Razine selena i teških metala u povrću i tlu iz vrta onečišćena selenoznim Raškim ugljenom

Dujmović, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:217:757334

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

Razine selena i teških metala u povrću i tlu iz vrta onečišćena selenoznim Raškim ugljenom

Selenium and heavy metal levels in vegetables and garden soil contaminated with seleniferous Raša coal

SEMINARSKI RAD

Lucija Dujmović

Preddiplomski studij Znanosti o okolišu

(Undergraduate study of Environmental science)

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

Zagreb, 2018.

Sadržaj:

1. UVOD……...1
   1.1. Selen i teški metali……..……1
   1.2. Područje istraživanja……..2
   1.3. Ciljevi istraživanja……2
2. RAŠKI UGLJEN……...3
   2.1. Ugljen……3
   2.2. Raški bazen……4
      2.2.1. Geneza……5
      2.2.2. Eksploatacija ugljena na području Labinštine……6
      2.2.3. Povijest rudarenja i korištenja ugljena ……...6
      2.2.4. Utjecaj rudarenja na okoliš……..8
3. MATERIJALI I METODE……...8
   3.1. Uzorci i priprema za analizu……..8
   3.2. Analitička obrada uzoraka……9
4. REZULTATI……9
5. ZAKLJUČAK……11
6. LITERATURA……11
7. SAŽETAK……..12
8. SUMMARY……12

1. UVOD

Rezultati istraživanja Fiket i sur. (2016) pokazali su da TE Plomin ima utjecaj na sastav tla zbog dugogodišnjeg sagorijevanja raškog ugljena. Raški ugljen se koristio kao pogon, jedine hrvatske termoelekrane na ugljen – Plomin, u periodu od 1970. do 2000. godine. Duga i kontinuirana izloženost tla djelovanju TE je dovela do lokalnih zagađenja tla sumporom, selenom, kadmijem i policikličkim aromatskim ugljikovodicima (Medunić i sur., 2016). Razna istraživanja utjecaja TE na koncentraciju sumpora u tlu rezultirala su zaključkom da su kod takvih izvora onečišćenja osim povećane koncentracije sumpora, zabilježene i visoke vrijednosti radionuklida, policikličkih aromatskih ugljikovodika, žive i drugih metala u tlu i vodenim ekosustavima. Koncentracije selena su također povišene zbog navedenih razloga, a bitno je za napomenuti da je selen je poznat kao dobar indikator onečišćenja okoliša i često se 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“ (Srkoč, 2010).

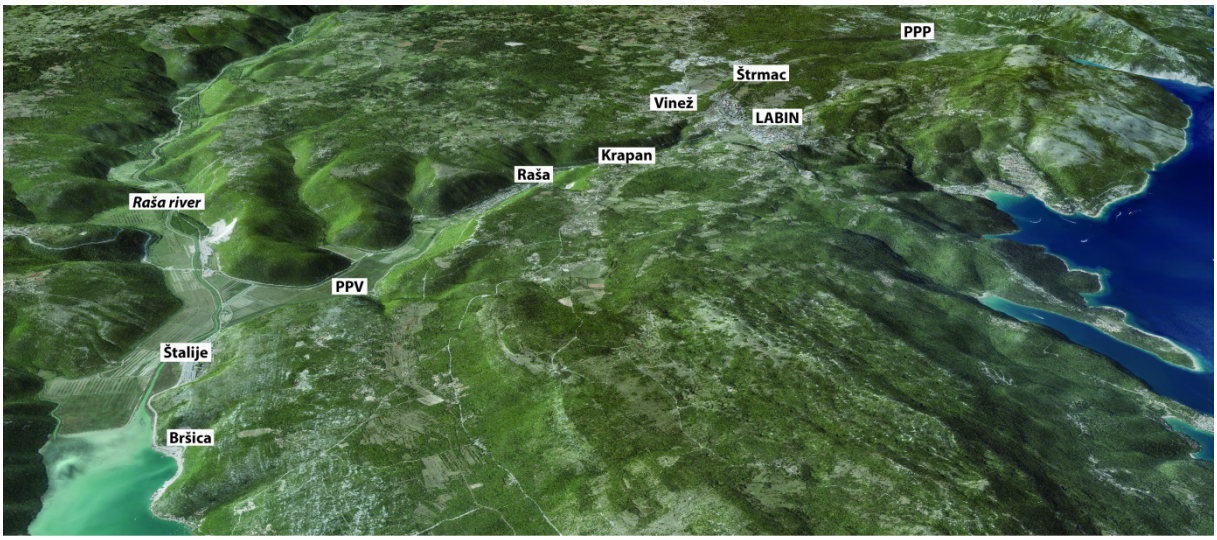
1.1. Selen i teški metali

Selen je element koji se prirodno javlja na Zemlji, ali zabrinjavajuća je njegova destruktivna sposobnost jednom kad dospije u vodeni ekosustav. Toksičan je za ribe i ostali živi svijet zbog bioakumulacije i ulaska u hranidbenu mrežu. Zbog činjenice da se kroz vrijeme ne raspada na promijenjene komponente, koje nisu toksične, već ostaje toksičan desetljećima, selen je zadnjih petanaestak godina postao jedan od najznačajnijih indikatora onečišćenja (Lemly, 2004). Koncentracije selena u tlu i biljkama su prepoznate kao izrazito važne za motrenje zbog direktnog rizika po zdravlje ljudi i životinja, u prvom redu putem hranidbenog lanca. Stoga je u ovom radu osim na teške metale poseban naglasak stavljen i na selen. Prvenstveno zbog toga što se ovaj rad bavi onečišćenjima u okolišu uzrokovanima korištenjem raškog ugljena koji sadrži vrlo visok udio organskog sumpora. Veza selena i sumpora postaje jasna kad se promatra geokemija jer slična kristalokemijska ponašanja selena i sumpora dovode do korelacije između povećane koncentracije selena u okolišu gdje ima mnogo sumpora (Kabata-Pendias, 2010). Od velikog broja onečišćujućih tvari koje antropogenim unosom dospijevaju u okoliš, 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 (Srkoč, 2017). Kabata-Pendias (2010) ističe da je termin teški metali još uvijek nedefiniran te je stoga čest dio rasprava zbog istovremenog široko korištenja tog termina i nedefiniranog obuhvata značenja. Često se koristi kao naziv za metale i metaloide koji su povezani sa onečišćenjima i potencijalnom toksičnošću. Ne postoji službeni opis teških metala već se opseg pojma temelji na “atomskoj težini, atomskom broju, gustoći, kemijskim svojstvima…” (Kabata-Pendias, 2010). Okoliš je 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. Taloženje teških metala, na nekim područjima je vrlo značajan 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 (Srkoč, 2017).

1.2. Područje istraživanja

Labinština (slika 1) se nalazi na istočnoj strani obale Istre, između Rijeke i Pule. Najveći grad tog područja je Labin, koji 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). Dva privatna vrta, odakle su uzeti uzorci za analizu se nalaze u grad Raši.



Slika 1. Geografski smještaj istraživanog područja

1.3. Ciljevi istraživanja

Kao što i sam naslov rada kaže svrha provedenog istraživanja je bila odrediti i analizirati razine selena i teških metala u povrću i tlu iz vrta onečišćenima selenoznim Raškim ugljenom. Labinština zbog višestoljetne rudarske tradicije i kasnije rada TE Plomin kao posljedicu ima degradiran okoliš. Srkoč (2017) navodi da rudarstvo ugljena i metalne rude, uz popratnu industriju izgaranja i prerade metala, ostavlja štetne učinke na cjelokupan okoliš - vodu, tla, ekosustave i ljude diljem svijeta. Dalje kaže da razni okolišni čimbenici (kemijski, fizikalni,

biološki, društveni...) svakodnevno utječu na ljudsko zdravlje i ostavljaju svoje posljedice bilo u vidu onečišćenje zraka, onečišćenje vode i hrane, onečišćenje tla, gospodarenje otpadom, zračenjem, bukom ili čimbenicima naselja i stanovanja. Ovaj rad istražuje posljedice eksploatacije i korištenja raškog ugljena u vidu onečišćenja tla i hrane, odnosno povišene razine selena i teških metala kao indikatora. Kvaliteta ljudskog života, ali i života svih živih bića, ovisi o okolišu, kojeg je su svi dio. Tlo igra veliku ulogu u okolišu jer služi kao sustav koji filtrira, puferira, ponaša se kao retencija te transformira anorganske onečišćujuće tvari. Varijabilne vrijednosti koncentracija elemenata prisutnih u tlu su rezultat geološke podloge, različitih pedogenetskih, fizikalno-kemijskih i geomorfoloških faktora (Srkoč, 2017). Uz tlo, analizirane su i vrijednosti selena i teških metala u povrću uzetog iz istog vrta odakle je i tlo. Biljke, odnosno koncentracije prisutnih elemenata u njima su visoko povezana sa kemijskim sastavom medija u kojem rastu - kemijska kompozicija biljaka održava, u pravilu, sastav elemenata prisutan u tlu (Kabata-Pendias, 2010). 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 mogu dovesti do ekoloških katastrofa. Teški metali vrlo često bioakumuliraju. Povećane koncentracije potencijalno toksičnih elemenata i policikličkih aromatskih ugljikovodika pojavljuju se na područjima intenzivne industrije i izgaranja ugljena 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. Teški metali u povišenim koncentracijama kao što su Pb, Cd i As imaju toksične utjecaje na ljudsko zdravlje (Srkoč, 2017).

2. RAŠKI UGLJEN

Geokemija raškog ugljena ima značajnu ulogu u lokalnoj i regionalnoj geokemijskoj podlozi tla. Ono što Raški ugljen čini specifičnim jest neobično visoki udio organskog sumpora (https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021) (i do 14 %) uz što sadrži i ranije spomenute povišene koncentracije Se, V i U (Medunić i sur, 2016). Više sumpora u ugljenu znači i više štetnih produkata gorenja (oksidi sumpora - kisele kiše itd.) (http://eskola.chem.pmf.hr).

2.1. Ugljen

Najjednostavnija definicija ugljena jest da je to smeđa do crna čvrsta tvar koja nastaje pougljenjivanjem biljnih ostataka u tlu pri uvjetima visokog tlaka i temperature i bez prisutnosti kisika (http://eskola.chem.pmf.hr). Ugljen se smatra sedimentnom stijenom organogenog porijekla, budući da se javlja zajedno sa mnoštvom drugih stijena sličnog sedimentnog (taložnog) postanka. Za razliku od većine takvih stijena koja je izgrađena od neorganskih, najčešće skeletnih dijelova nekadašnjih organizama (životinjskih i biljnih - vapnenac recimo), ugljen može goriti zahvaljujući pretežnom biljnom organskom sastavu odnosno zbog prisutnih ugljikohidrata. Nikolić i Pantić (1973) nude sljedeću definiciju

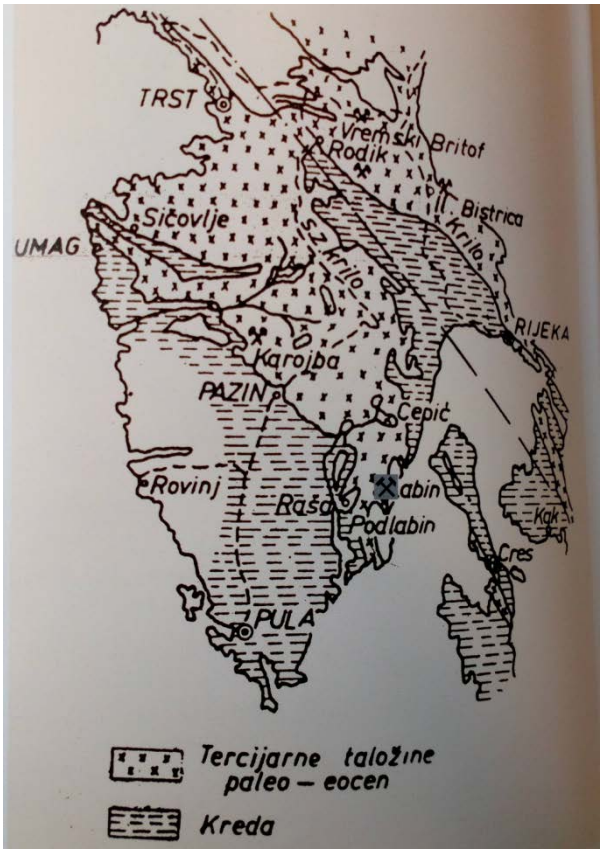
ugljena: “ugljen je sedimentna stijena koja može goriti, a nastaje pretežno od ostataka kopnenih, a rjeđe i vodenih biljaka i od promjenjive količine neorganske materije (uvijek manje od 50%). Petrografski sastav, kemijska i fizička svojstva ugljena ovise o prirodi prvobitne biljne materije, količine neorganske materije i od vrste, intenziteta i trajanja biokemijskih i geokemijskih procesa koji vrše metamorfozu ove materije. Na osobine ugljena ima mnogo veći utjecaj intenzitet geokemijskog procesa (utjecaj temperature i tlaka) nego samo trajanje geokemijskog procesa.“ U ugljenu nema životinjskih ostataka jer uvjeti ne podržavaju mineralizaciju životinjskih leševa. Studijom različitih vrsta ugljena utvrđeno je da je ugljen najvećim dijelom nastao biljaka koje čine močvarnu vegetaciju. Iz toga se može zaključiti da se najveće količine ugljena nalaze u sedimentima iz perioda koji su imali najbolje uvjete za razvoj takve vegetacije (Nikolić i Pantić, 1973). Danas iskopan ugljen star je između 200 i 300 milijuna godina. Budući da je klima tada bila puno toplija nego li je danas, postojala su u to vrijeme prostrana močvarna područja s bujnom vegetacijom. U takvom okolišu, gdje voda ima niski pH i vrlo je siromašna kisikom, mikroorganizmi jako polako razgrađuju organsku tvar. Opisani uvjeti pružaju mogućnost gomilanju netopljivih sastojaka biljaka (koji su u inače teško razgradivi) – celuloze i lignina čime nastaje treset (preteča ugljena). Povremeno poplavljivanje takvih biljnih zajednica, prvenstveno se misli na podizanje razine mora što je dovelo do sačuvanja netopljivih ostataka tijekom kojih je taložen mineralni sediment. Tako da se ugljen obično nalazi u isprekidanim slojevima omeđen sedimentnim stijenama gdje se svaki sloj taloži u periodu od tisuće godina. Proces probrazbe treseta u ugljen se odvija tako da najprije uz smanjivanje sadržaja kisika i vodika nestaju karakteristične molekule kao npr. celuloza i povećava se udio ugljika u aromatskim strukturama. Te se postepeno pri kraju izgube i sve hlapljive komponente poput vode, ugljikova monoksida i dioksida, lakih ugljikovodika... I tako ako su uvjeti povoljni - ugljen evoluira od lignita koji je po strukturi sličan drvetu do antracita, rijetkog, ali najboljeg ugljena po energijskim osobinama (http://eskola.chem.pmf.hr). Karbonifikacija (pougljenjivanje) je proces koji je suštinski za razumijevanje cjelokupne geneze ugljena. U svojoj osnovi podrazumijeva preobražaje biljne materije uz stalno povećavanje sadržaja ugljika. Od biljne materije nastaje najprije treset, zatim razne vrste ugljena, antracit i na kraju grafit (Pantić i Nikoli, 1973).

2.2. Raški bazen

Paleocenska ležišta ugljena u Istri čine istarski tercijarni ugljenosni bazen, poznatiji pod nazivom Raša. Čitav paleocen Istre javlja se u dvjema većim sinklinalama: sjevernoj i južnoj. Sjeverna sinklinala se proteže od Gorice do Rijeke (Goričko-riječka sinklinala), a južna od Trsta do Podlabina (Tršćansko- podlabinska sinklinala). Grebenom gornje krede ove sinklinale su jasno odvjene jedna od druge (slika 2). Južna sinklinala je veća i zahvaljujući rudarskim radovima, bolje proučena (Vorano, 1998). Svi slojevi paleocena Stache je izdvojio kao prelazni horizont između krede i tercijara i to kao liburnijski kat (Nikolić i Pantić, 1973).

Kredne naslage čine podinu toj sinklinali. Kozinski slojevi (po naselju Kozina) kao nosioci ugljena razvijeni su unutar čitave sinklinale, ali vrlo neujednačeno. U produktivnoj zoni

ugljena razlikuje se 6 bazena (slika 4) od kojih je Labinski s najvećom koncentracijom ugljena uz Pićanski koji ima 4 eksploatabilna sloja. Procijenjeno je da je u labinsko-pićanskom bazenu dosad iskopano oko 40mil tona ugljena. Ležišta ugljena javljaju se u obliku slojeva, ili rjeđe leća. Slojevi su u pravilu najpovoljniji za eksploataciju. Slojevi se naizmjenično pojavljuju (vapnenac-ugljen-vapnenac) i po više desetina puta (Vorano, 1998).



Slika 2. Geološka pregledna karta Istre s naznačenim bazenima

2.2.1. Geneza

Za vrijeme paleocena današnji priobalni tereni Hrvatske bili su zahvaćeni plitkim vodama Tetisa, tako da su se često izdvajali manji ili veći vodeni bazeni u kojima je ponekad dolazilo do prodora slane vode, a nekad i do takvih oplićavanja, koja su vodila ka pretvaranju ovih prostora u ne samo lagune i estuarije, već i u močvare. Otud takva mješavina morske i kontinentalne faune kao i prisutsvo brojnih ugljenih slojeva. Istarski paleogen je rasjedima deformiran i u nekim dijelovima dunoko spušten u odnosu na morsku razinu. U predjelu Raše i Labina, zapažena su horizontalna i vertikalna kretanja ugljenosnih sedimenata. Kozinski vapnenci paleocena u Istri čija je debljina 80-120m sadrže veći broj ugljenih slojeva i proslojaka. Svi slojevi i proslojci nisu razvijeni u svim dijelovima ugljenosne serije. Raški ugljen pripada grupi kamenih ugljena. Kvaliteta ugljena proporcionalno raste sa dubinom, tako da su ugljeni slojevi iz podinske (kredne) grupe slojeva na nešto višem stupnju karbonifikacije. Raški ugljen sadrži znatnu količinu sumpora koji je organskog porijekla - vezan je za ugljenu materiju po čemu je poznat i u svijetu (Pantić i Nikolić, 1973).

2.2.2. Eksploatacija ugljena na području Labinštine

Fosilni ugljen čini sastavni dio Zemljine kore i to onog dijela koje je nastao taloženjem organskog i neorganskog materijala tokom duge geološke povijesti zemlje (Pantić i Nikolić, 1973). Zbog mogućnosti gorenja fosilnog ugljena uviđena je njegova komercijalna upotreba. Najprije je korišten kao gorivo, a potom, kada je otkrivena kemijska vrijednost ugljena započela je i njegova mnogostrana primjena u industriji. S upotrebom ugljena u u industriji uslijedile su godine izuzetno brzog, revolucionarnig razvoja nekih industrijskih grana naročite crne metalurgije i kemijske industrije. Posljednjih 200tinjak godina stvoreni su povoljni uvjeti za ubrzano povećanje industrijske proizvodnje. Zbog toga se bez pretjerivanja može reći da je ugljen početkom 20. stoljeća postao značajan činilac općeg ekonomskog i kulturnog razvoja u životu čovjeka (Pantić i Nikolić, 1973). Tako je bilo i na području Labinštine. Iako Labinski bazen ugljena nije jako velik obujmom ima izrazito veliku koncentraciju rude na malom području te čini sastavni dio glavnih istarskih ležišta koje se nalaze u središnjoj paleogenoj sinklinali. To se područje zahvaljujući dobrobitima rudarske aktivnosti razvilo kao industrijski, demografski i arhitektonski značajno područje kako Istre tako i cijele Hrvatske (Matošević, 2011).

2.2.3. Povijest rudarenja i korištenja ugljena

Prvi podaci o ugljenokopnim djelatnostima u Istri sežu u doba Mletačke Republike (1420.-1797.). Prema istraživanjima, prva osoba koja se na Labinštini bavila rudarstvom bio je gospodin Filippo Veranzi koji je 1626. dobio koncesiju u "rudnicima minerala i smole koji postoje u Labinu i u krugu od 4 milje". Dopisom Mletačkog poglavarstva za rudnike 1754. labinskom podestatu u kojem traži detaljnije informacije o ugljenoj rudači "koja se nalazi u vašem kraju u predjelu Krapna i Sv. Zaharije" zaključuje se da je osnovna kočnica ranijem i bržem razvitku rudarske djelatnosti bila nepostojanje pravog tržišta. Jednostavno se nije znalo u koje se svrhe ugljen može koristiti. Sredina 18. stoljeća se vodi kao razdoblje koje je označilo prekretnicu u razvitku ugljenokopa jer ugljen postaje atraktivna roba i time mu se otvaraju vrata tržišta. Za Mlečane je ugljen postao značajna i korisna stvar za trgovinu te je i šećerana iz Rijeke (vjerojatno 1785.) postala prvi stalni kupac krapanskog ugljena. Tako je stvorena temelj kontinuirane rudarske proizvodnje. Otvaranje manufakturnih pogona, preteča budućih industrjskih poduzeća, dovelo je do potražnje za gorivom - ugljenom. Povijesni podaci o rudniku u Krapnu najbolje pokazuju stanje i prilike samog početka razvoja rudarstva u Istri koje se odigralo u razdoblju Mletačke Republike koja na sam kraj 18. Stoljeća pada zbog Napoleonovih pohoda pada. Nakon pada Republike, mletački dio Istre potpada pod vlast Austrije. Za vrijeme austrijske uprave rudnik ne doživljava značajnije promjene već se rudarska djelatnost samo uhodava kao praksa. Zatim 1805. bivši mletački posjedi Istre dolaze pod francuskom vlasti. U ovom razdoblju rudarstvo doživljava pravne i administrativne promjene odnosno, zakonodavne regulacije. Od 1813. do 1918. Istra je ponovno pod Austrijom. Na samom početku druge austrijske uprave otvoren je drugi rudnik u Prodolu kraj Plomina. A tridesete godine 19. stoljeća je obilježila svojevrsna "ugljenokopna groznica" koja

je bila vrlo značajna za rudarstvo Labinštine budući je ugljen postao vrlo tražena sirovina. U to doba dodijeljen je čitav niz koncesija za otvaranje ugljenokopa. No, to nije dugo potrajalo, početkom šezdesetih groznica je potpuno nestala. U drugoj polovici 19. stoljeća zbila se značajna prekretnica u razvitku labinskih ugljenokopa u skladu s bržom industrijalizacijom europske privrede. Potražnja za ugljenom je sve veća, pa dolazi do skokovitog porasta proizvodnje upošljavanjem većeg broja radnika, otvaranjem novih jama i primjenom strojeva u procesu eksploatacije ugljena, prvenstveno u sektoru transporta. Prvi svjetski rat doveo je osim do smanjenja radnika zbog odlaska na frontu i do teškoća u nabavi materijala, posebice eksploziva, zatim je otežana bila i isporuka ugljena, značajna su bila poskupljenja živežnih namirnica, velika je bila inflacija, učestali su bili radnički nemiri… Sve u svemu može se reći da je za austrijske uprave rudnik organiziran kao vrlo sposobno privredno poduzeće koje je u početnoj fazi bilo profitabilno i značajno za uski krug akcionara, da bi potom dobilo i državni značaj kao dio industrijskog austrijskog giganta.Nakon raspada Austro-Ugarske monarhije, Italija je 1918. godine okupirala Istru te 1920. Rapallskim ugovorom Istra ulazi u sastav Kraljevine Italije. Osnivanjem "Arse" - Opće ugljenokopno društvo "Raša" inventar rudnika je doživio značajno osuvremenjivanje opreme. Rudnik je konačno zatvoren 1923/24. godine zbog učestalih poplava, osiromašenja raspoloživih zaliha te fluktuacija radne snage zbog nezadovoljstva radnika i čestih štrajkova - sve je to bitno utjecalo na nižu učinkovitost i povećanje proizvodnih troškova. Ali, uprava "Arse" je tim činom uspjela izvojevati značajne državne povlastice. Promjena akcionara označila je novu fazu u razvitku istarskih ugljenokopa. Nova Uprava je odlučno krenula u modernizaciju rudnika i pripadajućih postrojenja. Tako je 1939. proizvedeno više od milijun tona ugljena! Upravo je to doba bilo vrijeme najveće ekspanzije poduzeća u svakom pogledu: proizvodnom, trgovinskom, kadrovskom, graditeljskom… Izgrađeni su Raša i Podlabin kao radnička naselja. Katastrofa 1940. je dovela do velikih gubitaka, ukidanjem noćne smjene zbog tragičnog stradavanja izrazitog broja rudara (oko 400tinjak poginulih!). Ponovno su ratna zbivanja u okviru 2. svjetskog rata uzela svoj danak u vidu raznih nestašica i ograničenja. U novoj, ratom porušenoj državi, u čijem je sastavu i Labinština nakon 2. svjetskog rata, osnovano je poduzeće Istarski ugljenokopi "Raša" koje dobiva izuzetan značaj u procesu obnove i izgradnje zemlje. Rudnik se polako oporavlja od ratnih nedaća ali značajan gubitak ljudstva je osjetan. Šezdesetih godina rudnik počinje gubiti korak. Rudarstvo više nije toliko poželjno zanimanje, dolazi do raznih rudarski šteta koje su posljedice otkopavanja i ostalih povezanih uzroka i mehanizacija postaje zastarjela. Trendovi u prometnom sektoru zamjenjuju ugljen druga pogonska goriva, u prvom redu naftom. Tako da rudnik ostaje bez glavnih potrošača: željeznice koje se elektificiraju i uvode diesel lokomotive te brodova koji prelaze na jeftinu naftu. 1971. je otvorena TE Plomin koja je bila odlično rješenje kao trajni potrošač ugljene prašine za koju rudnik nije ima kupca. 1975. ugljenokopi su pred zatvaranjem zbog prelošeg poslovanja: sve većih proizvodnih troškova i podbačaja plana proizvodnje. Nova perspektivna istraživanja sponzorirana težnjama Elektroprivrede, koja je u međuvremenu predložila izgradnju TE Plomin 2 temeljenu na postojanju novootkrivenih rezervi, su kupila rudniku vrijeme za poslovanje sljedećih 20 godina. „Manjak rudara na otkopima, kašnjenje plaća, dotrajalost mehanizacije, niske cijene elektranskog ugljena, visoki troškovi proizvodnje, neodređeni status rudnika i teški uvjeti življenja rudara" doveli su koncem 1998. godine do

konačnog završetka proizvodnje. Time nakon višestoljetne kontinuirane proizvodnje dolazi do prirodnog kraja rudarenja (Vorano, 1998).

2.2.4. Utjecaj rudarenja na okoliš

Uvođenje potencijalno toksičnih tvari u tlo može rezultirati oštećenjem ili gubitkom nekoliko funkcija tla i mogućim onečišćenjem vode. Rudarstvo i povezana industrijska postrojenja primjer su takvog lokalnog zagađenja okoliša i predstavljaju rizik za tlo i vode. Prisutnost potencijalno toksičnih 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. Industrijska postrojenja tijekom svog djelovanja i nakon zatvaranja mogu biti glavni uzrok lokalnog onečišćenja. Kolegica Srkoč je u svom diplomskom radu (2017) istražila procjenu rizika po zdravlje ljudi koji žive na području Labinštine. Izmjerene su koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlu (S, Se, V, U, Hg, Sr, Cd, Cr, Pb, Cu i Zn) te je na temelju dobivenih rezultata zaključila da dugogodišnje rudarenje i industrija ugljena na području Labinštine imaju značajan utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi. Srkoč (2017) navodi kadmij, olovo i živa kao najopasnije elementi za ljudsko zdravlje. Navedeni elementi nisu potrebni organizmu za normalni rad, izuzetno su toksični, bioakumuliraju se i mogu dovesti do štetnih posljedica čak i pri malim koncentracijama. Kao prevencija navedenog Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14) određuje 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. Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina izraženo u mg/kg.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Uzorci i priprema za analizu

Kao što i sam naslov rada kaže uzorkovano je povrće i tlo iz vrta s područja utjecaja djelatnosti koje su uključivale mobilizaciju selenoznog raškog ugljena. Uzorci iz dva privatna vrta, koji se nalaze na području grada Raše, čine površinski sloj tla – do dubine od 10 centimetara. Uzet je po jedan uzorak tla iz dva vrta (n=2) zajedno sa salatom (n=1) iz jednog i krumpirom (n=1) iz drugog vrta te korjenjem spomenutog povrća. U laboratoriju su uzorci pripremljeni za daljnju analitičku analizu. Uzorci tla koji su osušeni na zraku bili su prosijani kroz < 2 milimetarsko sito te homogenizirani u ahatnom tarioniku, Što se tiče biljaka, korjenje

je odvojeno od jestivih dijelova te je sve zatim oprano vodom iz pipe i isprano destiliranom vodom. Korijenje i salata su nasjeckani na komadiće, a krumpir je oguljen i također narezan na tanke i sitne dijelove. Zatim su tako pripremljeni uzorci stavljeni na sušenje u pećnicu na 60^{o}C nekoliko dana. Osušeni uzorci su nakon toga usitnjeni u ahatnom tarioniku.

3.2. Analitička obrada uzoraka

Analiza za ispitivanje teških metala mora se izvoditi nakon temeljite digestije kiselina. Referentna metoda analize je atomska apsorpcijska spektrometrija (Srkoč, 2017). Praškasti uzorci su digestirani sa 5 mL HNO_3 i 1 mL H_2O_2. Višeelementalna analiza (Cd, Pb, Cr, Sr, V, Se, U, As, Hg) je napravljena tehnikom ICP-MS (7800 Agilent) na Nastavnom zavodu za avno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“ (Medunić i sur, 2018).

4. REZULTATI

Tablica 2. pokazuje dobivene vrijednosti elemenata analizom tla i povrća (salata i krumpir te njihovo korjenje) iz dva privatna vrta s područja Labinštine koja su onečišćena raškim ugljenom. Za referentnu literaturu sam uzela vrijednosti iz Kabata-Pendias (2010) za povrće i tlo. No, moram napomenuti da su ograničavajuće razine elemenata varijabilne i razlikuju se od države do države; referentne vrijednosti nisu uniforme. Povišene vrijednosti Cd i Cu u potencijalno zagađenom tlu tipična je za lokalitete onečišćene rudarskim industrijama (Srkoč, 2017). Koncentracije bakra i selena su iznad referentnih razina kod svih analiziranih komponenti, dok se za ostale izmjerene elemente može isto zaključiti, iz tablice, da su uglavnom iznad graničnih vrijednosti za bar jedan analiziran uzorak. Izmjerene vrijednosti ovise o referentnoj literaturi s kojom te vrijednosti uspoređujemo, kako zaključuju Medunić i sur. (2018). Navode primjer vanadija čija koncentracija nije povišena ako se referiramo prema vrijednostima za terra rossu u Hrvatskoj koja iznosi 148 mg/kg. Dok s druge strane imamo kriterije Reimann & de Caritat (1998) koji u Njemačkoj toleriraju za poljoprivredna tla koncentraciju vanadija do 50 mg/kg. U ovom slučaju koncentracija vanadija bi za jedne bila prihvatljiva, a za druge ne bi. Vrijednosti Cu, Cr, Se, i As su povišene u povrću. Kod salate elementi su više akumulirani u listovima, dok je kod krumpira slučaj da su u korijenju koncentriraniji. Za olovo se vjeruje da je to metal s najmanjom biodostupnosti i najviše je akumuliran u tkivu korijenja. Stroncij je relativno čest element u Zemljinoj kori, a geokemijske i biokemijske karakteristike stroncija su slične onima od kalcija. Stroncij ima litofiličku sklonost i povezan je sa kalcijem te magnezijem, u manjoj mjeri. Geološke pojave stroncija su najviše povezane sa vapnenačkim stijenama i depozitima sumpora. Zbog sličnog ionskog radijusa sa Ca, Sr je više vjerojatniji da se koncentrira u mineralima bogatim kalcijem (inkorporira se u kalcit i aragonit). Lako je mobilan atmosferskim djelovanjima. Kabata-Pendias (2010) navodi da je glavni izvor onečišćenja stroncijem povezano sa sagorijevanjem ugljena u rudarenjem sumpora. Sve ove navode možemo potvrditi iz dobivenih rezultata u kojima je razina stroncija zaista povišena. Što se tiče biljaka sadržaj stroncija je vrlo varijabilan. Te je lakše akumuliran u korijenju nego što je transportiran kroz biljku. Vanadij je relativno lako dostupan biljkama za unos preko sistema korijenja. Što se tiče povrća (salate i krumpira) osjetno su povišene koncentracije Cu, Cr, Se, As te Sr kod krumpira te V kod

salate. Bakar je, u usporedbi s ostalim elementima, u biljkama vrlo slabo mobilan jer se snažno veže s dušikom i proteinima. Većina ovog metala se akumulira u korijenu i listovima i tako i ostane do kraja. To je objašnjenje zašto je bakar prisutan u priličnoj količini. Što se tiče kroma, Kabata-Pendias (2010) kaže da ne postoji dokaz o esencijalnoj ulozi ovog elementa u metabolizmu biljaka. Krom je slabo dostupan biljkama i nije lako translociran unutar biljke. Sadržaj kroma je, u zadnje vrijeme, zadobio veću pažnju zbog saznanja o važnosti tog esencijalnog mikronutrijenta u metaboličkim procesima ljudi te zbog kancerogenih učinaka. Arsen je snažno povezan sa depozitima nekoliko metala i metaloida stoga je znan kao dobar indikator geokemijskih perspektivnih analiza (npr. Fe, Pb i Cu). Minerali koji sadrže arsen i spojevi inog su topivi smjesta. Lako mobilan arsen biva ispran, odnosno odnošen vodom do vode temeljnice što stvara velike zdravstvene rizike kada se koristi kao izvor vode za piće. Stoga Kabata-Pendias (2010) kaže da toksičnost As ovisi o koncentraciji As koji može biti otopljen u vodi. Te tako biljke, zapravo, i unose pasivno preko crpljenja vode. Zato imamo takav raspored koncentracija što se tiče arsena. Živa je već više od stoljeća poznata kao okolišni zagađivač (bolest Minamata) zbog toksičnosti, dostupnosti te potencijalne bioakumulacije i rizika po zdravlju ljudi. Akumulacije Hg su povezane sa razinama organskog C i S u tlu te su najviše koncentrirane u površinskom sloju. To je najviše zbog velikog kapaciteta vezivanja organske materije za Hg. Zašto nije u biljkama povišena koncentracija? Zato što živa nije baš mobilna djelovanjem atmosferilija, što se i vidi iz rezultata koncentracija iste u tlu.

Tablica 2. Koncentracije (mg/kg osušenih uzoraka) izmjerenih elemenata u tlu vrtova i dijelovima povrća (salata, krumpir i korijenje). Vrijednosti iz referenci: Kabata-Pendias (2010)[a]. Crveno obilježene vrijednosti prelaze relevantne referentne razine.

mg/kg	Tlo 1	Tlo 2	Tlo[a]	Korijen salate 1	Salata 1	Korijen krumpira 2	Krumpir 2	Salata[a]	Krumpir[a]
Cu	65.5	53.2	5-10	10.1	12.9	18.1	6.52	6.00-8.00	4.40
Cd	0.48	0.42	0.4-0.8	0.29	0.39	0.42	0.10	0.03-0.40	0.016-0.3
Zn	201	109	50-100	32.9	51.8	64.0	12.3	44.0-73.0	17.0
Pb	38.1	48.8	17-65	0.84	0.81	1.84	0.20	0.70-3.60	0.50-3.00
Cr	62.6	55.4	22-500	2.45	6.07	5.28	0.80	0.03-0.06	0.04

Sr	136	169	~130	21.6	32.6	35.8	8.03	74.0	2.60
V	52.1	113	-	3.73	1.25	3.83	0.09	0.28-0.71	0.46-0.61
Se	2.71	2.53	0.2-1.4	1.03	1.99	0.74	0.29	0-0.02	0.04-0.23
U	2.58	2.44	-	0.09	0.04	0.15	0.01	-	-
As	1.31	1.18	1-2.5	0.31	0.25	0.49	0.04	0.02-0.05	0.01-0.02
Hg	0.15	0.12	0.01-0.5	0.01	0.01	0.02	0.004	0.03	0.013

5. ZAKLJUČAK

Sve u svemu, možemo zaključiti da je bitno naglasiti mjere opreza jer je višestoljetna antropogena aktivnost poremetila prirodnu ravnotežu i dovela do mobilizacije selena i teških metala koji su znani po svojoj toksičnosti za okoliš. Budući da raški ugljen sadrži velike količine S i Se, V i U, u obližnjem tlu i biljkama su ti isti elementi pronađeni što je bilo za očekivati. Osim toga izmjereni su i neki elementi koji su indikatori onečišćenja uslijed industrijske djelatnosti te su tako koncentracije Cu, Hg, As, Cr, Pb i Zn u potencijalno zagađenom tlu nešto iznad definiranih vrijednosti u Kabata-Pendias (2010). Na temelju privatnih razgovora Medunić i sur. (2018) kažu da je bitan uzrok kontaminacije vrta zbog povijesne prakse korištenja ugljena i pepela stanovnika Raše u svojim vrtovima. Zbog toga su potencijalno toksični elementi i dospjeli na istraživano područje. Srkoč (2017) zaključuje u svom dipolomskom radu (2017) da su analizirane vrijednosti procjene rizika po zdravlju ljudi Labinštine iznad praga vrijednosti pa je "vjerojatno da će izloženi pojedinci imati štetne učinke na zdravlje". Dok, su procjene kancerogenih rizika prihvatljiv rizik za zdravlje ljudi.

8. LITERATURA

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

Lemly, A.D. (2004): Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue. Ecotoxicology and Environmental Safety, 59, 44-56.

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. (2016): Once grand, now forgotten: what do we know about the superhigh-organic-sulphur Raša coal? The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin, 34, 27-45.

Medunić, G., Kuharić, Ž., Fiket, Ž., Bajramović, M., Singh, A .L., Krivohlavek, A., Kniewald, G., Dujmović, L. (2018.): Selenium and heavy metal levels in vegetables and tissues of three non-migratory birds exposed to soil, water, and aquatic sediment contaminated with seleniferous Raša coal. The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin, 41, in press.

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

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

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

Internetski izvori:

http://eskola.chem.pmf.hr pristupljeno 18.2.2018.

https://pubs.acs.org pristupljeno 19.2.2018.

https://narodne-novine.nn.hr pristupljeno 22.2.2018.

6. SAŽETAK

Rudarenjem i spaljivanjem ugljena ispuštaju se onečišćivači okoliša koji se tamo zadrže desetljećima. Rad donosi koncentracije Se i teških metala (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Sr, U, V i Zn) u salati, krumpiru i tlu iz dva privatna vrta s područja Raškog zaljeva (grad Raša, sjeverni Jadran, Hrvatska). Njihova izloženost povišenim razinama Se i teških metala u povrtnom tlu onečišćenim visokosumpornim Raškim ugljenom, obogaćenom sa S, Se, V i U, vrlo je vjerojatna. Činjenica da Se može biti opasan po okoliš i otrovan za život, čak i u malim količinama, dodatno potiče na daljnja znanstvena istraživanja ovog problema.

7. SUMMARY

Coal mining and coal combustion release environmental contaminants which stay at emission sites for many decades. The paper reports total Se and heavy metals (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Sr, U, V, and Zn) in lettuce, potato and soil from two private gardens from a Raša Bay area (citi of Raša, North Adriatic, Croatia). They have presumably been exposed to elevated Se

and metal levels in garden soil, surface water, and aquatic sediment contaminated with superhigh-organic-sulphur (SHOS) Raša coal, highly enriched in S, Se, V, and U. The fact that Se can be environmentally hazardous and toxic to life, even in small doses, warrants further research on this topic