

# Raspodjela PAH-ova u tlu Labinštine onečišćenom višestoljetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima (Istarski ugljenokopi Raša)

---

Dučić, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:252031>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
BIOLOŠKI ODSJEK

IVONA DUČIĆ

**RASPODJELA PAH-OVA U TLU LABINŠTINE ONEČIŠĆENOM  
VIŠESTOLJETNIM RUDARSKO – INDUSTRIJSKIM AKTIVNOSTIMA (ISTARSKI  
UGLJENOKOPI RAŠA)**

Diplomski rad

Predložen Geološkom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta

Sveučilišta u Zagrebu

Radi stjecanja akademskog stupnja

Magistra Znanosti o okolišu

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je pod vodstvom prof. dr. Gordane Medunić na Mineraloško – petrografskom Zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, te na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada pod vodstvom komentorice doc. dr. Gordane Pehnec u sklopu završetka diplomskog studija Znanosti o okolišu na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu.

## ZAHVALE

*Zahvaljujem...*

*...dr. sc. Gordani Medunić na vrlo zanimljivoj predloženoj temi diplomskog rada te na razumijevanju i pomoći tijekom izrade rada*

*...doc. dr. sc. Gordani Pehnc na dopuštenju korištenja aparature Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada*

*...dipl. kem. inž. Ivani Jakovljević na velikoj pomoći u laboratorijskoj analizi te na pomoći i savjetima prilikom interpretacije rezultata HPLC analize*

*Posebno zahvaljujem svojim roditeljima na pruženoj mogućnosti studiranja te na razumijevanju, savjetima i potpori tijekom studija.*

# SADRŽAJ

|  |     |
|--|-----|
| TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA .....   | V   |
| BASIC DOCUMENTATION CARD .....   | VII |
| POPIS KRATICA .....  | IX  |
| 1. UVOD .....  | 1   |
| 2. LITERATURNI PREGLED .....   | 2   |
| 2.1. Ugljen .....  | 2   |
| 2.2. Istarski ugljenokopi Raša .....   | 3   |
| 2.2.1. Karakteristike Istarskih ugljenokopa Raša .....                         | 3   |
| 2.2.2. Povijesni pregled Istarskih ugljenokopa Raša .....                      | 4   |
| 2.3. Utjecaj eksploatacije ugljena na okoliš .....                             | 6   |
| 2.4. Policiklički aromatski ugljikovodici .....                                | 7   |
| 2.4.1. Izvori PAH – ova .....  | 10  |
| 2.4.2. Kemijska svojstva i odnosi sa okolišem .....                            | 11  |
| 2.4.3. Toksičnost .....  | 12  |
| 2.4.4. Analiza PAH-ova tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti ..... | 12  |
| 2.4.5. Pregled dosadašnjih istraživanja .....                                  | 13  |
| 3. OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA .....                                       | 14  |
| 3.1. Geografija istraživanog područja .....                                    | 14  |
| 3.2. Klima istraživanog područja .....   | 15  |
| 3.3. Geologija istraživanog područja .....                                     | 16  |
| 3.4. Tla istraživanog područja .....   | 19  |

|  |    |
|--|----|
| 3.4.1. Postanak i klasifikacija tala .....                                   | 19 |
| 3.4.2. Tla Istre .....   | 21 |
| 4. METODE ISTRAŽIVANJA.....  | 22 |
| 4.1. Uzorkovanje tla .....   | 22 |
| 4.2. Određivanje masenih udjela PAH-ova u tlu.....                           | 25 |
| 4.2.1. Kemikalije, pribor i oprema potrebni za analizu PAH-ova.....          | 25 |
| 4.2.2. Postupak ekstrahiranja PAH-ova u laboratoriju .....                   | 26 |
| 4.3. Analiza PAH-ova tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti ..... | 27 |
| 4.4. Statistička obrada podataka .....                                       | 28 |
| 5. REZULTATI.....  | 29 |
| 5.1. Raspodjela PAH-ova u istraživanom tlu.....                              | 29 |
| 6. RASPRAVA.....   | 39 |
| 6.1. Raspodjela PAH-ova u istraživanom tlu.....                              | 39 |
| 7. ZAKLJUČAK.....  | 43 |
| 8. POPIS LITERATURE .....  | 44 |

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno – matematički fakultet

Diplomski rad

Geološki odsjek

## **RASPODJELA PAH – OVA U TLU LABINŠTINE ONEČIŠĆENOM VIŠESTOLJETNIM RUDARSKO – INDUSTRIJSKIM AKTIVNOSTIMA (ISTARSKI UGLJENOKOPI RAŠA)**

IVONA DUČIĆ

Rad je izrađen na Mineraloško - petrografskom zavodu Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska, te na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

**Sažetak:** Cilj ovog rada je određivanje masenih udjela PAH-ova u tlu Labinštine kao posljedica mogućeg zagađenja zbog nekadašnjih, višestoljetnih utjecaja iskapanja i izgaranja Raškog ugljena te prateće metalne industrije. Postupak uzorkovanja je uključivao uklanjanje vegetacijskog pokrova i uzimanje lopatom vršnih 10-ak centimetara tla (*topsoil*) čime se dobilo 1 – 2 kg uzorka. Nakon mehaničke obrade uzoraka i prosijavanja istih uzorci su ekstrahirani te su koncentracije PAH-ova određene pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom promjenjivih valnih duljina ekscitacije i emisije (HPLC/FLD). Dobiveni rezultati pokazuju značajnu prisutnost PAH-ova u promatranom području. Opaženo je da tlu koncentracije PAH-ova rastu u smjeru jugozapada što je povezano s nekadašnjim obližnjim odlagalištem ugljena. PAH-ovi pronađeni u tlu pirolitičkog su porijekla i nastali su kao nusprodukt sagorijevanja ugljena na veoma visokim temperaturama, no također se na promatranom području nalaze PAH-ovi nastali karbonizacijom ugljena. Rezultati pokazuju da koncentracije PAH-ova u tlu prekoračuju propisane vrijednosti što ukazuje na zagađenje okoliša PAH-ovima.

**Ključne riječi:** PAH, Raša, ugljen, HPLC, tlo

**Rad sadrži:** IX+51 stranica, 17 slika, 5 tablica, 55 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

**Mentori:** prof. dr. Gordana Medunić, izvanredni profesor

doc. dr. Gordana Pehnac, viši znanstveni suradnik, nastavni docent

**Ocjenjivači:** - dr. sc. Gordana Medunić, izvanredni profesor

- doc. dr. Gordana Pehnac, viši znanstveni suradnik, nastavni docent

- dr. sc. Željka Vidaković-Cifrek, izvanredni profesor

- dr. sc. Sanja Faivre, redoviti profesor

**Rad prihvaćen:** 13. listopada 2017.



## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of Science

Master Thesis

Department of Geology

### **DISTRIBUTION OF PAHS IN THE SOIL OF LABIN CONTAMINATED BY CENTURIES OF MINING AND INDUSTRIAL ACTIVITIES (ISTRIAN COALMINE RAŠA)**

Thesis completed at the Division of Mineralogy and Petrology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatia and at Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska cesta 2, 10 000 Zagreb, Croatia

**Abstract:** The aim of this thesis was to determine the mass fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs ) in Labinština soil as a consequence of a possible pollution caused by centuries of mining and industrial activities. Sampling procedure included removing vegetation and taking 10 cm of topsoil by shovel. After mechanical sample processing and sifting, samples were extracted and PAH concentrations were determined by high performance liquid chromatography with a fluorescence detector of varying wavelength of excitation and emission (HPLC/FLD). The results show significant presence of PAH in the examined area. The soil contamination increases in the southwest direction which is connected with former coal landfill. The results has demonstrated presence of pyrolytic PAHs, resulting from coal combustion at high temperatures, and PAHs, originating from unburnt coal, formed as the result of coal carbonization. Levels of PAHs in Labinština soil have exceeded values set by Croatian legislation and indicated environmental pollution of the area.

**Key words:** PAHs, Raša, coal, HPLC, soil

**Thesis contains:** IX+51 pages, 17 figures, 5 tables, 55 references

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Central geological library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

**Supervisors:** Gordana Medunić, PhD, Associate Professor

Gordana Pehnec, Senior Research Associate, Assistant Professor

**Reviewers:** - Gordana Medunić, PhD, Associate Professor

- Gordana Pehnc, Senior Research Associate, Assistant Professor
- Źeljka Vidaković-Cifrek, PhD, Associate Professor
- Sanja Faivre, PhD, Full Professor

**Thesis accepted:** October 13, 2017

## POPIS KRATICA

|      |     |  |
|------|-----|--|
| EPA  | ... | Environmental Protection Agency  |
| PAH  | ... | policiklički aromatski ugljikovodici (eng. Polycyclic aromatic hydrocarbons)             |
| HPLC | ... | tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (High-performance liquid chromatography) |
| TE   | ... | termoelektrana   |
| NPL  | ... | engl. National Priorities List   |

## 1. UVOD

Ugljen je organogena, sedimentna stijena, nastala pretežno raspadanjem biljnih ostataka, no ovisno o vrsti samog ugljena u njegovom sastavu mogu se pronaći i ostaci životinjskog podrijetla. Zapisi iz Kine iz tisućite godine prije Nove ere ukazuju na korištenje ugljena u svrhu dobivanja porculana i taljena bakra. Napretkom civilizacije ljudi su sve više uvidali veliku iskoristivost ugljena te se on sve više i više upotrebljavao. Industrijska revolucija i pojava parnog stroja uvelike su popularizirale korištenje ugljena čime je došlo do povećanog utjecaja sagorijevanja ugljena na okoliš. Danas je ugljen najčešća energetska sirovina koja daje 23% ukupne primarne energije u svijetu. S razvojem industrije i tehnologije zagađenje okoliša postaje sve veći problem današnjice, naročito u mnogim slabije razvijenim zemljama gdje nisu jasno definirani zakoni zaštite okoliša ili se definirani zakoni ne poštuju. Gledajući iz ekološkog aspekta ugljen je najopasniji izvor energije. Ugljen se vadi u rudnicima, zapravo u jamskim i površinskim kopovima iz zemlje na rudarski način.

Cilj ovog rada bio je odrediti udjele policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH, od engl. *polycyclic aromatic hydrocarbons*) u tlu Labinštine gdje postoji mogućnost zagađenja zbog nekadašnjih, višestoljetnih utjecaja iskapanja i izgaranja raškog ugljena. Ovim radom ispitane su karakteristike tla na području nekadašnjih ugljenokopa Raša. Uzorci su uzeti sa točno određenih lokacija na kojima su se mogle očekivati povišene koncentracije PAH-ova u tlu. Postupak uzorkovanja tla bio je jednostavan i uključivao je uklanjanje vegetacijskog pokrova te uzimanje lopatom vršnih 10-ak cm tla (*topsoil*) u kojem je dobiveno 1 – 2 kg uzorka. Na mineraloško – petrografskom zavodu Geološkog odsjeka uzorci su mehanički obrađeni, prosijani i homogenizirani, dok je analiza PAH-ova provedena na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI) tehnikom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC). Dobiveni rezultati statistički su analizirani kako bi se utvrdila raspodjela PAH-ova u tlu te su uspoređeni s propisanim maksimalnim dopuštenim koncentracijama PAH-ova u tlu.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Ugljen

Nastanak ugljena seže daleko u geološku prošlost, točnije u gornji karbon prije 360 do 290 milijuna godina, a najveće količine nastale su prije milijun do deset milijuna godina. Ugljen je nastao raspadanjem biljnih i životinjskih organizama koji su kroz geološku prošlost prolazili kroz razne biokemijske procese. Slijeganjem tla biljna se masa obnavljala te su je polagano počele prekrivati vode, a na organsku su tvar počele utjecati aerobne bakterije. Povećanjem dubine vode utjecaj na organsku tvar imale su anaerobne bakterije. Kako se organska tvar nalazila pod sve većim utjecajem temperature i tlaka to je rezultiralo fizičkim i kemijskim promjenama u organskom materijalu te se on postupno transformirao u treset, a zatim u ugljen (WCI, 2009). Gotovo svi elementi periodnog sustava elementa pronađeni su u sastavu ugljena i podijeljeni su u tri grupe: 1) makroelementi (C, H, O, N, S) čije su koncentracije iznad 1000 mg/kg; 2) mikroelementi, oni povezani sa mineralnim tvarima (Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Ti) i halogeni mikroelementi (F, Cl, Br, I) čije su koncentracije u rasponu između 100 i 1000 mg/kg; 3) elementi u tragovima (Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Hg, Se, As) čije su koncentracije niže od 100 mg/kg (Rađenović et al., 2016). Izmjena organske tvari i njeno pretvaranje u ugljen događa se pod utjecajem specifičnih bioloških, fizičko – kemijskih i geoloških čimbenika. Bit procesa ugljenifikacije predstavlja obogaćivanje ugljikom te paralelno smanjenje koncentracije kisika (Bogdan et al., 2007). Temperatura, tlak i vrijeme tri su glavna faktora koja utječu na stupanj pougljenjivanja (Greb et al., 2006). Što dulje traje proces karbonizacije to je udio ugljika veći, no isto tako postoji mogućnost uklapanja raznih nečistoća iz okoliša. Samom karbonizacijom ugljena nastaju štetni organski produkti iz skupine PAH-ova. Široko promjenjiva porozna struktura ugljena jedno je od njegovih fizičkih svojstava te uvjetuje ponašanje ugljena tijekom grijanja što se očituje kroz njegovu reaktivnost i prolazak procesa pougljenjivanja (Koppenaar i Manahan, 1976).

Kroz proces pougljenjivanja prolaze 4 kategorije ugljena koje se razlikuju po svojoj kvaliteti, odnosno po svojoj toplinskoj moći. Najmanje kvalitetan ugljen je lignit koji samim time ima i najmanju toplinski vrijednost, zatim slijedi subbituminozni ugljen, treći po kvaliteti je bituminozni ugljen, dok je najkvalitetniji ugljen, s najvećom toplinskom moći antracit. Ugljen zagrijan iznad stupnja antracita poprima formu gotovo čistog ugljika (grafit) (Greb et al., 2006). Veliki udio ugljika i štetnih balastnih sastojaka čine ugljen najvećim zagađivačem i proizvođačem CO<sub>2</sub> emisija po jedinici proizvedene električne energije. Za smanjenje emisije

štetnih produkata koji nastaju sagorijevanjem ugljena kao rješenje javlja se razvoj tehnologije čistog ugljena. Također kada bi se postojeće elektrane na ugljen zamijenile elektranama visoke iskoristivosti emisija CO<sub>2</sub> u svijetu smanjila bi se za 1,9 milijardi tona godišnje (*Bogdan et al., 2007*).

## **2.2. Istarski ugljenokopi Raša**

### **2.2.1. Karakteristike Istarskih ugljenokopa Raša**

U središnjoj paleogenoj sinklinali koja se proteže od Trsta do Pićna nalaze se glavna ležišta ugljena u Istri. Sinklinala poprima južni smjer kod Pićna i skreće u smjeru Kršan – Koromačno (*Vorano, 2015*). Podina toj sinklinali su kredne naslage. Po naselju Kozina nazvani su kozinski slojevi koji su nosioci ugljena i razvijeni su unutar čitave sinklinale, no njihov je raspored neravnomjeran. Unutar sinklinale postoje šest bazena: Rodički, Sičovljanski, Karojski, Pićanski, Labinski te bazen Koromačno.

Bazen Koromačno najmanji je od navedenih bazena. Unatoč veličini u njemu je velika koncentracija ugljena, no ostao je neeksploatiran jer se nalazi ispod razine površine mora. Labinski bazen također je jedan od manjih bazena, no koncentracija ugljena unutar njega je najveća. Zatim slijedi Pićanski bazen u kojem se nalaze četiri sloja ugljena čija debljina varira između 0,55 – 2,5 m. U labinsko – pićanskom bazenu do 1997. godine iskopano je oko 40 milijuna tona ugljena, dok su u Karojskom bazenu slojevi ugljena vrlo tanki i upravo zbog toga neeksploatabilni, iako je površina tog bazena 72 km<sup>2</sup>. Sičovljanski bazen nalazi se na sjeverozapadu, područje koje pokriva otprilike je 50 km<sup>2</sup>. Ugljen se unutar ovog bazena nalazi u obliku lećastih nakupina debljine od 0,30 do 1,5 m te je kroz razdoblje rada ugljenokopa i eksploatiran. Rodički bazen, pozicioniran na sjeveroistoku, iako najveći bazen sa površinom od oko 180 km<sup>2</sup> nije bio i najproduktivniji jer je debljina slojeva ugljena u njemu svega 50 cm (*Vorano, 1997*).

Ležišta ugljena najčešće su formirana u sinklinalama te mogu biti u obliku slojeva ili u obliku leća, što je rjeđa pojava. Najpovoljniji za eksploataciju su slojevi, njihova debljina u dobrim uvjetima može preći i preko 100 m. Ovisno o položaju slojeva ugljena razlikuju se metode iskopavanja pa tako postoje ugljenokopi s vodoravnim i okomitim oknima u čiju se unutrašnjost rudari spuštaju vlakovima i dizalima, kao i površinski kopovi kod kojih se gornji sloj zemlje odstranjuje, kopa se ugljen te se po završetku vraća uklonjeni sloj zemlje. Danas se eksploatiraju

slojevi deblji od 1 m, iako su se kroz prošlost eksploatirali i tanji slojevi, no s tom praksom se prekinulo zbog neekonomičnosti i zagađivanja.

U slučaju Istarskih ugljenokopa Raša eksploatirano je desetak slojeva ugljena, od kojih su neki bili debljine i veće od 8 m. Prema površini nagib protezanja sloja iznosi od 25 do 30°, u unutrašnjosti je od 15 do 18° (Raša, Labin, Ripenda) te od 5 do 10° (Pićan, Tupljak) (Vorano, 1997).

Po starosti ovaj ugljen spada u mrke, ali s obzirom na svojstva koja poprima tijekom postanka ubraja se u kameni ugljen. Crne je boje, svjetlucav, dugo sagorijeva, a kalorična moć kreće se od 25 000 do 31 000 kJ po toni, odnosno od 6 000 do 7 000 kcal/kg. Ovaj ugljen sadrži 65 – 75% ugljika i 7 – 8% sumpora (Vorano, 2005). Problem koji prati rudarstvo veže se uz naslage koje okružuju slojeve ugljena. One mogu biti kiselog sastava i sadržavati povećane koncentracije sumpora te se rudarenjem takvih slojeva otpuštaju štetni spojevi poput sulfida, a i sam ugljen je zbog toga slabije kvalitete (Schweinfurth, 2009). Raški ugljen karakterizira visoka prirodna radioaktivnost i velik postotak sumpora zbog kojeg se ovaj ugljen svrstava u ugljene sa visokom koncentracijom sumpora (SHOS) (Malenšek et al., 2017). Raški je ugljen zbog visokog udjela sumpora i problema sa zašljakivanjem ložišta zamijenjen uvoznim kamenim ugljenom kalorične moći od 24 000 do 29 300 kJ/kg i udjelom sumpora od 0,3 do 1,4% (Klapčić, 2005). U raškom ugljenu i njegovim nusproizvodima sagorijevanja uočena je također i povišena koncentracija Ca, Mg, Se i U koji su karakteristični elementi morske vode što je povezano sa činjenicom da su slojevi raškog ugljena usko povezani sa morskim karbonatnim slojevima (Medunić et al., 2016a).

### **2.2.2. Povijesni pregled Istarskih ugljenokopa Raša**

Iskorištavanje ugljena na području Labinštine započelo je još u mletačko doba (1420. – 1797.). U samim počecima rudarenja kopali su se površinski kopovi te je ugljen bio strugan sa površine i upotrebljavan za impregnaciju dna lađa. “Pravi“ ugljen spominje se od 1754. godine. Proizvodnja ugljena za vrijeme Mletačke republike bila je kontinuirana sve do 1785. godine. U tom je razdoblju bilo zaposleno 40 rudara koji su uspijevali proizvoditi otprilike 560 t ugljena godišnje, koji se slao tvornici šećera u Rijeci. Od 1797. do 1805. konce ugljenokopa u svojim rukama imala je prva austrijska uprava, no u tako kratkom vremenu nisu zabilježeni značajni uspjesi. Sljedećih 8 godina Raški ugljenokopi bili su u vlasništvu francuske uprave. Od 1813. do 1918. godine vodstvo ugljenokopa preuzima druga austrijska uprava. Za razliku od prve polovice 19. stoljeća koju je obilježila “groznica za ugljenom“, u drugoj se polovici razvoj

ugljenokopa itekako poboljšao. Zaposleni su novi radnici, otvoreni su novi rudnici te je uvelike poboljšana mehanizacija u procesu proizvodnje i transporta ugljena. Godine 1879. otvorio se novi rudnik Vinež, zatim je godine 1881. otvoren i rudnik u Štrmcu. Rudnici su se fizički i tehnološki povezali, a strojevi su modernizirani. Također, izgrađuje se željeznica u potezu od Krapna do Štalija, a kasnije i do Bršice. Broj zaposlenih u tom je razdoblju uvelike rastao te je iznosio oko tisuću djelatnika. Dužina rudarskih hodnika iznosila je 100 km, a godišnja proizvodnja je u to vrijeme dostizala čak 200 000 t. Godine 1911. u Trstu se otvara trgovina za neposrednu prodaju ugljena Traifailer. Nakon toga rudnici kroz nekoliko godina prerastaju u sastavni dio velikog lanca Traifailer i postaju bitni za državni značaj. Tijekom Prvog svjetskog rata proizvodnja ugljena nije bila manja od 130 000 t godišnje. Nakon 1918. vlasništvo preuzima talijanska uprava. Godine 1923. uprava je zatvorila sve pogone na nekoliko mjeseci kako bi dobila određene pogodnosti od Države. Na taj način uprava se riješila zaliha ugljena te se posvetila tehnološkom napretku rudnika. Godišnja proizvodnja ugljena 1930. porasla je od 300 000 do 700 000 t godišnje. Potrebe rudnika bile su sve veće te je i broj zaposlenika rastao, tako da je 1940. godine iznosio više od 10 000. 28. veljače 1940. dolazi do eksplozije metana u kojoj pogiba 185 rudara, a s druge strane izbija i Drugi svjetski rat. Unatoč kaotičnom razdoblju rudnici uspijevaju 1942. dosegnuti vrhunac svoje proizvodnje koji iznosi 1 158 000 t ugljena. Proizvodnja opada 1943. godine kao posljedica rata. Od 1945. do 1991. Istarski ugljenokopi Raša od velike su važnosti za Državu. Godine 1959. dostignuta je najveća proizvodnja ugljena nakon rata, a iznosila je 860 100 t. Osam godina kasnije cijene nafte postaju niže što dovodi do prelaska željeznice i brodova na tu vrstu goriva te potražnja za ugljenom drastično opada. Rudnik te godine bilježi velike gubitke, a da bi se kriza prevladala započinje izgradnja Termoelektrane Plomin 1 koja je nakon 4 godine puštena u pogon. TE Plomin započela je sa radom 1970. godine koristeći lokalni ugljen (lignit i smeđi ugljen iz Dinarida i antracit iz Istre) karakteriziran povećanom prirodnom radioaktivnošću i visokim sadržajem sumpora (10% do 14%) (*Medunić et al., 2015a*). Godine 1971. Sabor Socijalističke Republike Hrvatske donio je zakon prema kojemu bi svi rudnici u Hrvatskoj trebali zatvoriti svoje pogone u narednih 10 godina. No vijek rudnika u Labinštini je produžen zbog svjetske krize nafte koja je tada nastupila. TE Plomin širi svoje postrojenje pa se 1984. godine kreće graditi i TE Plomin 2. Godinu dana nakon početka izgradnje TE zbog prodora morske vode na niskopu Koromačno radovi su se morali obustaviti. Godine 1988. zatvaraju se ugljenokopi Ripenda i ugljenokop u Labinu. Unatoč tome osnovano je poduzeće Istarski ugljenokopi Tupljak, koje Vlada nalaže zatvoriti do 1998. godine. Krajem 1999. zatvoren je i Tupljak, posljednji rudnik na ovom području (*Vorano, 1997; Vorano, 2005*).



### 2.3. Utjecaj eksploatacije ugljena na okoliš

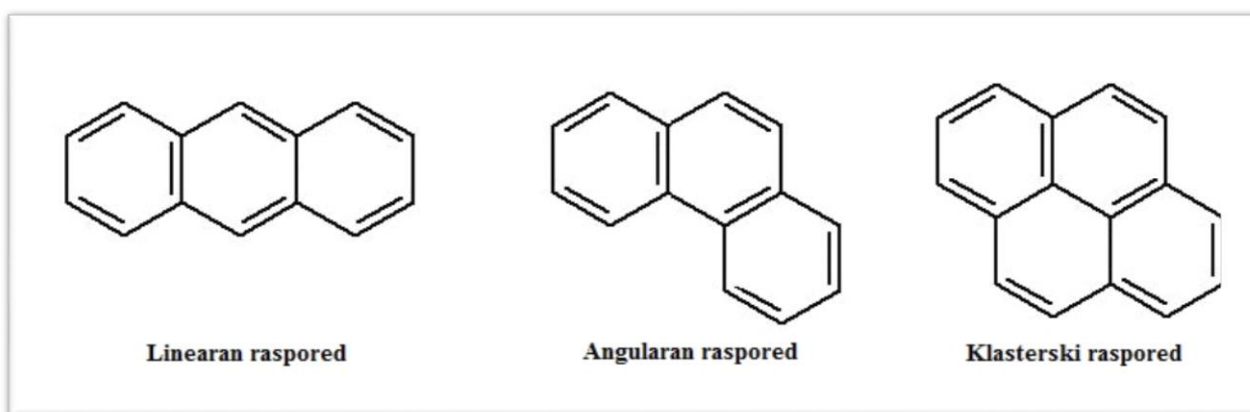
Razvojem industrije, ekonomije i tehnologije potreba za električnom energijom u svijetu značajno bilježi svoj porast u zadnjih 10 godina. Samim time potrebe za pridobivanjem goriva sve su veće, a posljedično tome i utjecaj na okoliš znatno raste. Najveći postotak u svjetskoj proizvodnji električne energije otpada na ugljen sa čak 41%, što je više od bilo koje druge sirovine (WCA, 2012). Najveće tržište ugljena je Azija, u kojoj se trenutno troši preko 50% globalne potrošnje ugljena (Bogdan et al., 2007). Daleko najveći svjetski proizvođač ugljena je Kina koja je 2014. godine zabilježila 3748 t izvađenog ugljena, a na drugom je mjestu Sjeverna Amerika sa 916 t ugljena. U Europi najveću količinu izvađenog ugljena bilježi Njemačka sa 187 t.

Rudarenje uvelike utječe na okoliš, ono ga razara, onečišćuje zrak i vodu, stvara buku te mijenja izgled okoliša, a također ostavlja i određene količine otpada (Udovičić, 2009). Ovisno o tipu rudarenja, geologiji ugljena, topografiji terena, reljefu i klimi područja u kojem se rudari razlikujemo utjecaje rudarenja na okoliš. Površinsko rudarenje ostavlja značajnije posljedice na okoliš od kojih je najveći utjecaj zauzimanje i degradiranje velikih površina zemljišta. Rudarenjem se također izaziva slijeganje površine, tj. vertikalni pomak površine tla izazvan opterećenjem. Jedna od negativnih pojava rudarenja je i pojava klizišta, pogotovo na mjestima gdje se kopovi nalaze u strmijem krajoliku. Vjerojatnost nastanka klizišta povećava se uklanjanjem vegetacije sa površine, što je nužno u pripremi terena za rudarenje (WCI, 2009). Stoga se kopovi moraju otkopavati pod kutom koji garantira stabilnost njene završne kosine što uzrokuje formiranje površinskih kopova s velikim dimenzijama koje zahvaćaju veća područja. Kako bi se zadovoljila komponenta stabilnosti kopa za jednu tonu ugljena potrebno je otkopati 15 m<sup>3</sup> otkrivke, točnije otkopavanje se vrši u omjeru 15:1 (Udovičić, 2009). Kao problem pri svakom iskopavanju pojavljuju se promjene u drenaži i sedimentaciji uzrokovane pojačanom erozijom. Posljedica povećane sedimentacije je gušenje faune u donjim dijelovima toka, te promjene kvalitete vode uzrokovane pretjeranim otapanjem nanesenog sedimenta (WCI, 2009). Voda prolaskom kroz poremećeni teren mijenja svoja svojstva kao što su pH i salinitet, također dolazi do promjene ukupne suspendirane tvari te suspendiranog sedimenta. Također površinski kopovi uvjetuju promjenu režima podzemnih i površinskih voda te se kao posljedica javljaju isušivanje kontakte zone kopova zbog sniženja kote podzemnih voda, preseljavanje vodotokova i formiranje umjetnih akumulacija vode. Ovakve promjene vezane uz vodu imaju utjecaj na mikroklimu područja, a utječu i na opskrbljivanje vodom gospodarstva, stanovništva i druge čimbenike (Udovičić, 2009). Podzemni požari ugljenove rude također su jedan od većih

problema u rudarenju. Oni uzrokuju veliko grijanje, emitiraju štetne plinove, izazivaju slijeganje terena, a ukoliko se podignu do određene granice mogu izazvati i šumske požare (WCI,2009). Jedan od najvećih problema podzemnih požara jest metan koji ovim putem dopijeva u atmosferu i utječe na kvalitetu zraka tog područja, a i šire. Osim navedenih utjecaja na okoliš, rudarenje naravno utječe i na zdravlje i sigurnost rudara, kao i na zdravlje stanovništva u okolici samog ugljenokopa zbog emisija štetnih tvari koje se oslobađaju kopanjem ugljena. Danas se ugljen najviše eksploatira kako bi se koristio za dobivanje energije u termoelektranama čiji je utjecaj na okoliš veoma značajan. Tako je tlo oko TE Plomin uvelike onečišćeno sumporom i PAH-ovima, kao i  $^{226}\text{Ra}$  uzimajući u obzir smjer prevladavajućih vjetrova u tom području što ukazuje na posljedice sagorijevanja ugljena (Medunić et al., 2016b).

## 2.4. Policiklički aromatski ugljikovodici




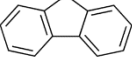
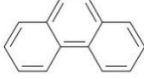
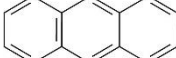
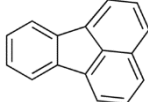

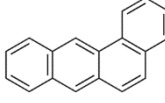
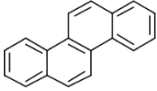
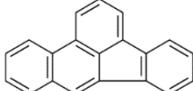
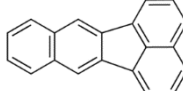
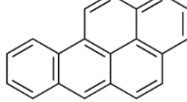
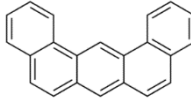
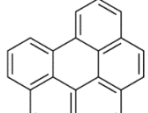
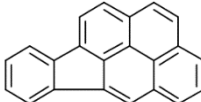
Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) su organski spojevi čija se struktura sastoji od dva ili više kondenziranih aromatskih prstena. Na temelju rasporeda prstena možemo ih podijeliti na linearne, angularne i klusterske PAH-ove (Slika 1).



Slika 1. Rasporeda prstenova kod PAH - ova

PAH-ovi se sastoje od dva ili više prstena benzena koji dijele dva ili više atoma ugljika (Vollhardt et al., 2002). Prstenaste strukture međusobno su povezane tako da imaju zajedničke stranice prstena, stoga se kaže da imaju kondenzirane šesteročlane prstene (Vančik, 2012).

Uzimajući u obzir sljedeća 4 parametra: (1) provjerene informacije o pojedinoj vrsti PAH-ova, (2) toksičnost i njihov utjecaj na zdravlje čovjeka, (3) vjerojatnost izlaganja ljudi određenim vrstama PAH-ova te (4) visoka koncentracija u NPL (*engl.* National Priorities List), Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih američkih EPA (*engl.* Environmental Protection Agency) je klasificirala šesnaest vrsta PAH-ova kao primarne, najopasnije, zagađivače okoliša (*Liu et al., 2008*)(Slika 2).

|                        |   |
|------------------------|---|
| Naftalen               |    |
| Acenaften              |    |
| Acenaftilen            |    |
| Fluoren                |    |
| Fenantren              |    |
| Antracen               |    |
| Fluoranten             |    |
| Piren                  |    |
| Benzo(a)antracen       |  |
| Krizen                 |  |
| Benzo(b)fluoranten     |   |
| Benzo(k)fluoranten     |  |
| Benzo(a)piren          |  |
| Dibenzo(a,h)antracen   |  |
| Benzo(g,h,i)perilen    |  |
| Indeno(1,2,3-c,d)piren |   |

Slika 2. Nazivi i strukture 16 najopasnijih PAH-ova prema US EPA

### 2.4.1. Izvori PAH – ova

PAH-ovi nastaju prilikom nepotpunog izgaranja ili pirolize organskih tvari. Oni mogu nastati prirodnim putem ili antropogenim utjecajem. S obzirom da su produkti nepotpunog izgaranja njihov izvor u prirodi mogu biti šumski požari i vulkanske erupcije. Također nastaju i formiranjem fosilnih goriva u anaerobnim uvjetima. Emisije PAH-ova iz prirodnih izvora najčešće su znatno niže od onih koje je prouzročila ljudska djelatnost. U zadnjih 50 godina, sve većim razvojem industrije, prometa te samim povećanjem populacije, zabilježen je porast koncentracija PAH-ova u svijetu. Do emitiranja PAH-ova u okoliš dolazi tijekom procesa kao što su proizvodnja ugljena, sirove nafte, benzina i drugih goriva, prirodnog plina te proizvodnja teških i lakih metala (*Jakovljević i Žužul, 2011*). Prisutni su u ispušnim plinovima raznih strojeva, produkti su sagorijevanja u kućnim ložištima, a nađeni su i u dimljenoj hrani kao i u duhanskim proizvodima i dimu cigarete (*Kvesitadze et al., 2006*). Istraživanja su pokazala kako su najveći antropogeni izvor PAH-ova u urbanim sredinama kućna ložišta te ispušni plinovi automobila, pri čemu benzinski motori ispuštaju PAH-ove većih molekularnih masa, dok dizelska goriva emitiraju PAH-ove manjih molekularnih masa (*Jovčić et al., 2012; Jakovljević i Žužul, 2011*). Studija provedena u Engleskoj pokazala je da je 2010. godine 76% benzo(a)pirena u okoliš dospjelo sagorijevanjem iz kućnih ložišta, 6,7% industrijskim sagorijevanjem, prometom 4,3%, metalnom proizvodnjom 3,4%, spaljivanjem otpada 1%, a iz ostalih izvora došlo je 8,4% benzo(a)pirena (*Kim et al, 2013*). Benzo(a)piren je najviše proučavan spoj iz skupine PAH-ova te je uvijek prisutan u njihovoj smjesi.

Do emisije PAH-ova iz TE dolazi na dva načina: (1) emisijom nesagorivog materijala tijekom nepotpunog izgaranja ugljena te (2) emisijom tijekom pirolize koja je prisutna u biloakvom procesu izgaranja (*Mastral et al., 2000*). Do nepotpunog izgaranja dolazi tijekom početka i završetka rada TE te također u trenutku popravka određenog dijela postrojenja dok pod velikom temperaturom, pirolizom mogu nastati različiti aromatski klasteri, što nam potvrđuje dokazana mogućnost sintetiziranja benzo(a)piren iz etana (*Liu et al., 2008*).

### 2.4.2. Kemijska svojstva i odnosi sa okolišem

PAH-ovi su jedni od dugotrajnih zagađivala okoliša u kojem se zadržavaju zbog svoje kemijske stabilnosti i inertnosti. Većina ih je pri sobnoj temperaturi u stanju krutine, tlak para im je nizak, a temperature tališta i vrelišta su visoke (*Jakovljević i Žužul, 2011*). Zbog njihove slabe topljivosti i velike hidrofobnosti brzo se vežu s ostalim organskim i anorganskim česticama u tlu što je razlog njihove veće prisutnosti u tlu (95%) nego u zraku (0,2%) (*Bihari et al., 2006; Khillare et al., 2013*). Hidrofobnost PAH-ova raste s porastom broja prstena. Prstenasti spojevi poput PAH-ova također pokazuju i veću stabilnost od ravnolančastih konjugiranih alkena s istim brojem C – atoma (*Vančik, 2012*). Izvor njihove kemijske stabilnosti jesu konjugirani  $\pi$  elektroni aromatskih prstena. Upravo im visoko energetska  $\pi$  – vezna orbitala i relativno nisko energetska  $\pi$  – antivezna orbitala omogućuju apsorbirati UV zračenje kao i zračenje u vidljivom dijelu spektra gdje dolazi do pobuđivanja elektrona i njihovog prijelaza te nastanka apsorpcijskih i fluorescentnih spektara. Ovo svojstvo koristi se prilikom analize uzoraka tekućinskom kromatografijom (HPLC) kroz uporabu UV ili fluorescencijskog detektora (*Jakovljević i Žužul, 2011*).

S porastom broja aromatskih prstena, a time i molekularne mase PAH-ova, opada topljivost i tlak para. Zbog toga su neki PAH-ovi prisutni već pri sobnoj temperaturi u zraku u plinovitom stanju dok su drugi vezani na čestice. PAH-ovi niskih molekularnih masa (PAH-ovi sa manje od 4 aromatska prstena) najčešće su u zraku prisutni u plinovitoj fazi, dok su oni većih molekularnih masa (sačinjeni od 4 ili više aromatskih prstena) gotovo svi vezani na čestice (*Ribeiro et al., 2013*). Sorpcija uvelike utječe na ponašanje ovih organskih spojeva u okolišu. PAH-ovi većih molekularnih masa imaju nižu Henry – evu konstantu, a viši  $K_{oc}$  (koeficijent sorpcije organskog ugljika) i  $K_{ow}$  (particijski koeficijent oktanol/voda) što im omogućava lakšu adsorpciju na lebdeće čestice. Za razliku od njih PAH-ove manjih molekularnih masa karakteriziraju manji  $K_{oc}$  i  $K_{ow}$  te veća Henry – eva konstanta što utječe na njihovu povećanu hlapljivost i lakšu atmosfersku degradaciju (*Bathi, 2007*). PAH-ovi su široko rasprostranjeni i vrlo stabilni spojevi što im omogućava akumulaciju u živim organizmima pa tako njihove koncentracije mogu biti povišene i u hrani kao posljedica kontaminacije česticama donesenih zrakom (*Kvesitadze et al., 2006; Jakovljević i Žužul, 2011*).

### 2.4.3. Toksičnost

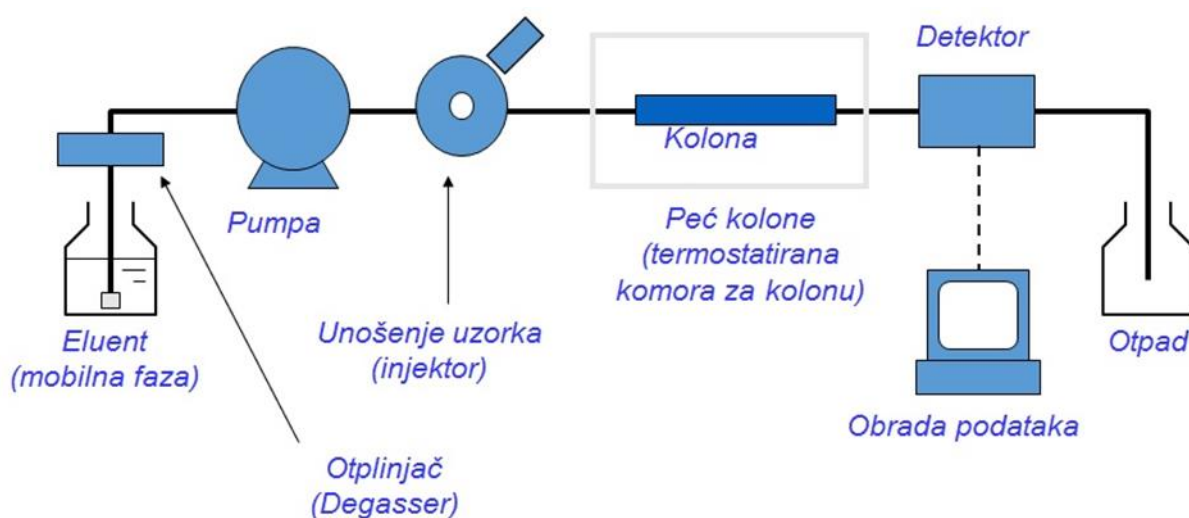
PAH-ovi su izrazito hidrofobni spojevi, no njihova je lipofilnost jako izražena. Iako im je topljivost u vodi vrlo mala, to nije slučaj kod organskih otapala. Stoga se u doticaju sa ljudskim tijelom apsorbiraju kroz pluća, crijeva i kožu. Do ljudi PAH-ovi dopijevaju najčešće putem hrane, bilo dugogodišnjim akumuliranjem u vodenim organizmima ili kontaminacijom plodnog tla ili pak prženjem, pečenjem ili dimljenjem hrane (*Jakovljević i Žužul, 2011*). Osim putem hrane PAH-ovi u ljudski organizam dopijevaju i putem zraka, naročito u onečišćenim područjima (industrijskim zonama, ugljenokopima i rudnicima) te u tijelo ulaze putem dišnog sustava i akumuliraju se u žuči, jetri i masnom tkivu. Istraživanja kancerogenosti PAH-ova na miševima pokazala su da su nakon unosa PAH-ova u tijelo miša enzimi stvorili epoksidne spojeve koji reagiraju sa guaninom i blokiraju sintezu DNA, onemogućavajući transkripciju te stvarajući mutacije, što u konačnici najčešće rezultira nastankom karcinoma (*Kvesitadze et al., 2006*). Također, uočeni su citotoksični učinci ispitani na jajovodima soma u području visoke koncentracije PAH-ova u blizini TE Plomin, koji se jasno mogu povezati sa povećanom razinom sumpora kao i PAH-ova (*Medunić et al., 2015b*). Također, njihova je karcinogenost uočena i kod radnika na dimnjacima te radnicima koksara kod kojih postoji velika opasnost nastanka raka kože (*Koppenaar i Manahan, 1976*). PAH-ovi su izrazito toksični, mutageni i kancerogeni spojevi.

### 2.4.4. Analiza PAH-ova tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti

Kromatografski sustav za određivanje PAH-ova sastoji se od spremnika za mobilnu fazu, pumpe, mjesta u koje se unosi uzorak (injektor), kolone, detektora te jedinice za obradu podataka.

Spremnik mobilne faze izrađen je od staklenog ili čeličnog spremnika zapremnine 500 ml ili više te se u njemu nalazi otapalo. U sklopu spremnika nalazi se otplinjač koji služi za odstranjivanje plinova i čvrstih čestica iz tekućine (*Skoog et al., 1995*). Pumpa služi kako bi pumpala pokretnu fazu pod visokim tlakom (do 40 milijuna Pa) konstantnom brzinom ( $0,1 - 10 \text{ mlmin}^{-1}$ ) u kolonu. Uzorak se unosi automatskim uzorkivačem ili ručno mikrolitarskom špricom u sustav za injektiranje čiji je kapacitet 5 – 500  $\mu\text{l}$ . Zatim otapalo prolazi kroz injektor noseći sa sobom uzorak na kolonu. Kolone upotrebljavane u visoko djelotvornoj tekućinskoj kromatografiji najčešće su izrađene od nehrđajućih čeličnih cijevi, njihove duljine su 10 – 30

cm, a unutrašnji promjer im iznosi 4 – 10 mm. One su punjene punilom promjera zrna od 5 – 10  $\mu\text{m}$ , a najčešće upotrebljavano punilo je silikagel (Skoog *et al.*, 1995). Detektorski sustav ovisi o prirodi uzorka, stoga je u ovom istraživanju korišten uređaj za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti sa fluorescencijskim detektorom. Takva vrsta detektora vrlo je selektivna te radi na principu mjerenja sposobnosti analita da fluorescira u zadanom rasponu eksitacijskih i emisijskih valnih duljina. Nakon prolaska kroz detektor podaci se šalju na računalo na daljnju obradu podataka. Shematski prikaz uređaja tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti nalazi se na Slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz uređaja za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (izvor: <http://www.kemija.unios.hr/>)

#### 2.4.5. Pregled dosadašnjih istraživanja

U svojim su radovima Halamić i suradnici (2012), Miko i suradnici (1999) i Prohić i suradnici (1998) djelomično istražili područje Labinštine tijekom geokemijskog mapiranja istoga. Lokobauer i suradnici (1997) u svom su radu utvrdili povišene koncentracije Rn u starim labinskim kućama u čijoj je izgradnji bio ključan pepeo raškog ugljena, dok su kuće izgrađene kasnije imale znatno manju koncentraciju Rn. Zadnja studija opisana u radu Medunić i suradnici (2016a) opisuje stupanj zastupljenosti sumpora, PAH-ova i elemenata u tragovima u zraku, nastalih sagorijevanjem raškog ugljena sa visokom koncentracijom sumpora. Koncentracije PAH-ova i njihova raspodjela uzrokovana rudarenjem na području Labinštine do ovoga rada nisu ispitivane.



### 3. OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

#### 3.1. Geografija istraživanog područja

Istra je hrvatski poluotok smješten na sjevernom dijelu Jadrana. Njegova je površina 3476 km<sup>2</sup> od kojih 3130 km<sup>2</sup> teritorijalno pripada Hrvatskoj, a 346 km<sup>2</sup> pripada Sloveniji. Istarskoj županiji pripada najveći dio hrvatskog dijela poluotoka te obuhvaća 2813 km<sup>2</sup>, dok manji dio, točnije istočna obala Istre uz Kvarner pripada Primorsko – goranskoj županiji. Istarski poluotok sa južne je strane okružen Jadranskim morem, njegova sjeverna granica nalazi se na sjevernom rubu Ćićarije, sa zapadne strane ga omeđuje Tršćanski zaljev, dok mu je istočna granica Preluka (Lončar, 2005).

Istarski ugljenokopi smješteni su na području Labinštine. Labinština je geografsko – povijesni naziv za istočni dio Istre, točnije područje između rijeke Raše, Čepićkog polja, Plominskog zaljeva, južnog dijela masiva Učke i Kvarnerskog zaljeva (Matijašić, 2005) (Slika 4).



Slika 4. Prikaz područja Labinštine (izvor: <http://istra.lzmk.hr/>)

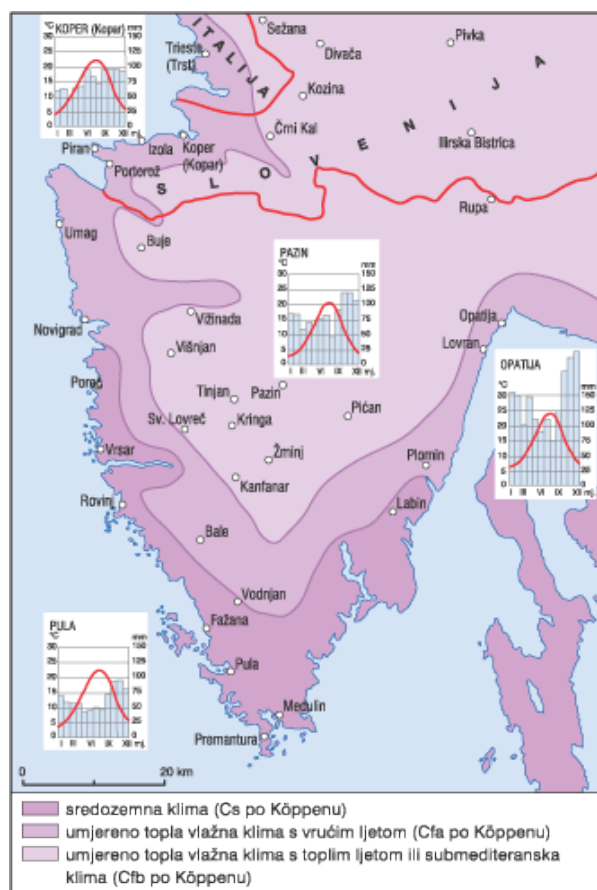
### 3.2. Klima istraživanog područja

Položaj Istre kao poluotoka koji je sa tri strane okružen morem uvelike utječe na obilježja klime. Kako utjecaj mora nosi svoje karakteristike klime, tako i kontinentalni dio poluotoka ima značajan utjecaj na klimu. Istra se nalazi na granici između umjerene kontinentalne i sredozemne klime (*Filipčić, 2001*). Izvor topline i vlage je Atlantik čiji se utjecaj osjeća sa zapadne i sjeverozapadne strane poluotoka., no važan je i sam položaj na sjevernom rubu Jadranskoga mora. Sredozemno more, a dijelom i Jadransko more ublažavaju utjecaj suhe i vruće sjeverne Afrike, jer se prelaskom preko mora topli zrak, koji prolazi iznad Sahare, navlaži. Ta zračna masa uzrokuje u Istri uglavnom blage i vlažne zime, dok su ljeta vruća i sparna. Kako na klimu Istre utječe neposredna blizina mora, tako na nju također utječe i kontinentalnost pa zimi preko Alpa i Dinarida dotječe hladan i suh zrak koji može znatno sniziti temperaturu i uzrokovati mraz. Na klimu ovog područja utječe i prisutnost masiva Učke na sjeveroistočnoj strani Istre te je zbog veće nadmorske visine na tom području temperatura zraka niža, a oborina je više nego u ostatku Istre (*Ogrin, 1995*). Stoga se može zaključiti da na klimu Istre utječu more, kopno i nadmorska visina.

Na klimu Istre djeluju tri centra atmosfere, a njihov se utjecaj razlikuje tijekom godine, pa tako azorska anticiklona dominira u ljetnom razdoblju, utjecaj sibirске anticiklone najjači je zimi, dok islandska ciklona djeluje na klimatske prilike Istre tijekom cijele godine, no najizraženiji je njezin utjecaj u hladnom dijelu godine (*Škorić, 1987*).

U Istri često puše umjerena anticiklonalna bura koja donosi vedro i hladno vrijeme, ona se najčešće javlja zimi, jer je Jadran tada pretežito u području niskog tlaka zraka. Suprotno buri, jugo na Istarski poluotok najčešće donosi oblačno i kišno vrijeme. Valja napomenuti kako na klimu Istarskog poluotoka utječe i obalna zračna cirkulacija, tako sa mora danju puše osvježavajući maestral, a noću kao posljedica bržeg hlađenja kopna nego mora u suprotnom smjeru puše burin.

Klimatski gledano Istru se može podijeliti na tri područja. Sredozemnu klimu (Cs po Köppenovoj klimatskoj klasifikaciji) ima obalni pojas između Novigrada i Rapca, umjereno toplu vlažnu klimu sa vrućim ljetom (Cfa po Köppenu) ima područje istočne strane poluotoka te područje sjeverno od rijeke Mirne na zapadnoj i sjeverozapadnoj obali, dok umjereno topla vlažna klima sa toplim ljetom (Cfb po Köppenu) karakterizira unutrašnjost Istre. Klime Cfa i Cfb spadaju u submediteransko podneblje (*Ogrin, 1995*) (*Slika 5*).



Slika 5. Klimatske raspodjele u Istri (izvor: <http://istra.lzmk.hr/>)

### 3.3. Geologija istraživanog područja

U regionalno – geološkom smislu Istra čini sjeverozapadni dio jadranske karbonatne platforme (Velić *et al.*, 1995). Istra je izgrađena od plitkovodnih karbonatnih naslaga, čiji površinski raspon seže od mlađe srednje jure do paleogena (Miko *et al.*, 2013). Geološka građa Istre može se podijeliti na tri dijela: 1) Jursko – kredno – paleogenski karbonatni ravnjak južne i zapadne Istre; 2) Kredno – paleogenski karbonatno – klastični pojas ljuskave građe u istočnoj i sjeveroistočnoj Istri; 3) Središnji paleogenski flišni bazen (Velić *et al.*, 1995). Kako geološka podloga uvjetuje vrstu i svojstva tala koji će se na njoj razviti tako gore navedena tri dijela Istre imaju jasnu morfološku raznolikost i različite geološke karakteristike područja. Tako je Istra podijeljena na: 1) Crvenu Istru koja dominira u jugozapadnom i zapadnom dijelu poluotoka čiji naziv karakterizira zemlja crvenica; 2) Bijelu Istru koja predstavlja okršeno kamenito područje Učke i Čićarije, odnosno sjevernu i sjeveroistočnu stranu poluotoka; 3) Siviu Istru koja je specifična za središnje područje Istre te predstavlja depresiju zapunjenu flišnim materijalom (Miko *et al.*, 2013) (Slika 6).

Istraživano područje nalazi se pretežno na podneblju crvenice, iako dio područja zahvaća i Sivu Istru.



Slika 6. Geomorfološka podjele Istre (izvor: <http://istra.lzmk.hr/>)

Površinske naslage Istre mogu se podijeliti u četiri sedimentacijske cjeline ili megasekvencije koje su međusobno odvojene emerzijama različitog trajanja te klasificirane prema sljedećim stratigrafskim rasponima: 1) bat – donji kimeridž; 2) gornji titon – gornji apt; 3) gornji alb – gornji kampan; 4) eocen (Velić *et al.*, 2003). Prve tri megasekvencije pripadaju karbonatnoj platformi s time da treća predstavlja bazensku sedimentaciju. Megasekvencija raspona bat – donji kimeridž okarakterizirana je plitkovodnim platformnim karbonatnim naslagama koje završavaju regresivnim brečama, okopnjavanjem i boksitima. Ova je megasekvencija ujedno i najstarija te pokriva područje zapadne strane poluotoka (Velić i Tišljar, 1988). Istočno i južno od prve megasekvencije nalazi se megasekvencija raspona gornji titon – gornji apt koju karakteriziraju plitkovodne karbonatne naslage velike debljine te ova megasekvencija završava s emerzijskim brečama i konglomeratima, glinom i močvarnim talozima. Za ovu megasekvenciju karakteristično je produbljivanje na prijelazu u apt koje je zahvatilo čitavu Istru

(Velić et al., 2003; Velić et al., 1995). Treću megasekvenciju raspona gornji alb – gornji kampan karakterizira transgresija, a njene naslage odražavaju različite platformne taložne okoliše te se sukladno tome u ovoj megasekvenciji pojavljuju vapnenci različitih taložnih okoliša. Ova sedimentacijska cjelina praćena je izdizanjem zapadnoistarske antiklinale te upravo zbog slabijih tektonskih pokreta ovo područje opisuje superpozicijski slijed naslaga (Velić et al., 2003; Polšak i Šikić, 1973). Na ovakvim naslagama formirana su crvena tla prema kojima ovaj dio poluotoka nosi naziv Crvena Istra. Četvrtu taložnu cjelinu sačinjavaju naslage eocenske starosti te ju karakterizira debeli paket klastičnih i karbonatnih stijena. Naslage ove megasekvencije izgrađuju srednji i sjeveroistočni dio Istre, a njihova je podjela na liburnijske naslage, foraminiferske vapnence, prijelazne naslage i fliš. Podizanjem razine mora najniži dijelovi reljefa pretvarani su u močvare gdje je između slojeva vapnenca taložen i izvorišni materijal za debele naslage ugljena (rudnici u području Labina) (Velić et al., 1995). U najnižim dijelovima paleoreljefa istaložene su liburnijske naslage koje karakteriziraju slatkovodne i braktične naslage donjoeocenske starosti. Foraminiferski vapnenci, čija je podjela na miliolidne, alveolinske, numulitne i diskociklinske vapnence, pojavljuju se u superpozicijskom odnosu. Prijelazne naslage nastaju u produbljenim okolišima tijekom srednjeg eocena te se sastoje od laporovitih vapnenaca i vapnenačkih lapora. Na njih se nastavlja sedimentacija fliša na kojem su se razvila tla sive boje (Siva Istra) (Velić et al., 1995). Nakon taloženja fliša cijelo je područje poluotoka okopnjelo. Pod utjecajem vremena sve su četiri megasekvencije izložene površinskom trošenju, okršavanju i eroziji. Današnja građa Istre posljedica je tektonskih poremećaja od kojih su se najvažniji dogodili tijekom krede, koju je obilježilo oblikovanje zapadnoistarske antiklinale, te u tercijaru kada je stvorena navlačna struktura Učke i Ćićarije. Navlačenjem su zahvaćeni kredni i foraminiferski vapnenci te su se na njima razvila tla bijele boje (Bijela Istra) (Velić et al., 2003). Geološka karta Istre prikazana je na *Slici 7*, dok se Osnovna geološka karta SFRJ – List Labin nalazi u *Prilogu 1*.



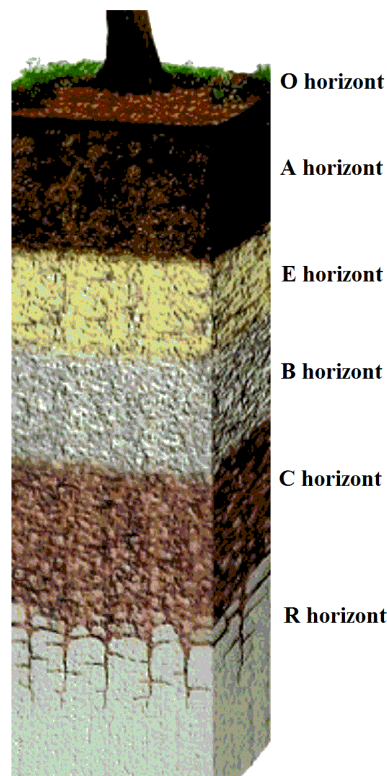
Slika 7. Geološka karta Istre (izvor: <http://istra.lzmk.hr/>)

### 3.4. Tla istraživanog područja

#### 3.4.1. Postanak i klasifikacija tala

Tlo je rastresito prirodno tijelo nastalo djelovanjem pedogenetskih faktora kroz proces pedogeneze. Proces pedogeneze karakteriziraju fizičko i kemijsko trošenje, odnosno trošenje minerala, tvorba sekundarnih minerala, razgradnja organske tvari i nastanak humusa te tvorba organomineralnih spojeva i migracija (Škorić, 1986). U pedogenetske faktore ubrajamo međusobni utjecaj klime, matičnog supstrata, organizama, reljefa i vremena, s time da je sve

više prepoznatljiv i utjecaj čovjeka (*Husnjak, 2014*). Utjecaj na tlo imaju atmosfera, hidrosfera, biosfera i litosfera jer se ono nalazi upravo na granici ovih pojaseva te predstavlja filter i zaštitu. Objekt klasifikacije tla obuhvaća solum tla i matični supstrat unutar 2,0 m dubine od zemljine površine, a koji je u kontaktu sa atmosferom (*WRB, 2006*). Pedološki profil tla je njegov vertikalni presjek koji predočuje sliku soluma te se na njemu može prikazati jedna ili više morfološko homogenih zona koje se nazivaju genetskim horizontima, a nastali su pedogenetskim procesima. Horizonti se dijele na O, A, E, B, C i R koji se razlikuju po svojim svojstvima (*Slika 8*). Organski površinski horizont O čini više od 35% organske tvari te prekriva mineralni dio tla. A horizont je humusno – akumulativni horizont kojeg karakterizira potpuno humificirana organska koloidna tvar, on je tamnije boje te sa veoma izraženom biološkom aktivnošću. Zatim slijedi eluvijalni horizont E svjetlije boje koji je okarakteriziran premještanjem čestica gline i humusa procjednom vodom u niže dijelove profila. B horizont je iluvijalni horizont koji zbog iluvijacije sadržava veću količinu čestica gline, humusa i ostalih čestica ispranih procjednom vodom iz horizonta E. C horizont označava rastresiti dio matičnog supstrata, dok horizont R predstavlja čvrsti dio matičnog supstrata (*Husnjak, 2014*). Horizonti A, E i B nazivaju se solum tla i karakteriziraju pedogenetske procese za razliku od horizonta C i R koji nisu zahvaćeni istim procesima.



Slika 8. *Profil tla (izvor: <http://pedologija.com.hr/>)*

### 3.4.2. Tla Istre

Iako se radi o jednom poluotoku, tla Istre veoma se razlikuju. Utjecaji klime i reljefa zaslužni su za nekoliko vrsta tala ovog poluotoka. Stoga se tla Istre mogu podijeliti u 4 skupine:

- 1) Zapadnu Istru karakterizira crvenica (terra rossa), u čijem sastavu dominira mineral hematit koji je zaslužan za izrazitu crvenu boju ovog tipa tla. Crvenica nastaje na čistim i tvrdim vapnencima i dolomitima, čiji je sastav više od 98% minerala kalcita ili dolomita, paleozojske i mezozojske starosti. Klima koja pogoduje nastanku ovog tipa tla je semihumidna s tipičnim mediteranskim obilježjima. Tipična crvenica ima glinastu teksturu s udjelom čestica gline većim od 40% što omogućava vezanje teških metala i drugih zagađivala. Terra rossa ima veliki kapacitet za vodu i povoljan kapacitet za zrak, a dubine ovog tla su od 30 – 70 cm (*Husnjak, 2014*).
- 2) Središnja Istra nalazi se na flišnom području koje je građeno od lapora, pješčenjaka, konglomerata i vapnenaca. Karakteristika fliša jest selektivna erozija pa je teren na kojem on dominira često vrlo raščlanjen. Glinasta komponenta ovog tla troši se brže, dok čvrsta komponenta čini uzvišenja na terenu (*Božičević, 2005*). Fliš je jedan od matičnih supstrata na kojima se razvija rezdina, a njezina svojstva ovise upravo o vrsti supstrata. Tekstura rezdine na flišu je glinasta, a njezina ekološka dubina jednaka je dubini humusno – akumulativnog horizonta tj. pedološkoj dubini (*Husnjak, 2014*).
- 3) Sjeveroistok poluotoka, odnosno gorska i pretplaninska predjela Učke i Čićarije karakterizira vapnenačko – dolomitna crnica (kalkomelanosol). Ova se crnica razvija isključivo na tvrdim i čistim vapnencima paleozojske i mezozojske starosti čiji je udio minerala kalcita i dolomita viši od 98%. Uglavnom nastaje na područjima sa izraženim nagibom terena, a klima koja pogoduje njezinom nastanku ima izrazito suha ljeta i obilje oborina tijekom zimskog perioda. Upravo zbog takve klime mineralizacija organske tvari je usporena, a to uvelike pridonosi nakupljanju humusa. Crnica je tamno smeđe boje, a dubina joj je rijetko veća od 30 cm, a njezin je kapacitet za vodu i zrak povoljan (*Husnjak, 2014*).
- 4) Jugoistočni dio Istre karakterizira smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalkokambisol). U sastavu ovog tipa tla dominira mineral getit koji je i zaslužan za tipičnu smeđu boju ovog tla. Ova vrsta tla nastaje na kompaktnim vapnencima i dolomitima paleozojske i mezozojske starosti sa 88 – 98% minerala kalcita ili dolomita, a njihov nastanak može biti i na tercijskim vapnencima i vapnenim brečama no samo na višim nadmorskim visinama. Klima koja pogoduje nastanku ovakvog tipa tla je dominantno humidna, a



vapnenci i dolomiti na kojima nastaje ovo tlo troše se iznimno sporo. Mineralni sastav smeđeg tla na vapnencu i dolomitu u većoj mjeri čine gline kaolinitnog tipa, oksidi željeza u obliku minerala getita te oksidi aluminija. Tekstura ovog tipa tla uglavnom je praškasta, no može biti i glinasto ilovasta, a vodozračni odnosi veoma su povoljni (*Husnjak, 2014*).

## **4. METODE ISTRAŽIVANJA**

### **4.1. Uzorkovanje tla**

Postupak uzorkovanja tla započinje uklanjanjem vegetacijskog pokrova nakon čega se čistom lopatom uzima vršnih 10 cm tla (*topsoil*) mase 1 – 2 kg. Uzeti uzorci sušeni su na zraku, zatim su nježno razmravljeni te potom prosijani kroz sito s otvorima promjera 1 mm. Nakon toga slijedi homogenizacija, odvaga te na kraju analiza. Važno je napomenuti da su uzorci uzeti ciljano s mjesta bivših tvornica (npr. Prvomajska u Krapnu) ili separacija ugljena (Štalije), dok je uzorak sedimenta uzet iz fekalnog kanala Raša – Labin (u Raši), a kontrolni uzorak uzet je u Mošćeničkoj Dragi. Svi su uzorci prikupljeni u rujnu 2016. godine. Lokacije mjesta uzorkovanja prikazane su na *Slici 9*, a opis mjesta uzorkovanja nalazi se na *Slici 10*.



Slika 9. Mjesta uzorkovanja tla (izvor: <https://www.google.com/intl/hr/earth/>)

**Trget** (45°1'N; 14°3'E) je mjesto u Raškom zaljevu koje je naziv dobilo po trgetarenju tj. prijevozu ljudi i tereta s jedne strane kanala na drugu. U blizini se nalazi luka Bršica koja je izgrađena krajem 19. stoljeća za utovar ugljena (*Diminić, 2005*).

**Štalije** je luka koja pripada lučkom bazenu Raša. Ova se luka koristila za izvoz raškog ugljena 1950-ih i 1960-ih godina. Zatim je luka Štalije specijalizirana za generalni teret, osobito za prekrcaj i skladištenje drva. Danas se ova luka koristi za prekrcavanje rasutog tucanika za izvoz u Italiju (*Fabjanović, 2005*).

**Termoelektrana Vaška 1** izgrađena je 1936. godine, no zbog Drugog svjetskog rata 10 godina provodi u stagnaciji te se 1946. godine pušta u pogon. Zbog potreba raških ugljenokopa u sljedećih 30 godina otvaraju se još dva pogona TE Vlaška 2 i TE Vlaška 3. U pogon 1970. godine ulazi TE Plomin koja također radi na raški ugljen. Zbog postupnog pada rudarske industrije na ovom području TE Vlaška 1, 2 i 3 zatvorene su 1976. godine (*Mišković, 2005*).

**Pruga Raša – Štalije** ponajviše je služila za transport ugljena do luke Štalije, najveća količina ugljena prevezenog ovom prugom zabilježena je 1966. godine, a iznosila je 600 000 t ugljena. Raški ugljenokopi imali su najveći sustav industrijske željeznice u Istri. Do rudničkih galerija ugljen su vukle benzinske lokomotive, a na površini su korištene parne lokomotive, zatim benzinske, a onda su one zbog sigurnosti zamijenjene lokomotivama na komprimirani zrak. Električna vuča uređena je 1928. godine (*Orbanić, 2005*).

U **Krapnu** se nalaze najstariji rudnici ugljena na području Labinštine. U početku se kopao rusi ugljen, a eksploatacija kamenog ugljena započela je 1785. godine, a samim time Krapan postaje vodeće rudarsko sjedište. Nakon Drugog svjetskog rata radionička hala ugljenokopa pretvorena je u Prvomajsku tvornicu alatnih strojeva (*Vorano, 1997*).

**Vinež** je rudarsko mjesto kraj Labina koje počinje sa radom 1879. godine. Dvije godine nakon početka rada ovog ugljenokopa rudnici u Krapnu i okno u Vinežu spojeni su sa svim rudnicima Labinštine u jednu proizvodno tehnološku cjelinu. Rudarsko okno u Vinežu biva zatvoreno 1928. godine (*Vorano, 1997*).

**Štrmac** je mjesto smješteno 3 km sjeverno od Labina. 1880-ih godina otvara se rudnik na ovom području, čije je okno zatvoreno 1955. godine, a napuštene prostorije rudnika prenamijenjene su u ljevaonicu. 1970-ih godina na području između Štrmca i zaseoka Dubrove gradi se velika industrijska zona (Vorano, 1997).

**Potpićan** je najmlađe naselje u Istri nastalo razvojem rudarstva. Prvo okno otvoreno je 1942. godine, a ugljen iz ovog izvora iskorištavao se do 1980-ih godine. U sklopu Labinprogres 1977. godine otvorene su 3 tvornice na području Potpićana (Tvornica keramičkih proizvoda, Tvornica tankostijenih cijevi i Tvornica igračaka) (Vorano, 1997).

**Ripenda** je brdovito i krševito područje smješteno između Labina i Plomina, početkom 20. stoljeća otvara se rudnik na ovom području, čije se rudarsko okno zatvara 1988. godine (Kos, 2005).

Slika 10. Opis mjesta uzorkovanja

## 4.2. Određivanje masenih udjela PAH-ova u tlu

### 4.2.1. Kemikalije, pribor i oprema potrebni za analizu PAH-ova

Popis potrebnih kemikalija, pribora i opreme koje su se koristile pri pripremi i analizi uzoraka uključivao je:

- Aceton, za analizu, (Merck)
- Cikloheksan, za tekućinsku kromatografiju, (Merck)
- Acetonitril, za tekućinsku kromatografiju, (Merck)
- Voda, za tekućinsku kromatografiju, (Merck)
- Dušik čistoće 5.0, (UTP)
- Silikagel, za analizu, (Kemika)
- Otopina standarda policikličkih aromatskih ugljikovodika EPA 610 PAH Mix, (Supelco)
- Stakleni impingeri, 25 mL, (RU-VE)
- Büchnerov lijevak, (RU-VE)
- Srolike tikvice, (RU-VE)
- Staklene epruvete za centrifugu, 15 mL, (RU-VE)

- Staklene kolone, (RU-VE)
- Stakleni lijevak, (RU-VE)
- Staklene viala s čepom za HPLC, 2 mL, (Bruker)
- Ultrazvučna kupelj, (Elma)
- Uparivač u struji dušika, (Organomation)
- Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom (Varian ProStar)

#### 4.2.2. Postupak ekstrahiranja PAH-ova u laboratoriju

Približno 5 g svakog uzorka tla odvagano je na vagi Mettler Toledo AX205/A (mjerna nesigurnost vage:  $U_{vage} = 0,012 \text{ mg} + 1 * 10^{-5} * X$ , gdje je X – odvaga tla). Odvage su prebačene u impingere u koje je zatim dodano do 25 ml acetona. Nakon toga ekstrakcija PAH-ova provedena je u ultrazvučnoj kupelji tijekom 1 sata. Ekstrakcija se provodila pri sobnoj temperaturi kako bi se izbjegla razgradnja PAH-ova uzrokovana visokom temperaturom. Pri ovakvoj vrsti ekstrakcije kontakt između čvrste tvari i otapala veoma je dobar pa se ultrazvučna ekstrakcija najčešće koristi za čvrste uzorke (*Jakovljević i Žužul, 2011*). Nakon ekstrakcije u ultrazvučnoj kupelji uzorci su filtrirani preko Büchnerovog lijevka uz odsisavanje vakuumom i prebačeni u srolike tikvice. Zaostali talog na stjenkama lijevka ispran je acetonom. Aceton se pokazao najpogodnijim otapalom zbog velike brzine isparavanja. Zatim su uzorci upareni do suha u struji dušika. Temperatura vodene kupelji tijekom uparavanja kretala se oko 30°C, a tlak nije smio biti veći od 533 Pa, kako ne bi došlo do prskanja i gubitka uzorka. Nakon uparavanja talog je otopljen u 1,5 ml cikloheksana. Uzorak je nakon toga pročišćen propuštanjem kroz kolone punjene anorganskim sorbentom. U donji dio kolone najprije se pomoću staklenog štapića stavi vata kako bi zadržala kasnije dosipavani silikagel koji će zaostati u koloni i formirati stupac. Čestice sorbenta imaju veličinu od 30 do 60 μm, a sam postupak koristi se za koncentriranje analita iz razrijeđenih otopina te za uklanjanje interferencija iz koncentriranih ekstrakata (*Jakovljević i Žužul, 2011*). U tako formiranu kolonu lagano je dokapavano 25 ml cikloheksana. Kada je svih 25 ml cikloheksana propušteno kroz kolonu uzorci su upareni do suha u struji dušika. Talog zaostao na dnu epruvete otopljen je u 500 – 1000 ml acetonitrila (ovisno o koncentraciji PAH-ova u uzorku, što se može procijeniti po boji – što je boja taloga tamnija više su koncentracije), zatim je uzorak provučen kroz ultrazvučnu kupelj i prebačen u viala za HPLC analizu. Oprema za pripravu uzoraka prikazana je na *Slici 11*.



*Slika 11. Slika uparavanja do suha u struji dušika i slika pročišćavanja uzoraka kroz kolonu silikagela*

#### **4.3. Analiza PAH-ova tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti**

Dobiveni ekstrakti analizirani su tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti na uređaju Varian ProStar. Kromatografski sustav sastojao se od spremnika za mobilnu fazu, pumpe, automatskog uzorkivača, injektora, kromatografske kolone, fluorescentnog detektora promjenjivih valnih duljina ekscitacije i emisije te jedinice za obradu podataka.

Spremnik mobilne faze bio je zapremnine 1000 ml, a pumpa je pumpala pokretnu fazu pod visokim tlakom (do 400 bara) konstantnom brzinom ( $0,55 \text{ mlmin}^{-1}$ ) u kolonu. Uzorak se unosio automatskim uzorkivačem u sustav za injektiranje čiji je kapacitet  $20 \mu\text{l}$ . Za razdvajanje PAH-ova korišten je Pur Suit 3 PAH kolona dimenzije  $100 \times 4,6 \text{ mm}$ , punilo  $3 \mu\text{m}$ . Kromatografski uvjeti rada za određivanje masenih koncentracija PAH-ova u česticama tla prikazani su u *Tablici 1*.

Tablica 1. *Kromatografski uvjeti rada*

|                      |  |
|----------------------|--|
| Pokretna faza        | od 0 – 20 min: 60% acetonitril, 40% voda<br>od 20 – 35 min: 100% acetonitril |
| Protok pokretne faze | 0,55 ml/min  |
| Volumen injektiranja | 20,0 $\mu$ l   |
| Radna temperatura    | 23,0°C   |
| Radni tlak           | 8 000 000 Pa   |
| Detekcija            | fluorescencija   |

Pod ovim uvjetima kvantitativno su određeni sljedeći PAH-ovi: BkF, DahA, IP, BaA, BeP, BaP, Kri, BghiP, Pir, BbF, Flu.

Vrijednosti granice detekcije i granice kvantifikacije za metodu određivanja PAH-ova kretale su se od 0,002 ng/m<sup>3</sup> za BaA do 0,18 ng/m<sup>3</sup> za Flu. Određivanje područja linearnosti i granica detekcije detaljno je objašnjeno u radu Šišović i suradnici (2012) te u Jakovljević i suradnici (2015).

#### **4.4. Statistička obrada podataka**

Dobiveni podaci o koncentracijama PAH-ova, izraženi kao  $\mu$ g/g statistički su obrađeni u programu Statistica 13.1 kako bi se utvrdio višestoljetni utjecaj ugljenokopa na koncentraciju PAH-ova u tlu Labinštine. Na dobivenim podacima provedena je osnovna statistička analiza pri čemu je određena aritmetička sredina, standardno odstupanje, najviša i najniža vrijednost i kvartili. Također, *box & whisker* dijagramima prikazani su rasponi koncentracija za pojedine PAH-ove na svim mjestima uzorkovanja. Podaci su također podvrgnuti i rojnoj (*Cluster*) analizi kako bi se utvrdile sličnosti između lokacija.

## 5. REZULTATI

### 5.1. Raspodjela PAH-ova u istraživanom tlu

Izmjerene koncentracije jedanaest PAH-ova u tlu prikazane su u *Tablici 2*. Ukupna koncentracija PAH-ova, izražena kao suma koncentracija 11 mjerenih PAH-ova, kretala se u rasponu od 0,25  $\mu\text{g/g}$  (Krapan) do 14,29  $\mu\text{g/g}$  (Trget) dok je ukupna koncentracija PAH-ova u kontrolnom tlu iznosila 0,03  $\mu\text{g/g}$  (*Tablica 2*).

Osnovnom statističkom obradom podataka iz *Tablice 2* dobiveni su rezultati prikazani u *Tablici 3*. Najnižu aritmetičku sredinu koncentracija u uzorcima tla imao je DahA (0,025  $\mu\text{g/g}$ ), dok je najvišu aritmetičku sredinu koncentracija imao BaA te je ona iznosila 0,752  $\mu\text{g/g}$ .



Tablica 2. Izmjerene koncentracije PAH-ova u tlu Labinštine

| Uzorak               | Flu (µg/g) | Pir (µg/g) | BaA (µg/g) | Kri (µg/g) | BeP (µg/g) | BbF (µg/g) | BkF (µg/g) | BaP (µg/g) | DahA (µg/g) | BghiP (µg/g) | IP (µg/g) | Suma PAH (µg/g) |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|--------------|-----------|-----------------|
| Kontrolni            | 0,0121     | 0,0030     | 0,0012     | 0,0014     | 0,0012     | 0,0039     | 0,0007     | 0,0013     | 0,0008      | 0,0026       | 0,0009    | 0,0291          |
| Štrnac A             | 0,4824     | 0,7561     | 0,5006     | 0,0584     | 0,1409     | 0,5018     | 0,1209     | 0,2124     | 0,0275      | 0,4424       | 0,1892    | 3,4326          |
| Štrnac B             | 0,2859     | 0,4176     | 0,2603     | 0,0293     | 0,0696     | 0,2560     | 0,0730     | 0,1132     | 0,0192      | 0,1047       | 0,0758    | 1,7045          |
| Ripenda              | 0,1010     | 0,0750     | 0,0612     | 0,0133     | 0,0229     | 0,0597     | 0,0176     | 0,0355     | 0,0078      | 0,0377       | 0,0296    | 0,4612          |
| Pruga Raša-Štalije   | 0,2362     | 0,8378     | 0,5710     | 0,0817     | 0,0347     | 0,3451     | 0,0387     | 0,0557     | 0,0134      | 0,1304       | 0,0318    | 2,3766          |
| Štalije (separacija) | 0,5714     | 0,1008     | 2,3534     | 0,3424     | 0,0937     | 1,1590     | 0,0988     | 0,2036     | 0,0229      | 0,1121       | 0,0538    | 5,1121          |
| TE Vlačka 1          | 0,7117     | 0,3633     | 1,8225     | 0,3391     | 0,1068     | 1,4324     | 0,1022     | 0,2522     | 0,0225      | 0,1968       | 0,0392    | 5,3889          |
| TE Vlačka 2          | 1,0356     | 0,1925     | 1,0740     | 0,1295     | 0,1826     | 1,3057     | 0,1952     | 0,3695     | 0,0356      | 0,5240       | 0,2265    | 5,2708          |
| TE Vlačka 3          | 0,1623     | 0,1854     | 0,0636     | 0,0163     | 0,0254     | 0,0849     | 0,0338     | 0,0606     | 0,0090      | 0,0698       | 0,0483    | 0,7592          |
| Krapan               | 0,0653     | 0,0433     | 0,0163     | 0,0085     | 0,0125     | 0,0293     | 0,0110     | 0,0176     | 0,0045      | 0,0219       | 0,0170    | 0,2473          |
| Poprčan              | 0,2790     | 0,5484     | 0,6272     | 0,1199     | 0,0564     | 0,4501     | 0,0303     | 0,0676     | 0,0094      | 0,0628       | 0,0210    | 2,2721          |
| Vinež                | 0,2337     | 0,3154     | 0,2972     | 0,0077     | 0,0387     | 0,1540     | 0,0514     | 0,1018     | 0,0000      | 0,1317       | 0,0510    | 1,3826          |
| Trget                | 2,7971     | 2,1263     | 1,3749     | 0,5596     | 0,6425     | 2,3165     | 0,7348     | 1,2636     | 0,1310      | 1,4009       | 0,9439    | 14,2910         |
| Sediment             | 0,2198     | 0,1647     | 0,1278     | 0,0516     | 0,0686     | 0,2027     | 0,0644     | 0,1091     | 0,0203      | 0,1430       | 0,0890    | 1,2611          |

Tablica 3. Osnovna statistička analiza koncentracija PAH-ova ( $\mu\text{g/g}$ ) u tlu

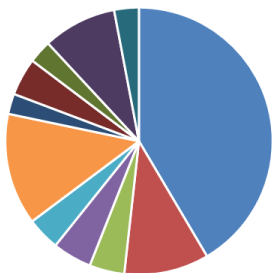
| PAH ( $\mu\text{g/g}$ ) | Aritmetička sredina | Standardno odstupanje | Najmanja vrijednost | Najveća vrijednost | Donji kvartil (Q1) | Gornji kvartil (Q3) |
|-------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Flu                     | 0,58                | 0,753                 | 0,065               | 2,797              | 0,198              | 0,642               |
| Pir                     | 0,497               | 0,574                 | 0,043               | 2,127              | 0,143              | 0,652               |
| BaA                     | 0,752               | 0,754                 | 0,016               | 2,353              | 0,162              | 1,224               |
| Kri                     | 0,142               | 0,177                 | 0,008               | 0,559              | 0,015              | 0,234               |
| BeP                     | 0,119               | 0,173                 | 0,013               | 0,642              | 0,03               | 0,124               |
| BbF                     | 0,675               | 0,719                 | 0,029               | 2,316              | 0,112              | 1,232               |
| BkF                     | 0,126               | 0,199                 | 0,011               | 0,735              | 0,032              | 0,112               |
| BaP                     | 0,229               | 0,342                 | 0,018               | 1,264              | 0,058              | 0,232               |
| DahA                    | 0,025               | 0,035                 | 0                   | 0,131              | 0,008              | 0,025               |
| BghiP                   | 0,269               | 0,389                 | 0,022               | 1,401              | 0,066              | 0,319               |
| IP                      | 0,144               | 0,261                 | 0,017               | 0,944              | 0,031              | 0,132               |

Grafički prikaz zastupljenosti individualnih PAH-ova u sumi ukupnih PAH-ova za svako mjesto uzorkovanja nalazi se na *Slici 12*, a tablično su isti podaci prikazani u *Prilogu 2*. U kontrolnom uzorku najzastupljeniji PAH-ovi bili su Flu i Pir. Osim Flu i Pir, visoku zastupljenost u sumi ukupnih PAH-ova na određenom broju lokacija imali su i BaA i BbF. Fluoranten i piren (PAH-ovi manje molekulske mase) imali su najviše vrijednosti na mjernom mjestu Trget. U grupu PAH-ova viših molekulskih masa najviše zastupljen spoj bio je benzo(a)antracen, a najviše koncentracije izmjerene su na mjernim mjestima Štalije, TE Vlačka 1, Potpićan, Pruga Raša-Štalije, Vinež, Štrmac B i Ripenda. Drugi po zastupljenosti u skupini PAH-ova većih molekulskih masa bio je benzo(b)fluoranten čije su visoke koncentracije izmjerene na svim drugim mjernim mjestima tj. Trget, TE Vlačka 2, Štrmac A, TE Vlačka 3, Krapan (*Tablica 2*).

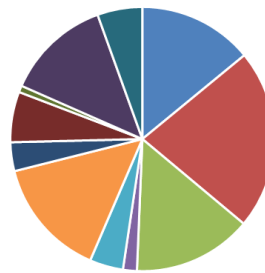
U *Prilogu 3* nalazi se popis kratica PAH-ova dobivenih u ovom radu.

Dobivene koncentracije pojedinih PAH-ova u tlu grafički su prikazane i Boxplot dijagramima (*Slika 13*).

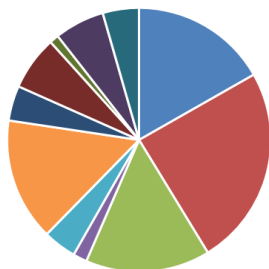
Zastupljenost pojedinih PAH-ova u kontrolnom uzorku



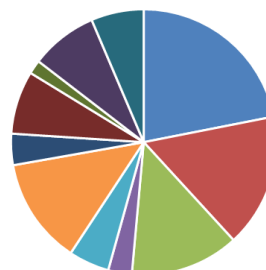
Zastupljenost pojedinih PAH-ova u uzorku Štrmac A



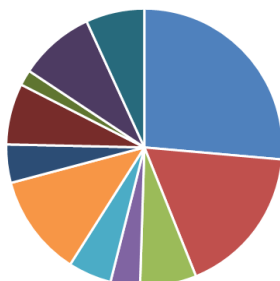
Zastupljenost pojedinih PAH-ova u uzorku Štrmac B



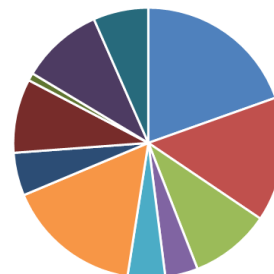
Zastupljenost pojedinih PAH-ova u uzorku Ripenda



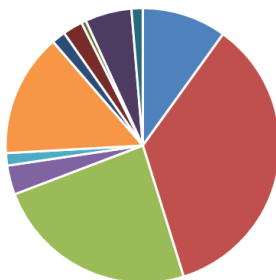
Zastupljenost pojedinih PAH-ova u uzorku Krapan



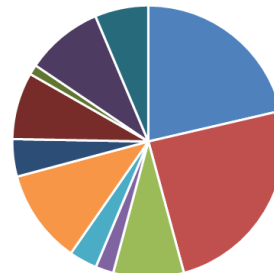
Zastupljenost pojedinih PAH-ova u uzorku Trget

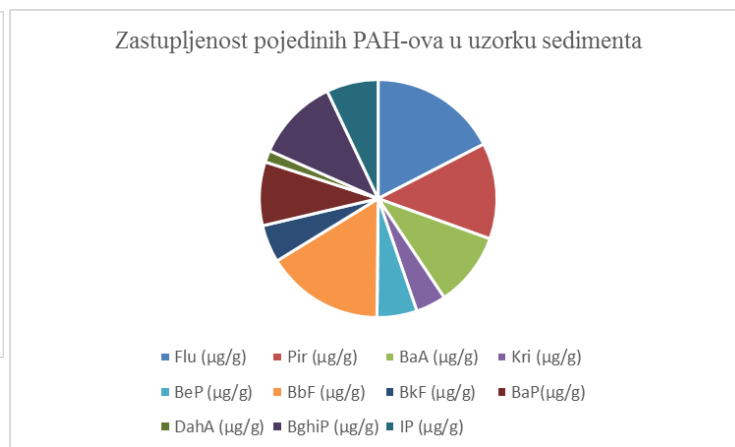
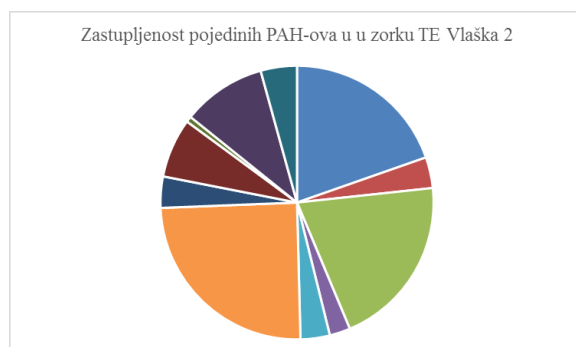
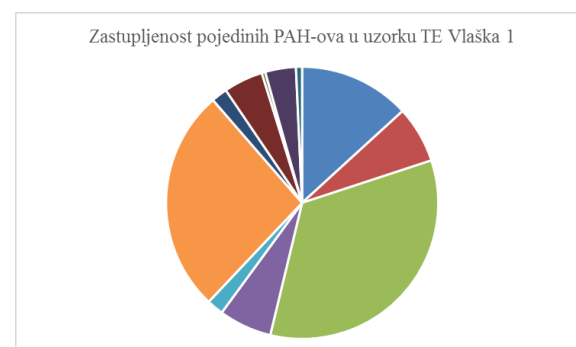
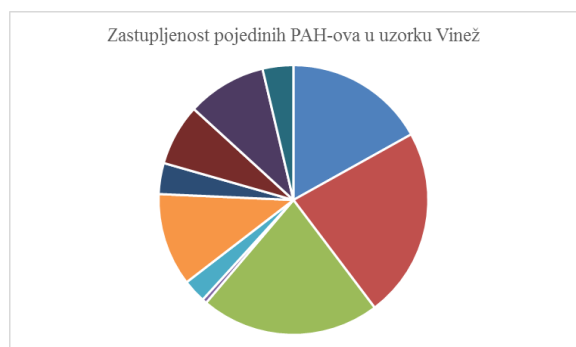
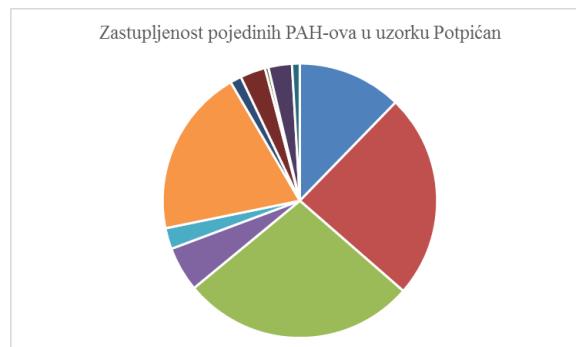
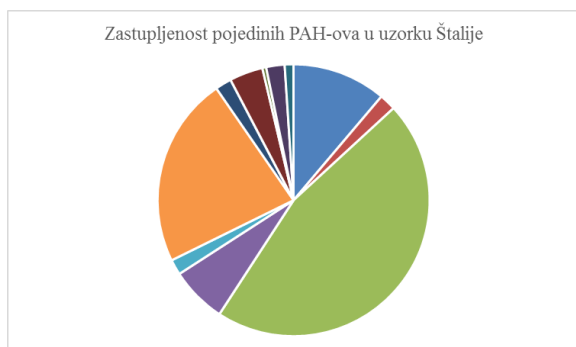


Zastupljenost pojedinih PAH-ova u uzorku Pruga Raša-Štalije

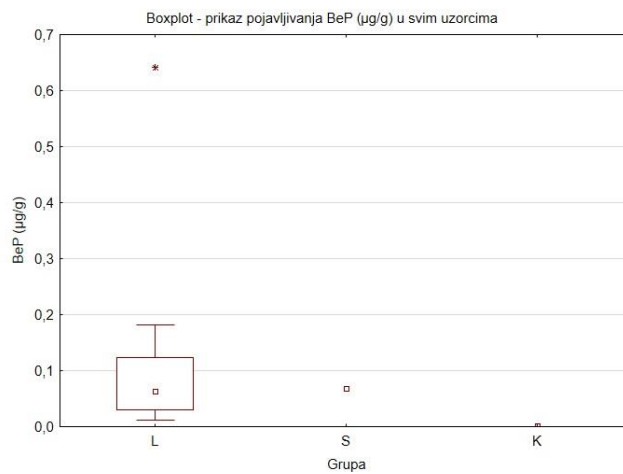
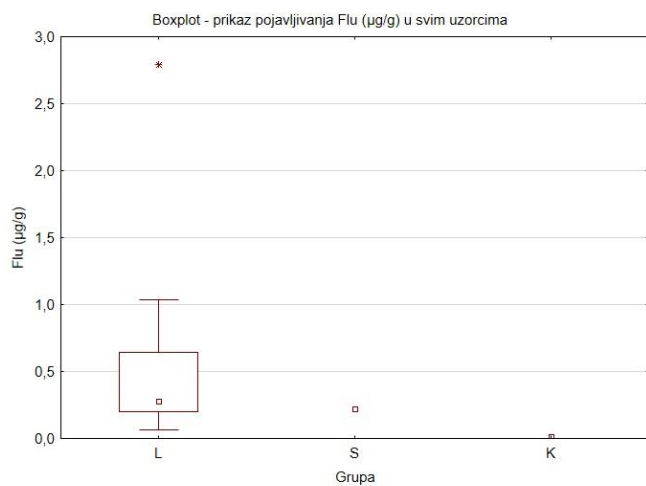
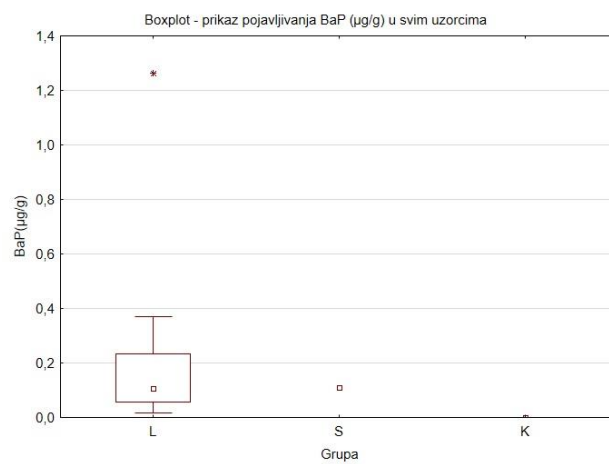
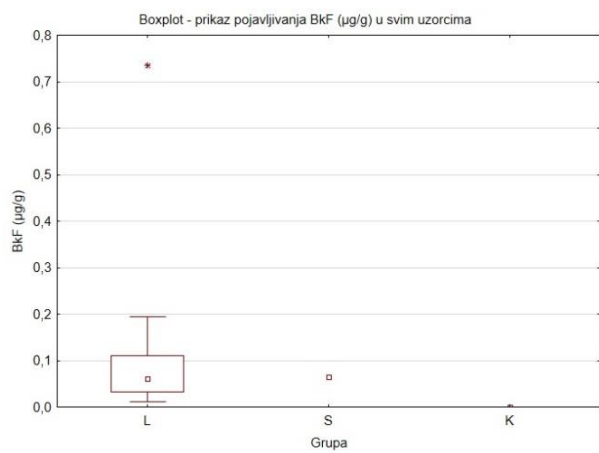
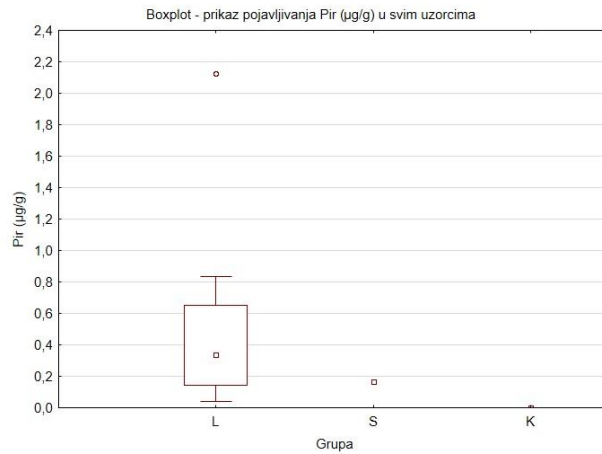
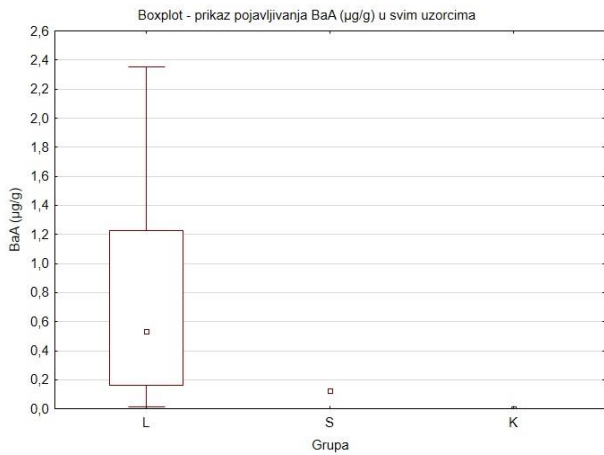


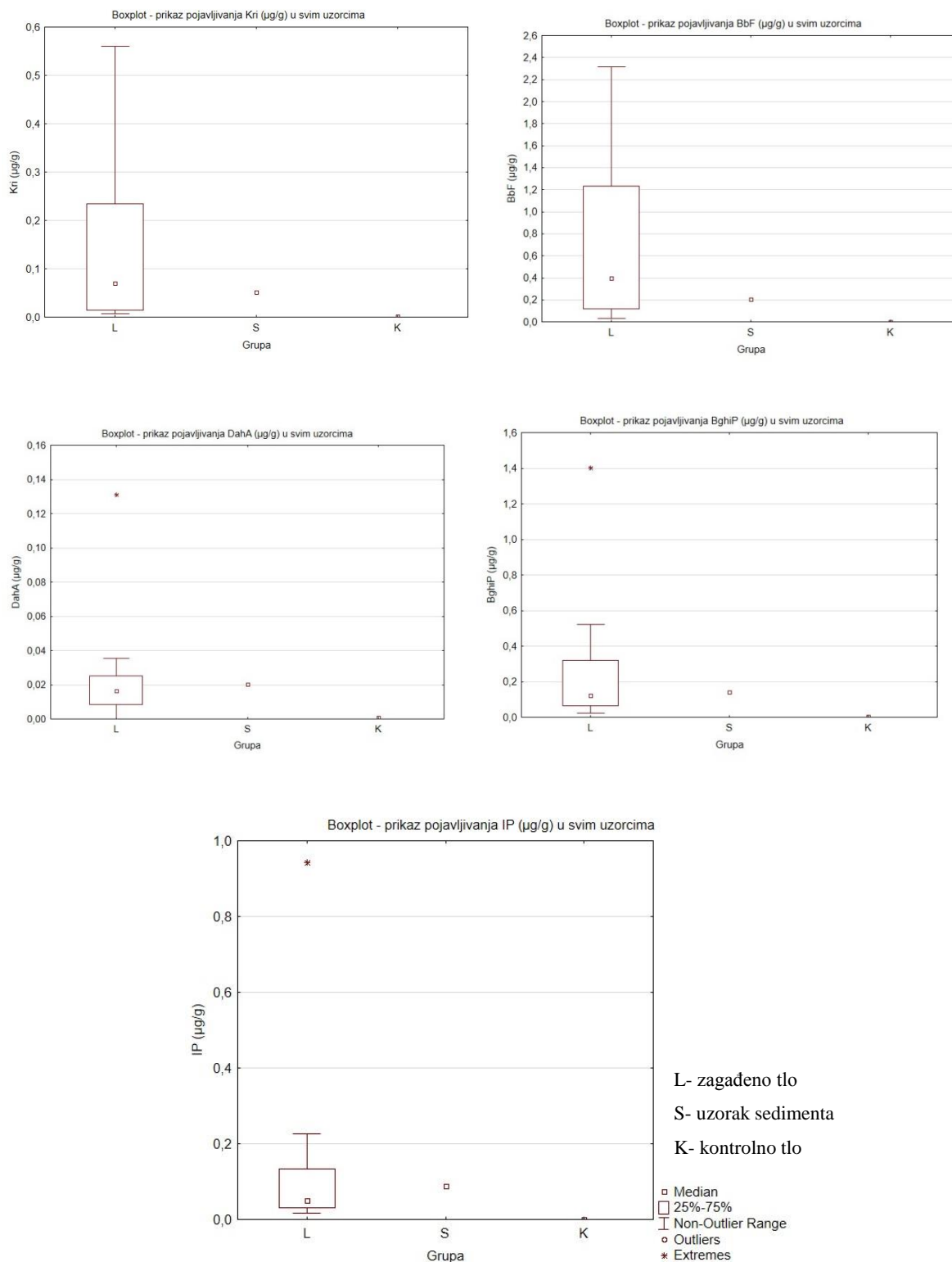
Zastupljenost pojedinih PAH-ova u uzorku TE Vlaška 3





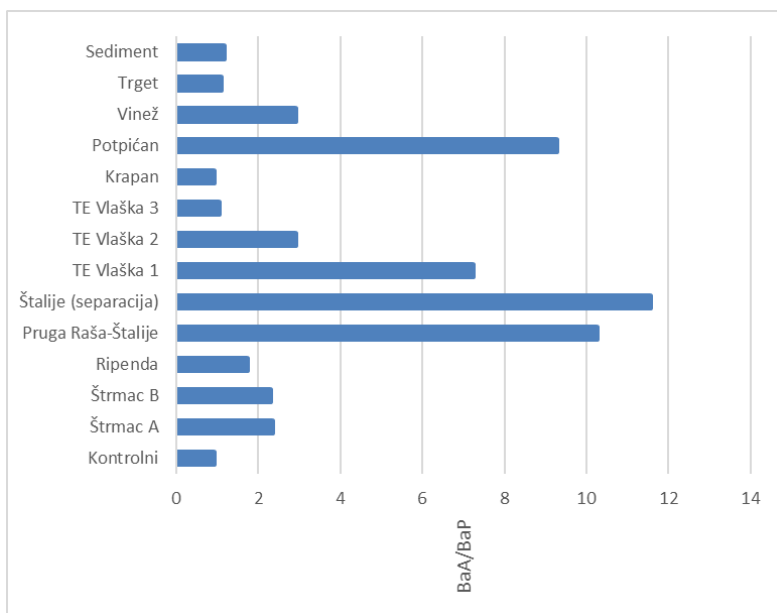
Slika 12. Prikaz zastupljenosti pojedinih PAH-ova na svim mjestima uzorkovanja



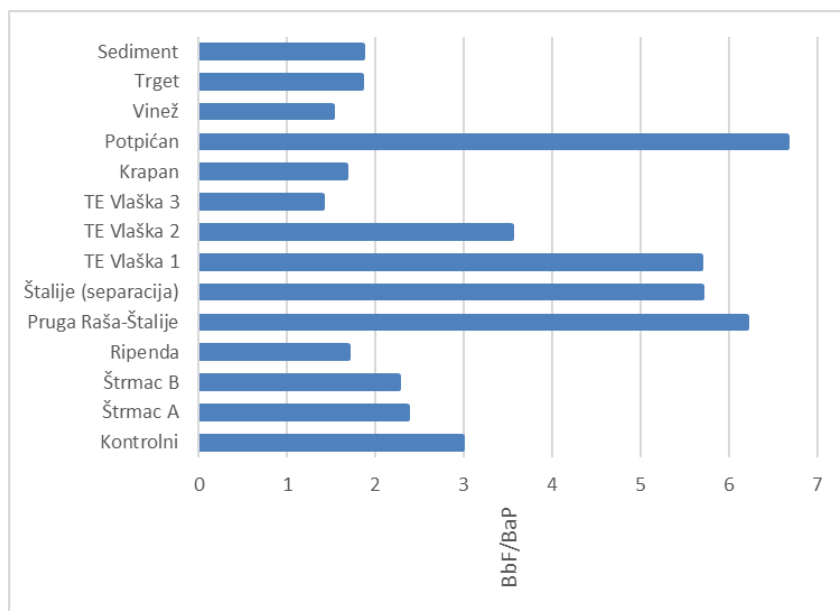


Slika 13. Box & whisker dijagram - koncentracija pojedinih PAH-ova prikazana po mjestima uzorkovanja

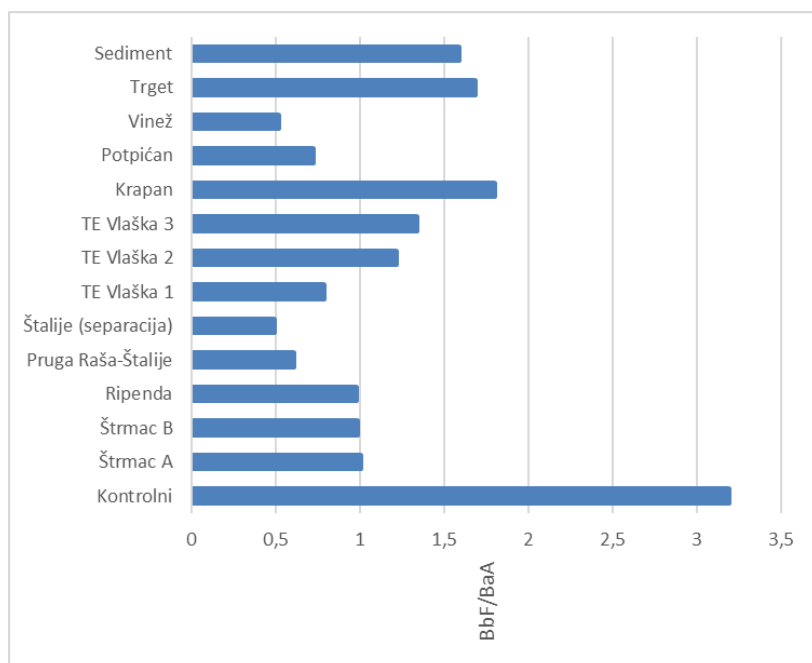
Iz *boxplot* prikaza vidi se da su dva PAH-a, BaA, BbF, imala najviše izmjerene vrijednosti u tlu. Stoga su njihove koncentracije uspoređene s BaP (koji se najčešće uzima kao predstavnik PAH-ova) kao i međusobno što je predočeno na *Slikama 14-16*.



Slika 14. Odnos BaA( $\mu\text{g/g}$ ) i BaP( $\mu\text{g/g}$ ) na svim mjernim mjestima



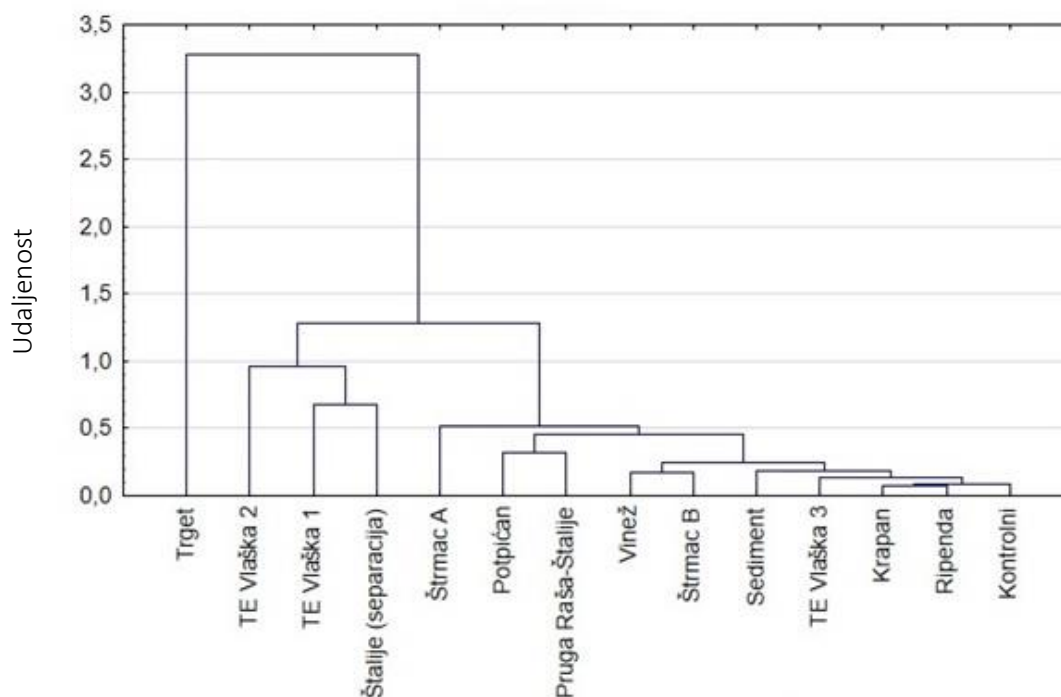
Slika 15. Odnos BbF( $\mu\text{g/g}$ ) i BaP( $\mu\text{g/g}$ ) na svim mjernim mjestima



Slika 16. Odnos  $BbF(\mu\text{g/g})$  i  $BaA(\mu\text{g/g})$  na svim mjernim mjestima

Koncentracije PAH-ova u tlu podvrgnute su rojnoj (*Cluster*) analizi kako bi se utvrdile sličnosti pojedinih mjernih mjesta. Kao varijable su uzete mjesta uzorkovanja, a koncentracije svih PAH-ova (u  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) korištene su kao ulazni podaci (Slika 17).





Slika 17. Prikaz dijagrama rojne analize

U Tablicama 4 i 5 izmjerene koncentracije PAH-ova na pojedinom mjestu uzorkovanja uspoređene su s maksimalnim dopuštenim koncentracijama (MDK) propisanim *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14)*.

Tablica 4. *Usporedba izmjerenih koncentracija PAH-ova na mjernim mjestima Mošćenička Draga, Štrmac A, Štrmac B, Ripenda, Pruga Raša-Štalije, Štalije i TE Vlaška 1 s maksimalnim dopuštenim koncentracijama iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14)*

| Uzorak       | Kontrolni | Štrmac A | Štrmac B | Ripenda | Pruga Raša-Štalije | Štalije (separacija) | TE Vlaška 1 |
|--------------|-----------|----------|----------|---------|--------------------|----------------------|-------------|
| Flu (µg/g)   | <MDK      | >MDK     | >MDK     | <MDK    | >MDK               | >MDK                 | >MDK        |
| Pir (µg/g)   | <MDK      | >MDK     | >MDK     | <MDK    | >MDK               | <MDK                 | >MDK        |
| BaA (µg/g)   | <MDK      | >MDK     | >MDK     | <MDK    | >MDK               | >MDK                 | >MDK        |
| Kri (µg/g)   | <MDK      | <MDK     | <MDK     | <MDK    | <MDK               | >MDK                 | >MDK        |
| BbF (µg/g)   | <MDK      | >MDK     | >MDK     | <MDK    | >MDK               | >MDK                 | >MDK        |
| BkF (µg/g)   | <MDK      | <MDK     | <MDK     | <MDK    | <MDK               | <MDK                 | <MDK        |
| BaP (µg/g)   | <MDK      | >MDK     | <MDK     | <MDK    | <MDK               | >MDK                 | >MDK        |
| DahA (µg/g)  | <MDK      | <MDK     | <MDK     | <MDK    | <MDK               | <MDK                 | <MDK        |
| BghiP (µg/g) | <MDK      | >MDK     | <MDK     | <MDK    | <MDK               | <MDK                 | <MDK        |
| IP (µg/g)    | <MDK      | <MDK     | <MDK     | <MDK    | <MDK               | <MDK                 | <MDK        |

Tablica 5. Usporedba izmjerenih koncentracija PAH-ova na mjernim mjestima TE Vlaška 2, TE Vlaška 3, Krapan, Potpićan, Vinež, Trget i fekalni kanal u Raši s maksimalnim dopuštenim koncentracijama iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14)

| Uzorak       | TE Vlaška 2 | TE Vlaška 3 | Krapan | Potpićan | Vinež | Trget | Sediment |
|--------------|-------------|-------------|--------|----------|-------|-------|----------|
| Flu (µg/g)   | >MDK        | <MDK        | <MDK   | >MDK     | >MDK  | >MDK  | >MDK     |
| Pir (µg/g)   | <MDK        | <MDK        | <MDK   | >MDK     | >MDK  | >MDK  | <MDK     |
| BaA (µg/g)   | >MDK        | <MDK        | <MDK   | >MDK     | >MDK  | >MDK  | <MDK     |
| Kri (µg/g)   | <MDK        | <MDK        | <MDK   | <MDK     | <MDK  | >MDK  | <MDK     |
| BbF (µg/g)   | >MDK        | <MDK        | <MDK   | >MDK     | <MDK  | >MDK  | >MDK     |
| BkF (µg/g)   | <MDK        | <MDK        | <MDK   | <MDK     | <MDK  | >MDK  | <MDK     |
| BaP(µg/g)    | >MDK        | <MDK        | <MDK   | <MDK     | <MDK  | >MDK  | <MDK     |
| DahA (µg/g)  | <MDK        | <MDK        | <MDK   | <MDK     | <MDK  | >MDK  | <MDK     |
| BghiP (µg/g) | <MDK        | <MDK        | <MDK   | <MDK     | <MDK  | <MDK  | <MDK     |
| IP (µg/g)    | >MDK        | <MDK        | <MDK   | <MDK     | <MDK  | >MDK  | <MDK     |

U Prilogu 4 nalazi se tablica s propisanim maksimalnim dopuštenim koncentracijama iz Pravilnika.

Usporedba vrijednosti PAH-ova izmjerenih na mjernom mjestu Trget s kriterijima iz Priloga 4 pokazala je da svi PAH-ovi u sastavu tla (osim BghiP) ovom mjernom mjestu značajno prelaze propisane vrijednosti te se ovo područje, prateći kriterije Pravilnika, može svrstati u teško zagađeno područje. Uz kontrolni uzorak, na mjernom mjestu Ripenda (Tablica 4) niti jedan od mjerenih PAH-ova nije prekoračio maksimalne dopuštene koncentracije. Iste kriterije zadovoljila su i mjerna mjesta TE Vlaška 3 i Krapan (Tablica 5). Ostala mjerna mjesta variraju, odnosno za pojedine PAH-ove prelaze maksimalne dopuštene koncentracije, dok za pojedine PAH-ove zadovoljavaju kriterije Pravilnika.

## 6. RASPRAVA

### 6.1. Raspodjela PAH-ova u istraživanom tlu

Ukupne koncentracije PAH-ova u tlu izmjerene u ovom radu kreću se u širokom rasponu. Kontrolni je uzorak uzet u mjestu Mošćenička Draga te su u njemu koncentracije PAH-ova znatno niže u odnosu na ostale uzorke. Razlog tome je udaljenost od 13 km zračne linije u smjeru sjeveroistoka od TE Plomin. Dominantni vjetar u tom području je sjeveroistočni (bura) stoga je očekivano da u mjestu Mošćenička Draga koncentracije PAH-ova u tlu nisu visoke.

Također i sam geografski položaj Mošćeničke Drage zaslužan je za nisku koncentraciju PAH-ova upravo zbog toga što je ovo mjesto sa zapadne strane zaštićeno planinom Učkom. Ovo tlo se i prema *Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14)* može uvrstiti u nezagadeno tlo. Maksimalne koncentracije ukupnih PAH-ova u istraživanim tlima (14,291  $\mu\text{g/g}$ ) izmjerene su na mjernom mjestu Trget koje se nalazi u blizini luke Bršice. Razlog povišenih koncentracija PAH-ova na mjernom mjestu Trget je sama uloga luke Bršica koja je stoljećima služila kao luka za utovar ugljena. Zbog transporta te utovara velikih količina ugljena na ovom mjestu koncentracija PAH-ova u tlu znatno je povišena u odnosu na dopuštene vrijednosti (*NN 9/14*).

Rezultati osnovne statističke analize (*Tablica 3*) pokazali su da postoje značajne razlike u razinama pojedinih PAH-ova između uzoraka.

Najviše koncentracije u tlu izmjerene su za BaA i BbF, a upravo su ovi spojevi, uz Flu i Pir bili i najviše zastupljeni u sumi PAH-ova. Zbog toga su ova dva PAH-a dodatno proučavani na način da su se izračunali omjeri BaA/BaP, BbF/BaP i BbF/BaA (*Slike 14-16*). Za izračunavanje omjera korišten je BaP, koji je najviše istraživani spoj iz te skupine te se smatra predstavnikom PAH-ova jer je prisutan u svakom uzorku gdje postoji opasnost od zagađenja PAH-ovima. Na *Slici 14* može se uočiti sličnost odnosa BaA i BaP na mjernim mjestima TE Vlaška 3, Krapan, Trget, Sediment kao i u kontrolnom uzorku. Najviše BaA u odnosu na BaP bilo je na mjernim mjestima Štalije (separacija), Pruga Raša-Štalije i Potpićan. Omjer BbF i BaP (*Slika 15*) je također bio najviši na gore navedenim mjestima te na lokaciji TE Vlaška 1. Na *Slici 16* predložen je odnos BbF i BaA te je uočena sličnost u njihovim koncentracijama na mjernim mjestima Štrmac A, Štrmac B i Ripenda. Na temelju ovih odnosa može se zaključiti da PAH-ovi BbF i BaA, na mjernim mjestima Štrmac A, Štrmac B, Ripenda i TE Vlaška 3, vjerojatno dolaze iz istog izvora zagađenja. BaA i BbF su PAH-ovi većih molekulskih masa te se oba nalaze na EPA-inoj listi prioritetnih zagađivala. Iz boxplot dijagrama (*Slika 13*) vrijednost medijana za BaA (0,75  $\mu\text{g/g}$ ) i BbF (0,67  $\mu\text{g/g}$ ) povišena je u odnosu na medijan BaP koji iznosi 0,23  $\mu\text{g/g}$ . Podaci se nalaze između 25-75% percentila, a ekstrem iznosi 2,35  $\mu\text{g/g}$  te ga bilježi BaA. Razlog zbog kojega su ova dva PAH-a (BaA i BbF) zastupljeni u ovolikom omjeru predložen je u radu Medunić i suradnici (2016a) gdje autori rada navode da u sastavu ugljena dominiraju PAH-ovi sačinjeni od 4-5 prstena, dok PAH-ovi manjih molekulskih masa češće potječu od sagorijevanja ugljena. Najveća koncentracija BaA zabilježena je na mjestu Štalije (2,353  $\mu\text{g/g}$ ) što je povezano sa samom višestoljetnom funkcijom ovog mjesta gdje se ugljen odvajao od kamena i sortirao u modernoj separaciji. Također ova se luka koristila za izvoz raškog ugljena

1950-ih i 1960-ih godina. Najveća koncentracija BbF izmjerena je na mjernom mjestu Trget (2,316  $\mu\text{g/g}$ ) što je najvjerojatnije rezultat transporta ugljena do luke Bršica. Koncentracija BaP na svim se mjernim mjestima nalazi u rasponu od 0,001  $\mu\text{g/g}$  do 1,264  $\mu\text{g/g}$  što odgovara srednjim vrijednostima koncentracija svih analiziranih PAH-ova, a to je grafički prikazano na *Slici 12* te nizovima u *Prilogu 2*.

Od PAH-ova s manjom molekulskom masom tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti detektirani su Pir i Flu. Koncentracija jednog u velikoj mjeri prati koncentraciju drugog PAH-a, stoga su njihove koncentracije zabilježene u porastu od mjesta Krapan do mjesta Štrmac A (Krapan, Ripenda, Vinež, Štrmac B, Štrmac A). Porast ovih koncentracija usko je vezan za neposrednu blizinu TE Plomin čijim se radom emitiraju razne čestice zagađivala. Smjer dominantnog vjetra (sjeveroistok) upravo ide u prilog ovom rasporedu zato što se koncentracije smanjuju od izvora u smjeru dominantnog vjetra. S obzirom da su Pir i Flu PAH-ovi manjih molekulskih masa njihov je izvor vrlo vjerojatno sagorijevanje ugljena u TE Plomin.

Kako bi se utvrdila sličnost između mjernih mjesta koncentracije PAH-ova podvrgnute su rojnoj analizi. Rojna analiza je kemometrička metoda „nenadgledanog prepoznavanja“ (engl. *Unsupervised Pattern Recognition*), a roj predstavlja skup objekata sličnijih jedan drugome nego objektima izvan skupa. Uz pomoć jedne od odabranih mjera udaljenosti izračunava se matrica sličnosti, odnosno matrica različitosti. U ovoj analizi primijenjena je Euklidska mjera udaljenosti. Odnos pojedinih mjesta uzorkovanja prikazan je na *Slici 17*. Neka su se mjerna mjesta pokazala vrlo slična po sastavu PAH-ova što je prikazano grananjem na osi Y i niskim vrijednostima udaljenosti. Iz tog dijagrama jasno je vidljivo da je mjerno mjesto Trget značajno različito od svih ostalih mjernih mjesta, dok su po sastavu PAH-ova najbliži Krapan i Ripenda. Najzagađenije mjesto istraživanog područja je Trget zbog višestoljetnog korištenja lokacije za utovar ugljena te također zbog vjetra koji je nosio PAH-ove nastale sagorijevanjem u TE Vlaška, kao i zbog samog geografskog položaja te krškog procjednog sustava unutar kojeg PAH-ovi ostaju ne otopljeni zbog svoje izrazite hidrofobnosti. Upravo zbog ovih značajki mjerno mjesto Trget toliko i odstupa od ostalih mjernih postaja. Krapan i Ripenda najbliži su po sastavu PAH-ova zbog toga što su se na ove dvije lokacije nalazili rudnici, a zagađivala nastala sagorijevanjem ugljena u TE Vlaška nisu dospijevala do ovoga mjesta zbog njihovog geografskog položaja i smjera dominantnog vjetra na ovom prostoru. Posljedica izgradnje TE Plomin vidljiva je u sastavu PAH-ova na ova dva mjerna mjesta jer u njihovom sastavu dominiraju Pir i Flu koji su karakteristični PAH-ovi nastali sagorijevanjem ugljena. Rudarsko okno rudnika Ripenda zatvoreno je 1988. godine nakon 10 godina rada, dok je rudnik u Krapnu

najstariji rudnik na ovom području no zatvoren je nakon Drugog svjetskog rata. Rudnik Ripenda kratko je radio da bi koncentracije PAH-ova na tom mjernom mjestu bile znatno povišene, a s druge strane rudnik u Krapnu svoju je funkciju izgubio prije 70 godina. TE Vlaška izgrađena je u dolini Raše 1939. godine, najviše je radila za ugljenokop, ali je korištena i kao dopunski izvor za potrebe Elektroprivrede. Tih se godina veoma malo znalo o zagađivalima okoliša, stoga je ova TE zbog neadekvatnih propisa iza sebe ostavila vrlo veliko područje u velikoj mjeri zagađeno PAH-ovima kao produktima sagorijevanja ugljena, ali i samim donosom ugljena vagonima u TE. Rojna analiza je također pronašla sličnosti mjernog mjesta TE Vlaška 1 i Štalije što se može objasniti donošenjem ugljena iz svih Raških ugljenokopa u Štalije gdje se je vršila separacija ugljena, a nakon odvajanja kamena i sortiranja ugljena dio se koristio za izvoz (luka Štalije), a dio se upotrebljavao za potrebe TE Vlaška 1. Stoga je očekivano da je sastav PAH-ova na ova dva mjesta sličan upravo zbog korištenja iste vrste ugljena, a i zbog blizine mjesta Štalije i TE Vlaška 1. Također prikazana je sličnost mjesta Potpićan i mjesta uzorkovanja PAH-ova na Prugi Raša-Štalije. U Potpićnu okno rudnika korišteno je 40-ak godina te je Potpićan najmlađe rudarsko naselje u Istri. Ugljen iskopan iz ovog rudnika prenošen je prugom koja veže Rašu i Štalije do mjesta Štalije gdje se sortirao te kasnije koristio za izvoz. Najveća količina ugljena prevezena je ovom prugom 1966. godine, a iznosila je 600 000 t ugljena. Očekivano je da će se sastav PAH-ova koji odgovara rudniku podudarati sa sastavom PAH-ova na Prugi Raša-Štalije upravo zbog transporta ugljena do mjesta za separaciju. Na mjestu Potpićan u sastavu tla dominira koncentracija BaA koji je karakterističan PAH u sastavu ugljena, dok je na Prugi Raša-Štalije izmjerena najveća koncentracija Pir, koji je najvjerojatnije vjetrom nošen iz TE Plomin. Zapažena je sličnost u sastavu PAH-ova na mjestu Vinež i Štrmac B. Ova dva mjerna mjesta u svom sastavu tla zabilježila su najveće koncentracije Pir, što je vrlo vjerojatno posljedica rada TE Plomin koja je smještena sjeveroistočno od mjesta Štrmac te su PAH-ovi nastali sagorijevanjem ugljena u TE Plomin burom nošeni na lokacije jugozapadno od TE. Uzorak sedimenta uzet je iz fekalnog kanala Labin-Raša u Raši, a njegov sastav PAH-ova može se povezati sa mjernim mjestima Vinež i Štrmac B, ali i sa mjestima uzorkovanja TE Vlaška 3, Krapan i Ripenda. Razlog tome je geografska pozicija ovog mjesta jer se ono nalazi u samoj sredini područja koje je bilo pod rudarskom aktivnosti više stoljeća. Također koncentracije PAH-ova izmjerene na ovom mjestu mogu se povezati sa prometom, jer u neposrednoj blizini mjesta uzorkovanja prolazi Državna cesta D66, a kako je uzorak uzet u sedimentu očekivano je da će biti PAH-ova zbog njihove izrazite hidrofobnosti.

## 7. ZAKLJUČAK

U ovom radu izmjerene su koncentracije PAH-ova na području Labinštine te je proučavana njihova raspodjela s ciljem utvrđivanja utjecaja višestoljetne rudarske aktivnosti na okoliš.

Usporedbom dobivenih koncentracija PAH-ova sa dostupnom literaturom utvrđeno je da su njihove koncentracije u tlima povišene, što se može objasniti dugogodišnjom eksploatacijom, preradom i izvozom raškog ugljena te neposrednom blizinom TE Vlaška čiji je rad kasnije zamijenila TE Plomin koja je i danas u pogonu.

U analiziranim tlima detektirano je jedanaest PAH-ova od kojih se deset nalazi na EPA-inoj listi 16 najopasnijih PAH-ova. Usporedba sa zakonskom regulativom pokazala je da je tlo na mjernom mjestu Trget teško zagađeno, dok su mjesta u blizini TE Vlaška (Štalije i Pruga Raša-Štalije) značajno zagađena PAH-ovima. Udaljavanjem prema sjeveroistoku koncentracije PAH-ova opadaju, no ponovnim približavanjem TE Plomin vidljiv je porast koncentracija PAH-ova. Rezultati su prikazali očekivanu raspodjelu PAH-ova na ovom području s najvećom zastupljenošću PAH-ova koji su dominantni u samom sastavu ugljena (BaA, BbF) i PAH-ova nastalih sagorijevanjem ugljena u TE Vlaška, a kasnije u TE Plomin (Flu, Pir). Veliku ulogu u raspodjeli PAH-ova na ovom području, osim višestoljetne rudarske aktivnosti i neposredne blizine termoelektrana, ima svakako i utjecaj dominantnih zračnih strujanja.

Usporedba rezultata dobivenih u ovom radu sa zakonskim propisima RH pokazuje da je utjecaj višestoljetnog rudarenja na okoliš, posebice na kvalitetu tla ovog područja značajan, na što je najviše utjecala eksploatacija, prerada i izvoz raškog ugljena relativno loše kvalitete.

## 8. POPIS LITERATURE

**Bathi, J.R. (2007):** Associations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Particulates in the Environment. Dissertation Research Topic. 77 str.

**Bihari, N., Fafandel, M., Hamer, B., Kralj-Bilen, B. (2006):** PAH content, toxicity and genotoxicity of coastal marine sediments from the Rovinj area, Northern Adriatic, Croatia. *Sci. Total. Environ.* 366, 602-611 str.

**Bogdan, Ž., Živković, S.A., Dokmanović, V., Merić, J. (2007):** Tehnologije čistog ugljena u strategiji razvoja elektroenergetskog sustava. *Energija*, 56(4), 398-431 str.

**Božičević, S. (2005):** Fliš. U: Bertoša, M., Matijašić, R. (ed): Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Zagreb. 944 str.

**Diminić, L. (2005):** Trget. U: Bertoša, M., Matijašić, R. (ed): Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Zagreb. 944 str.

**Fabjanović, Đ. (2005):** Bršica. U: Bertoša, M., Matijašić, R. (ed): Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Zagreb. 944 str.

**Filipčić, A. (2001):** Razgraničenje Köppenovih klimatskih tipova Cf i Cs u Hrvatskoj. *Acta Geographica Croatica*, 35, 7-18 str.

**Greb, F.S., Eble, F.C., Peters, C.D., Papp, R.A. (2006):** Coal and the Environment. American Geological Institute. Environmental awareness series, 10, 64 str.

**Halamić, J., Peh, Z., Miko, S., Galović, L., Šorša, A. (2012):** Geochemical atlas of Croatia: environmental implications and geodynamical threat, *Journal of Geochemical Exploration*, 115, 36-46 str.

**Husnjak, S. (2014):** Sistematika tala Hrvatske. Zagreb. 373 str.

**I. Jakovljević, G. Pehneć, V. Vadjjić, A. Šišović, S. Davila, I. Bešlić (2015):** Carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons bounded on particle fraction. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22(20), 15931-15940 str.

**Jakovljević, I., Žužul S. (2011):** Policiklični aromatski ugljikovodici u zraku. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 62, 357-370 str.

**Jovčić, N.S., Radonić J.R., Turk Sekulić M., Vojinović Miloradov, M.B., Popov, S.B. (2012):** Identifikacija izvora emisije čestične frakcije policikličnih aromatskih ugljovodonika u neposrednoj blizini industrijske zone Novog Sada. *Hemijska industrija*, 67(2), 337-348 str.

**Khillare, P.S., Hasan, A., Sarkar, S. (2013):** Accumulation and risks of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metal sin tropical urban soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(5), 2907-2923 str.

**Kim, K.H., Jahan, S.A., Kabir, E., Brown, R.J.C. (2013):** A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 60, 71-80 str.

**Klapčić S. (2005):** Osnovni podaci o pogonu TE Plomin. *Energetika, gospodarstvo, ekologija, etika*, 13(4), 132-135 str.

**Koppelaar, D.W., Manahan S.E. (1976):** Hazardous chemicals from coal conversion processes? *Environmental Science Technology*, 10, 1104-1107 str.

**Kos V. (2005):** Ripenda. U: Bertoša, M., Matijašić, R. (ed): *Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža*. Zagreb. 944 str.

**Kvesitadze, G., Khatiasashvili, G., Sadunishvili, T., Ramsden, J.J. (2006):** Biochemical Mechanisms of Detoxification in Higher Plants, 256 str.

**Liu, G., Niu, Z., Niekerk, van D., Xue, J. i Zheng, L. (2008):** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Coal Combustion: Emissions, Analysis, and Toxicology. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 192. Springer. 1-29 str.

**Lokobauer, N., Franić, Z., Senčar, J., Bauman, A., Sokolović, E. (1997):** Radon Concentrations in Houses Around the Plomin Coal-Fired Power Plant, *Journal of environmental radioactivity*, 34 (1997), 37-44 str.

**Lončar, N (2005):** Geomorfologija. U: Bertoša, M. i Matijašević, R. (ed.): *Istarska enciklopedija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža*. Zagreb. 944 str.

**Malenšek, N., Medunić, G., Lojen, S., Zupančić, N. (2017):** Sulphur isotopes in soil around the thermoelectric power plant plomin (Croatia). *ESIR Isotope Workshop XIV European Society for Isotope Research – ESIR 2017*.



**Mastral, A.M., Callen, M.S., Garcia, T. (2000):** Toxic organic emission from coal combustion. *Fuel Process Technology*, 67, 1-10 str.

**Matijašić, R. (2005):** Labinština. U: Bertoša, M., Matijašić, R. (ed): Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Zagreb. 944 str.

**Medunić, G., Ahel, M., Mihalić, I.B., Srček, V.G., Kopjar, N., Fiket, Ž., Bituh, T., Mikac, I. (2016a):** Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhigh-organic-sulphur Raša coal combustion: Cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash. *Science of The Total Environment* 566-567(2016), 306-319 str.

**Medunić, G., Fiket, Ž., Kniewald, G. (2015a):** Rare earth elements distribution in soil nearby Plomin thermal power plant (Croatia). *27th International Applied Geochemistry Symposium*. 2015.

**Medunić, G., Mihalić, I.B., Ahel, M., Fiket, Ž., Mikac, I., Kopjar, N., Srček, V.G. (2015b):** Toxicity risk assessment of sulfur and PAHs in soil surrounding a coal-fired power plant. *27th International Applied Geochemistry Symposium* 2015.

**Medunić, G., Radenović, A., Bajramović, M., Švec, M., Tomac, M. (2016b):** Once grand, now forgotten: what do we know about the superhigh-organic-sulphur raša coal?. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 31(3), 27-44 str.

**Miko, S., Durn, G., Prohić, E. (1999):** Evaluation of terra rossa geochemical baselines from Croatian karst regions, *Journal of geochemical exploration*, 66 (1999), 173-182 str.

**Miko, S., Kruk, B., Dedić, Ž., Kruk, Lj., Peh, Z., Kovačević-Galović, E., Gabrić, A. (2013):** Rudarsko-geološka studija potencijala i gospodarenja mineralnim sirovinama Istarske županije. Hrvatski geološki institut

**Mišković, D. (2005):** Elektrane. U: Bertoša, M., Matijašić, R. (ed): Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Zagreb. 944 str.

**Narodne novine 09/2014 (NN 9/14) (2014):** Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.

**Ogrin, D. (2005):** Klima. U: Bertoša, M. i Matijašević, R. (ed.): Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Zagreb. 944 str.

**Orbanić, J. (2005):** Industrijske željeznice. U: Bertoša, M. i Matijašević, R. (ed.): Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Zagreb. 944 str.

**Polšak, A., Šikić, D. (1973):** Osnovna geološka karta SFRJ 1 : 100.000, tumač za list Rovinj (L 33-100). Institut za geološka istraživanja Zagreb. Savezni geološki zavod Beograd, 1-51 str.

**Prohić, E., Miko, S. (1998):** Distribution of selected elements in soils in the vicinity of the coal burning power plant "Plomin", Istria, Croatia. Erdwissenschaftliche Aspekte des Umweltschutzes, Tagungsband. Beč, 1998, 319-324 str.

**Radenović, A., Medunić, G., Saikia, B. K. (2016):** Comparative review of Croatian and Indian air pollution studies with emphasis on pollutants derived by coal combustion. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 32(1), 33-44 str.

**Ribeiro, J., Silva, T.F., Mendonça Filho, J.G., Flores, D. (2013):** Fly ash from coal combustion – An environmental source of organic compounds. Applied geochemistry, 44, 103-110 str.

**Schweinfurth, S.P. (2009):** An introduction to coal quality, in Pierce, B.S., and Dennen, K.O., eds., The National Coal Resource Assessment Overview: U.S. Geological Survey Professional, Chapter C, 16 str.

**Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. (1995):** Osnove analitičke kemije. Školska knjiga. Zagreb, 968 str.,

**Šišović, A., Pehcec, G., Jakovljević, I., Šilović Hujic, M., Vadjjić, V., Bešlić, I. (2012):** Polycyclic aromatic hydrocarbons at different crossroads in Zagreb, Croatia, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 88 (2012) 438-442 str.

**Škorić, A. (1986):** Postanak, razvoj i sistematika tala. Posebno izdanje poljoprivredne znanstvene smotre. Zagreb, 172 str.

**Škorić, A. (1987):** Pedosfera Istre: sa pedološkom kartom Istre. Zagreb, 192 str.

**Udovičić, B. (2009):** Čovjek i okoliš. Zagreb, 303 str.

**Vančik, H. (2012):** Temelji organske kemije. Varaždin, 198 str.

**Velić, I. i Tišljar, R. (1988):** Litostratigrafske jedinice u dogeru i malmu zapadne Istre (Zapadna Hrvatska, Jugoslavija). Geološki vjesnik, 41, 25-49 str.

**Velić, I., Tišljari, J., Matičec, D. i Vlahović, I. (1995):** Opći prikaz geološke građe Istre. U: Vlahović, I. i Velić, I. (ed.): Vodič ekskurzija, 1. Hrvatski geološki kongres. Zagreb. 5-30 str.

**Velić, I., Tišljari, J., Vlahović, I., Matičec, D., Bergant, S. (2003):** Evolution of the Istrian part of the Adriatic Carbonate Platform from the Middle Jurassic to the Santonian and Formation of the flysch basin during the Eocene: main events and regional comparison.– In: Vlahović, I. & Tišljari, J. (eds.): Evolution of Depositional Environments from the Palaeozoic to the Quaternary in the Karst Dinarides and the Pannonian Basin. Field Trip Guidebook.– 22nd IAS Meeting of Sedimentology, Opatija. Zagreb, 3-17 str.

**Vollhardt, K.P.C., Schore, N.E. (2002):** Organic chemistry, Structure and function; fourth edition, 1203 str.

**Vorano, T. (1997):** Istarski ugljenokopi, četiri stoljeća rudarenja u Istri, 190 str.

**Vorano, T. (2015):** Raša 28. veljače 1940., II. dopunjeno izdanje, 95 str.

**World Coal Institute (WCI) (2009):** The coal resource: A comprehensive overview of coal. WCI Report. 44 str.

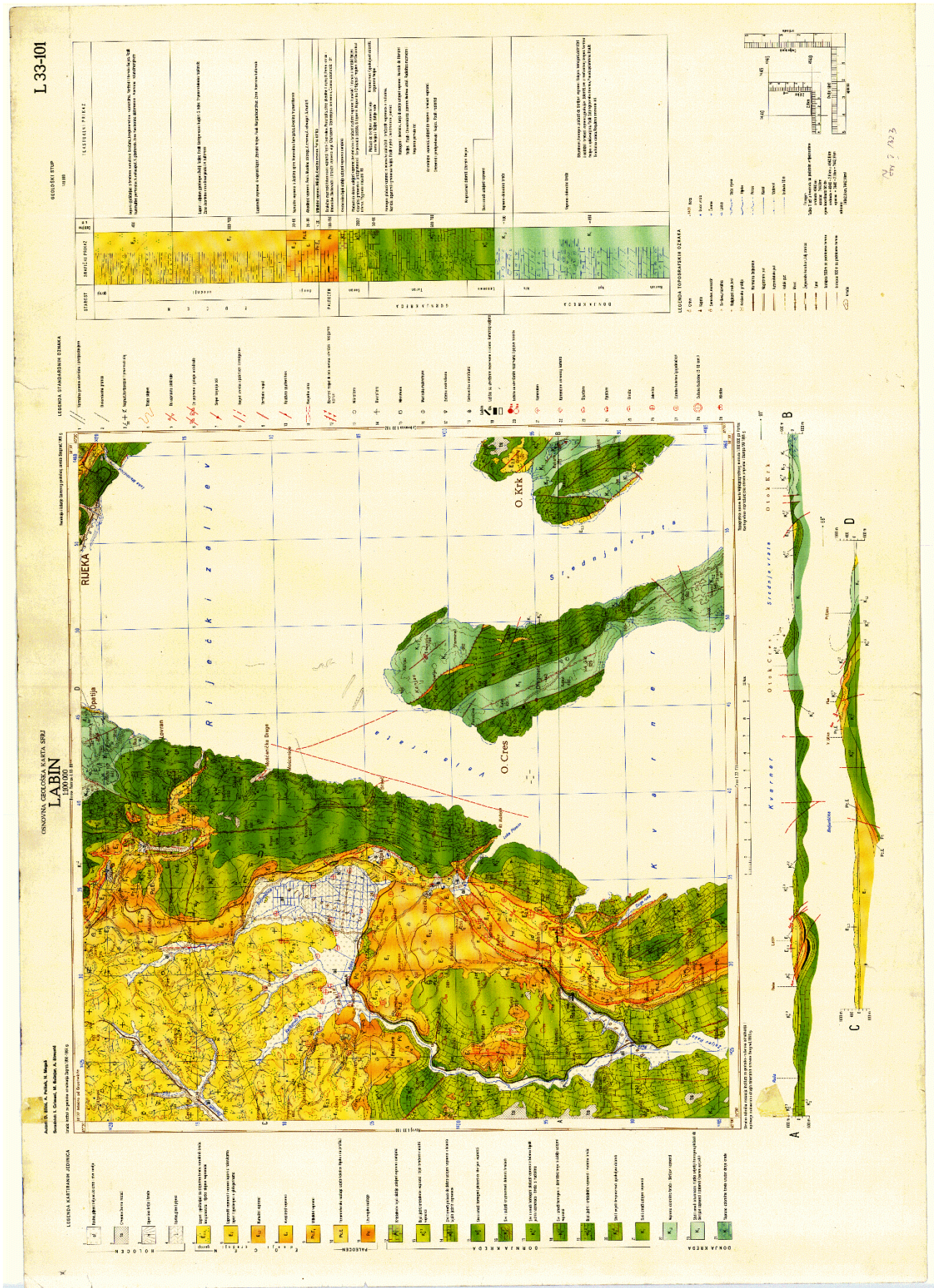
**World Coal Association (WCA) (2012):** Coal Matters: 1/Coal in the Global Energy Supply. 4 str.

**World reference base for soil resource (WRB) (2006):** A framework for international classification, correlation and communication, 128 str.

#### **Internet izvori:**

- <http://istra.lzmk.hr/> (23.8.2017.)
- <http://pedologija.com.hr/> (24.8.2017.)
- <https://www.google.com/intl/hr/earth/> (18.9.2017.)
- <http://www.kemija.unios.hr/> (1.9.2017.)

# Prilog 1. Osnovna geološka karta SFRJ – List Labin



**Prilog 2.** Prikaz koncentracija PAH-ova prema zastupljenosti u uzorku na pojedinim mjestima uzorkovanja

| Mjesto uzorkovanja   | Koncentracije PAH - ova ( $\mu\text{g/g}$ ) prema zastupljenosti u uzorku |
|----------------------|---|
| Trget                | DahA< Kri<BeP<BkF<IP<BaP<BaA<BgHiP<Pir<BbF<Flu                            |
| TE Vlačka 1          | DahA<IP<BkF<BeP<BgHiP<BaP<Kri<Pir<Flu<BbF<BaA                             |
| TE Vlačka 2          | DahA<Kri<BeP<Pir<BkF<IP<BaP<BgHiP<Flu<BaA<BbF                             |
| Štalije (separacija) | DahA<IP<BeP<BkF<Pir<BgHiP<BaP<Kri<Flu<BbF<BaA                             |
| Štrmac A             | DahA<Kri<BkF<BeP<IP<BaP<BgHiP<Flu<BaA<BbF<Pir                             |
| Pruga                | DahA<IP<BeP<BkF<BaP<Kri<BgHiP<Flu<BbF<BaA<Pir                             |
| Potpićan             | DahA<IP<BkF<BeP<BgHiP<BaP<Kri<Flu<BbF<Pir<BaA                             |
| Štrmac B             | DahA<Kri<BeP<BkF<IP<BgHiP<BaP<BbF<BaA<Flu<Pir                             |
| Vinež                | DahA<Kri<BeP<IP<BkF<BaP<BgHiP<BbF<Flu<BaA<Pir                             |
| Sediment             | DahA<Kri<BkF<BeP<IP<BaP<BaA<BgHiP<Pir<BbF<Flu                             |
| TE Vlačka 3          | DahA<Kri<BeP<BkF<IP<BaP<BaA<BgHiP<BbF<Flu<Pir                             |
| Ripenda              | DahA<Kri<BkF<BeP<IP<BaP<BgHiP<BbF<BaA<Pir<Flu                             |
| Krapan               | DahA<Kri<BkF<BeP<BaA<IP<BaP<BgHiP<BbF<Pir<Flu                             |
| Kontrolni uzorak     | BkF<DahA<IP<BaA, BeP<BaP<Kri<BgHiP<Pir<BbF<Flu                            |

**Prilog 3.** Popis kratica PAH-ova obuhvaćenih ovim istraživanjem

|              |                        |
|--------------|------------------------|
| <b>Flu</b>   | Fluoranten             |
| <b>Pir</b>   | Piren                  |
| <b>BaA</b>   | Benzo(a)antracen       |
| <b>Kri</b>   | Krizen                 |
| <b>BeP</b>   | Benzo(e)piren          |
| <b>BbF</b>   | Benzo(b)fluoranten     |
| <b>BkF</b>   | Benzo(k)fluoranten     |
| <b>BaP</b>   | Benzo(a)piren          |
| <b>DahA</b>  | Dibenzo(a,b)antracen   |
| <b>BgHiP</b> | Benzo(g,h,i)perilen    |
| <b>IP</b>    | Indeno(1,2,3,-cd)piren |

**Prilog 4.** Propisane maksimalne dopuštene koncentracije iz *Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14)*

| Maksimalno dopuštene količine organskih onečišćujućih tvari u tlu<br>izraženo u mgkg <sup>-1</sup> suhog tla su: |     |
|--|-----|
| Naftalen   | 0,1 |
| Acenaftalen  | 0,1 |
| Fluoren  | 0,1 |
| Fenantren  | 0,2 |
| Antracen   | 0,1 |
| Fluoranten   | 0,2 |
| Benzo (a)antracen  | 0,2 |
| Benzo(a)piren  | 0,2 |
| Benzo(b)fluoranten   | 0,2 |
| Benzo(k)fluoranten   | 0,2 |
| Benzo(g,h,i)perilen  | 0,2 |
| Krizen   | 0,2 |
| Dibenzo(a,h)antracen   | 0,1 |
| Indeno(1,2,3,-c,d)piren  | 0,2 |
| Piren  | 0,2 |