Raspodjela sumpora i PAH-ova u tlu oko TE Plomin

Bertović, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2014

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:217:870894

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
GEOLOŠKI ODSJEK

BARBARA BERTOVIĆ

RASPODJELA SUMPORA I PAH-OVA U TLU OKO TE PLOMIN

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

Zagreb, 2014.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka pod vodstvom izvanredne profesorice dr. sc. Gordane Medunić, te na Zavodu za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom znanstvenog savjetnika dr. sc. Marijana Ahela, u sklopu diplomskog studija Geologija zaštite okoliša na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

ZAHVALA

Zahvaljujem...

... dr. sc. Gordani Medunić na zanimljivoj predloženoj temi, omogućavanju korištenja analitičkih metoda te na razumijevanju tijekom izrade diplomskog rada

... dr. sc. Marijanu Ahelu na pomoći i savjetima prilikom interpretacije rezultata GC/MS analize PAH-ova

... dr. sc. Vlasti Ćosović na savjetima oko prikaza geologije istraživanog područja

... dr. sc. Milku Jakšiću i dipl. ing. Ivi Božićević Mihalić na pomoći pri PIXE elementnoj analizi sumpora

... dr. sc. Višnji Gaurini Srček i dr. sc. Nevenki Kopjar na napravljenim analizama citotoksičnog i genotoksičnog potencijala

... dr. sc. Nenadu Tomašiću i dr. sc. Ivanki Lovrenčić Mikelić na osmišljenoj shemi uzorkovanja

... dipl. inž. Štefici Kampić na velikoj pomoći u laboratorijskoj analizi

... dr. sc. Ivi Mikac na pomoći i savjetima pri GC/MS analizi PAH-ova

... dipl. ing. Frani Markoviću na pomoći, savjetima i strpljenju tijekom izrade ovog diplomskog rada

... mom 7up-u, prijateljima i kolegama koji su mi godine studiranja obogatili nezaboravnim trenucima

Posebno zahvaljujem svojim roditeljima i bratu na razumijevanju, savjetima i nesebičnoj potpori tijekom studija.

SADRŽAJ

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA ..... **V**
BASIC DOCUMENTATION CARD ..... **VI**
POPIS KRATICA ..... **VII**
1. UVOD **1**
2. LITERATURNI PREGLED **3**
2.1. Termoelektrane na ugljen 3
2.1.1. Ugljen 3
2.1.2. Utjecaj energetskih postrojenja na ugljen na okoliš 4
2.1.3. TE Plomin 6
2.2. Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi) 8
2.2.1. Izvori i formiranje 9
2.2.2. Kemijske karakteristike i ponašanje u okolišu 10
2.2.3. Toksičnost 11
2.3. Pregled dosadašnjih istraživanja 12
3. OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA **14**
3.1. Geografija istraživanog područja 14
3.2. Klima istraživanog područja 14
3.3. Geologija istraživanog područja 16
3.3.1. Regionalno - geološka podjela Istre 16
3.3.2. Stratigrafija i tektonika Istre 17
3.4. Tla istraživanog područja 19
3.4.1. Postanak i klasifikacija tala 19
3.4.2. Tla Istre 20
4. METODE ISTRAŽIVANJA **22**
4.1. Terensko istraživanje i plan rada 22
4.2. Laboratorijski pribor, oprema i kemikalije 25
4.3. Određivanje kemijskih svojstava tla 27
4.4. PIXE elementna analiza 29
4.5. GC/MS analiza 30
4.6. Određivanje citotoksičnog i genotoksičnog potencijala tla 32
4.7. Statistička obrada podataka 33
5. REZULTATI **35**
5.1. Kemijska svojstava tla 35
5.2. Raspodjela sumpora u istraživanom tlu 37

5.3. Raspodjela PAH-ova u istraživanom tlu 40
5.4. Citotoksični i genotoksični potencijal tla 44
6. RASPRAVA 47
6.1. Raspodjela sumpora u istraživanom tlu 47
6.2. Raspodjela PAH-ova u istraživanom tlu 50
6.3. Odnos raspodjele sumpora i PAH-ova prema kemijskim svojstvima tla 57
6.4. Citotoksični i genotoksični potencijal tla 61
7. ZAKLJUČAK 62
8. POPIS LITERATURE 64
9. PRILOZI 70

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno - matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

RASPODJELA SUMPORA I PAH-OVA U TLU OKO TE PLOMIN

BARBARA BERTOVIĆ

Rad je izrađen na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska, te na Zavodu za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Sažetak: Cilj ovog rada bio je određivanje raspodjele onečišćujućih tvari, kao što su sumpor i policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi) u tlu oko TE Plomin. Koncentracija sumpora izmjerena je spektroskopskom metodom rendgenskog zračenja induciranog protonima (PIXE), dok su koncentracije PAH-ova određene upotrebom vezanog sustava plinska kromatografija – spektrometrija masa (GC/MS). Shema uzorkovanja sastojala se od triju kružnica polumjera 1, 5 i 10 km te od zrakasto položenog profila dugog 1000 m, položenog u smjeru jugozapada (JZ) sukladno smjeru prevladavajućeg zračnog strujanja, na kojem je mreža lokacija bila gušće postavljena. Rezultati istraživanja pokazali su povišene koncentracije oba tipa zagađivala u blizini TE te u segmentu koji se poklapa sa smjerom dominantnih vjetrova. Koncentracije zagađivala se smanjuju s udaljavanjem od TE Plomin, ukazujući na znatan utjecaj obližnjeg odlagališta ugljena na njihovu razinu u tlu te na ulogu transporta zrakom na raspodjelu potencijalno toksičnih sastojaka u blizini TE. U usporedbi sa zakonskim propisima i dostupnom literaturom, tla u blizini TE moguće je smatrati teško zagađenima PAH-ovima i sumporom. Na temelju karakterističnih omjera pojedinih vrsta PAH-ova u zagađenom tlu utvrđena je prisutnost pirolitičkih PAH-ova, nastalih procesom sagorijevanja ugljena na visokim temperaturama, te PAH-ova iz krutog, neizgorenog ugljena i ugljene prašine, nastalih procesom karbonizacije ugljena. Dobiveni rezultati protumačeni su u svjetlu onečišćujućeg utjecaja rada TE Plomin na okoliš.

Ključne riječi: tlo, sumpor, PIXE elementna analiza, PAH-ovi, GC/MS, termoelektrana Plomin, ugljen

Rad sadrži: VII+75 stranica, 28 sliku, 13 tablica, 70 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentori: dr. sc. Gordana Medunić, izvanredni profesor
dr. sc. Marijan Ahel, znanstveni savjetnik

Ocjenjivači: dr. sc. Gordana Medunić, izvanredni profesor
dr. sc. Marijan Ahel, znanstveni savjetnik
dr. sc. Vlasta Ćosović, redoviti profesor

Rad prihvaćen: 14. studenoga 2014

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

DISTRIBUTION SULFUR AND PAHS IN THE SOIL AROUND THERMAL POWER PLANT PLOMIN

BARBARA BERTOVIĆ

Thesis completed at the Division of Mineralogy and Petrology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatia and Division for Marine and Environmental Research at Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia

Abstract: The aim of this thesis was to determine the distribution of pollutants, such as sulphur and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil around TPP Plomin. Concentration of sulphur was measured by the PIXE elemental analysis and the concentrations of PAHs were determined using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Sampling scheme consisted of three circles having radii of 1, 5, and 10km, and a radially directed profile of 1 km in the southwest (SW) direction, selected in accordance with the prevailing wind, where the sample network was more dense. The results showed elevated levels of both contaminants in the vicinity of the TPP and in the segment corresponding to SW direction. The soil contamination decreases with the distance from the TPP, indicating a significant impact of the nearby coal storage and waste material (slag and ash) disposal sites on the contaminant levels in soil as well as the sigificant role of the air currents on the distribution of the potentially toxic substances around the TPP Plomin. Compared with the legal requirements and the available literature, these soils can be considered as severely polluted by PAHs and sulphur. Based on the characteristic ratios of individual PAHs in contaminated soils indicated the presence of both pyrolitic PAHs, resulting from coal combustion at high temperatures, and PAHs, originating from unburnt coal, formed as the result of coal carbonization. The data were interpreted in the light of the possible impact of TPP Plomin on the environment.

Key words: sulfur, PIXE elemental analysis, PAHs, GC/MS, Thermal power plant, coal, soil

Thesis contains: VII+75 pages, 28 figures, 13 tables, 70 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: Gordana Medunić, PhD, Associate Professor
Marijan Ahel, PhD, Scientific Advisor

Reviewers: Gordana Medunić, PhD, Associate Professor
Marijan Ahel, PhD, Scientific Advisor
Vlasta Ćosović, PhD, Full Professor

Thesis accepted: November 14, 2014

POPIS KRATICA

ASE … *Accelerated Solvent Extraction*

CCO … *Channel Catfish Ovary*

CEC … kapacitet kationske izmjene *(eng. Cation exchange capacity)*

CFC … klorofluorougljici *(eng. Chlorofluorocarbon compounds)*

EPA … *Environmental Protection Agency*

FAO … *Food and Agriculture Organization*

GC … plinska kromatografija *(eng. Gas chromatography)*

HAP … *Hazardous air pollutants*

IBA … *Ion Beam Analysis*

IEA … *International Energy Agency*

MS … masena spektrometrija *(eng. Mass spectrometry)*

PAH … policiklički aromatski ugljikovodici *(eng. Polycyclic aromatic hydrocarbons*

PIXE … Spektroskopija rendgenskog zračenja induciranog protonima *(eng. Proton Induced X-ray Emission)*

POP … dugotrajna organska zagađivala *(eng. Persistent organic pollutant)*

TE … termoelektrana

TPP … *Thermal Power Plant*

1. UVOD

Ugljen je organogena, sedimentna stijena čije korištenje seže daleko u prošlost. Postoje zapisi o njegovu korištenju još otprije 3000 godina za potrebe taljenja bakra i kovanja novca. U okoliš se od davnina sagorijevanjem ugljena emitiraju potencijalno toksični metali, štetni plinovi i organska zagađivala, ali zbog neznatnih količina utjecaj je bio zanemariv. No s razvojem čovjekovih znanja, polako započinje i sve veća potreba za ugljenom, a nakon industrijske revolucije i pojave parnog stroja, utjecaj sagorijevanja ugljena na okoliš postaje sve veći. Danas kada je potražnja za energijom veća nego ikad, ugljen je uz naftu postao dominantna energetska sirovina. Paralelno s razvojem znanosti, industrije i tehnologije, raste i svijest o štetnom utjecaju čovjeka na okoliš. Razvijene zemlje propisuju stroge zakone i razvijaju tehnologije kojima se emisija onečišćujućih spojeva iz TE približava nuli. Problem ostaju nerazvijene zemlje i zemlje u razvoju, te posljedice dugogodišnjeg, nekontroliranog sagorijevanja ugljena zabilježene u tlu i sedimentu.

Ovim radom ispitana su obilježja tla u okolici TE Plomin. Shema uzorkovanja sastojala se od triju kružnica polumjera 1, 5 i 10 km te od zrakasto položenog profila dugog 1000 m, položenog u smjeru jugozapada (JZ) sukladno smjeru prevladavajućeg zračnog strujanja. U laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno – matematičkog fakulteta analizirana su kemijska svojstva tla (pH, CEC, udio karbonata i udio organske tvari), te su pripremljeni eluati tla za potrebe određivanja njegovog genotoksičnog i citotoksičnog potencijala. Analize utjecaja eluata na stanice ribe provedene su na Prehrambeno - biotehnološkom fakultetu te na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada (Zagreb). U Zavodu za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković (IRB) obavljena je PIXE elementna analiza kojom su određene koncentracije sumpora u tlu. GC/MS analiza policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ova) obavljena je na Zavodu za istraživanje mora i okoliša IRB-a.

Dobivene koncentracije uspoređene su sa zakonski propisanim, graničnim koncentracijama zagađivala i dostupnom literaturom. Statističkom obradom podataka ispitana je raspodjela koncentracija sumpora i PAH-ova u tlu. Cilj rada bio je

utvrditi dolazi li s povećanjem udaljenosti od TE Plomin do smanjenja koncentracije sumpora i PAH-ova, te utječe li smjer prevladavajućih zračnih strujanja na raspodjelu analiziranih onečišćujućih spojeva. Ovakvim pristupom i interpretacijom dobivenih podataka analiziran je potencijalno onečišćujući utjecaj TE Plomin na okolno tlo.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Termoelektrane na ugljen

2.1.1. Ugljen

Ugljen je organska, sedimentna stijena koja je pretežito izgrađena od ugljika, vodika i kisika. Nastao je iz biljne tvari koja je bila prekrivena sedimentom te je kroz dugu geološku prošlost doživjela proces pougljenjivanja (karbonizacije) *(WCI, 2009).* Ova preobrazba biljne tvari u ugljen odvija se prvo pod utjecajem mikroorganizama, a zatim, kada naslage dođu na veću dubinu, pod utjecajem stalnog porasta tlaka i temperature. Tijekom dugog vremenskog perioda, pod povišenim tlakovima i temperaturama, iz biljne tvari migriraju drugi kemijski elementi te dolazi do koncentriranja ugljika, koji je glavni nositelj toplinske vrijednosti ugljena. Upravo su tlak, temperatura i vrijeme tri glavna faktora koja utječu na stupanj pougljenjivanja *(Greb et al., 2006; WCI, 2009).* Tijekom karbonizacije, ugljen u svoju strukturu ugrađuje i komponente i nečistoće iz okolnog tla i sedimenta – npr. teške metale i sumpor *(EH&E, 2011).* Osim ugrađivanja onečišćujućih tvari iz okoline, samim procesom karbonizacije nastaju neka organska zagađivala – npr. PAH-ovi *(Blumer, 1976).*

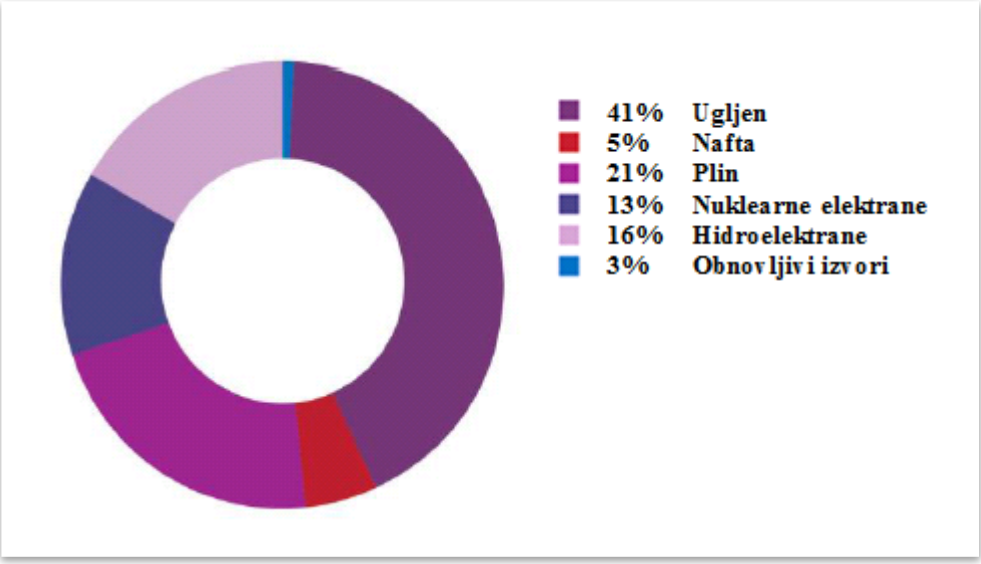
Ovisno o kvaliteti, tj. o toplinskoj moći te sadržaju pepela i vlage, ugljen se može podijeliti u 4 kategorije: 1) antracit; 2) bituminozni ugljen; 3) subbituminozni ugljen i 4) lignit; od kojih je antracit najkvalitetniji ugljen s najvećom toplinskom vrijednosti, a lignit najmanje kvalitetan ugljen *(Greb et al, 2006; EH&E, 2011; WCI, 2009*). Bituminozni i subbituminozni ugljeni su najčešće korišteni ugljeni za dobivanje električne energije u TE *(EH&E, 2011).* Ako se uspoređuje količina HAP-ova (*eng. Hazardous air pollutants*) u ova dva ugljena, vidljivo je da bituminozni ugljeni sadrže dva do tri puta više zagađivala, ali i veću toplinsku vrijednost *(Prilog 1).* Stoga je krajnja emisija onečišćivača spaljivanjem ovih ugljena podjednaka.

Ugljeni bogatiji sumporom, osim što spaljivanjem oslobađaju veću količinu SO_2 u atmosferu, sadrže i više teških metala. Najčešće imaju i manju toplinsku moć te njihovim izgaranjem zaostaje više otpadnog materijala. Primjer korištenja manje kvalitetnih ugljena je Indija, četvrta zemlja po zalihama ugljena na svijetu *(WCA,*

2012.b). Ugljen je ujedno i jedino fosilno gorivo koje Indija ima na svom teritoriju, stoga se više od 70% električne energije dobiva iz njega. Zbog niske toplinske moći i velike količine otpadnog materijala koji zaostaje nakon sagorijevanja, TE na ugljen u Indiji predstavljaju velik okolišni problem *(Mishra, 2003).*

2.1.2. Utjecaj energetskih postrojenja na ugljen na okoliš

U zadnjih 10 godina je zbog povećanog razvoja ekonomije, industrije i tehnologije došlo do dodatne potrebe za energijom, posebice na azijskom tržištu. Jedna polovina nove potražnje zadovoljena je ugljenom. U ukupnoj svjetskoj proizvodnji električne energije ugljen sudjeluje sa 41%, što je više od bilo koje druge sirovine *(Slika 1). International Energy Agency* (IEA) predviđa da bi se potreba za električnom energijom između 2009. i 2035. mogla udvostručiti, a time i potražnja za ugljenom *(WCA, 2012.a).* Danas u svijetu postoji oko 860 milijardi tona rezervi ugljena, što je dovoljno za još oko 118 godina korištenja ove sirovine. Za usporedbu, zaliha nafte ima za sljedećih 46 godina, a plina za još 59 godina. Rezerve ugljena široko su rasprostranjene i aktivno se eksploatiraju u preko 70 država. Najveće rezerve nalaze se u SAD -u, Rusiji, Kini i Indiji *(WCA, 2012.b).*



Slika 1. *Proizvodnja električne energije ovisno o izvoru u 2009. (izvor: WCA 2012.a)*

Spaljivanjem ugljena u TE dobiva se energija bez koje je život danas nezamisliv. Ali uz energiju, kao produkti rada TE, nastaju i velike količine štetnih tvari koje se emitiraju u atmosferu, površinske i podzemne vode, te u tlo. Nesagorivi

ostatak ugljena (pepeo i šljaka), obogaćen je toksičnim elementima i organskim zagađivalima koji mogu imati kobne posljedice po ljudsko zdravlje, okoliš i život ekosustava. Teški pepeo (*eng. bottom ash*) nakon sagorijevanja zaostaje na dnu peći i njegovo sakupljanje i odlaganje u velikoj se mjeri može kontrolirati. Lebdeći pepeo (*eng. fly ash*) izgrađen je od čestica vrlo malih dimenzija (od 0,5 μm do 100 μm), koje zajedno s plinovima struje u dimnjak TE *(Shamshad et al., 2012).* Ovisno o kvaliteti sustava kontrole emisije, većina lebdećeg pepela zaostaje na filterima. Manji dio odlazi u atmosferu te se zajedno s anorganskim i organskim onečišćujućim spojevima taloži na tlo u okolici TE. Američka *Environmental Protection Agency* (EPA) identificirala je 187 HAP-ova za koje je poznato da imaju velik, negativan utjecaj na ljudsko zdravlje. TE na ugljen od ukupnih 187 HAP-ova emitiraju čak 84 štetna spoja *(E&HE, 2011).* Negativan utjecaj TE na čovjekovo zdravlje pokazuju 2 do 3 puta povećani negativni simptomi kod ljudi koji žive u blizini TE *(Levy & Spengler, 2002).* Najveći globalni problem vezan za rad TE intenzivna je emisija stakleničkih plinova, koji postepeno utječu na globalne klimatske promjene, uzrokuju širenje ozonskih rupa te nastanak efekta staklenika. Sumpor nastao sagorijevanjem ugljena odgovoran je za još dva ekološka problema - suhu depoziciju čestica obogaćenih sumporom iz atmosfere, te nastanak kiselih kiša. Za čak 67% ukupne emisije ovog plina u SAD-u odgovorne su upravo TE *(Greb et al., 2006)*. Sumporov (II) oksid (SO_2) nastaje u visokoj peći spajanjem sumpora iz ugljena s kisikom. SO_2 dalje reagira s vodenom parom i nastaje sumporasta (H_2SO_3) kiselina koja daljnjom oksidacijom stvara sumpornu (H_2SO_4) kiselinu. Upravo ona je odgovorna za nastanak kiselih kiša koje uništavaju šume, usjeve, spomenike i zgrade, te zakiseljavaju jezera i potoke. Zato se na različite načine pokušava smanjiti emisija SO_2 iz TE. Ideja je da se (1) koriste samo ugljeni siromašni sumporom; (2) pojačano prerađuju ugljeni bogati sumporom; (3) zatvore sve starije TE; (4) koriste tehnologije čistog ugljena *(Greb et al., 2006)*

Onečišćujući spojevi koji se emitiraju iz TE na ugljen mogu se podijeliti u nekoliko glavnih kategorija: 1) dušikovi i sumporovi oksidi (NO_X i SO_X); 2) ugljični dioksid (CO_2); 3) sitnozrnate čestice lebdećeg pepela i prašine s teškim metalima i organskim zagađivalima i 4) klorofluorougljični (CFC) plinovi u tragovima *(Shamshad et al., 2012; Keating, 2001., E-HE, 2011).* Plinovi i čestice jednom ispušteni iz TE mogu prijeći velike udaljenosti. HAP-ovi u jednom satu, ovisno o stabilnosti spojeva u

atmosferi, vremenskim uvjetima i karakteristikama same TE, mogu prijeći od 8 do 16 kilometara. Maksimalni domet lebdećeg pepela ovisit će o visini dimnjaka te o smjeru dominantnih vjetrova *(E-HE, 2011; Cicek & Koparal, 2004).* Kod dimnjaka visine do 320 m, maksimalan utjecaj na tlo očituje se u radijusu do 8 km *(E-HE, 2011).*

Danas je utjecaj TE na okoliš u razvijenim zemljama bitno smanjen uvođenjem brojnih regulativa i propisa koji kontroliraju emisiju stakleničkih plinova i lebdećeg pepela u zrak. Danas korišteni ugljen prije spaljivanja prolazi procese čišćenja i prerade kako bi imao što manje onečišćujućih spojeva. Problem ostaju manje razvijene zemlje i zemlje koje imaju veliku potrebu za energijom. Indija i Kina najveći dio svojih potreba za energijom zadovoljavaju iz ugljena. Problem su njihove neefikasne TE malih kapaciteta koje emitiraju čak do deset puta veću količinu onečišćujućih tvari od novih, moderno opremljenih TE *(Keating, 2001)*

Osim sagorijevanjem u TE, ugljen štetno djeluje na okoliš i u procesima rudarenje, čišćenje, prerade i transporta *(Keating, 2001).* Ugljeni pepeo i šljaka koji zaostanu nakon spaljivanja, sadrže do nekoliko puta povišene koncentracije svih zagađivala u odnosu na ishodišni ugljen *(Mishra, 2003).* Studije su pokazale da teški metali vrlo lako migriraju iz pepela u tlo, gdje dolazi do njihove akumulacije *(Shamshad et al., 2012)*. Stoga je sanacija nesagorivih produkata TE vrlo bitna. Zbog velike površine koju zauzima na deponiju, u novije vrijeme se pepeo iz TE počeo koristiti u građevinskoj industriji za proizvodnju blokova i cigli, u proizvodnji cementa te izgradnji prometnica *(Shamshad et al., 2012).*

2.1.3. TE Plomin

TE Plomin prostire se na površini od oko 54 ha na samom kraju Plominskog zaljeva *(Slika 2)*. Većim dijelom svoje površine TE pripada općini Kršan, a manjim dijelom gradu Labinu. Prema regionalno – geološkoj podjeli ovo se područje većim dijelom ubraja u središnji paleogenski, flišni bazen, tj. u Sivu Istru. Uže područje obuhvaća naselja Plomin Luka i Plomin na kojem živi ukupno 328 stanovnika *(EKONERG d.o.o., 2011)*

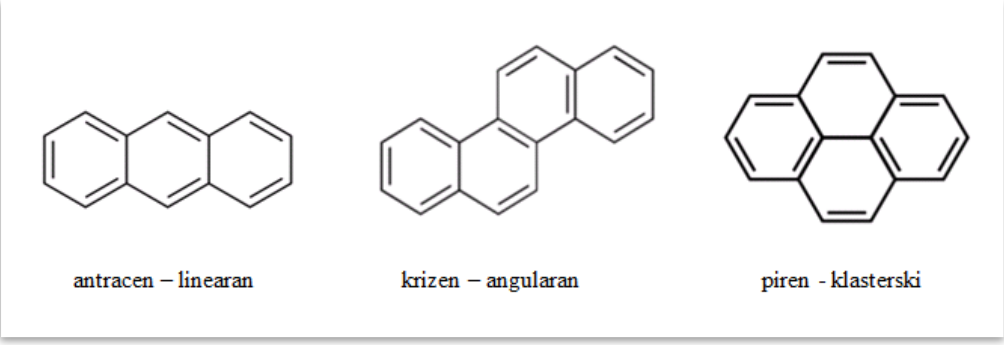
Slika 2. *Satelitski prikaz TE Plomin*

U sklopu postrojenja TE Plomin djeluju dva termoenergetska bloka: TE Plomin 1 i TE Plomin 2, od kojih je TE Plomin 1 u komercijalnom pogonu od 1970. godine, a TE Plomin 2 od 2000. godine. U 2013. ukupna proizvodnja električne energije u TE Plomin iznosila je oko 2180 GWh, od čega je TE Plomin 1 u proizvodnji sudjelovala s oko 735 GWh *(HEP PROIZVODNJA d.o.o., 2014).* U Hrvatskoj je u 2010. ukupno proizvedeno 14674 GWh električne energije (uključujući i energiju isporučenu iz NE Krško). U ovoj brojci TE Plomin sudjeluje s oko 10% *(EKONERG, 2011).* S ciljem modernizacije i povećanja kapaciteta, planira se zamjena postojećeg postrojenja TE Plomin 1. Planirana TE Plomin C koristit će suvremene tehnologije superkritičnih parametara pare, čime će se postići stupanj korisnog djelovanja do 45 %, što je za oko 10% više od današnjih klasičnih TE *(EKONERG, 2011).* Prema okvirnoj kategorizaciji Instituta za istraživanje ugljena (*Međunarodna agencija za energiju*) buduća TE Plomin C može se svrstati u takozvane TE blizu nulte emisije. Modernizacijom TE Plomin planirano je smanjenje emisije SO_2 za 54% korištenjem mokrog postupka odsumporavanja plinova s vodenom suspenzijom vapnenca. Konačni produkt ovog procesa je gips koji se može koristiti u građevinarstvu. Emisija NO_x planira se smanjiti za 25%, a korištenjem elektrofiltera smanjit će se emisije čestica za 13% *(EKONERG, 2011).*

Do početka 1990-tih TE Plomin je kao sirovinu koristila domaće ugljene – raški ugljen, te lignite i smeđi ugljen iz Dinarida. Zbog visokog postotka sumpora (10% do 14%) i povišene prirodne radioaktivnosti, ovi ugljeni su zamijenjeni uvoznim, kamenim ugljenima. *(Marović et al., 2006).* Danas se koriste ugljeni iz Indonezije i Južnoafričke Republike koji imaju mnogo manje onečišćujućih tvari i veću toplinsku moć - prosječna toplinska vrijednost im je 25,8 MJ/kg, udio sumpora 0,69%, te udio pepela 10,0 % *(EKONERG, 2011; Marović et al., 2006).* Ugljen ovakvih karakteristika koristit će se i u TE Plomin C. Planirana godišnja potreba za ugljenom u TE Plomin C iznosi oko 1 100 000 t, dok će za zadovoljavanje godišnje potrebe cijele TE Plomin biti potrebno uplovljavanje oko 30 brodova u Raški zaljev.

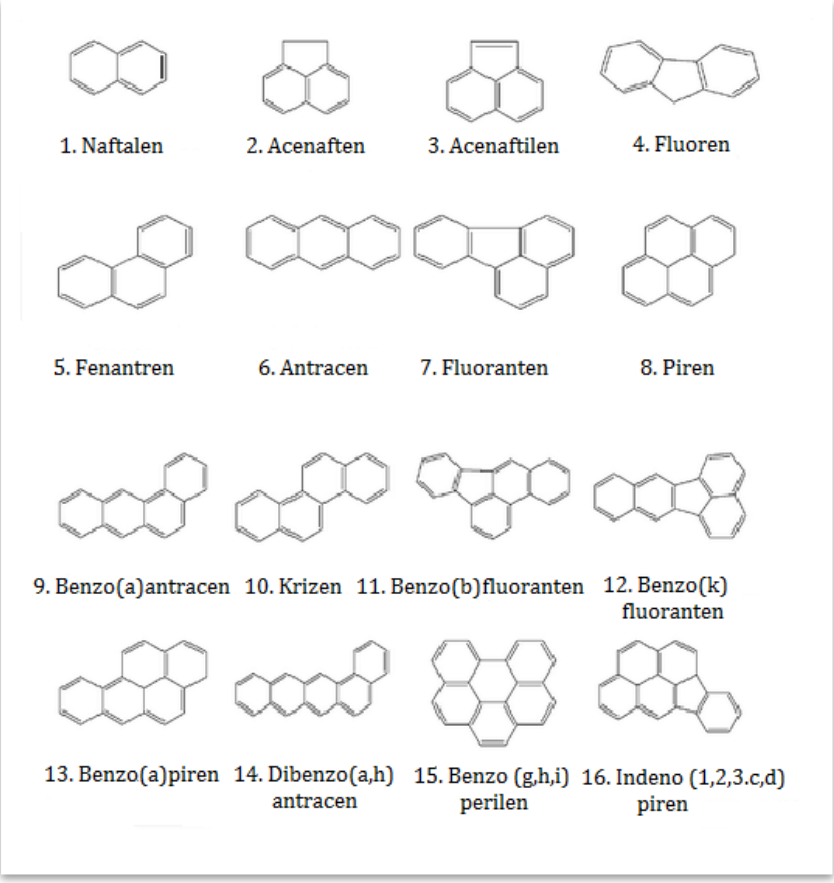
2.2. Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi)

Policiklički aromatski ugljikovodici su skupina aromatskih spojeva s dva ili više prstena izgrađenih od ugljika. Raspored prstena može biti linearan, angularan i klasterski *(Slika 3).*



Slika 3. *Raspored prstena kod PAH-ova*

PAH-ovi mogu nastati različitim pirolitičkim procesima, te se ubrajaju u najčešća zagađivala prisutna u gotovo svim sustavim. EPA je provela istraživanje i popisala najopasnije i najrizičnije lokalitete i odlagališta za okoliš (NAP - eng. *National Priorities List).* Od ukupno 1408 odlagališta, PAH-ovi su pronađeni na njih 600. Uzimajući u obzir sljedeća 4 kriterija EPA je napravila listu 16 najopasnijih PAH-ova čiju je koncentraciju potrebno smanjiti *(Slika 4):* (1) dostupnost informacija o pojedinoj vrsti PAH-ova; (2) toksičnost i djelovanje na čovjeka; (3) mogućnost izlaganja ljudi pojedinoj vrsti; (4) koncentracija u NPL *(Liu et al., 2008).*



Slika 4. *Naziv i kemijska struktura 16 najopasnijih PAH-ova prema EPA-i*

2.2.1. Izvori i formiranje

PAH-ovi su široko rasprostranjeni i mogu nastati prirodnim i antropogenim putem. Iz prirodnih izvora ispuštaju se u okoliš milijunima godina (šumski požari, vulkanske erupcije, nastanak fosilnih goriva) i najčešće se pojavljuju u nižim koncentracijama. Čovjekova aktivnost povisila je koncentracije PAH-ova u okolišu, posebno od početka industrijske revolucije. Istraživanje sedimentnih jezgara iz 10 jezera u SAD-u pokazalo je umjereno do izrazito povišenje koncentracija PAH-ova u razdoblju nakon 1960 – tih *(Van Metre et al., 2000).*

Izvori ugljikovodika mogu se općenito podijeliti u nekoliko kategorija *(UNEP/IOC/IAEA, 1992):* 1) direktno oslobođeni iz naftnih produkata; 2) rezultat sagorijevanja fosilnih goriva; 3) prirodni izvori; 4) rezultat biosinteze pomoću organizama; 5) rezultat ranodijagenetskih transformacija prirodnog materijala. Ipak, najvažniji izvori PAH-ova su pirolitički procesi i tada govorimo o pirogenetskim PAH-ovima nastalim na visokim temperaturama, te PAH-ovi karakteristični za naftno

(fosilno) porijeklo *(Achten & Hofmann, 2008).* Prisutnost PAH-ova s nižom molekularnom masom (manje od 4 prstena) karakteristična je za naftno porijeklo, dok su PAH-ovi s višim molekularnim masama (4 i više prstena) karakteristični za pirolitičke izvore. Udio alkiliranih i nealkiliranih PAH-ova također daje informaciju o uvjetima njihovog nastanka. Pirolitičkim procesima na visokim temperaturama (2000 °C) nastaju nesupstituirani PAH-ovi. Temperature u geološkim ležištima nafte i ostalih fosilnih goriva znatno su manje i u takvim uvjetima nastaju znatne količine supstituiranih PAH-ova *(Blumer, 1976).* Porijeklo PAH-ova može se odrediti i računanjem različitih omjera koncentracija pojedinih vrsta PAH-ova *(Wagener et al., 2010)*. Osim pirogenetskog i naftnog porijekla, kruti, neizgoreni ugljen također može biti vrlo značajan izvor PAH-ova. Takve PAH-ove teško je razlikovati od onih naftnih jer je za oba izvora karakterističan nastanak velike količine PAH-ova manje molekularne mase (*Hofmann & Achten, 2009).*

Formiranje i emisija PAH-ova najčešće je povezano sa sagorijevanjem fosilnih goriva. Tijekom sagorijevanja ugljena u TE, PAH-ovi nastaju uslijed dva procesa - nepotpunog sagorijevanja, te zbog ciklizacijskih i aromatizacijskih reakcija tijekom izlaganja ugljena visokim temperaturama *(Mastral et al., 1996).* Do nepotpunog sagorijevanja najčešće dolazi na početku i na kraju rada TE, te tijekom kvarova i problema u radu. Na tako nižim temperaturama dolazi do izdvajanja pretežito aromatskih struktura iz ugljena tj. emisije PAH-ova. Do drugog procesa dolazi uslijed fizikalnih i kemijskih promjena koje se događaju u strukturi ugljena kada je on izložen visokim temperaturama. Ovaj proces može se podijeliti na dva glavna mehanizma – piroliza i pirosinteza *(Liu et al., 2008; Mastral et al., 1996).* Kada se ugljen izlaže visokim temperaturama, u njegovoj strukturi dolazi do pucanja organskih spojeva na manje, nestabilne frakcije (piroliza). Ove nestabilne frakcije su pretežito visoko reaktivni, slobodni radikali s kratkim vremenom poluživota, koji reakcijama rekombinacije vrlo brzo formiraju stabilnije PAH-ove (pirosinteza).

2.2.2. Kemijske karakteristike i ponašanje u okolišu

PAH-ovi su jedni od tipičnih dugotrajnih organskih zagađivala *(eng. Persistent organic pollutant* - POP). Jednom emitirani u atmosferu mogu prijeći velike udaljenosti, ali ipak najviše koncentracije pronađene su u blizini izvora onečišćenja

(Holoubek et al., 2000; Bandowe et al., 2010). PAH-ovi su u okolišu izloženi, u većoj ili manjoj mjeri, kemijskim, fizikalnim i biološkim transformacijama *(Bathi, J.R., 2007).* Ponašanje PAH-ova ovisi o njihovim kemijskim karakteristikama, tj. o broju prstenova *(Prilog 2).* PAH-ove s pet ili više prstenova karakterizira niži tlak pare i niža Henry-eva konstanta, ali viši K_{oc} (koeficijent sorpcije organskog ugljika) i K_{ow} (particijski koeficijent oktanol/voda) *(Bathi, J.R., 2007).* Zato su oni najvećim dijelom prisutni adsorbirani na čestice lebdećeg pepela ili čađe, te su manje dostupni degradaciji. PAH-ove s 4 ili manje prstena karakterizira viši tlak pare i veća Henry-eva konstanta, te manji K_{oc} i K_{ow} *(Bathi, J.R., 2007).* Oni se u atmosferi pojavljuju i u plinovitoj fazi i adsorbirani na čestice. Zbog veće hlapljivosti, jače su podložni atmosferskoj degradaciji. PAH-ovi dospijevaju u tlo te u površinske i podzemne vode suhom i mokrom depozicijom iz atmosfere, ali i ispiranjem iz industrijskog i ostalog opasnog otpada.

Generalno gledajući, PAH-ovi su netopivi u vodi i lako topivi u organskim otapalima, te pokazuju visoku lipofilnost *(Lundstedt et al. 2003).* Kada dođu na površinu Zemlje, snažno se adsorbiraju na organsku frakciju tla ili sedimenta. Stoga je njihova degradacija gotovo nemoguća te oni zaostaju u površinskim tlima kroz dugi vremenski period. Dolazi do njihove akumulacije u tlu, ali i u biljkama i organizmima koji žive na tom području *(Muntean et al., 2013)*.

2.2.3. Toksičnost

Zbog izrazite lipofilnosti PAH-ovi se vrlo lako apsorbiraju kroz pluća, crijeva i kožu ljudi. Oni su toksični, mutageni i kancerogeni. Upravo zbog svojstva da se vežu na sitne čestice, PAH-ovi se vrlo lako unose u organizam udisanjem te se akumuliraju u jetri, žuči i masnom tkivu. Osim udisanjem, vrlo je čest slučaj unošenja PAH-ova i putem hrane. Za neke PAH-ove, kao što su benzo(a)piren, benzo(a)antracen i krizen utvrđeno je da su uzročnici raka pluća, jednjaka, želuca, debelog crijeva, mokraćnog mjehura, kože i prostate kod životinja, ali i kod ljudi. Dokazano je da posjeduju i reproduktivnu toksičnost, razvojnu toksičnost, hematotoksičnost, kardiotoksičnost, neurotoksičnost i imunotoksičnost *(Klinčić & Herceg Romanić, 2010; Liu et.al., 2008).*

2.3. Pregled dosadašnjih istraživanja

Dosadašnja istraživanja utjecaja TE Plomin nisu brojna i u većoj mjeri su usmjerena na određivanje koncentracije teških metala. *Valković et al. (1984)* analiziraju udio teških metala u šljaci. Istraživanje je pokazalo da su koncentracije Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb, Sr, Y i U nekoliko puta veće u otpadnom, neizgorenom ostatku, nego u ishodišnom ugljenu. Na području Istre, oko TE Plomin, mjerene su koncentracije sumpora u tlu i iglicama crnog bora te je praćen utjecaj povišenih vrijednosti sumpora na vegetaciju *(Komlenović et al., 1990).* Borovi ovog područja pokazuju sve simptome karakteristične za trovanje sumporom (prijevremeno otpadanje iglica, nekroza i sušenje stabala), što je u skladu s povišenim koncentracijama sumpora izmjerenim u uzorcima tla i iglica. *Prohić i Miko (1998)* analiziraju tla u okolici TE Plomin u radijusu od 1,5 km. Dobivene vrijednosti uspoređene su s koncentracijama u tlima Risnjaka koja su izložena utjecaju industrije grada Rijeke. Rezultati su pokazali veće zagađenje tala u okolici TE Plomin. Koncentracije sumpora u uzorcima crnog bora, kao bioindikatora koncentracije SO_2 u zraka, istražuju i *Potočić i Selektović (2001).* Analizom jednogodišnjih i dvogodišnjih iglica utvrđeno je znatno opterećenje vegetacije sumporom. *Miko et al. (2003)* analiziraju koncentracije i mobilnost teških metala u tlima na kršu, uspoređujući tla u Hrvatskoj i Sloveniji. U sklopu istraživanja, izmjerene su koncentracije elemenata u tragovima i u tlima oko TE Plomin. Utvrđen je ekstremno visok sadržaj Mn-oksihidroksida koji je interpretiran u svjetlu onečišćenja ugljenom prašinom i pepelom. Osim Mn, u tlima su zabilježene i povišene koncentracije Mo, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, i V. Istraživanje *Oreščanin et al. (2009)* obuhvaća ispitivanja mogućnosti otpuštanja elemenata Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb i U iz sedimenata Plominskog zaljeva. Rezultati analiziranih koncentracija elemenata ne upućuju na onečišćenje. Utvrđeno je da u kontaktu s morskom vodom dolazi do mobiliziranja vrlo male koncentracije V (0,29 mg/kg), Cr (0,04 mg/kg), Ni (0,07 mg/kg), Cu (0,33 mg/kg), Zn (0,67 mg/kg) i Pb (0,6 mg/kg). Reakcijom sedimenta s organskim kiselinama, ove bi koncentracije bile tri do deset puta veće. *Pongrac (2013)* određuje koncentracije teških metala na tri različita profila u okolici TE. Utvrdio je da su elementi As, Cd, Cr, Se i U dominantno antropogenog podrijetla i da dokazuju negativan utjecaj TE. Najnovija istraživanje utjecaja rada TE Plomin na okoliš obavljena su tijekom izrade

diplomskih radova *Velić (2014)* i *Ernečić (2014). Velić (2014)* je zaključila da su u uzorcima do 1 km udaljenosti od TE Plomin povišene koncentracije teških metala. U radovima *Ernenčić et al. (2014)* i Ernenčić (2014) utvrđene su povišene masene aktivnosti radionuklida u tlu oko TE Plomin u odnosu na svjetske prosječne vrijednosti. U radu *Medunić et al. (2014)* obuhvaćeni su rezultati prikazanih diplomskih radova (Velić, 2014; Erenčić, 2014). Osnovni statistički parametri (aritmetička sredina, medijan, min, max, i SD) izračunati za S u uzorcima JZ profila iznose redom (%): 0,88, 0,40, 0,12, 3,28, i 0,98. Statistički značajni Kendallovi tau koeficijenti korelacije parova udaljenost od TE – OT, udaljenost od TE - S, udaljenost od TE - Cu, S - OT i S - Cu bili su kako slijedi: -0,51, -0,73, -0,60, 0,60, i 0,69. Ovi rezultati ukazuju na jak trend smanjenja onečišćenja s udaljenošću od TE.

3. OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

3.1. Geografija istraživanog područja

Istra je najveći hrvatski poluotok ukupne površine 3476 km^2, od kojih 3130 km^2 (oko 90%) teritorijalno pripada Republici Hrvatskoj. Ostalih 10% Istre pripada Sloveniji i manjim dijelom Italiji *(Lončar, 2005)*. Smještena je na sjevernom dijelu Jadrana, na zapadu Republike Hrvatske i okružena Tršćanskim zaljevom na sjeverozapadu, Jadranskim morem na zapadu te gorjem Tršćanskog krša i gorskom skupinom Ćićarije na istoku i sjeveroistoku *(Slika 5) (Tomić, 1981).* Istočna obala Istre strmija je i slabije naseljena, dok je zapadna strana plića i razvedenija.

TE Plomin smještena je na jugoistočnoj obali istarskog poluotoka, u uvali na samom kraju Plominskog zaljeva. TE se pretežito nalazi na kršu, na kojem su se razvila plitka tla. Vegetacija se sastoji od travnjaka s niskim, grmolikim biljkama *(EKONERG, 2011).*

3.2. Klima istraživanog područja

Klima ovog područja nalazi se na granici umjerene kontinentalne i sredozemne klime i uvjetovana je brojnim faktorima *(Filipčić, 2001).* Vrlo bitan je geografski položaj Istre, tj. činjenica da je Istra poluotok, smješten u razmjerno toplom pojasu. Iako je 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, koja 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, te se po

Köppen-ovoj klasifikaciji ubraja u sredozemnu klimu. Istočna strana poluotoka ima umjereno toplu, vlažnu klimu s vrućim ljetima, dok veći dio unutrašnjosti ima umjereno toplu, vlažnu klimu s toplim ljetom. U cjelini, Istra se može svrstati u submediteranska podneblja *(Ogrin, 1995).*

Slika 5. *Geografski položaj TEP i pogleda na TEP (izvor: EKONERG d.o.o., 2011)*

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, u kojem je očekivan najveći utjecaj emisije plinova i čestica iz TE Plomin. *(EKONERG d.o.o., 2011)*

3.3. Geologija istraživanog područja

3.3.1. Regionalno - geološka podjela Istre

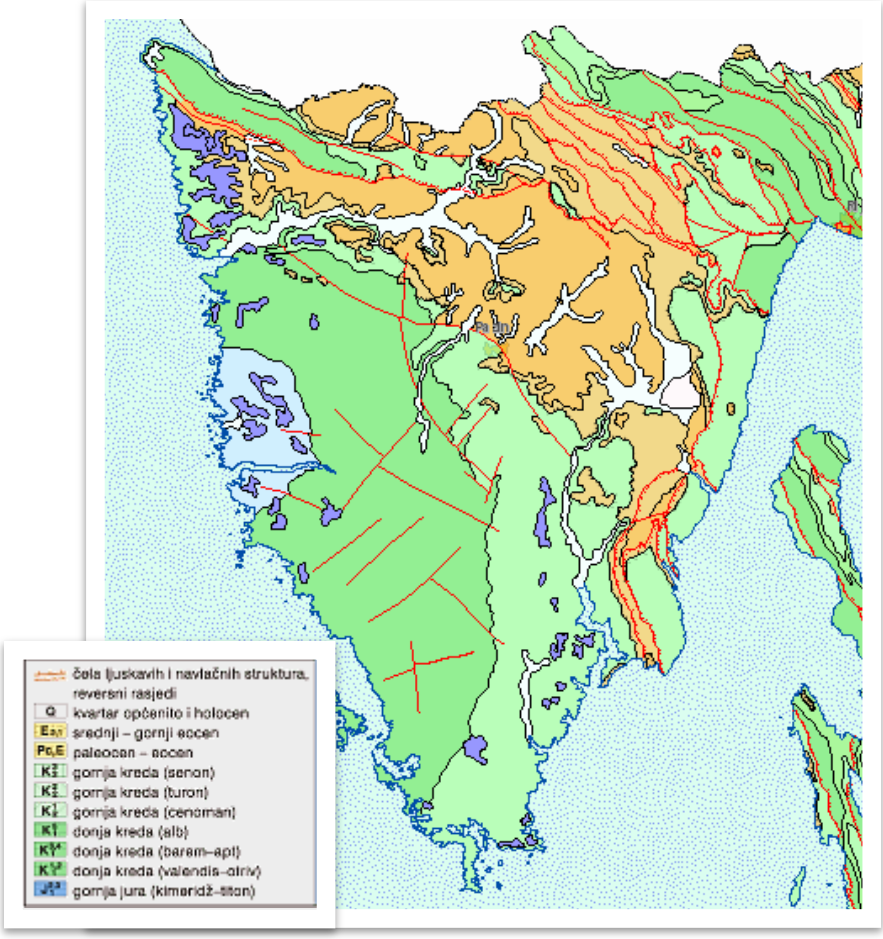
S obzirom na geološku građu, Istra se može podijeliti na tri dijela: 1) Jursko-kredno-paleogenski karbonatni ravnjak južne i zapadne Istre; 2) Kredno-paleogenski karbonatno-klastični pojas ljuskave građe u istočnoj i sjeveroistočnoj Istri; 3) Središnji paleogenski flišni bazen *(Velić et al., 1995).* Ovakva geološka podjela u većoj mjeri odgovara geomorfološkoj podjeli Istre *(Slika 6)*, što je razumljivo jer upravo 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 et al., 1995).* Prema ovoj podjeli, područje TE Plomin se ubraja u Sivu (Zelenu) Istru, tj. u paleogenski flišni bazen *(EKONERG, 2011).*

Slika 6. *Geomorfološka podjela Istre (izvor: http://istra.lzmk.hr)*

3.3.2. Stratigrafija i tektonika Istre

Istra predstavlja krajnji, sjeverozapadni dio jadranske karbonatne platforme, te je većim dijelom izgrađena od plitkomorskih vapnenaca, dok manji dio zauzimaju fliš i vapnenačke breče. 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 *(Slika 7) (Prilog 3) (Velić et al., 1995; Šikić i Polšak, 1973)*. Velik dio karbonatnih naslaga prekrivaju kvartarni sedimenti i oni čine petu sedimentacijsku cjelinu ovog područja. Bat-donji kimeridž obuhvaća najstarije naslage Istre, izgrađene pretežito od plitkomorskih vapnenaca. Ove naslage izgrađuju jezgru zapadnoistarske antiklinale (Šikić & Polšak, 1973). Sedimentacijska cjelina gornji titon-gornji apt transgresivno-regresivnog je karaktera te je također dio zapadnoistarske antiklinale. Za ovu megasekvenciju karakteristično je produbljavanje na prijelazu u apt koje je zahvatilo cijelu Istru *(Velić et al., 1995).* Treću sedimentacijsku cjelinu karakterizira transgresija, čime je ponovno uspostavljen plitkomorski režim taloženja *(Velić et al., 1995).* Područje zapadnoistarske antiklinale odlikuje superpozicijski slijed naslaga i odsutnost intenzivnijih tektonskih pokreta. Na ovakvoj podlozi razvila su se karakteristična crvena tla *(terra rossa)* prema kojima ovaj dio Istre još nosi naziv Crvena Istra. Naslage četvrte megasekvencije izgrađuju srednji i sjeveroistočni dio Istre te se dijele na liburnijske naslage, foraminiferske vapnence, prijelazne naslage i fliš. *(Velić et al., 1995).* Liburnijske naslage su slatkovodne i brakične naslage donjoeocenske starosti, istaložene samo u najnižim dijelovima paleoreljefa. Foraminiferske vapnence izgrađuju miliolidni, alveolinski, numulitni i diskociklinski skeleti, koji dolaze u superpozicijskom odnosu. U produbljenim okolišima tijekom srednjeg eocena talože se prijelazne naslage, izgrađene od laporovitih vapnenaca i kalcitičnih lapora. Na njih se taloži fliš, na kojem su se razvila karakteristična tla sive boje (Siva Istra) *(Velić et al., 1995).* Ovaj dio Istre tektonski je mnogo aktivniji što je rezultiralo nastankom reversnih rasjeda i ljuskavih, navlačnih struktura. Navlačenjem su zahvaćeni kredni i foraminiferski vapnenci koji naliježu na različite članove paleogena, posebice na eocenski fliš. Tako područje Učke izgrađuju kredne naslage koje čine navučenu antiklinalu. Na ovim navučenim

krednim vapnencima, te na forminiferskim vapnencima Ćićarije, razvila su se istarska bijela tla.



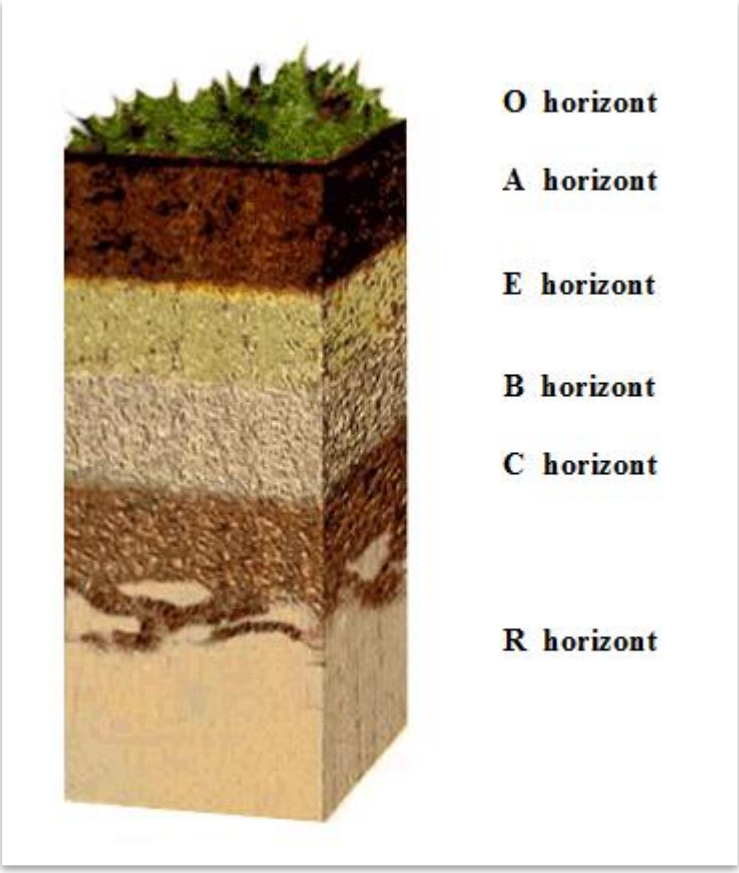
Slika 7. *Geološka karta Istre (izvor: http://www.hgi-cgs.hr)*

Duž rubnih dijelova Učke prolazi rasjed koji je spustio paleogenske naslage Pazinskog bazena za oko 960 m *(Šikić i Polšak, 193).* Rasjed se nastavlja dalje duž Labinskog bazena kojeg karakteriziraju izraziti tektonski pokreti, te raznolikost geološke podloge. Labinski bazen predstavlja sinklinalnu formu koju čine naslage krede unutar kojih se nalazi nekoliko kotlina s ugljenom. Na ovom području vidljiv je i navlačni, nenormalni kontakt s paleogenskim (liburnijskim) naslagama, te su manjim dijelom prisutne i naslage fliša *(Šikić & Polšak, 1973).* Ovako raznolika geološka podloga uvjetovala je nastanak različitih vrsta tala unutar Labinskog bazena.

3.4. Tla istraživanog područja

3.4.1. Postanak i klasifikacija tala

Tlo je prirodno tijelo nastalo iz rastresite stijene ili ostataka trošenja čvrste stijene pod utjecajem pedogenetskih čimbenika i kao rezultat djelovanja pedogenetskih procesa *(Škorić, 1986).* Sastoji se od organskih i anorganskih čestica, vode i zraka, te je podijeljeno je na horizonte različitih debljina. Tla se razvijaju na granici atmosfere i stijena Zemljine kore različitim kemijskim i fizikalnim procesima- fizičko i kemijsko trošenje, stvaranje i razgradnja organske tvari, različiti oblici migracije *(Škorić, 1986).* Na ove procese utječe pet glavnih pedogenetskih faktora: 1) matični supstrat; 2) klima; 3) organizmi; 4) reljef; 5) vrijeme *(FAO, 2006).* Tlo ima vrlo važnu ulogu u okolišu. Budući da se nalazi na granici između atmosfere, hidrosfere, biosfere i litosfere, tlo predstavlja filter i zaštitu. Tlo se poljoprivredno obrađuje i koristi u proizvodnji hrane. Na tlu se gradi, odlaže otpad i eksploatiraju sirovine. Stoga je potrebno racionalno gospodariti i koristiti tlo.



Slika 8. *Profil tla (izvor: https://www.uvm.edu)*

Tlo se sastoji od horizonata O, A, E, B, C i R koji se međusobno razlikuju po svojim karakteristikama *(Slika 8) (Weaver, 1989)*. Površinski horizont O čini djelomično raspadnuta organska tvar. A horizont tamnije je boje, te ga karakterizira maksimalna biološka aktivnost. Iz njega se ispiru mineralne čestice i dolazi do nakupljanja organske tvari i stvaranja organskih kiselina koje povećavaju topljivost i mobilnost iona u tlu. Ispod A horizonta može se formirati E horizont koji je bogatiji mineralnim česticama, a sadrži manje organske materije. E horizont svjetlije je boje i formira se najčešće ispod tala s tankim A horizontom. B horizont predstavlja zonu iluvijacije i obogaćen je sastojcima ispranim iz A i E horizonta. A, E i B horizonti predstavljaju dio tla formiran procesima pedogeneze i nazivaju se solum tla. C horizont označava rastresiti dio matičnog supstrata od kojeg je tlo nastalo, a R horizont predstavlja čvrstu, ishodišnu stijenu. Horizonti C i R nisu zahvaćeni procesima pedogeneze.

3.4.2. Tla Istre

Zbog različite klime i geografije, tla u Istri uvelike se razlikuju. Uzimajući u obzir geologiju, geomorfologiju, te klimatska i vegetacijska obilježja mogu se podijeliti u 4 grupe.

1) Brdsko-planinsko područje Učke i Ćićarije, koje je izgrađeno pretežito od okršenih, mezozojskih vapnenaca i dolomita. Zbog otapanja ledenjaka, stariji zemljišni pokrivač prvo je bio ispran, a zatim djelovanjem erozije do kraja odnesen. Starije tlo samo je djelomično zaostalo u pukotinama, kavernama te na blažim reljefnim oblicima. Ovakvi ogoljeni vapnenci slabo se troše pa na njima nastaju mlada, plitka, humusna tla do 30 cm dubine, takozvana vapneno-dolomitna crnica . Na mjestima gdje je sačuvan stariji zemljišni pokrivač nastaju smeđa tla do 60 cm dubine *(Škorić, 1981).*

2) Flišno područje središnje Istre pretežito je građeno od lapora, pješčenjaka i mekših vapnenaca i zato je podložnije trošenju. Ovo područje karakteriziraju jake erozijske pojave pa su ovdje nastala tla vrlo plitka i suha, s većim udjelom silikata. Na takvim podlogama nastaju silikatno-karbonatni sirozemi i karbonatne rendzine *(Škorić, 1981).*

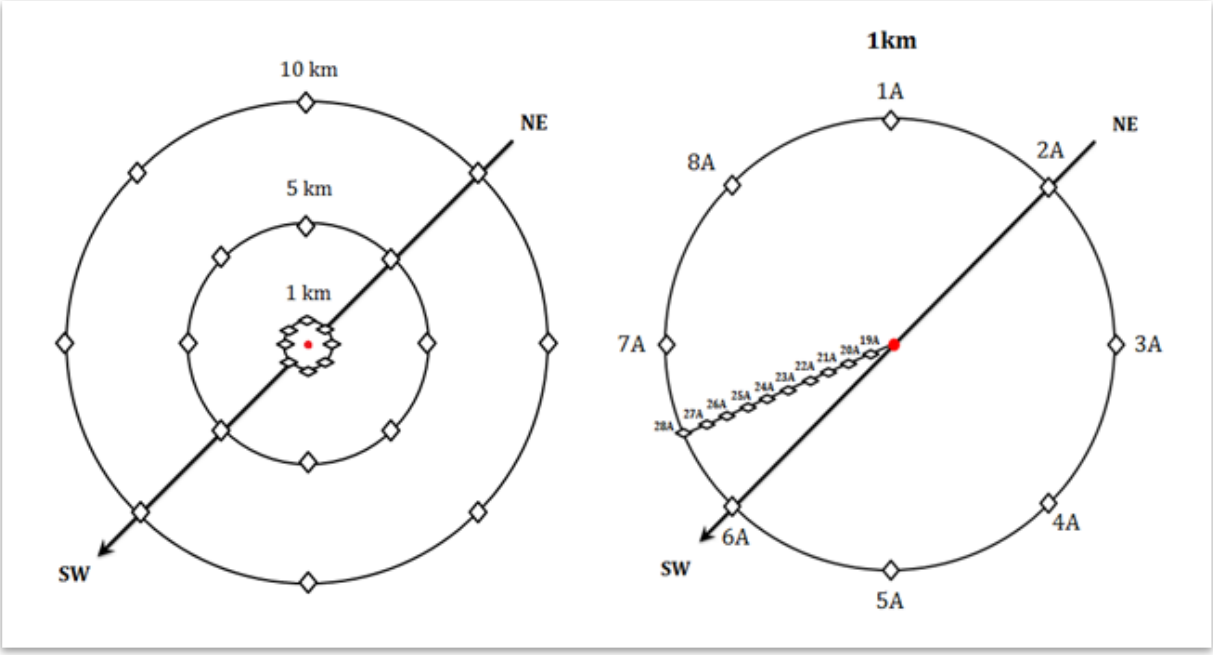
3) Zapadni dio Istre obuhvaća mezozojske vapnence na kojima su se razvili različiti tipovi crvenice (terra rossa). Crvenica je tlo siromašno humusom, ali s visokim udjelom gline i velikim CEC-om *(Durn, 2003).* Upravo zato je crvenica najranjivije tlo u smislu vezivanja teških metala i drugih zagađivala. Dubine ovog tla su od 30 cm do 70 cm. Na višim reljefnim oblicima ovog područja nastaju plitka smeđa tla razvijena direktno iz matičnog vapnenačkog supstrata, dok se na eolskim i jezerskim sedimentima razvijaju eutrična (bazična) smeđa tla *(Škorić, 1981).*

4) Tla u dolinama i poljima rijeka Mirne, Raše, Boljunčice, Pazinčice, Dragonje i Rižane, te tla u Čepićkom i Krapanskom polju zbog niskog su reljefa prekomjerno vlažena. Ovdje su razvijena močvarno-glejna tla pogodna za intenzivnu poljoprivredu *(Škorić, 1981).*

4. METODE ISTRAŽIVANJA

4.1. Terensko istraživanje i plan rada

Prvo uzorkovanje obavljeno je u travnju 2013. tijekom izrade diplomskih radova *Velić (2014)* i *Erenčić (2014).* Ukupno su prikupljena 73 uzorka na 29 točaka. S ciljem praćenja dometa utjecaja TE Plomin i raspodjele onečišćujućih tvari, 18 točaka radijalno je raspoređeno oko TE na udaljenostima 1 km, 5 km i 10 km *(Slika 9).* S obzirom na ružu vjetrova i dominantna zračna strujanja, u smjeru jugozapada očekivane su najviše koncentracije zagađivala *(EKONERG d.o.o., 2011).* Stoga je u dotičnom smjeru, na profilu dugom 1000 m, obavljeno gušće uzorkovanje (svakih 100 m) *(Slika 9)*. Na udaljenosti većoj od 10 km, na nezagađenoj lokaciji, uzet je kontrolni uzorak (K3A). Uzorkovanje je obavljeno na 3 različite dubine; 0-10 cm, 10-25 cm, 25-50 cm.



Slika 9. Shematski prikaz uzorkovanja oko TE Plomin

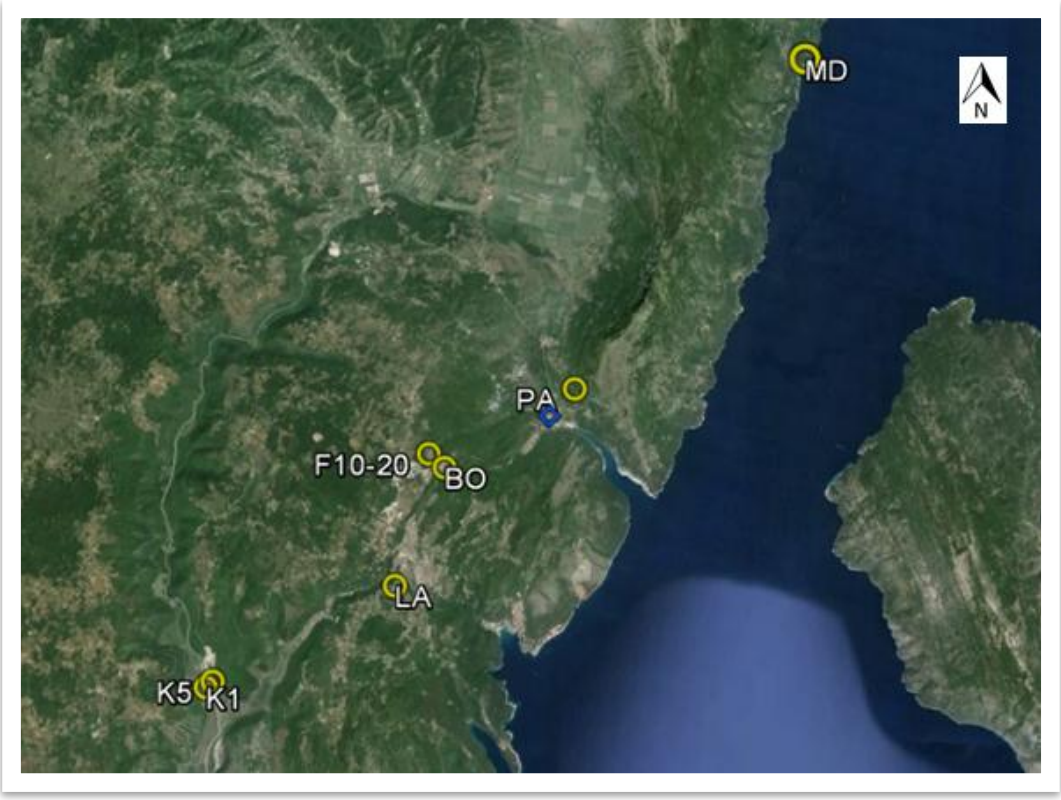
Terenskim radom uočeno je da su uzorkovana tla crveno-smeđe, smeđe do tamno smeđe boje, te da su bogata vapnenačkim skeletom i biljnim ostacima. Izuzetak su uzorci 15A i 18A koji su uzeti na aluviju i karakterizira ih sivo-smeđa boja *(Prilog 4).* U izradi ovog diplomskog rada korišteni su samo površinski uzorci tla do dubine 10 cm. Kemijska svojstva tla određena su na svim uzetim uzorcima *(Tablica 1)*. Zbog dugotrajnosti pripreme i/ili problema u mjerenjima, ostale su analize (GC/MS analiza, PIXE elementna analiza i analize genotoksičnosti i citotoksičnosti) obavljene na odabranim uzorcima *(Tablica 1),* s ciljem utvrđivanja promjene u raspodijeli koncentracija.

Drugo uzorkovanje obavljeno je u listopadu 2013. Ukupno su uzeta 22 uzorka na 7 lokacija *(Slika 10).* Zbog problema s mjerenjima, PIXE elementna analiza provedena je samo na 6 uzoraka. GC/MS analiza provedena je na 2 uzorka *(Tablica 1).* Uzorci K5 i MD kontrolni su uzorci uzeti na udaljenosti većoj od 10 km i na njima su provedene obje analize (PIXE i GC/MS analiza) *(Tablica 1) (Slika 10).* Ostala 4 uzorka na kojima su izmjerene koncentracije sumpora su uzorak BO, uzet nedaleko nekadašnjeg odlagališta šljake i pepela iz TE Plomin, te uzorci profila otvorenog na lokaciji LA. Uzorak BO karakterizira tamno smeđa boja i visok udio organske tvari *(Prilog 5).* Uzorci unutar otvorenog profila bili su crveno smeđe boje, te su uzeti radi utvrđivanja promjene koncentracije sumpora s povećanjem dubine. Kemijska svojstva tla napravljena su na 7 uzoraka *(Tablica 1).*

Treće uzorkovanje obavljeno je u svibnju 2014. Tada su uzeta 3 uzorka šljake koja danas nastaje u TE Plomin. Dva uzorka šljake su zbog sličnosti spojena u jedan kompozitni uzorak (Š1), dok je drugi uzorak analiziran zasebno (Š2). GC/MS analiza obavljena je na oba uzorka, dok je PIXE elementna analiza obavljena samo na uzorku Š1. Na uzorcima šljake nisu se određivala svojstva genotoksičnosti i citotoksičnosti te kemijska svojstva. *(Tablica 1).*

Tablica 1. *Popis uzoraka i analiza korištenih u izradi rada*

Uzorak	OT	pH	CEC	$CaCO_3$	PIXE	GC/MS	CITO	GENO
1A	+	+	+	+	+	+	-	-
2A	+	+	+	+	+	+	-	-
3A	+	+	+	+	+	+	-	-
4A	+	+	+	+	+	+	-	-
5A	+	+	+	+	-	-	-	-
6A	+	+	+	+	+	+	+	+
7A	+	+	+	+	+	+	-	-
8A	+	+	+	+	+	+	-	-
9A	+	+	+	+	-	-	-	-
10A	+	+	+	+	-	-	-	-
11A	+	+	+	+	-	-	-	-
12A	+	+	+	+	-	-	-	-
13A	+	+	+	+	-	-	-	-
14A	+	+	+	+	-	-	-	-
15A	+	+	+	+	-	-	-	-
16A	+	+	+	+	+	+	+	+
17A	+	+	+	+	-	-	-	-
18A	-	-	+	+	-	-	-	-
19A	+	+	+	+	+	+	+	+
20A	+	+	+	+	-	-	-	-
21A	+	+	+	+	+	+	-	-
22A	+	+	+	+	+	+	+	+
23A	+	+	+	+	-	-	-	-
24A	+	+	+	+	+	+	-	-
25A	+	+	+	+	-	-	-	-
26A	+	+	+	-	+	+	-	-
27A	+	+	+	+	-	-	-	-
28A	+	+	+	+	+	+	-	-
K3A	+	+	+	+	-	-	-	-
BO	+	+	+	+	+	-	-	-
K1	+	+	+	+	-	-	-	-
K5	+	+	+	+	+	+	+	+
LA	+	+	+	+	+	-	-	-
F10-20	+	+	+	+	-	-	-	-
PA	+	+	+	+	-	-	-	-
MD	+	+	+	+	+	+	+	+
Š1	-	-	-	-	+	+	-	-
Š2	-	-	-	-	-	+	-	-



Slika 10. *Prikaz točaka uzorkovanja iz listopada 2013*

4.2. Laboratorijski pribor, oprema i kemikalije

Pri određivanju udjela karbonata u tlu korišten je Scheiblerov kalcimetar. Sastoji se od tri staklene cijevi (cijev A, cijev B i cijev C) koje su međusobno povezane gumenim cijevima te od staklene posude. Cijev A je pokretna i služi za izjednačavanje tlaka. Cijev B je graduirana i na vrhu ima ventil s kojim se regulira povezanost s cijevi C. Cijev A i B sadrže vodu zakiseljenu sa sumpornom kiselinom (H_2SO_4) koja sprječava adsorpciju razvijenog ugljikovog dioksida (CO_2). Cijev C 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 (Metler Toledo, Columbus, SAD) i magnetna miješalica. Korištena je 37% klorovodična kiselina. Za provjeru točnosti metode korišten je kalcij karbonat.

Kod određivanja udjela organske tvari korištena je peć (INKO, Zagreb) i analitička vaga (Metler Toledo, Columbus, SAD).

Pri određivanje pH tla korištena je tresilica (Tehtnica VIBROMIX 40) 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 reakcije 4, 7 i 9

Za mjerenje kapaciteta kationske izmjene korišten je spektrofotometar (HACH DR/4000 U) 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 (INKO Zagreb), analitička vaga (Metler Toledo, Columbus, SAD), tresilica (Tehtnica VIBROMIX 40) i centrifuga (Centric 322A, Tethnica). Otopina korištena u ovoj analizi je bakrov etilendiaminski kompleks $[Cu(en)_2]^{2+}$ koncentracija 0,01 M, 0,005 M i 0,0025 M.

Koncentracije PAH-ova izmjerene su GC/MS sustavom tvrtke Agilent koji se sastoji od plinskog kromatografa (Agilent Technologies 7890A) povezanog s maseno-selektivnim detektorom (MSD 5975C inert XL EI/CI). Sustav je opremljen injektorom (7683B Series), a primijenjeno je unošenje uzorka bez cijepanjema plina nosioca. Kromatografska kolona sa stacionarnom fazom HP-5 (0,3 μm) bila je dimenzija 20 m x 0,2 mm. Za ekstrakciju je korišten uređaj za ubrzanu ekstrakciju otapalom ASE 200 (Dionex Corporation, Sunnyvale, SAD). Ekstrakti su uparavani na uređaju za uparavanje u struji dušika (Turbovap LV, Zymark Corporation). Kao organska otapala za ekstrakciju i frakcionaciju korišteni su diklormetan (p.a., Merck AG, Darmstadt, Njemačka), metanol (p.a., Merck AG, Darmstadt, Njemačka) i heksan (p.a., Merck AG, Darmstadt, Njemačka). Za frakcionaciju korišten je silikagel (Merck AG, Darmstadt, Njemačka).

Kod analize određivanja genotoksičnosti i citotoksičnosti tala oko TE Plomin, u pripremi eluata tala korištena je analitička vaga (Metler Toledo, Columbus, SAD) i bijeli filtar papir. Daljnja analiza je provedena na staničnoj liniji CCO (*eng. Channel Catfish Ovary*) (ATCC:CRL-2772). Stanična linija uspostavljena je iz stanice jajnika soma (*Ictalurus punctatus*).

4.3. Određivanje kemijskih svojstava tla

Od kemijskih svojstava u ovom radu su analizirni udio karbonata, udio organske tvari, pH i CEC *(eng. Cation exchange capacity).*

Pri određivanju udjela karobanata, uzorci su osušeni na zraku, prosijani kroz sito od 2 mm i usitnjeni u ahatnom tarioniku. U plastične ili staklene posudice odvagano je po 300 mg uzorka, koji je zatim prenesen u staklenu posudu. U nju je stavljena epruveta s otprilike 5 ml HCl, te je uključena magnetna miješalica koja izlije HCl na uzorak. Kontaktom uzorka i HCl-a dolazi do oslobađanja CO_2 koji potiskuje vodu u cijevi B. 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 (F). Količina $CaCO_3$ izračunata je prema formuli:

$$\%\ CaCO_3 = \frac{ml\ CO_2\ x\ F\ x\ 2{,}274}{mg\ tlo}\ x\ 100$$

... % $CaCO_3$ – 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 tlo – točna odvaga uzorka tla u miligramima

Udio organske tvari određen je gravimetrijskom metodom žarenja. Uzorci su osušeni na zraku, prosijani kroz sito od 2 mm i usitnjeni u ahatnom tarioniku. Porculanski lončići žareni su 5 minuta na plameniku te su izvagani na analitičkoj vagi. U prazne lončiće dodano je oko 0,5 g uzorka te je određena masa lončića s uzorkom, koji su zatim stavljeni 150 minuta 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:

$$W_{OT} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0}\ x\ 100$$

... 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)

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, Fe). Za određivanje pH, uzorci su osušeni na zraku, prosijani kroz sito od 2 mm i usitnjeni u ahatnom tarioniku. U plastične kivete odvagano je tri puta po 10 g uzorka, te su dodani H_2O, KCl i $CaCl_2$ pazeći da omjer tlo/otopina bude 1/2,5 (10 g tla – 25 ml otopine). Uzorci su dobro promiješani i stavljeni na tresilicu 60 min. Nakon kalibracije pH-metra, staklena elektroda stavljena je u kivetu pazeći da bude uronjena u suspenziju tla, te je očitan pH.

Kapacitet kationske izmjene (CEC) 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 kemijske 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 et al., 2005).* Temelj ove metode je Lambert - Beerov zakon:

$$log\frac{I_0}{I} = abc$$

... $log\frac{I_0}{I}$ = A; A – apsorbancija

... a – konstanta proporcionalnosti (apsorpcijski koeficijent)

... b – duljina zračenja kroz uzorak

... c – koncentracija

Za određivanje CEC-a potrebno je mokrim sijanjem odvojiti frakciju tla manju od 63 μm, koja je zatim sušena na zraku i usitnjena u ahatnom 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 je kivete odvagano 200 mg uzorka, te je dodano 8 ml $[Cu(en)_2]^{2+}$ koncentracije 0,01 M. Kivete su stavljene 30 minuta na tresilicu, a zatim su se centrifugirale 10 minuta na 1000 okretaj/min. Bistra otopina

iznad taloga premještena je mikropipetom u kivetu spektrofotometra pomoću kojeg je mjerena apsorbancija pri valnoj duljini od 548 milimetara u vidljivom dijelu elektromagnetnog spektra. Baždareni pravac je napravljen otopinama $[Cu(en)_2]^{2+}$ koncentracija 0,01 M, 0,005 M i 0,0025 M. CEC je određen praćenjem promjene koncentracije $[Cu(en)_2]^{2+}$ u otopini prije i nakon tretmana formulom:

$$CEC = \frac{(c_1 - c_2)\ x\ V_{[Cu(en)_2]^{2+}}\ x\ 1000\ x\ 2\ x\ 100}{m_{uzorak}}$$

... CEC – kapacitet kationske izmjene [mEq/100g]

... c_1 – koncentracija početne otopine $[Cu(en)_2]^{2+}$

... c_2 – koncentracija otopine $[Cu(en)_2]^{2+}$ nakon tretmana

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

... m_{uzorak} – masa uzorka tla

4.4. PIXE elementna analiza

PIXE elementna analiza je spektroskopska metoda s protonskim snopom. Koristi se za nedestruktivno i istovremeno određivanje 72 elementa periodnog sustava koncentracija do 1 ppm *(Pucić, 2005).* Ubraja se u grupu IBA analiza *(eng. Ion Beam Analysis)* jer se uzorak izlaže djelovanju ionskog snopa (najčešće protona) od nekoliko MeV (mega elektron volti). Za ubrzavanje iona najčešće se koriste elektrostatski akceleratori. Da bi čestica (proton ili elektron) bila ubrzana na energiju od 1 MeV, treba proći razliku potencijala od 1 MV *(Jakšić, 2001).* Na IRB-u, gdje je obavljena PIXE analiza, koriste se akceleratori: Tandem Van de Graff akcelerator (ubrzava protone do 12 MeV) i Tandetron akcelerator (ubrzava protone do 2 MeV). Sudarom takvih ubrzanih protona s elektronom iz neke od unutrašnjih ljuski, dolazi do nastanka vakancije. Nastala praznina može se popuniti elektronom iz neke vanjske ljuske, pri čemu dolazi do oslobađanja energije koja se emitira u obliku fotona x-zraka. Emitirane x-zrake karakteristične su za svaki pojedini element, a intenzitet x-zraka proporcionalan je koncentraciji tog elementa *(Pucić, 2005; Jakšić, 1996).*

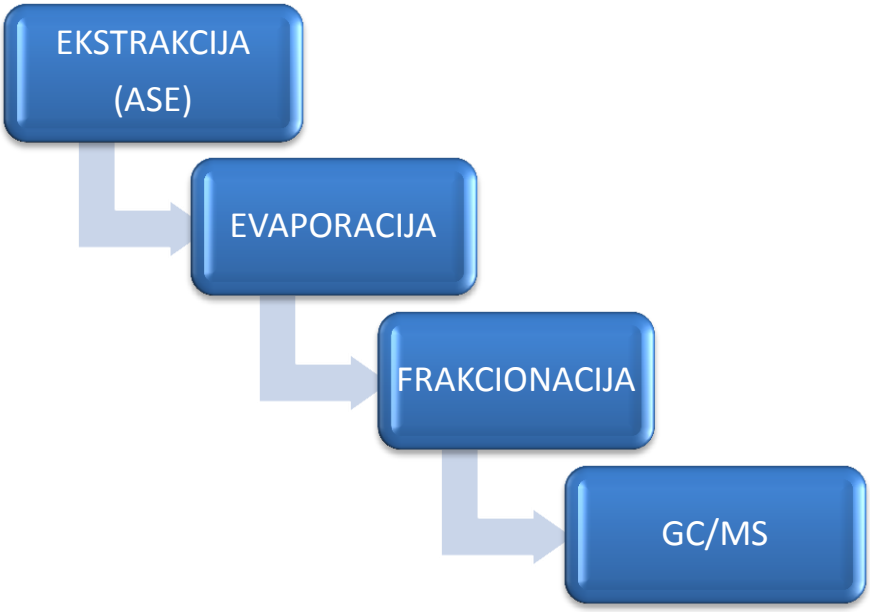
Za PIXE elementnu analizu korištena je frakcija tla manja od 63 μm. Uzorci su nakon mokrog sijanja sušeni na zraku, usitnjeni u ahatnom tarioniku te na kraju

sprešani u tablete. Jednostavnost i brzina pripreme prešanih tableta velike su prednosti ove metode, jer se osim ušteđenog vremena, smanjuje rizik od grešaka nastalih tijekom pripreme uzoraka. Ali budući da se ovom metodom analizira samo površinskih 10 do 50 μm tablete uzorka, potrebno je prije samog prešanja uzorak dobro homogenizirati. Detektorski sustav na Institutu Ruđer Bošković čine Silicon Drift Detector (SDD) i Si(Li) detektori.

4.5. GC/MS analiza

Kromatografska analiza služi za odjeljivanje, identifikaciju i kvantitativno određivanje kemijskih sastojaka prisutnih u složenim smjesama i temelji se na raspodjeli sastojaka između mobilne i stacionarne faze *(Skoog, 1999).* Mobilna (pokretna) faza može biti plin ili tekućina, koji zajedno s uzorkom prolaze kroz stacionarnu fazu. Stacionarna faza može biti čvrsta ili tekuća, a do odjeljivanja sastojaka neke smjese dolazi zbog različite interakcije pojedinih komponenata sa stacionarnom fazom te zbog toga i različitih brzina njihova prolaska kroz kromatografsku kolonu. Danas je u upotrebi velik broj raznovrsnih kromatografskih tehnika *(Skoog, 1999).* Za odjeljivanje hlapljivih i lipofilnih spojeva najčešće se koristi plinska kromatografija, a u ovom radu primijenjena je plinska kromatografija s maseno-spektrometrijskim detektorom koji, uz kvantitativno određivanje ciljanih analita omogućuje i identifikaciju organskih molekula na temelju specifične fragmentacije koja se događa zbog sudara molekule s elektronima u vakuumu.

Zbog vrlo složene matrice tla i razmjerno niskog udjela PAH-ova u tlu, priprema uzoraka za instrumentalnu analizu je složena i sastoji se od više koraka *(Slika 11),* a da bi se smanjile pogreške i povećala pouzdanost metode za kvantitativno određivanje upotrebljavaju se deuterirani analozi PAH-ova kao surogati (Mikac et al., 2011).



Slika 11. *Shematski prikaz svih koraka analitičkog postupka*

Uzorci su osušeni na zraku i prosijani kroz sito od 2 mm. Na tehničkoj vagi odvagano je po 2 g (pepeo), 5 g (zagađeni uzorci tla) i 8 g (kontrolni uzorci tla) u metalne ćelije za ASE *(eng. Accelerated Solvent Extraction)*. U svaki uzorak dodano je 20 µl otopine deuteriranog fenantrena koncentracije 10 ng/µl koja služi kao interni standard. Na početku i na kraju svakog ciklusa mjerenja korišten je blank kao kontrola. Za ekstrakciju upotrebom ASE upotrebljen je diklormetan uz temperaturu ekstrakcije 100 °C i tlak 2000 psi. Nakon ekstrakcije, uzorci su upareni na mali volumen u struji dušika, premješteni u staklene bočice s navrtnim čepom i lagano upareni do suha u struji dušika. Sljedeći korak bila je frakcionacija ekstrakta na stupcu silikagela. U donji dio kolone najprije se pomoću staklenog štapića stavi vata, kako bi kasnije dosipavani silikagel zaostajao u koloni i formirao stupac. Kolona je zatim isprana s metanolom, diklormetanom i heksanom i na kraju napunjena do vrha s heksanom. U tako pripremljenu kolonu lagano je i kontinuirano dosipavano 5 ml silikagela da se dobije što homogeniji stupac adsorbensa. Višak heksana ispušten je iz kolone pazeći da vršni dio kolone ne ostane suh. U bočice s ekstraktom, kao početno otapalo dodano je oko 1 ml heksana. Tako pripremljeni uzorak nanesen je na kolonu uz pomoć Pasteurove pipete te je zatim eluiran s 25 ml heksana. Eluat je skupljen u čistu epruvetu. Zatim je bočica s uzorkom isprana s diklormetanom te je uzorak

nanesen na kolonu te eluiran s 25 ml diklormetana. Zadnji korak je nanošenje je statka uzorka otopljenog u metanolu i ispiranje kolone s 25 ml metanola. Diklormetanska frakcija sadržavala je PAH-ove pa je na njoj rađena daljnja analiza. Eluat je uparen na mali volumen (oko 1 ml) u struji dušika te je analiziran GC/MS tehnikom. Za eluiranje sastojaka s kolone primijenjeno je temperaturno programiranje s početnom temperaturom od 50°C koja se brzinom od 5°C/min povećavala do 300°C.

4.6. Određivanje citotoksičnog i genotoksičnog potencijala tla

Za pripremu eluata uzoraka tala, uzorci su prosijani kroz sito od 63 μm, osušeni na zraku te usitnjeni u ahatnom tarioniku. 20 g uzoraka tla otapano je u 20 ml destilirane vode uz miješanje svakih 30 minuta. Izluživanje je trajalo 24 sata na sobnoj temperaturi. Zatim je dodano još 20 ml destilirane vode te je izluživanje nastavljeno sljedeća 24 sata pod istim uvjetima. Zadnji korak u pripremi eluata uzoraka tla bio je filtriranje kroz bijeli filter papir. Po potrebi su profiltrirani eluati nadopunjeni do 20 ml s destiliranom vodom. Tako pripremljeni eluati poslani su na daljnje analize.

Na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu CCO stanice tretirane su s ovako pripremljenim eluatima u rasponu volumnih udjela od 5% do 30% (v/v). Kontrolne stanice tretirane su s 30 μl destilirane vode. Stanice su potom inkubirane pri 30°C tijekom 72 sata, nakon čega je određen citotoksičan utjecaj primjenom WST-1 metode. WST-1 metoda je kolorimetrijska metoda koja se koristi za praćenje proliferacije stanice u ovisnosti o faktorima rasta, citokinima, mitogenima i nutrijentima.

CCO stanice tretirane eluatima uzoraka tla poslane su i u Jedinicu za mutagenezu Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada. Na kodiranim uzorcima napravljen je komet-test primjenom standardne alkalne modifikacije ove metode. Po svakom uzorku izmjereno je po 200 kometa te su se procjenjivale vrijednosti tri osnovna parametra komet-testa: dužina repa kometa (najveća udaljenost na koju su otputovali najkraći, odlomljeni fragmenti DNA), intenzitet repa

(% DNA u repu kometa) i repni moment kometa (umnožak dužine repa i % DNA u repu). Pripremljena negativna kontrola tretirana je s destiliranom vodom, dok su stanice pozitivne kontrole izložene djelovanju 50 μM H_2O_2.

4.7. Statistička obrada podataka

Podaci dobiveni PIXE elementnom analizom i GC/MS analizom *(Tablica 1)* statistički su obrađeni u programu *Statistica 10* (StatSoft, Inc). Cilj ovakve obrade podataka bio je i statistički utvrditi utjecaj TE Plomin na emisiju analiziranih onečišćujućih tvari (sumpor i PAH-ovi). Dobiveni rezultati podijeljeni su u grupe te je statistički ispitano 1) da li s povećanjem udaljenosti od TE Plomin dolazi do promjene u distribuciji sumpora i PAH-ova; 2) da li su koncentracije sumpora i PAH-ova povišene u smjeru dominantnih vjetrova (JZ).

1) Za praćenje odnosa udaljenosti i koncentracija, podaci su podijeljeni u 3 grupe: a) uzorci uzeti na udaljenosti 1 km od TE Plomin; b) uzorci uzeti unutar JZ profila; c) kontrolni uzorci *(Tablica 2).* Provođenjem Kruskal Wallis testa ispitan je odnos među grupama. Ukoliko je test pokazao da među grupama postoji značajna razlika ($p<0,05$), odnosi su prikazani box & whisker dijagramima.

2) Utjecaj vjetra na raspodjelu sumpora i PAH-ova ispitan je unutar uzoraka uzetih na 1 km od TE Plomin. Podaci su podijeljeni u 2 grupe: a) uzorci uzeti u smjeru JZ (smjer dominantnih vjetrova); b) uzorci uzeti unutar ostala 3 kvadranta (SZ, SI i JI) *(Tablica 2)*. Odnos među grupama ispitan je Man Whitney-evim testom. Ukoliko je test pokazao da među grupama postoji značajna razlika ($p<0,05$), odnosi su prikazani box & whisker dijagramima.

Osim ispitivanja odnosa među grupama, na dobivenim podacima provedena je i osnovna statistička analiza kojom je određena aritmetička sredina, medijan, standardna devijacija, minimum, maksimum i kvartili. Obavljena je i korelacijska analiza između koncentracije sumpora, PAH-ova i osnovnih kemijskih svojstava tla u

kojoj je za koeficijent varijacije korišten Kendallov Tau test. Određene korelacije prikazane su dijagramima raspršenja.

Tablica 2. *Grupiranje podataka za statističku analizu*

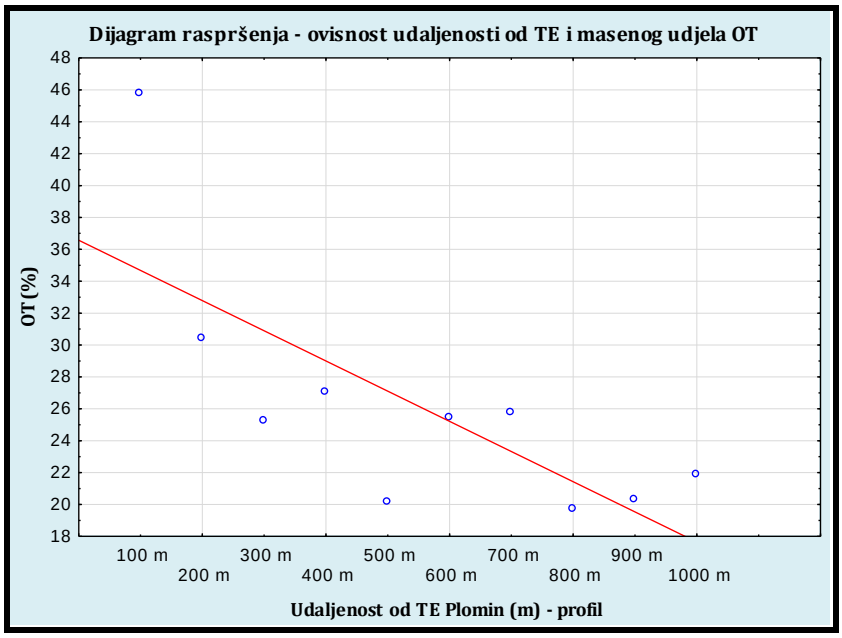
ISPITIVANJE ODNOSA UDALJENOSTI OD TE I KONCENTRACIJE SUMPORA I PAH-ova		
GRUPA	**UZORCI (sumpor)**	**UZORCI (PAH-ovi)**
Uzorci uzeti na 1 km od TE Plomin	1A, 2A, 3A, 4A, 6A, 7A, 8A	1A, 2A, 3A, 4A, 6A, 7A, 8A
Uzorci uzeti duž JZ profila	19A – 28A	19A, 21A, 22A, 24A, 26A, 28A
Kontrolni uzorci	K3A, K5, MD	K5, MD
ISPITIVANJE UTJECAJA VJETRA NA RASPODJELU KONCENTRACIJA SUMPORA I PAH-ova		
GRUPA (1 km)	**UZORCI (sumpor)**	**UZORCI (PAH-ovi)**
Uzorci unutar JZ kvadranta	5A, 6A, 7A, 28A	6A, 7A, 28A
Uzorci unutar ostala 3 kvadranta (SZ, SI, JI)	1A, 2A, 3A, 4A, 8A	1A, 2A, 3A, 4A, 8A

5. REZULTATI

5.1. Kemijska svojstava tla

Rezultati kemijskih svojstava tla analiziranih u ovom radu prikazani su u *Tablici 3.*

Organska tvar u tlima istraživanog područja sastoji se od razgradive organske tvari (nastale razgradnjom ostataka biljaka) te od netopivog dijela koji se sastoji od čestica ugljene prašine i pepela. U ovom radu je postotak organske tvari određen gravimetrijskom metodom žarenja pomoću masenih udjela. Ovom metodom se ne može odrediti koji udio pripada razgradivoj organskoj tvari, a koji ugljenoj prašini i pepelu. Ovaj problem očituje se u vrlo širokom raspon - od 5,20 % (PA) do 45,76% u uzorku 19A *(Tablica 3)*. Aritmetičke sredine pojedine grupe pokazuju da je najveći udio OT izmjeren najbliže TE, a najmanji za uzorke udaljene 10 km. Trend smanjenja masenog udjela OT s udaljavanjem od TE najvidljiviji je duž profila *(Slika 12)*. Na lokaciji 20A izmjeren je za čak 15% niži udio organske tvari u odnosu na lokaciju 19A.



Slika 12. *Dijagram raspršenja koji pokazuje pad masenog udjela OT s udaljavanjem od TE Plomin*

Tablica 3. *Rezultati kemijskih svojstava tla (*preuzeto iz Velić, 2014)*

Uzorak	OT (%)	pH_{H20}	CEC	$CaCO_3$ (%)
1A	16,68*	7,70*	22,61	29
2A	20,61*	7,49*	31,84	11
3A	34,73*	7,18*	45,56	5
4A	20,94*	7,74*	28,62	5
5A	28,00*	7,91*	35,34	20
6A	30,68*	7,81*	24,97	17
7A	14,22*	7,86*	25,57	30
8A	21,24*	6,37*	29,72	1
9A	24,31*	6,64*	29,2	1
10A	35,00*	6,26*	24,47	1
11A	17,86*	6,76*	29,45	3
12A	18,75*	6,35*	27,36	5
13A	24,63*	7,79*	31,03	8
14A	14,67*	5,99*	24,63	6
15A	13,24*	8,07*	23,7	15
16A	22,56*	7,44*	30,54	1
17A	34,51*	7,16*	25,98	9
18A	15,95*	7,95*	16,87	55
19A	45,76*	7,28*	26,03	5
20A	30,42*	7,49*	30,37	5
21A	25,23*	7,88*	29,55	17
22A	27,05*	7,73*	29,02	31
23A	20,12*	7,55*	28,2	7
24A	25,41*	7,29*	31,22	9
25A	25,73*	7,01*	26,18	4
26A	19,7*	7,47*	30,85	/
27A	20,28*	5,94*	31,12	5
28A	21,87*	7,66*	31,92	31
K3A	38,17*	6,62*	30,29	5
A	10,83	7,77	20,66	76
K1	8,96	7,73	21,18	40
K5	12,97	8,06	32,81	11
F10-20	13,09	8,01	31,49	8
LA	13,58	7,63	28,76	8
PA	5,2	8,28	27,73	45
MD	13,63	7,56	33,29	6

Rezultati određivanja pH u uzorcima oko TE Plomin kreću se u rasponu od 5,99 (14A) do 8,28 (PA) *(Tablica 3)*. Sve grupe uzoraka (1 km, 10km, JZ profil, kontrolni uzorci) pokazuju slabo lužnata do lužnata svojstva, izuzev grupe uzoraka na radijusu od 5km. Nije vidljiv trend promijene vrijednosti pH s udaljavanjem od TE ili u smjeru dominantnih vjetrova.

Svi rezultati CEC-a prikazani su u *Tablici 3* i kreću se između 10 i 40 meq/100g, izuzev uzorka 3A čiji kapacitet kationske izmjene iznosi 45,56 meq/100g. Unutar grupa, ali niti između grupama, nije uočen pravilan trend povišenja tj. sniženja CEC-a. Prema *Garrels i Christ (1965)* svi uzorci, izuzev 3A, ubrajaju se u ilitne i kaolinitne gline, što se poklapa s rezultatima analize mineralnog sastava tla ovog područja *(Velić, 2014; Erenčić, 2014, Pongrac, 2013).*

Raspon udjela karbonata na istraživanom području dosta je širok. Svega 1% karbonata je izmjereno čak u 4 uzorka – 8A, 9A, 10A i 16A. Na radijusu od 10 km (18A) je izmjereno maksimalnih 55% karbonata u istraživanim uzorcima *(Tablica 3)*. Među uzorcima nije uočen pravilan trend promijene koncentracije udjela karbonata.

5.2. Raspodjela sumpora u istraživanom tlu

Rezultati masenog udjela sumpora u tlu oko TE Plomin kreću se od 360,5 mg/kg (MD) do 41084,8 mg/kg (19A). Unutar grupe profila, maksimalna koncentracija izmjerena je na 100 m od TE Plomin, a minimalna na 600 m *(Tablica 4).* Na uzorcima 16A i 25A napravljeno je paralelno mjerenje, radi kontrole preciznosti analize.

Koncentracija sumpora na mjestu nekadašnjeg odlagališta šljake (BO) iznosi 5691,5 mg/kg *(Tablica 4).* Unutar profila otvorenog na lokaciji LA izmjerene su vrijednosti 772,4 mg/kg (LA); 667 mg/kg (LB); 576,7 mg/kg (LC) *(Tablica 4).* Koncentracija sumpora za kompozitni uzorak šljake (Š1) iznosi 2457,3 mg/kg *(Tablica 4).*

Tablica 4. *Rezultati masenog udjela (mg/kg) sumpora*

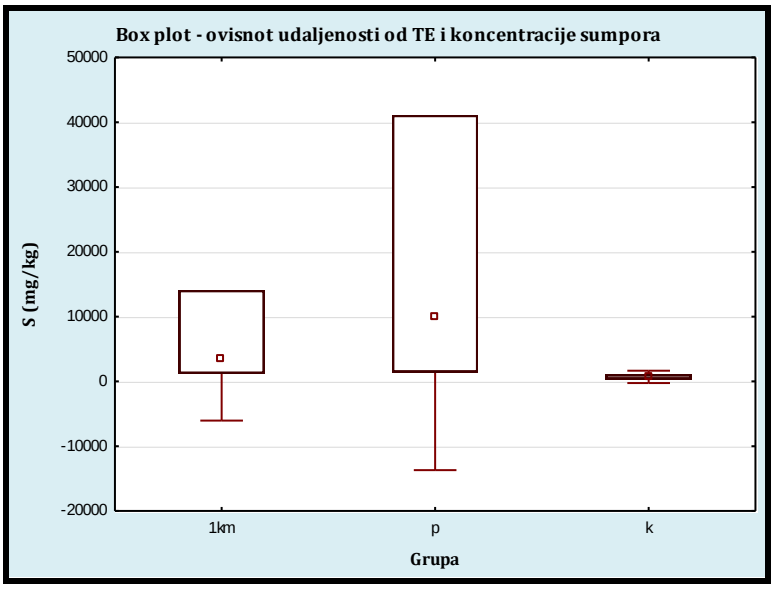
Uzorak	S	Uzorak	S
1A	1236,4	**24A**	4301
2A	1217,5	**25A**	3981,3
3A	2167,9	**26A**	1442,3
4A	1230,6	**27A**	1696,8
6A	14063,6	**28A**	5235,7
7A	2830,7	**K5**	1037,4
8A	1224	**MD**	360,5
16A	2304,3	**BO**	5692,5
19A	41084,8	**LA**	772,4
20A	11099,3	**LB**	667,5
21A	11123,3	**LC**	5767
22A	13651,7	**Š1**	2457,3
23A	4846,3		

Na dobivenim podacima obavljena je osnovna statistička analiza (*Tablica 5*). Najveća srednja vrijednost izračunata je za grupu profila (9821,0 mg/kg), a najniža za grupu kontrolnih uzoraka (698,9 mg/kg).

Tablica 5. *Osnovna statistička analiza koncentracija sumpora (mg/kg)*

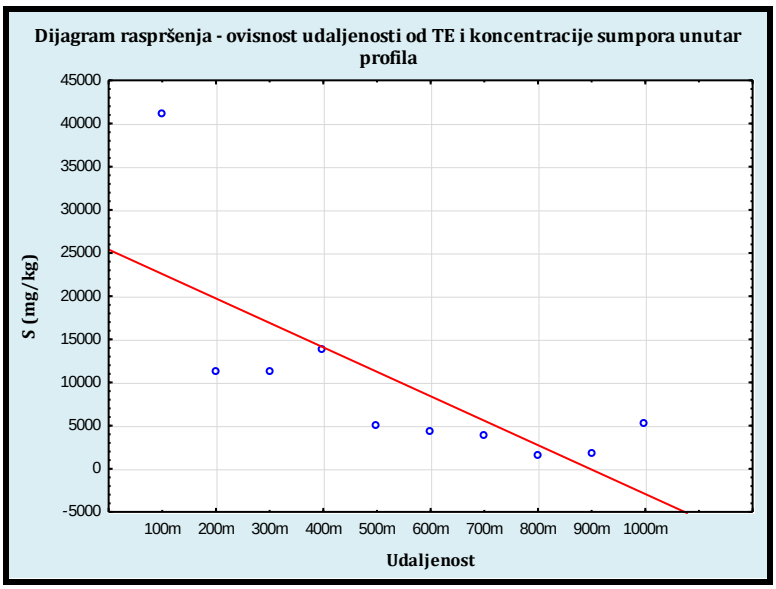
	S	S (1km)	S (profil)	S (kontrole)
Br. uzoraka	24	7	10	2
Aritmetička sredina	5569,9	3424,4	9821,0	698,9
Standardna devijacija	8653,1	4733,5	11761,5	478,6
Minimum	360,5	1217,5	1442,3	360,5
Maksimum	41084,8	14063,6	41084,8	1037,4
Donji kvartil (Q1)	1220,8	1224,0	3728,8	360,5
Gornji kvartil (Q3)	5464,1	2830,7	11123,3	1037,4

Daljnjom statističkom analizom i testovima detaljnije je ispitan odnos između grupa podataka. Kruskal – Wallis-ovim testom ispitan je odnos udaljenosti i koncentracija sumpora u tlu. Rezultati testa (p=0,0122) pokazali su da između prikazanih grupa uzoraka (grupa udaljena 1 km, grupa JZ profila i grupa kontrolnih uzoraka) postoji statistički značajna razlika *(Slika 13).*



Slika 13. *Box & whisker dijagram – odnosi između grupa podataka (S) različito udaljenih od TE*

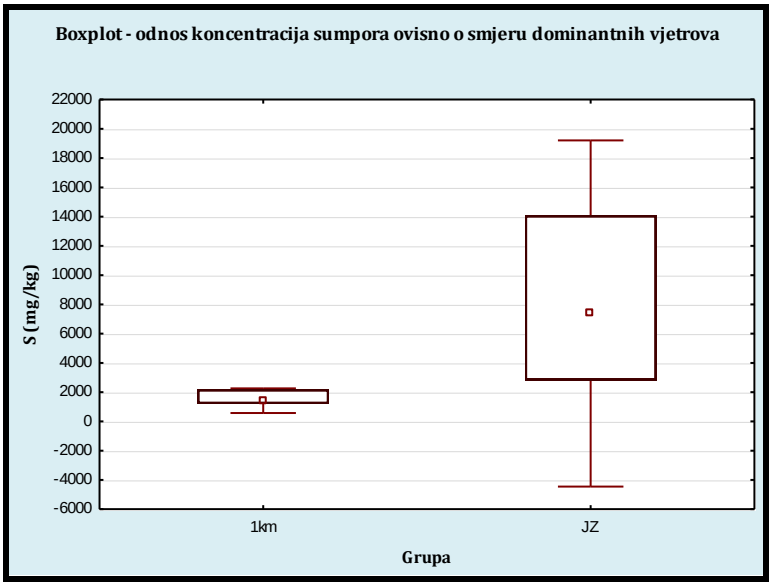
Odnos koncentracije sumpora i udaljenosti od TE Plomin ispitan je i unutar JZ profila dijagramom raspršenja. Rezutati pokazuju trend smanjenjenja koncentracije sumpora s povećanjem udaljenosti *(Slika 14).*



Slika 14. *Dijagram raspršenja – trend smanjenja koncentracije sumpora s povećanjem udaljenosti*

Statistički je pomoću Man Whitney-evog testa ispitan utjecaj smjera dominantnih vjetrova na raspodjelu sumpora u tlu oko TE Plomin. Rezultati testa pokazuju statistički značajnu razliku između grupe uzoraka uzetih na udaljenosti 1

km od TE Plomin u smjeru dominantnih vjetrova (grupa uzoraka JZ kvadranta) i grupe s uzorcima duž ostalih segmenata radijusa 1 km (grupa uzoraka SI, JI i SZ kvadranta) (p= 0,0369) *(Slika 15).*



Slika 15. *Box & whisker dijagram – odnos koncentracija sumpora i smjera dominantnih vjetrova*

5.3. Raspodjela PAH-ova u istraživanom tlu

Ukupne koncentracije PAH-ova dobivenih GC/MS analizom tla kreću se u rasponu od 31 ng/g do 13535 ng/g. Koncentracije PAH-ova u neizgorenom pepelu i šljaci iznose 10829 ng/g (Š1) i 601 ng/g (Š2) *(Tablica 6).*

Na dobivenim podacima obavljena je osnovna statistička analiza *(Tablica 7)*. Aritmetička sredina grupe kontrolnih uzoraka iznosi 122,00 ng/g, grupe uzoraka na udaljenosti od 1 km 1291,43 ng/g, a uzoraka na profilu u smjeru dominantnog vjetra 6917,67 ng/g.

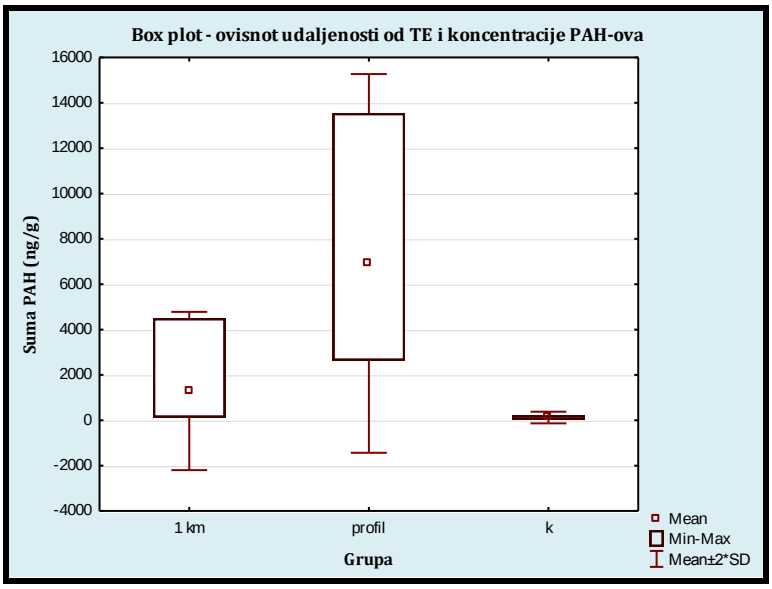
Tablica 6. *Rezultati GC/MC analize PAH-ova*

Uzorak	Suma PAH (ng/g)
1A	617
2A	131
3A	334
4A	199
6A	3036
7A	4487
8A	236
16A	4581
19A	13535
21A	8897
22A	8261
24A	2789
26A	5381
28A	2643
K5	213
MD	31
Š1	10829
Š2	601

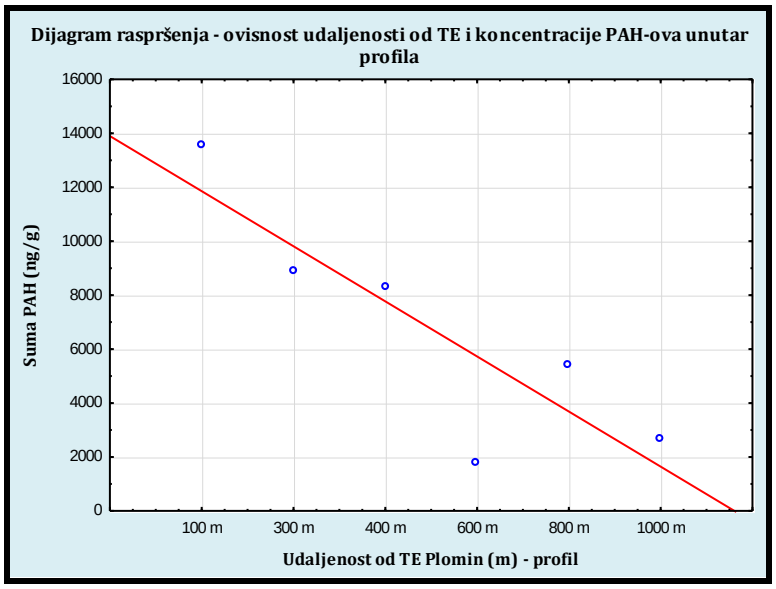
Tablica 7. *Osnovna statistička analiza koncentracije PAH-ova(ng/g)*

	PAH	PAH (1km)	PAH (profil)	PAH(kontrole)
Br. uzoraka	16	7	6	2
Aritmetička sredina	3460,69	1291,43	6917,67	122,00
Standardna devijacija	3946,99	1745,50	4175,92	128,69
Minimum	31,00	131,00	2643,00	31,00
Maksimum	13535,00	4487,00	13535,00	213,00
Donji kvartil (Q1)	224,50	199,00	289,00	31,00
Gornji kvartil (Q3)	4981,00	3036,00	8897,00	213,00

Kruskal – Wallis-ovim testom detaljnije je ispitan odnos između grupa podataka uzetih na različitoj udaljenosti od TE Plomin. Rezultati testa su pokazali da između grupa (JZ profil, 1 km, kontrolni uzorci) postoji statistički značajna razlika (p=0,0145) koja je grafički prikazana Box-plot dijagramom *(Slika 16).* Osim Kruskal – Wallis-ovog testa, ovisnost udaljenosti i koncentracije prikazana je i dijagramom raspršenja za uzorke unutar profila *(Slika 17).*

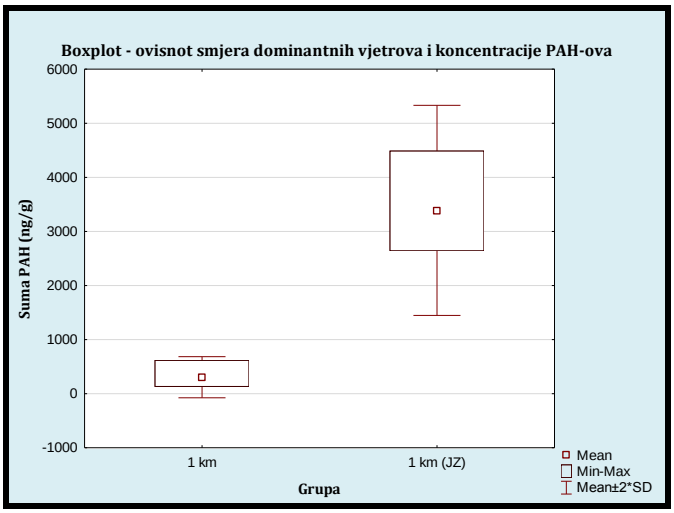


Slika 16. *Box & whisker dijagram – odnos između grupa podatka (PAH-ovi) različito udaljenih od TE*



Slika 17. *Dijagram raspršenja – trend smanjenja koncentracije PAH-ova s povećanjem udaljenosti*

Pomoću Man Whitney-evog testa detaljnije je analiziran utjecaj prevladavajućeg zračnog strujanja na raspodjelu PAH-ova. Rezultati su pokazali da između grupa uzetih na istoj udaljenosti (1 km), ali duž različitih smjerova postoji statistički značajna razlika (p=0,0369). Odnosi između analiziranih grupa (JZ kvadrant, ostala 3 kvadranta) grafički su prikazani box & whisker dijagramom *(Slika 18).*



Slika 18. *Box & whisker dijagram – odnos koncentracija PAH-ova i smjera dominantnih vjetrova*

Osim ukupne koncentracije PAH-ova, u uzorcima su određene i koncentracije 16 pojedinačnih PAH-ova s EPA-ine liste prioritetnih zagađivala. Općenito, ovih 16 PAH-ova može se podijeliti na niže PAH-ove te na više PAH-ove *(Bathi, J.R., 2007).* Među nižim PAH-ovima u uzorcima 1A, 3A, 4A, 8A, 28A i K5 najzastupljeniji je naftalen. Fenantren je najzastupljeniji PAH u uzorcima 6A, 7A, 19A, 24A i 26A. U uzorcima 2A i 16A izmjerena je najveća koncentracija pirena, a u uzorcima 21A i 22A fluorena *(Tablica 8)*

Tablica 8. *Rezultati GC/MS analize nižih PAH-ova (ng/g)*

Uzorak	N	AcNi	AcNe	F	Phe	A	Fl	Py	Suma
1A	**114**	10	16	90	105	23	48	55	461
2A	17	3	0	5	11	7	15	18	76
3A	76	4	1	10	28	13	38	39	209
4A	31	3	1	7	23	13	26	24	128
6A	466	8	85	438	605	55	246	279	2182
7A	540	10	120	416	745	105	417	439	2792
8A	71	3	0	9	25	7	20	26	161
16A	386	8	62	126	468	131	526	925	2632
19A	1991	0	618	2907	3089	213	840	1519	11177
21A	938	0	260	2088	1888	168	605	968	6915
22A	1141	0	281	1648	1608	144	586	954	6362
24A	247	0	100	476	762	61	190	260	2096
26A	533	0	187	1053	1217	120	422	488	4020
28A	582	0	74	355	493	328	125	158	2115
K5	52	3	0	7	48	8	36	29	183
MD	6	0	0	0	2	0	9	10	27
Š1	2310	22	102	224	1428	386	1642	1704	7818
Š2	152	0	0	41	58	39	84	102	476

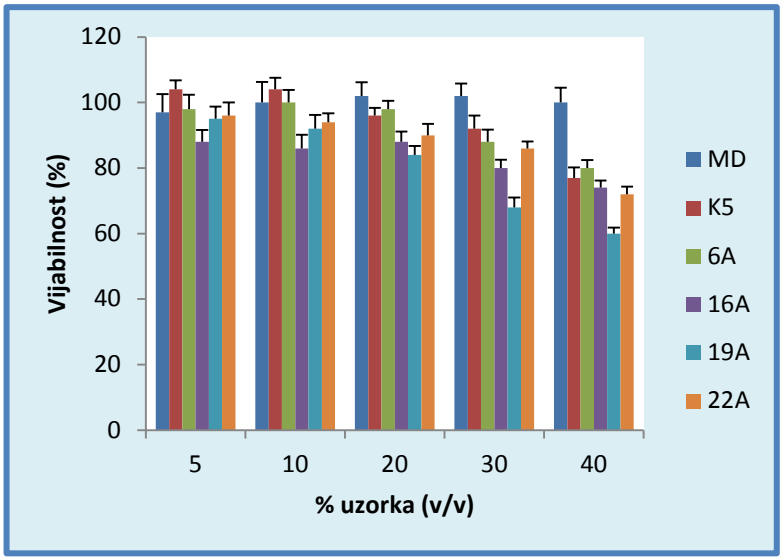
U grupi viših PAH-ova unutar grupe JZ profila najzastupljeniji je krizen. Najveće koncentracije krizena izmjerene su i u uzorcima 6A, K5 i MD. Benzo(b)fluoranten najzastupljeniji je PAH u uzorcima 3A i 8A, benzo(k)fluoranten u uzorcima 2A i 4A *(Tablica 9)*. U svim uzorcima izmjerena je znatno veća koncentracija nižih PAH-ova.

Tablica 9. *Rezultati GC/MS analize viših PAH-ova (ng/g)*

Uzorak	B(a)A	Ch	B(b)Fl	B(k)Fl	B(a)Py	I(cd)Py	Db(ah)A	B(ghi)Pe	Suma
1A	15	18	25	15	20	25	5	33	156
2A	6	5	8	12	10	1	6	7	55
3A	19	17	25	16	17	8	7	16	125
4A	10	8	11	13	12	2	5	10	71
6A	179	207	157	41	124	49	19	78	854
7A	455	410	270	87	210	110	22	131	1695
8A	9	8	16	13	12	3	5	9	75
16A	183	280	192	171	409	297	81	336	1949
19A	280	1075	468	66	307	55	21	86	2358
21A	225	825	333	73	310	77	28	111	1982
22A	208	711	293	79	327	101	34	146	1899
24A	120	215	124	26	79	47	17	65	693
26A	289	297	277	54	204	88	29	123	1361
28A	75	119	107	29	84	42	13	59	528
K5	6	8	6	2	3	3	1	1	30
MD	0	3	1	0	0	0	0	0	4
Š1	639	436	759	132	377	212	95	361	3011
Š2	43	37	23	7	15	0	0	0	125

5.4. Citotoksični i genotoksični potencijal tla

Citotoksični učinci uzoraka eluata u rasponu volumnih udjela od 5% do 30% (v/v) na CCO stanice prikazani su na *Slici 19*. Najveći citotoksični potencijal zabilježen je za uzorak 19A. Uzorak MD, koji predstavlja kontrolni (čisti) uzorak uzet kod Mošćenićke Drage, nema citotoksična svojstva.



Slika 19. *Citotoksičnost uzoraka na staničnoj linija riba CCO*

Rezultati komet-testa provedenog na CCO stanicama predstavljaju srednje vrijednosti dobivene na temelju dva usporedna mjerenja po 100 kometa u svakom uzorku *(Prilog 6).* Srednje vrijednosti parametra komet-testa povišene su za uzorke tretirane eluatima tala u odnosu na negativne kontrole *(Tablica 10).* Rezultati dobiveni za pozitivnu kontrolu potvrđuju vjerodostojnost korištene metode.

Tablica 10. *Rezultati komet-testa provedenog na CCO stanicama (*broj iza oznake uzorka – volumni udio eluta)*

Dužina repa kometa										
	PK	**K5**	**MD**	**6A**	**16A30***	**16A20***	**19A20***	**19A10***	**22A30***	**22A20***
NK	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
PK		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
K5			n. s.	n. s.	n. s.	0,0398	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
MD				n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	0,0492	n. s.
6A					n. s.	<0,0001	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
16A30						<0,0001	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
16A20							n. s.	0,0025	<0,0001	<0,0001
19A20								n. s.	n. s.	n. s.
19A10									n. s.	n. s.
22A30										n. s.
Intenzitet repa kometa (% DNA)										
	PK	**K5**	**MD**	**6A**	**16A30***	**16A20***	**19A20***	**19A10***	**22A30***	**22A20***
NK	<0,0001	<0,0001	<0,0001	n. s.	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
PK		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
K5			n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
MD				n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
6A					n. s.	n. s.	0,0079	n. s.	n. s.	n. s.
16A30						n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
16A20							n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
19A20								n. s.	n. s.	n. s.
19A10									n. s.	n. s.
22A30										
Repni moment kometa										
	PK	**K5**	**MD**	**6A**	**16A30***	**16A20***	**19A20***	**19A10***	**22A30***	**22A20***
NK	<0,0001	0,0041	0,0009	n. s.	0,0201	0,0049	0,0201	<0,0001	0,0283	n. s.
PK		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
K5			n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
MD				n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
6A					n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
16A30						n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
16A20							n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
19A20								n. s.	n. s.	n. s.
19A10									n. s.	n. s.
22A30										

6. RASPRAVA

6.1. Raspodjela sumpora u istraživanom tlu

TE Plomin započela je sa svojim radom 1970. godine. Do 1990-tih TE Plomin je kao gorivo koristila domaće ugljene – raški ugljen te lignite i smeđi ugljen iz Dinarida, koje karakterizira loša kvaliteta *(Marović et al., 2006).* Raški ugljen je s udjelom sumpora do čak 14% jedan od tipskih primjera ugljena bogatih sumporom. Ovaj ugljen karakterizira i mala toplinska moć te visok udio neizgorenog ostatka. Osim procesa sagorijevanja ugljena u TE Plomin, velik onečišćujući utjecaj na okolna tla ima i otvoreno odlagalište ugljena koje se nalazi neposredno uz TE, s kojeg je vjetar kroz dugi niz godina neometano raznosio čestice ugljene prašine. Cilj ovog rada bio je stoga ispitati trendove raspodjele sumpora i PAH-ova u tlu oko TE Plomin. Koncentracije sumpora dobivene PIXE elementnom analizom varirale su u širokom rasponu od 350,5 mg/kg, za kontrolni uzorak uzet na udaljenosti većoj od 10 km, do 41084,8 mg/kg, za lokaciju 19A koja se nalazi na svega 100 m od TE u zoni dominantnih vjetrova *(Tablica 4).*

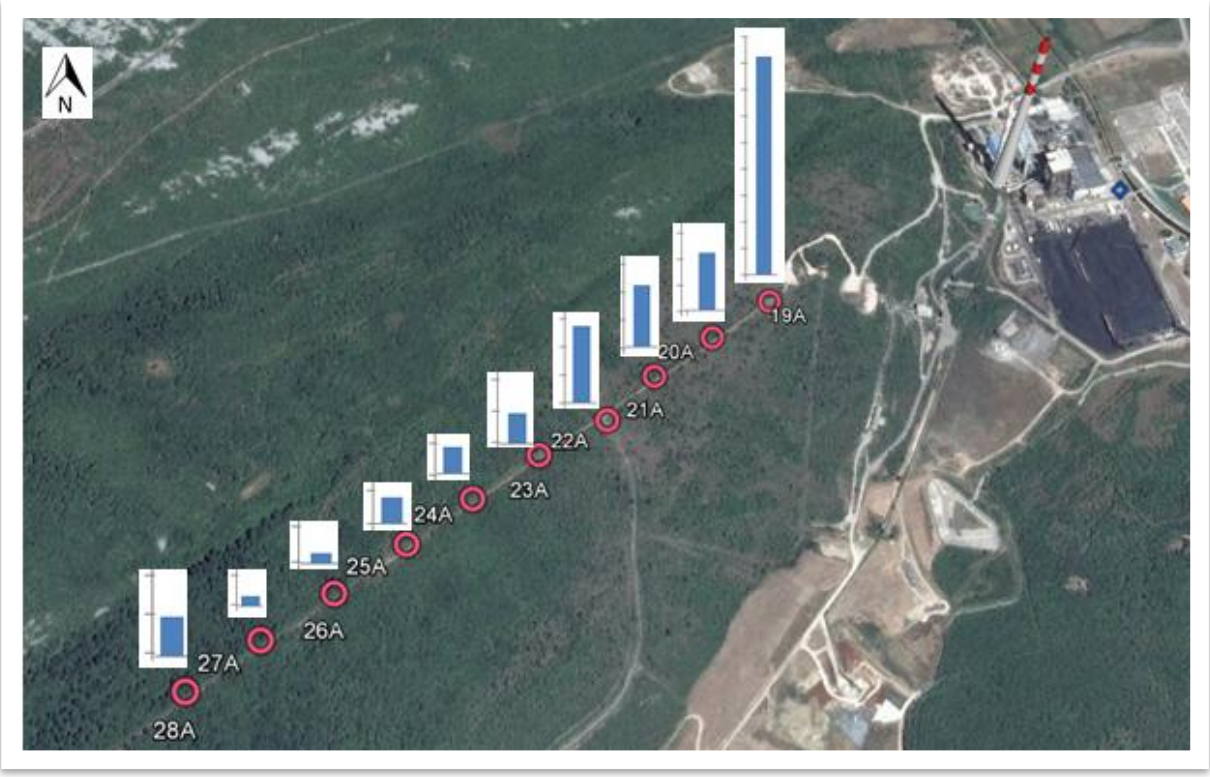
Utjecaj dugogodišnjeg sagorijevanja raškog ugljena bogatog sumporom na tlo u okolici TE Plomin istraživali su ranije i *Miko et al. (2003).* Srednja vrijednost koncentracije sumpora dobivena njihovim istraživanjem (5000 mg/kg), podudara se s rezultatima srednje vrijednosti sumpora dobivene u ovom radu – 5569,9 mg/kg *(Tablica 5*). Međutim, rezultati dobiveni u ovom radu na JZ profilu (9821,0 mg/kg), gotovo su dvostruko viši nego u spomenutom radu *Miko et al. (2003).* Koncentracije sumpora u tlu i vegetaciji oko TE Plomin istraživao je i *Komlenović et al. (1990).* Rezultati analiza s 5 različitih lokacija kreću se u rasponu od 1350 mg/kg do 1930 mg/kg za uzorke tla, te od 1050 mg/kg do 1330 mg/kg za uzorke iglica crnog bora. Od ovih vrijednosti značajno odstupa lokacija Golji, gdje je u uzorcima bora zabilježena koncentracija od 51500 mg/kg. *Potočić i Selektović (2001)* također analiziraju iglice crnog bora oko TE Plomin kao bioindikatore koncentracije SO2 u atmosferi. Ukupni udio sumpora u iglicama kreće se u rasponu od 910 mg/kg do 1850 mg/kg, te je statistički utvrđen trend smanjenja koncentracija s udaljavanjem od TE. Nešto niže koncentracije sumpora u uzorcima vegetacije u odnosu na uzorke tla, interpretirane su u svjetlu dugotrajnije izloženosti tla negativnom utjecaju TE.

Rezultati navedenih istraživnja ukazuju na glavni izvor zagađenja sumporom plominskih tala – TE Plomin.

Istraživanja utjecaja TE na koncentraciju sumpora u tlu provedena su i u okolici nekih drugih europskih TE. Rezultati srednje vrijednosti koncentracije sumpora u tlu oko TE Tunçbilek u Turskoj iznose 0,28 g/kg *(Cicek & Koparal, 2004).* Maksimalne koncentracije (2,33 g/kg) izmjerene su na uzorcima uzetim unutar zone dominantnih zračnih strujanja. U uzorcima lišća izmjerene su znatno niže prosječne (0,112 g/kg) i maksimalne (oko 0,7 g/kg) koncentracije. Kao razlog autori navode dužu, kontinuiranu izloženost tala djelovanju TE. Još jedan primjer sumporom onečišćenih tala su tla u okolici TE Doicesti, najstarije rumunjske TE *(Balaceanu et al., 2010).* U ovom radu izmjerene su maksimalne koncentracije sumpora (3350 mg/kg i 3323 mg/kg) u uzorcima uzetim neposredno uz TE, dok se s udaljavanjem koncentracije sumpora smanjuju *(Balaceanu et al., 2010).* Usporedbom ovih koncentracija s koncentracijama izmjerenim u plominskom tlu vidljiv je mnogo veći onečiščujući utjecaj TE Plomin *(Tablica 4).*

Trend smanjenja koncentracije sumpora s povećanjem udaljenosti od TE Plomin ispitan je usporedbom rezultata dobivenih unutar JZ profila te proučavanjem odnosa između grupe podataka uzetih na različitim udaljenostima (JZ profil, 1km, kontrolni uzorci). Iz dijagrama raspršenja sumpora duž JZ profila *(Slika 14)* vidljivo je najjače zagađenje lokacije 19A, nakon koje je zabilježen eksponencijalan pad koncentracije sumpora. Daljnji pad koncentracija unutar profila mnogo je blaži i pravilniji. Razlika u koncentracijama sumpora između prve točke profila (19A) i poslijednje (28A) iznosi 35849,1 mg/kg *(Slika 20).* Ovako velika razlika duž profila može se objasniti činjenicom da je donos čestica ugljene prašine s otvorenog odlagališta ugljena zbog veličine čestica bio ograničenog dometa. Smanjenje koncentracije sumpora s udaljavanjem od TE Plomin vidljivo je i iz usporedbe srednjih vrijednosti sumpora pojedinih grupa *(Tablica 5).* Također, ovaj trend je ispitan i statističkom analizom. Rezultati Kruskal-Wallis testa (p=0,0122) pokazuju da između grupe uzoraka JZ profila, grupe uzoraka na udaljenosti od 1km i grupe kontrolnih uzoraka postoji statistički značajna razlika, tj. i statistički je potvrđen pad koncentracija sumpora u tlu sa smanjenjem dometa čestica lebdećeg pepela i ugljene prašine *(Slika 13).*

Utjecaj dominantnih vjetrova statistički je ispitan podjelom uzoraka uzetih na istoj udaljenosti od TE Plomin (1km) ovisno o smjeru dominantnih vjetrova (JZ kvadrant, te ostala 3 kvadranta). Rezultati Man Whitney testa pokazali su da između ove dvije grupe podataka postoji statistički značajna razlika (p=0,0369) što je vidljivo iz *Slike 15.* Rasponi koncentracija sumpora mnogo su viši unutar zone dominantnih vjetrova čime je potvrđen negativan utjecaj sagorijevanja ugljena u TE, ali i donosa ugljene prašine s otvorenog skladišta ugljena na tlo.



Slika 20. *Grafički prikaz raspodjele koncentracija sumpora duž JZ profila*

Osim na do sada spomenutim uzorcima (JZ profil, 1 km, kontrolni uzorci K5 i MD), PIXE elementna analiza napravljena je i na uzorku nekadašnjeg odlagališta šljake iz TE Plomin (BO). Povišene koncentracije sumpora (5692,5 mg/kg) i tamna boja uzorka ukazuju na značajno povišene koncentracije sumpora unutar otpadnog materijala koji se nekada ovdje odlagao. Koncentracija sumpora izmjerena je i na tri uzorka uzeta na istoj lokaciji, ali na različitim dubinama. U uzorcima LA, LB i LC izmjerene su niske koncentracije sumpora, što je interpretirno u svjetlu manje emisije TE na udaljenijim lokacijama. Promatrajući raspodjelu koncentracija, vidljiv je blagi

pad udjela sumpora s povećanjem dubine, što je u skladu s proučenom literaturom *(Balaceanu et al., 2010).*

Koncentracije sumpora izmjerene su i na uzorku šljake koja danas zaostaje nakon sagorijevanja ugljena u TE Plomin. Dobivene su koncentracije od 2457,3 mg/kg sumpora. Iako je iz literature poznato da su koncentracije zagađivala višesturko povišene u otpadnom materijalu u odnosu na ishodišni ugljen *(Mishra, 2004*), ovi rezultati ipak prelaze očekivane koncentracije, uzimajući u obzir da TE Plomin danas koristi obrađeni, čisti ugljen *(EKONERG d.o.o., 2011).*

6.2. Raspodjela PAH-ova u istraživanom tlu

Ukupne koncentracije PAH-ova u tlima oko TE Plomin kreću se u širokom rasponu. U kontrolnom uzorku uzetom u Mošćeničkoj Dragi (MD) izmjerena je koncentracija od 31 ng/g. Ovo tlo se i prema *Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14)* i prema radu *Maliszewska-Kordybach (2009)* ubraja u nezagađena tla. Drugi kontrolni uzorak (K5) ima nešto više ukupne koncentracije PAH-ova (213 ng/g). Prema Pravilniku *NN 9/14* koncentracija ovog uzorka je ispod graničnih vrijednosti (<1000 ng/g), ali se prema radu *Maliszewska-Kordybach (2009)* nalazi na granici između nezagađenog i slabo zagađenog tla *(Tablica 11).* Iako se oba kontrolna uzorka nalaze na udaljenosti većoj od 10 km od TE Plomin, razlog nešto veće koncentracije PAH-ova kod uzorka K5 je njegov JZ položaj, duž kojeg pušu dominantni vjetrovi ovog područja *(EKONERG d.o.o., 2011*). Maksimalne koncentracije PAH-ova u istraživanim tlima (13535 ng/g) izmjerene su u uzoraku udaljenom 100 m od TE u smjeru dominantnih vjetrova (19A). Ovako veliki rasponi koncentracija PAH-ova uvjetovani su znatnim smanjenjem utjecaja emisije TE Plomin i otvorenog odlagališta na udaljenijim lokacijama.

Iz rezultata osnovne statističke analize *(Tablica 7)* vidljive su i značajne razlike između pojedinih grupa podataka uzetih na različitim udaljenostima od TE. Također rezultati Kruskal Wallis-ovog testa (p=0,0145) potvrđuju značajno više koncentracije izmjerene unutar JZ profila u odnosu na uzorke udaljene 1 km od TE Plomin i kontrolne uzorke *(Slika 16).* Usporedbom vrijednosti izmjerenih unutar JZ profila s

kriterijima iz *Tablice 11* vidljivo je da svi uzorci značajno prelaze granične vrijednosti. Unutar grupe uzoraka udaljenih 1 km od TE značajno se razlikuju uzorci 6A i 7A čije koncentracije svrstavaju ova tla u teško zagađena PAH-ovima. Ostali uzorci ove grupe nalaze se unutar dopuštenih koncentracija. Razlog povećanih koncentracija u ova dva uzorka je njihov položaj na JZ segmentu zone od 1 km, na smjeru dominantnih vjetrova *(EKONERG d.o.o., 2011).* Značajan utjecaj prevladavajućeg vjetra na koncentraciju PAH-ova i statistički je potvrđen Man Whitney testom (p=0,0369) *(Slika 18)*. Srednja vrijednost grupe kontrolnih uzoraka uzetih na udaljenosti većoj od 10 km svrstava ova tla u čista, bez značajnijeg zagađenja PAH-ovima.

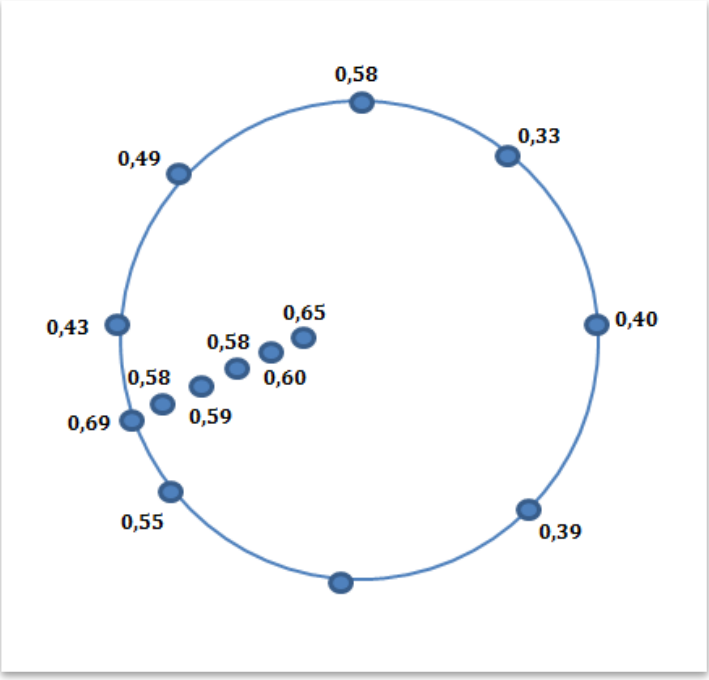
Tablica 11. *Odnos izmjerenih koncentracija PAH-ova s graničnim vrijednostima iz literature (MDK-maksimalna dopuštena koncentracija; NZ-nezagađeno; BZ-blago zagađeno;SZ-srednje zagađeno; TZ-teško zagađeno)*

Uzorak	∑ PAH (ng/g)	NN 9/14	Maliszewska (2009)
1A	617	< MDK	SZ do Z
2A	131	< MDK	NZ
3A	334	< MDK	BZ
4A	199	< MDK	NZ do SZ
6A	**3036**	**> MDK**	**TZ**
7A	**4487**	**> MDK**	**TZ**
8A	236	< MDK	NZ do SZ
16A	**4581**	**> MDK**	**TZ**
19A	**13535**	**> MDK**	**TZ**
21A	**8897**	**> MDK**	**TZ**
22A	**8261**	**> MDK**	**TZ**
24A	**2789**	**> MDK**	**TZ**
26A	**5381**	**> MDK**	**TZ**
28A	**2643**	**> MDK**	**TZ**
K5	213	< MDK	NZ do SZ
MD	31	< MDK	NZ

Gledajući koncentracije pojedinačnih PAH-ova te uspoređujući ih s dopuštenim vrijednostima *(NN 9/14)* vidi se da su i ove vrijednosti povišene za gotovo sve uzorke JZ profila, te za uzoraka 6A, 7A i 16A. Izuzetak su benzo(k)fluoranten i dibenz(a,h)antracen za koje niti jedan uzorak ne prelazi maksimalne granične vrijednosti, te PAH-ovi indeno(1,2,3.c,d) piren i benzo(g,h,i) perilen za koje samo uzorak 16A prelazi dopuštene vrijednosti. Od uočenih trendova prostorne raspodjele sumpora odstupa uzorak 16A koji se nalazi na JZ dijelu radijusa od 10 km. Usporedbom koncentracija ovog uzorka s uzorcima na radijusu od 1 km, vidljivo je

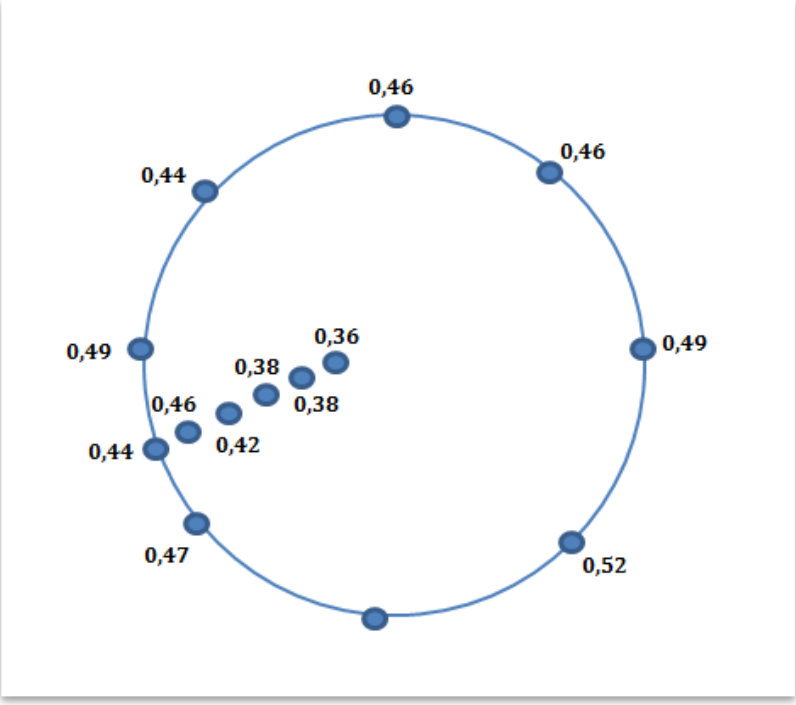
da, iako je mnogo udaljeniji od TE Plomin, sadrži veće koncentracije PAH-ova. Za ovaj uzorak vjerojatniji je izvor zagađenja nekadašnje odlagalište šljake i neizgorenog materijala iz TE Plomin. Još jedan od kriterija za određivanje onečišćenja tla PAH-ovima koncentracija je benzo(a)pirena *(CCME, 1999)*. Tla koja sadrže manje od 100 ng/g benzo(a)pirena smatraju se nezagađenima. Koncentracije između 100-1000 ng/g ubrajaju tla u blago zagađena. Tla koja imaju više od 1000 ng/g značajno su zagađena tla. Prema ovom kriteriju uzorci 6A, 7A (1 km, JZ kvadrant), 16A, te 19A, 21A, 22A, 26A i 28A (JZ profil) ubrajaju se u blago zagađena tla.

Pomoću karakterističnih omjera pojedinačnih PAH-ova moguće je odrediti njihovo porijeklo i izvor. Omjer LMW *(eng. low molecular weight)* PAH-ova (s dva i tri prstena) i ukupne koncentracije PAH-ova (*Maliszewska-Kordybach, 2009; Bandowe et al., 2010) (Prilog 7)* prikazan je na *Slici 21.* Povišeni udio LMW PAH-ova (omjer >0,5) ukazuje na njihovo dominantno fosilno porijeklo, dok veći udio ostalih PAH-ova (4 i više prstena) ukazuje na pirolitičko porijeklo, tj. na sagorijevanje ugljena (*Hofmann i Achten, 2009; Maliszewska-Kordybach, 2009).*



Slika 21. *Grafički prikaz omjera LMW/∑PAH za pojedine uzorke (Bandowe et al., 2010)*

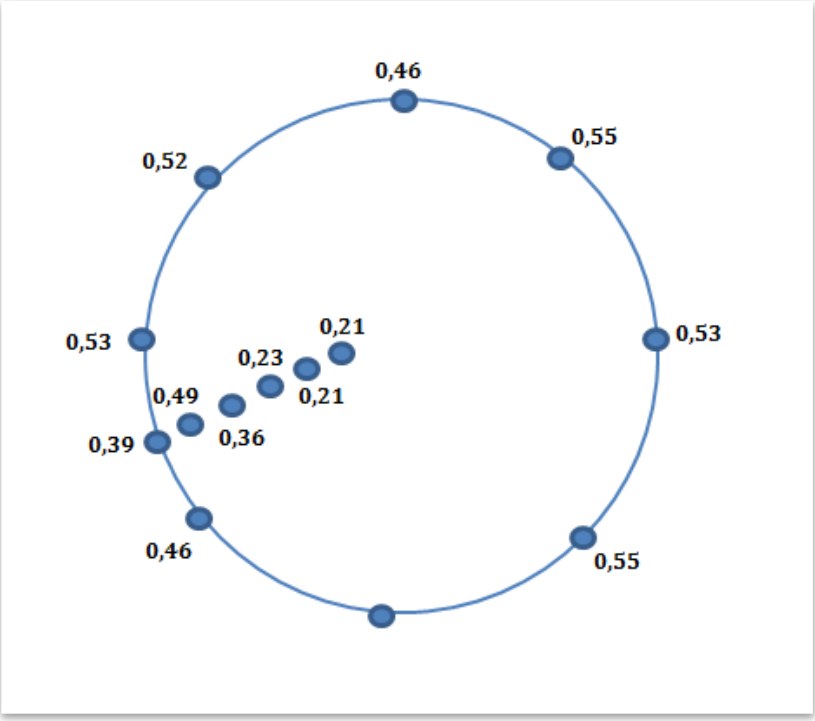
Omjeri izračunati za uzorke uzete unutar JZ profila kreću se između 0,55 i 0,7 te su generalno veći od omjera izračunatih za uzorke udaljene 1 km od TE Plomin *(Slika 21).* Uzorak 19A, koji se nalazi najbliže TE, ima udio PAH-ova s dva ili tri prstena čak 65% (omjer=0,65), što ukazuje na dominantno fosilno porijeklo. S udaljavanjem od TE Plomin, duž profila se smanjuju izračunati omjeri (izuzev uzorka 28A). Na radijusu od 1 km, omjeri variraju između 0,3 i 0,6 što ukazuje na kombinaciju fosilnih i pirolitičkih izvora PAH-ova. *Hofmann & Achten (2009)* ukazuju na činjenicu da i kruti, neizgoreni ugljen može biti vrlo značajan izvor PAH-ova. Procesom karbonizacije u ležištima ugljena također nastaju PAH-ovi u koncentracijama između 10-tak mg/kg pa do čak nekoliko 1000 mg/kg, ovisno o temperaturama kojima su ugljeni bili izloženi. Takve PAH-ove teško je razlikovati od onih naftnog porijekla jer je za oba izvora karakterističan nastanak velike količine LMW PAH-ova tj. visoka koncentracije naftalena i fenantrena (*Hofmann & Achten, 2009).* Do taloženja krutih, nesagorivih čestica ugljena dolazi najčešće tijekom rudarenja, transporta i prerade ugljena, ali i uslijed rada TE na ugljen *(Keating, 2001).* Procesima sagorijevanja dolazi do emisije brojnih plinova, ali i lebdećeg pepela i čađe, koji sadrži određeni udio nesagorivog ostatka ugljena bogatog LMW PAH-ovima (*Hofmann & Achten, 2009)*. Zato su tla oko TE na ugljen vrlo često kontaminirana kombinacijom LMW i HMW PAH-ova. Za TE Plomin bitna je činjenica da se neposredno uz TE nalazi i otvoreno odlagalište ugljena *(EKONERG d.o.o., 2011).* Vjetar je kontinuirano kroz dugi period (pa i danas) raznosio čestice ugljene prašine, koje su se taložile u tlo, posebice duž smjera dominantnih vjetrova. Ugljeni koji se danas koriste u TE Plomin prošli su procese obrade te sadrže vrlo malo ili gotovo ništa zagađivača *(EKONERG d.o.o., 2011).* Međutim, poznato je da je raški ugljen tipski primjer ugljena loše kvalitete, koji karakteriziraju visok udio sumpora, teških metala i neizgorivog ostatka *(Marović et al., 2006; Mohorović, 2004).* Kontinuirano raznošenje ugljenih čestica bogatih zagađivalima s ovog odlagališta u kombinaciji s taloženjem lebdećeg pepela, dovelo je do značajnih koncentracija LMW PAH-ova, netipičnih za tla oko TE. Ipak neki od dobivenih omjeria manji su od 0,5 te ukazuju i na mogući utjecaj procesa sagorijevanja ugljena na tla istraživanog područja.



Slika 22. *Grafički prikaz omjera Fl/Fl+Py za pojedine uzorke*

Sljedeći omjer pomoću kojeg se je pokušalo utvrditi porijeklo PAH-ova na istraživanom području je omjer fluorantena i zbroja fluorantena i pirena *(Slika 22), (Prilog 7).* Omjeri veći od 0,5 ukazuju na porijeklo od sagorijevanja ugljena i biomase, a omjeri manje od 0,5 na dominantno naftno porijeklo *(Wagener et al., 2010)*. Rezultati izračunatih omjera za uzorke profila prema literature ukazuju na naftno porijeklo, međutim, budući da u blizini nema značajnijih unosa naftnih ugljikovodika uočene omjere treba tumačiti kao posljedicu unošenja čestica ugljena s otvorenog odlagališta. Čestice koje vjetar raznosi s otvorenog odlagališta većih su dimenzija i njihov domet nije velik, što je vidljivo iz povećanje omjera F/F+Py s udaljavanjem od TE Plomin *(Slika 22)*. Za uzorke uzete na udaljenosti 1 km od TE Plomin izračunati su omjeri od oko 0,5 *(Slika 22),* što ukazuje na kombinaciju PAH-ova različitog izvora – pirolitičko porijeklo i porijeklo iz neizgorenog ugljena.

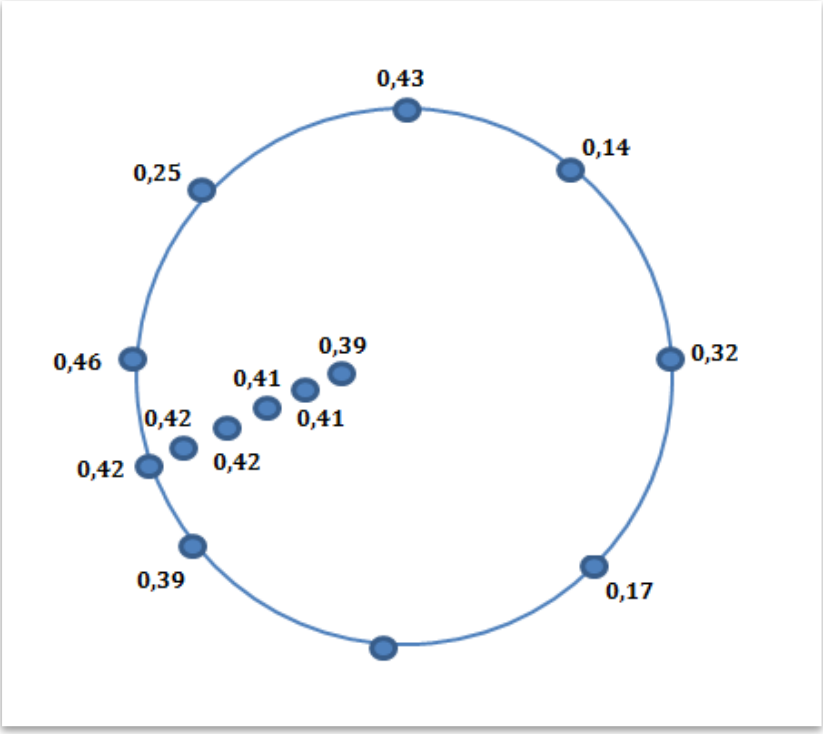
Treći karakteristični omjer izračunat u ovom radu je omjer benzo(a)antracena i zbroja benzo(a)antracena i krizena *(Slika 23) (Prilog 7).* Prema *Wagener et al. (2010)* omjeri veći od 0,35 ukazuju na PAH-ove nastale pirolitičkim procesima. Prva tri uzorka profila, tj. uzorci najbliži TE Plomin i otvorenom odlagalištu ugljena (19A, 21A, 22A) imaju omjere manje od 0,35 *(Slika 23).*



Slika 23. *Grafički prikaz omjera BaA/BaA+Ch za pojedine uzorke*

Takvi omjeri su u slučaju TE Plomin objašnjeni utjecajem otvorenog odlagališta ugljena koje je najveći utjecaj imalo upravo na uzorke najbliže TE Plomin. Za ostale uzorke profila izračunati su omjeri veći od 0,35 što ukazuje da je već na toj udaljenosti domet ugljenih čestica značajno manji te da su PAH-ovi u ovim uzorcima dominantno pirolitičkog porijekla. Za sve uzorke na udaljenosti od 1 km omjeri također prelaze graničnih 0,35.

Zadnji karakterističan omjer pomoću kojeg je utvrđeno porijeklo PAH-ova u tlima oko TE Plomin je omjer indeno(1,2,3.c,d)pirena i zbroja indeno(1,2,3.c,d)pirena i benzo(g,h,i)perilena *(Prilog 7).* Granični omjer je 0,5 i svi veći omjeri ukazuju na porijeklo od sagorijevanja ugljena *(Slika 24) (Wagener et al., 2010).* Grupa uzoraka profila ima omjere manje od granične vrijednosti koji ukazuju na veći udio PAH-ova nastalih procesom pougljenjivanja *(Slika 24).* Povećanje omjera s udaljavanjem od TE ukazuje na kratak domet čestica ugljene prašine s odlagališta, te dokazuje važan utjecaj pirolitičkih procesa na koncentracije PAH-ova u tlu oko TE Plomin. Omjeri izračunati za uzorke udaljene 1km od TE vrlo su različiti *(Slika 24).* Raspon od 0,14 do 0,46 ukazuje na kombinirani utjecaj otvorenog odlagališta otpada i procesa sagorijevanja ugljena u TE.



Slika 24. *Grafički prikaz omjera IcdPy/IcdPy+BghiPe*

Unutar skupine uzoraka uzetih duž JZ profila, prema literaturi *(Bandowe et al., 2010)* je očekivano značajno smanjenje koncentracije PAH-ova. Iz *Slike 17* i *Slike 25* vidljivo je značajno smanjenje od oko 4500 ng/g između uzorka 19A (100m od TE) i uzorka 21A (300m od TE). Razlika između najbližeg uzorka (19A) i posljednjeg uzorka na profilu (1000m od TE) iznosi 10892 ng/g. Izloženost ovih uzoraka produktima spaljivanje ugljena, te donosu ugljene prašine s otvorenog odlagališta objašnjava ovako visoke koncentracije, ali i značajno smanjenje sa slabljenjem dometa emitiranih plinova i čestica.

Slika 25. *Grafički prikaz raspodjele koncentracije PAH-ova unutar profila*

Osim na uzorcima tla, koncentracija PAH-ova mjerena je i na uzorcima šljake koja se danas stvara u TEP. Između dva uzorka (Š1 i Š2) uočene su velike razlike u koncentraciji. Iako su prema dostupnoj literature očekivana akumulacija zagađivala u nesagorivom, otpadnom materijalu, uzimajući u obzir činjenicu da TEP koristi čiste ugljene (EKONERG d.o.o., 2011), ovaj rezultat je viši od očekivanog.

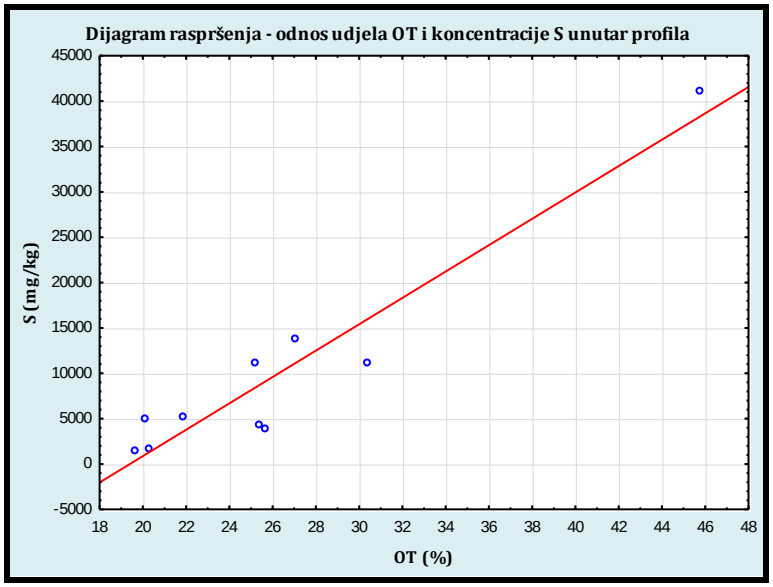
6.3. Odnos raspodjele sumpora i PAH-ova prema kemijskim svojstvima tla

U *Tablici 12* prikazani su rezultati korelacijske analize između analiziranih parametara. U ovoj analizi korišten je Kendall Tau korelacijski koeficijent.

Tablica 12. *Rezultati korelacijske analize između istraživanih parametara*

	PAH	OT	pH	CEC	$CaCO_3$	S
PAH	1					
OT	**0,42**	1				
pH	0,07	-0,28	1			
CEC	-0,32	-0,13	-0,15	1		
$CaCO_3$	0,18	-0,12	**0,43**	-0,19	1	
S	**0,60**	**0,55**	0,10	**-0,38**	0,26	1

Uspoređujući srednje vrijednosti OT među grupama može se vidjeti trend laganog pada organske tvari s udaljavanjem od TE, koji je mnogo jače izražen među uzorcima profila. Uzorak najbliži TE Plomin (19A) bio je izložen konstantnom utjecaju donosa ugljene prašine s otvorenog odlagališta te taloženju lebdećeg pepela iz zraka. Stoga ne čudi što je upravo u ovom uzorku izmjeren uvjerljivo najveći udio OT, na koji ukazuje i izrazito crna boje ovog uzorka uočena tijekom uzorkovanja *(Balaceanu et al., 2010) (Slika 12).* Značajan utjecaj TE Plomin na povišene udjele organske tvari pokazuje značajna pozitivna korelacija sa sumporom *(Tablica 12) (Slika 26).*



Slika 26. *Dijagram raspršenja - odnos udjela organske tvari i koncentracije sumpora unutar profila*

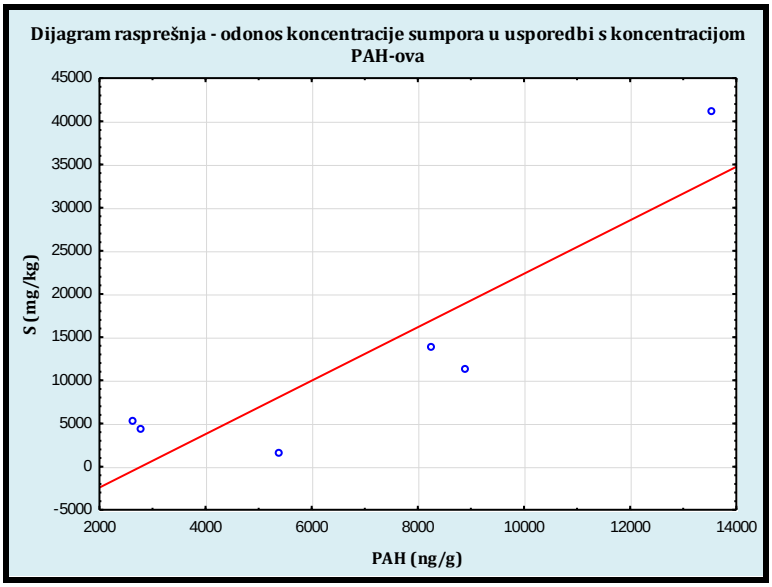
Iz literature je poznato da se većina mase čestice pepela sastoji od sumpornih spojeva i elemenata u tragovima iz ishodišnog ugljena *(EH&E, 2011; Smołka-Danielowska, 2006).* Stoga se za udio ugljene prašine i pepela u ukupnoj organskoj tvari okvirno može uzeti udio sumpora u tlu, uz pretpostavku da je da je sumpor

dominantno antropogenog porijekla *(Pongrac, 2013; Velić, 2014).* Relativan udio ugljene prašine i pepela u uzorcima unutar JZ profila prikazan je OT/S omjerom *(Tablica 13).* Izračunati omjeri se s udaljavanjem povećavaju što još jednom ukazuje da je za onečišćenje tala sumporom i ugljenom prašinom odgovorna TE Plomin.

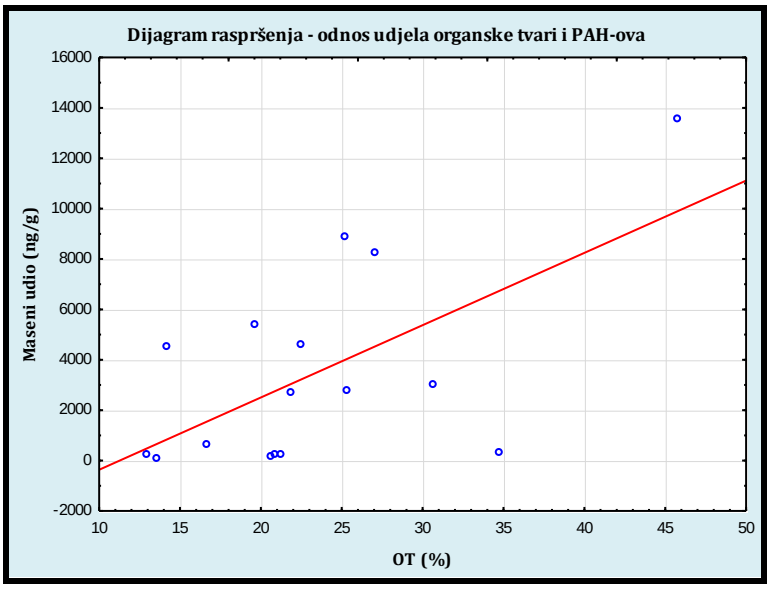
Tablica 13. *Omjer masenog udjela organske tvari i sumpora u uzorcima profila*

Uzorak	OT/S
19A	0,0011
20A	0,0027
21A	0,0023
22A	0,0020
23A	0,0042
24A	0,0059
25A	0,0065
26A	0,0137
27A	0,0120
28A	0,0042

Osim između sumpora i organske tvari, statističkom analizom je potvrđena i pozitivna korelacija između koncentracija sumpor i PAH-ova *(Slika 27)* te PAH-ova i udjela organske tvari *(Slika 28) (Tablica 12).* Dijagrami raspršenja pokazuju linearan odnos između analiziranih parametara što ukazuje na jedan, dominantan izvor emisije sumpora, PAH-ova i ugljene prašine i pepela na istraživanom području – TE Plomin.



Slika 27. *Dijagram raspršenja - odnos koncentracije sumpora i koncentracije PAH-ova unutar profila*



Slika 28. *Dijagram raspršenja - odnos udjela organske tvari i koncentracije PAH-ova unutar profila*

Rasponi pH mjerenih uzoraka nalaze se između 6 i 8, ali većina uzoraka pokazuje lužnata svojstva. Iz dobivenih vrijednosti nije uočen trend promijene pH u odnosu na koncentracije sumpora i PAH-ova. To potvrđuje i neznatna pozitivna korelacija rezultata pH s koncentracijom sumpora (+0,10) i koncentracijom PAH-ova (+0,07) u tlu *(Tablica 12)*. Glavni razlog varijacija pH među uzorcima je podloga na kojoj su se razvila istraživana tla. Gotovi svi uzorci uzeti su na karbonatnoj podlozi koja djeluje kao pufer i smanjuje kiselost tla što pokazuje i statistički značajna pozitivna korelacija između pH tla i udjela karbonata *(Tablica 12).*

S obzirom da organsku tvar karakterizira visok udio ugljene prašine i pepela koji imaju mali CEC, među uzorcima s velikim udjelom OT, ali i visokih koncentracija sumpora i PAH-ova očekivane su niže vrijednosti CEC-a. Korelacijske analize *(Tablica 12)* pokazale su da između OT i CEC-a postoji negativna korelacija, ali ona nije statistički značajna. Ako se gledaju samo uzorci unutar JZ profila, tada je negativna korelacija nešto veća, ali i dalje nedovoljna da bi se proglasila značajnom. Između sumpora i CEC uočena je značajna negativna korelacija (-0,38), dok s -0,32 korelacija između PAH-ova i CEC-a nije statistički značajna. Ovo ukazuje na slab utjecaj TE Plomin na CEC istraživanih tala.

Za udio karbonata u tlu također nije potvrđena značajna korelacija s onečišćujućim parametrima (Tablica 12). U ovom radu analizirana su samo površinska tla do 15 cm dubine. Poznato je da iz površinskog A horizonta dolazi do ispiranja topivi mineralnih čestica, između ostalog i kalcijevih kationa, što je utjecalo na nizak udio karbonata u istraživanim uzorcima.

6.4. Citotoksični i genotoksični potencijal tla

Citotoksični potencijal eluata uzoraka tla oko TE Plomin istražen je ispitivanjem utjecaja na CCO stanice, uspostavljene iz stanice jajnika soma. Stanice su tretirane eluatima u rasponu volumnih udjela od 5% do 30% (v/v). Iz rezultata *(Slika 19)* je vidljivo da najveći citotoksični učinak na stanice ribe imao uzorak najbliži TE Plomin, 19A. Uzorak MD, koji predstavlja čisti kontrolni uzorak uzet na udaljenosti većoj od 10 km, nije pokazao citotoksična svojstva.

Rezultati komet-testa napravljenog na stanicama ribe ukazuju na povišene srednje vrijednosti promatranih parametra u uzorcima tretiranim eluatima plominskih tala u odnosu na negativne kontrole. Ali, dobivena odstupanja od srednje vrijednosti intenziteta repa u tretiranim stanicama su relativno niska i ne ukazuju na postojanje genotoksičnih svojstava. Iz rezultata repa kometa dobivenih za uzorak 19A10 vidljive su srednje vrijednosti udjela DNA veće od 5% što ukazuje na postojanje genotoksičnog potencijala za uzorak 19A.

7. ZAKLJUČAK

U ovom radu analizirana su kemijska svojstva tla, koncentracije sumpora i PAH-ova u tlu te citotoksični i genotoksični potencijal tla, s ciljem utvrđivanja utjecaja dugogodišnjeg rada TE na okoliš.

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.

Ukupna koncentracija PAH-ova u tlima oko TE Plomin također je vrlo visoka te je detektirano svih 16 nesupstutuiranih PAH-ova koje preporuča EPA. Usporedba sa zakonskom regulativom i dostupnom literaturom pokazala je da je tlo u blizini TE Plomin značajno zagađeno PAH-ovima. Nešto je povoljnija situacija ako se promatra opterećenje tla benzo(a)pirenom. Pomoću karakterističnih omjera pojedinih PAH-ova analizirano je njihovo porijeklo. Rezultati su ukazali na značajnu prisutnost PAH-ova porijeklom iz neizgorenog ugljena i ugljene prašine te u manjoj mjeri pirolitičkih PAH-ova nastalih sagorijevanjem ugljena na visokim temperaturama.

Iz raspodjele sumpora i PAH-ova u okolici TE Plomin vidljivo je da su najviše koncentracije oba zagađivala zabilježene u neposrednoj blizini TE što jasno ukazuje da su uočene povišene koncentracije povezane s emisijama iz TE Plomin. U uzorku najbližem TE Plomin (19A) izmjerena je koncentracija sumpora od 41084,8 mg/kg, te ukupna koncentrcija PAH-ova od 13535 ng/g. Udaljavanjem od postrojenja koncentracije se postepeno smanjuju te na udaljenosti većoj od 10 km (MD) poprimaju višestruko niže vrijednosti (koncentracija sumpora iznosi 360,5 mg/kg, a koncentracija PAH-ova 31 ng/g.). Trend smanjenja koncentracija istraživanih zagađivala s povećanjem udaljenosti je posebno vidljiv duž 1000 m profila položenog u smjeru dominantnih zračnih strujanja (JZ). Statističkom obradom podataka prema položaju lokacija nedvojbeno je potvrđen utjecaj dominantnih zračnih strujanja na raspodjelu sumpora i PAH-ova.

Usporedba rezultata dobivenih u ovom radu s dostupnom literaturom i zakonskim propisima ukazuje da je utjecaj TE Plomin na okoliš, posebno na kvalitetu

tla u blizini postrojenja, značajan na što je posebno utjecalo skladištenje i sagorjevanje ugljena relativno loše kvalitete.

8. POPIS LITERATURE

Achten, C. i Hofmann, T. (2008): Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coal – A hardy recognized source of environmental contamination. Science of the Total Environment, 407, 2461-2473 str.

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

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

Bandowe, B.A.M., Shukurov, N., Kersten, M. i Wilcke, W. (2010): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their oxygen-containing derivates (OPAHs) in soils from the Angren industrial area, Uzbekistan. Environmental Pollution, 158, 2888-2899 str.

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

Blumer, M. (1976): Polycyclic Aromatic Compounds in the Nature. Scientific American, 243, 35-45 str.

Bruzzoniti, M.C., Sarzanini, C. i Fungi, M. (2010): Determination of EPA's priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking waters by solid phase extraction – HPLC. Analytical Methods, 2, 739-745 str.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) (1999): Canadian environmental quality guidelines.

Cicek, A. i 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 str.

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 str.

Environmental Health & Engineering (EH&E) (2011): Emissions of hazardous air pollutants from coal-fired power plants. EH&E Report 17505. 39 str.

Ernečić, G. (2014): Masena aktivnost radionuklida u tlu u okolici Termoelektrane Plomin i procjena izloženosti terestričkom gama zračenju. Diplomski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 75 str.

Ernečić, G., Lovrenčić Mikelić I. i Medunić, G. (2014): Distribution of ^{226}Ra in the surface soil in the vicinity of thermal power plant Plomin (Croatia). Acta Mineralogica-Petrographica. Abstract Series, 8, 28-28 str.

FAO (2006): Guidelines for soil description. 4th edition. Food and agriculture organizationof the United Nations. Rim. 97 str.

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

Garrels, R.M. i Christ, C.M. (1965): Solutions, minerals, and equilibria. Harpers' Geoscience Series. Harper and Row. New York. 450 str.

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

Hofmann, T. i Achten, C. (2009): Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals - A hardly recognized source of environmental contamination. Science of the total environment, 407, 2461-2473 str.

Holoubek, I., Kočan, A., Holoubek, I., Hilscherova, K., Kohoutek, J., Falandysz, J. i Roots, O. (2000): Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Compounds in Central and Eastern Europe - Hot Spots. Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju, 52, 239-251 str.

Jakšić, M. (1996): Spektroskopija s protonskim snopom. Godišnji izvještaj Instituta „Ruđer Bošković", 26-34 str.

Jakšić, M. (2001): Karakterizacija novih materijala i sklopova ionskim snopovima iz akceleratora. 17. ljetna škola mladih fizičara, Jelsa, 17. – 23. lipnja 2001. 9 str.

Keating, M. (2001): Cradle to Grave: The Environmental Impacts from Coal. Clean Air Task Force. 9 str.

Klinčić D. i Herceg Romanić S. (2010): Kemijske metode određivanja hidroksiliranih metabolita policikličkih aromatskih ugljikovodika i poliklorbifenila u biološkome materijalu. Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju, 62, 77-89 str.

Komlenović, N., Mayer, B. i Rastovski, P. (1990): Opterećenost kulture crnog bora *(Pinus nigra* Arn.) na području Istre sumporom i teškim metalima. Šumarski List, CXIV, 451-461 str.

Levy, I.J. i Spengler, D.J. (2002): Modeling the Benefits of Power Plant Emission Controls in Massachusetts. Journal of the Air & Waste Management Association, 52:1, 5-18 str.

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

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

Lundstedt, S., Haglund, P. i Orberg, L. (2003): Degradation and formation of polycyclic aromatic compounds during bioslurry treatment of an aged gasworks soil. Jurnal of Environmental Toxicological Chemistry, 22, 1413-1420.

Maliszewska-Kordybach, B., Smreczak, B. i Klimkowicz-Pawlas, A. (2009): Concentrations, sources, and spatial distributions of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland. Science of the Total Environment, 407, 3746-3753 str.

Marović, G., Senčar, J., Bronzović, M., Franić, Z. i Kovač, J. (2006): Otpad vezan uz proizvodnju električne energije i proizvodnju mineralnih gnojiva. Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju, 57, 333–338 str.

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

Medunić, G., Božićević Mihalić, I., Kopjar, N., Gaurina Srček, V., Cuculić, V., Oreščanin, V (2014): Sulphur soil pollution caused by a coal-fired power plant (Plomin, Croatia). DUST2014 – 1st International Conference on Atmospheric Dust – Italy. 276-276 str.

Mikac, I, Fiket, Z, Terzić, S, Barešić, J, Mikac, N, Ahel, M. (2011): Chemical indicators of anthropogenic impacts in sediments of the pristine karst lakes. Chemosphere, 84(8), 1140-1149.

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

Mishra, C.U. (2004): Environmental impact of coal industry and thermal power plants in India. Journal of Environmental Radioactivity, 72, 35-40 str.

Mohorović, L. (2004): First two months of pregnancy – critical time for preterm delivery and low birthweight caused by adverse effects of coal combustion toxics. Early Human Development, 80, 115-123 str.

Muntean, N., Muntean, E., Duda, M. i Alhafez, L. (2013): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils. ProEnvironment, 6, 407-410 str.

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

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

Oreščanin, V., Nađ, K., Bartolinčić, A. i Valković, V. (2009): Chemical Profile of Plomin Bay Sediments. Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju, 60, 281-287 str.

Pia, M.G., Weidenspointnerm G., Augelli, M., Quintieri, L., Saracco, P., Sudhakar, M. i Zoglauer, A. (2009): PIXE Simulation With Geant4. IEEE Transactions on Nuclear Science, 56, 3614-3649 str.

Pongrac, P. (2013): Geokemijske i mineraloške značajke tehnogenih i smeđih tala u blizini termoelektrane "Plomin". Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 148 str.

Potočić, N. i Seletković, I. (2001): Utvrđivanje jačine depozicije sumpora na području Istre bioindikacijom. Šumarski List, CXXV, 487-494 str.

Prohić, E., Hausberger, G. i Davis, J.C. (1997): Geochemical patterns in soils of the karst region, Croatia. Journal of Geochemical Exploration, 60, 139 – 155 str.

Prohić, E. i Miko, S. (1998): Distribution of selected elements in soils in the vicinity of coal burning power plant ''Plomin'', Istria, Croatia. Erdwissenschaftliche Aspekte des Umweltschutzes, Tagungsband, U: Sauer, D. (ur.): Österriechisches Forschungs - und Prüfzentrum Arsenal Ges. m. b., Beč. 319 – 324 str.

Pucić, I. (2005): Modificiranje i analiza polimera primjenom ionizirajućeg zračenja. Polimerni materijali i dodatci, Zagreb, 17-18. studenoga 2005. 11 str.

Shamshad, A., Fulekar, M.H. i Bhawana, P. (2012): Impact of Coal Based Thermal Power Plant on Environment and its Mitigation Measure. International Research Journal of Environment Sciences, 1(4), 60-64 str.

Skoog, W. H. (1999): Osnove analitičke kemije. Školska knjiga. Zagreb. 951 str.

Smølka-Danielowska, D. (2006): Heavy Metals in Fly Ash from a Coal-Fired Power Station in Poland. Polish Journal of Environmental Studies, 15(6), 943-*946 str.*

Šikić, D., Polšak, A. i Magaš, N. (1969): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Labin (L33-101). Institut za geološka istraživanja Zagreb. Savezni geološki zavod Beograd.

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 str.

Škorić, A. (1981): Tla Istre. U: Ekl, V. (ed.): Liburnijske teme, 4, 170-174 str.

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

Tomić, A. (1981): Problem opskrpe vodom prostora Istre. U: Ekl, V. (ed.): Liburnijske Teme, Knjiga 4, 78-89 str.

UNEP/IOC/IAEA (1992): Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies, 20, 78 str.

Valković, V., Makjanić, J., Jaksić, M., Popović, S., Bos, J.J.A., Vis D.R., Wiederspahn, K. i Verheul, H. (1984): Analysis of fly ash by X-ray emissions spectroscopy and proton microbeam anlysis. Fuel, 63, 1357 – 1362 str.

Van Metre, P.C., Mahler, J.B. i Furlong, T.E. (2000): Urban Sprawl Leaves Its PAH Signature. Environmental Science & Technology, 34, 4064-4070 str.

Van Zuydam, C.S. (2007): Determination of polycyclic hydrocarbons (PAHs) resulting from wood storage and wood treatment facilities for electricity transmission in Swaziland. Master's Thesis. 123 str.

Velić, A. (2014): Utjecaj termoelektrane Plomin na geokemijske karakteristike tla. Diplomski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 79 str.

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

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

Wagener, A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J.M. i Scofield, A. (2010): Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. Marine Chemistry, 121, 67-79 str.

Weaver, C.E. (1989): Clays, muds and shales. Elsevier. Amsterdam. 818 str.

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

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

World Coal Association (2012.b): Coal Matters: 2/Global Availability of Coal. 4 str.

Internet izvori:

- *http://istra.lzmk.hr (05.08.2014)*
- *http://www.uvm.edu (12.08.2014)*
- *http://www.hep.hr (21.10.2014)*
- *http://www.hgi-cgs.hr (08.12.2014)*

9. PRILOZI

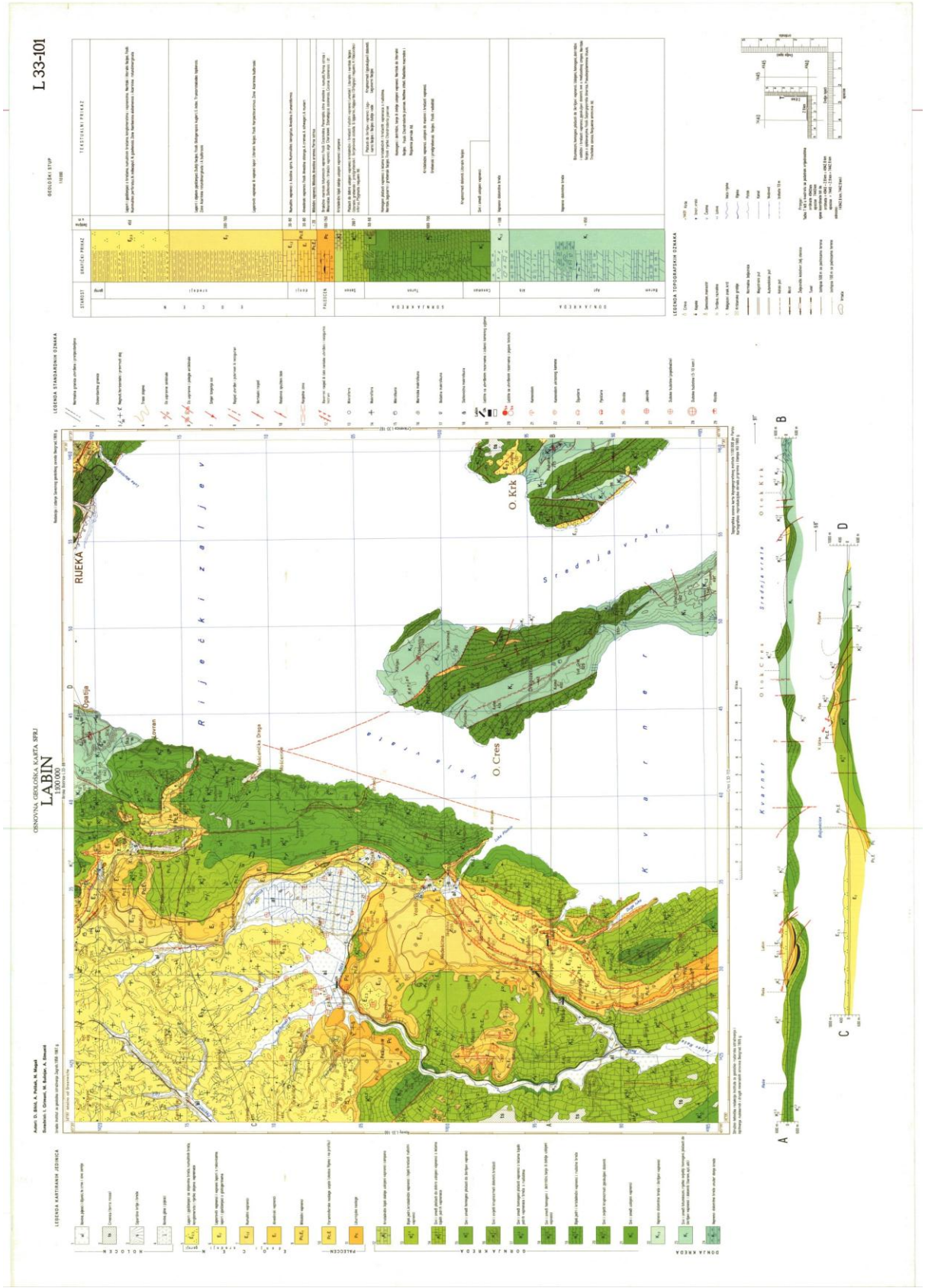
Prilog 1. Karakteristike različitih vrsta ugljena

KARAKTERISTIKE	ANTRACIT	BITUMINOZNI UGLJEN	SUBBITUMINOZNI UGLJEN	LIGNIT
Toplinska vrijednost (BTU/lb)	15	11 - 15	8 - 13	4 - 8
Sumpor (%)	< 1	3 - 10	< 1	< 1
Arsen (lb/10^9 BTU)	N	0,500	0,100	0,300
Berilij (lb/10^9 BTU)	N	0,110	0,030	0,200
Kadmij (lb/10^9 BTU)	N	0,030	0,010	0,060
Klor (lb/10^9 BTU)	N	35,000	2,700	24,000
Krom (lb/10^9 BTU)	N	1,100	0,400	2,200
Olovo (lb/10^9 BTU)	N	0,600	0,200	1,000
Mangan (lb/10^9 BTU)	N	1,800	1,300	20,000
Živa (lb/10^9 BTU)	N	0,007	0,006	0,030
Nikal (lb/10^9 BTU)	N	0,900	0,400	1,200

Prilog 2. Fizikalno – kemijska svojstva PAH-ova *(izvor: Bathi, 2007)*

PAH-ovi	**Formula**	**Topljivost u vodi (mg/l)**	**LogKow**	**LogKoc**	**Tlak pare (mm Hg)**	**Henry-eva**
N	$C_{10}H_8$	30,0000	3,25	3,20	8,20 x 10^{-1} (25°C)	4,50 x 10^{-3}
F	$C_{13}H_{1'0}$	1,68000 - 1,98000	4,18	3,86	3,20 x 10^{-4} (20°C)	1,00 x 10^{-4}
Phe	$C_{14}H_{10}$	1,20000	4,45	4,15	6,80 x 10^{-4} (25°C)	2,56 x 10^{-5}
A	$C_{14}H_{10}$	0,07600	4,07	4,15	1,70 x 10^{-5} (25°C)	1,77 x 10^{-5}
Fl	$C_{16}H_{10}$	0,20000 - 0,26000	4,90	4,58	5,00 x 10^{-6} (25°C)	6,50 x 10^{-6}
Py	$C_{16}H_{10}$	0,07700	4,88	4,58	2,50 x 10^{-8} (25°C)	1,14 x 10^{-5}
BaA	$C_{18}H_{12}$	0,01000	5,61	5,30	2,20 x 10^{-8} (20°C)	1,00 x 10^{-6}
Ch	$C_{18}H_{12}$	0,00280	5,16	5,30	6,30 x 10^{-7} (25°C)	1,05 x 10^{-6}
Bbfl	$C_{20}H_{12}$	0,00120	6,04	5,74	5,00 x 10^{-7} (25°C)	1,22 x 10^{-5}
BaPy	$C_{20}H_{12}$	0,00230	6,06	6,74	5,60 x 10^{-9} (25°C)	4,90 x 10^{-7}
IcdPy	$C_{22}H_{12}$	0,06200	6,58	6,20	10^{-11} - 10^{-6} (20°C)	6,95 x 10^{-8}
DBahA	$C_{22}H_{14}$	0,00050	6,84	6,52	1,00 x 10^{-10} (20°C)	7,30 x 10^{-8}
BghiPe	$C_{22}H_{12}$	0,00026	6,50	6,20	1,03 x 10^{-10} (25°C)	1,44 x 10^{-7}

Prilog 3. Osnovna geološka karta SFRJ - List Labin



Prilog 4. Slike uzorkovanja iz travnja 2013. *(A. Velić, 2014)*

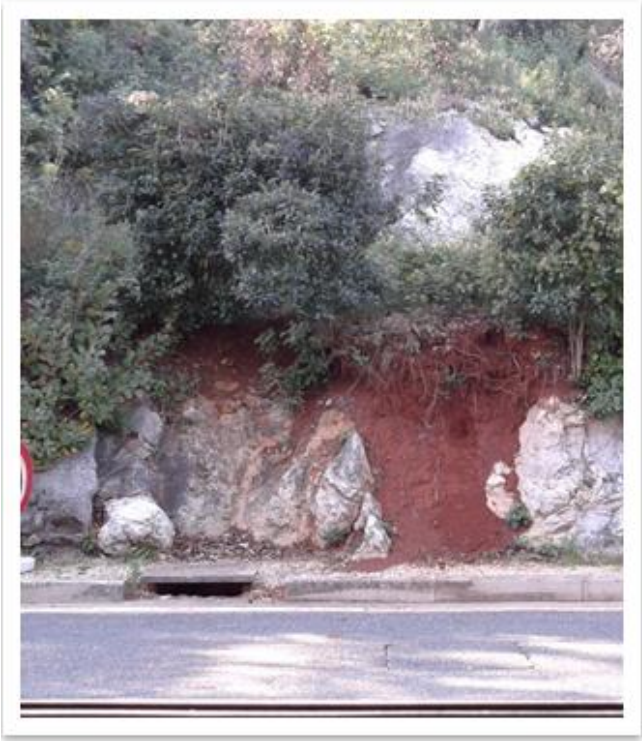
Točka 4A – 1 km od TE Plomin

Točka 7A – 5 km od TE Plomin

Točka 17A – 10 km od TE Plomin

Točka 19A – Profil (JZ kvadrant)

Prilog 5. Slike uzorkovanja iz listopada 2014 *(B. Bertović)*



Kontrolni uzorak MD

Kontrolni uzorak K1

Točka OŠ – nekadašnje odlagalište šljake iz TE Plomin

Prilog 6. Rezultati komet-testa provedenog na CCO stanicama

Uzorak	Vrijednost	Dužina repa kometa	Intenzitet repa	Repni
	Sred.vr.±SE	12,94±0,17	0,99±0,12	0,07±0,01
Negativna kontrola	Medijan	12,5	0,08	0
	Min-max	9,58-20,83	0-8,45	0-6,04
	Sred.vr.±SE	31,62±0,77	24,95±0,96	3,38±0,16
Pozitivna kontrola	Medijan	31,67	24,42	2,91
	Min-max	11,67-81,25	0,01-49,00	0-13,55
	Sred.vr.±SE	16,31±0,36	4,43±0,48	0,37±0,04
K5	Medijan	14,58	1,22	0,09
	Min-max	10,00-40,42	0-33,46	0-3,46
	Sred.vr.±SE	17,75±0,52	4,45±0,48	0,39±0,04
MD	Medijan	15,42	0,98	0,1
	Min-max	8,33-47,08	0-32,22	0-2,71
	Sred.vr.±SE	15,35±0,32	2,32±0,29	0,18±0,02
6A	Medijan	14,17	0,39	0,02
	Min-max	8,75-30,00	0-28,50	0-1,97
	Sred.vr.±SE	15,75±0,37	4,08±0,49	0,35±0,05
16A30	Medijan	14,17	0,91	0,06
	Min-max	8,33-36,67	0-45,28	0-4,81
	Sred.vr.±SE	18,80±0,46	4,32±0,49	0,38±0,05
16A20	Medijan	17,92	0,74	0,05
	Min-max	9,58-40,42	0-35,84	0-4,09
	Sred.vr.±SE	17,41±0,42	4,23±0,51	0,36±0,05
19A20	Medijan	16,25	0,72	0,05
	Min-max	9,58-45,83	0-37,11	0-4,20
	Sred.vr.±SE	15,90±0,34	5,44±0,55	0,44±0,05
19A10	Medijan	14,79	1,74	0,12
	Min-max	9,58-34,58	0-42,36	0-3,82
	Sred.vr.±SE	15,18±0,32	4,36±0,47	0,33±0,04
22A30	Medijan	14,17	1,25	0,09
	Min-max	8,75-31,67	0-39,44	0-3,39
	Sred.vr.±SE	15,59±0,33	3,56±0,36	0,27±0,03
22A20	Medijan	14,17	1,2	0,09
	Min-max	9,17-32,92	0,24,96	0-1,86

Prilog 7. – Karakteristični omjeri koncentracija pojedinih PAH-ova (ng/g)

Uzorak	LMW/∑PAH [1]	Fl/Fl+Py	BaA/BaA+Ch	IcdPy/IcdPy+BghiPe
1A	0,58	0,46	0,46	0,43
2A	0,33	0,46	0,55	0,14
3A	0,4	0,49	0,53	0,32
4A	0,39	0,53	0,53	0,17
6A	0,54	0,47	0,46	0,39
7A	0,43	0,49	0,53	0,46
8A	0,49	0,44	0,52	0,25
16A	0,26	0,36	0,4	0,47
19A	0,65	0,36	0,21	0,39
21A	0,6	0,38	0,21	0,41
22A	0,58	0,38	0,23	0,41
24A	0,59	0,42	0,36	0,42
26A	0,58	0,46	0,49	0,42
28A	0,69	0,44	0,39	0,42
K5	0,55	0,55	0,41	0,85
MD	0,26	0,47	/	/