

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU

STRUČNI STUDIJ ODRŽIVI RAZVOJ

MARIJA GRBAVEC

OPTEREĆENJE VODA HIDROAKUMULACIJSKOG SUSTAVA PP HE

SJEVER PESTICIDIMA U 2012. GODINI

ZAVRŠNI RAD

ČAKOVEC, 2015.

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE ČAKOVEC

STRUČNI STUDIJ ODRŽIVI RAZVOJ

OPTEREĆENJE VODA HIDROAKUMULACIJSKOG SUSTAVA PP HE

SJEVER PESTICIDIMA U 2012. GODINI

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

mr.sc. Ivica Mustač, v. pred.

Student:

Marija Grbavec

ČAKOVEC, 2015.

POLYTECHNIC OF MEĐIMURJE IN ČAKOVEC  
PROFESSIONAL STUDIES OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT

LOAD WATER SYSTEM OF RESERVOIR HPP NORTH WITH  
PESTICIDES IN 2012

FINAL WORK

Mentor:

mr.sc. Ivica Mustač, instructor

Student:

Marija Grbavec

ČAKOVEC, 2015.

***Zahvala:***

*Veliku zahvalnost dugujem svim profesorima, posebno mentoru mr.sc. Ivici Mustaču, v.pred i sumentorici Ivančici Somođi, pred. te djelatnicima Međimurskog veleučilišta koji su me pratili uz moje školovanje.*

*Također zahvaljujem cijeloj svojoj obitelji, prijateljima, bratu Antoniu te baki Ani koji su me uvijek podržavali i upućivali na pravi put.*

*I na kraju, najveću zaslugu za ono što sam postigla pripisujem svojim roditeljima Darinki i Vladimiru, koji su uvijek bili tu uz mene, bez obzira radilo li se o teškim ili sretnim trenucima i bez kojih sve ovo što sam dosad postigla ne bi bilo moguće.*

*Velika hvala svima!*

**SADRŽAJ**

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA .....	IV
POPIS GRAFIKONA .....	V
SAŽETAK .....	VI
SUMMARY .....	VII
1. UVOD .....	8
1.1. Primjena pesticida .....	10
1.2. Emisija POPs-a .....	11
1.2.1. Emisija pesticida .....	13
1.3. Utjecaj kemijskih sredstava na tlo .....	14
2. KLASIFIKACIJA PESTICIDA .....	15
3. ZAKONSKA REGULATIVA RH .....	19
3.1. Zakon o vodama (NN 56/13) .....	19
3.1.1. Standard kakvoće voda (NN 89/10) .....	20
3.2. Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (NN 66/11) .....	21
3.3. Zakon o održivoj uporabi pesticida (NN 14/14) .....	24
3.4. Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13 ) .....	25
3.5. Zakon o kemikalijama (NN 18/13) .....	26
3.6. Stockholmska konvencija o postojanim onečišćujućim tvarima .....	27
4. CILJ ISTRAŽIVANJA .....	28
5. MATERIJALI I METODE .....	29

5.1. Materijali .....	29
5.2. Ispitivani pokazatelji kakvoće voda .....	31
5.3. Metode ispitivanja .....	34
6. REZULTATI .....	35
6.1. Područje hidroelektrane Čakovec .....	36
6.2. Područje hidroelektrane Dubrava .....	39
6.3. Područje hidroelektrane Varaždin .....	42
7. RASPRAVA .....	45
7.1. Postaja Č7 .....	48
7.2. Postaja D6 .....	49
7.3. Postaja V4 .....	50
8. ZAKLJUČAK .....	52
9. LITERATURA .....	53

**POPIS SLIKA**

Slika 1. <i>Prikaz uporabe pesticida</i> .....	9
Slika 2. <i>Piktogram opasnosti H410</i> .....	27
Slika 3. <i>Popis aktivnih tvari iz skupine pesticida koji su svrstani u POO prema Stockholmskoj konvenciji i godine zabrane</i> .....	29
Slika 4. <i>Topografski snimak proizvodnog područja hidroelektrane Sjever</i> .....	30
Slika 5. <i>Boce za uzorkovanje</i> .....	32
Slika 6. <i>Planktonska mrežica</i> .....	32
Slika 7. <i>Ribe</i> .....	32
Slika 8. <i>Metode ispitivanja za fizikalno-kemijske pokazatelje</i> .....	36
Slika 9. <i>Područje HE Čakovec</i> .....	50
Slika 10. <i>Područje HE Dubrava</i> .....	51
Slika 11. <i>Područje HE Varaždin</i> .....	52

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Podjela pesticida prema kemijskom sastavu .....	16
Tablica 2. Preporučena klasifikacija pesticida Svjetske zdravstvene organizacije temeljena na njihovoj akutnoj otrovnosti .....	17
Tablica 3. Najčešće korištene skupine pesticida .....	18
Tablica 4. Lokaliteti uzorkovanja vode s pripadajućim GPS koordinatama .....	38
Tablica 5. Prikaz prisutnih organoklornih pesticida po mjestu i datumu na vodama u okolici hidroelektrane Čakovec .....	39
Tablica 6. Lokaliteti uzorkovanja vode s pripadajućim GPS koordinatama .....	41
Tablica 7. Prikaz prisutnih organoklornih pesticida po mjestu i datumu u vodama u okolici hidroelektrane Dubrava .....	42
Tablica 8. Lokaliteti uzorkovanja vode s pripadajućim GPS koordinatama na .....	44
Tablica 9. Prikaz prisutnih organoklornih pesticida po mjestu i datumu na području uz hidroelektranu Varaždin .....	45
Tablica 10. Prikaz prisutnih pesticida po postajama i datumu uzorkovanja na proizvodnom području hidroelektrane Sjever .....	48



**POPIS GRAFIKONA**

Grafikon 1. <i>Emisije POPs-a na području Republike Hrvatske</i> .....	12
Grafikon 2. <i>Prikaz uporabe HCH u Republici Hrvatskoj</i> .....	13
Grafikon 3. <i>Prikaz pojavnosti organoklornih pesticida u vodi u okolici HE Čakovec</i> .....	40
Grafikon 4. <i>Prikaz pojavnosti organoklornih pesticida u vodi u okolici HE Dubrava</i> .....	43
Grafikon 5. <i>Prikaz pojavnosti organoklornih pesticida u vodi na području uz hidroelektranu Varaždin</i> .....	46
Grafikon 6. <i>Prikaz prisutnih pesticida na cijelom području hidroelektrana</i> .....	49

**SAŽETAK**

Početak 21. stoljeća razvija se svijest o važnosti očuvanja okoliša, pa tako i uporabi pesticida. Pesticidi su se intenzivno primjenjivali kao insekticidi i fungicidi u poljoprivredi, za zaštitu drvene građe, te u javnom zdravstvu za suzbijanje prenositelja malarije i tifusa. Stoga se tragovi ovih spojeva redovito detektiraju u različitim dijelovima okoliša ne samo kao posljedica lokalnih izvora onečišćenja već i kao rezultat globalnog onečišćenja okoliša. Pesticidi su svuda oko nas – u zraku, zemlji, vodi. Zbog prekomjerne primjene pesticidi dopijevaju u žive organizme. Tako ulaze i u pojedine članove hranidbenih lanaca i dugo se zadržavaju zbog svoje postojanosti i spore razgradnje. Zbog toga su završni članovi lanaca, pa i čovjek, vrlo ugroženi. Urbanizacija, intenzivna poljoprivreda, opterećenje podzemnih voda onečišćivačima, zagađenje otpadnih voda iz industrije i domaćinstava, divljih i nesaniranih odlagališta, činitelji su ugroženosti pitke vode. Predmet ovog rada su ispitivanja površinske vode rijeke Drave u sastavu podzemnih voda proizvodnog područja hidroelektrane Sjever. Istraživanje je provedeno u 2012. godini kroz četiri uzorkovanja, a ispitani su fizikalno – kemijski pokazatelji kakvoće voda, točnije pesticidi. Proizvodno područje Sjever nalazi se na rijeci Dravi koja obuhvaća tri hidroelektrane: HE Čakovec, HE Dubrava i HE Varaždin. Hidroelektrane se protežu kroz Međimursku i Varaždinsku županiju. Donošenjem Direktive 91/414/EEZ kojom se regulira stavljanje u promet sredstava za zaštitu bilja započelo se s detaljnom procjenom aktivnih tvari i regulacijom stavljanja sredstava u promet na području Europske unije.

**Ključne riječi:** pesticidi, fizikalno – kemijska ispitivanja vode, hidroelektrana, okoliš, poljoprivreda, voda

**SUMMARY**

*At the beginning of the 21st century awareness of the importance of environmental protection, including the use of pesticides. Pesticides were intensively applied as insecticides and fungicides in agriculture, for the protection of timber and in public health for combating transferor of malaria and typhus. Therefore, traces of these compounds regularly detected in various parts of the environment not only as a result of local pollution sources but also as a result of global environmental pollution. Pesticides are all around us - in the air, soil, water. Because of excessive application of pesticides they mature to living organisms. So they enter even in individual members of the food chains and long retained because of its persistence and slow decomposition. Therefore, the final members of the chain, including man, very vulnerable. Urbanisation, intensive agriculture, groundwater loads with pollutants, pollution of industrial wastewater and household, wild and unreclaimed landfills are the factors of vulnerability of drinking water. The subject in this final work are research of surface water of the river Drava int he composition of ground water production area of hydropower North. The survey was conducted in 2012, through four sampling, and examined the physical - chemical indicators of water quality, namely pesticides. Production area North is located on the river Drava, which includes three hydro power plants: HPP Čakovec, HPP Dubrava and HPP Varaždin. Hydro power plants extend through county of Međimurje and Varaždin . The adoption of Directive 91/414 / EEC regulating the placing on the market of plant protection products started with a detailed assessment of the active substance and regulation placing funds on the market in the European Union.*

**Keywords:** *pesticides, physical - chemical testing of water, hydropower, the environment, agriculture, water*

## 1. UVOD

Voda je temeljna potreba za život i razvoj ljudskog društva. Mi je zagađujemo, zlorabimo, njome razbacujemo. Zaboravljamo koliko je važna za opstanak života na zemlji. Od ukupne količine vode na Zemlji, 97,5 % otpada na slanu vodu mora i oceana, a samo 2,5% na slatke vode. Od toga je samo 30 % u tekućem stanju, dok je ostalih 70 % zarobljeno u ledenjacima. Budućnost se oslanja na vodu kao najvrjedniji prirodni resurs.

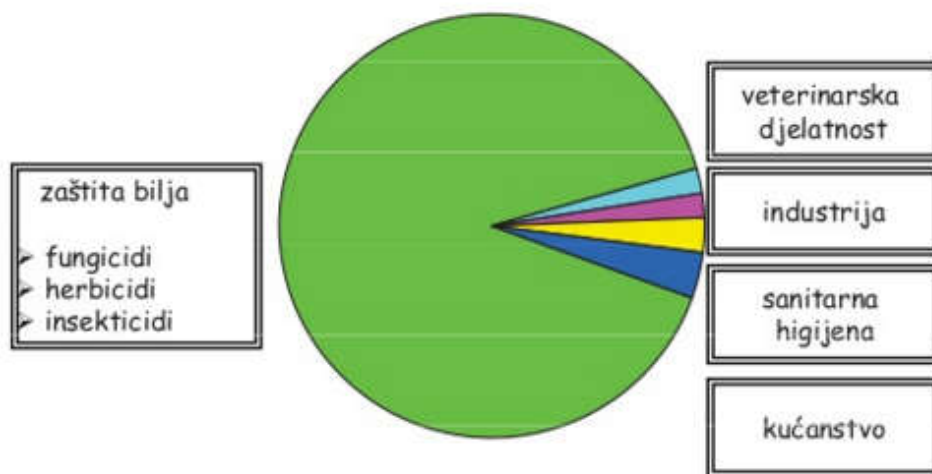
Definicija pesticida, prihvaćena širom svijeta, navedena u dokumentu Međunarodne organizacije Ujedinjenih naroda za poljodjelstvo i hranu (FAO) glasi: "Pesticid je bilo koja tvar ili mješavina tvari namijenjena sprječavanju, uništavanju ili suzbijanju bilo kojega štetnika, kao što su prenositelji bolesti ljudi ili životinja, neželjenih vrsta biljaka ili životinja koje uzrokuju štetu tijekom proizvodnje, preradbe, pohranjivanja, transporta ili trgovine hranom, poljodjelskim proizvodima, drvetom i drvenim proizvodima kao i stočnom hranom" [1].

Od davnina čovjek se bori protiv nametnika i štetnika te pokušava naći prikladne načine za njihovo suzbijanje. Prvi pesticid koji se koristio bio je sumpor kao sredstvo za uništavanje kukaca i širenja bolesti, zatim duhan da bi se zaštitili usjevi od štetočina, modra galica u zaštiti vinove loze i drugi. Nakon II. svjetskog rata sve se više počeo primjenjivati DDT u poljoprivredi. Iako je sada zabranjen, u nekim zemljama u razvoju se još koristi da bi se spriječila malarija. Od 1946. godine proizvodio se u obliku praha, a od 1949. u obliku koncentrirane emulzije. Unutar desetak godina otkriveno je pesticidno djelovanje mnogih sintetskih spojeva poput heksaklorocikloheksana, 2,4 diklorofenoksiotene kiseline (2,4-D), ditiokarbamatnih spojeva, klordana, organofosfatnih spojeva te njihovog plasmana na tržište.

Onečišćenja zbog industrije, pretjerane gnojidbe polja, otpadnih voda i prometa ugrožavaju vode kao životni prostor. Ovisno o njihovoj konzistenciji, topivosti u vodi, vremenu razgradnje, sredstva za zaštitu bilja (pesticidi) mogu završiti u površinskoj (površinsko otjecanje, erozija) ili podzemnoj vodi (ispiranje). Do onečišćenja vode može

doći i zbog neodgovornog ispiranja prskalica za zaštitu bilja, zakopavanjem, odnosno bacanjem u vodu ambalaže ili preparata kojima je istekao rok trajnosti.

Na slici 1. prikazana je upotreba pesticida. Upotrebljavaju se najvećim dijelom u zaštiti bilja (fungicidi, herbicidi, insekticidi), veterinarskoj djelatnosti, industriji, sanitarnoj higijeni, kućanstvu. Sredinom prošlog stoljeća masovno su se proizvodili i koristili, pa su velike količine ispuštene u okoliš, a radi svoje postojanosti predstavljaju dugoročno opterećenje za sve sastavnice okoliša u svim zemljama svijeta.



**Slika 1.** Prikaz upotrebe pesticida

( Izvor: Radojčić R.Ivana, Fitoremedijacija, PBF, Sveučilište u Zagrebu, 2010.)

U Republici Hrvatskoj zakonskim i podzakonskim aktima (pravilnicima i uredbama) regulirani su registracija pesticida, razvrstavanje u skupine prema opasnosti, prijevoz i dopuštena razina izloženosti. Pošto su pesticidi opasni za zdravlje ljudi i okoliš treba se dodatno poraditi na podizanju svijesti i edukaciji.

### 1.1. Primjena pesticida

Pesticid za uporabu je pripravak kojega čine dvije glavne sastavnice: djelatna tvar, tj. kemijski spoj pesticidnoga djelovanja i nosač bez takva djelovanja (vapno, gips, talk, slikati, voda, ulja, butil alkohol). Zdravstvena je opasnost od pesticida uvijek povezana s djelatnom tvari, ali i nosač može biti opasan za zdravlje, posebno ako pripada skupini otrovnih organskih otapala. Pesticidni pripravak može biti u obliku granula, praha, tableta, kristala i emulzija posebnu skupinu čine sredstva za fumigaciju, tzv. fumiganti koji djeluju u plinovitom obliku, iako su kao pripravci tekući ili kruti.

Pesticidi se primjenjuju u različitim područjima ljudske djelatnosti. Najveći dio otpada na sredstva za zaštitu bilja u poljoprivredi, za proizvodnju i pohranjivanje ljudske i stočne hrane te za zaštitu industrijskog i ukrasnog bilja. Da bi se sačuvala kakvoća sirovina i proizvoda, pesticidi se upotrebljavaju i u industriji, npr. drvna industrija, industrija papira, boja, pamučnih vlakana, prehrambena industrija. Pesticidi se također primjenjuju i u komunalnim djelatnostima te su povezani sa održavanjem zelenih i cvjetnih površina, cestovnih prometnica, aerodroma, sportskih terena.

Seoska i gradska domaćinstva povećavaju potrošnju pesticida radi zaštite od nametnika u stanu, na biljkama i domaćim životinjama. Zbog širokog uporabnog aspekta u poljoprivredi, šumarstvu, industriji, javnom zdravstvu i kućanstvu, pesticidi su najrašireniji tip kemikalije, koja dolazi u kontakt sa svim grupama populacije. Oko 12% proizvedenih pesticida rabi se u kućanstvima, privatnim vrtovima i voćnjacima. Uporaba pesticida ima štetan učinak na zdravlje zbog otrovnosti kemijske tvari, što je pogubno za floru i faunu.

## 1.2. Emisija POPs-a u zrak

Postojana organska onečišćavala (u daljnjem tekstu: POO) su organske tvari koje posjeduju sljedeća svojstva: otrovnost, postojanost (otpornost na kemijsku, fotokemijsku i biološku razgradnju), bioakumulacija<sup>1</sup>, sklonost prijenosu na velike udaljenosti i štetno djelovanje na okoliš i ljudsko zdravlje. U POO spadaju i pesticidi.

S obzirom na vrijeme proizvodnje i primjene POO u Republici Hrvatskoj možemo podijeliti u 3 skupine:

- one koji nikada nisu imali dozvolu za promet u Republici Hrvatskoj (mireks),
- one koji su se masovno proizvodili i koristili i zabranjeni su prije 20 i više godina (DDT, heksaklorbenzen, klordan, heptaklor, aldrin, dieldrin, endrin, toksafen) i
- one koji su bili u primjeni do nedavno (lindan)

S ciljem smanjenja emisije POO, donesena je LRTAP konvencija<sup>2</sup> kojoj je cilj smanjenje emisija pojedinih onečišćujućih tvari. Konvencija sadrži osam protokola, a ovdje će biti opisan Protokol o postojanim organskim onečišćivačima. Njegov je cilj nadzirati, smanjiti ili ukloniti ispuštanje emisija i gubitaka postojanih organskih onečišćivača. Protokolom se propisuje prestanak uporabe ili proizvodnje sljedećih pesticida: aldrina, klordana, klordekona, dieldrina, endrina, heptaklora (uz ograničenu uporabu), heksaklorbenzena (uz ograničenu uporabu), mirexa i drugih. Za DDT, HCH i PCB propisuje se način i uvjeti pod kojim bi se te tvari mogle i dalje upotrebljavati. Za PAH, dioksine i furane propisuje se obveza smanjenja ukupnih godišnjih emisija u usporedbi s razinom emisije u početnoj godini primjenjivanja obveze. Propisuju se dopuštene granične vrijednosti za dioksine i furane za glavne stacionarne izvore, zatim najbolje pristupačne tehnike i tehnologije za smanjenje emisije. Propisuju se i obveze državama strankama da razviju strategije, politike i programe kako bi se provele obveze iz Protokola, a izrada godišnjeg proračuna emisija je neophodni preduvjet [19].

---

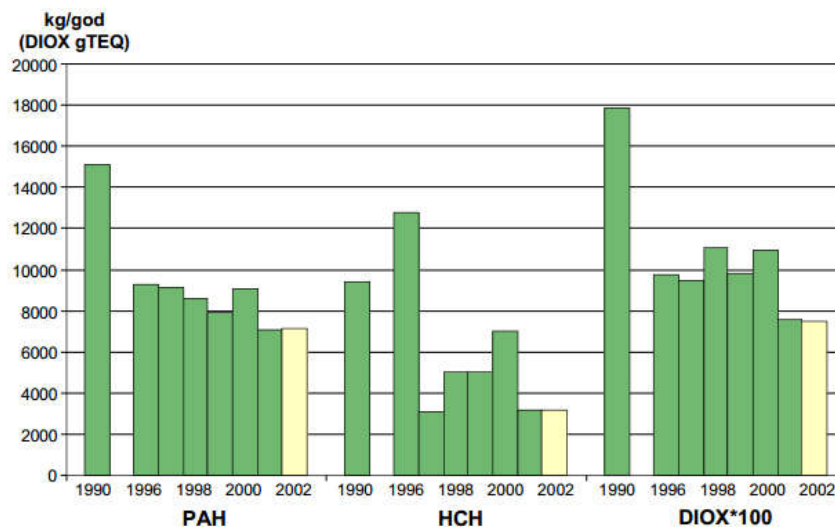
<sup>1</sup>Bioakumulacija je proces gomilanja određenih toksičnih tvari poput pesticida ili nekih drugih kemikalija u organizam. Do bioakumulacije dolazi kada organizam gomila više toksičnih tvari nego što ih gubi te se tvari zadržavaju u organizmu.

<sup>2</sup> LRTAP konvencija je konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka.

Emisije postojanih organskih onečišćivača prikazane su u grafikonu broj 1. za razdoblje od 1990. do 2002. godine. U vremenskom periodu od 1990. godine do 1996. godine nisu se vršila mjerenja zbog Domovinskog rata u Republici Hrvatskoj, stoga se u grafikonu vidi prazna kolona. Prikazan je trend emisija policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), pesticida heksaklorcikloheksana (HCH) te dioksina i furana (DIOX). Vidljivo je da se do 90-tih godina nisu vršila mjerenja. U 1990-toj godini zabilježen je najveći trend korištenja svih promatranih POO. Nakon rata POO ponovno su detektirani u zraku, no ne u tako velikim količinama kao 1990. godine. Nakon 2000-te godine pala je koncentracija POO u zraku, što možemo pripisati novoj zakonskoj regulativi, ali i svjesnosti stanovništva i gospodarstva o kontroliranoj upotrebi pesticida.

**Grafikon 1.** Emisije postojanih organskih onečišćivača na području Republike Hrvatske

(Izvor: Emisija onečišćujućih tvari u zraku na području Republike Hrvatske za 2002. godinu, MZOIPU R Hrvatske, 2002. )





### 1.2.1. Emisija pesticida

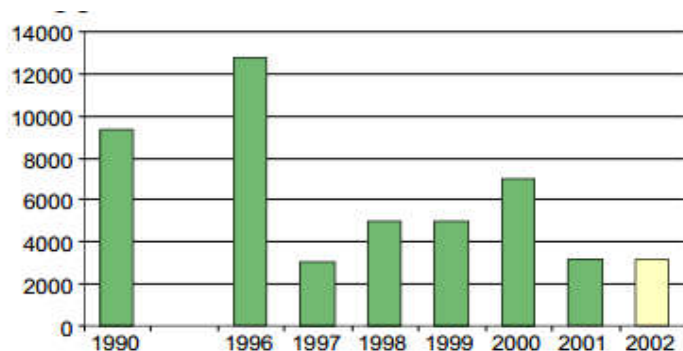
S obzirom na primjenu, pesticidi se u Republici Hrvatskoj mogu koristiti za: zaštitu bilja i biljnih proizvoda, zaštitu životinja od nametnika, suzbijanje štetnih kukaca na ljudima, suzbijanje štetnih kukaca u javnom zdravstvu (komunalna higijena), suzbijanje štetnika drva i tekstila te uporaba u domaćinstvima s minimalnim učinkovitim količinama djelatnih tvari pesticida kao predmeti opće uporabe. Postoje različite institucije koje na osnovi svojih istraživanja predlažu primjenu pesticida, a nadležno ministarstvo izdaje rješenje kojim pesticid dobiva dozvolu za promet [3].

Do emisije dolazi prilikom primjene sredstava za zaštitu bilja u poljoprivredi. Od navedenih tvari, prema Popisu sredstava za zaštitu bilja koja imaju dozvolu za promet i primjenu u Republici Hrvatskoj (NN 93/96), dozvoljena je proizvodnja i primjena samo heksaklorcikloheksana, tj. lindana.

Potrošnja heksaklorcikloheksana kao aktivne tvari u proizvodnji insekticida u Hrvatskoj u 2002. godini iznosila je 4,2 tone, od čega se 75 posto emitira u zrak. Emisija heksaklorcikloheksana u 2002. godini iznosila je 3150 kg, što je vidljivo u grafikonu 2.

#### **Grafikon 2.** Prikaz uporabe HCH u Republici Hrvatskoj

(Izvor: Emisija onečišćujućih tvari u zraku na području Republike Hrvatske za 2002. godinu, MZOIPU R Hrvatske, 2002. )



### 1.3. UTJECAJ KEMIJSKIH SREDSTAVA NA TLO

Razvoj intenzivne poljoprivredne proizvodnje na nekom području smatra se jednim od najvećih raspršenih izvora onečišćenja vode i može utjecati na promjenu vodnog režima tla, te na transport potencijalno štetnih tvari do podzemne i površinskih voda.

Približno 90% od ukupno primijenjene količine pesticida koristi se u poljoprivredi, u biljnoj proizvodnji. Stoga postoji velika opasnost od njihovog ulaska u hranidbeni lanac, tj. hranidbenu mrežu ekosustava. Preko lišća apsorbiraju se štetne tvari. Najčešće su to sredstva za zaštitu bilja, umjetna gnojiva i teški metali (npr. olovo, srebro, kadmij, bakar). Glavni put ulaska pesticida u hranidbeni lanac je preko biljaka putem korijena i nadzemnih dijelova biljaka. Pesticidi utječu i na mikroorganizme tla i time na njegovu biogenost. S ekološkog i agrotehničkog gledišta značajno je poznavanje odnosa pesticida i tla. Pesticidi nepovoljno utječu na žive organizme, ljude, životinje i živi svijet bioakumulacijom [22].

Obilnom gnojidbom i tretiranjem kultura insekticidima, fungicidima, herbicidima i ostalim biocidima, odnosno tvarima koje ubijaju žive organizme, uklanjaju se neželjene vrste korova, štetnika i nametnika, no ubijaju i ostale organizme poput korisnih kukaca, ptica, gmazova, vodozemaca i sisavaca koji žive u blizini usjeva. Loš je primjer kalifornijskih voćara koji su potpuno istrijebili sve kukce u svojim voćnjacima i one štetne za voćke i one korisne oprašivače bez kojih se voćke ne mogu oploditi. Tu prevažnu funkciju sada obavlja čovjek umjetnim putem posebnim pištoljima za oprašivanje [23].

U Republici Hrvatskoj je 2008. godine bilo registrirano 716 različitih pripravaka sredstava za zaštitu bilja na bazi 322 aktivne tvari. Prema aktivnim tvarima, najzastupljeniji su fungicidi (40,4% ili 130 aktivnih tvari), zatim herbicidi (32,9% ili 106 aktivnih tvari), te insekticidi (15,2% ili 49 aktivnih tvari), dok je udio ostalih sredstava za zaštitu bilja, primjerice akaricida, rodenticida, regulatora rasta i drugih bio 11,5% ili 37 aktivnih tvari. Procjenjuje se da godišnja količina pesticidnih pripravaka na domaćem tržištu iznosi oko 7 500 tona. U RH i dalje nije moguće utvrditi točnu količinu sredstava za zaštitu bilja u potrošnji [21].

## 2. KLASIFIKACIJA PESTICIDA

Pesticidi se razlikuju po sastavu, kemijskim i fizikalnim svojstvima. Kompleksne su strukture (supstituirani alifati, alicikli i aromati na kojima se nalaze radikali halogena, amino ili karboksilne skupine). Prema kemizmu dijele se u tri grupe:

- anorganski spojevi poput As, Cu, Pb, Hg, Zn;
- organski spojevi koji sadrže metalni ion (metalo – organski spojevi) npr. klorfenoli s Hg i Sn
- organski spojevi (vodotopivi i vodonetopivi) [8].

Za osnovu podjele pesticida uzimaju se u obzir raznolika obilježja – kemijska struktura djelatne tvari, otrovnost za čovjeka, vrsta organizma na koji se odnosi pesticidno djelovanje, način na koji se određeno djelovanje ostvaruje, oblik pripravka. Ovisno na koji sustav djeluju, pesticidi su razvrstani kako slijedi:

- akaricidi – sredstva za suzbijanje grinja
- algicidi za suzbijanje rasta algi
- avicidi odbijaju ptice od usjeva
- baktericidi sprječavaju rast bakterija
- defolijanti – sredstva za ranije opadanje lišća
- desikanti – sredstva za oduzimanje vlage
- fungicidi sprječavaju rast gljivica
- herbicidi suzbijaju rast korova
- homocidi – bojni otrovi protiv ljudi
- insekticidi suzbijaju štetne kukce
- moluscidi suzbijaju puževe
- nematocidi suzbijaju nematode
- repelenti – sredstva za odbijanje napada insekata, ptica i divljači
- rodenticidi suzbijaju glodavce
- virucidi sprječavaju virozu

U tablici 1. prikazana je podjela pesticida prema kemijskoj strukturi. Djelatne tvari u primjeni su organski spojevi fosfora, karbamati, derivati karboksilnih kiselina, triazini, piretroidi te kumarini. Prije su se kao djelatne tvari često rabili klorirani ugljikovodici te organski spojevi žive. U Hrvatskoj se organski spojevi žive uopće više ne rabe, a klorirani ugljikovodici primjenjuju se vrlo rijetko i to samo neki jer je uporaba većine zabranjena, kao i u ostalim europskim zemljama [4].

**Tablica 1.** Podjela pesticida prema kemijskom sastavu

( Izvor: Springer P. Oskar, Daniel Springer, Otrovani modrozeleni planet, 2008.)

<b>Anorganski spojevi</b>	Žive, fluora, barija, sumpora, bakra, klorati, borati, cijanovodik (HCN), ugljikov monoksid (CO)	
<b>Organski spojevi</b>	Organoklorni	(DDT, toksafen, endrin, heptaklor, heksaklorcikloheksan – HCH i dr.)
	Organofosforni	(paration, malation, bromfos, diklorvos, tetraklorvinfos i dr.)
	Derivati karbaminske, tio- i ditiokarbaminske kiseline	(karbaril, cineb, maneb i dr.)
	Dušikovi derivati fenola	(DNOC, dinobuton i dr.)
	Derivati fenoksioctene kiseline	(2,4 – D, 2,4,5 – T i dr.)
	Piretrini i piretroidi	(alfametrin, aletrin, cipermetrin, deltametrin, prirodni piretrin i dr.)
	Organoživine tvari	(etilživinklorid i dr.)
	Ftalamidi	(kaptan, folpet)
	Triazini, derivati karbamida	
	Mineralna ulja	

Sa zdravstvenoga je stajališta za čovjeka važno razvrstati pesticide u skupine akutne otrovnosti na osnovi srednje LD<sub>50</sub><sup>3</sup> pokusnih životinja (najčešće štakora) izražene u mg tvari po kilogramu mase životinje što se vidi u tablici 2. Način ulaska u organizam te agregatno stanje aktivne tvari pesticida obilježja su o kojima ovisi otrovnost, odnosno vrijednost LD<sub>50</sub>. LD<sub>50</sub> samo je orijentacijski, ali ne i stvarni pokazatelj otrovnosti, a posebice opasnosti od pesticida [1].

**Tablica 2.** Preporučena klasifikacija pesticida Svjetske zdravstvene organizacije temeljena na njihovoj akutnoj otrovnosti

( Izvor: Springer P. Oskar, Daniel Springer, Otrovani modrozeleni planet, 2008.)

Skupina	LD <sub>50</sub> za štakore (mg/kg tjelesne mase)			
	Probavnim putem		Preko kože	
	Kruti	Tekući	Kruti	Tekući
<b>Ia Krajnje opasni</b>	5 ili manje	20 ili manje	10 ili manje	40 ili manje
<b>Ib Vrlo opasni</b>	5 - 50	20 – 200	10 - 100	40 – 400
<b>II Umjerenopasni</b>	50 – 500	200 – 2000	100 – 1000	400 – 4000
<b>III Nepoznato opasni</b>	Više od 500	Više od 2000	Više od 1000	Više od 4000

Svjetska zdravstvena organizacija (WTO) donosi popis djelatnih tvari razvrstanih u skupine od krajnje do neznatno opasnih, te poseban popis onih tvari koje pri normalnoj uporabi nisu opasne u smislu akutne otrovnosti. U dodatku su navedene djelatne, zastarjele ili tvari koje se više ne proizvode.

Pesticidi koji se koriste u poljoprivrednoj proizvodnji ne ostaju trajno u prirodi u obliku u kojemu su upotrijebljeni. Najčešće korištene skupine pesticida u svijetu su insekticidi, rodenticidi, fungicidi i herbicidi, a njihove podjele prikazane su u tablici 3. Kao onečišćivači pojavljuju se u svim dijelovima biosfere.

<sup>3</sup> LD<sub>50</sub> se odnosi na dozu toksične supstance koja ubija 50 posto test-populacije.

Primjer najkorištenijeg pesticida jest kruženje DDT-ja u biosferi. Koristio se kao insekticid za zaštitu poljoprivrednih usjeva od štetnika i nametnika te u komunalnoj higijeni i zdravstvu. Vrlo je stabilan, nakuplja se u organizmima te prolazi kroz hranidbene lance. Iako je zabranjen 80-ih godina prošlog stoljeća on još uvijek kruži biosferom. Nalazi se u tlu, zraku, rijekama, jezerima, ribama, pticama, sisavcima, biljkama [4].

**Tablica 3.** Najčešće skupine korištenih pesticida u svijetu

( Izvor: Springer P. Oskar, Daniel Springer, Otrovani modrozeleni planet, 2008.)

<b>Insekticidi</b>	Klorni ugljikovodici	DDT,DDE, Lindan (*)
	Organofosforni spojevi	Paration, Malation
	Karbamati	Aldikarb, Karbaril
	Piretrini i piretroidi	Buhač, Flucitrinat
	Dinitrofenoli	DNBF, DNOC (**)
<b>Rodenticidi</b>	Antikoagulansi	Varfarin, Brodifakum, Difetialon
	Cinkov fosfid	Cinkov fosfid
	Organski spojevi fluora	Fluoracetat
	Alfa – naftiltioureja	
<b>Fungicidi</b>	Pentaklorfenol	Pentaklorfenol (PCP)
	Pentaklornitrobenzen	Pentaklornitrobenzen (PCNB)
	Ditiokarbamati	CINEB (***)
	Heksaklorbenzen	Heksaklorbenzen
<b>Herbicidi</b>	Triazini	Atrazin, Prometrin, Ametrin
	Derivati fenilureje	Diuron, Linuron
	Klorirana fenoksi kiselina	2,4 – D,2,4,5 – T (****)
	Dinitrofenoli	Dinitrofenol (DNOC)
		Butildinitrofenol (DINOSEB)
	Karbamati	Profan, Barban
<p>* DDT= diklordifeniltrikloretan, DDE: diklordifeniletlen  ** DNBF= dinitrobutilfenol i DNOC: dinitroortokrezol  *** CINEB= cinktilenbisditiokarbamat  ****2,4 – D= diklorfenoksiocetna kiselina  2,4,5 – T= triklorfenoksiocetna kiselina</p>		

### **3. ZAKONSKA REGULATIVA KOJA REGULIRA UPOTREBU PESTICIDA**

U ovom poglavlju bit će opisano nekoliko zakona koji reguliraju upotrebu pesticida, stavljanje na tržište, označavanje, kakvoću voda i hrane s obzirom na pesticide.

#### **3.1. Zakon o vodama (NN 153/09, 130/11, 53/13, 14/14)**

Prema zakonu o vodama (NN 153/09, 130/11, 53/13, 14/14), pod korištenjem voda smatra se zahvaćanje površinskih i podzemnih voda, što uključuje izvorske, mineralne i termomineralne vode za različite namjene; korištenje za proizvodnju električne energije; korištenje vode za uzgoj slatkovodnih riba i drugih vodenih organizama; korištenje vode za plovidbu, rafting, vožnju kanuima; korištenje vode za sport, kupanje, rekreaciju i postavljanje plutajućih ili plovećih objekata na vodama [13].

Ciljevi upravljanja vodama su:

- osiguranje dovoljnih količina kvalitetne pitke vode za vodoopskrbu stanovništva,
- osiguranje potrebnih količina vode odgovarajuće kakvoće za različite gospodarske i osobne potrebe,
- zaštita ljudi i njihove imovine od poplava i drugih oblika štetnog djelovanja voda i
- postizanje i očuvanje dobrog stanja voda radi zaštite života i zdravlja ljudi, zaštite njihove imovine, zaštite vodnih i o vodi ovisnih ekosustava

Zaštita voda ostvaruje se donošenjem provedbenih propisa, nadzorom nad stanjem kakvoće voda i izvorima onečišćavanja, kontrolom onečišćenja, zabranom ispuštanja onečišćujućih tvari u vode i zabranom drugih radnji i ponašanja koja mogu izazvati onečišćenje vodnoga okoliša i okoliša u cjelini, građenjem i upravljanjem građevinama odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda te drugim mjerama usmjerenim očuvanju i poboljšavanju kakvoće i namjenske korisnosti voda [13].

Ciljevi zaštite voda:

- očuvanje života i zdravlja ljudi,
- zaštita vodenih ekosustava i drugih o vodi ovisnih ekosustava,
- zaštita prirode,
- smanjenje onečišćenja i sprječavanja daljnjeg pogoršanja stanja voda,
- zaštita i unapređenje stanja površinskih voda, uključivo i priobalne vode te podzemne vode,
- omogućavanje neškodljivog i nesmetanog korištenja voda za različite namjene

Radi očuvanja zdravlja ljudi i zaštite ekosustava potrebno je osigurati dovoljno količine kvalitetne pitke vode za vodoopskrbu stanovništva te praćenje pojavnosti pesticida u vodi.

### **3.1.1. Standard kakvoće voda**

Vlada Republike Hrvatske uredbom propisuje standard kakvoće voda za površinske, uključivo i priobalne vode i vode teritorijalnoga mora te podzemne vode. Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 89/10) klasifikacija stanja nadzemnih voda ocjenjuje se temeljem rezultata pokazatelja količinskog stanja i kemijskog stanja tijela podzemne vode. Standardi za ocjenu kemijskog stanja nadzemnih voda do sad su definirani za parametre nitrata i pesticida. Kakvoća vode namijenjene ljudskoj potrošnji određuje se kroz pokazatelje zdravstvene ispravnosti vode za piće sukladno propisima o hrani (NN 81/13, 14/14, 30/15). Kakvoća prirodnih mineralnih voda, prirodnih izvorskih voda i stolnih voda koje se stavljaju na tržište u bocama i drugoj ambalaži uređuje se propisima o hrani.

Kakvoća vode za piće ocjenjuje se prema fizikalnim, kemijskim i mikrobiološkim pokazateljima. Osim ispitivanja u internim laboratorijima vodocrpilišta, uzorci izvorišta i zdenaca ispituju se u ovlaštenom laboratoriju Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo na više pokazatelja kvalitete vode uključujući pesticide, trihalometane, poliaromatske ugljikovodike, teške metale, mineralna ulja i mnoge druge.



### **3.2. Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (NN 66/11 i 47/13)**

Radi očuvanja zdravlja ljudi potrebno je osiguranje dovoljnih količina kvalitetne pitke vode za vodoopskrbu stanovništva. Zakonom o vodama za izvorišta vode za piće određuje se najviša razina zaštite. Slivno područje izvorišta vode koje se koristi za javnu vodoopskrbu mora biti zaštićeno od onečišćenja i drugih utjecaja koji mogu nepovoljno utjecati na zdravstvenu ispravnost i izdašnost izvorišta, pa tako i ograničenom i zabranjenom upotrebom pesticida. Zaštita se provodi u skladu sa županijskom ili općinskom odlukom o zaštiti izvorišta kojom se utvrđuju vodozaštitne zone izvorišta i režimi zaštite po zonama.

Pri određivanju površina pogodnih za navodnjavanje svakako treba voditi računa i o zonama sanitarne zaštite. Razvoj intenzivne poljoprivredne proizvodnje na nekom području smatra se jednim od najvećih raspršenih izvora onečišćenja vode i može utjecati na promjenu vodnog režima tla, te na transport potencijalno štetnih tvari do podzemne i površinskih voda. Ipak, pravilnim izborom lokacije sustava za navodnjavanje, njegovim gospodarenjem i odgovarajućim tehnologijama uzgoja, onečišćenja voda mogu se reducirati na tolerantnu razinu [25].

Za zaštitu izvorišta voda radi održavanja njene kakvoće, određuju se zaštitni pojasevi. Veličina pojaseva ovisi o vrsti vodnog izvorišta te o udaljenosti mogućih onečišćivača. Imamo tri pojasa zaštite vodnih izvora:

- zona strogog režima zaštite i nadzora – I. zona
- zona strogog ograničenja i nadzora – II. zona
- zona ograničenja i nadzora – III. zona

Svrha utvrđivanja i obuhvat I. zone sanitarne zaštite izvorišta sa zahvaćanjem voda iz vodonosnika s međuzrnskom poroznosti utvrđuje se radi zaštite izvorišta, vodozahvatnih građevina i njihove neposredne okolice od bilo kakvog oštećenja, onečišćenja vode te drugih slučajnih ili namjernih štetnih utjecaja. Granica I. zone sanitarne zaštite izvorišta

mora biti udaljena od vodozahvatnih građevina najmanje 10 m na sve strane i mora biti ograđena stabilnom ogradom visine dovoljne da spriječi ulazak neovlaštenim osobama.

U I. zoni sanitarne zaštite izvorišta sa zahvaćanjem voda iz vodonosnika s međuzrnskom poroznosti zabranjuju se sve aktivnosti osim onih koje su vezane za zahvaćanje, kondicioniranje i transport vode u vodoopskrbni sustav [17].

II. zona sanitarne zaštite za izvorišta uspostavlja se radi smanjenja rizika od onečišćenja podzemnih voda patogenim mikroorganizmima i drugih štetnih utjecaja koji se mogu pojaviti tijekom zadržavanja vode u podzemlju, a obuhvaća područje izvan granice I. zone do linije od koje podzemna voda ima minimalno vrijeme zadržavanja u podzemlju od 50 dana prije ulaska u vodozahvatnu građevinu.

Zonom strogog ograničenja i nadzora (II. zona) zabranjuje se poljoprivredna proizvodnja, osim ekološke proizvodnje uz primjenu dozvoljenih gnojiva i sredstava za zaštitu bilja prema posebnom propisu, stočarska proizvodnja, osim poljoprivrednog gospodarstva odnosno farme do 20 uvjetnih grla uz provedbu mjera zaštite voda propisanih odgovarajućim programom zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog podrijetla i načela dobre poljoprivredne prakse, ispuštanje pročišćenih i nepročišćenih otpadnih voda s prometnica, formiranje novih groblja i proširenje postojećih, skladištenje i odlaganje otpada, gradnja odlagališta otpada osim sanacija postojećih u cilju njihovog zatvaranja, građevina za zbrinjavanje otpada uključujući spalionice otpada, regionalnih i županijskih centara za gospodarenje otpadom, reciklažnih dvorišta i pretovarnih stanica za otpad ako nije planirana provedba mjera zaštite voda te postrojenja za obradu, oporabu i zbrinjavanje opasnog otpada, izvođenje istražnih i eksploatacijskih bušotina, osim onih vezanih uz vodoistražne radove za javnu vodoopskrbu i obnovljive izvore energije [17].

III. zona sanitarne zaštite izvorišta određuje se zbog smanjenja rizika onečišćenja podzemne vode od opasnih i onečišćujućih tvari. Obuhvaća područje izvan granice II. zone do izračunate granice područja napajanja za minimalno vrijeme zadržavanja vode u podzemlju u trajanju od 5 godina horizontalnog toka, prije ulaza u vodozahvatnu

građevinu, područje izvan granice II. zone do izračunate granice područja napajanja za minimalno vrijeme zadržavanja vode u podzemlju u trajanju od 15 godina horizontalnog toka, prije ulaza u vodozahvatnu građevinu i područje izvan granice II. zone do izračunate granice područja napajanja za minimalno vrijeme zadržavanja vode u podzemlju u trajanju od 25 godina horizontalnog toka, prije ulaza u vodozahvatnu građevinu [17].

U III. zoni zabranjeno je ispuštanje nepročišćenih otpadnih voda, skladištenje i odlaganje otpada, gradnja odlagališta otpada osim sanacija postojećeg u cilju njegovog zatvaranja, građevina za zbrinjavanje otpada uključujući spalionice otpada te postrojenja za obradu, uporabu i zbrinjavanje opasnog otpada, građenje kemijskih industrijskih postrojenja opasnih i onečišćujućih tvari za vode i vodni okoliš, izgradnja benzinskih postaja bez spremnika s dvostrukom stjenkom, uređajem za automatsko detektiranje i dojavu propuštanja te zaštitnom građevinom, podzemna i površinska eksploatacija mineralnih sirovina osim geotermalnih i mineralnih voda, građenje prometnica, aerodroma, parkirališta i drugih prometnih i manipulativnih površina bez kontrolirane odvodnje i odgovarajućeg pročišćavanja oborinskih onečišćenih voda prije ispuštanja u prirodni prijamnik.

### 3.3. Zakon o održivoj uporabi pesticida (NN 14/14)

Krajem 2009. godine europski parlament i Vijeće Europe donijeli su Direktivu 2009/128/EZ kojom utvrđuju smjernice za dostizanje održive uporabe pesticida. Direktivom se propisuje donošenje akcijskog plana za smanjenje i strogi nadzor primjene pesticida te se određuju rokovi za provođenje pojedinih dionica plana. Preporuča se zamjena kemijskih zaštitnih sredstava integriranom i organskom proizvodnjom hrane, primjenom plodoreda, kontinuiranog nadzora štetočina, njihovog mehaničkog uklanjanja, uporaba otpornih sorti i primjena "korisnih" organizama u zaštiti usjeva. Nalaže se sustavno prikupljanje podataka i vođenje statističkih baza o primjeni pesticida [15].

Direktivom se obvezuju članice na kontinuirano obrazovanje osoba u distribuciji i primjeni pesticida, savjetovanje korisnika pesticida u seoskim kućanstvima, ali i podizanje svijesti javnosti o opasnostima za okoliš i zdravlje koji mogu proizaći iz nekontrolirane primjene pesticida. Nalaže se kontinuirani inspekcijski nadzor nad opremom za primjenu pesticida, strogo poštovanje propisanih postupaka za odlaganje ambalaže, pripremu radnih otopina pesticida, čišćenje opreme za primjenu pesticida, odlaganje otpisane opreme, uvođenje "tampon područja" između površina tretiranih zaštitnim sredstvima i naselja, odnosno površinskih vodotoka, dodatna zaštita površinskih voda sadnjom živice, načelno se zabranjuje primjena sredstava prskanjem, zapašivanjem ili zamagljivanjem iz aviona, nalaže se kontinuirani zdravstveni nadzor nad osobama profesionalno ili rezidencijalno izloženim povećanim razinama pesticida i vođenje registra o akutnim i kroničnim otrovanjima.

Rok za donošenje akcijskog plana na razini članica EU-a određen je za 14. prosinca 2012. godine. Većina odredbi i preporuka sadržanih u Direktivi 2009/128/EZ već je ugrađena u propise Republike Hrvatske kojima se regulira registracija, stavljanje u promet, i siguran prijevoz sredstava, primjerice u Zakon o sredstvima za zaštitu bilja, Zakon o biocidnim pripravcima, Zakon o kemikalijama, Zakon o predmetima opće uporabe, Zakon o vodama, Zakon o prijevozu opasnih tvari, te u niz podzakonskih akata. Prijevoz sredstava za zaštitu bilja smiju obavljati isključivo ovlaštene osobe. Naravno, u praksi, u slučaju obavljanja poljoprivredne djelatnosti samo za vlastite potrebe, prijevoz sredstva od mjesta

prodaje do mjesta primjene obaviti će sam korisnik sredstva. Ipak, potrebno je da ta osoba ima iskustva s prijevozom pesticida, da je vozilo tehnički ispravno, da sredstvo tijekom prijevoza bude u teretnom prostoru koji je fizički odvojen od prostora u kojem su vozač i/ili bilo koja druga osoba, životinje, namirnice. Nužno je osigurati da sredstvo ne može doći u dodir s oštrim predmetima koji bi mogli oštetiti ambalažu sredstva i da osoba dobro poznaje mjere i postupke u slučaju prosipanja ili istjecanja sredstva. Pri pripremi i primjeni sredstava nužno je strogo se držati uputa proizvođača. Opći napuci za primjenu sredstava sukladno Direktivi mogu se naći na stranici Europske udruge za zaštitu bilja "European Crop Protection Association" (ECPA, 2010.).

Osnova sigurne primjene sredstava je uporaba tehnički ispravne, priprava preparata u blizini mjesta njegove primjene uz poduzimanje mjera zaštite okoliša od mogućeg štetnog učinka u slučaju izlivanja ili prosipanja, priprema i primjena pri odgovarajućim atmosferskim prilikama (odsutnost jakog vjetrova, temperatura niža od 30 °C) i uz uporabu osobnih sredstava zaštite, pripremanje točnog volumena otopine da ne bude ostataka neiskorištene otopine [15].

#### **3.4. Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13)**

Pravilnik za korisnike pesticida propisuje da se sredstvo mora primjenjivati u skladu s rješenjem o registraciji ili dozvoli te u skladu s uputama, upozorenjima i obavijestima na etiketi. Prema Uredbi o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada (178/2004), ambalaža od iskorištenih pesticida predstavlja opasni otpad. Zakonom o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13) svaki proizvođač i uvoznik sredstava za zaštitu bilja na vlastiti trošak mora organizirati odvojeno skupljanje otpadne ambalaže [1].

Zbrinjavanje ambalaže po uporabi sredstava najvećim dijelom regulirano je Zakonom o održivom gospodarenju otpada. Sukladno detaljnijim smjernicama plastičnu, staklenu i metalnu ambalažu trebalo bi odmah po pražnjenju detaljno tri puta isprati čistom vodom u volumenu 25–30% zapremine ambalaže i ispranu tekućinu prebaciti u prskalicu. Prije ispiranja sredstvo treba ostaviti da se cijedi 30 sekundi te nakon svakog od 3 ispiranja ponovno ostaviti ambalažu da se tekućina cijedi u prskalicu u trajanju 30 sekundi. Danas se

na tržištu nalaze i naprave za učinkovitije ispiranje ambalaže primjenom tlaka vode od 3 bara te uporabom prskalica opremljenih dodatnim mehanizmom za ispiranje (tzv. Integrirano ispiranje). Isprana tekućina aplicira se na kulturu koja je tretirana samim sredstvom. Tek tako isprana ambalaža može se smatrati neopasnom i moguće ju je reciklirati. U protivnom, ambalaža se smatra opasnim otpadom i potrebno ju je predati tvrtkama ovlaštenim za zbrinjavanje opasnog otpada.

Primjena pesticida postaje sigurnija zbog uporabe novih materijala za ambalažu i nove konstrukcije uređaja. Sredstva za zaštitu bilja na tržište dolaze u različitim oblicima (prašak, tekućine, granule i dr.). Najčešća uporaba pesticida je prskanjem. Uspjeh zaštite ovisi o tome jesmo li pravilno odabrali sredstvo za zaštitu bilja te o pravilnoj i preciznoj primjeni. Isprana ambalaža može se smatrati neopasnom i moguće ju je reciklirati. Plastične vrećice s krutim sredstvima za zaštitu bilja potrebno je kvantitativno isprazniti prilikom primjene sredstva tako da u ambalaži ne ostanu ni najsitnije čestice sredstva. Iako je to još donedavno bila praksa, ambalažu sredstava za zaštitu bilja i biocida ne bi trebalo spaljivati ili zakapati, već i njih treba zbrinuti kao opasan otpad.

### **3.5. Zakon o kemikalijama (NN 18/13)**

Svaka kemikalija, pa tako i pesticidi koji sadrže aktivne kemijske tvari, moraju imati identifikacijsku potvrdu u obliku sigurnosno-tehničkog lista (u daljnjem tekstu: STL). STL za kemikalije mora biti ispunjen na način propisan Uredbom (EZ) br. 1907/2006.

U STL-u definira se identifikacija tvari, proizvođač, opasnosti upotrebe, sanacija, rukovanje i skladištenje, sastav tvari, mjere gašenja požara i sve druge opasnosti po okoliš i korisnika kemikalije.

Slika 2. prikazuje piktogram opasnosti<sup>4</sup> koji ima oznaku upozorenja: vrlo otrovno za vodeni okoliš s dugotrajnim učincima.

---

<sup>4</sup> Piktogram opasnosti je slika na oznaci koja uključuje simbol upozorenja i određenu boju radi pružanja podataka o štetnosti po zdravlje ili okoliš koja proizlazi od određene tvari ili određenog pripravka.



*Slika 2. Piktogram opasnosti H410*

Također je potrebno pridržavati se oznaka obavijesti i upozorenja kod korištenja pesticida, npr:

- P264 Nakon uporabe temeljito oprati izložene dijelove kože.
- P270 Pri rukovanju proizvodom ne jesti, piti niti pušiti.
- P301+ P312 Ako se proguta: u slučaju zdravstvenih tegoba nazvati centar za kontrolu otrovanja ili liječnika
- P273 Izbjegavati ispuštanje u okoliš
- P391 Sakupiti proliveno/rasuto.

### **3.6. Stockholmska konvencija o postojanim organskim onečišćujućim tvarima**

Stockholmska konvencija je međunarodni ugovor čije se odredbe odnose na skupinu od 12 postojanih organskih onečišćujućih tvari (*engl. persistent organic pollutants – POPs*) koji su na temelju njihovog štetnog utjecaja na okoliš svrstani u tri glavne skupine: pesticidi, industrijske kemikalije i međuproducti.

Stockholmska konvencija usmjerena je na smanjenje i sprečavanje ispuštanja 12 postojanih organskih spojeva. Konvencijom se propisuju uvjeti koje svaka stranka Konvencije treba ispuniti kako bi se postiglo ukidanje proizvodnje, uporabe, uvoza i izvoza postojanih organskih spojeva na globalnoj razini. Kao posljedica toga postiglo bi se značajno smanjenje ili potpuno uklanjanje ispuštanja tih spojeva u okolišu. Republika Hrvatska potpisala je Stockholmsku konvenciju o postojanim organskim onečišćujućim tvarima 23. svibnja 2001. godine. Konvencija je stupila na snagu 17. svibnja 2004.

Većina pesticida iz skupine POPs spojeva (POO) prikazanih na slici 3. koji su uvršteni u listu Stockholmske konvencije zabranjeni su u Republici Hrvatskoj krajem šezdesetih i sedamdesetih godina. Lindan, koji se također svrstava u POPs pesticide posljednji je zabranjen u Hrvatskoj 2001. godini.

<b>AKTIVNA TVAR</b>	<b>DOZVOLJEN OD</b>	<b>ZABRANJENA PRIMJENA OD</b>
HCB	1962.	11. 7. 1980.
Kamfeklor (toksafen)	1962.	27. 4. 1982.
Endrin	1962.	29. 5. 1989.
Aldrin	1962.	1972.*
Dieldrin	1958.	1972.*
Heptaklor	1956.	1973.*
Heksaklorcikloheksan (HCH)	1944.	1972.*
DDT	1972	1972.*
Lindan	1944.	Srpanj 2001.
Heksaklorbutadien	---	---
Mireks	---	---
Dikofol	1949.	2001.

**Slika 3.** Popis aktivnih tvari iz skupine pesticida koji su svrstani u POO prema Stockholmskoj konvenciji i godine zabrane

(Izvor: <http://web.zpr.fer.hr/ergonomija/2005/kustura/pdf/pesticidi.pdf>)

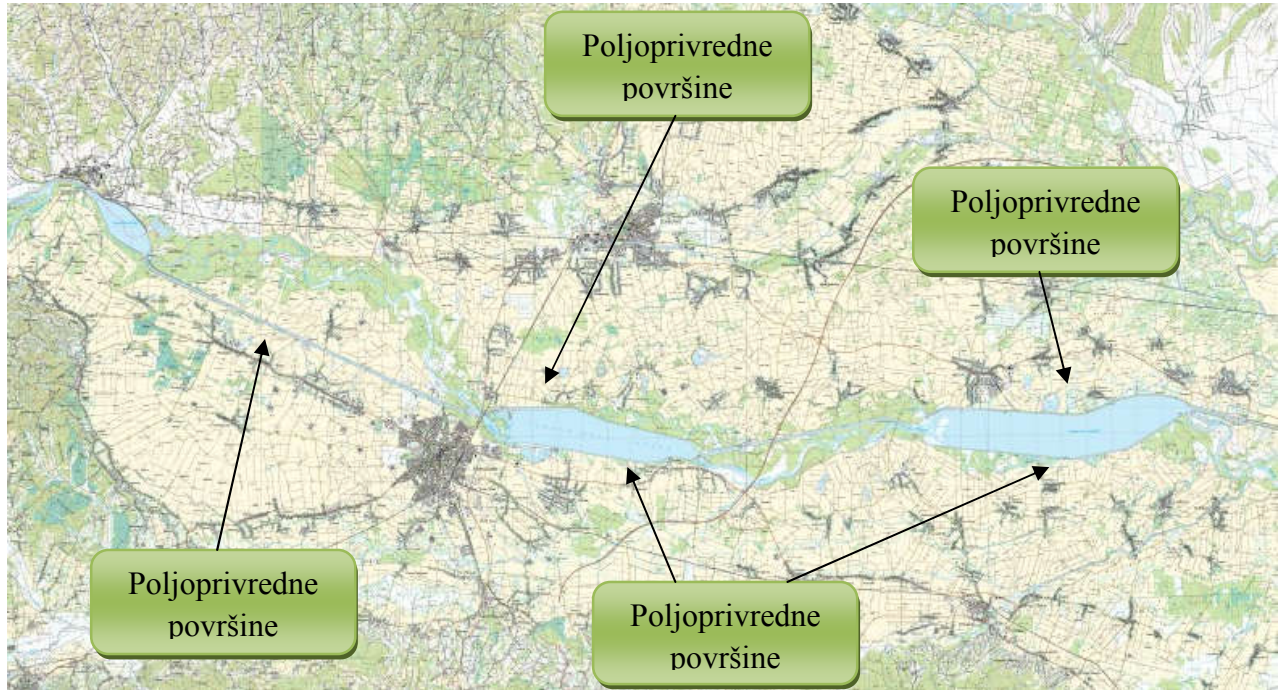
#### 4. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog rada bio je utvrditi prisutnost organoklornih pesticida u površinskim vodama sliva rijeke Drave, u sklopu proizvodnog područja HE Sjever gdje se nalaze tri akumulacije te povezati pojavnost sa godišnjim dobom i lokacijom uzorkovanja. Postaje uzorkovanja površinskih voda su definirane GPS koordinatama postaja te vremenskim slijedom uzorkovanja.

Uzorci su prikupljeni u 2012. godini na ukupno 25 lokacija te svrstani u tablice i grafikone prema datumu i lokaciji uzorkovanja. Ispitivanje fizikalno – kemijskih i mikrobioloških svojstava podzemnih i nadzemnih voda provode ovlaštene laboratoriji koji moraju zadovoljavati posebne uvjete za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda, osobito uvjete tehničke opremljenosti, brojnosti i stručnosti zaposlenika.



Slika 3. prikazuje rijeku Dravu u Republici Hrvatskoj, u dijelu na kojoj su izgrađene tri HE, a obuhvaća dvije države, Hrvatsku i Sloveniju te dvije županije, Međimursku i Varaždinsku. Uz rijeku Dravu nalaze se male površine šuma dok su sve ostalo obradive poljoprivredne površine. Značajno je izmijenjena struktura populacija ribljih vrsta, dok su akumulacije međunarodno stanište ptičjih vrsta, posebice zimovalište ptica selica.



*Slika 4. Topografski snimak proizvodnog područja HE Sjever [12]*

## 5. MATERIJALI I METODE

Ovim poglavljem opisani su materijali i metode kojim smo se koristili tijekom istraživanja.

### 5.1. Materijali

Da bi utvrdili opterećenost hidroakumulacijskog jezera Sjever na Dravi pesticidima moramo provesti uzorkovanje na svim trima hidroelektranama. Uzorci se prikupljaju i stavljaju u čiste spremnike da bi se zaštitili od mogućeg onečišćenja, oštećenja ili curenja. Prilikom uzorkovanja svakom laboratorijskom uzorku daje se identifikacijska oznaka sa naznačenim mjestom i vremenom te veličinom uzorka. Nakon što se obavi zapisnik,

uzorak se označi i zatvori te doprema u što kraćem roku na analizu u laboratorij. Tijekom transporta uzorak se čuva na hladnom i tamnom mjestu.

Materijali koje smo koristili kod uzorkovanja su staklene i plastične boce raznih veličina, staklene tamne boce za pesticide, posebne posude, kante, zaštitna radna odjeća i obuća, , uređaj za mjerenje temperature vode, uređaj za mjerenje dubine vode, planktonska mrežica, putni hladnjak i čamac.

Na slici 4. prikazane su boce za uzorkovanje koje nam služe za uzimanje uzoraka vode. Voda se uzima direktno iz hidranta, u 2 sterilne boce. U boce se dodaje natrijev-tiosulfat da bi se izbjegao klor. Veća boca, od 1000 mililitara, služi za analizu pitke vode, a manja, od 250 mililitara, za mikrobiološku analizu.

Planktonsku mrežicu vidimo na slici 5. To je sprava stožasta oblika koja služi za skupljanje planktonskih organizama. Okomitim ili kosim povlačenjem planktonske mreže voda se filtrira kroz rupice u tkanju, a čestice i ulovljeni planktonski organizmi skupljaju se u čašici.



*Slika 5. Boce za uzorkovanje*



*Slika 6. Planktonska mrežica*

Na slici 6. vide se ribe koje su izvađene tijekom bioloških (ihtioloških) ispitivanja na akumulaciji HE Čakovec.



*Slika 7. Ribe*

## 5.2. Ispitivani pokazatelji kakvoće voda

Cilj istraživanja je pojavnost ukupnih organoklornih pesticida u površinskim vodama duž rijeke Drave, na 25 postaja uzorkovanja četiri puta godišnje, što iznosi 100 uzoraka. Pod organoklornim pesticidima podrazumijevamo ukupne pesticide detektirane u vodama: DDT i derivati, HCH izomeri ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH and  $\delta$ -HCH), HCB, lindan ( $\gamma$ -HCH), aldrin, dieldrin, endrin, heptaklor, heptaklorepoksid i metoksiklor). Organoklorni pesticidi dio su fizikalno-kemijskih i bioloških ispitivanja kakvoće nadzemnih voda, i fizikalno-kemijsko i mikrobiološko ispitivanje kakvoće podzemnih voda.

Praćeni fizikalno-kemijski pokazatelji u nadzemnim vodama su sljedeći:

- temperatura zraka, °C
- temperatura vode, °C

- pH vrijednost\*
- prozirnost, m
- ukupni rezidualni klor, mg Cl<sub>2</sub>/l
- alkalitet, mg CaCO<sub>3</sub>/l
- električna vodljivost\*, μS/cm
- suspendirana tvar, mg/l
- otopljeni kisik\*, mg O<sub>2</sub>/l
- zasićenost kisikom, %
- BPK5, mg O<sub>2</sub>/l
- KPK\*, mg O<sub>2</sub>/l
- KMnO<sub>4</sub>\*, mg O<sub>2</sub>/l
- amonij\*, mg N/l
- nitriti\*, mg N/l
- nitrati\*, mg N/l
- ukupni dušik, mg N/l
- ukupni fosfor, mg P/l
- ortofosfati, mg P/l
- fenoli, mg/l
- organoklorni pesticidi\*, μg/l
- ugljikovodici (mineralna ulja)\*, mg/l
- krom\*, mg/l

Bakteriološki pokazatelji u nadzemnim vodama:

- Ukupni koliformi\* / 1l  
rađeni prema - HRN EN ISO 9308-1:2000  
HRN EN ISO 9308-1:2000/ispr.1:2008
- Ukupan broj aerobnih mezofilnih bakterija\* / 1 ml  
rađeni prema - HRN EN ISO 6222:2000
- Fekalni koliformi\* / 1l  
rađeni prema - HRN EN ISO 9308-1:2000

Fizikalno-kemijski pokazatelji u podzemnim vodama:

- pH vrijednost\*
- otopljeni kisik\*, mg O<sub>2</sub>/l
- električna vodljivost\*, μS/cm
- mutnoća\*, NTU
- miris
- boja\*, mg/l Pt/Co
- kloridi\*, mg Cl<sub>2</sub>/l
- alkalitet, mg CaCO<sub>3</sub>/l
- sulfati, mg S/l
- TOC, mg/l
- natrij\*, mg Na/l
- željezo\*, mg Fe/l
- mangan\*, mg Mn/l
- aluminij\*, mg Al/l

Bakteriološki pokazatelji u podzemnim vodama:

- Ukupni koliformi\* / 1l
- Fekalni koliformi\* / 1l
- Escherichia coli\* / 100 ml
- Enterococcus spp.\* / 100 ml
- Sulfitoreducirajuće klostridije\* / 100 ml

Standardi za navedene fizikalno-kemijske parametre različiti su za različite ekološke tipove vodotoka koji su definirani Uredbom. Rijeka Drava pripada ekološkom tipu koji obuhvaća prigrorske i nizinske male, srednje, velike i vrlo velike tekućice panonske regije sa šljunkovito valutičastom podlogom. U taj ekotip, prilikom ove klasifikacije, svrstane su sve postaje uzorkovanja, osim stajaćica koje podliježu drugačijoj klasifikaciji [5].

### 5.3. Metode ispitivanja

Na slici 7. prikazane su metode kojima se ispituju fizikalno-kemijski pokazatelji nadzemne vode prilikom uzorkovanja. Organoklorni pesticidi su ispitivani metodom plinske kromatografije, izraženi kao  $\mu\text{g/l}$  (mikrogram po litri) vode, metodom akreditiranom HR EN ISO 6468:2002.

Fizikalno-kemijski pokazatelji	Oznaka metode
Temperatura vode ( $^{\circ}\text{C}$ )	KO-31-33 i 37/50
Temperatura zraka ( $^{\circ}\text{C}$ )	KO-31-33 i 37/50
pH vrijednost	HRN ISO 10523:2009
Prozirnost (m)	HRN EN ISO 7027:2001
Ukupni rezidualni klor (mg/l)	HRN EN ISO 7393-2:2001
Alkalitet (mg/l)	HRN EN ISO 9963-1:1998
Električna vodljivost ( $\mu\text{S/cm}$ )	HRN ISO 27888:2008
Suspendirana tvar (mg/l)	HRN EN 872:2008
Otopljeni kisik (mg/l)	ASTM D888-12
Saturacija (%)	ASTM D888-12
BPK <sub>5</sub> (mg/l)	HRN EN 1899-1,2:2004
KPK (mg/l)	HRN ISO 15705:2003
KMnO <sub>4</sub> (mg/l)	HRN EN ISO 8467:2001
Amonij (mg/l)	HRN ISO 7150-1:1998
Nitriti (mg/l)	ISO 26777:1998
Nitrati (mg/l)	KO-31-33, 37 i 38/21
Ukupni dušik (mg/l)	HRN EN ISO 11905-1:2001
Ukupni fosfor (mg/l)	HRN ISO 6878:2001
Ortofosfati (mg/l)	HRN ISO 6878:2001
Fenoli (mg/l)	HRN ISO 6439:1998
Pesticidi ( $\mu\text{g/l}$ )	HRN EN ISO 6468:2002
Mineralna ulja (mg/l)	HRN EN ISO 9377-2:2002
Krom (mg/l)	HRN EN ISO 11885:2010

*Slika 8. Metode ispitivanja za fizikalno-kemijske pokazatelje*

Metode su akreditirane prema zahtjevu norme HRN EN ISO/IEC 17025:2007 i navedene u potvrdi o akreditaciji br. 1073 od 17. srpnja 2012 [5].

## 6. REZULTATI

Uzorkovanje vode proizvodnog područja HE Sjever provodilo se u 2012. godini. Istraživanje je provedeno četiri puta tijekom godine, u svibnju, lipnju, rujnu i studenom. Uzorkovanje se vršilo u isto vrijeme i na istom mjestu radi usporedbe opterećenosti organoklornim pesticidima. Mjesto i postaje uzorkovanja, lokaliteti sa GPS koordinatama i prisutnost pesticida prikazani su tablicama i grafikonima.

Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 89/10) klasifikacija stanja površinskih voda provodi se temeljem klasifikacije ekološkog stanja, kemijskog stanja s obzirom na listu specifičnih tvari i kemijskog stanja u odnosu na listu prioriternih tvari. Vrijednosti standarda za navedene skupine pokazatelja, temeljem kojih se vode svrstavaju u odgovarajuće kategorije, do sada nisu u potpunosti definirane te je predviđeno da se upotpune u roku od 2 godine od stupanja Uredbe na snagu.

Ekološko stanje vodnog tijela klasificira se s obzirom na vrijednosti rezultata bioloških elemenata, hidromorfoloških elemenata te fizikalno-kemijskih elemenata koji prate biološke elemente. Prema Prilogu 9. do upotpunjenja Uredbe ekološko stanje vodotoka ocjenjuje se od fizikalno-kemijskih elemenata temeljem alkaliteta, pH vrijednosti, električne vodljivosti, otopljenog kisika, BPK<sub>5</sub>, KPK, amonijaka, nitrata, ukupnog dušika i ukupnog fosfora.

Kemijsko stanje vodnog tijela s obzirom na listu prioriternih tvari klasificira se s obzirom na pokazatelje iz Priloga 3A. Uredbe, od kojih su ovim ispitivanjem obuhvaćeni jedino organoklorni pesticidi sumarno, a standardi su definirani samo za prirodne vodotoke, stoga se prema ovom kriteriju vode na području HE Varaždin ne mogu klasificirati [6].

## 6.1. Rezultati ispitivanja nadzemne vode hidroelektrane Čakovec

Uzorkovanje organoklornih pesticida na području HE Čakovec provedeno je u akumulacijskom jezeru, odvodnom kanalu, lijevom i desnom drenažnom kanalu i starom toku rijeke Drave ispod brane.

Za provedbu uzorkovanja prisutnih pesticida na hidroelektrani Čakovec uzeti su uzorci nadzemne vode u 2012. godini kroz proljeće, ljeto i jesen. Provedena su četiri uzorkovanja vode po datumima:

- Prvo uzorkovanje: 23.05.2012.
- Drugo uzorkovanje: 19.06.2012.
- Treće uzorkovanje: 11.09.2012.
- Četvrto uzorkovanje: 21.11.2012.

U tablici 4. prikazane su lokacije uzorkovanja voda koje čine mrežu postaja višegodišnjeg ispitivanja. Na ovom području ukupno ih ima 11. Svaka postaja ima svoju oznaku, mjesto uzorkovanja te pripadajuće GPS koordinate. Oznaka postaje sastoji se od velikog početnog slova hidroelektrane u čijoj okolini su izvršena ispitivanja i rednog broja uzorka.

**Tablica 4.** Lokaliteti uzorkovanja vode s pripadajućim oznakama i GPS koordinatama [5]

Redni broj	Postaja	Mjesto uzorkovanja	GPS koordinate
1.	Č1	Rep akumulacije nizvodno od mosta	E05604976/ N05131657
2.	Č1a	Rekreacijski centar	E05621699/ N05131698
3.	Č2a	Uzvodno od brane – površina	E05613067/ N05130626



4.	Č2b	Uzvodno od brane – sredina	E05613067/ N05130626
5.	Č2c	Uzvodno od brane – dno	E05613067/ N05130626
6.	Č3	Lijevi drenažni jarak	E05613302/ N05130880
7.	Č4	Desni drenažni jarak	E05605661/N 05130710
8.	Č5	Odvodni kanal (od strojarnice do prije utoka Jezerčice)	E05616553/ N05131056
9.	Č6	Staro korito biološkog minimuma – kod mosta Prelog	E05621694/ N05131701
10.	Č7	Desni drenažni kanal nakon utoka otpadnih voda	E05608648/ N05130419
11.	Č8	Jezerčica	E05616553/ N05131056

Tablica 5. prikazuje broj prisutnih pesticida u vodama u vremenskom periodu od 23.05.2012. - 21.11.2012. godine. Rezultati su prikazani po mjestu i vremenu uzorkovanja.

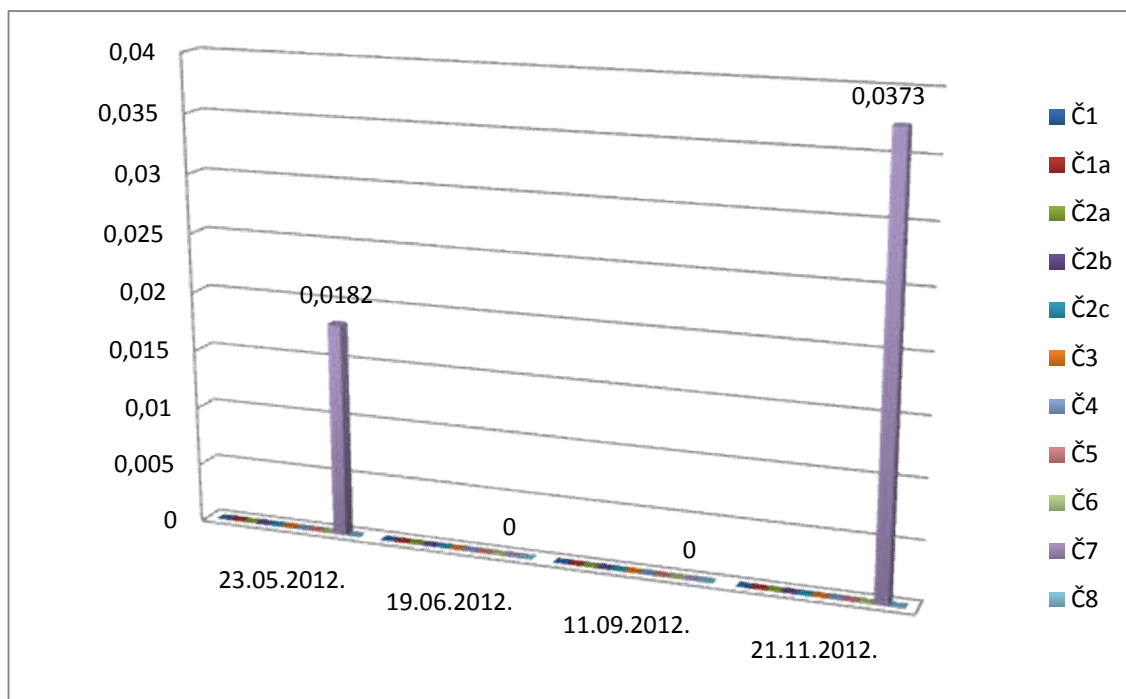
**Tablica 5. Prikaz prisutnih organoklornih pesticida po mjestu i datumu na vodama u okolini hidroelektrane Čakovec [5]**

Mjesto uzorkovanja	Datum uzorkovanja			
	23.05.2012.	19.06.2012.	11.09.2012.	21.11.2012.
Č1 – rep akumulacije	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Č1a – rekreacijski centar	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Č2a – površina jezera	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Č2b – sredina jezera	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Č2c – dno jezera	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Č3 – lijevi drenažni	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

<b>jarak</b>				
<b>Č4 – desni drenažni jarak</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>Č5 – odvodni kanal</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>Č6 – staro korito</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>Č7 – desni drenažni kanal</b>	0,0182	< 0,01	< 0,01	0,0373
<b>Č8 - Jezerčica</b>	< 0,01	< 0,01	-	< 0,01

Grafikon 3. prikazuje podatke iz tablice 5. Ni na jednoj od 10 postaja nije bilo detektiranih organoklornih pesticida u vodi, tj. koncentracija je bila ispod razine detekcije. Samo na jednoj postaji Č7 detektirani su pesticidi dva puta godišnje. Iz podataka se vidi da je kod prvog uzorkovanja koje je bilo 23.05.2012. godine, na postaji Č7 – desni drenažni kanal, utvrđena prisutnost pesticida u iznosu od 0,0182 mikrograma po litri. Pri četvrtom uzorkovanju, 21.11.2012. godine, na postaji Č7 – desni drenažni kanal, sredstva za zaštitu bilja iznosila su 0,0373 mikrograma po litri.

**Grafikon 3.** Prikaz pojavnosti organoklornih pesticida u vodi u okolici HE Čakovec



## 6.2. Rezultati ispitivanja nadzemne vode hidroelektrane Dubrava

Uzorkovanje organoklornih pesticida na području hidroelektrane Dubrava provedeno je u akumulacijskom jezeru, odvodnom kanalu, lijevom i desnom drenažnom kanalu i starom toku rijeke Drave ispod brane.

Analiziranje fizikalno – kemijskih svojstava vode na hidroelektrani Dubrava provodilo se četiri puta godišnje:

- Prvo uzorkovanje: 24.05.2012.
- Drugo uzorkovanje: 26.06.2012.
- Treće uzorkovanje: 12.09.2012.
- Četvrto uzorkovanje: 22.11.2012.

U tablici 6. prikazano je uzorkovanje vode po postajama sa prisutnim GPS koordinatama. Istraživanje je provedeno na 8 lokacija na području hidroelektrane Dubrava.

**Tablica 6.** Lokaliteti uzorkovanja vode s pripadajućim oznakama i GPS koordinatama

[6]

Redni broj	Postaja	Mjesto uzorkovanja	GPS koordinate
1.	D1	Početak jezera kod marine	E05624084/ N05132340
2.	D2a	Uzvodno od brane – površina	E05632530/ N05133058
3.	D2b	Uzvodno od brane – sredina	E05632530/ N05133058
4.	D2c	Uzvodno od brane – dno	E05632530/ N05133058
5.	D3	Lijeve drenažni jarak	E05632530/ N05133058
6.	D4	Desni drenažni jarak	E05629047/ N05130570
7.	D5	Odvodni derivacioni kanal, oko 200m niže od male hidroelektrane	E05624078/ N05132343
8.	D6	Staro korito – biološki minum, prije utoka Plitvice	E05634683/ N05131922

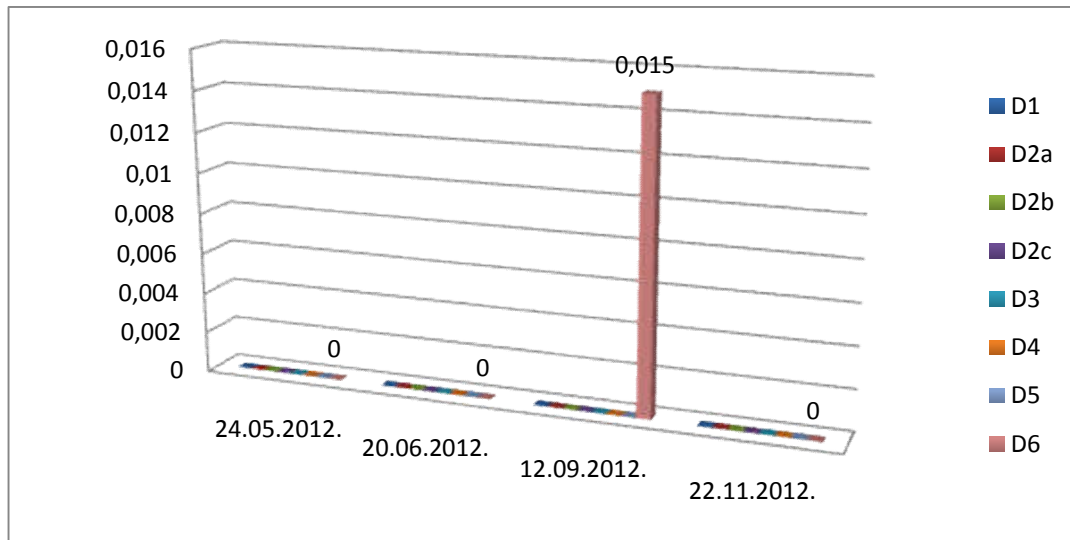
Tablica 7. prikazuje prisutne pesticide na području hidroelektrane Dubrava. U sva četiri uzorkovanja vrijednosti pesticida su jednake, osim na postaji D6 – staro korito, gdje su iznosili 0,015 mikrograma po litri.

**Tablica 7. Prikaz prisutnih organoklornih pesticida po mjestu i datumu u vodama u okolici hidroelektrane Dubrava [6]**

Mjesto uzorkovanja	Datum uzorkovanja			
	24.05.2012.	20.06.2012.	12.09.2012.	22.11.2012.
<b>D1 – početak jezera</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>D2a – površina jezera</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>D2b – sredina jezera</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>D2c – dno jezera</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>D3 – lijevi drenažni jarak</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>D4 – desni drenažni jarak</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>D5 - odvodni kanal</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>D6 – staro korito</b>	< 0,01	< 0,01	0,015	< 0,01

Grafikon 4. prikazuje podatke iz tablice 7. Vidljivo je da se kod treće analize, 12.09.2012. godine na postaji D6 - staro korito, biološki minimum, prije utoka Plitvice, pojavljuju pesticidi.

**Grafikon 4.** Prikaz pojavnosti organoklornih pesticida u vodi u okolici HE Dubrava



### 6.3. Rezultati ispitivanja nadzemne vode hidroelektrane Varaždin

Uzorkovanje organoklornih pesticida na području hidroelektrane Varaždin provedeno je u akumulacijskom jezeru, odvodnom kanalu, lijevom i desnom drenažnom kanalu i starom toku rijeke Drave ispod brane.

Ispitivanje prisutnih pesticida na području hidroelektrane Varaždin provodilo se:

- Prvo uzorkovanje: 23.05.2012.
- Drugo uzorkovanje: 19.06.2012.
- Treće uzorkovanje: 11.09.2012.
- Četvrto uzorkovanje: 21.11.2012.

Tablica 8. prikazuje rezultate ispitivanja prisutnosti pesticida na hidroelektrani Varaždin koji su ispitani u 2012. godini na 5 lokaliteta. Na postaji V2b - sredina jezera, nije bilo moguće izvesti ispitivanje zbog niskog vodostaja vode, tj. zbog nanosa koji smanjuje stupac vode – nema srednjeg vodenog sloja.

**Tablica 8.** Lokaliteti uzorkovanja vode s pripadajućim oznakama i GPS koordinatama [7]

Redni broj	Postaja	Mjesto uzimanja uzorka	GPS koordinate
1.	V1	Početak jezera – Ormoški most	E05590533/ N05139067
2.	V2a	Jezero uzvodno od brane – površina	E05590833/ N05138852
3.	V2b	Jezero uzvodno od brane – sredina	E05590833/ N05138852
4.	V2c	Jezero uzvodno od brane – dno	E05590833/ N05138852
5.	V3	Odvodni kanal – nizvodno od strojarnice	E05598553/ N05134257
6.	V4	Staro korito – biološki minimum, nakon upusta vode šećerane	E05595342/ N05138103

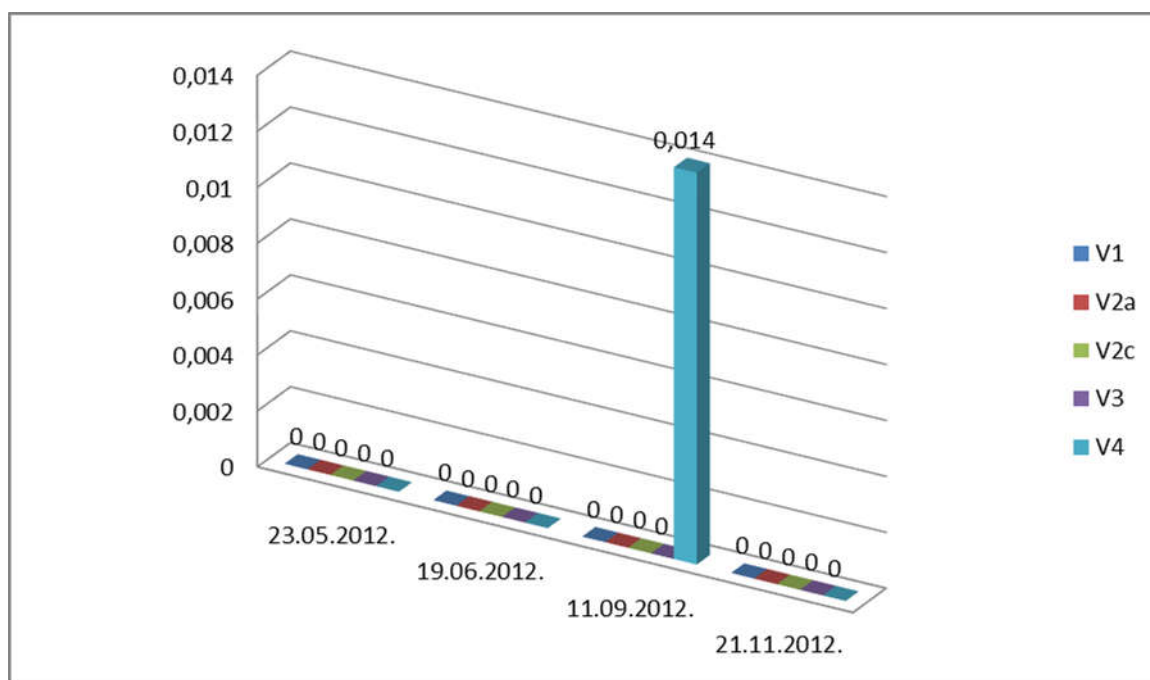
Tablica 9. prikazuje mjesto i datum uzorkovanja vode. Uzorkovanje se provodilo od sredine proljeća, 23.05.2012. godine do sredine jeseni, 21.11.2012. godine.

**Tablica 9.** Prikaz prisutnih organoklornih pesticida u površinskim vodama po mjestu i datumu na području uz hidroelektranu Varaždin [7]

Mjesto uzorkovanja	Datum uzorkovanja			
	23.05.2012.	19.06.2012.	11.09.2012.	21.11.2012.
<b>V1 – početak jezera</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>V2a – površina jezera</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>V2c – dno jezera</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>V3 – odvodni kanal</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>V4 – staro korito</b>	< 0,01	< 0,01	0,014	< 0,01

Grafikon 5. prikazuje podatke iz tablice 9. Pri trećem ispitivanju, 11.09.2012. na postaji V4 – staro korito – biološki minimum, nakon upusta vode šećerane utvrđeni su pesticidi od 0,014 mikrograma po litri, dok su na ostalim lokacijama manji od 0,01 mikrograma po litri.

**Grafikon 5.** Prikaz pojavnosti organoklornih pesticida u vodi na području uz HE Varaždin





## 7. RASPRAVA

Obrađeni su rezultati ispitivanja nadzemnih voda koje koriste hidroelektrane na rijeci Dravi u Republici Hrvatskoj, a obuhvaća 3 akumulacijske hidroelektrane: HE Čakovec, HE Dubrava i HE Varaždin.

Ekološko stanje površinskih voda utvrđeno je biološkim pokazateljima, kemijskim i fizikalno-kemijskim pokazateljima. Ocjena stanja vodnog tijela na osnovi bioloških pokazatelja, kemijskih te fizikalno-kemijskih pokazatelja određuje se za točku mjerenja putem prosječnih godišnjih vrijednosti koji se ispituju više puta godišnje. Ekološko stanje površinskih voda u okolici svih triju hidroelektrana ocjenjeno je dobrim do vrlo lošim. Ekološko stanje tijela površinske vode predstavljeno je najnižom od ocjena u odnosu na biološke pokazatelje, te za kemijske i fizikalno kemijske pokazatelje.

Korištenjem pesticida čovjek sprječava širenje bolesti, štetnika i nametnika. Povećana upotreba sredstava za zaštitu je tijekom proljeća. Istraživanje se provodi u vrijeme proljeća jer se budi životinjski svijet, biljke počinju rasti, voćnjaci pupaju. Tlo se obrađuje kako bi bilo spremno za sadnju. Pojačana je upotreba kemijskih sredstava za suzbijanje različitih nametnika i štetočina. Također su utvrđeni u kasno ljeto, to je doba vegetacije. Biljke sazrijevaju, a pesticidima se provodi zaštita površinskih dijelova biljaka i sjemena. U našoj se državi veliki postotak teritorija poljoprivredno iskorištava. Ljudi više koriste pesticide kako bi zaštitili svoje usjeve i kulture za daljnji rast. No, kada se prirodni životni prostori pretjerano preoravaju i tretiraju kemijskim sredstvima za suzbijanje štetnika, životinje i biljke na njima teško mogu preživjeti.

U urbana tla dospijevaju taloženjem iz zraka i to kao posljedica emisija iz industrije. U zrak dospijevaju u plinskoj fazi. Pesticidi su prisutni u kiši i snijegu pa čak i onom Južnog i Sjevernog pola. Tamo dospijevaju isparavanjem česticama prašine, magle, vodene pare. Pesticidi onečišćuju i tlo gdje se čvrsto vežu na čestice tla koje se ponašaju kao okolišni skupljači i rezervoari opasnih onečišćujućih tvari pa je tlo i identificirano kao najznačajniji sakupljač (akumulator) postojanih organskih onečišćujućih tvari koje se kreću između zraka i tla. Tlo postaje sekundarni izvor onečišćenja koje prelazi u vodu, biljke,

konzumente biljaka ili dijelova biljke, životinje i na kraju čovjeka. Pesticidi mogu biti otopljeni u tekućoj fazi i transportirani u dublje slojeve tla i podzemnu vodu, a njome u kopnene vode: rijeke i jezera. Špricanjem pesticidi dolaze u tlo gdje se talože što dovodi do bioakumulacije. Ispiranjem poljoprivrednih površina dospijevaju i u vode, gdje predstavljaju problem zbog onečišćenja pitke vode.

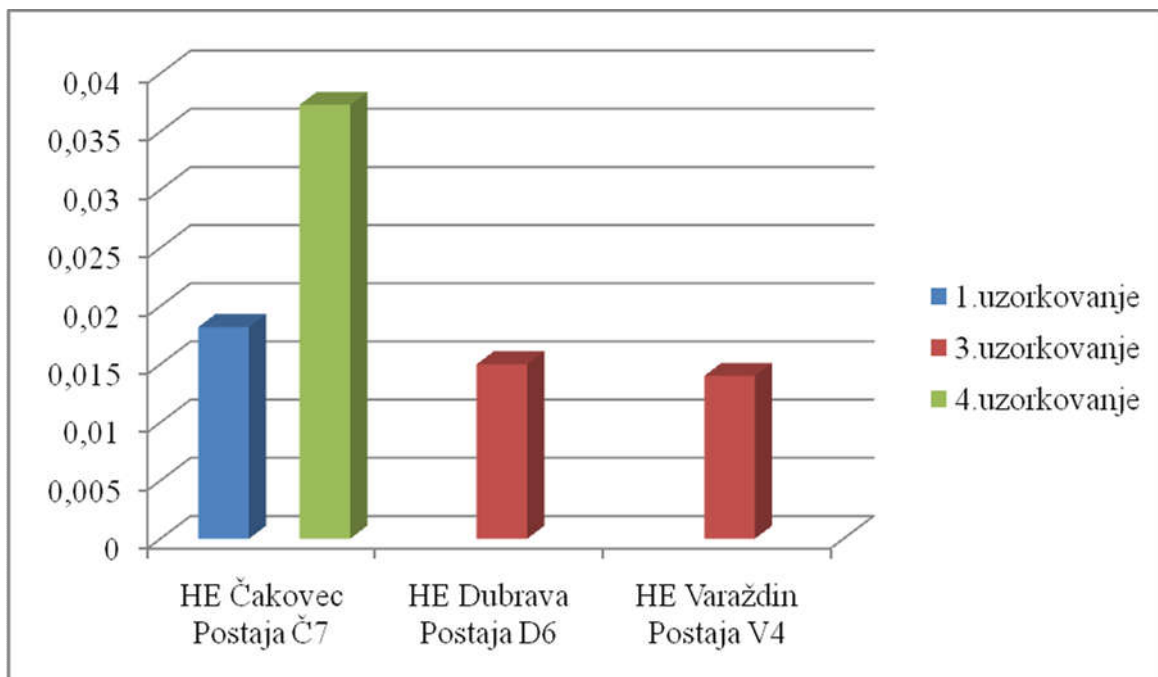
Tablicom 10. prikazana je prisutnost pesticida po postajama i datumu uzorkovanja na trima hidroelektranama. Od ispitanih 25 lokacija, zabilježena je pojavnost samo na trima postajama nadzemnih voda Č7, D6 i V4. Vode nisu sustavno opterećene pesticidima, već se pesticidi pojavljuju u proljeće i kasno ljeto samo na pojedinim lokacijama.

**Tablica 10.** Prikaz prisutnih pesticida po postajama i datumu uzorkovanja na cijelom proizvodnom području hidroelektrana

	<b>Postaje uzorkovanja</b>	<b>Datum uzorkovanja</b>	<b>µg/l</b>
<b>Hidroelektrana Čakovec</b>	Č7 - desni drenažni kanal nakon utoka otpadnih voda	1.uzorkovanje: 23.05.2012.	0,0182
		4.uzorkovanje: 21.11.2012.	0,0373
<b>Hidroelektrana Dubrava</b>	D6 - staro korito - biološki minimum, prije utoka Plitvice	3.uzorkovanje: 12.09.2012.	0,015
<b>Hidroelektrana Varaždin</b>	V4 - staro korito - biološki minimum, nakon upusta vode šećerane	3.uzorkovanje: 11.09.2012.	0,014

Grafikon 5. prikazuje podatke iz tablice 10. Iz okolnih poljoprivrednih površina tijekom proljeća i jeseni ispiru se pesticidi, dospijevaju u tlo te se putem oborinskih voda unose u tijela kopnenih voda. Pojavljuju se u malim količinama, ali ni to ne smijemo zanemariti jer pesticidi predstavljaju veliku opasnost za čitav okoliš, zbog svojstva bioakumulacije.

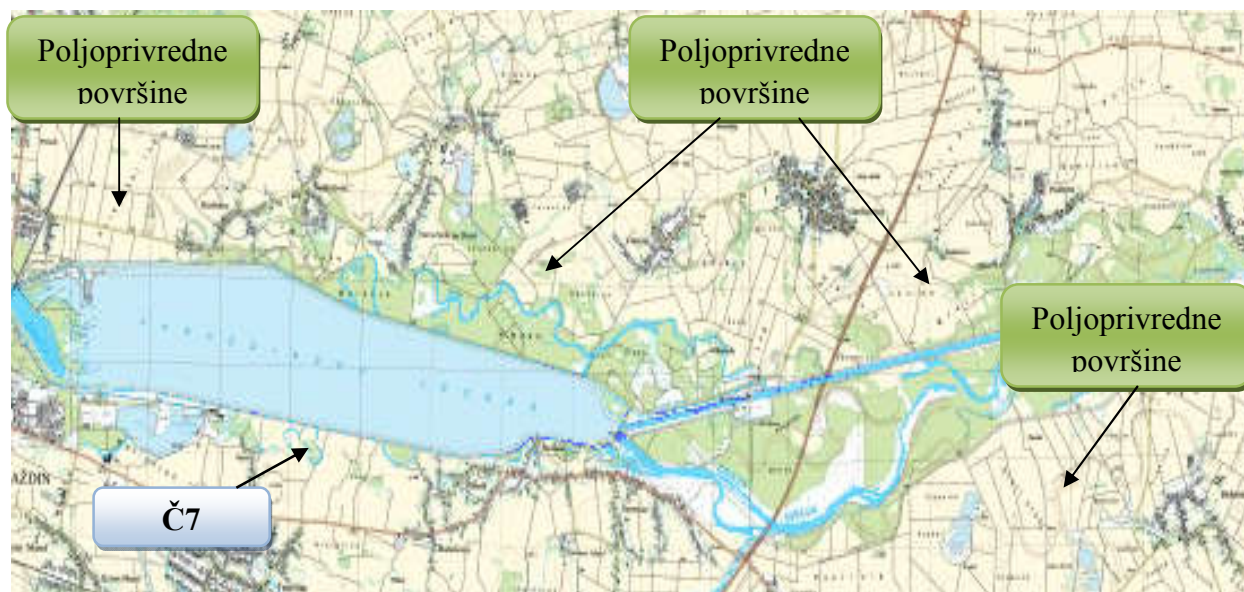
**Grafikon 6.** Prikaz prisutnih pesticida na cijelom području hidroelektrana



Kemijsko stanje vodnog tijela s obzirom na listu prioriternih tvari klasificira se s obzirom na pokazatelje iz Priloga 3A Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 89/10). Od pokazatelja nabrojanih u tom prilogu ovim ispitivanjem obuhvaćen je jedino DDT kao organoklorni pesticid, čija je prosječna godišnja koncentracija na svim mjernim postajama niža od standardne, stoga bi se prema tom parametru stanje vode klasificiralo kao dobro kemijsko stanje u odnosu na listu prioriternih tvari [26].

## 7.1. Postaja Č7

Na slici 8. prikazana je akumulacija hidroelektrane Čakovec na rijeci Dravi. Označena je postaja Č7 - Drava nakon utoka desnog drenažnog kanala akumulacijskog jezera HE Čakovec, koji rijeku opterećuje otpadnom vodom kanalizacije grada Varaždina i industrijske zone u Trnovcu.



*Slika 9. Područje HE Čakovec*

U akumulacijskoj zoni hidroelektrane Čakovec, utvrđena je prisutnost pesticida na postaji Č7. To je desni drenažni kanal u koje se dreniraju podzemne vode, a ulijeva se u staro korito rijeke ispod brane. Taj kanal je prijemnik otpadnih voda grada Varaždina koje su pročišćavane na postojećem mehaničko-biološkom uređaju za pročišćavanja otpadnih voda. Uz pročištač nalazi se nova poduzetnička zona Trnovec. Uzorak vode se uzima nizvodno od prihvata otpadnih voda.

Da bi stvorio obradive površine, čovjek stvara nove biocenoze<sup>5</sup>. Agrarna biocenoza nastaje kultiviranjem prirodnih područja, što je vidljivo upravo uz rijeku Dravu i njene akumulacije. To su oranice, pašnjaci, vrtovi, voćnjaci i povrtnjaci koji se nalaze većim

<sup>5</sup> Biocenoza je zajednica organizama različitih vrsta biljki, životinja, gljiva i mikroorganizama u jednom ograničenom životnom prostoru.

dijelom uz akumulaciju. Na oranicama se uzgaja jedna vrsta biljaka te se mora redovito održavati, što zahtijeva znatna materijalna sredstva – korištenje umjetnih gnojiva i pesticida. Tlo se mora obrađivati, natapati i obogaćivati umjetnim gnojivima. Pesticidi mogu biti otopljeni u tekućoj fazi i transportirani u dublje slojeve tla i podzemnu vodu, a njome u kopnene vode: rijeke i jezera.

Pesticidi se najčešće pojavljuju na ovoj postaji i najveća zabilježena koncentracija pesticida od 0,0373 mikrograma po litri je upravo na ovoj postaji, čime možemo pretpostaviti da su otpadne vode iz industrije i grada opterećene pesticidima. Vidljivo je da se pesticidi ne razgrađuju u procesu mehaničko – biološke obrade otpadnih voda.

## 7.2. Postaja D6

Stanje kakvoće vode Plitvice nije zadovoljilo propisanu kategoriju i ukazivalo je na prevladavajuće onečišćenje s poljoprivrednih površina. Zabilježeno je lošije stanje u odnosu na mikrobiološke pokazatelje, što znači da su vodena tijela recipijenti komunalnih voda. Naselja čije su otpadne vode u planu za priključenje na Plitvicu trebaju istovremeno rješavati i njihovo pročišćavanje, jer Plitvica zbog malog protoka ne može autopurifikacijom<sup>6</sup> održavati kvalitetu vode u slučaju dodatnog opterećenja. Iz tog razloga ne smije se dozvoliti priključivanje na Plitvicu onih sustava odvodnje koji istodobno nemaju izgrađen uređaj za pročišćavanje.

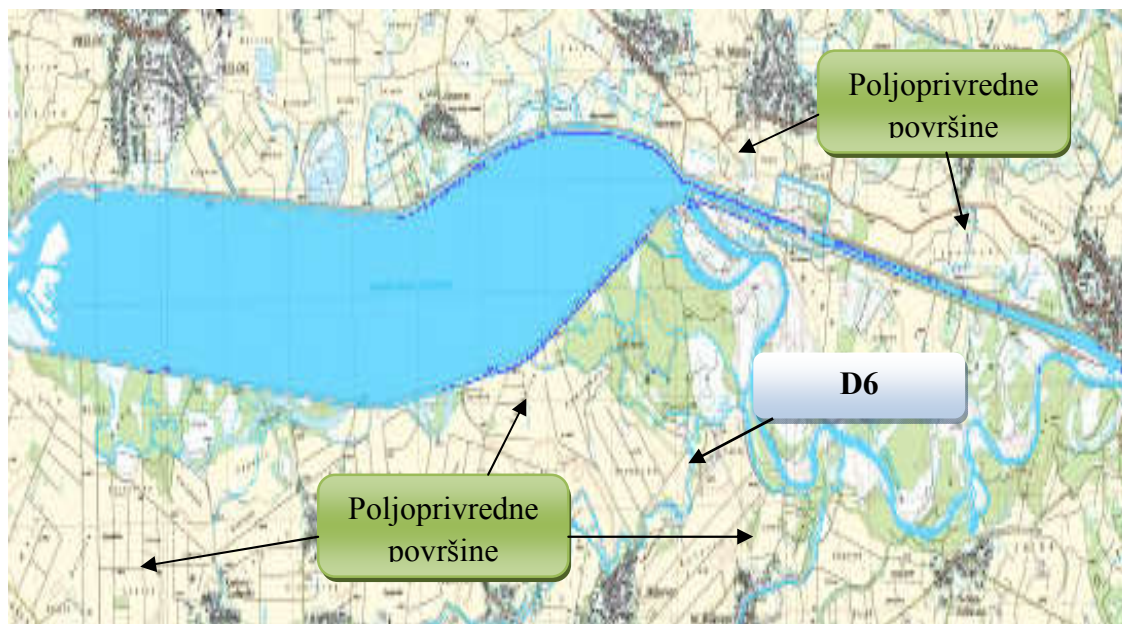
Slika 9. prikazuje prostor dijela toka rijeke Drave s preglednom topografskom kartom akumulacije Dubrava. Obilježena je postaja D6 – staro korito Drave, prije utoka Plitvice. Dionice starog korita Drave osjetljivije su na onečišćenja od derivacijskih kanala zbog povremenog minimalnog protoka uvjetovanog radom hidroelektrana i prihvatom otpadnih i oborinskih voda. Oborinske vode sa okolnih poljoprivrednih površine isperu pesticide te ih unose u površinske vode (kanal, stari tok). Sva vodena tijela HE Dubrava okružena su intenzivno obrađenim poljoprivrednim površinama, posebice na južnom dijelu. Na

---

<sup>6</sup>Autopurifikacija je proces samopročišćavanja vode koji slijedi iz svojstva vode da prirodnim putem neutralizira onečišćenja i održi povoljnu kakvoću vode.

---

sjevernom dijelu akumulacije, uz naselje Sv. Mariju, nalaze se voćnjaci sa čijih se površina mogu pesticidi ispirati u tlo i kopnene vode.



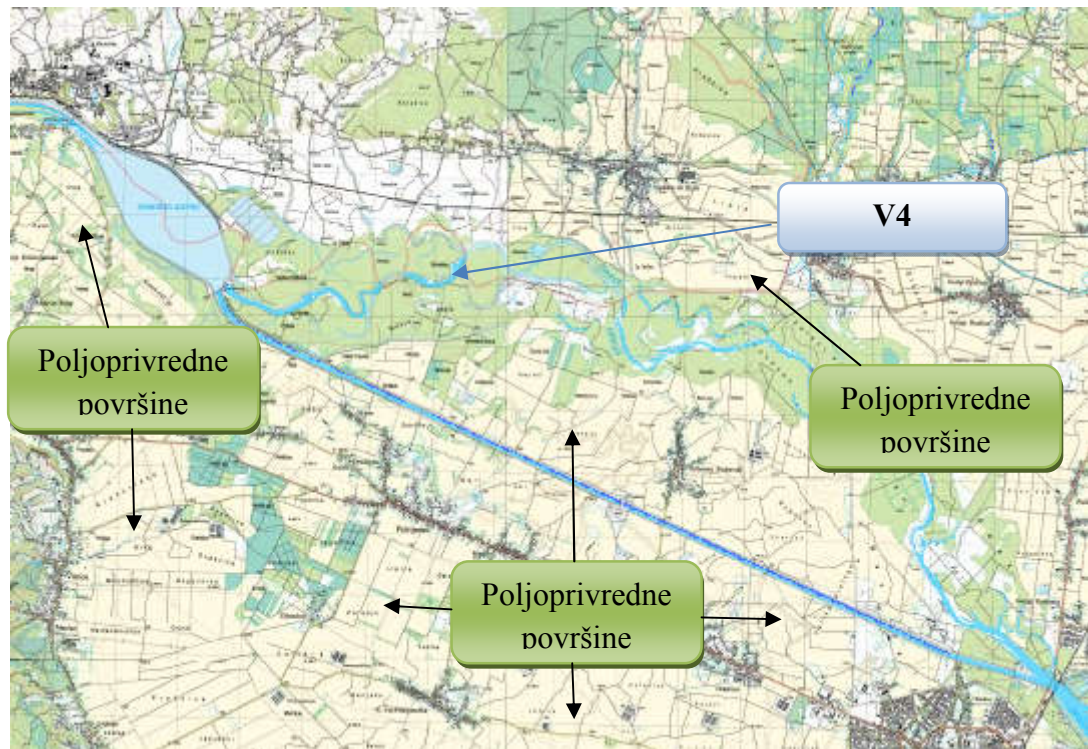
*Slika 9. Područje HE Dubrava*

Akumulacijsko jezero Dubrava proteže se od Otoka, a završava prije Svete Marije gdje je akumulacijsko jezero na višoj nadmorskoj visini od okolnog tla. Za pretpostaviti je da zbog sposobnosti samopročišćavanja u akumulacijama ne detektiramo pesticide.

### 7.3. Postaja V4

Dionica Drave u Varaždinskoj županiji što je prikazano slikom 10., glavninu svojih onečišćenja prima iz Slovenije i nizvodno od ušća Bednje. Situacija na dionicama starog korita Drave nizvodno od akumulacijskih jezera znatno je drugačija i nepovoljnija obzirom na njihov kapacitet prihvaćanja onečišćenja. Ove dionice Drave zbog minimalnog protoka uvjetovanog radom hidroelektrana znatno su osjetljivije na onečišćenja od derivacijskih kanala. Dolazi do sve većeg opterećenja sedimenta akumulacijskih jezera štetnim i toksičnim tvarima, što dokazuju biološki pokazatelji. Tijekom dužih sušnih razdoblja i niskih vodostaja na ovim je dionicama rijeke primjetna ubrzana eutrofikacija<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> Eutrofikacija podrazumijeva praćenje primarne proizvodnje organske tvari u odnosu na tipičnu razinu za šire područje uslijed stalnog vanjskog unosa hranjivih soli.



*Slika 10. Područje HE Varaždin*

Pesticidi se akumuliraju u sedimentima, pa bi se njihove najviše koncentracije se očekivale u akumulaciji HE Varaždin. Međutim, pesticidi se pojavljuju u površinskim vodama starog korita rijeke Drave nizvodno od akumulacijskog jezera. Lokacija uzorkovanja okružena je poljoprivrednim površinama te se može zaključiti da pojava pesticida povezana sa unosom preko oborinskih voda. Oborinske vode ispiru poljoprivredne površine te donose pesticide u staro korito rijeke.

## 8. ZAKLJUČAK

U današnje vrijeme uporaba pesticida predstavlja jedan od najvećih izvora onečišćenja u okolišu. Posljedica prekomjerne upotrebe pesticida kao agro – tehničke mjere u zaštiti poljoprivrednih usjeva je njihova prisutnost u svim sastavnicama okoliša, vodi, tlu i zraku. Spora razgradnja nekih pesticida dovodi do njihovog nakupljanja u ekosustavu i bioakumulacije. Osim što negativno djeluju na ljudsko zdravlje, izazivaju poremećaje u životnim zajednicama, ali je također pogođena i mikroflora tla, što se očituje smanjenjem biološke raznolikosti tla.

Praćenje pesticida u površinskim vodama na proizvodnom području hidroelektrana Sjever provodi se redovito svake godine. Najviše podataka prikupljeno je u posljednjih dvadesetak godina određivanjem pesticida u površinskim i podzemnim vodama. Mjerenja u 2012. godini pokazuju da se koncentracije pesticida ne pojavljuju tijekom cijele godine, što se vidi iz grafikona 3, 4 i 5, već samo u drugom dijelu vegetativnog razdoblja. Pesticidi se pojavljuju u površinskim vodama okruženim oranicama i vodi koja je recipijent otpadnih voda pročištača. Tretiranjem poljoprivrednih površina pesticidima u kasno proljeće i tijekom ljeta, kada se i pojavljuju pesticidi u površinskim vodama, zaključujemo da su pesticidi iz tla u površinske vode prešli ispiranjem. Pesticidi se talože u tlu u biljkama čime se narušava mikrobiološka ravnoteža i aktivnost tla te smanjuje prinos kultura koje se siju narednih godina.

Koncentracije organoklornih pesticida u ispitivanim uzorcima pojavljuju se u malim količinama, ali njihova povremena pojava tijekom godine ukazuje da postoji opasnost od onečišćenja površinskih voda nepotpunim pročišćavanjem otpadnih voda i ispiranjem pesticidima tretiranog zemljišta. Onečišćenje voda pesticidima možemo spriječiti kontroliranom uporabom umjetnih gnojiva i pesticida te uvođenjem najnovijih tehnologija pročišćavanja otpadnih voda.

Kontinuirano obrazovanje osoba u distribuciji i primjeni pesticida, savjetovanje korisnika pesticida u seoskim kućanstvima, ali i podizanje svijesti javnosti o opasnostima za okoliš i zdravlje koji mogu proizaći iz nekontrolirane primjene pesticida, jedna je od bitnih zadaća društvene zajednice.



---

## 9. LITERATURA

- [1] Puntarić D., Maja Miškulin, Jasna Bošnjir i suradnici, 2012.god., Zdravstvena ekologija, Medicinska naklada, Zagreb
- [2] E-pesticidi, <http://www.pbf.unizg.hr/content/download/10696/50057/version/1/file/EPesticidi.pdf>, preuzeto: 23.06.2015.
- [3] Pesticidi u RH, [http://web.zpr.fer.hr/ergonomija/2005/kustura/pdf/pest\\_u\\_rh.pdf](http://web.zpr.fer.hr/ergonomija/2005/kustura/pdf/pest_u_rh.pdf), preuzeto: 23.06.2015.
- [4] Springer P. Oskar, Daniel Springer, 2008.god., Otrovani modrozeleni planet, Meridijani, Samobor
- [5] Bioinstitut d.o.o. (2012.), Izvješće o fizikalno - kemijskim i mikrobiološkim ispitivanjima nadzemnih i podzemnih voda hidroelektrane Čakovec u 2012. godini, Čakovec
- [6] Bioinstitut d.o.o. (2012.), Izvješće o fizikalno - kemijskim i mikrobiološkim ispitivanjima nadzemnih i podzemnih voda hidroelektrane Dubrava u 2012. godini, Čakovec
- [7] Bioinstitut d.o.o. (2012.), Izvješće o fizikalno - kemijskim i mikrobiološkim ispitivanjima nadzemnih i podzemnih voda hidroelektrane Varaždin u 2012. godini, Čakovec
- [8] Briški F., Zaštita okoliša, preuzeto: 12.04.2015.
- [9] HEP proizvodnja, <http://www.hep.hr/proizvodnja/osnovni/hidroelektrane/sjever/> preuzeto: 20.03.2015.
- [10] Što su pesticidi, <http://www.pestid.hr/sto-su-pesticidi>, preuzeto: 20.03.2015.
- [11] Pravilnik o metodama uzorkovanja za provedbu službene kontrole ostataka pesticida u i na proizvodima biljnog i životinjskog podrijetla, preuzeto: 19.07.2015.
- [12] web preglednik: ARKOD
- [13] Zakon o vodama, (NN 63/11)
- [14] Hranjec-Purić M., 2005., Drava u Međimurju još uvijek živi, tiskanica Ritonja, Čakovec
- [15] Zakon o održivoj uporabi pesticida, NN 14/14
- [16] Odluka o prihvaćanju nacionalnog plana za provedbu Stockholmske konvencije o

postojanim organskim onečišćujućim tvarima, Narodne novine – Međunarodni ugovori, broj 11/2006

- [17] Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta ( NN 66/11, 47/13)
- [18] Plan upravljanja vodnim područjima 2016. – 2021., Hrvatske vode
- [19] Emisija onečišćujućih tvari u zraku na području Republike Hrvatske za 2002. godinu, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva
- [20] Grgić P., 2014., Utjecaj poljoprivrednih aktivnosti na okoliš, Osijek
- [21] Voća N., 2005., Izvješće o stanju okoliša u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2005. – 2008.
- [22] Sekulić P., Kastori R., Hadžić V., 2003., Zaštita zemljišta od degradacije, Novi Sad
- [23] Fanuko N., 2005., Ekologija, Poreč-Rijeka
- [24] [www3.syngenta.com/country/hr/cr/Syngentin\\_program/Sredstva\\_za\\_zastitu\\_bilja/Fungicidi/Pages/Nordox\\_75\\_WG.aspx](http://www3.syngenta.com/country/hr/cr/Syngentin_program/Sredstva_za_zastitu_bilja/Fungicidi/Pages/Nordox_75_WG.aspx)
- [25] Ožanić N., Navodnjavanje i zone sanitarne zaštite izvorišta vode za piće na krškom području, Građevinski fakultet Sveučilišta u Rijeci
- [26] Izvješće o stanju okoliša Varaždinske županije za razdoblje od 2010.-2013. godine, 2014., Varaždin
- [27] Izvješće o stanju okoliša Međimurske županije, 2014.