Procjena rizika po zdravlje ljudi Labinštine izazvanog inhalacijom, ingestijom ili dermalnom izloženošću tlu zagađenom višestojetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima (Istarski ugljenokop Raša)

Srkoč, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:852670

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

Mateja Srkoč

Procjena rizika po zdravlje ljudi Labinštine izazvanog inhalacijom, ingestijom, ili dermalnom izloženošću tlu zagađenom višestoljetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima (Istarski ugljenokopi Raša)

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2017.

Ovaj rad je izrađen na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Gordane Medunić. Rad je predan na ocjenu Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra znanosti o okolišu.

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Gordani Medunić ponajviše na strpljenju i na pomoći koju mi je pružila tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Zorani Kljaković-Gašpić i dr. sc. Tomislavu Bituhu sa Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada na pomoći prilikom računanja procjene rizika po zdravlje ljudi.

Zahvaljujem obitelji što mi je pružila mogućnost studiranja, ponajviše majci, ocu, baki i bratu koji su vjerovali u mene i bili mi glavna podrška.

Zahvaljujem svim prijateljima koji su uz mene već godinama. Barbari Štimac, Ines Grgurić, Ivi Štefančić i Mariji Švec posebno hvala na svemu.

Zahvaljujem svim prijateljima iz kazališta „Vidra“.

Zahvaljujem svim profesorima i kolegama s fakulteta zbog kojih sam naučila mnogo o timskom radu i prijateljstvu.

Hvala Vam svima!

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

Diplomski rad

Procjena rizika po zdravlje ljudi Labinštine izazvanog inhalacijom, ingestijom, ili dermalnom izloženošću tlu zagađenom višestoljetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima (Istarski ugljenokopi Raša)

Mateja Srkoč

Rad je izrađen: Geološki odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Sažetak: U kemijskom laboratoriju MPZ-a, na odabranim tlima iz okolice Labina i Raše (Labinština), obavljene su sljedeće geokemijske analize: određivanje sadržaja karbonata u tlu, CEC (kationski izmjenjivački kapacitet), pH, i LOI (gubitak žarenjem). Na temelju koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u tlu (izmjerenih u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar), izračunata je procjena rizika po zdravlje ljudi Labinštine izazvanog inhalacijom, ingestijom, ili dermalnom izloženošću tlu zagađenom višestoljetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima. Zbog povišenih koncentracija nekih metala u tlu, bilo je nužno obaviti ovu vrstu izračuna. Cilj rada je upoznavanje s geokemijskim metodama istraživanja okoliša, te određivanje kancerogenog i nekancerogenog rizika po zdravlje ljudi Labinštine kao posljedica kontakta s česticama zagađenog tla koje je bilo pod višestoljetnim utjecajima iskapanja i sagorijevanja Raškog ugljena te prateće metalne industrije.

Ključne riječi: potencijalno toksični elementi, procjena rizika, Raški ugljen, tlo

Rad sadrži: 87 stranica, 9 slika, 10 tablica, 169 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj biološkoj knjižnici

Mentor: Gordana Medunić, izv. prof. dr. sc.

Ocjenjivači: Jasenka Sremac, prof. dr. sc.

Željka Vidaković-Cifrek, izv. prof. dr. sc.

Sanja Faivre, prof. dr. sc.

Rad prihvaćen: 13. 10. 2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduation Thesis

Human health risk assessment of Labin city area caused by inhalation, ingestion, or dermal exposure to soil contaminated with mining and industrial activities through the centuries (Istrian coal mines Raša)

Mateja Srkoč

Thesis completed in: University of Zagreb, Faculty of Science, Division of Geology.

Abstract: The following geochemical analyzes were made in the chemical laboratory of the geology department, on selected soils from the Labin city area: the determination of carbonate content in the soil, CEC (cation exchange capacity), pH, and LOI (burning loss). Based on the concentration of potentially toxic elements in the soil (measured in the Public Health Institute dr. Andrija Štampar), an assessment of the health risks for people in Labin caused by inhalation, ingestion, or dermal exposure to contaminated soil was calculated. Because of the high concentrations of some metals in the soil, it was necessary to do this type of calculation. The aim of this paper is to discuss geochemical environmental research methods and to determine the carcinogenic and non-cancerous risk to human health of Labin city area as a consequence of the contact with the particles of polluted soil under the multi-century effects of excavation and combustion of coal and related metal industries.

Keywords: potentially toxic elements, risk assessment, Raša coal, soil
Thesis contains: 87 pages, 9 figures, 10 tables, 169 references
Original in: Croatian
Thesis deposited in: Central Biological Library
Supervisor: Dr. Gordana Medunić, Assoc. Prof.
Reviewers: Dr. Jasenka Sremac, Assoc. Prof.
Dr. Željka Vidaković-Cifrek, Assoc. Prof.
Dr. Sanja Faivre, Assoc. Prof.
Thesis accepted: 13. 10. 2017.

Sadržaj:

1. UVOD 1
   1.1. Povijest rudarenja na području Labinštine 1
   1.2. Utjecaj rudarenja na zdravlje ljudi 2
   1.3. Ciljevi istraživanja 3
2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA 5
   2.1. Geografski smještaj 5
   2.2. Klimatološka obilježja 6
3. GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 7
   3.1.1. Geomorfološke karakteristike 8
   3.1.2. Tektonika 10
   3.1.3. Pregled mineralnih sirovina 10
   3.1.4. Hidrogeološke karakteristike 11
4. GEOKEMIJA 12
   4.1.1. Obilježja urbanog tla 12
   4.1.2. Toksičnost elemenata 14
   4.1.3. Svojstva potencijalno toksičnih elementa prisutnih u tlu 15
5. ZDRAVLJE I OKOLIŠ 23
   5.1.1. Stanje okoliša na području Labinštine 24
   5.1.2. Zdravstveno-ekološki standardi okoliša 25
   5.1.3. Utjecaj metala na zdravlje ljudi 28
   5.1.4. Procjena rizika 32
6. MATERIJAL I METODE 34
   6.1. Određivanje fizikalno-kemijskih parametara tla 34
   6.2. Procjena rizika po zdravlje ljudi (HHRA) 41
   6.2.1. Preduvjeti za računanje procjene rizika po zdravlje ljudi 42
   6.2.2. Računanje procjene rizika po zdravlje ljudi 45
7. REZULTATI 48
   7.1. Fizikalno-kemijski parametri tla 48
   7.2. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlu 49
   7.3. Kvocijent opasnosti (HQ) za sva tri puta unosa u organizam 52
   7.4. Indeks rizika (HI) za potencijalno toksične elemente u tlu 53
   7.5. Kancerogeni rizik (RI) za potencijalno toksične elemente u tlu 54

8. RASPRAVA 56
9. ZAKLJUČAK 64
10. LITERATURA 65
11. ŽIVOTOPIS 84

1. UVOD

Istraživati rudarsku kulturu i utjecaj na zdravlje čovjeka na najvećem hrvatskom poluotoku znači prvenstveno baviti se područjem Labinštine i višestoljetnim iskapanjem ugljena na dijelu istočne obale Istre. Iako tema rudarstva sama po sebi nije nova, posebice na domaćem znanstvenom terenu, ono što je čini inovativnom jesu pristup materiji i problematici te istraživačka metodologija, što nužno uvjetuje promjenu iz koje se sagledava i interpretira industrijska prošlost (Matošević, 2011).

1.1. Povijest rudarenja na području Labinštine

Višestoljetna snaga rudarenja na području Labinštine prodire gotovo u sve aspekte života: od jezika, arhitekture, kulture do sporta upravo iz razloga jer su Istarski ugljenokopi direktno ili indirektno i omogućili njihovo nastajanje i djelovanje kao ekonomski generator tog područja od početka 20. stoljeća do 70–ih godina, kada ostale grane industrije kao i turizam postaju osnovne privredne djelatnosti (Matošević, 2011).

Labinski bazen ugljena nije jako velik obujmom, ali ima izrazito veliku koncentraciju rude na malom području, a sastavni je dio glavnih istarskih ležišta koje se nalaze u središnjoj paleogenoj sinklinali, usporedo protegnutih s Dinaridima od Trsta do Pićana. Smatra se da je prije stotinu milijuna godina Istra bila laguna bogatog biljnog i životinjskog svijeta te su se iz staloženog materijala organskog podrijetla na kraju kredne formacije i paleocena stvarali slojevi ugljena (Fonović, 2000), to deblji što je sinklinala bila razvijenija (Vorano, 1998).

Na Labinštini je do zatvaranja ugljenokopa, prema procjenama, iskopano 40 milijuna tona ugljena koji je definiran, po svojstvu, kao kameni ugljen. On kao takav dugo sagorijeva, crne je boje i kalorične moći od 25 do 31 tisuću kJ/kg i sadrži 65-67 % ugljika i 8-10 % sumpora (Fonović, 2000), što je visok udio za okoliš štetne supstance te je to bio dodatan problem za njegovo plasiranje na svjetskom tržištu ugljena (Matošević, 2011).

Vađenje rude na području Labinštine (točnije u Krapnu) seže, sudeći po dokumentima, u godinu 1626., kada Filippo Veranzi dobiva koncesiju od mletačkog Vijeća. Povjesničari smatraju da je šećerana u Rijeci 1785. godine postala prvim stalnim kupcem krapanskog ugljena, čime je stvorena temeljna postavka za početak kontinuirane rudarske proizvodnje (Fonović, 2000). Tadašnji je upravitelj bio Francesco Merigo, a rudnik je zapošljavao 40-ak radnika koji su godišnje iskapali oko 560 tona ugljena. Rudnik je shodno promjenama političkih vlasti i sam bio podložan promjenama vlasnika i uprave. Već spomenutu mletačku upravu (od 1427. do 1797.), zamijenila je kratka prva austrijska uprava (od 1797. do 1805.) te

slijedi francuska uprava (od 1805. do 1813.) kada posjede preuzima Napoleonova vlast. Početak druge austrijske uprave (od 1813. do 1918.) obilježen je otvaranjem drugog rudnika 1813. godine u Prdolu kraj Plomina. U tom periodu, rudarenje na Labinštini bilo je sporedna djelatnost uz stočarstvo, ratarstvo, obrtništvo i trgovinu (Milevoj i Strenja, 1999). Rudnik Krapan je 1831. godine prešao iz vlasništva Carskog kraljevskog Povlaštenog društva u vlasništvo društva Jadranski rudnici, te se u tom periodu otvaraju nova okna i otkopi (1879. Vinež, te se gradi rudarsko naselje u Krapnu, a istoimeni rudnik se širi, dok se u Štalijama gradi pogon za preradu ugljene prašine). U to vrijeme, na Labinštinu pristižu ljudi iz svih dijelova Austro-Ugarske pa Labin s okolicom broji 15 307 stanovnika, dok je rudnik stalno ili povremeno zapošljavao oko 200 ljudi (Matošević, 2011).

Potkraj 1919. godine utemeljeno je u Labinu i Trstu Anonimno rudarsko društvo. Godine 1920. Istra ulazi u sastav Kraljevine Italije, gdje i ostaje do 1945. godine. Period najveće ekspanzije i proizvodnje ugljena bio je od 1936. do 1940. godine. Krajem 1939. godine otvara se u Labinu Rudarska tehnička škola. 1949. godine Istra ulazi pod Jugoslavensku upravu, te se osniva Rudarsko industrijska škola (RIS) u Vinežu i Radničko-kulturno-umjetničko društvo u Raši (Matošević, 2011).

Nakon 1945. godine, započinje masovno napuštanje rudnika (Vorano, 1998), a još veće napuštanje rudnika potaknuto je velikom nesrećom 1948. godine, kada su u jami Labin smrtno stradala 92 rudara. Termoelektrana Plomin otvorena je 1971. godine, a 1972. zatvara se jama Labin i time rudarstvo posustaje pred turizmom i industrijom (Fonović, 2000). Zbog naftne krize, 1975. godine otvara se novi otkop Ripenda-Plomin, što potiče nova ulaganja u ugljenokope. Osamostaljenjem Republike Hrvatske, rudnik je ponovno osjetio deficit radne snage. Konačan krah događa se 1999. godine, zatvaranjem posljednjeg ugljenokopa u Hrvatskoj – Tupljaka (Matošević, 2011).

1.2. Utjecaj rudarenja na zdravlje ljudi

Prema Durn i sur. (2006) uvođenje potencijalno toksičnih tvari u tlo može rezultirati oštećenjem ili gubitkom nekoliko funkcija tla i mogućim onečišćenjem vode. Prisutnost takvih tvari u tlu iznad određene razine višestruko povećava negativne posljedice za prehrambeni lanac, a time i za ljudsko zdravlje, te za sve tipove ekosustava i ostale prirodne resurse. Kako bi se ocijenilo moguće djelovanje potencijalno opasnih tvari na tlo, nije dovoljno bilježiti samo njihovu koncentraciju, nego i njihovo funkcioniranje u okolišu i mehanizme kojima djeluju na ljudsko zdravlje.

Rudarstvo i povezana industrijska postrojenja primjer su lokalnog zagađenja okoliša te predstavljaju rizik za tlo i vode. U rudarstvu taj rizik može biti povezan npr. s odlaganjem ili uklanjanjem jalovine, drenažom uslijed prerade sulfidne rude i korištenjem određenih kemijskih reagensa. Industrijska postrojenja tijekom svog djelovanja i nakon zatvaranja mogu biti glavni uzrok lokalnog onečišćenja (Durn i sur., 2006).

Potpuna novost na ovu temu je procjena rizika po zdravlje ljudi koji žive na području Labinštine. Ovaj diplomski rad daje potpuni pregled kako izračunati procjenu rizika po zdravlje ljudi (eng. Human Health Risk Assessment – HHRA) i na temelju dobivenih podataka prikazuje kako ti rezultati utječu na zdravlje djece i odraslih. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlu (S, Se, V, U, Hg, Sr, Cd, Cr, Pb, Cu i Zn) izmjerene su u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar, a zatim je izračunata procjena rizika po zdravlje djece i odraslih izazvanog inhalacijom, ingestijom, ili dermalnom izloženošću tlu Labinštine.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti ima li dugogodišnje rudarenje i industrija ugljena na području Labinštine utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi.

1.3. Ciljevi istraživanja

- Odrediti fizikalno-kemijske parametre tla
- Usporediti koncentracije elemenata u tlu za lokacije koje su potencijalno onečišćene s kontrolnim uzorcima i s maksimalno dopuštenim količinama onečišćujućih tvari u poljoprivrednom zemljištu
- Izračunati indekse rizika po zdravlje ljudi za nekancerogene i kancerogene učinke elementa u tlu
- Utvrditi potencijalnu opasnost po zdravlje ljudi od inhalacije, ingestije i dermalne izloženosti česticama tla

Prema Agenciji za zaštitu okoliša (AZO) cjeloviti sustav trajnog motrenja tla u Hrvatskoj do danas nije uspostavljen, premda su u prošlosti postojala brojna istraživanja u domeni temeljne pedologije u poljoprivredi i šumarstvu, opće proizvodnje bilja, ishrane bilja, mikrobiologije tla, te drugih tloznanstvenih disciplina koja su zapravo istraživanja promjena u fizikalnom, kemijskom i biološkom kompleksu tla. Isto tako, usporedno s razvitkom svijesti o značaju tla u ekološkom sustavu na nekim onečišćenim lokalitetima u Hrvatskoj su

organizirana i provedena istraživanja koja su za cilj imala odrediti intenzitet onečišćenja, ili pratiti kakvoću tla u određenom vremenskom razdoblju.

Postojeći podaci odnose se uglavnom na poljoprivredna i šumska tla, prikupljeni uzorci tla analizirani su korištenjem različitih analitičkih metoda, najčešće u okviru raznih znanstvenoistraživačkih projekata i studija, za različite potrebe ustanova ili, u slučaju onečišćenih tala, za potrebu sanacije posljedica ekoloških nesreća. Podaci se nalaze na mnogim lokacijama - u vladinim tijelima, znanstvenim ustanovama i drugdje. Većina povijesnih podataka nije pohranjena u digitalnom obliku, već samo u tiskanom obliku (AZO, 2015).

Svrha ovog istraživanja je lokalnim agencijama i službama, koje prate stanja koncentracija elemenata u tlu i zraku, usmjeriti pažnju na potencijalne rizike po zdravlje ljudi zbog povišenih koncentracija pojedinih potencijalno toksičnih elemenata u tlu na području Labinštine.

2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

2.1. Geografski smještaj

Područje Labinštine (sl. 1) nalazi se nekoliko desetaka kilometara sjeverno od najvećeg grada Istarskog poluotoka – Pule, na istočnoj strani obale koja vodi prema Kvarneru i Rijeci. Najveći grad tog područja je Labin, koji se tim imenom naziva tek od 1945. godine te sa svojom okolicom čini manji poluotok dugačak 23 i širok 13 kilometara. Istraživano područje na jugu graniči rijekom Rašom i zaljevom, na istoku Kvarnerom, na sjeveru Plominskim zaljevom dok ga na zapadu određuje isušeno Čepićko polje (Matošević, 2011).



Slika 1. Geografski smještaj istraživanog područja

Prema rezultatima popisa stanovništva (http://www.dzs.hr) iz 2011. godine, na području Labina živi 6 884 stanovnika, a zajedno sa ostalim naseljima 11 703, što predstavlja smanjenje u odnosu na 2001. godinu kad je bilo 12 426 stanovnika. Podaci govore da u naselju Rabac živi 1 390 stanovnika, Vinež broji 1 210 stanovnika, Kapelica 639, Presika 577, Marceljani 193 i Rogocana 140 stanovnika. Također, po novom sustavu popisivanja u odnosu na 2001. godinu sve susjedne općine bilježe pad stanovnika (Raša 3 197, Pićan 1 820, Kršan 2 958 i Sveta Nedelja 2 980 stanovnika) (http://www.labin.hr).

Sam Grad Labin sastoji se od dva dijela: starog dijela grada koji se nalazi na brežuljku na 320 metara nadmorske visine i novog dijela, naselja Podlabina. Labin, čije se staro ime Albona prvi put spominje u 2. st. prije Krista, danas je kulturno i administrativno središte. Ime Labin potječe iz predindoeuropskog naziva Aloon (čita se Aluon), a pretpostavlja se da znači „visoko naselje“ ili „naselje na brdu“. Kasnije je latinizirano u Alvona, pa u Albona i na kraju u ime Labin (http://www.labin.hr).

2.2. Klimatološka obilježja

Klima je umjereno topla vlažna klima, s prosječnom zimskom temperaturom od 6°C i prosječnom ljetnom temperaturom od 24°C. Prema Köppenovoj klasifikaciji klima, na ovom području je prisutna umjereno topla vlažna klima s vrućim ljetom (Cfa) i umjereno topla vlažna klima s toplim ljetom (Cfb) (Šegota i Filipčić, 1996).

Klima ovog područja nalazi se na granici umjerene kontinentalne i sredozemne klime i uvjetovana je brojnim faktorima (Filipčić, 2001). Vrlo je bitan geografski položaj Istre, jer iako je Istra relativno udaljena od Atlantika, osjeća se njegov utjecaj u obliku cirkulacije toplog i vlažnog zraka iz smjera zapada i sjeverozapada. Vrlo bitan je i utjecaj Jadranskog i Sredozemnog mora, koji ublažavaju utjecaj vrućeg i suhog zraka iz sjeverne Afrike. Na ovom području osjeća se i utjecaj kontinentalnih dijelova Europe. Suh i hladan zrak nošen burom dolazi na ovo područje preko Alpa i Dinarida i on može bitno sniziti temperaturu. Sjeveroistočne dijelove Istre karakteriziraju više nadmorske visine koje utječu na nešto nižu temperaturu i veću količinu padalina od ostatka poluotoka. Zato klimatske karakteristike ovog područja više odgovaraju gorskim uvjetima. Južni, obalni pojas poluotoka ima najviše temperature i prima najmanje oborina.

Karakteristični vjetrovi za ovo područje koji pušu zimi su bura (istok i sjeveroistok) i jugo (jugozapad). Pri stabilnom ljetnom vremenu, danju puše maestral (s mora prema kopnu), a po noći burin (s kopna prema moru) (Ogrin, 1995). Prevladavajući vjetrovi ovog područja pušu iz smjera istok-sjeveroistok u smjeru jugozapada (Ekonerg d.o.o., 2011), pa to treba uzeti u obzir kao najveći utjecaj emisije plinova i čestica koji utječu na potencijalnu opasnost od inhalacije takvih čestica.

3. GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Područje Istre predstavlja osobit predmet geoloških istraživanja, a predmet tih istraživanja bilo je i područje Labina, osobito Labinskog bazena te dijelovi Učke i Ćićarije.

Istra čini sjeverozapadni dio stare jadranske karbonatne platforme, velikoga paleogeografskoga tijela na kojem su se u plitkome, toplome moru taložile karbonatne stijene. Tijekom dugoga razdoblja geološke prošlosti, od starije jure (prije približno 190 mil. godina) do kraja krede (prije približno 65 mil. godina), platforma je bila izolirana od kopnenih utjecaja, tj. okružena dubokim oceanom Tethysom, a pod utjecajem dinamičnih procesa iz dubine Zemlje postupno se kretala od rubova današnje Afrike prema sjeveru. U takvim je uvjetima nastala velika debljina karbonatnih naslaga (oko 5000 m), među kojima su najčešći vapnenci, a nešto rjeđi dolomiti. Kasnijim sudarom jadranske karbonatne platforme i susjednih područja s kontinentalnom masom Europe (čiji je najveći intenzitet započeo u eocenu, prije približno 40-ak mil. godina) platforma je dezintegrirana uz mjestimični nastanak dubokomorskih korita, a potom je snažnom tektonikom izdignuta u planinski lanac Dinarida, čiji se jugozapadni dio naziva Krškim Dinaridima. Veliki je dio stare platforme danas prekriven Jadranskim morem, tako da su njezine naslage utvrđene u dubokim bušotinama i na geofizičkim profilima približno do sredine Jadrana između hrvatske i talijanske obale (Crnković, 1981).

S obzirom na geološku građu, područje Istre se može podijeliti na tri dijela (Velić i sur., 1995):

1) Jursko-kredno-paleogenski karbonatni ravnjak južne i zapadne Istre;

2) Kredno-paleogenski karbonatno-klastični pojas ljuskave građe u istočnoj i sjeveroistočnoj Istri;

3) Središnji paleogenski flišni bazen.

Ovakva geološka podjela u većoj mjeri odgovara geomorfološkoj podjeli Istre (sl. 2), jer geološka podloga određuje vrstu i svojstva tala koja će se na njoj razviti. Tako se zbog dominantnog tla crvenice, južni i zapadni dio Istre naziva Crvena Istra. Istočni i sjeveroistočni dio naziva se Bijela Istra, prema izdancima kredno-paleogenskih vapnenaca. Paleogenski flišni bazen još se naziva i Siva (Zelena) Istra i zauzima središnji dio istarskog poluotoka (Velić i sur., 1995).



Slika 2. Geomorfološka karta Istre (http://istra.lzmk.hr)

Površinske naslage Istre mogu se podijeliti u četiri megasekvencije koje odgovaraju različitim stratigrafskim rasponima međusobno odvojenim emerzijama: 1) bat-donji kimeridž; 2) gornji titon-gornji apt; 3) gornji alb-donji kampan; 4) eocen (sl. 3) (Velić i sur., 1995; Šikić i Polšak, 1973). Velik dio karbonatnih naslaga prekrivaju kvartarni sedimenti i oni čine petu sedimentacijsku cjelinu ovog područja.

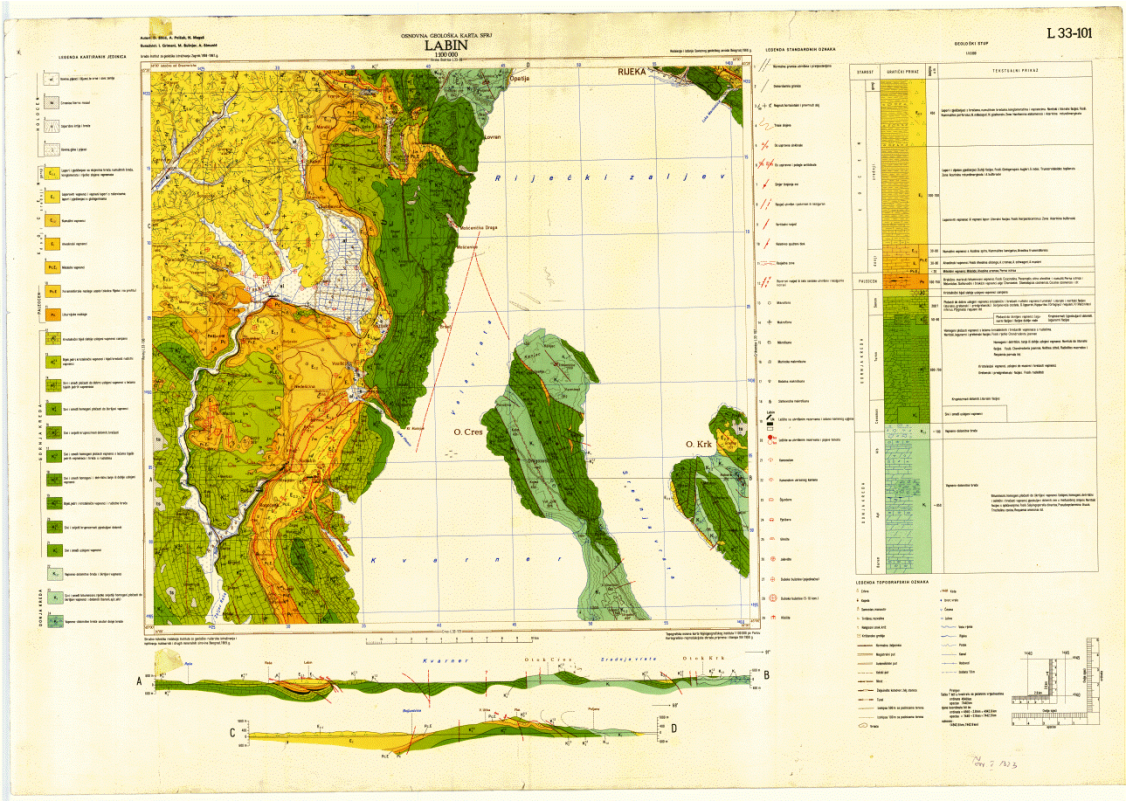
3.1.1. Geomorfološke karakteristike

Listom Labin 1 : 100 000 Osnovne geološke karte SFRJ (sl. 3) zahvaćeno je veliko područje istočne Istre i Hrvatskog primorja s dijelovima otoka Krka i Cresa (Polšak i sur., 1973; Šikić i Polšak, 1973). Ukupna površina kopnenog dijela lista iznosi 779 km^2, od čega na otoke otpada 123 km^2. Labinski bazen je krajnji ogranak Učke i svojim zapadnim dijelom prelazi u zaravnjena područja srednjeg i donjeg toka rijeke Raše, dijelove velike južno i

zapadno-istarske ploče (Crvena Istra), a ta su velika prostranstava prekrivena crvenicom i boksitom.

Područja lista Labin izgrađena su uglavnom od naslaga donje i gornje krede i paleogena. Donja kreda sastoji se od tamnosivih i smeđih, bituminoznih, uslojenih, debelo uslojenih i pločastih vapnenaca unutar kojih se umeću dolomiti i mjestimice breče. Prijelaz u gornju kredu je postepen i obilježen dolomitnim i vapnenim brečama s nešto pločastih i škriljavih vapnenaca. Gornja kreda obuhvaća raspon starosti naslaga od uključivo cenomana do možda donjega senona. Faza emerzije zabilježena je boksitom i crvenicom, a trajala je dijelom i u paleocenu. Paleogen je zastupljen slatkovodnim i bočatim i potom marinskim karbonatnim i klastičnim naslagama. Kvartarne naslage su raznorodne, a sastoje se od crne zemlje, crvenice, sive zemlje, sipara, siparišnih breča, bujičnih, potočnih i riječnih nanosa, kršja i valuča, obalnog šljunka i kršja i jezerskih glina i pijesaka. U području istočne Istre može se izdvojiti autohtona masa južnoistarske i zapadnoistarske antiklinale preko koje su u rubnom dijelu u Ćićariji, Učki i Labinskom bazenu formirane reversne, ljuskave i navlačne strukture (Polšak i sur., 1973).

Kredne i paleogenske naslage na području lista Labin predstavljaju osnovne litološke članove. Međusobno su diskordantne i facijelno odijeljene. Kredne naslage grade podlogu preko čijih različitih članova su transgresivno taloženi različiti članovi paleogena. Pomanjkanje pojedinih krednih naslaga uvjetovano je općom gornjokrednom i poslijekrednom regresijom i potom razaranjem i odnošenjem njenih mladih, a ponekad i starijih dijelova. Sličnom procesu bile su podvrgnute i starije paleogenske naslage prilikom regresije unutar njihovog razvoja i poslije njihovog taloženja. Nastupajuće transgresije poslije regresija zahvatile su postepeno viša kredna, odnosno paleogenska područja, te također na mnogim mjestima nedostaju jedan ili više donjih članova transgresivne serije. Razvoji su necjeloviti. Rasprostranjenje krednih naslaga na površini vezano je uglavnom za tektonski uzdignuta područja, dok su paleogenske naslage smještene pretežno u nižim područjima (Polšak i sur., 1973).



Slika 3. Osnovna geološka karta 1 : 100 000 L 33 – 101 Labin (Šikić i Polšak, 1973)

3.1.2. Tektonika

Tektonska građa područja lista Labin je raznolika, što se očituje i na reljefu. Okolica rijeke Raše je uglavnom ravna i niska, sjevernozapadno područje je brdovito s duboko usječenim jarugama i dolinama, a područje Labinskog bazena, Učke i Ćićarije dostiže svojim vrhovima do 1300 m. Tektonski sklop područja rijeke Raše relativno je jednostavan jer su slojevi slabije poremećeni i relativno slabije nagnuti. Složeniju građu imaju Labinski bazen, Učka i Ćićarija jer se ističu jačinom tektonskih oblika. Prostiranje pojedinih stratigrafskih članova uvjetovano je ovdje uglavnom tektonskim pokretima. Kredni i paleogenski slojevi ne pojavljuju se na površini u prvotnoj vezi nego su poremećajima odvojeni. Između gornje krede i paleogena postoji oštro obilježen prekid sedimentacije koji je ustanovljen između prelaznih flišolikih naslaga. Zanimljivo je da su tek u vezi s bušenjem, prilikom potrage za ugljenom, postavljeni okviri tektonske građe u područjima paleogenskih i krednih sedimenata (Polšak i sur., 1973).

3.1.3. Pregled mineralnih sirovina

Prema Polšak i sur. (1973) u području lista Labin postoje ležišta ugljena i boksita, kamenolomi i gliništa.

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. 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.

Boksitne pojave i ležišta na listu Labin javljaju se na širokom prostoru od 100 km^2. Postanak boksita vezan je za trošenje krednih vapnenaca tokom kredno-paleogenske emerzije. Prema kemijskim i mineraloškim ispitivanjima treba razlikovati crveni i žuti boksit.

U kamenolomima najviše se vade kredni vapnenci, ali se upotrebljavaju i foraminiferski, odnosno vapneni ulošci unutar flišolike serije. U području Ćićarije, kredni vapnenci znaju biti prekristalizirani uslijed tektonike te se vrlo lijepo poliraju. Konglomerati i breče unutar flišolike serije, kada su povezani s vapnenim vezivom služe kao građevni i ukrasni kamen. U lokalnoj upotrebi koriste se flišni pješčenjaci, kao blokovi za gradnju, zatim sipari za nasipavanje cesta itd.

Gliništa se nalaze kod mjesta Cerovlje i Borut. Radi se o naplavinskim ilovinama unutar doline Pazinskog potoka. Kod oba mjesta postoje ciglane.

3.1.4. Hidrogeološke karakteristike

Morfološka i tektonska građa i raspored propusnih i nepropusnih stijena odvajaju nekoliko zasebnih hidrogeoloških cjelina na području lista Labin. Tektonske okolnosti uvjetovale su jaku izlomljenost i okršenost čitavog karbonatnog područja. Karbonatne naslage su vodonosne stijene kada su smještene dovoljno duboko u podzemlju, da podzemna voda nema kamo otjecati i u slučajevima kada se pod njima nalaze debele flišolike naslage koje vodu zadržavaju zbog nepropusnosti. Ali ako su flišolike naslage tanke i manjeg podzemnog prostranstva, voda prolazi kroz njih ili ih zaobilazi. Poseban uvjet za sakupljanje vode predstavljaju podzemne prostorije ugljenih rudnika Raše i Podpićana svojom drenažnom ulogom (Polšak i sur., 1973).

S obzirom na propusnost stijena i njihov raspored javljaju se dva tipa hidrogeološke mreže. U području rasprostranjenja flišolikih i kvartarnih naslaga postoji normalna hidrogeološka mreža s površinskim tokovima i podzemnom vodom. Karbonatna područja obilježena su krškom hidrogeografijom bez površinskih tokova i s podzemnom vodom. Iznimka je srednji i donji tok rijeke Raše i ušće Riječine (Polšak i sur., 1973).

4. GEOKEMIJA

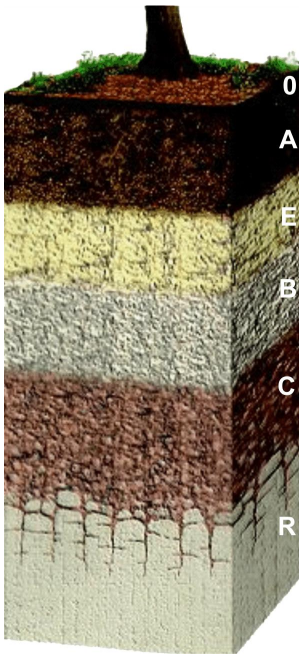
Geokemija je znanost koja proučava sastav Zemlje, raspodjelu kemijskih elemenata i njihovih izotopa i zakone koji tu raspodjelu uvjetuju. Temeljna uloga geokemije je utvrditi specifične fizičke i kemijske uvjete u kojima nastaju stijene, minerali, prirodne vode i plinovi. Geokemija proučava podrijetla i transformacije kemijskih elemenata koji tvore Zemlju, te raspodjelu elemenata u oceanima, metala u rudnim ležištima, plinova u vulkanima, superkritičkih fluida u magmama, elemenata glina u procesima površinskog trošenja i organskih spojeva u sedimentnim stijenama i biosferi. Termodinamika i kinetika, su oruđa s kojima možemo rekonstruirati fizičko i kemijsko podrijetlo geoloških sustava (Prohić, 1998).

4.1.1. Obilježja urbanog tla

Prema Škoriću (1986) tlo je rastresita prirodna tvorevina nastala djelovanjem pedogenetskih faktora (matični supstrat, klima, reljef, organizmi i vrijeme), tijekom procesa pedogeneze (trošenje minerala, tvorba sekundarnih minerala, razgradnja organske tvari i nastanak humusa, tvorba organomineralnih spojeva, migracija i sl.).

Vertikalni presjek kroz tlo na mjestu opažanja naziva se profil tla, koji se sastoji od horizonata tla, slojeva gotovo paralelnih površini terena. Broj horizonata, njihov slijed, debljina, izraženost i prijelaz jednog u drugi čine sklop profila. Sva tla ne moraju sadržavati sve horizonte što izrazito ovisi o klimi, topografiji i drenaži. Tipični horizonti pedološkog profila (sl. 4) su:

- horizont O - organski površinski horizont, sadrži ostatke organskog materijala
- horizont A - bogat mineralnom tvari i u manjoj količini ostataka organske tvari koje mu mogu dati tamniju boju
- horizont E - eluvijalni horizont, nije uvijek razvijen, horizont iz kojeg su minerali glina, željezo, aluminij i organska tvar isprani, te je zbog toga svjetliji od horizonata iznad i ispod njega
- horizont B - iluvijalni horizont, zona akumulacije minerala glina, željeza, aluminija, te organske materije i minerala ispranih iz horizonta A
- horizont C - najdonji horizont tla, slabo je izmijenjen, a mineralni sastav je sličan matičnoj stijeni u podlozi, te ne sadrži organsku tvar
- horizont R - matična stijena



Slika 4. Pedološki profil; O – organski površinski horizont, A – horizont bogat mineralnom tvari, E – eluvijalni horizont, B – iluvijalni horizont, C – najdonji horizont tla, R – matična stijena (http://pedologija.com.hr)

Urbano tlo definirano je prema Bockheimu kao tlo koje se sastoji od nepoljoprivrednih materijala čiji je površinski sloj debeo više od 50 cm i koje je nastalo miješanjem, punjenjem ili kontaminacijom površine zemljišta u gradskim i prigradskim područjima. Sama urbana tla mogu se podijeliti na prirodna i antropogena. Prirodna tla nastaju taloženjem materijala prirodnim procesima (vjetar, voda, led) ili trošenjem matičnih stijena dok antropogena tla nastaju kao rezultat unosa materijala antropogenim djelovanjem. Taj materijal može biti prirodni, pepeo, kruti komunalni i/ili građevinski otpad (Scheyer et Hipple, 2005). Metali (npr. As, Zn, Pb, Ni, Hg, Cu, Cd i Cr) mogu ući u urbani okoliš na razne načine: iz domaćinstava, grijanjem u stambenim prostorima, raznim spalionicama, elektranama, industrijama, iz motornih vozila itd. Druga podjela urbanih tla je prema Klasifikaciji tla Hrvatske (KTH) te dijeli urbana tla na antropogena i tehnogena. Antropogena tla su izmijenjena uslijed obrade i gnojidbe i odnose se na poljoprivredna tla, a nisu vezana za gradove. Tehnogena tla odnose se na tla koja nastaju odlaganjem tehnogenih materijala. Razlikuju se tla deponija, flotacijski materijal i nanosi iz zraka (Škorić, 1986).

Tlo ima veliko značenje u ukupnom ekosustavu koji predstavlja domenu čovjekovog djelovanja, te služi kao sustav za filtriranje, puferiranje, retenciju i transformaciju anorganskih onečišćujućih tvari. Tlo je izabrano za uzrokovanje zato što je najdostupniji i

najrasprostranjeniji medij i zbog toga što služi za utvrđivanje geokemijskog pozadinskog šuma te za proučavanje i sustavno praćenje mnogih geokemijskih čimbenika, ponajviše utjecaja opterećenja anorganskih onečišćujućih tvari na okoliš kao posljedica čovjekovih aktivnosti. Općenito, različita geološka podloga, različiti pedo-genetski, kemijsko-fizički i geomorfološki faktori razlogom su varijabilnosti pozadinskih vrijednosti koncentracija elemenata prisutnih u tlu (Halamić i sur., 2009).

Tla sadrže elemente u tragovima iz nekoliko izvora: 1) litogeni/geogeni elementi koji su naslijeđeni iz litosfere (matična stijena), 2) pedogeni elementi koji potječu iz litogenih izvora ali su promijenjeni (u smislu specijacije) zbog pedogenetskih procesa i 3) antropogeni elementi koji se talože na ili prolaze kroz tla kao posljedica aktivnosti čovjeka (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007). Antropogeni elementi u načelu pokazuju veću biodostupnost i mobilnost nego isti elementi litogenog/geogenog porijekla (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

4.1.2. Toksičnost elemenata

Prava definicija toksičnosti ne postoji (Wright i Welbourn, 2002). Ovisno o kemikaliji varira i tip i stupanj toksičnosti. Jednostavna definicija bi glasila: vrlo male količine tvari koje mogu uzrokovati oštećenja bioloških tkiva. Od oko 87 000 kemijskih supstanci u komercijalnoj upotrebi, prema Agenciji za zaštitu okoliša (EPA: Environmetal Protection Agency) Sjedinjenih Američkih Država, 53 se smatraju postojanima, bioakumulativnima i toksičnima (PBT). Budući da je upotreba i proizvodnja mnogih PBT tvari već zabranjena, broj onih koje se već nalaze u prirodi je veći (npr. poliklorni bifenili – PCB). Od 53 PBT tvari 42 su organske, a 11 njih su metali. Za razliku od organskih tvari, metali ne mogu biti zabranjeni budući da se prirodno nalaze u okolišu, no može biti zabranjena njihova upotreba (https://www.echa.europa.eu).

Svi metali su postojani, no ne i bioakumulativni i toksični. Toksičnost ne ovisi samo o elementu, već i o njegovoj valenciji i obliku u kojem se nalazi u okolišu (npr. Cr^{3+} je nutrijent i nije toksičan, dok je Cr^{6+} toksičan i kancerogen). Najveći problem predstavljaju olovo, živa i kadmij, a opasni mogu biti i antimon, kobalt, arsen, berilij, bakar, mangan, molibden, nikal, selen, vanadij i cink. Glavni izvori su rudarenje, izgaranje fosilnih goriva i industrijski procesi. Prirodni izvori metala su vulkani i šumski požari. U zrak se emitiraju većinom (osim žive) u obliku sitnih čestica, a njihovim taloženjem dolaze u tlo (Siegel, 2002).

Teški metali uobičajeni su konstituenti tla, no njihove povišene koncentracije najčešće su rezultat onečišćenja. U teške metale spadaju kemijski elementi gustoće veće od 5 g/cm^3. Budući da im udio u kori ne prelazi 1 % nazivaju se i elementi u tragovima (Siegel, 2002). Teški metali dolaze u tlo trošenjem matične stijene iz koje su nastali i kao posljedica djelovanja čovjeka. Najvažniji izvori onečišćavanja tla su rudnici, metaloprerađivačka industrija, elektrane, recikliranje baterija, obrada drveta, proizvodnja i izgaranje goriva, korozija materijala, otpadne vode, odlagališta mulja i otpada i intenzivna poljoprivreda. Teški metali dolaze u tlo suhim (prašina i čađa) ili mokrim taloženjem (kisele kiše, poplavne vode) tla. U tlu se mogu vezati na apsorpcijski kompleks tla ili se nalaze u ionskom obliku. Preko apsorpcijskog kompleksa teški metali su biljci pristupačni. Sposobnost sorpcije iona nekog metala ovisi o obliku u kojem se nalazi u tlu, a tek onda o njegovoj količini (Seigel, 2002; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

Između mnogih metala koji se otpuštaju iz različitih proizvoda i procesa, kadmij, olovo i živa su zbog svoje toksičnosti, potencijala da uzrokuju štetne učinke pri niskim koncentracijama i bioakumulaciji, najopasniji za ljudsko zdravlje. Još uvijek postoje veliki nedostaci u kvantificiranju emisija teških metala iz industrijskih procesa i u znanju o toksičnim učincima teških metala na ekosustav ili kapacitet različitih tala (Wright i Welbourn, 2002).

Geokemijska istraživanja koriste brojne i različite kemijske analize za utvrđivanje izvora, procesa akumulacije i mobilnosti metala/metaloida (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

4.1.3. Svojstva potencijalno toksičnih elementa prisutnih u tlu

Potencijalno toksični elementi u okolišu pojavljuju se većinom kao posljedica ljudskog djelovanja, i to isparavanjem u atmosferu, a zatim precipitacijom i taloženjem (sedimentacijom) dospijevaju u vode i tlo. Zbog takvog biokemijskog ciklusa u okolišu nalazimo više različitih kemijskih spojeva nekog metala s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima, koja se onda odražavaju u njihovoj različitoj postojanosti i toksičnosti. U organizam dospijevaju udisanjem, apsorpcijom kroz crijeva te apsorpcijom kroz kožu, ovisno o njihovom kemijskom obliku (Nordberg i Fowler, 2007).

- **Olovo (Pb)**

Prirodni rasponi koncentracija olova u tlima prvenstveno su posljedica litoloških koncentracija u matičnim stijenama. Tla sa većim udjelom gline pokazuju najčešće i povišene

koncentracije olova. Prosječna ukupna koncentracija olova u tlima iznosi oko 25 mg/kg (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007). Mobilnost olova je uglavnom niska, ali može se povećati sniženjem pH i kompleksiranjem sa organskim ligandima u površinskim horizontima tla. U tlu, olovni kompleksi podliježu vezanju na Fe-Mn oksihidrokside, organsku tvar i minerale glina. Olovo se koncentrira u površinskom sloju tla jer se taloži u sloju humusa, te u željezovitom horizontu lateritskih tala.

Mnoga istraživanja pokazala su korelaciju olova sa živom i cinkom, osobito u urbanim okolišima. Olovo je otrovan metal povezan s emisijom u urbanim okolišima i za posljedicu ima oštećenje gotovo svih organa, a pogotovo djeluje na središnji živčani sustav, bubrege i krv. Olovo, kao i kadmij, u ljudskim organizmima nastoji zamijeniti kalcij, pa ga nalazimo u kostima, ali i u zubima. Trovanje olovom ima negativan utjecaj na središnji živčani sustav, a izloženost djece olovu, u razdoblju do tri godine starosti, rezultira smanjenjem kvocijenta inteligencije (Wright i Welbourn, 2002).

Za razliku od ostalih regija Hrvatske, primorska Hrvatska je najviše opterećena koncentracijom olova u tlu. Premda su koncentracije u Dinaridima u manjim rasponima nego u sjevernom dijelu države i za primorsku Hrvatsku ne prelaze 177 mg/kg (dok je minimum 10 mg/kg), koncentracija olova uglavnom je između 46 i 60 mg/kg, s time da flišni pojas Istre i Ravnih kotara sadržava najmanje količine olova (Halamić i Miko, 2009).

- **Cink (Zn)**

Cink je jedan od mikronutrijenata, metal neophodan za ljudsko zdravlje, ali potencijalno opasan u prevelikim ili premalim dozama. U tlima na globalnoj razini koncentracije u tlima kreću se u vrlo širokom rasponu od 10 do 300 mg/kg. Može biti apsorbiran na čestice minerala glina, Fe-Mn oksihidrokside, karbonate kalcija i magnezija, ali i na koloide u otopinama u tlu. U tlu se cink pojavljuje u obliku sulfida, oksida i silikatnih minerala. Cink je problematičan zbog relativno velike mobilnosti i redistribucije u tlu za razne mineralne i organske faze. Osnovni izvor zagađenja atmosfere cinkom smatraju se tehnološki procesi pri vrlo visokim temperaturama (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN, 15/92), tlo se smatra zagađenim ako sadrži više od 300 mg/kg cinka (teksturno teža i teška tla i tla bogata humusom) ili 200 mg/kg (teksturno laka tla, skeletna tla i tla siromašna humusom). Gradski mulj i kompost iz gradskog mulja i otpada koji se koristi na poljoprivrednom tlu može sadržavati do 2000 mg/kg cinka. Raspon koncentracija cinka u

tlima Hrvatske kreće se od 28 do 974 mg/kg u sjevernom panonskom dijelu Hrvatske (srednja vrijednost 92 mg/kg), a u Dalmaciji od 16 do 491 mg/kg (srednja vrijednost 113 mg/kg) (Miko i sur., 2001).

- **Bakar (Cu)**

Bakar je jedan od esencijalnih elementa za život, no s druge strane je i vrlo toksičan, a to ovisi o koncentraciji. U tlima se nalazi u koncentracijama između 20 i 30 mg/kg (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007). Bakar dolazi vezan na Fe-Mn oksihidrokside, MnO_2 i organsku tvar. Mobilnost mu je visoka kod pH 5,5, a slaba u alkalnoj i neutralnoj sredini. Upotreba modre galice kao fungicida u vinogradima i voćnjacima ima često za posljedicu sterilizaciju u površinskim horizontima tla (van Zwieten i sur., 2010).

Postoje naznake da već i umjereno zagađenje tla može uzrokovati akutno trovanje kod djece zbog gutanja tla. Dugotrajniji unos količine veće od 200 mg dovodi do raznih simptoma poput konfuzije, mučnine, povraćanja, niskog krvnog pritiska, abnormalne funkcije bubrega i bolova u mišićima (Wright i Welbourn, 2002).

Raspon koncentracija bakra u tlima u Republici Hrvatskoj kreće se od 5 do 248 mg/kg (srednja vrijednost 26 mg/kg) u sjevernom panonskom dijelu Hrvatske, te od 6 do 923 mg/kg (srednja vrijednost 67 mg/kg) u Dalmaciji. Povišene koncentracije rezultat su poljoprivredne aktivnosti, osobito u blizini vinograda zbog upotrebe bakrovog sulfata (Miko i sur., 2001; Miko i sur., 2003). Primorska je Hrvatska znakovita po najvećim koncentracijama bakra u tlu koje su i dvostruko veće nego u ostalim regijama Hrvatske. Bakar je izrazito antopogenog podrijetla i u području primorske Hrvatske najviše ga ima u područjima s intenzivnom poljoprivrednom djelatnošću, posebice vinogradarstvom. Medijan koncentracija za područje primorske Hrvatske iznosi 35,5 mg/kg (Halamić i Miko, 2009).

- **Živa (Hg)**

Antropogena živa sveprisutna je u urbanom okolišu i ima veliki afinitet za akumulaciju u tlu. U tlu stvara niz anorganskih i organskih spojeva koje kontroliraju faktori kao što su temperatura, pH i količina organske tvari. Izrazito je toksičan element, a izvori onečišćenja su drvna industrija i industrija žive, gdje se koriste organski živini spojevi kao fungicidi, te kemijska industrija u kojoj se živa koristi kao katalizator (Wright i Welbourn, 2002).

Zanimljiv podatak za Hrvatsku su anomalne koncentracije pronađene u urbanim tlima Zagreba i Varaždina (Miko et al., 2001), dok medijalna vrijednost primorske regije iznosi 80

µg/kg, dok je minimum od 5 µg/kg zabilježen na području Istre. Istra je općenito karakteristična po niskim sadržajima žive u tlu koji rijetko nadilaze 50 µg/kg (Halamić i Miko, 2009).

- **Kadmij (Cd)**

Među teškim metalima kadmij se smatra najštetnijim i najotrovnijim. Brzo se akumulira u usjevima, osobito u kiselim tlima. Globalno, raspon koncentracija kadmija u tlima se kreće od 0,06 mg/kg do 1,1 mg/kg. U većini tla njegova koncentracija ovisna je o teksturi tla, a u većini tla povezan je sa koloidima u tlu, te tvori nekoliko vrsta kompleksnih iona i organskih kelata (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

U blago kiselim tlima postoji visoki rizik izluživanja kadmija u podzemlje i u podzemnu vodu. U odsutnosti taložnih aniona karbonata, fosfora i sulfida, prisutan je kao Cd^{2+} do pH 8. Mobilnost Cd^{2+} u vodenoj otopini omogućuje prisutnost otopljenih klorida i organske tvari. Zbog sličnosti može lako zamjenjivati cink u različitim kemijskim spojevima. Naročito je opasno što ga biljke ne razlikuju od cinka, te tako dolazi i u hranidbeni lanac čovjeka (Wright i Welbourn, 2002; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007). Toksičnost kadmija povezana je sa istiskivanjem kalcija u brojnim receptorskim mjestima u organizmima, također istiskuje kalcij u nekim proteinima. Izvori onečišćenja kadmijem mogu biti umjetna gnojiva, rudnici olova i cinka te pesticidi (Wright i Welbourn, 2002).

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN, 15/92), tlo se smatra zagađenim ako sadrži više od 2 mg/kg kadmija (teksturno teža i teška tla i tla bogata humusom) ili 1 mg/kg (teksturno laka tla, skeletna tla i tla siromašna humusom). Gradski mulj i kompost iz gradskog mulja i otpada koji se koristi na poljoprivrednom tlu može sadržavati do 10 mg/kg kadmija (http://narodne-novine.nn.hr).

Raspon koncentracija kadmija u tlu u primorskoj Hrvatskoj iznosi 0,2 do 9,5 mg/kg, što je manje nego u gorskoj regiji. Nasuprot tomu, dvostruko veća vrijednost medijana koji iznosi 1,1 mg/kg ukazuje da je veći dio površine primorske Hrvatske opterećen većim koncentracijama od prosječnih. Male koncentracije kadmija karakteristične su za gotovo čitavu Istru, ne samo za područja prekrivena fliškim naslagama te su često niže od 0,4 mg/kg, a područja opterećenija kadmijem najvjerojatnije su prouzročena lokalnim zagađenjima (Halamić i Miko, 2009).

Upotrebom nekih od kadmijevih spojeva u pesticidima i gnojivima kadmij se vrlo lako može pronaći u hrani i plodnom tlu. Ukoliko se nastavi s još većom proizvodnjom takve hrane

i tretiranjem plodnog tla sa pesticidima i gnojivima, uskoro će plodno tlo za uzgoj hrane nestati. Međutim, kadmij je od koristi u drugim područjima upotrebe, kao npr. u solarnim ćelijama. Kadmij se koristi u industriji i on je glavni sastavni dio u proizvodnji baterija. Još je prisutan i u pigmentima, oplatama i koristi se u galvanizaciji. Koristi se u proizvodnji svemirskih letjelica, u rudarstvu i naftnim platformama gdje je potreban za zaštitu čelika. Kadmij se koristi kao barijera pri kontroli neutrona u nuklearnoj fiziji (Drčić, 2014).

- **Krom (Cr)**

U tlima srednja vrijednost koncentracija kroma iznosi 54 mg/kg, i smatra se da je koncentracija posljedica litogenih koncentracija matičnih stijena. Budući da je njegova koncentracija vezana za ishodišne stijene, tla vezana za bazične i ultrabazične stijene imaju u pravilu povišene koncentracije. Koncentracije kroma veće su u tlima koja su bogatija finijim frakcijama (sitni silt i gline) gdje prirodne koncentracije mogu doseći 1100 mg/kg (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN, 15/92), tlo se smatra zagađenim ako sadrži više od 100 mg/kg kroma (teksturno teža i teška tla i tla bogata humusom) ili 60 mg/kg (teksturno laka tla, skeletna tla i tla siromašna humusom). Gradski mulj i kompost iz gradskog mulja i otpada koji se koristi na poljoprivrednom tlu može sadržavati do 500 mg/kg kroma (http://narodne-novine.nn.hr).

Raspon koncentracija kroma u sjevernom panonskom dijelu Hrvatske kreće se od 32 mg/kg do 524 mg/kg, a srednja mu je vrijednost 83 mg/kg. U Dalmaciji se koncentracije kroma kreću od 15 do 2200 mg/kg (srednja vrijednost 126 mg/kg). U Primorju i Dalmaciji visoke koncentracije kroma ograničene su na tla razvijena na flišu, kvartarnim sedimentima i u terra rossama koje mogu imati i pretaložene fragmente boksita (Miko i sur., 2001). Tla primorske Hrvatske u prosjeku sadržavaju najviše kroma u čitavoj Hrvatskoj, premda ne i apsolutne maksimume. Medijan iznosi 121 mg/kg, dok je raspon koncentracija od 18 do 444 mg/kg (Halamić i Miko, 2009).

- **Vanadij (V)**

Vanadij je litofilni element u tragovima. Obogaćen je zajedno sa željezom u bazičnim i intermedijarnim magmama. Odvaja se od željeza u sedimentacijskom ciklusu. Prema učestalosti u Zemljinoj kori ovaj se element nalazi na 19. mjestu. Minerali vanadija su coulsonit ($Fe^{2+}V^{3+}{}_2O_4$ – do 46 % V), vanadinit ($Pb_5(VO_4)_3Cl$ – do 11 % V), descloizit

($PbZn(VO_4)(OH)$ – do 13 % V) i carnotit $K_2(UO_2)_2V_2O_8 \times 3H_2O$ – do 13 % V). Vanadij je element u tragovima do sporedni element u magnetitima i spinelima, Fe-Mg silikatima (piroksenima, amfibiolima i tinjcima). Bioelement je za neke biljke, bitan za vezanje dušika (leguminoza). Široko je rasprostranjen u većini organizama. Potiče stvaranje klorofila i metabolizma željeza u nekim biljkama. Za biljke u većim koncentracijama od 10 mg/kg je otrovan, pri čemu otrovnost ovisi o valentom stanju. Važan je dio prehrane za mnoge životinje i neki njegovi pripravci mogu znatno povećati prirast. Također utječe na produkciju biomase. U industriji, služi kao oplemenjivač čelika. Ne raspršuje se u znatnoj mjeri u okoliš, osim spaljivanjem derivata nafte (Halamić i Miko, 2009).

Primorska Hrvatska sadržava najveće koncentracije vanadija u tlu. Raspon koncentracija je od 26 do 473 mg/kg uz medijan 148 mg/kg što je iznad dvostruke vrijednosti europskog prosjeka (60 mg/kg). Najveće koncentracije zabilježene su na planini Učki, gdje prelaze 240 mg/kg, a najmanje koncentracije vezane su uz flišne zone Istre i Dalmacije, gdje mogu biti manje od 30 mg/kg, ali je njihova prostorna distribucija vrlo ograničena (Halamić i Miko, 2009).

- **Selen (Se)**

U tlima i sedimentima, koncentracije ukupnog selena variraju od 0,1 do 2 mg/kg, (Adriano, 1986), a prosječna globalna koncentracija u tlima je 0,33 mg/kg, dok se u pjeskovitim tlima sjeverne Europe u prosjeku koncentracije kreću od 0,2 do 0,3 mg/kg (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007). Više koncentracija selena javlja se u šumskim tlima i tlima bogatima organskom tvari i u vulkanskim tlima, dok su vrlo visoke koncentracije vezane za močvarna, tresetna tla. Prosječne koncentracije za tresetna tla su povišene npr. u Velikoj Britaniji (230 mg/kg) i Irskoj (54 mg/kg), što ima za posljedicu trovanje. Previsoke koncentracije selena u tlu mogu biti štetne za biljke i usjeve na tom području. Analizama u Americi ustanovilo se da se srednja otrovanost očitovala pri 8 mg/kg, a teška otrovnost pri 80 mg/kg u tlu (Frankenberger i Enberg, 1998; Fordyce, 2005).

Selen je esencijalan element (10-40 $\mu g\ ml^{-1}$) u serumu, te u urinu (0,1 $\mu g\ ml^{-1}$) ili toksičan ako prelazi ove koncentracije. Također se smatra da je važan agens kod inhibicije raka (Wright i Welbourn, 2002).

Selen je rijedak element i često je pratilac sumpora. Prilikom prženja sulfida ili izgaranja sumpora prisutni selen se oksidira u SeO_2 te je utvrđena visoka korelacija sa emisijama SO_2 (Richter i sur., 1998; Fordyce, 2005; Fan i sur., 2007). Glavnim antropogenim izvorima selena

predstavlja spaljivanje fosilnih goriva (Clarke i Sloss, 1992; Zhu i sur., 2008), industrijski i poljoprivredni procesi (Fordyce, 2005; Kabata-Pendias i Mukherjee; 2007). SeO_2 je oblik koji najčešće nastaje izgaranjem ugljena i to je topiv oblik te stoga može biti od važnosti za apsorpciju kod biljaka (Clarke i Sloss, 1992).

- **Sumpor (S)**

Poznata je važnost sumpora u poljoprivrednoj proizvodnji. Stalnim korištenjem koncentriranih dušičnih i fosfornih gnojiva koja ne sadrže sumpor, kao i smanjenje korištenja pesticida koji sadrže sumpor, doveli su do smanjenja količine sumpora u tlu. Stoga je, u suvremenoj održivoj poljoprivredi, važno osigurati adekvatnu količinu sumpora potrebnu biljci, kao i poznavati količinu sumpora koja se transformira u tlu te procese mikrobiološke imobilizacije sumpora, mineralizacije, oksidacije i redukcije (Lucheta i Lambais, 2012).

U prirodi je vrlo rasprostranjen element, a potječe iz matičnih stijena, najviše u sulfidnom obliku te se tijekom njihovog raspadanja oslobađa, a nakon toga vrlo brzo i oksidira. U prirodi postoje sumporne bakterije koje su zadužene za navedenu oksidaciju sumpora, a najznačajnije su Thiobacillus thixidans, Beggiatoa, Thiotrix i druge (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

U tlu se sumpor nalazi u organskom i anorganskom obliku. Od ukupne količine sumpora u tlu (0,01 - 0,25 %) 80-90 % sumpora je u organskom obliku, a 10 - 20 % u mineralnom. Mineralni oblik sumpora predstavljen je sumporom u mineralima, sumporom u lako topivim i teško topivim solima, adsorbirani sumpor i sumpor u vodenoj otopini tla. Količina sumpora u tlu ovisi o ravnoteži između imobiliziranog topivog sumpora i mineralizacije organske frakcije sumpora. Vlaga, pH reakcija tla, prisutnost biljnog pokrova, način poljoprivredne proizvodnje te naročito mikrobiološka aktivnost i raznolikost su čimbenici koji utječu na imobilizaciju i mineralizaciju sumpora u organskoj tvari. Sumpor se u prirodi nalazi u različitim oksidacijskim stanjima između -2 i +6, gdje je HS^- najreduciraniji oblik, dok je sulfat $SO4^{2-}$ najviše oksidirani oblik sumpora. Sumporovodik H_2S je najstabilniji oblik sumpora (Lucheta i Lambais, 2012).

Sumpor je jedan od glavnih nepoželjnih sastojaka ugljena jer pridonosi onečišćenju okoliša i izaziva koroziju uređaja i opreme. Emisija SO_2 u atmosferu za vrijeme procesa izgaranja ugljena ozbiljan je ekološki problem. Prema procjeni, jedna trećina od ukupnog sumpora u atmosferi posljedica je izgaranja fosilnih goriva, od čega je najveći doprinos sumpora iz ugljena. U ugljenu se nalazi anorganski i organski sumpor. Pirit je glavni anorganski onečišćivač u većini ugljena. Odsumporavanje ugljena može biti fizikalno,

kemijsko i biološko. Dok se fizikalnim metodama izdvaja anorganski sumpor, kemijske i biološke metode rabe se za uklanjanje organskog sumpora od ugljena (Rađenović, 2004).

Četiri ugljenonosna bazena Istarskog poluotoka (Karojba, Sveti Martin, Pićan i Labin) sadržavaju sedam rudnika: Tupljak, Potpićan, Kozljak, Strmac, Rašu, Ripendu i Krapan. Tamošnji ugljeni općenito su poznati pod nazivom raški ugljen. Prema Medunić i sur. (2016a) raški ugljen bogat je organskim sumporom pa se takav ugljen svrstava u posebnu kategoriju ugljena SHOS (Superhigh-organic-sulphur coal) s vrlo visokim udjelom organskog sumpora od 11,44 % (Sinninghe Damasté i sur., 1999), dok su uobičajene vrijednosti za takvu vrstu ugljena od 4 do 11 % (Chou, 1997).

- **Stroncij (Sr)**

Stroncij je litofilni element u tragovima, prekriven kalcijem i barijem, a u magmatskom okolišu vezan je uz kalcij. Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 16. mjestu. Glavni minerali stroncija su celestin ($SrSO_4$ – do 48 % Sr) i stroncijanit ($SrSO_3$ – do 59 % Sr), a nalaze se u hidrotermalnim žicama, sedimentnim stijenama i u sekundarnom okolišu. Nije biogeni element za većinu organizama. Supstituira kalcij, a u njegovoj prisutnosti je gotovo neotrovan. Element je sam po sebi neotrovan, ali Sr – izotop ^{90}Sr vrlo je radiotoksičan. Antropogeni utjecaj na okoliš je manje značajan (Halamić i Miko, 2009).

Povećane koncentracije stroncija zabilježene su u unutrašnjosti Istre (siva Istra) gdje njegova koncentracija iznosi i do 588 mg/kg, a takve povećane koncentracije vezane su za rasprostiranje flišnih zona (Halamić i Miko, 2009).

5. ZDRAVLJE I OKOLIŠ

Zdravlje čovjeka u izravnoj je vezi s okolišem s obzirom da onečišćenost okoliša može biti uzrokom čitavog niza zdravstvenih poteškoća kao što su astma, alergije, bolesti srca i krvožilnog sustava, neuroloških stanja i brojnih drugih (Sofilić, 2015).

Zdravlje je vrlo širok pojam pa ima objektivne i subjektivne aspekte, a danas je opće prihvaćena definicija zdravlja ona Svjetske zdravstvene organizacije (eng. WHO: World Health organization), koja zdravlje opisuje kao psihičko, fizičko i socijalno blagostanje, a ne kao samo odsutnost bolesti ili slabosti (http://www.who.int/en).

Definicija okoliša sadržana je u hrvatskom Zakonu o zaštiti okoliša prema kojem je okoliš prirodno i svako drugo okruženje organizama i njihovih zajednica, koje omogućuje njihovo postojanje i njihov daljnji razvoj: zrak, more, vode, tlo, zemljina kamena kora, energija te materijalna dobra i kulturna baština kao dio okruženja koje je stvorio čovjek; svi u svojoj raznolikosti i ukupnosti uzajamnog djelovanja (https://www.zakon.hr/z/194).

Okolišni čimbenici, bilo da su kemijski, fizikalni, biološki ili društveni, svakodnevno utječu na ljudsko zdravlje, pri čemu mogu izazvati pozitivne i negativne posljedice. S obzirom na veliki broj spomenutih okolišnih čimbenika koji mogu prouzročiti promjene u funkciji ljudskog organizma, može ih se razvrstati u nekoliko skupina, a to su: onečišćenje zraka, onečišćenje vode i hrane, onečišćenje tla, gospodarenje otpadom, zračenje, buka i čimbenici naselja i stanovanja (Sofilić, 2015). Ovaj rad ponajviše se bazira na onečišćenju tla i njegovom djelovanju na zdravlje čovjeka.

Kao najopasniji elementi za ljudsko zdravlje mogu se izdvojiti kadmij, olovo i živa. Niti jedan od ta tri elementa nije potreban organizmu za normalni rad, izuzetno su toksični, bioakumuliraju se i mogu dovesti do štetnih posljedica čak i pri niskim koncentracijama. Iz svih tih razloga, ulagao se i još uvijek se ulaže veliki trud u smanjenje njihove emisije u atmosferu na europskoj razini, a to prati europska agencija za okoliš (eng. EEA: European Environment Agency, https://www.eea.europa.eu). Ukupna emisija smanjena je za 50 % u periodu od 1991. do 1995., a zatim još 40 % te vrijednosti u periodu od 1995. do 1999. godine (EEA, 2002). To smanjenje emisije posljedica je poboljšanja tehnologije prerade otpadnih voda, spalionica i industrija prerada metala, koji predstavljaju točkaste (lokalne) izvore zagađenja. Uvođenje bezolovnog benzina značajno je smanjilo emisiju olova početkom 20-ih godina (EEA, 2003).

5.1.1. Stanje okoliša na području Labinštine

Stanje okoliša na području Labinštine praćeno je od strane ovlaštenog laboratorija Zavoda za javno zdravstvo Istarske županije, a stanje okoliša sustavno se prati prema godišnjem Programu. Prati se kakvoća zraka, vode za piće, mora i otpadnih voda (www.labin.hr).

- **Zrak**

Kakvoća zraka u Labinu praćena je u sklopu županijskog Programa praćenja kakvoće zraka, putem imisijske postaje do kraja 2000. godine. Prate se sljedeći pokazatelji: SO_2, dim i sediment. Prema zadnjoj kategorizaciji, zrak u Labinu prema ispitanim pokazateljima bio je 1. kategorije prema Zakonu o zaštiti zraka NN 130/11, 47/14 i 61/17 (https://www.zakon.hr/z/269). Postaje koje danas prate kakvoću zraka, nalaze se uz potencijalne onečišćivače u Plominu, Koromačnu i na Mostu Raša. Riječ je o automatskim i imisijskim postajama. Prema zadnjoj kategorizaciji (za 2005. i 2006. godinu) na tim postajama za sve ispitane pokazatelje, zrak je bio 1. kategorije, osim na automatskoj postaji Sv. Katarina (za ozon). Pretpostavka je, da se kategorizacija općih pokazatelja kakvoće zraka uz navedene potencijalne onečišćivače, može primijeniti i na sam grad Labin jer u njemu nema dodatnih velikih emitivnih onečišćivača zraka (www.labin.hr).

- **Voda za piće**

Vodovod Labin d.o.o. je komunalno poduzeće za skupljanje, pročišćavanje i distribuciju vode na području Labinštine. Tri su glavna izvora: Fonte Gaja - Kokoti, Kožljak i Plomin, a po potrebi se voda prikuplja i s izvora Mutvica. Vodovod Labin ima koncesiju i na izvor Sv. Anton u dolini rijeke Raše koji za sada nije u eksploataciji. Godišnje se u sustav isporuči oko 2 500 000 m³ vode. U 2006. godini domaćinstva su potrošila 548 000 m³ vode ili godišnje 44,10 m³ vode po stanovniku (www.labin.hr).

Izvori Fonte Gaja - Kokoti i Mutvica svrstavaju se u sliv rijeke Raše, a prihranjuju se iz krškog zaleđa. Voda se dezinficira plinovitim klorom i UV zračenjem. Kod pojave velikih kiša postoji mogućnost kratkotrajnih zamućenja vode na izvoru, a na izvoru Fonte Gaja - Kokoti za vrijeme većeg sušnog razdoblja moguće je zaslanjenje vode. Izvor Kožljak i Plomin svrstavaju se u sliv rijeke Boljunčice, a smješteni su na zapadnim obroncima Učke, odnosno u području Plominske gore. Voda se dezinficira plinovitim klorom (http://www.stampar.hr). Voda ostaje bistra i za vrijeme velikih kiša. Zdravstvena ispravnost vode za piće svakodnevno se kontrolira putem laboratorija Vodovoda Labin. Ovlašteni laboratorij Zavoda za javno

zdravstvo Istarske županije prema godišnjem Programu ispituje zdravstvenu ispravnost vode za piće. U sklopu Programa Istarske županije ispituje se kakvoća sirovih voda te zdravstvena ispravnost vode za piće. U 2006. godini, prema Programu Istarske županije na razini vodoopskrbne mreže Grada Labina, uzeto je 156 uzoraka vode za piće, a svega 1 uzorak (0,64 %) nije ispunjavao zahtjeve Pravilnika zbog povećane mutnoće (www.labin.hr).

- **More**

Kakvoća mora Labina ispituje se redovito od 1996. godine prema Programu Istarske županije. U 2006. godini kakvoća mora ispitivala se na 11 lokacija. Kakvoće mora svih 11 plaža je u kategoriji mora dobre sanitarne kakvoće (www.labin.hr).

- **Otpadne vode**

Pročišćavanje otpadnih voda grada Labina obuhvaća mehaničke i biološke postupke obrade voda, sustav za strojnu dehidraciju mulja, kemijsku obradu sadržaja septičkih jama i obradu dijela onečišćenog zraka. Otpad sa sita te pijesak iz pjeskolova-mastolova zbrinjava se na gradskom odlagalištu otpada. Smjesa pročišćene otpadne vode i bioaktivnog mulja u sekundarnom se taložniku izbistri nakon čega se ispušta u recipijent-kanal Krapan. Prešani mulj odlaže se na deponiju, a u 2007. godini započeta je probna proizvodnjom humusa. U toku je izrada plana prema kojem bi se mulj iskoristio kao gnojivo za dohranjivanje parkova i nasada grada Labina. Time bi se zatvorio krug i riješio problem zbrinjavanja mulja (Lazarić-Zec i Grozić-Živolić, 2005).

5.1.2. Zdravstveno-ekološki standardi okoliša

Prema Sofiliću (2015) rizik je očekivana učestalost neželjenih štetnih učinaka nastalih uslijed izloženosti određenom čimbeniku okoliša. Kod uobičajenih definicija rizika uvijek postoji s jedne strane vjerojatnost ili učestalost pojavljivanja neželjenog događaja, a s druge strane posljedica koja pri tome nastaje. Rizik je vjerojatnost i ozbiljnost štetnog djelovanja neke opasnosti na zdravlje ljudi i/ili okoliš.

Do procijenjene vrijednosti ekološkog rizika za neku populaciju može se doći uspoređivanjem izmjerene razine promatranog čimbenika okoliša s graničnom vrijednošću toga čimbenika, odnosno s njegovom najvećom koncentracijom koja se smije dozvoliti bez opasnosti od negativnog zdravstvenog učinka koja i predstavlja zdravstveno-ekološki standard. Prema tome, može se reći da zdravstveno-ekološki standardi određuju granične

vrijednosti okolišnih čimbenika ispod kojih ne treba očekivati njihove štetne učinke na zdravlje ljudi (Sofilić, 2015).

Od velikog broja onečišćujućih tvari koje ljudskom djelatnošću dospijevaju u okoliš, svakako jednu od najvažnijih uloga imaju metali, pogotovo teški metali. Njihov značaj ogleda se u mogućnosti akumuliranja u biološkim sustavima, visoke toksičnosti i nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima, te ulaskom u biokemijske cikluse u okolišu. S obzirom da proizvodnja metala, prerada i primjena svakodnevno raste, raste i njihova koncentracija u zraku, vodi i tlu, što povećava rizik od njihovog štetnog djelovanja na žive organizme (Sofilić, 2015).

Zbog svega navedenog, postoji **Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja** (NN 09/14) prema kojem se utvrđuju tvari koje se smatraju onečišćivačima poljoprivrednog zemljišta, njihove najviše dopuštene količine u tlu, mjere za sprječavanje onečišćenja zemljišta i kontrola onečišćenja zemljišta, s ciljem 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, nesmetanog korištenja, te u konačnici zaštite prirode i okoliša. Prema Pravilniku, onečišćujuće tvari su teški metali (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) i potencijalno toksični esencijalni elementi (Zn i Cu), organske onečišćujuće tvari (pesticidi, industrijske kemikalije, nusproizvodi izgaranja i industrijskih procesa), radionuklidi i patogeni organizmi. Onečišćujućim tvarima smatraju se i tvari koje se uobičajeno unose u zemljište, ali neadekvatnom primjenom mogu prouzročiti štete po okoliš i/ili zdravlje ljudi. Kao izvori onečišćenja navode se: industrijska proizvodnja i usluge, industrijski otpad, gradski otpad, naftna industrija, rudarstvo, elektrane, skladišta, vojna aktivnost, promet, transportni izljevi, poljoprivredna djelatnost, incidentne situacije i ostalo (www.propisi.hr).

Maksimalno dopuštene količine (MDK) onečišćujućih tvari u poljoprivrednom zemljištu prikazane su tablicom (tablica 1), a poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina izraženo u mg/kg.

U mnogim zemljama graničnim vrijednostima u tlu pristupilo se mnogo detaljnije, te su za različite upotrebe zemljišta dane i različite granične vrijednosti (npr. Njemačka, Kanada, SAD). U Njemačkoj razlikuju se sljedeće upotrebe zemljišta za koje se daju različite granične vrijednosti (BBodSchV, 1999): dječja igrališta, rezidencijalna područja, parkovi i rekreacijski

prostori, površine koje se upotrebljavaju u industrijske i komercijalne svrhe, poljoprivredno zemljište, povrtnjaci i travnjaci.

Prema Durn i sur. (2006) u Švedskoj se ocjena izmjerenih vrijednosti onečišćivača temelji na usporedbi s graničnom vrijednosti („guideline value“), tj. koncentracijom koja se ne može prijeći bez rizika za ljudsko zdravlje i/ili okoliš. Što je mjerena vrijednost viša u odnosu na graničnu vrijednost, rizik je veći. Tako postoje četiri kategorije: 1) nije previše opasno (< granične vrijednosti), 2) umjereno opasno (1-3 × granične vrijednosti), 3) opasno (3-10 × granične vrijednosti) i 4) jako opasno (> 10 × granične vrijednosti).

Tablica 1. Maksimalno dopuštene količine onečišćujućih tvari u poljoprivrednom zemljištu (www.propisi.hr):

mg/kg	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto – ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Stupanj onečišćenja (So) zemljišta teškim metalima i potencijalno onečišćujućim elementima računa se prema sljedećoj jednadžbi: So (%) = ukupni sadržaj teških metala u zemljištu / maksimalno dopuštena vrijednost x 100, a za a interpretaciju onečišćenja koristite se sljedeći kriteriji (www.propisi.hr):

do 25 %	čisto, neopterećeno zemljište
25 – 50 %	zemljište povećane onečišćenosti
50 – 100 %	zemljište velike onečišćenosti
100 – 200 %	onečišćeno zemljište
više od 200 %	zagađeno zemljište

Određivanje mehaničkog sastava tla izvodi se analizom u Na-pirofosfatu, a teksturne klase određuju se na bazi FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) klasifikacije. Analiza za ispitivanje teških metala mora se izvoditi nakon temeljite digestije kiselina. Referentna metoda analize je atomska apsorpcijska spektrometrija, a granica determinacije za teške metale ne bi smjela biti veća od 10 % njegove granične detekcije. Za

teške metale kao što su kadmij, cink i nikal, ukoliko je pH vrijednost glinastog tla manji od 6,0, primjenjuje se granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je pH vrijednost praškasto – ilovastog tla manji od 6,0, primjenjuje se granična vrijednost propisana za pjeskovita tla. Za teške metale kao što su olovo i krom ukoliko je pH vrijednost glinastog tla manji od 5,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je pH praškasto – ilovastog tla manji od 5,0, primjenjuje se granična vrijednost propisana za pjeskovita tla. Za teške metale živu i bakar ukoliko je sadržaj humusa glinastog tla manji od 3%, primjenjuje se granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je sadržaj humusa praškasto – ilovastog tla manji od 3%, primjenjuje se granična vrijednost propisana za pjeskovita tla (www.propisi.hr).

U cilju zaštite poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja provodi se ispitivanje i trajno praćenje stanja onečišćenosti poljoprivrednog zemljišta. Ispitivanje onečišćenosti poljoprivrednog zemljišta obavlja Agencija za poljoprivredno zemljište, te drugi laboratoriji ovlašteni od Ministarstva poljoprivrede. Trajno praćenje stanja poljoprivrednog zemljišta u cilju zaštite od onečišćenja obavlja Agencija za poljoprivredno zemljište sukladno Zakonu o poljoprivrednom zemljištu NN 39/13 (www.propisi.hr).

Okoliš je općenito vrlo često onečišćen olovom, cinkom, kadmijem, kromom, bakrom, vanadijem, niklom, manganom, željezom, molibdenom, arsenom i živom, a njihov osnovni izvor uz industriju proizvodnje i prerade metala su prometnice, vozila i drugi nespecifični urbani izvori. Problem teških metala, kao i njihova emisija iz antropogenih izvora, postao je vrlo značajan na globalnoj razini s obzirom da je dokazano da se teški metali u atmosferi mogu prenositi na velike udaljenosti. Mokro ili suho taloženje teških metala, na nekim područjima, vrlo je značajan, ako ne i dominantan uzrok onečišćavanja tla i voda. S obzirom da su teški metali postojani, cjelokupan iznos emisije prije ili kasnije dospijeva u tlo ili vode. Zbog svoje postojanosti, visoke otrovnosti i sklonosti da se akumuliraju u ekosustavu, teški metali su opasni za sve žive organizme, pa time i za zdravlje čovjeka (Alloway, 2013).

5.1.3. Utjecaj metala na zdravlje ljudi

Iako ljudski organizam sadrži tzv. esencijalne metale koji sudjeluju u njegovoj građi i reakcijama potrebnim za prirodan rast i zdrav život, izloženost čovjeka povišenim koncentracijama tih istih metala, može dovesti do poremećaja i toksičnih učinaka s lakšim ili težim posljedicama. Esencijalni metali u ljudskom organizmu su željezo, kobalt, bakar, cink i

mangan, dok neki drugi nisu, kao npr. olovo, kadmij i živa, te njihova prisutnost u organizmu može uzrokovati oštećenje zdravlja (Sofilić, 2015).

Kada se apsorbiraju, teški metali talože se u različitim organima, žlijezdama, centralnom živčanom sustavu te kostima gdje uobičajeno djeluju cink, mangan, bakar, kalcij ili magnezij. Posebno im je olakšan put ako postoji manjak ili je poremećena ravnoteža zaštitnih nutrijenata. Tada organizam pojačano ugrađuje teške metale u stanice, a teže ih otpušta jer nema dovoljno minerala i elemenata u tragovima. Na taj način, teški metali se mogu godinama nakupljati u organizmu. Zbog njihovog nakupljanja u organizmu mogu se javiti akutna i kronična otrovanja, a povezani su i s nastankom zloćudnih novotvorina. Djeca su posebice osjetljiva na štetne učinke metala zahvaljujući fiziološkim posebnostima s posljedicom povećanog nakupljanja metala, zbog izloženosti tijekom fertilne dobi, trudnoće i laktacije, odnosno tijekom rasta i razvoja (Nordberg i Fowler, 2007).

Izloženost ljudi i drugih organizama onečišćenjima iz okoliša, pa tako i teškim metalima, utječe na morbiditet i mortalitet iako je njihov učinak vrlo teško kvantificirati s potrebnim stupnjem sigurnosti. Svjetska zdravstvena organizacija je izradila široko prihvaćene norme i preporuke biološki prihvatljivog sadržaja štetnih onečišćujućih tvari kako za vodu i hranu, tako i za zrak (Šarić, 2002).

Olovo – Otrovanje olovom je tipično kronično otrovanje, jer za promjene u organizmu koje nastaju zbog metabolizma i nakupljanja olova treba određeno vrijeme koje ovisi o intenzitetu izloženosti. U urbanim sredinama dnevni unos olova u ljudski organizam udisanjem zraka, hranom i vodom, obično ne prelazi 100 μg, od čega se apsorbira oko 25 μg. Apsorbirano olovo prenosi se krvlju u bubrege, jetra, kosti i ostala tvrda tkiva. Olovo se iz organizma eliminira putem bubrega i tim se putem u zdrave odrasle osobe dnevno može izlučiti oko 500 μg, dok je kod djece taj put ograničen i ona izlučuju do 30 μg olova (Quarterman i Kostial, 1986; Morais i sur., 2012).

Olovo dovodi do poremećaja sinteze hema, time do smanjene količine hemoglobina, uzrokuje i hemolizu, skraćuje vijek eritrocita, a pri izloženosti velikim dozama može uzrokovati anemiju i hiperbilirubinemiju (WHO, 1995).

Danas se veliko značenje pridodaje učincima uobičajenih koncentracija olova na strukturu živčanog tkiva, te na kognitivne funkcije djeteta jer postoje istraživanja koja govore o subkliničkom gubitku sluha ili poremećajima ravnoteže uzrokovanih prosječnim koncentracijama olova ili pak o učestalijim poremećajima koncentracije, poremećajima u

učenju, povećanoj agresiji i delikvenciji, zaostajanjem u razvoju u vezi s povišenim koncentracijama olova u kostima (Dedo, 2014).

Kadmij – Kadmij i njegovi spojevi su vrlo otrovni, a njihova otrovnost se utvrdila tek u prvoj polovici prošlog stoljeća. Opasnost od onečišćenja okoliša kadmijem leži u procesima taljenja i prerade cinka i olova. Tehnologije proizvodnje akumulatora, boja i polimernih materijala, također su izvori onečišćenja okoliša kadmijem. Ovaj toksični element u ljudski organizam obično se unosi hranom. Apsorbirani kadmij prenosi se krvlju i raspoređuje u organizmu i akumulira u bubrezima, mišićima i jetrima. Kod predoziranja kadmijem ingestijom, njegova apsorpcija je ograničena zbog brzog povraćanja nakon ingestije. Akumulirani kadmij vrlo se sporo uklanja iz organizma (Quarterman i Kostial, 1986; Morais i sur., 2012).

Istraživanja pokazuju da izloženost kadmiju za vrijeme gastacije je povezana sa sniženom porođajnom težinom i porastom broja spontanih pobačaja i prijevremenih porođaja (Nishijo i sur., 2002). Utvrđeno je da je broj prijevremenih porođaja veći kod majki s višom razinom kadmija u urinu, u odnosu na majke s nižom razinom.

Dugotrajno izlaganje kadmiju vodi u bolest poznatu u Japanu kao „itai-itai“ (ili „ouch-ouch“), koja napada kosti i zglobove, zbog čega svaki pokret postaje bolan. Takav se ekocid dogodio na rijeci Jinzu, gdje je prvi put prepoznata ova vrsta bolesti. Žrtve su unijele u organizam velike količine kadmija uz nedostatak vitamina D. Kadmij je došao iz riže uzgajane na onečišćenom tlu koje je bilo navodnjavano vodom onečišćenom otpadom iz rudnika cinka. Riža je imala 10 puta više kadmija od uobičajenog. Kod kroničnog uzimanja, ključni učinci su oštećenje bubrega i pluća (Emsley, 2005; Baird, 1999).

Živa – Živa i njezini spojevi su poznati od davnina i korišteni su u farmaciji, te je vrlo često dolazilo i do trovanja pacijenata koji su liječeni živom. Danas su elementarna živa i njezine soli u okolišu, uglavnom posljedica izravne emisije iz industrije. Organometalna živa također se može naći u okolišu i to zbog primjene fungicida na bazi žive. Elementarna živa u okolišu može se pojaviti u emisijama spalionica komunalnog otpada, ležišta na fosilna goriva, pogona elektrolize gdje se živa koristi kao elektroda, itd. Temeljni problem onečišćenja okoliša živom je u tome što se njezini organometalni spojevi mogu nakupljati i metabolizirati u biosferi, a najpoznatiji primjer za to je slučaj masovnog otrovanja u zaljevu Minamata u Japanu (Walker i sur., 2006; Pavlović i Siketić, 2011). Elementarna živa izrazito je lipofilna,

pa nakon što dospije u pluća udisanjem onečišćenog zraka, više od 80 % udahnute žive se i apsorbira u organizmu, te se može skladištiti u mozgu, bubrezima, jetrima i srcu.

Kod kronične izloženosti, živa pokazuje još i mutageno djelovanje i svojstva endokrine disrupcije (Darbre, 2006; Frynn-Aikins i sur., 2011). Spojevi žive ometaju steroidogenezu, uključujući sintezu spolnih hormona. Živa narušava mušku i žensku plodnost, te još ometa hipotalamo-hipofizno-tiroidnu os i hipotalamo-hipofizno-adrenalnu os (Tan i Mahaffey, 2003).

Selen - Nedostatak selena kod životinja povezan je sa slabosti i distrofijom mišića, smanjenjem apetita, malim rastom i niskom plodnosti. Svi ti simptomi zajednički se nazivaju bolest bijelih mišića (White Muscle Disease). Kod ljudi, nedostatak selena se najčešće manifestira u obliku srčane bolesti (Keshan bolest) ili problemima sa kostima i zglobovima (Beck-Kashin bolest). Prevelika koncentracija selena u organizmu, znatno je rjeđi problem te je većinom vezana uz nisku koncentraciju vitamina E. Problemi uključuju probavne smetnje, loše zube i nokte te diskoloraciju kože. Najekstremniji oblik oboljenja je kronično trovanje selenom ili selenoza. Simptomi su ispadanje kose i noktiju, problemi sa živčanim sustavom, kožom, zadah po češnjaku, raspadanje zuba, paraliza, iritacija dišnih puteva, metalni okus u ustima, voda u plućima i dermatitis (Selinus, 2005).

Sumpor – Glavni onečišćivači atmosfere su sumporni oksidi (SO_x). Više od 90 % sumpora izgaranjem fosilnih goriva emitira se u obliku SO_2. Dio SO_2 se u atmosferi, pod utjecajem raznih kemijskih i fotokemijskih reakcija, transformira u sulfate (SO_4), a manje od 10 % sumpora emitira se u obliku SO_3, koji u kontaktu s vodom prelazi u sulfate (SO_4). Dozvoljena koncentracija štetnih sastojaka u atmosferi (imisijska koncentracija) propisana je zakonskom regulativom, a stroga granična dugotrajna vrijednost iznosi 60 $\mu g/m^3$. Sumporov (IV) oksid je otrovan jer vrlo štetno djeluje na ljudske dišne organe - u atmosferi reagira s ozonom, vodikovim peroksidom, vodenom parom, stvarajući sulfatnu (sumpornu) kiselinu (H_2SO_4) (Prelec, 2017).

Svi teški metali su toksični i uzrokuju različite štetne učinke na zdravlje čovjeka, a njihov oblik i intenzitet ovise o vrsti teškog metala, o njegovoj koncentraciji, vremenu izloženosti ljudskog organizma, fizikalno-kemijskim i toksikološkim karakteristikama (Sofilić, 2015).

5.1.4. Procjena rizika

Procjena rizika znanstveno je utemeljeni proces procjene mogućega štetnog utjecaja koji se sastoji od: identifikacije i karakterizacije opasnosti, procjene izloženosti i karakterizacije rizika (Knežević i Serdar, 2011).

- **Identifikacija opasnosti** prvi je korak u procjeni rizika, a uključuje otkrivanje i identifikaciju potencijalno štetne tvari. Razlikuju se dva osnovna tipa opasnosti. Kod prvog tipa opasnosti utvrđena je granična doza potencijalno štetne tvari nakon koje nastaje štetno djelovanje (eng. threshold effect) pri čemu početak tog djelovanja zahtijeva izloženost dovoljnoj količini kemijske tvari da bi se poremetio normalni homeostatski proces. Kao posljedica odnosa doza-odgovor može se dogoditi da ne dođe do biološki ili statistički značajne reakcije. Drugi tip opasnosti djelovanje je kod kojega nema određenog praga za početak štetnog djelovanja (eng. non-threshold effect), već ono nastaje i kod vrlo niske izloženosti, a intenzitet djelovanja ovisi o odnosu doza-odgovor. Primjer je takvoga štetnog djelovanja genotoksičnost (Nasreddine i Parent-Massin, 2002; De Schampheleire i sur., 2007).

  Drugi korak u procjeni rizika je **karakterizacija opasnosti** koja uključuje određivanje toksikoloških svojstava potencijalno štetne tvari, kao i utvrđivanje odnosa između količine štetne tvari unesene u organizam i pojavljivanja štetnih učinaka. Različiti internacionalni znanstveni odbori kao što su npr. Zajednički odbor FAO/WHO za prehrambene aditive (izv. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA) i Zajedničko zasjedanje FAO/WHO o ostacima pesticida (izv. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticides Residues, JMPR), znanstveni odbori Europske Unije itd., utvrđuju prihvatljivi dnevni unos za tvari čija toksičnost prelazi određeni prag (FAO, 2006; WHO, 2005).
- Razlikuju se dva osnovna načina izloženosti: kronična (izloženost tijekom dugog razdoblja) i akutna (izloženost tijekom kratkog razdoblja). U oba slučaja dobiveni se podaci uspoređuju s toksikološkim referentnim vrijednostima prihvatljivoga dnevnog unosa (engl. Acceptable Daily Intake, ADI) i akutnom referentnom dozom (engl. Acute Reference Dose, ARfD). **Procjena izloženosti** temelji se na razmatranju potencijalnog unosa štetnih tvari u organizam.
- Zadnji korak u procjeni rizika jest **karakterizacija rizika** koja se sastoji od usporedbe procjene unosa štetne tvari s ADI te procjene može li štetna tvar, i u kolikoj mjeri,

imati štetne učinke na zdravlje ljudi (Nasreddine i Parent-Massin, 2002; De Schampheleire i sur., 2007).

Općenito o postupcima u analizi rizika govori „***Codex Alimentarius***“ ili „Zakon o hrani“ koji predstavlja skup standarda, smjernica i kodeksa prakse koje je usvojila Komisija Codex Alimentarius. Povjerenstvo je središnji dio Zajedničkog programa „FAO/WHO Food Standards“, a osnovana je od strane organizacija FAO i WHO radi zaštite zdravlja ljudi (http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius).

Prema hrvatskoj agenciji za hranu (HAH), definicije Komisije Codexa Alimentariusa govore o postupcima u analizi rizika (https://www.hah.hr):

- ***Procjena rizika*** – znanstveno utemeljen proces koji se sastoji od već spomenutih koraka, a to su: identifikacija opasnosti, karakterizacija opasnosti, procjena izloženosti i karakterizacija rizika;
- ***Upravljanje rizikom*** – je proces koji se bavi razmatranjem mogućih rješenja prilikom donošenja odluka uzimajući u obzir procjenu rizika kao i druge relevantne faktore koji utječu na zaštitu zdravlja potrošača te promicanje pravedne trgovine i, ukoliko je potrebno, odabiranje prikladnih preventivnih i kontrolnih mogućnosti;
- ***Obavještavanje o riziku*** – predstavlja interaktivnu razmjenu informacija i mišljenja tijekom procesa procjene rizika koji uzima u obzir opasnost i rizik, s rizikom povezane čimbenike te percepciju rizika između procjenitelja rizika, osoba koje su odgovorne za upravljanje rizikom, potrošača, industrije, akademske zajednice i drugih zainteresiranih strana. Ovaj korak uključuje tumačenja nalaza procjene rizika i obrazloženja razloga za donošenje odluka prilikom upravljanja rizikom.

Procjena rizika zbog različitosti mogućih štetnih čimbenika na organizam razvila se u specifične procjene ovisno radi li se o mikrobiološkim ili kemijskim uzročnicima, a unutar kojih dolazi do još užih podjela. Tako se različite procjene provode ovisno radi li se o virusima, bakterijama, parazitima, plijesnima, mikrotoksinima i sl., a isto vrijedi u kemijskoj procjeni ako se radi o pesticidima, aditivima, i drugim opasnostima. Metodologija procjene rizika stalno se usavršava, postaje usko specijalizirana, a veliki broj metodologija varira od slučaja do slučaja (https://www.hah.hr).

6. MATERIJAL I METODE

Rezultati kemijskih analiza presudno ovise o uzorku tla koje predstavlja područje s kojeg je određeni uzorak uzet. Uzorci tala sakupljeni su na više lokacija, a uzorci imaju sljedeće oznake:

S (sewer): tlo uz fekalne kanale u Raši i Krapnu

RC (Raša coal): Raša, Štalije, odnosno lokaliteti zagađeni ugljenom

F (foundry): ljevaonica Štrmac

MF (metal factory): Prvomajska, uglavnom Raša i Krapan

Uzeto je i pet kontrolnih uzoraka s područja okolice Opatije (označeni su oznakama c_1 – c_5).

Lokacije su odabrane prvenstveno zbog povijesne rudarske aktivnosti, ljevaonice i tvornice metala. Također, uzorkovanje uključuje mjesta povezana s nedovoljno tretiranim komunalnim otpadnim vodama koje se nekontrolirano ispuštaju u okoliš te sadrže toksične kemikalije izložene atmosferskim uvjetima. Potencijalni rizik koji ti čimbenici predstavljaju za kakvoću okoliša i zdravlje ljudi procijenjeni su računanjem različitih kemijskih parametara tla i ispitivanjem potencijalnog rizika po zdravlje ljudi.

6.1. Određivanje fizikalno-kemijskih parametara tla

U ovom radu analizirani su parametri: pH reakcije tla, udio organske tvari u tlu, udio karbonata u tlu i kapacitet izmjene kationa. Fizikalno-kemijski parametri izmjereni su na Geološkom odsjeku PMF-a.

- **Određivanje pH reakcije tla (određivanje kiselosti tla)**

Za određivanje pH tla (sl. 5) korištena je tresilica i pH - metar. Za određivanje supstitucijske kiselosti korištene su otopine KCl koncentracije 1 M i $CaCl_2$ koncentracije 0,01 M. Za kalibraciju pH - metra korištene su puferske otopine pH 4, 7 i 9.

Vrijednosti pH tla određuju se iz suspenzije tla s destiliranom H_2O, s KCl (c = 1 M) i s $CaCl_2$ (c = 0,01 M). Iz suspenzije tla i H_2O određuje se aktualna (trenutna) kiselost koju čine H^+ ioni u vodenoj fazi tla. Supstitucijska ili izmjenjiva kiselost određuje se iz suspenzije tla s KCl i $CaCl_2$ i nju uz H^+ ione čine i ioni slabih lužina (Al^{3+} i Fe^{3+}) (Đurđević, 2014).

Za određivanje pH, uzorci su osušeni na zraku, prosijani kroz sito od 2 mm i usitnjeni u tarioniku. U plastične kivete odvagano je tri puta po 10 g uzorka, te su dodani H_2O, KCl i $CaCl_2$ volumena 25 ml. Uzorci su dobro promiješani i stavljeni na tresilicu 60 min., nakon

čega su odstajali 30 min. Nakon kalibracije pH - metra uz pomoć puferskih otopina (pH 4 i 7), staklena elektroda stavljena je u kivetu pazeći da bude uronjena u suspenziju tla, te je očitan pH.

Mjerilo stanja kiselosti u tlu je aktivitet H^+ iona koji se izražava preko negativnog logaritma njegove koncentracije:

$$\mathbf{pH = - \log [H^+]}$$



Slika 5. pH - metar za određivanje pH tla (Geološki odsjek PMF-a)

Prema rezultatu analize pH reakcije, tlo se svrstava u odgovarajuću klasu. Podjela može biti prema trenutnoj ili supstitucijskoj kiselosti tla, ali je češće prema supstitucijskoj kiselosti pošto je ona stabilnija (manje podložna sezonskim promjenama) i obuhvaća i tekuću i krutu fazu tla. Jedna takva podjela je prema Ph reakciji u 1 M KCl po Schefferu i Schachtschabelu (Blume i sur., 2016):

pH reakcija tla	**pH (1 M KCl)**
Izrazito kiselo tlo	< 4,0
Jako kiselo tlo	4,0 – 4,9
Umjereno kiselo tlo	5,0 – 5,9
Slabo kiselo tlo	6,0 – 6,9
Neutralno tlo	7,0

Slabo alkalno tlo	7,1 – 8,0
Umjereno alkalno tlo	8,1 – 9,0
Jako alkalno tlo	9,1 – 10,0
Izrazito alkalno tlo	> 10,0

- **Određivanje organske tvari u tlu (LOI – gubitak žarenjem)**

Kod određivanja udjela organske tvari korištena je peć i analitička vaga.

Udio organske tvari određen je gravimetrijskom metodom žarenja. Uzorci su osušeni na zraku, prosijani kroz sito od 2 mm i usitnjeni u tarioniku. Porculanski lončići žareni su 5 min. na plameniku te izvagani na analitičkoj vagi. U lončiće je dodano oko 0,5 g uzorka (sl. 6) te je određena masa lončića s uzorkom, koji su zatim stavljeni 150 min. u peć na 550°C. Nakon hlađenja u eksikatoru, vaganjem je određena masa lončića i uzorka nakon žarenja. Prema formuli je iz razlike masa prije i nakon žarenja dobiven udio organske tvari:

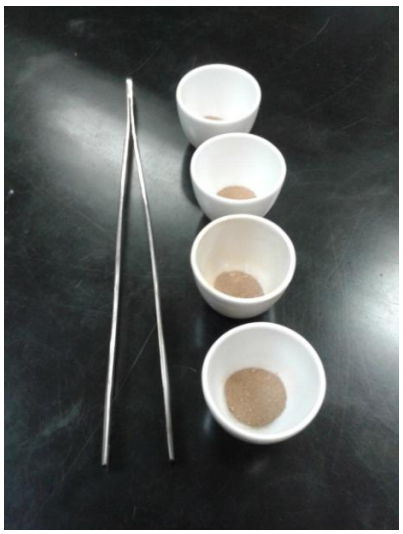
$$\mathbf{W_{OT} = ((m_1 - m_2) / (m_1 - m_0)) \times 100}$$

W_{OT} - udio organske tvari (%)

m_0 – masa lončića nakon žarenja na plameniku (g)

m_1 – masa lončića i uzorka prije žarenja na 550 °C (g)

m_2 – masa lončića i uzorka nakon žarenja na 550 °C (g)



Slika 6. Porculanski lončići s uzorcima za određivanje organske tvari u tlu (Geološki odsjek PMF-a)

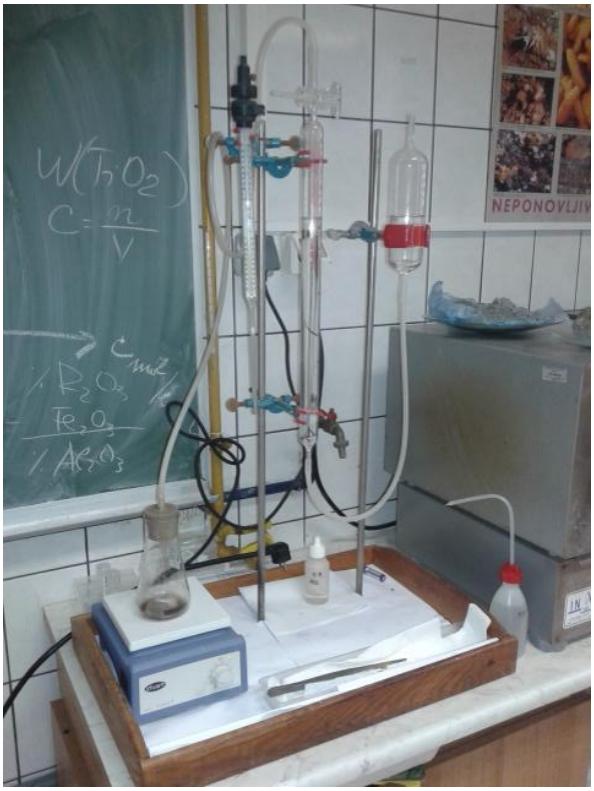
- **Određivanje sadržaja karbonata u tlu**

Pri određivanju udjela karbonata u tlu korišten je Scheiblerov kalcimetar (sl. 7). Sastoji se od tri staklene cijevi koje su međusobno povezane gumenim cijevima te od staklene posude. Prva cijev je pokretna i služi za izjednačavanje tlaka. Druga je graduirana i na vrhu ima ventil s kojim se regulira povezanost s trećom cijevi. Prve dvije cijevi sadrže vodu zakiseljenu sa sumpornom kiselinom (H_2SO_4) koja sprječava adsorpciju razvijenog ugljikovog dioksida (CO_2). Treća cijev je fiksna i spojena s posudom u koju se stavlja uzorak i klorovodična kiselina (HCl). Za praćenje promjene tlaka i temperature korišteni su termometar i barometar. Od ostale laboratorijske opreme korištena je analitička vaga i magnetna miješalica. Korištena je 37%-tna klorovodična kiselina. Za provjeru točnosti metode korišten je kalcijev karbonat.

Uzorci su osušeni na zraku, prosijani kroz sito od 2 mm i usitnjeni u tarioniku. U plastične posudice odvagano je po 300 mg uzorka, koji je zatim prenesen u staklenu posudu. U nju je stavljena plastična čašica s otprilike 5 ml HCl, te je uključena magnetna miješalica. Kontaktom uzorka i HCl-a dolazi do oslobađanja CO_2 koji potiskuje vodu u drugoj cijevi. Tijekom postupka potrebno je bilježiti tlak i temperaturu, kako bi se mogla odrediti težina 1 ml CO_2 pri uvjetima na kojima je provedena analiza. Količina $CaCO_3$ izračunata je prema formuli:

$$\mathbf{\%\ CaCO_3 = (ml\ CO_2 \times F \times 2{,}274 \times 100) / mg\ tla}$$

% $CaCO_3$ – udio karbonata u uzorku
ml CO_2 – volumen oslobođenog CO_2
F – težina 1 ml CO_2 pri temperaturi i tlaku na kojima je provedena analiza
mg tla – točna odvaga uzorka tla u miligramima
za preračunavanje CO_2 u $CaCO_3$ koristi se faktor 2,274



Slika 7. Scheiblerov kalcimetar za određivanje sadržaja karbonata u tlu (Geološki odsjek PMF-a)

- **Određivanje CEC-a (eng. Cation exchange capacity, hrv. KIK-a - kapaciteta izmjene kationa)**

Za mjerenje kapaciteta kationske izmjene korišten je spektrofotometar (sl. 8) koji se sastoji od 5 osnovnih dijelova: izvor energije zračenja, selektor valnih duljina, spremnik za uzorke, detektor zračenja i procesor, te uređaj za očitanje. Od ostale laboratorijske opreme korišteni su sušionik, analitička vaga, tresilica i centrifuga. Otopina korištena u ovoj analizi je bakrov etilendiaminski kompleks $[Cu(en)_2]^{2+}$ koncentracija 0,01 M, 0,005 M i 0,0025 M.

Kapacitet kationske izmjene je sposobnost tla ili sedimenta da adsorbira katione elektrostatskim silama. Određuje se spektrofotometrijom pomoću bakrovog etilendiaminskog kompleksa i temelji se na mjerenju količine monokromatske svjetlosti koju apsorbira otopina neke obojene tvari. Prolaskom zračenja kroz takvu otopinu dolazi do apsorpcije i izlazno zračenje je manje od ulaznog. Količina apsorbirane svjetlosti proporcionalna je koncentraciji obojene kemijske supstance u otopini (Ammann i sur., 2005). Temelj ove metode je Lambert - Beerov zakon:

$$\log I_0 / I = a \times b \times c$$

$\log I_0 / I = A$ = apsorbancija

a – konstanta proporcionalnosti (apsorpcijski koeficijent)

b – duljina zračenja kroz uzorak

c – koncentracija

Uzorci su osušeni na zraku, prosijani kroz sito od 2 mm i dobro usitnjeni u tarioniku. Oko 1 g uzorka odvojeno je u porculanske lončiće i stavljeno 24 sata u sušionik na 110°C. Nakon hlađenja u eksikatoru, u plastične kivete odvagano je 200 mg uzorka, te je dodano 8 ml $[Cu(en)_2]^{2+}$ koncentracije 0,01 M. Kivete su stavljene 30 min. na tresilicu, a zatim su centrifugirane 10 min. na 1000 okretaja/min. Bistra otopina iznad taloga premještena je mikropipetom u kivetu spektrofotometra pomoću kojeg je mjerena apsorbancija pri valnoj duljini od 548 nm u vidljivom dijelu elektromagnetnog spektra. Baždarni pravac napravljen je kao ovisnost koncentracija otopine $[Cu(en)_2]^{2+}$ (0,01 M, 0,005 M i 0,0025 M) i apsorbancije. CEC je određen praćenjem promjene koncentracije $[Cu(en)_2]^{2+}$ u otopini prije i nakon mjerenja formulom:

$$\mathbf{CEC = ((c_1 - c_2) \times V_{[Cu(en)2]2+} \times 1000 \times 2 \times 100) / m_{uzorak}}$$

CEC – kapacitet kationske izmjene [mEq/100g]

c_1 – koncentracija početne otopine $[Cu(en)_2]^{2+}$ = 0,01 mol/dm^3

c_2 – koncentracija otopine $[Cu(en)_2]^{2+}$ nakon tretiranja (očitana iz baždarnog pravca) (mol/dm^3)

$V_{[Cu(en)2]2+}$ – volumen $[Cu(en)_2]^{2+}$ (dm^3)

m_{uzorak} – masa uzorka tla (g)



Slika 8. Spektrofotometar za određivanje kapaciteta kationske izmjene (Geološki odsjek PMF-a)

6.2. Procjena rizika po zdravlje ljudi (HHRA)

Procjena rizika ima svoje znanstvene i društvene aspekte. To je proces koji koristimo za utvrđivanje utjecaja nekih štetnih uvjeta na zdravlje ljudi ili na kvalitetu okoliša općenito. Znanstveni aspekti procjene rizika odnose se na pripremu podloga na kojima će takva procjena biti zasnovana. Primjena procjene rizika provodi se kroz upravljanje rizikom, dakle donošenjem konkretnih mjera za smanjenje rizika, usvajanjem propisa i donošenjem odluka o prihvatljivosti rizika. Sama procjena rizika osigurava prijelaz između znanstvenih spoznaja i društvenih potreba. Zasniva se na vjerojatnosti nepoželjnog događaja i intenzitetu posljedica takvog događaja (Ružić, 1998).

Prema hrvatskoj agenciji za hranu (HAH) analiza rizika podijeljena je između znanosti i politike sa svrhom njihovog neovisnog, ali uzajamnog djelovanja zbog dobrobiti cjelokupne zajednice vezane uz sigurnost ljudi, a ta sigurnost ponajviše se odnosi na hranu koju ljudi unose u svoj organizam. Upravljanje rizikom u Republici Hrvatskoj provode tijela nadležna za provedbu službenih kontrola. Tijela nadležna za provedbu službenih kontrola, uredbi i odluka iz Zakona o hrani te propisa donesenih na temelju Zakona o hrani su Ministarstvo nadležno za poljoprivredu, Ministarstvo nadležno za zdravlje i Državni inspektorat prema podjeli nadležnosti za provedbu službenih kontrola iz posebnog propisa o službenim kontrolama. Osnovna djelatnost Hrvatske agencije za hranu je procjena rizika od bolesti prenosivih hranom te obavještavanje o rezultatima procijene rizika, a Ministarstvo nadležno za poljoprivredu je nadležno za koordinaciju službenih kontrola i predstavlja kontakt točku prema Europskoj komisiji (https://www.hah.hr).

U Hrvatskoj postoji Pravilnik o izradi procjene rizika na temelju članka Zakona o zaštiti na radu (NN 71/2014). Tim Pravilnikom se propisuju uvjeti, način i metoda izrade procjene rizika, obvezni sadržaji obuhvaćeni procjenom i podaci na kojima se procjena rizika temelji te klasifikaciju opasnosti, štetnosti i napora na radu i u vezi s radom (http://narodne-novine.nn.hr).

Još ne postoji Pravilnik o izradi procjene rizika po zdravlje ljudi, a to je glavna smjernica ovog rada. U ovome radu, procjena rizika bazirati će se ponajviše na izloženosti ljudi zagađenom tlu. Potencijalna opasnost po zdravlje ljudi može biti izazvana inhalacijom, ingestijom, ili dermalnoj izloženošću tlu.

Procjena rizika ljudskog zdravlja (eng. The Human Health Risk Assessment - HHRA), prema Agenciji za zaštitu okoliša (eng. Environmental Protection Agency - EPA), usmjeren je na unapređenje razumijevanja učinaka koje izloženost onečišćujućih tvari ima na ključne

biološke, kemijske i fizičke procese koji utječu na zdravlje ljudi. Ono što EPA znanstvenici i njihovi partneri zastupaju, pruža temelje za djelovanje Agencije za zaštitu javnog zdravlja i okoliša. EPA generira procjene zdravlja koje se koriste za određivanje potencijalnog rizika za javno zdravlje iz izloženosti onečišćivačima okoliša (https://www.epa.gov).

6.2.1. Preduvjeti za računanje procjene rizika po zdravlje ljudi

Svi izračuni vezani uz procjenu rizika u ovom diplomskom radu napravljeni su u programu Microsoft Office Excel 2007.

Kao i bilo koja druga procjena rizika, i HHRA se temelji na planiranju, identifikaciji opasnosti, vezi između doze i toksičnog efekta, procjeni izloženosti i karakterizaciji rizika (https://www.epa.gov):

- ✓ **PLANIRANJE** - Čak i procjena rizika po zdravlje ljudi započinje dobrim planiranjem. Prilikom planiranja, treba odgovoriti na sljedeća pitanja:

1) Tko/što/gdje je opasnost?
   - Pojedinac
   - Opća populacija
   - Djeca, tinejdžeri, trudnice/dojilje
   - Podskupine populacije - vrlo osjetljive (npr. zbog astme, genetike itd.) i/ili visoko izložene (npr. na temelju geografskog područja, spola, rasne ili etničke skupine ili ekonomskog statusa)
2) Kakva je opasnost od utjecaja na okoliš?
   - Kemikalije (pojedinačni ili višestruki/kumulativni rizik)
   - Radijacija
   - Fizička (prašina, vrućina)
   - Mikrobiološki ili biološki
   - Prehrambene (na primjer, prehrana, kondicija ili metaboličko stanje)
   - Socioekonomski (primjerice, pristup zdravstvenoj zaštiti)
3) Odakle dolaze ove ekološke opasnosti?
   - Izvor je jedna točka (na primjer dim ili ispuštanje vode iz tvornice, onečišćenje s točno određenog mjesta)
   - Izvori koji nisu jedna točka (na primjer, ispušni plinovi automobila, poljoprivredno otjecanje)

- Prirodni izvori

4) Kako se javlja izloženost?

- Putevi kao što su: zrak, površinska voda, podzemna voda, tlo, kruti otpad, hrana, lijekovi (može biti jedan ili više)
- Rute (i povezane ljudske aktivnosti koje dovode do izloženosti) kao što su: gutanje (hrana, voda), kontakt s kožom, udisanje i ingestija „od ruke do usta“

5) Što organizam poduzima s opasnošću i kako na okoliš utječu faktori poput dobi, rase, spola, genetike, itd.?

- Apsorpcija - tijelo apsorbira potencijalnu opasnost iz okoliša
- Distribucija - potencijalna opasnost je prisutna u cijelom tijelu ili se javlja samo na jednom mjestu
- Metabolizam - tijelo razgrađuje potencijalnu opasnost
- Izlučivanje - tijelo izlučuje potencijalnu opasnost

6) Koji su zdravstveni učinci?

- Primjeri uključuju rak, bolesti srca, bolest jetra i bolest živaca

7) Koliko dugo traje opasnost kako bi uzrokovala toksični učinak?

- Akutno - odmah ili u roku od nekoliko sati do dana
- Subkronično - tjedan ili mjesec
- Kronično - značajan dio života
- Povremeno

✓ **IDENTIFIKACIJA OPASNOSTI** - proces određivanja može li izloženost potencijalnoj opasnosti iz okoliša uzrokovati povećanje učestalosti specifičnih štetnih učinaka na zdravlje (npr. rak, poremećaj rasta). Na temelju kvalitete i adekvatnosti podataka o kancerogenosti, EPA stavlja svaku kemijsku tvar u jednu od sljedećih pet težinskih kategorija:

A) Kancerogeno za ljude

B) Vjerojatan karcinogen

C) Mogući karcinogen

D) Nije klasificirano

E) Dokaz o ne-karcinogenosti (s obzirom na kemijski potencijal da uzrokuje štetne učinke na zdravlje ljudi)

- ✓ **VEZA IZMEĐU DOZE I TOKSIČNOG EFEKTA** - vjerojatnost i težina štetnih učinaka na zdravlje (odgovori) odnose se na količinu i stanje izloženosti potencijalnoj opasnosti. Takva se načela općenito primjenjuju na studije gdje je izloženost koncentraciji sredstva (npr. koncentracije određenih čestica u zraku primjenjuju se u studijama izloženosti inhalacijom), a dobivene informacije nazivaju se „Koncentracija-odgovor". Postoji nelinearna i linearna procjena odgovora na dozu:
  Nelinearna procjena ima svoje podrijetlo u hipotezi praga, koja govori da organizam može tolerirati raspon izloženosti od nula do neke konačne vrijednosti, s time da ne postoji mogućnost ekspresije toksičnog učinka, a prag toksičnosti je gdje se efekti (ili njihovi prethodnici) počinju pojavljivati. Često je pametno usredotočiti se na najosjetljivije pripadnike populacije jer se time dobiva da su regulatorni procesi uglavnom ispod praga stanovništva.
  Linearna procjena se uzima kada toksičnost nema praga. U slučaju karcinogena, ako je način akcije informacije nedostatan, onda se linearna ekstrapolacija obično koristi kao zadani pristup procjene doze. Linearna procjena provodi se uz pomoć vodiča za kancerogenu procjenu rizika (eng. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment) (USEPA, 2005).

- ✓ **PROCJENA IZLOŽENOSTI** - proces mjerenja ili procjene veličine, učestalosti i trajanja izloženosti ljudi potencijalnoj opasnosti u okolišu. Procjena izloženosti obuhvaća razmatranje veličine, prirode i tipova ljudskih populacija izloženih opasnosti, kao i rasprava o neizvjesnostima navedenih informacija. Procjeni izloženosti provodi se uz pomoć vodiča za procjenu izloženosti (eng. Guidelines for Exposure Assessment) (USEPA, 1992).

- ✓ **KARAKTERIZACIJA RIZIKA** - donosi procjenu procjenitelja rizika o prirodi i prisutnosti ili odsutnosti rizika, zajedno s informacijama o procjeni rizika, gdje postoje pretpostavke i nesigurnosti. Karakterizacija rizika odvija se u procjeni rizika ljudskog zdravlja i ekološkim procjenama rizika. Karakterizacija rizika provodi se uz pomoć vodiča za karakterizaciju rizika (eng. Guidelines for Risk Characterization) (Fowle i Dearfield, 2000).

6.2.2. Računanje procjene rizika po zdravlje ljudi

Za računanje procjene rizika po zdravlje ljudi, korišten je model procjene zdravstvenog rizika koji se temelji na smjernicama već spomenute Američke agencije za zaštitu okoliša (USEPA, 1996; USEPA, 2002; USEPA, 2011). Elementarna doza (eng. Elemental Dose - D_i) procijenjena je za odrasle i djecu za tri različita puta izloženosti potencijalno opasne tvari (oralne izloženosti - D_{oral}, dermalne izloženosti - D_{dermal} i inhalacije - D_{inhal}). Doze dobivene kroz svaka od tri puta izloženosti izračunate su uz pomoć sljedećih jednadžbi:

$$\mathbf{D_{oral} = (C \times IR \times EF \times ED) / (BW \times AT) \times 10^{-6}}$$

$$\mathbf{D_{dermal} = (C \times SA \times AF \times ABSd \times EF \times ED) / (BW \times AT) \times 10^{-6}}$$

$$\mathbf{D_{inhal} = (C \times EF \times ED) / (PEF \times AT)}$$

D_{oral}, D_{dermal} i D_{inhal} dnevne su količine odgovarajuće izloženosti elementima tla (mg/kg dan). Drugi faktori izloženosti i vrijednosti za procjenu elementarne doze i rizika navedene su u tablici (tablica 2).

Tablica 2. Faktori izloženosti i ostale vrijednosti za računanje procjene rizika

faktor	**eng. definicija**	**hrv. definicija**	**mjerna jedinica**	**vrijednost**		**preuzeto iz**
				odrasli	**djeca**	
C	Average Concentration of element in soil	Koncentracija elementa u tlu	mg/kg			ovaj rad
IR	Soil Ingestion rate	Stopa ingestije tla	mg/dan	100	200	USEPA 2002
EF	Exposure Frequency	Frekvencija izloženosti	dan/godina	350	350	USEPA 2011
ED	Exposure Duration	Trajanje izloženosti	godina	26	6	USEPA 2011
BW	Body Weight	Tjelesna težina	kg	80	15	USEPA 2011
AT	Averaging Time for non-carcinogens **AT = ED × 365**	Prosječno vrijeme izloženosti za nekancerogene	dan	9490	2190	USEPA 1989
	Averaging Time for carcinogens **AT = 70 ×**	Prosječno vrijeme izloženosti za kancerogene	dan	25 550	25 550	USEPA 1989

	365					
TR	Target cancer risk	Ciljani rizik od raka	/	1×10^{-6}	1×10^{-6}	USEPA 2011
RfDo	Oral reference dose	Referentna doza oralnim putem	mg/kg dan	za svaki element drugačija vrijednost		Resident Soil Table June 2017
ABSgi[1]	Gastro-intestinal absorption factor	Gastrointestinalni apsorpcijski faktor	/	za svaki element drugačija vrijednost		Resident Soil Table June 2017
RfDabs	Dermally-adjusted reference dose **RfDabs = RfDo × ABSgi**	Dermalna prilagođena referentna doza	mg/kg dan	za svaki element drugačija vrijednost		Resident Soil Table June 2017
AF	Skin-soil adherence factor	Faktor prianjanja kože i tla	mg/cm^2 događaj	0,07	0,2	USEPA 2002
ABSd[2]	Dermal absorption factor from soil	Apsorpcijski faktor iz tla putem kože	/	za svaki element drugačija vrijednost		USEPA 2002
EvF	Event frequency	Frekvencija događaja	događaj/dan	1	1	USEPA 2011
SA	Skin surface area	Površina kože	cm^2	$6{,}03 \times 10^3$	$2{,}37 \times 10^3$	USEPA 2011
URF	Inhalation unit risk factor	Faktor rizika putem inhalacije	$(\mu g/m^3)^{-1}$	za svaki element drugačija vrijednost		USEPA 2011
InhR	Inhalation rate	Stopa inhalacije	m^3/dan	20	20	USEPA 2002
RfCi	Inhalation reference concentration	Referentna koncentracija putem inhalacije	mg/m^3	za svaki element drugačija vrijednost		Resident Soil Table June 2017
PEF	Particulate emission factor	Faktor emisije čestica	m^3/kg	$1{,}32 \times 10^9$	$1{,}32 \times 10^9$	USEPA 2001

[1] Od anorganskih zagađivača, vrijednost ABSgi postoji za As, Cd, V i Cr, a za ostale elemente iznosi 1 (Wester i sur., 1992; Wester i sur., 1993; USEPA, 2002; USEPA, 2017).

[2] Od anorganskih zagađivača, vrijednost ABSd postoji samo za As i Cd (Wester i sur., 1992; Wester i sur., 1993; USEPA, 2002).

Nekancerogeno djelovanje elemenata procijenjeno je računanjem kvocijenta opasnosti (eng. Hazard Quotient - HQ) i indeksa rizika (eng. Hazard Index - HI). Kancerogeno djelovanje elemenata procijenjeno je računanjem kancerogenog rizika (eng. Cancerogenic Risk - RI).

Kvocijent opasnosti (HQ) je omjer elementarne doze elementa prema njegovoj referentnoj dozi (eng. Reference Dose - Rf) za isti put izloženosti (USEPA, 1989). Referentna doza (Rf) (mg/kg dan) je maksimalna dnevna doza elementa iz određenog puta izloženosti, a te vrijednosti postoje za pojedine elemente u tablici „Resident Soil Table June 2017“, s time da postoje vrijednosti za djecu i za odrasle (USEPA, 2017). Ako je elementarna doza manja od Rf, onda je HQ ≤ 1, što znači da nema štetnih učinaka na zdravlje. U slučaju da je vrijednost elementarne doze iznad Rf (HQ > 1), tada postoji vjerojatnost štetnog djelovanja na zdravlje (USEPA, 1989; USEPA, 2001). HQ vrijednost koja je veća od 10 ukazuje na visoki kronični rizik za kancerogeni učinak elemenata (Salmani-Ghabeshi i sur., 2016).

Indeks rizika (HI) je zbroj svih kvocijenata opasnosti nekancerogenog djelovanja elementa kroz sva tri puta izloženosti. Ako je HI < 1, ne pojavljuje se rizik od nekancerogenih učinaka, dok HI > 1 ukazuje na vjerojatnost štetnih učinaka na zdravlje.

Kancerogeni rizik (RI) je vjerojatnost da će pojedinac razviti bilo koju vrstu raka u svom životnom vijeku zbog izloženosti kancerogenim opasnostima.

HQ, HI i RI izračunate su uz pomoć sljedećih jednadžbi:

$$\mathbf{HQ = D_i / Rf_i}$$

$$\mathbf{HI = \sum HQ_i}$$

$$\mathbf{RI = \sum D_i \times SF_i}$$

Faktor nagiba (eng. The Slope Factor - SF) (USEPA, 1997) predstavlja vjerojatnost razvijanja raka po jedinici izloženosti (mg/kg dan). SF faktor poznat je samo za kadmij (za put izloženosti inhalacijom), a njegova vrijednost je $6{,}3 \times 100$ $(\text{mg/kg dan})^{-1}$ (RAIS, 2017).

- Ako je RI < 10^{-6}, karcinogeni rizik za zdravlje može se smatrati zanemarivim.
- Ako je RI > 10^{-4}, tada postoji veliki rizik za razvoj raka kod ljudi.
- Ako je RI u rasponu od 1×10^{-6} do 1×10^{-4}, tada su te vrijednosti u okviru prihvatljivog rizika za ljudsko zdravlje.

7. REZULTATI

7.1. Fizikalno-kemijski parametri tla

Rezultati kemijskih svojstava tla analiziranih u ovom radu prikazani su tablicom (tablica 3).

Tablica 3. Rezultati kemijskih svojstava tla

uzorak tla (lokacija)		pH	$CaCO_3$ (%)	LOI (%)	CEC (mEq/100)
c1		7,20	0	12,23	18,50
c2		6,90	0	14,60	16,10
c3		7,12	0	10,30	23,80
c4		6,92	0	13,78	25,20
c5		7,12	0	11,50	22,00
S	Fek. kanal Raša-Labin 1	7,31	30,75	14,61	18,50
S	Fek. kanal Raša-Labin 2	7,19	40,14	17,38	16,00
RC	Pruga Raša-Štalije	6,93	3,33	83,11	6,50
RC	TE Vlaška 1	7,66	46,45	42,31	1,60
RC	TE Vlaška 2	7,62	45,94	35,96	4,00
RC	TE Vlaška 3	7,64	55,93	15,33	3,50
S	Veselice (Ripenda)	7,21	23,67	23,33	25,50
S	Krapan_fek_voda	6,66	1,27	12,38	17,40
F	Štrmac_MB	7,25	39,22	25,33	22,00
RC	Potpićan	7,92	44,72	37,64	16,70
MF	Štalije	7,39	34,21	39,85	2,00
MF	Trget	7,62	35,61	19,16	6,20
MF	Vinež	6,50	34,71	38,63	14,90
MF	Koromačno	7,32	7,72	11,03	16,20
MF	Krapan	7,12	11,61	18,69	16,80
F	Štrmac A	7,08	68,03	10,75	7,99
F	Štrmac B	7,13	64,29	10,79	5,93

7.2. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlu

Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlu izmjerene su u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar i prikazane tablicama (tablica 4 i 5).

Tablica 4. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlu

mg/kg		**Hg**	**Cd**	**V**	**Se**	**Pb**	**Sr**	**Cr**	**Zn**	**Cu**	**U**	**S**
lokacija												
S	Fek. kanal Raša-Labin 1	**0,13**	**0,14**	**38,90**	**0,03**	**40,68**	**175,63**	**34,99**	**110,36**	**8,91**	**0,56**	**2600**
S	Fek. kanal Raša-Labin 2	**0,38**	**0,20**	**44,14**	**4,08**	**255,69**	**260,05**	**45,56**	**482,43**	**119,39**	**1,38**	**4000**
RC	Pruga Raša-Štalije	**0,91**	**0,40**	**49,22**	**7,40**	**37,77**	**62,99**	**14,03**	**386,93**	**60,80**	**6,44**	**69000**
RC	TE Vlaška 1	**0,83**	**0,12**	**206,30**	**1,59**	**32,86**	**391,21**	**62,48**	**183,84**	**107,98**	**20,18**	**47400**
RC	TE Vlaška 2	**1,14**	**0,18**	**123,34**	**2,69**	**86,35**	**340,10**	**41,22**	**720,45**	**67,72**	**7,28**	**46100**
RC	TE Vlaška 3	**0,31**	**0,14**	**318,12**	**10,30**	**75,83**	**655,62**	**73,57**	**11,23**	**12,72**	**11,34**	**58300**
S	Veselice (Ripenda)	**0,26**	**0,26**	**48,65**	**0,03**	**52,22**	**152,02**	**44,35**	**223,66**	**93,75**	**0,47**	**1300**
S	Krapan_fek_voda	**0,11**	**0,42**	**72,22**	**0,03**	**30,85**	**25,77**	**56,86**	**117,15**	**46,36**	**0,87**	**1300**
F	Štrmac_MB	**0,39**	**0,37**	**72,57**	**1,81**	**68,88**	**277,01**	**51,87**	**334,01**	**111,50**	**1,84**	**7400**
RC	Potpićan	**0,45**	**1,01**	**51,14**	**1,05**	**260,09**	**525,47**	**65,78**	**709,75**	**136,43**	**1,69**	**42900**
MF	Štalije	**0,88**	**0,20**	**67,27**	**1,31**	**68,75**	**256,82**	**33,50**	**430,18**	**91,75**	**2,39**	**100**
MF	Trget	**0,91**	**0,33**	**52,54**	**0,03**	**209,86**	**168,74**	**44,95**	**936,20**	**625,35**	**5,06**	**3500**
MF	Vinež	**0,82**	**0,39**	**62,64**	**1,41**	**872,22**	**172,51**	**43,34**	**934,24**	**104,83**	**2,92**	**23000**
MF	Koromačno	**0,05**	**0,19**	**57,73**	**0,03**	**31,63**	**33,53**	**472,85**	**105,37**	**90,47**	**0,89**	**1300**
MF	Krapan	**0,78**	**2,36**	**559,89**	**0,03**	**72,03**	**74,01**	**1859,89**	**953,11**	**1846,83**	**0,17**	**2800**
F	Štrmac A	**/**	**2,95**	**118,00**	**3,62**	**201,00**	**274,00**	**92,00**	**6052,00**	**1692,00**	**6,02**	**4200**
F	Štrmac B	**/**	**3,29**	**119,00**	**3,31**	**200,00**	**285,00**	**90,00**	**6576,00**	**1798,00**	**5,76**	**35600**
F	Štrmac	**0,79**	**0,25**	**605,40**	**5,46**	**44,83**	**225,32**	**21,58**	**174,19**	**110,58**	**25,25**	**64500**
F	Štrmac	**0,19**	**0,18**	**590,10**	**6,05**	**45,31**	**477,10**	**38,23**	**149,71**	**120,00**	**12,65**	**58300**
F	Štrmac	**0,56**	**0,67**	**624,90**	**5,47**	**34,20**	**183,60**	**16,39**	**212,59**	**104,51**	**5,42**	**81000**

Tablica 5. Koncentracije elemenata u tlu u kontrolnim uzorcima tla

mg/kg	Hg	Cd	V	Se	Pb	Sr	Cr	Zn	Cu	U	S
lokacija											
c1	0,07	0,64	136,0	0,60	35,37	55,92	65,41	134,05	37,44	1,97	400
c2	0,05	0,80	179,3	0,90	35,94	111,33	64,22	167,17	27,92	2,51	800
c3	0,11	0,65	189,5	2,07	33,81	120,12	63,17	110,86	33,92	3,97	700
c4	0,09	0,81	180,4	2,24	38,42	122,78	56,12	115,03	28,72	2,64	600
c5	0,08	0,68	132,0	0,81	41,82	86,02	59,01	103,75	31,32	1,99	400

Vrijednosti koncentracija elementa u kontrolnom tlu slične su već objavljenim vrijednostima i predstavljaju tipičan sastav tla za područja s razvijenom industrijom (tablica 6). Što se tiče potencijalno zagađenog tla, razina Se, V, Pb i Zn nešto je iznad podataka objavljenih u Kabata-Pendias (2010), što je i tipično za istarska tla (Miko i sur., 1999).

Tablica 6. Usporedba dobivenih vrijednosti (srednje vrijednosti, standardne devijacije (SD), minimalne i maksimalne vrijednosti) kontrolnog tla s već objavljenim vrijednostima[a,b] (Halamić i Miko, 2009) – vrijednosti označene crveno su iznad već objavljenih vrijednosti

	Srednja vrijednost	SD	Min	Max	Raspon[a]	Medijan[b]
Hg	0.08	0.02	0.05	0.11	0.06 – 0.50	0.06
Cd	0.72	0.08	0.64	0.81	0.40 – 0.90	0.40
V	163	27.2	132	189	141 – 243	148
Se	1.32	0.77	0.60	**2.24**	-	1.15*
Pb	37.1	3.13	33.8	41.8	33.0 – 46.0	48.0
Sr	99.2	28.2	55.9	122	99.0 – 258	117
Cr	61.6	3.89	56.1	65.4	115 – 142	60.0
Zn	126	25.5	103.7	**167**	88.0 – 116	108
Cu	31.9	3.91	27.9	37.4	17.0 – 35.0	31.0
U	2.62	0.81	1.97	**3.97**	-	2.32*
S	0.06	0.02	0.04	0.08	-	0.06*
pH	7.05	0.13	6.90	7.20		
$CaCO_3$	0	0	0	0		
LOI	12.5	1.73	10.3	14.6		
CEC	21.1	3.76	16.1	25.2		

a – vrijednosti reprezentativne za područje Labinštine

b – vrijednosti reprezentativne za Primorsku Hrvatsku

* - medijani vrijednosti koji su reprezentativni za države EU

Tablica 7. Usporedba dobivenih vrijednosti potencijalno zagađenog tla s već objavljenim vrijednostima[a,b,c] – vrijednosti označene crveno su iznad već objavljenih vrijednosti

	Ovaj rad				**Objavljene vrijednosti**		
	Srednja vrijednost	SD	Min	Max	a	b	c
Hg	0.55	0.34	0.05	1.14	0.05	0.07	0.50-1.00
Cd	0.70	0.97	0.12	**3.29**	0.30	0.35	0.50-1.00
V	**194**	**216**	38.9	**624**	90.0	90.0	
Se	**2.78**	**2.91**	0.03	**10.3**	0.30	<0.10-2.00	
Pb	**136**	**190**	30.8	**872**	17.0	30.0-100	50.0-100
Sr	250	165	25.7	**655**	240		
Cr	**160**	**411**	14.0	**1860**	80.0	40.0	40.0-80.0
Zn	**990**	**1850**	11.2	**6580**	70.0	90.0	60.0-150
Cu	**367**	**621**	8.91	**1850**	25.0	30.0	60.0-90.0
U	**5.93**	**6.78**	0.17	**25.2**	2.70		
S	**2.77**	**2.81**	0.01	**8.10**	0.08		
pH	7.29	0.39	6.50	7.92			
$CaCO_3$	30.3	17.1	1.27	55.9			
LOI	29.0	18.5	11.0	83.1			
CEC	12.5	7.77	1.60	25.5			

a – medijani vrijednosti koje su reprezentativne za svijet (Reimann i de Caritat, 1998)

b – srednje vrijednosti za kopnene ekosustave (Adriano, 2001)

c - Hrvatske zakonodavne vrijednosti za tla srednje teksture, tj. praškasto-ilovasto tlo iz tablice 1 (www.propisi.hr)

Većina vrijednosti koncentracija u potencijalno zagađenom tlu blago je povećana u odnosu na objavljene podatke (tablica 7). I kontrolno i potencijalno zagađeno tlo ima slične pH vrijednosti, ali njihove vrijednosti karbonata u tlu, LOI i CEC vrijednosti ipak se nešto razlikuju.

Veći sadržaj karbonata u potencijalno zagađenom tlu može se objasniti djelomično pedologijom (Halamić i sur., 2012), a djelomično česticama $CaSO_4$ emitiranih iz termoelektrane Plomin prilikom izgaranja ugljena (Medunić et al., 2016b).

Maksimalne vrijednosti LOI utvrđene su u tamnim tlima, tj. na lokalitetima koji su zagađeni ugljenom (Raša i Štalije).

Vrijednosti CEC-a su prilično heterogene (velike standardne devijacije), što je vjerojatno rezultat različitih dugogodišnjih urbanih i industrijskih aktivnosti koje pridonose perturbacijama tla. Ove vrijednosti su negativno korelirane s LOI vrijednostima (više ugljena,

manje gline u tlu), vrijednostima ukupnog sumpora u tlu i koncentracijama potencijalno toksičnih elemenata u tlu (Se, V, U i Hg).

Koncentracije ukupnog sumpora puno su veće na potencijalno zagađenom tlu od kontrolnog tla. To je rezultat nekontroliranog otpada od industrije ugljena i ispuštanja pepela u okoliš te predstavljaju neke od najviših vrijednosti sumpora u svijetu (Medunić i sur, 2016a; Medunić i sur., 2017).

7.3. Kvocijent opasnosti (HQ) za sva tri puta unosa u organizam

Kvocijent opasnosti veći od 1 izračunat je samo za V i Zn (tablica 8), i to za put unosa ingestijom, a maksimalne vrijednosti za V iznose: 1,43 na području tvornice metala Krapan, 1,51, 1,55 i 1,60 na području ljevaonice Štrmac. Maksimalne vrijednosti za Zn iznose: 2,06 na području fekalnog kanala Raša, 1,65, 3,02, 3,07 na području raškog ugljena, 1,83, 3,98, 3,99, 4,06 na području tvornice metala. Sve navedene vrijednosti odnose se na potencijalni rizik za zdravlje djece za put unosa ingestijom.

Za odrasle osobe kvocijent opasnosti veći od 1 samo je za Zn i to na području ljevaonice Štrmac (2,42 i 2,63) s time da je na istom području vrijednost HQ veća od 1 također i za djecu te iznosi 1,42, 2,58 i 2,80.

Kvocijenti opasnosti za put unosa inhalacijom i putem kože nisu veći od 1 za niti jedan element. Niti za jedan element vrijednost HQ nije veća od 10 što znači da nema visokog kroničnog rizika od kancerogenog učinka po zdravlje ljudi.

Tablica 8. Kvocijenti opasnosti veći od 1 za V i Zn za put unosa ingestijom

element		lokacija	izloženi	HQ_{oral}
V	MF	Krapan	djeca	1,43
	F	Štrmac	djeca	1,55
	F	Štrmac	djeca	1,51
	F	Štrmac	djeca	1,60
Zn	S	Fek. kanal Raša-Labin 2	djeca	2,06
	RC	Pruga Raša-Štalije	djeca	1,65
	RC	TE Vlaška 2	djeca	3,07
	F	Štrmac_MB	djeca	1,42
	RC	Potpićan	djeca	3,02
	MF	Štalije	djeca	1,83

	MF	Trget	djeca	3,99
	MF	Vinež	djeca	3,98
	MF	Krapan	djeca	4,06
	MF	Krapan	odrasli	2,42
	F	Štrmac A	djeca	2,58
	F	Štrmac A	odrasli	2,63
	F	Štrmac B	djeca	2,80

7.4. Indeks rizika (HI) za potencijalno toksične elemente u tlu

U tablici za procjenu rizika (Resident Soil Table June 2017), postoje određeni parametri koji se mijenjaju, tj. nisu isti za svaki element. Od elemenata kojima su izmjerene koncentracije u tlu u ovom radu, vrijednosti RfDo postoje za Cd, Hg, V, Se, Sr, Zn, Cu i U, a vrijednosti RfCi postoje za Cd, Hg, V, Se i U. Za elemente Pb, Cr i S ne postoje vrijednosti RfDo i RfCi pa se zbog nedostupnosti podataka za te elemente ne može izračunati indeks rizika (USEPA, 2017).

Rezultati procjene zdravstvenog rizika zbog izloženosti metalima u tlu prikazani su tablicom (tablica 9). Srednja vrijednost HI, za djecu, povećana je za V u ljevaonici (F), a za Zn na sve 4 lokacije; u kanalizaciji (S), tvornici metala (MF), ljevaonici i raškom ugljenu (RC). Srednja vrijednost HI, za odrasle, povećana je za Zn u ljevaonici. Prosječna vrijednost HI metala za djecu bila je veća od 1 za Zn u tvornici metala, ljevaonici i raškom ugljenu s vrijednostima 2,8, 9,6 i 1,7 (tablica 9). Srednje vrijednosti HI za odrasle za sve metale bile su niže od 1, što ukazuje na to da ne postoji rizik za odrasle. Usporedbom HI vrijednosti za djecu i odrasle, može se zaključiti da djeca imaju mnogo veće šanse od nekancerogenog rizika od izloženosti potencijalno toksičnim elementima iz tla od odraslih.

Tablica 9. Srednje vrijednosti (HI) potencijalno toksičnih elemenata u tlu

	Srednja vrijednost **HI**							
	Djeca				**Odrasli**			
Element	**S**	**MF**	**F**	**RC**	**S**	**MF**	**F**	**RC**
Cd	0,00326	0,00892	0,01652	0,00477	0,00032	0,00088	0,00163	0,00047
Hg	0,00093	0,00293	0,00206	0,00310	8,833E-05	0,00027	0,00019	0,00029
V	0,13071	0,41032	0,91032	0,38368	0,01259	0,03952	0,08768	0,03695
Se	0,00265	0,00142	0,01096	0,01177	0,00024	0,00013	0,00102	0,00110
Sr	0,00326	0,00300	0,00611	0,00841	0,00030	0,00028	0,00057	0,00078
Zn	0,99469	2,86315	9,58797	1,71512	0,09325	0,26842	0,89887	0,16079
Cu	0,02144	0,17638	0,20971	0,02465	0,00201	0,01653	0,01966	0,00231
U	0,00348	0,00974	0,04044	0,04001	0,00032	0,00091	0,00379	0,00375

Što se tiče kontrolnih uzoraka, niti jedna HI vrijednost nije veća od 1. To znači da na tim područjima nema rizika po zdravlje ljudi od izloženosti potencijalno toksičnim elementima iz tla.

7.5. Kancerogeni rizik (RI) za potencijalno toksične elemente u tlu

Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. International Agency for Research on Cancer – IARC) sve tvari svrstava u 5 grupa (https://www.iarc.fr):

Skupina 1 - Kancerogeno za ljude - 120 tvari

Skupina 2A - Vjerojatno kancerogeno za ljude - 81 tvar

Grupa 2B - Moguće kancerogeno za ljude – 299 tvari

Skupina 3 - Nije klasificirana u odnosu na njegovu kancerogenost za čovjeka – 502 tvari

Skupina 4 - Vjerojatno nije kancerogeno za ljude – 1 tvar

Osim IARC-a, postoji EPA-in program iz 2002. godine pod imenom IRIS (Integrated Risk Information System) u kojem se također može provjeriti kancerogenost za svaki element (https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/atoz.cfm).

Prema navedenome, najmanje pet prijelaznih metala - As, Cd, Cr(VI), Be i Ni - prihvaćaju se kao ljudski kancerogeni u jednom ili drugom obliku ili u posebnim načinima izlaganja

(IARC, 2004; IRIS, 2002) i svrstavaju se u Skupinu 1, a anorganski spojevi olova smatraju se vjerojatnim karcinogenima (Skupina 2A). Od navedenih elemenata, vrijednosti za koncentracije u tlu na području Labinštine izmjere su za Cd, Cr i Pb.

Zbog nedostatka dostupnih vrijednosti za faktore nagiba (SF) za Cr i Pb, **procjenjuje se samo kancerogeni rizik za Cd**, i to za put izloženosti inhalacijom. Maksimalne vrijednosti RI u tlu bile su $8{,}84 \times 10^{-6}$ za odrasle i $2{,}17 \times 10^{-5}$ za djecu. Slično HI vrijednostima, RI vrijednosti za djecu bile su također veće u odnosu na vrijednosti za odrasle. Vrijednost RI za odrasle osobe bila je manja od 10^{-6}, što ukazuje na to da bi kancerogeni rizik od Cd u tlu mogao biti zanemaren. Međutim, vrijednost RI za djecu bila je u rasponu od 1×10^{-6} do 1×10^{-4}, što ukazuje na prihvatljiv rizik za ljudsko zdravlje (Qing i sur., 2015; Salmani-Ghabeshi, 2016). Ovi rezultati upućuju na to da djeca imaju veći zdravstveni rizik od odraslih za izloženost potencijalno zagađenom tlu.

U mnogim istraživanjima mjere se koncentracije metala, osim u tlu, u vodama za piće, hrani i vrlo često u prašini urbanih sredina (Ollson i sur., 2014; Cao i sur., 2016). Najviše koncentracije kadmija izmjerene su u prašini. Tipični izvori kadmija u okolišu su sagorijevanje ugljena, raznog otpada i cigareta (Cao i sur., 2016). Zbog navedenog, često se uzimaju i koncentracije potencijalno toksičnih elemenata iz zraka što u ovom radu nedostaje pa to treba uzeti u obzir prilikom procjene od nekancerogenog i kancerogenog rizika po zdravlje ljudi. U istraživanju Cao i sur. (2016) kancerogeni rizik za kadmij slične je vrijednosti kao u ovom radu s time da su za izračun uzete koncentracije osim iz tla, iz prašine te iz vode i hrane.

8. RASPRAVA

Tlo ima veliko značenje u ukupnom ekosustavu koji predstavlja domenu čovjekovog djelovanja, te služi kao sustav za filtriranje, puferiranje, retenciju i transformaciju anorganskih onečišćujućih tvari. Geološka podloga, različiti pedo-genetski, fizikalno-kemijski i geomorfološki faktori razlogom su varijabilnosti vrijednosti koncentracija elemenata prisutnih u tlu (Halamić i Miko, 2010).

Rudarstvo ugljena i metalne rude, uz popratnu industriju izgaranja i prerade metala, ostavilo je štetne učinke na vode, tla, ekosustave i ljude diljem svijeta (Hower i sur., 2005; Oreščanin i sur., 2009; Saikia i sur., 2009; Ćujić i sur. 2014; Oliveira i sur., 2014; Spadoni i sur., 2014; Kumar i sur., 2015; Frančišković-Bilinski i sur., 2017).

Metali se prirodno pojavljuju u Zemljinoj kori, a njihov sadržaj u okolišu varira između različitih regija što rezultira drugačijim koncentracijama metala u tlu. Distribucija metala u okolišu određena je svojstvima metala i utjecajima čimbenika okoliša (Khlifi i Hamza-Chaffai, 2010). Od 92 prirodno prisutna elementa u tlu, oko 30 metala i metaloida potencijalno su toksični za ljude, a neki od njih su: Be, B, Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Pt, Au, Hg, Pb i Bi (Morais i sur., 2012).

Prema Zupančič i Pirc (1999), istarska tla koja su na vapnenačkoj podlozi i tla flišolikih naslaga bogata karbonatima drastično se razlikuju po sastavu. Tla s vapnenačke podloge imaju niže koncentracije Ca, Mg, Na, Ba, Cr i Sr, a više koncentracije Fe, Ti, Co, Pb, V i Zn u odnosu na tla flišolikih naslaga. Zanimljivo je da su vrijednosti CEC-a, u njihovom istraživanju, za obje vrste tla otprilike podjednake s obzirom da se ukupna koncentracija Ca u tlu razlikuje. Vapnenci se sastoje od kalcita, a flišolike naslage istarskog bazena također od kalcita, ali u puno manjim količinama. Vrijednosti CEC-a trebale bi biti veće u tlima s više Ca^{2+}, tj. u tlima bogatim karbonatima. Ako su tla siromašna karbonatima, pH bi trebao biti niži zbog manjka kalcita. Prosječni pH za Istru prema Zupančić i Pirc (1999) iznosi 7,7 što se podudara s dobivenim vrijednostima u ovom istraživanju za kontrolno i potencijalno zagađeno tlo.

Ugljen je još uvijek jedan od bitnih izvora energije u mnogim državama svijeta, a ponajviše se koristi kao izvor globalne energije u Njemačkoj, Australiji, Rusiji, SAD-u, Kini i Indiji (Verma i sur., 2015). Termoelektrane koje koriste ugljen izvor su električne energije u brojnim državama, ali nažalost su veliki zagađivači okoliša (Fiket i sur., 2016). Kod takvih izvora onečišćenja zabilježene su povećane koncentracije sumpora (Chou, 2012), radionuklida

(Clarke i Sloss, 1992), policikličkih aromatskih ugljikovodika (Mastral i sur., 1996), žive (White i sur., 2009) i drugih metala u tlu i vodenim ekosustavima. Rezultati istraživanja Fiket i sur. (2016) pokazuju da TE Plomin utječe na sastav tla zbog dugogodišnjeg sagorijevanja raškog ugljena.

Raški ugljen poznat je kao ugljen koji je bogat sumporom (i do 14 %), te sadrži povišene koncentracije Se, V i U (Medunić i sur, 2016a; Medunić i sur., 2017). To je zasigurno posljedica duge istarske industrije (Rađenović i sur., 2017). U periodu od 1970. do 2000. godine, taj ugljen koristio se u jedinoj hrvatskoj termoelektrani na ugljen (TE Plomin). Upravo je to rezultat lokalnog zagađenja tla sumporom, selenom, kadmijem i policikličkim aromatskim ugljikovodicima (Medunić i sur., 2016b). Trend smanjenja koncentracije sumpora s povećanjem udaljenosti od TE dokazan je u sklopu diplomskog rada (Bertović, 2014), a može se objasniti činjenicom da je donos čestica ugljene prašine s otvorenog odlagališta ugljena zbog veličine čestica bio ograničenog dometa.

Geokemija raškog ugljena ima značajnu ulogu u lokalnoj i regionalnoj geokemijskoj podlozi tla. Selen je kemijski element koji je dobar indikator onečišćenja okoliša koji se često veže uz industriju ugljena. Yudovich i Ketris (2006) objašnjavaju da se sulfati obično pojavljuju u okolišu zbog velike pokretljivosti sumpora, dok selenati postoje samo u jako oksidirajućim i alkalnim sredinama jer je selen daleko manje pokretljiv od sumpora.

Osim raškog ugljena, koji je bogat sumporom, u svijetu se takav ugljen iskorištava u sjeveroistočnoj Indiji (Baruah i Khare, 2010) i Indoneziji (Singh i sur., 2015). Spomenuti ugljen ima karakterizirane vrijednosti sumpora do 5,70 i 5,40 %.

Istraživanja utjecaja TE na koncentraciju sumpora u tlu provedena su i u okolici nekih europskih TE, npr. u Turskoj i Rumunjskoj. Rezultati maksimalnih vrijednosti koncentracija sumpora u tlu oko TE Tunçbilek u Turskoj izmjerene su unutar zone zračnih strujanja (Cicek i Koparal, 2004). Kao razlog autori navode dužu, kontinuiranu izloženost tla djelovanju TE. Još jedan primjer sumporom onečišćenih tala su tla u okolici TE Doicesti, najstarije rumunjske TE (Balaceanu i sur., 2010).

U ovom radu, koncentracije selena su također povišene zbog navedenih razloga, čak do 10,3 mg/kg. Selen je poznat kao indikator onečišćenja okoliša, a slične povišene vrijednosti selena i vanadija također su zabilježene u Kini (Dai i sur., 2015) i SAD-u (Hower i sur., 2000). Sve navedeno je dokaz da bi odsutnost nepropusne barijere kod odlagališta Štrmac moglo djelovati kao izvor lokalnog onečišćenja okoliša.

Nadalje, povišene vrijednosti Cd, Cu, Pb i Zn u potencijalno zagađenom tlu tipična je za lokalitete onečišćene rudarskim i metalurškim industrijama (Davies i Ballinger, 1990; Helios Rybicka, 1996; Verner i sur., 1996; Kierczak i sur., 2008; Sofilić i sur., 2013). Maksimalna vrijednost Pb i visoka vrijednost za Zn (934 mg/kg) izmjerene su u tlu u Vinežu, gdje je tlo zagađeno brojnim rudnicima ugljena i povezanim industrijskim aktivnostima. Navedene vrijednosti su nešto niže od dopuštenih granica (1000 i 1200 mg/kg) propisane za potencijalno toksične elemente u tlu za industrijske i komercijalne svrhe (Hrvatska agencija za zaštitu okoliša, 2008).

Vrijednosti Pb, Zn i Cu puno su veće od dopuštenih razina (600, 3000 i 500 mg/kg), a to zahtijeva sanaciju tla (Verner i sur., 1996). Tri maksimalne vrijednosti potencijalno toksičnih elemenata (Cr, Cu i Zn) zaslužuju posebnu pozornost, budući da su one znatno veće od graničnih vrijednosti tla na industrijskim i komercijalnim područjima. Najveća koncentracija kroma je zabilježena na području Krapana u blizini tvornice metala (tablica 4). To se može objasniti mogućim propuštanjem bačava i oštećenih vrećica koje su napuštene na tom području. Oznake koje se na njima nalaze upućuju na njihov ekološki opasan sadržaj (NaOCl, $CuSO_4$, Na_2SO_4OH, itd.). Bačve i vrećice su ostavljene bez nadzora i bez odgovarajućih sigurnosnih mjera sanacije, te su djelomično ili potpuno izložene atmosferskim uvjetima (sl. 9).



Slika 9. Napuštene bačve s ekološki opasnim sadržajem na području Krapana

Maksimalne vrijednosti Cu i Zn u tlu (tablica 4) zabilježene su na lokaciji ljevaonice Štrmac, a ljevaonice su općenito poznate po povišenim koncentracijama potencijalno toksičnih elemenata u tlu (Helios Rybicka, 1996). Za tlo koje je onečišćeno otpadom iz procesa proizvodnje čelika (Sofilić i sur., 2013) zabilježeni su slični podaci za Cu (do 1,018 mg/kg) i Zn (do 10,000 mg/kg), dok su Davies i Ballinger (1990) zabilježili i veće vrijednosti za Pb i Zn u tlu, odnosno 4,8 % i 4,9 %.

Što se tiče olova, u procjeni rizika, ingestija tla je glavni put unosa toksičnog olova u organizam. Kada antropogeno Pb dospije u tlo, može formirati stabilnije minerale i/ili se vezati za organsku tvar, glinu, reaktivno željezo ili druge reaktivne faze, mijenjajući tako njegovu biodostupnost. Istraživanje provedeno u Nizozemskoj pokazalo je da maksimalna dopuštena koncentracija olova u tlu iznosi 530 mg/kg, a sve iznad te vrijednosti smatra se potencijalno opasnim tlom tj. zagađenim tlom (Walraven i sur., 2014). U ovom radu maksimalna vrijednost koncentracije olova u tlu iznosi 872 mg/kg na području metalne tvornice što ukazuje na tlo koje je opasno po zdravlje ljudi koji žive na tom području.

Povećane koncentracije Zn, Pb i Cd također su zabilježene na području Poljske i to zbog vrlo razvijene metalurške industrije gdje su i povećane koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika (Baran i Wieczorek, 2015; Rachwal i sur., 2015), ali koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u ovom radu nisu mjerene.

Zabrinjavajuće su povišene maksimalne koncentracije elemenata u tlu. U usporedbi s ostalim radovima (npr. Saeedi i sur., 2012; Qing i sur., 2015) koncentracije izmjerene na području Labinštine veće su i do 12 puta za krom, a za ostale elemente 3 do 4 puta veće u odnosu na sjeveroistok Kine, te do 56 puta veće za krom, 8 puta veće za cink u odnosu na koncentracije u tlu Irana.

Tablica 10. Usporedba maksimalnih koncentracija pojedinih elemenata u tlu s drugim radovima (Saeedi i sur., 2012; Qing i sur., 2015):

Element (mg/kg)	Sjeveroistok Kine	Iran	Ovaj rad
Cr	155	33,5	1860
Cd	1,87	10,7	3,29
Pb	208	257,4	872
Zn	2368	873,2	6580
Cu	514	225,3	1850

Navedeni podaci definitivno su razlog zabrinutosti zbog povišenih koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u tlu, a ti rezultati utječu na izračun kvocijenta opasnosti te nekancerogenog i kancerogenog rizika po zdravlje ljudi.

Još jedno istraživanje na području Irana (Soltani i sur., 2015) uspoređuje dobivene koncentracije sa svjetskim prosjekom koncentracija elemenata u tlu (Kabata-Pendias i Pendias, 2001). Tako je npr. za Cu izmjerena maksimalna koncentracija od 955,47 mg/kg na području Irana, svjetski prosjek za Cu iznosi 14, a u ovom radu je zabilježena maksimalna koncentracija od 1850, što je 132 puta viša vrijednost od svjetskog prosjeka. Za Zn na području Irana maksimalna koncentracija iznosi 2319,00, svjetski prosjek iznosi 62, a u ovom radu je zabilježena maksimalna vrijednost od 6580 što je 106 puta viša vrijednost od svjetskog prosjeka. Za Cr na području Irana maksimalna koncentracija iznosi 104, 00, svjetski prosjek je 42, a u ovom radu je zabilježena maksimalna koncentracija od 1860, što je 44 puta viša vrijednost od svjetskog prosjeka.

Kina ima posebne prosječne koncentracije za tla koje su veće od svjetskog prosjeka, pa tako njihov prosjek za koncentraciju Cu u tlu iznosi 100, a za Zn 250 (Zhou i sur., 2016). Čak ako se uzimaju ovi prosjeci, rezultati u ovom radu su viši za Cu 16 puta i za Zn 26 puta.

Sve više je prepoznata važnost različitih rizika za okoliš i ljudsko zdravlje koje predstavljaju metali i metaloidi. Covello i Merkhofer (1993) definiraju procjenu rizika kao sustavni proces za opisivanje i kvantificiranje rizika povezanih s opasnim tvarima, procesima, akcijama ili događajima. U kontekstu procjene rizika za okoliš, istraživači primjenjuju različite indekse.

Procjena rizika po zdravlje ljudi model je za izračun izloženosti metala u urbanim sredinama. Međutim, izračun rizika zbog izloženosti potencijalno toksičnim elementima iz tla, bio je pod utjecajem nekoliko čimbenika nesigurnosti. Faktori izloženosti i parametri za procjenu zdravstvenih rizika izvedeni su iz USEPA priručnika (USEPA, 2011), koji vrijedi za Sjedinjene Američke Države pa možda nije prikladan za procjene rizika na području Hrvatske, iako se isti koristi u brojnim državama svijeta kao što su Poljska, Čile, Španjolska, Kina, Indija i mnoge druge.

EPA je prikupila mnogobrojne podatke iz raznih izvora koji se mogu koristiti u izračunu procjene rizika po zdravlje ljudi, a svi podaci vezani uz potencijalne zagađivače mogu se pronaći na internetskoj stranici https://www.epa.gov. Na temelju prikupljenih podataka mogu se procijeniti nekancerogeni i kancerogeni utjecaji na čovjeka (Dunnivant i Anders, 2006).

Teški metali u urbanim sredinama dolaze iz raznih izvora kao što su ispušni plinovi automobila, raznih industrija i sličnih aktivnosti. Esencijalni mikronutrijenti kao što su Cu i Zn ili toksični elementi kao što su Hg, Pb i Cd u okolišu mogu se akumulirati do povišenih toksičnih koncentracija koje onda vode prema ekološkim katastrofama (Zheng i sur., 2007). Računanjem kvocijenta opasnosti (HQ) mogu se napraviti procjene za mnogobrojne situacije. Tako ju npr. u Kini, u gradu Huludao, napravljeno istraživanje koje objašnjava koliko prometnice utječu na zdravlje odraslih i djece. Dobiveni rezultati su zanimljivi zbog toga što je vrijednost HQ bila najviša za teške metale za put unosa - putem kože, dok je bilo za očekivati najviše vrijednosti za put unosa – putem inhalacije (Zeng i sur., 2010). Teški metali često bioakumuliraju, pa su novija istraživanja (npr. istraživanje provedeno u Pakistanu) provođena ne samo na tlima, zraku, prašini i vodi, već i na kosi, noktima i serumu ljudi (Mohmand i sur., 2015) ili u različitoj hrani dostupnoj u supermarketima (Xia i sur., 2010).

U urbanim sredinama, vrlo često se provode istraživanja i procjene rizika na području dječjih igrališta kao dobar pokazatelj utjecaja teških metala iz tla na organizme djece. Takvo istraživanje provedeno je u Madridu (Španjolska) gdje se najviše pažnje posvetilo arsenu koji u ovom diplomskom radu nije mjeren, ali je poznat kao dobar indikator zagađenja tla. Ustanovljeno je da je put unosa teških metala kod djece ponajviše putem kože, a najviše je zabrinjavajući arsen za nekancerogeni i kancerogeni rizik (De Miguel i sur., 2006). Povišene koncentracije arsena također su poznate za područje SAD-a gdje su boje s drvenih struktura na dječjim igralištima izvor izrazito visokih koncentracija arsena (Stiwell i Gorny, 1997; Hemond i Solo-Gabriele, 2004). U Turskoj su također zabilježene povišene koncentracije As, Cr, Cd i Zn na području dječjih igrališta i parkova (Guney i sur., 2010).

Poznato je da su u rudnicima Indije povišene koncentracije Mn, Cr, Cu, Co, Ni i V u usporedbi sa svjetskim prosjekom (Masto i sur., 2007). Istraživanje provedeno u Indiji u gradu Jharia pokazalo je da niti jedan kvocijent opasnosti HQ za sva tri puta unosa nije veći od 1, ali je ustanovljeno da su djeca puno osjetljivija od potencijalnog rizika nego odrasli (Rout i sur., 2013). Istraživanje koje je provedeno u Dhanbadu u Indiji (Masto i sur., 2015) pokazalo je da ukupna koncentracija za sva tri puta unosa i do 10 puta veća od referentnih vrijednosti USEPA-e od 0,07 μg/kg dan (USEPA, 2010). Na temelju dobivenih rezultata donesen je zaključak da povišene koncentracije V u tlu mogu dovesti do rizika po ljudsko zdravlje. Max. vrijednosti za V u spomenutom istraživanju na dvije različite lokacije iznose 155,80 i 108,71 mg/kg što se može usporediti s rezultatima iz ovog diplomskog rada u kojemu

je max. vrijednost V u tlu 624 mg/kg što je 4-6 puta više od spomenutog istraživanja što ukazuje na veliki rizik po zdravlje ljudi.

Istraživanje koje je provedeno u rudniku na sjeveru Španjolske pokazalo je povišene koncentracije As i Hg te su prilikom procjene rizika, HI vrijednosti bile više od 1 za navedene elemente što je dokaz da postoji rizik po zdravlje ljudi zbog rudarenja na tom području. To je samo još jedan primjer koje je dugogodišnje rudarenje ostavilo na okoliš (Ordonez i sur., 2010).

Već spomenuto istraživanje na sjeveroistoku Kine (Qing i sur., 2015), pokazalo je da vrijednost HI za niti jedan element nije veća od 1 što ukazuje da na tom području nema nekancerogenog rizika za zdravlje djece i odraslih. Također je kancerogeni rizik izračunat samo za Cd (zbog nedostupnosti podataka za SF vrijednosti) te iznosi manje od 10^{-6} što je dokaz da nema kancerogenog rizika po zdravlje djece i odraslih na tom području, dok su u ovom radu vrijednosti RI za djecu ipak nešto više.

Povećane koncentracije potencijalno toksičnih elemenata i policikličkih aromatskih ugljikovodika pojavljuju se na područjima intenzivne industrije i izgaranja ugljena (Nisbet i Lagoy, 1992; Hu i sur., 2007; Zhao i sur., 2014; Verma i sur., 2015; Wang i sur., 2015) te mogu predstavljati rizik po zdravlje ljudi koji žive u blizini takvih područja.

Tlo koje je zagađeno teškim metalima, utječe na ljude koji su u kontaktu s takvim tlom (inhalacija, ingestija i dermalni kontakt), ali može i dugoročno utjecati na poljoprivredu i hranu koja je uzgojena na takvim tlima pa time i na zdravlje djece i odraslih (Khan i sur., 2007).

Kada se računa procjena rizika po zdravlje ljudi za hranu koja je kontaminirana teškim metalima, tada se koristi metoda THQ (Target Hazard Quotient) jer teški metali u povišenim koncentracijama kao što su Pb, Cd i As imaju toksične utjecaje na ljudsko zdravlje (Yang i sur., 2011; Zhou i sur., 2016).

Agencija za zaštitu okoliša (AZO, 2015) navodi da Hrvatska ima dugu povijest istraživanja tala. Knjiga „Zemljoznanstvo“ M. Kišpatića objavljena je daleke 1877. godine i jedna je od prvih knjiga o tloznanstvu u svijetu. U Zagrebu je već 1891. godine osnovan prvi hrvatski laboratorij za analizu tla. Najvažniju ulogu u razvoju hrvatskog tloznanstva imao je prof. Mihovil Gračanin, koji je bio i prvi predsjednik tadašnje Jugoslavenske sekcije Međunarodnog tloznanstvenog društva osnovane 1931. godine. Brojna istraživanja tala u Hrvatskoj mogu biti dobra podloga za razvoj Programa motrenja hrvatskih tala. Mnoge

europske države organizirale su sustave trajnog motrenja tala, temeljene kako na inventarizacijama tala u prošlosti, tako i na novim istraživanjima. Razdoblje od 1950. do 1990. godine dalo je najplodnija istraživanja i prikupljanja podataka o prirodi, raspodjeli i svojstvima tala diljem Europe. Većina tadašnjih istraživanja tala potaknuta su potrebom za povećanjem poljoprivredne proizvodnje, a njihovi rezultati danas pomažu shvaćanju glavnih procesa u tlu i pronalasku odgovora kako najučinkovitije zaštititi tlo od brojnih negativnih utjecaja.

Izrada programa trajnog motrenja tala Hrvatske s pilot projektom (LIFE=05 TCY/CRO/000105) omogućuje sustavno praćenje tla. Onečišćenje tla koje je uzrokovano lokalnim (ili točkastim) izvorima uglavnom je povezano s rudarstvom, industrijskim postrojenjima, odlagalištima otpada i ostalim postrojenjima tijekom njihovog djelovanja i nakon zatvaranja. Ta postrojenja predstavljaju rizik i za tlo i za vode (Durn i sur., 2006).

Ovakva lokalna onečišćenja tla mogu biti uzrok većih onečišćenja koje se može povezati s kiselim kišama i atmosferskih zagađenjem većih područja. Tako su Miko i sur. (2000) utvrdili područja zagađena putem zračnih struja od industrije SI Italije, ali i lokalnih industrija (naftna industrija u Rijeci, ali i termoelektrana u Plominu).

Teški metali su dokazano opasni za ljudsko zdravlje i okoliš. Zbog svoje toksičnosti i njihove eventualne bioakumulacije, ti elementi u tlu trebaju biti obavezno praćeni. Razne Agencije, kako u Hrvatskoj tako i u svijetu, bi trebale poticati usklađeno prikupljanje podataka, istraživanje, zakonodavstvo i propise. Mjerenja izloženosti teškim metalima su neophodna za zaštitu biljnih i životinjskih populacija i ljudi. Nadalje, prilikom postavljanja prihvatljivih razina ili kriterija vezanih uz koncentracije elemenata, trebalo bi uzeti u obzir moguću izloženost i/ili ranjivosti djece i odraslih (Morais i sur., 2012).

9. ZAKLJUČAK

S obzirom na onečišćenje tla, današnja istraživanja vrlo često bave se pitanjem rudarskih popratnih industrija i otpada koji je u prošlosti bio nekonrolirano ispuštan u okoliš te nepravilno zbrinut (Davies i Ballinger, 1990; Verner i sur., 1996; Kierczak i sur., 2008; Sofilić i sur., 2013; Gomez-Gonzalez i sur., 2014; Gomez-Gonzalez i sur., 2015).

Vrijednosti elementa u kontrolnom tlu, slične su odgovarajućim vrijednostima u već objavljenim podacima, te one predstavljaju postojeći sastav tla. Koncentracije Se, V, Pb i Zn u potencijalno zagađenom tlu nešto su iznad vrijednosti objavljenih u Kabata-Pendias (2010), što odražava povećane koncentracije potencijalno toksičnih elemenata te sastav istarskih tla (Miko i sur., 1999).

Većina vrijednosti koncentracija u potencijalno zagađenom tlu povećana je u odnosu na objavljene podatke. Usporedbom dobivenih koncentracija sumpora s dostupnom literaturom utvrđeno je da su koncentracije u tlima oko TE Plomin značajno povišene. To se može protumačiti činjenicom da je TE Plomin godinama koristila kao sirovinu raški ugljen, koji je sadržavao visoke koncentracije sumpora.

I kontrolno i potencijalno zagađeno tlo ima slične pH vrijednosti, ali njihove vrijednosti karbonata u tlu, LOI i CEC vrijednosti ipak se nešto razlikuju.

Kvocijent opasnosti (HQ), indeks opasnosti (HI) i kancerogeni rizik (RI) korišteni su za procjenu rizika zdravlja ljudi za analizirane elemente prisutne u tlu.

Rizici za nekancerogene učinke pojedinih elemenata pokazuju najviše vrijednosti za V (HI_{max} = 1,60) i Zn (HI_{max} = 28,0) kod djece, a za Zn (HI_{max} = 2,62) kod odraslih osoba. Navedene vrijednosti bile su iznad praga vrijednosti (HI = 1) pa je vjerojatno da će izloženi pojedinci imati štetne učinke na zdravlje.

Međutim, vrijednosti za procjenu kancerogenih rizika (RI_{max}) bile su $8,84 \times 10^{-6}$ za odrasle osobe i $2,17 \times 10^{-5}$ za djecu, ukazujući na prihvatljiv rizik po ljudsko zdravlje.

Zbog svega navedenog značajno onečišćenje okoliša istraživanog područja zahtjeva daljnja istraživanja o temi.

10. LITERATURA

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

Adriano, D., C. (2001): Trace Elements in the Terrestrial Environment. Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer Verlag, New York, 867.

Alloway, B., J. (2013): Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. Environmental Pollution, 22, 11-50.

Ammann, L., Bergaya, F., Lagaly, G. (2005): Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. Clay Minerals, 40, 441-453.

AZO (2015): Agencija za zaštitu okoliša. Priručnik za trajno motrenje tala Hrvatske – prvo izdanje / radna verzija, dostupno na: http://www.azo.hr/Publikacije08, preuzeto 07. 09. 2017.

Baird, C. (1999): Environmental chemistry, University of Western Ontario.

Balaceanu, C., E., Lacatusu, A., R., Toti, M., Lungu, M., Anghel, A., Vrinceanu, A. (2010): Long term sulphur soil pollution caused by emirrions from Thermal Power Plant Doicesti. Scientific Papers UASVM Bucharest, A(LIII), 112-121.

Baran, A., Wieczorek, J. (2015): Application of geochemical and ecotoxicity indices for assessment of heavy metals content in soils. Poland, Environmental Protection, 41 (2), 54-63.

Baruah, B., P., Khare, P. (2010): Mobility of trace and potentially harmful elements in the environment from high sulfur Indian coal mines. Applied Geochemistry, 25, 1621-1631, doi:10.1016/j.apgeochem.2010.08.010.

BBodSchV, (1999): Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance, German Federal Soil Protection Act of 17 March 1998 (Federal Law Gazette I p. 502).

Bertović, B. (2014): Raspodjela sumpora i PAH-ova u tlu oko TE Plomin. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.

Blume, H., P., Brummer, G., W., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Kogel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., Wilke, B., M. (2016): Scheffer/Schachtschabe Soil Science, XVIII, 618 p., ISBN: 978-3-642-30941-0.

Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Chen, Y., Wang, B., Sun, C., Zheng, B., Wei, F. (2016): Health risk of childern`s cumulative and aggregative exposure to metals and metalloids in a typical urban environment in China. Chemosphere, 147, 404-411.

Chou, C., L. (1997): Geologic factors affecting the abundance, distribution, and speciation of sulfur in coals. In: Proc. 30th Int'l Geol. Congr., (ed: Qi Y.), 18 (B), 47-57.

Chou, C., L. (2012): Sulfur in coals: a review of geochemistry and origins. International Journal of Coal Geology, 100, 1-13.

Cicek, A., Koparal, A., S. (2004): Accumulation of sulfur and heavy metals in soil and tree leaves sampled from the surroundings of Tunçbilek Thermal Power Plant. Chemosphere, 57, 1031-1036.

Clarke, L., B., Sloss, L., L., (1992): Trace Element-Emissions from Coal Combustion and Gasification. IEA Coal Research, London, 111.

Covello, V., T., Merkhofer, M., W. (1993): Risk assessment methods: Approaches for Assessing Health and Environmental Risks. Springer, US, New York, 318, doi:10.1007/978-1-4899-1216-9.

Crnković, B. (1981): Geološka građa Istre. Liburnijske teme, Prirodna podloga Istre, 4, 35-60.

Ćujuić, M., Dragović, S., Sabovljević, M., Slavković-Beškoski, L., Kilibarda, M., Savović, J. (2014): Use of mosses as biomonitors of major, minor and trace element deposition around

the largest thermal power plant in Serbia. CLEAN – Soil, Air, Water, 42, 5-11, doi:10.1002/clen.201100656.

Dai, S., Seredin, V., V., Ward, C., R., Hower, J., C., Xing, Y., Zhang, W. (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. Mineralium Deposita, 50, 159-186, doi:10.1007/s00126-014-0528-1.

Darbre, P., D. (2006): Metalloestrogens: an emerging class of inorganic xenoestrogens with potential to add to the estrogenic burden of the human breast. Applied Toxicology, 26, 149-153.

Davies, B., E., Ballinger, R., C. (1990): Heavy metals in soils in north Somerset, England, with special reference to contamination from base metal mining in the Mendips. Environmental Geochemistry and Health, 12, 291–300, doi:10.1007/BF01783454.

Dedo, A. (2014): Teški metali sa svojstvima endokrinih disruptora. Diplomski rad, Zagreb. Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

De Miguel, E., Iribarren, I., Chacón, E., Ordonez, A., Charlesworth, S. (2006): Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). Chemosphere, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.065.

De Schampheleire, M., Spanoghe, P., Brusselman, E., Sonck, S. (2007): Risk assessment of pesticide spray drift damage in Belgium. Crop Protection, 26, 602-11.

Drčić, D. (2014): Ekotoksikologija kadmija. International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology. Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno tehnološki fakultet, Zagreb.

Dunnivant, M., F., Anders, E. (2006): A Basic Introduction to Pollutant Fate and Transport: An Integrated Approach with Chemistry, Modeling, Risk Assessment, and Environemntal Legislation. ISBN: 978-0-471-65128-4.

Durn, G., Mileusnić, M., Miko, S., Nakić, Z. (2006): Izrada programa trajnog motrenja tala Hrvatske s pilot projektom (LIFE=05 TCY/CRO/000105). Projektni zadatak: Zadatak ID2, aktivnost 2.3 „Kategorije i parametri za motrenje onečišćenih tala Hrvatske“.

Đurđević, B. (2014): Praktikum iz ishrane bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. ISBN: 978-953-7871-30-7.

Ekonerg d.o.o. (2011): Netehnički sažetak Studije o utjecaju na okoliš rekonstrukcije TE Plomin – zamjene postojeće TE Plomin 1 u cilju modernizacije i povećanja kapaciteta, 49.

Emsley, J. (2005): Vodič kroz elemente, Izvori, Zagreb.

Fan, M., S., Zhao, F., J., Poulton, P., L., Mcgrath, S., P. (2007): Historical changes in the concentrations of selenium in soil and wheat grain from the Broadbalk experiment over the last 160 years. Science of the Total Environment, 389, 2-3, 532-538.

FAO (2006): Food and Agriculture Organization. Pesticide residues in food; Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticides Residues in Food and the Environment and WHO the Core Assessment Group. List of Pesticides evaluated by JMPR and JMPS-A; dostupno na: http://www.fao.org/agriculture/crops/thematic-sitemap/theme/pests/jmpr/en, preuzeto 30. 08. 2017.

Fiket, Ž., Medunić, G., Kniewald, G. (2016): Rare earth elements distribution in soil nearby thermal power plant. Environmental Earth Sciences, 75, 598, doi: 10.1007/s12665-016-5410-2.

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

Fonović, M. (2000): Zadnja smjena. Svjedočanstvo o posljednjem hrvatskom rudniku. Rijeka. Grafika Zambelli.

Fordyce, F. (2005): Selenium deficiency and toxicity in the environment. Urednici: O. Selinus, B. Alloway, J. Centeno, R. Finkelman, R. Fuge, U. Lindh i P. Smedley. Essentials of Medical Geology, Elsevier, London, 373–415.

Fowle, R., J., Dearfield, L., K. (2000): USEPA Risk Characterization Handbook, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460.

Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Maldini, K., Milović, S., Zhang, Q., Appel, E. (2017): Chemical and magnetic tracing of coal slag pollutants in karstic river sediments. Environmental Earth Sciences, 76, 476, doi:10.1007/s12665-017-6792-5.

Frankenberger, W., T., Enberg, R., A. (1998): Environmental Chemistry of Selenium. Marcel Dekker Inc., New York, 713.

Frynn-Aikins, K., Gallagher, E., Ruessler, S. (2011): An evaluation of methyl mercury as an endocrine disrupter in Largemouth Bass, SESC Webmaster.

Gomez-Gonzalez, M., A., Serrano, S., Laborda, F., Garrido, F. (2014): Spread and partitioning of arsenic in soils from a mine waste site in Madrid province (Spain). Science of the Total Environment, 500-501, 23-33, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.081.

Gomez-Gonzalez, M., A., Garcia-Guinea, J., Laborda, F., Garrido, F. (2015): Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain). Science of the Total Environment, 536, 268-278, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.033.

Guney, M., Zagury, G., J., Dogan, N., Onay, T., T. (2010): Exposure assessment and risk characterization from trace elements following soil ingestion by children exposed to playgrounds, parks and picnic areas. Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.082.

Halamić, J., Miko, S. (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Izdavač Hrvatski geološki institut iz Zagreba (Halamić i Miko, urednici).

Halamić, J., Peh, Z., Miko, S., Galović, L., Šorša, A. (2012): Geochemical atlas of Croatia: Environmental implications and geodynamical thread. Journal of Geochemical Exploration, 115, 36–46, doi:10.1016/j.gexplo.2012.02.006.

Helios Rybicka, E. (1996): Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. Applied Geochemistry, 11, 3-9, doi:10.1016/0883-2927(95)00083-6.

Hemond, H., F., Solo-Gabriele, H., M. (2004): Children`s exposure to arsenic from CCA-treated decks and playground structures. Risk Analysis, 24, 51-64.

Hower, J., C., Maroto-Valer, M., M., Taulbee, D., N., Tanaporn S. (2000): Mercury Capture by Distinct Fly Ash Carbon Forms. University of Kentucky Center for Applied Energy Research, Energy Fuels, 14 (1), 224–226, doi**:** 10.1021/ef990192n.

Hower, J., C., Eble, C., F., Quick, J., C. (2005): Mercury in Eastern Kentucky coals: Geologic aspects and possible reduction strategies. International Journal of Coal Geology, 62, 223-236, doi:10.1016/j.coal.2005.02.008.

Hu, Y., Bai, Z., Zhang, L., Wang, X., Zhang, L., Yu, Q., Zhu, T. (2007): Health risk assessment for traffic policeman exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Tianjin, China. Science of the Total Environment, 382, 240-250, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.038.

IARC (2004): International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Agents classified by the IARC Monographs, 1-119, dostupno na: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php, preuzeto 04. 09. 2017.

IRIS (2002): Integrated Risk Information System. IRIS Assessments, dostupno na: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/atoz.cfm, preuzeto 04. 09. 2017.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2001): Trace Elements in Soils and Plants, Boca Raton, Florida: CRC Press Inc.

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B. (2007): Trace elements from soil to human. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.

Kabata-Pendias, A. (2010): Trace elements in solis and plants. 4th edition. CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 548, ISBN: 978-1-4200-9368-1.

Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y., M., Huang, Y., Z., Zhu, Y., G. (2007): Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. Environmental Pollution, 152, 686-692, doi: 10.1016/j.envpol.2007.06.056.

Khlifi, R., Hamza-Chaffai, A. (2010): Head and neck cancer due to heavy metal exposure via tobacco smoking and professional exposure: A review. Toxicology and Applied Pharmacology, 248, 71–88.

Kierczak, J., Neel, C., Aleksander-Kwaterczak, U., Helios Rybicka, E., Bril, H., Puziewicz, J. (2008): Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. Chemosphere, 73, 776–784, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.015.

Knežević, Z., Serdar, M. (2011): Procjena rizika od izloženosti ljudi pesticidima unesenim hranom. Arh. Hig. Rada Toksikol., 62, 269-278.

Kumar, M., Singh, R., S., Banerjee, T. (2015): Associating airborne particulates and human health: exploring possibilities: comment on: Kim, Ki-Hyun, Kabir, E. And Kabir, S. 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. Environment International, 84, 201–202. http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2015.06.002.

Lazarić-Zec, D., Grozić-Živolić, S. (2005): Slika zdravlja u Istarskoj županiji. Hrvatski časopis za javno zdravstvo, 1 (3).

Lucheta, A., R., Lambis, M., R. (2012): Sulfur in agriculture. Rev. Bras. Ciênc. Solo, 36, 1369-1379.

Masto, R., E., Ram, L., C., Selvi, V., A., Jha, S., K., Srivastava, N., K. (2007): Soil contamination and human health risks in coal mining environs. In Proceedings of International Conference on MSECCMI (IS: 978-81-7525914-0), Eds. Singh, G., Laurence, D., Lahiri Dutt, K., 257-65. Dhanbad, India: Power Print.

Masto, R., E., Ram, L., C., George, J., Selvi, V., A., Sinha, A., K., Verma, S., K., Rout, T., K., Prabal, P., Prabal, P. (2015): Impacts of opencast coal mine and mine fire in the trace elements` contetnt of the surrounding soil vis-à-vis human health risk. Toxicological and Environmental Chemistry, doi: 10.1080/02772248.2010.510922.

Mastral, A., M., Callén, M., Murillo, R. (1996): Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. Fuel, 75 (13), 1533-1536.

Matošević, A. (2011): Pod zemljom; Antropologija rudarenja na Labinštini u XX. stoljeću. Biblioteka Etnografija. Institut za etnologiju i folkloristiku, Zagreb.

Medunić, G., Rađenović, A., Bajramović, M., Švec, M., Tomac, M. (2016a): Once grand, now forgotten: what do we know about the superhigh-organic-sulphur Raša coal? The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin, 9, 553.

Medunić, G., Ahel, M., Božičević Mihalić, I., Gaurina Srček, V., Kopjar, N., Fiket, Ž. (2016b): Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhigh-organic-sulphur Raša coal combustion: Cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash. Science of the Total Environment, 566, 306-319, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.096.

Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Fiket, Ž., Rađenović, A., Gödel, K. (2017): 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, doi: 10.1504/IJOGCT.2018.10006334.

Miko, S., Durn, G., Prohić, E. (1999): Evaluation of terra rossa geochemical baselines from Croatian karst regions. Journal of Geochemical Exploration, 66, 173-182, doi:10.1016/S0375-6742(99)00010-2.

Miko, S., Durn, G., Adamcová, R., Čović, M., Dubíková, M., Skalský, R., Kapelj, S. (2003): Heavy metal distribution in karst soils from Croatia and Slovakia. Environmental Geology, 45, 262-272.

Miko, S., Halamić, J., Peh, Z., Galović, L. (2001): Geochemical Baseline Mapping of Soils Developed on Diverse Bedrock from Two Regions in Croatia. Geologia Croatica, 54 (1), 53-118.

Miko, S., Halamić, J. (2010): Geochemical Atlas of the Republic of Croatia. Hrvatski geološki institut – Croatian Geological Survey. Basic Geochemical Map of the Republic of Croatia.

Miko, S., Peh, Z., Bukovec, D., Prohić, E., Kastmüller (2000): Geochemical Baseline Mapping and Lead Pollution Assessment of Soils on the Karst in Western Croatia. Nat. Croat., Zagreb, 9 (1), 41-59.

Milevoj, M., Strenja, E. (1999): Labin tragom vjekova. Labin: Naklada Matthias.

Mohmand, J., Equani, S., A., M., A., S., Fasola, M., Almandar, A., Mustafa, I., Ali, Nadeem, Liu, L., Peng, S., Shen, H. (2015): Human exposure to toxic metals via contaminated dust: Bio-accumulation trends and their potential risk estimation. Chemosphere, 132, 142-151.

Morais, S., Garcia e Costa, F., de Lourdes Pereira, M. (2012): Environmental Health – Emerging Issues and Practice, dostupno na http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/27687.pdf, preuzeto 30. 05. 2017.

Narodne Novine (1992): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima, Vlada Republike Hrvatske, Ministarstvo poljoprivrede i šumarstva, 15/92, Zagreb.

Nasreddine, L., Parent-Massin, D. (2002): Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry? Toxicol. Lett., 127, 29-41.

Nisbet, I., C., T., Lagoy, P., K. (1992): Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16, 290-300.

Nishijo, M., Nakagawa, H., Honda, R., Tanebe, K., Saito, S., Teranishi, H., Tawara, K. (2002): Effects of maternal exposure to cadmium on pregnancy outcome and breast milk. Occupational and Environmental Medicine, 59, 394–397.

Nordberg, G., F., Fowler, B., A. (2007): Handbook on the Toxicology of metals, Third Edition. Burlington, Elsavier, 1-59.

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

Oliveira, M., L., S., Marostega, F., Taffarel, S., R., Saikia, B., K., Waanders, F., B., DaBoit, K. (2014): Nano-mineralogical investigation of coal and fly ashes from coal-based captive power plant (India): an introduction of occupational health hazards. Science of the Total Environment, 468–469, 1128–1137, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.040.

Ollson, C., A., Knopper, L., D., Whitfield Aslund, M., L., Jayasinghe, R. (2013): Site specific risk assessment of an energy-from-waste thermal treatment facility in Durham Region, Ontario, Canada, Part A: Human health risk assessment. Science of the Total Environment, 466-467, 345-356.

Oreščanin, V., Lovrenčić Mikelić, I., Mikelić, L., Rubčić, M., Lulić, S. (2009): The influence of past metallurgical activity on the concentration of heavy metals in the soil/grass system in Sibenik (Croatia). International Journal of Environment and Pollution, 37, doi:10.1504/IJEP.2009.02606.

Ordonez, A., Alvarez, R., Charlesworth, S., De Miguel, E., Loredo, J. (2010): Risk assessment of soils contaminated by mercury mining, Northern Spain. Journal of Enivironmental Monitoring, doi: 10.1039/c0em00132e.

Pavlović, G., Siketić, S. (2011): Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, Sigurnost 53 (1), 17-28.

Polšak A., Šikić D., Magaš, N. (1973): Tumač za list Labin, L33-101, Beograd, 1973, Osnovna geološka karta 1 : 100 000.

Prelec, Z. (2017): Utjecaj emisije u atmosferu. Inženjerstvo zaštite okoliša, 4, 2-3.

Prohić, E. (1998): Geokemija, Udžbenici iz geoznanosti sveučilišta u Zagrebu, TARGA.

Qing, X., Yutong, Z., Shenggao, L. (2015): Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. Ecotoxicology and Environmental Safety, 120, 377-385.

Quarterman, J., Kostial, K. (1986): Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 5th Edition. Orlando, Florida, USA, 294-337.

Rachwal, M., Magiera, T., Wawer, M. (2014): Coke industry and steel metallurgy as the source of soil contamination by tecnogenic magnetic particles, heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemosphere.

Rađenović, A. (2004): Sumpor u ugljenu. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet. Kem. Ind., 53 (12), 557 – 565.

Rađenović, A., Medunić, G., Saikia, B., K. (2017): Comparative review of Croatian and Indian air pollution studies with emphasis on pollutants derived by coal combustion. Mining-Geological-Petroleum Engineering Bulletin, 32, 33-44, doi:10.17794/rgn.2017.1.5.

RAIS (2017): The Risk Assessment Information System; dostupno na: https://rais.ornl.gov/cgi-bin/prg/RISK_search, preuzeto 31. 08. 2017.

Richter, B., D., Baumgartner, J., V., Braun, D., P., Powell, J. (1998): A spatial assessment of hydrologic alteration within a river network. River Research and Applications, 14 (4), 329-340.

Rout., T., K., Masto, R., E., Ram, L., C., George, J., Padhy, P., K. (2013): Assessment of human health risks from heavy metals in outdoor dust samples in a coal mining area. Environmental Geochemical Health, 35, 347-356, doi: 10.1007/s10653-012-9499-2.

Ružić, I. (1998): Procjena rizika po zdravlje čovjeka i kvalitetu okoliša. Hrvatske vode: časopis za vodno gospodarstvo (1330-1144) 6 (22), 43-57.

Saeedi, M., Li, L., Y., Salmanzadeh, M. (2012): Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: Pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran. Journal of Hazardous Materials, 227-228, 9-17.

Saikia, B., K., Goswamee, R., L., Baruah, B., P., Baruah, R., K. (2009): Occurrence of some hazardous metals in Indian coals. Coke and Chemistry, 52, 54-59, doi:10.3103/S1068364X09020033.

Salmani-Ghabeshi, S., Palomo-Marin, M., R., Bernalte, E., Rueda-Holgado, F., Miro-Rodriguez, C., Cereceda-Balic, F., Fadic, X., Vidal, V., Funes, M., Pinilla-Gil, E. (2016): Spatial gradient of human health risk from exposure to trace elements and radioactive pollutants in soils at the Puchuncavi-Ventanas industrial complex, Chile. Environmental Pollution, 1-9.

Scheyer, J., M., Hipple, K., W. (2005): Urban Soil Primer. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, Nebraska.

Seigel, F., R., (2002): Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Selinus, O., (2005): Essentials of Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health, Elsevier Academic Press.

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, doi:10.1080/15567036.2011.646109.

Sinninghe Damsté, J., S., White, C., M., Green, J., B., de Leeuw, J., W. (1999): Organosulfur compounds in sulfur-rich Raša coal. Energy and Fuels, 13, 728-738.

Sofilić, T., Brnardić, I., Šimunić-Mežnarić, V., Šorša, A. (2013): Soil pollution caused by landfilling of nonhazardous waste from steel production processes. Chemistry in Industry, 62, 381-388.

Sofilić, T. (2015): Zdravlje i okoliš. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak.

Soltani, N., Keshavarzi, B., Moore, F., Tavakol, T., Lahijanzadeh, A., R., Jaafarzadeh, N., Kermani, M. (2014): Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. Science of the Total Environment, 505, 712-723.

Spadoni, M., Voltaggio, M., Sacchi, E., Sanam, R., Pujari, P., R., Padmakar, C., (2014): Impact of the disposal and re-use of fly ash on water quality: The case of the Koradi and Khaperkheda thermal power plants (Maharashtra, India). Science of the Total Environment, 479–480, 159-170, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.01.111.

Stiwell, D., E., Gorny, K., D. (1997): Contamination of soil with copper, chromium, and arsenic under decks built from pressure treated wood. Environ. Contam. Toxicol., 58 (B), 22-29.

Šarić, M. (2002): Medicina rada i okoliša. Medicinska naklada. Zagreb, 676-690.

Šegota, T., Filipčić, A. (1996): Klimatologija za geografe. Školska knjiga, Zagreb.

Šikić, D. i Polšak, A. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Labin (L33-101). Institut za geološka istraživanja Zagreb. Savezni geološki zavod Beograd, 52.

Škorić, A., (1986): Postanak, razvoj i sistematika tla. Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, 172.

Tan, S., Mahaffey, K. (2003): Evidence for mercury as an endocrine disrupter: An overview of the litterature.

USEPA (1989): US Environmental Protection Agency, Risk Assessment Guidance for Superfund, Human Health Evaluation Manual (part A), 1, EPA/540/1-89/002.

USPEA (1992): US Environmental Protection Agency, Guidelines for Exposure Assessment. Risk Assessment Forum, Washington, DC.

USEPA (1996): US Environmental Protection Agency, Soil screening guidance: User`s guide, 4-23. Washington, DC 20460: Office of Solid Waste and Emergency Response, Publication 9355.

USEPA (1997): US Environmental Protection Agency, Exposure Factors Handbook. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC, EPA/600/P-95/002B.

USEPA (2001): US Environmental Protection Agency, Baseline Human Health Risk Assessment. Vasquez Boulevard and 1-70 superfund site Denver, Denver (Co).

USEPA (2002): US Environmental Protection Agency, A Review of the Reference Dose and Reference Concentration Processes; dostupno na:

https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-12/documents/rfd-final.pdf, preuzeto 31. 08. 2017.

USEPA (2005): US Environmental Protection Agency, Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. Risk Assessment Forum, Washington, DC.

USEPA (2010): US Environmental Protection Agency, Human health risk assessment. USA: Mid-Atlantic Risk Assessment.

USEPA (2011): US Environmental Protection Agency, Exposure Factors Handbook: 2011 Edition. EPA/600/R-09/052F. Washington, DC 20460: National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development.

USEPA (2017): US Environmental Protection Agency, Resident Soil Table June 2017; dostupno na : https://semspub.epa.gov/work/03/2245085.pdf, preuzeto 31. 08. 2017.

Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., Cowie, A. (2010): Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. Plant and Soil, 327 (2010), 235–246.

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

Verma, S., K., Masto, R., E., Gautam, S., Choudhury, D., P., Ram, L., C., Maiti, S., K., Maity, S. (2015): Investigations on PAHs and trace elements in coal and its combustion residues from a power plant. Fuel, 162, 138-147.

Verner, J., F., Ramsey, M., H., Helios Rybicka, E., Jedrzejczyk, B. (1996): Heavy metal contamination of soils around a PbZn smelter in Bukowno, Poland. Applied Geochemistry, 11, 11-16, doi:10.1016/0883-2927(95)00093-3.

Vorano, T. (1998): Istarski ugljenokopi. Četiri stoljeća rudarenja u Istri. Labin: Istarski ugljenokopi Tupljak d.d.

Vukadinović, V., Vukadinović, V. (2011): Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet, Osijek.

Walker, C., H., Hopkin, S., P., Sibly, R., M., Peakall, D., B. (2006): Principles of Ecotoxicology, Third Edition, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, USA.

Walraven, N., Bakker, M., van Os, B., J., H., Klaver, G. Th., Middelburg, J., J., Davies, G., R. (2014): Factors controlling the oral bioaccessibility of anthropogenic Pb. Science of the Total Environment, 506-507, 149-163.

Wang, R., Liu, G., Zhang, J. (2015): Variations of emission characterization of PAHs emitted from different utility boilers of coal-fired plants and risk assessment related to atmospheric PAHs. Science of the Total Environment, 538, 180-190.

Wester, R., C., Maibach, H., I., Sedik, L., Melendres, J., DiZio, S., Wade, M. (1992): In vitro percutaneous absorption of cadmium from water and soil into human skin. Fundam. Applied Toxicology, 19, 1-5.

Wester, R., C., Maibach, H., I., Sedik, L., Melendres, J., Wader, M. (1993): In Vivo and in Vitro Percutaneous Absorption and Skin Decontamination of Arsenic From Water and Soil. Fundamental and Applied Toxicology, 20, 336-340. MRID 45496801.

White, E., M., Keeler, G., J., Landis, M., S. (2009): Spatial variability of mercury wet deposition in eastern Ohio: summertime meteorological case study analysis of local source influences, Environmental Science Technology, 43 (13), 4946-4953.

WHO (2005): World Health Organization in collaboration with Food and Agriculture Organization (FAO/WHO):
Dietary exposure assessment of chemicals in food. Report of a joint FAO/WHO consultation; dostupno na: http://whqlibdoc.who.int/publications/2008/9789241597470_eng.pdf, preuzeto 30. 08. 2017.

World Health Organization (1995): Inorganic lead. Environmental health criteria 165. Geneva: International Programme on Chemical Safety.

Wright, D.A., Welbourn, P., (2002): Environmental Toxicology. Cambridge environmental chemistry series 11, University Press, Cambridge.

Xia, Z., Duan, X., Qiu, W., Liu, D., Wang, B., Tao, S., Jiang, Q., Lu, B., Song, Y., Hu, X. (2010): Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China. Science of the Total Environment, 408, 5331-5337, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.008.

Yang, Q., Xu, Y., Liu, S., He, J., Long, F. (2011): Concentration and potential health risk of heavy metals in market vegetables in Chongqing, China. Ecotoxicology and Environmental Safety, 74, 1664-1669, doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.05.006.

Yudovich, Ya., E., Ketris, M., P. (2006): „Selenium in coal: a review“, International Journal of Coal Geology, 67 (1–2), 112–126.

Zeng, N., Liu, J., Wang, Q., Liang, Z. (2010): Health risk assessment of heavy metal exposure to street dust in the zinc smelting district, Northeast China. Science of the Total Environment, doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.075.

Zhao, L., Hou, H., Shangguan, Y., Cheng, B., Xu, Y., Zhao, R., Zhang, Y., Hua, X., Huo, X., Zhao, X. (2014): Occurrence, sources, and potential human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the coal production area surrounding Xinzhou, China. Ecotoxicology and Environmental Safety, 108, 120-128.

Zheng, N., Wang, Q., Zhang, X., Zheng, D., Zhang, Z., Zhang, S. (2007): Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao city, China. Science of the Total Environment, 387, 96-104, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.07.044.

Zhou, H., Yang, W., T., Zhou, X., Liu, L., Gu, J., F., Wang, W., L., Zou, J., L., Tian, T., Peng, P., Q., Liao, B., H. (2016): Accumulation of Heavy Metals in Vegetable Species Planted in Contaminated Soils and the Health Risk Assessment. International Journal of Environmental Research and Public Health, 13, 289, doi: 10.3390/ijerph13030289.

Zhu, J., Wang, N., Li, S., Li, L., Su H., Liu, C., (2008): Distribution and transport of selenium in Yutangba, China: Impact of human activities. Science of the Total Environment, 392 (2-3), 252-261.

Zupančić, N., Pirc, S. (1999): Calcium distribution in soils and stream sediments in Istria (Croatia) and Slovenian littoral. Journal of Geochemical Exploration, 65, 205-218.

- **Internet izvori:**

http://www.dzs.hr, preuzeto 30. 05. 2017.

https://www.echa.europa.eu, preuzeto 10. 05. 2017.

https://www.eea.europa.eu, preuzeto 22. 05. 2017.

https://www.epa.gov, preuzeto 31. 08. 2017.

http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius, preuzeto 31. 08. 2017.

https://www.hah.hr, preuzeto 31. 08. 2017.

https://www.iarc.fr, preuzeto 03. 09. 2017.

http://www.labin.hr, preuzeto 30. 05. 2017.

http://narodne-novine.nn.hr, preuzeto 31. 08. 2017.

http://www.pedologija.com.hr, preuzeto 10. 05. 2017.

http://www.propisi.hr, preuzeto 30. 08. 2017.

http://www.stampar.hr, preuzeto 28. 08. 2017.

https://www.zakon.hr/z/194, preuzeto 10. 05. 2017.

https://www.zakon.hr/z/269, preuzeto 28. 08. 2017.

http://www.who.int/en, preuzeto 10. 05. 2017.

11. ŽIVOTOPIS

OSOBNE INFORMACIJE: Mateja Srkoč

Hermanova ulica br. 7, 10 020 Zagreb, Hrvatska

01 6550 791 091 892 49 16

mateja.srkoc@gmail.com, pine_diver@yahoo.com

Spol: ženski | Datum rođenja: 27. 05. 1990. | Državljanstvo: Hrvatsko

OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE:

29/09/2015 -	Prirodoslovno – matematički fakultet u Zagrebu, Biološki odsjek, smjer: diplomski studij Znanosti o okolišu
16/07/2009 - 02/07/2015	Stečeno zvanje: **Magistra edukacije biologije i kemije**: Prirodoslovno – matematički fakultet u Zagrebu, Biološki odsjek, cjeloviti preddiplomski i diplomski studij biologije i kemije
2005 - 2009	IV gimnazija, Zagreb, smjer: jezična gimnazija (engleski – francuski)

RADNO ISKUSTVO:

05/2017 - 05/2017	**Prva katolička osnovna škola u gradu Zagrebu** Zamjena profesora biologije i kemije
03/2017 -	**Satiričko kazalište Kerempuh - Scena Vidra** Studentski posao
07/04/2017	**Manifestacija Noć Biologije** Marulićev trg 19
10/2013 - 03/2014	**Metodička praksa nastave biologije** V. gimnazija, Zagreb (Hrvatska) – mentorica Romana Halapir
04/2014 - 06/2014	**Metodička praksa nastave kemije** Osnovna škola Travno, Zagreb (Hrvatska) – mentorica Andrea Pehar

OSOBNE VJEŠTINE:

Materinski jezik	**hrvatski**

Ostali jezici	RAZUMIJEVANJE		GOVOR		PISANJE
	Slušanje	Čitanje	Govorna interakcija	Govorna produkcija	
engleski	B2	B2	B2	B2	B2
	Cambridge ESOL, First Certificate in English, Council of Europe Level B2				
njemački	A2	A2	A2	A2	A2
	Eloquens d.o.o., centar za poduku stranih jezika i prevođenje, A2 razina				
francuski	A1/2	A1/2	A1/2	A1/2	A1/2
	Srednjoškolska diploma jezične IV. gimnazije				

Stupnjevi: A1/2: Početnik - B1/2: Samostalni korisnik - C1/2 Iskusni korisnik

Zajednički europski referentni okvir za jezike

Komunikacijske vještine	dobre komunikacijske vještine stečene tijekom rada u školi i metodičke prakse nastave biologije i kemije i općenito stečene tijekom obrazovanja (na fakultetu i školama stranih jezika)
Organizacijske / rukovoditeljske vještine	rad u grupama te suradničko učenje u nastavi biologije i kemije
Računalne vještine	dobro vladanje alatima Microsoft Office-a, poznavanje programa Gimp, Vue, poznavanje osnova GIS-a
Ostale vještine	AOWD (Advanced Open Water Diver) – završen napredni tečaj za ronioca otvorenih voda (SSI – Scuba Schools International) Stress and Rescue – završen tečaj za spašavanje u izvanrednim situacijama
Vozačka dozvola	B

DODATNE INFORMACIJE:

- Poznavanje izrade zbirki i herbarija (sudjelovanje na radionici u herbarijskoj zbirci – Noć Biologije).
- Sudjelovanje na stručnom usavršavanju IPAQ Peta projekta „Afirmativna nastava i inovativno učenje i poučavanje u gimnazijama u okviru Hrvatskog kvalifikacijskog okvira“ pod vodstvom prof. Romane Halapir iz V. gimnazije, 10. veljače 2015.
- Prezentiranje postera (Poznavanje životinja Hrvatske) na 12. Hrvatskom Biološkom kongresu u Sv. Martin na Muri (18. - 23. rujna 2015.)