

Utjecaj pesticida na ekosustave

Torsten, Thomas

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:128:857550>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-17**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

ODJEL LOVSTVA I ZAŠTITE PRIRODE

STUDIJ LOVSTVA I ZAŠTITE PRIRODE

TORSTEN THOMAS

UTJECAJ PESTICIDA NA EKOSUSTAVE

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, 2017.

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL LOVSTVA I ZAŠTITE PRIRODE
STUDIJ LOVSTVA I ZAŠTITE PRIRODE**

TORSTEN THOMAS

UTJECAJ PESTICIDA NA EKOSUSTAVE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

**Dr. sc. Nina Popović, prof. v. š.
Ines Cindrić, v. pred.**

Karlovac, 2017.

Sažetak:

Intenzivna poljoprivredna proizvodnja koja se razvila u prošlom stoljeću, kao i druge biotehničke djelatnosti, zahtijeva primjenu pesticida različitih svojstava i namjena. Uz pozitivne učinke pesticida, u smislu zaštite usjeva od bolesti i nametnika, što u konačnici donosi dobar urod poljoprivrednih kultura, postoji i štetan utjecaj pesticida na okoliš. Aktivne tvari pesticida koji se koriste, transportiraju se zrakom, vodom i tlom te se šire i deponiraju unutar ekosustava, ugrožavajući time floru i faunu. Dugo nakon njihove primjene te štetne tvari mogu zaostati u okolišu te dospjeti izravno u prehrambeni lanac. Osim biljnog i životinjskog svijeta direktno je ugroženo i ljudsko zdravlje. Zbog toga se danas poduzima niz mjera i postupaka kojima se okoliš nastoji zaštititi od dalnjeg onečišćenja. Jedna od novih, tzv. „zelenih tehnologija“ koja se koristi za uklanjanje pesticida s onečišćenih područja je fitoremedijacija.

Ključne riječi: pesticidi, onečišćenje okoliša, fitoremedijacija

Abstract:

Intensive agriculture developed in the last century and other biotechnical activities require the application of pesticides of different characteristics and purposes. Besides the positive effect of pesticides, which is to protect crops from diseases and pests, which finally leads to good yield, there is a large adverse impact of pesticides on the environment. Active pesticide compounds are being transported through air, water and soil, spread and deposited within ecosystems, threatening flora and fauna. Long after pesticides application, harmful substances may lag behind in the environment and directly get into food chain. Besides flora and fauna, human health is also directly threatened. Today, many measures and procedures are undertaken with the purpose to protect the environment from pollution. One of the new „green technologies“ which is used to remove pesticides from polluted areas is phytoremediation.

Key words: pesticides, environmental pollution, phytoremediation

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. Definicija | 3 |
| 2.2. Povijest primjene i razvoja | 4 |
| 2.3. Podjela pesticida | 6 |
| 2.4. Podjela prema području djelovanja | 7 |
| 2.5. Podjela prema kemijskim osobinama..... | 8 |
| 2.6. Perzistentna organska onečišćivila..... | 8 |
| 3. STANJE U REPUBLICI HRVATSKOJ | 9 |
| 4. DJELOVANJE PESTICIDA | 12 |
| 4.1. Pesticidi u atmosferi | 14 |
| 4.2. Pesticidi u vodi..... | 16 |
| 4.3. Pesticidi u tlu | 17 |
| 5. BIOLOŠKI UTJECAJ PESTICIDA | 18 |
| 5.1. Primjer biološkog utjecaja atrazina u okolišu..... | 20 |
| 6. NOVE METODE ZA UKLANJANJE PESTICIDA IZ OKOLIŠA | 22 |
| 7. ZAKLJUČCI..... | 24 |
| 8. LITERATURA..... | 25 |

POPIS PRILOGA:

1. Popis grafikona:

Grafikon br. 1. Udio insekticida u proizvodnji sredstava za zaštitu bilja u RH 1991.
Godine.....10

2. Popis slika:

| | |
|--|----|
| Slika br. 1 Udio pojedinih pesticida u svakodnevnoj upotrebi..... | 5 |
| Slika br. 2 Ciklus kruženja putem zraka | 15 |
| Slika br. 3 Ciklus kruženja putem podzemnih voda | 16 |
| Slika br. 4 Ciklus kruženja u ekosustavu..... | 17 |
| Slika br. 5 Akumulacija DDT u hranidbenom lancu | 19 |
| Slika br. 6 Tjelesne deformacije izazvane pesticidima kod žaba | 20 |

1. UVOD

Ovaj rad teorijski i pregledno obrađuje tematiku utjecaja pesticida na ekosustave i okoliš općenito. Cilj je analize dosadašnjih spoznaja o ovoj problematici, provedene tijekom izrade ovog rada, da ukaže na odgovorniju primjenu pesticida, kao i na nove metode za uklanjanje pesticida s onečišćenih područja.

Intenziviranjem poljoprivredne proizvodnje te razvojem kemijske industrije nakon drugog svjetskog rata pesticidi su postali nezaobilazni u suzbijanju nametnika i štetočina te bez primjene pesticida ne bi bilo stabilnih i kvalitetnih poljoprivrednih prinosa. Poljoprivreda je najveći potrošač pesticida pa se najčešće i spominje u kontekstu pozitivnog i negativnog utjecaja pesticida na okoliš.

Zbog široke i često neprikladne primjene pesticida, funkcioniranje ekosustava postaje narušeno. Onečišćenje okoliša, a tu se ponajprije misli na onečišćenje tla, površinskih i podzemnih voda te vodne tokove, posljedično ima štetan utjecaj na biljni i životinjski svijet, a na vrhu hranidbenog lanca i čovjeka.

Djelovanje pesticida je dugotrajno, tako da su posljedice vidljive godinama nakon primjene. Uz toksičnost i postojanost dodatni problem predstavlja njihova akumulacija u živim organizmima u masnom tkivu (tzv. zakašnjela toksičnost) i što se nepromijenjeni lako prenose na udaljena područja na kojima nikada nisu korišteni. Najveći problem predstavlja činjenica da iznimno mali postotak primijenjenih pesticida djeluje selektivno na ciljani organizam, dok ostatak postaje sastavnim dijelom biogeokemijskih ciklusa kruženja tvari ili pak stvara vlastite cikluse kruženja u okolišu. Upotreboru pesticida, posebice onih neselektivnih, zabilježen je negativan utjecaj na floru i faunu onečišćenih područja. Utjecaj pesticida na ljudsko zdravlje još nije u potpunosti istražen.

U Republici Hrvatskoj pesticidi se kao jedna od grupe postojanih organskih onečišćavala (POO) dijele obzirom na vrijeme proizvodnje i primjene u RH na tri skupine:

- a) one koji nikada nisu imali dozvolu za promet u Republici Hrvatskoj (mireks),

- b) one koji su se masovno proizvodili i koristili i zabranjeni su prije 20 i više godina (DDT, heksaklorbenzen, klordan, heptaklor, aldrin, dieldrin, endrin, toksafen),
- c) one koji su bili u primjeni do nedavno (lindan).

Većina pesticida iz skupine postojanih organskih onečićavala uvrštenih u listu Stockholmske konvencije zabranjeni su u Republici Hrvatskoj krajem šezdesetih i sedamdesetih godina 20. stoljeća, kao i u Europskoj uniji. Danas u Republici Hrvatskoj dozvolu za promet imaju ukupno 743 sredstva za zaštitu bilja i 280 aktivnih tvari od kojih niti jedna nije uvrštena u listu perzistentnih organskih onečićavala Stockholmske ili Rotterdamske konvencije (ANONYMOUS 2017).

Pravi izazov upravo je u traženju načina proizvodnje i primjene pesticida koji neće akumulacijom štetnih tvari dugoročno kontaminirati zemlju, vodu i zrak u razinama štetnim za cijeli ekosustav. Osnovni problem vezan uz pesticide i njihovu primjenu je poznavanje vrlo uskog kruga negativnog djelovanja jer korisnici se zadovolje s trenutačnim rezultatom (uništenjem patogena) i često se ne razmišlja o svim interakcijama i međuzavisnostima koje takva akcija ima dugoročno.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Definicija

Pesticidi su proizvodi kemijskog ili biološkog porijekla koji su namijenjeni zaštiti ekonomski značajnih biljaka i životinja od korova, bolesti, štetnih insekata, grinja i drugih patogena. Pod štetnošću se podrazumijeva ekomska šteta u poljoprivredi i industriji - smanjenje prinosa ili količine i kvaliteta dobivene hrane. Štetnost nije biološka, niti ekološka osobina organizama. Svaka uporaba pesticida sa sobom nosi negativne posljedice na ekosustav u kome se primjenjuje, te se također javljaju i posljedice na okolne ekosustave. Smanjenje upotrebe pesticida je jedan od temelja održive poljoprivrede i ideja održivog korištenja prirodnih resursa.

Prema Zakonu o održivoj upotrebi pesticida (NN 14/14) pesticidi su kemijski proizvodi ili proizvodi biološkog podrijetla namijenjeni za:

- suzbijanje ili sprječavanje napada štetnika i uzročnika bolesti (insekticidi, fungicidi)
- uništavanje neželjenih vrsta biljaka i korova (herbicidi)
- djelovanje na životne procese biljaka na način različit od sredstava za ishranu bilja (defolijanti, desikanti, retardanti, sredstva za prorjeđivanje, sprječavanje preranog otpadanja plodova)
- poboljšavanje djelovanja navedenih pesticida

U svijetu je poznato oko 1600 aktivnih tvari koja imaju pesticidna svojstva, te oko 35000 formuliranih komercijalnih preparata.

Pesticidi prema kemijskom sastavu:

1. neorganske tvari koje potječu iz biljaka, bakterija i gljiva
2. organske sintetske tvari
 - organoklorirani pesticidi: DDT (diklor-difenil-trikloretan), dieldrin, HCC-lindan, PCB (poliklorirani bifenili)
 - organofosforni pesticidi

- trialini
- derivati fenoksi-ugljične kiseline
- piretroidi i dr.

2.2. Povijest primjene i razvoja

Prve zapise o primjeni sumpornih spojeva za suzbijanje kukaca imamo već kod drevnih Sumerana. U antičkom svijetu korištena su sredstva kao što je duhan radi zaštite usjeva od štetočina.

U 19. st. sigurnijim poznavanjem biljnih bolesti i štetočina, počinje razvoj sredstava za zaštitu bilja. Polovinom 19. stoljeća bili su u značajnijoj upotrebi nikotin, piretrin, rotenoidi, a primjenjivan je i petrolej te arsenovi preparati i cijanovodična kiselina.

Prvi nemetalni, organski insekticid, antinonin, upotrijebljen je u Njemačkoj 1892.g. u suzbijanju omorikovog prelca, ali se zbog visoke toksičnosti nije dugo održao. Tridesetih godina prošlog stoljeća primjenjivani su i fenotiazin, nitrokarbazoli i tiocijanati.

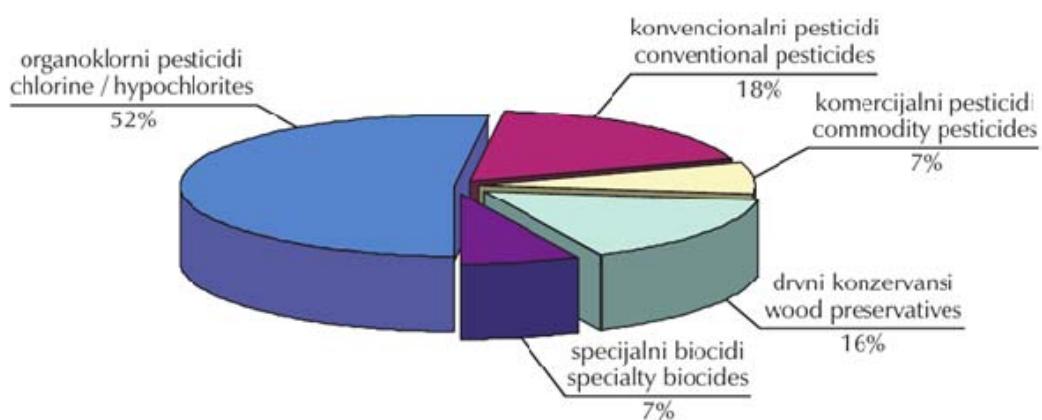
Revolucija u upotrebi pesticida počinje 40-ih godina prošlog stoljeća, točnije početkom komercijalne proizvodnje DDT-a koji se upotrebljavao u cijelom svijetu, kako u zaštiti bilja tako i u općoj higijeni (borba protiv malarije, tifusa itd.).

Prve generacije pesticida bile su na osnovi teških metala (Cu, Zn, Cd i Pb) koji dugoročno utječu na plodnost tla pri čemu najveću ulogu i izravan učinak ima njihova biopristupačnost i pokretljivost. Kasnije ih zamjenjuju sintetski organski pesticidi, a danas se teži uporabi neperzistentnih pesticida koji ne ostaju dugo u okolišu i time su manje štetni.

Najbolje proučeni pesticid je DDT, insekticid koji je dugo vremena prezentiran kao apsolutno neškodljiv, a kasnije je utvrđen cijeli niz štetnih učinaka na ljudski organizam uslijed njegove primjene. Na kukce djeluje kao kontaktni otrov. Posjeduje visoku bioakumulativnu sposobnost i taloži se u mišićima i kostima, a

pošto se rastvara i u mastima, akumulira se u organima bogatim mastima, zbog čega su izrazito izložene nadbubrežne žlijezde, štitnjača i testisi.

Nakon diklor-difenil-trikloretana (DDT) dolazili su sve jači insekticidi (lindan, dieldrin, tepp, karbamati, piretroidi) tako da se postavlja pitanje tko se brže prilagođava otrovima - kukci ili ljudi. Insekticidi zbog svoje lipofilne prirode brzo prodiru u prehrambene lancе i tamo se dugo zadržavaju.



Slika 1. Udio pojedinih pesticida u svakodnevnoj upotrebi

(Izvor: ĐOKIĆ i sur., 2012)

Razina insekticida u namirnicama nalazi se pod kontrolom (monitoring sustav) utvrđivanjem normativa, odnosno tzv. prihvatljivog unosa, tj. najveće količine koja ne izaziva toksične efekte. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) i Organizaciji za hranu i poljoprivredu (FAO), za DDT prihvatljiv je dnevni unos od 700 mcg. Uzorci iz mnogih zemalja trećeg svijeta (Gvatemala) još uvijek pokazuju razine daleko iznad dopuštenih količina.

Primjena herbicida, koja osim što je poboljšala uspješnost borbe proizvođača s korovima, s druge strane je nažalost izazvala zagađenje vodenih površina te su ostaci herbicida u okolišu postali potencijalna opasnost za živi svijet u vodi, zemlji i zraku, uključujući i čovjeka. Pesticidi niske toksičnosti, kao atrazin (2-klor-4-etylamin-6-izopropilamin-s-triazin) koji je endokrini disruptor i vrlo je postojan u

prirodi mogu biti potencijalni toksikanti, stoga više pažnje treba obratiti na točnu prosudbu o toksičnosti svakog pojedinog spoja i ta saznanja ugraditi u zakonske propise o smanjenim dozvoljenim koncentracijama u hrani, a samim tim i restrikcije pri primjeni. Postoje i mogućnosti primjene alternativnih metoda zaštite (npr. mlječni preparat - gljivice, unos prirodnih predatora - bubamara za lisne uši, kombiniranom sadnjom pojedinih povrtlarskih kultura) koje se temelje na biotehnološkim postupcima, koji će omogućiti da biljke same postanu otporne na štetočine. Time će se smanjiti korištenje i riješiti neki postojeći problemi toksičnosti agrokemikalija (KNIEWALD, 2001, KLIPČIĆ, D., 2007).

2.3. Podjela pesticida

Pesticide prema namjeni dijelimo prema ciljanim skupinama štetnika koje suzbijamo i prema porijeklu aktivne tvari u pesticidu.

Podjela prema ciljanim skupinama štetnika na koje se primjenjuju (ANONYMOUS(2011)b):

1. Mikrobiocidi (protiv mikroorganizama)

- virocidi
- baktericidi

2. Fitocidi (protiv biljaka i gljiva)

- fungicidi – protiv gljiva
- herbicidi- primjena protiv korovne vegetacije
- algicidi- suzbijanje algi u bazenima, na brodovima, na zidovima

3. Zoocidi (protiv životinja)

- insekticidi - neselektivni (ubijaju sve kukce) i selektivni (u smislu faze života)

- rodenticidi – neselektivni (muricidi protiv miševa, raticidi protiv štakora)
- akaricidi- protiv pauka i grinja
- nematocidi- protiv gujavica
- limacidi- protiv puževa
- avicidi- protiv ptica

4. Homocidi (bojni otrovi)

Prema porijeklu aktivne tvari:

1. ORGANSKI

- nitrofenoli i anilini
- herbicidi hormonskog tipa - fenoksiocene kiseline
- benzenske i fenil-octene kiseline
- haloalifatske kiseline
- nitrili
- amidi
- aril-karbamati
- supstituirana urea
- tiokarbamati i ditiokarbamati
- heterociklički spojevi - pirimidini (uracili), triazini (atrazin)
- tiokarbonati
- derivati glicina
- organsko arsenski spojevi
- ulja

2. ANORGANSKI

- amonijev sulfat
- amonijev tiocijanat
- kalcijev cijanamid
- natrijев cijanat
- natrijev klorat
- sumporna kiselina

2.4. Podjela prema području djelovanja

Pojedini pesticidi su neselektivni, pa govorimo o tzv. totalnim, drugi su selektivni i djeluju samo na neke vrste ili skupine štetnika. Pesticidi - insekticidi djeluju dodirno (kontaktni), želučano (digestivno) ili dišno (fumigantno). Sistemični pesticidi djeluju na insekte preko soka biljke (ili tjelesne tekućine organizma koji se štiti).

Svojstva svih pesticida su jako mala topljivost u vodi i niska hlapljivost. Pesticidima se mogu tretirati same biljke ili tlo, te razlikujemo preventivnu i aktivnu primjenu.

2.5. Podjela prema kemijskim osobinama

Po kemijskom sastavu mogu biti raznorodni spojevi počevši od anorganskih, kao što je primjerice bakrov sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) kao jedan od najstarijih fungicida, zatim različiti organofosforni spojevi, te organski spojevi koji sadrže halogene atome.

2.6. Perzistentna organska onečišćivila

Perzistentnost je postojanost ili produženo djelovanje pesticida. Neki pesticidi nakon primjene djeluju na štetočine i uzročnike bolesti kratko, do nekoliko dana, dok je kod drugih djelovanje 10-15 dana i više. Perzistentnost preparata zavisi od osobina pesticida, klimatskih i drugih faktora.

Perzistentna organska onečišćavala (POO) su toksični organski spojevi najčešće sintetskog podrijetla otporni na fotolizu te biološku i kemijsku razgradnju. Uz toksičnost i postojanost najveći problem predstavlja njihova akumulacija u živim organizmima u masnom tkivu te se nepromijenjeni lako prenose na udaljena područja na kojima nikada nisu korišteni. Sredinom prošlog stoljeća masovno su

se proizvodili i koristili pa su velike količine ispuštenе u okoliš, a radi svoje postojanosti predstavljaju dugoročno opterećenje za ekosustave.

3. STANJE U REPUBLICI HRVATSKOJ

Obzirom na primjenu pesticida u Republici Hrvatskoj, mogu se koristiti za sljedeće namjene:

- za zaštitu bilja i biljnih proizvoda,
- za zaštitu životinja od nametnika,
- za suzbijanje štetnih kukaca na ljudima,
- u javnom zdravstvu (komunalna higijena),
- za suzbijanje štetnika drva i tekstila,
- kao predmeti opće uporabe (sprejevi i druge formulacije za uporabu u domaćinstvima s minimalnim učinkovitim količinama djelatnih tvari pesticida).

U RH pesticide se stavlja u promet sukladno odredbama nekoliko različitih zakona i pravilnika koji su u nadležnosti raznih ministarstava. Postoje različite institucije koje na osnovi svojih istraživanja predlažu primjenu pesticida, a nadležno Ministarstvo izdaje Rješenje kojim pesticid dobiva dozvolu za promet. Također, postoje Odredbe o zabrani stavljanja u promet pesticida.

Sukladno Zakonskim odredbama i Nacionalnim akcijskim planom za postizanje održive upotrebe pesticida iz 2013. registrirane su institucije koje obavljaju toksikološke analize aktivnih tvari i gotovih formulacija pesticida (Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Veterinarski fakultet, Prehrambeno biotehnološki fakultet).

U području javnog zdravstva (komunalne higijene) u Zavodu za javno zdravstvo RH obavljaju se istraživanja učinkovitosti pesticida na organizme za čije suzbijanje će se koristiti. Na osnovi obavljenih istraživanja i izrađenog prijedloga Komisija za otrove Ministarstva zdravlja izrađuje mišljenje na osnovi kojeg se izdaje rješenje za promet pesticida. Najduže razdoblje na koje se izdaje dozvola je 10 godina. Nakon određenog razdoblja ponovno se obavljaju toksikološka istraživanja ili

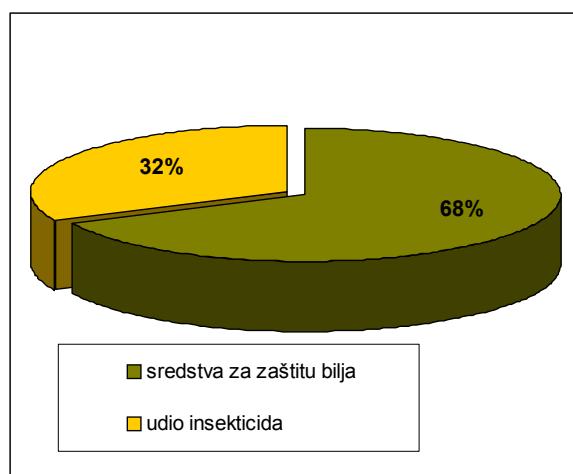
fizikalno kemijska istraživanja. Zavod za javno zdravstvo RH obavlja fizikalno-kemijske analize pesticida kao i ostataka (rezidua) u namirnicama, dok županijski Zavodi za javno zdravstvo određuju prisutnost rezidua pesticida u namirnicama (HAMEL i sur., 2003).

U RH postoje tri proizvođača pesticida: Chromos Agro, Herbos i Veterina, a proizvodnja se sastoji u uvozu aktivne tvari i pripremanju pesticida (preparata) za tržište sukladno rješenju za stavljanje u promet.

Mnoge tvrtke bilo kao predstavnici proizvođača iz inozemstva ili distributeri preparata, pripremljene preparate za tržište uvoze i stavljuju u promet.

Postoje razlike u podacima o potrošnji pesticida u Republici Hrvatskoj, ovisno o izvoru podataka. Tako na primjer prema podacima Ministarstva poljoprivrede u razdoblju od 2004. do 2007. godine uvoz sredstva za zaštitu bilja kretao se od 3.600 do 4.300 tona, a proizvodnja se kretala od 3.800 - 5.400 tona. Zbrojene uvezene i proizvedene količine sredstva za zaštitu bilja u navedenom razdoblju kretale su se od 7.500 do 9.600 tona.

Danas su u Hrvatskoj registrirani brojni preparati koji su postupno zamijenili toksikološki nepovoljne analogne pesticide, među kojima su i POO. Kao zamjena za sredstva na osnovi POO pesticida koriste se 93 aktivne tvari iz skupine piretroida, fosforo-organskih, karbamata te *Bacillus thuringiensis* i drugih toksikološki manje štetnih skupina (HAMEL, 2003).



Grafikon 1. Udio insekticida u proizvodnji sredstava za zaštitu bilja u RH 1991. godine

Brojna ograničenja u svezi primjene pesticida stupila su u RH na snagu 20. listopada 1971. godine radi usklađivanja s agrotehničkim rokovima te su bili dozvoljeni za suzbijanje samo nekih štetnika.

Zbog činjenice da je većina zabrana POO pesticida nastupila prije 20-30 i više godina očekuje se da su razine ostataka POO pesticida u sastavnicama okoliša i među ljudskom populacijom u našoj zemlji niže u odnosu na razvijene i zapadnoeuropejske zemlje, u kojima su puno intenzivnije korišteni.

Ostaci POO pesticida sustavno se prate u vodama sukladno zakonskoj regulativi, dok za ostale elemente okoliša monitoring nije zakonski obavezan. Dio podataka prikuplja se kroz različite projekte ili analizom inspekcijskih uzoraka, ali to se ne obavlja kontinuirano i u okviru nacionalnog programa monitoringa.

Uočene su velike oscilacije u potrošnji organokloriranih insekticida u prošlosti što je rezultat velikog utjecaja klimatskih prilika, plodoreda, nedostatka deviza za uvoz aktivnih tvari ili gotovih sredstava, pojava rezistentnosti, ali i rada izvještajno prognozne službe i primjeni integrirane zaštite bilja.

Zakon o održivoj uporabi pesticida (NN14/14) uređuje Nacionalni akcijski plan za postizanje održive uporabe pesticida, čija je svrha postizanje održive uporabe pesticida, smanjenje rizika i negativnih učinaka od uporabe pesticida na način koji osigurava visoku razinu zaštite zdravlja ljudi i životinja te zaštite okoliša i očuvanja biološke raznolikosti, uvođenje obvezne primjene temeljnih načela integrirane zaštite bilja za suzbijanje štetnih organizama bilja i alternativnih pristupa i tehnika kao što su nekemijske mjere zaštite bilja radi postizanja održive i konkurentne poljoprivrede.

Prema prikupljenim podacima sustavno se prate ostaci POO pesticida u vodama sukladno zakonskoj regulativi, dok za ostale elemente okoliša monitoring nije zakonski obvezatan. No potrebno je sustavno i kontinuirano vršiti monitoring razina pesticida u svim elementima okoliša uz pomoć sofisticirane opreme i izvježbanih stručnjaka.

4. DJELOVANJE PESTICIDA

Utjecaj pesticida na ekosustave je mnogostruk, ovisno o selektivnosti, vremenu njihova raspada i akumulacije u tlu, vodi i zraku kao posljedica višegodišnjeg korištenja. Odražava se utjecajem na floru i faunu, a time i na čovjeka.

Pesticidi se zadržavaju u biljkama i na biljkama nakon tretiranja i kao takvi ulaze u hranidbeni lanac mnogih divljih, ali i domaćih životinja te čovjeka. Mogu se pronaći i u mikroorganizmima koji su na dnu prehrambenog lanca. Izmjenom tvari kroz prehrambeni lanac taj se ciklus ponavlja sve do organizama koji se nalaze na vrhu prehrambenog lanca gdje se može naći i najveća koncentracija pesticida.

Većina pesticida djeluju vrlo štetno na ekosustave, mnogi uzrokuju smrtnost korisnih kukaca, riba, ptica. Većina je kukaca korisna ili bezopasna, ali stradava upotrebotom pesticida koji vrlo nepovoljno djeluju i na korisne tzv. dušične bakterije u tlu, a posljedica je iscrpljenje tla. Mnogi pesticidi ostaju aktivni u okolišu mjesecima, godinama pa čak i desetljećima. Pesticidi se smatraju glavnim izvorom onečišćenja biosfere.

Masovna primjena pesticida u poljoprivredi te javnom zdravstvu i prijevozu su neki od negativnih antropogenih utjecaja na okoliš.

Pesticidi predstavljaju veliku opasnost za biljne i životinske vrste, kako u kopnenim tako i u vodenim ekosustavima. Osim direktnе toksičnosti uzrokuju reproduktivne smetnje, anomalije u razvoju i deformacije kod mладунčadi životinjskih vrsta. Izazivaju smetnje u radu pojedinih ili više organa, njihovo zatajenje te u konačnosti i smrtni ishod ovisno o količini unesenoj u organizam. Konični toksični učinci pesticida se dijele na kožne promjene (dermatitis - iritativni ili alergijski), reproduktivnu toksičnost (sterilnost kod oba spola), neurotoksičnost (djelovanje na živčani sustav) i karcinogenost.

Pesticidi dospijevaju u tlo izravno prskanjem određenog dijela površine, ali i neposredno zbog prijenosa pesticida zrakom ili uslijed navodnjavanja vodom koja je kontaminirana pesticidima. Pesticidi smanjuju biološku raznolikost u tlu te općenito smanjuju kvalitetu tla. Prilikom dugogodišnje primjene pesticida dolazi do narušavanja bioraznolikosti, a zbog dužeg zadržavanja u tlu dolazi do smanjenja njihove razgradnje.

Pesticidi mogu dospjeti u vodu na četiri načina:

- 1) širenjem pesticida izvan područja na kojem su izravno primijenjeni,
- 2) onečićenjem tla putem kiše zbog otjecanja procjednih voda u rijeke, jezera ili podzemne vode,
- 3) ispiranjem tla i otjecanjem u podzemne vode,
- 4) slučajnim ili namjernim izljevanjem ili ispuštanjem u vodu.

Pesticidi smanjuju biološku raznolikost u tlu te općenito smanjuju kvalitetu tla. Prilikom dugogodišnje primjene pesticida dolazi do narušavanja bioraznolikosti, a zbog dužeg zadržavanja u tlu dolazi do smanjenja njihove razgradnje.

Pesticidi vrlo nepovoljno djeluju i na korisne tzv. dušične bakterije u tlu, a posljedica je iscrpljenje tla. Neselektivne pesticide trebalo bi se upotrebljavati samo onda kad ne postoji druga mogućnost obrane od štetnika, što, na žalost, često nije slučaj.

Osim zagađenja vode, tla i zraka, također ometaju raspadanje organske tvari i formiranje humusnog sloja.

Pesticidi se smatraju glavnim izvorom onečićenja biosfere, osobito obala Sjeverne Amerike, Kariba, jugoistočne Azije, Japana, Baltika, Sredozemlja.

Proizvodnja pesticida i drugih kemijskih sredstava sama po sebi može biti opasna zbog mogućnosti "nesreća" uzrokovanih kvarom određenog postrojenja kemijske industrije, što može uzrokovati veće otjecanje kemijskih tvari ili plinova u okoliš. Povremeno se dogode i tragedije poput one u Bhopalu, u Indiji, kad je došlo do ispuštanja veće količine otrovnog plina u zrak: tada je umrlo 25 ljudi a tisuće pate od ozbiljnih oštećenja uzrokovanih otrovnim plinom.

Mnogi pesticidi ostaju aktivni u okolišu mjesecima, godinama pa čak i desetljećima. Ovo je npr. bio slučaj sa DDT-em koji se godinama nakon što je njegova upotreba bila zabranjena (u SAD-u zabranjen je 1969.g.), pojavljivao u životinjskom svijetu, čak na Antarktiku, a stručnjaci su pronalazili tragove DDT-a u majčinom mlijeku u mnogim zemljama gdje se on upotrebljavao. Ljudi izloženi djelovanju pesticida, osobito poljoprivrednici, mogu patiti od oštećenja jetre,

bubrege i dišnog sustava. Pesticidi koji se raspršuju mogu uzrokovati astmu. Hormonalni poremećaji, malformacije (nakaznost) novorođenčadi, tumori i nervni poremećaji također se dovode u vezu s izloženošću pesticidima.

Prema podacima organizacije Greenpeace u svijetu se upotrebljava oko 1,8 milijarda kilograma pesticida godišnje.

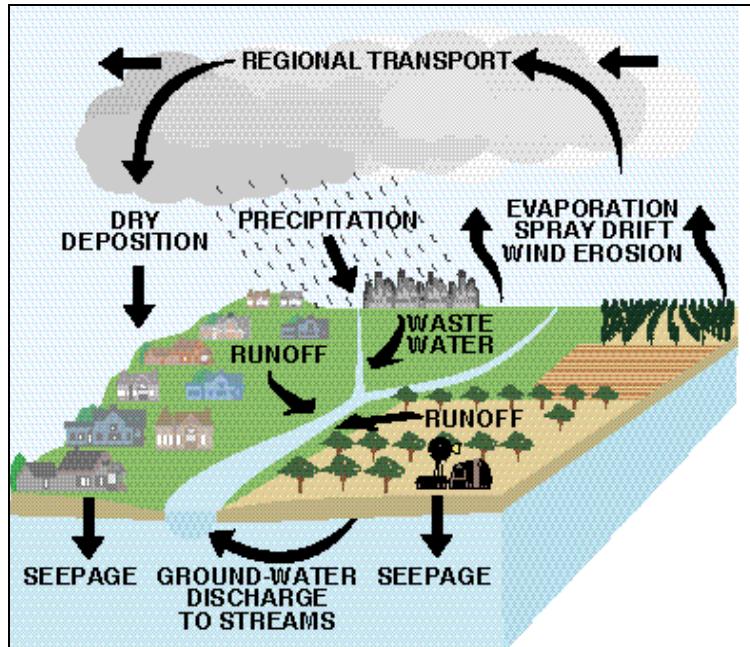
Primjena agronomskih mjera u proteklih nekoliko desetljeća bilježila je stalni porast proizvodnje, uz istovremenu povećanu potrošnju agrokemikalija, koje pored određenih korisnih efekata, izazivaju i ozbiljno narušavanje kvalitete okoliša. Zbog toga treba provoditi zaštitu bilja samo kad je potrebna, a alternativa stihijukskoj primjeni pesticida je primjena integrirane zaštite bilja. Posljednjeg desetljeća proteklog stoljeća uporaba sredstava za zaštitu bilja znatno se povećala. To povećanje naročito se ogleda kroz ukupnu potrošnju herbicida. Povećana potrošnja sredstava za zaštitu bilja znatno je doprinijela proizvodnji većih količina hrane, tako da danas jedan poljoprivrednik proizvodi hranu za sve veći broj potrošača. S porastom potrošnje pesticida i agrokemikalija općenito, rasla je i zabrinutost zbog negativnih posljedica koje njihova prekomjerna primjena može izazvati.

Stisnut između potreba i mogućnosti proizvodnje hrane čovjek se ne odriče uporabe pesticida. S druge pak strane, briga za zaštitom okoliša tjeri ga na razumnu i racionalnu primjenu istih. U tom smislu, posljednjih godina u mnogim europskim zemljama (Danska, Nizozemska, Njemačka, skandinavske zemlje i dr.), nastoji se na osnovi novih znanstvenih spoznaja i uz pomoć novih tehnologija umanjiti (prepoloviti) primjenu pesticida u poljoprivredi, a da se pri tome ne umanji njihova učinkovitost i koristi koje donose. Neke od tih tehnologija primjenjuju i naši poljoprivredni proizvođači, no još uvijek u nedostatnom opsegu i na ograničenim površinama (BARIĆ, 2006.) (ANONYMOUS 2011b).

4.1. Pesticidi u atmosferi

Do 60-ih godina prošlog stoljeća tom problemu nije posvećivano puno pažnje jer se pretpostavljalo da se pesticidi u atmosferi šire samo na lokalnoj razini, dakle samo oko područja na kojem su primjenjeni. To se kasnije pokazalo

netočnim, jer je utvrđena prisutnost organokloriranih spojeva u ribama i sisavcima i na Arktiku i na Antarktiku. Danas se smatra da je atmosfera jedan od glavnih putova kojim se pesticidi šire, jer je jasno utvrđeno da se šire putem vjetra i zračnih struja, te oborinama ponovno dospijevaju na tlo i ciklus se ponavlja.



Slika 2. Ciklus kruženja pesticida putem zraka

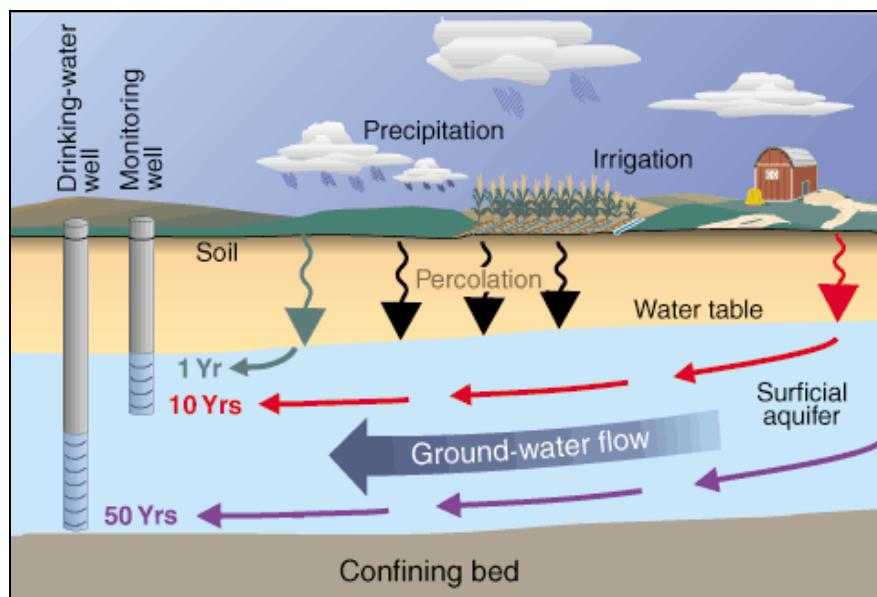
Lakohlapivi pesticidi prisutni su u zraku u plinovitom stanju, a njihova raspodjela između čestica i plinovite faze ovisi o temperaturi, tlaku para dotičnih spojeva te o količini i površini čestica. Heksaklorbenzol i izomeri lindana prisutni su u plinovitoj fazi, dok su DDT i poliklorirani bifenili (PCB) s većim brojem klorovih atoma uglavnom sorbirani na čestice aerosola. Organoklorovi pesticidi i PCB maksimalne koncentracije u zraku dostižu u ljetno doba, a minimalne u zimsko. Ustanovljeno je da su potrebne temperature više od 10°C u dužem razdoblju da bi došlo do mjerljiva hlapljenja ovih spojeva iz sorbensa u okolišu u zrak (KOŽUL, 2010).

Općenito, više koncentracije određenog pesticida u zraku upućuju na blizinu izvora onečišćenja ili skorašnju primjenu dotičnog spoja. Primjerice, upotreba

heksaklorbenzola (HCB) zabranjena je 70-ih godina dvadesetog stoljeća. Međutim, Karlsson i suradnici, prateći koncentracije organokloriranih pesticida u zraku u južnoj Africi u razdoblju od rujna 1997. do svibnja 1998., uočili su fluktuacije koncentracija heksaklorbenzola što su objasnili vjerojatnom periodičnom upotrebom tog spoja. Poznato je da heksaklorbenzol nastaje pri raznim procesima spaljivanja te kao neželjeni sporedni produkt u metalurškim i kemijskim procesima.

4.2. Pesticidi u vodi

Pesticidi dospijevaju u vodu putem oborina, zatim prilikom tretiranja površina, putem podzemnih voda ili poplava i bujica, prilikom erozije, ali također i zbog ljudske nepažnje prilikom skladištenja ili transporta.



Slika 3. Ciklus kruženja pesticida putem podzemnih voda (BOKULIĆ i sur. 2013)

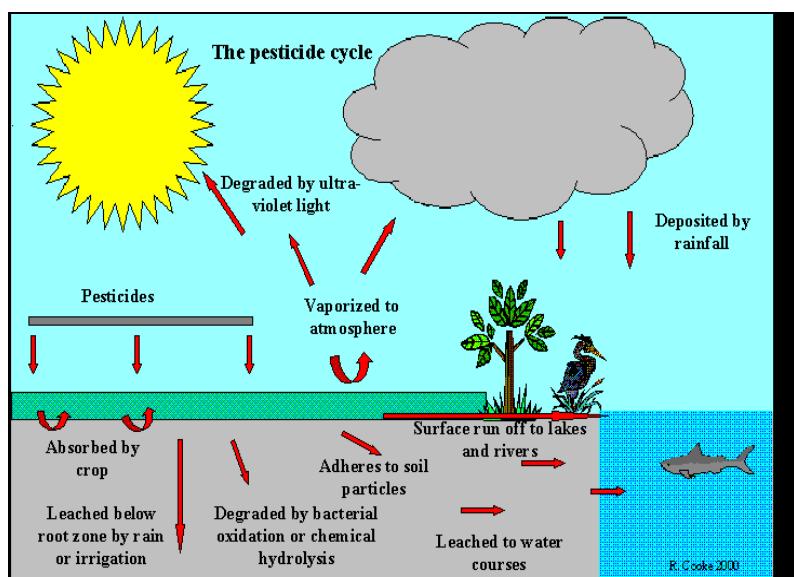
Kontaminacija podzemnih i površinskih voda pesticidima velik je problem. Posljednjih godina u svijetu i u našoj zemlji, ovom problemu pridaje se sve veći značaj.

Površinske i podzemne vode pesticidima najčešće onečišćujemo izravnom ili neizravnom kontaminacijom. Izravna kontaminacija zbiva se u slučaju kad sredstvo nenamjerno (akcidentom) dospije u vodu (zdenac, potok, jezero i sl.).

Na ovaj način vodu obično kontaminiramo visokim koncentracijama najčešće na ograničenom području. Neizravna kontaminacija voda posljedica je široke primjene pesticida. Ona se ogleda kroz okomito ispiranje oborinskim vodama s površine zajedno sa česticama tla (OSTOJIĆ, 2005).

4.3. Pesticidi u tlu

Pesticidi u tlu imaju dugotrajno štetno djelovanje, reduciraju bioraznolikost tla, a time umanjuju stvaranje humusa, što rezultira osiromašivanjem tla. U tlo dospijevaju najčešće putem direktnog tretiranja neke površine i oborinama zagađenom vodom.



Slika 4. Kruženje pesticida u ekosustavu (BOKULIĆ i sur. 2013)

Ponašanje pesticida u tlu određuju kemijski, fizikalni i mikrobiološki čimbenici. Njihov utjecaj na okoliš uvjetovan je kombinacijom mehanizama

zadržavanja (apsorpcijom, desorpcijom razdiobom, ionskom izmjenom), perzistentnošću pesticida na degradaciju te mogućnošću njihova putovanja kroz medij ispiranjem ili hlapljenjem.

Veliki učinak na mobilnost pesticida imaju klimatski uvjeti, tekstura, kiselost i udio organskih sastojaka tla, koncentracija i vrsta iona u procijedenoj vodi te polarnost i topljivost pesticida.

5. BIOLOŠKI UTJECAJ PESTICIDA

Osim što se zagađuje tlo, primjena pesticida uništava mikrofloru tla, te tako narušava rast i razvoj biljaka. Djelovanje herbicida se temelji na sprječavanju fotosinteze, pa biljke tako odmah ugibaju.

Također u nekim slučajevima pesticidi sprječavaju vezanje dušika na korijen biljke, pa tako onemogućavaju obogaćivanje tla dušikom i time usporavaju rast biljkama.

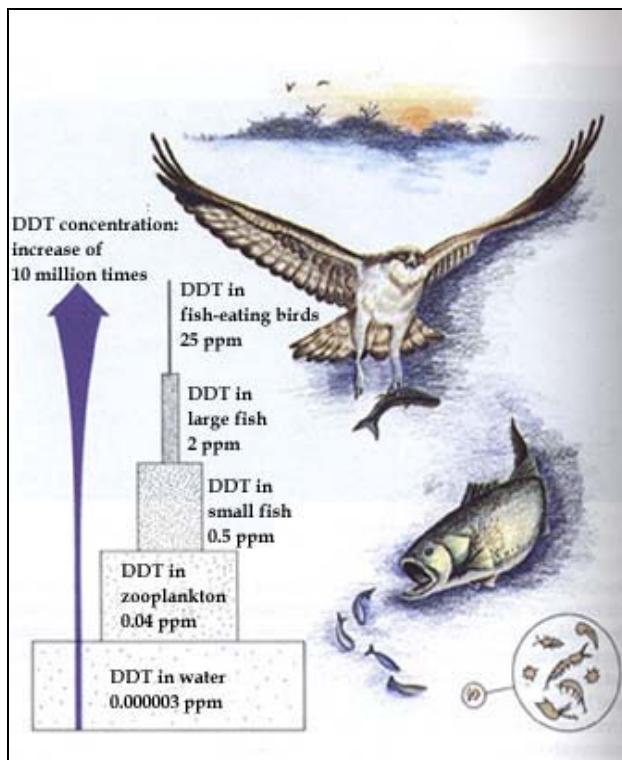
Uništavanjem korisne entomofaune (pčele), sprečavaju oprasivanje cvjetova, pa na taj način onemogućavaju reprodukciju biljaka i urod sjemena.

Tijekom 1998. godine u Hrvatskoj su skupljene borove iglice i analizirane na prisutnost PCB-a i OCP-a. Uzorci su skupljeni u Osijeku, Šibeniku, Našicama, Karlovcu, Požegi, Ludbregu, Vinkovcima i Zagrebu. Svi analizirani spojevi nađeni su u svim uzorcima u rasponu od 0,15 do 8,31 ng/g suhe tvari. Omjera-HCH/y-HCH u svim uzorcima bio je ispod 0,5, što upućuje na unos lindana u naš okoliš. Najviše razine DDT-a i metabolita, a-HCH i ZPCB i najniži omjer a-HCH/ y-HCH nađeni su u iglicama iz Osijeka. Usporedba rezultata analize PCB-a i OCP-a iz iglica uzorkovanih u Europi i Hrvatskoj pokazuje da su razine slične. Niže razine OCP-a detektirane su u Norveškoj (MACAN VEDA i sur., 2006).

Životinje se mogu direktno otrovati pesticidima, što može uzrokovati ugibanja, ali i mutacije gena, te deformacije kod potomstva. Drugi oblik štetnosti je kad primjenom pesticida nestane jedna vrsta s nekog područja, pa to naruši hranidbeni lanac i prirodnu ravnotežu ekosustava. Ovo se može usko povezati s pticama, jer se hrane kukcima koji mogu nestati uslijed primjene pesticida, ili se može dogoditi da ih unesu u probavni trakt putem prirodne hrane koja je zatrovana. Konkretno u Europi je zbog toga ugroženo 116 vrsta ptica, a poznato je i da je zbog masovne uporabe pesticida i obični zec ugrožen.

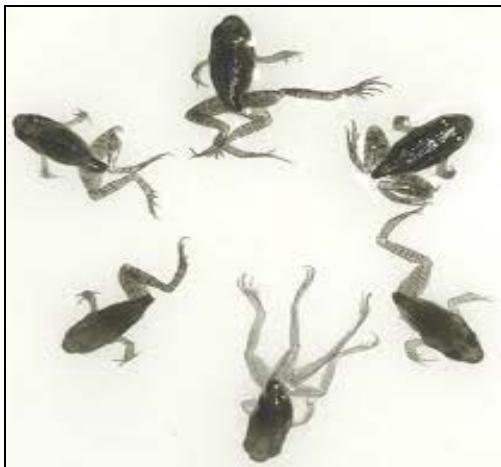
Pesticidi u doticaju s vodom uzrokuju ugibanje vodenih biljaka i fitoplanktona, pa se time uništava izvor hrane za ribe, te smanjuje proizvodnja

kisika u vodama što je pogubno za riblju populaciju. Također ugibaju vodenii kukci i zooplankton koji je bitan izvor hrane manjim ribljim vrstama i ribljoj mlađi.



Slika 5. Akumulacija DDT-a u hranidbenom lancu (BOKULIĆ i sur. 2013)

Nedavno istraživanje na Sveučilištu u Pittsburghu (SAD) kojim se htio utvrditi utjecaj rutinskog pesticida na okoliš pokazuju da malation, najpopularniji insekticid u SAD, može desetkovati populacije punoglavaca mijenjajući njihov hranidbeni lanac. Doze malationa u simuliranim lokvama bile su preniske da direktno ubiju vodozemce, međutim uništite su zooplankton koji se hrani plutajućim algama (fitoplankton) u vodi. Uz tako malo zooplanktona, alge su brzo rasle i zapriječile sunčevom svjetlu da dopre do algi na dnu (perifiton ili obraštaj) kojima se hrane punoglavci. Ovaj lanac događaja odvijao se u razdoblju od nekoliko tjedana.



Slika 6. Tjelesne deformacije izazvane pesticidima kod žaba (izvor: <http://www.savethefrogs.com/threats/pesticides/index.html> 20.10.2016.)

5.1. Primjer biološkog utjecaja atrazina u okolišu

Atrazin pripada skupini simetričnih triazinskih herbicida koji se rabi od početka šezdesetih godina prošlog stoljeća kao vodeći herbicid u zaštiti kukuruza (na 69% površina) i šećerne trske (na 90% površina) (US EPA, 1999). Njegova masovna primjena, osim prihvatljive cijene, posljedica je mogućnosti aplikacije pri lošim vremenskim uvjetima kao i dugotrajnog rezidualnog djelovanja na više od sto jednogodišnjih i višegodišnjih korova. Nažalost, radi svoje pokretljivosti u tlu jedan je od najznačajnijih onečišćivača površinskih i podzemnih voda, mora i tla (US EPA, 1999).

Atrazin se u biljku apsorbira najvećim djelom kroz korijen, a zatim se provodi do vršnih dijelova i listova gdje inhibira proces fotosinteze u stupnju fotolize vode u fotosistemu II (GRABAR, 2006). Tolerancija pojedinih biljnih vrsta na atrazin je vjerojatno rezultat njihove sposobnosti da brzo razgrađuju herbicid na netoksične metabolite. Metabolizam s-triazinskih herbicida u biljkama je vrlo složen (LEBARON i sur., 2008).

Iako su istraživanja pokazala da s-triazinski herbicidi ne uništavaju mikrofloru i mikrofaunu u tlu, čak i kada su zastupljeni u visokim koncentracijama, upotreba atrazina je sporna ne samo radi kontaminacije vodenih tokova već i radi utjecaja na neciljane vrste poput vodozemaca. Rezulati brojnih istraživanja ukazuju na

učinak atrazina kao endokrinog disruptora, već pri izloženosti vodozemaca iznimno niskim koncentracijama atrazina (SANDERS, 2002). Razina atrazina dovoljna da uzrokuje abnormalnosti u reproduktivnom ponašanju kod vrsta *Xenopus laevis* i *Rana pipiens*, iznosi 1/30 razine koju dopušta US EPA (Environmental Protection Agency) u vodi za piće (0,1 ppm). Neki od zabilježenih učinaka atrazina na vodozemce su učestala pojava hermafrodita u ličinačkom stadiju te smanjenje razine testosterona kod mužjaka na deset puta manju od uobičajene. Atrazin također inhibira vezanje 17 β -estradiola na estrogene receptore, djeluje antiandrogeno inhibirajući vezanje dihidrotestosterona na androgene proteine te može interferirati s metabolizmom steroida. Također su uočene nepravilnosti u reproduktivnom ciklusu ženki. Kemijski stresori kao što su herbicidi utječu također i na oslabljeni rast, razvoj i ponašanje jedinki. Poremećaji u razvoju i ponašanju mogu povećati podložnost predaciji i kompeticiji te umanjiti reproduktivni uspjeh. Kemijska zagađivala ujedno oslabljuju imunitet vodozemaca te ih čine osjetljivijima na parazite, bolesti i UV zračenje (NRA, 2002). Jednom kada se atrazin unese u močvarni ekosustav tla, njegova sudbina je neizvjesna jer je većina istraživanja provedena na dobro dreniranim poljoprivrednim tlima. Dostupni podaci pokazuju da se oko 50% atrazina razgradi u 38 tjedana pod anaerobnim uvjetima u močvarnom tlu i vodi. Navedene abnormalnosti nisu primjećene na ribama, pticama i pčelama.

Atrazin se ubraja u skupinu neznatno toksičnih spojeva, ali obzirom na postojanost i liposolubilnost ulazi u hranidbene lance gdje se koncentrira procesom bioakumulacije te je prisutan u hrani i vodi. Čovjek je stoga svakodnevno izložen pesticidima, pa tako i atrazinu, koji iako spada u slabo toksične spojeve, u subtoksičnim koncentracijama izaziva promjene u nizu fizioloških procesa. Toksikološke analize s-triazinskih herbicida su pokazale da uneseni herbicidi u organizmu životinje i čovjeka supstituiraju pirimidinske baze i mijenjaju strukturu nukleinskih kiselina u stanicama. Veće koncentracije s-triazinskih herbicida u organizmu izazivaju promjene rada bubrega, a u rijeđim slučajevima dolazi do poremećaja rada jetre i mozga te stvaranja malignih tumora (NRA, 2002; US EPA, 1999).

6. NOVE METODE ZA UKLANJANJE PESTICIDA IZ OKOLIŠA

Danas se za uklanjanja pesticida s onečišćenih lokacija primjenjuju sljedeći postupci: niskotemperaturna toplinska desorpcija, spaljivanje, bioremedijacija i fitoremedijacija. Svaka od tehnologija ima svoje prednosti i nedostatke. U konačnici idealan proces remedijacije bio bi takav da u potpunosti razgradi onečišćivač bez stvaranja međuprodukata (ĐOKIĆ i sur., 2012).

Uklanjanje onečišćivača iz okoliša se uglavnom provodi pomoću skupih konvencionalnih *in situ* i *ex situ* metoda, temeljenih na fizikalnim i kemijskim procesima, koje često generiraju nezadovoljavajuće rezultate kao nepotpuno uklanjanje onečišćenja, emisiju stakleničkih plinova, uništavanje strukture tla ili značajne promjene krajobraza. U posljednja dva desetljeća su podaci prikupljeni istraživanjem ekstraktivnih i metaboličkih sposobnosti biljaka otkrili potencijal korištenja biljaka kao alternativnu metodu pročišćavanja voda i tla. Direktno ili indirektno korištenje biljaka za uklanjanje onečišćivača iz zagađenog tla ili vode naziva se fitoremedijacija (ARTHUR i sur., 2005). Termin fitoremedijacija je relativno nov i počeo se koristiti 1991. godine (US EPA, 2000), a nova tehnologija se nametnula kao jeftiniji, neinvazivni i javnosti prihvatljiviji način uklanjanja onečišćenja iz okoliša. Trenutno se biljke i njihovi rizosferični mikroorganizmi koriste za tretiranje mnogih skupina kemijskih tvari, kao što su naftni ugljikovodici, klorirana otapala, pesticidi, eksplozivi, teški metali, radionuklidi i eluati s odlagališta (HINCHMAN i sur., 1996; SUSARLA i sur., 2002).

Fitoremedijacija se dijeli na:

1. fitoekstrakciju: biljka sa sposobnošću akumulacije onečišćivača transportira ga iz tla i pohranjuje u svoje tkivo;
2. rizofiltraciju: korijen biljke adsorbira ili samo uzima toksine iz vode ili kanalizacije;
3. fitorazgradnju: biljke ili pridruženi mikroorganizmi razgrađuju onečišćivač;
4. fitostabilizaciju: vezanje onečišćivača upijanjem i vezanjem u strukturu biljke, čime se smanjuju migracije kroz tlo.

Za fitoremedijaciju pesticida najčešće se upotrebljava biljka *Kochia sp.*, za koju je utvrđeno da interakcijom s mikroorganizmima u rizosferi dolazi do razgradnje prisutnih pesticida (COATS i ANDERSON, 1997).

7. ZAKLJUČCI

- Razni organski i anorganski onečišćivači u okolišu ulaze u hranidbene mreže te predstavljaju ozbiljnu prijetnju ljudskom zdravlju i integritetu ekosustava.
- Postojani organski onečišćivači kao što su pesticidi predstavljaju ekološki problem današnjice, posebice u zemljama u razvoju.
- Uzakivanjem na postojeća negativna ekotoksična svojstva pesticida, nameće se i potreba za razvojem novih metoda za ubrzanje procesa razgradnje i uklanjanje pesticida s mjesta onečišćenja.
- Kontrolirana i ograničena upotreba svih herbicida na poljoprivrednim površinama, posebice atrazina, u smislu redukcije unesene količine, prvi je korak prema doprinosu zaštite okoliša odnosno očuvanju ekosustava.
- Korištenje biljaka u procesu uklanjanja onečišćivača iz vode ili tla važna je inovativna tehnologija te je potencijalno primjenjiva na različitim zagađenim lokalitetima.

8. LITERATURA

1. ANONYMOUS (2011)a:
http://www.agr.hr/cro/nastava/bs/moduli/doc/ag1065_predavanje_2.pdf
(21.09.2011)
2. ANONYMOUS (2011)c:
http://en.wikipedia.org/wiki/Environmental_effects_of_pesticides
(01.09.2011.)
3. ANONYMOUS
(2017):<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=53485>, (20.03.2017.)
4. ANONYMOUS(2011)b:
<http://web.zpr.fer.hr/ergonomija/2005/kultura/podjela.html> (01.09.2011.)
5. ARTHUR, E. L.; RICE, P. J.; RICE, P. J.; ANDERSON, T. A.; BALADI, S. M.; HENDERSON, K. L. D.; COATS, J. R. (2005): Phytoremediation - An Overview, *Critical Reviews in Plant Sciences*, 24, pp. 109-122
6. BARIĆ, K., (2006): Mogućnosti racionalne primjene herbicida. Gospodarski list (0350-3100) 1. str. 49-50.
7. BOKULIĆ, A., Ž. BUDINŠĆAK, , D. ČELIG, B. DEŽĐEK, D. HAMEL, D. IVIĆ, M. NOVAK, A. MRNJAVČIĆ VOJVODA, N. NIKL, N. NOVAK, V. NOVAKOVIĆ, Z. PAVUNNIĆ MILJANOVIĆ, G. PEČEK, I. POJE, I. PRPIĆ, T. REHAK, M. ŠEVAR, M. ŠIMALA, R. TURK (2013): Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja, Ministarstvo poljoprivrede i Hrvatski centar za poljoprivredu, hranu i selo –Zavod za zaštitu bilja, Zagreb.
8. COATS, J. R., T. A. ANDERSON (1997): The use of vegetation to enhance bioremediation of surface soils contaminated with pesticide wastes, U.S. Environmental Protection Agency, Washington
9. ĐOKIĆ, M., BILANDŽIĆ, N., BRIŠKI, F. (2012): Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, *Kem. Ind.* 61 (7-8) 341–348
10. GRABAR, S. (2006): Smanjenje opterećenja okoliša atrazinom – načela čistije proizvodnje. Magisterijski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
11. HAMEL, D. NOVAKOVIĆ, V. (2015): Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja, Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb
12. HAMEL,D. (2003):(Inventarizacija perzistentnih organskih onečišćivila-pesticidi. Zavod za zaštitu bilja u poljoprivredi i šumarstvu. Zagreb. str. 2-5.

13. HINCHMAN, R. R.; NEGRI, C. M.; GATLIFF, E. G. (1996): Phytoremediation: Using green plants to clean up contaminated soil, groundwater, and wastewater, Proceedings of International Topical Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management, Spectrum 96, ISBN 0894486144, Seattle, Washington, August 1996, American Nuclear Society, La Grange Park
14. <http://www.savethefrogs.com/threats/pesticides/index.html> 20.10.2016.) (20.03.2017.)
15. <http://www.savethefrogs.com/threats/pesticides/index.html> 20.10.2016.)
16. [https://www.zakon.hr/z/7037Zakon-o-odr%C5BEivoj-upotrebi pesticica](https://www.zakon.hr/z/7037Zakon-o-odr%C5BEivoj-upotrebi-pesticica), (23.03.2017.)
17. JUNGIĆ, D., ČORIĆ, R., (2013): Teški metali u antropogenom tlu i procjednoj vodi u voćnjaku jabuka na području donjeg Međimurja. Agronomski glasnik 4/2013. str. 3-4 <http://hrcak.srce.hr/118491>
18. KLIPČIĆ, D., (2007): Pesticidi u modernom svijetu. Arhiva izdanja, Hrvatski časopis za javno zdravstvo. Vol 3, No. 9.
<http://www.hcjz.hr/index.php/hcjz/article/view/2154>
19. KNIEWALD, J. (2001): Pesticidi i okoliš - prisutnost i rizici. Kemija u industriji (0022-9830) 50. 343-350.
20. KOŽUL, D. (2010): Razine i raspodjela PCB-a i OCP-a u zraku, borovim iglicama i majčinu mlijeku. Arhiv za higijenu rada i toksikologiju. Vol. 61. No. 3.
21. LEBARON, H., J. MCFARLAND, O. BURNSIDE (2008): *The Triazine Herbicides*, Elsevier
22. MACAN VEDA, J., VAMAI, M., TURK, R., (2006): Arhiv za higijenu rada i toksikologiju. Vol. 57. No. 2. str. 237-254.
23. NRA (National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, Australia) (2002): Final report review of atrazine, Chemical Review Program
http://www.apvma.gov.au/chemrev/downloads/atrazine_finalApril02.pdf (16.05.2010.)
24. Odluka o proglašenju Zakona o potvrđivanju Stockholmske konvencije o postojanim organskim onečišćujućim tvarima, NN 11/2006
25. OSTOJIĆ, Z. (2005): Kako spriječiti kontaminaciju voda pesticidima? Gospodarski list, 164. 3. str. 46.

26. SANDERS, R. (2002): Popular weed killer demasculinizes frogs, disrupts their sexual development, UC Berkeley study shows.
http://berkeley.edu/news/media/releases/2002/04/15_frogs.html (10.05.2010.)
27. SUSARLA, S.; MEDINA V. F.; MCCUTCHEON S. C. (2002): Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination, *Ecological Engineering*, 18, pp. 647-658
28. U.S. EPA (2000): Introduction to Phytoremediation, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-99/107, Cincinnati, Ohio
29. U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (1999): Drinking Water and Health: Technical Fact Sheet on Atrazine, Washington DC. www.r-i.hr/pdf/RI-SM-WP-07-002v03-DMF-Hrsak.pdf (16.05.2010.)
30. www.e-skole.hr (01.09.2011.)