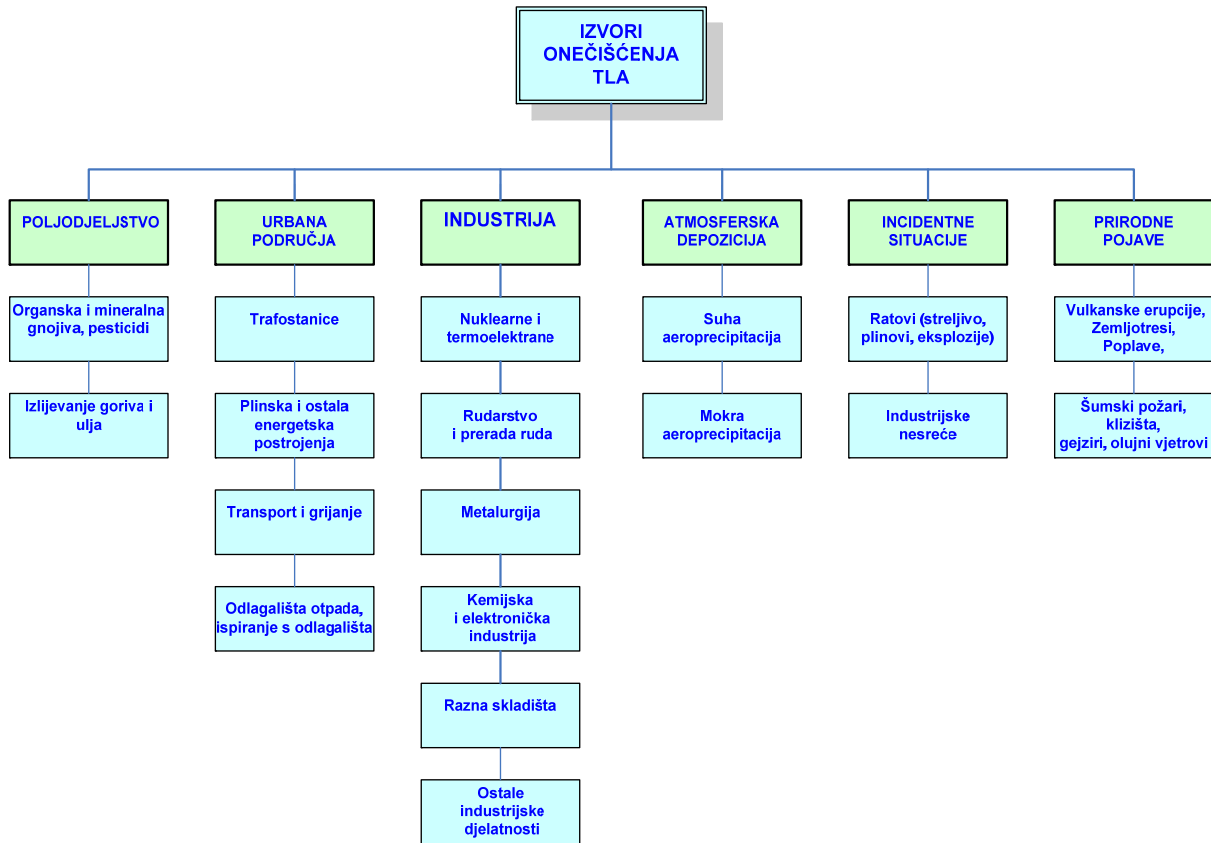
U primorsko-istarskom porječju donji tokovi voda su znatno onečišćeni. U dalmatinskom porječju vodotoci uglavnom odgovaraju I. i II. vrsti, a onečišćeni su u pravilu tek u donjem dijelu porječja.

Kakvoća podzemne vode još je uvijek zadovoljavajuća, premda su primjećeni utjecaji onečišćenja zbog poljoprivrednih aktivnosti. Na posebno osjetljivom krškom području samo zbog smanjenih gospodarskih aktivnosti nema većih poremećaja kakvoće i pojave onečišćenja.

3.3 Imisija onečišćujućih tvari emisijom u tlo

Penetracija onečišćivača u biosferu ima brojne načine pa osim putem zraka i vode, ni tlo nije pošteđeno njihove prisutnosti. Onečišćenje tla različitim toksičnim tvarima, danas privlači sve veću pozornost, s obzirom na činjenici da njegovo oštećenje, onečišćenje i uništavanje, može imati za posljedicu negativne učinke i na ostale dijelove ekosustava kao npr. hidrološki režim okoliša, raznolikost biljnih i životinjskih vrsta i zdravlje čovjeka. Naime, zdrav okoliš, pa tako i neoštećeno i čisto tlo, temeljna je pretpostavka za očuvanje zdravlja ljudi i kvalitete življenja na nekom prostoru.

Onečišćujuće tvari koje se u okoliš šire putem tla, primarno onečišćuju tlo i to emisijama iz najrazličitijih antropogenih izvora poput industrije, poljoprivrede, prometa, obrade i odlaganja otpada, vojne djelatnost, itd., slika 41.

Slika 41. Izvori onečišćujućih tvari koje dospijevaju u tlo (I. Kisić 2012.)¹²³

Ovisno o vrsti izvora onečišćujućih tvari kao i djelatnosti u kojima nastaju kao željeni ili kao neželjeni proizvodi (otpadi ili nus proizvodi), postoji niz različitih onečišćujućih tvari koje se vrlo često u okoliš šire putem tla. Onečišćivači u tlo, a otuda dalje u okoliš, mogu dospjeti izravno (odlaganjem otpada, prolijevanjem iz rezervoara ili transportera, dodavanjem biljno uzgojnim zahvatima i sl.) ili neizravno/posredno (suhom ili mokrom depozicijom iz zraka ili onečišćenim otpadnim vodama).

Među izvorima onečišćujućih tvari za tlo osim industrijskih postrojenja, i poljoprivredne djelatnosti, u vrlo značajne izvore ubrajaju se i energetska postrojenja, odlagališta otpada, prometnice i vojni poligoni, koji također predstavljaju rizik kako za tlo, tako i za ostale sastavnice okoliša.

Najčešće onečišćujuće tvari tla su: krute čestice različitog kemijskog sastava, kao što je prašina i čađa, zatim amonijski spojevi (NH_4), sulfatna (H_2SO_4), klorovodična (HCl), fluorovodična (HF), cijanovodik (HCN), sumporovodik (H_2S), ugljik monoksid (CO), i dioksid (CO_2), teški metali (živa, olovo, krom, nikal, cink, kadmij, bakar, talij, arsen i vanadij) i njihovi spojevi, fluoridi, radioaktivne tvari itd. Od organskih spojeva među onečišćujućim tvarima tla obično se javljaju ugljikovodici; poliklorirani bifenili (PCB), poliklorirani-*p*-dibenzodioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF), organoklorovi spojevi, organofosforovi spojevi, organometalni spojevi, itd., tablica 4.

Tablica 4. Pregled najčešćih onečišćujućih tvari u tlu i njihovih potencijalnih izvora (H. Mesić et al. 2008.)¹²⁴

Potencijalni izvori Onečišćenja	Onečišćujuće tvari											
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn	F	PAU	PCB	PCDD/F	Ostalo
1. Blizina mogućih izvora onečišćenja												
1.1. Prometna infrastruktura												
ceste	x	x					x		x			
aerodromi	x	x		x			x		x			
objekti na željeznici				x								
sustavi ventilacije u tunelima	x	x					x		x			S
1.2. Energetika												
termoelektrane	x	x	x				x		x		x	
prostori plinare i deponija	x	x					x		x			
1.3. Odlagališta otpada												
odlagališta inertnog i opasnog otpada	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
spaljivanje otpada (stara tehnologija)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
zbrinjavanje i recikl. život. lešina i otpada	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
obrada komunalnih otpadnih voda	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
1.4. Vojni poligoni												
	x			x		x	x					Sb
1.5. Industrijska postrojenja												
proizvodnja mineralnih gnojiva	x	x		x			x					S
talionice ruda	x	x		x			x				x	
naftne i plinske bušotine	x	x	x	x		x	x					Ba
naftovodi i plinovodi	x	x	x	x			x					
raf. nafte i plina, ljevaonice	x	x	x	x			x					
talionice cinka		x										
metalna industrija	x	x	x	x	x		x					
ind. stakla i staklenih vlakana	x	x					x	x	x			
ind. keramike, crjepova, opeke	x	x					x	x	x			
Ind. azbesta i azbestnih proizvoda												Azbest
tvornice cementa	x						x		x		x	TI
tekstilna industrija			x	x								
prerada plastike		x							x	x		
tiskare	x	x	x	x			x					
prostori s primjenom organskih			x	x								
bojanje u brodogradnji			x	x								
pilane			x	x					x			
mjesta prerade kože			x				x		x	x		
tvornice boje i lakova	x	x	x	x			x	x	x	x		
1.6. Metalne zgrade, mostovi i ostali objekti												
	x	x	x				x		x	x		Fe
2. Tla u poljoprivrednoj proizvodnji												
tla + mulj od pročišćavanja otpadnih voda	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	
kućni vrtovi	x	x		x			x	x				
tla vinograda	x	x		x								
tla intenzivne poljoprivrede	x			x						x		Atrazin, Simazin
tla + tekuća gnojiva (gnojovka i gnojnica)				x			x					
3. Rudarske djelatnosti												
podzemno rudarstvo i srodne djelatnosti	x	x	x	x	x	x	x		x	x		
površinski kopovi i kamenolomi	x	x	x	x	x	x	x		x	x		

S obzirom na položaj tla između litosfere i atmosfere, izravan dodir s hidrosferom i antroposferom, odnosno biosferom, tlo je prijemnik (akceptor) niza tvari navedenih u tablici 4, koje na njega dopijevaju izravno, kada ih čovjek hotimice i manje-više nekontrolirano unosi u poljoprivredna tla (sredstva za zaštitu bilja, gnojiva) ili u izgradnji i korištenju infrastrukture (onečišćenje tla ispiranjem soli s površine autocesta).

Neke pak od navedenih onečišćujućih tvari na tlo se talože iz atmosfere tzv. mokrom depozicijom (oborinama) ili tzv. suhom depozicijom (taloženjem čestica prašine i čađe). Zahvaljujući sorpcijskim značajkama tla, mnoge od navedenih onečišćujućih tvari mogu se nakupljati u tlu, a iz tla se emitiraju u druge sfere, primjerice u hranidbeni lanac – biosferu ili ispiranjem u podzemne vode. Dakle, onečišćeno tlo može biti izvor emisije onečišćivača u druge sfere, napose biosferu - hranidbeni lanac.

Tako se npr. onečišćujuće tvari iz tla mogu isprati oborinama i dospjeti u vodotoke, a otuda i u pitku vodu te izazvati zdravstvene smetnje u ljudi, odnosno životinja. Zbog toga se danas poduzima niz mjera i postupaka kojima se tlo, a i cijeli okoliš nastoji zaštititi od onečišćenja, posebice postojanim organskim tvarima kao što su pesticidi.

O razinama postojanih organoklornih spojeva u tlu u našoj zemlji relativno je malo podataka, jer se do nedavno nisu provodila sustavna ispitivanja^{42,57,118}. Ipak, neki literaturni podaci^{118, 125,126} određivanja ukupnih PCB-a u uzorcima površinskih tala, pokazali su da za većinu uzoraka tla urbanih i ruralnih područja da su maseni udjeli PCB-a karakteristični za globalno onečišćenje okoliša (<10 µg kg⁻¹ suhog uzorka) dok su njihove više koncentracije određene u tlima u neposrednoj blizini transformatorskih stanica, osobito onih razorenih tijekom Domovinskog rata, zatim aerodroma i u industrijskim područjima.

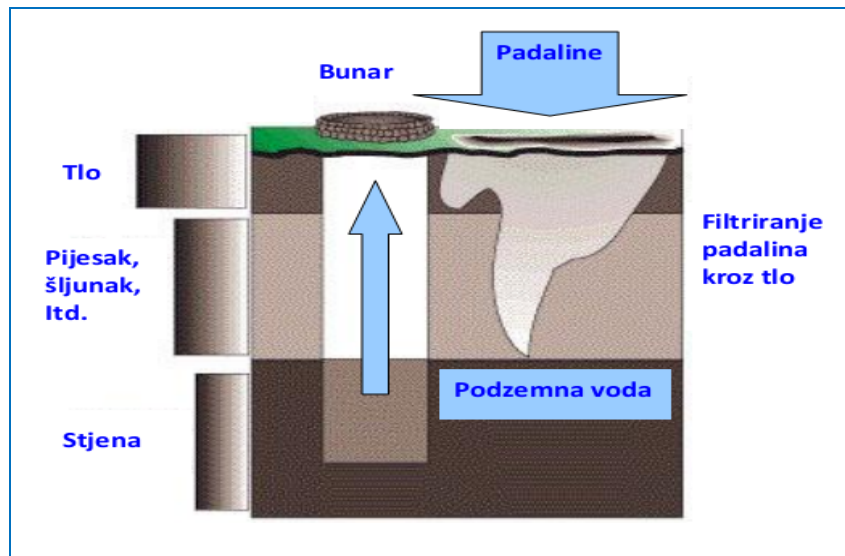
3.3.1 Prijenos onečišćujućih tvari putem tla

Onečišćujuće tvari organskog sastava imitirane u tlo vežu se u njemu stanovito vrijeme i pri tome su izložene mikrobiološkoj razgradnji, transformaciji i sintezi u nove spojeve, ili pak mineralizaciji - razgradnji do tvari s kojima je počela fotosinteza, a to su CO₂ i voda.

Tako npr. zahvaljujući sposobnosti transformacije tlo razgrađuje sve posliježetvene ostatke na poljoprivrednim tlima, masu lišća listopadnih vrsta i iglica četinjača u šumskim ekosustavima, a sličnoj razgradnji u tlu, u kraćem ili dužem vremenskom razdoblju, podložne su i mnoge organske onečišćujuće tvari, kao što su PAU, ostaci pesticida i petrokemikalije. Nakon procesa razgradnje, nastali produkti vrlo često imaju također toksične osobine, kao i tvari čijom su razgradnjom nastale, pa mogu procjednim vodama dospjeti u podzemne vode, vodocrpilišta, a otuda u hranidbeni lanac, gdje njihovo štetno djelovanje na živi svijet okoliša može imati različite učinke.

Uloga vode u tlu, bilo da ona samo prolazi kroz tlo, pri čemu može biti pročišćena ako štetne tvari odlaže (filtracija), ili pak onečišćena ako te tvari prima iz tla (otapanje i desorpcija sa čestica tla). Kišnica koja sadrži tvari primljene iz atmosfere, na svome putu kroz tlo ne mora doživjeti nikakve promjene, pa te tvari prenijeti do podzemnih voda. Ali, može otopiti neke sastavnice tla ili izvršiti desorpciju iona adsorbranih u adsorpcijskom kompleksu i tako pridonijeti unošenju ili širenju onečišćivača u okoliš. Ima li se u vidu podatak da oko 65% žitelja Europe koristi pitku vodu iz podzemne vode¹²⁷, vrlo je važno da voda koja se nakuplja u podzemlju bude dobre kvalitete za piće i da ne sadrži štetne tvari. No, vrlo često, za vrijeme protjecanja oborinskih voda kroz tlo, može procesima sorpcije i desorpcije doći do "ispiranja"

onečišćujućih tvari iz tla i njihovog premiještanja u podzemne vode, slika 42, te tako doći do njihova onečišćenja.



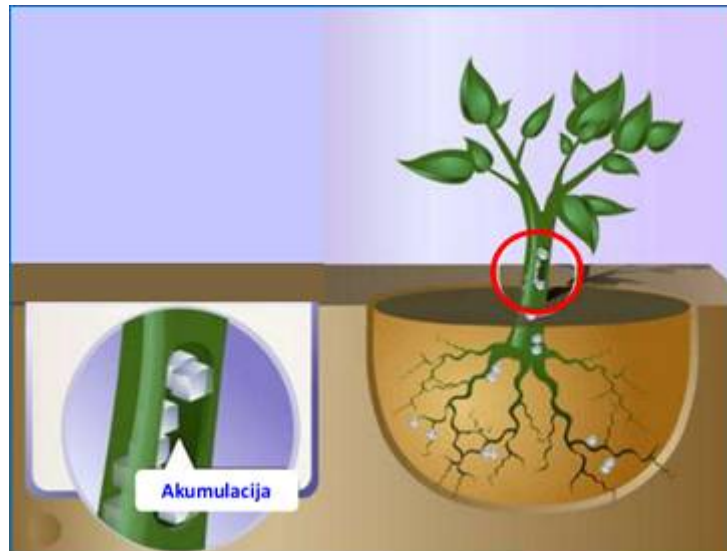
Slika 42. Shematski prikaz filtriranja oborinskih voda u sloju tla¹²⁸

Najčešće je onečišćenje pitke podzemne vode nitratima iz dušičnih mineralnih gnojiva koja se koriste u poljoprivredi. Moguće posljedice onečišćenja - eutrofizacije vode ostacima tih gnojiva (nitrati, fosfati, sulfati) koji mogu imati štetne učinke na konzumenta u primjeni mineralnih gnojiva tom pitanju se posvećuje posebna pozornost.

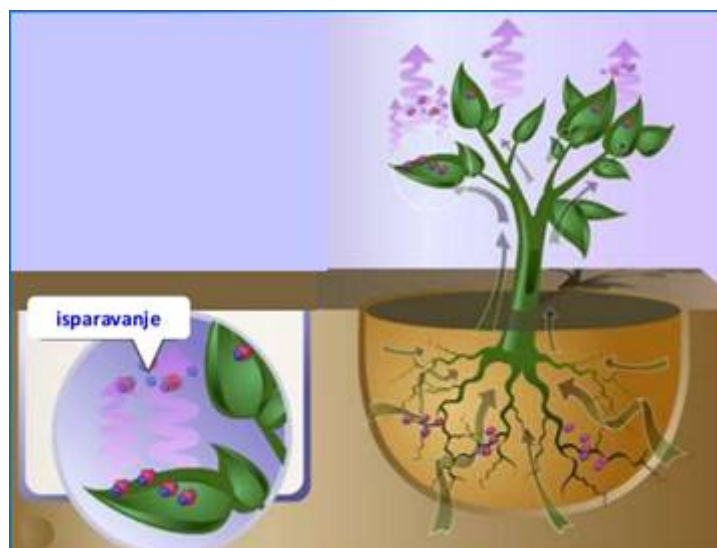
Kako je tlo dinamičan sustav, onečišćujuće tvari u tlu ne nalaze posljednje „odredište“, ponekad se znaju zadržati, kraće, a nekada i duže vrijeme, što ovisi o nizu čimbenika, nakon čega nastavljaju svoje širenje u okoliš. Poznato je npr. da neke biljke imaju mogućnost akumuliranja iz tla onih metala koji su esencijalni za njihov rast i razvoj kao što su željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), bakar (Cu), magnezij (Mg), molibden (Mo), nikal (Ni), dok su neke biljke sposobne iz tla akumulirati i druge teške metale poput kadmija (Cd), kroma (Cr), olova (Pb), kobalta (Co), srebra (Ag), selena (Se) i žive (Hg), koji inače nemaju poznatu biološku ulogu u biljkama, slika 43.

S obzirom na toksičnost ovih metala za biljku, pretjerana akumulacija u biljkama može biti fitotoksična, uzrokovati poremećaje ishrane, poput *kloroze*, čime se smanjuje fotosinteza, inhibira disanje biljke, priječi sorpcija željeza kao esencijalnog elementa, itd^{130,131}. Međutim, ta sposobnost biljke praktično se koristi za čišćenje tla od teških metala. Naime, neke biljke toleriraju povišene koncentracije teških metala poput nikla (Ni), kobalta (Co), bakra (Cu), mangana (Mn), olova (Pb), cinka (Zn), selena (Se), akumuliraju ih u svom tkivu u visokim koncentracijama pa ih se često naziva i *hiperakumulatorima*¹³². Na sposobnosti hiperakumulacije razvijena je suvremena tzv. zelena tehnologija sanacije onečišćenog tla korištenem viših biljaka u procesima čišćenja koja se naziva *fitoremedijacija*.

Ova tehnologija se zasniva na sposobnost biljaka za uklanjanje, razgradnju i imobilizaciju relativno velikog broja onečišćujućih tvari^{133,134}, posebice metala, a što je i nedvojbeno dokazano i provjereno znanstvenim istraživanjima.



Slika 43. Akumulacija (nakupljanje) teških metala iz tla u nadzemnom dijelu biljke¹²⁹

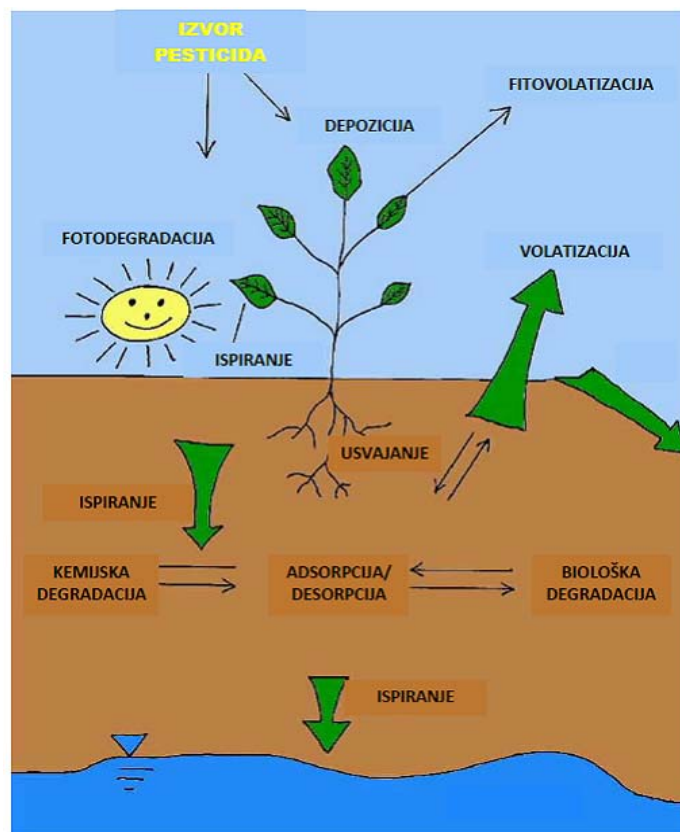


Slika 44. Fitovolatizacija - transpiracija onečišćujućih tvari kroz listove biljke¹²⁹

Širenju onečišćujućih tvari iz tla u okoliš, pomažu i one biljke koje iz tla usvojene onečišćujuće tvari, procesom koji se naziva *fitovolatizacija*, prevedu u atmosferu. Ovdje se radi o vrlo specifičnom procesu kod viših biljaka gdje se nakon usvajanja i transporta, onečišćujuće tvari u istome ili promijenjenom (razgrađenom) obliku, iz biljke oslobađaju transpiracijom tj. izlučuju u atmosferu u obliku vodene pare, kako je i prikazano na slici 44.

Tako su npr. neke prirodne ili genetički modificirane biljke sposobne absorbirati teške metale (As, Hg i Se) iz tla, biološki ih prevesti u plinovitu fazu unutar biljke i preko lista ih otpustiti u atmosferu^{129,134,135}. Premda ovakva emisija teških metala u atmosferu može imati štetno djelovanje po okoliš, ovo svojstvo nekih biljaka se također koristi kao jedna od metoda remedijacije onečišćenog tla pa čak i vode.

Uz metale u tlu kao onečišćujuće tvari od vrlo velikog značenja su i pesticidi koji predstavljaju značajnu skupinu agrokemikalija, koje pored koristi, donose sa sobom i neke neželjene učinke od kojih je jedno svakako onečišćenje okoliša. Unošenje pesticida u okoliš je vrlo jednostavno u odnosu na složenost procesa kojima su podložni pesticidi u tlu, a koji određuju njihovu sudbinu i širenje u okolišu, slika 45.



Slika 45. Putovi širenja pesticida iz tla u okoliš¹³⁸

Naime, poslije primjene pesticida, molekule njegove aktivne tvari stanovito vrijeme ostaju na mjestu na koje su i nanešeni, nakon čega se pod utjecajem kretanja zraka ili vode mogu prenositi u atmosferu (isparavanje), u dublje slojeve tla (ispiranje) ili lateralno po površini tla erozijom, kako je i prikazano na slici 45.

Svaki od ovih putova širenja pesticida u okoliš ovisi o čimbenicima koji definiraju način transporta (vjetar, voda), a to su između ostaloga: napon pare aktivne tvari iz pesticida, topljivost aktivne tvari u tekućoj fazi tla, vlažnost površinskog sloja tla, teksture tla, sadržaja organske tvari u tlu, učestalosti i količine padalina, temperatura, strujanje zraka, sorpcijska sposobnost koloidne frakcije tla, itd.

Bez obzira da li su u tlo dospjeli izravno, dakle primjenom ili na neizravan način, sudbina ovih onečišćivača zavisi od međusobnog djelovanja niza složenih fizikalno-kemijskih procesa, koji se mogu razvrstati u tri osnovne skupine: adsorpcija – vezanje pesticida za čestice tla, degradacija – razgradnja (kemijska, fotokemijska i mikrobiološka), te transport – kretanje pesticida u okolišu poput isparavanja, primanje korijenom bilja i ispiranja^{136,137}, kako je i prikazano na slici 45.

3.3.2 Štetni učinci onečišćujućih tvari u tlu na zdravlje ljudi

Ugljikovodici – Ugljikovodici su čest uzrok onečišćenja okoliša pa ni tlo nije pošteđeno od onečišćenja sirovom naftom, natnim derivatima i proizvodima naftne i petrokemijske industrije. Iako do pojave povećanog sadržaja u tlu može doći i prirodnim putem¹³⁹, onečišćenja tla ugljikovodicima obično su posljedica nekontroliranih izlivanja ovih opasnih toksičnih tvari i to uglavnom za vrijeme eksploatacije, skladištenja i obrade, prijevoza i ukrcavanja, prijenosa cjevovodima, autocisternama, vagonskim cisternama, tankerima i zrakoplovima. Unatoč svim poduzetim mjerama predostrožnosti, gotovo je neizbježno da povremeno dolazi do onečišćenja tla i vode.

Otopljene onečišćujuće tvari koje potječu od naftnih proizvoda putuju tlom do podzemnih voda, a zatim nastavljajući svoj put vodom, neke od njih zaostaju zbog svojih fizičkih svojstava odnosno interakcije s česticama tla i zaostaju u krutoj sasatavnici tla. Onečišćenje tla ugljikovodicima ima štetne posljedice kako za biljni, tako i za životinjski svijet tla. Prisutnost ugljikovodika u tlu, zbog interakcije s česticama tla, uzrokuje otežano disanje korijena biljke, poremećaj u njenom metabolizmu te na kraju sušenje korijena¹³⁹. Istovremeno, a zbog ugljikovodika, mijenja se i mikrobiološka slika tla, jer naglo pada broj aerobnih, a povećava broj anaerobnih bakterija u tlu.

S obzirom da i hrana može biti kontaminirana poliaromatskim ugljikovodicima (PAU) iz okoliša ukoliko su ušli u prehrambene namirnice hranidbenim lancem, to uzimanjem kontaminirane hrane, ovi otrovni spojevi mogu ući u ljudski organizam ingestijom. Mnogi od ovih spojeva ili produkata njihove termičke razgradnje pri pripremanju hrane kontaminirane PAU, mogu u organizam dospjeti i inhalacijom (prženje, pečenje, roštilj i sl.).

Istraživanja na pokusnim životinjama pokazala su da PAU uzrokuje mutagene i kancerogene promjene, pa se stoga, pretpostavlja da su oni potencijalno mutageni i kancerogeni za ljude. S ovim spojevima se povezuje rak pluća pa su pušači koji udišu dim koji sadrži veću količinu PAU posebno osjetljivi¹⁴⁰.

Poliklorirani bifenioli (PCB) – Toksični učinci kloriranih ugljikovodika međusobno znatno variraju, iako svi djeluju narkotični i potencijalni su iritanti za kožu. Većina njih može oštetiti jetru i bubrege, a neki su čak i vrlo toksični za ove organe.

Poliklorirani bifenili (PCB) se kao onečišćujuće tvari vrlo raširene u okolišu, pojavljuju i u tlu. Ovi spojevi, kako je već ranije rečeno, pripadaju velikoj skupini sintetskih organokloriranih spojeva koji se međusobno razlikuju u fizikalno–kemijskim i toksikološkim svojstvima te imaju tendenciju bioakumulacije i biomagnifikacije u okolišu. Njihova uloga, kao onečišćujuće tvari u okolišu koja može imati za posljedicu štetne učinke na čovjeka, je vrlo značajna, jer se u ljudski organizam unose obično putem hranidbenih lanaca. Uslijed toga, ljudi mogu biti izloženi PCB-ima osim preko kontaminirane vode, i hranom, osobito masnom hranom životinjskog podrijetla poput mesa, određenih vrsta ribe i mliječnih proizvoda.

Rezultati znanstvenih istraživanja ukazali su na razne negativne učinke PCB-a na ljudsko zdravlje, a uz osnovne simptome koji uključuju povećanje i hipersekreciju žlijezda u očima, oticanje očnih kapaka, pigmentaciju noktiju, umor, mučninu i povraćanje, utvrđeno je da među najčešće oblike štetnih učinaka se ubrajaju poremcaji u radu endokrinih žlijezda, pojava reproduktivne toksičnosti, imunotoksičnosti, neurotoksičnosti, genotoksičnosti itd¹⁴¹.

Dioksini i furani – Ponašanje pojedinačnih kongenera polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina (PCDD) i polikloriranih dibenzofurana (PCDF) u okolišu ovisi o njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima kao što su hlapljivost, topljivost u vodi i lipofilnost, pa je prema tome različita i njihova raspodjela u različitim dijelovima okoliša, kao što su tlo, voda i zrak. Kao i većina drugih onečišćujućih tvari, tako se i ove ne zadržavaju u jednom njegovu dijelu, nego podliježu različitim procesima prijenosa i transformacije, ovisno o njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima i svojstvima samog okoliša.

Zbog svoje lipofilnosti većina PCDD-a i PCDF-a se u tlu apsorbira na organsku tvar te na taj način ostaju imobilizirani na površini tla, iako je moguća njihova difuzija kroz tlo, a isto tako i hlapljenje s površine tla. Zahvaljujući lipofilnosti i otpornosti na metaboličku razgradnju, ovi spojevi ulaze i akumuliraju se u hranidbenom lancu, pa tako čovjek koji se obično nalazi na njegovu vrhu, sadrži njihove najviše koncentracije¹⁴². Glavni izvor ljudske neprofesionalne izloženosti dioksinima je konzumacija hrane životinjskog podrijetla, pri čemu najveći doprinos daju meso, riba i mliječni proizvodi. Uneseni u ljudski organizam, kao i kod drugih sisavaca, akumuliraju se uglavnom u masnim tkivima.

Toksični učinci ovih spojeva uključuju otežano disanje, promjene na koži, utjecaj na imunost i reproduktivni sustav, negativan utjecaj na rast organizma i razvoj središnjega živčanog sustava, a također su potencijalno karcinogeni. Negativne utjecaje duže izloženosti niskim koncentracijama dioksina teško je procijeniti zbog toga što se obično u organizmu unose u smjesi sa drugim organoklorovim spojevima, pa je teško utvrditi specifičnu vezu između učinka i izloženosti koja se odnosi samo na dioksine.

Pesticidi – Pesticidi dospjeli u tlo, mogu promijeniti sastav zemljišne mikroflore. Svim pesticidima, kao onečišćujućim tvarima koje zauzimaju vrlo značajno mjesto kada je riječ o onečišćenju tla, zajedničko je obilježje njihova sklonost ugradnji u hranidbeni lanac i akumulacija u pojedinim tkivima. Na prvom mjestu dolazi do nakupljanja u biljkama, u čije organizme dolaze uglavnom putem korijena, i to iz vode u tlu, u kojoj su otopljeni. Nakon ulaska u biljku, pesticidi se raspodjeljuju u njene organe, tako da im je koncentracija u pojedinim organima biljke različita, a koeficijent raspodjele ovisi o mnogo čimbenika. Osim unošenja pesticida u biljne organe preko korijena, isto se može dogoditi i preko lista.

Sama primjena pesticida i njihova pojava u okolišu kao onečišćujućih tvari, ima često za posljedicu i štetne učinke na insekte, odnosno dolazi do smanjenja broja i vrsta insekata, a što uzrokuje promjene brojnosti i vrsta ptica, te na kraju promjene u sastavu cijele biocenoze. Ovo se obično ogleda u djelomičnom uništavanju korisnih insekata-oprašivača, mrava, negativnom učinku na ribe, beskičmenjake i ptice, a štetni učinci se mogu primjetiti i na životinjama i ljudima¹⁴³.

Kao toksični spojevi pesticidi imaju štetne učinke i na zdravlje ljudi. Zavisno od vrste pesticida i količine unijete u organizam simptomi trovanja mogu biti vrlo različiti. Bez obzira na način ulaska pesticida u ljudski organizam klinička slika je slična; u početku se javljaju poremećaji disanja, probave i neurološki poremećaji. Svi ovi učinci posljedica su izravnog djelovanja aktivne tvari. Prilikom trovanja preko kože ponekad se javlja žuta boja zbog oštećenja jetre, koja ponekad može završiti i smrću. Smrtni ishodi zapažaju se najčešće pri akcidentalnoj ingestiji, a ređe kao posledica inhalacije. u oba slučaja neposredan uzrok smrti su prestanak funkcije vitalnih centara u vidu paralize centara za disanje, asistolije i edema pluća. Vrlo česte popratne pojave trovanja s ovim spojevima, a posebno kod trovanja organofosforim spojevima su: suženje vida, pojačano izlučivanje žljezda sa lučenjem, otežano i nepravilno disanje, mučnina, proljevi, kratkotrajni porast krvnog tlaka, opća fizička slabost, brzo zamaranje, vrtoglavica, nervoza, koma, prestanak disanja. Ovi znaci trovanja se obično javljaju kod kronične toksičnosti nakon dužeg vremenskog razdoblja rukovanja organofosforovim spojevima¹⁴⁴.

Organometalni spojevi - Organoživini spojevi, naročito, metilna živa, opasni su zbog polaganog izlučivanja iz tijela i nakupljanja u mozgu. Profesionalna trovanja živom pretežno su kroničnog oblika, a opći simptomi trovanja živom nisu karakteristični (gubitak apetita, glavobolja, vrtoglavica, umor). Ovi spojevi znaju djelovati iritirajuće za kožu i jednako su štetni i alkilni i arilni spojevi i mogu izazvati akutna i kronična oštećenja kože¹⁴⁴.

Najčešće oralne promjene su promjene na zubnom mesu, a može doći i do ispadanja zubi. Kod kroničnog trovanja živom karakterističan je tremor, u početku slabo izražen, a zatim se pojačava. Ovo se pokazuje i kod pisanja, pa je rukopis kronično otrovanog živom drhtav, isprekidan i iskrivljen (tzv. *živino pismo*). Tremor prate i psihičke promjene koje čine sliku živinog eretizma. To je posebna vrsta uzbuđenja i razdražljivosti, svadljivosti, gubitka kontrole nad ponašanjem, a katkada i ispada bijesa u radnoj okolini. Akutno trovanje udisanjem živinih para pogada respiratorni sistem sa razvojem akutne intersticijske pneumonije, bronhitisa i bronhiolitisa. Budući da se živa izlučuje mokraćom, oštećuje stanice proksimalnih zavijenih tubula sa popratnom proteinurijom i eventualno nefrotičkim sindromom.

Poznato je da je živa neurotoksična, i glavni organ koji napadaju spojevi alkil žive je središnji nervni sustav uključujući i mozak. Metilživa vrlo brzo prolazi kroz moždane barijere i sporo se eliminira iz organizma, odnosno ima izraženu tendenciju bioakumulacije. Simptomi trovanja se mogu pojaviti nakon duljeg vremena, i to često prekasno da bi se otrovanje moglo pravilno tretirati. Vrlo brzo prolazi kroz moždane barijere i sporo se eliminira iz organizma, odnosno ima izraženu tendenciju bioakumulacije. Simptomi trovanja se mogu pojaviti nakon duljeg vremena, i to često prekasno da bi se otrovanje moglo pravilno tretirati.

Neke studije ukazuju na povezanost povećane razine žive u organizmu i rizika od kardiovaskularnih bolesti.

Simptomi trovanja olovom razvijaju se vrlo brzo, već nekoliko sati nakon jače ekspozicije. Uz pad krvnog tlaka i tjelesne temperature javljaju se teški simptomi poput jakog uzbuđenja i manijakalnih stanja koja mogu završiti smrću. Kod blažih trovanja javlja se glavobolja, psihičke smetnje, gubitak sna, drhtanja, proljeva itd. U urbanim sredinama, osim tetraetil olovom, okoliš se onečišćuje, otpadnim bojama koje kao pigment sadrže Pb_3O_4 , dimom iz cigareta itd., dnevni unos olova u organizam udisanjem zraka, hranom i vodom, obično ne prelazi 100 μg , od čega se apsorbira oko 25 μg . Inhalacijom se, ovisno o veličini čestica, apsorbira oko 30 do 50 % olova, a probavnim sustavom samo oko 20%. Apsorbirano se olovo prenosi krvlju i raspoređuje se u krv, bubrege, jetru, kostur i druga tvrda tkiva. Najviše se olova nalazi u kostima (>90%), dok su najniže koncentracije utvrđene u mišićima, masnom tkivu i mozgu²².

Radionuklidi – Uz u tlu prisutne radionuklide (radioizotope) geogenog podrijetla, pojavljuju se i radionuklidi antropogenog podrijetla, koji uglavnom u tlo dospjevaju iz različitih industrijskih procesa, odlagališta proizvodnog otpada ili nuklearne djelatnosti. Ove onečišćujuće tvari se u tlo unose depozicijom iz atmosfere, migracijom nekontrolirano ispuštenih otpadnih voda ili pak uporabom sporednih proizvoda i/ili otpada, koji mogu sadržavati umjetne radionuklide.

Ovisno o meteorološkim uvjetima, radionuklidi mogu dospjeti vrlo daleko od mjesta eksplozije u obliku radioaktivne prašine te mogu biti istaloženi na biljke. Biljna hrana može sadržavati ovako dospjele radionuklide, a i one koji se iz tla ili vode apsorbiraju na korijen i podzemne dijelove biljke. Apsorpcija radionuklida iz tla ovisi o koncentraciji i svojstvima samog izotopa te sastavu tla (udio organske tvari, pH, i dr.), kao i vrsti biljke¹⁴⁰.

S obzirom na radioaktivne supstance, šumsko tlo zaslužuje posebnu pažnju. Karakteristično kruženje hranjivih tvari u šumskom ekosustavu podrazumijeva da za mnoge radionuklide (npr. ¹³⁴Cs i ¹³⁷Cs koji su ispušteni u černobilskoj nesreći) ne postoji eliminacija radioaktivne tvari (osim radioaktivnim raspadom). Stoga smo, u šumama, i danas suočeni s razinom radioaktivnosti koja je iznad maksimalne dopuštene, osobito kod divljih gljiva¹⁴⁵.

Kronična izloženost višim dozama radionuklida, zbog emisije radioaktivnoga zračenja, u ljudskom organizmu dovodi do opsežne produkcije slobodnih radikala i oksidativnoga stresa, uz mogućnost karcinogenog, mutagenog i teratogenog učinka. Mjesta odnosno organi gdje će manifestirati ovi učinci ovise o samom elementu, tj. mjestu njegova nakupljanja. Pri razmatranju potencijalne opasnosti od radionuklida mora se uzeti u obzir stopa apsorpcije u probavnome traktu, raspodjela u organizmu, vrijeme poluraspada ($t_{1/2}$, vrijeme potrebno da se početna količina radioaktivnog izotopa smanji za polovicu), biološko vrijeme poluživota (t_{biol} , vrijeme za koje organizam izluči polovicu prisutnoga radionuklida) te vrsta zračenja koju emitiraju. Većina radionuklida je slabo topljiva i slabo se apsorbira u probavnome traktu čovjeka, dok su najopasniji oni radionuklidi koji, aktivno sudjeluju u metabolizmu kao npr. ¹³¹I koji se apsorbira gotovo u potpunosti i akumulira u štitnjači. Velike količine ovog radionuklida mogu uništiti tkivo ove žlijezde i prouzročiti rak.

Po nekim procjenama, karcinogeni učinak uobičajene izloženosti radionuklidima iz vode i hrane je mali i čini tek 0,3% ukupnih smrtnih slučajeva prouzročenih rakom¹⁴⁶. Ipak, u nekim su krajevima svijeta više prirodne razine radioaktivnosti u okolišu, čime je i rizik štetnih posljedica veći.

3.3.3 Praćenje kakvoće tla u Republici Hrvatskoj

Da bi se tlo zaštitilo i očuvala njegova višestruka uloga neophodno je ustrojiti praćenje stanja i uočavanje promjena svojstava tla u putem uspostave sustava monitoringa ili trajnog motrenje tala. Ovo podrazumijeva kontinuirano praćenje određenih pokazatelja tla u svrhu prikupljanja informacija o promjenama stanja i obilježja tla, te identifikacije oblika i intenziteta degradacije. Sustav trajnog motrenja tala potpomognut informacijskim sustavom za tlo, danas čini temelj za razvoj i provedbu politike i strategije održivog gospodarenja i zaštite tla. Prije propisivanja mjera za učinkovitu zaštitu tla i njihove provedbe, mora biti poznato aktualno ili tzv. nulto stanje tla s obzirom na degradacijski proces erozije poljoprivrednog zemljišta, gubitak šumskog zemljišta, sadržaj onečišćivača u tlu kao što su teški metali, pesticidi, petrokemikalije, poliklorirani bifenili i radionuklidi, itd.

Ova pitanja razradila je studija; Program zaštite tala Hrvatske koju su 1993. izradili akademik F. Bašić i suradnici, koja predlaže uspostavu Sustava trajnog motrenja tala u Hrvatskoj. *Program trajnog motrenja tala Hrvatske* sastoji se od tri cjeline; Inventarizacija stanja tala, Trajno motrenje i Informacijski sustav tala. Poseban tretman imaju; poljoprivredna, šumska tla, potencijalno onečišćeni i onečišćeni lokaliteti, pa svaki od njih ima posebnosti uzimanja uzoraka tla, određuju se posebni pokazatelji oštećenja, različitom vremenskom dinamikom, sve zavisno o načinu korištenja tala.

Podaci koji se prikupljaju uspostavljenim sustavom trajnog motrenja tala Hrvatske omogućava uvid u stanje hrvatskih tala, planiranje politike zaštite tla i održivog gospodarenja tlom, očuvanje bogatih prirodnih resursa Hrvatske, te višestruko opravdava financijska sredstva uložena u njegovo motrenje.

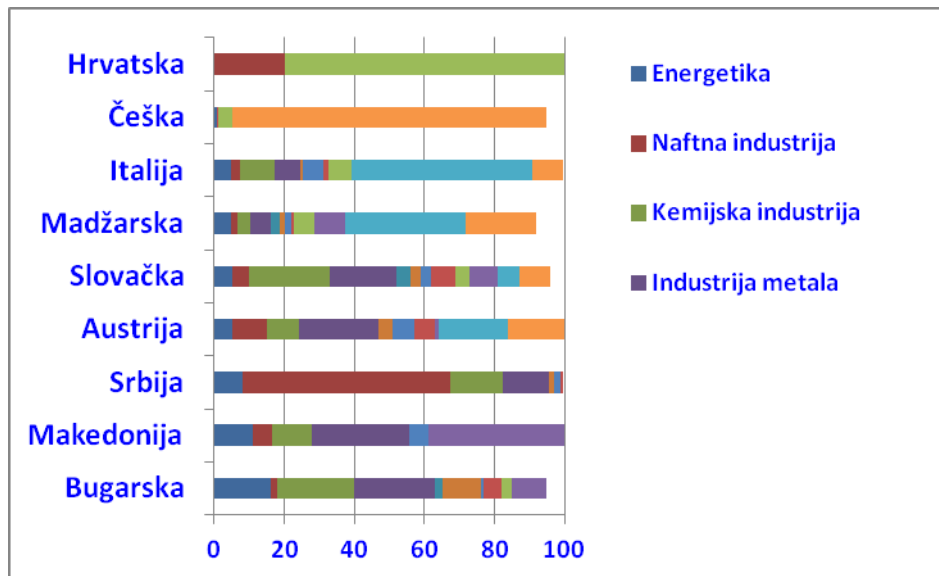
3.3.4 Stanje onečišćenosti tla u Republici Hrvatskoj

Što se stanja i zaštite tla u RH tiče, ono je slično stanju u EU. Naime, u RH, gdje temeljni zakonski akt o zaštiti tla ne postoji, premda se uz pitanja zaštite tla neposredno i posredno veže niz propisa - od onih iz područja zaštite okoliša, poljoprivrede i šumarstva do propisa vezanih uz onečišćivače koji svojom djelatnosti utječu na stanje tla te potencijalno mogu ugroziti kakvoću tla na svojim lokacijama.

Iako još uvijek nije uspostavljen cjeloviti sustav trajnog motrenja tala i pohranjivanja dobivenih podataka, ipak postoje podaci o stanju tla koji se odnose uglavnom na poljoprivredna i šumska tla. Ovi podaci su prikupljeni u okviru različitih znanstveno-istraživačkih projekata i studija, za različite ciljne potrebe ustanova ili, u slučaju onečišćenih tala, za potrebe planiranja i provedbe sanacije kao posljedice ekoloških incidenata.

Na temelju dostupnih relativno skromnih pojedinačnih podataka i informacija oštećenja tla može se općenito zaključiti da su na hrvatskim tlima utvrđena lokalna onečišćenja ukupnim i mineralnim uljima, policikličkim aromatskim ugljikovodicima (PAU), polikloriranim bifenilima (PCB), ostacima herbicida i teškim metalima uz prisustvo procesa erozije, zakiseljavanja tala i degradacije organske tvari, posebno na poljoprivrednim tlima¹⁴⁶.

Lokalno onečišćenje zastupljeno je kao posljedica različitih incidenata u područjima intenzivne industrijske aktivnosti, na odlagalištima otpada na kojima nisu primijenjene propisane mjere zaštite te na područjima rudarenja i vojnih aktivnosti, što je dovelo do pojave različitih negativnih učinaka na okoliš.



Slika 46. Pregled industrijskih djelatnosti kao izvora onečišćenja tla prema učešću u ukupnom broju onečišćenih lokacija

U okviru aktivnosti koje su se odvijale na pojedinim lokacijama tla u projektu Izrada programa trajnog motrenja tala¹⁴⁷ provedenom 2008. godine, u Republici Hrvatskoj je evidentirano 2 264 onečišćenih i potencijalno onečišćenih lokacija.

Na temelju podataka¹⁴⁸ koje je prikupila Europske agencije za okoliš (EEA) utvrđeno je koliko pojedine djelatnosti utječu na ukupnu onečišćenost tala u 38 europskih zemlje, pa tako i u Hrvatskoj, a oni govore da su najveći izvori onečišćujućih tvari u tlima: industrija metala, kemijska industrija, naftna industrija, energetika, itd., slika 46. Kako je i prikazano na slici 46, najveći izvori onečišćujućih tvari u hrvatskim tlima su uglavnom naftna i kemijska industrija, a onečišćujuće tvari su mineralna ulja, policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) i pesticidi.

3.4 Onečišćujuće tvari u okolišu iz procesa proizvodnje željeza i čelika

Povijest razvoja metalurške industrije obilježena je dužim ili kraćim razdobljima intenzivnog ugrožavanja i onečišćavanja okoliša što se ogledalo u ugrožavanju zdravlja ljudi, ugrožavanju pojedinih biljnih i životinjskih vrsta, vodnih sustava, oštećenja materijalnih dobara, kao i nizu drugih negativnih učinaka u okolišu.

Poznato je da među metalurškim pogonima za proizvodnju željeza i čelika, najveće izvore onečišćenja okoliša predstavljaju pogoni za proizvodnju metalurškog koksa, pogoni za sinteriranje željezne rude, proizvodnju sirovog željeza visokopećnim postupkom i pogoni proizvodnje čelika. Ova postrojenja svojim emisijama u okoliš, a prije svega u zrak i vode, a često i u tlo, opterećuju okoliš značajnim količinama sumpor (IV) oksida (SO₂), ugljik (II) oksida (CO), fluorida (F⁻), amonijaka (NH₃), teških metala (Pb, Cd, Zn, Hg, itd), policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU), polikloriranih bifenila (PCB), polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina (PCDD) i polikloriranih dibenzofurana (PCDF), cijanida (CN⁻), ulja i masti, suspendiranih tvari, a posebno su značajna opterećenja okoliša različitim proizvodnim otpadom kojeg se još uvijek često odlaže na vlastita neuređena odlagališta.

3.4.1 Onečišćenje okoliša iz procesa proizvodnje koksa

Metalurški koks se rabi u metalurgiji željeza i čelika tj. u procesima sinteriranja, visokopećnom procesu proizvodnje sirovog željeza i procesima proizvodnje čelika, ljevaonicama čeličnog i drugih ljevova, itd. Metalurški koks se proizvodi u koksnim pećima iz ugljene mješavine koju čini kameni ugljen kao aktivna komponenta i drugih vrsta ugljena kao što su lignit i smeđi ugljen. Pri proizvodnji koksa u koksnim pećima (baterijama) pored ugljena kao osnovne sirovine za proizvodnju koksa, za uložak se rabe i drugi ugljični materijali, što ovisi o vrsti koksa koji se proizvodi, a pri čemu dolazi do emisije različitih onečišćenja u okoliš.

Proces kokiranja se sastoji od niza složenih reakcija karbonizacije (cijepanje, aromatizacija i kondenzacija), pri čemu nastaje koks, a izdvajaju se plinoviti i tekući nusproizvodi (koksni plin, katran, itd.), tablica 5.

Koksni plina sadrži plinovite i tekuće onečišćujuće tvari, a to su uglavnom katran, amonijačna voda, benzen i njegovi homolozi, naftalen, amonijak, sulfati, cijanovodonični spojevi i čestice prašine. Većina krutog otpada sadrži opasne tvari kao što su benzen i policiklički aromatski ugljikovodici i sl.

U svrhu čišćenja koksnog plina, kako bi se spriječila emisija produkata izgaranja sumporovog (IV) oksida (SO₂), dušikovih oksida (NO_x) i ugljikovog (II) oksida (CO) u zrak pri njegovom korištenju kao plinovitog goriva, obično se koristi oprema za izdvajanje pojedinih štetnih tvari kao što su sumporovodik, katran, benzen, etilbenzen, toluen, ksilen, naftalen, amonijak itd. koje nosi sirovi koksni plin.

Tablica 5: Podaci o emisijskim vrijednostima za onečišćenja i otpade koji nastaju u procesima proizvodnje koksa u koksnim pećima instaliranim u EU¹⁴⁹

Proizvod	JM	Koksne peći u EU
Koks (suhi)	kg	1000
Emisija u zrak		
Prašina	g/t koksa	15,7-298
SO _x	g/t koksa	80-900
NO _x	g/t koksa	336-1783
NH ₃	g/t koksa	0,5-24,7
H ₂ SO ₄	g/t koksa	2
HCN	g/t koksa	0,05-1,87
H ₂ S	g/t koksa	12-100
CO	g/t koksa	200-4460
CO ₂	kg/t koksa	160-860
CH ₄	g/t koksa	1-80
TOC	g/t koksa	12-24
Benzen	g/t koksa	0,1-45
PAU	mg/t koksa	115-1091
PCDD/F	µg I-TEQ/Nm ³	<0,1
Otpadi/nusproizvodi		
Koksnii plin	Nm ³ /t koksa	360-518
Para	MJ/t koksa	9-1500
Benzen	kg/t koksa	5,3-14
Lako ulje (BTX)	kg/t koksa	9,1-14
H ₂ SO ₄	kg/t koksa	4,2-9
Katran	kg/t koksa	26-48
(NH ₄) ₂ SO ₄	kg/t koksa	28-48
Sumpor	kg/t koksa	0,9-2
Na-fenolat	kg/t koksa	1,4

Gotovo sve onečišćujuće tvari koje se javljaju u emisijama iz procesa proizvodnje koksa mogu dospjeti u zrak, vodu i tlo, a njihova koncentracija u ovim medijima, ovisi o više čimbenika^{150,151}. Najznačajniji među njima svakako je povijest postrojenja ili vrijeme tijekom kojeg je promatrano postrojenje radilo na određenoj lokaciji i djelovalo na okoliš. Važan čimbenik je i prosječna godišnja razina proizvodnje o kojoj ovise količine emitiranih onečišćujućih tvari u okoliš što je izravno povezano s količinom i vrstom onečišćujućih tvari koja može dospjeti u okoliš, a jednako tako su važni i klimatski uvjeti lokacije koji utječu na onečišćenje tla štetnim tvarima iz zraka u neposrednoj blizini izvora ili pak njihov transport zračnim strujama na manju ili veću udaljenost od izvora.

3.4.2 Onečišćenje okoliša iz procesa sinteriranja željezne rude

Sinteriranje je proces okrupnjavanja sitnozrnatih ruda i koncentrata zagrijavanjem do temperature površinskog taljenja tj. temperature sinteriranja na kojoj se zrna sljepljuju u čvrste, ali porozne i ujednačene, po kemijskom sastavu, aglomerate/nakupine, tzv. sinter^{152,153}. Sinteriranje željezne rude najrasprostranjeniji je postupak sinteriranja, pri čemu se koristi prethodno napravljena mješavina za sinteriranje koja se sastoji od željezne rude (smjese dviju ili više željeznih ruda različitog podrijetla i sadržaja željeza), dodataka i povratnog sintera. Dodaci su obično vapnenac, dolomit ili vapno koji se koriste kao topitelji te sitni koks ili ugljen koji služe kao gorivo.

Tablica 6: Podaci o emisijskim vrijednostima za onečišćenja i otpade koji nastaju pri sinteriranju željezne rude u postrojenjima instaliranim u EU¹⁴⁹

Proizvod	JM	Sinter postrojenja u EU	
Sinter	kg	1000	
Emisija u zrak			
Prašina	g/t sintera	40,7-559,4	
PM ₁₀		66,30-177,13	
As	mg/t sintera	0,6-15	
Cd		0,2-276,7	
Cr		3,6-125,1	
Cu		1,9-600,5	
Hg		0,1-207	
Mn		3,4-539,4	
Ni		1,3-175,6	
Pb		26,1-5661,2	
Se		21,8-120,5	
Tl		0,5-86,6	
V		0,6-158,5	
Zn		2,1-1931,3	
HCl		g/t sintera	1,4-847,6
HF			0,4-8,2
NO _x	302,1-1031,2		
SO ₂	219,9-973,3		
HCN	8783-37000		
CO	161533-368000		
CO ₂	35,5-412,5		
CH ₄	1,5-260,9		
PAU	mg/t sintera	0,2-591,7	
PCDD/F	µg I-TEQ/t sintera	0,15-16	
PCB	ng I-TEQ/t sintera	24,5-178	
Otpadi/nusproizvodi			
Prašina	g/t sintera	171,05-3641,29	
Mulj		472,73-4492,18	
Otpadna voda	m ³ /t sintera	0,03-0,06	

Upotrebom sintera pospješuje se rad visoke peći što se ogleda u boljem iskorištenju toplinske energije tijekom procesa proizvodnje sirovog željeza, poboljšava se proces formiranja troske i prevođenje sumpora u trosku, smanjuje se utrošak koksa, povećava kvaliteta dobivenog željeza i znatno se povećava proizvodnost visoke peći.

Tijekom procesa sinteriranja željezne rude, nastali dimni plinovi sadrže uz čvrste čestice (prašina), teške metale, plinovita onečišćenja poput kloridne kiseline (HCl), fluoridne kiseline (HF), dušikovih oksida (NO_x), sumporovog (IV) oksida (SO₂), ugljikovih (II) i (IV) oksida (CO i CO₂), lako hlapljivih organskih spojeva, policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU), polikloriranih bifenila (PCB), polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina (PCDD) i polikloriranih dibenzofurana (PCDF) itd.^{149,154}, kako je i prikazano u tablici 6.

Sve navedene onečišćujuće tvari koje se javljaju u emisijama iz procesa sinteriranja željezne rude, predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš (zrak, vodu i tlo), te se stoga provode vrlo opsežne mjere pročišćavanja otpadnih plinova u za to posebno konstruiranim i instaliranim postrojenjima.

3.4.3 Onečišćenje okoliša iz procesa proizvodnje sirovog željeza visokopećnim postupkom

Željezo se kao tzv. *sirovo željezo* proizvodi u visokoj peći (VP) redukcijom željeznih oksidnih ruda (hematit, magnetit, limonit) ugljikom iz koksa. Nastalo sirovo željezo, koje u željeznoj osnovi, uz mangan (Mn), silicij (Si), sumpor (S), fosfor (P) i drugo, sadrži i oko 4 % ugljika. Prema podacima nekih proizvođača sirovog željeza u EU, za proizvodnju 1000 kg sirovog željeza visokopećnim postupkom, potrebno je ponekad i više od 3500 kg sirovine koju čini sinter, željezna ruda, peleti željezne rude, koksa, vapno i drugi dodaci¹⁴⁹.

Za vrijeme procesa proizvodnje sirovog željeza, kao i granuliranja visokopećne troske, nastali dimni plinovi sadrže uz čvrste čestice prašine, cijanidne spojeve, teške metale, plinovita onečišćenja poput dušikovih oksida (NO_x), sumporovog (IV) oksida (SO₂), ugljikovih (II) i (IV) oksida (CO i CO₂), vodika (H₂), amonijaka (NH₃) i policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAU) itd.¹⁴⁹, tablica 7.

Sve navedene onečišćujuće tvari iz procesa proizvodnje sirovog željeza nakon što se pojave u emisijama u zrak, mogu se zahvaljujući atmosferskoj depoziciji javiti u vodi i u tlu. U postrojenju za obradu visokopećnog plina, nastalog u procesu proizvodnje sirovog željeza, izdvajaju se značajne količine tzv. visokopećnog mulja čijem se rukovanju, a posebice zbrinjavanju, mora posvetiti dužna pozornost, s obzirom da bi njegovo nekontrolirano odlaganje na tlo moglo imati za posljedicu smanjenje kakvoće tla.

Naime, visokopećni mulj, ovisno o sastavu sirovina korištenim u proizvodnom procesu, obično sadrži visoke koncentracije ugljika (C), željeza (Fe), sumpora (S), mangana (Mn), silicijevog (IV) oksida (SiO₂), kalcijevog oksida (CaO), magnezijevog oksida (MgO), aluminijevog (III) oksida (Al₂O₃) i dr. Ovako nastali mulj kao i visokopećna prašina izdvojena sustavom za tzv. suho čišćenje otpadnih plinova, velikim dijelom se reciklira (oko 64%), a nešto malo koristi u drugim industrijama (2-3%), a kako se zbog prisutnosti štetnih tvari, kao što su olovo (Pb), kadmij (Cd) i cink (Zn), ne može potpuno reciklirati dio (oko 33%) se mora i trajno zbrinuti na zakonom propisan način.

Tablica 7: Podaci o emisijskim vrijednostima za onečišćenja i otpade koji nastaju u procesima proizvodnje sirovog željeza u visokim pećima instaliranim u EU¹⁴⁹

Proizvod	JM	Visoke peći u EU
Sirovo željezo	kg	1000
Emisija u zrak za vrijeme izlivanja željeza iz VP		
Prašina	g/t taline	0,42-41,95
PM ₁₀ - čestice promjera < 10µm		0,26-25,92
SO ₂		7,34-193,80
NO _x		2,08-2,08
CO		21,52-35,63
Cr	mg/t taline	2,7-10,41
Mn		45,12-53,02
Ni		1,99-10,61
Pb		2,19-24,33
Zn		3,81-12,9
Hg	µg/t taline	55,5-200,3
As		205,69-299,8
Cd		65,3-223,3
Emisija u zrak – nepročišćeni otpadni plin iz VP		
Ugljikovodici	mg/Nm ³	3500-30000
Cijanidi (CN)		0,26-1,0
Amonijak		10-40
Benzo(a)piren		0,08-0,28
Fluoranten		0,15-0,56
Emisija u zrak za vrijeme granuliranja VP troske		
H ₂ S	g/t taline	14-300
SO ₂		13-142
Otpadi/nusproizvodi iz VP procesa (općenito)		
VP- troska	kg/t taline	150-346,6
VP-prašina		3,4-18
VP-mulj		2-22,3
Prašina od pročišćavanja plina pri lijevanju		0,6-5,1
Istrošeni vatrost. materijal		0,3-5,9

Otpadne vode iz procesa proizvodnje željeza VP-postupkom također predstavljaju potencijalnu opasnost za onečišćenje okoliša, te se s obzirom na njihov mogući sadržaj onečišćujućih tvari od kojih su neke vrlo toksične (cijanidi, kloridi, fluoridi, sulfati, amonijak, fenol, teški metali) moraju osigurati učinkovite mjere njihovog pročišćavanja i sprječavanja izravnog ili neizravnog utjecaja na tlo i okoliš uopće.

3.4.4 Onečišćenje okoliša iz procesa proizvodnje čelika elektropečnim postupkom

Proizvodnja čelika u elektrolučnoj peći (ELP), jedan je od načina proizvodnje čelika i jedini u Republici Hrvatskoj (Sisak i Split). Njegovo učešće u ukupnoj proizvodnji čelika u EU iznosi > 40%, a temelji se na preradi čeličnog otpada. Postupak proizvodnje čelika elektropečnim postupkom sastoji se od četiri osnovne faze: ulaganje metalnog uloška, topljenje, oksidacija i rafinacija. Sirovina za elektropeč je čelični otpad tzv. *staro željezo* i različiti nemetalni dodaci.

Pri proizvodnji čelika u elektrolučnoj peći, naročito u fazi taljenja i rafinacije, nastaju relativno velike količine dimnih plinova i prašine koji sadrže krute čestice, metalne okside, dušikove okside (NO_x), sumporov (IV) oksid (SO₂), ugljikove (II) i (IV) okside (CO i CO₂), kloridnu kiselinu (HCl), fluoridnu kiselinu (HF), policikličke aromatske ugljikovodike (PAU), poliklorirane bifenile (PCB), poliklorirane dibenzo-*p*-dioksine (PCDD) i poliklorirane dibenzofurane (PCDF) itd., tablica 8.

Tablica 8. Podaci o emisijskim vrijednostima onečišćenja i otpada koji nastaju u procesima proizvodnje čelika u elektropečima instaliranim u EU¹⁴⁹

Proizvod	JM	Elektropeći u EU
Čelik (talina)	kg	1000
Emisija u zrak		
Prašina	g/t čel. taline	4-300
	mg/m ³ otp. plina	0,35-52
Hg	mg/t čel. taline	2-200
Pb		75-2850
Cr		12-2800
Ni		3-2000
Zn		200-24000
Cd		1-148
Cu		11-510
HF		0,04-15000
HCl		800-35250
SO ₂		g/t čel. taline
NO _x	13-460	
CO	50-4500	
CO ₂	kg/t čel. taline	72-180
TOC	g/t čel. taline	35-260
Benzen	mg/t čel. taline	30-4400
Klorobenzeni		0,2-12
PAH		9-970
PCB		0,01-5
PCDD/F	μg I-TEQ/t č. taline	0,04-6
Otpadi/nusproizvodi		
Elektropečna troska	kg/t čel. taline	60-270
Troska iz lonac-peći (lončaste peći)		10-80
Prašina		10-30
Istrošeni vatrost. materijal		1,6-22,8

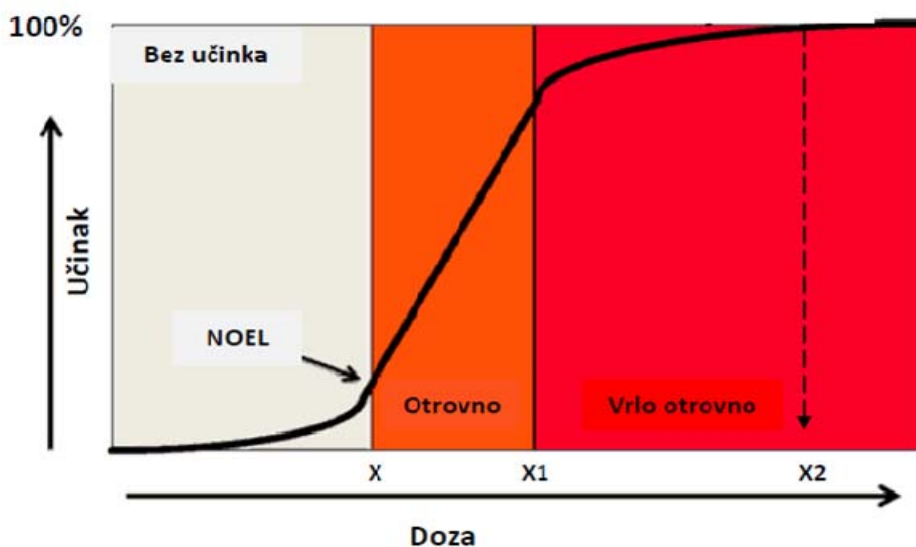
Jednako kao i kod ranije opisanih procesa i elektropećni proces proizvodnje čelika može negativno utjecati na okoliš emisijama u zrak i vode i tlo. Osim neizravnog onečišćenja tla atmosferskom depozicijom onečišćujućih tvari, tlo može biti dodatno opterećeno ukoliko se, u procesu nastali nusproizvodi i/ili otpadi (neobrađena troska, iskorišteni vatrostalni materijal, ogorine, metalne strugotine, različiti muljevi, prašine iz pročistača dimnih plinova, itd.) nekontrolirano odlažu na nezaštićeno okolno zemljište.

Na ovaj način, štetne tvari koje dopijaju na tlo, mogu onečistiti tlo mijenjajući mu fizikalno-kemijske značajke (pH, kemijski sastav, kapacitet za vodu, kapacitet za zrak,..), odnosno korisna svojstva i kakvoću, što smatramo njegovim onečišćenjem, ili pak štetno utjecati na okoliš, te onemogućiti njegovo daljnje korištenje, što smatramo zagađenjem tla.

4. OTROVNE OPASNE TVARI ILI OTROVI I OTROVNOST

Kako je ranije pokazano, a sukladno *Uredbi (EZ) br. 1272/2008* opasne tvari i smjese opasnih tvari razvrstavaju se na način da se ukaže na vrstu i ozbiljnost opasnosti koju predstavlja ta tvar ili smjesa, tj. pokaže kolika je njena potencijalna mogućnost da štetno djeluje na ljude ili okoliš. Posebno mjesto zauzimaju opasne tvari/otrovi i smjese koje karakterizira svojstvo opasnosti za zdravlje ljudi, kao i svojstvo opasnosti za okoliš.

Prema prof. Plavšiću¹⁰ otrovom se smatra svaka tvar ili smjesa tvari koja kod određene doze, uzete jednokratno ili kod višekratnog uzimanja određenih doza tijekom nekog razdoblja, izaziva prolazna ili trajna oštećenja organizma. To znači da neka tvar može biti lijek kod određene doze, a povećanjem doze, mogu jačati štetni učinci kod kojih ona postaje otrov za dani organizam, slika 47.

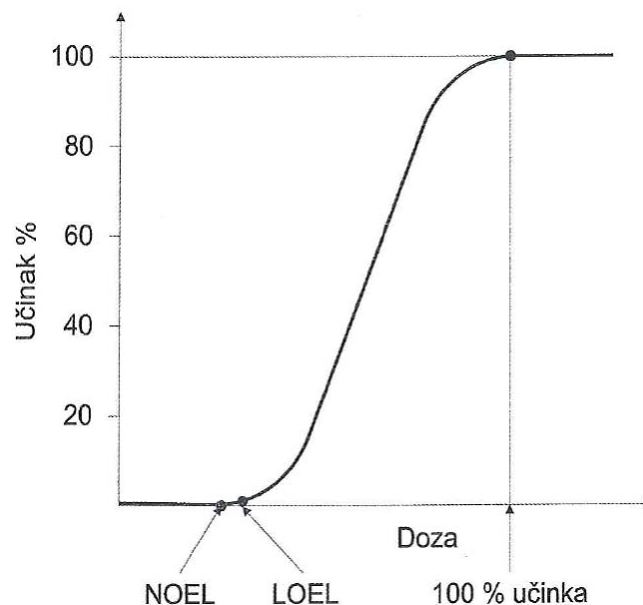


Slika 47. Promjena učinka s porastom doze štetne tvari

Iz ovog razloga je u središtu pozornosti kako toksikologije, tako i ekotoksikologije, povezanost između količine – doze štetne tvari kojemu je neki organizam izložen u nekom vremenu i prirode odnosno stupnja učinka te tvari na organizam ili njegove dijelove. Nakon što se prekorači doza (X) ispod koje nema štetnog učinka, počinju se javljati štetni učinci koji su ispočetka slabi poput prolaznih učinaka (npr. mučnina, glavobolja, prolazne opekotine, itd.) pa do štetnih (X - X1) i vrlo štetnih učinaka, nakon prekoračenja doze X1, poput neprolaznih štetnih učinaka na dijelu organizma npr. oštećenja bubrega, jetara, mozga, itd.); pojave raka (nakon višekratne izloženosti - obično mnogo godina nakon višegodišnje izloženosti); pojave oštećenja na plodu ili čak smrt ploda u utrobi majke koja je bila jednokratno ili višekratno izložena otrovu; pojave tjelesnog oštećenja u potomka više ili manje godina nakon poroda (npr. pojava raka, propadanje nekog organa, neplodnost, itd.); posebnih prolaznih ili neprolaznih učinaka na organe za reprodukciju (npr. neplodnost, gubitak libida itd.) i konačno do smrti koja je najgori štetni učinak, a koja može nastupiti brzo ili postupno čak godinama nakon što je čovjek bio izloženim otrovima (npr. pojava raka kod ljudi koji su godinama rukovali pesticidima i sl.) i to sve dok se ne dosegne doza X2 kada je štetan učinak 100% tj. kada nastupi smrt.

Svako daljnje povećanje doze neće imati nikakvog utjecaja na povećanje učinka, kao što promjena doze ispod razine X nije značajna jer nema učinka. Doza, na slici označena kao X, kod koje se počinje pojavljivati štetan učinak, vrlo je važna pri utvrđivanju tzv. koncentracije sigurnosti² i predstavlja osnovu za izračunavanje MDK koja se može nazvati i granična vrijednost izloženosti GVI, tj. koncentracije kod koje se s velikom sigurnošću neće pojaviti određeni štetni učinak tokom izloženosti opasnoj tvari.

Pojednostavljeni način izračuna MDK prikazan je na slici 48, na kojoj je najviša doza bez učinka označena kao NOEL (engl. *No Observed Effect Level*) a najniža izmjerena doza s učinkom LOEL (engl. *Lowest Observed Effect Level*).



Slika 48. Put izračuna MDK na krivulji doza/učinak¹⁵⁵

Kako je već rečeno, temelj za izračunavanje MDK je krivulja doza/učinak, ali se pritom ne promatra najteži mogući učinak ili smrt, nego drugi prolazni ili neprolazni štetni učinci. Najvažniji podatak je najviša doza uz koju se ne pojavljuje štetan učinak NOEL, a daljnjim povećanjem doze opazili bi se prvi učinci u točki LOEL, no nas ne zanimaju doze kod kojih se učinci pojavljuju već doza kod koje se učinci ne pojavljuju ili ADI. Ta se veličina dobije dijeljenjem NOEL-a s faktorom sigurnosti koji može biti od 10 do 10 000. Međutim, NOEL nije sigurna veličina jer se zbog razlika među jedinkama kod nekih jedinki učinci ipak mogu pojaviti, a traži se doza kod koje se učinci neće pojaviti tj. traži se prihvatljivi dnevni unos ili ADI.

Jednostavan primjer za razumijevanje navedenog može poslužiti primjer¹⁵⁶ izračunavanja MDK ili GVI za klor, koji se vrlo često koristi. U praksi se pokazalo da se udisanjem klora kod većine ljudi javlja nadraživanje sluznica očiju i dišnih putova kad se on u zraku nalazi u koncentracije od 15 ppm m⁻³. U ovom se slučaju kao NOEL može uzeti nešto niža koncentracija npr. koncentracija od 10 ppm m⁻³, jer je poznato da ljudi mogu boraviti dugo u atmosferi s takvom koncentracijom klora. S obzirom da se ovdje radi o izloženosti opasnoj tvari tj. kloru samo putem jednog medija (zraka), NOEL koncentracija se podijeli s faktorom sigurnosti npr. 20 te se dobije ADI od 0,5 ppm m⁻³, što je ujedno i MDK za klor u zraku.

Prihvatljivi dnevni unos ili ADI vrlo često nije isto što i MDK, iz razloga što se opasna tvar može unositi u organizam različitim putovima (vodom, zrakom, hranom) pa se mora u takvim slučajevima uvijek utvrditi maksimalna dopuštena dnevna doza MDDD koja je jednaka zbroju unosa opasne tvari putem svih medija. Tako se npr. dušikovi spojevi u različitim oblicima mogu kontinuirano unositi u ljudski organizam bilo da se radi o unosu u obliku nitroznih spojeva udisanjem onečišćenog zraka, bilo da se u obliku nitrata i unose prehranom različitim biljnim proizvodima, suhomesnatim proizvodima ili pak onečišćenom vodom. U ovakvim slučajevima je potrebno za svaki od medija kojim se opasna tvar unosi u organizam izračunati MDK prema vrlo složenim modelima.

4.1 Otrovnost i vrste štetnih učinaka

Štetnost otrova osim za ljude, vrlo je važna i zbog štetnih učinaka koje može imati za ostale žive organizme na Zemlji (biljke, životinje, organizme u tlu itd.). Naime, mnoge opasne tvari se koriste u zaštiti tla, biljaka i životinja od različitih nametnika i bolesti, pa je kod njihove primjene, osim poznavanja doze djelatne tvari u preparatu, vrlo važno je poznavati i njihove istodobne alternativne utjecaje na ostale sastavnice okoliša. Ozbiljnost ovog pitanja ogleda se i u činjenici da se svaki poremećaj u malom dijelu okoliša može odraziti i na njegove druge dijelove, a pri tome čovjek ne može biti pošteđen. U ovom slučaju se radi o ekotoksičnosti koja obuhvaća istraživanja utjecaja opasnih tvari iz okoliša na sve vrste živih organizama koji žive u vodi (npr. alge, ribe, školjke), kopnu (sisavce, ptice, gmazove) tlu (insekte, gliste, mikroorganizme), biljni svijet itd.

4.1.1 Štetni učinak kao mjerilo otrovnosti

Kada se govori o toksičnim opasnim tvarima i njihovoj toksičnosti, prije svega se misli na njihove štetne učinke u organizmu ili njegovim pojedinim dijelovima – organima. Štetnim učinkom se smatra svako prolazno ili trajno oštećenje odnosno svako prolazno ili trajno neželjeno djelovanje u organizmu ili nekom od njegovih dijelova – organa.

Prolazni štetni učinak ili oštećenje je ono koje će se ispraviti ili potpuno nestati samo od sebe ili uz pomoć odgovarajućih medicinskih postupaka. Kao primjer može poslužiti ozljeda kože u obliku ogrebotine, opekotine i sl., koja se nakon nekog vremena povuče, a ozlijeđena osoba kasnije ne osjeća nikakve posljedice.

Neprolazni ili trajni štetni učinak ili oštećenje je ono koje se više ne može ukloniti ili se ne da potpuno ukloniti ili ispraviti bez obzira na poduzete medicinske postupke. Najjednostavniji primjer trajnog štetnog učinka je ostanak ožiljka na koži nakon ogrebotine, razderotine i sl., gdje on ne predstavlja veliki problem ozlijeđenoj osobi, no ipak predstavlja trajno oštećenje. Puno važniji su drugi oblici trajnih oštećenja organizma ili pojedinih organa, koji ostaju kod osobe koja je bila izložena opasnim tvarima. Tako npr., trovanja često imaju za posljedicu insuficijenciju bubrega, oštećenja jetre, pojave edema pluća, perforacije crijeva itd.

4.1.2 Vrste štetnih učinaka

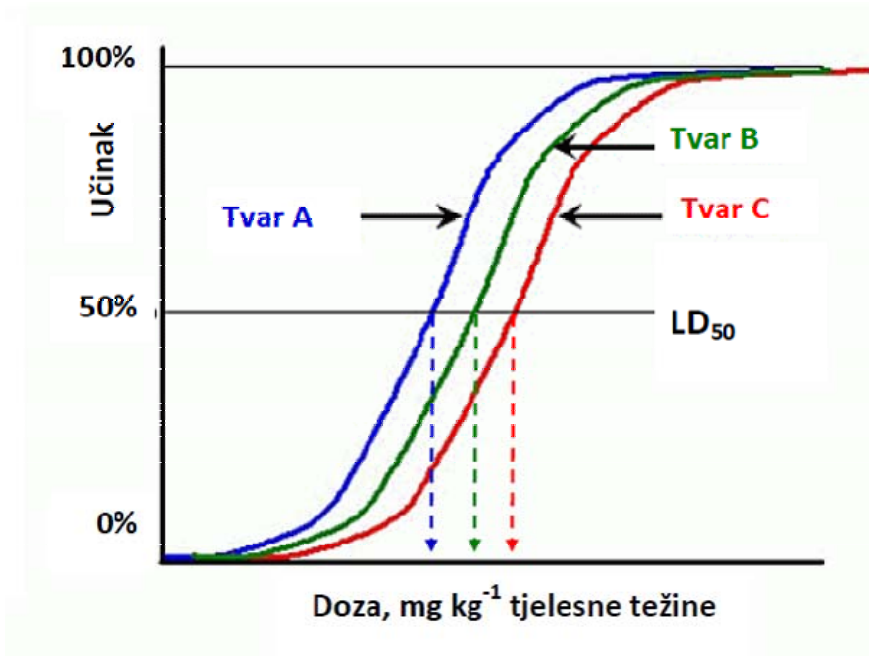
S obzirom da na prirodu i opseg štetnih učinaka opasnih tvari u ljudskom organizmu djeluje veliki broj čimbenika, njihovo razvrstavanje u skupine, na temelju kojeg bi se ukazalo na vrstu i ozbiljnost opasnosti koju predstavljaju, nije jednostavno. No ipak, postoji način da se za pojedine opasne tvari pokaže kolika je njihova potencijalna mogućnost da štetno djeluju na ljude ili okoliš. Tako je u EU tzv. CLP Uredbom ili Uredbom (EZ) br. 1272/2008 Europskoga parlamenta i Vijeća¹⁵ propisano da se opasne tvari i njihove smjese razvrstavaju, između ostaloga, i na temelju njihovih karakteristika opasnosti koje proizlaze iz njihovih svojstava opasnosti za zdravlje ljudi i svojstava opasnosti za okoliš tj. njihovih toksičnosti.

Kako je već i u Poglavlju 2 navedeno, a prema Djelu 3. Priloga 1. CLP Uredbe mogu se razlikovati slijedeće vrste ili razredi opasnosti:

- **Akutna toksičnost** – se manifestira štetnim učincima koji nastaju nakon oralne ili dermalne primjene jednokratne doze tvari ili smjese, ili višekratnih doza danih u roku od 24 sata, ili četverosatne izloženosti udisanjem. Razred opasnosti „akutna toksičnost” dijeli se na: akutnu oralnu toksičnost, akutnu dermalnu toksičnost i akutnu inhalacijsku toksičnost.

Učinci akutnog trovanja su obično oštećenja pojedinih organa, koji mogu imati za posljedicu invaliditeta ili smrti. Slučajevi akutnog trovanja su uglavnom povezani s nesrećama na radnom mjestu (rad s kemikalijama), kemijskim nesrećama ili katastrofama, namjernim uzimanjem većih količina opasne tvari (suicid) ili ratnim djelovanjima (uporaba kemijskog oružja).

U toksikologiji se akutna toksičnost izražava dozom otrova dovoljnom da izazove smrt kod 50% pokusnih životinja i to kod jednokratne doze ili višekratnih doza danih u roku od 24 sata, ili četverosatne izloženosti udisanjem, slika 49.



Slika 49. Grafički prikaz određivanja LD₅₀ za tvari raličite toksičnosti

Prema tome, doza neke ispitivane toksične tvari izražena u mg kg⁻¹ tjelesne težine usljed koje će u gornjim uvjetima uginuti 50% ispitivanih životinja naziva se *letalna doza za 50% organizama* koji su bili izloženi otrovu (engl. *Lethal dose for 50 % of tested organisms*, LD₅₀). U literaturi se mogu naći i podaci o LD₇₅ za neke opasne tvari, a koja analogno LD₅₀, označava *letalnu dozu za 75% organizama* koji su bili izloženi otrovu. Uz prikazivanje podataka za LD₅₀ uvijek je potrebno navesti na koje se životinje ona odnosi i koji je put unosa opasne tvari u organizam (miš, štakor ili kunić, na usta, preko kože, udisanjem).

Kod akutne toksičnosti, osim letalne doze opasne tvari, koja izaziva smrt, potrebno je znati i učinke te tvari na ljudski organizam i njegove organe kod intoksikacije dozama koje su ispod LD₅₀. Ovo je posebno važno kod primjene opasnih toksičnih tvari u industriji i drugim djelatnostima, gdje ponekad dolazi do trovanja zbog nepažnje pri rukovanju ili izloženosti ovim tvarima zbog industrijskih nesreća (eksplozije, požari i sl.). U svrhu sprječavanja pojave trovanja, poduzimanja mjera zaštite od opasnih tvara ili pak ponašanja u slučaju nesreće s opasnim tvarima, svi relevantni podaci o toksičnosti i mogućim učincima nalaze se u dokumentu koji se naziva sigurnosno tehnički list (STL), a koji prati opasnu tvar od mjesta proizvodnje do mjesta uporabe.

Kako bi rukovanje opasnim toksičnim tvarima bilo što sigurnije, posebice pri svakodnevnom radu u industriji gdje se one koriste kao sirovina ili prateći materijal u proizvodnji, one podliježu strogim pravilima razvrstavanja i označavanja.

Tako se sve opasne toksične tvari razvrstavaju u jednu od četiri kategorija toksičnosti na temelju akutne toksičnosti nakon primjene oralnim, dermalnim ili inhalacijskim putem u skladu s numeričkim kriterijima prikazanim u tablici 9. Vrijednosti akutne toksičnosti izražavaju se kao (približne) vrijednosti LD₅₀ (oralno, dermalno) ili LC₅₀ (udisanje) ili kao procijenjene vrijednosti akutne toksičnosti ATE (engl. *Acute Toxicity Estimates*).

Opće granične vrijednosti koncentracije za inhalacijsku toksičnost prikazane u tablici temelje se na četverosatnom izlaganju organizma za potrebe ispitivanja. Sve ostale toksičnosti, osim akutne, koje su navedene u Djelu 3. Priloga 1. CLP Uredbe, i koje slijede u ovom tekstu, mogu se nazvati kroničnim, jer se javljaju pri dužem unosu otrova u organizam uz više ili manje promjenjivu frekvenciju unosa i u različitim dozama.

Tablica 9. Kategorije opasnosti za akutnu toksičnost i procijenjene vrijednosti akutne toksičnosti (ATE) kojima su određene pojedine kategorije¹⁵

Put unosa opasne tvari u organizam	Kategorija opasnosti			
	1.	2.	3.	4.
Oralno (mg kg ⁻¹ t.t.)	ATE ≤ 5	5 < ATE ≤ 50	50 < ATE ≤ 300	300 < ATE ≤ 2000
Dermalno (mg kg ⁻¹ t.t.)	ATE ≤ 50	50 < ATE ≤ 200	200 < ATE ≤ 1000	1000 < ATE ≤ 2000
Udisanjem plinova (mg L ⁻¹)	ATE ≤ 100	100 < ATE ≤ 500	500 < ATE ≤ 2500	2500 < ATE ≤ 20000
Udisanjem pare (mg L ⁻¹)	ATE ≤ 0,5	0,5 < ATE ≤ 2	2 < ATE ≤ 10	10 < ATE ≤ 20
Udisanjem prašine i maglice (mg L ⁻¹)	ATE ≤ 0,05	0,05 < ATE ≤ 0,5	0,5 < ATE ≤ 1	1 < ATE ≤ 5

- **Nagrivanje/nadražaj kože** – Izloženost opasnim toksičnim tvarima koje karakterizira ovo svojstvo opasnosti uzrokuje nagrivanje kože koja se ubraja u pojave ireverzibilnog oštećenja kože tj. vidljive nekroze koja zahvaća površinski sloj kože (epidermis) i prodire u donji sloj kože (dermis) nakon kontakta opasne tvari s kožom. Uobičajene reakcije na koži su pojava prišteva, krvarenja, krvavih krasti, a ponekad i promjena boje uslijed izbjeljivanja, potpuni gubitak dlake na zahvaćenim dijelovima te ožiljci. Nadraživanje kože kao učinak ubraja se u reverzibilno oštećenje kože i nakon nekog vremena ne ostavlja trag.

Pri ispitivanju opasnih toksičnih tvari radi određivanja njezinoga potencijala nagrizanja i nadraživanja treba uzeti u obzir i neke njihove fizikalno-kemijske karakteristike. Naime, neke toksične tvari u obliku praha mogu postati nagrizajuće ili nadražujuće kada se navlaže odnosno u dodiru s vlažnom kožom ili sluznicom. Isto tako, vrlo visoke i vrlo niske pH vrijednosti pojedinih toksičnih tvari, kao što je $\text{pH} \leq 2$ ili $\geq 11,5$ mogu ukazivati na potencijal izazivanja učinaka na koži. Nadalje, ako je tvar jako toksična kod dermalne primjene, istraživanje nadraživanja/nagrizanja kože nije moguće provesti jer količina ispitivane tvari koju bi trebalo primijeniti znatno prelazi toksičnu dozu te dovodi do smrti životinje.

- **Teška ozljeda oka/nadražaj oka** – Ozbiljan štetan učinak na oku je oštećenje očnog tkiva ili ozbiljno fizičko pogoršanje vida izazvano djelovanjem toksične opasne tvari na prednju površinu oka, te nije potpuno reverzibilno unutar 21 dana nakon kontakta s toksičnom opasnom tvari.

Prije pristupanja ispitivanju opasnih toksičnih tvari radi određivanja njezinoga potencijala da izazove ozbiljno oštećenje očiju odnosno nadraživanja očiju treba uzeti u obzir nekoliko čimbenika. Prvo polazište za analizu su postojeća iskustva kod ljudi i životinja, budući da ona daju neposredne informacije o učincima na oku. Isto tako, vrlo visoke i vrlo niske pH vrijednosti toksičnih tvari, kao što je $\text{pH} \leq 2$ i $\text{pH} \geq 11,5$ mogu dovesti do ozbiljnih oštećenja očiju i očekuje se da će takve tvari izazvati značajne učinke na očima¹⁵.

Ireverzibilni učinci na oku, koje uzrokuju toksične tvari iz ove skupine, a koji su prethodno ispitani na životinjama, obično su razaranje rožnice, trajno zamućenje rožnice, obojenje rožnice, poremećaj funkcije šarenice te drugi učinci koji narušavaju vid.

- **Preosjetljivost dišnih putova ili kože** – kao štetan učinak javlja se izlaganjem organizma posebnoj skupini tvari koje izazivaju preosjetljivost dišnih putova nakon udisanja, odnosno izaziva preosjetljivost kože je tvar koja dovodi do alergijske reakcije nakon dodira s kožom poput alergijskog kontaktnog dermatitisa.

Dokazi da toksična tvar može izazvati specifičnu preosjetljivost dišnih putova u pravilu se temelje na iskustvima kod ljudi, pa se u tom kontekstu preosjetljivost obično javlja u obliku astme, ali se uzimaju u obzir i druge reakcije preosjetljivosti, kao što je rinitis/konjunktivitis i alveolitis. To stanje ima klinički karakter alergijske reakcije.

- **Mutageni učinak na zametne stanice** – kada štetni učinak poprimi oblik genetske mutacije, onda je svakako riječ o najstrašnijim mogućim štetnim učincima izazvanim izloženosti organizma toksičnim opasnim tvarima. Naime, mutacija je trajna promjena količine ili strukture genetskog materijala stanice. Izraz *mutacija* odnosi se na nasljedne genetske promjene koje se mogu manifestirati na razini fenotipa tako i na promjene DNK (ako su poznate) na kojima se one temelje (uključujući specifične promjene baznih parova i kromosomske translokacije).

Izraz *mutagen* koristi se za tvari koje izazivaju učestaliju pojavu mutacija u populacijama stanica i/ili organizama. Neke od toksičnih opasnih tvari se zbog svoji svojstava i učinaka, koje izazivaju promjene prirodne genetske strukture ne samo ljudi, nego i bi-

ljaka i životinja, nazivaju mutagenima. U ovu skupinu se uz prirodne mutagene poput nitrozamina, aflatoksina, alkaloida, riboflavina itd, ubrajaju i neki pesticidi, aditivi u hrani, kozmetički preparati itd.

Općenitiji izrazi, kao što su *genotoksičan* i *genotoksičnost*, odnose se na tvari i procese koji mijenjaju strukturu, informacijski sadržaj ili segregaciju DNK. Stoga je genotoksičnost svaki štetni učinak toksičnih opasnih tvari koji se odražava na genetski materijal. Naime, nakon udisanja, gutanja ili prolaskom kroz kožu takvih tvari, one u organizmu mogu uzrokovati nasljedna genetska oštećenja ili značajno povećati njihove pojave. To su vrlo osjetljiviji učinci pri čemu te toksične tvari svojim djelovanjem izravno utječu na promjene u vrlo složenim genetski određenim sustavima i izazivaju mnoge bolesti od kojih neke mogu biti tumorske. Rezultati ispitivanja genotoksičnosti obično se smatraju pokazateljima mutagenih učinaka.

U praksi se posljedice genotoksičnih učinaka ne moraju pojaviti odmah ili tijekom izloženosti organizma genotoksičnim tvarima, već mogu nastupiti i nakon prestanka izlaganja. Poznate vrlo genotoksične tvari su PCCD/F i neki PAU poput antracena ili vinilklorida.

- **Karcinogenost** – Karcinogen je tvar ili smjesa tvari koja unesena u organizam izaziva rak ili povećava pojavnost raka. Karcinogenost je dakle svojstvo toksične opasne tvari da u organizmu koji je bio dugotrajno izložen njenoj određenoj dozi i učestalosti unosa u organizam, izaziva pojavu karcinoma ili raka¹⁵.

Najuobičajenija vrsta raka se naziva karcinom – npr. karcinom pluća, debelog crijeva, dojke i jajnika dok za ovu tešku bolest postoje i drugi nazivi poput *sarkom*, što je naziv za vrste raka koji se nalazi u kostima, hrskavicama, masnim naslagama i mišićima, *limfom* – koji se pojavljuje u limfnim čvorovima tjelesnog imunostava, a *leukemija* je vrsta raka koja nastaje u krvnim stanicama koje se stvaraju u koštanoj srži i nalaze se u krvotoku.

Karcinogeni učinci su vrlo često povezani s prehranom i načinom života kao i sa profesijom odnosno izloženosti ovim tvarima na radnom mjestu¹⁵⁷, tablica 10.

S obzirom da se danas u okolišu nalazi vrlo veliki broj toksičnih opasnih tvari koje su u okoliš dospjele ljudskom djelatnošću, vrlo je važno iste na vrijeme otkriti kao i imati informaciju o njihovoj eventualnoj karcinogenosti. Važno je uvijek imati na umu, ako je neka toksična tvar karcinogena za životinje tj. izazvala dobroćudne ili zloćudne tumore u dobro provedenim eksperimentalnim istraživanjima na životinjama, smatra se opravdanim pretpostaviti da će biti karcinogena i za ljude, osim ako postoje čvrsti dokazi da mehanizam tvorbe tumora nije relevantan za ljude.

Tablica 10. Profesionalni karcinogeni¹⁵⁷

Karcinogen	Sijelo karcinoma
4-amino-difenil	mokraćni mjehur
arsen	koža, pluća
azbest	bronhi
benzen	koštana srž
benzidin	mokraćni mjehur
nikal	paranasalni sinusi, pluća
policiklički ugljikovodici	koža, pluća

- **Reproduktivnu toksičnost** – Utjecaj na reprodukciju je još jedan od štetnih učinaka pojedinih toksičnih opasnih tvari i naziva se reproduktivna toksičnost. Reproductivna toksičnost uključuje štetne učinke toksične opasne tvari na spolnu funkciju i plodnost kod odraslih mužjaka i ženki te razvojnu toksičnost kod potomstva. To uključuje, između ostalog, promjene ženskog i muškog reproduktivnog sustava, štetne učinke na početak puberteta, proizvodnju i prijenos spolnih stanica, pravilnost reproduktivnog ciklusa, spolno ponašanje, plodnost, porod, ishod trudnoće, prijevremeno reproduktivno starenje ili promjene u drugim funkcijama koje ovise o cjelovitosti reproduktivnih sustava.

Razvojna toksičnost u najširem smislu obuhvaća sve učinke koji remete normalan razvoj nakon začeća, prije ili nakon rođenja, i koji proizlaze iz izloženosti bilo kojeg roditelja prije začeća ili izloženosti potomstva u razvoju tijekom prenatalnog razvoja ili postnatalno do trenutka postizanja spolne zrelosti. Ipak, smatra se da je prvenstvena namjena razvrstavanja u ovu skupinu razvojne toksičnosti upozoriti trudnice i reproduktivno sposobne muškarce i žene na opasnost. Stoga se razvojna toksičnost odnosi na štetne učinke nastale tijekom trudnoće ili kao posljedica izlaganja roditelja djelovanju toksične opasne tvari. Ti se učinci mogu manifestirati u bilo kojem trenutku životnog vijeka organizma, a glavne manifestacije razvojne toksičnosti uključuju smrt organizma u razvoju, strukturne anomalije, poremećaje rasta i funkcionalne poremećaje. Štetni učinci se ne moraju pojaviti na plodu nakon poroda, čak niti u prvoj generaciji nakon izloženosti majke, mogu se javiti u drugoj ili trećoj generaciji nakon kronične izloženosti pretka toksičnoj opasnoj tvari.

- **Specifičnu toksičnost za ciljane organe – jednokratno izlaganje** – Specifična toksičnost za ciljane organe (jednokratno izlaganje) je specifična neletalna toksičnost za ciljane organe koja proizlazi iz jednokratnoga izlaganja tvari odnosno smjesi. To uključuje sve značajne učinke na zdravlje koji mogu narušiti funkciju, bilo reverzibilno ili

ireverzibilno, neposredno i/ili s odgodom. Specifična toksičnost za ciljane organe može nastati kod izlaganja bilo kojim putem koji je relevantan za ljude, tj. prvenstveno oralnim, dermalnim i inhalacijskim putem.

Štetni učinci na zdravlje koji nastaju kod jednokratnog izlaganja uključuju prepoznatljive toksične učinke kod ljudi ili kod pokusnih životinja odnosno toksikološki značajne promjene koje utječu na funkciju ili morfologiju tkiva/organa odnosno izazivaju ozbiljne promjene u biokemiji ili hematologiji organizma. Specifična toksičnost za ciljane organe može nastati kod izlaganja bilo kojim putem koji je relevantan za ljude, tj. prvenstveno oralnim, dermalnim i inhalacijskim putem.

- **Specifičnu toksičnost za ciljane organe – ponavljano izlaganje** – Toksičnost za ciljane organe (ponavljano izlaganje) je specifična toksičnost za ciljane organe koja proizlazi iz ponavljano izlaganja opasnoj tvari odnosno smjesi. To uključuje sve značajne učinke na zdravlje koji mogu narušiti funkciju, bilo reverzibilno ili ireverzibilno, neposredno i/ili s odgodom. Specifična toksičnost za ciljane organe može nastati kod izlaganja bilo kojim putem koji je relevantan za ljude, tj. prvenstveno oralnim, dermalnim i inhalacijskim putem.

Učestalost oboljenja ili smrt može biti posljedica ponavljano izlaganja čak i pri relativno niskim dozama/koncentracijama zbog bioakumulacije tvari ili njezinih metabolita i/ili zbog toga što je proces detoksikacije sporiji od opetovanog izlaganja tvari.

- **Opasnost od aspiracije** – Posebnu skupinu čine opasne tvari i smjese koje mogu predstavljati opasnost od aspiracijske toksičnosti za ljude. *Aspiracija* je ulazak tekuće ili krute tvari odnosno smjese izravno kroz usnu ili nosnu šupljinu, ili neizravno povraćanjem, u dušnik i donji dišni sustav. Aspiracijska toksičnost uključuje teške akutne posljedice kao što je kemijska pneumonija, ozljede pluća različite težine ili smrt uslijed aspiracije. Aspiracija započinje udisanjem, u vremenu koje je potrebno da se jedanput udahne, dok se strano tijelo nalazi na mjestu gdje se sastaju gornji dišni i probavni trakt u laringofaringalnom području. Do aspiracije tvari ili smjese može doći i povraćanjem nakon gutanja. To ima posljedice za označavanje, osobito u slučaju kad se zbog akutne toksičnosti razmatra navođenje preporuke da se u slučaju gutanja izazove povraćanje. Međutim, ako tvar/smjesa istovremeno predstavlja opasnost od aspiracijske toksičnosti, preporuku o izazivanju povraćanja treba prilagoditi.

- **Štetno za okoliš** – Danas postoji niz toksičnih tvari opasnih za okoliš koje zbog svojih svojstava, količine i unošenja u okoliš mogu izazvati štetne učinke po živi svijet. Istraživanje štetnih učinaka na okoliš i zaštita okoliša od unosa toksičnih tvari je porastom ljudske svijesti, postala vrlo značajna s obzirom da se onečišćenjem okoliša ugrožava opstanak mnogih vrsta uključujući i čovjeka.

Pri istraživanjima u kojima se utvrđuje opasnost pojedine toksične tvari u okolišu, obično se utvrđuje njena opasnost za vodeni okoliš. U tom se smislu vodenim okolišem smatraju vodeni organizmi koji žive u vodi i vodeni ekosustav kojem pripadaju. Dakle, temelj za utvrđivanje opasnosti je toksičnost tvari za organizme koji žive u vo-

di, ali usto treba prema potrebi uzeti u obzir i dodatne informacije o svojstvima vezanim uz razgradnju i bioakumulaciju.

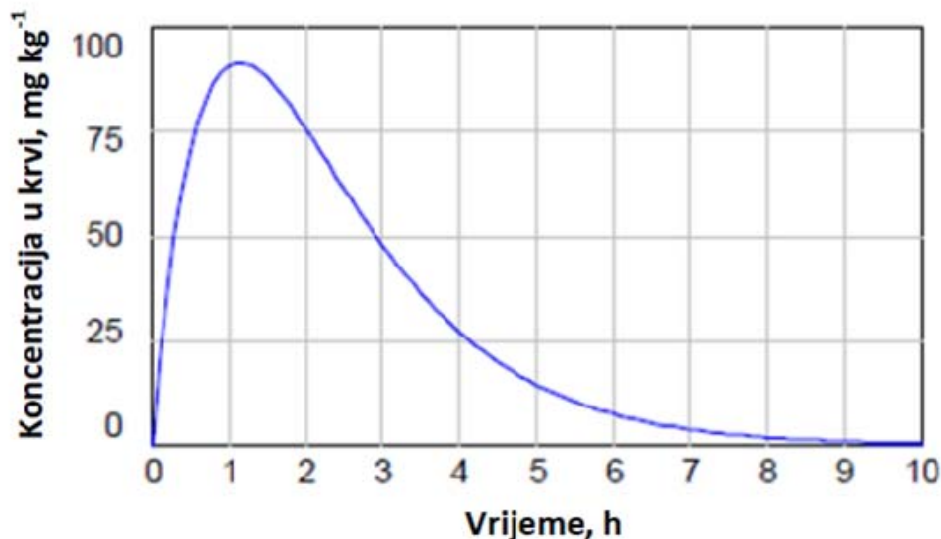
Kada se govori o opasnosti neke tvari za vodeni okoliš, onda se mora razlikovati njena akutna opasnost za organizme koji žive u vodi, od njene kronične (dugoročne) opasnosti za te organizme. Akutna toksičnost za organizme koji žive u vodi je sposobnost toksične tvari da naškodi organizmu kod kratkotrajnog izlaganja toj tvari. Kronična toksičnost za vodene organizme je opasnost od učinaka toksične tvari kroz duže vremensko razdoblje jer se ta tvar sporo razgrađuje u vodi, a njena biokoncentracija u organizmu, kao mjera apsorpcije, može biti značajno veća nego u slučaju akutne toksičnosti.

Na vrstu i opseg štetnih učinaka koje toksična tvar može uzrokovati na organizmima vodenog okoliša, veliki utjecaj imaju čimbenici poput raspoloživosti tvari u vodi, njena bioraspoloživost i biokoncentracija. Raspoloživost toksične tvari je mjera u kojoj ta tvar postaje topljiva ili odvojiva vrsta odnosno poprima oblik pogodan za unos u organizam (npr. u slučaju metala, ta se raspoloživost odnosi na mjeru u kojoj se metalni ion može izdvojiti iz molekule spoja dospjelog u okoliš). Bioraspoloživost (ili biološka raspoloživost) je mjera u kojoj se toksična tvar apsorbira u organizmu i raspodjeljuje u određenom dijelu organizma, a ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tvari, anatomiji i fiziologiji organizma, farmakokinetici i putu izlaganja. Pri ovome treba napomenuti da raspoloživost nije preduvjet za bioraspoloživost.

Na učinak tvari u organizmu gotovo najveći utjecaj ima bioakumulacija koja je rezultat apsorpcije tvari u organizmu za sve putove izlaganja tj. unosa tvari u organizam zrakom, vodom, sedimentom/tlom i hranom. Bioakumulacijom tvari u vodenim organizmima mogu nastati toksični učinci tijekom dužih vremenskih razdoblja, čak i ako su stvarne koncentracije toksične tvari u vodi niske. Značajni čimbenici koji utječu na učinke su i biokoncentracija, koja je neto rezultat apsorpcije, pretvorbe i eliminacije tvari u organizmu u koji je ta tvar dospjela vodom, te razgradnja ili raspadanje organskih molekula na manje molekule čiji su krajnji proizvod ugljikov dioksid, voda i soli. Tvari koje se brzo razgrađuju u okolišu, mogu se iz njega brzo i ukloniti, iako i takve tvari mogu imati određene štetne učinke, posebno u slučaju izlivanja ili nezgoda. One su lokalnog karaktera i kratkog vijeka. Ako ne dođe do brze razgradnje toksične tvari u okolišu, ona u vodi može imati dugoročno i dalekosežno toksično djelovanje.

5. UNOS OTROVA U ORGANIZAM I NJEGOVA APSORPCIJA

Izloženost živih organizama, a posebno ljudi, utjecaju toksičnih opasnih tvari iz okoliša, ima različite oblike, pa su i putovi njihovog unošenja u žive organizme različiti. Bilo da se radi o općem okolišu u kojem čovjek boravi, profesionalnoj izloženosti ili izloženosti u osobnom okolišu svakoga čovjeka pojedinačno, toksične tvari u ljudski organizam mogu dospjeti na tri načina: udisanjem (inhalacijom), ingestijom (uzimanjem na usta - oralno) ili kroz kožu (perkutano). Kada otrov uđe u organizam, na jedan od navedenih načina, započinje ireverzibilan proces njegove apsorpcije i premiještanja u krvotok kojim se širi po organizmu. Proces apsorpcije karakterizira njen opseg koji govori o količini otrova koja je ušla u krvotok i brzina apsorpcije koja govori o vremenu potrebnom za postizanje najviše koncentracije otrova u krvi, od trenutka njegovog ulaska u organizam, slika 50.



Slika 50. Promjena koncentracije otrova u krvi nakon unosa otrova u organizam¹⁵⁸

5.1 Čimbenici apsorpcije otrova/toksične tvari

Brzina i opseg apsorpcije ovise o nizu različitih čimbenika koji se mogu svrstati u tri skupine: fizikalno-kemijske karakteristike toksične tvari, karakteristikama organizma u kojem se događa apsorpcija i vanjski čimbenici.

5.1.1 Utjecaj toksične tvari na apsorpciju

U prvu skupinu čimbenika o kojima ovisi brzina i opseg apsorpcije otrova u organizmu su svojstva samog otrova tj. njegova količina, topljivost u tjelesnim tekućinama, koeficijent raspodjele otrova u organizmu, itd.

- **Količina toksične tvari** – Primijenjena ili unesena količina otrova u organizam je vrlo važan čimbenik o kojem ovisi i konačni štetan učinak. Drugim riječima, količina apsorbirane tvari bit će veća što je veća primijenjena količina, iako to ne mora biti linearna ovisnost s obzirom da na konačni opseg apsorpcije utječu i neki drugi čimbenici.
- **Topljivost toksične tvari u tjelesnim tekućinama** – Ukoliko toksična tvar u trenutku unosa u organizam nije tekuća ili otopljena u nekom otapalu, njenoj apsorpciji u organizmu prethodi otapanje u tjelesnim tekućinama/izlučevinama kao što su npr. probavni sokovi u želucu, slina u ustima, sluz u nosu, znoj na koži, itd¹⁴⁹. S obzirom da toksične tvari moraju biti otopljene da bi se učinkovito apsorbirale u organizmu, za očekivati je da se njihova bioraspoloživost smanjuje ovisno o primijenjenom obliku (agregatnom stanju) u nizu: otopina > suspenzija > čvrsta tvar. Imajući ovo u vidu, moguća je pojava da se otrov koji je netopljiv ili slabo topljiv u vodi, neće apsorbirati ukoliko mu topljivost ne omogući prisutnost neke druge tvari (medija) npr. želučane kiseline (HCl), čime se poveća njegova apsorpcija.
- **Koeficijent raspodjele toksične tvari** – Da bi se otrov otopljen u tjelesnim tekućinama apsorbirao u krv, potrebno je da iz tjelesne tekućine koja je vodena otopina, pređe u stanične membrane koje su lipidnog karaktera tj. lipofilne prirodne. To je moguće samo ukoliko se toksična tvar otapa u oba medija – hidrofilnom i lipofilnom. O tome koliki se dio od ukupne količine unesenog otrova u organizam otopi u jednom, a koliki dio u drugom mediju, govori koeficijent raspodjele za danu toksičnu tvar. Tako npr., ako neka toksična tvar ima visoki koeficijent raspodjele, za nju kažemo da je lipofilna i da dobro prolazi kroz lipidne barijere organizma, za razliku od hidrofilnih tvari.
- **Lokalno ili središnje djelovanje toksične tvari** – Otrovi mogu svojim lokalnim ili središnjim djelovanjima ubrzati i povećati opseg vlastite apsorpcije u nekom organizmu ili je pak usporiti i smanjiti. To se svojstvo može pojasniti primjerom nagrizaćih opasnih tvari koje oštećuju sluznice i uništavaju stjenku barijere na mjestu kontakta otvaranjem kapilara. Na ovaj način se omogućava ulazak toksične tvari izravno u krvotok, što ponekad osigurava apsorpciju i onih toksičnih tvari koje se u normalnim okolnostima slabo i sporo apsorbiraju. Ovo se može ilustrirati učinkom agresivne tvari njenim prolijevanjem na kožu, gdje razaranjem tkiva osigurava vlastitu apsorpciju u organizam.

Suprotno ovome, postoje i procesi usporavanja ili smanjenja opsega apsorpcije i ogleđa se u svojstvu koje se odnosi na nespecifične učinke štetne tvari poput povraćanja i proljeva. U ovakvim slučajevima, toksične tvari mogu uzrokovati povraćanje ili proljev, te tako doprinijeti izbacivanju otrova iz organizma, a samim time usporavanje ili smanjenje opsega apsorpcije.

5.1.2 Utjecaj organizma na apsorpciju

Kada otrov uđe u organizam on biva kroz sluznicu ili kožu prenesen do kapilara preko kojih se prenosi u sustavni krvotok i dalje do mjesta svojeg štetnog djelovanja. Na konačni rezultat apsorpcije toksične tvari koja od unosa u organizam do mjesta djelovanja prolazi navedeni put, utječe više čimbenika organizma, a najznačajniji su: debljina i kvaliteta barijere (sluznice ili kože), površina barijere (sluznice ili kože) preko koje se odvija apsorpcija, kvaliteta kontakta između otopine toksične tvari i barijere (sluznice ili kože), vrijeme tijekom kojeg je barijera izložena otrovu, prokrvljenost i protok krvi na drugoj strani barijere, sastav tjelesnih izlučevina na mjestu apsorpcije i drugo.

- **Debljina barijere (sluznice ili kože)** – Iako je debljina jedna od važnih značajki tjelesnih barijera za apsorpciju tvari, mora se napomenuti da ona nije jedina značajka tjelesnih barijera važnih za apsorpciju toksične tvari u organizmu. Vrlo bitna je i kvaliteta te barijere odnosno sastav stanica u njoj i ispod nje imaju veliku važnost. Tako je npr. koža kao snažna barijera i zaštita od vanjskih djelovanja, sastavljena od više slojeva različitih vrsta stanica, dok je nasuprot koži, koja ima zaštitno djelovanje, sluznica tankog crijeva upravo predviđena za apsorpciju različitih tvari pa je tome prilagođena. U određenim okolnostima sluznica crijeva može biti i kvalitetna brana ulasku nekih toksičnih tvari. Ovdje treba spomenuti jedan važan čimbenik vezan uz kvalitetu barijere, koji ima utjecaj na apsorpciju tvari, a taj je oštećenje ili bolesti barijere. Svako oštećenje ili bolest barijere istovremeno olakšava apsorpciju štetne tvari kroz nju.
- **Površina barijere (sluznice ili kože)** – Površina barijere preko koje se odvija apsorpcija u izravnoj je vezi s opsegom i brzinom apsorpcije. Tako, veća površina kontakta toksične tvari i barijere povećava i opseg apsorpcije, bez obzira na koju se to barijeru odnosi, osim u slučaju kad se radi o barijerama s izrazito malom površinom poput usne šupljine, želuca, sluznice nosa, itd. Kod crijeva je utjecaj barijere znatno kompleksniji, ali je zanimljiva usporedba apsorpcije preko crijeva i želuca. Želudac ima neusporedivo manju površinu nego tanko crijevo, pa je to je glavni ograničavajući čimbenik apsorpcije preko sluznice želuca, međutim ostali uvjeti pogoduju apsorpciji, osobito kiselih organskih molekula.
- **Kvaliteta kontakta između toksične tvari i barijere** – Ovaj čimbenik je vrlo važan s obzirom da otopljena toksična tvar mora biti u kontaktu s barijerom da bi mogao kroz nju proći. Ukoliko se u praznom želucu nalazi veliki volumen otopljene toksične tvari, kontakt tvari s barijerom će biti dobar i za očekivati je brzu i veliku apsorpciju. Ako je pak, otopljena toksična tvar ravnomjerno raspoređena u velikom volumenu hrane, kroz barijeru tj. sluznicu želuca, će prolaziti samo onaj dio tvari koji se nalazi izravno uz stjenku, a preostali dio je nedostupan za apsorpciju.

- **Vrijeme kontakta ili izloženosti** – Na opseg apsorpcije utječe i vrijeme kontakta ili izloženosti barijere otrovu bez obzira kojim putem se odvija apsorpcija. Ukoliko se želi spriječiti apsorpcija otrova u organizmu, nužno je brzo spriječiti kontakt otrova i barijere (npr. izazivanjem povraćanja) jer se, ovisno o vremenu kontakta, povećava količina i štetan učinak apsorbirane toksične tvari.
Odnos vremena i količine ne mora biti i obično nije proporcionalan, što znači da se pri dvostrukom povećanju vremena količina apsorbiranog otrova može manje ili više povećati. Tako npr. u nekim slučajevima dvostruko povećanje vremena može, zbog promjene propusnosti barijere, rezultirati višestrukim povećanjem količine apsorbirane toksične tvari.
- **Prokrvljenost s druge strane barijere** – Protok krvi i prokrvljenost ima najznačajniju ulogu za apsorpciju jer uvijek izravno utječe na njeno ubrzanje i povećanje opsega apsorpcije kako hranjivih tvari, tako u slučaju trovanja i štetnih toksičnih tvari. Protok krvi i prokrvljenost ovise i o stanju organizma, pa je tako npr. nakon uzimanja hrane protok krvi kroz crijevo povećan, a time i apsorpcija u organizam unesenih hranjivih sastojaka, pa se povećava i apsorpcija istovremeno uzete toksične tvari.
- **Količina i sastav tjelesnih izlučevina na mjestu apsorpcije** – kako je već navedeno, kroz tjelesne barijere mogu prolaziti samo raspoložive toksične tvari, pa njihova topljivost u tjelesnim izlučevinama ovisi o količini i sastavu tjelesnih izlučevina na mjestu apsorpcije, što ove parametre čini vrlo važnim za samu apsorpciju. Tako npr. tjelesne izlučevine obično imaju različit sastav, pH vrijednosti i sadržaj elektrolita, enzima, lipida, proteina, itd., pa s obzirom na to, apsorpcija će biti sporija ili brža te njen opseg manji ili veći.

Osim navedenih čimbenika, postoje i drugi koji također mogu imati utjecaj na opseg i brzinu apsorpcije toksične tvari. Oni obuhvaćaju različite utjecaje počevši od stanja organizma kao što su stres, bolest ili dob do teško kontroliranih čimbenika, kao što su dnevni ili drugi bioritmovi i najčešće su vezani uz prethodno navedene čimbenike.

5.1.3 Utjecaj vanjskih čimbenika na apsorpciju

Na brzinu i opseg apsorpcije toksične tvari u organizmu mogu djelovati i vanjski čimbenici na način da promijene neki od parametara na mjestu apsorpcije o kojem je ona u izravnoj vezi, te se na taj način može povećati ili ubrzati. Tako se npr. unosom alkohola u organizam, nakon trovanja lipofilnim toksičnim tvarima, njihova topljivost povećava, a samim tim i njihova apsorpcija. Sličan utjecaj na povećanje apsorpcije lipofilnih otrova će imati i istovremeno uzimanje masne hrane.

Nadalje, već je ranije navedeno da se količina lipofilne frakcije toksične tvari mijenja ovisno o pH vrijednosti tjelesne izlučevine (posebno značajno za želudac), pa će se uzimanje

baze ili kiseline istovremeno s otrovom izravno odraziti na promjenu pH vrijednosti odnosno na opseg apsorpcije lipofilne frakcije otrova. Ovakav učinak je moguć već kod uzimanja nekog sredstva za smanjenje koncentracije želučane kiseline, npr. natrijevog bikarbonata ili sl. Među oblike smanjenja apsorpcije utjecajem vanjskih čimbenika može se uvrstiti i djelovanje različitih sorbenata koji su netopivi u tjelesnim izlučevinama, a na sebe mogu vezati toksičnu tvar, čime se smanjuje njena apsorpcija u organizam. Kao sorbensi se u ovom slučaju mogu navesti aktivni ugljen, celuloza, zelena glina, zeolit, i sl.

5.2 Mjesta unosa otrova u organizam

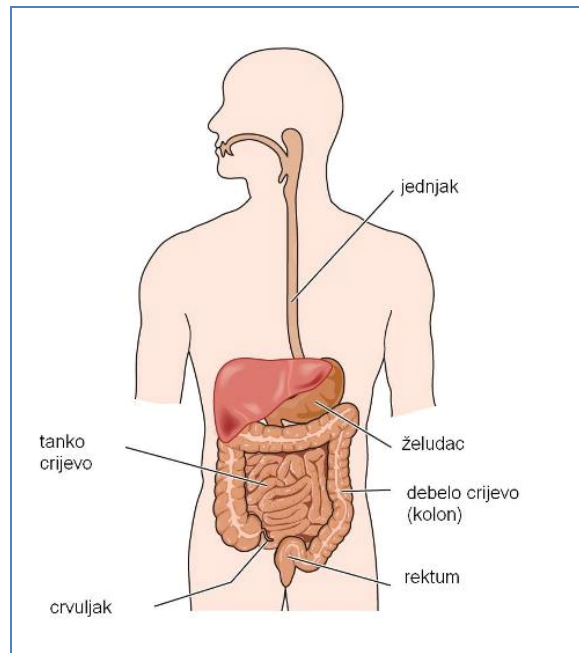
Za potpuno razumijevanje mehanizama toksičnosti nužno je dobro poznavanje toksikokinetike tj. puta toksične tvari u organizmu, a što obuhvaća najznačajnije putove unosa, stupanj apsorpcije tj. njenu brzinu i opseg, raspodjelu u različitim organima, metaboličke promjene i na kraju iznošenje otrova iz organizma (ekskreciju). Brzina i opseg apsorpcije toksične tvari ovisi o nizu čimbenika kako je navedeno u prethodnom poglavlju, no vrlo važan čimbenik je svakako mjesto ulaska odnosno unora otrova u organizam.

Glavna mjesta unosa otrova u organizam je probavni sustav (ingestija), dišni sustav (inhalacija) i koža (dermalna apsorpcija ili perkutani unos). Naravno, postoje i drugi načini unosa otrova, posebice kod namjernog unosa toksičnih tvari u organizam poput droge i sl., kada se otrovi unose injekcijom intramuskularno ili intravenozno.

5.2.1 Unos otrova probavnim sustavom

Probavni sustav, kome je glavna uloga pripremiti unesenu hranu za staničnu upotrebu, važan je i kada je u pitanju apsorpcija neželjenih tvari u organizmu kao što to mogu biti otrovi. Uzimanjem toksične tvari na usta i gutanjem, do njene apsorpcije može doći u cijelom probavnom sustavu koji obuhvaća usta, jednjak, želudac i crijevo, slika 51, no to ovisi kako o prirodi uzete toksične tvari, tako i o osnovnim karakteristikama pojedinog dijela probavnog sustava.

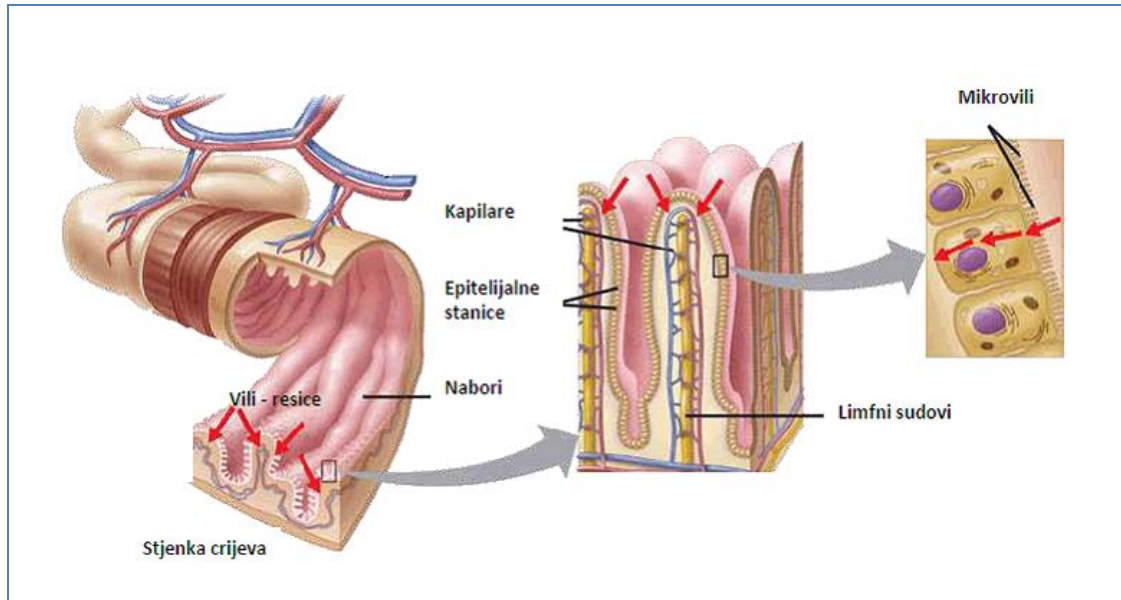
- **Usta** – U ustima može doći do apsorpcije iako to kao mjesto apsorpcije nije značajno s obzirom da je ograničeno površinom, a unesena toksična tvar se ne zadržava duže vrijeme te je kontakt s tjelesnom barijerom relativno kratak. Usta mogu biti značajno mjesto apsorpcije ukoliko se, zbog ne pridržavanja mjera zaštite, otrov unosi duže vrijeme (npr. profesionalna izloženost) ili pak ukoliko je u vrijeme unosa otrova na usta istovremeno ozbiljnije oštećena sluznica u ustima.



Slika 51. Shematski prikaz probavnog sustava u čovjeka¹⁵⁹

- **Jednjak** – Apsorpcija, iako ne značajna po opsegu, može nastupiti i u jednjaku i to samo u slučaju gutanja jakih kiselina ili baza, koje su vrlo agresivne i mogu teško oštetiti sluznicu.
- **Želudac** – Jednako tako, već je ranije spomenuto da apsorpcija u želucu može biti vrlo slaba ukoliko je toksična tvar raspoređena u velikom volumenu hrane, pa će kroz sluznicu želuca prolaziti samo onaj dio tvari koji se nalazi izravno uz stjenku, a preostali dio je nedostupan za apsorpciju. Želudac je manje važno mjesto apsorpcije i zbog male površine sluznice ali unutar želuca, pa za uspješnu apsorpciju je potrebno relativno dugo zadržavanje toksične tvari. Stoga se iz zdravog i neoštećenog želuca mogu apsorbirati samo otopine ili prethodno otopljeni lipofilni otrovi, čija apsorpcija se može povećati uzimanjem sredstava (npr. alkohola) koja povećavaju topljivosti lipofilnih otrova u tjelesnim tekućinama.
- **Tanko crijevo** – Kako je navedeno, želudac je slabo apsorpcijsko područje toksične tvari, no kada otrov dospije iz želuca u tanko crijevo (duodenum), ritmičkim peristaltičkim gibanjem se kreće sadržaj tankog crijeva, a za vrijeme tog kretanja se toksične tvari mogu apsorbirati preko crijevne sluznice. Cijelom dužinom sluznice nalaze se kružni nabori koji trostruko povećavaju apsorpcijsku površinu crijevne sluznice, na kojoj se nalaze milijuni malih crijevnih resica koje još deset puta povećavaju apsorpcijsku površinu crijeva.

Na ovaj način se kontaktna površina¹⁶⁰ tankog crijeva izložena toksičnom sadržaju umnogostučuje i u konačnici iznosi oko 250 m², slika 52.



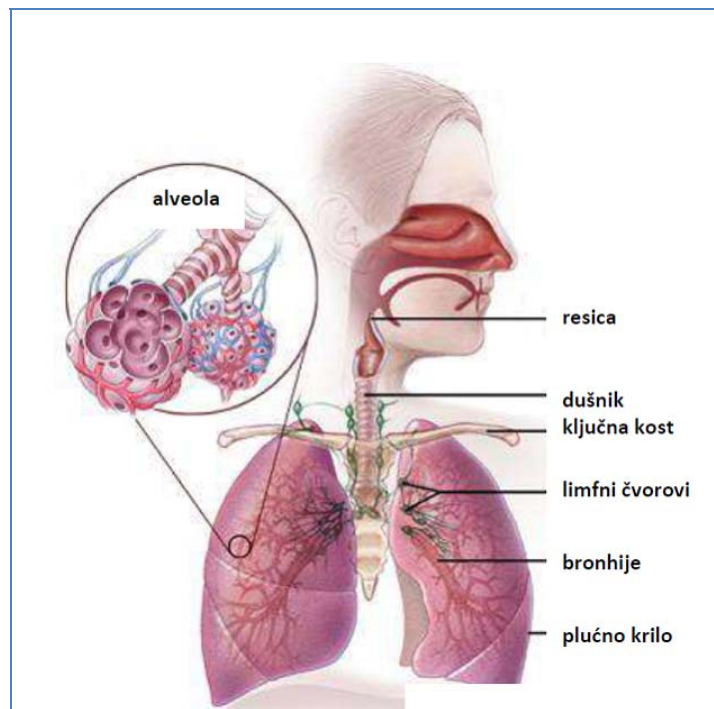
Slika 52. Presjek tankog crijeva¹⁶¹

Istovremeno, ukoliko se treba spriječiti apsorpcija toksične tvari iz tankog crijeva, javljaju se problemi upravo zbog tako velike površine sluznice tankog crijeva. S obzirom na to da je tanko crijevo ima najveću kontaktna površina s tvarima unesenim u organizam, to ono za apsorpciju otrova u probavno sustavu svakako ima najveći značaj.

5.2.2 Unos otrova dišnim sustavom

Dišni sustav čine dišni putovi koji dovode zrak do pluća gdje se zbiva izmjena plinova. Dišni putovi počinju nosnom šupljinom, a nastavljaju se ždrijelom, grkljanom, dušnikom i plućima gdje dišni putovi završavaju malim vodovima u koje se otvaraju plućni mjehurići ili alveole, slika 53. Na svakom mjestu unutar dišnog sustava može se odvijati apsorpcija toksične tvari koja je u njega dospjela pomiješana sa udahnutim zrakom. Gdje će se odvijati apsorpcija otrova, kojom brzinom i u kojem opsegu, ovisit će u najvećoj mjeri o agregatnom stanju otrova koji je raspršen u zraku.

Otrov se, naime, u zraku može nalaziti u obliku plina, čvrstog odnosno kapljičnog aerosola te u obliku prašine. S obzirom na ovo, za različita agregatna stanja će na različitim mjestima, apsorpcija biti drugačija.



Slika 53. Shematski prikaz dišnog sustava u čovjeka¹⁶²

- **Unos plinova i para** – Plinovite toksične tvari raspršene u zraku nakon ulaska u dišni sustav čovjeka, najvećim se dijelom apsorbiraju u alveolama, gdje su u neposrednom kontaktu i njihov prelazak u krvotok je brz. Apsorpcija plinovitih otrova ovisi čimbenicima poput lipofilnosti, njihovoj koncentraciji u zraku, vremenu izloženosti organizma, posebnim učincima otrova (npr. nadražljivci), potrebi izložene osobe za zrakom itd.

I kod plinovitih otrova važan čimbenik apsorpcije je njihova lipofilnost koja se izražava koeficijentom njihove raspodjele između zraka i lipida. Lipofilnost kod nekih plinovitih toksičnih tvari polarnog karaktera, kao što su npr. nitrozni plinovi, može biti ograničavajući čimbenik za apsorpciju putem pluća. Iako otrovi poput nitroznih plinova, dišnim putovima ne prolaze u krvotok, njihova prisutnost može izazvati vrlo snažne lokalne učinke kao što je edem pluća, a mogu uzrokovati i smrt.

Posebni učinci kod apsorpcije plinovitih otrova su uglavnom iritacija sluznica dišnih putova. Neki od plinovitih otrova kao npr. amonijak, klor, formaldehid, metilcijanat i sl. u kontaktu sa sluznicom izazivaju njenu iritaciju. Pri nižim koncentracijama ili kraćem trajanju izloženosti očituje se nadražajno djelovanje na sluznicu očiju i dišnih putova: upala očne spojnice i izrazito suženje očiju, nadražaj nosa i grla, kašalj, stezanje u prsištu, otežano disanje. Vrlo visoke koncentracije mogu uzrokovati naglo stezanje grkljana pa i zastoj disanja. Međutim, teški štetni učinci ne moraju biti trenutačni, već

se mogu se javiti i kasnije, osobito kod niskih koncentracija otrova u zraku, što je česta pojava kod profesionalne izloženosti ovim otrovima.

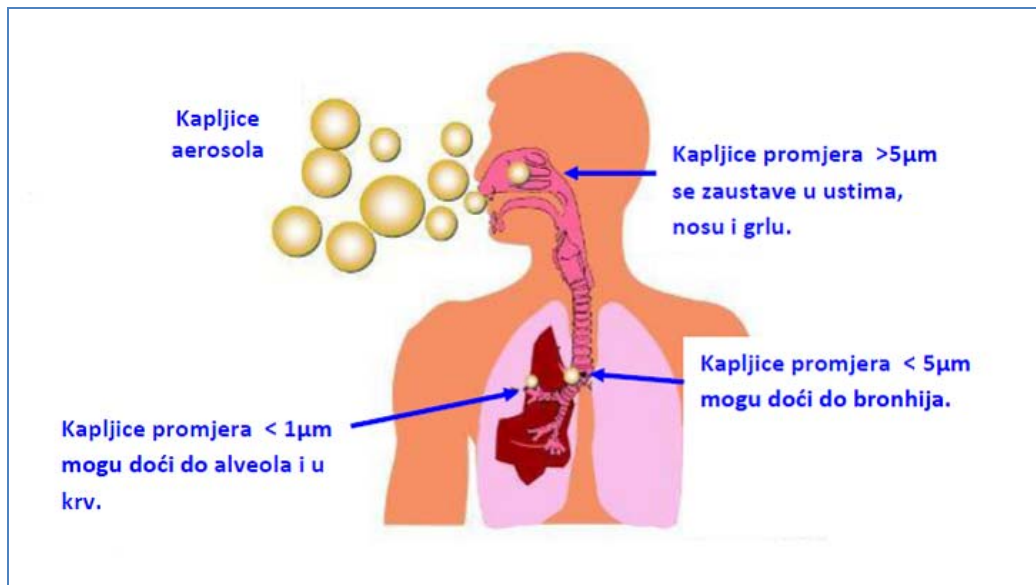
Opseg apsorpcije otrova preko pluća u mnogome ovisi i o koncentraciji plinovite toksične tvari u zraku, pa općenito vrijedi da viša koncentracija znači veći opseg apsorpcije, pri čemu je odnos gotovo proporcionalan, pa porast koncentracije plina povećava opasnost. Plinoviti otrovi se apsorbiraju putem pluća ali se istovremeno i eliminiraju iz organizma preko pluća, a eliminacija se odvija samo ako je koncentracija plinovitog otrova u okolnom zraku manja ili jednaka onoj u krvi. Odnosno, otrov iz zraka prelazi kroz pluća u krvotok sve dok je koncentracija otrova u okolnom zraku veća nego ona otopljena u krvi.

Vrijeme izloženosti plinovitom otrovu također utječe na opseg apsorpcije i to slično kao koncentracija otrova u zraku kojeg čovjek udiše. To znači, da će duže vrijeme izloženosti imati za posljedicu i veću apsorpciju otrova, uz uvjet da su ostali čimbenici nepromijenjeni.

Plućna ventilacija je važan čimbenik u opskrbi organizma kisikom, a utječe i na opseg apsorpcije plinovitog otrova, jer potrošnja većeg volumena zraka, znači veći dotok alveolarnim kapilarama, pa je i veći unos otrova u sustavni krvotok. To se podjednako odnosi na akutnu i kroničnu izloženost plinovitim otrovima, samo se rezultati kod akutne izloženosti brže opažaju. Potrošnja zraka može značajno utjecati na količinu apsorbiranog otrova, pa se u slučajevima visoke izloženosti preporučuje prestanak fizičke aktivnosti i što pliće disanje.

- ***Unos aerosola i prašine*** – Toksične tvari u organizam mogu biti unesene i u obliku aerosola. Osnovna razlika u apsorpciji između kapljičnih i čvrstih aerosola je u obliku toksične tvari tj. kod kapljičnih je tvar već otopljena i tako je taj oblik prikladniji za prolaz kroz barijere, dok je kod čvrstih aerosola tvar u praškastom obliku i potrebno ju je prethodno otopiti u sluznici.

Za apsorpciju aerosola vrijede isti uvjeti kao i za apsorpciju plinovitih otrova, osim mjesta apsorpcije koje ovisi o veličini čestice/kapljice aerosola. Naime, o veličini čestice/kapljice ovisi dubina prodora tvari na dišnom putu i mjesto na kojem će doći do apsorpcije, slika 54.



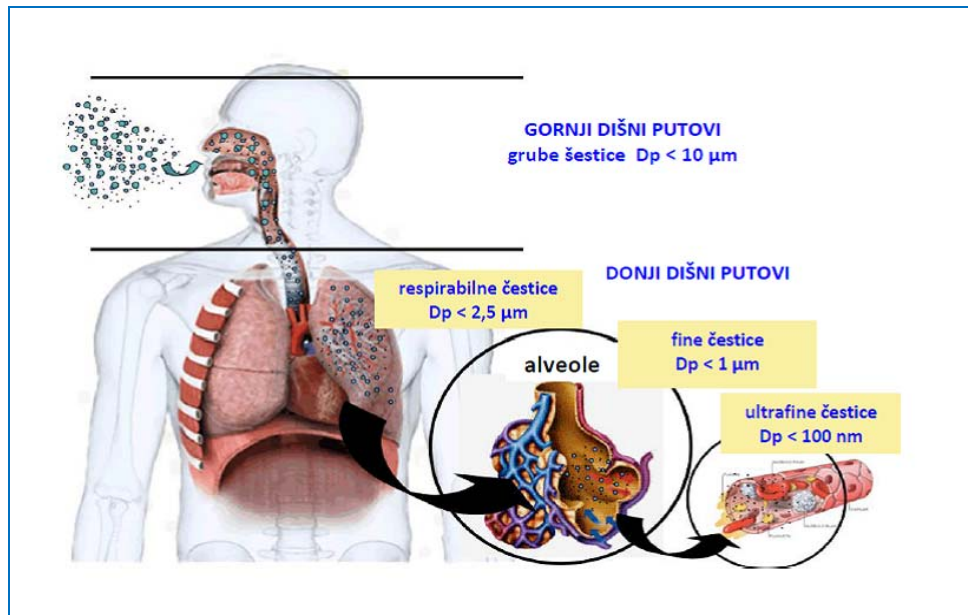
Slika 54. Dubina prodora i mjesta apsorpcije aerosola u ovisnosti o veličini kapljice¹⁶³

Na slici 54 je prikazana dubina prodora aerosola (pesticida) unutar dišnog sustava u ovisnosti o veličini kapljice za vrijeme izloženosti čovjeka ovom otrovu, a iz čega je razvidno da je to dubina prodora veća što je promjer kapljice aerosola manji. Tako se krupnije čestice aerosola se prve zadržavaju na sluznicama dišnih putova (već u nosu) a sitnije dospijevaju i u unutrašnjost plućnog sustava. Samo kapljice aerosoli veličine čestica ispod $5\ \mu\text{m}$ mogu doprijeti do bronhija, a ispod $1\ \mu\text{m}$ do alveola.

Općenito se kapljice i čvrste tvari raspoređuju na stjenkama i sluznicama dišnih putova prema svojoj veličini, potom se na tim mjestima apsorbiraju u većem ili manjem opsegu. Osim na dubinu prodora aerosola u dišnom sustavu, veličina kapljice utječe i na brzinu otapanja toksične tvari u izlučevinama sluznice.

Prašasti otrovi raspršeni u zraku većinom se zaustavljaju pri prvoj promjeni smjera tj. u nosu. Naime, kod svake promjene smjera kretanja čestice iz zraka se, neke više neke manje, odlažu u sluznicama zbog inercije, a to odlaganje se naziva *impakcija*¹⁵⁵.

Veličina impakcije ovisi o masi čestice aerosola, što znači da će se krupnije čestice aerosola zadržati ranije na sluznicama gornjih dišnih putova, a sitnije će dospjeti u donje dišne putove, slika 55.



Slika 55. Raspoređivanje čestica uzduž dišnih potova prema svojoj veličini¹⁶⁴

5.2.3 Unos otrova preko kože

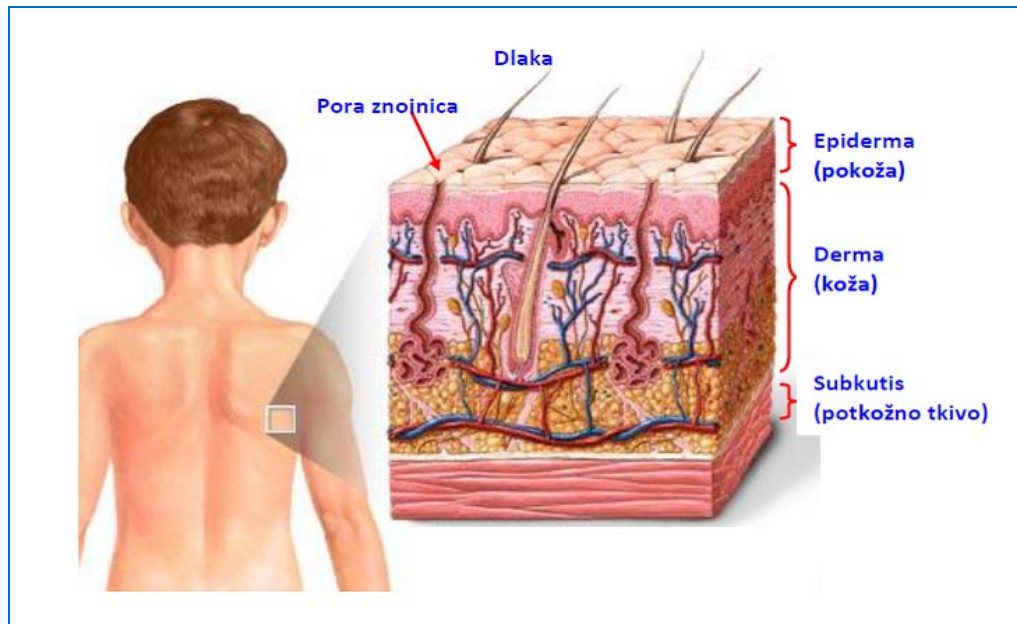
Koža kao najveći ljudski organ nije samo zaštitni omotač, već čovjeka štiti od ozljeda, prenosi mu informaciju o vremenskim uvjetima, dakle da li je vani toplo ili hladno, prenosi osjet kada primjerice čovjek dotakne nešto, itd. Koža leži na potkožnom tkivu na kojem se nalazi potkožno salo. Sastoji od više slojeva, slika 56, od kojih svaki ima svoju određenu funkciju.

Najgornji sloj kože je *epiderma* ili *epidermis* čiji pak najviši dio sadrži keratin koji se sastoji od ostataka odumrlih stanica i brani tijelo od štetnih tvari. Odmah ispod epidermisa je *derma* ili *dermis* u kojem su receptori za osjet boli i dodira. Vršci dermisa sežu do površine kože i nekih funkcionalnih žlijezda kože; znojnica koja luči znoj, lojnica koja luči ulje i folikule koja stvara dlaku.

Dermis sadrži i krvne žile kojima se koži pribavlja hrana te održava temperatura. Ispod dermisa se nalazi sloj kojeg čini potkožno masno tkivo i nešto veziva i naziva se *subkutis* ili *hipodermis*, a koji zapravo nije dio kože ali ju povezuje sa mišićima i kostima koji se nalaze ispod ovog sloja¹⁶⁵.

Koža je relativno dobra lipidna barijera koja odvaja čovjeka od okoline, no ipak, neke toksične tvari se apsorbiraju preko kože dovoljno dobro da izazovu štetne učinke (npr. nervni bojni otrovi poput sarina, CCl_4 , i dr.).

Glavna barijera prolasku otrova u organizam difuzijom kroz kožu je njen površinski sloj izumrlih stanica epidermisa, ispunjen keratinom. Za razliku od epidermisa, dermis je porozniji sloj koji toksične tvari moraju proći prije ulaska u cirkulaciju.



Slika 56. Građa kože¹⁶⁶

Najvažniji čimbenici koji utječu na brzinu i opseg apsorpcije otrova preko kože su površina izložene kože i vrijeme izloženosti. Uz ovo, na apsorpciju otrova preko kože još utječu: svojstva i koncentracija toksične tvari, vrsta nosača toksične tvari (otapala), pH, temperatura, lokalna prokrvljenost i anatomske odlike (svojstva) kontaminiranog dijela kože, a koje ovise o spolu, dobi, rasi, i sl.

Od fizikalno-kemijskih svojstva toksične tvari jednu od vodećih uloga za apsorpciju, svakako ima topljivost te tvari u lipidima, molekulska masa (molekule s niskom molekularnom masom lakše prolaze), elektronska konfiguracija i konstanta disocijacije itd. Tako npr. zbog liposolubilnog karaktera znatne se količine velikog broja pesticida mogu apsorbirati preko nezaštićene kože, ali je takvo unošenje najmanje opasno jer se pranjem otrov može razmjerno lagano i brzo ukloniti. Za taj način unošenja opasniji su tekući preparati (npr. aldrin, dieldrin, lindan, nikotin), što može biti posebno opasno ako dođu u dodir sa sluznicom oka.

Naravno da i mehanička oštećenja kože koja su prethodila izloženosti, kao i ona nastala djelovanjem otrova, mogu ubrzati apsorpciju i/ili povećavati njezin opseg.

5.3 Biološka pretvorba, izlučivanje i nakupljanje toksičnih tvari u organizmu

Nakon unosa u organizam toksična tvar podliježe procesima *biološke pretvorbe - biotransformacije* pri čemu dolazi do pretvorbe jedne kemijske tvari u drugu. Tijekom reakcija biotransformacija često se mijenjaju i fizičko-kemijska i biološka svojstva toksične tvari. Uloga biotransformacije je detoksifikacija i brža eliminacija otrova, međutim u nekim slučajevima toksičnost neke tvari se može i povećati, jer nastaju toksični intermedijeri i metaboliti.

Reakcijama biotransformacije u većini slučajeva lijek se prevodi iz oblika koji se lakše apsorbira (lipofilniji oblik) u oblik koji se lakše izlučuje iz organizma (hidrofilniji oblik). Obično se ne događaju jednostavne i jednoznačne reakcije, već je metabolizam sačinjen od niza složenih reakcija koje su često međusobno konkurentne ili se događaju u slijedu. Ove reakcije, koje se odvijaju unutar organizama, su dobro organizirane i odvijaju se prema potrebi pri čemu se većina tih reakcija odvija znatnijim dijelom zbog prisutnosti specifičnih proteina, poznatih kao enzimi, koji ih kataliziraju odnosno ubrzavaju reakciju.

Ukoliko ne bi došlo do biotransformacije, toksična tvar lipofilnih svojstava bi se sporo izlučivala iz organizma te uslijed značajnog porasta koncentracije mogli bi se ispoljavati toksični učinci ili u konačnici i smrt.

Biotransformacija toksičnih organskih tvari je relativno brz proces, čija brzina zavisi o vrsti štetne tvari, te se i brzo metaboliziraju uz izlučivanje nastalih metabolita iz organizma. Tijekom ovih procesa, koji se obično sastoje iz dvije faze, organske lipofilne tvari često ali ne i uvijek, prelaze u hidrofilne oblike koji se lakše izlučuju iz organizma.

Biološka pretvorba metala i metaloida je vrlo složen proces čiji princip tijekom je još uvijek predmet mnogih istraživanja. Metali se u organizmu mogu vezati za određene ligande i time omogućiti uklanjanje iz organizma bez ikakve pretvorbe, a mogu se biomineralizirati pomoću mikroorganizama i vezati na ligande. S obzirom na poznatu štetnost metala u organizmu, neobično je važno poznavati procese njihove biološke pretvorbe, nakon koje slijedi proces izlučivanja ili eliminacije iz organizma.

Izlučivanje toksične tvari ili njenog metabolita iz organizma, a što ima za posljedicu smanjenje količine te štetne tvari po jedinici mase tkiva, često se naziva i *eliminacija*. toksične tvari. Ukoliko pak, do smanjenja koncentracije toksične tvari dolazi zbog rasta organizma, tada se izmjerena niža koncentracija po jedinici mase tkiva, ne smatra posljedicom izlučivanja tj. eliminacijom, već je to posljedica tzv. razrijeđenja tvari usljed rasta.

Mehanizmi izlučivanja ovise o vrsti organizma i vrsti toksične tvari, pa tako npr. biljke mogu izlučivati toksične tvari na više načina poput isparavanja s površine, opadanja lišća, izlučivanja iz korijena itd. Životinje, slično ljudima, mogu izlučivati toksične tvari žučnim izlučevinama, izlučivanjem crijevne sluzi, izmeta, mijenjanjem perja ili kože, polaganjem jaja, gubitkom dlake, itd.

Nakupljanje toksičnih tvari ili bioakumulacija je rezultat međudjelovanja unosa toksične tvari u organizam, njene apsorpcije i izlučivanja iz organizma. To znači da nakon unosa toksične tvari u organizam dolazi do njegove raspodjele, a zatim podliježe procesima biološke

pretvorbe te se pohranjuje i/ili izlučuje. Ukoliko se radi o kontinuiranoj, odnos količine nakupljene toksične tvari unutar organizma i izlučene količine iz organizma može se uspostaviti dinamička ravnoteža, a ukoliko je organizam izložen velikim količinama kroz dulje vrijeme, tada se obično ravnoteža pomiče u stranu nakupljanja, te u određenom trenutku može uzrokovati štetne učinke.

6. RIZICI OD ONEČIŠĆENJA OKOLIŠA I NJIHOVA PROCJENA

Moguće nesreće i nekontrolirano ispuštanje onečišćujućih tvari u okoliš izazvane ljudskom djelatnošću (ili greškom) ili drugim prirodnim uzrocima poput potresa, poplava i sl., usko su povezane uz područja povećanih aktivnosti izričito ljudske djelatnosti opasne za okoliš. Prema *Uredbi o načinu utvrđivanja štete u okolišu*¹⁶⁷ djelatnosti opasne za okoliš i zdravlje ljudi su djelatnosti koje služe obavljanju neke gospodarske aktivnosti, koje predstavljaju rizik od nastajanja štete za okoliš i/ili za život i zdravlje ljudi. S tim u vezi, pri gotovo svakoj aktivnosti u koju su na bilo koji način uključene opasne tvari, postoji vjerojatnost od pojavljivanja neželjenog događaja tj. postoji rizik za okoliš kao i rizik za ljudsko zdravlje.

Kod uobičajenih definicija rizika uvijek postoji s jedne strane vjerojatnost ili učestalost pojavljivanja neželjenog događaja, a s druge strane posljedica koja pri tome nastaje. Rizik je vjerojatnost i ozbiljnost štetnog djelovanja opasnosti na zdravlje ljudi i/ili okoliš, a kada je riječ o prirodi, onda se kaže da je rizik u stvari vjerojatnost da će neki zahvat posredno ili neposredno prouzročiti štetu u prirodi.

Najčešće se pojam rizik izjednačava s pojmom opasnosti. Opasnost, u sigurnosnom smislu, znači pogibelj za ljude, štetu na imovini ili onečišćenje okoliša. U širem kontekstu, značenje opasnosti, odnosno pojam rizika, ne mora biti ograničeno samo na sigurnost već i na upravljanje, trgovinu, tehnologiju ili politiku, odnosno na predviđanje bilo kojeg neželjenog rezultata.

Uobičajeno, pojam rizika se vezuje uz mogućnost njegovog mjerenja. Vrlo je uobičajeno rizik mjeriti ozbiljnošću posljedica i vjerojatnosti pojave događaja. Povezivanjem ovih pojmova može se definirati rizik, pa se on najčešće određuje prema izrazu¹⁶⁸:

$$R = P \text{ (posljedica)} \times V \text{ (vjerojatnost)}$$

Zbog velike nepouzdanost parametara P i V te velikog broj čimbenika koji imaju utjecaj na njihovu konačnu i stvarnu vrijednost, rješavanje ove jednadžbe nije jednostavno. Ti parametri ovise o načinu upravljanja, odlukama, tehničkim obilježjima, radnim postupcima, ljudskom faktoru i vremenu. Pri određivanju ovih parametara redovito se koriste statistički podaci koji daju prihvatljiva objašnjenja prijašnjih događaja, ali se ne mogu uzeti potpuno pouzdano za predviđanje nečega što se može ili ne mora dogoditi u budućnosti.

Odrediti apsolutnu vrijednost rizika značilo bi u potpunosti predvidjeti neki budući događaj, a to je nemoguće. Stoga, rizik se može samo procijeniti. Procjena rizika je znanstveno utemeljen proces ocjenjivanja potencijalnih štetnih učinaka neke opasnosti i sastoji se od četiri faze: identifikacije opasnosti, karakterizacije opasnosti, procjene izloženosti i karakterizacije rizika.

6.1 Motrenje promjena u okolišu - monitoring

Čovjek je ugrožen od štetnih djelovanja različitih toksičnih tvari, ne samo na radnom mjestu, nego i u svom okruženju izvan radnih prostorija, a što je posljedica opće onečišćenosti okoliša kojoj su različiti uzroci. Potreba za zaštitom okoliša, a time i čovjeka, od sve češće izloženosti štetnim utjecajima kao posljedice ljudske djelatnosti je svakim danom sve veća. Zahvaljujući iskustvu u promatranju međudjelovanja čovjeka i okoliša, utvrđena je realna mogućnost pravovremenog sprječavanja štetnih učinaka pojedinih onečišćujućih tvari iz okoliša na živi svijet. To je temeljna pretpostavka za praćenje ili motrenje promjena (monitoring) u okolišu. Prema R.E. Munnu¹⁶⁹, monitoring je pojam koji obuhvaća motrenje utjecaja okolišnih čimbenika u nekom prostoru i vremenu, a ima za cilj, osim motrenja niza klimatskih parametara, prikupljanje i podataka kvantitativne i kvalitativne prirode o prisutnosti i distribuciji onečišćujućih tvari, njihovih izvora i rasporeda u prostoru, praćenje emisija, transporta i određivanje njihovih koncentracija na određenim mjernim točkama.

6.1.1 Motrenje klimatskih parametara okoliša - meteorološki monitoring

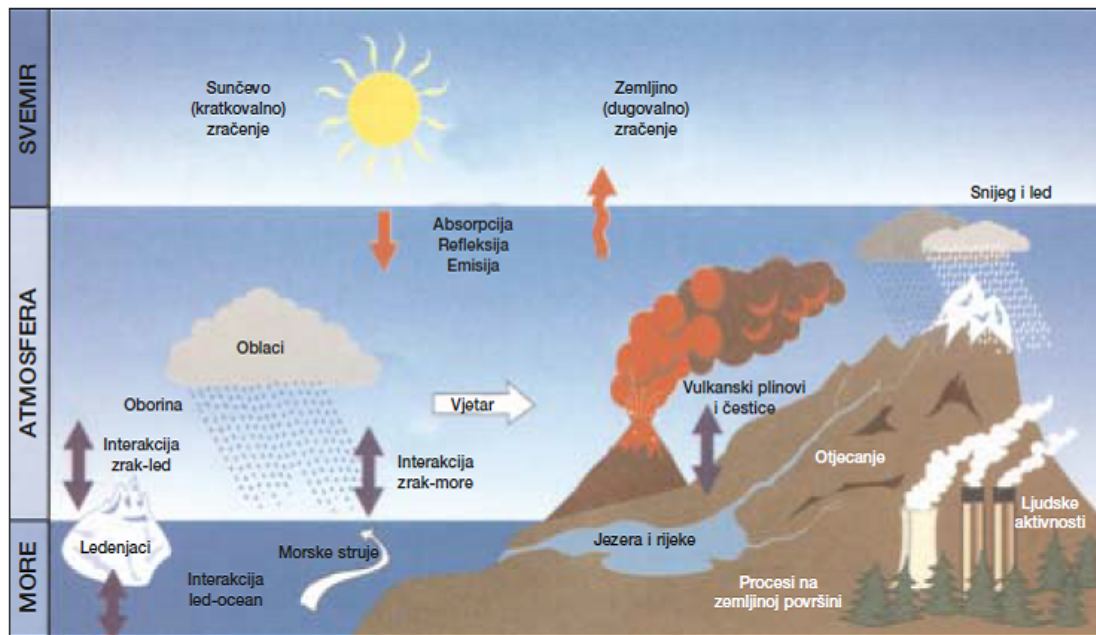
Meteorološki monitoring je najstariji i jedan od tradicionalno najorganiziranijih i naj-savršenijih monitoring sustava koji je uspostavljen još u 19. stoljeću i obuhvaća sukcesivno praćenje, motrenje i bilježenje velikog broja klimatskih pokazatelja (vlažnost zraka, temperatura, padaline, tlak zraka itd).

U Republici Hrvatskoj za ova mjerenja zadužen je Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ), koji provodi meteorološka, hidrološka i motrenja kvalitete zraka. Mreža meteoroloških postaja DHMZ-a obuhvaća 41 glavnu meteorološku postaju, 67 automatskih postaja, 117 klimatoloških postaja, 336 kišomjernih postaja i 22 totalizatora¹⁷⁰.

Mreža hidroloških postaja DHMZ-a obuhvaća 446 postaja za mjerenje površinskih i 698 postaja za mjerenje podzemnih voda. Državna mreža postaja za trajno praćenje kakvoće zraka objedinjuje 12 pozadinskih i 9 urbanih postaja, o čemu je bilo više govora u poglavlju 3.1.

Za ovakva mjerenja na globalnoj razini nadležna je Svjetska meteorološka organizacija, WMO (engl. *World Meteorological Organization*), koja trenutno provodi jedan od niza programa, a koji djeluje na svjetskoj, regionalnoj i državnoj razini radi osiguranja dostupnosti meteoroloških podataka i informacija svim zemljama svijeta.

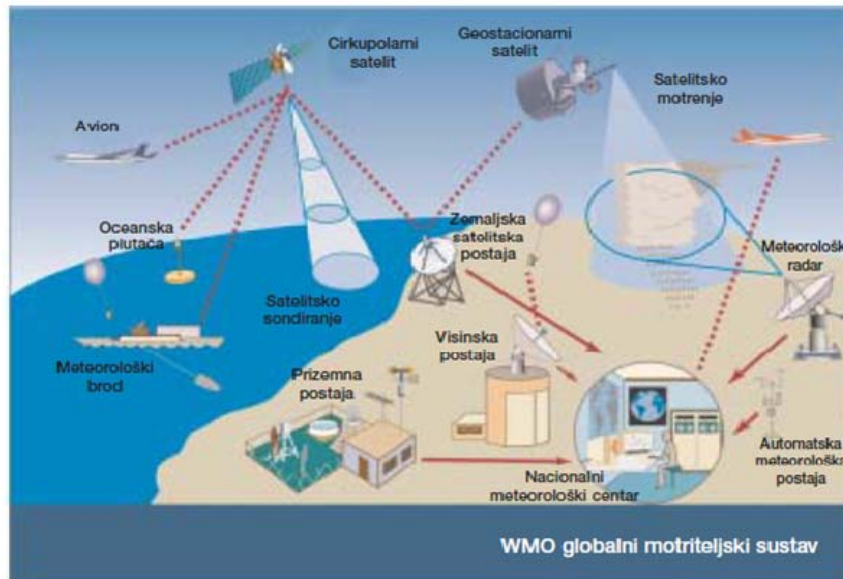
Ovaj program djeluje kroz tri sustava od kojih je jedan i Globalni motriteljski sustav, GOS (engl. *Global Observing System*). Ovaj sustav obuhvaća motrenja u svim dijelovima klimatskog sustava (atmosfera, oceanima-morima i na kopnu), slika 57, a svrha mu je definirati i obuhvatiti sve potrebe za motrenjem u klimatskom sustavu, uključujući i satelitska motrenja za sve dijelove klimatskog sustava, na svjetskoj, regionalnim i nacionalnim razinama te stvoriti uvjete za poboljšanje motrenja.



Slika 57. Globalni klimatski sustav¹⁷¹

Globalni klimatski motriteljski sustav predstavlja koordinirani sustav metoda i opreme za meteorološka i njima srodna motrenja na globalnoj razini. Sustav se temelji na operativno pouzdanim prizemnim i sustavima za daljinska i svemirska mjerenja, a objedinjuje više od 10000 meteoroloških postaja. Meteorološke i srodne informacije unutar GOS-a prikupljaju se i s brodova (preko 7000), zrakoplova (preko 3000), radarskih postaja (preko 600) te pričvršćenih ili plutajućih plutača (preko 600), slika 58.

U ovaj sustav je udruženo 191 zemlja članica od kojih svaka ima svoju ulogu. Republika Hrvatska sudjeluje kao samostalna članica od 1992., a DHMZ je kao nacionalna meteorološka i hidrološka služba njen predstavnik.



Slika 58. Globalni motriteljski sustav Svjetske meteorološke organizacije¹⁷²

6.1.2 Motrenje čimbenika radnog mjesta – tehnološki monitoring

Procjena rizika nastanka nekih događaja počela se razvijati u različitim područjima ljudske djelatnosti koji nemaju neposrednih dodirnih točaka sa nastankom štetnih događaja ili nastankom štetnih učinaka za zdravlje ljudi (kontrola kvalitete materijala i sl.). Iskustva stečena u razvijanju metoda procjene rizika u nekim drugim područjima ljudske djelatnosti su u posljednjih nekoliko decenija primijenjena i u zaštiti ljudskog zdravlja od štetnih utjecaja različitih čimbenika na radnom mjestu, a posebice utjecaja onečišćujućih tvari iz procesa rada.

Tako se i u nas, a po uzoru na druge razvijene zemlje, pitanju utjecaja opasnosti od oruđa za rad, mikroklimatskih uvjeta i onečišćenih tvari u radnoj atmosferi itd. počela posvećivati dužna pozornost.

U cilju zaštite čovjeka od utjecaja svih potencijalnih opasnosti radnoga mjesta, a na temelju Zakona o zaštiti na radu, u RH je donesen *Pravilnik o izradi procjene opasnosti*¹⁷³, kojim se utvrđuju uvjeti koje moraju ispunjavati poslodavci pri izradi procjene opasnosti, te način izrade procjene opasnosti, sadržaji koji moraju biti obuhvaćeni procjenom i podaci na kojima se procjena mora temeljiti.

Tijekom provedbe ovakvog tehnološkog monitoringa od strane stručnih osoba, prikupljaju se različiti podaci koji podrazumijevaju prije svega opskrbljenost radnog mjesta zaštitnim napravama, osiguranja od udara električne struje, sprječavanja nastanka požara i eksplozije, osiguranja potrebne radne površine i radnog prostora, osiguranja potrebnih putova za prolaz, prijevoz i za evakuaciju zaposlenika, osiguranja čistoće, potrebne temperature i vlažnosti zraka, ograničenja brzine kretanja zraka, osiguranja potrebne rasvjete mjesta rada i radnog okoliša, ograničenja buke i vibracije u radnom okolišu, osiguranja od štetnih atmosferskih

i klimatskih utjecaja, osiguranja od djelovanja po zdravlje štetnih onečišćujućih tvari i zaštita od elektromagnetskih i drugih zračenja, itd.

Da bi se ovakva procjena opasnosti mogla pravilno provesti, neophodno je sudjelovanje niza stručnjaka iz različitih područja (inženjera, kemičara, psihologa, stručnjaka zaštite na radu, i specijalista medicine rada) koji tijekom procjene provodi niz aktivnosti, kao što su:

- motrenje radnog mjesta (pristup i površina radnog prostora, uvjeti podnih površina, sigurnost strojeva, temperatura i vlažnost zraka, rasvjeta, prisutnost plinova, para, prašina ili aerosola),
- analiza radnih zadataka i organizacije rada,
- ocjenjivanje duljine i načina izloženosti opasnostima i štetnostima,
- proučavanje psihičkih čimbenika i fizičkog opterećenja,
- ocjena primjene zaštitnih mjera, analiza profesionalnih bolesti, ozljeda na radu i smrtnosti od bolesti vezanih uz rad.

Ovaj Pravilnik definira i neke pojmove u ovom području, pa tako npr. *opasnost* tumači kao svojstvo ili sposobnost nekog radnog uvjeta (materijal, oprema, metoda ili postupak rada) da uzrokuje oštećenje zdravlja bez obzira da li se radi o ozljedi na radu ili profesionalnoj bolesti. Prema tome, opasnost se definira kao izvor mogućeg oštećenja zdravlja i predstavlja mogućnost da određeni radni uvjeti fizikalne, kemijske, biološke, ergonomske ili psihološke prirode oštete zdravlje. *Rizik* je vjerojatnost da se u radnom procesu prisutna potencijalna opasnost, ostvari kao ozljeda na radu ili profesionalna bolest. Pojmovi opasnost i rizik se ponekad poistovjećuju, međutim, opasnost je kvalitativan pojam, a rizik je kvantitativno izražena mogućnost da nakon izloženosti dođe do oštećenja zdravlja.

Po završenom monitoringu, izrađuje se Elaborat o procjeni opasnosti u industrijskom i svakom drugom postrojenju, koji predstavlja dokument na kojem se temelji sustav zaštite zdravlja radnika, pri čemu su obuhvaćena sve opasnosti koje se mogu pojaviti na svakom pojedinom radnom mjestu, svi štetni učinci na zdravlje koji mogu nastati djelovanjem utvrđene opasnosti, vjerojatnost da se opasnost aktualizira u obliku pojave ozljede na radu, profesionalne bolesti ili bolesti vezane uz rad, te kolika je razina rizika oštećenja zdravlja.

Naravno da je prepoznavanje opasnosti najvažniji čimbenik da bi se uopće mogao procjenjivati intenzitet opasnosti od mogućih štetnih učinaka na zdravlje. Nadalje, da bi se moglo odrediti koji je radni proces stvarno opasan i štetan, potrebno je ne samo utvrditi prisutnost neke opasnosti ili štetnosti, već i poznavati štetnost, njezin način djelovanja i odnos doza-činak. Na ovaj način se može odrediti vrsta i težina oštećenja zdravlja koje mogu nastupiti djelovanjem opasnih i štetnih radnih uvjeta, a isto tako i posljedice tih oštećenja na radnu sposobnost radnika.

Tijekom monitoringa, a posebice tijekom obrade prikupljenih podataka, poznavanje načina djelovanja svake pojedine toksične tvari i odnosa doza-činak može se primijeniti u procjeni opasnosti tek ako se odredi intenzitet izloženosti u danim radnim uvjetima, te ukoliko je moguće, potrebno ga je objektivizirati i izmjeriti razinu štetnosti.

Međutim, nije dovoljno samo izmjeriti ili odrediti intenzitet određene toksične tvari u radnom okolišu, već je neophodno odrediti trajanje i kontinuitet izloženosti toj tvari, način i intenzitet rada i mogućnost kontakta toksične tvari ili druge štetnosti s ljudskim organizmom.

To znači da je za procjenu rizika važna npr. ne samo prisutnost toksičnih tvari u radnom procesu, već i koliko dugo radnik radi u onečišćenoj radnoj atmosferi, te ima li pauze u radu, obavlja li lagan ili teški fizički rad, je li njegova koža u izravnom kontaktu sa toksičnom tvari, udiše li istovremeno pare te tvari ili drugih plinova ili prašina. Tek, na temelju svih ovih podataka, moguće je načiniti procjenu vjerojatnosti ostvarenja štetnog učinka na zdravlje.

6.1.3 Motrenje promjena na živim organizmima - biološki monitoring

S obzirom da se danas postavljaju sve veći zahtjevi za osiguranjem kvalitete okoliša, bilo je nužno otići korak dalje u njegovoj procjeni stanja, te se počela uvoditi biološka metoda praćenja kakvoće pojedinih sastavnica okoliša (zraka, vode i tla) - biomonitoring.

Biološki monitoring ili biomonitoring je primjena živih organizama kao bioindikatora promjena u okolišu tijekom nekog vremenskog razdoblja. Biomonitoring može obuhvaćati različita mjerenja od mjerenja zaostalih onečišćujućih tvari u tkivima živih organizama tzv. bioindikatora, preko kvantificiranja promjena koje mogu biti biokemijske, fiziološke, morfološke ili druge, do tradicionalno ekoloških mjerenja koja uključuju određivanje prisutnosti i raznovrsnosti različitih vrsta prisutnih u zajednici ili ekosustavu.

Bioindikatori ili biološki indikatori su organizmi (lišajevi, ribe, vegetacija, ptice, itd), svaki u svome staništu, a koji se koriste za prikaz stanja okoliša. Ovi organizmi služe za monitoring (praćenje) promjena koje mogu utjecati na probleme u ekosustavu, koji mogu biti kemijski, psihički ili u ponašanju. Svaki organizam u ekosustavu može imati utjecaj na zdravlje ostalih živih organizama u okolišu, stoga se bioindikatori koriste za utvrđivanje promjena u okolišu, prisutnosti onečišćujućih tvari i njihovih štetnih učinaka na okoliš.

Bioindikaciju je moguće izvoditi na svim razinama organizacije živih sustava, počevši od molekularnog, preko biokemijsko-fiziološkog, celularnog, individualnog, populacijskog, itd. Prednost biološke indikacije u odnosu na fizikalno-kemijske metode praćenja onečišćenosti okoliša leži u činjenici da živi organizmi mogu pokazivati učinak akumulacije onečišćujućih tvari tijekom dužeg vremenskog razdoblja.

Biološki monitoring se može podijeliti u dvije skupine od kojih prvu čini tzv. *okolišni biomonitoring* (OBM) u okviru kojega se prate utjecaji onečišćenja dospjelih u okoliš na promjene odnosno štetne učinke na sastavnicama okoliša zraku, vodi i tlu, dok se *humani biomonitoring* (HBM) bavi istraživanjima utjecaja onečišćujućih tvari iz okoliša na ljudski organizam.

Okolišni biomonitoring – Ekonomski i tehnološki razvoj društva izravno je vezan sa mogućnošću onečišćenja okoliša. Iako je nekada izgledalo da onečišćenje okoliša nužnost i zakonitost napretka koji se ne može izbjeći, danas je potpuno jasno da je razvoj tehnologije moguć i da je neophodno to dvoje tako uskladiti da nema štetnih utjecaja jednog na drugo. Stoga, ukupnim materijalnim i duhovnim napretkom treba okoliš učiniti još ugodnijom i zdravijom. Značajan doprinos u području zaštite okoliša postiže se kontinuiranim automatskim motrenjem koncentracija pojedinih onečišćujućih tvari u zraku, vodi, tlu i sedimentu tijekom nekog vremenskog razdoblja, koji se u praksi najčešće naziva okolišni monitoring i provodi se uz pomoć suvremenih ekoloških monitoring sustava.

Ovakvi sustavi imaju poseban značaj kada se provodi motrenje emisije onečišćujućih tvari na samom izvoru, a posebice na industrijskim postrojenjima koji po vrsti i obujmu proizvodnje pripadaju kategoriji tzv. velikih onečišćivača ili onih koji su obveznici prema Direktivi 2010/75/EU o industrijskim emisijama (IED) te su dužni brinuti se o smanjenju onečišćenja iz svojih postrojenja.

Istovremeno, norme kojima se propisuju granične vrijednosti onečišćujućih tvari u svim sastavnicama ekosustava postaju sve strože, a monitoring emisija stalna obaveza onečišćivača, posebice industrije.

Kontinuirano praćenje emisije onečišćujućih tvari, koje omogućava moderan ekološki monitoring sustav, u značajnoj mjeri stvara pretpostavke za kontrolu i pravovremeno djelovanje u cilju smanjenja onečišćenja okoliša. Instaliranjem većeg broja mjernih stanica na širem geografskom području moguće je dobiti jasnu sliku stanja onečišćenosti i prepoznati izvore onečišćenih tvari. Pri tome treba napraviti jasnu podjelu, gdje će mjerenje kvaliteta ambijentalnog zraka biti u nadležnosti vlasti na određenim razinama, a mjerenja emisije onečišćujućih tvari zakonska obaveza industrijskog postrojenja.

Ekološki monitoring može biti značajan alat npr. u procesu trgovine emisijama stakleničkih plinova, tako što će podaci koji se dobiju na ovaj način poslužiti za utvrđivanje pozicije države u ovom procesu i omogućiti izradu registra onečišćivača i onečišćujućih tvari. Za automatsko određivanje sadržaja onečišćujućih tvari u zraku npr. koriste se obično tri vrste komponenata:

- Automatski monitori koji određuju prisutnost i koncentracije pojedinih onečišćujućih tvari na temelju određivanja neke fizičko-kemijske karakteristike komponenata (infracrvena spektroskopija IR, UV fluorescencija, kulometrija, konduktometrija, kemiluminiscencija, ionizacija i dr.),
- Automatski monitori na bazi senzora,
- Automatski uređaji daljinskog određivanja sadržaja onečišćujućih tvari u zraku.

Automatski monitori kao specifični, osjetljivi i pouzdani instrumenti široko se koriste za ova mjerenja, odnosno uključuju u automatske monitoring sustave. Za većinu osnovnih onečišćujućih tvari ovi uređaji se komercijalno proizvode i koriste.

Senzorski sustavi koriste neku od specifičnih reakcija za registriranje i kvantitativno određivanje onečišćujućih tvari i oni su obično jednostavniji, lakši za rukovanje i jeftiniji od automatskih monitora. Međutim, imaju određenih nedostataka, kao što su neadekvatno područje rada, osjetljivost na prisutnost komponenata u plinu koje interferiraju sa onečišćujućim tvarima koje se određuju, itd. Sustavi daljinske automatske kontrole kvalitete zraka predstavljaju multianaličke uređaje koji detektiraju plinove u prostoru na temelju apsorpcije svjetlosti na njenom prolazu kroz zrak (atmosferu) u dužini i od nekoliko stotina metara.

Pomoću sličnih monitora u okviru različitih sustava se obično prati kvaliteta zraka u urbanim sredinama širom svijeta. Tako i u Republici Hrvatskoj, temeljem Zakona o zaštiti zraka, trajno motrenje onečišćujućih tvari u zraku obavlja se putem državne mreže za trajno motrenje kakvoće zraka koja je u nadležnosti DHMZ-a i pod nadzorom Ministarstva zaštite okoliša i prirode, te putem lokalnih mreža u nadležnosti županija, gradova i općina, o čemu je bilo govora u poglavlju 3.1.3.

Na temelju zabilježenih vrijednosti izmjerenih koncentracija za sumporov (IV) oksid (SO₂), okside dušika izražene kao dušikov (IV) oksid (NO₂), lebdeće čestice (PM₁₀), benzen, benzo(a)piren, olovo (Pb), arsen (As), kadmij (Cd) i, nikal (Ni) u PM₁₀, ugljikov (II) oksid (CO), te graničnim vrijednostima za ukupnu plinovitu živu (Hg) i ciljnim vrijednostima za prizemni ozon (O₃) s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi, utvrđuju se kategorije kvalitete zraka: prva kategorija kvalitete zraka – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon i druga kategorija kvalitete zraka - onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon.

Kod ovoga je važno napomenuti da je

- *granična vrijednost (GV)* razina onečišćenosti koju treba postići u zadanom razdoblju, ispod koje, na temelju znanstvenih spoznaja, ne postoji ili je najmanji mogući rizik od štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini i jednom kada je postignuta ne smije se prekoračiti,
- *dugoročni cilj* razina onečišćenosti koju treba postići u dužem razdoblju, osim kada to nije moguće postići razmjernim mjerama, s ciljem osiguranja učinkovite zaštite ljudskog zdravlja i okoliša,
- *ciljna vrijednost* razina onečišćenosti određena s ciljem izbjegavanja, sprečavanja ili umanjivanja štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i/ili okoliš u cjelini koju treba, ako je to moguće, dostići u zadanom razdoblju,
- *kritična razina* razina onečišćenosti, temeljena na znanstvenim spoznajama, iznad koje može doći do štetnih učinaka na receptore, kao što su biljke, drveće ili prirodni ekosustavi, a izuzimajući ljude,
- *prag obavješćivanja* razina onečišćenosti čije prekoračenje predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje pri kratkotrajnoj izloženosti za osjetljive skupine stanovništva i o kojima se žurno i na odgovarajući način informira javnost,
- *prag upozorenja* razina onečišćenosti čije prekoračenje predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje pri kratkotrajnoj izloženosti za čitavo stanovništvo i pri čijoj se pojavi žurno poduzimaju odgovarajuće propisane mjere.

Ministarstvo je uspostavilo sa mjernih postaja (Slavonski Brod-1, Zagreb-1, Zagreb-2, Zagreb-3, Sisak-1, Kutina-1, Osijek-1, Rijeka-1 i Rijeka-2) ove državne mreže i sustav dojavljivanja putem Državnog centra za zaštitu i spašavanje br. 112 o pojavi prekoračenja praga upozorenja za SO₂ i NO₂ te praga obavješćivanja i praga upozorenja za prizemni ozon.

Da bi se motrenjem dobili egzaktni podaci o izloženost živih organizama, pa tako i čovjeka, raznim onečišćenjima iz okoliša, što može imati za posljedicu različite zdravstvene učinke ovisno o vrsti onečišćenja, razini, trajanju i učestalosti izloženosti, te toksičnosti onečišćujuće tvari, danas postoji niz razvijenih različitih fizikalno-kemijskih metoda bez kojih je nezamislivo praćenje koncentracija štetnih tvari u okolišu.

Metode koje se koriste za motrenje onečišćenih tvari u okolišu bez obzira radi li se o ispitivanju kvalitete zraka, vode, tla ili bioloških materijala, obično su propisane, a to su najčešće instrumentalne metode poput spektrometrije atomske apsorpcije (AAS, AAS GF, AAS

HS), slika 59, spektrometrija optičke emisije s induktivno spregnutom plazmom (OES-ICP), slika 60, masena spektrometrija (MS), itd.



Slika 59. Spektrometar atomske apsorpcije opremljen sustavima za tehniku plamena i tehniku atomizacije uzorka u grafitnoj kivetu¹⁷³

Tako su npr. Pravilnikom o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zraku iz nepokretnih izvora¹⁷⁴, koji je usklađen s legislativom EU, propisani način praćenja emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, opseg i vrsta mjerenja, referentne metode mjerenja, postupak uzorkovanja i vrednovanja rezultata mjerenja, način dostave podataka za potrebe informacijskog sustava zaštite zraka o emisijama, itd., tablica 11.

Za motrenje kvalitete vode je vrlo slična situacija. Naime, *Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju*¹⁷⁵ propisani su parametri mikrobiološki i kemijski parametri kojima se definira zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju, učestalost uzimanja uzoraka, metode laboratorijskog ispitivanja itd. Kvaliteta vode (površinskih, podzemnih i mora) za druge namjene kao i metode ispitivanja kvalitetete tih voda, propisane su posebnim aktima.

Također je i za tlo posebnim Pravilnikom o metodologiji za praćenje stanja poljoprivrednog zemljišta¹⁷⁶ propisana metodologija za monitoring poljoprivrednog tla kojim se trajno prati stanje svih fizikalnih, kemijskih i bioloških promjena u tlu s ciljem uočavanja štetnih učinaka, a radi njihove prevencije i ublažavanja.

Tablica 11. Neke referentne norme koje se primjenjuju pri određivanju kvalitete zraka

Oznaka norme	Naziv norme
HRN EN 12619:2006	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje masene koncentracije ukupnog organskog ugljika pri niskim koncentracijama u otpadnim plinovima: – Kontinuirana plameno ionizacijska metoda (EN 12619:1999)
HRN EN 13211:2006	Emisije iz nepokretnih izvora – Ručna metoda određivanja koncentracije ukupne Hg (EN 13211:2001)
HRN EN 13284-1:2007	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje niskih razina masenih koncentracija prašine – 1. dio: Ručna gravimetrijska metoda (EN 13284-1:2001)
HRN EN 13526:2006	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje masene koncentracije ukupnoga plinovitog organskog ugljika u otpadnim plinovima iz procesa koji upotrebljavaju otapalo: Kontinuirana plameno ionizacijska metoda (EN 13526:2001)
HRN EN 13649:2006	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje masene koncentracije pojedinačnih plinovitih organskih komponenata – Metoda na bazi aktivnog ugljika i desorpcije otapala (EN 13649:2001)
HRN EN 14385:2008	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje ukupne emisije As, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V (EN 14385:2004)
HRN EN 14789:2007	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje volumne koncentracije kisika – Paramagnetizam (EN 14789:2005)
HRN EN 14790:2008	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje vodene pare u odvodnome kanalu (EN 14790:2005)
HRN EN 14791:2006	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje masene koncentracije sumporova dioksida (EN 14791:2005)
HRN EN 14792:2007	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje masene koncentracije dušikovih oksida (NO _x) – Kemiluminescencija (EN 14792:2005)
HRN EN 15058:2008	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje masene koncentracije CO – Nedisperzivna infracrvena spektrometrija (EN 15058:2006)
HRN EN 1911:2010	Emisije iz nepokretnih izvora – Određivanje masene koncentracije plinovitih klorida izraženih kao HCl (EN 1911:2010)

Samo praćenje koncentracija onečišćujućih tvari u zraku, a jednako tako u vodi, tlu, i sedimentu, upotrebom navedenih instrumentalnih fizikalno-kemijskih metoda i tehnika, nije zadovoljavalo potrebe istraživanja i sprječavanja štetnih učinaka na živi svijet od onečišćenosti okoliša. Stoga se otišlo korak dalje i u nekim zemljama počela se uvoditi biološka metoda praćenja kvalitete zraka biomonitoringom.

Naime, klasične metode instrumentalnog praćenja kvalitete zraka pružaju informacije o koncentracijama onečišćivača u zraku, no podaci dobiveni biološkim monitoringom mogu pružiti široki spektar povratnih informacija o ukupnom ili kumulativnom utjecaju svih onečišćujućih tvari, poremećajima u okolišu uključujući i genotoksičnost na staničnoj razini kao i promjene u prirodnom sastavu populacija. Osnovni cilj biomonitoringa je da djeluje kao sustav ranog upozoravanja na moguće poremećaje u okolišu, pružanjem različitih tipova informacija kao npr. o ozbiljnosti regionalnog onečišćenja dok se problem još uvijek nalazi na blažoj razini.

Rezultati biomonitoringa se mogu koristiti za postavljanje standarda kvalitete zraka, ali i potvrdu da li je program monitoringa kvalitete zraka spriječio degradaciju okoliša. U posljednja dva desetljeća postignuto je značajno poboljšanje kvalitete zraka u urbanim sredinama kao rezultat strogih zakonskih propisa, uvođenjem tzv. „čišćih“ tehnologija i izmještanjem industrije iz naseljenih u nenaseljena područja.

Unatoč svim tim nastojanjima, onečišćenje zraka i dalje ostaje vrlo značajan problem u svim zemljama svijeta. Kao pomoć u zaštiti zraka, EU je svoje članice obvezala posebnim propisima o uspostavi nacionalnih mreža za monitoring kvalitete zraka. Iako još uvijek nije zakonski regulirano, sedam zemalja članica EU (Njemačka, Velika Britanija, Danska, Španjolska, Austrija, Italija i Francuska) uspostavile su i mrežu biomonitorinških postaja s ciljem poboljšavanja kakvoće klasičnih mjerenja. U tu svrhu je 1999. godine osnovan EuroBionet – *European Network for Assessment of Air Quality by the Use of Bioindicator Plants* kojeg financijski podupire i Europska komisija. Osnovni ciljevi EuroBionet-a je uvođenje u praksu upotrebe biljaka kao bioindikatora na europskoj razini, standardiziranje metodologije u svrhu bolje usporedivosti rezultata na međuregionalnoj razini i senzibiliziranje mjerodavnih institucija za ovu metodu kako bi se njena obvezatna primjena regulirala zakonom.

Kako je već spomenuto, za istraživanja u ovom području, a koja su danas vrlo raširena, kao bioindikatora istraživači koriste organizme poput lišaja, mahovina, algi, školjki, riba, viših biljaka, vegetacija, ptica, insekata, bakterija itd., iako možda lišaji kao bioindikator, imaju najdužu tradiciju.

Lišaji (lat. *Lichenes*) koji naseljavaju koru drveta, živeći u složenim i promjenljivim uvjetima okoliša koriste se kao bioindikator onečišćenosti zraka i ukazuju na dugotrajni proces negativnog utjecaja onečišćujućih tvari dospjelih u zrak iz različitih izvora. Svojom prisutnošću pokazuju stvarno stanje onečišćenosti zraka. Mala površina *talusa* (tijelo biljke na kojem se ne razlikuje ni korijen, ni stablo ni list) i relativno izraženija brzina rasta je odlika onih vrsta lišaja koji su u većoj mjeri otporni (tolerantni) na onečišćenje zraka. Imajući ovo u vidu u industrijskim zonama, urbanim sredinama ili u blizini energetskih postrojenja prvo nestaju one vrste lišaja kod kojih je odnos površine prema volumenu veći, tj. što je površina talusa veća u odnosu na njegov volumen lišaj je osjetljiviji. To su prvenstveno vrste grmastog tipa talusa koje imaju veliku površinu izloženu vanjskim utjecajima, zatim lišaji listastog tipa talusa, dok su lišaji sa korastim tipom talusa, u pravilu, najotporniji. Mnoga istraživanja lišaja u urbanim sredinama i industrijskim područjima širom svijeta potvrđuju izuzetno selektivnu osjetljivost lihenoflore prema različitoj kategoriji kvalitete, pa se tako na temelju raznolikosti lišaja, na određenom prostoru, mogu definirati različiti pojasevi lišajskog prostiranja, a prema tome i napraviti karta onečišćenosti zraka nekog prostora.

Odlika lišaja, slika 60, kao bioindikatora onečišćenosti zraka ogleda se u njihovom svojstvu nagomilavanja apsorbiranih tvari u organizmu jer nemaju sposobnost izlučivanja onečišćujućih tvari.



Slika 60. Lišaj *Usnea sp.* kao bioindikator koji ima stanište na gotovo svim kontinentima¹⁷⁷

Kada količina štetnih onečišćujućih tvari postane toksična za lišaj, on odumire i na taj način prisutnost lišaja, odnosno u njemu štetnih tvari, pokazuje o kojem stupnju onečišćenosti atmosfere se u danom prostoru radi.

Iako je poznato već više od 150 godina da su lišaji vrlo osjetljivi na onečišćujuće tvari iz zraka poput SO₂, HF, NO₂, ozona, kiselih kiša, teških metala itd., o čemu postoje i podaci u literaturi, ovo svojstvo je tek prije 30-tak godina, канаđанин J.W. Case¹⁷⁸ iskoristio u svome biomonitoringu sa ciljem kvantificiranja utjecaja sumporovog (IV) oksida (SO₂) iz industrijskih emisija na okoliš.

Velike razlike u specifičnosti pojedinih vrsta lišaja i njihove osjetljivosti na onečišćujuće tvari u zraku poput SO₂, NO_x i polikloriranih bifenila (PCB), mogu ograničiti korištenje nekih vrsta lišaja na područjima gdje su očekivane koncentracije onečišćujućih tvari gotovo na razini uobičajenih pozadinskih koncentracija u okolišu. Osim toga, sklonost određenih vrsta lišaja za određene onečišćujuće tvari može spriječiti primjenu posebnih vrsta lišaja za monitoring velikih razmjera. Ipak, neke uobičajene vrste lišaja mogu se naći na gotovo svim kontinentima, su pogodni za izravne usporedbe kvalitete zraka praćenjem apsorpcije istih onečišćujućih tvari iz zraka na različitim stranama svijeta.

Neke od ih vrsta lišaja su npr. *Usnea sp.*, *Lecanora muralis*, *Pseudevernia furfuracea* i *Xanthoria parietina*. Vrlo su vrijedni i usmjeravajući rezultati M. Rossbacha i suradnika¹⁷⁹ koji su pomoću lišaja *Usnea sp.*, kao bioindikatora, slika 60, istraživali transport metala na velike udaljenosti i uspoređivali rezultate mjerenja njihovih koncentracije u uzorcima lišajeva

sakupljenim u Sibiru, Bajkalskom jezeru, pokrajini Alberta u Kanadi, Šri Lanki i Bavarskim šumama u Njemačkoj.

Znanstvenici iz regije su u svojim istraživanjima koristili epifitske lišaje¹⁸⁰ kao bioindikatore za motrenje onečišćenosti zraka u urbanim sredinama i pri tome došli do zaključka o osjetljivosti pojedinih vrsta na onečišćujuće tvari iz zraka poput *Melanelia elegantula*, *M. exasperata*, *M. exasperatula*, *M. glabra*, *Evernia prunastri* itd, a istovremeno su utvrdili i one lišaje koji su tolerantni na ove štetne tvari, poput *Hyogymnia physodes* i *Ramalina farinacea*, slika 61.



Slika 61. Neki lišaji visoke osjetljivosti na onečišćenost zraka^{181,182}

Za motrenje onečišćenja atmosfere u urbanim zonama često se koriste i mahovine. One naseljavaju najrazličitija prirodna staništa. U pitanju su više biljke vrlo jednostavne građe koja podrazumijeva prije svega odsustvo korijena, tako da najveći dio hranjivih tvari za svoj razvoj primaju izravno iz atmosfere ili od čestica koje se nalaze na površini njihovog vegetativnog tijela. Listići građeni od sloja stanica koje imaju tanke ovojnice omogućavaju im bliski kontakt s okolnom atmosferom i učinkovitu apsorpciju iona. Pored toga, mahovine imaju mogućnost zadržavanja teških metala u svom organizmu. Kao dobri bioindikatori pokazale su se one vrste čije vegetativno tijelo podsjeća na tepih sa gustom mrežom listića koja omogućava dodatnu filtraciju tekućina koja dospijevaju na njihovu površinu. Zbog osobina koje posjeduju, mahovine su se pokazale kao dobri bioindikatori opterećenja ekosustava teškim metalima.

U velikom broju istraživanja onečišćenosti urbanih sredina koristi se mahovina kao bioindikator, pri čemu se primjenjuje tzv. tehnika biomonitoring mahovine u vrećici (engl. *moss bag biomonitoring*) koja se izlaže utjecaju onečišćene atmosfere, a nakon određenog vremena određuje sadržaj apsorbiranih onečišćujućih tvari.

Nekontaminirana mahovina sakupljena u referentnom „čistom“ području, dakle takvom čija atmosfera ne sadrži štetne tvari koje se ispituju, stavi se u vrećice od polietilenske mrežaste vrećice, slika 62, i izloži na prethodno utvrđene mjerne postaje biomonitoring mreže unutar urbane zone s određenom gustoćom prometa, slika 63.



Slika 62. Bioindikator – mahovina u mrežastoj vrećici

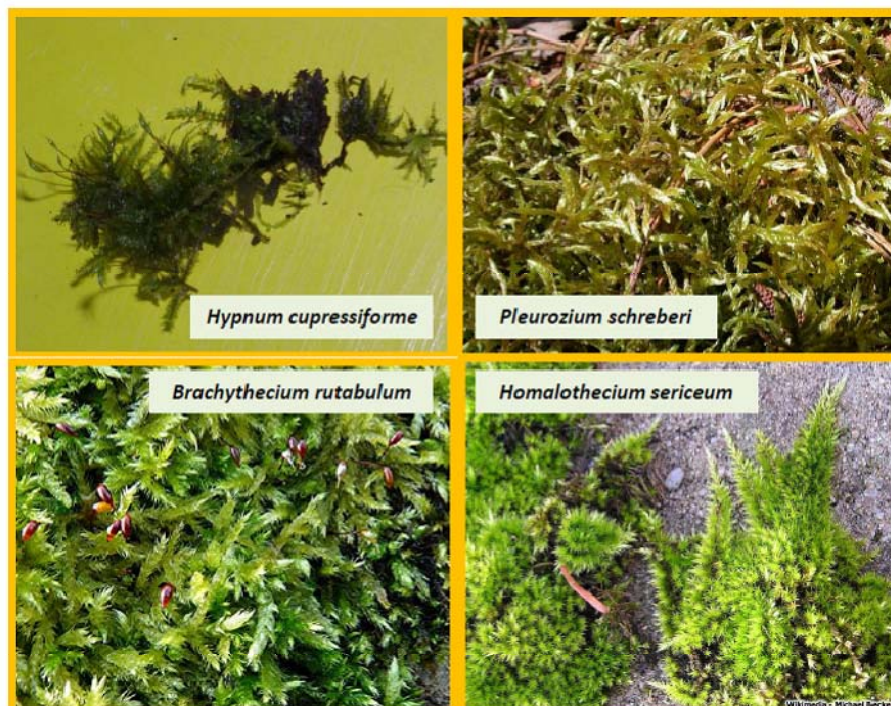


Slika 63. Mahovina u vrećicama izložena utjecaju onečišćenja ujućih tvari iz prometa na mjestu ulaza u tunel (A), u samom tunelu (B) i na izlazu iz tunela (C)¹⁸³

Po isteku vremena motrenja (2 ili više mjeseci) obavljaju se analize, korištenjem ranije spomenutih analitičkih instrumenata i dobivene vrijednosti usporede s rezultatima sadržaja istih onečišćujućih tvari u referentnim uzorcima mahovine.

Kako u svijetu, tako su stručnjaci i u našoj zemlji koristili lišaje i mahovine za istraživanja onečišćenosti pojedinih dijelova našeg okoliša, onečišćujućim tvarima iz antropogenih izvora¹⁸⁴⁻¹⁸⁷. Pri tome su obično koristili lišaje i mahovine poput *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi*, *Brachythecium rutabulum* i *Homalothecium sericeum*, slika 64.

Za istraživanje sadržaja žive na više od 120 lokacija kojima je obuhvaćen ukupni prostor RH, korištene su mahovine sa ovih prostora u kojima su dominantna bile spomenute vrste. Sakupljeni uzorci su analizirani metodom spektrometrije atomske apsorpcije, a dobivene vrijednosti izmjerenih koncentracija kretale su se od 0,010 do 0,145 mg kg⁻¹.



Slika 64. Najčešće korištene mahovine kao bioindikatori u istraživanjima hrvatskih znanstvenika¹⁸⁷

Uz lišajeve i mahovine, kao bioindikatori koriste se i više biljke poput (topole, jasena, bukve, vrbe, bazge, maline, indijske konoplje, sirka, lucerne, graha, duhana, itd)¹⁸⁸. Upotrebom biljaka kao bioindikatora također je moguće utvrditi pojavu povišenih koncentracija onečišćujućih tvari u zraku, odrediti njihovu prostornu i vremensku raspodjele, pratiti lokalne, regionalne i supraregionalne stupnjeve onečišćenosti, utvrditi tzv. crne točke onečišćenosti, pratiti dugotrajne učinke onečišćenosti zraka na okoliš, kontrolirati pojedinačne izvore emisije onečišćujućih tvari, te pružati podatke za određivanje graničnih i ciljanih vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku.

Ranije spomenuta EuroBionet-ova mreža postaja koja se sastoji od nacionalnih odnosno lokalnih biomonitorinških mreža, a svaka lokalna biomonitorinška mreža od osam do deset postaja koje su u pogonu najmanje tri godine, također koristi biljke kao bioindikatore. Na ovim postajama su korištene biljne vrste¹⁸⁹ poput duhana (lat. *Nicotiana tabacum*, Bel – W3) za praćenje prisutnosti ozona u zraku; topole (lat. *Populus nigra*) za praćenje teških metala; ljujla (lat. *Lolium multiflorum*) za praćenje sumpora itd.

Štetan utjecaj navedenih onečišćujućih tvari koje se prate ovim bioindikatorima uzrokuje uglavnom vidljiva oštećenja listova, slika 65, ili se akumuliraju na biljkama. Naime, pos-

taje su smještene u urbanoj i sub-urbanoj zoni, te u području neposredno uz prometnice s velikom gustoćom prometa, a referentne postaje su smještene uz prometnice sa malom gustoćom prometa.

Na slici 65. su vidljivi učinci fitotoksičnosti ozona na klorofilu listova duhana, pri čemu nastaju smeđe nekrozne mrlje. Pomoću ovih promjena na listovima ovog biljnog bioindikatora, moguće je utvrditi razinu ozona u okolišu i trajanje izloženosti biljke utjecaju ove štetne tvari.



Slika 65. Fitotoksični učinci ozona na listu duhana (lat. *Nicotiana tabacum*, Bel – W3), s lijeva: neoštećen list, umjereno oštećen i jako oštećen¹⁸⁹

Osim za monitoring onečišćenosti zraka, više biljke se mogu koristiti i za monitoring onečišćenosti tla. Korištenje biljaka u indikaciji onečišćenosti tla temelji se na njihovoj sposobnosti primanja metala, posebice teških metala, i drugih toksičnih zvari iz tla, putem korijena, koje se nakon primanja korijenovim sustavom, transportiraju kroz biljku i svoj organizam ili ih, na određenom mjestu akumuliraju u nekom tkivu (npr. u stabljici ili listu). Povoljna je dakako okolnost ako se ne nakupljaju u tkivu koje se ne koristi za ljudsku ili stočnu hranu.

U prirodnim vodama, sve prisutne tvari podliježu jednom od nekoliko važnih procesa karakterističnih za vodeni okoliš, odnosno akvatične ekosustave, od kojih su posebno značajni kao npr. otapanje, adsorpcija, isparavanje, hidroliza, oksidacija i redukcija, bioakumulacija itd. Zbog velikog broja procesa koji se odvijaju u vodi, najveći problem onečišćavanja vode je izuzetno brzo miješanje onečišćujuće tvari s vodom. Logična posljedica ovog razrijeđivanja je smanjenje koncentracije onečišćujuće tvari, ali je osnovni problem u tome što, uslijed brzog miješanja, velika količina vode postaje onečišćena.

Biomonitoring vode se temelji na kvalitativnom i kvantitativnom proučavanju živog svijeta vode koja se ispituje. Zahvaljujući činjenici da postoji tijesna povezanost između okoliša i životne zajednice jednog ekosustava, kao i isprepletanost najraznovrsnijih odnosa unutar ekosustava, kompletno ili čak i djelimično istraživanje živog svijeta u nekoj vodi, predstavlja mogućnost određivanja i stupnja i vrste onečišćenosti, kao i sposobnosti vode za samopročišćavanjem. S obzirom na to da živi organizmi u vodenim ekosustavima odražavaju uvjete okoliša, poznavanje bioindikatora omogućava preko njih i određivanje kvalitete vode.

Vrijednosti pojedinih grupa organizama i njihovih pojedinačnih vrsta kao bioindikatora ovise o njihovom načinu života. Tako npr. organizmi poput vodenih beskralježnjaka, koji žive u sedimentu (tzv. fauna dna), su dobri bioindikator stanja tekućih voda, a različite grupe crva su se pokazale kao dobar indikator onečišćenja vode organskim tvarima.

Kod površinskih voda stajačica (jezera i akumulacija) najpouzdaniji bioindikator stanja vode su planktonski organizmi koji su i indikatora kvalitete vode jer su dobri pokazatelji promjena kvalitete, naročito u stajaćicama, sporotekućim vodama i većim rijekama.

Pokretni vodeni organizmi poput riba, imaju veliko značenje kao bioindikator onečišćenosti vode, s jedne strane mogu trenutno reagirati na incidentna onečišćenja i najočigledniji su znak da je do ovakvih situacija došlo, a s druge strane mogu izbjeći nepovoljne utjecaje onečišćenja promjenom staništa. Predatorske ribe mogu poslužiti za praćenje koncentracije onih onečišćujućih tvari koje se akumuliraju s vremenom (npr. teški metali i dr.) i pokazatelj su dugotrajne kvalitete vode.

I vodene biljke, tzv. makrofiti su dobri bioindikator jer imaju sposobnost iz vode apsorbirati razne toksične tvari poput fenola, teških metala, pesticida, nafte itd., te ih u svom tijelu akumulirati u znatnim količinama, posebice mangan (Mn), nikal (Ni), bakar (Cu), željezo (Fe), molibden (Mo), kalcij (Ca) itd¹⁹⁰.

Visoke biljke koje rastu na obalama, tzv. emernje biljke, poput trstike, šaša, barska perunike itd., također mogu vezati toksične tvari iz podloge, uključiti ih u vlastiti metabolizam tako ih učiniti bezopasnima - izvršiti detoksikaciju.

Kako slatkovodni, tako i morski organizmi zbog mogućnosti akumuliranja onečišćujućih tvari, vrlo su korisni kao bioindikator za praćenje stanja ekosustava kojeg nastanjuju, a u kojemu se hrane i razmnožavaju. Istraživanja su pokazala da se takva bioakumulacija može primjeniti na većinu metala koji stvaraju dvovalentne ione i lipofilne organske spojeve¹⁹¹. Prema rezultatima dosadašnjih istraživanja u više monitoring studija, najčešći indikatorski organizmi su školjkaši poput dagnje (lat. *Mytilus galloprovincialis*, *M. edulis*, *Perna perna*), slika 66, zatim ribe koje žive pri dnu poput trlje (lat. *Mullus barbatus*, *M. surmuletus*, *Upeneus mollucensis*), itd¹⁹².



Slika 66. Dagnja kao bioindikator¹⁹³

Kako je već rečeno (poglavlje 3.2.3), u RH se sustavno provodi i monitoring voda i to na preko 500 mjernih postaja na površinskim i podzemnim vodama. Rezultati praćenja kakvoće površinskih i podzemnih voda prikupljaju se u svrhu ocjene stanja voda i njihovog razvrstavanja u kategorije te, uz analizu utjecaja, u svrhu procjene rizika od onečišćenja. Podaci prikupljeni tijekom monitoringa, osim što se koriste za ocjene stanja voda i procjene rizika, koriste se i za planiranje mjera zaštite voda, a distribuiraju se dionicima na različitim razinama, od građana do institucija EU.

S obzirom da vode, predstavljaju vrlo složene heterogene smjese u okolišu, sadrže ogroman broj tvari koje su istodobno i potencijalne onečišćujuće tvari, monitoring u kojem se koriste fizikalno-kemijske analize vode nisu dostatne za pružanje informacija o kvaliteta vode, te je nužno korištenje bioloških sustava za ispitivanje odnosno živih organizama, koji daju potpun odgovor o onečišćenosti vode. Do sada se u RH na temelju provedenih biomonitoringa razvilo nekoliko empirijskih indikatorskih sustava ili metoda. S obzirom na važnost bioloških metoda u sustavu praćenja kakvoće voda koji daju kumulativne informacije o jednom duljem razdoblju, ujednačavanje sustava nacionalnog biomonitoringa ima veliko značenje za unaprjeđenje spoznaja o ukupnom stanju kakvoće voda, kao i izrada metoda i standardizacije biološke valorizacije voda u Hrvatskoj.

Kako niti jedan dio okoliša nije pošteđen onečišćenja iz antropogenih izvora, tako je tlo vrlo često prijemnik niza onečišćujućih tvari koje su posljedica ljudskih djelatnosti. S obzirom na vrlo izražena sorpcijska svojstva tla, mnoge od onečišćujućih tvari se mogu nakupljati u tlu, a iz tla mogu dospjeti u druge dijelove okoliša. Dobro je poznato da se onečišćujuće tvari mogu iz tla, koje je stanište mnogih živih organizama, isprati oborinama i dospjeti u vodene tokove, a otuda i u pitku vodu te izazvati štetne učinke na sav živi svijet okoliša od mikroorganizama do čovjeka.

Da bi se zaštitila i očuvala višestruka uloga tla, kontinuirano motrenje određenih pokazatelja tla u svrhu prikupljanja informacija o promjenama njegova stanja i karakteristika, te utvrđivanje oblika i intenziteta onečišćenosti, predstavlja imperativ suvremenog društva. Tako sustav trajnog motrenja tla, koji obuhvaća i motrenje pomoću bioindikatora, danas čini temelj za razvoj i provedbu politike i strategije održivog gospodarenja tlom i njegove zaštite.

U okviru ekotoksikoloških istraživanja jedna od najvažnijih faza u dizajniranju biomonitoring sustava je pravilan odabir bioindikatorske vrste. Odabir bioindikatora ovisi o ekološkom i toksikološkom značaju bioindikatora u okolišu koji će se istraživati, a što se posebno odnosi na tlo. Većina istraživača smatra da pri izboru bioindikatora njegove glavne značajke trebaju biti dobra osjetljivost, dobra reprezentativnost i funkcionalni značaj u ekosustavu, kao i lako prikupljanje, identifikacija i analizu. Imajući ovo u vidu, vrlo često se kao dobri bioindikatori odabiru neke skupine mikroorganizama, beskralješnjaka i viših biljaka koji imaju stanište na promatranom tlu¹⁹⁴.

Mikroorganizmi se, osim u biomonitoringu vode, mogu koristiti i kao bioindikatori onečišćenosti tla, a velika prednost im je brojnost populacija, te se tome zahvaljujući puno lakše uzimaju uzorci u odnosu na druge organizme, a neki od njih u slučaju izloženosti onečišćujućim tvarima iz tla, poput benzena ili kadmija, proizvode nove tzv. stresne proteine, koji se mogu koristiti kao indikatori za rano upozorenje na stanje onečišćenosti.

Od kopnenih beskralježnjaka, za biomonitoring tla, vrlo često se koriste kalifornijske gliste (lat. *Eisena fetida*), slika 67, koje su izvrsni bioindikator za onečišćene tvari koje su već akumulirane u tlu. Gliste se nalaze u najnižim razinama hranidbenog lanca te služe kao hrana drugim životinjama čime značajno utječu na biomagnifikaciju onečišćujućih tvari u tom lancu, slika 68.



Slika 67. Kalifornijske gliste (lat. *Eisena fetida*)¹⁹⁵



Slika 68. Glista kao izvor proteina za pticu Američki Robin (lat. *Turdus migratorius*)¹⁹⁶

Bez obzira na strukturu i metaboličke razlike, biljke mogu ponuditi vrlo dobre informacije o citotoksičnim, genotoksičnim i mutagenim onečišćujućim tvarima u tlu, pa čak i kada je vrijeme izloženosti relativno kratko. Osim toga biljke imaju određene prednosti u odnosu na sisavce kao bioindikatore, iz razloga što niske cijene uzgoja, jednostavno održavanje, a pokazale su zadovoljavajuće rezultate i u slučajevima kada se radilo o složenim smjesama onečišćujućih tvari u okolišu.

S druge pak strane, uporaba viših biljaka kao bioindikatora ima i neka ograničenja. Jedno od ograničenja je npr. slaba osjetljivosti za određene onečišćujuće tvari poput nitrozamina, heterocikličkih amina i nekih spojeva iz skupine PAU-a. Među višim biljkama, crveni luk (lat. *Allium cepa*) se najviše koristi za monitoring citotoksičnih, genotoksičnih i mutagenih učinaka mnogih onečišćujućih tvari koje dopijevaju u tlo.

Procjena genetičke promjene mogu također biti izvedene koristeći kao bioindikator različite vrste biljaka iz roda *Tradescantia*, slika 69, praćenjem mutacija izazvanih onečišćujućim tvarima u zraku, tlu i vodi i to analizom mikronukleusa u peludnom zrn¹⁹⁴.

Životinje svih vrsta i rodova su korištene kao bioindikatori u do sada provedenim istraživanjima širom svijeta. Štetni učinci koji su posljedica različitih antropogenih utjecaja, pomogli su u objašnjavanju najrazličitijih fenomena koji su ponekad bili stoljećima obavijeni tajnama. Tako su npr. otkriveni različiti štetni utjecaji onečišćujućih tvari i drugih oblika devastacije okoliša na obilježja staništa što je imalo za posljedicu demografske promjene pojedinih životinjskih vrsta.



Slika 69. Vrtna biljka tradeskancija (lat. *Tradescantia*)¹⁹⁷

U mnogim istraživanjima korišteni su kralježnjaci poput vodozemaca i guštera čije je ponašanje često bio odgovor na promjene pojedinih karakteristika okoliša¹⁹⁸⁻²⁰⁰.

Ptice, koje su ekološki i fiziološki vrlo osjetljiva bića, bioindikatori su meteoroloških promjena i promjena na biljkama kao i čitavog niza drugih štetnih učinaka u ekosustavima, a posebice povećanih koncentracija pesticida, teških metala, nafte, itd. One mogu biti vrlo jasni indikatori krajobrazne degradacije, jer su vrlo osjetljive na promjene značajki staništa, a njihov eventualni demografski pad se odražava i na procese oprašivanja, disperzije sjemenja biljnih vrsta, porast populacije nekih vrsta insekata itd²⁰¹.

U nekim istraživanjima su ptice kao bioindikatori korištene i za utvrđivanje prisutnosti pojedinih teških metala u okolišu, s obzirom da je njihov prijenos hranidbenim lancem vrlo značajan^{202,203}.

Sisavci su skupina najintenzivnije korištenih životinja koji su korišteni kao bioindikatori. S obzirom da su visoko pozicionirani u hranidbenom lancu pa ih se i najviše može usporediti s ljudima kao bioindikatorima koji su i najosjetljiviji. Promjene izazvane štetnim učincima na životinjama, koje inače konzumiraju ljudi, izravno se odnose i na promjene koje bi se zbog izloženosti mogle dogoditi u ljudskom organizmu.

Vrlo često su se u studijama ovoga tipa koristili mali sisavci poput glodavaca, koji su se pokazali kao dobri bioindikatori onečišćenosti okoliša teškim metalima^{204,205}. Mali sisavci su vrlo pouzdane bioindikatorske vrste jer zbog svoje veličine mogu biti lako uhvaćeni, zauzimaju ograničeno područje, a što je također vrlo značajno, imaju relativno kratak životni vijek.

Prema tim kriterijima, potencijalni vrlo dobri bioindikatori su tri vrste glodavaca: šumski miš (lat. *Apodemus sylvaticus*), slika 70, šumska, smeđa voluharica (lat. *Myodes glareolus*) i livadna voluharica (lat. *Microtus agrestis*). Te životinje se naveliko koriste za određivanje razine onečišćenosti okoliša na temelju praćenja koncentracije teških metala u njihovim različitim organima, tkivu ili u cijelom tijelu. Obično se tijekom biomonitoringa najviše istražuju bubrezi, jetra, ali i kosti, krzno, mišići i mozak, jer se u njima najviše i akumuliraju teški metali.



Slika 70. Obični šumski miš (lat. *Apodemus sylvaticus*)²⁰⁶

Ponekad se motrenjem promjena koncentracije teških metala u dlaci sisavaca prate utjecaji industrijskih postrojenja na onečišćenost okolnog tla, a to je obično u blizini talionica ili drugih izvora teških metala kao što je živa (Hg), olovo (Pb), cink (Zn), kadmij (Cd), bakar (Cu),^{207,208}. Na vrlo sličan način se prate i onečišćenja okoliša organoklorovim spojevima²⁰⁹.

Morski sisavci poput dupina (lat. *Peponocephala electra*) također mogu biti bioindikator onečišćenosti svoga okoliša. Naime, u radu S.H. Hirate i suradnika²¹⁰ prikazani su rezultati praćenja koncentracije 21 elementa: vanadij (V), krom (Cr), mangan (Mn), kobalt (Co), bakar (Cu), cink (Zn), selen (Se), rubidij (Rb), stroncij (Sr), molibden (Mo), srebro (Ag), kadmij (Cd), uran (U), kositar (Sn), stibij (Sb), cezij (Cs), barij (Ba), talij (Tl), živa (Hg), olovo (Pb) i bizmut (Bi) u jetri nasukanih dupina duž japanske obale u razdoblju 1982.-2006. godine.

Humani biomonitoring – Humani biomonitoring (HBM) se definira kao tehnika izravnog određivanja ljudske izloženosti na temelju otkrivanja elemenata u biološkim uzorcima i tkivu (krv, urin, kosa, nokti, znoj, majčino mlijeko). Mnogo je vjerodostojniji i precizniji u određivanju ukupnog opterećenja od indirektnih procjena pomoću tzv. okolišnog modeliranja (eng. *Environmental Modeling, Ambient monitoring*) na temelju određivanja koncentracija određenih onečišćujućih tvari u zraku, vodi, tlu, hrani ili drugim predmetima opće uporabe (npr. šamponi, sapuni i sl.)²¹¹.

Humani biomonitoring omogućuje realniji uvid u stvarno dospjelu i prisutnu količinu onečišćujućih tvari iz okoliša u ljudski organizam. Isti uspješno otkriva izloženost onečišćujućim tvarima, promjene trendova istih, precizira raspodjelu i osjetljive skupine unutar populacije, te utvrđuje okolišne rizike na specifično onečišćenim lokacijama, čime se potiče procjena trenutnog stanja i razvoja strategija smanjenja budućih izloženosti. Definiranje i praćenje rizika bez biomonitoringa može voditi prema pogrešnim zaključcima i posljedičnim neprimjerenim interventnim mjerama.

Provedbom ovakvog biomonitoringa potiče se upozoravanje na moguće štetne učinke pojedinih tvari i priprava, definiranje istraživačkih prioriteta, razvoj zdravstvenih strategija, te razmjena iskustava na nacionalnoj i međunarodnoj razini. No humani biomonitoring ima i svoja ograničenja, on daje samo trenutnu sliku opterećenja pojedinca, koja je ovisna o karakteristikama onečišćujućih tvari iz okoliša i metabolizmu ispitanika. Vrlo je važno istovremeno naglasiti da prisutnost određene onečišćujuće tvari iz okoliša u organizmu čovjeka ne uvjetuje nužno i štetan učinak tj. ne izaziva samu bolest. I dok se o nekim tvarima zna puno, za neke je još uvijek otvoreno niz pitanja. Stoga su bila nužna daljnja istraživanja koja bi pomogla pri utvrđivanju koliko je prisutnost određenih onečišćujućih tvari u okolišu uistinu i povezana s štetnim učincima u organizmu.

Na temelju Europske strategija za zaštitu okoliša i zdravlja, kao i Akcijskog plana za okoliš i zdravlje 2004 – 2010, Europska komisija je prepoznala vrijednost humanog biomonitoringa kao načina utvrđivanja izloženost ljudi onečišćujućim tvarima iz okoliša, mogućim štetnim učincima na zdravlje kao i potrebu za koordinacijom provedbe jednog programa humanog biomonitoringa na razini Europe. Tako je 2009. godine i formiran Konzorcij za provedbu humanog biomonitoringa na europskoj razini, COPHES (engl. *Consortium to Perform Human Biomonitoring on a European Scale*) od kada su znanstvenici i sudionici iz 35 institu-

cija u 27 europskih zemalja počeo raditi na ovom projektu unutar kojeg su razvili usklađene protokole koji omogućuju prikupljanje usporedivih podataka HBM u cijeloj Europi.

Godinu dana kasnije, pokrenut je jedan drugi projekt DEMOCOPHES (engl. *DEMOstration of a study to COordinate and Perform Human biomonitoring on a European Scale*), kojem je bila zadaća pokazati izvedivost ovih protokola i usvajanje informacija o razinama izloženosti ljudi u Europi kao i uspostavljanje protokola za pretakanje rezultata HBM u oblik preporuka i politika koje bi se provodile na razini Europe²¹².

Kada se govori o humanom biološkom monitoringu, bitno je razlikovati dva različita kriterija procjene izloženosti ljudi djelovanju onečišćujućih tvari. Prvi kriterij procjene uzima u obzir HBM vrijednosti koje se određuju na temelju toksikoloških i epidemioloških studija i procjene znanstveno-stručnog tima. Pri tome se razlikuje HBM I od HBM II vrijednosti.

Vrijednost HBM I je tzv. verifikacijska ili kontrolna vrijednost i predstavlja koncentraciju onečišćujuće tvari u humanom biološkom uzorku, ispod koje, prema procjeni stručnog tima, ne postoji rizik štetnog učinka na ljudsko zdravlje, te sukladno istome ne postoji potreba za akcijskim djelovanjem. Vrijednost HBM II je tzv. intervencijska vrijednost koja predstavlja koncentraciju onečišćujuće tvari u humanom biološkom uzorku, iznad koje, prema procjeni stručnog tima, postoji rizik štetnog učinka na ljudsko zdravlje, te se poduzima hitno sprječavanje izloženosti i mjera biomedicinske pomoći i savjetovanja²¹³.

Drugi kriterij procjene uzima u obzir referentne vrijednosti koje su statistički izvedene vrijednosti i ukazuju na gornju granicu prethodne izloženosti određenom štetnom čimbeniku određenog pojedinca u određenom trenutku.

Kako je već navedeno, humani biomonitoring je mjerenje toksičnih tvari u ljudskom tijelu, a svrha mu je utvrditi da li je čovjek bio izložen toksičnim tvarima, koliko je toksičnih tvari apsorbirao ljudski organizam i što se s njima dogodilo, tj. da li su pohranjene i gdje (kosti, masno tkivo), da li su sudjelovale u metabolizmu i eventualno izlučene iz organizma, te da li je utvrđena količina toksične tvari dovoljna za štetan učinak po zdravlje pojedinca ili populacije izložene utjecaju štetne tvari. Za dobivanje pouzdanih rezultata, kao i u svakoj drugoj analizi, neobično važna je reprezentativnost uzetog uzorka, koja u biomonitoringu ovisi o trajanju i intenzitetu izloženosti organizma određenoj toksičnoj tvari i njenim fizikalno-kemijskim značajkama odnosno ponašanju u organizmu nakon apsorpcije. Za provedbu humanog biomonitoringa obično se uzimaju uzorci krvi ili urina, no značajni rezultati postignuti su i uzorkovanjem sline, izmeta, kose, noktiju, zuba, daha i znoja.

Izbor odgovarajuće populacije ljudi je također značajan čimbenik za u dobivanje pouzdanih informacija. Primjerice, biomonitoring elemenata u tragovima u krvi se pokazao kao odličan pokazatelj za procjenu rizika od utjecaja onečišćenog okoliša na zdravlje djece. Djeca, naime, spadaju u vrlo osjetljivu populaciju i mnoge onečišćujuće tvari iz okoliša mogu uzrokovati štetne učinke na njihovo zdravlje, te se u cilju zaštite zdravlja djece i ljudi općenito, provode istraživanja u okviru biomonitoringa teških metala olova (Pb), kadmija (Cd), cinka (Zn), selena (Se) i žive (Hg) u krvi.

Na temelju ovakvih istraživanja već su do sada objavljeni mnogi rezultati^{214,215} i za većinu metala definirane prihvatljive analitičke metode i referentne vrijednosti njihovih koncentracija. Odabir odgovarajućeg biološkog uzorka koji može biti oblika tjelesne tekućine ili tkiva, na kojem će se provesti analiza prisutnosti onečišćujuće tvari iz okoliša (npr. izmjeriti koncentracija apsorbiranog metala), zahtijeva razumijevanje kako načina apsorpcije te štetne

tvori tako i njeno sudjelovanje u različitim fizikalno-kemijskim procesima u organizmu. Stoga je za dobivanje pouzdanih rezultata, potrebno koristiti standardizirana uputstva/protokole za prikupljanje pravilno odabranih uzoraka, njihovo pohranjivanje i provedbu analize²¹⁶.

Najčešće korišteni biološki uzorci su: krv, urin, majčino mlijeko i dah, dok se u nekim istraživanjima koriste i uzorci kose i noktiju²¹⁷⁻²¹⁹.

Krv i urin su daleko najviše korišteni biološki uzorci koji mogu poslužiti u HBM za određivanje sadržaja pojedinih biomarkera tj. većine apsorbiranih toksičnih tvari iz okoliša ili njihovih metabolita nastalih kemijskim transformacijama u ljudskom organizmu²²⁰, kao što su: metali, policiklički aromatski ugljikovodici (PAU), poliklorirani bifenili (PCB), poliklorirani-*p*-dibenzodiodoksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF), pesticidi, aromatski amini, perfluorirane kemikalije, duhanski dim i hlapivi organski spojevi, tablica 12.

Tablica 12. Neki biomarkeri izloženosti u okolišu²²⁰

Toksična tvar	Biološki uzorak
Metali	
As; Ba; Be; Cd; Co; Cr; Cs; Cu; Hg; Mo; Pb; Pt; Sb; Se; Tl; V; U; Zn; Ni	URIN
Cd; (Cu); Hg; Pb; Se; Zn	KRV
Metaboliti PAU	
3-Hydroxyfluoranthene 2-,3-,9-Hydroxyfluorene 1-,2-,3-,4-,9-Hydroxyphenanthrene 1-Hydroxypyrene 3-Hydroxybenzo[a]pyrene 1-,2-Hydroxynapthalene	URIN
PCDD/PCDF/PCB	
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo-p-dioxin 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin 1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane PCB (126;169) 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 138) 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 153)	KRV

Biomarkeri su najmoćniji alat za utvrđivanje prisutnosti onečišćujuće tvari u živim organizmima. To su u stvari analiti (elementi ili molekule) koji predstavljaju ksenobiotski inducirane promjene u tkivima ili biokemijskim komponentama ili procesima, strukturama ili funkcijama, a koji se mogu mjeriti u biološkom sustavu ili uzorku²²¹.

Čak i prije nego dođe do izlaganja ljudskog organizma utjecaju toksičnih tvari, među ljudima mogu postojati biološke razlike koje uvjetuju različite osjetljivosti na čimbenike iz okoliša koji mogu izazvati štetni učinak. Imajući ovo na umu, biološki markeri (biljezi), su alat kojim možemo razjasniti odnosa, ukoliko on postoji, između izloženosti toksičnim tvarima i oštećenja zdravlja. Biomarkeri se dijele na markere izloženosti, markere učinka i markere osjetljivosti.

Biomarkeri izloženosti – vanjska izloženost organizma je suma količina toksičnih tvari prisutnih u organizmu, dok je *interna doza* količina toksične tvari koja je stvarno apsorbirana u organizmu. Kod mjerenja biomarkera odnosno pri kvalitativnoj i kvantitativnoj procjeni izloženosti, moraju se uzeti u obzir i podaci kao što su koncentracija toksične tvari, trajanje izloženosti, fizikalno-kemijska svojstva tvari i njenu stabilnost u okolišu ili biološkom uzorku.

Biomarkeri učinka – Ovdje se učinci, ili reakcije organizma na izloženost promatraju u kontekstu u kakvom su odnosu izloženost i oštećenje zdravlja ili vjerojatnost da će nastati oštećenje zdravlja. Učinak je definiran kao stvarno oštećenje zdravlja ili prepoznata bolest ili pak kao pojava pokazatelja štetnog učinka koji slijedi. Biomarkeri učinka su prema tome, bilo koja promjena koja predviđa kvalitativno i kvantitativno oštećenja zdravlja ili njegovo moguće umanjeno, a koja je posljedica izloženosti²²¹.

Biomarker osjetljivosti pokazuju da je nastali štetan učinak u organizmu posljedica osjetljivost organizma na toksičnu tvar bilo da je ta osjetljivost naslijeđena bilo da je izazvana izlaganjem. Danas se mnogi štetni učinci na zdravlje ljudi promatraju sa stajališta genetske predispozicije, iako i drugi čimbenici mogu biti barem jednako važni.

Genetski čimbenici zbog kojih postoje razlike između pojedinaca ili populacija u njihovim reakcijama na toksične tvari, neovisno o izloženosti, može se ilustrirati i činjenicom da dva različita organizma različito metaboliziraju istu toksičnu tvar. Ovo potvrđuju i mnoge studije koje ukazuju da je rizik od razvoja nekih oblika raka povezan s mogućnošću i načinima metaboliziranja nekih toksičnih spojeva²²².

Biomarkeri ekološkog monitoringa – Kada se govori o biomarkerima, potrebno je spomenuti i biomarkere u okolišnom biomonitoringu, koji također igraju vrlo važnu ulogu posebice u procjeni učinkovitosti poduzetih mjera za ublažavanje utjecaja onečišćujućih tvari i štetnih učinaka na zdravlje životinja. Tijekom istraživanja u svrhu odabira odgovarajućih biomarkera, treba uzeti u obzir sve relevantne čimbenike koji mogu utjecati krajnji ishod istraživanja, a što uključuje osjetljivost vrste, fiziološka stanje, osobine ponašanja, vrijeme, intenzitet i učestalost izloženosti ekosustava toksičnoj tvari²²³.

Osim toga, mjerenju izravnih toksičnih ekoloških učinaka izloženosti onečišćujućim tvarima, jednako su važni i neizravni učinci. Kao primjer može poslužiti podataka da se za mnoge ptičje vrste reproduktivna sezona podudara s vrhovima reproduktivne sezone populacije beskralježnjaka, pa svako prekomjerno unošenje insekticida ili herbicida u okoliš, može

imati štetan učinak na populaciju beskralježnjaka i bilja, što predstavlja smanjenje izvora hrane za ptičje vrste, odnosno smanjenje šanse za njihovu uspješnu reprodukciju i održivost vrste na tom području.

Od velikog broja potencijalnih biomarkera koji se istražuju u studijama odabira za primjenu u okolišnom monitoringu, samo mali broj njih na kraju bude uvršten na popis biomarkera za istraživanje „na terenu“, tablica 13. Naime, poznato je da štetni učinci onečišćujućih tvari iz okoliša na zdravlje životinja imaju, kao i kod ljudi, različite pojavne oblike, a što ovisi o razini djelovanja toksične tvari (molekularna, stanična, razina organa, organizma, populacije, pa čak i biotske zajednice).

Tablica 13. Neki okolišni biomarkeri izloženosti životinja^{3,224}

Biomarker	Toksična tvar	Biološki uzorak*
Inhibicija ALAD-a (dehidrataza delta - aminolevulin-ska kiseline)	Olovo (Pb)	KRV
Retinol	Organoklorovi spojevi	JETRA, KRV
Enzim acetilkolinesteraza, AchE	Organofosforovi spojevi	JETRA, KRV, MOZAK, PERJE
Porfirini	Metali i Organoklorovi spojevi	JETRA, KRV, MOZAK, PERJE
Stres proteini (metalotienin, fitohelatin, i sl.)	Metali i Organoklorovi spojevi	KRV, TKIVO
Citokrom P-450	PAU i Organoklorovi spojevi	JETRA, KOŽA, KRV
Vitelogenin	PAU, PCB, PCDD/F,	JETRA, KRV
Debljina ljuske jajeta	DDT (1,1,1-trikloro-2,2-di(4-klorofenil)etan) i njegov metabolit DDE (1,1-bis-(4-klorofenil)-2,2-dikloroeten)	JAJA

*Odabir biološkog uzorka ovisi o primijenjenoj metodi analize (invazivne, nerazarajuće)

6.2 Štetni učinci onečišćujućih tvari na populacije, zajednice i ekosustave

Ekotoksikologija kao grana toksikologije ima zadaću ne samo zaštititi jedinku, već i populaciju, zajednicu i ekosustav od štetnih učinaka izazvanih njihovom izloženošću toksičnim tvarima. Štetni učinci onečišćujućih tvari na okoliš javljaju na svim razinama biološke organizacije, ali većina informacija o učincima dobivena je na motrenjima promjena na jednoj vrsti. Štetni učinci mogu biti globalni ili lokalni, privremeni ili trajni, kratkotrajni (akutni) ili dugotrajni (kronični). Najozbiljniji štetni učinci su svakako štete po uspješnost razmnožavanja, promjene u rastu, razvoju i/ili ponašanju, promjena raznolikosti zajednice, promjene u procesima sustava (npr. hranidbeni lanac) i nestanak vrijednih vrsta.

Utvrđivanje ekotoksikološki relevantnih učinaka toksičnih tvari na populacije, zajednice i ekosustave temelji se na rezultatima motrenja jedinki i grupa u laboratorijskim uvjetima, a koja se provode u obliku različitih studija, istraživanja u manjim mjerilima kao i *in situ* motrenju posljedica djelovanja neke onečišćujuće tvari u okolišu.

6.2.1 Štetni učinci na razini populacije

Za utvrđivanje štetnih učinaka na razini populacije obično se kao indikator koriste promjene životnih značajki bitnih za promatranu populaciju, a to su rast, razmnožavanje i preživljavanje, jer se povezanost ovih značajki sa nastalim štetnim učincima kao posljedice izloženosti, može relativno lako utvrditi.

Unos onečišćujućih tvari u okoliš i njihovo štetno djelovanje može se odraziti i na odnose među jedinkama unutar populacije tzv. intraspecijske odnose. Toksično djelovanje neke onečišćujuće tvari (npr. pesticidi) može izazvati smanjenje plodnosti, odgoditi spolno sazrijevanje, pogoditi imunološki sustav (povećan morbiditet), povećati smrtnost mladunaca i uzrokovati smanjenje mogućnosti preživljavanja svake jedinke.

Štetne toksične tvari mogu utjecati i na promjene u međusobnim odnosima različitih populacija tzv. interspecijskim odnosima, što može imati za posljedicu promjenu u broju vrsta u okolišu. Kod interspecijskih odnosa, učinci štetnih onečišćujućih tvari unesenih u okoliš narušavaju odnose između dviju i više vrsta.

Naime, štetne onečišćujuće tvari unesene u okoliš mogu imati štetan učinak na pojedini ili na sve sudionike interspecijskih odnosa, pa na taj način izazvati različite promjene, a pri čemu važnu ulogu imaju čimbenici održavanja i razvitka njihovih populacija. Članovi populacija dviju vrsta mogu se međusobno potpomagati te tako povoljno djelovati na razvitak obiju populacija, mogu biti u međusobnoj konkurenciji za hranu, zaklon i uvijete razmnožavanja, ali se također mogu odnositi pozitivno za jednu dok za drugu izrazito negativno, odnosno članovi jedne populacije mogu biti hrana članovima druge populacije. Učinci štetnih onečišćujućih tvari unesenih u okoliš, imaju štetne učinke na dvije ili manji broj vrsta i uglavnom

se odnose na promjene njihovih međusobnih odnosa npr. simbioze, grabežljivosti, kompeticije, i drugih²²⁴.

Tako se npr. vrste koje su u međusobnom kompeticijskom odnosu, natječu oko nekog životnog čimbenika pa se štetni učinci onečišćujućih tvari, odražavaju na dominaciju ili nestanak jedne od vrsta. Istovremeno, unosom neke štetne tvari u okoliš, brojnost jedne populacije se može povećati kao posljedica eliminacije kompetitivne vrste, ili samo kao posljedica prisutnosti veće količine hrane ili drugih životnih čimbenika koji su dodatno raspoloživi s obzirom na smanjenje broja vrsta.

Većina informacija o štetnim učincima pojedinih onečišćujućih tvari na pojedine vrste biljnog i životinjskog svijeta, dobivena je istraživanjima u laboratorijskim uvjetima. Ti testovi izloženosti pojedinih vrsta obično provode u laboratorijski kontroliranim uvjetima na organizmima uzgojenim u laboratoriju, a koji predstavljaju stanovnike prirodnih sustava. Pri tome se u uvjetima različite vremenske izloženosti (jednokratne i višekratne) određenoj štetnoj tvari, promatraju štetni učinci na testnim organizmima koji uključuju smanjenje mogućnosti preživljavanja ili porast stope smrtnosti, štetne učinke na razvoj i rast, reproduktivnu sposobnost, pojavu urođenih mana, promjene u ponašanju kao i genetske promjene.

Rezultati ovakvih ispitivanja mogu poslužiti kao bitna informacija prilikom donošenja različitih propisa kojima se uređuje sprječavanje unosa onečišćujućih tvari u okoliš, no za potpuno poznavanje ovih vrlo složenih procesa kao i razumijevanje djelovanja onečišćujućih tvari na pojedine vrste u prirodi, neophodne su dugoročne studije i motrenje ekoloških učinaka štetnih toksičnih tvari na živi svijet u prirodnom životnom okruženju.

6.2.2 Štetni učinci na razini zajednice i ekosustava

Znamo od ranije da se zajednica organizama različitih vrsta mikroorganizama, gljiva, biljaka, životinja, koje žive na određenom ograničenom prostoru i međusobno utječu jedna na drugu te tvore jednu organiziranu zajednicu, naziva biološka zajednica - biocenoza. Isto tako je poznato da je ekosustav prostor naseljen organizmima i njihovim zajednicama, i predstavlja vrlo organiziran sustav koji se sastoji od tih živih zajednica i neživog okoliša. Imajući na umu ovaj ogromni broj vrsta, njihovih odnosa, staništa, klimatskih i drugih čimbenika itd., zaista je teško i pretpostaviti sve moguće štetne učinke niza različitih štetnih toksičnih tvari na ovaj sustav, u koji štetne tvari mogu dospjeti na bezbroj poznatih i veliki broj još uvijek nepoznatih načina.

Štetni učinci onečišćujućih tvari na zajednice su ponekad kratkotrajni i privremeni, što je mnogo lakše, u odnosu na učinke koji se javljaju nakon vremenski dugih izloženosti, stoga je za razumijevanje učinaka vrlo bitno poznavanje vremenskog tijeka izloženosti neke zajednice organizama štetnoj tvari. Onečišćujuće štetne tvari mogu negativno utjecati na životinjske zajednice promjenom njihove uobičajene strukture i međuovisnosti. Tako npr., onečišćujuća tvar može uzrokovati nestanak neke vrste koja je možda bitna za funkcioniranje cijele zajednice ili pak može uzrokovati dominaciju nepoželjnih vrsta (biljni korov) ili jednostavno može smanjiti broj i raznolikost vrsta prisutnih u zajednici čime može poremetiti dinamiku proizvodnje hrane u zajednici i kidanje postojeće prehrambene veze između vrsta.

Vrlo važan čimbenik bioloških zajednica je broj i intenzitet odnosa među njima, jer iako je zajednica jača od svojih populacija, kao što je i ekosustav stabilniji od svojih zajednica, svaka promjena odnosa između dvije vrste u zajednici može negativno utjecati na sve vrste zajedno i cijeli ekosustav. Ovo se može ilustrirati primjerom učinka prskanja voćnjaka s insekticidom za suzbijanje biljnih uši, a koji istovremeno može biti štetan za pčele i druge korisne insekte te na taj način poremetiti proces oprašivanja na širem području i izazvati velike štete.

Poznati su i primjeri kada onečišćujuće tvari kao što su ulja, deterdženti, teški metali, nitrati i fosfati iz mineralnih gnojiva i sl. mogu imati veliki utjecaj na ekosustav, osobito ako su kao onečišćujuće tvari prisutni u vodama. U jezeru, na primjer, ovakve onečišćujuće tvari mogu izazvati pomicanja ekološke ravnoteže u smjeru intenzivnijeg rasta vodenih biljaka što može uzrokovati pomor riba, zbog gušenja uslijed nedostatka kisika. Iako i to vrlo često, mnoge prirodne pojave - suša, požari, poplave, migracijske vrste – znaju imati utjecaj na ekosustav, on će i dalje funkcionirati na obično prepoznatljiv način.

Na primjer, prirodni ribnjaci u ekosustavu mogu proći kroz razdoblja poplava ili suša s posljedicama privremenog karaktera, ali i dalje ostaju ribnjaci, tj. prirodna otpornost ekosustava im omogućuje otpor promjenama i brz oporavak od utjecaja ovih čimbenika. S druge strane, otrovne onečišćujuće tvari, kao i drugi antropogeni utjecaji, mogu ugroziti prirodnu stabilnost ekosustava i prouzročiti štetne učinke te dovesti do nepovratnih promjena i ozbiljnih gubitaka, što je vidljivo i iz slijedećih primjera:

- propadanje šuma zbog onečišćenosti zraka i taloženja onečišćivača iz zraka,
- povlačenje ribe iz potoka, zbog nestanka beskralješnjaka uzrokovanog unosom bakra kao onečišćujuće tvari,
- smanjenjem rasta drvnih vrsta zbog pada plodnosti tla uzrokovanog uništavanjem korisne mikroflore i mikrofaune tla živom, itd.

7. KATASTROFE I NESREĆE S TOKSIČNIM TVARIMA

7.1 Primjeri najvećih katastrofa i nesreća u svijetu

Na početku je rečeno da opasne toksične tvari ponekad u okoliš mogu dospjeti i nesretnim slučajem, posebice iz onih djelatnosti u kojima se takve tvari proizvode, koriste kao sirovina ili prateći materijali, kao i iz onih u kojima nastaju kao neželjeni proizvodi u proizvodnim procesima (otpadni materijali). Još uvijek se pamte prometne i industrijske nesreće koje su se dogodile u prošlom stoljeću, a u kojima je došlo do ispuštanja različitih opasnih tvari u okoliš, čije je širenje bilo uzrokom do sada najvećih nesreća i katastrofa.

Tako se npr. nakon prve tankerske katastrofe²²⁶ u Engleskoj 1967., u sedamdesetim godinama prošlog stoljeća dogodila jedna od najpoznatijih katastrofa zbog ispuštanje dioksina^{227,228} u Sevesu u Italiji 1976., a osamdesete je obilježila tragedija indijskog grada Bhopala s više od 25000 mrtvih zbog trovanja metil izocijanatom iz jednog pogona za proizvodnju agrokemijskih proizvoda²²⁹. Krajem osamdesetih se dogodila tzv. Černobilska katastrofa²³⁰ kada je eksplodirao reaktor nuklearne elektrane u Černobilu. Nekontrolirano unošenje toksičnih tvari u okoliš sa značajnim štetnim učincima po zdravlje, ponekad je, nažalost, posljedica rata ili terorizma. Posljednje desetljeće prošlog stoljeća bilo je obilježeno terorističkim napadom u Japanu, u Tokijskoj podzemnoj željeznici 1995. godine, kada je trovanje bojnim otrovom sarinom doživjelo više od 5000 ljudi uz 11 smrtnih slučajeva²³¹. Ni ovo stoljeće, nažalost, nije bilo pošteđeno sličnih nesreća i katastrofa, pa se u svega desetak godina dogodilo više njih.

7.1.1 Nesreća tankera *Torrey Canyon*, Engleska

U ožujku 1967. godine tanker *Torrey Canyon*, nasukao se u Engleskom kanalu ispred grada Cornwall gdje je izgubio cijeli teret od oko 119.000 tona nafte koja je iscurila u more. Za uklanjanje izlivena nafte primjenjivale su se različite metode, ali nisu dale očekivane rezultate, a naftna mrlja se širila jugozapadnom obalom Engleske. Pri tome je uzrokovala uginuće tisuća morskih ptica i veliko onečišćenje obalnog tla. To je bila jedna od prvih velikih tankerskih katastrofa u svijetu.



Slika 71. Izljev nafte iz tankera *Torrey Canyon*, Cornwall, Engleska 1967. godine²³²

7.1.2 Nesreća u Sevesu, Italija

U Sevesu, mjestu u Italiji, dvadesetak kilometara od Milana, u srpnju 1976. iz kemijskog postrojenja ICMESA za proizvodnju herbicida i pesticida u atmosferu je oslobođen gust oblak pare koji je sadržavao oko 2 kg TCDD-a (2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksina). Nošen vjetrom dioksin se proširio po cijelom području da bi potom kišom bilo onečišćeno tlo na oko 1800 hektara zemljišta.



Slika 72: Tvornica u Sevesu *Industrie Chimiche Meda Societa Azionaria*²³³

Zbog posljedica trovanja liječeno je više od 2000 ljudi, a u tom je području zamjetno porastao i broj spontanih pobačaja u mjesecima nakon katastrofe. Više od 80 tisuća životinja usmrćeno je zbog sprječavanja mogućih štetnih utjecaja na ljude. Ukupna šteta procjenjena je na više od 40 milijuna eura. Akcident u Sevesu jedan je od najvećih i najpoznatijih u povijesti što se tiče kemijskih industrija.

7.1.3 Nesreća tankera *Amoco Cadiz*²²⁶

Ovaj tanker se nasukao na obali Bretanje, Francuska, u veljači 1978., slika 73, i u razdoblju od dva tjedna u olujno more ispuatio cijeli teret od 227.000 tona nafte.



Slika 73. Čišćenje obale onečišćena naftom nakon havarije tankera *Amoco Cadiz*²³⁴

7.1.4 Nesreća u Bophalu, Indija²²⁹

U prosincu 1984. godine iz tvornice pesticida *Union Carbide India Ltd* u gradu Bhopalu u središnjoj Indiji iscurile su velike količine kemikalija uzrokujući najveću industrijsku nesreću u povijesti čovječanstva. Prema podacima nevladinih organizacija nakon same nesreće do danas od posljedica te katastrofe umrlo je više od 25 000 ljudi, a još 150 000 ljudi i danas pati od kroničnih bolesti, slika 74.



Slika 74: Posljedice katastrofe u Bophalu²²⁹

Ruševine tvornice nikada nisu do kraja uklonjena niti je područje u potpunosti očišćeno, te se i danas, gotovo 30 godina od nesreće, rađaju djeca s teškim fizičkim i mentalnim oštećenjima, koja se pripisuju utjecaju kemikalija emitiranih u okoliš prilikom incidenta.

7.1.5 Černobilska katastrofa^{227,228}

Zbog pogreške u rukovanju i nedostataka u sigurnosnom sustavu, reaktor nuklearne elektrane u Černobilu, Ukrajina, slika 3, eksplodirao je 26. travnja 1986. tijekom sigurnosnog ispitivanja. Buknuli su požari, a nuklearno gorivo gorjelo je dulje od deset dana te je oslobodilo radioaktivnost jednaku eksploziji najmanje 200 bomba bačenih na Hirošimu. Radijacija je onečistila velik dio Europe, posebice Ukrajinu, Bjelorusiju i Rusiju. Radioaktivna prašina i

pepeo raspršili su se na području većem od 150.000 km². Radioaktivne čestice pronađene su i u Švedskoj, Finskoj, Irskoj i Škotskoj.

Akcident u Černobilu bio je oko 400 puta snažniji od atomske bombe bačene na Hirošimu. Liječnici misle da danas milijuni ljudi trpe zdravstvene tegobe zbog ove katastrofe. Ukrajinske vlasti procjenjuju da je oko pet milijuna ljudi bolovalo zbog katastrofe. Organizacija UN je 2005. objavila da je 4000 ljudi ubijeno zračenjem, no Greenpeace, međunarodna udruga za zaštitu okoliša, procjenjuje da je radioaktivnost mogla uzrokovati smrt od 100.000 do 400.000 ljudi u Ukrajini, Bjelorusiji i Rusiji.



Slika 75. Černobilski reaktor ubojica možda nikada neće biti saniran²³⁶

7.1.6 Nesreća tankera *Exxon Valdez*²²⁶

U Tjesnacu princa Williama na Aljasci je u ožujku 1989. godine tanker Exxon Valdez pokušao izbjeći santu leda, ali se nasukao na stjenovitu obalu 25 milja od grada Valdeza. Oštećeno je 8 od 11 rezervoara, pa se u more izlilo 38.800 tona nafte, što je stvorilo dotad najrazorniju naftnu mrlju. Za nekoliko tjedana nafta se raširila duž 1.700 km obale, pogubno djelujući na dotad čist okoliš. Nedugo nakon nesreće pronađeno je oko 250.000 mrtvih ptica, a procijenjeno je da ih uginulo više od 400.000. Stradalo je i 5.000 morskih vidri, oko 300 tuljana, 250 orlova i kita. Uz sve utjecaje koje naftno onečišćenje ima na različite ekosustave, gubitak ptica izaziva najveću zabrinutost. Teško je dati točan podatak, ali smatra se da stotine pa čak i tisuće ptica svake godine ugiba od posljedica izlijevanja nafte na sjeverozapadu Atlantika.



Slika 76. Posljedice katastrofe izazvane proljevanjem nafte iz tankera *Exxon Valdez*²³⁷⁻²³⁹

7.1.7 Nesreća u tvornici mineralnih gnojiva, Toulus, Francuska²²⁷

U Francuskoj je u rujnu 2001. godine odjeknula snažna eksplozija u tvornici mineralnih gnojiva *Azote de France* (AZF), u industrijskoj zoni Toulousa. Na mjestu eksplozije nastao je krater dubine 20 do 30 metara i promjera 200 metara. Trideset je osoba poginulo, a u razdoblju od dva mjeseca po događaju 2200 osoba je zatražilo pomoć liječnika zbog problema sa sluhom, čime je ukupan broj osoba koje su liječene narastao na 4900.

7.1.8 Nesreća u tvornici aluminija u Aiki, Mađarska²⁴⁰

U listopadu 2010 u gradiću Aika, Mađarska, iz oštećenog spremnika tvornice za preradu aluminija *Mal* izlilo se oko 1,1 milijun m³ crvenog toksičnog mulja na površini od oko 40 km². Otpadna lužina visoke koncentracije arsena (As), vanadija (V), kroma (Cr), bakra (Cu), kobalta (Co) i selena (Se). Posljedicama ovog izlivanja mulja tj. njegovim toksičnim djelovanjem značajno je oštećen živi svijet rijeke Marcal, a 7 ljudi je poginulo, dok ih je 150 zadobilo opekline.



Slika 77. Onečišćenje okoliša čiji će štetni učinci tek biti utvrđeni²⁴¹

Navedeni primjeri nekontroliranog širenja toksičnih tvari u okoliš, oslikavaju samo dio od brojnih slučajeva nekontroliranog ulaska onečišćujućih tvari u okoliš, a s obzirom na prirodu tih tvari i način širenja, mogući su i brojni različiti putovi njihovih djelovanja na živi svijet okoliša.

7.2 Ugroženost Republike Hrvatske od katastrofa i nesreća s toksičnim tvarima

Nesreće izazvane toksičnim tvarima koje obično imaju za posljedicu trovanje ljudi i onečišćenje okoliša, u vrijeme mira ubrajaju se u red najaktuelnijih problema suvremenog svijeta. Prema službenim procjenama²⁴² eksperata Ujedinjenih naroda, ti akcidenti i događaji nanose ogromne štete čovječanstvu, jer imaju za posljedicu značajno onečišćenje okoliša, sa nesagledivim posljedicama po zdravlje i živote ljudi, životinja, kao i biljaka te imaju materijalne, društvene i političke implikacije velikih razmjera.

U prethodnom poglavlju navedeni su samo neki primjeri od niza katastrofa i nesreća koje su se dogodile u prošlom stoljeću, u kojem je po nekim ocjenama²⁴³, od kraja 40-ih do kraja 80-ih godina, bilo oko 100 velikih nesreća s toksičnim tvarima koje su imale za posljedicu smrt ljudi, velike materijalne štete i štetne učinke po okoliš.

Pokazatelji nesreća s toksičnim tvarima su pojava većeg broja uginulih divljih i domaćih životinja, ptica, riba i insekata (uz i na površini vode) na istom području, neočekivani mirisi (po češnjaku, gorkim bademima), neuobičajen broj ljudi sa zdravstvenim problemima (mučnina, povraćanje, smetenost, teškoće s disanjem, grčevi, upala očiju, crvenilo kože i osip,

plikovi) i umrlih, neuobičajene tekuće masne kapljice koje čine masni film po površinama i vodi, niži oblaci nalik na maglu koji nisu u skladu s okolišem itd.

Sprječavanje nesreća s toksičnim opasnim tvarima i umanjene njihovih štetnih posljedica, bio je motiv zemljama članicama EU da unaprijede svoju legislativu, te već 1982. donose tzv. SEVESO I Direktivu o opasnostima od većih nesreća²⁴⁴. Ova direktiva je nadopunjavana dva puta, nakon nesreća u Bhopalu u Indiji i u Baselu u Švicarskoj, a 1996. godine je zamijenjena tzv. SEVESO II Direktivom o kontroli opasnosti od većih nesreća u koje su uključene opasne tvari²⁴⁵.

Ova direktiva je u zakonodavstvo RH ugrađena još 2008. godine i to Zakonom o zaštiti okoliša iz 2007. kojim je predviđeno uvođenje provedbenih propisa u svrhu sprječavanje velikih nesreća koje uključuju opasne tvari. Slijedom toga, vlada RH donijela je *Uredbu o sprečavanju velikih nesreća koje uključuju opasne tvari* (NN br. 114/2008), dok je Ministarstvo zaštite okoliša i prirode (MZOIP) donijelo *Pravilnik o registru postrojenja u kojima je utvrđena prisutnost opasnih tvari i o očevidniku prijavljenih velikih nesreća* (NN br. 113/2008). Od kolovoza 2012. na snazi je i tzv. SEVESO III Direktiva o kontroli većih nesreća²⁴⁶ u koje su uključene opasne tvari, koja mijenja i nadopunjuje, a od 2015. godine i ukida SEVESO II Direktivu.

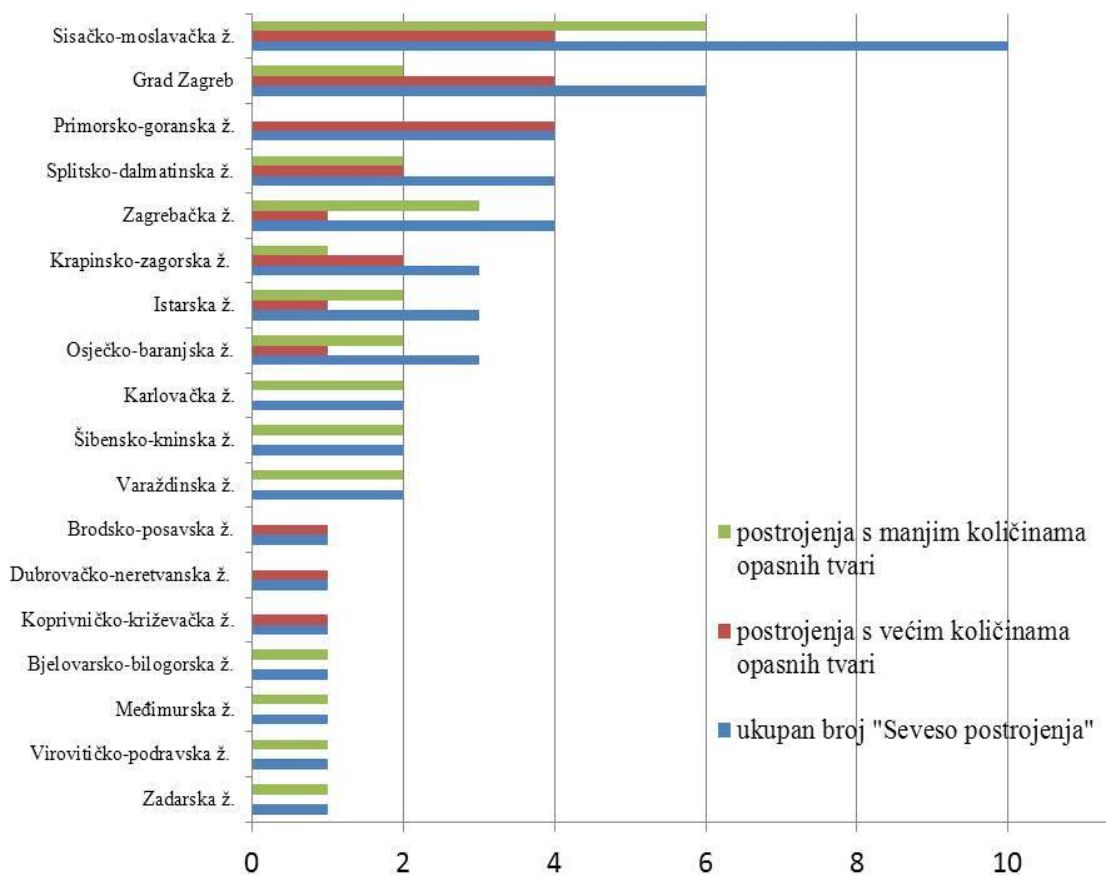
Sve države svijeta, bez obzira na gospodarsku razvijenost, izložene su rizicima koji ugrožavaju temeljne nacionalne sigurnosne interese do kojih, zbog katastrofa ili velikih nesreća, može doći u svakom trenutku. Kako niti Republika Hrvatska u tom smislu ne predstavlja izuzetak, iako od stjecanja samostalnosti do danas, nije bila pogođena većom prirodnom ili tehničko-tehnološkom katastrofom ili velikom nesrećom, provela je sve potrebne pripreme za postupanje u slučaju velike nesreće ili katastrofe.

Tako je Vlada RH, na prijedlog Državne uprave za zaštitu i spašavanje (DUZS), donijela *Procjenu ugroženosti Republike Hrvatske od prirodnih i tehničko tehnoloških katastrofa i velikih nesreća*²⁴⁷. Procjenom su obuhvaćene opasnosti i rizici koji ugrožavaju Republiku Hrvatsku, procijenjene su potrebe i mogućnosti za sprječavanje, smanjenje i uklanjanje posljedica katastrofa i velikih nesreća te postavljeni temelji za izradu planova zaštite i spašavanja stanovništva, uz djelovanje svih mjerodavnih struktura, operativnih snaga zaštite i spašavanja. Ovaj dokument obuhvaća sve opasnosti i rizike koji ugrožavaju Republiku Hrvatsku, a mogu biti prirodne (poplave, potresi i ostali prirodni uzroci), tehničko tehnološke (opasne tvari u gospodarskim objektima, opasne tvari u prometu, nuklearne opasnosti i epidemiološke i sanitarne nesreće), kao i opasnosti od ratnih djelovanja.

U RH za sada postoji 50 postrojenja/operatera/tvrtki koji obavljaju profesionalnu djelatnost vezanu uz opasne tvari, a gdje postoji mogućnost pojave tehničko tehnoloških nesreća s mogućnošću prerastanja u veliku nesreću i katastrofu, a čija posljedica može biti ugrožavanje života i zdravlja ljudi, okoliša, kao i okolnog gospodarstva i sustava i objekata kritične infrastrukture. U slučaju nesreće u ovim postrojenjima, njen opseg i štete koje bi nastale, ovise bi o vrsti, količini i maksimalnoj koncentraciji opasnih tvari te udaljenosti postrojenja/operatera/tvrtke od naseljenih područja i sustava i objekata kritične infrastrukture.

Sva postrojenja/operatori ovoga tipa u RH, a koja se ubrajaju u tzv. *Seveso obveznike* razvrstana su i upisana u Registar postrojenja u kojima je utvrđena prisutnost opasnih tvari (RPOT) pri Agenciji za zaštitu okoliša (AZO), a u kojem se nalaze službeni podaci o postrojenjima u RH koja podliježu relevantnim zakonskim propisima. Prema ažuriranom popisu postrojenja/operatora tzv. *Seveso obveznika* od 50 postrojenja koja posjeduju opasne tvari u većim i manjim količinama, 22 postrojenja su u kategoriji većih količina, a 28 postrojenja u kategoriji manjih količina opasnih tvari. S obzirom da na području Ličko-senjske, Požeško-slavonske i Vukovarsko-srijemske županije nema *Seveso obveznika*, pa prema tome niti izravne ugroze od posljedica nesreće od toksičnih tvari.

Županije koje imaju najviše postrojenja *Seveso obveznika* su Sisačko-moslavačka županija – 10, Grad Zagreb – 6 te Primorsko-goranska, Splitsko-dalmatinska i Zagrebačka županija sa po 4 postrojenja²⁴⁷, itd., slika 78.



Slika 78: Grafički prikaz broja i kategorije Seveso obveznika po županijama²⁴⁷

S obzirom na procjenjeni intenzitet posljedica velike nesreće i/ili katastrofe, a koji ovisi o vrsti toksičnih opasnih tvari, njihovim svojstvima i količinama, kvaliteti izgradnje i geofizičkom smještaju pogona/postrojenja, udaljenosti naselja, materijalnih dobara, voda i drugim parametrima, može se grubo zaključiti da su na području RH, ugrožena područja ona koja broje najviše lokacija postrojenja *Seveso obveznika*. To su: Sisačko-moslavačka županija, Grad Zagreb, Primorsko-goranska, Splitsko-dalmatinska, Zagrebačka, Istarska, Krapinsko-zagorska i Osječko-baranjska županija, što naravno nije točno. Za dobivanje prave slike o procjeni ugroženosti RH od tehničko-tehnoloških opasnosti u gospodarskim objektima po županijama, treba prethoditi izrada kvantificiranih rizika od velikih nesreća i katastrofa ove vrste za svako pojedinačno postrojenje.

Na sreću u RH velike nesreće s opasnim tvarima su vrlo rijetke, kao i izgledi za njihovo nastajanje. Ovo je posljedica prije svega, skromne industrijalizacije u sektoru kemijske i sličnih industrija u doba prije Domovinskog rata, a jednako tako i skromnim investicijskim ulaganjima u ovaj industrijski sektor, poslije rata. Povećanju sigurnosti od nesreća s opasnim tvarima u prometu, značajno je doprinjela izgradnja suvremenih autocesta, kao i unapređenje zakonodavnog sustava, posebice u dijelu koji se odnosi na potrebnu kvalificiranost i obučenosť svih sudionika u aktivnostima koje su vezane za proizvodnju, prijevoz, skladištenje i uporabu opasnih tvari.

7.2.1 Hrvatski nacionalni portal Registra onečišćavanja okoliša

Hrvatski nacionalni portal Registra onečišćavanja okoliša (HNPROO) javno je dostupan Portal čijom je uspostavom Republika Hrvatska ispunila međunarodnu obvezu prema Zakonu o potvrđivanju Protokola o registrima ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari uz Konvenciju o pristupu informacijama, sudjelovanju javnosti u odlučivanju i pristupu pravosuđu u pitanjima okoliša²⁴⁸ (engl. *Protocol on Pollutant Release and Transfer Registers to the UNECE Convention on Access to Information, Public Participation in Decision-making and Access to Justice in Environmental Matters*). Portal je objavljen u prosincu 2012. godine te je početkom 2013. godine, od strane *Sekretarijata Aarhuške konvencije*²⁴⁹, uvršten na PRTR.net globalni portal o Registrima ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari diljem svijeta.

Navedena Internet stranica pruža pristup globalnom portalu o Registrima ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari (engl. *Pollutant Release and Transfer Registers – PRTRs*) država i organizacija diljem svijeta koje su razvile iste sukladno odredbama Protokola o registrima ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari uz konvenciju o pristupu informacijama, sudjelovanju javnosti u odlučivanju i pristupu pravosuđu u pitanjima okoliša. Ovaj Protokol o registrima ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari, koji je usvojen 2003. godine, stupio je na snagu krajem 2009. nakon što ga je ratificiralo 16 država, uključujući i Hrvatsku, čime je postao pravno obvezujući međunarodni instrument.

Globalni portal o Registrima ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari ima za cilj pomoći državama u implementaciji i poboljšanju PRTR sustava, a održavan je od strane operativne grupe Organizacije za ekonomsku suradnju i razvoj (engl. *Organization for Economic Cooperation and Development - OECD*) u suradnji s *Ekonomskom komisijom Ujedinjenih*

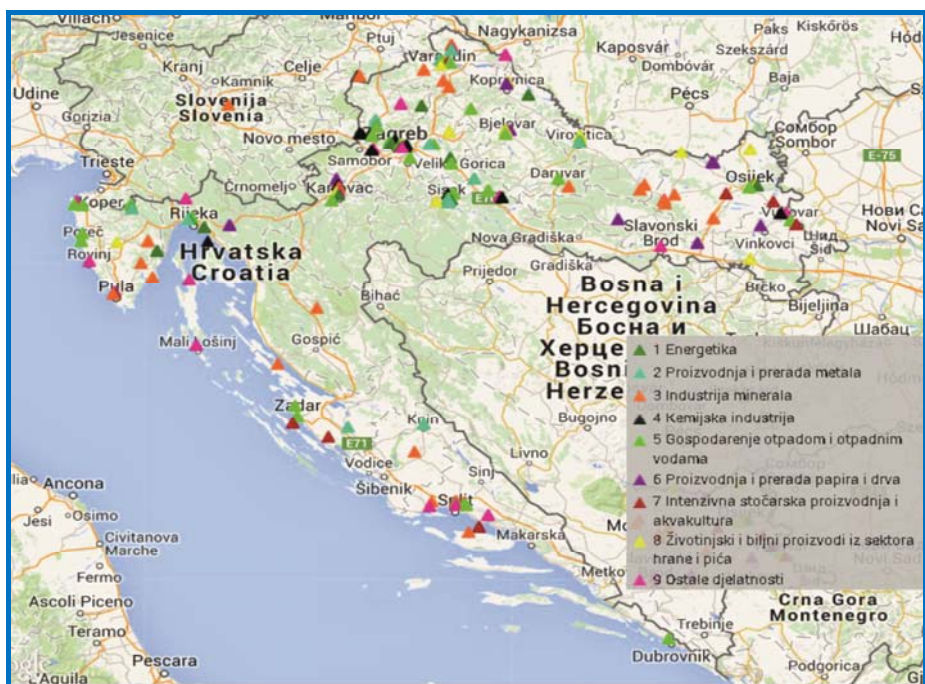
naroda za Europu (*United Nations Economic Commission for Europe - UNECE*) i Programa UN-a za okoliš (engl. *United Nations Environment Programme - UNEP*).

Izvor podataka za Portal je baza Registra onečišćavanja okoliša (ROO) u koju se podaci prikupljaju temeljem Pravilnika o Registru onečišćavanja okoliša (NN 35/08). Svrha i cilj Portala jest osigurati pristup informacijama o ispuštanju i prijenosu onečišćujućih tvari i otpada kako bi se javnosti omogućilo sudjelovanje u donošenju odluka po pitanju okoliša te na taj način doprinijelo smanjenju onečišćenja zraka, vode, mora i tla.

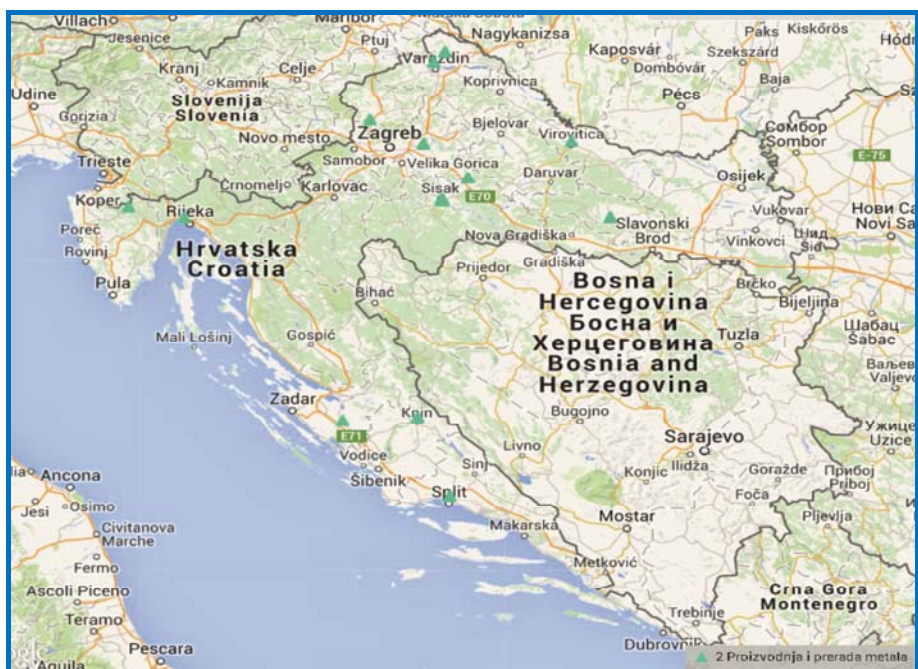
Svi gospodarski subjekti tj. izvori onečišćujućih tvari, koji su obveznici dostavljanja podataka o svojim emisijama, prikazuju se na Portalu. Obveznici dostave podataka su svi gospodarski subjekti koji ispunjavaju sljedeće uvjete prema Zakonu o potvrđivanju protokola o registrima ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari uz konvenciju o pristupu informacijama, sudjelovanju javnosti u odlučivanju i pristupu pravosuđu u pitanjima okoliša²⁴⁸:

- a) Obavljaju jednu od djelatnost:
 - Energetika
 - Proizvodnja i prerada metala
 - Industrija minerala
 - Kemijska industrija
 - Gospodarenje otpadom i otpadnim vodama
 - Proizvodnja i prerada papira i drva
 - Intenzivna stočarska proizvodnja i akvakultura
 - Životinjski i biljni proizvodi iz sektora hrane i pića
 - Ostale djelatnosti.
- b) Prelaze utvrđeni prag projektiranog proizvodnog kapaciteta djelatnosti
- c) Ispušta i/ili prenosi onečišćujuće tvari u zrak, vode i/ili more i tlo koje prelaze prag ispuštanja bilo koje od 91 onečišćujuće tvari svrstanih u sedam skupina:
 - Staklenički plinovi
 - Ostali plinovi
 - Teški metali
 - Pesticidi
 - Klorirane organske tvari
 - Ostale organske tvari
 - Anorganske tvari.
- d) Prenosi otpad izvan mjesta nastanka na postupak oporabe (R)/zbrinjavanja (D) u količini većoj od 2 tone godišnje za opasni otpad i/ili većoj od 2000 tona godišnje za neopasni otpad.

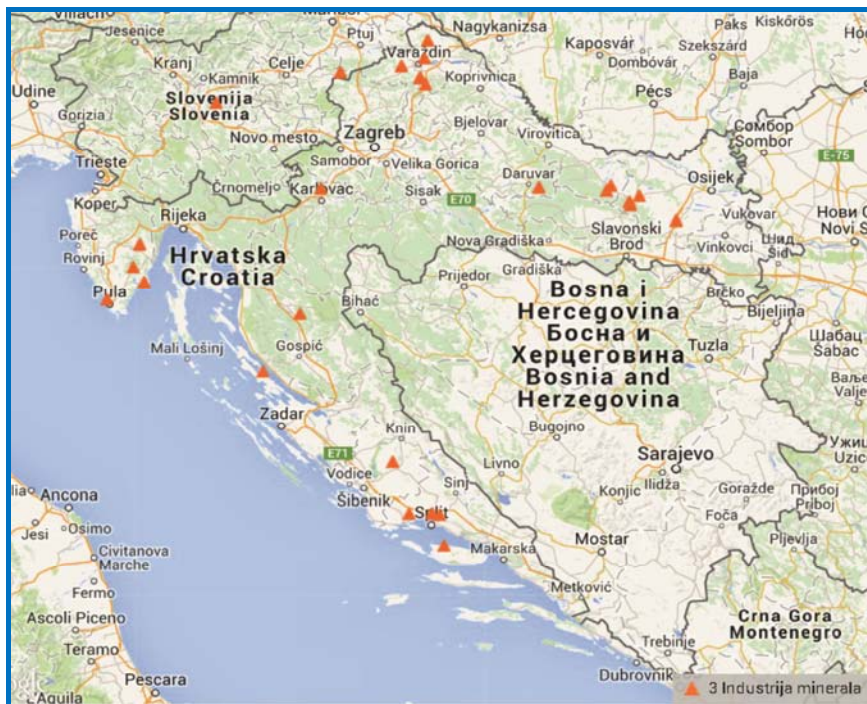
Ovaj Portal svakom građaninu omogućuje pristup informacijama o ispuštanju i prijenosu onečišćujućih tvari i otpada iz industrije u njegovoj blizini, a iste je moguće uspoređivati s drugim gradovima i županijama Republike Hrvatske. Pregled podataka putem Portala, slike 79-82, pruža uvid u okolišno stanje i trendove u Republici Hrvatskoj te potiče aktivnosti koje za cilj imaju smanjenje negativnih utjecaja na okoliš. Portal također daje priliku industriji da putem objavljenih podataka pokažu javnosti da provode sustave redovnog nadzora nad provedbom mjera zaštite te postižu napredak u smanjivanju onečišćavanja okoliša.



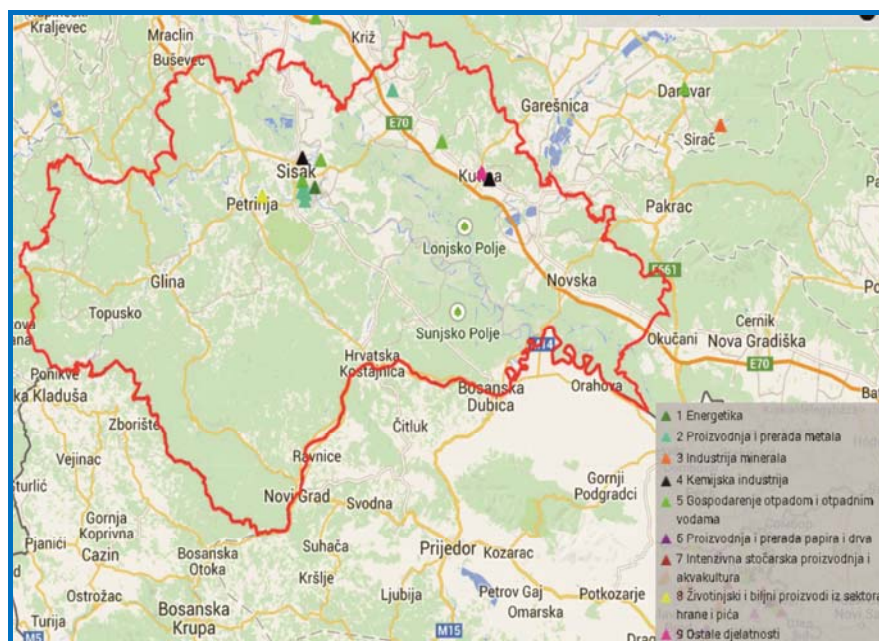
Slika 79: Grafički prikaz prostornog rasporeda nepokretnih izvora onečišćujućih tvari po djelatnostima na području RH²⁵⁰



Slika 80: Grafički prikaz prostornog rasporeda nepokretnih izvora onečišćujućih tvari iz djelatnosti *proizvodnje i prerade metala* na području RH²⁵⁰



Slika 81: Grafički prikaz prostornog rasporeda nepokretnih izvora onečišćujućih tvari iz djelatnosti *industrije minerala* na području RH²⁵⁰



Slika 82: Grafički prikaz prostornog rasporeda nepokretnih izvora onečišćujućih tvari na području Sisačko-moslavačke županije²⁵⁰

8. LITERTURA

1. W.J.A. Werber, *Entwicklungsgeschichte der Physiologie und Medizin*, Stutgard und Leipzig, Deutschland, 1835, str. 275.
2. F. Plavšić, I. Žuntar, *Uvod u analitičku toksikologiju*, Školska knjiga d.d., Zagreb, 2006.
3. C.H. Walker, S.P. Hopkin, R.M. Sibly, D.B. Peakall, *Principles of Ecotoxicology*, Third Edition, 2006, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA.
4. S.E. Jørgensen, *Ecotoxicology: derivation of Enciclopedia of Ecology*, Academic Press, 2010, Amsterdam, The Netherlands.
5. D.J. Hoffman, B.A. Rattner, G.A. Burton Jr, J. Cairns Jr, *Handbook of Ecotoxicology*, 2nd Edition, Lewis Publishers, 2002, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA.
6. M.C. Newman, M.A. Unger, *Fundamentals of Ecotoxicology*, 2nd Edition, Lewis Publishers, 2003, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA.
7. P.P. Callow, *Handbook of Ecotoxicology*, Wiley-Blackwell, 1997, Oxford, UK.
8. J.F Duffus, *Environmental toxicology*, Ed.: Edward Arnold, 1980, London, UK.
9. W.G. Landis, M.H. Yu, *Introduction to environmental toxicology: impacts of chemical upon ecological systems*, Lewis Publishers, 1995, FL, USA.
10. F. Plavšić, A. Wolf-Čoporda, Z. Lovrić, K. Capak, *Osnove toksikologije*, Hrvatski Zavod za toksikologiju, Zagreb, 2001., str. 24.
11. Zakon o zaštiti prirode (NN br. 80/13).
12. Zakon o zaštiti okoliša (NN br. 80/13).
13. Zakon o kemikalijama (NN br. 18/13).
14. Uredba (EZ) br. 1907/2006 Europskoga parlamenta i Vijeća EZ o registraciji, evaluaciji, autorizaciji i ograničavanju kemikalija (REACH) i osnivanju Europske agencije za kemikalije te o izmjeni Direktive 1999/45/EZ i stavljanju izvan snage Uredbe Vijeća (EEZ) br. 793/93 i Uredbe Komisije (EZ) br. 1488/94 kao i Direktive Vijeća 76/769/EEZ i Direktiva Komisije 91/155/EEZ, 93/67/EEZ, 93/105/EZ i 2000/21/EZ (*Sl L 396, 30.12.2006*).
15. Uredba (EZ) br. 1272/2008 Europskoga parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2008. o razvrstavanju, označavanju i pakiranju tvari i smjesa, kojom se izmjenjuju, dopunjuju i ukidaju Direktiva 67/548/EEZ i Direktiva 1999/45/EZ i izmjenjuje i dopunjuje Uredba (EZ) br. 1907/2006 (*Sl L 353, 31.12.2008*).
16. Uredba (EZ) br. 689/2008 Europskoga parlamenta i Vijeća o izvozu i uvozu opasnih kemikalija (*Sl L 204, 31.7.2008*).
17. E. Generalić, <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=rasprostranjenost+elemenata>
18. M. Šarić, *Medicina rada i okoliša*, Medicinska naklada, Zagreb, 2002, str. 676-690.
19. B. J. Alloway, *Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils*, *Environmental Pollution*, 22 (2013) 11-50.
20. Z. Lončarić, I. Kadar, Z. Jurković, V. Kovačević, B. Popović, K. Karalić, *Teški metali od polja do stola*, Proc. 47th Croatian International Symposium on Agriculture, Opatija, Croatia, 13-17 February, 2012, p. 14.23.

21. <http://matrixworldhr.files.wordpress.com/2013/04/zagac491enje.jpg> (6.7.2014.).
22. J. Quarterman, K. Kostial, Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 5th Edition, Eds.: W. Mertz, Orlando, Florida, USA, 1986, str. 294-337.
23. G. Pavlović, S. Siketić, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, *Sigurnost* **53**, 1 (2011) 17-28.
24. <http://deborahmph720.blogspot.com/2010/06/mercury-occurrence-and-movement-in.html>.
25. <http://www.buildmagazin.com/index2.aspx?fld=tekstovi&ime=bm1434.htm>.
26. N. Bilandžić, M. Sedak, M. Đokić, Sadržaj kadmija, žive i olova u bubrežnom tkivu goveda i svinja, *Meso* **12**, 3 (2010) 162-165.
27. N. Medvedev, Levels of heavy metals in Karelian wildlife, 1989-91. *Environ. Mon. Asses.* **56**, (1999) 177-193.
28. L. Piskorova, Z. Vasilkova, I. Krupicer, Heavy metal residues in tissues of wild boar (*Sus scrofa*) and red fox (*Vulpes vulpes*) in the Central Zemplin region of the Slovak Republic. *Czech J. Anim. Sci.* **48**, 3 (2003) 134-138.
29. S. R. Jeremić, Mehanizmi tolerancije slobodnoživećih bakterija i bakterija u biofilmovima na teške metale, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Biološki fakultet, Beograd, Srbija, 2013.
30. UNEP Year Book 2011: Emerging Issues in Our Global Environment. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme (2011), dostupno na <http://ehp.niehs.nih.gov/119-a208/#32> (7.7.2014.)
31. Z. Lončarić, D. Rastija, R. Baličević, K. Karalić, B. Popović, V. Ivezić, Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2014., str. 41-64.
32. V. Filipović, D. Pettošić, Z. Nakić, Prisutnost nitrata u podzemnim vodama; Izvori i procesi, *Hrvatske vode* **31** (2013) 119-128.
33. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=63003> (1.7.2014.)
34. I. Jakovljević, S. Žužul, Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, *Arh Hig Rada Toksikol* **62** (2011) 357-370.
35. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč, Z. Šmit, Značaj emisije polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i dibenzofurana od procesa proizvodnje željeza i čelika, *Kem.Ind.* **55**, 12 (2006) 511-522.
36. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč, Z. Šmit, Čeličanska elektropeć kao izvor emisije polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i dibenzofurana u svijetlu Direktive Vijeća 96/61 EC o cjelovitom sprječavanju i kontroli onečišćenja, *Kem.Ind.* **57**, 1 (2008) 9-18.
37. U. Quass, M. Fermann, G. Broeker, Assesment of Dioxin Emission until 2005, The European Dioxin Emission Inventory – Stage II, Volume 3, North Rhine Westphalia State Environment Agency and EC, Directorate General for Environment, Essen, Germany, December 2000, str. 25, 118-136.
38. T. Sofilić, J. Jendričko, PCDDs/Fs Pollution from Metallurgical Processes in the Town of Sisak, Croatia, *Archives of metallurgy and materials* **59**, 1(2014) 293-297.
39. S. N. Meijer, W.A. Ockenden, A. Sweetman, K. Breivik, J.O. Grimalt, K.C. Jones, Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: impli-

- cations or sources and environmental processes. *Environ. Sci. Technol.* **37**, (2003) 667-672.
40. A. J. Sweetman, M. D. Valle, K. Prevedouros, K. C. Jones. The role of soil organic carbon in the global cycling of persistent organic pollutants (POPs): interpreting and modelling field data. *Chemosphere*, **60** (2005)959-972.
 41. R. Lohmann, K. Breivik, J. Dachs, D. Muir. Global fate of POPs: Current and future research directions. *Environ. Pollut.* **129** (2007)129-144.
 42. B. Krauthacker, V. Drevenkar, Ž. Vasilić, S. Herceg Romanić, Izvještaj o izvorima, raspodjeli i učincima POPs spojeva na okoliš i zdravlje ljudi, IMI HCČP-1, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, 2003.
 43. T. Joshimura, Yusho in Japan, *Industrial Health* **41** (2003) 139–148.
 44. M. Mazalović, M. Kovčalića, Lj. Tinjić, E. Mazalović, Z. Žigić, L. Begić, S. Berbić, Sažetak današnjih spoznaja o dioksinima, *Kem. Ind.* **51** (6) (2002) 267-280.
 45. K. Olie, P. L. Vermeulen, O. Hutzinger, Chlorodibenzo-p-dioxins and Chlorodibenzofurans are Trace Components in the Netherlands, *Chemosphere* **6** (1977) 455-459.
 46. M. de Souza Pereira, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDD), Dibenzofurans (PCDF) and Polychlorinated Biphenyls (PCB): Main sources, *Environmental Behaviour and Risk to Man and Biota. Quím. Nova*, **27** (2004) 934-943.
 47. G. McKay, Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review, *Chemical Engineering Journal* **86** (2002) 343-368.
 48. A. Potykus, R. Joas, Dioxins and PCBs: Environmental and Health Effects, Eds.: G. Chambers, Publishers: European Parliament, DG for Research, Directorate A, PE 168.400/Fin. St., June 2000, str. 1, 2, 9.
 49. C. Schrijen, I. Windal, L. Goeyens, W. Baeyens, Study of the Interference Problems of Dioxin-like Chemicals with the Bioanalytical method CALUX, *Talanta* **63** (2004) 1261-1268.
 50. C. Breneza, P. Gerkenza, G. Mazzucchellia, T. Jauniauxb, G. Eppea, E. De Pauwa, M.C. De Pauw-Gilletec, A strategy to identify specific biomarkers related to the effects of a PCDD/F mixture on the immune system of marine mammals, *Talanta* **63** (2004) 1225–1230.
 51. UREDBA KOMISIJE (EU) br. 252/2012 od 21. ožujka 2012. o metodama uzorkovanja i analitičkim metodama za službenu kontrolu količina dioksina, dioksinima sličnih PCB-a i PCB-a koji nisu slični dioksinu u određenoj hrani i o stavljanju izvan snage Uredbe (EZ) br. 1883/2006.
 52. Uredba (EZ) br. 1107/2009 Europskog parlamenta i Vijeća od 21. listopada 2009. o stavljanju sredstava za zaštitu bilja na tržište i stavljanju izvan snage direktiva Vijeća 79/117/EEZ i 91/414/EEZ (SL L 309, 24. 11. 2009.).
 53. Uredba (EU) br. 528/2012 Europskog parlamenta i Vijeća od 22. svibnja 2012. o stavljanju na raspolaganje na tržištu i uporabi biocidnih proizvoda (SL L 167, 27. 6. 2012.).
 54. Pravilnik o uspostavi akcijskog okvira za postizanje održive uporabe pesticida (NN br. 142/12).
 55. Zakon o održivoj uporabi pesticida (NN br. 14/14).

56. Nacionalni akcijski plan za postizanje održive uporabe pesticida za razdoblje 2013.-2023., Republika Hrvatska, Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb, 2013., dostupno na: http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/sustainable_use_pesticides/docs/nap_croatia_en.pdf (4.7.2014.).
57. D. Želježić, P. Perković, Uporaba pesticida i postojeće pravne odredbe za njezinu regulaciju, *Sigurnost* **53**, 2 (2011) 141 – 150.
58. M. Đokić, N. Bilandžić i F. Briški, Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, *Kem. Ind.* **61**, 7-8 (2012) 341–348.
59. <http://jcornejoblog.wordpress.com/2012/07/02/ddt-and-pesticides/> (4.7.2014.)
60. A. Bosak, Organofosforni spojevi: klasifikacija i reakcije s enzimima, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **57** (2006) 445-457.
61. Tehnička enciklopedija, JLZ Miroslav Krleža, Knjiga 9, Mot-Org, Zagreb, 1984., str. 716-723.
62. Z. Popović, Osnove kemije organometalnih spojeva, Sveučilište u zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb 2012.
63. F. Challenger, Biological methylation, *Chem. Rev.* **36**, 3 (1945) 315–361.
64. P.J Craig, *Organometallic Compounds in the Environment*, 2nd edition, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 2003.
65. <http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor.php3?sif=44> (8.7.2014.)
66. H.K. Okoro, O.S. Fatoki, F.A. Adekola, B.J. Ximba, R.G. Snyman, Sources, Environmental Level and Toxicity of Organotin in Marine Environment – A Review, *Asian Journal of Chemistry*, **23**, 2 (2011) 473-482.
67. http://baltazar.izor.hr/azopub/indikatori_podaci_SEL_DETALJI2?p_id=279&p_ind_b_r=4K02&p_godina=2010&p_razdoblje_od= (11.7.2014.)
68. I. Juraga, I. Stojanović, T. Noršić, Zaštita broskog trupa od korozije i obraštanja, *Brodogradnja* **58**, 3 (2007) 278-283.
69. N. Raos, Liječenje živom u povijesti medicine, *Farm. Glas.* **63**, 7-8 (2007) 453-463.
70. <http://www.anachem.umu.se/aas/mercury.htm>. (15.7.2014.)
71. F. Bakir, H. Rustam, S. Tikriti, S.F. Al-Damluji, H. Shihristani, Clinical and epidemiological aspects of methylmercury poisoning, *Postgraduate Medical Journal* **56** (1980) 1-10.
72. <http://www.anachem.umu.se/aas/lead.htm>. (15.7.2014.)
73. E. Generalić, Radioaktivni niz, Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar. 2014. KTF-Split, <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=radioaktivni+niz> (2.7.2014.)
74. O. Jovanović-Kovačević, I. Draganić: Radiohemija i nuklearna hemija u Radioaktivni izotopi i zračenja, Knjiga I., Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Boris Kirič”, Vinča, 1981, str. 203-206.
75. *EUROPEAN COMMISSION*, Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Building Materials, Radiation Protection 112, European Commission, Directorate-General, Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, 1999.
76. D. Barišić, A. Vertačnik, S. Lulić, Caesium contamination and vertical distribution in undisturbed soils in Croatia, *Journal of environmental radioactivity* **46**, 3 (1999) 361-374.

77. N. Filipović-Vinceković, D. Barišić, N. Mašić, S. Lulić, Distribution of fallout radionuclides through soil surface layer, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **127**, 1 (1991) 53-62.
78. V. Oreščanin, D. Barišić, L. Mikelić, I. Lovrenčić, M. Rožmarić Mačefat, G. Pavlović, S. Lulić, Chemical and radiological profile of the coal ash landfill in Kaštel Gomilica, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* **57**, 1 (2006) 9-16.
79. Pravilnik o uvjetima, načinu, mjestima te rokovima sustavnog ispitivanja i praćenja vrste i aktivnosti radioaktivnih tvari u zraku, tlu, moru, rijekama, jezerima, podzemnim vodama, krutim i tekućim oborinama, vodi za piće, hrani i predmetima opće upotrebe te stambenim i radnim prostorijama (NN 60/08).
80. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč, Š. Cerjan-Stefanović, Radioaktivni materijali u čeličnom otpadu, *Strojarstvo* **43**, 1-3 (2001) 65-70.
81. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč, Š. Cerjan-Stefanović, Ž. Grahek, Opravdanost praćenja prisutnosti radionuklida u čeličnom otpadu i sirovom čeliku, *Strojarstvo*, **43**, 4-6 (2001) 203-209.
82. J. Hofmann, R. Leicht, H.J. Wingender, J. Wörner, Natural Radionuclide Concentrations in Materials Processed in the Chemical Industry and the Related Radiological Impact, European commission, Nuclear safety and the Environment, Report EUR 19264, 2000.
83. A. M. Gbadebo and A. J. Amos, Assessment of Radionuclide Pollutants in Bedrocks and Soils from Ewekoro Cement Factory, Southwest Nigeria, *Asian Journal of Applied Sciences*, 3 (2010) 115-123.
84. C. Manea, C. Podina, I. Pordea, G. Crutu, G. Ilie, I. Robu, The estimation of cements radioactivity obtained by electrofilter ashes addition due to thermal power station based on coal from Oltenia Coalfield, Romania. *Analele Universitatii din Bucuresti – Chimie*. Anul XVII 1 (2008) 45–49.
85. K. Khan, H. M. Khan, Natural gamma-emitting radionuclides in Pakistani Portland cement, *Applied Radiation and Isotopes* **54** (2001) 861-865.
86. S. Turhan, U. N. Baykan, K. Sen, Measurement of the natural radioactivity in building materials used in Ankara and assessment of external doses. *J. Radiol. Prot.* **28**, 1 (2008) 83–87.
87. C. Manea, C. Podina, I. Pordea, G. Crutu, G. Ilie, I. Robu, The radiological risk assessment due to the radioactivity of thermal power station ashes added in building materials. *Rev. Roum. Chim.* 55, 1(2010) 39–44.
88. T. Sofilić, D. Barišić, U. Sofilić, M. Đuroković, Radioactivity of Some Building and Raw Materials in Croatia. *Polish Journal of Chemical Technology*, **13**, 3 (2011) 23-27.
89. T. Sofilić, D. Barišić, Ž. Grahek, Š. Cerjan-Stefanović, A. Rastovčan-Mioč, B. Mioč, Radionuclides in metallurgical products and waste, *Acta metallurgica Slovaca*, **10**, 1 (2004) 29-35.
90. T. Sofilić, D. Barišić, U. Sofilić, Natural Radioactivity in Steel Slag Aggregate. *Archives of metallurgy and materials*, **56**, 3 (2011) 628-634.
91. T. Sofilić, D. Barišić, U. Sofilić, Monitoring of Radionuclides in Carbon Steel Blooms Produced by EAF Process. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* **47**, 2 (2011) 125-136.

92. T. Klapac, Opasnosti vezane uz hranu – Kemijske opasnosti, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2010., str. 37-38.
93. A. Vučemilović, Toksikološke posljedice oružja za masovno uništavanje i noksa u suvremenom ratovanju i terorizmu, Arh. Hig. Rada Toksikol. **61** (2010) 247-256.
94. European Union emission inventory report 1990–2011 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP), European Environment Agency, Copenhagen, Denmark, 2013.
95. Z. Prelec, Inženjerstvo zaštite okoliša – utjecaji meteoroloških uvjeta, poglavlje 5, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, dostupno na: http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/Inzenjerstvo_za_stite_okolisa/5.pdf (17.7.2014.).
96. <http://www.medicalnewstoday.com/articles/274510.php> (17.7.2014.).
97. <http://www.eea.europa.eu/hr/signals/signals-2013/clanci/svaki-nas-udisaj> (17.7.2014.)
98. EUROPSKA KOMISIJA – COM (2013) 918 final- Komunikacija komisije Europskom parlamentu, Vijeću, Europskom gospodarskom i socijalnom odboru i Odboru regija - Program Čisti zrak za Europu, Bruxelles, 2013.
99. <http://zrak.mzoip.hr/default.aspx?id=12> (18.7.2014.).
100. http://meteo.hr/twinning/hr/index.php?id=kakvoća_zraka (20.7.2014.)
101. A. Jeričević, L. Kraljević, D. Mihajlović, V. Gugec, Godišnje izvješće o praćenju kvalitete zraka na postajama državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka za 2011. godinu, Državni hidrometeorološki zavod - Služba za kakvoću zraka, Zagreb, 2012.
102. M. Cigrovski – Mustafić, Ž. Crnojević, A. Crnjak - Thavenet i drugi, Odabrani pokazatelji stanja okoliša u Republici Hrvatskoj, 2012., Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb, 2012.
103. http://ekospark.com/info/08_voda/zagadjenje_otpadne_vode/zagadjenje_otpadne_vode.html (18.7.2014.)
104. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=45899> (18.7.2014.)
105. B. Tušar, Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode s zakonskom regulativom, Croatia knjiga, Zagreb, 2004.
106. <http://www.pollutionissues.com/Ve-Z/Wastewater-Treatment.html> (20.7.2014.)
107. B. Tušar, Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o., Zagreb, 2009.
108. INA Grupa, Izvješće o održivosti 2012., Industrija nafte, d.d., Sektor održivog razvoja i zaštite zdravlja, sigurnosti i okoliša, Zagreb, 2013.
109. J. Dobrinić, Onečišćenje mora uljima i elementima u tragovima, Pomorski zbornik **38**, 1 (2000) 333-348
110. M. Ahel, S. Terzić, N. Tepić, Organska onečišćenja u odlagalištu otpada Jakuševec i njihov utjecaj na podzemne vode, Arh Hig Rada Toksikol **57** (2006) 307-315.
111. http://www.apcp.hr/zanimljivosti_opsirno.asp?zID=16 (20.7.2014.)
112. S. Stasenko, Procjena izloženosti otrovnim metalima i njihovih učinaka na funkcije posteljice u zdravih roditelja, disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet, Zagreb, 2011.
113. M. Habuda-Stanić, M. Kuleš, Arsen u vodi za piće, Kem. Ind. **51**, 7-8 (2001) 337-342.

114. <http://www.planetzdravlja.com/index.php/2011-11-22-14-19-13/otrovi-oko-nas/92-zagadena-voda-koju-pijemo> (22.7.2014.).
115. S. Bašić, Procjena rizika štetnosti arsena prisutnog u vodi za piće na zdravlje ljudi na području Istočne Slavonije, Završni specijalistički rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poslijediplomski sveučilišni interdisciplinarni specijalistički studij Zaštita prirode i okoliša, Osijek, 2012.
116. <http://animals.pawnation.com/effects-exxon-valdez-oil-spill-alaskan-wildlife-578.html> (20.7.2014.)
117. Z. Medverec Knežević, M. Nadih, R. Josipović, I. Grgić, A. Cvitković, Zagađenje pitke vode mineralnim uljima u Slavonskom Brodu, Arh Hig Rada Toksikol 62 (2001) 349-356.
118. V. Drevenkar, S. Fingler, Pesticidi i drugi perzistentni organoklorovi spojevi u okolišu u nas, Arh. Hig. Rada Toksikol. **51** (2000) 59–73.
119. M. Sraka, Z. Šmit, Herbicidi u tlu i vodama na dijelu dravskog sliva, Zbornik radova VIII. Znanstveno-stručnog skupa Voda i javna vodoopskrba, M. Erceg, G. Popijač-Cesar, E. Iovrić (ur.), Hrvatski zavod za javno zdravstvo i županijski zavodi za javno zdravstvo, Tuheljske Toplice, 4.-7.10. 2004., str. 97-111.
120. J. Bošnar, D. Puntarić, Z. Šmit, M. Klarić, M. Grgić, L.M. Kosanović, Organochlorine pesticide sin freshwater fish from the Zagreb area, Croatia, Arh. Hig. Rada Toksikol. **58**, 2 (2007) 187-193.
121. Strategija upravljanja vodama (NN br. 91/08).
122. V. Musić, J. Antolić, Đ. Medić, N. Bujas, Hrvatske vode i izvješćivanje o kakvoći voda prema nacionalnim propisima i zahtjevima Europske unije, Hrvatske vode **19**, 76 (2011) 93-100.
123. I. Kisić, Sanacija onečišćenog tla, Agronomski fakultet sveučilišta u Zagrebu, 2011.
124. H. Mesić, A. Čidić, S. Dominković Alavanja i drugi, Program trajnog motrenja tala Hrvatske, Projekt: Izrada Programa trajnog motrenja tala Hrvatske s pilot projektom LIFE TCY/CRO 000105, Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb, 2008.
125. S. Herceg Romanić, B. Krauthacker. Raspodjela organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila (PCB) u zraku sakupljenom u Zagrebu. U: Valić F, Šega K, ur. Zbornik radova Drugoga Hrvatskog znanstveno-stručnog skupa Zaštita zraka '99, 22.–25. rujana 1999, Šibenik. Zagreb: Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka 1999; str. 499–503.
126. M. Picer, N. Picer. Ratna razaranja i ugrožavanje vode na krškom području Hrvatske. I. Istraživanje razina polikloriranih bifenila na tlu i u otpadnom ulju ratom oštećenih trafostanica krškoga područja Hrvatske. Hrvatska vodoprivreda **73** (1998) 10–14.
127. F. Bašić, Oštećenje i zaštita tla, 2. izdanje, Agronomski fakultet sveučilišta u Zagrebu, 2009.
128. <http://extension.missouri.edu/p/WQ24> (15.6.2013.)
129. <http://www.metrojacksonville.com/article/2010-jun-sunflowers-for-lead-spider-plants-for-arsenic#.U9DTleOSz7w> (24.7.2014.)
130. <http://www.buildmagazin.com/index2.aspx?fld=tekstovi&ime=bm1434.htm> (20.7.2014.)

131. T. Yoshihara, H. Hodoshima, Y. Miyano, K. Shoji, H. Shimada, F. Goto, Cadmium inducible Fe deficiency responses observed from macro and molecular views in tobacco plants., *Plant Cell Reports* **25** (2006) 365–373.
132. T. Radić Lakoš, M. Radačić, Upotreba hiperakumulatora teških metala u remedijaciji onečišćenog tla, dostupno na [http://bib.irb.hr/datoteka/58261.Hiperakumulatori teških metala.pdf](http://bib.irb.hr/datoteka/58261.Hiperakumulatori%20teških%20metala.pdf) (23.9.2013.)
133. E. Salt, M. Blaylock, N. Kumar, V. Dushenkov, B. D. Ensley, I. Chet, I. Raskin, Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants, *Biotechnology* **13** (1995) 468–474.
134. C. Garbisu, J. Hernandez-Allica, O. Barrutia, I. Alkorta, J. M. Becerril, Phytoremediation: a technology using green plants to remove contaminants from polluted areas, *Rev. Environ. Health* **17**, 3 (2002) 173–188.
135. G.D. Morgan, Determining the capability of a vegetation cover to limit effluent leaching from a waste impoundment, School of Biosources Engineering and Environmental Hydrology, University of KwaZulu-Natal, Pietermaritzburg, South Africa, 2009.
136. R. Đurović, Procesi koji određuju sudbinu pesticida u zemljištu, *Pestic. fitomed.* (Beograd), **26**, 1 (2011) 9–22.
137. J.M. Köhne, S. Köhne, J. Šimunek, A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport, *Journal of Contaminant Hydrology* **104** (2009) 36–60.
138. <http://www.webapps.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/gw-pest/buggypic.jpg> (25.7.2014.).
139. I. Kisić, Sanacija onečišćenog tla, Agronomski fakultet sveučilišta u Zagrebu, 2011.
140. B. Šarkanji, D. Kipčić, Đ. Vasić-Rački, F. Delaš, K. Galić, M. Katalenić, N. Dimitrov, T. Klapac, Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani, Hrvatska agencija za hranu (HAH), Zagreb, 2010, str. 55, 67-69.
141. I. Kmetič, T. Murati, K. Kvakani, M. Ivanjko, B. Šimić, Poliklorirani bifenili – toksičnost i rizici, *Croat. J. Food Sci. Technol.* **4**, 1 (2012) 71-80.
142. D. Kožul, S. Herceg Romanić, Analiza polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i polikloriranih dibenzofurana u tlu i sedimentu, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **60** (2009) 243-257.
143. J. Stajkovic, B. Amidžić, J. Biočanin, Pesticidi i izvori zagađenja u životnoj sredini i značaj remedijacije u sanaciji kontaminacije, *Zbornik radova 1st International Conference Ecological Safety in Post-Modern Environment*, 26-27. Jun 2009, Banja Luka, RS, BiH, str. 1-29.
144. Enciklopedija zaštite na radu, medicine i higijene rada, tom II, N-Ž, International Labour Office Geneve, Institut za dokumentaciju zaštite na radu Edvard Kardelj, Niš, 1982., str. 1018, 1505.
145. <http://www.bioinstitut.hr/blog/kemija/stetne-tvari-povrsinskom-sloju-tla-16/> (25.7.2014.)
146. Izvješće o stanju okoliša u republici hrvatskoj za razdoblje 2005.-2008., Agencija za zaštitu okoliša, Zgreb 2012.
147. Program trajnog motrenja tala Hrvatske, Projekt Izrada Programa trajnog motrenja tala Hrvatske s pilot projektom LIFE TCY/CRO 000105, Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb, 2008.

148. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/detailed-analysis-of-industrial-and-commercial-activities-causing-soil-contamination-by-country> (27.8.2013.).
149. R. Remus, M. A. Aguado-Monsonet, S. Roudier, L. Delgado Sancho, JRC Reference Report, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), EUR 25521 EN, European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, Seville, Spain, 2013.
150. F. Bikić, Š. Goletić, Desulfurizacija koksnog plina Zeničke koksne baterije – primjena BAT tehnologije, Zbornik radova 6. Naučno-stručni skup sa međunarodnim učešćem KVALITET 2009, Neum, BiH, 2009.
151. http://enfo.agt.bme.hu/drupal/sites/default/files/SCHO0195BJKP-e-e_0.pdf
152. M. Petrović, Priprema mineralnih sirovina - osnovi aglomeriranja, http://140.53.116.242/Predavanja_vjezbe_programi_rokovi/Materijali/predavanje_osnove_sinteriranja.pdf.
153. P. Besta, A. Samolejová, K. Janovská, M. Lampa, R. Lenort, Evaluation of benefits resulting from innovation of input raw materials dosing process in sintering, *Metalurgija*, **51**, 4 (2012) 457-460.
154. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč, Z. Šmit, Značaj emisije polikloriranih dibenzo-p-dioksina i dibenzofurana od procesa proizvodnje željeza i čelika, *Kemija u Industriji*, **55**, 12 (2006) 511–522.
155. F. Plavšić, Z. Lovrić, A. Wolf Čoporda, I.Z. Ježić Vidović, D. Čepelak Dodig, D. Gretić, S. Đurović, Siguran rad s kemikalijama, 2. dopunjeno izdanje, Hrvatski zavod za toksikologiju i antidoping i O-tisak d.o.o., Zagreb, 2014., str. 14.
156. F. Plavšić, Bojite li se otrova? Hrvatski zavod za toksikologiju, 2009., str. 10-12.
157. F. Valić, J. Mustajbegović, Okoliš i rak, u F. Valić i suradnici, *Zdravstvena ekologija*, Medicinska naklada Zagreb, 2001., str. 44.
158. P. Bützer, Wirkstoffe Effekte, <http://www.buetzer.info/fileadmin/pb/pdf-Dateien/Wirkstoffe.pdf> (2.8.2014.)
159. http://os-skolarahercegovac.skole.hr/zanimljiva_nastava/biologija?news_id=3435 (4.8.2014.)
160. <http://www.zdrav-zivot.com.hr/izdanja/proljece-je-a-u-nama-ne-mir/apsorpcija-u-crijevu-i-probiotici/> (4.8.2014.).
161. http://www.biologija.rs/crevni_sistem.html (4.8.2014.)
162. http://www.zracenja.ozdravljenje.net/Detekcija/Benker/Rak_jetre/Rak_maternice/Rak_pluaea/rak_pluaea.html (4.8.2014.)
163. http://www.stewardshipcommunity.com/stewardship-in-practice/human_health/hazard-risk-human-health-and-pesticide/hazard-profile-and-risk-ass.html (4.8.2014.).
164. <http://www.intechopen.com/books/biofuels-economy-environment-and-sustainability/vehicle-emissions-what-will-change-with-use-of-biofuel-> (4.8.2014.)
165. <http://www.traganja.com/bloger/zakoni-zdravlja/77-udo-najveeg-organa> (4.8.2014.)
166. <http://www.onkologija.hr/melanom-koza-gradja-i-funkcija/> (5.8.2014.)
167. Uredba o načinu utvrđivanje štete u okolišu (NN br. 139/08).
168. Istarska županija, Procjena rizika onečišćenja mora, Pula, 2012. www.istra-istria.hr/fileadmin/.../tjela/.../20131015_02_Procjena.pdf (5.8.2014.)

169. R.E. Munn, Global environmental monitoring system (GEMS): action plan for phase I, International Council of Scientific Unions, Scientific Committee on Problems of the Environment, Toronto, Canada, 1973.
170. <http://klima.hr/razno.php?id=priopcenja¶m=pr21032013> (1.8.2014.)
171. Pravilnik o izradi procjene opasnosti (NN br. 48/97, 114/02, 123/03).
172. Z. Katušin, Hrvatski klimatski motriteljski sustav, Razvijanje mogućnosti za provođenje motrenja u sustavnim motriteljskim mrežama klimatskog sustava Republike Hrvatske, Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, 2005.
173. <http://www.biomed.cas.cz/iach-dtea/instrumentation/perkin-elmer-aanalyst-800> (4.8.2014.)
174. Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zraku iz nepokretnih izvora (NN br. 129/12 i 97/13).
175. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN br. 125/13 i 141/13).
176. Pravilnik o metodologiji za praćenje stanja poljoprivrednog zemljišta (NN br. 43/14).
177. <http://www.optimumhealthvitamins.com/HealthInfoBlog/tabid/105/entryid/351/Forget-Me-Not-Herb-Series-Usnea.aspx> (8.8.2014.)
178. J.W. Case, Lichen biomonitoring networks in Alberta, Environmental Monitoring and Assessment **4**, 3 (1984) 303-313.
179. M. Rossbach, S. Lambrecht, Lichens as Biomonitors: Global, Regional and Local Aspects, Croatica Chemica Acta **79**, 1 (2006) 119 – 124.
180. S. Stamenković, M. Cvijan, Bioindication of Air Pollution in Niš by using Epyphytic Lichens, Arch. Biol. Sci. Belgrade **55**, 3-4 (2003) 133-140.
181. http://www.lichens.lastdragon.org/Evernia_prunastri.html (8.8.2014).
182. <http://www.wildaboutbritain.co.uk/archive/showphoto.php/photo/77783> (8.8.2014.)
183. <http://www.envpl.ipb.ac.rs/bio2.htm> (8.8.2014.)
184. Z. Špirić, I. Vučković, T. Stafilov, V. Kušan, M. Frontasyeva, Air pollution study in Croatia by using moss biomonitoring, ICP-AES AND AAS analytical technique, Archives of environmental contamination and toxicology **65**, 1 (2013) 33-46.
185. I. Vučković, Z. Špirić, T. Stafilov, V. Kušan, K. Bečava, The Study of Air Pollution with Nickel and Vanadium in Croatia by using Moss biomonitoring and ICP-AES, Bulletin of environmental contamination and toxicology **91**, 4 (2013) 481-487.
186. Z. Špirić, T. Stafilov, I. Vučković, M. Glad, Study of nitrogen pollution in Croatia by moss biomonitoring and Kjeldahl method, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering **49**, 12 (2014) 1402-1408.
187. Z. Špirić, I. Vučković, T. Stafilov, V. Kušan, K. Bačeva, Biomonitoring of air pollution with mercury in Croatia by using moss species and CV-AAS, Environ Monit Assess **186** (2014) 4357–4366.
188. <http://plantscience.psu.edu/facilities/air-quality-center/what-are-bioindicator-plants/bioindicator-wild> (8.8.2014.)

189. EuroBionet Final Report, European Network for the Assessment of Air Quality by the Use of Bioindicator Plants, LIFE99 ENV/D/000453, University of Hohenheim 2004., str. 15-35.
190. Lj. Budakov, M. Gavrilović, S. Štrbac, Bioindikatori u Analitički instrumenti u oblasti životne sredine, ur. M. Kašanin-Grubin, P. Marjanović, A. Mihajlov, Sremska Kamenica, Srbija, 2010.
191. L. Pitarević Svedružić, S. Rončević, J. Smetiško, Određivanje sadržaja metala u uzorcima školjke *Mytilus galloprovincialis*, Zbornik radova i sažetaka Znanstveno-edukativnog projekta Studentskog odsjeka HGD-a Voda i mi, ur. S. Spevec, Hrvatsko geološko društvo, Zagreb, 2007., str. 19-20.
192. V. Filipović Marijić, B. Raspor, Biološka raspoloživost metala u morskomekossustavu, *Kem. Ind.* **54**, 3 (2005) 143–148.
193. <https://www.flickr.com/photos/croatianfan/5503171932/> (10.8.2014.)
194. C. S. Fontanetti, L.R. Nogaro, R.B. de Souza, D.G. Perez, G.T. Maziviero, Bioindicators and Biomarkers in the Assessment of Soil Toxicity, dostupno na <http://www.intechopen.com/books/soil-contamination/bioindicators-and-biomarkers-in-the-assessment-of-soil-toxicity> (10.8.2014.)
195. http://www.kingstonwormfarm.com/products_services (10.8.2014.)
196. http://bioweb.uwlax.edu/bio203/2010/yard_jose/interactions.htm (10.8.2014.)
197. http://tcf.bh.cornell.edu/imgs/kcn2/r/Commelinaceae_Tradescantia_sp_1098.html (10.8.2014.)
198. P.B. Landres, J. Verner, J. W. Thomas, Ecological uses of vertebrate indicator species: a critique. *Conservation Biology* **2**, 4 (1988) 316-328.
199. P.B. Pearman, Correlates of amphibian diversity in an altered landscape of Amazonian Ecuador. *Conservation Biology* **11**, 5(1997) 1211-1225.
200. L.J. Vitt, T. C. Avila-Pires, J. P. Caldwell, V. R. L. Oliveira, The impact of individual tree harvesting on thermal environments of lizards in Amazonian rain forest. *Conservation Biology* **12**, 3 (1998) 654-664.
201. D. Mason, Responses of Venezuelan Understory birds to selective logging, enrichment strips, and vine cutting. *Biotropica* **28** (1996) 296-309.
202. Z. Špirić, E. Srebočan, A. Prevendar Crnić, Mercury in pheasant (*Phasianus colchicus*) organs in Podravina, Croatia, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **48**, 4 (2013) 394-399.
203. R. Swiergosz, Mercury accumulation in the muscles and feathers of pheasants, *Phasianus colchicus* (L. 1758). *BioMetals* **11**, 2 (1998) 139–143.
204. X.I. González, J.R. Aboal, J.A. Fernández, A. Carballeira, Evaluation of some sources of variability in using small mammals as pollution biomonitors, *Chemosphere* **71** (2008) 2060 -2067.
205. D. Rogival, J. Scheirs, R. Blust, Transfer and accumulation of metals in a soil-diet-wood mouse food chain along a metal pollution gradient. *Environ. Pollut.* **145** (2007) 516-528.
206. <http://www2.db.e.pmf.uns.ac.rs/terenske/fruskagora/Kicmenjaci/galeria/236.html> (10.8.2014.)

207. C.M. McLean, C.E. Koller, J.C. Rodger, G.R. MacFarlane, Mammalian hair as an accumulative bioindicator of metal bioavailability in Australian terrestrial environments, *Sci Total Environ.* **407**, 11 (2009) 3588-3596.
208. D. Tomić Linšak, Ž. Linšak, Z. Špirić, E. Srebočan, M. Glad, A. Cenov, H. Jakovac, Č. Milin, Influence of cadmium on metallothionein expression and products of lipid peroxidation in the organs of hares (*Lepus europaeus Pallas*), *J. Appl. Toxicol.* **34** (2014) 289–295
209. E. Alleva, N. Francia, M. Pandolfi, A.M. De Marinis, F. Chiarotti, D. Santucci, Organochlorine and Heavy-Metal Contaminants in Wild Mammals and Birds of Urbino-Pesaro Province, Italy: An Analytic Overview for Potential Bioindicators, *Archives of Environmental Contamination & Toxicology* **51**, 1 (2006) 123-134.
210. S.H. Hirata, Y. Yasuda, S. Urakami, T. Isobe, T. Yamada, Y. Tajima, M. Amamo, N. Miyazaki, S. Takahashi, S. Tanabe, Environmental Monitoring of Trace Elements Using Marine Mammals as Bioindicators - Species-specific Accumulations and Temporal Trends, *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry – Environmental Specimen Bank*, Eds., T. Isobe, K. Nomiya, A. Subramanian and S. Tanabe, Ehime, Japan, 2010, pp. 75–79.
211. M. Jergović, Prisutnost metala i drugih rijetkih elemenata i utjecaj na zdravlje stanovništva Istočne Hrvatske, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet, Zagreb, 2011.
212. <http://www.eu-hbm.info/euresult> (11.8.2014.)
213. <http://www.umweltbundesamt.de/en/topics/health/commissions-working-groups/human-biomonitoring-commission/reference-hbm-values> (11.8.2014.)
214. M. Toyran, M. Kaymak, E. Vezir, K. Harmanc, A. Kaya, T. Gini, G. Köse, C.N. Kocaba, Trace Element Levels in Children With Atopic Dermatitis, *J Investig Allergol Clin Immunol* **22**, 5 (2012) 341-344.
215. S. Omer Sheriff, D. Sultan Sheriff, A.M. Jarari, Plasma Zinc and Copper Levels In Children of Families with History of Cardio-vascular Disease, *Ibnosina J Med BS* **2**, 3 (2005) 125-128.
216. <http://www.who.int/ceh/capacity/biomarkers.pdf> (11.8.2014.)
217. N. Pawlas et al., Cadmium, Mercury and Lead in the blood of urban women In Croatia, The Czech Republic, Poland, Slovakia, Slovenia, Sweden, China, Ecuador and Morocco, *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health* **26**, 1(2013) 1-15.
218. A. Miklavčič, A. Casetta, J. Snoj Tratnik, D. Mazej, M. Krsnik, M. Mariuz, K. Sofianou, Z. Špirić, F. Barbone, M. Horvat, Mercury, arsenic and selenium exposure levels in relation to fish consumption in the Mediterranean area *Environmental Research* **120** (2013) 7–17.
219. P. Heitland, H.D. Koster, Biomonitoring of 37 trace elements in blood samples from inhabitants of northern Germany by ICP–MS, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **20** (2006) 253–262.
220. J. Angerer, U. Ewers, M.I Wilhelm, Human biomonitoring: State of the art, *Int. J. Hyg. Environ. Health* **210** (2007) 201–228.

221. NRC, Biological markers in environmental health research. Committee on Biological Markers of the National Research Council, Environ Health Perspect. **74** (1987) 3–9.
222. http://www.ilo.org/safework_bookshelf/english?content&nd=857170398 (12.8.2014.)
223. D.J. Hoffman, B.A. Rattner, G.A. Burton, D.R. Lavoie, Ecotoxicology u Handbook of toxicology / M.J. Derelanko, M.A. Hollinger, editors.—2nd ed., CRC Press LLC, 2000 N.W. Boca Raton, Florida 33431, USA, 2002.
224. L. Folgar, Ekotoksikologija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2013., str. 39-46., dostupno i na: http://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Ekotoksikologija_SKRIPTA2013.pdf
225. <http://www.scopenvironment.org/downloadpubs/scope53/chapter07.html#t7.2> (18.8.2014.)
226. T. Bralić, M. Slišković, Najveće tankerske nezgode, Naše more **53**, 3-4 (2006) 104-111.
227. B. Žmegač, Industrijske katastrofe u EU, Zbornik radova II. Znanstveno-stručna konferencija s međunarodnim sudjelovanjem: "Menadžment i sigurnost – M&S 2007", Ur.: Josip Taradi, Nakladnik: Hrvatsko društvo inženjera sigurnosti, Zagreb, Čakovec, 2007, 185-192.
228. <http://ec.europa.eu/environment/seveso/index.htm> (12.8.2014.)
229. R. Turk, Iskustva zdravstvenog zbrinjavanja ozlijeđenih u kemijskim nesrećama u Hrvatskoj, Sigurnost **51**, 1 (2009) 23-29.
230. <http://www.iaea.org/newscenter/features/chernobyl-15/chno-faq.shtml> (11.8.2014.)
231. <http://dalje.com/hr-svijet/sekta-plinom-pobila-ljude-u-podzemnoj-zeljeznici/298566> (11.8.2014.)
232. <http://www.theguardian.com/lifeandstyle/2010/dec/27/torrey-canyon-oil-spill-guernsey> (11.8.2014. slika)
233. http://milano.repubblica.it/cronaca/2013/04/22/news/seveso_nessun_risarcimento_per_la_mancata_bonifica-57240103/ (12.8.2014.)
234. http://www.oil-spill-info.com/Spill_photos/Amoco_Photos/Amoco_IleGr_cleanup_25apr78.jpg (12.8.2014.)
235. <http://www.ndtv.com/photos/news/bhopal-gas-tragedy-verdict-and-after-7520/slide/19> (12.8.2014.)
236. <http://www.dnevno.hr/magazin/lifestyle/67769-cernobil-od-nuklearne-katastrofe-do-jezovitog-ekstremnog-turizma.html> (12.8.2014.)
237. <http://www.womansday.com/life/10-worst-manmade-environmental-disasters-108045> (12.8.2014.)
238. http://www.huffingtonpost.com/2013/12/03/sleep-deprivation-accidents-disasters_n_4380349.html (12.8.2014.)
239. <http://blogs.umb.edu/buildingtheworld/tunnels/trans-alaska-pipeline-united-states/>(12.8.2014.)
240. http://www.huzz.hr/radovi/JAGODA_SIBENIK.pdf (12.8.2014.)

241. [http://www.parameter.sk/rovat/kulfold/2010/10/13/vorosiszap-megkezdtek-kolontari-hazak-bontasat\(12.8.2014.\)](http://www.parameter.sk/rovat/kulfold/2010/10/13/vorosiszap-megkezdtek-kolontari-hazak-bontasat(12.8.2014.))
242. M. Bogdanović, Widely known chemical accidents, *Facta Universitatis University of Niš, Series: Working and Living Environmental Protection* **6**, 1 (2009) 65 – 71.
243. M. Gerbec, B. Kontič, Transcription of SEVESO II Directive into Slovene Legislation, *UJMA, Št 14-15*, 2000/2001.
244. COUNCIL DIRECTIVE 82/501/EEC of 24 June 1982 on the major-accident hazards of certain industrial activities, *Official Journal of the European Union No L 23D/ 1, 5 . 8 . 1982*.
245. COUNCIL DIRECTIVE 96/82/EC of 9 December 1996 the control of major-accident hazards involving dangerous substances, *Official Journal of the European Union No L 10/ 13, 14. 1 . 1997*.
246. DIRECTIVE 2012/18/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 4 July 2012 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances, amending and subsequently repealing Council Directive 96/82/EC, *Official Journal of the European Union L 197/3, 24.7.2012*.
247. Procjena ugroženosti Republike Hrvatske od prirodnih i tehničko tehnoloških katastrofa i velikih nesreća, *Državna Uprava za zaštitu i spašavanje, Zagreb, 2013*.
248. Zakon o potvrđivanju konvencije o pristupu informacijama, sudjelovanju javnosti u odlučivanju i pristupu pravosuđu u pitanjima okoliša (NN MU br. 1/07).
249. Zakon o potvrđivanju protokola o registrima ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari uz konvenciju o pristupu informacijama, sudjelovanju javnosti u odlučivanju i pristupu pravosuđu u pitanjima okoliša (NN MU br. 4/08).
250. <http://hnproo.azo.hr/IndustrialActivity.aspx>

9. POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

- ADI – prihvatljivi dnevni unos (engl. *Acceptable Daily Intake*)
- ATE – procijenjena vrijednost akutne toksičnosti (engl. *Acute Toxicity Estimate*)
- CLP Uredba – Uredba 1272/2008/EZ (engl. *Classification, Labeling and Packaging*)
- DNK – deoksiribonukleinska kiselina (engl. *Deoxyribonucleic acid*)
- GVI – granična vrijednost izloženosti
- HBM – humani biomonitoring
- HBM I – verifikacijska ili kontrolna vrijednost i predstavlja koncentraciju onečišćujuće tvari u humanom biološkom uzorku, ispod koje, prema procjeni stručnog tima, ne postoji rizik štetnog učinka na ljudsko zdravlje, te sukladno istome ne postoji potreba za akcijskim djelovanjem
- HBM II – intervencijska vrijednost predstavlja koncentraciju onečišćujuće tvari u humanom biološkom uzorku, iznad koje, prema procjeni stručnog tima, postoji rizik štetnog učinka na ljudsko zdravlje, te sukladno istome postoji potreba za akcijskim djelovanjem
- LD₅₀ ili *letalna doza* – doza uz koju će pri jednokratnoj primjeni uginuti 50% ispitivanih životinja (engl. *Lethal dose for 50% of tested organisms*)
- LC₅₀ ili *letalna koncentracija* – koncentracija uz koju će pri jednokratnoj primjeni uginuti 50% ispitivanih životinja (engl. *Lethal concentration for 50% of tested organisms*)
- LOEL – najniža izmjerena doza s učinkom
- MDDD – maksimalna dopuštena dnevna doza
- MDK – maksimalna dopuštena koncentracija (npr. u vodi)
- NOEL – najviša doza bez učinka
- OCP – organoklorovi pesticidi (engl. *Organochlorine Pesticides*)
- PAU – policiklički aromatski ugljikovodici (engl. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH*)
- PCB – polikloruirani bifenili (engl. *Polychlorinated Biphenyls*)
- PCDD – poliklorirani dibenzo-p-dioksini
- PCDF – poliklorirani dibenzofurani PCDF
- POPs – postojane organske onečišćujućih tvari (engl. *Persistent Organic Pollutants*)
- TBT – tributilkositar (engl. *Tributyltin*)
- TEF – faktori ekvivalentne toksičnosti
- TEO – tetraetil olovo
- TEQ – ekvivalentna toksičnost
- TPT – trifenilkositar (engl. *Triphenyltin*)
- WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organisation*)