



Kisić Ivica; Zgorelec Željka, Galić Marija, Delač Domina:

Analiza mulja i vode u lagunama onečišćenim otpadnim tvarima u Kninu



Zagreb, lipanj 2019.

Autori:


**Prof.dr.sc. Kisić Ivica, dipl.ing.agr.
Izv.prof.dr.sc. Zgorelec Željka
Galić Marija, mag.ing.agr.
Delač Domina, mag.ing.agr.**

**Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu,
Zavod za opću proizvodnju bilja**

Naručitelj: Grad Knin, Dr. Franje Tuđmana 2, 22 300 Knin (OIB: 00981494061) naručuje usluge prema Ugovoru br. 1., (evidencija naručitelja od 22.05.2019., klasa: 401-03/19-01/885 ur. br. 2182/10-02-19-1) od Agronomskog fakulteta (Izvršitelj) prema istom ugovoru klasa 642-02/19-01/35, ur. broj: 251-71-11-01/5-19-1 (evidencija izvršitelja od 23.05.2019.)

Izrada kemijskih analiza tla:

- Temeljni kemijski pokazatelji tla: Marija Galić, mag. ing. agr., Agronomski fakultet, Zavod za opću proizvodnju bilja, Svetošimunska 25, Zagreb
- Mehanički sastav tla (tekstura): Nikolina Jurković Balog, dipl. ing. agr., Agronomski fakultet, Zavod za pedologiju, Svetošimunska 25, Zagreb
- Sadržaj teških metala, ugljikovodika, BTEX-a i policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ova) u tlu: Marija Turkalj, dipl.ing. HIDRO.LAB d.o.o. laboratorij za ekološka ispitivanja, Ružičeva 32, 51.000 Rijeka



REPUBLIKA HRVATSKA
MINISTARSTVO ZAŠTITE OKOLIŠA
I PRIRODE
10000 Zagreb, Ulica Republike Austrije 14
Tel: 01/3717 111 fax: 01/3717 149

KLASA: UP/I 351-02/14-08/75
URBROJ: 517-06-2-1-2-14-3
Zagreb, 6. listopada 2014.

REPUBLIKA HRVATSKA
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
251 - 71 AGRONOMSKI FAKULTET

Primljeno: 14. 10. 14.	
Klasifikacijski oznaka	Org. jed.
351-04/14-08/106	
Uredbini broj:	Pril. Vrij.
517-06-2-1-2-14-3	

Ministarstvo zaštite okoliša i prirode na temelju odredbe članka 40. stavka 5. i u svezi s odredbom članka 271. Zakona o zaštiti okoliša („Narodne novine“, brojevi 80/13 i 153/13) te članka 22. stavka 1. Pravilnika o uvjetima za izdavanje suglasnosti pravnim osobama za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša („Narodne novine“, broj 57/10), povodom zahtjeva Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, sa sjedištem u Zagrebu, Svetošimunska cesta 25, zastupanog po osobi ovlaštenoj za zastupanje sukladno zakonu, radi izdavanja suglasnosti za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša, donosi

RJEŠENJE

- I. Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, sa sjedištem u Zagrebu, Svetošimunska cesta 25, daje se suglasnost za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša:
 1. Izrada izvješća o stanju okoliša;
 2. Izrada elaborata o zaštiti okoliša koji se odnose na zahvate za koje nije propisana obveza procjene utjecaja na okoliš;
 3. Praćenje stanja okoliša.
- II. Suglasnost iz točke I. ove izreke prestaje važiti u roku od godine dana od dana stupanja na snagu propisa iz članka 40. stavka 12. Zakona o zaštiti okoliša.
- III. Ovo rješenje upisuje se u očevidnik izdanih suglasnosti za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša koji vodi Ministarstvo zaštite okoliša i prirode.
- IV. Uz ovo rješenje prileži popis zaposlenika ovlaštenika: voditelja stručnih poslova u zaštiti okoliša i stručnjaka slijedom kojih su ispunjeni propisani uvjeti glede zaposlenih stručnjaka za izdavanje suglasnosti iz točke I. ove izreke.

O b r a z l o ž e n j e

Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, sa sjedištem u Zagrebu, Svetošimunska cesta 25 (u daljnjem tekstu: ovlaštenik) podnio je 3. lipnja 2014. ovom Ministarstvu zahtjev za izdavanje suglasnosti za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša: Izrada studija o utjecaju zahvata na okoliš, uključujući i dokumentaciju za provedbu postupka ocjene o potrebi procjene utjecaja zahvata na okoliš te dokumentacije za određivanje sadržaja studije o utjecaju na okoliš; Izrada programa zaštite okoliša; Izrada izvješća o stanju okoliša; Izrada elaborata o zaštiti okoliša koji se odnose na zahvate za koje nije propisana obveza procjene utjecaja na okoliš; Izrada sanacijskih elaborata, programa i sanacijskih izvješća; Praćenje stanja okoliša.

Ovlaštenik je uz zahtjev za izdavanje suglasnosti priložio odgovarajuće dokaze prema zahtjevima propisanim odredbama članka 5. i 20. Pravilnika o uvjetima za izdavanje suglasnosti pravnim osobama za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša (u daljnjem tekstu: Pravilnik), koji je donesen temeljem Zakona o zaštiti okoliša („Narodne novine“, broj 110/07), a odgovarajuće se primjenjuje u predmetnom postupku slijedom odredbe članka 271. stavka 2. točke 21. Zakona o zaštiti okoliša („Narodne novine“, brojevi 80/13 i 153/13) kojom je ostavljen na snazi u dijelu u kojem nije suprotan tom Zakonu.

Stranica 1 od 2

POPIS	
zaposlenika ovlaštenika: Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Svetošimunska cesta 25, Zagreb, slijedom kojih je ovlaštenik ispunio propisane uvjete za izdavanje suglasnosti za obavljanje stručnih poslova zaštite okoliša sukladno rješenju Ministarstva	
KLASA: UP/I 351-02/14-08/97; URBROJ: 517-06-2-1-2-14-4 od 23. prosinca 2014.	
<i>STRUČNI POSLOVI ZAŠTITE OKOLIŠA</i>	<i>VODITELJI STRUČNIH POSLOVA</i>
1. Izrada posebnih elaborata i izvješća za potrebe ocjene stanja sastavnica okoliša	X prof.dr.sc. Ivica Kisić; prof.dr.sc. Davor Romić; prof.dr.sc. Milan Mesić; prof.dr.sc. Stjepan Husnjak; doc.dr.sc. Željka Zgorelec; mr.sc. Vesna Koščak Miočić-Stošić; Dora Tomić, mag.ing.prosp.arch.; dr.sc. Petra Pereković
2. Izrada projekcija emisija, izvješća o provedbi politike i mjera smanjenja emisija i nacionalnog izvješća o promjeni klime	X Voditelji navedeni pod točkom 1.
3. Izrada i/ili verifikacija posebnih elaborata, proračuna i projekcija za potrebe sastavnica okoliša	X Voditelji navedeni pod točkom 1.



REPUBLIKA HRVATSKA
ŽUPANIJSKI SUD U ZAGREBU
Zagreb, Trg Nikole Šubića Zrinskog 5
PREDSJEDNIK SUDA

Broj: 4 Su-754/15
Zagreb, 10. ožujka 2016.

RJEŠENJE

Sudac ovlašten za obavljanje sudske uprave Županijskog suda u Zagrebu, odlučujući o zahtjevu Ivica Kisića za imenovanje stalnim sudskim vještakom, temeljem članka 126. st. 4. Zakona o sudovima („Narodne Novine“ 28/13, 33/15 i 82/15), u vezi s čl. 10. Pravilnika o stalnim sudskim vještacima („Narodne Novine“ 38/14 i 123/15),

riješio je

Nakon što je utvrđeno da ispunjava uvjete iz čl. 2. Pravilnika o stalnim sudskim vještacima **prof.dr.sc. Ivica Kisić, dipl.ing.agr.** iz Zagreba, II. Ravnice 1, imenuje se stalnim sudskim vještakom za **PROCJENU ONEČIŠĆENJA I MJERE SANACIJE TLA/ZEMLJIŠTA** na vrijeme od četiri godine.

Imenovani vještak položio je prisegu dana **10. ožujka 2016.**

SUDAC OVLAŠTEN ZA OBAVLJANJE
POSLOVA SUDSKE UPRAVE

mr.sc. Dražen Jakovina



O tome obavijest:

1. Ivica Kisić
2. Ministarstvo pravosuđa
3. U spis



Hrvatska akreditacijska agencija
Croatian Accreditation Agency

PRILOG POTVRDI O AKREDITACIJI br: 1283

Annex to Accreditation Certificate Number:

Klasa/Ref. No.: 383-02/15-30/009
Urbroj/Id. No.: 569-02/6-17-35
Datum izdanja priloga /Annex Issued on: 2017-12-27

Zamjenjuje prilog/Replaces Annex:
Klasa/Ref. No.: 383-02/15-30/009
Urbroj/Id. No.: 569-02/6-17-31
Datum izdanja priloga /Annex Issued on: 2017-12-19

Norma: HRN EN ISO/IEC 17025:2007
Standard: (ISO/IEC 17025:2005+Cor.1:2006; EN ISO/IEC 17025:2005+AC:2006)

Akreditacija istječe: 2020-12-01
Accreditation expiry:

Prva akreditacija: 2010-12-02
Initial accreditation:

Akreditirani laboratorij
Accredited laboratory

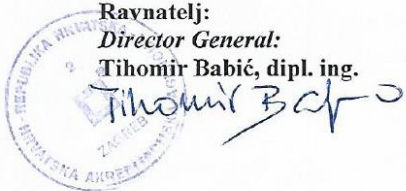
Hidro.Lab. d.o.o.
Kolavići 5, HR-51414 Ičići
Laboratorij za ekološka ispitivanja
Ružičeva 32, HR-51000 Rijeka

Područje akreditacije:
Scope of accreditation:

Ispitivanje otpada, voda, eluata otpada, mulja, tla i taloga
Uzorkovanje otpada, otpadne vode, mulja, tla i taloga
Testing of waste, waters, waste eluate, sludge, soil and sediment
Sampling of waste, waste water, sludge, soil and sediment

Važeće izdanje Priloga dostupno je na web adresi: www.akreditacija.hr/
Valid issue of the Annex is available at the web address: www.akreditacija.hr

Ravnatelj:
Director General:
Tihomir Babić, dipl. ing.



47.	Otpadna voda, tlo, mulj <i>Waste water, soil, sludge</i>	<p>Određivanje ukupnih ugljikovodika naftnog porijekla na GC-FID <i>Determination of total petroleum hydrocarbons by GC-FID</i></p> <p>Granica kvantifikacije / <i>Quantification limit</i> 0,3 mg/L 30 mg/kg s.t./d.w.</p>	<p>Vlastita metoda <i>In-house method</i> RU-M-58 izdanje/edition 4/15 2015-10-02</p>
48.	Otpadna voda, eluat otpada, tlo, mulj, talog <i>Waste water, waste eluate, soil, sludge, sediment</i>	<p>Određivanje poliaromatskih ugljikovodika: Naftalen, Acenaftilen, Acenaften, Fluoren, Fenantren; Antracen; Floranten; Piren; Krizen; Benzo[a]antracen; Benzo[b]fluoranten; Benzo[k]fluoranten, Benzo[a]piren; Dibenzo[a,h]antracen: Benzo[ghi]perilen Indeno[1,2,3-cd]piren</p> <p><i>Determination of polyaromatic hydrocarbons:</i> <i>(Naphthalene); (Acenaphthylene) (Acenaphthene; Acenaphthylene-1,2-dihydro); (Fluorene) (Phenanthrene); (Anthracene); (Fluoranthene); (Pyrene) (Chrysene); (Benzo[a]anthracene) (Benzo[b]fluoranthene) (Benzo[k]fluoranthene) (Benzo[a]pyrene) (Dibenzo[a,h]anthracene) (Benzo[ghi]perylene) (Indeno[1,2,3-cd]pyrene)</i></p>	<p>Vlastita metoda <i>In-house method</i> RU-M-54 izdanje/edition 3/15 2015-09-22</p>
	Tlo <i>Soil</i>	<p>Kadmij, krom, nikal, olovo, živa, vanadij, talij, fosfor, bakar, cink, arsen <i>Cadmium, Chromium, Nickel, Lead, Mercury, Vanadium, Thallium, Phosphorus, Copper, Zinc, Arsenic</i></p> <p>Granica kvantifikacije / <i>Quantification limit:</i> Kadmij/<i>Cadmium</i>:0,003 mg/L Krom/<i>Chromium</i>:0,002 mg/L Nikal/<i>Nickel</i>:0,004 mg/L Olovo/<i>Lead</i>:0,004 mg/L Živa/<i>Mercury</i>:0,007 mg/L Vanadij/<i>Vanadium</i>:0,01mg/L Talij/<i>Thallium</i>:0,039 mg/L Fosfor/<i>Phosphorus</i>: 0,020 mg/L Bakar/<i>Copper</i>:0,029 mg/L Cink/<i>Zinc</i>: 0,008 mg/L Arsen/<i>Arsenic</i>: 0,062 mg/L</p>	<p>HRN EN ISO 11885:2010 (ISO 11885:2007; EN ISO 11885:2009)</p>

Kazalo:

PROSLOV	7
1. UVOD	8
1.1. Uloga i značaj tla.....	8
2. ZADAĆA ELABORATA	9
3. METODE STUDIJSKOG RADA	10
3.1. Terenski rad.....	10
3.2. Laboratorijske analize	12
3.2.1. Onečišćenje tla ugljikovodicima.....	13
3.2.2. Teški metali i potencijalno toksični elementi u tlu/mulju.....	14
3.2.3. Policiklički aromatski ugljikovodici u tlu.....	16
3.2.4. BTEX-i u mulju i vodi	17
4. REZULTATI STUDIJSKOG RADA	18
4.1. Povijest razvoja TVIK-a Knin	18
4.2. Tipovi tala u širem istraživanom području	19
4.3. Ekološki rizične tvari u mulju i vodi lagune.....	20
5. STANJE KVALITETE OKOLIŠA NA ISTRAŽIVANOM PROSTORU	23
5.1. Ocjena trenutnog stanja.....	23
5.2. Tekstura i kemijske značajke tla u bušotinskom prostoru i okružju	24
5.3. Sadržaj teških metala, metaloida i nemetala u mulju	25
5.4. Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi) u mulju.....	25
5.5. Sadržaj BTEX-a i ugljikovodika u mulju.....	27
5.6. Kvaliteta vode u laguni.....	27
6. MIŠLJENJE O TRENUTNOM STANJU NA ISTRAŽNOJ LOKACIJI I PREPORUKE ZA BUDUĆI RAD	28
LITERATURA	30
ANALITIČKO IZVJEŠĆE	32

PROSLOV

Problemi vezani za onečišćena tla tijesno su povezani sa razvojem modernog industrijskog društva. U mnogim slučajevima onečišćenje tla posljedica je neadekvatnog odlaganja otpada, čija količina raste dramatično s povećanjem broja potencijalno toksičnih supstanci. Drugi najčešći izvor su industrijska onečišćenja kao posljedica upotrebe tehnologija koje koriste potencijalno toksične tvari. Kisić (2012.) razlikuje onečišćenja tla koja potječu iz jasno određenog izvora (lokalna ili točkasta zagađenja), linijska (cestovna) onečišćenja i onečišćenja koja su nastala raširenim (difuznim) izvorima onečišćenja.

Lokalna (ili točkasta) onečišćenja općenito su povezana s rudarstvom, industrijskim postrojenjima, odlagalištima otpada te bivše napuštene industrijske ili vojne lokacije koje su sada zbog više razloga zatvorene. Tvornička postrojenja koja rade ili su napuštena mogu biti glavni izvor lokalnog onečišćenja. Osobito ovo vrijedi ako se ne poštuju zakonske odredbe o gospodarenju sa otpadnim materijalima (vode i kruti otpad).

Jedan od takvih slučajeva dogodio se 7. travnja 2019. godine u gradu Kninu kada su se iz lagune u neposrednom okruženju tvornice DIV doo u kninsku rijeku Orašnicu prelile otpadne onečišćene vode. Kako se na kilometar udaljenosti rijeka Orašnica ulijeva u rijeku Krku neposredno je bio ugrožen i Nacionalni park Krka. Budući da je voda u laguni onečišćena između ostaloga i ugljikovodicima koji se nalaze na površini lagune za pretpostaviti je da će se ovaj incident ponavljati i u budućnosti pri pojavi intenzivnijih kiša i povećanju vodostaja u lagunama. Iz toga razloga potrebno je napraviti određene zahvate/korake sa kojim bi se smanjila vjerojatnost pojave tj. ponavljanja ovoga incidenta.

Zagreb, lipanj 2019.

Za autore:

Prof.dr.sc. Ivica Kisić, dipl.ing.agr.

1. UVOD

Tlo pripada tzv. obnovljivim resursima, koji se u proizvodnji "ne troše", odnosno "potrošeno" se može jednostavno i poznatim mjerama "nadoknaditi". Dugoročno gledano, gospodarski razvitak Hrvatske realno je usmjeriti upravo na gospodarske grane koje se oslanjaju na obnovljive resurse (svjetlo, toplina, zrak), odnosno na tlo kao temeljni resurs. To su ponajprije poljodjelstvo, šumarstvo, prerađivačka industrija vezana za te gospodarske grane, i turizam, koji je opet nezamisliv bez bogate i raznovrsne ponude hrane. U taj koncept razvoja veoma skladno se uklapa područje Grada Knina, koje stoga pokazuje izuzetnu osjetljivost na svaku vrstu oštećenja i degradacije okoliša, koja može dovesti u pitanje taj koncept razvitka.

1.1. Uloga i značaj tla

Tlo je temelj gospodarskog i svekolikog razvitka Republike Hrvatske, pa tako i ovog područja. Prirodne ljepote i bogatstva na prostoru Grada Knina su raznovrsne od planinskih vrhova opjevanih u mnogobrojnim pjesmama pa do rijeka i jezera te spomenika iz prošlosti. Grad Knin smješten je u kraškom polju, u Dalmatinskoj zagori, bogatom izvorima i omeđenom planinama kroz koje protječe sedam rijeka. Toliko raznolikosti i toliko ljepote, od Nacionalnog parka Krka do jedne od najljepših i najvećih srednjovjekovnih tvrđava u Europi u kojoj su svoju prijestolnicu prije tisuću godina imala četiri hrvatska kralja rijetko se gdje može sresti na tako malom prostoru.

Najvažnija je **proizvodna uloga** - opskrba biljke vodom, zrakom i hranjivima, što omogućuje fotosintezu, odnosno proizvodnju organske tvari i opskrbu hranom, krmom, obnovljivom energijom i sirovinama (drvo), odnosno proizvodima poljoprivrede i šumarstva, kao temeljnih gospodarskih grana ovoga područja. Zbog te uloge, svi heterotrofni organizmi na Zemlji, uključujući domaće životinje i čovjeka, sudbinski ovise o tlu. U svojoj proizvodnoj ulozi tlo je **temelj biološke raznolikosti**, stanište i "genski rezervoar" biljaka, životinja i mikroorganizama ispod i iznad površine. Nije od manjega značaja **regulacijska uloga** tla. Neki biološki ciklusi ili njihovi dijelovi odvijaju se kroz tlo, pa **tlo predstavlja nerazdvojni dio brojnih ekosustava**. Vrlo je značajna **klimatsko-regulacijska uloga tla**. Tlo je u toj ulozi središnja karika u lancu biotransformacije organskog ugljika. Ono utječe na sadržaj i ukupnu količinu CO₂ i drugih plinova koji uzrokuju tzv. "efekt staklenika". Važna je, napose **hidrološka**

uloga tla u hidrološkom ciklusu, jer se u tlu skladišti ogromna količina vode, a svojim porama i koloidima (humus, glina) tlo je univerzalni pročištač (filter) te vode od različitih nečistoća. Zadržavajući u sebi te nečistoće tlo u ulozi pročištača štiti pitku podzemnu vodu od onečišćenja. Osim proizvodne i regulacijske uloge, koje su najvažnije, **tlo ima i druge, manje važne uloge** - ono je **prostorna osnova** za tehničke, industrijske i gospodarske strukture (stambeni prostor, industriju, promet, šport, rekreaciju, odlagalište otpada). Tlo je zatim **izvor geogene energije i sirovina** (pijesak, šljunak, glina i pitka voda). Osim toga, tlo sudjeluje u **oblikovanju krajobraza** i predstavlja dragocjenu prirodnu - **paleontološku i arheološku "riznicu"**.

Scenariji budućeg razvitka vezani su za korištenje tla kao izvora života, ono je danas, a još više će biti sutra, čimbenik koji će definirati čvrsta ograničenja svekolikom razvitku.

2. ZADAĆA ELABORATA

Temeljna je zadaća ovog Elaborata utvrditi koncentraciju organskih i anorganskih onečišćenja u mulju i vodi lagune u neposrednom okruženju tvornice „DIV“ doo u Kninu. Druga je zadaća temeljem rezultata analize tla izraditi okvirni projekt i prijedlog rekultivacije/sanacije onečišćene lokacije. Čimbenici koji utječu na rekultivaciju/sanaciju onečišćene lokacije prikazani su na slici 1.



Slika 1. Pokazatelji koji utječu na način sanacije onečišćene lokacije

3. METODE STUDIJSKOG RADA

Metoda rada uključuje terenski rad, laboratorijske analize i obradu podataka prikupljenih u prethodnim fazama.

3.1. Terenski rad

Terenski su radovi provedeni 26. travnja 2019. Šira lokacija istraživanog područja prikazana je na slikama 2. i 3. U nazočnosti stručne ekipe (Prof. dr. sc. Ivica Kisić; prof. dr. sc. Marko Jelić, gradonačelnik grada Knina; mag. oec. Marijo Čaćić zamjenik gradonačelnika grada Knina; Marinka Kisić, mag. ing. agr., te nekoliko vatrogasaca iz lokalne vatrogasne jedinice grada Knina) izvršeno je rekognosciranje stanja oko potencijalno onečišćenog prostora – lagune (slike 4. i 5.).

Budući je dubina vode u laguni između 100 i 200 cm uzorkovanje mulja i vode provedeno je improviziranom sondom iz čamca. Uzorkovanje je proveo prof. dr. sc. Ivica Kisić i djelatnici vatrogasne zajednice iz Knina (slike 6. – 11.).



Slika 2. Šira lokacija onečišćene lagune u Kninu

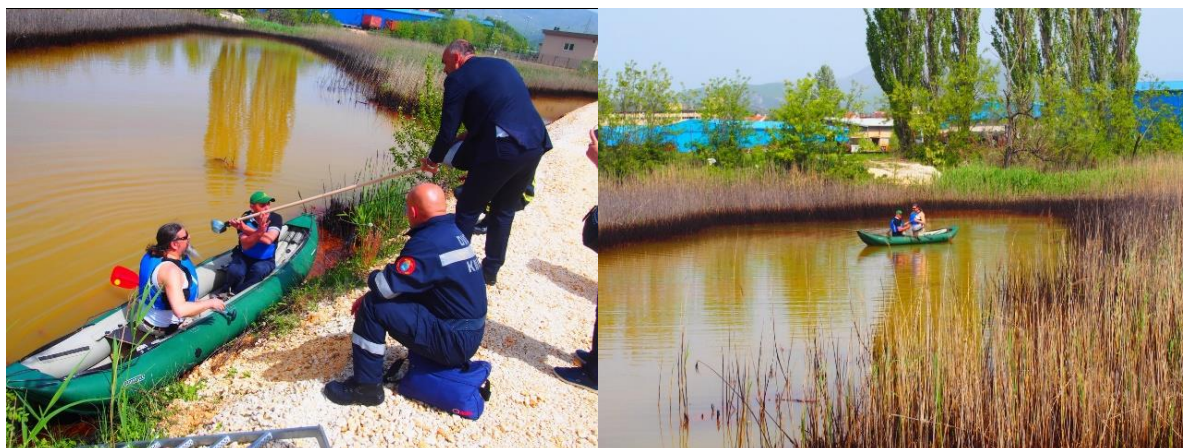


Slika 3. Onečišćena lokacija i ušće Orašnice u Krku



Slike 4. i 5. Rekognosciranje onečišćene lagune





Slike 6. - 9. Uzorkovanje mulja i vode u laguni.

Dolje desno improvizirana oprema za uzorkovanje mulja i vode.



Slike 10. i 11. Uzorkovanje mulja i vode u laguni.

3.2. Laboratorijske analize

Uobičajene kemijske analize tla provedene su u laboratoriju Zavoda za opću proizvodnju bilja Agronomskog fakulteta na standardni način, koristeći rutinske analitičke postupke. Korištene su naredne metode: reakcija tla, elektrometrijski u KCl (modificirana HRN ISO 10390:2005), sadržaj humusa prema modificiranoj metodi: HRN ISO 14235:2004, te elektrovodljivost prema HRN ISO 11265:1994. Rezultati analiza interpretirani su prema kriterijima koji vrijede za korištene metode, prikazanim u tablici 1.

Tablica 1. Kriteriji za interpretaciju rezultata analiza tla

Reakcija tla temeljem pH vrijednosti		Humoznost tla, temeljem sadržaja humusa u tlu u %		Mehanički sastav tla	
Jako kisela	< 4,5	Jako slabo humozno	< 1	2-0,2 mm	Krupni pijesak (P)
Kisela	4,5-5,5	Slabo humozno	1-3	0,2-0,02 mm	Sitni pijesak (P)
Slabo kisela	5,5-6,5	Dosta humozno	3-5	0,02-0,002 mm	Prah (Pr)
Neutralna	6,5-7,2	Jako humozno	5-10	<0,002 mm	Glina (G)
Slabo alkalna	7,2-7,7	Veoma jako humozno	> 10		
Alkalna	> 7,7				

3.2.1. Onečišćenje tla ugljikovodicima

Ugljikovodici imaju veliku sposobnost brze penetracije i ekspanzije u tlu. Oni na površini strukturnih agregata tla formiraju nepropusni film, koji priječi pritjecanje vode i normalnu izmjenu plinova s atmosferom, odnosno plinovitom fazom tla. Prva je posljedica za biljku otežano disanje korijena, poremećaji u metabolizmu biljke i na kraju sušenje korijena biljke. Istodobno, dolazi i do promjene u mikrobiološkoj slici tla, opada ukupna mikrobiološka aktivnost, naročito bakterija, smanjuje se broj aerobnih, a naglo se povećava zastupljenost anaerobnih bakterija u tlu. U isto vrijeme, dolazi do pada redoks potencijala tla i postupne redukcije nekih spojeva; najprije željeza, zatim mangana i sumpora. Budući su ugljikovodici bogati ugljikom u tlu dolazi do poremećaja C : N odnosa, dakako na štetu dušika. To ima negativan utjecaj na mikrobiološku aktivnost tla i uzrokuje poremećaj ishrane biljke dušikom. Za ubrzanu mikrobiološku razgradnju ugljikovodika vrlo djelotvornim se pokazao zahvat dubinskog rahljenja tla, kojim se tlo do dubine toga zahvata prozračuje i na taj način osigurava intenzivna aerobioza (**Kisić i sur., 2010**).

Granične vrijednosti - maksimalna dopuštena količina ugljikovodika u tlu je delikatno, teorijski i praktički važno pitanje. Držimo da se tlo na mjestu povećanoga sadržaja mora očistiti do prihvatljivog – ekološki neškodljivog sadržaja. Maksimalno dozvoljen sadržaj ugljikovodika u tlu se razlikuju s obzirom na klimatske prilike, značajke tla, napose stanje njegova koloidnog kompleksa (sadržaj gline, vrsta glinenih minerala, sadržaj humusa) i druge posebnosti. Ne postoje jedinstveni kriteriji za ocjenu stupnja opterećenosti tla mineralnim uljima, odnosno ugljikovodicima, premda se ulažu naponi za njihovo ujednačavanje na regionalnoj razini.

Prema kriterijima Pravilnika (NN 9/14), maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih ugljikovodika u poljoprivrednom zemljištu lakšeg mehaničkog sastava (pjeskovito - ilovasto tlo) iznosi 1 g/kg tla, a za teža glinasta tla granična vrijednost je 2 g/kg tla. Temeljem dugogodišnjeg iskustva držimo da se kao ciljane vrijednosti može uzeti sadržaj od 0,5 g/kg, odnosno 500 mg/kg tla, što prema kriterijima koji se primjenjuju u europskim zemljama predstavlja slabu opterećenost. Budući ovdje nije riječ ni o kakvom poljoprivrednom tlu, koristiti ćemo preporučljive kriterije (**Kisić, 2012**) koji su izrađeni temeljem **Mesić i sur., (2008)**. Mineralna ulja ili ugljikovodici naftnog podrijetla su određivani akreditiranom metodom: RU-M-14, izdane 4/14 od 13. siječnja 2014.

3.2.2. Teški metali i potencijalno toksični elementi u tlu/mulju

Fiziološka uloga i utjecaj teških metala na čovjeka, biljke i životinje još uvijek nije nedovoljno poznata. Neki od njih pripadaju skupini za život neophodnih, dakle biogenih mikroelemenata, neki u odgovarajućem rasponu sadržaja u tlu imaju stimulatивно djelovanje, drugi su fitoekološki nocidni ili pokazuju sinergističko djelovanje, jedna skupina je bez fiziološkog značaja, a jedan dio je toksičan i dovodi do anomalija u živim organizmima. Pri tome dolazi i do značajnijih razlika u djelovanju istog elementa u biljnom, odnosno životinjskom svijetu. Zbog toga pojedini elementi mogu promijeniti mjesto koje im danas "pripada".

Pod previsokim i za tlo štetnim sadržajem teških metala podrazumijeva se sadržaj koji dovodi u pitanje osnovne uloge tla - plodnost, filtracijsku sposobnost ili upotrebljivost biljne tvari uzgojene na tlu, što naravno uključuje i fitotoksične učinke, kojima neki autori (po našoj prosudbi neopravdano) daju prednost. Kako je poznato, neki teški metali kao Cu, Fe, Mn, Mo, Zn i Co u nekim uvjetima i Ni, biogeni su elementi koji su u visokim koncentracijama fitotoksični, a uključeni u lanac ishrane iznad tolerantnog sadržaja uzrokuju akutna ili kronična oboljenja i smrt.

Analiza sadržaja teških metala i potencijalno toksičnih elemenata u mulju lagune provedena je također na standardan način metodom: HRN EN ISO 11885:2010. U tablici 2. prikazane su maksimalno dopuštene količine onečišćujućih tvari u poljoprivrednom zemljištu prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN, 9/14), dok je u tablici 3. prikazan prijedlog graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u tlu prema raznim načinima korištenja tla (Kisić, 2012.).

Tablica 2. Maksimalno dopuštene (mg/kg tla) količine onečišćujućih tvari u poljoprivrednom zemljištu

Tekstura	Kadmij, Cd	Krom, Cr	Bakar, Cu	Živa, Hg	Nikal, Ni	Olovo, Pb	Cink, Zn
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto-ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Tablica 3. Granične vrijednosti onečišćujućih tvari u tlu prema različitim načinima korištenja tla

Način korištenja tla → Vrsta onečišćenja u tlu ↓	Tla za poljoprivrednu proizvodnju	Dječja igrališta	Područja za stanovanje	Parkovi i rekreacijska područja	Područja za industrijske i komercijalne svrhe
1. Metali ekstrahirani u zlatotopci:					
	(mg/kg suhog tla)				
Kadmij i njegovi spojevi (Cd)	2	5	10	30	50
Bakar i njegovi spojevi (Cu)	60	60	100	300	500
Nikal i njegovi spojevi (Ni)	50	50	70	200	500
Olovo i njegovi spojevi (Pb)	100	100	100	500	1.000
Cink i njegovi spojevi (Zn)	200	200	300	700	1.200
Krom, ukupni (Cr)	100	100	200	500	750
Živa i njezini spojevi (Hg)	2	5	10	30	50
Kobalt i njegovi spojevi (Co)	50	50	75	250	500
Molibden i njegovi spojevi (Mo)	10	10	40	250	500
Arsen i njegovi spojevi (As)	20	20	30	50	100
Barij i njegovi spojevi (Ba)	100	100	200	300	500
Vanadij i njegovi spojevi (V)	50	50	100	200	400
Talij i njegovi spojevi (Tl)	1	1	2	5	20
2. Ugljikovodici (C10 – C40), g/kg suhog tla					
	1	1	1	5	10
3. Pojedinačna i ukupna koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika – PAH, mg/kg suhog tla					
Naftalen	0,1	0,1	0,25	0,25	1,0
Acenaftalen	0,1	0,1	0,25	0,25	1,0
Fluoren	0,1	0,1	0,3	0,25	1,0
Fenantren	0,2	0,2	0,6	1,5	4,5
Antracen	0,1	0,1	0,3	0,25	1,0
Fluoranten	0,2	0,2	0,5	1,5	3,0
Benzo(a)antracen	0,2	0,2	0,7	2	5,0
Benzo(a)piren	0,2	0,2	0,6	1,5	3,0
Benzo(b)fluoranten	0,2	0,2	0,6	1,5	3,0
Benzo(k)fluoranten	0,2	0,2	0,6	1,5	3,0
Benzo(g,h,i)perilen	0,2	0,2	0,6	1,5	3,0
Krizen	0,2	0,2	0,6	3	7,5
Dibenzo(a,h)antracen	0,1	0,1	0,3	0,5	1,5
Indeno(1,2,3,-c,d)piren	0,2	0,2	0,7	1,5	5,0
Piren	0,2	0,2	0,6	3	7,5
Suma PAH-ova	2	2	7,5	20	50

Izvor: Kisić, 2012.

Što se tiče sadržaja metala i metaloida u tlu treba reći da su u RH određene maksimalno dopuštene količine teških metala (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) već spomenutim trenutno važećim Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14). Arsen, kobalt i molibden nisu obuhvaćeni navedenim Pravilnikom, niti su propisane ikakve vrijednosti za ove metale. Mi smo navedene elemente nastavili interpretirati prema vrijednostima navedenih teških metala u tlu određene «starim» nevažećim Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN 15/92). Također treba naglasiti kako je interpretacija prema važećem Pravilniku (NN 9/14) različita i drugačija od one prema starim Pravilnicima (NN 32/10; i NN 15/92). Vrijednosti su prema starom

pravilniku ovisile samo o dva tipa teksture tla tj. imali smo vrijednosti za teška (glinasta) i laka (pjeskovita) tla, dok u novom Pravilniku imamo i praškasto-ilovasta tla. Prema važećem Pravilniku (NN 9/14) vrijednosti nekih elemenata interpretiraju se i prema sadržaju humusa (Hg i Cu) i pH vrijednosti (Cd, Zn, Ni, Pb i Cr). Najveći problem su različite granične vrijednosti u navedenim Pravilnicima za neke teške metale. Prema starom Pravilniku (NN 15/92) maksimalno prihvatljiv sadržaj je iznosio 300 mg/kg za Zn, 60 mg/kg za Ni i 100 mg/kg za Cr. Po sada važećem Pravilniku (NN 9/14) sadržaj iznosi 60 mg/kg za Zn, 30 mg/kg za Ni i 40 mg/kg za Cr. Stoga velike promjene u stupnju onečišćenja (So, %), tj. razredima onečišćenja (I-V), nisu vezane uz porast koncentracije elementa (onečišćivača) već je razlog u smanjenju granične vrijednosti. Kako se iz navedenoga može vidjeti vrijednosti su postrožene za 50 % za nikal, 60 % za krom do čak 80 % za cink. **Temeljem dugogodišnjeg terenskog iskustva smatramo da su u važećem Pravilniku (NN, 9/14) navedene granične vrijednosti za cink, krom i nikal nerealno preniske.** Na navedeni zaključak upućuju i podaci iz Geokemijskog atlasa RH (Halamić i Miko, 2009.). Budući i za teške metale ne postoje granične vrijednosti za ovakav način korištenja zemljišta za determinaciju utvrđenih koncentracija u mulju lagune koristiti ćemo preporučljive vrijednosti iz tablice 3.

3.2.3. Policiklički aromatski ugljikovodici u tlu

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi) ili poliaromatski ugljikovodici ili polinuklearni aromatski ugljikovodici velika su skupina cikličkih ugljikovodika koji sadržavaju 2, 3, 4, 5, 6 ili 7 povezanih benzenovih prstenova, a najzastupljeniji su PAH-ovi sa 5 ili 6 prstenova. U skladu sa svojom kemijskom građom pripadaju perzistentnim organskim onečišćivačima (tzv. POP-ovima). U prirodi je njihova količina niska, gotovo zanemariva, dok se povećan sadržaj odnosi samo uz različitu antropogenu aktivnost. Od prirodnih aktivnosti povećan sadržaj PAH-ova u okolišu mogu uzrokovati erupcije vulkana, pad kometa i meteorita, ljetni šumski požari ili pojave neke druge vrste velikih otvorenih plamenova. Povećan sadržaj PAH-ova najčešće je posljedica pirolitičkih procesa pri sagorijevanju osobito ugljena i plina pri zagrijavanju kućanstava i drugih objekata, preradi smeća, prometu te u nekim industrijskim granama (tvornice koksa, željeza, aluminija, termoelektre, cinčaonice, prerada nafte i naftnih derivata, izrada i korištenje asfalta i katrana). Svagdje gdje je potrebno mnogo toplinske energije za rad može se očekivati povećan sadržaj PAH-ova. Kao čiste kemikalije PAH-ovi su

najčešće bezbojni, dok su rjeđe bijeli ili blijede žućkastozelene boje. Ako se čovjek nađe u prostoru s povećanim sadržajem PAH-ova, oni mogu uzrokovati nesvjesticu, pa čak i smrt.

Analize sadržaja policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ova) provedene su akreditiranom metodom RU-M-54 izdanom 3/15 od 22. rujna 2015. Prema kriterijima Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog tla od onečišćenja (NN 9/14), u poljoprivrednom tlu maksimalno dozvoljen sadržaj ugljikovodika za pjeskovita tla 1 mg/kg tla, dok je za teksturno teža glinasta tla maksimalno dozvoljen sadržaj od 2 mg/kg tla. Kao i za ugljikovodike, te teške metale utvrđene koncentracije PAH-ova su determinirane temeljem kriterija iz tablice .

3.2.4. BTEX-i u mulju i vodi

Općenito govoreći, ugljikovodici naftnoga podrijetla sastoje se od alkana (parafina), alkena (olefina) i aromatskih sastavnica. Parafinski alkani glavna su sastavnica sirove nafte, no zastupljeni su i u benzinima, kerozinu, dizelskim gorivima i gorivima za loženje. Sadržaj olefina povećava se preradom sirove nafte. Aromati sadržavaju jedan ili više ugljikovih prstenova od kojih su tri sa dvostrukom ovojnicom. Zajednički je nazivnik za aromate s jednim prstenom BTEX-i (benzen, toluen, etilbenzen i tri konstitucijska izomera ksilena – orto, meta i para ksilen). **Analize sadržaja BTEX-a** (benzena, toluena, etil-benzena, m+p ksilena i o-ksilena) provedene su akreditiranom metodom RU-M-52 izdanom 5/15 od 7. rujna 2015.

Kanadsko Vijeće ministara za zaštitu okoliša izradilo je Pravilnik za kvalitetu tla za dvadeset određenih i u prostoru Kanade poznatih onečišćivača (CCME, 1997). Nekoliko onečišćivača koji se nalaze u CCME dokumentu su komponente sirove nafte. Te su smjernice opće naravi i nisu zakonski obvezujući. CCME dokument pruža samo smjernice za određivanje prihvatljivih razina istraživanih kemikalija u tlu. U tablici 4. prikazan je popis preporučenih smjernica za neke spojeve koji se nalaze u sirovoj nafti.

Tablica 4. Smjernice vezane uz granične vrijednosti CCME (1997) kvalitete tla za mineralna ulja i pet pojedinačnih spojeva koji su sastojci sirove nafte (mg/kg tla)

	Način korištenja zemljišta			
	Poljoprivreda	Stambene četvrti/parkovi	Poslovni prostori	Industrija
Suma ugljikovodika	1 000	5 000	5 000	5 000
Benzen	0.05	0.5	5	5
Etilbenzen	0.1	1.2	20	20
Toluen	0.1	0.8	0.8	0.8
Benzo(a)piren	0.1	0.7	0.7	0.7
Naftalen	0.1	0.6	22	22

Izvor: CCME, 1997.

4. REZULTATI STUDIJSKOG RADA

4.1. Povijest razvoja TVIK-a Knin

Tvornicu vijaka Knin (TVIK) je osnovao Narodni odbor kotara Knin 4. listopada 1954., a redovita proizvodnja je započela 1. siječnja 1956. Pogonske i poslovne jedinice TVIK-a činili su vijčara i alatnica. Na samome početku proizvodilo se 2.500 tona standardnih vijaka i matica na godinu. Već 1958. proizvodnja je utrostručena. U razdoblju od 1962. do 1964. provedena je prva rekonstrukcija tvornice i njezino proširenje, čime su se udvostručile mogućnosti za toplinsku obradbu materijala te se proizvodni kapacitet povećao na 3.500 tona na godinu. Od 1967. do 1969. obavljena je druga rekonstrukcija i modernizacija tvornice te je proizvodni kapacitet povećan na 4.500 tona. Nabavljeni su strojevi za brušenje, valjanje navoja i obradbu glava vijaka. U istome razdoblju izgrađeno je više od 2.200 m² radne i skladišne površine, novi prostor za peći za termičku obradbu, odjel za galvanizaciju te kotlovnica. Godine 1970. proizvodni kapacitet iznosio je 6.600 tona, a 1972. 7.800 tona. Od 1972. do 1974. izgrađeno je još nekoliko tvorničkih građevinskih objekata te je konačno ostvarena početna ideja o izgradnji posebnoga skladišta za gotove proizvode od 4.800 m². Tada je izgrađena i utovarna rampa, skladište potrošnoga materijala te skladište kemikalija. U navedenom razdoblju u TVIK-u je bilo zaposleno oko 800 radnika, a 1974. postignuta je do tada rekordna proizvodnja od 9.700 tona.

Od 1975. TVIK je poslovao u sastavu RMK Zenica. Godine 1980. proizvodnja je dostigla 18.000 tona, a 1985. proizvedene su 22.000 tone standardne i specijalne vijčane robe, strojno obrađenih i rezervnih dijelova, alata te je počela i proizvodnja strojeva vlastite konstrukcije. Iste godine u TVIK-u je bilo zaposleno 3.100 radnika. Hala za doradbu, sa svim pratećim objektima, površine 4.200 m², izgrađena je 1983. Prvi značajniji učinak (više od 3.000 tona) na izvoznome planu ostvaren je 1974., dok je 1985. izvoz dosegnuo 13.632 tona. U 1985. godini izvezena je roba u vrijednosti oko 15 milijuna USA dolara, pa je TVIK bio najveći izvoznik među vijaka u bivšoj Državi.

Nakon hrvatskog osamostaljenja i ratnih godina TVIK se nije uspio snaći na tržištu, proglašen je stečaj te je likvidiran 2005. Nekada je to bila jedna od pet najvećih tvornica vijaka na svijetu.

Samoborska tvornica vijaka DIV (www.divgroup.eu) preuzela je 2003. dio TVIK-ove imovine te nastavila proizvodnju u kninskim pogonima¹. U međuvremenu je DIV grupa izgradila tvornicu vijaka neposredno uz postojeću napuštenu tvornicu TVIK. Uslijed zahtjeva tržišta i potrebe za dodatnim proizvodnim kapacitetima 2013. godine izgrađen je novi dio postrojenja koji se sastoji od 5 hala u kojima su smještene dvije linije za galvansko cinčanje, 23 linije za izradu vijaka i 3 linije za toplinsku obradu vijaka.



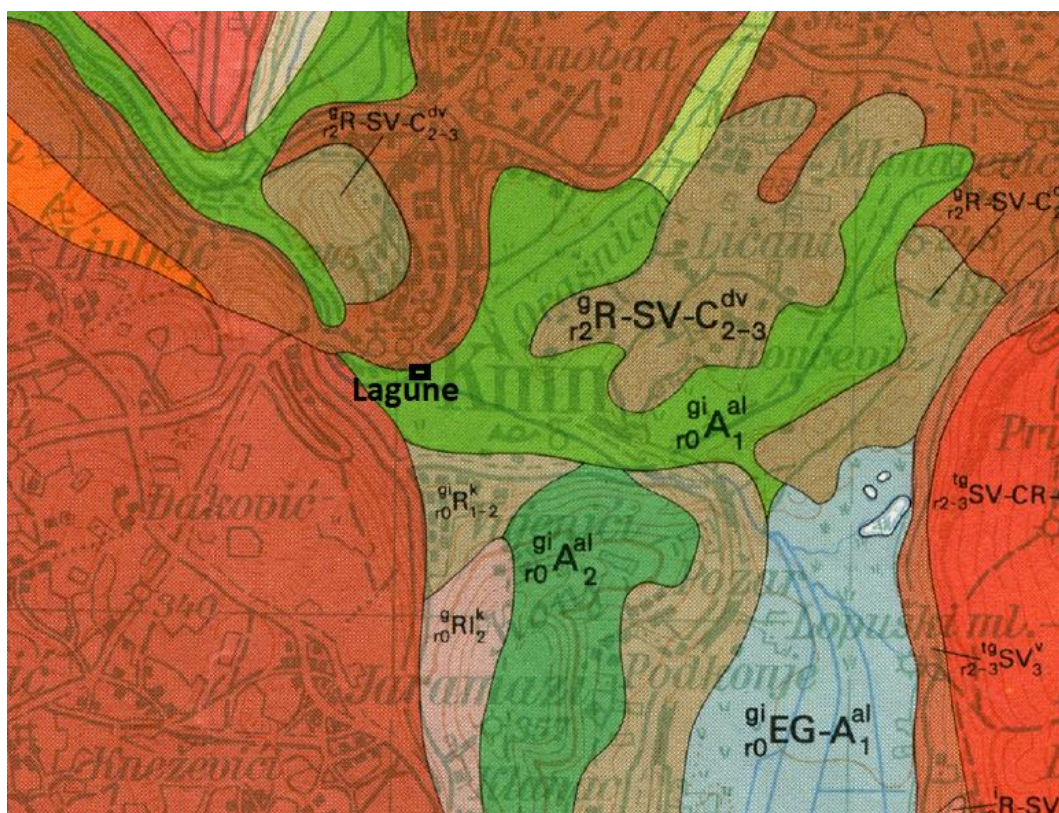
Slika 12. Točne lokacije onečišćenih laguna kraj tvornice DIV u Kninu

4.2. Tipovi tala u širem istraživanom području

U prostoru gdje se nalaze lagune u gradu Kninu dominiraju aluvijalna tla. Riječ je o recentnim riječnim nanosima u kojima su procesi pedogeneze slabo izraženi zbog mladosti nanosa. Za postanak ovih tala važni su vodotoci i slivno područje. Veličina slivnog područja, reljef, oborine, vegetacija određuju koji će se materijal i u kojoj količini spirati s viših područja i taložiti u udolinama. Navedeni pokazatelji ukazuju kakav će materijal biti po teksturi te po kemijskim značajkama. U većini slučajeva riječ je o sitno pjeskovitim do ilovastim tlima, dobre aeracije ali i s dobrom propusnošću u kojima razina podzemne vode varira sve ovisno o dijelu godine. U kasno jesensko-zimskom-rano proljetnom dijelu razina je skoro na površini, dok je u ljetnom dijelu razina podzemnih voda dublja. Problem je ako su vode onečišćene. U tom

¹ Tekst o TVIK-u preuzet s portala: <http://tehnika.lzmk.hr/tvik-knin/> - Hrvatska tehnička enciklopedija

slučaju potencijalna onečišćenja s kreću kroz profil tla. Poslije isparavanje vode, potencijalna onečišćenja ostaju na adsorpcijskom kompleksu tla, što narušava biljno hranidbeni kapacitet tla.



Slika 13. Širi pedološki zemljovid (M 1: 50 000)

Izvor: **Martinović (1985): Osnovna pedološka karta RH, list Knin 4.**

Legenda:

$g_{r0}^{al}A_1$	Aluvijalno karbonatno i nekarbonatno, vrlo duboka ilovasto	$g_{r0}^{al}A_2$	Aluvijalno karbonatno i nekarbonatno, vrlo duboka pjeskovito i ilovasto
$g_{r2}^{al}R-SV-C_{2-3}^{dv}$	Rendzina, kalkokambisol i crnica (70:20:10)	$g_{r2}^{al}SV-C-R_{1-2}^{vd}$	Kalkokambisol, plitki i srednje duboki, crnica i rendzina (70:20:10)

4.3. Ekološki rizične tvari u mulju i vodi lagune

Onečišćenje tla organskom odnosno anorganskom komponentom pripada II. stupnju oštećenja tala ili tzv. teško obnovljivim – uvjetno reverzibilnim oštećenjima tla (Kisić, 2012.). Na prostoru bivšeg bušotinskog radnog prostora za pretpostaviti je mogućnost onečišćenja tla anorganskim onečišćenjima – teškim metalima (prvotno barij) i potencijalno toksičnim elementima, te onečišćenje tla organskim onečišćenjima - naftnim ugljikovodicima i policikličkim aromatskim ugljikovodicima – PAH-ovima. Preliminarna procjena rizika onečišćenja okoliša s onečišćenog prostora može se prikazati na sljedeći način:

1. Rizik za onečišćenje tla i podzemnih voda:

- način iskorištavanja tla odnosno površinskih i podzemnih voda,

- vrsta, toksičnost, mobilnost, topljivost i razgradivost onečišćivača,
- prekoračenje granične vrijednosti,
- suma onečišćivača u saturiranom i nesaturiranom području,
- količina onečišćivača u tlu/mulju/sedimentu,
- površina i volumen onečišćenog tla,
- površina i volumen onečišćenih podzemnih voda,
- mjesto potencijalnog onečišćenja (poljoprivredno ili šumsko tlo, industrijsko područje, područja od posebne skrbi – nacionalni parkovi, parkovi prirode itd.).

2. Rizik za površinske vode:

- korištenje površinskih voda,
- vrsta, toksičnost, mobilnost, topljivost i razgradivost onečišćivača,
- količina onečišćenja u površinskim vodama,
- udaljenost od površinskih voda,
- prekoračenje najviše dozvoljene vrijednosti onečišćenja u površinskim vodama,
- razina zaštićenosti površinskih voda (voda za piće, kupanje, športski ribolov i dr.).

3. Rizik za udisanje i toksičnost onečišćivača za građanstvo:

- udaljenost lokaliteta od najbližeg naselja,
- ranjivost i osjetljivost područja,
- vrsta i količina onečišćenja,
- toksičnost udisanja,
- topljivost onečišćivača,
- moćnost (debljina) onečišćivača,
- stupanj prekoračenja granične vrijednosti.

U tablici 5. prikazan je utjecaj nekih metala, metaloida i nemetala na ljudsku, biljnu i animalnu populaciju.

Tablica 5. Esencijalni i potencijalni toksični utjecaj pojedinih elemenata u tragovima na biljnu, životinjsku i ljudsku prehranu

Element	Esencijalni/povoljni utjecaj na			Potencijalni toksični utjecaj na			Komentar
	biljke	životinje	ljude	biljke	životinje	ljude	
Aluminij	Ne	Ne	Ne	Da	Da		Fitotoksičan u tlima s niskim pH; toksičan za ribe u jezerima s niskim pH; relativno netoksičan za sisavce;
Arsen	Ne	Da	Ne	Da	Da	Da	Fitotoksičan; slično geokemijsko ponašanje kao P; kancerogen; bolest crnog stopala u južnoj Aziji;
Kadmij	Ne	Ne	Ne	Da	Da	Da	Uska granica; bioakumulativan i fitotoksičan; kancerogen; <i>itai-itai</i> bolest (trovanje kadmijem);
Kobalt	Da	Da	Da	Da	Da	Da	Relativno fitotoksičan; uloga u simbiotskoj N ₂ fiksaciji; kancerogen;
Krom	Ne	Da	Da	Da		Da	Cr ⁶⁺ je kancerogen, vrlo toksičan i mobilan u tlima; Cr ³⁺ relativno netoksičan za sisavce;
Bakar	Da	Da	Da	Da			Lako se veže u tlo; uska granica za biljke; nije mobilan u tlima; relativno netoksičan;
Željezo	Da	Da	Da			Da	Nedostatak željeza u ljudi uobičajen je poremećaj širom svijeta; fitotoksično u tlima s niskim pH; relativno netoksično za sisavce;
Živa	Ne	Ne	Ne		Da	Da	Biopovećavanje u akvatičnim prehranbenim lancima osobito školjkama; <i>minamata</i> bolest (trovanje živom);
Mangan	Da	Da	Da	Da			Široka granica; fitotoksičan u tlima s niskim pH; relativno netoksičan sisavcima;
Molibden	Da	Da	Da		5–20 ppm		Visokopristupačan u biljkama; stroga granica za životinje, molibdenoza kod stoke;
Nikal	Da	Da	Da	Da	Da	Da	Vrlo mobilan u tlima i biljkama; kancerogen;
Olovo	Ne	Ne	Ne	Da	Da	Da	Relativno netoksično; nepokretno u tlima; ljudi su mu izloženi kod olovnog benzina, boja i vodovoda; mala djeca su vrlo osjetljiva na trovanje olovom; globalni socijalni problem;
Titan	Moguć	Moguć	Ne				Netopljiv; relativno netoksičan; potencijalno kancerogen;
Talij	Ne	Ne	Ne	Da	Da	Da	Vrlo mobilan u biljkama; fitotoksičan; vrlo toksičan za sisavce;
Cink	Da	Da	Da	Da			Široka granica; lako se veže u tlo; slično geokemijsko ponašanje kao Cd; relativno netoksičan za sisavce.

Izvor: Adriano, 2001.

5. STANJE KVALITETE OKOLIŠA NA ISTRAŽIVANOM PROSTORU

5.1. Ocjena trenutnog stanja

Do početka 60-ih godina 20. stoljeća *problem onečišćenja okoliša skoro da i nije postojao*. Sva industrijska onečišćenja i nesreće koje su uzrokovane ljudskim aktivnostima smatrale su se nužnim i opravdanim radi što boljeg prosperiteta cjelokupne zajednice. Ako je itko i počeo govoriti o problemima okoliša bilo gdje u svijetu i posljedicama koje mogu nastati ljudskom djelatnošću, bio je skoro proglašavan državnim neprijateljem. U to vrijeme situacija je ista i u državama tzv. demokratskoga zapadnoga ili socijalističkoga Istočnog bloka. Krajnji proizvod i što veća proizvodnja po jedinici površine bio je moto kojem je sve bilo podređeno. U RH najveći su problem tzv. povijesne onečišćene lokacije iz bivših vremena (osobito se to odnosi na tvornice koje su prestale s radom nakon pada socijalizma/komunizma). U tom slučaju najčešće troškove sanacije, rekultivacije i remedijacije snosi država, budući lokalna zajednica nema raspoloživih novaca za te poslove.

Strategija gospodarenja otpadom RH (135/09) definira "crne točke" kao lokacije u okolišu visoko opterećene otpadom nakon dugotrajnog neprimjerenog gospodarenja proizvodnim (tehnoškim) otpadom. Jedna od takvih lokacija je i laguna u sklopu bivše tvornice vijaka u gradu Kninu. Neosporno je da je tvornica vijaka Knin uzrokovala povećan sadržaj anorganskih onečišćenja (metali, nemetali i metaloidi) u laguni, ali na drugom mjestu bi trebalo tražiti razloge za povećan sadržaj organskih onečišćenja (ugljikovodici različite težine od C₁₀ pa do C₄₀, PAH-ovi, BTEX-i) u mulju i vodi na prostoru lagune. Vjerojatni razlog za povećan sadržaj organskih onečišćenja je uništenje spremnika sirove nafte od 250 m³ u industrijskoj zoni grada Knina tijekom Domovinskog rata. Navedena sirova nafta je djelomično istekla i završila u laguni. Ugljikovodici vidljivi na trstici u laguni potječu još iz toga doba (slike 14. i 15.). Što se još dešavalo tijekom Domovinskog rata teško je za pretpostaviti.

Neosporno je da je onečišćena lokacija ekstremno visoko rizična za okoliš, osobito za okolne vodotoke a samim time i za Nacionalni park Krka.



Slike 14. i 15. Na slici lijevo vidljivi su ostaci tzv. zečjih nasipa kojima se branila istjecanje zagađene vode iz lagune u rijeku Orašnicu (desno od nasipa). Na slici desno pogled od lagune na Kninsku tvrđavu. Crno što se vidi na trstici je sloj ugljikovodika.

5.2. Tekstura i kemijske značajke tla u bušotinskom prostoru i okružju

U tablici 6. prikazana je tekstura mulja metodom prosijavanja i sedimentacije – modificirana HRN ISO 11277:2011 metoda. Prema navedenoj oznaci u oba uzorka mulja riječ je o praškasto ilovastoj teksturi u kojoj dominiraju čestice sitnog praha promjera 0,02-0,002 mm. Temeljne kemijske značajke mulja prikazane su u tablici 7. Reakcija mulja je neutralna do slabo alkalna. Kako je lokacija dominantno obrasla raznim oblicima trstike² koji ima izrazito adventivno korijenje i na taj način se razmnaža, nije za iznenaditi vrlo visoki sadržaj organske tvari u ovom mulju. Na temelju izmjerenih EC vrijednosti, tla se klasificiraju na slana i slano-alkalna tla ($EC > 4 \text{ dS/m}$) gdje dominiraju neutralne soli te normalna i alkalna tla ($EC < 4 \text{ dS/m}$) gdje je koncentracija topljivih soli relativno niska. Dobivene vrijednosti u ovom izvješću kreću se od 0,9 dS/m do 7,6 dS/m što direktno upućuje na potrebu za upotrebom kondicionera tla (npr. gips, elementarni sumpor, stajski gnoj) u svrhu smanjenja slanosti tla. U pogledu ugljika i dušika mulj karakterizira blago povećanje dušika i izrazito povećanje ugljika, što je rezultat bogate korijenske mase odumrle trstike.

Tablica 6. Mehanički sastav i teksturna oznaka mulja*

Oznaka uzorka tla	% čestica tla u Na pirofosfatu, ϕ mm					Teksturna oznaka
	2 - 0,2	0,2 - 0,063	0,063-0,02	0,02 - 0,002	<0,002	
Mulj I.	0,3	1,3	30,4	52,8	15,2	Praškasta ilovača (Pr1)
Mulj II.	0,9	6,7	31,0	42,1	19,3	Praškasta ilovača (Pr1)

² U Republici Hrvatskoj zastupljena su tri oblika trstike: *Arundo donax* L.; *Arundo micrantha* Lam. i *Arundo plinii* Turra

Tablica 7. Kemijske značajke mulja

Oznaka uzorka	Reakcija tla, pH		Humus		Elektrovodljivost (EC), mS/cm	Dušik	Ugljik %	Sumpor	C / N	N / S
	KCl	ocjena	%							
Mulj I.	6,98	Neutralna	38,2	V.j. humozno	7,6	0,66	20,88	2,90	32	0,23
Mulj II.	7,31	Sl. alkalno	25,6	V.j. humozno	0,9	0,47	24,01	1,08	52	0,43

5.3. Sadržaj teških metala, metaloida i nemetala u mulju

Onečišćenje mulja teškim metalima s prostora industrijskog kruga pripada II. stupnju oštećenja tala ili tzv. teško obnovljivim – uvjetno reverzibilnim oštećenjima. Prikaz onečišćenja pojedinim teškim metalima, metaloidima i nemetalima dat je u tablici 8. U istoj tablici prikazane su maksimalno dozvoljene vrijednosti za industrijske lokacije (tvorničke radne prostore) u nekim Državama – Italija, Poljska i Velika Britanija. Također pri komentiranju utvrđenih koncentracija u mulju lagune uzeti ćemo u obzir i predložene vrijednosti iz LIFE projekta koji je proveden u RH a bio mu je jedan od ciljeva predložiti granične vrijednosti prema različitim načinima korištenja zemljišta³.

Podaci iz tablice 8. jasno upućuju da su neke vrijednosti pojedinih elemenata ekstremno visoke. Cink skoro 40 puta prelazi maksimalno dozvoljene vrijednosti. Također i krom u oba slučaja prelazi maksimalno dozvoljene vrijednosti za industrijski način korištenja zemljišta. Utvrđene vrijednosti fosfora, aluminijska, kalcija, željeza, kalija, magnezija, mangana, natrija i silicija također su ekstremno visoke. Ono što je ipak u ovoj vrlo crnoj priči sa utvrđenim vrijednostima je dobro, da su vrijednosti arsena, bakra, kadmija, nikla, olova, žive, kobalta i molibdena ispod maksimalno dozvoljenih za ovaj način korištenja zemljišta.

5.4. Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi) u mulju

Policiklički aromatski ugljikovodici velika su skupina cikličkih ugljikovodika koji sadrže jedan ili više benzenovih prstenova. Za proračun emisije, prema preporuci Protokola o postojanim organskim onečišćivačima, u razmatranje se uzimaju četiri naredna PAH-a: benzo(a)piren, benzo(b)fluoraten, benzo(k)fluoraten i indeno(1,2,3-cd)piren, a postoji ih više od stotinjak. Benzo(a)piren se vrlo često koristi kao indikator za prisutnost PAH-ova u tlu, vodi, zraku i

³ Zainteresirani više informacija mogu pronaći na:

http://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/013_tlo/Program_trajnog_motrenja_tala_Hrvatske.pdf

Tablica 8. Sadržaj teških metala i drugih ekološki rizičnih tvari u tlu, mg/kg suhe tvari

Oznaka uzorka	As	Cu	Zn	P	Cd	Cr	Ni	Pb	Hg	Al	Ca	Co	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Si	Suha tvar, %
Mulj I.	8	62	38971	1726	1,4	986	40	24	<0,05	14857	69425	37	49060	5145	8979	269	9	491	653	18,35
Mulj II.	18	177	69973	6298	5	4013	161	157	<0,1	15229	42601	45	144063	5680	5639	447	39	1142	1183	35,50
Italija	50	600	1500		15	800	500	1000	5			250								
Poljska	62,5	600	1650		13	475	285	600	27			175					115			
Velika Britanija	500	-	-		1400	5000		750	480											

Tablica 9. Sadržaj teških metala i drugih ekološki rizičnih tvari u tlu, mg/kg suhe tvari

Oznaka uzorka	Naftalen	Acenafilen	Acenafiten	Fluoren	Fenantren	Antra-cen	Flour-anten	Piren	Benzo (a)antra-cen	Krizen	Benzo (b) flouranten	Benzo (k) flouranten	Benzo (a)piren	Dibenz (a,h)ant-racen	Benzo (ghi) perilen	Indeno (1,2,3-cd) piren	Suma PAH-ova	Suha tvar, %
Mulj I.	0,81	0,29	0,68	2,87	1,04	6,47	1,10	4,85	2,56	1,67	0,30	<0,001	0,128	<0,001	0,084	<0,001	22,9	18,35
Mulj II.	0,24	0,15	0,44	1,13	9,07	1,28	2,75	7,91	1,50	3,22	0,43	<0,001	0,18	<0,001	0,17	<0,001	28,4	35,50
Italija	50				5	5	1		10	2		0,05	10		10	0,5	100	
Poljska	25				5	5	2		25	-		0,05	22.5		52.5	0,5	110	
Španjolska	10						1		20	2		0,05	2				100	

Tablica 10. Sadržaj BTEX-a i ugljikovodika u mulju, mg/kg suhe tvari

Oznaka uzorka	BTEX					Ugljikovodici	Suha tvar, %
	Benzen	Toluen	Etil-benzen	m+p ksilen	o-ksilen		
Mulj I.	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	74 543	18,35
Mulj II.	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	156 392	35,50

Tablica 11. Reakcija vode, sadržaj BTEX-a i ugljikovodika u vodi lagune, µg/l (BTEX) i mg/l (ugljikovodici)

Oznaka uzorka	pH vode	BTEX, µg/l					BTEX, ukupno, µg/l	Ugljikovodici, mg/l
		Benzen	Toluen	Etil-benzen	m+p ksilen	o-ksilen		
Voda I.	6,4 (19,9 °C)	< 1	14,3	< 2	< 2	2,39	16,71	1 077
Voda II.	6,4 (20,0 °C)	< 1	9,98	< 2	< 2	< 2	9,98	3 285

hrani. Prikazane vrijednosti PAH-ova u mulju ukazuju da je njihova ukupna suma (16 pojedinačnih) niža u odnosu na maksimalno dozvoljeni sadržaj za ovaj način korištenja zemljišta. Također je „relativno dobro“ stanje budući su od pojedinih PAH-ova najviše zastupljeni PAH-ovi sa tri prstena (fenantren, antracen i fluoranten), te četiri prstena: piren, benzo(a)antracen i krizen. Benzo(a)piren je zastupljen u vrlo niskim koncentracijama.

5.5. Sadržaj BTEX-a i ugljikovodika u mulju

Koncentracija BTEX-a i ugljikovodika u uzorcima mulja prikazana je u tablici 10. Za pozdraviti je da u mulju nisu utvrđene mjerljive koncentracije pojedinih BTEX-a (benzen, toluen, etil-benzen, m+p ksilen i o-ksilen).

Na žalost, vrijedi sušta suprotnost za mineralna ulja - ugljikovodike u mulju. Utvrđene koncentracije ekstremno visoko prelaze maksimalno dozvoljene vrijednosti. Prema našem prijedlogu maksimalno dozvoljena vrijednost ugljikovodika je 10 grama po kilogramu suhe tvari u industrijskim krugovima. U ovom slučaju u mulju je utvrđeno između 74 i 156 grama ugljikovodika po kilogramu suhe tvari, sedam do petnaest puta više od dozvoljenih vrijednosti.

5.6. Kvaliteta vode u laguni

U tablici 11. je prikazana reakcija vode lagune, te koncentracija BTEX-a i ugljikovodika u vodi. Reakcija vode je u manje-više u tolerantnim vrijednostima, ali zato su problematične kako koncentracije BTEX-a u vodi a pogotovo ugljikovodika u vodi.

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda u RH (NN, 80/13) i Pravilniku o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda u RH (NN, 3/16) granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim voda su za ukupne ugljikovodike u površinskim vodama 10 mg/l odnosno u sustavu javne odvodnje 30 mg/litru. Utvrđene vrijednosti ugljikovodika u vodama lagune se kreću između 1.077 i 3.285 mg/litru. Nešto bolja situacija je sa BTEX-ima. Prema istim Pravilnicima u otpadnim voda su za BTEX-e u površinskim vodama granične vrijednosti 0,1 mg/l odnosno u sustavu javne odvodnje 1 mg/litru. Utvrđene vrijednosti BTEX-a su između 0,0167 mg/litru odnosno 0,001 mg/litru.

6. MIŠLJENJE O TRENUTNOM STANJU NA ISTRAŽNOJ LOKACIJI I PREPORUKE ZA BUDUĆI RAD

- 1. Temeljem utvrđenih činjenica – koncentracija ugljikovodika u mulju i vodama lagune nameće se primarni zaključak da je trenutno stanje na lokaciji laguna u industrijskoj zoni grada Knina neodrživo.**
- Mulj i vode su zagađene⁴ ugljikovodicima, dok je mulj onečišćen nekim elementima (bakar, nikal, mangan i silicij), a zagađen cinkom, kromom, aluminijem, kalcijem, željezom, kalijem, magnezijem i natrijem). U pogledu arsena, kadmija, olova i žive utvrđene su koncentracije koje se kreću u tolerantnim granicama za ovaj vid korištenja prostora (industrijska postrojenja). Razlog za prekomjeran sadržaj pojedinih elemenata treba tražiti u industrijskim pogonima koji se nalaze ili su se nalazili u neposrednom okruženju lagune.
- Najveći su problem u ovoj laguni koncentracije organskih onečišćenja ugljikovodika različite težine (od C₁₀ pa do C₄₀), kako u mulju tako i u vodi. Utvrđene koncentracije ekstremno visoko prelaze maksimalno dozvoljene vrijednosti prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13 i 3/16) i nekim Pravilnicima o maksimalno dozvoljenim koncentracijama ugljikovodika u tlu industrijskih krugova. Razlog za izrazito visoke koncentracije ugljikovodika kako u mulju, tako i u vodi lagune treba tražiti u ekološkim incidentima koji su se dešavali tijekom zadnjih 30-ak godina.
- 4. Sve navedeno upućuje da će se uvijek u slučaju povećanja razine vode u laguni (ako se ne poduzmu određeni zahvati), ugljikovodici koji plutaju na površini vode (jer su lakši od vode), ako dođu na razinu iznad improviziranog nasipa koji dijeli lagunu i rijeku Orašnicu, vrlo lako prečiti u rijeku Orašnicu a zatim nizvodno doći i u rijeku Krku.**
5. Temeljem svega rečenoga preporučamo pod hitno provesti naredne mjere:

⁴ **Onečišćenje** - prisutnost neke strane tvari u okolišu, u koncentraciji ili nepostojanom obliku koji u kraćem vremenu ne uzrokuje izravnu štetu za zdravlje ljudi ili drugih živih organizama. Daljnje korištenje prirodnog resursa je uvjetno. **Zagađenje** je unošenje neke strane kemijske tvari u postojanom obliku, u okoliš, u koncentraciji ili količini iznad maksimalno dozvoljene, koja u nekom razdoblju uzrokuje izravnu štetu za okoliš, dijelove prirode, živa bića ili ljudsko zdravlje.

- a. Na neki način onemogućiti dolazak slivne površinske (i drugih oblika) vode u lagunu. Na ovaj način bi spriječili podizanje razine vode u laguni.
- b. Rekognoscirati okolni teren i utvrditi u njemu sadržaj ugljikovodika, osobito na smjerovima kretanja površinskih voda.
- c. Fizikalno, kemijski ili biološki pokušati ukloniti ugljikovodike sa površine lagune.
- d. Okolnu trstiku koja je onečišćena ugljikovodicima pod hitno bi trebalo ukloniti sa lagune. Budući je trstika brzo rastuća biljka ona će vrlo brzo ponovno izniknuti. No, u isto vrijeme trstika je vrlo poznata fitoremedijacijska biljka (Guo i sur., 2010.; Fiorentino i sur., 2013.; Mirza i sur., 2010.; Prelec i sur., 2016 i Sabeen i sur., 2013.) pa će biljka jedan dio onečišćenja sa sobom fizički odnijeti a jedan dio transferirati u atmosferu. Sakupljenu trstiku bi trebalo odložiti na deponiju opasnog otpada.
- e. Budući se u ovom trenutku ne zna količina mulja na dnu lagune (koliko je debeli sloj) mulj na dnu lagune će se moći tek sanirati na neki od ekološki prihvatljivih načina kada se ukloni voda sa lagune. Navedeno je vrlo dug, skup i zahtjevan posao.
- f. U narednim koracima probati će se na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu temeljem prikupljenih uzoraka mulja i uzoraka vode koji će se uzeti u prostoru lagune, provesti određene remedijacijske mjere.
- g. Rezultate ovih istraživanja ćemo prikazati pri predaji elaborata.

LITERATURA

- Adriano, D.C. (2001):** Trace Elements in Terrestrial Environments – Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer, Second Edition. p. 866.
- Alloway, B.J., (1995):** Heavy Metals in Soils. Black Academic & Professional, p. 368, London.
- Barbosa, B., Boleo, S., Sidella, S., Costa, J., Duarte, M.P., Mendes, B., Cosentino, S.L., Fernando A.L. (2015):** Phytoremediation of Heavy Metal-Contaminated Soils Using the Perennial Energy Crops *Miscanthus* spp. and *Arundo donax* L. Bioenerg. Res., 8:1500-1511.
- Bašić, F., (1994):** Klasifikacija oštećenja tala Hrvatske, Agronomski glasnik, 3-4, 291-310, Zagreb.
- Butorac, A., (1999).** Opća agronomija, Školska knjiga, udžbenik, str. 650, Zagreb.
- Fiorentiono, N., Fagnano M., Adamo, P., Impagliazzo, A., Mori., M., Pepe, O., Ventrino, V., Zoina, A., (2013):** Assisted phytoextraction of heavy metals: compost and *Trichoderma* effects on giant reed (*Arundo donax* L.) uptake and soil N-cycle microflora. Ital. J. Agron., 8:244-254.
- Guo, Z.M., Miao X.F. (2010):** Growth changes and tissues anatomical characteristic of giant reed (*Arundo donax* L.) in soil contaminated with arsenic, cadmium and lead. J. Cent. S. Univ. Technol, 17:770-777.
- Halamić, J., Miko, S. (2009):** Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb, str. 87.
- Healy, M., Wise, D. L., Moo-Young, M. (2001):** Environmental Monitoring and Biodiagnostics of Hazardous Contaminants. Kluwer Academic Publishers. str. 337, Boston-London.
- Kabata-Pendias, A. (2001):** Trace Elements in Soils and plants. 3rd ed. CRC Press. Boca Raton, str. 253.
- Kausar, S., Mahmood, Q., Raja, I.A., Khan, A., Sultan, S., Gilani, M.A., Shujaat, S. (2012):** Potential of *Arundo Donax* to treat chromium contamination. Ecol Eng, 42:256-259.
- Kisić, I. (2014):** Effects of Soil Contamination on the Selection of Remediation Method. Chapter in book: Handbook of Research on Advancements in Environmental Engineering, Ed. Gaurina-Međimurec, N., p. 200-227.
- Kisić I., Jurišić A., Durn G., Mesić H., Mesić S. (2010):** Effects of hydrocarbons on temporal change in soil and crops. African Journal of Agricultural Research. 5/14: 1821-1829.
- Kisić I., Jurišić A., Mesić H., Mesić S. (2011):** Heavy Metals Uptake by Aerial Biomass and Grain of Soybean. Soybean – Biochemistry, Chemistry and Physiology, dio II, poglavlje 24, 425-434. Urednik: Tzi Bun Ng, Izdavač: InTech open acces publisher. Rijeka Croatia.
- Kisić I., Mesić S., Bašić F., Brkić V., Mesić M., Durn G., Zgorelec Ž., Bertović L. (2009):** The effect of drilling fluids and crude oil on some chemical characteristics of soil and crops. Geoderma, 149/3-4:209-216.
- Kisić, I. (2012):** Sanacija onečišćenoga tla. Sveučilišni udžbenik, str. 276. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Mesić, H., Bakšić, D., Bašić, F., Čidić, A., Durn, G., Husnjak, S., Kisić, I., Klaić, D., Komesarović, B., Mesić, M., Miko, S., Mileusnić, M., Nakić, Z., Pernar, N., Pilaš, I., Romić, D., Vrbek B., Zgorelec, Ž. (2008):** Program trajnog motrenja tala Hrvatske. Agencija za zaštitu okoliša, str. 131. Zagreb.

- Mirza, N., Mahmood, Q., Pervez, A., Ahmad, R., Farooq, R., Shah, M.M., Azim, M.R. (2010):** Phytoremediation potencial of *Arundo donax* in arsenic-contaminated synthetic wastewater. *Bioresour Technol*, 101:5815-5819.
- Prelec, M., Bilandžija, N., Zgorelec, Ž. (2016):** The phytoremediation potential of heavy metals from soil using *Poa* energy crops: A review. *J. of Central European Agriculture*, 17/3: 901-916, doi: 10.5513/JCEA01/17.3.1789.
- Sabeen, M., Mahmood, Q., Irshad, M., Fareed, I., Khan, A., Ullah, F., Hussain, J., Hayat Y., Tabassum, S. (2013):** Cadmium phytoremediation by *Arundo donax* L. from contaminated soil and water. *Int. J. Biomed. Res.*, Article ID 324830, doi:10.1155/2013/324830.
- xxx (1997):** Canadian Council of Ministers of Environment – CCME.
- xxx (2003):** Manual – Sampling and sample pretreatment for soil pollutant monitoring. Published by Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape SAEFL, Berne, Switzerland.
- xxx (2005):** Manual on risk assessment and measures for polluted soils. Published by the Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape SAEFL, Berne, Switzerland.
- xxx (2013):** Narodne novine, br. 73/13; 151/14; 78/15; 61/16 i 80/18. Uredba o standardu kakvoća voda.
- xxx (2013):** Narodne novine, br. 80/13. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.
- xxx (2013):** Narodne novine, br. 80; 153/13; 78/15; 12/18 i 118/18. Zakon o zaštiti okoliša.
- xxx (2014):** Narodne novine, br. 56; 14/14; 52/18 i 115/18 - Zakon o rudarstvu.
- xxx (2014):** Narodne novine, br. 9 - Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima, Zagreb.
- xxx (2015):** Narodne novine, br. 87 – Pravilnik o registru onečišćivača okoliša.
- xxx (2016):** Narodne novine, br. 3/16. Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.
- xxx (2017):** Narodne novine, br. 117 - Pravilnik o gospodarenju otpadom.

ANALITIČKO IZVJEŠĆE

 Hidro.Lab. d.o.o. <small>Laboratorij za ekološka ispitivanja</small>	ANALITIČKO IZVJEŠĆE	KODNA OZNAKA: OB-O-AI-03	
		IZDANJE: 03/17	
		STRANICA: 1/1	

Agronomski fakultet
Svetošimunska cesta 25
10 000 Zagreb

Datum: 08.05.2019.
Redni broj: 609/19

Vrsta uzorka: voda
Oznaka uzorka za analizu: 1
Uzorak dostavljen: 30.04.2019.
Analizirano: 30.04.-08.05.2019.
Izgled uzorka: svijetlo žuta, blago zamućena tekućina sa smeđim talogom
Miris: po naftnim derivatima

PARAMETRI	METODA	Jed. mjere	REZULTATI
pH	HRN EN ISO 10523:2012*	pH jed.	6,4(19,9°C)
Benzen	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	<1
Toluen	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	14,3
Etil-benzen	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	<2
o-ksilen	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	<2
m+p-ksilen	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	2,39
BTEX (benzen, toluen, o-,m-,p-ksilen i etilbenzen)	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	16,7
Ukupni ugljikovodici	HRN EN ISO 9377-2:2002*; Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	mg/l	1077

Akreditirane metode su označene znakom *

Voditelj laboratorija:
Marija Turkalj, dipl. inž.


HIDRO.LAB.
 d.o.o.
 IČIĆI 1

Napomena: Ovi rezultati se odnose isključivo na analizirani uzorak

Hidro.Lab. d.o.o. Kolavići 5, IČIĆI - Laboratorij Rijeka, Ružičeva 32, Rijeka; tel: 051/268-565; fax: 051/268-566

 Hidro.Lab. d.o.o. Laboratorij za ekološka ispitivanja	ANALITIČKO IZVJEŠĆE	KODNA OZNAKA: OB-O-AI-03	
		IZDANJE: 03/17	
		STRANICA: 1/1	

Agronomski fakultet
Svetošimunska cesta 25
10 000 Zagreb

Datum: 08.05.2019.
Redni broj: 610/19

Vrsta uzorka: voda
Oznaka uzorka za analizu: 2
Uzorak dostavljen: 30.04.2019.
Analizirano: 30.04.-08.05.2019.
Izgled uzorka: svijetlo žuta, blago zamućena tekućina sa smeđim talogom
Miris: po naftnim derivatima

PARAMETRI	METODA	Jed. mjere	REZULTATI
pH	HRN EN ISO 10523:2012*	pH jed.	6,4(20,0°C)
Benzen	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	<1
Toluen	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	9,98
Etil-benzen	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	<2
o-ksilen	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	<2
m+p-ksilen	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	<2
BTEX (benzen, toluen, o-,m-,p-ksilen i etilbenzen)	Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	µg/l	9,98
Ukupni ugljikovodici	HRN EN ISO 9377-2:2002*; Vlastita metoda RU-M-59, izd. 4/15 od 02.10.2015.*	mg/l	3285


Akreditirane metode su označene znakom *

Voditelj laboratorija:
Marija Turkalj, dipl. inž.


 HIDRO.LAB.
 d.o.o.
 IČIČI 1

Napomena: Ovi rezultati se odnose isključivo na analizirani uzorak

Hidro.Lab. d.o.o. Kolavići 5, IČIČI - Laboratorij Rijeka, Ružičeva 32, Rijeka; tel: 051/268-565; fax: 051/268-566



 Hidro.Lab. d.o.o. Laboratorij za ekološko ispitivanje	ANALITIČKO IZVJEŠĆE	KODNA OZNAKA: OB-O-TL-AI-03	
		IZDANJE: 08/17	
		STRANICA: 1/2	

Datum: 10.05.2019.
 Redni broj: 441/19

IZVJEŠĆE O ISPITIVANJU FIZIKALNIH I KEMIJSKIH SVOJSTAVA MULJA

Naručitelj analize: AGRONOMSKI FAKULTET U ZAGREBU
 Adresa: Svetošimunska cesta 25, 10 000 Zagreb
 Oznaka uzorka za analizu: mulj 1
 Uzorak dostavljen: 30.04.2019.
 Analizirano: 30.04.-10.05.2109.
 Izgled uzorka: smeđe tlo
 Miris: po naftnim derivatima

PARAMETRI	METODA	Jed. mjere	REZULTATI
Suha tvar	HRN EN 12880:2005	%	18,35
PAH, ukupni	Vlastita metoda RU-M-54 izd. 3/15 od 22.09.2015.*	mg/kg s.t.	22,9
Naftalen		mg/kg s.t.	0,812
Acenaftilen		mg/kg s.t.	0,292
Acenaften		mg/kg s.t.	0,683
Fluoren		mg/kg s.t.	2,87
Fenantren		mg/kg s.t.	1,04
Antracen		mg/kg s.t.	6,47
Fluoranten		mg/kg s.t.	1,10
Piren		mg/kg s.t.	4,85
Benzo(a) antracen		mg/kg s.t.	2,56
Krizen		mg/kg s.t.	1,67
Benzo(b) fluoranten		mg/kg s.t.	0,296
Benzo(k) fluoranten		mg/kg s.t.	<0,001
Benzo(a) piren		mg/kg s.t.	0,128
Indeno(1,2,3-cd) piren		mg/kg s.t.	<0,001
Dibenzo(a,h) antracen		mg/kg s.t.	<0,001
Benzo(ghi) perilen		mg/kg s.t.	0,0836
Mineralna ulja	Vlastita metoda RU-M-14-4, izd. 4/14 od 13.01.2014.*	mg/kg s.t.	74543,5

 Hidro.Lab. d.o.o. Laboratorij za ekološka ispitivanja	ANALITIČKO IZVJEŠĆE	KODNA OZNAKA: OB-O-TL-AI-03	
		IZDANJE: 08/17	
		STRANICA: 2/2	

Datum: 10.05.2019.
Redni broj: 441/19

PARAMETRI	METODA	Jed. mjere	REZULTATI	
BTEX	Vlastita metoda RU-M-52 izd. 5/15 od 07.09.2015.*	mg/kg s.t.	<0,1	
Benzen		mg/kg s.t.	<0,1	
Toluen		mg/kg s.t.	<0,1	
Etil-benzen		mg/kg s.t.	<0,1	
m+p ksilen		mg/kg s.t.	<0,1	
o-ksilen		mg/kg s.t.	<0,1	
Arsen, As	HRN EN ISO 11885:2010*	mg/kg s.t.	18,4	
Bakar, Cu		mg/kg s.t.	177	
Cink, Zn		mg/kg s.t.	69973	
Fosfor, P		mg/kg s.t.	6298	
Kadmij, Cd		mg/kg s.t.	4,87	
Krom, Cr		mg/kg s.t.	4013	
Nikal, Ni		mg/kg s.t.	161	
Olovo, Pb		mg/kg s.t.	157	
Živa, Hg		mg/kg s.t.	<0,103	
Aluminij, Al		HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg s.t.	15229
Kalcij, Ca			mg/kg s.t.	42601
Kobalt, Co			mg/kg s.t.	44,6
Željezo, Fe			mg/kg s.t.	144063
Kalij, K			mg/kg s.t.	5680
Magnezij, Mg	mg/kg s.t.		5639	
Mangan, Mn	mg/kg s.t.		447	
Molibden, Mo	mg/kg s.t.		39,1	
Natrij, Na	mg/kg s.t.		1142	
Silicij, Si	mg/kg s.t.		1183	
Titan, Ti	mg/kg s.t.	539		

Akreditirane metode su označene znakom *

Voditelj laboratorija:
Marija Turkalj, dipl. inž.


 HIDRO.LAB.
 d.o.o.
 IČIĆI 1

Napomena: Ovi rezultati odnose se isključivo na analizirani uzorak

Hidro.Lab. d.o.o. Kolavčić 3, IČIĆI - Laboratorij Rijeka, Ružičeva 32, Rijeka; tel: 051/268-565; fax: 051/268-566


	ANALITIČKO IZVJEŠĆE	KODNA OZNAKA: OB-O-TL-AI-03	
		IZDANJE: 08/17	
		STRANICA: 1/2	

Datum: 10.05.2019.
Redni broj: 442/19

IZVJEŠĆE O ISPITIVANJU FIZIKALNIH I KEMIJSKIH SVOJSTAVA MULJA

Naručitelj analize: AGRONOMSKI FAKULTET U ZAGREBU
 Adresa: Svetošimunska cesta 25, 10 000 Zagreb
 Oznaka uzorka za analizu: mulj 2
 Uzorak dostavljen: 30.04.2019.
 Analizirano: 30.04.-10.05.2019.
 Izgled uzorka: smeđe tlo, muljasto
 Miris: po naftnim derivatima

PARAMETRI	METODA	Jed. mjere	REZULTATI
Suha tvar	HRN EN 12880:2005	%	35,50
PAH, ukupni	Vlastita metoda RU-M-54 izd. 3/15 od 22.09.2015.*	mg/kg s.t.	28,4
Naftalen		mg/kg s.t.	0,239
Acenaftilen		mg/kg s.t.	0,146
Acenaften		mg/kg s.t.	0,436
Fluoren		mg/kg s.t.	1,13
Fenantren		mg/kg s.t.	9,07
Antracen		mg/kg s.t.	1,28
Fluoranten		mg/kg s.t.	2,75
Piren		mg/kg s.t.	7,91
Benzo(a) antracen		mg/kg s.t.	1,50
Krizen		mg/kg s.t.	3,22
Benzo(b) fluoranten		mg/kg s.t.	0,426
Benzo(k) fluoranten		mg/kg s.t.	<0,001
Benzo(a) piren		mg/kg s.t.	0,180
Indeno(1,2,3-cd) piren		mg/kg s.t.	<0,001
Dibenzo(a,h) antracen		mg/kg s.t.	<0,001
Benzo(ghi) perilen		mg/kg s.t.	0,166
Mineralna ulja	Vlastita metoda RU-M-14-4, izd. 4/14 od 13.01.2014.*	mg/kg s.t.	156392,1

 Hidro.Lab. d.o.o. Laboratorij za ekološka ispitivanja	ANALITIČKO IZVJEŠĆE	KODNA OZNAKA: OB-O-TL-AI-03	
		IZDANJE: 08/17	
		STRANICA: 2/2	

Datum: 09.05.2019.
Redni broj: 442/19

PARAMETRI	METODA	Jed. mjere	REZULTATI
BTEX	Vlastita metoda RU-M-52 izd. 5/15 od 07.09.2015.*	mg/kg s.t.	<0,1
Benzen		mg/kg s.t.	<0,1
Toluen		mg/kg s.t.	<0,1
Etil-benzen		mg/kg s.t.	<0,1
m+p ksilen		mg/kg s.t.	<0,1
o-ksilen		mg/kg s.t.	<0,1
Arsen, As	HRN EN ISO 11885:2010*	mg/kg s.t.	7,54
Bakar, Cu		mg/kg s.t.	62,0
Cink, Zn		mg/kg s.t.	38971
Fosfor, P		mg/kg s.t.	1726
Kadmij, Cd		mg/kg s.t.	1,43
Krom, Cr		mg/kg s.t.	986
Nikal, Ni		mg/kg s.t.	40,0
Olovo, Pb		mg/kg s.t.	24,2
Živa, Hg		mg/kg s.t.	<0,046
Aluminij, Al		HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg s.t.
Kalcij, Ca	mg/kg s.t.		69425
Kobalt, Co	mg/kg s.t.		37,4
Željezo, Fe	mg/kg s.t.		49060
Kalij, K	mg/kg s.t.		5415
Magnezij, Mg	mg/kg s.t.		8979
Mangan, Mn	mg/kg s.t.		269
Molibden, Mo	mg/kg s.t.		8,56
Natrij, Na	mg/kg s.t.		491
Silicij, Si	mg/kg s.t.		653
Titan, Ti	mg/kg s.t.	676	

Akreditirane metode su označene znakom *

Voditelj laboratorija:
Marija Turkalj, dipl. inž.


 HIDRO.LAB.
 d.o.o.
 IČIČI 1

Napomena: Ovi rezultati odnose se isključivo na analizirani uzorak

Hidro.Lab. d.o.o. Kolavići 5, Ičići - Laboratorij Rijeka, Ružičeva 32, Rijeka; tel: 051/268-565; fax: 051/268-566