

Razine selena i metala u tragovima u povrću uzgojenom na području zagađenom Raškim ugljenom i pepelom

Geng, Vanja

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:217:930537>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-18**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Vanja Geng

**Razine selena i metala u tragovima u povrću
uzgojenom na području zagađenom Raškim
ugljenom i pepelom**

Seminar III
Preddiplomski studij geologije

Mentorica:
Prof. dr. sc. Gordana Medunić
Komentorica:
Prof. dr. sc. Andreja Prevendar Crnić

Zagreb, 2020.

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Povijest rudarenja i korištenja ugljena	1
1.2. Selen i metali u tragovima	3
2. Raški ugljen	4
2.1. Ugljen	5
3. Cilj istraživanja	7
3.1. Područje istraživanja.....	7
3.2. Geologija	8
4. Materijali i metode istraživanja	11
4.1. Uzorkovanje.....	11
4.2. Priprema za analizu	11
4.3. Analitička obrada uzoraka	12
5. Rezultati i rasprava	13
6. Zaključak	17
Literatura	18

1. Uvod

Razvojem industrije i napredovanjem čovječanstva, ljudsko društvo je sve više postajalo ovisno o izvorima energije, posebno fosilnim gorivima, budući da su još uvijek lako dostupna, prilično jeftina i lako se transportiraju. U Hrvatskoj jedina termoelektrana koja je koristila ugljen za pogon je TE Plomin. Brojna istraživanja na tom području koja su provedena donose rezultate o zagađenosti tla u okolici termoelektrane, te se vidi i utjecaj na samom tlu, biljkama i životinjama iz okolice. Osim velikih koncentracija sumpora u okolici TE Plomin, zabilježene su i visoke koncentracije metala u tragovima kao i selen. Oni se prilikom pada oborina ispiru u obližnje tlo te razgrađuju uslijed kemijskih promjena (Medunić i sur., 2018). Selen je dobar indikator onečišćenja okoliša i često se povezuje sa industrijom ugljena.

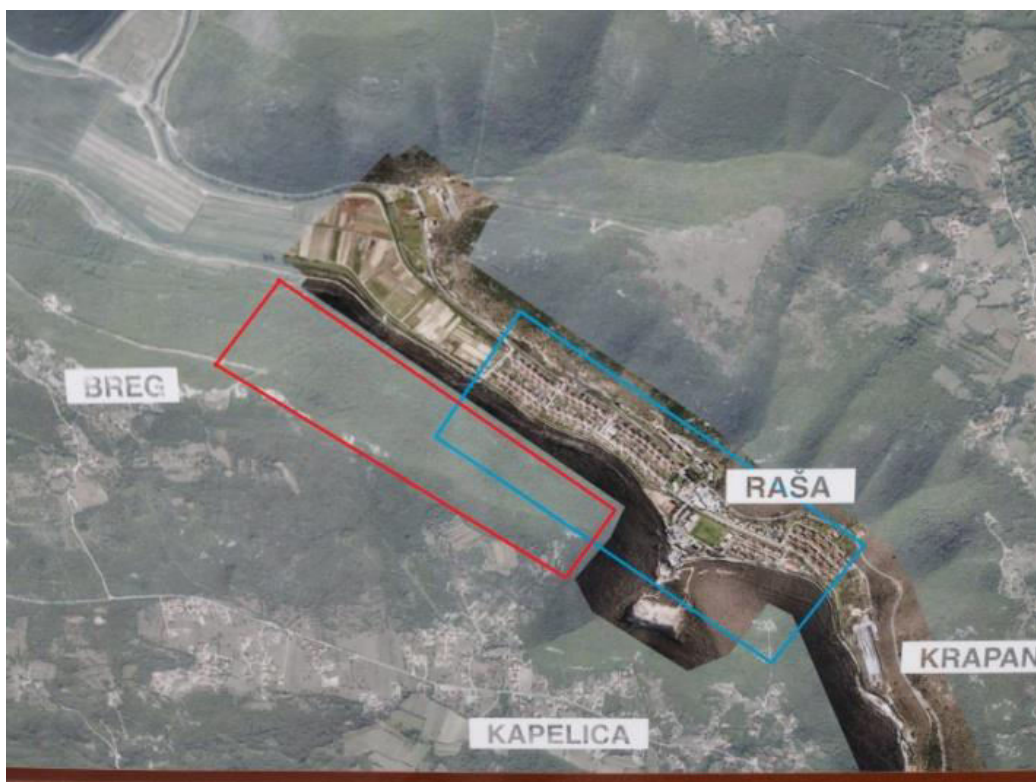
1.1. Povijest rudarenja i korištenja ugljena

U 15. stoljeću na području Labina, točnije u Općini Raša, započele su rudarske aktivnosti. Tijekom stoljetne rudarske aktivnosti na ovom području promijenila su se mnoga carstva, monarhije i države. Promjene vlasti koje su se odvijale tijekom stoljeća značajno su utjecale na rudare te njihov način života. 1420. godina označava početak rudarstva na području Općine Raše, kada je bila pod Venecijanskom (mletačkom) vlasti, no značajnijih pronalazaka ugljena nije bilo. Sredinom 18. stoljeća dolazi do prekretnice i pronađene su veće količine kamenog ugljena. Rafinerija šećera iz Rijeke prva je počela za pogon koristiti ugljen te samim time je došlo do veće proizvodnje i rudarskih radova.

Nakon pada Venecijanske vlasti, vlasništvo nad rudnicima preuzimaju francuzi – Napoleon, te 1807. godine omogućen je izvoz ugljena iz Istre, a 1808. godine rudarstvo postaje zanimanje. Tijekom druge polovice 19. stoljeća potražnja za ugljenom iznimno raste, povećava se broj zaposlenih rudara i otvara se nekolicina rudarskih jama u okolici. 1881. godine svi rudnici na području Labina povezali su se u jednu proizvodno-tehnološku cjelinu.

Zbog sve težih radnih uvjeta u samim rudnicima, sa stajališta sigurnosti, i niskih plaća, rudari su započeli štrajk koji je kulminirao 1921. godine. Nakon posljedica izazvanih Prvim svjetskim ratom te potom sloma Austro-Ugarske Monarhije, Istarski ugljenokopi

dolaze pod talijansku vlast od 1918. – 1945. godine. Tijekom tog perioda došlo je do najproduktivnije proizvodnje, ali i prodaje ugljena. Tijekom Drugog svjetskog rata eksploatacija ugljena bila je na vrhuncu u rudniku Raša, te samim tim stvorila se i potreba za dodatnom radnom snagom – nastalo je naselje Raša (Medunić i sur., 2016). Hodnici ugljenokopa Raša danas se prostiru 600 kilometara te su povezani sa 10 liftova na 30 katova (horizonata). Vertikalna dubina je 1000 m (1 km), najdublja točka je -580, najviša + 320 m (Slika 1).



Slika 1.: Satelitski prikaz grada Raša (označeno plavim pravokutnikom) i ugljenokopa (označeno crvenim pravokutnikom).

Nakon Drugog svjetskog rata dolazi do ekonomske krize i nedostatka radne snage što rudnike skoro dovodi do propasti.

Zbog masovnog iseljavanja stanovništva na područja Labina tijekom poslijeratnih godina, u Jugoslaviji su pokušali obnoviti rad i produktivnost rudnika tako da su sa ruralnih i nerazvijenih dijelova bivše države zapošljavali nove radnike i time povećali proizvodnju ugljena.

Dolaskom novih resursa – nafte, ugljen sa područja Istre pada u drugi plan te se 1971. godine otvara elektrana na ugljen Plomin – time su sačuvana radna mjesta i proizvodnja.

Zatvaranjima neprofitabilnih rudnika Labin i Ripenda započeo je kraj šest stoljeća dugoj tradiciji rudarenja na području Istre. Konačno 1999. godine zatvoren je i posljednji rudnik Tupljak (Medunić i sur., 2016).

1.2. Selen i metali u tragovima

Selen je element koji se prirodno nalazi na Zemlji te je bitan za biljni i životinjski svijet, pa tako i čovjeka. Jedan je od kontroverznijih elemenata koji se u tragovima pojavljuje u organizmima. Prilično je toksičan, no s druge strane, selen je nužan element za sve žive organizme, njegov nedostatak ili prekomjeren unos ima štetne posljedice. Zbog toga su koncentracije selena prepoznate kao iznimno važne za motrenje. U ovom radu, uz metale u tragovima, poseban je naglasak na selen jer se ovaj rad bavi onečišćenjima uzrokovanim Raškim ugljenom koji sadrži visoki udio organskog sumpora. Promatramo li geokemiju selena i sumpora može se uočiti da su koncentracije selena povećane tamo gdje ima mnogo sumpora (Kabata-Pendias, 2010).

Od velikog broja onečišćujućih tvari u okolišu, veliku ulogu imaju i metali u tragovima (ponegdje se mogu navesti i kao teški metali). Lako se akumuliraju u biološkim sustavima, visoke su toksičnosti i teško se prirodnim procesima odstranjuju iz organizma, ali i okoliša. Prema Kabata-Pendias (2010), Duffus (2002.) ističe: „Tijekom posljednja dva desetljeća, pojam "teški metali" široko je korišten ... i povezan je s kemijskim opasnostima. Često se koristi kao naziv skupine za metale i polumetale (metaloide) koji su povezani s onečišćenjem i potencijalnom toksičnošću ili ekotoksičnošću.“ U teške metale spadaju kemijski elementi gustoće veće od 5 g/cm^3 , a razlog zašto ih se naziva i elementima u tragovima je što njihov udio u Zemljinoj kori ne prelazi 1% (Srkoč, 2017). Okoliš je često onečišćen olovom (Pb), kadmijem (Cd), molibdenom (Mo), arsenom (As), cinkom (Zn), bakrom (Cu), željezom (Fe), manganom (Mn), kromom (Cr). Metali u tragovima su teško razgradivi i akumuliraju se u tkivima kroz prehrambeni lanac. Ova činjenica zahtijeva česta određivanja metala u tragovima u povrću i tlu za sigurnost potrošača. Voće, povrće i druga hrana su jedan od načina kojima teški metali ulaze u čovjekov organizam i time dovodi do pogoršanja zdravlja (Lugwisha i Othman, 2014).

2. Raški ugljen

Raški ugljen je specifična vrsta ugljena i jedino se može pronaći na području Istarskog poluotoka, odnosno na području Labinštine. Ono što Raški ugljen čini posebnim je visoki udio organskog sumpora (i do 14%), a također sadrži i visoke udjele selena (Se), vanadija (V) i urana (U) (Medunić i sur., 2016 ; Fiket i sur., 2018). (Slika 2.)



Slika 2.: primjer Raškog ugljena, spomenik višestoljetne tradicije rudarenja na području Općine Raša; privatna fotografija sa terenskog istraživanja u svibnju 2019. godine.

Raški ugljen vrlo lako možemo svrstati u kategoriju SHOS ugljena, odnosno ugljen sa super visokim organskim sumporom. Medunić i sur. (2016) kažu da je SHOS ugljen posebna kategorija ugljena, koju karakteriziraju izrazito povišene vrijednosti sumpora (S), obično u rasponu od 4-11% (Chou, 1997). White i sur. (1990) utvrdili su da je gornjo-paleocenski bituminozni Raški ugljen izniman zbog visokog udjela sumpora, koji je većinom u organskom obliku. Organski spojevi sumpora nastali su u ranoj fazi procesa karbonifikacije (pougljenjenja) kada se biljni ostaci bakterijskim djelovanjem razgrađuju u premaceralne humusne tvari. Nakon proučavanja maceralnog sadržaja, Hamrla (1960) zaključuje da je Raški ugljeni nastao u potpuno anaerobnim uvjetima.

2.1. Ugljen

Ugljen je tamna, čvrsta tvar koja nastaje pougljenjivanjem biljnih ostataka u anaerobnim uvjetima i uvjetima visokog tlaka i temperature. Smatra se sedimentnom stijenom organogenog podrijetla.

Prema Medunić i sur. (2016): „Ugljen je zapaljiva, sedimentna stijena nastala iz vegetacije koja se milijunima godina konsolidirala između slojeva stijena. Početne reakcije u procesu pougljenja uključuju mikrobnu razgradnju biljnih ostataka, bilo aerobno ili anaerobno, u humusne tvari i treset. Povećani tlak i temperatura mijenjaju fizikalne i kemijske karakteristike nastalog sedimenta, koji se pretvara u ugljen. Zbog heterogenosti biljnog tkiva i različitih geokemijskih uvjeta, struktura ugljena razlikovat će se između slojeva ugljena (Slika 2.). Ugljen se uglavnom sastoji od organskih ugljičnih tvari, zabilježenih kao macerali i anorganskih minerala u različitim omjerima. Ovisno o izvornom materijalu i uvjetima njegove transformacije u tresetnom stupnju stvaranja ugljena, glavne maceralne skupine su: vitrinit, liptinit i inertinit. Macerali koji spadaju u skupinu vitrinita potječu od drvenastih fragmenata. Vitrinit sadrži više kisika od ostalih macerala. Smatra se da članovi liptinitne skupine potječu iz smolastih i voštanih biljnih materijala, uključujući smole, kutikule, spore, peludne ostatke i ostatke algi. Oni imaju tendenciju da zadrže svoj izvorni biljni oblik, tj. nalikuju fosilima biljaka. Članovi ove maceralne skupine mogu se razlikovati od članova vitrinitne skupine po višem vodiku i manjem udjelu kisika u svim maceralama ugljena. Članovi inertinitne skupine smatraju se ekvivalentima ugljena i razgrađenog biljnog materijala podrijetlom iz biljnog materijala,

obično drvenastih tkiva, proizvoda razgradnje biljaka ili ostataka gljiva. Inertitne macerale karakterizira izrazita tekstura stanica, te su vrlo oksidirani s visokim sadržajem ugljika koji je rezultat termičke ili biološke oksidacije.“ Karbonifikacija ili pougljenjivanje je proces koji je suštinski za razumijevanje cjelokupne geneze ugljena. U svojoj osnovi podrazumijeva preobražaje biljne materije uz stalno povećavanje sadržaja ugljika. Od biljne materije nastaje najprije treset, zatim razne vrste ugljena, antracit i na kraju grafit (Pantić i Nikolić, 1973).

3. Cilj istraživanja

Svrha provedenog istraživanja bila je odrediti i analizirati razine selena i metala u tragovima u povrću i tlu zagađenom Raškim ugljenom i pepelom. Potom, iste usporediti sa zakonodavnim normama određenima u Republici Hrvatskoj te dnevnim unosima.

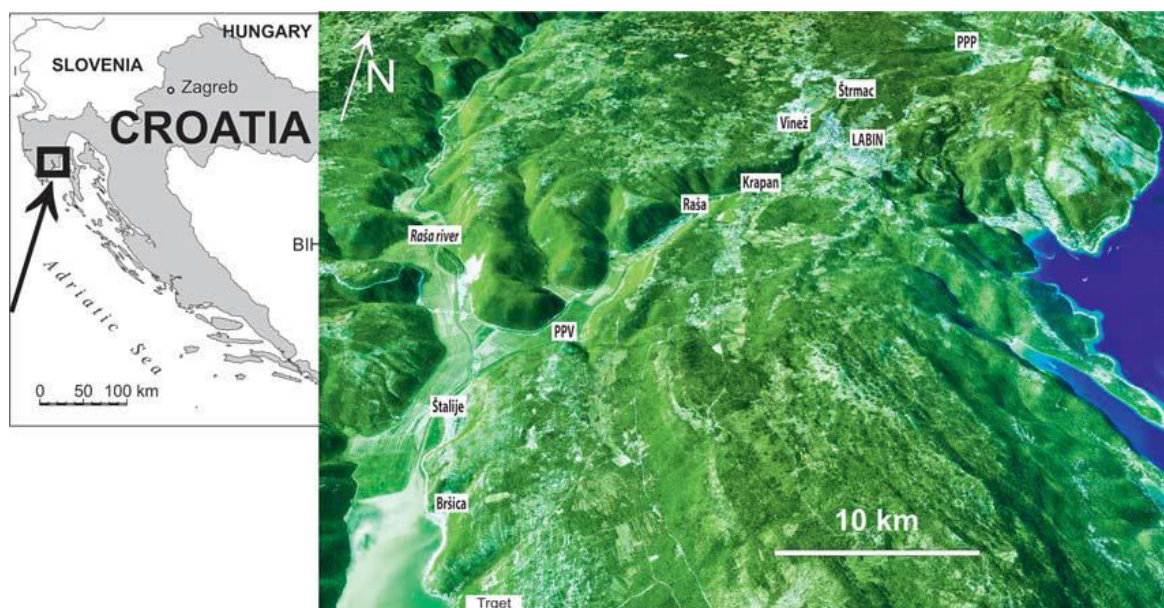
Srkoč (2017) navodi da su glavni izvori metala u tragovima rudarenje, izgaranje fosilnih goriva i procesi u industriji dok su prirodni izvori vulkani i šumski požari. Isto tako, metali mogu u okoliš ući iz domaćinstva, grijanjem u stambenim prostorima, raznim spalionicama, elektranama, industrijama, iz motornih vozila. Također navodi, da su metali uobičajeni konstituenti u tlu, no da njihova povišena koncentracija je rezultat onečišćenja.

Ovaj rad istražuje posljedice eksploatacije i korištenja Raškog ugljena u vidu onečišćenja tla i hrane (povrća), odnosno povišene razine selena i metala u tragovima kao indikatora onečišćenja. Tlo je od velikog značaja u okolišu jer ima ulogu filtriranja, pufiranja, retencijska svojstva i transformira anorganske onečišćujuće tvari (Srkoč, 2017). Kod biljaka koncentracija metala u tragovima je usko povezana sa medijem na kojem rastu, odnosno tlom.

Od najveće zabrinutosti su elementi olovo (Pb) i kadmij (Cd) koji se u okolišu mogu akumulirati do toksičnih koncentracija i dovesti do ekoloških katastrofa. Tlo zagađeno metalima u tragovima može predstavljati veliki rizik na zdravlje ljudi, dugoročno i na poljoprivredu i hranu koja je uzgojena na takvome tlu (Srkoč, 2017).

3.1. Područje istraživanja

Labinsko područje ili Labinština nalazi se nekoliko desetaka kilometara od najvećeg grada na Istarskom poluotoku – Pule, na istočnoj strani obale. Najveći grad tog područja je Labin. Istraživano područje omeđeno je rijekom Rašom i Raškim zaljevom na jugu i Plominskim zaljevom na sjeveru. Na istoku se nalazi Kvarner dok je na zapadu Čepićko polje (Srkoč, 2017). (Slika 3.)



Slika 3.: Geografski položaj istraživanog područja (Medunić i sur., 2018.)

Sami uzorci uzeti za potrebu istraživanja i pisanja ovog rada su iz sela Krapan i grada Raše.

3.2. Geologija

Istarski poluotok je dio jadranske karbonatne platforme na kojoj su se taložile karbonatne stijene u uvjetima plitkog i toplog mora. Od starije jure (približno prije 190 milijuna godina) do kraja krede (približno prije 65 milijuna godina), jadranska karbonatna platforma bila je izolirana od kopna i samog njegovog utjecaja, odnosno, bila je okružena oceanom Tethysom te se polako kretala od ruba Afrike prema sjeveru. U takvim uvjetima nastajali su karbonati – vapnenci i dolomiti.

Sudarom jadranske karbonatne platforme s kontinentom (danas kontinent Europa) dolazi do izdizanja Dinarida. Danas je velikim dijelom stari dio jadranske karbonatne platforme potopljen Jadranskim morem.

Prema Medunić i sur. (2020) na Istarskom poluotoku možemo pronaći vapnence srednje i gornje krede koji se mogu podijeliti u tri regije: (a) jursko-kredni-eocenski karbonatni ravnjak južne i zapadne Istre, (b) kredno-eocenska karbonatno-klastična zona i

(c) bazen eocenskog fliša u središnjoj Istri (Velić i sur., 2003). U slivu rijeke Raše mogu se razlikovati sljedeće četiri litološki različite jedinice: (1) jedinica karbonata, (2) prijelazna jedinica, (3) fliška jedinica i (4) kvartarna jedinica. Ukratko su opisane kako slijedi: 1 – jedinica karbonata obuhvaća slojeve gornje krede i gornjeg paleocena do donjeg eocena. Gornjokredni slojevi uključuju plitkovodne cenomanske do santonske / kampanske pločaste vapnence sa sporadičnim kristalnim i / ili rudistnim vapnenačkim lećama (Šikić i Polšak, 1973). Nakon taloženja najmlađih slojeva, dogodila se duga faza emerzije koja je trajala sve do kasnog paleocena kada je taloženje obnovljeno. Područje gornje krede nastalo je transgresivno. Mlađe, paleogenske naslage, koje leže na kredskima, mogu se podijeliti na takozvane Liburnijske naslage i Foraminiferske vapnence (Šikić i Polšak, 1973). Liburnijske naslage okarakterizirane su slatkovodnim do brakičnim, lagunskim, smeđim do tamno sivim, gustim i homogenim, pretežno bitumenskim vapnencima s raznovrsnom slatkovodnom i bočatom faunom i florom. U gornjim dijelovima liburnijskih naslaga nalaze se tanko slojeviti, svijetlo do tamno sivi vapnenci, koji predstavljaju prijelaz prema nadolazećim morskim foraminiferskim vapnencima. Foraminiferski vapnenački niz može se podijeliti u četiri litostratigrafska tipa koji su uglavnom u superpozicijskim odnosima – miliolidni, alveolinski, nummulitni i discocyclinski vapnenci. 2 – jedinica prijelaznih slojeva prekriva donjoeocenske foraminiferske vapnence. Donji dijelovi, sastavljeni od laporovitih vapnenaca tumače se kao odraz postupnog produbljivanja od šelfa do batijalnog okoliša, predstavljajući hemipelagijske slojeve (Ćosović i sur. 2004., 2006.). Gornji dio prijelaznih slojeva sastoji se od nekoliko desetaka metara hemipelagijskih lapora *Globigerina*, koji su prekriveni grubljim naslagama poznatima kao fliš. 3 – flišku jedinicu od srednjeg do gornjeg eocena općenito karakteriziraju hemipelagijski lapori protkani kalkarenitima, pješčenjacima i karbonatnim brečama gravitacijskog podrijetla (Magdalenić, 1972). 4 – kvartarna jedinica doline rijeke Raše sastoji se od različitih aluvijalnih materijala, uključujući sitne čestice mulja i gline, te većih čestica karbonatnog pijeska i šljunka (Šikić i Polšak, 1973).

Zbog vrste i svojstava tla koji su nastali, Istra se može podijeliti na Crvenu Istru – tlo crvenica na južnom i zapadnom dijelu, Bijela Istra – izdanci kredno-paleogenkih vapnenaca na istočnom i sjeveroistočnom dijelu, te Siva Istra – paleogenki fliš u središnjem dijelu Istre. (Slika 5.)



Slika 5.: Karta Istre podijeljena u tri zone – Bijela Istra, Siva Istra i Crvena Istra

Srkoč (2017) u svome radu navodi: „Ugljen je taložen u nekoliko odvojenih bazena stare kredne depresije, a unutar liburnijskih slojeva u podini, dolaze kredni rudistni, a u krovini paleogenski miliolidni vapnenci. Ugljen Labinskog bazena i Podpićana je vrlo homogen, pretežno svijetlog sjaja, bez vidljive slojevitosti. Crn je s tamnim smeđim crtama (Slika 2.). U najnižem krednom sloju ugljen je vrlo tvrd, dok je u višim slojevima mekši i drobljiv. Lom mu je uglavnom nepravilan. Ponegdje se vidi rumeni sitno raspršeni sulfid.“

4. Materijali i metode istraživanja

Za potrebe istraživanja i pisanja ovog rada uzeti su uzorci sa područja na kojem su razine selena i metala u tragovima povišene, a prema prethodnim istraživanjima Medunić i sur. (2018) je to isto i dokazano.

4.1. Uzorkovanje

Tijekom studenog 2018. godine prikupljeni su uzorci tla i povrća iz sela Krapan, nekada rudarski centar, a nalazi se u blizini samog grada Raše. Prikupljena su tri ($n=3$) uzorka tla te odgovarajuće povrće koje je raslo na istom tom tlu. Ukupno je prikupljeno šest ($n=6$) uzoraka povrća – kelj, dvije zelene salate (iz dva različita vrta), repa, tikvica, te krumpir. Bitno je napomenuti da se vrtovi, iz kojih su uzimani uzorci, nalaze odmah uz potok Krapan, te njime teče voda koja dolazi direktno iz ugljenokopa Raša i ponekad sam potok zna biti poplavljen uslijed velikih oborina, te samim time poplavljuje i vrtove.

4.2. Priprema za analizu

Prije razrjeđivanja kiselinom jestivi dijelovi isprani su vodom iz slavine, destiliranom vodom te potom deioniziranom vodom.

Homogenizirani uzorci tla (0.5 g) izvagani su u teflonskoj posudi uz dodatak 3 mL H_2O i 2.5 mL HNO_3 (65%). Mokro razrjeđivanje izvedeno je pomoću visokotlačne mikrovalne pećnice *Multiwave 3000* (Anton Paar, Graz, Austria) u tri koraka: I) 2.5 minute na 500 W ; II) 20 minuta na 1000 W ; III) 30 minuta na 1200 W .

Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, razrijeđena bistra otopina kvantitativno je prebačena u odmjernu tikvicu od 50 mL i do oznake dopunjena ultra-čistom vodom. Potom je dodana mješavina standardne otopine (ISTD) koja sadrži indij (In), bizmut (Bi) i skandij (Sc).

4.3. Analitička obrada uzoraka

Koncentracije elemenata određene su instrumentom koji koristi induktivno spregnutu plazmu sa detektorom mase, *Agilent ICP-MS Model 7900* (Agilent, Paolo Alto, CA, USA). U cijelosti je korišten argon visoke čistoće (99.999%, White Martins, Brazil). Kalibracija instrumenta provedena je primjenom certificiranih standarda od 99.99% čistoće za sve elemente (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb) i koncentracije od 10 mg/L (Environmental Calibration Standard, Agilent Technologies, USA). Podaci su izraženi na svježoj težini ($\mu\text{g}/\text{kg}$ f.w.).

5. Rezultati i rasprava

Tablica 1. prikazuje vrijednosti elemenata u povrću iz privatnih vrtova (podaci su izraženi na svježoj težini ($\mu\text{g}/\text{kg}$ f.w.)), povrće je označeno brojevima ($n=3$), odnosno kojemu vrtu i uzorku tla pripadaju.

ug/kg	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Pb
Kelj_1	345,43	9014,37	97164,29	958,72	5911,34	63,57	230,67	674,82	19,19	318,30
Salata_1	8409,51	34361,22	695308,75	4056,86	11346,43	350,02	246,68	319,67	60,73	1281,58
Repa_1	23,32	153,84	3037,77	218,24	2955,28	6,53	281,27	198,22	14,62	5,72
Tikvica_2	77,04	1940,69	23378,54	1098,21	4080,91	13,66	235,29	276,14	4,19	42,83
Krumpir_2	213,48	624,58	10170,84	3009,53	1929,22	4,64	61,57	313,74	76,24	22,92
Salata_3	845,83	13025,93	168771,64	4171,11	3892,76	113,21	224,64	199,03	26,43	230,90
Prosječne vrijednosti:	1652,43	9853,44	166305,31	2252,11	5019,32	91,94	213,35	330,27	33,57	317,04
Prosječni dnevni unosi:	288,68	1721,40	29053,54	393,44	876,88	16,06	37,27	57,70	5,86	55,39
* ; ** ; ***	40*-150**	2000*- 4000**	20000- 30000***	1000*- 3000**	10000*- 15000**	300***	55*- 100**	50*- 100**	50- 200***	100- 300***

Tablica 1.: prikaz vrijednosti selena i metala u tragovima; povišene prosječne vrijednosti su podebljane, u odnosu na Hrvatske zakonski propisane vrijednosti (**NN 160/2013 , ***NN 16/2005) i vrijednosti koje predstavljaju jedan obrok (*), vrijednosti su izražene u $\mu\text{g}/\text{kg}$ f.w.

Prosječne vrijednosti analiziranih elemenata (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb) u uzorcima povrća su kako slijedi: 1652.43 , 9853.44 , 166305.31 , 2252.11 , 5019.32 , 91.94 , 213.35 , 330.27 , 33.57 , 317.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$ f.w.. Utvrđeno je da su prosječne vrijednosti analiziranih elemenata Cr, Fe i Pb povišene u odnosu na Hrvatske zakonski propisane vrijednosti. Treba naglasiti da je zelena salata iz prvog vrta najzagađenije povrće, što je vidljivo dobivenom analizom. Razine Pb, As, Zn, Fe, Mn i Cr povišene su u usporedbi s drugim uzorkom salate. Povećana razina metala u tragovima može se objasniti vodom pohranjenom u staroj zahrđaloj bačvi (u prvom vrtu), koja se povremeno koristi za zalijevanje usjeva (Medunić i sur., 2020 neobjavljeno).

Ove nekoliko puta veće koncentracije elemenata u salati, u usporedbi s ostalim uzorcima, utjecale su na prosječne vrijednosti. Unatoč tome, ako uzmemo u obzir prosječnu dnevnu konzumaciju povrća u Hrvatskoj (što je oko 175 g kod odraslih, podaci iz EFSA, 2011.) možemo zaključiti da prosječne vrijednosti ne prelaze najveću dopuštenu dnevnu dozu svih elemenata uključenih u zakonsku regulativu (NN 160/2013). Ako pogledamo pojedinačne vrijednosti analiziranih elemenata možemo uočiti da su povećane koncentracije bile samo u zelenom povrću, a ako uzmemo u obzir prosječnu dnevnu konzumaciju povrća u Hrvatskoj, možemo zaključiti da je koncentracija kroma (Cr), mangana (Mn) i željeza (Fe) u jednom uzorku salate bila veća od najveće dopuštene dnevne doze (NN 160/2013), kao i koncentracija arsena (As) i olova (Pb) koje su iznad dopuštene vrijednosti u povrću (NN 16/2005). S obzirom na navedeno, bilo bi potrebno ponoviti istraživanje s većim brojem uzoraka, kako bi se isključio rizik za potrošače zelenog povrća na istraživanom području.

Većina biljaka sadrži prilično niske razine Se, oko 2 µg/kg i rijetko prelaze 100 µg/kg (Kabata-Pendias, 2010). Međutim, neke biljke imaju veliku sposobnost akumuliranja Se i one mogu koncentrirati Se do krajnje visokih razina koje mogu biti toksične za ljude i životinje. Medunić i sur. (2020, neobjavljeno) navodi da se biljke mogu klasificirati u Se-akumulatore, neakumulatore i Se-indikatore, te većina poljoprivrednih i hortikulturnih biljaka nisu akumulatori (White, 2016). Akumulacija Se, također, se uvelike razlikuje među biljnim organima iste biljne vrste. Većina biljaka, uz neke iznimke, akumulira više Se u gornjim dijelovima (stabljika i list) nego u korijenju (Broadley i sur., 2012 ; Hasanuzzaman i sur., 2014). Iako su vrijednosti Se iz našeg istraživanja (61,57 – 281,27 µg/kg) povećane u odnosu na objavljene razine relevantne za svijet (LIT), izračunate razine Se bile su ispod dopuštenih doza svakodnevnog unosa u smislu konzumacije hrane.

Tablica 2. prikazuje vrijednosti elemenata u tlima iz privatnih vrtova (n=3) (podaci su izraženi u $\mu\text{g}/\text{kg}$).

ug/kg	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Pb
Tlo_1	81148,94	597330,42	24520739,32	52662,45	203093,90	17230,94	6663,72	2473,30	1020,54	59293,64
Tlo_2	103429,05	775361,42	34281692,13	40373,14	93929,72	14269,80	4546,85	615,12	1081,59	33711,20
Tlo_3	89009,23	902774,12	26495195,53	36858,61	152600,92	15602,20	4166,79	2560,78	796,59	36629,85
Prosječne vrijednosti:	91195,74	758488,65	28432542,33	43298,07	149874,85	15700,98	5125,79	1883,07	966,24	43211,56
* ; **	40000- 120000*	530000**	35000000**	60000- 120000*	60000- 200000*	15000- 30000*	100- 330**	15000*	1000- 2000*	50000- 150000*

Tablica 2.: prikaz vrijednosti selena i metala u tragovima u tlu, povišene prosječne vrijednosti su podebljane, u odnosu na Hrvatske zakonski propisane vrijednosti (*NN 71/2019) i literaturne vrijednosti (**Kabata-Pendias, 2010 ; Reimann i Caritat, 1998) , vrijednosti su izražene u $\mu\text{g}/\text{kg}$

Prosječne vrijednosti analiziranih elemenata (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb) u uzorcima tla su kako slijedi: 91195.74 , 758488.65 , 28432542.33 , 43298.07 , 149874.85 , 15700.98 , 5125.79 , 1883.07 , 966.24 , 43211.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Utvrđeno je da su prosječne vrijednosti analiziranih elemenata Cr, Mn, Zn, As, Se i Cd povišene (ili na samoj gornjoj granici povišenih razina) u odnosu na Hrvatske zakonski propisane vrijednosti.

Unatoč tome, uzmemo li u obzir da sastav tla nije jednak u cijeloj Hrvatskoj već ovisi o drugima čimbenicima (geologija, oborine, zagađenja uzrokovana industrijom i rudarstvom, naseljenost, itd.) možemo zaključiti da su na istraživanom području najkritičnije razine Cr, Mn, Zn, As i Se, te u usporedbi sa zakonskim propisanim vrijednostima (NN 71/2019) i literaturnim vrijednostima (Reimann i Caritat, 1998) prelaze gornju granicu onečišćenja. Mo je povezan sa Se u SHOS Raškom ugljenu (Medunić i sur., 2020a) i njegove vrijednosti u tlu, očekivano, su malo iznad svjetskog prosjeka od 1800 $\mu\text{g} / \text{kg}$ (Kabata-Pendias, 2010). Zbog svoje pokretljivosti u alkalnim uvjetima, biljke uzgajane na zemlji kontaminiranom Mo mogu pokazivati povećane razine (Kabata-Pendias, 2010).

Kako bi se isključio rizik za potrošače, odnosno poljoprivrednike, koji na istraživanom području obrađuju tlo i na istome uzgajaju povrće za konzumaciju, potrebno je napraviti dodatna istraživanja sa većim brojem uzoraka.

U većini tala koncentracije selena variraju od 100 do 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a prosječna globalna koncentracija je 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Adriano, 1986 ; Kabata-Pendias, 2011). Veće koncentracije selena pojavit će se u šumskim tlima, tlima bogatima organskom tvari, vulkanskim tlima i močvarnim područjima koja mogu imati nekoliko tisuća puta veće koncentracije selena (primjer Velike Britanije) te biti štetne za biljke, a na kraju i čovjeka.

Ovime, rezultati ove studije zahtijevaju daljnja istraživanja.

6. Zaključak

Selen je element koji je sveprisutan u ugljenu. Raški ugljen je obogaćen na S, Se, U, V i Mo. Cilj ovog seminara bio je utvrditi razine Se i odabranih potencijalno toksičnih elemenata u tragovima (As, Cd, Cu, Cr, Mo, Pb, U, V i Zn) i onih sporednih (Fe i Mn) u lokalno uzgojenom povrću s područja Raše. U usporedbi s hrvatskim i grčkim povrćem (niske do normalne razine Se), Raško povrće pokazalo je povišene vrijednosti 20 odnosno 50 puta. Ovi rezultati trebali bi potaknuti daljnja istraživanja o prehranbenim navikama i prehranbenom statusu lokalnog stanovništva u smislu unosa selen.

Literatura

Adriano, D., C. (1986): Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer, Berlin. 533 str.

Broadley, M., Brown, P., Cakmak, I., Ma, J.F., Rengel, Z. i Zhao, F. (2012): Beneficial elements. U: Marschner, P. (eds): Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants, 3rd edition – Elsevier Ltd., 249-269.

Chou, C., L. (1997): Geologic factors affecting the abundance, distribution, and speciation of sulfur in coals. U: Proceedings of the 30th International Geological Congress, (ed: Qi Y.), 18 (B), 47-57.

Ćosović, V., Drobne, K. i Moro, A. (2004): Paleoenvironmental model for Eocene foraminiferal limestones of the Adriatic carbonate platform (Istrian peninsula). *Facies* 50, 61-75.

Ćosović, V., Schweitzer, C.E., Premec-Fuček, V., Feldman, R.M., Shirk, A.M. i Moro, A. (2006): Orthophragminids and associated fossils in paleogeographic interpretation of transitional beds (Croatia). U: de Souza Carvalho, I. and Koutsoukos, E.A.M. (eds): Anuario do Instituto de Geociencias - UFRJ. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 29/1, 647-648.

Dvorščak, M., Stipičević, S., Mendaš, G., Drevenkar, V., Medunić, G., Stančić, Z. i Vujević, D. (2019): Soil burden by persistent organochlorine compounds in the vicinity of a coal-fired power plant in Croatia: A comparison study with an urban-industrialized area. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 23707-23716.

EFSA Europa (2011): Croatian food consumption survey on adults: Acute Food Consumption Grams (g) in a single day – All days. (<https://www.efsa.europa.eu/en/microstrategy/foodex2-level-1>) pristupljeno 19.05.2020.

Fiket, Ž., Medunić, G., Furdek Turk, M. i Kniewald, G. (2018): Rare earth elements in superhigh-organic-sulfur Raša coal ash (Croatia). *International Journal of Coal Geology*, 194, 1-10.

Fiket, Ž., Medunić, G. i Kniewald, G. (2016): Rare earth element distribution in soil nearby thermal power plant. *Environmental Earth Sciences*, 75, 7, 1-9.

Fiket, Ž., Medunić, G., Vidaković-Cifrek, Ž., Jezidžić, P. i Cvjetko, P. (2019): Effect of coal mining activities and related industry on composition, cytotoxicity and genotoxicity of surrounding soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 6613-6627, doi:10.1007/s11356-019-07396-w

Hasanuzzaman, M., Nahar, K. i Fujita, M. (2014): Silicon and Selenium: Two Vital Trace Elements that Confer Abiotic Stress Tolerance to Plants. U: Ahmad, P. (eds.): *Emerging Technologies and Management of Crop Stress Tolerance*, Volume: 1, doi: 10.1016/B978-0-12-800876-8.00016-3

Kabata-Pendias, A. (2010): *Trace elements in soils and plants*. 4th edition. CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 548 str.

Lugwisha, E., H. i Othman, C., O. (2014): Levels of Selected Heavy Metals in Soil, Tomatoes and Selected Vegetables from Lushoto District-Tanzania. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, Vol. 2, No. 6, 313-319.

Magdalenić, Z. (1972): Sedimentologija fliških naslaga srednje Istre (Sedimentology of central Istria flysch deposits). *Acta Geologica* 7, 1-99 (in Croatian with English summary).

Medunić, G., Ahel, M., Božičević Mihalić, I., Gaurina Srček, V., Kopjar, N., Fiket, Ž., Bituh, T. i Mikac, I. (2016): Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhighorganic- sulphur Raša coal combustion: cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash. *Science of the Total Environment*, 566–567, 306-319.

Medunić, G., Bilandžić, N., Sedak, M., Fiket, Ž., Prevendar Crnić, A., Rađenović, A., i Geng, V. (2020): Health risk assessment of selenium via dietary intake of vegetables affected by coal mine water enriched in Se, U, V, and Mo (Raša, Croatia). *The Mining-Geological-Petroleum Bulletin (Rudarsko-geološko-Naftni Zbornik)*, neobjavljeno, 16 str.

Medunić, G., Bucković, D., Prevendar Crnić, A., Bituh, T., Gaurina Srček, V., Radošević, K., Bajramović, M. i Zagorelec, Ž. (2020): Sulfur, metal (loid) s, radioactivity, and cytotoxicity in abandoned karstic Raša coal-mine discharges (the north Adriatic Sea). *The Mining-Geological-Petroleum Bulletin (Rudarsko-geološko-Naftni Zbornik)*, 35(3), 1-16, doi: 10.17794/rgn.2020.3.1

Medunić, G., Grigore, M., Dai, S., Berti, D., Hochella, M.F., Mastalerz, M., Valentim, B., Guedes, A. i Hower, J.C. (2020a.): Characterization of superhigh-organic-sulfur Raša coal,

Istria, Croatia, and its environmental implication. *International Journal of Coal Geology* 217, 103344.

Medunić, G., Kuharić, Ž., Fiket, Ž., Bajramović, M., Singh, A.L., Krivovlahek, A., Kniewald, G. i Dujmović, L. (2018): Selenium and other potentially toxic elements in vegetables and tissues of three non-migratory birds exposed to soil, water and aquatic sediment contaminated with seleniferous Raša coal. *Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin (Rudarsko-geološko-naftni zbornik)*, 33, 3, 53-62.

Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Đuroković, M., Dropučić, K., Rađenović, A., Lužar Oberiter, B., Krizmanić, A. i Bajramović, M. (2018): Selenium, sulphur, trace metal, and BTEX levels in soil, water, and lettuce from the Croatian Raša Bay contaminated by superhigh-organic- sulphur coal. *Geosciences*, 8, 11; 408-426.

Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Fiket, Ž., Rađenović, A., Gödel, K., Kampić, Š. i Kniewald, G. (2018): Geochemistry of Croatian superhigh-organic- sulphur Raša coal, imported low-S coal, and bottom ash: their Se and trace metal fingerprints in seawater, clover, foliage, and mushroom specimens. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology* 18; 1/2; 3-24.

Medunić, G., Rađenović, A., Bajramović, M., Švec, M. i Tomac, M. (2016): Once grand, now forgotten: what do we know about the superhigh-organic-sulphur Raša coal? *Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin (Rudarsko-geološko-naftni zbornik)*, 34, 27-45.

Medunić, G., Singh, P.K., Singh, A.L., Rai, A., Rai, S., Jaiswal, M.K., Obrenović, Z., Petković, Z. i Janeš, M. (2019): Use of Bacteria and Synthetic Zeolites in Remediation of Soil and Water Polluted with Superhigh-Organic-Sulfur Raša Coal (Raša Bay, North Adriatic, Croatia). *Water*, 11, 1419.

Narodne Novine (2013): Pravilnik o tvarima koje se mogu dodavati hrani i koristiti u proizvodnji hrane te tvarima čije je korištenje u hrani zabranjeno ili ograničeno; NN 160/2013 (https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_12_160_3359.html)

pristupljeno

20.12.2018.

Narodne Novine (2005): Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima, te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani; NN 16/2005 (https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_02_16_283.html)

pristupljeno

21.12.2018.

Narodne Novine (2019): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja; NN 71/2019 (https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html)

pristupljeno 04.09.2020.

Pantić, N. i Nikolić, P. (1973): Ugalj – geneza, sastav i osobine, ugljonošni sedimenti, slojevi uglja, ležišta uglja. Naučna knjiga, Beograd, 561 str.

Prevedar Crnić, A., Bilandžić, N., Sedak, M., Medunić, G., Geng, V. i Bajramović, M. (2019): Selenium and trace metal levels in vegetables grown on land contaminated with superhigh-organic-sulfur raša coal and ash. U: Gligorić, M., Došić, A. i Vujadinović, D. (ur.) Proceedings VI International Congress "Engineering, Environment and Materials in Processing Industry". Zbornik: Faculty of Technology, 437-437.

Radić, S., Medunić, G., Kuharić, Ž., Roje, V., Maldini, K., Vujčić, V. i Krivohlavek, A. (2018): The effect of hazardous pollutants from coal combustion activity: Phytotoxicity assessment of aqueous soil extracts. *Chemosphere*, 199, 1; 191-200.

Reimann, C. i de Caritat, P. (1998): Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 398 str.

Srkoč, M. (2017): Procjena rizika po zdravlje ljudi Labinštine izazvanog inhalacijom, ingestijom, ili dermalnom izloženošću tlu zagađenom višestoljetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima (Istarski ugljenokopi Raša), Zagreb, diplomski rad, 87 str.

Šikić, D. i Polšak, A. (1973): Tumač osnovne geološke karte Jugoslavije 1: 100 000, list Labin (Explanatory notes for basic geological map of Yugoslavia 1: 100 000, sheet Pula), Geological Institute Zagreb, Federal Geological Institute Belgrade, 55 str.

Velić, I., Tišljarić, J., Vlahović, I., Matičec, D. i 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. U: Vlahović, I., Tišljarić, 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, 3–17.

White, P.J. (2016): Selenium accumulation by plants. *Annals of Botany* 117, 217–235.

Internetski izvori:

Općina Raša (<https://www.rasa.hr/povijest>) pristupljeno 5.9.2020.