

# Povišene vrijednosti selena i potencijalno toksičnih elemenata u tragovima (PTE) u povrću, samoniklom bilju i voću pod utjecajem Raških ugljenokopa

---

Geng, Vanja

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:217:739511>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Vanja Geng

**POVIŠENE VRIJEDNOSTI SELENA I  
POTENCIJALNO TOKSIČNIH ELEMENATA U  
TRAGOVIMA (PTE) U POVRĆU,  
SAMONIKLOM BILJU I VOĆU POD  
UTJECAJEM RAŠKIH UGLJENOKOPA**

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Vanja Geng

**POVIŠENE VRIJEDNOSTI SELENA I  
POTENCIJALNO TOKSIČNIH ELEMENATA U  
TRAGOVIMA (PTE) U POVRĆU,  
SAMONIKLOM BILJU I VOĆU POD  
UTJECAJEM RAŠKIH UGLJENOKOPA**

Diplomski rad  
predložen Geološkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
magistra geologije

Mentorica:  
Prof. dr. sc. Gordana Medunić

Zagreb, 2022

## IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, Vanja Geng, student/ica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi Vatroslava Lisinskog 4, 43500 Daruvar, OIB 70690234351, JMBAG 0195028075, ovim putem izjavljujem pod materijalnom i kaznenom odgovornošću da je moj završni/diplomski/doktorski rad pod naslovom: POVIŠENE VRIJEDNOSTI SELENA I POTENCIJALNO TOKSICNIH ELEMENATA U TRAGOVIMA (PTE) U POVRCU, SAMONIKLOM BILJU I VOCU POD UTJECAJEM RAŠKIH UGLJENOKOPA, isključivo moje autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, 29.11.2022.

Vanja Geng

Potpis

„Previše sam voljela zvijezde da bih se bojala noći.“ - Sarah Williams

## ZAHVALJUJEM

...mentorici *prof. dr. sc. Gordani Medunić* na danoj prilici i predloženoj temi za rad. Hvala Vam na pomoći i savjetima, strpljenju i razumijevanju, izdvojenom vremenu te sveukupnom trudu oko ostvarenja mog cilja. Nadam se da sam ispunila Vaša očekivanja...

...doc. dr. sc. Željki Fiket (IRB) te dr. sc. Nini Bilandžić i dr. sc. Mariji Sedak (Hrvatski veterinarski institut) na provedenim elementnim analizama tla i biljaka...

...ocu Darku, majci Albinki i bratu Ivanu na bezuvjetnoj podršci i strpljenju tijekom cijelog studiranja, dodatnoj motivaciji i utjesi kad je bilo potrebno...

...svojim prijateljima na svim lijepim trenucima koji su iskustvo studiranja učinili nezaboravnim...

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Diplomski rad

### POVIŠENE VRIJEDNOSTI SELENA I POTENCIJALNO TOKSIČNIH ELEMENTATA U TRAGOVIMA (PTE) U POVRĆU, SAMONIKLOM BILJU I VOĆU POD UTJECAJEM RAŠKIH UGLJENOKOPA

Vanja Geng

**Rad je izrađen u:** Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 95, Zagreb

**Sažetak:**

Selen je esencijalni element, bitan za životinje i ljude, a u povećanim koncentracijama toksičan. Raški ugljen iznimno je obogaćen sumporom, selenom, uranom, vanadijem i molibdenom te je stoljećima korišten u industriji na Raškom području. Cilj ovoga rada bio je utvrditi razine selena i potencijalno toksičnih elemenata u tragovima u lokalno uzgojenom povrću, voću i samoniklom bilju. U usporedbi s vrijednostima selena u povrću iz ostalih regija Hrvatske te s Hrvatskim legislativnim vrijednostima, selen je u raškom povrću izrazito povišen. Prikazani rezultati ovog rada trebali bi potaknuti daljnja istraživanja o prehrambenim navikama stanovništva raškog područja.

**Ključne riječi:** selen, raški ugljen, povrće, voće, onečišćenje okoliša

**Rad sadrži:** 37 + IV stranica, 7 tablica, 78 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

**Mentorica:** Prof. dr. sc. Gordana Medunić, PMF, Zagreb

**Ocjenjivači:** Prof. dr. sc. Gordana Medunić, PMF, Zagreb

Dražen Kurtanjek, v. pred. mr. sc., PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Igor Felja, PMF, Zagreb

**Datum završnog ispita:** 19.12.2022.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

### Graduate Thesis

## ELEVATED VALUES OF SELENIUM AND POTENTIALLY TOXIC TRACE ELEMENTS (PTES) IN VEGETABLES, WILD PLANTS AND FRUITS UNDER THE INFLUENCE OF RAŠA COAL MINES

Vanja Geng

**Thesis completed in:** Division of Mineralogy and Petrology of the Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, Zagreb

#### Abstract:

Selenium is an essential element for animals and humans, which is toxic if elevated. Raša coal is exceptionally enriched in sulfur, selenium, uranium, vanadium and molybdenum. It was used in local industry of the Raša area for centuries. The aim of this study was to determine the levels of selenium and potentially toxic trace elements in locally grown vegetables, fruits and wild plants. In comparison with the values of selenium in vegetables from other regions of Croatia and the Croatian legislative values, selenium in Raša vegetables was substantially increased. The results of this work should encourage further research on the alimentary habits of the population of the Raša area.

**Keywords:** selenium, Raša coal, vegetables, fruits, environmental pollution

**Thesis contains:** 37 + IV pages, 7 tables, 78 references

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science

**Supervisor:** Gordana Medunić, Ph.D., Full Professor, PMF, Zagreb

**Reviewers:** Gordana Medunić, Ph.D., Full Professor, PMF, Zagreb  
Dražen Kurtanjek, M.Sc., Senior Lecturer, PMF, Zagreb  
Igor Felja, Ph.D., Assistant Professor, PMF, Zagreb

**Date of the final exam:** December 19, 2022

**Sadržaj**

1. Uvod.....	1
2. Dosadašnje spoznaje .....	3
2.1. Geomedicinski aspekti selena u okolišu .....	3
2.2. Ugljen kao onečišćujuća tvar u kontekstu zaštite tla .....	4
2.3. Onečišćenje tla .....	6
2.4. Hrvatsko zakonodavstvo o tlu i hrani .....	11
3. Geologija istraživanog područja.....	16
4. Metode istraživanja .....	18
4.1. Uzorkovanje i priprema uzoraka.....	18
4.2. Analiza elemenata.....	18
5. Rezultati .....	20
6. Rasprava .....	26
7. Zaključak.....	28
8. Literatura .....	29



## 1. Uvod

Ugljen je jedan od najvažnijih izvora energije u svijetu. Njegovo glavno obilježje je vrlo složen sastav (DAI i sur., 2012, 2015; HOWER i sur., 2016; SINGH i sur., 2015) pa procesima rudarenja, obrade i sagorijevanja ugljena dolazi do emisija (ispuštanja) potencijalno toksičnih elemenata u tragovima (PTE) u okoliš, kao što su As, Cr, Cu, Cd, Mo, Pb, Se, U, V, Zn, itd. (HOWER i sur., 1999; RAĐENović i sur., 2017; OREŠČANIN i sur., 2005, 2012; MEDUNIĆ i sur., 2019). Njihova sudbina u okolišu izaziva ogromnu zabrinutost zbog njihovih nepovoljnih učinaka na ljude i životinje kao posljedica unosa onečišćene vode i usjeva zasađenih na zagađenom tlu (SASMAZ i sur., 2019). Od navedenih elemenata, selen (Se) ima istaknutu ulogu jer je obično vrlo povišen u ugljenima (YUDOVIČ i KETRIS, 2006). Selen je esencijalni element, bitan za životinje i ljude, a u povećanim koncentracijama toksičan. Potrebno ga je pratiti u područjima zahvaćenim onečišćenjem ugljenom stoga što je raspon od njegovih prehrabeno esencijalnih vrijednosti do onih toksičnih vrlo uzak (LEMLY, 1997).

Zagađenje tla spojevima koji potječu iz ugljena utvrđeno je diljem svijeta (ESPITIA-PÉREZ i sur., 2018). Tlo je sveprisutan geološki materijal koji se stalno mijenja i nastaje, a istovremeno dolazi do njegove interakcije s usjevima, vodonosnicima, zrakom i ljudima. Prosječna koncentracija Se u Zemljinoj kori iznosi 0,1 mg/kg (JAMES i SHUPE, 1984). Usjevi (biljke) znatno se razlikuju po svojim sposobnostima nakupljanja Se iz tla, a čak i različite vrste biljaka s istog područja sadrže njegove neujednačene količine (JAMES i SHUPE, 1984).

U Hrvatskoj (istočna obala Istre, područje gradova Labina i Raše) pridobivana je posebna vrsta ugljena poznatog kao Raški ugljen, a glavno mu je obilježje iznimno visok sadržaj organskog sumpora (MEDUNIĆ i sur., 2020a). Njegovo pridobivanje počelo je još u 17. stoljeću, a završilo 1999. godine. Pod površinom zemlje preostalo je još otprilike četiri milijuna tona dotičnog ugljena.

Sagorijevanjem Raškog ugljena došlo je do onečišćenja lokalnog tla sumporom, zatim s PTE te nizom toksičnih organskih spojeva (MEDUNIĆ i sur., 2016a, b; DVORŠČAK i sur., 2019; OREŠČANIN i sur., 2005, 2012). U tlu su utvrđeni i specifični obrasci raspodjele elemenata rijetkih zemalja (FIKET i sur., 2016, 2021; PREVENDAR CRNIĆ i sur., 2022). Nakon zatvaranja podzemnih rudnika ugljena, prazne hodnike

ispunila je podzemna voda, koja se svo vrijeme ulijeva izravno u lokalne potoke kojima dospijeva u more Raškog zaljeva. Istraživanja su pokazala povećane razine PTE, posebno Se, u površinskoj slatkoj i morskoj vodi, potočnom i podmorskom sedimentu, tlu i lokalno uzgojenoj salati i krumpiru. To se tumači činjenicom da je istraživani okoliš pod utjecajem procesa ispiranja Raškog ugljena, izazvanih protokom podzemnih voda kroz slojeve ugljena (MEDUNIĆ i sur., 2020a, b). Oni su pojačanog intenziteta u krškim i marinskim okolišima, kao što je to slučaj u području Raškog zaljeva, gdje prevladavaju oksidativni i alkalni uvjeti, koji doprinose otapanju i raspršenju selena (OREŠČANIN i sur., 2009; PETROVIĆ i sur., 2022).

Cilj ovog diplomskog rada je utvrditi razine Se i odabranih PTE u lokalno uzgojenom povrću te samoniklom voću i divljem raslinju. Svrha rada je potaknuti lokalne vlasti gradova Raše i Labina da u dogledno vrijeme pokrenu aktivnosti čišćenja (remedijacije) okoliša. Uzorkovano je vrtno tlo zajedno s dostupnim povrćem: kelj, repa, tikva, luk, radič, peršin, češnjak, zelena salata i krumpir. Od samoniklih biljaka uzeti su uzorci bazge, kopriva i stolisnika te plodovi smokve. Procijenjeni dnevni unos selena izračunat je pomoću hrvatskih prosječnih vrijednosti potrošnje analiziranog povrća te služi samo kao aproksimativna (opća) mjera dotičnog unosa od strane lokalnih pojedinaca, čije svakodnevne prehrabene navike možda uključuju i neke od navedenih stavki.

## 2. Dosadašnje spoznaje

### 2.1. Geomedicinski aspekti selena u okolišu

Selen je neophodan nutritivni (esencijalni) element za ljude i životinje zbog svoje uloge u nizu enzima. Iako je ovo koristan element za biljke, njegove prekomjerne količine mogu biti otrovne (toksične) za cjelokupni živi svijet. Razine selena u usjevima, žitaricama i autohtonim biljnim sortama kultiviranim u selenoznim tlima obično su manje od 20 mg/kg suhe težine (s.t., engl. d.w., dry weight). Otrovanja su najčešća kod životinja, kao što su goveda, ovce i konji, čija se ispaša odvija na selenoznim travama ili grmljem, a jedna od posljedica je smanjena reprodukcija životinja (JAMES i SHUPE, 1984). Kronična izloženost selenu dovodi do stanja kod stoke poznatog kao alkalna bolest, koju obilježava nedostatak vitalnosti, anemija, ukočenost zglobova, deformirani i oguljeni papci, gruba dlaka i hromost. Istraživanja kronične toksičnosti pokazala su da dijetetski artikli koji sadrže 5 mg/kg s.t. ili više Se imaju za posljedicu kroničnu toksičnost kod laboratorijskih životinja (KOLLER i EXON, 1986). Farmakokinetička i biokemijska djelovanja Se su usporediva za ljude i životinje. Simptomi selenoze kod ljudi su gubitak kose, lomljivi, zadebljani i raspucani nokti, zadah po češnjaku te crvena i natečena koža. Na šakama i stopalima moguća je pojava mjehura ili čak ulceracije, pretjerano propadanje zuba i abnormalnosti živčanog sustava kao što su obamrlost, konvulzije i paraliza. Dnevni unos Se znatno varira među zemljama i regijama unutar pojedinih zemalja uglavnom zahvaljujući varijabilnosti sadržaja Se u biljnoj hrani (a time i stočnoj hrani) diljem svijeta (RAYMAN, 2008). Toksičnost zbog viška Se kod ljudi daleko je manje raširena od one zbog nedostatka Se. Do sada je uočena kronična izloženost visokim razinama Se u nekoliko populacija u selenoznim područjima kao što su neki dijelovi SAD-a, Venezuele i Kolumbije te kineski okrug Enshy. Nizak ili manjkav unos Se prisutan je u nekim istočnoeuropskim zemljama te dijelovima Kine (RAYMAN, 2008). Primjerice, u istočnoj Hrvatskoj niske koncentracije Se u poljoprivrednim tlima i pojava poremećaja nedostatka kod životinja odrazila se na neadekvatan dnevni unos Se (0,027 mg/dan) koji je iznosio 61% od preporučenih optimalnih vrijednosti (KLAPEC i sur., 1998).

Visokosumporni ugljeni iznimno su bogati selenom te elementima U, Mo i V (YUDOVICH i KETRIS, 2006; DAI i sur., 2015, 2017). Ljudi tijekom svojih svakodnevnih aktivnosti stalno bivaju izloženi česticama tla. Jedan primjer vezan uz

zagađenje tla selenom kao posljedica trošenja visokosumpornog ugljena je jedan slučaj u Kini. Onečišćenje okoliša (tlo, voda i lokalno uzgojeni usjevi) selenom u Kini (okrug Enshy) postojao je desetljećima sredinom 20. stoljeća (YANG i sur., 1983) što je imalo za ishod akutno trovanje ljudi selenom. Stopa smrtnosti iznosila je nevjerojatnih 50% među 248 stanovnika najteže pogođenih sela tijekom 1961.-1964. Ovaj geomedicinski problem protumačen je procesima trošenja lokalnog ugljena obogaćenog selenom te posljedičnim prehranbenim unosom usjeva obogaćenih selenom.

## 2.2. Ugljen kao onečišćujuća tvar u kontekstu zaštite tla

Onečišćujućom tvari smatra se svaka tvar koja može prouzročiti promjene kemijskih, fizikalnih i bioloških značajki tla, uslijed čega dolazi do ograničene uporabe u poljoprivrednoj proizvodnji (NN 71/2019)[1]. Kako bi se izbjeglo prekomjerno nakupljanje onečišćujućih tvari u prehranbenom lancu, vrlo je važno pratiti njihove koncentracije u tlu i biljkama. Porijeklo onečišćujućih tvari u okolišu može biti (KABATA-PENDIAS i MUKHERJEE, 2007): 1) geogeno – tvari potječu od matične stijene nad kojom se razvilo tlo pod utjecajem geokemijskih procesa trošenja stijenske podloge; 2) pedogeno – tvari potječu iz litogenih izvora, ali su promijenjeni zbog pedogenetskih procesa; te 3) antropogeno – tvari potječu od ljudskih aktivnosti u okolišu. To često mogu biti atmosferske emisije iz industrije, ostaci rudarenja, ispušni plinovi kopnenog i zračnog prometa, otpadne vode iz industrije, sredstva za zaštitu bilja (Hg, Cu, Pb, Mn, Zn, As), itd.

Prijenos PTE-a iz tla u biljke dio je prirodnog kruženja kemijskih elemenata u prirodi, a riječ je o složenom procesu kojim upravljaju ne samo prirodni nego i antropogeni čimbenici, koji se mogu podijeliti na geokemijske, klimatološke i biološke. Predviđanje koncentracija PTE-a u biljkama temelji se na nekoliko biotičkih i abiotičkih parametara koji kontroliraju njihovo ponašanje u tlu (KABATA-PENDIAS, 2004). Rizik za okoliš i zdravlje ljudi nekog PTE-a u funkciji je njegove mobilnosti i fitodostupnosti. Prema tome, svojstva ponašanja PTE-a u tlima su aktualna tema u studijama okoliša.

Ugljen je sedimentna stijena organogenog podrijetla koja nastaje pougljenjivanjem biljnih ostataka u anaerobnim uvjetima i uvjetima visokog tlaka i temperature. To je zapaljiva tvar vegetacijskog podrijetla, 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. 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 vodikumu 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. Inertinitne 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 pretvorbu biljne tvari uz stalno povećavanje sadržaja ugljika. Od biljne tvari nastaje najprije treset, zatim razne vrste ugljena, antracit i na kraju grafit (PANTIĆ i NIKOLIĆ, 1973).

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 (do 11%), a također sadrži i visoke koncentracije selena, vanadija i uranija (MEDUNIĆ i sur., 2016a; FIKET i sur., 2018; RADIĆ i sur., 2018; PETROVIĆ i sur., 2022). Raški ugljen pripada kategoriji tzv. SHOS (engl. *superhigh-organic-sulfur*) ugljena, odnosno ugljena s iznimno visokim razinama organskog sumpora (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.

### 2.3. Onečišćenje tla

Tlo je uz vodu i zrak jedan od najvažnijih prirodnih resursa. Osim što služi za proizvodnju hrane, tlo je i prirodni filter za mnoge štetne tvari. Tlo ima veliko značenje u ukupnom ekosustavu, te služi kao sustav za filtriranje, puferiranje, retenciju i transformaciju anorganskih onečišćujućih tvari (HALAMIĆ, 2009; KABATA-PENDIAS i MUKHERJEE, 2007; OREŠČANIN i sur., 2009). Tlo je prirodna tvorevina koju čini tanki površinski sloj koji se nalazi između matične stijene i atmosfere. Mineralna komponenta tla je stvorena procesima geneze tla: uništavanje i sinteza, uklanjanje i nakupljanje pod utjecajem vode, zraka, temperature i različitih mikro- i makro-životnih oblika (flora i fauna). Kao i svi čimbenici geneze tla, u Hrvatskoj su prostorno i vremenski vrlo raznolike. Tla Hrvatske su vrlo heterogena. Raspodjela raznih tala ovisi o geomorfologiji – reljef i topografija, fizikalnim svojstvima i kemijskom sastavu matične stijene, klimatskim uvjetima – dnevne i godišnje temperaturne promjene, količinom, raspodjelom i oblikom oborina (BAŠIĆ, 2013).

Kao posljedica prirodnih raznolikosti u Hrvatskoj, postoje tri poljoprivredne regije: panonska regija, gorska regija i regija Jadrana. Zbog njihovih specifičnih karakteristika svaka regija pruža različite uvjete za rast usjeva (BAŠIĆ, 2013).

U fokusu ovog rada je tlo crvenica (*terra rossa*) koje najvećim dijelom prekriva Jadransku regiju, 29,6% ukupnog teritorija Hrvatske, od Istre do Konavoskog polja, uključujući i sve otoke (BAŠIĆ, 2013).

*Terra rossa* je veoma plodno tlo, specifične crvene boje i povoljnim fizičkim, biološkim i kemijskim svojstvima. Najviše je zastupljeno na području Istre. Područje Istre koje je najviše prekriva *terra rossa* naziva se i Crvena Istra.

Hrvatska je zadržala izraz *terra rossa* za tla koja nastaju na tvrdim vapnencima.

Elementi poput: As, B, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, U, V, Zn; općenito su prisutni u tlima u niskim koncentracijama. Njihove koncentracije mogu biti povišene zbog prirodnih procesa i ljudske aktivnosti, kao što su izgaranje fosilnih goriva, rudarske aktivnosti, taljenje, primjena gnojiva i poljoprivredne djelatnosti (BAÑUELOS i AJWA, 1999).

Količina elemenata u tragovima u litosferi varira u odnosu na matičnu stijenu i njen mineralni sastav. Elementi u tragovima javljaju se kao sastojci u tragovima primarnih minerala u magmatskim stijenama. Dolazi do trošenja magmatskih i sedimentnih stijena

koje čine približno 75% stijena na površini Zemlje (ALLOWAY, 1990). Koncentracije elemenata u tragovima u sedimentnim stijenama ovise o mineralogiji i adsorpcijskim svojstvima sedimentnog materijala (BANUELOS i AJWA, 1999). Javljaju se kao nečistoće u primarnim i sekundarnim mineralima te njihove koncentracije u tlima odražavaju prirodu matičnog materijala (FORSTNER, 1995). Škriljavci sadrže visoke koncentracije nekoliko elemenata u tragovima, primjerice: Ag, As, Cd, Cu, Mo, Pb, U, V i Zn. Nasuprot tome, pješčenjaci sadrže niske koncentracije jer se oni sastoje uglavnom od kvarca koji ima slabu sposobnost adsorpcije (ALLOWAY, 1990).

Tlo je glavni izvor elemenata u tragovima za biljke, kao i mikronutrijente te zagađivače. Neke iznimke su u situacijama kada dolazi do taloženja velikih atmosferskih onečišćujućih tvari ili od poplava zagađenih voda. Uvjeti u tlu bitni su u ponašanju elemenata u tragovima (tablica 1). Može se uočiti da u dobro prozračenom (oksidirajućem) kiselom tlu nekoliko metala u tragovima, posebno Cd i Zn postaju pokretni i dostupni biljkama, dok u slabo prozračenom (reducirajućem), neutralnom, odnosno, alkalnom tlu, metali su znatno manje dostupni (KABATA-PENDIAS, 2004). Podrijetlo elemenata u tragovima utječe na njihovo ponašanje u tlu i stoga u određenoj mjeri kontrolira njihovu bioraspoloživost (PREVENDAR CRNIĆ i sur., 2022). Litogeni elementi su povezani ili s primarnim mineralima ili sa sekundarnim mineralima (uglavnom mineralima gline) koji se javljaju u roditeljskom materijalu. Njihova mobilnost ovisi prije svega o procesima trošenja te izmjeni aniona (AEC) i kapacitetu kationske izmjene (CEC). Pedogeni elementi u tragovima litogenog su i antropogenog podrijetla, ali njihova rasprostranjenost nastaje kao posljedica raznih pedogenih procesa, među kojima je i vezivanje na minerale glina i organske tvari u tlu (KABATA-PENDIAS, 2004; IVANIĆ i sur., 2019).

Tablica 1. Bioraspoloživost metala u tragovima u različitim uvjetima tla (KABATA-PENDIAS, 2004).

Uvjeti tla	Bioraspoloživost		
	pH	Laka	Umjerena
Redoks uvjeti			
Oksidirajući	< 3	Cd, Zn, Co, Cu, Ni	Mn, Hg, V
Oksidirajući	> 5	Cd, Zn	Mo, Se, Sr, Te, V
Oksidirajući (bogat Fe)	> 5	-	Cd, Zn
Reducirajući	> 5	Se, Mo	Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Sr
Reducirajući (sa H <sub>2</sub> S)	> 5	-	Mn, Sr

Utjecaj mikroorganizama i enzima tla (osobito one koje proizvode mikrobi u rizosferi), na sve reduktivne procese i procese otapanja/taloženja, imaju veliku ulogu u ponašanju elemenata u tragovima (BURNS i DICK, 2002).

Mobilnost elemenata u tragovima u poljoprivrednom okolišu ovisi o već opisanom prirodnom tlu i biotičkim čimbenicima koji se mogu promijeniti ljudskom aktivnošću. Navodnjavanje, primjerice, mijenja hidrologiju te izravno utječe na količinu, raspodjelu i kretanje elemenata u tragovima u okolišu (GEDROIT, 1984).

Prijenos elemenata u tragovima između faza tla može se smatrati glavnim procesom koji kontrolira njihovo ponašanje i bioraspoloživost. Tekuća faza tla (otopina tla) stalno i brzo se mijenja u svojoj količini i kemijskom sastavu zbog kontakta koji ostvaruje s vrlo raznolikim tлом u čvrstoj fazi i mogućnosti usvajanja iona i vode u korijenju biljaka. Proučavanje kemizma otopine tla može pružiti korisne informacije o procesima koji se odvijaju u tlu, a koji su važni za poljoprivredne i ekološke znanosti. Podaci o koncentracijama elemenata u tragovima u otopini tla mogu biti korisni za predviđanje njihovih dostupnosti, toksičnih učinaka na usjeve i na biološke aktivnosti u tlima (KABATA-PENDIAS, 2004).



Metode koje se koriste za određivanje elemenata u tragovima u otopini tla ponaosob se razlikuju. Rasponi nekih mjerenih elemenata dobivenih raznim tehnikama iz nekontaminiranog tla su (u  $\mu\text{g/l}$ ): B: 12 – 800, Cd: 0.01 – 5, Co: 0.3 – 29, Cr: 0.4 – 29, Cu: 0.5 – 135, Mn: 25 – 8000, Mo: 2 – 30, Ni: 3 – 150, Pb: 0.6 – 63 i Zn: 1 – 750 (KABATA-PENDIAS i PENDIAS, 2001).

Općenito, ukupan sadržaj elemenata u tragovima u otopini nezagađenih mineralnih tala u rasponu je od 1 do 100  $\mu\text{g/l}$ , dok su u kontaminiranim tlima ove vrijednosti mnogo veće (KABATA-PENDIAS, 2004).

Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u biljkama ovise o brojnim čimbenicima, koncentraciji samih toksičnih elemenata u tlu, pH vrijednosti tla (KABATA-PENDIAS, 2010), ali i o vrsti i sorti biljke, i što je najvažnije o uvjetima u okolišu (STANČIĆ i sur., 2016). Iako čimbenici okoliša mogu štetno utjecati na biljke i uzrokuju različite učinke u više biljnih generacija, neke su biljke razvile mehanizme pomoću kojih biraju elemente potrebne za održavanje homeostaze ili čak uklanjanje toksičnih elemenata.

Neke biljke također imaju sposobnost akumuliranja visokih koncentracija metala, a takve biljke nazivaju se hiperakumulatorima. One mogu živjeti u tlima obogaćenima na metale zbog prirodnih, ali i antropogenih čimbenika. Zbog posebnih prilagodbi visokim koncentracijama metala u tkivima, takve se biljke mogu koristiti u fitoremedijaciji (KABATA-PENDIAS, 2010).

Biljke poput zelene salate imaju sposobnost velikog nakupljanja toksičnih kemijskih elemenata, dok su kod rajčice i kelja razine nakupljanja niske (MEDUNIĆ i sur., 2021).

Bioraspoloživost elemenata u tragovima najveći je problem u poljoprivredi i okolišnim studijama. Sve je veći broj znanstvenih istraživanja vezanih za razumijevanje usvajanja nekog elementa (hranjivog i nenutrijenta) od strane biljaka i pronalaženje najpouzdanijih metoda kako bi se moglo predvidjeti dostupnost te mobilnost nekog elementa u biljkama, posebno usjevima (KABATA-PENDIAS, 2004).

Biljke su tijekom svoje evolucije razvile nekoliko biokemijskih mehanizama koji su rezultirali prilagodbom i tolerancijom na novi ili kemijski neuravnoteženi medij za rast. Biljke reagiraju na elemente u tragu u tlu i okolnom zraku te uvijek treba istražiti za određeno tlo njegov biljni sustav (KABATA-PENDIAS, 2004).

Čimbenici koji određuju količinu određenog elementa u tragu koji uzimaju biljke uključuju koncentraciju elementa i njegovu formu u otopini tla, pokretljivost prema korijenu, njegov transport s površine korijena u korijen te njegovo premještanje iz korijena u izdanak (CHANEY i GIORDANO, 1977).

Višak metala u tragovima u tlima veći je stres za biljke nego njihov nedostatak, a neke biljke mogu razviti zaštitni mehanizam protiv viših koncentracija, posebice metala. Ti mehanizmi, međutim, mogu djelovati do biokemijske otpornosti biljnih stanica (KABATA-PENDIAS, 2004).

Iako postoje brojna znanstvena istraživanja o predviđanju dostupnosti metala u tragovima, nije lako dobiti općenite procjene bioraspoloživosti nekog elementa u tragovima. Na temelju rezultata dugotrajnih pokusa, neki specifični ekstraktanti, kao i slabe neutralne otopine soli čine se prikladnima za procjenu utjecaja elemenata u tragovima na biljkama i bioaktivnost tla (KABATA-PENDIAS, 2004). Biljke pokazuju veliku prilagodbu na varijabilni sastav medija za rast, te su razvile nekoliko mehanizama za preuzimanje određene hranjive tvari, pod uvjetom da isti nedostaje u tlima, a također mogu isključiti element u visokim koncentracijama (KABATA-PENDIAS, 2004).

Općenito, biljke lako preuzimaju elemente u tragovima koji se nalaze u otopini tla, bilo u slobodnim ionskim ili složenim formama. Promjene vrijednosti pH otopine oko korijena i razne korijenske izlučevine mogu značajno povećati dostupnost određenih elemenata (MORTVEDT i sur., 1991). Također, izlučivanje prekomjerne količine Zn iz korijena, zaštitni je mehanizam biljke u tlima koja su kontaminirana metalima (SANTA MARIA i COGLIATTI, 1998).

Predviđanje fitoraspoloživosti elemenata u tragovima od bitne je važnosti za procjenu kvalitete okoliša. Utjecaji parametara tla i sposobnost upijanja koji imaju biljke glavni su čimbenici koji reguliraju fitodostupnost elementa. Najvažnije varijable tla koje utječu na dostupnost elementa u tragu mogu se općenito navesti: pH i redoks potencijal, tekstura, organski materijal - količina i kvaliteta, mineralni sastav, temperaturni i vodeni režim. Također, poznato je da postoji interakcija između kemijskih elemenata koji utječu na fitodostupnost nekih elemenata u tragovima. Mogu se izdvojiti Ca, P i Mg kao glavni „antagonisti“ elemenata u apsorpciji nekoliko mikrokatona (KABATA-PENDIAS, 2004).

## 2.4. Hrvatsko zakonodavstvo o tlu i hrani

Sabor Republike Hrvatske donio je niz zakona (NN 91/2001 [2]; NN 71/2019 [1]; NN 16/2005 [3]; NN 154/2008 [4]) kojima se propisuju maksimalne dopuštene vrijednosti za elemente u tragovima u tlu i hrani (tablice 2–4).

Pravilnik definira tvari koje se, iznad određene razine, mogu smatrati onečišćivačima poljoprivrednog tla. Maksimalne vrijednosti su utvrđene od strane Ministarstva Poljoprivrede i Šumarstva 2001. godine, te Ministarstva Zdravstva i Socijalne skrbi 2005. i 2008. godine, za sljedeće metale: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Mo, As Co; te su za povrće i samoniklo bilje propisane maksimalne vrijednosti samo za Pb, As, Hg i Cd.

Tablica 2. Prikaz vrijednosti potencijalno toksičnih elemenata dopuštenih u tlu, izraženo u mg/kg tla (NN 91/2001[2]).

<b>Granične vrijednosti sadržaja štetnih tvari:</b>	<b>(mg/kg)</b>
Kadmij (Cd)	0,8
Živa (Hg)	0,8
Olovo (Pb)	50
Cink (Zn)	150
Krom (Cr)	50
Nikal (Ni)	30
Bakar (Cu)	50
Molibden (Mo)	10
Arsen (As)	10
Kobalt (Co)	30

Kako bi se odredio utjecaj na ljudsko zdravlje određenih poljoprivrednih proizvoda - povrća, potrebno je izmjeriti više potencijalno toksičnih elemenata. Primjerice, Se je bitan element, ali potencijalno i vrlo opasan. Konzumacijom hrane sa visokim razinama Se moguća su oboljenja. Zabilježene su pojave gubitka kose, te oštećenih noktiju kod djece koja su odrasla na području zagađenom Se. U visokim razinama Se može biti i kancerogen (REILLY, 1996).

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog tla od onečišćenja „utvrđuju se tvari koje se smatraju onečišćivačima poljoprivrednog tla, njihove najviše dopuštene količine u tlu

(tablica 3), u smislu sprječavanja onečišćenja zemljišta i kontrole onečišćenja zemljišta. Cilj je da se zemljište zaštiti od onečišćenja i degradacije i održi u stanju koje ga čini povoljnim staništem za proizvodnju zdravstveno ispravne hrane, radi zaštite zdravlja ljudi, životinjskog i biljnog svijeta, zaštite prirode i okoliša.

Tablica 3. Prikaz dopuštenih maksimalnih vrijednosti elemenata u tragovima s obzirom na pH tla, u mg/kg tla (NN 71/2019[1]).

<b>Ph tla u 1 M otopini KCL-a</b>			
Element	< 5	5 – 6	> 6
Cd	1	1,5	2
Cr	40	80	120
Cu	60	90	120
Hg	0,5	1	1,5
Ni	30	50	75
Pb	50	100	150
Zn	60	150	200
Mo	15	15	15
As	15	25	30
Co	30	50	60

Zaštita zemljišta od onečišćenja provodi se zabranom, sprječavanjem i ograničavanjem unošenja onečišćujućih tvari u zemljište kao i poduzimanjem drugih mjera za njegovo očuvanje.

Onečišćujuće tvari su prioritetno teški metali (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Mo, As, Co) i potencijalno toksični esencijalni elementi (Zn i Cu), postojane organske onečišćujuće tvari (pesticidi, industrijske kemikalije, nusproizvodi izgaranja i industrijskih procesa), radionuklidi.

Onečišćujućim tvarima smatraju se i tvari koje se uobičajeno unose u zemljište, ali neadekvatnom primjenom mogu prouzročiti štete po okoliš i/ili zdravlje ljudi.

Izvori onečišćenja su: industrijska proizvodnja i usluge, naftna industrija, rudarstvo, elektrane, promet, poljoprivredna djelatnost, incidentne situacije (...).

Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg/kg“ (NN 71/2019[1]).

Pravilnikom o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani „utvrđuju se vrste i količine toksina, teških metala i metaloida te drugih štetnih tvari koje se mogu nalaziti u hrani (tablica 4).

Štetna tvar je biološka, kemijska i fizikalna tvar štetna za zdravlje ljudi koja nije namjerno dodana hrani, a čija je prisutnost u hrani posljedica postupaka tijekom proizvodnje, prerade, pripreme, tretiranja, pakiranja, transporta ili skladištenja te hrane ili posljedica okolišnog zagađenja“ (NN 16/2005[3]).

Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani „propisuju se najveće dopuštene količine određenih kontaminanata koji se mogu nalaziti u hrani.

Tablica 4. Prikaz najvećih dopuštenih vrijednosti za elemente Pb, Cd, Hg, As izraženo u mg/kg ili mg/l (NN 16/2005[3]).

<b>Olovo (Pb)</b>	<b>(mg/kg)</b>
Žitarice (uključujući heljdu), mahunarke i zrna mahunarki	0,2
Povrće, krumpir (oguljeni)	0,1
Zeljasto povrće, lisnato povrće i uzgojene gljive	0,3
Špinat	0,8
Sušeno povrće	1
Voće	0,1
Bobice i sitno voće	0,2
Sušeno voće	0,5
Čaj (Tea sinensis) i domaći čaj	5
Svježe i prerađene gljive (samonikle i uzgojene)	1
Suhe samonikle i uzgojene gljive	5
Sjemenke uljarica	0,5
Začini	2

<b>Kadmij (Cd)</b>	<b>(mg/kg)</b>
Žitarice	0,1
Pšenična zrna i riža	0,2
Voće i povrće	0,05
Lisnato povrće, svježe bilje, uzgojene gljive i korijen celera	0,2
Stabljičasto povrće, korjenasto povrće i krumpir (oguljeni)	0,1
Špinat	0,8
Sušeno voće	0,1
Sušeno povrće	0,5
Samonikle gljive svježe	1
Samonikle gljive suhe	5

<b>Živa (Hg)</b>	<b>(mg/kg)</b>
Svježe samonikle gljive	0,5
Suhe samonikle gljive	3
Voće i povrće osim navedenog u točki	0,02
Lisnato povrće, oguljeni krumpir, špinat	0,05
Sušeno voće	0,05
Sušeno povrće	0,1
Žitarice	0,05

<b>Arsen (As)</b>	<b>(mg/kg)</b>
Čaj (tea sinensis) i domaći čaj	1
Svježe i prerađene gljive (samonikle i uzgojene)	0,3
Suhe samonikle i uzgojene gljive	1
Voće i povrće	0,3
Sušeno voće	0,5
Sušeno povrće	1
Začini	5
Žitarice i proizvodi	0,5

Kontaminantom se smatra svaka tvar koja u hranu nije dodana namjerno, te se u toj hrani nalazi kao posljedica rukovanja hranom na razini: proizvodnje (uključujući primarnu proizvodnju i veterinarsku medicinu), prerade, pripreme, obrade, skladištenja i stavljanja na tržište ili kao rezultat onečišćenja okoliša.

Prema Hrvatskom zakonu (NN 154/2008<sup>[4]</sup>) kontaminanti se smatraju: nitrati, mikotoksini, metali i metaloidi, policiklički aromatski ugljikovodici (...)“.

### 3. Geologija istraživog područja

Istarski poluotok dio je 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 66 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.

Na Istarskom poluotoku mogu se uočiti vapnenci koji se mogu podijeliti u tri regije: 1) jursko-kredni-eocenski karbonatni ravnjaci južne i zapadne Istre, 2) kredno-eocenska karbonatno-klastična zona i 3) 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. Jedinica karbonata obuhvaća naslage gornje krede i gornjeg paleocena do donjeg eocena. Gornjokredne naslage 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 krednih naslaga bilo je emergirano te potom transgresivno prekriveno, najprije lokalno naslagama kasnog paleocena, a zatim, tijekom ranog eocena, transgresija je zahvatila cijelo područje. Mlađe, paleogenske naslage, koje leže na krednima, 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 morskim foraminiferskim vapnencima. Naslage vapnenca mogu se podijeliti u četiri litostratigrafska tipa koji su uglavnom u superpozicijskim odnosima – miliolidni, alveolinski, numulitni i diskociklinski vapnenci. 2 – jedinica prijelaznih slojeva prekriva donjoeocenske foraminiferske vapnence. Donji dijelovi, sastavljeni od laporovitih vapnenaca tumače se kao postupno produbljivanje od šelfa do batijalnog okoliša, predstavljajući hemipelagijske slojeve (ĆOSOVIĆ i sur. 2004, 2006). Gornji dio prijelaznih naslaga sastoji se od nekoliko



desetaka metara hemipelagijskih lapora s globigerinama, koji su prekriveni 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).

## 4. Metode istraživanja

### 4.1. Uzorkovanje i priprema uzoraka

Uzorci su uzeti u neposrednoj blizini bivših rudarskih mjesta Krapan i Raša, koji su međusobno povezani potokom Krapan. Iz tri privatna vrta (Krapan:  $n = 2$  i Raša:  $n = 1$ ) također su uzorkovani gornji slojevi tla (do dubine od 10 cm) te je uočeno da je tlo ilovasto, crveno do smeđe obojeno. Lokalno stanovništvo ima različite navike uzgoja usjeva; neki od njih ne koriste kemikalije niti navodnjavaju usjeve, dok drugi koriste kemikalije povremeno, a usjeve navodnjavaju ili otpadnom vodom iz rudnika ugljena Raša ili vodom pohranjenom u metalnim bačvama. Uzorci tla osušeni su na zraku, prosijani kroz sito veličine 1 mm i homogenizirani u ahatnom tarioniku.

Za istraživanje prikupljeno je sljedeće povrće: kelj ( $n = 4$ ), repa ( $n = 3$ ), tikva ( $n = 1$ ), luk ( $n = 4$ ), radič ( $n = 2$ ), peršin ( $n = 2$ ), češnjak ( $n = 2$ ), zelena salata ( $n = 2$ ) i krumpir ( $n = 1$ ). Povrće je prikupljeno tijekom studenog 2018. i u veljači 2019. godine. U blizini ispusta otpadne vode iz rudnika ugljena u Krapnu, prikupljene su i samonikle biljke (bazga, kopriva i stolisnik) te njihovi plodovi (smokve). Plodovi su prikupljeni u svibnju 2019. godine ( $n = 2$ ). Uzorci biljaka očišćeni su vodom iz slavine i Milli-Q vodom, a zatim su razdvojeni na korijen (gomolje), stabljike, cvjetove i listove, ovisno o biljci. Nakon sušenja na sobnoj temperaturi uzorci su usitnjeni u porculanskim posudama i na kraju pohranjeni u plastičnim vrećicama u hladnjak. Podaci o PTE u biljkama izraženi su u svježoj težini (f.w., fresh weight).

### 4.2. Analiza elemenata

Mjerenja Se i PTE-a u uzorcima tla, povrća, voća i divljih biljaka provedena su tehnikom masene spektrometrije induktivno spregnute plazme (ICP-MS). Svaki uzorak tla (0,5 g) izvagan je u prethodno očišćenu teflonsku posudu. Zatim je dodano 8 mL *aqua regia* (otopina za probavu dobivena miješanjem 1 volumena dušične kiseline i 3 volumena klorovodične kiseline) i zagrijavano je u mikrovalnoj pećnici uz sljedeće radne uvjete: (I) 2 min na 250 W, (II) 10 min pri 400 W, i (III) 10 min pri 600 W.

Homogenizirani biljni uzorci (0,5 g) izvagani su na teflonsku podlogu uz dodatak 3 mL H<sub>2</sub>O i 2,5 mL HNO<sub>3</sub> (65%). Mokra digestija je provedena korištenjem visokotlačne

mikrovalne pećnice Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Austrija) pomoću programa digestije u tri koraka: (I) 2,5 min na 500 W, (II) 20 min na 1000 W i (III) 30 min na 1200 W. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, digestirana bistra otopina je kvantitativno prebačena u odmjernu tikvicu od 50 mL i dopunjena Mili-Q vodom do oznake. Potom je dodana smjesa otopine internog standarda (ISTD) koja je sadržavala In, Bi i Sc (Inorganic Ventures, Blacksburg, VA, SAD). Koncentracije elemenata određene su ICP instrumentom s detektorom mase Agilent ICP-MS sustav Model 7900 (Agilent, Palo Alto, CA, SAD).

Tijekom cijele analize korišten je argon visoke čistoće (99,99%, White Martins, Brazil). Kalibracija instrumenta provedena je pomoću certificiranih standarda čistoće 99,9% za sve elemente (Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V, Zn) i koncentracijom od 10 mg/L kao temeljna otopina (Environmental Calibration Standard, Agilent Technologies, USA). Osnovne otopine za ICP-MS analizu pripremljene su otapanjem otopine višeelementne standardne smjese s Mili-Q vodom. Radne otopine pripremljene su serijskim razrjeđivanjem matičnih otopina s 5,0% v/v HNO<sub>3</sub> i držane na sobnoj temperaturi do daljnje uporabe. Raspon koncentracije kalibracije bio je 0,1 – 100 µg/L.

Točnost analize provjerena je standardnim referentnim materijalom 1515 Apple Leaves u slučaju analize biljnih uzoraka (National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, Maryland, SAD). Za analizu tla korišten je ERM CC141 Loam soil (Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium). Referentni materijal je tretiran na isti način kao i uzorci, unutar svake analitičke serije, a dobiveni rezultati su bili unutar ± 5% od certificiranih vrijednosti.

## 5. Rezultati

Provedeno istraživanje pokazuje da su vrijednosti Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd i Pb u povrću, uspoređivane s odgovarajućim hrvatskim zakonskim razinama (mg / kg svježe težine) (NN 16/2005[3]), kako slijedi: 0,04-15 , 2-4 , 20 , 1-3 , 10-15 , 0,3 , 0,1-0,2 , odnosno 0,1-0,3. Osim Cd, svi analizirani elementi u tragovima povećani su u barem jednom povrću sa područja grada Raše.

Općenito, mekani lisnati dijelovi biljke pokazali su višu razinu elementa u tragovima u odnosu na odgovarajuće korijenje (gomolje). Zelena salata iz prvog vrta bila je najzagađenije povrće, posebno u pogledu Pb, As, Zn, Fe, Mn i kroma Cr.

Budući da je Mo povezan sa Se u Raškom ugljenu (MEDUNIĆ i sur., 2018a), njegove vrijednosti u tlu očekivano su bile iznad svjetskog prosjeka od 1,8 mg / kg (KABATA-PENDIAS, 2010). Zbog svoje pokretljivosti i dostupnosti u alkalnim uvjetima, biljke uzgajane na zemljištu kontaminiranom Mo mogu pokazivati povećanu koncentraciju samog Mo (KABATA-PENDIAS, 2010). Svjetske razine Mo u povrću (mg / kg svježe težine) uglavnom su od 0,005 do 0,099. Usporedbom literaturnih vrijednosti Mo (KABATA-PENDIAS, 2010) u salati (0,005), krumpiru (0,047) i luku (0,024) sa odgovarajućim prikazima u tablici 5, jasno je da je analizirano Raško povrće obogaćeno na Mo (MEDUNIĆ i sur., 2018b).

Tablica 5. Vrijednosti elemenata u tragovima u tlu (mg / kg) i povrću (mg / kg svježe težine), prikupljenih iz tri privatna vrta (tlo 1, 2 i 3) u gradovima Krapan i Raša

	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Mo	Se
Tlo (vrt1)	94,0	736	28900	41,2	144	15,3	1,05	40,7	1,57	5,38
Kelj (list)	0,85	<b>13,6</b>	<b>256</b>	1,77	5,50	0,13	0,04	<b>0,65</b>	<b>0,45</b>	<b>0,16</b>
Kelj (korijen)	0,22	<b>10,1</b>	<b>64,5</b>	0,98	4,47	0,03	0,08	0,24	<b>0,09</b>	<b>0,11</b>
Salata (list)	<b>8,41</b>	<b>34,4</b>	<b>695</b>	<b>4,06</b>	<b>11,3</b>	<b>0,35</b>	0,06	<b>1,28</b>	<b>0,32</b>	<b>0,25</b>

Repa (korijen)	0,02	0,15	3,04	0,22	2,96	0,01	0,01	0,01	<b>0,20</b>	<b>0,28</b>
Tlo (vrt2)	114	917	33800	40,9	146	17,1	1,12	39,1	3,06	5,06
Tikvica	0,08	1,94	<b>23,4</b>	1,10	4,08	0,01	0,01	0,04	<b>0,28</b>	<b>0,24</b>
Krumpir	0,21	0,62	10,2	<b>3,01</b>	1,93	0,01	0,08	0,02	<b>0,31</b>	<b>0,06</b>
Luk (list)	0,14	<b>4,02</b>	<b>33,5</b>	1,29	1,52	0,02	0,01	<b>0,36</b>	<b>0,34</b>	<b>0,11</b>
Luk (korijen)	0,07	1,01	12,7	2,17	3,27	0,02	0,02	0,09	<b>0,40</b>	<b>0,06</b>
Radič (list)	0,27	<b>6,44</b>	<b>84,8</b>	2,51	6,42	0,04	0,04	0,15	<b>0,14</b>	<b>0,16</b>
Radič (korijen)	0,10	2,02	<b>20,9</b>	1,84	4,76	0,02	0,06	0,03	<b>0,34</b>	<b>0,16</b>
Peršin (list)	0,21	<b>7,20</b>	<b>49,9</b>	1,07	7,25	0,02	0,02	0,06	<b>0,35</b>	<b>0,54</b>
Peršin (korijen)	0,07	3,52	<b>23,3</b>	<b>3,89</b>	9,52	0,01	0,09	0,06	<b>0,67</b>	<b>0,39</b>
Tlo (vrt3)	81,9	759	24400	47,2	200	14,5	0,89	49,6	3,31	4,17
Salata (list)	0,85	<b>13,0</b>	<b>169</b>	<b>4,17</b>	3,89	0,11	0,03	0,23	<b>0,20</b>	<b>0,22</b>
Češnjak (list)	0,61	<b>5,42</b>	<b>158</b>	2,45	8,93	0,08	0,03	<b>0,42</b>	<b>0,86</b>	<b>0,66</b>
Češnjak (korijen)	0,32	<b>4,98</b>	<b>90,4</b>	<b>3,47</b>	9,11	0,05	0,08	<b>0,40</b>	<b>0,85</b>	<b>0,49</b>
Luk (list)	0,07	<b>4,44</b>	<b>22,6</b>	0,63	2,12	0,01	0,00	0,05	<b>0,27</b>	<b>0,43</b>
Luk (korijen)	1,49	<b>9,88</b>	<b>329</b>	<b>6,33</b>	8,64	0,22	0,09	<b>1,04</b>	<b>0,29</b>	<b>0,35</b>
Kelj (list)	0,29	<b>16,6</b>	<b>82,3</b>	2,43	6,61	0,05	0,03	<b>0,34</b>	<b>0,27</b>	<b>0,38</b>
Kelj (korijen)	0,23	<b>10,0</b>	<b>54,7</b>	2,42	4,55	0,03	0,02	<b>0,39</b>	<b>0,08</b>	<b>0,14</b>

Repa (list)	0,37	<b>5,41</b>	<b>117</b>	2,11	7,28	0,06	0,04	<b>0,45</b>	<b>0,35</b>	<b>0,56</b>
Repa (korijen)	0,04	0,59	5,96	1,40	2,07	0,06	0,03	0,08	<b>0,09</b>	<b>0,61</b>

Posebna pažnja posvećena je selenu u analiziranom povrću jer su njegove razine povećane u Raškom ugljenu (MEDUNIĆ i sur., 2018a, b, c) te vrtnom tlu (tablica 5). KLAPEC i sur. (2004) proveli su istraživanje na hrvatskim lokalitetima i utvrdili sljedeće vrijednosti Se u povrću (mg / kg svježe težine): kupus, mrkva i crvena repa 0,008; luk 0,012; češnjak 0,057; peršin 0,009; krumpir 0,007 i celer 0,014. U usporedbi s njima, analizirano povrće sa područja grada Raše pokazalo je do 20 puta povećanje razine Se. Istraživanje iz Grčke (PAPPA i sur., 2006) pokazalo je u sljedećim biljkama vrijednosti Se (mg / kg svježe težine ): mrkva 0,006; celer 0,002; češnjak 0,0137; salata 0,0024; luk 0,0073; peršin 0,0072 i rajčica 0,0023. U usporedbi s Grčkim povrćem, analizirano povrće grada Raše pokazalo je čak 50 puta povećanu razinu Se. Najviše vrijednosti Se (tablica 5) utvrđene su za češnjak i repu (MEDUNIĆ i sur., 2021).

Osim domaćeg bilja istraživanje je provedeno i na divljim vrstama bilja. Razine Se, Mo, V i U u plodovima smokve (*Ficus carica*) i tri divlje biljne vrste, tj. bazga (*Sambucus*), kopriva (*Urtica*) i stolisnik (*Achillea*), prikazane su u tablici 6. U Hrvatskoj se navedene tri samonikle biljke obično suše i koriste za pripremu čaja. Budući da koncentracije Se u tim proizvodima nisu zabilježene niti za mediteranske zemlje, a i ostale dijelove svijeta, vrijednosti u tablici 5, zajedno s objavljenim u Hrvatskoj (KLAPEC i sur., 2004) i Tajlandu (SIRICHAKWAL i sur., 2005) korištene su za međusobne usporedbe.

Tablica 6. Razine elemenata u tragovima (mg / kg svježe težine) u različitim dijelovima smokve i divljeg raslinja

	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>	<b>U</b>
Smokva (plod)	0,053	0,042	0,0023	0,0001
Smokva (list)	0,205	0,097	0,0609	0,0016
Smokva (plod)	0,052	0,035	0,0019	0,0001
Smokva (list)	0,188	0,095	0,0566	0,0016
Bazga (cvijet)	0,229	0,631	0,0131	0,0005
Bazga (stabljika)	0,214	0,417	0,0326	0,0012
Bazga (cvijet)	0,228	0,638	0,0119	0,0004
Kopriva (list)	0,468	1,226	0,0187	0,0005
Kopriva (list)	0,382	1,800	0,0264	0,0007
Stolisnik (cvijet)	0,059	0,265	0,0095	0,0002
Stolisnik (stabljika)	0,039	0,093	0,0031	0,0001
Stolisnik (stabljika)	0,042	0,106	0,0042	0,0002

Prilikom usporedbe razina elemenata u tragovima potrebno je biti oprezan jer je riječ o nekoliko zemalja, različitim zemljopisnih karakteristika i različitih biljnih vrsta. Ipak, KLAPEC i sur. (2004) navode sljedeće vrijednosti Se u voću (mg / kg svježe težine): jabuka 0,008; šljiva 0,009; grožđe 0,013 i breskva 0,011. U usporedbi s njima, analizirano Raško voće, odnosno smokva, pokazalo je povećanje razine Se do šest puta. SIRICHAKWAL i sur. (2005) izvijestili su o sljedećim vrijednostima Se u voću (mg / kg svježe težine): banana i jabuka 0,003; grožđe i guava 0,001; mango 0,006 i papaja 0,012. U usporedbi s njima, analizirane smokve iz Raše pokazale su porast razina Se od četiri do 50 puta. Slično povrću (tablica 5), smokve su imale veće koncentracije Se u lišću. Razine Se u bazgi bile su slične u dijelovima cvijeta i stabljike, a gotovo identične salati iz Raše

(tablica 5). Razine Se u koprivi bile su slične luku, češnjaku i peršinu iz Raše (tablica 5) te su razine u cvijetu i stabljici stolisnika slične onima u koprivi. SASMAZ i sur. (2015) istraživali su unos i transport Se iz tla u dvanaest divljih biljnih vrsta u rudarskom području u Gumuskoyu (Turska). Njihovi rezultati pokazuju da je svih dvanaest biljnih vrsta imalo sposobnost prenošenja Se iz korijena u izdanak. Razine Se u prikupljenim biljkama iz Raše (uzgajane i samonikle) ukazuju na njihov fitoremedijacijski potencijal koji su razradili SASMAZ i sur. (2015). Razine Mo u divljim biljkama iz Raše također su bile vrlo sličnih vrijednosti Mo u Raškom povrću. Usporedbom razina Mo koprive s objavljenim vrijednostima salate, krumpira i luka (KABATA-PENDIAS, 2010) vidi se povećanje 60-600 puta. Što se tiče V, prema KABATA-PENDIAS (2010) izražene su sljedeće vrijednosti (mg / kg svježe težine): kupus 0,008; salata 0,005 i jabuka 0,0001. U usporedbi s njima koncentracije V u Raškoj smokvi povećane su 20 puta, dok su u slučaju koprive povećane tri puta. Razine U, u analiziranom samoniklom bilju, uspoređene su s odgovarajućim rezultatima prema ANKE i sur. (2009), ali samo približno, jer su njihove prijavljene razine izražene na suhoj težini. Razine U (mg / kg suhe težine) iz rudarskih i kontrolnih mjesta bile su sljedeće: zelena salata 0,073 i 0,034; peršin 0,054 i 0,028; krastavac 0,0085 i 0,007; jabuka 0,0028 i 0,0027; luk 0,004 i 0,005. Budući da sadržaj vode u voću i povrću može biti veći od 90-95%, vrijednosti U, u Raškom divljem bilju, bile su uglavnom niže. Iz tablice 6 jasno je da su smokve u svom lišću nakupile više selena Se, Mo, V i U nego u plodovima, dok su u ostalom bilju vrijednosti bile slične između stabljika i cvjetova s obzirom na razinu elemenata u tragovima (MEDUNIĆ i sur., 2021).

Koncentracije Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd i Pb u analiziranim vrstama voća i samoniklim biljkama prikazane su u tablici 7. Usporedbom vrijednosti elemenata u tragovima u bazgi, koprivi i stolisniku sa odgovarajućim biljkama (tablica 6), može se reći da su bile niže u slučaju Cr, Mn i Fe te niže ili jednake u slučaju Cu i Zn, a mnogo niže za As, Cd i Pb. Usporedbom vrijednosti elemenata u tragovima u smokvama s odgovarajućim voćem (jabuka i naranča) (KLAPEC i sur., 2004), utvrđeno je da je samo As imao puno niže vrijednosti, Pb jednake, Cd jednake ili povišene, dok su ostali elementi bili povišeni (Mn, Cu, Cr, Fe i Zn) u Raškim biljkama.



Tablica 7. Razine elemenata u tragovima (mg / kg svježe težine) u različitim dijelovima smokve i samoniklog bilja

	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
Smokva (plod)	0,06	0,66	8,20	0,42	3,78	0,003	0,008	0,002
Smokva (list)	0,08	5,0	39,3	0,70	8,20	0,008	0,008	0,47
Smokva (plod)	0,05	0,62	7,60	0,47	4,24	0,001	0,008	0,002
Smokva (list)	0,06	4,60	35,8	0,68	8,36	0,007	0,008	0,04
Bazga (cvijet)	0,01	4,12	10,7	1,61	6,59	0,002	0,001	0,009
Bazga (stabljika)	0,03	2,97	22,4	1,17	12,0	0,006	0,001	0,016
Bazga (cvijet)	0,01	4,20	10,5	1,57	6,60	0,002	0,000	0,015
Kopriva (list)	0,03	6,12	21,8	4,57	8,72	0,003	0,001	0,028
Kopriva (list)	0,06	6,66	28,1	4,34	8,96	0,005	0,001	0,041
Stolisnik (cvijet)	0,01	2,27	14,7	2,92	11,8	0,003	0,029	0,007
Stolisnik (stabljika)	0,12	1,05	13,1	1,10	3,36	0,001	0,010	0,004
Stolisnik (stabljika)	0,08	1,12	10,0	1,25	4,00	0,001	0,010	0,005

## 6. Rasprava

Uspoređujemo li dobivene vrijednosti sa zakonskim i svjetskim podacima o PTE-ima u tlu (KABATA-PENDIAS, 2010), samo su Se i Mo bili povećani u vrtnom tlu. Vrijednosti Se u vrtnom tlu mogu se usporediti s razinama Se (3-10 mg/kg) u tehnogenom tlu koje su objavili MEDUNIĆ i sur. (2018a, b, c) i FIKET i sur. (2019). Slično tome, SASMAZ (2009) je izvijestio o razinama Se u tlu iz rudarskog područja Keban Pb-Zn-F u Turskoj, u rasponu od 0,1 do 6,5 mg/kg (srednja vrijednost: 1,35 mg/kg). Autor je pronašao najveću koncentraciju Se (6,5 mg/kg) za uzorak tla uzet iz mineralizirane žile.

Potencijalno toksične elemente usjevi mogu iz tla unijeti izravno putem lista ili mladice, posebno ukoliko se nalaze uz sami izvor onečišćenja, te putem korijenja iz tla – unosom vode (KABATA-PENDIAS, 2010).

Element Cd akumulira se u korijenu, lišću, plodu te sjemenu biljke. Rastu li u okolišu onečišćenom Cd, u kupusu, repu, krumpiru te salati, pronaći ćemo najveće razine. U biljkama poput salate i repe, također možemo očekivati visoke razine Pb. Element Hg će biljke jako slabo nakupiti u svoja tkiva, a As će put prema biljkama pronaći kroz usvajanje vodom, te ovisno o razini koja se nalazi u samom tlu. Element Ni će se nakupljati u lišću i sjemenju biljaka, dok je Zn u prirodi vrlo rijedak te u vrlo kiselim tlima može se očekivati da će ga biljke nakupljati.

Prilikom istraživanja razina potencijalno toksičnih elemenata potrebno je odrediti odnos između povrća i tla na kojem je uzgajano, odnosno procijeniti koeficijent akumulacije (AC) prema formuli:

$$AC = C(\text{korijen, list, gomolj}) / C(\text{tlo})$$

pri čemu je prvi C koncentracija elementa u različitim dijelovima biljke, dok je drugi C koncentracija elementa u tlu.

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 selena Se i one mogu koncentrirati Se do krajnje visokih razina koje mogu biti toksične za ljude i životinje. Biljke se 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).

U većini tala koncentracije Se 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, 2010). Veće koncentracije Se pojavit će se u šumskim tlima, tlima bogatima organskom tvari, vulkanskim tlima i močvarnim područjima koja mogu imati nekoliko tisuća puta veće koncentracije Se (primjer Velike Britanije) te biti štetne za biljke, a na kraju i čovjeka.

Ovime, rezultati ovog rada zahtijevaju daljnja motrenja i istraživanja u kontekstu najnovijih znanstvenih i tehnoloških činjenica s ciljem poboljšanja kvalitete okoliša (MEDUNIĆ i sur., 2018d, 2019).

## **7. Zaključak**

Provedeno istraživanje pokazalo je da domaće povrće te samoniklo raslinje i smokve s područja grada Raše ima povišene razine Se, U, Mo i V. To je posljedica ostavštine onečišćenja lokalnog okoliša česticama raškog ugljena koji je obogaćen dotičnim elementima. Selen je esencijalni element za živi svijet, ali vrlo toksičan pri povišenim koncentracijama u okolišu. U usporedbi s hrvatskim i grčkim povrćem (niske do normalne razine Se), raško povrće pokazalo je povišene vrijednosti 20 odnosno 50 puta. Daljnja istraživanja trebala bi pružiti bolji uvid u biokemijske mehanizme autohtonih biljaka u smislu fitoremedijacije s ciljem poboljšanja kvalitete okoliša područja Raše.

## 8. Literatura

- ADRIANO, D.C. (1986): Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer, Berlin. 533 str.
- ALLOWAY, B.J. (1990): Heavy Metals in Soils. John Wiley and Sons, New York, 29–39 str.
- ANKE, M., SEEBER, O., MULLER, R., SCHAFER, U., ZERULL, J. (2009): Uranium transfer in the food chain from soil to plants, animals and man. *Chemie der Erde*, 69, 75–90.
- BAŠIĆ, F. (2013): The Soils of Croatia. Springer, Netherlands, 197 str.
- BAÑUELOS, G.S., AJWA H.A. (1999): Trace elements in soils and plants: An overview. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34:4, 951–974, DOI: 10.1080/10934529909376875
- BROADLEY, M., BROWN, P., CAKMAK, I., MA, J.F., RENGEL, Z., ZHAO, F. (2012): Beneficial elements. U: Marschner, P. (ur.): *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*, 3rd edition – Elsevier Ltd., 249–269.
- BURNS, R.G., DICK, R.P. (2002): *Enzymes in the Environment: Activity, Ecology, and Applications*. Marcel Dekker, New York, 640 str. DOI: 10.1201/9780203904039
- CHANEY, R.L., GIORDANO, P.M. (1977): Soils for Management of Organic Wastes and Waste Waters. American Society of Agronomy, Madison, 234–279 str.
- CHOU, C.L. (1997): Geologic factors affecting the abundance, distribution, and speciation of sulfur in coals. U: *Proceedings of the 30th International Geological Congress*, (ur.: Qi Y.), 18 (B), 47–57.
- ĆOSOVIĆ, V., DROBNE, K., 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., MORO, A. (2006): Orthophragminids and associated fossils in paleogeographic interpretation of transitional beds (Croatia). U: de Souza Carvalho, I. i Koutsoukos, E.A.M. (ur.): *Anuario do Instituto de Geociencias - UFRJ*. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 29/1, 647–648.

- DAI, S., REN, D., CHOU, C-L., FINKELMAN, R., SEREDIN, V., ZHOU, Y. (2012): Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*, 94, 3–21.
- DAI, S., SEREDIN, V.V., WARD, C. R., HOWER, J.C., XING, Y., ZHANG, W., SONG, W., WANG, P. (2015): Enrichment of U–Se–Mo–Re–V in coals preserved within marine carbonate successions: geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China. *Mineral Deposits*, 50, 159–186.
- DAI, S., XIE, P., JIA, S., WARD, C.R., HOWER, J.C., YAN, X., FRENCH, D. (2017): Enrichment of U-Re-V-Cr-Se and rare earth elements in the Late Permian coals of the Moxinpo Coalfield, Chongqing, China: Genetic implications from geochemical and mineralogical data. *Ore Geology Reviews*, 80, 1–17.
- DVORŠČAK, M., STIPIČEVIĆ, S., MENDAŠ, G., DREVENKAR, V., MEDUNIĆ, G., STANČIĆ, Z., 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.
- ESPITIA-PÉREZ, L., ARTEAGA-PERTUZ, M., SOTO, J.S., ESPITIA-PÉREZ, P., SALCEDO-ARTEAGA, S., PASTOR-SIERRA, K., GALEANO-PÁEZ, C., BRANGO, H., DA SILVA, J., HENRIQUES, J.A.P. (2018): Geospatial analysis of residential proximity to open-pit coal mining areas in relation to micronuclei frequency, particulate matter concentration, and elemental enrichment factors. *Chemosphere*, 206, 203–216.
- FIKET, Ž., MEDUNIĆ, G., KNIEWALD, G. (2016): Rare earth element distribution in soil nearby thermal power plant. *Environmental Earth Sciences*, 75, 7, 1–9.
- FIKET, Ž., MEDUNIĆ, G., FURDEK TURK, M., 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., VIDAKOVIĆ-CIFREK, Ž., JEZIDŽIĆ, P., 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
- FIKET, Ž., PETROVIĆ, M., MEDUNIĆ, G., IVOŠEVIĆ, T., FIKET, T., XU, L., WANG, Y., DING, S. (2021): Evaluation of the Potential Release Tendency of Metals and Metalloids from the Estuarine Sediments: Case Study of Raša Bay. *Molecules*, 26, 21; 6656, 15, DOI:10.3390/molecules26216656
- FÖRSTNER, U. (1995): *Metal Speciation and Contamination of Soil*. Boca Raton, CRC 1–33 str.
- GEDROIT, K.K. (1984): *Chemistry of Irrigated Soils*. Van Nostrand Reinhold, New York, 238–247 str.
- GENG, V. (2020): Razine selena i metala u tragovima u povrću uzgojenom na području zagađenom Raškim ugljenom i pepelom. *Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb*, 22 str.
- HALAMIĆ, J. (2009): Uvod. U: Halamić, J. i Miko, S. (ur.): *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, 9–10, Zagreb.
- HAMRLA, M. (1960): K razvoju in stratigrafiji produktivnih liburnijskih plasti Primorskega krasa. *Rudarsko-Metalurški zbornik*, 3, 203–216.
- HASANUZZAMAN, M., NAHAR, K., FUJITA, M. (2014): Silicon and Selenium: Two Vital Trace Elements that Confer Abiotic Stress Tolerance to Plants. U: Ahmad, P. (ur.): *Emerging Technologies and Management of Crop Stress Tolerance*, Vol.: 1, DOI: 10.1016/B978-0-12-800876-8.00016-3
- HOWER, J.C., TRIMBLE, A.S., EBLE, C.F., PALMER, C.A., KOLKER, A. (1999): Characterization of fly ash from low-sulfur and high-sulfur coal sources: partitioning of carbon and trace elements with particle size. *Energy Sources* 21, 511–525.
- HOWER, J.C., EBLE, C.F., DAI, S., BELKIN, H.E. (2016): Distribution of rare earth elements in eastern Kentucky coals: Indicators of multiple modes of enrichment? *International Journal of Coal Geology*, 160–161, 73–81.
- IVANIĆ, M., FIKET, Ž., MEDUNIĆ, G., FURDEK TURK, M., MAROVIĆ, G., SENČAR, J., KNIEWALD, G. (2019): Multi-element composition of soil, mosses and mushrooms and assessment of natural and artificial radioactivity of a pristine temperate rainforest system (Slavonia, Croatia). *Chemosphere*, 215, 668–677.

- JAMES, L.F., SHUPE, J.L. (1984): Selenium poisoning in livestock. *Rangelands* 6(2), 64–67.
- KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. (2001): *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 403 str.
- KABATA-PENDIAS, A. (2004): Soil-Plant Transfer of Trace Elements – An Environmental Issue. *Geoderma*, 122, 143–149.
- KABATA-PENDIAS, A., MUKHERJEE, A.B. (2007): *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 550 str.
- KABATA-PENDIAS, A. (2010): *Trace elements in soils and plants*. 4th edition. CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 548 str.
- KLAPEC, T., MANDIĆ, M.L., GRGIĆ, J., PRIMORAC, LJ., IKIĆ, M., LOVRIĆ, T., GRGIĆ, Z., HERCEG, Z. (1998): Daily dietary intake of selenium in eastern Croatia. *Science of The Total Environment*, 217, 127–136.
- KLAPEC, T., MANDIĆ, M.L., GRGIĆ, J., PRIMORAC, LJ., PERL, A., KRSTANOVIĆ, V. (2004): Selenium in selected foods grown or purchased in eastern Croatia. *Food Chemistry*, 85, 445–452.
- KOLLER, L.D., EXON, J.H. (1986): The two faces of selenium deficiency and toxicity are similar in animals and man. *Canadian Journal of Veterinary Research*, 50, 297–306.
- LEMLY, A.D. (1997): Environmental implications of excessive selenium: a review. *Biomedical and Environmental Sciences*, 10, 415–435.
- 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., MIKAC, I. (2016a): 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., RAĐENOVIĆ, 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*, 34, 27–45.
- MEDUNIĆ, G., KUHARIĆ, Ž., FIKET, Ž., BAJRAMOVIĆ, M., SINGH, A.L., KRIVOVLAVEK, A., KNIEWALD, G., DUJMOVIĆ, L. (2018a): 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. *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., BAJRAMOVIĆ, M. (2018b): 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., KNIEWALD, G. (2018c): 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., MONDOL, D., RAĐENOVIĆ, A., NAZIR, S. (2018d): Review of the latest research on coal, environment, and clean technologies. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 33, 41, 13–21.
- MEDUNIĆ, G., SINGH, P.K., SINGH, A.L., RAI, A., RAI, S., JAISWAL, M.K., OBRENOVIĆ, Z., PETKOVIĆ, Z., 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, 7; 1419–1440.
- MEDUNIĆ, G., GRIGORE, M., DAI, S., BERTI, D., HOCELLA, M.F., MASTALERZ, M., VALENTIM, B., GUEDES, A., HOWER, J.C. (2020a): Characterization of superhigh-organic-sulfur Raša coal, Istria, Croatia, and its environmental implication. *International Journal of Coal Geology*, 217, 103344, DOI:10.1016/j.coal.2019.103344

- MEDUNIĆ, G., BUCKOVIĆ, D., PREVENDAR CRNIĆ, A., BITUH, T., GAURINA SRČEK, V., RADOŠEVIĆ, K., BAJRAMOVIĆ, M., ZAGORELEC, Ž. (2020b): 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., BILANDŽIĆ, N., SEDAČ, M., FIKET, Ž., PREVENDAR CRNIĆ, A., GENG, V. (2021): Elevated selenium levels in vegetables, fruits, and wild plants affected by the Raša coal mine water chemistry. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 36(1), 1–13, DOI: 10.17794/rgn.2021.1.1
- MORTVEDT, J.J., COX, F.R., SHUMAN, L.M., WELCH, R.M. (1991): *Micronutrients in Agriculture*. 2nd ed. Soil Science Society of America Journal, Madison, WI, 760 str.
- OREŠČANIN, V., BARIŠIĆ, D., LOVRENČIĆ, I., MIKELIĆ, L., ROŽMARIĆ MAČEFAT, M., PAVLOVIĆ, G., LULIĆ, S. (2005): The influence of fly and bottom ash deposition on the quality of Kastela Bay sediments. *Environmental Geology*, 49; 53–64.
- OREŠČANIN, V., MEDUNIĆ, G., TOMAŠIĆ, N., ČOSOVIĆ, V., LOVRENČIĆ MIKELIĆ, I., KAMPIĆ, Š., URLIĆ, J. (2009): The influence of aluminium industry and bedrock lithology on the oxide content in the urban soil of Sibenik, Croatia. *Environmental Earth Sciences*, 59(3); 695–701.
- OREŠČANIN, V., KOLLAR, R., BUBEN, K., LOVRENČIĆ MIKELIĆ, I., KOLLAR, K., KOLLAR, M., MEDUNIĆ, G. (2012): Chemical and radiological characterization of fly and bottom ash landfill of the former sulfate pulp factory Plaski and its surroundings. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47(11); 1592–1606.
- PANTIĆ, N., NIKOLIĆ, P. (1973): *Ugalj – geneza, sastav i osobine, ugljonosni sedimenti, slojevi uglja, ležišta uglja*. Naučna knjiga, Beograd, 561 str.
- PAPPA, E.C., PAPPAS, A.C., SURAI, P.F. (2006): Selenium content in selected foods from the Greek market and estimation of the daily intake. *Science of The Total Environment*, 372, 100–108.
- PETROVIĆ, M., FIKET, Ž., MEDUNIĆ, G., CHAKRAVARTY, S. (2022): Leaching capacity of inorganic constituents from SHOS coal ash and slag unregulated waste

- deposit: mineralogical and geochemical constraints. *Environmental science and pollution research*, 29, 46916–46928, DOI:10.1007/s11356-022-19074-5
- PREVENDAR CRNIĆ, A., DAMIJANIĆ, D., BILANDŽIĆ, N., SEDAK, M., MEDUNIĆ, G. (2022): Enhanced levels of hazardous trace elements (Cd, Cu, Pb, Se, Zn) in bird tissues in the context of environmental pollution by Raša coal. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 37(1), 19–30, DOI:10.17794/rgn.2022.1.3.
- RADIĆ, S., MEDUNIĆ, G., KUHARIĆ, Ž., ROJE, V., MALDINI, K., VUJČIĆ, V., KRIVOHLAVEK, A. (2018): The effect of hazardous pollutants from coal combustion activity: Phytotoxicity assessment of aqueous soil extracts. *Chemosphere*, 199, 1; 191–200.
- RAĐENOVIĆ, A., MEDUNIĆ, G., SAIKIA, B. (2017): Comparative review of Croatian and Indian air pollution studies with emphasis on pollutants derived by coal combustion. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 32, 1; 33–43.
- RAYMAN, M.P. (2008): Food-chain selenium and human health: emphasis on intake. *British Journal of Nutrition*, 100, 254–268.
- REILLY, C. (1996): *Selenium in Food and Health*, London: Blackie Academic and Professional, 352 str.
- SANTA-MARIA, G.E., COGLIATTI, D.H. (1998): The regulation of zinc uptake in wheat plants. *Plant Science*, 137, 1–12.
- SASMAZ, A. (2009): The distribution and accumulation of selenium in root and shoot of the plants naturally grown in the soils of Keban's Pb-Zn-F mining area, Turkey. *International Journal of Phytoremediation*, 11, 385–395.
- SASMAZ, M., AKGUL, B., SASMAZ, A. (2015): Distribution and accumulation of selenium in wild plants growing naturally in the Gumuskoy (Kutahya) Mining Area, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94, 598–603.
- SASMAZ, M., OBEK, E., SASMAZ, A. (2019): Bioaccumulation of cadmium and thallium in Pb-Zn tailing waste water by *Lemna minor* and *Lemna gibba*. *Applied Geochemistry*, 100, 287–292.
- SINGH, A.L., SINGH, P.K., SINGH, M.P., KUMAR, A. (2015): Environmentally sensitive major and trace elements in Indonesian coal and their geochemical

- significance. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37, 1836–1845.
- SIRICHAKWAL, P.P., PUWASTIEN, P., POLNGAM, J., KONGKACHUICHA, R. (2005): Selenium content of Thai foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 47–59.
- STANČIĆ, Z., VUJEVIĆ, D., GOMAZ, A., BOGDAN, S., VINCEK, D. (2016): Detection of heavy metals in common vegetables at Varaždin City Market, Croatia. *Archive of Industrial Hygiene and Occupational Medicine*, 67, 340–350, DOI: 10.1515/aiht-2016-67-2823
- ŠIKIĆ, D., POLŠAK, A. (1973): Tumač osnovne geološke karte Jugoslavije 1:100 000, list Labin. Institut za geološka istraživanja Zagreb (1963), Savezni geološki zavod, Beograd, 50 str.
- VELIĆ, I., TIŠLJAR, 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. U: Vlahović, I., Tišljari, J. (ur.): *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.
- WHITE C.M., DOUGLAS L.J., ANDERSON R.R., SCHMIDT C.E., GRAY R.J. (1990): Organosulfur constituents in Rasa coal. In *Geochemistry of sulfur in fossil fuels* (U: Orr W. i sur.), ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington, DC, 429, 261–286.
- YANG, G.Q., WANG, S.Z., ZHOU, R.H., SUN, S.Z. (1983): Endemic selenium intoxication of humans in China. *American Journal of Clinical Nutrition*, 37, 872–881
- YUDOVICH, Y.E., KETRIS, M.P. (2006): Selenium in coal: a review. *International Journal of Coal Geology*, 67, 112–126.

## Internetski izvori:

- [1] 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](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html) (pristupljeno 04.09.2020.)
- [2] NARODNE NOVINE (2001): Pravilnik o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda, NN 91/2001, [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2001\\_10\\_91\\_1558.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2001_10_91_1558.html) (pristupljeno 05.12.2020.)
- [3] 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](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_02_16_283.html) (pristupljeno 21.12.2018.)
- [4] NARODNE NOVINE (2008): Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, NN 154/2008, [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008\\_12\\_154\\_4198.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_12_154_4198.html) (pristupljeno 05.12.2020.)