

# OPTEREĆENJE OKOLIŠA ISTOČNE HRVATSKE ONEČIŠĆENJEM METALIMA I METALOIDIMA

---

**Bijelić, Lidija**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Medicine Osijek / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Medicinski fakultet Osijek**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:152:125462>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Medicine Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
MEDICINSKI FAKULTET OSIJEK

Lidija Bijelić

„OPTEREĆENJE OKOLIŠA ISTOČNE HRVATSKE ONEČIŠĆENJEM METALIMA I  
METALOIDIMA“

Doktorska disertacija

Osijek, 2020.

Disertacija je izrađena u okviru projekta Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske „Istraživanje dugotrajnih posljedica ratnih zbivanja na zdravlje stanovništva“ (broj projekta: 219-1080315-0288).

Mentor rada: prof. dr. sc. Dinko Puntarić, prim. dr. med., redoviti profesor u trajnom zvanju, Hrvatsko katoličko sveučilište, Ilica 242, Zagreb.

Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Dinku Puntariću, na strpljenju, usmjeravanju i energiji u izradi ove disertacije.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Domagoju Vidosavljeviću, dr. med., koji je svojom nesebičnom pomoći i znanjem dao veliki doprinos u provođenju istraživanja i u izradi disertacije.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Vlatki Gvozdić, dipl. ing., na doprinosu savjetima i iskustvom u izradi ove disertacije.

Zahvaljujem kolegici dr. sc. Dragani Jurić, dipl. sanit. ing., na nesebičnoj potpori.

No, prije svega, zahvaljujem svojoj obitelji na potpori i razumijevanju tijekom svih ovih godina.

Disertacija je posvećena mojim roditeljima Anki Kostelec i Milanu Kostelec, sinu Franu i suprugu Borisu.

Rad sadrži 113 listova.

## Sadržaj:

1. UVOD.....	1
1.1. Osnovna obilježja ispitivanih elemenata.....	5
2. HIPOTEZA .....	18
3. CILJEVI ISTRAŽIVANJA.....	19
4. METODE.....	20
4.1. Geografska i geološka obilježja ispitivanog područja.....	20
4.2. Ustroj istraživanja .....	20
4.3. Prikupljanje, obrada i analiza uzoraka .....	21
4.4. Statistička obrada podataka.....	25
5. REZULTATI.....	26
5.1. Rezultati analize tla.....	26
5.2. Rezultati analize povrća .....	55
5.3. Rezultati analize maslačka .....	56
5.4. Rezultati analiza glavnih komponenti (PCA).....	83
6. RASPRAVA .....	90
6.1. Tlo.....	91
6.2. Povrće.....	92
6.3. Maslačak .....	93
6.4. Usporedba bioloških uzoraka (urina, seruma i kose) s uzorcima tla i maslačaka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu .....	94
7. ZAKLJUČCI.....	95
8. SAŽETAK .....	96
9. SUMMARY .....	97
10. LITERATURA.....	98
11. ŽIVOTOPIS .....	111

Popis korištenih kratica:

CA: rojna analiza (engl. *Cluster Analysis*)

DNK: deoksiribonukleinska kiselina

DU: osiromašeni uranij (engl. *depleted uranium*)

EFSA: Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA – engl. *European Food Safety Authority*)

EU: Europska unija

ICP-MS: spektrometrija masa s induktivno spregnutom plazmom (engl. *Inductively coupled plasma mass spectroscopy*)

JNA: Jugoslavenska narodna armija

MDK: maksimalna dozvoljena koncentracija

PCA: analiza glavnih komponenata (engl. *Principle Component Analysis*)

UN: Ujedinjeni narodi

Ag: srebro

Al: aluminij

As: arsen

Au: zlato

At: astatij

B: bor

Ba: barij

Be: berilij

Bi: bizmut

Ca: kalcij

Cd: kadmij

Ce: cerij

Co: kobalt

Cr: krom

Cs: cezij

Cu: bakar

Dy: disprozij

Er: erbij

Eu: europij

Fe: željezo

Ga: galij

Gd: gadolidij

Ge: germanij

Hf: hafnij

Hg: živa

Li: litij

Mg: magnezij

Mn: mangan

Mo: molibden

Na: natrij

Nb: niobij  
Nd: neodimij  
Ni: nikal  
Os: osmij  
P: fosfor  
Pb: olovo  
Pd: paladij  
Pr: praseodimij  
Pt: platina  
Rb: rubidij  
Re: renij  
Rh: rodij  
Ru: rutenij  
Sb: antimon  
Sc: skandij  
Se: selen  
Si: silicij  
Sm: samarij  
Sn: kositar  
Sr: stroncij  
Ta: tantal  
Te: telurij  
Ti. titan  
Tl: talij  
Tu: tulij  
U: uranij  
V: vanadij  
W: volfram  
Yb: iterbij  
Zn: cink  
Zr: cirkonij

## 1. UVOD

Regija istočne Hrvatske, omeđena rijekama Savom, Dravom i Dunavom, od 1991. do 1995. godine, tijekom Domovinskog rata, pretrpjela je sistematsko i neselektivno napadanje civilnog stanovništva, sela i gradova, poljoprivrednog zemljišta, šumskih i vodnih resursa. U vrijeme rata, udarima topovskog i tenkovskog oruđa, napadima vojnim zrakoplovima i prodorom vojnika tzv. Jugoslavenske narodne armije (JNA) i paravojskih postrojbi, svakodnevno se taložio materijal nepoznatog sastava i količina u tlu, u vodama te u biljnom raslinju istočne Hrvatske, a posljedično lancem prehrane i kod životinja i ljudi. Uz ljudske žrtve (ranjene i poginule) prave posljedice na okoliš nisu poznate, a osobito je teško raditi predviđanja kakve sve posljedice stanovnici tog područja mogu očekivati. Stanovništvo ovih krajeva ima uz opravdane sumnje potrebu doznati pravo stanje stvari, osobito danas, s odmakom vremena. Uz ostalo, i po pitanju onečišćenja okoliša metalima i metaloidima. Publicirani su znanstveni radovi o rastu pojavnosti malignoma u ratnim područjima susjednih zemalja (1,2). U Turskoj postoji regija s korelacijom, povezanosti teških metala i pojave gastrointestinalnih tumora (3). U literaturi se navodi da su kobalt i antimoni genotoksični i kancerogeni elementi (4). Voda kontaminirana arsenom povezuje se s pojavom kroničnih bolesti u Indiji (5), te većoj izloženosti arsenu u vodi za piće u istočnoj Hrvatskoj (6). Osiromašeni uranij i njegove posljedice na ljudsko zdravlje istraživani su u Bosni i Hercegovini (7) te na veteranima iz Danske koji su sudjelovali u akcijama Ujedinjenih naroda (UN) u periodu od 1992. do 2001. godine na području Balkana (8). Sustavno istraživanje opterećenosti metalima i metaloidima na ovim prostorima poslije rata nije provedeno, premda je publiciran određen broj radova koji su jednokratnim mjerenjima kod ljudi (kosa, urin, serum) i u sastavnicama okoliša (voda, tlo, povrće, samoniklo jestivo bilje) pokušali procijeniti posljedice ratnih djelovanja (9-22).

U svjetskoj literaturi industrijalizacija se povezuje s djelovanjem na ljudsko zdravlje kroz izloženost teškim metalima u Njemačkoj (23), u Northeastu u Americi (24) te kroz agrikulturne djelatnosti u Gani (25) i u Nepalju (26). Razmatrano je i koliko metali u onečišćenom tlu kod trudnih žena predstavljaju rizik male porođajne težine djeteta (27). Tlo, voda i povrće kontaminirano metalima u Pakistanu (28), riba kontaminirana metalima u Meksiku (29), endemska područja u Arizoni gdje se navodi rizik konzumacije onečišćenog povrća arsenom iz vlastitih vrtova (30), sve su to osnova i podloga da se detaljnije provedu znanstvena istraživanja onečišćenja koja nam prijete ili su već nastala. Posljednjih nekoliko desetljeća javnost je postala osobito senzibilizirana za pitanja ekologije i zaštite okoliša, pri čemu je ojačala svijest ljudi o



tome da degradacija okoliša bitno utječe na ljudsko zdravlje. Dugoročno, za očuvanje i unapređenje zdravlja populacije potreban je zdrav globalni ekosustav (31).

Nekoliko doktorskih disertacija tek je dijelom obuhvatilo u istočnoj Hrvatskoj posljedice onečišćenja metalima i metaloidima u vodi za piće, tlu, povrću i samoniklom bilju te biološkim tkivima, provedenih u okviru projekta Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske „Istraživanje dugotrajnih posljedica ratnih zbivanja na zdravlje stanovništva“ (broj projekta: 219-1080315-0288) (32-35). Objavljeni su radovi iz središnje Hrvatske koji detektiraju metale u prehrambenim namirnicama (36-40). No, svi takvi znanstveni radovi u Europi i u svijetu su smjernice (41-48) da se javnozdravstveno detektiraju potencijalne opasnosti i dugoročno utječe na smanjenje zdravstvenih rizika, kroz okolišne faktore na populaciju istočne Hrvatske.

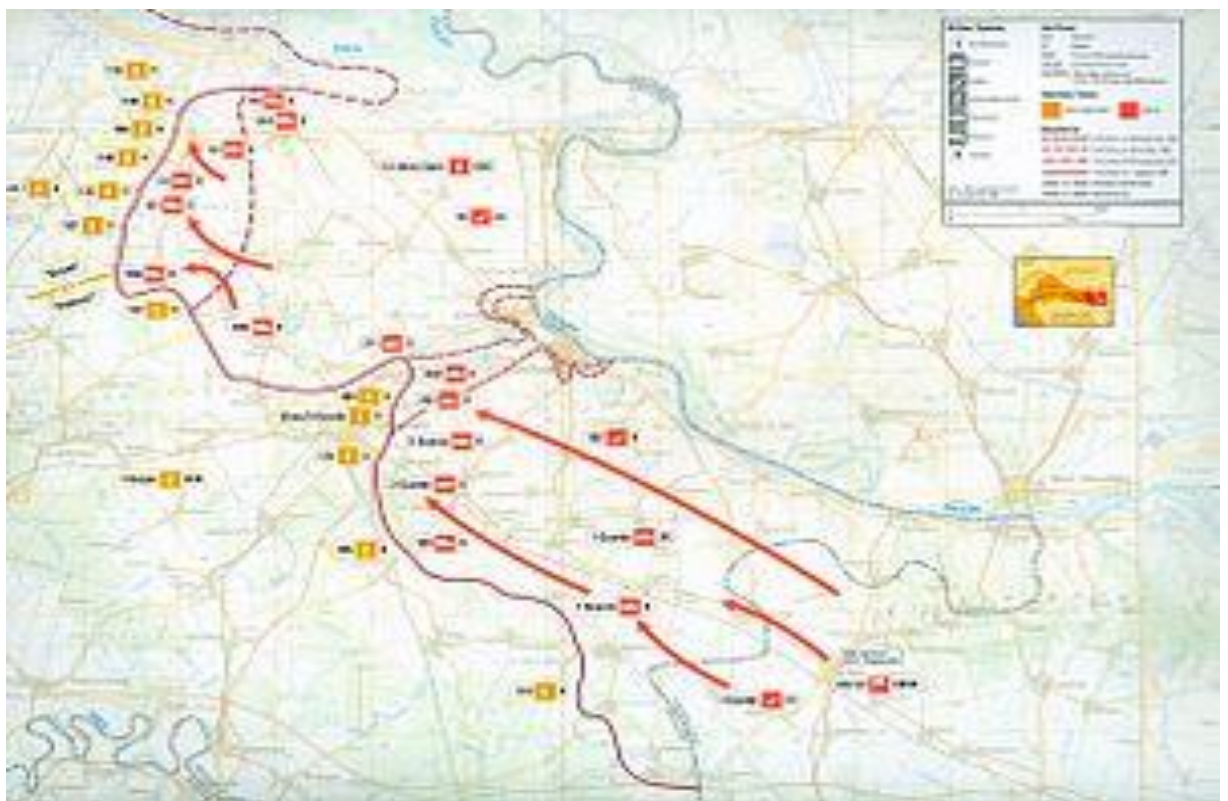


Slika 1.1. Gestrateški položaj istočne Hrvatske

Dostupno na adresi: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Slavonija#/media/File:Slavonia.svg>

Datum pristupa: 5. 4. 2019.

Istočna Hrvatska bila je prvi dio Hrvatske i cijelog prostora bivše države zahvaćen ratnim razaranjima na području bivše Jugoslavije, u ljeto 1991. godine, napadom na grad Vukovar (Slike 1.1. i 1.2.). Neprijateljske snage, uključujući srpske paravojne postrojbe i JNA, bile su višestruko brojnije i tehnički nadmoćnije. Na širem području Vukovara, odnosno na području istočne Slavonije i zapadnoga Srijema osnovano je posebno zapovjedništvo koje je počelo djelovati 21. srpnja 1991. godine kao Stožer za obranu Slavonije i Baranje, a poslije kao Zapovjedništvo Operativne zone Osijek (49). Republika Hrvatska (RH) postala je međunarodno priznata država 15. siječnja 1992. godine, u tijeku Domovinskog rata, i dok je gotovo trećina zemlje bila pod okupacijom. Temeljni (Erdutski) sporazum o istočnoj Slavoniji, Baranji i zapadnom Srijemu, koji je omogućio mirnu reintegraciju tog dijela Hrvatske, potpisan je 12. 11. 1995. u Erdutu i u Zagrebu. Sporazum je označio početak dvogodišnje prijelazne uprave UN-a tijekom koje su mirnim putem u ustavno-pravni poredak RH vraćeni preostali privremeno okupirani dijelovi Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Na svoje tada priznate granice Hrvatska je izašla tek po završetku mirne reintegracije istočne Slavonije i Podunavlja, 15. siječnja 1998. godine, odnosno nakon sedam dugih godina od početka rata te nakon višegodišnje okupacije. Mirna reintegracija hrvatskog Podunavlja, te postizanje mira u tom dijelu Europe, omogućili su obnovu te povratak prognanika i izbjeglica (49-51).



Slika 1.2. Karta borbenih djelovanja u istočnoj Slavoniji od rujna 1991. do siječnja 1992. Dostupno na adresi: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Map\\_3\\_-\\_Croatia\\_-\\_Eastern\\_Slavonia,\\_September\\_1991-January\\_1992.jpg](https://hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Map_3_-_Croatia_-_Eastern_Slavonia,_September_1991-January_1992.jpg). Datum pristupa: 23. 3. 2019.

JNA i ostale neprijateljske postrojbe koristile su u istočnoj Hrvatskoj u periodu od 1991. do 1995. godine različita borbena sredstva, uglavnom, koliko je poznato, samo konvencionalna. Ipak, premda ne u potpunosti poznatog sastava, mehanizma nastanka i koncentracija, tijekom ratnih djelovanja, održavanja te u svrhu popravaka i obnavljanja oružja i opreme, tada i općenito kod konvencionalne ratne tehnike i djelovanja, razvija se čitav niz metala i metaloida. Uz ostale, razvijaju se i ovi metali i metaloidi: aluminij (Al), arsen (As), bor (B), kalcij (Ca), kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), željezo (Fe), živa (Hg), litij (Li), magnezij (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikal (Ni), olovo (Pb), antimon (Sb), selen (Se), kositar (Sn), stroncij (Sr), talij (Tl), uranij (U), vanadij (V), cink (Zn) (32-35,52).

U svrhu procjene i analize rizika od izloženosti nekom štetnom čimbeniku okoliša, neovisno o osnovnom uzroku i o mehanizmu nastanka, razlikuje se:

1. Monitoring okoliša čiji je cilj utvrđivanje kemijskih čimbenika u okolišnim uzorcima (zrak, voda, tlo, poljoprivredni proizvodi, samoniklo bilje i sl.).
2. Biomonitoring ili biološki odnosno humani monitoring, koji je tehnika direktnog određivanja ljudske izloženosti kemijskom čimbeniku pri čemu se utvrđuju vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima (krv, serum, kosa, urin...) (53).

### 1.1. Osnovna obilježja ispitivanih elemenata

Kemijski se elementi prema fizikalnim i kemijskim svojstvima dijele na: metale, metaloide (polumetale) i nemetale. Najveći broj elemenata, od 1. do 13. skupine, pripada metalima. Na desnom su kraju periodnoga sustava nemetali, a granicu među njima čine metaloidi (polumetali): bor, silicij, germanij, arsen, antimon, selenij, telurij i astat. Nemetali su dušik, kisik, fluor, klor, vodik i svi elementi 18. skupine, svi odreda plinovi. Osim prve periode, koja započinje vodikom, sve ostale periode započinju alkalijskim elementom, metalom, a završavaju nemetalom, plemenitim plinom. Općenito, metalni značaj elemenata u periodu slabi slijeva nadesno, a u skupini jača odozgo prema dolje. Nemetalni značaj mijenja se u suprotnim smjerovima.

Od 113 poznatih elemenata, 89 su metali, 7 su metaloidi (polumetali), a 17 nemetali (Slika 1.3.). Svojstva metala su krutost, kovnost, visoki stupanj refleksije, čvrstoća, sposobnost deformacije, električna i toplinska provodljivost. Metaloidi (polumetali) čine prijelaz između metala i nemetala, ponašaju se poput nemetala, ali mogu provoditi električnu struju (B, Si, Ge, As, Sb, Te, At). Metali i metaloidi (polumetali) su prisutni u cjelokupnom ekološkom sustavu u koji dospijevaju iz prirodnih izvora i ljudskim djelovanjima. Njihov raspored prikazan je unutar periodnog sustava elemenata.

Opterećenje okoliša metalima i metaloidima antropogenog podrijetla može biti posljedica blizine industrijskih pogona, odlagališta otpada, velikih prometnica, agrikulturne djelatnosti i ratnih zbivanja. Poremećaji zdravlja nastaju pri manjku ili povećanju kemijskih elemenata u organizmu. Metali se nalaze u aktivnim mjestima enzima i molekula. Pojedini metali i metaloidi (polumetali) povezuju se s akutno toksičnim, karcinogenim, imunogenim, teratogenim, spermiotoksičnim, nefrotoksičnim, neurotoksičnim, genotoksičnim i alergogenim učincima. Metali i metaloidi (polumetali) su prisutni u cjelokupnom ekološkom sustavu u koji dospijevaju iz prirodnih izvora i ljudskim djelovanjima te zbog navedenih rizika za zdravlje populacije Europske unije (EU), česte su provedbe biomonitoringa u svrhu istraživanja izloženosti štetnim ekološkim čimbenicima (54-59).

# PERIODNI SUSTAV ELEMENATA

<http://www.periodni.com/hr>

**PERIODNI SUSTAV ELEMENATA**

SKUPINA IUPAC: I, II, IIIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, VIIIIB, IB, IIB, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA

RELATIVNA ATOMSKA MASA (I): 10.811

ATOMSKI BROJ: 5

SIMBOL: B

NAZIV ELEMENATA: BOR

AGREGATNO STANJE (25 °C; 101 kPa): Ne - plinovito, Fe - čvrsto, Hg - tekuće, Tc - sintetski

Copyright © 2013 Eni Generalić

Slika 1.3. Periodni sustav elemenata. Dostupno na adresi:

[https://www.periodni.com/hr/download.html#periodni\\_sustav-boja](https://www.periodni.com/hr/download.html#periodni_sustav-boja)

Datum pristupa: 25. 3. 2019.

S biološkog stajališta razlikujemo esencijalne i neesencijalne metale. Esencijalni su kalcij, kalij, magnezij, željezo, cink, natrij i bakar, nužni za rast, razvoj i život (ako im je koncentracija viša ili niža od optimalne i oni mogu biti štetni). Neesencijalni metali su živa, kadmij, olovo, srebro (toksični, no u organizam ih unosimo zbog kemijske sličnosti s esencijalnim metalima). Vežu se kao esencijalni metali na biološki važne molekule i ne mogu preuzeti njihovu ulogu, ali dovode do oštećenja biološki važnih molekula (to su proteini nukleinskih kiselina, ugljikohidrati, lipidi, mijenjaju njihovu funkciju ili strukturu, stvaraju poremećaje u deoksiribonukleinskoj kiselini (DNK), onemogućuju njezin popravak, dolazi do stvaranja slobodnih radikala, a time do oksidativnog stresa). Toksičnost metala u organizmu ovisi o njihovoj koncentraciji. Za toksične metale ne postoji optimalna koncentracija, nego ona koja je tolerantna za organizam. Toksičnost metala u okolišu ne ovisi o njihovoj koncentraciji nego o obliku, odnosno o anorganskoj ili organskoj formi. Što se tiče organizama u vodi, oni unose metale putem svoje površine iz vode putem škruga, hrane ili probavnog sustava. Koji oblik metala nalazimo u vodi, o tome ovisi njegova toksičnost. Metali koji se javljaju kao organometalni kompleksi poput žive, kositra i olova mnogo su toksičniji za ljude jer se

akumuliraju kroz hranidbeni lanac, pa njihova koncentracija, primjerice, u riba može biti vrlo velika (60).

Aluminij (Al): atomska težina 26,982 g/mol, atomski broj 13, gustoća 2,7 g/cm, tali se pri temperaturi od 659 °C. Jedan je od najčešćih elemenata u prirodi, ubikvitaran. Prema rasprostranjenosti u Zemljinoj kori (maseni udio je 7,5 %) aluminij je treći element. Dolazi odmah poslije kisika i silicija. U prirodi se nikada ne pojavljuje elementaran. Najveće količine aluminijskih nalaze se u raznim alumosilikatima (tinjci i glinenci). Aluminij se mnogo upotrebljava u elektrotehničkoj industriji. Aluminij ima svojstvo rastezljivosti, koje se rabi u izradi folija i limova, te je dobar vodič električne struje. Njegove legure koriste se u industriji vozila, brodova i zrakoplova. Zbog pojave kiselih kiša porasla je koncentracija aluminijskih u biološkim ekosustavima, što je dovelo do oštećenja raslinja, drveća i štetnog djelovanja na riblje vrste. Dnevno se u organizam unese oko 20 mg aluminijskih, a skladišti se u najvećoj količini u kostima, potom u plućima. Unijet oralnim putem može dovesti do smanjenja motiliteta probavnog sustava (bolesnici koji uzimaju antacide koji sadrže aluminij često pate od opstipacija). Kronično izlaganje aluminijskoj prašini, dimu oksida udisanjem, može dovesti do promjena na plućima, što se naziva aluminoza. U bolesnika na hemodijalizi može nastati trovanje aluminijem ako je otopina za dijalizu kontaminirana aluminijem s posljedičnim razvojem demencije (primjerice, kada se rabi vodovodna voda kako bi se pripremila otopina za hemodijalizu). Neka su istraživanja u bolesnika s Alzheimerovom bolešću usmjerena prema mogućoj povišenoj koncentraciji Al u mozgu. Daljnja će istraživanja pokazati izaziva li višak aluminijskih neurodegenerativne bolesti (Alzheimer ili autizam), ali postoji i puno radova gdje nema korelacije između viška aluminijskih i bolesti (61-64). U vojnoj industriji koristi se za proizvodnju bombi i granata u kombinaciji s B, Si, Ti, Mg, Zn („Thermite“) gdje je aluminij ključan zbog visoke točke vrelišta (52).

Arsen (As): atomski broj 33, atomska masa 74,922 g/mol, točka taljenja 817 °C. Spada u metaloide, bez mirisa i okusa, raširen je u prirodi te se nalazi u svakom Zemljinom uzorku u različitim koncentracijama. Arsen u prirodi dolazi uglavnom u obliku sulfida, a oni su česti pratioci bakrenih ruda. Arsen se javlja u dvjema alotropskim modifikacijama: nestabilnoj žutoj i stabilnoj sivoj. Žuta modifikacija nastaje naglim hlađenjem arsenovih para. Takav je arsen mekan poput voska i ne vodi električnu struju. Već pri običnoj temperaturi, osobito pod utjecajem svjetlosti, brzo i lako prelazi u stabilniju sivu modifikaciju. Sivi arsen je metalnog sjaja i čelično sive boje. Elementarni arsen dodaje se u maloj količini olovu radi izrade sačme. Time olovo postaje tvrđe, a pri hlađenju se stvaraju zrnca pravilnijeg oblika. Spojevi arsena upotrebljavaju se u industriji kože i krzna, u staklarskoj i u farmaceutskoj industriji, u

poljoprivredi kao sredstvo za zaštitu protiv biljnih štetočina. Tekući arsenski spojevi rabe se isključivo u industriji bojnih otrova. Iako arsen nije esencijalni element u organizmu čovjeka, zbog velike raširenosti u prirodi neprekidno se unosi u organizam. Arsen je opći protoplazmatski otrov koji djeluje na različite enzimske procese, čime dovodi do smanjenja oksidacije i tkivne respiracije. Akutno otrovanje arsenom može uzrokovati oštećenja proksimalnih bubrežnih tubula s razvojem akutne tubularne nekroze, ali može se razviti i akutna kortikalna nekroza. Arsen uzrokuje zastoj rasta embrija, spontane pobačaje i povećava perinatalni mortalitet (42,61,63-67).

Bor (B): atomski broj 5, atomska masa 10,811 g/mol. Rijedak je element, u Zemljinoj kori ima ga u masenom omjeru od 0,0003 %, široko je rasprostranjen, ali u vrlo malim koncentracijama. Veće količine bora nalaze se samo na nekoliko mjesta na Zemlji, uglavnom u Sjevernoj i Južnoj Americi te u Indiji. Bor u prirodi dolazi isključivo vezan s kisikom u obliku poliborata, npr. u boraksu. Elementarni bor je crn i amorfni prah. Kristalizirani bor je izuzetno tvrd i inertan, dok je amorfni borov prah prilično reaktivan, vezan je u spojeve, uglavnom u obliku poliborata, primjerice kao boraks, kernit i kolemanit. Za poljoprivredu se koristi u obliku borne kiseline kao gnojivo (68). U vojne svrhe koristi se u proizvodnji oklopa za tenkove i pancirna odijela (52).

Kalcij (Ca): atomski broj 20, atomska masa 40,078 g/mol. Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na petom mjestu. Praktički je neotrovan, esencijalni i biogeni element za sva bića, osim za bakterije i gljive. Normalna razina kalcija u krvi važna je za sposobnost kontrakcije srčanog mišića, podražljivost živčanog sustava, propustljivost kapilara. Radioaktivni izotop Ca47 sličan je izotopu stroncija Sr90, a koristi se u biologiji i u medicini (61,63,64,69).

Kadmij (Cd): atomski broj 48, atomska masa 112,411 g/mol, a točka taljenja je 321 °C. Količina kadmija u Zemljinoj kori je za otprilike tisuću puta manja od količine cinka i redoviti je pratitelj cinkovih ruda u kojima se javlja kao sulfid ili karbonat. Zbog toga je dobivanje kadmija vezano za dobivanje cinka. Kod suhog postupka za dobivanje cinka kadmij se odvaja od cinka destilacijom. Glavna upotreba kadmija zasniva se na njegovoj stabilnosti prema utjecaju atmosferilija, pa služi kao prevlaka na drugim metalima, osobito na željezu. Danas je proizvodnja kadmija u porastu zbog njegove upotrebe u kontroli nuklearnih reaktora. Naime, kadmij koči nuklearne reakcije jer apsorbira neutrone. Rabi se u industriji akumulatora, služi za bojenje stakla, graviranje. Mekana je kovina srebrnobijele boje, koja se rijetko nalazi u prirodi, može se rezati nožem, izvlačiti u žice i kovati u listiće. U organizam se unosi hranom, napose povrćem i ribama, školjkašima. Unosi se istim putovima kao i esencijalni kalcij (uđe

kroz kalcij ionsku pumpu i toksičan je za organizam). Godine 1955. u Japanu iz rudnika kadmija, kadmij je dospijevao u rijeku, a tom su se rijekom natapala rižina polja. Ljudi koji su bili izloženi takvoj kontaminiranoj riži žalili su se na bolove u ekstremitetima pa je takvo stanje nazvano „Itai, itai bolest“ („Boli, boli bolest“). U vodenom okolišu najčešći bioindikator su ribe, školjkaši i rakovi. Istražuju se i nametnici u ribama za koje je utvrđeno da više akumuliraju metale od ostalih organizama. Kronično trovanje kadmijem sastoji se u oštećenju pluća, bubrega i jetre (61,63.64,67,70-73).

Kobalt (Co): atomski broj 27, atomska masa 58,933 g/mol, točka taljenja 1496 °C. U Zemljinoj kori maseni udio kobalta je oko  $1 \times 10^{-3}$ . Uglavnom se javlja u obliku arsenita i sulfida kao kobaltov sjajnik ili kobaltit i smaltit. Obično se rude kobalta pojavljuju zajedno s rudama bakra i nikla. Kobalt je plavkasto bijel i vrlo tvrd metal. Feromagnetičan je, a to svojstvo zadržava sve do 1150 °C. Jedan je od elementa u tragovima koji su esencijalni u organizmu čovjeka i nalazi se u vitaminu B12. Kobalt može djelovati otrovno na organizam putem udisanja prašine i dima, pa se može razviti pneumokonioza i kardiomiopatija (61,63.64,74). Služi za proizvodnju nuklearnog oružja, ali i kao slitina u proizvodnji posebnih vrsta čelika (52).

Krom (Cr): atomski broj 24, atomska masa 51,996 g/mol, točka taljenja 1800 °C. U Zemljinoj kori ima ga oko 0,03 % (maseni udio). Glavna mu je ruda kromit te se iz nje dobivaju različite legure u metalurgiji (redukcijom kromita s koksom u električnim pećima nastaje ferokrom, legura željeza i kroma). Čelik s malenom količinom kroma (maseni udio do 1 %) ima veliku tvrdoću i čvrstoću, a čelik s velikom količinom kroma (maseni udio do 30 %) tzv. nehrđajući čelik, ističe se vrlo velikom otpornošću na koroziju. Srebrnobijeli tvrdi metal, ima široku primjenu kao sastojak legura kojima povećava otpornost na koroziju (to se svojstvo koristi za zaštitu drugih metala od korozije – kromiranje), a zadržava im sjaj i tvrdoću. Kroma ima u zemlji i u vodi, a u organizam čovjeka dolazi hranom. Kromovi spojevi rabe se za tiskanje u tekstilu, u industriji kože, vune, krzna, stakla, keramike, fotografskoj industriji, kao konzervansi za drvo, u pirotehnici u izradi osjetljivih dijelova za mlazne avione. Patogeni su mu učinci trovni za organizam čovjeka: antigeni (alergije), otrovni i karcinogeni. Pretpostavlja se da je kalijev kromat glavni kromatni karcinogen (61,63,64,75). U vojnoj industriji koristan je za pojačanje čvrstoće željeza u slitinama sa željezom (52).

Bakar (Cu): atomski broj 29, atomska masa 63,546 g/mol, a točka taljenja 1083 °C. Maseni udio bakra u Zemljinoj kori je samo  $1 \times 10^{-4}$ . Bakar se u prirodi nalazi i elementaran, ali pretežno se javlja u obliku sulfidnih ruda, halkopirita, halkozina, kovelina. Relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv metal. Može se izvlačiti u vrlo tanke žice, otporan je na koroziju. Važno područje primjene bakra je u metalurgiji zbog dobivanja legura, u prvom redu



mjedi ili mesinga te legura bakra s kositrom, bronce. Samorodan je, obojeni, crveni sjajni metal, provodi električnu struju i toplinu te je zbog toga elektrotehnika najvažnije područje primjene elementarnog bakra. Bakar je idealan za proteine koji sudjeluju u transportu elektrona i aktivira inače neke neaktivne molekule (aromatski spojevi). Koristi se i u transportnim sustavima kod mekušaca. Prema Europskoj agenciji za sigurnost hrane (EFSA – engl. *European Food Safety Authority*), maksimalno dopušten unos bakra je 1 mg / tjedno / kg tjelesne težine. Bakra ima najviše u organizmima koji filtriraju vodu (školjkaši ili organizmi na nižim razinama hranidbenog lanca). Bakar se koristi u premazima protiv obrastanja na brodovima (algicid), rabi se u proizvodnji legura, vodovodnih cijevi, industriji boja, zaštiti vinove loze (modra galica – spada u korozivne otrove), nalazi se u insekticidima, fungicidima. Otrovanje bakrom manifestira se simptomima sa strane gornjeg dijela probavnog trakta, respiratornog trakta, promjenama na koži i hemolizom (61,63,64,76). U vojne svrhe upotrebljava se u svim vrstama streljiva (bilo u košuljici ili u čahuri), kao i u unutarnjem sloju topničkog naoružanja (52).

Željezo (Fe): atomski broj 26, a atomska masa mu je 55,845 g/mol. U Zemljinoj kori maseni udio je 5 %. Željezo je tehnički najvažniji metal, koji se uglavnom pojavljuje u oksidnim, karbonatnim, silikatnim i sulfidnim rudama. Za dobivanje željeza isključivo se upotrebljavaju oksidne (magnetit, hematit, limonit) i karbonatne rude (siderit). Uobičajena je podjela sirova željeza na sivo i bijelo željezo. Sivo sirovo željezo sadrži dosta silicija (više od 2 %) i vrlo malo mangana (manje od 1 %). Bijelo sirovo željezo sadrži malo silicija (manje od 1 %) i dosta mangana (više od 2 %). Najveći dio sirova željeza prerađuje se izravno u čelik. Željezo, prijelazni metal, dolazi u ljudski organizam hranom, a kod manjka izaziva bolest anemiju. Dolazi u hrani vezan u dvama oblicima: prvo hem je organska molekula, eritrociti vežu željezo u hem, a taj hem vežu za protein globin te nastaje hemoglobin koji je u krvi transporter kisika. Miooglobin to radi u mišićima. Drugi dio željeza koji dolazi u hrani nije vezan za hem nego je slobodno željezo. Slabo je topljivo i uvijek je vezano za neke proteine. U malim količinama je slobodan, teško se apsorbira u tankom crijevu. U hrani životinjskog porijekla puno je više željeza u hemu nego npr. u špinatu. Željezo se pohranjuje u feritinu u stanicama, a u krvi je vezano na transferin. U prirodi postoji natjecanje za željezo i manji se organizmi bore za željezo tako da u njima postoje molekule koje se zovu siderofore (molekule male mase koje mogu s visokim afinitetom vezati ione željeza). Afinitet im je veći prema Fe<sup>3+</sup> ionima nego prema Fe<sup>2+</sup> ionima. Time se anuliraju i dvovalentni kationi prisutni u okolini, npr. bakar, cink, nikal, mangan. Tako se selektivno veže samo trovalentni kation preko tih siderofora (takvih je u okolini manje). Svi organizmi koji se bore za željezo prvo ih moraju selektivno vezati pa transferirati. Višak željeza (genetska bolest hemokromatoza) vezan je za sjevernu Europu.

Višak željeza nakuplja se u vitalnim organima (umor, bol u zglobovima, bol u trbuhu, boja kože je tamnosmeđa do siva, gubitak kose, promjene raspoloženja, gubitak spolne želje). Dugoročne su posljedice opasne samo ako se ne liječi osnovna bolest. Višak željeza može uzrokovati dijabetes, oštećuje jetru i stvara probleme sa srcem (primjenjuje se genetski test ili je dovoljno povišenje željeza u krvi) (61,63,64). U vojnoj industriji je najzastupljeniji od svih metala (52).

Živa (Hg): atomski broj 80, a atomska masa 200,59 g/mol. Pri sobnoj temperaturi je tekućina, postaje bijeli kruti metal na temperaturi od  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a vri pri temperaturi od  $357\text{ }^{\circ}\text{C}$ . U prirodi dolazi u trima oblicima: elementarna, anorganska i organska živa. Pri uobičajenoj temperaturi živa se isparava i u elementarnom se stanju prenosi u atmosferu, potom u hidrosferu pa u biosferu, pri čemu i čovjek u organizam unosi živu. Ponekad se živa može naći samorodna, ali se uglavnom nalazi kao sulfid u mineralu cinabaritu. Tekuća živa otapa mnoge metale pa se takve legure nazivaju amalgami. Živa se koristi kao katoda u raznim elektrolitskim procesima, premda je njezin električni otpor veći nego kod bilo kojeg drugog prijelaznog metala. Srebrni amalgam koristi se za ispunjenje zubnih šupljina. Neprofesionalno se živom može otrovati kad se ona uzme u lijekovima (amalgamska plomba, antiseptici, živini diuretici), hranom (ribama, žitaricama i sjemenkama koje su prethodno tretirane živinim spojevima) i drugim načinima (termometri, baterije, živine žarulje). Načini ulaska u organizam mogu biti ingestijom, perkutanom resorpcijom, inhalacijom, placentarnim prijelazom. U organizmu se najviše zadržava u bubrezima, jetri, slezeni, središnjem živčanom sustavu. Elementarna živa apsorbira se iz respiratornog sustava čovjeka inhalacijom. Anorganskom metalnom živom mogu se otrovati radnici u proizvodnji eksploziva. Organskom živom mogu se otrovati radnici u proizvodnji insekticidnih, baktericidnih, fungicidnih sredstava, lijekova, kod obrade drveta, i poljoprivrednici. Živa se javlja i kao metil-živa, organski oblik žive i 50 puta je toksičnija od anorganskog oblika žive. Lipofilna je i vrlo lako se unosi kroz biološke membrane u organizme. Najviša je u predatora na vrhu hranidbenog lanca (tuna, sabljarka). Godine 1956. otkriveno je u Minamata zaljevu u Japanu veliko trovanje ljudi (700 ostalo paralizirano, 46 umrlo trovanjem hranom iz mora). Kod živine štetnosti bitno je u kojem se obliku ona nalazi. Neusporedivo je toksičnija organometalnog karaktera jer takve molekule vrlo lako prodiru kroz membrane, a prođu i kroz rukavice. Anorganska živa nije tako opasna, npr. kod amalgamskih plomba. Koncentracija koja iz njih dospije u organizam je na razini tolerancije organizma. Živin toplomjer zabranjen je u EU, dok su pare elementarne žive mnogo opasnije (61,63,64,67,72,77-80).

Litij (Li): atomski broj 3, atomska masa 6,941 g/mol, maseni udio u Zemljinoj kori je 0,0065 %. Najčešće se javlja u silikatima (tinjci) i fosfatima. Litij kao metal nema komercijalnu

uporabu, ali se zato koriste mnoge njegove legure. Upotrebljava se kao elektrolit u alkalijским akumulatorima. Manjak litija u organizmu izaziva psihičke smetnje, sklonost suicidu i nasilju, pa su se nadomještanjem litija liječila takva stanja. Spada u alkalijske metale, a u tu skupinu spadaju i natrij i kalij. Ima ih dosta u ljudskom organizmu, u stanicama su u slobodnom obliku i organizirani su tako da daju idealne uvjete za život (održavaju pH, krvni tlak, određenu ionsku jakost) kako bi svi drugi veći kompleksi i procesi mogli funkcionirati. Gube se znojenjem, slobodni su ioni (61,63,64,81-83). U vojnoj industriji iskorištava se pri izradi metalnih dijelova, za zrakoplove, ali i u izradi pirotehničkih sredstava i zapaljivog streljiva (52).

Magnezij (Mg): atomski broj 12, atomska masa 24,305 g/mol, točka taljenja 650 °C. Relativno je čest element u prirodi, njegov maseni udio u Zemljinoj kori je 2,1 %, gdje dolazi samo u obliku spojeva kao što su karbonat, silikat i klorid, dolomit, magnezit, karnalit. Velike količine magnezija, u obliku Mg<sup>2+</sup> iona, nalaze se u morskoj vodi. Elementarni magnezij je srebrnobijeli metal koji na zraku brzo potamni zbog zaštitne prevlake oksida koja se stvori na njegovoj površini. Može se kovati, lijevati i valjati, a dobiva se uglavnom elektrolizom taline bezvodnog magnezijevog klorida. Magnezij se upotrebljava kao važan izvor svjetlosti u fotografiji, upotrebljava se u automobilskoj i avioindustriji. Glavno područje primjene magnezija je metalurgija zbog izrade lakih legura. Gorka sol upotrebljava se u medicini kao purgativ i u industriji papira, kože i tekstila. Hipomagnezemija se može uočiti npr. kod sportaša, kod kroničnog zatajivanja bubrega, tijekom šećerne bolesti. U kontaktu kože s magnezijom mogu nastati duboke opekline. Kronično trovanje magnezijem može se dogoditi kod bolesnika koji dugotrajno uzimaju *per os* antacide koji sadrže magnezij. Magnezij alkalijски metal bitan je za energetsку aktivnost jer 300 enzima treba za svoj rad magnezij. Mali je ion, izrazito velikog naboja i oko sebe će stvoriti jako električno polje i preferira interreakciju s jako nabijenim ionima. Uloge su mu metabolizam fosfata koji je povezan s prijenosom energije, fotosustavi i klorofil (u središtu tih sustava je magnezijev ion), uloga vezanja molekula ugljikovog dioksida iz same atmosfere (u biljkama) (61,63,64,84). U vojne svrhe koristi se za osvjetljavanje meta (svjetleći projektili) i za zapaljive projekte te kao dio pirotehnike (52).

Mangan (Mn): atomski broj 25, atomska masa 54,94 g/mol, točka taljenja 1246 °C, prirodni metal koji se nalazi u mnogim vrstama stijena. Čisti mangan je srebrno obojen, ali se ne pojavljuje prirodno. Služi kao oplemenjivanje čelika, u proizvodnji legura, za proizvodnju kemikalija i baterija. Organski spojevi mangana nalaze se u pesticidima. Mangan je element u tragovima važan u očuvanju zdravlja. Može ga se naći u hrani, posebno u žitaricama, a nalazi se u velikim količinama i u čajevima (63,64,85). Povećane koncentracije mangana u tlu Posavine registrirane su na krajnjem istoku regije, od Vukovara do Iloka (61).

Molibden (Mo): atomski broj 25, atomska masa 95,94 g/mol, talište na 2623 °C, prirodni element u tragovima koji se u velikoj mjeri može naći u prirodi. Postoji kao tamnosivi ili crni prah s metalnim sjajem ili kao srebrnastobijela masa. Ne nastaje prirodno u čistom metalnom obliku, već uglavnom kao oksidni ili sulfidni spojevi. Molibden ima vrlo visoku točku taljenja i široko se koristi u industriji za izradu legura čelika. Najčešći način izloženosti je putem hrane. Hrana dobivena iz biljaka iznad zemlje, kao što su mahunarke, lisnato povrće i cvjetače, obično ima relativno veću koncentraciju molibdena u odnosu na hranu od gomolja ili životinja. Žitarice, mahunarke, orasi i mliječni proizvodi imaju najvišu razinu molibdena, kao i neki prehrambeni dodaci. Malim količinama molibdena čovjek može biti izložen udisanjem, putem vode te kontaktom kože s tlom i s vodom. Preporučuje se unos 45 µg molibdena dnevno za odrasle. Studije provedene kod ljudi i laboratorijskih životinja pokazuju da se molibden prenosi od majke do fetusa. Molibden je također pronađen u majčinom mlijeku. Veća izloženost molibdenu moguća je kod osoba koje žive u blizini prirodnih ili industrijskih izvora molibdena, kao što su rudarska mjesta. Obično se nalazi u svim tkivima tijela, kao i u krvi i u urinu. Razina molibdena u krvi govori o nedavnoj izloženosti molibdenu. Razine molibdena u urinu daju informacije o dugotrajnoj izloženosti molibdenu. Povećana pojava gihta i povišene razine mokraćne kiseline uočene su kod stanovnika koji žive na području visokih koncentracija molibdena u tlu (61,63,64,86).

Nikal (Ni): atomski broj 28, atomska masa 58,693 g/mol, točka taljenja 1445 °C. Najčešće se javlja u obliku silikata kao garnierit ili u sulfidnim rudama kao pentlandit. Nikal je srebrnobijeli, žilav i teško taljiv metal, pri običnoj temperaturi slabo je feromagnetičan i to svojstvo zadržava do 340 °C. Prilično je otporan na koroziju pa se često upotrebljava za izradu različitih legura (najvažniji je nehrđajući čelik). Deficit nikla ometa metabolizam glukoze i smanjuje toleranciju glukoze. Anorganski nikal upotrebljava se za izradu različitih slitina, poniklavanje. Niklove soli vrlo su otrovne, npr. oralno unesen nikal kontaminacijom pitke vode, u količini nikla 0,5 – 2,5 g, može rezultirati sa simptomima probavnog, respiratornog i središnjeg živčanog sustava. Profesionalna izloženost niklu čini predispoziciju za nastanak zloćudnih tumora nosa ili pluća. Niklovi su ioni esencijalni, sastavni dio svih ureaza (ali jedva detektibilni) (61,63,64,87). U vojne svrhe koristi se za proizvodnju streljiva i oplata projektila (52).

Olovo (Pb): atomski broj 82, atomska masa 207,2 g/mol, a točka taljenja 327 °C. U prirodi se najčešće pojavljuje u obliku sulfida kao mineral galenit. Čisto olovo je težak, mekani metal s niskim talištem. Kada je svježe rezan pokazuje na prerezu srebrnometalni sjaj koji na zraku

brzo potamni (zaštitni sloj od oksida ili karbonata). Olovo se upotrebljava za izradu cijevi i lima, najčešće za kanalizacijske uređaje, za oblaganje električnih kabela, u kemijskoj industriji za proizvodnju boja i za izradu olovnih akumulatora. Loš je vodič električne struje i topline. Olovo nije sastavni dio organizma i nije potreban ni u jednom procesu organizma. U organizam dolazi tijekom profesionalne izloženosti, inhalacijom, dok neprofesionalno dolazi ingestijom. Olovo se nalazi u tragovima u gotovo svakoj hrani i piću. Olovo uneseno u organizam može se nalaziti u svim tkivima, a napose u bubrezima, jetri, živčanom sustavu, krvi, koštanoj srži. Prolazi i transplacentarnu barijeru. Opisuje se i toksični učinak na spermatogenezu, smanjenje količine sjemene tekućine i nastanak abnormalnosti spermija. Zbog oštećene sinteze hemoglobina dolazi do anemije. Tipičan simptom otrovanja olovom je periferna neuropatija (61,63,64,67,88-90). U vojne svrhe koristi se za streljiva (za puščana zrna i za olovnu sačmu) i kod zaštitnih obloga od zračenja (52).

Antimon (Sb): atomski broj 51, atomska masa 121,760 g/mol, a točka taljenja 631 °C. Kovina je koja spada u skupinu nemetala i čini prijelaz prema metalima. Antimon se pojavljuje u trima osnovnim čvrstim modifikacijama. Žuti antimon koji je nestabilan, ali lako prelazi u stabilnu modifikaciju, sivi metalni antimon koji je stabilna modifikacija sa stanovitom električnom vodljivošću i eksplozivni antimon, čija je struktura amorfnu, a eksplozivno djelovanje tumači se toplinom razvijenom pri prijelazu iz amornog stanja u kristalinično. Antimon se upotrebljava u legurama s olovom i kositrom jer im povećava tvrdoću. Granate i olovni meci sadrže antimon (52). Koristi se u izradi tiskarskih slova, projektila, u industriji boja, guma, predmeta od stakla i keramike, kod lijekova protiv parazita, za stimuliranje povraćanja. Kod dugotrajne profesionalne izloženosti može se razviti lezija srca i kronična opstruktivna bolest pluća (antimonioza) (61,63,64,91-93).

Selen (Se) je prirodni mineralni element koji se u većini stijena i tla distribuira široko u prirodi. Najčešće se koristi u elektronici, ali se također koristi kao prehrambeni dodatak, u industriji stakla, kao sastavni dio pigmenata u plastici, bojama, premazima i tintama, u pripremi lijekova, kao aditiv prehrambene hrane za perad i stoku, u formulacijama pesticida, u proizvodnji gume, kao sastojak u šamponima protiv prhuti te kao sastojak fungicida. Radioaktivni selen koristi se u dijagnostičkoj medicini (61,63,64,94).

Kositar (Sn): atomski broj 50, relativna masa 118,710 g/mol, točka taljenja 232 °C. Elementarni kositar je srebrnobijeli, veoma sjajni metal, lako zapaljiv, male tvrdoće, ali izvanredno kovan tako da se može izvaljati u vrlo tanke listove (staniol). Osim te metalne modifikacije kositar se javlja i u nemetalnoj sivoj modifikaciji koja ima dijamantnu strukturu.

Metalni kositar prelazi u nemetalnu modifikaciju na temperaturi nižoj od 13 °C. Najvažnija mu je ruda kasiterit. Zbog svoje stabilnosti na zraku kositar se upotrebljava kao zaštitna prevlaka na mnogim metalima, osobito na željezu. Tako se bijeli lim, koji je zapravo željezo, s tankom prevlakom kositra, upotrebljava za izradu limenki za konzerve. Vrlo je važna primjena kositra za dobivanje njegovih legura, u prvom redu raznih bronca (legura kositra i bakra). Kositar je najmanje otrovan među metalima, a to se povezuje s vrlo malom količinom resorpcije iz probavnog sustava. Kositar je mnogo toksičniji u organskom obliku. Rabi se u zaštitnim premazima na brodovima, a da bi djelovali, oni moraju biti u biološki aktivnom obliku. Kako ih more postupno ispire, dolaze u okoliš i djeluju na organizme. Tako je 1979. godine zbog tebutilkositra nastao pomor 2000 morskih ptica u Velikoj Britaniji. Većina metala je toksičnija u anorganskom obliku, ali nisu za ljude toliko opasni kroz hranu (61,63,64,95).

Stroncij (Sr): atomski broj 38, atomska masa 87,62 g/mol, talište 777 °C. Relativno je rijedak element i u izgradnji Zemljine kore sudjeluje s masenim udjelom od 0,017 %. U prirodi se najviše javlja kao mineral celestin, a nešto manje kao stroncijanit. Soli stroncija oboje plamen crvenom bojom pa se upotrebljava u pirotehnici, posebno nitrat. Stroncij je mekani, srebrnastobijeli metal, koji na zraku poprima žućkastu boju. Elementarni stroncij nije radioaktivan, ali najčešći je radioaktivni izotop  $^{90}\text{Sr}$ , koji nastaje uslijed eksplozije nuklearnog naoružanja. Puno se upotrebljavao u proizvodnji šećera iz šećerne repe (61,64,96). U vojne svrhe koristi se za proizvodnju svjetlećeg streljiva i raketa (52).

Talij (Tl): atomski broj 81, atomska masa 204,38 g/mol, točka taljenja 304 °C. Čisti talij je plavkastobijeli metal koji se nalazi u tragovima u zemlji. U prošlosti talij je dobivan kao nusproizvod od taljenja drugih metala. U svom čistom obliku talij je bez mirisa i bez okusa. Talij se uglavnom koristi u proizvodnji elektroničkih uređaja, prekidača i zatvarača, prvenstveno za poluvodičku industriju. Također se ograničeno koristi za izradu posebnog stakla i za određene medicinske postupke (61,64,97).

Uranij (U): atomski broj 92, a atomska masa 238,029 g/mol. Elementarni uranij je srebrnobijeli metal s talištem od 1132 °C. Premda je bio poznat od 1789. godine, do Drugog svjetskog rata gotovo nije imao nikakvu praktičnu primjenu. Jedino su se uranijeve rude upotrebljavale za dobivanje radija i to od 1900. godine. Kada se pokazalo da je upotrebljiv za nuklearnu energiju, vrijednost uranija silno je porasla. Sastavni je dio stijena, tla, zraka i vode i nastaje u prirodi u obliku minerala, ali nikada kao metal. Uranijski metal srebrno je obojen i gotovo je jak kao čelik. Prirodni uranij je mješavina triju tipa ili izotopa  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$ , koji imaju različita radioaktivna svojstva. Jedno od radioaktivnih svojstava uranija je poluživot

ili vrijeme koje je potrebno polovici izotopa da se oslobodi svog zračenja. Poluvrijeme je vrlo dugo, oko 200 000 godina za  $^{234}\text{U}$ , 700 milijuna godina za  $^{235}\text{U}$ , a 5 milijardi godina za  $^{238}\text{U}$ . Izotop  $^{235}\text{U}$  je koristan kao gorivo u elektranama i kod oružja. Da bi se dobilo gorivo, prirodni uranij je odijeljen u dva dijela. Dio goriva ima više  $^{235}\text{U}$  od normalnog i zove se obogaćeni uranij. Preostali dio s manje  $^{235}\text{U}$  nego što je normalno zove se osiromašeni uranij ili DU (engl. *depleted uranium*). Prirodni, osiromašeni i obogaćeni uranij kemijski su identični (98). Osiromašeni uranij (DU) kao otpadni produkt obogaćenog uranija ima nekoliko civilnih i vojnih namjena. Koristio se u međunarodnim vojnim sukobima u Iraku, na Balkanu u Srbiji i u Crnoj Gori (99) te u Bosni i Hercegovini (100), kao i u Afganistanu (101), a zdravstvene posljedice koje uzrokuje poznate su kao „Sindrom Zaljevskog rata“ i odnedavno „Balkanski sindrom“ (102,103). Najveći rizik predstavlja prah osiromašenog uranija koji se oslobađa kada ova vrsta naoružanja udari teške ciljeve. Udisanjem aerosola dolazi do izloženosti pluća i drugih organa. Čestice se talože na tlu, iako pitka voda i lokalno uzgojena hrana na tim područjima imaju mali potencijal dovođenja do značajnih izloženosti osiromašenom uraniju (104). Još uvijek nema dokaza kako je izloženost osiromašenom uraniju povezana s povećanim rizikom od raka kod balkanskih veterana (8,105-107). Međutim, postoje dokazi o povećanom riziku od raka pluća među radnicima koji obrađuju uranij (108). Istraživanje pomoću lišajeva na Balkanu nije otkrilo rasprostranjeno onečišćenje okoliša osiromašenim uranijem (109), a isti rezultat dobiven je i analizom tla (110).

Vanadij (V): atomski broj 23, a atomska masa iznosi 50,942 g/mol. Maseni udio u listosferi je 0,02 %, a i rude su mu prilično brojne, no samo nekoliko njih je prikladno za dobivanje vanadija (karnotit, vanadinit). Osnovna upotreba vanadija svodi se na metalurgiju. Dodatak vanadija povećava elastičnost, žilavost i tvrdoću čelika. Glavni izvori profesionalne izloženosti su dobivanje vanadija i proizvodnja ferovanadija. Vanadij u okolišu potječe od sagorijevanja fosilnih goriva u elektranama i u kućnim ložištima. Glavni izvor unosa u organizam jest hrana. Štetni učinci vanadija i spojeva su na gornji dišni sustav u obliku kroničnih bronhitisa pa do emfizema, a na koži imaju obično iritativna obilježja (61,63,64,111). Vanadij je značajan jer legiranjem sa željezom i s titanom čini izuzetno čvrste slitine koje se koriste u proizvodnji aviomotora i dijelova raketa (52).

Cink (Zn): atomski broj 30, atomska masa 65,38 g/mol, a točka taljenja 419 °C. Ubikvitaran je u prirodi i nalazi se u hrani, vodi i zraku. Glavne rude su mu sfalerit i smitsonit. Sfalerit sadrži uvijek nešto kadmija sulfida pa je dobivanje kadmija vezano za dobivanje cinka. Cink je plavkastobijeli metal, dobar vodič električne struje, a na zraku je stabilan jer na njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od daljnje korozije. Cink i njegovi spojevi

vrlo su otrovni. Koristi se i za dobivanje legura s bakrom (mjed) i za galvanizaciju željeza. Ima ga u većoj količini u hrani iz mora, u žitaricama, povrću, mliječnim proizvodima, orasima. Služi kao protukorozivno sredstvo, za galvanizaciju željeza ili čelika kao zaštitni materijal za pocinčavanje, za proizvodnju boja, u industriji papira, služi za zaštitu drveća. Esencijalan je za sve vrste. Kod profesionalnog izlaganja simptomi nastaju nakon inhalacije cinkovih spojeva (61,63,64,112).



## **2. HIPOTEZA**

U područjima istočne Hrvatske, izloženim ratnim djelovanjima, okoliš je opterećeniji metalima i metaloidima od područja gdje nije bilo ratnih djelovanja ili su ona bila manjeg intenziteta.

### 3. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Utvrđiti jesu li prisutne povišene koncentracije metala i metaloida u tlu, u samonikloj jestivoj biljci maslačku (*Taraxacum officinale*), a od povrća u kupusu (*Brassica Olecranea* *Var. Capitata*) istočne Hrvatske, kao mogućoj posljedici ratnih djelovanja.

Specifični ciljevi:

1. Utvrđiti koncentracije metala i metaloida: aluminij (Al), arsen (As), bor (B), kalcij (Ca), kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), željezo (Fe), živa (Hg), litij (Li), magnezij (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikal (Ni), olovo (Pb), antimon (Sb), selen (Se), kositar (Sn), stroncij (Sr), talij (Tl), uranij (U), vanadij (V), cink (Zn) u tlu, samoniklom bilju (maslačku) i povrću (kupus) s područja istočne Hrvatske obuhvaćenog ratnim zbivanjima, uzorkovanog tijekom 2014. godine (lokacije Vukovar, Vinkovci, Slavonski Brod i njihova okolica).
2. Usporediti koncentracije metala i metaloida u tlu, samoniklom bilju (maslačku) i povrću s područja istočne Hrvatske koja su bila obuhvaćena uzorkovanjem tijekom projekta u periodu od 2007. do 2013. godine (lokacije Osijek i okolica, uključujući: Vladislavce, Hrastin, Čelije, Čepin, Dalj, Dopsin, te kao „kontrolne lokacije“ u kojima nije bilo ratnih djelovanja: Našice, Draž i Potnjani).
3. Usporediti koncentracije metala i metaloida u biološkim uzorcima (urin, serum, kosa) s uzorcima tla i maslačka, koji su obuhvaćeni uzorkovanjem tijekom projekta u periodu od 2013. do 2014. godine u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu.

## 4. METODE

### 4.1. Geografska i geološka obilježja ispitivanog područja

Tijekom projekta na području Slavonije i Baranje (istočna Hrvatska), mjesta uzorkovanja podijeljena su u dvije skupine. Područja intenzivnih ratnih djelovanja i područja bez ratnih djelovanja ili područja ratnih djelovanja malog intenziteta. Točne lokacije, mjesta uzorkovanja birana su s ciljem da se razlikuju prema: izloženosti ratnim zbivanjima (okupirana područja, područja borbenih aktivnosti niskog i visokog intenziteta), geološkim obilježjima i zemljopisnim osobinama (odgovarajuća nadmorska visina) (113). Mjesta istraživanja povezana su s obzirom na njihov položaj duž horizontalno-centralne linije kroz Osječko-baranjsku županiju. Dalj je izabran kao najistočnija lokacija u županiji, Vladislavci kao centralna te Našice kao najzapadnija lokacija. Osijek je izabran kao predstavnik geotektonske jedinice Dravske potoline te Čepin zbog položaja na križanju horizontalne Našice – Dalj i okomite Osijek – Vladislavci linije (Slika 4.1.).

Osječko-baranjska županija prostire se na 4149 km<sup>2</sup>, obuhvaća sedam gradova i trideset pet općina. Prema popisu stanovništva iz 2011. godine, Osječko-baranjska županija ima 305 032 stanovnika (193 964 u gradovima i 111 068 u općinama). Od ukupnog broja stanovnika 48 % je muškaraca i 52 % žena. Osječko-baranjska županija smještena je u centralnom dijelu istočne Hrvatske, omeđena teritorijem još četiriju županija: Virovitičko-podravskom, Požeško-slavonskom, Brodsko-posavskom i Vukovarsko-srijemskom (114).

### 4.2. Ustroj istraživanja

Ovo se istraživanje izvodilo u okviru projekta Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa „Istraživanje dugotrajnih posljedica ratnih zbivanja na zdravlje stanovništva“ (broj projekta: 219-1080315-0288), nakon prethodnih uzorkovanja početkom 2007. godine, a završetkom 2013. godine s lokacija u Osijeku i okolici (Vladislavci, Hrastin, Čelije, Čepin, Dalj, Dopsin, Našice, Draž i Potnjani). Uzorkovanje je nastavljeno tijekom 2014. godine izuzimanjem uzoraka iz okoliša (tlo, jestivo samoniklo bilje – maslačak i povrće – kupus) s lokacija Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod s okolicom, sve redom područja intenzivnih ratnih djelovanja. Istraživanje je bazirano na metodi presjeka ili prevalencije (Cross-sectional studija) (115).

Vremenski interval za izradu disertacije:

- lipanj 2017. godine – kompletiranje svih potrebnih podataka
- srpanj – prosinac 2018. godine – statistička obrada podataka
- siječanj – srpanj 2019. godine – pisanje i dovršetak rada.

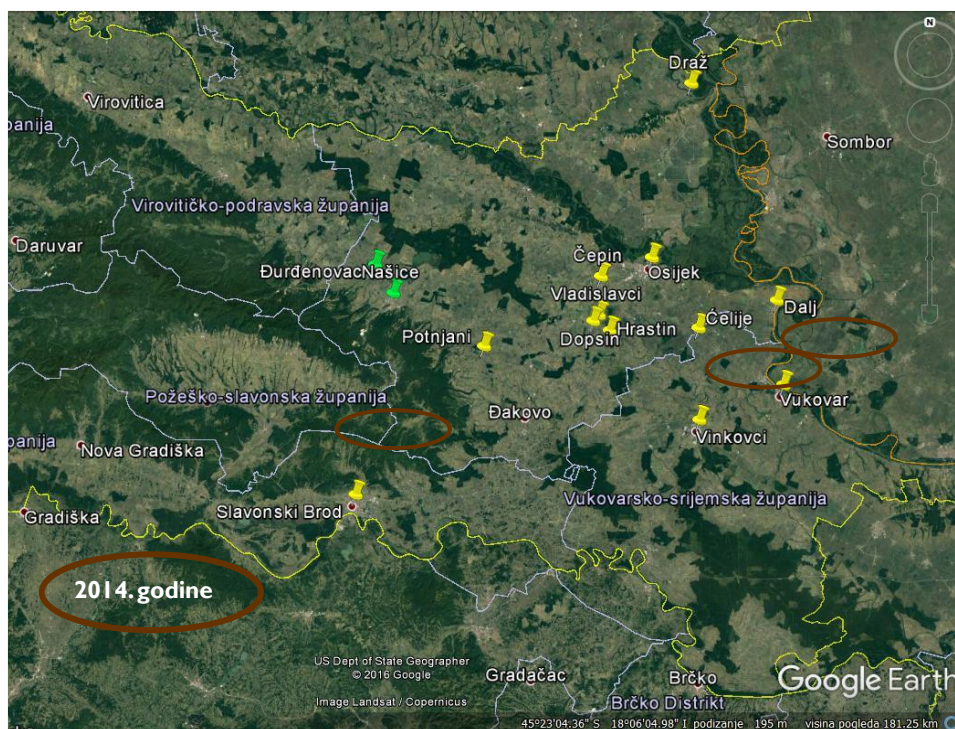
Značaj ovog istraživanja je u njegovoj multidisciplinarnosti sa svim obilježjima ekološke studije jer ono daje prikaz stanja tla kroz ispitivanje samog tla, povrća (kupus – *Brassica oleracea* var. *Capitata*) i fitoindikatorskih biljaka (maslačak – *Taraxacum officinale*) s posebnim osvrtom na moguće ratno zagađenje u inače poljoprivrednom kraju.

#### 4.3. Prikupljanje, obrada i analiza uzoraka

U periodu od 2007. godine, a završetkom 2013. godine učinjeno je uzorkovanje tla na 25 lokacija u 10 naselja (dva grada i osam sela). U mjesta intenzivnih djelovanja svrstani su: Vladislavci, Hrastin, Čelije, Čepin, Osijek, Dalj i Dopsin. U lokacije bez ratnih djelovanja ili u lokacije djelovanja niskog ratnog intenziteta (kontrolna skupina) svrstani su: Našice, Draž i Potnjani. Od njih sedam teško pogođenih ratom, izuzeto je 19 uzorka, a u tri mjesta „u pozadini“ su uzorkovana po dva uzorka, njih ukupno šest. Princip uzorkovanja bio je da se u „izloženim naseljima“ jedan uzorak uzima s mjesta neposredno izloženog djelovanju pješadijskih ili topničkih projektila ili iz sadašnjeg ili prijašnjeg minskog polja, jedan uzorak iz centra naselja (obično okolica crkve ili škole) i/ili jedan uzorak s poljoprivrednog tla na rubnom dijelu naselja, s dubine do 30 cm, nakon što je uklonjen gornji sloj zemlje. Opisani postupak je uobičajene dubine analize tla koja se koristi u geološkim i poljoprivrednim analizama (116,117). Listovi maslačka su sakupljeni na istim lokacijama uzorkovanja tla (25 lokacija), dok je kupus uzet na dijelu lokacija, uglavnom u vrtovima koji su udaljeni do 20 metara od mjesta uzorkovanja tla. Kupus izuzet iz ratnih mjesta: Vladislavci – uzorkovane su 2 lokacije, Čelije – uzorkovane su 2 lokacije, Dopsin – uzorkovane su 2 lokacije, Dalj – uzorkovana 1 lokacija, Hrastin – uzorkovana 1 lokacija, Čepin – uzorkovana 1 lokacija. Kupus izuzet iz mirnodopskih mjesta: Potnjani – uzorkovana 1 lokacija, Draž – uzorkovana 1 lokacija (ukupno 11 lokacija). S izuzetkom grada Osijeka, sva ostala mjesta su bez industrije, s poljoprivredom i sa stočarstvom kao osnovnom (jedinom) djelatnošću.

Tijekom 2014. godine izuzeti su uzorci tla i samoniklog bilja (maslačka) na 20 lokacija u Slavenskom Brodu, na 15 lokacija u Vinkovcima te na 22 lokacije u Vukovaru. U Vukovaru su na nekim od lokacija izuzimanja zemlje izuzeti uzorci povrća i ukupno je izuzeto 14 uzoraka kupusa.

Uzorci tla i samoniklog bilja (maslačka), povrća (kupusa) izuzeti su s istih lokacija tako da je uzorak tla točno izuzet ispod uzorka samoniklog bilja (maslačka), odnosno povrća (kupusa) (Slika 4.1.).



Slika 4.1. Mjesta uzorkovanja 2014. godine (gradovi – zaokruženo) i markirana mjesta uzorkovanja prethodne faze istraživanja u okviru projekta studija od 2007. do 2011. godine

Prikupljeni uzorci **tla** su označeni, dopremljeni u agrokemijski laboratorij, očišćeni od primjesa i skeleta, osušeni na temperaturi do 40 °C, usitnjeni mlinom za tlo i prosijani kroz sito promjera 2 mm. Radi utvrđivanja ukupne koncentracije teških metala uzorci suhog tla su razoreni zlatotopkom (ili nitratnom kiselinom) propisanom metodom (116-122).

Aparatura korištena u analizama uzoraka:

- analitička vaga EP 214, O'Haus, New Jersey, 2005.
- mikrovalna pećnica za spaljivanje uzoraka Ethos D Microwave Labstation, Milestone, Brondby, 1996.
- automatski uzorkivač – autosampler AS 93 plus, Perkin Elmer, 2008.
- maseni spektrometar s induktivno spregnutom plazmom ICP-MS ELAN DRC Perkin Elmer SCIEX, 2008.

- maseni spektrometar s induktivno spregnutom plazmom ICP-MS Agilent 7500 cx Agilent Technologies, Tokio, Japan, 2007.

Reagensi korišteni u analizama uzoraka:

- aceton *pro analysi*, Kemika d. d. Zagreb

- deionizirana voda, 27 M $\Omega$ , Milli-Q System, Millipore, USA

- 65 postotna dušična kiselina (HNO<sub>3</sub>), Ultraapur, Merck KGaA, Darmstadt; Njemačka.

Listovi **maslačka** i **povrća** (kupusa) sakupljeni su na istim ili približnim mjestima gdje je uzorkovano i tlo. Za potrebe uzorkovanja izuzeto je 100 g listova maslačka i kupusa. Listovi su isprani destiliranom vodom, osušeni u pećnici na 80 °C u trajanju od 48 sati i usitnjeni u fini prah prije analize. Uzorci su osušeni na zraku i prosijani kroz dvomilimetarsko sito. Učinjena je digestija pomoću HNO<sub>3</sub>. Koncentracije metala u otopinama uzoraka utvrđene su mjerenjem na IPC-MS uređaju, izražene u mg/kg (tlo) i  $\mu$ g/kg tvari (povrće i maslačak). Opisani uzorci (uzorci tla te povrća i samoniklog bilja) u periodu od 2007. do 2013. godine bili su obrađeni u laboratoriju Nastavnog zavoda za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“ u Zagrebu, Mirogojska cesta 16. Korištena je metoda induktivno suspregnute plazme u kombinaciji sa spektrometrijom masa (ICP-MS, ELAN DRC-e, Perkin Elmer, SCIEX, Waltham, MA, USA, 2008.), a 2014. godine u Jedinici za analitičku toksikologiju i mineralni metabolizam Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, u Zagrebu, Ksaverska cesta 2, na ICP-MS uređaju Agilent 7500 cx (Agilent Technologies, Tokio, Japan, 2007.).

Uvjeti rada na ICP-MS-u: napon struje (RF) – 1050 W; argon > 99,99 % (Messer, Sulzbach, Njemačka). Faze i brzine protoka argona kroz tzv. *torch*:

1. faza protoka – tzv. plazma protok između vanjske i srednje kolone – brzina 15,00 L/min
2. faza protoka – tzv. pomoćni (engl. *auxiliary*) protok plina – brzina 1,20 L/min
3. faza protoka plina argona – tzv. rashladni (engl. *nebulizer*) protok kroz indukcijsku kolonu – brzina 0,88 L/min.

Uzorke za analizu instrument (ICP-MS) je uzimao uz pomoć automatskog uzorkivača iz polipropilenskih kiveta volumena 15 mL. Korištene su nove kivete za sve uzorke. Kivete su napunjene otopinom HNO<sub>3</sub> (1 % v/v) i stajale su najmanje 24 sata prije korištenja, a isprane su još tri puta s po 5 mL istom otopinom. Instrument je kalibriran nakon svakog dvanaestog uzorka, vanjskim standardom („71-Element Group Multi Element Standard Solution”, Inorganic Ventures, USA), uz primjenu internih standarda s elementima Y, In, Tb i Bi (Inorganic Ventures, USA). Interkalibracija (međunarodna laboratorijska provjera) provedena je u suradnji s IFA Tulin (*Department of the University of Natural Resources and Applied Life*

*Sciences, Vienna, in cooperation with the Vienna University of Technology and the University of Veterinary Medicine*). Analitičke metode bile su validirane standardnim referentnim materijalima (ICP Multi Element Standard Solution X CertiPUR for Surface Water Testin, Merck, Germany) te standardnim uzorcima („Trace Elements Urine Blank” i „Trace Elements Urine”, SERO AS, Norway). Poliatomske interferencije s elementima Fe, As, Cr uklanjane su u dinamičkoj reakcijskoj komori instrumenta uz pomoć reaktivnog plina metana (CH<sub>4</sub>).

Princip metode:

Metoda se temelji na induktivno spregnutoj plazmi i na spektrometriji masa (engl. *ICP – Inductively Coupled Plasma and MS – Mass Spectrometry*), pomoću kojih dolazi do procesa proizvodnje iona i detektiranja i identificiranja iona. Uzorak se uvodi u instrument, zatim se prevodi u aerosol te zagrijava na 8000 °C u plazmi argona, nakon čega ioni prolaze iz plazme u spektrometar masa i razdvajaju se na temelju odnosa mase naboja; što ih ujedno i identificira. Nakon što je uzorak uveden u instrument pomoću automatskog uzorkivača, zatim preveden u fini aerosol pomoću raspršivača, isti se pomoću plina argona usmjerava prema plazmi. Plazma, iako se sastoji od ioniziranih atoma, zadržava elektronski neutralitet. Plazma se pomoću visokofrekventne struje grije na 6000 – 10 000 °C te usmjerava kroz tzv. *torch* koji se sastoji od triju koncentrično postavljenih kolona. Vanjska i unutarnja kolona su kvarcne, dok je središnja napravljena od inertnog aluminijevog oksida. Argon koji formira plinski protok plazme (engl. *plasma gas*) kreće se između vanjske i središnje kolone spiralnim tijekom i najvećom brzinom s osnovnom funkcijom rashlađivanja, radi zaštite stijenki kolone. Između središnje i unutarnje kolone teče pomoćni protok argona (engl. *auxiliary gas*) koji sprečava topljenje kolone i nakupljanje soli. Konačno u centralnoj (unutarnjoj, injekcijskoj) koloni s najmanjim dijametrom, aerosol uzorka prenosi se putem magličastog protoka (engl. *nebulizer gas*) i pomoću visoke temperature raspršuje se, isparava te razdvaja na atome i ione. S obzirom na to da ICP radi na atmosferski tlak, a MS zahtijeva vakuum, to se prevladava sučeljem (engl. *interface*) koje se sastoji od dvaju cilindara, prvog koji skuplja (engl. *sampler*) i drugog koji obire (engl. *skimmer*), pomoću kojega se uzorak s plinovima pod atmosferskim tlakom prevodi u vakuum, uz minimalni utjecaj na sam uzorak. Nakon prolaska kroz interfazni dio, pomoću elektrostatskih leća i ionske optike, ioni se razdvajaju na temelju omjera masa/naboj. Tri su osnovna načina razdvajanja u MS sustavima: kvadripolarni, magnetski i na temelju vremena leta (engl. *time of flight*). Većina ICP-MS uređaja bazira se na kvadripolarnom sustavu. Sastoji se od dvaju paralelnih cilindara u kojima se u električnom polju, nastalom na temelju visokih voltaža, razdvajaju ioni. Pojedine vrste ICP-MS sustava koriste magnetski visokorezolutni analikator, u kojemu se na temelju magnetskog polja skreću ioni različitih masa. U svim ICP-

MS instrumentima nakon prolaska kroz maseni spektrometar, ioni udaraju u aktivnu površinu detektora koji elektronskom multiplikacijom proizvodi od kaskade elektrona specifičan puls (123-126).

Ukupno je u periodu od 2007. do 2013. godine analizirano 66 metala i metaloida: srebro (Ag), aluminij (Al), arsen (As), zlato (Au), bor (B), barij (Ba), berilij (Be), bizmut (Bi), kalcij (Ca), kadmij (Cd), cerij (Ce), kobalt (Co), krom (Cr), cezij (Cs), bakar (Cu), disprozij (Dy), erbij (Er), europij (Eu), željezo (Fe), galij (Ga), gadolinij (Gd), germanij (Ge), hafnij (Hf), mangan (Mn), molibden (Mo), natrij (Na), niobij (Nb), neodimij (Nd), nikal (Ni), osmij (Os), fosfor (P), olovo (Pb), paladij (Pd), praseodimij (Pr), platina (Pt), rubidij (Rb), renij (Re), rodij (Rh), rutenij (Ru), antimon (Sb), skandij (Sc), selen (Se), silicij (Si), samarij (Sm), kositar (Sn), stroncij (Sr), tantal (Ta), telurij (Te), titanij (Ti), tulij (Tm), uranij (U), vanadij (V), volfram (W), iterbij (Yb), cink (Zn) i cirkonij (Zr).

U kasnijoj fazi projekta (2014. godina; lokacije Slavonski Brod, Vinkovci i Vukovar) koncentrirali smo se na metale i metaloide, njih ukupno 24, koji se nalaze i/ili razvijaju kod konvencionalne ratne tehnike i djelovanja: aluminij (Al), arsen (As), bor (B), kalcij (Ca), kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), željezo (Fe), živa (Hg), litij (Li), magnezij (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikal (Ni), olovo (Pb), antimon (Sb), selen (Se), kositar (Sn), stroncij (Sr), talij (Tl), uranij (U), vanadij (V) i cink (Zn) (32-35,52).

#### 4.4. Statistička obrada podataka

Dobiveni podaci koncentracija analiziranih elemenata u tlu, samoniklom bilju – maslačku i povrću na lokacijama Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod, obrađeni su upotrebom statističkog softvera Statistica 12, Statsoft Inc. Tulsa, Oklahoma, USA. Pored metoda deskriptivne statistike, primjene Kruskal-Wallisova testa i istraživanja postojanja signifikantnih korelacija u podacima ( $p < 0,05$ ), korištena je jedna od najčešće korištenih metoda multivarijantne analize, metoda rojne analize (CA, engl. *Cluster Analysis*). Metoda rojne analize upotrijebljena je u cilju nalaženja sličnosti/različitosti u podacima. Korištena je hijerarhijska aglomerativna metoda, a rezultati su prikazani u obliku dendrograma. U obradi podataka upotrijebljena je i multivarijantna metoda analize glavnih komponenata (PCA, engl. *Principal Component Analysis*) (127,128).



## 5. REZULTATI

### 5.1. Rezultati analize tla

Izmjerene vrijednosti ispitivanih elemenata u tlu prikazane su u mg/kg.

Tablica 5.1.1. Rezultati opisne statistike uzoraka tla prikupljenih na području Vukovara

Element	N	Aritmet. sredina	Interval pouzd. -95,0 %	Interval pouzd. 95,0 %	Medijan	Min.	Maks.	Percentil 25-i	Percentil 75-i	SD
Al	22	48397,5	46854,1	49940,8	49159,5	40257,3	54076,2	46342,1	50731,8	3480,9
As	22	<b>9,5</b>	8,9	10,1	<b>9,5</b>	7,8	12,3	8,2	10,4	1,2
B	22	75,9	72,2	79,6	74,3	63,0	94,7	68,5	80,9	8,3
Ca	22	40440,4	32836,2	48044,7	41177,5	9960,9	88805,2	28143,6	50759,3	17150,8
Cd	22	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,7	0,4	0,5	0,1
Co	22	12,4	12,0	12,8	12,2	10,6	14,8	11,7	13,1	1,0
Cr	22	<b>95,5</b>	89,6	101,4	<b>96,4</b>	76,0	126,6	84,7	105,3	13,2
Cu	22	44,6	24,2	65	30,3	18,9	231,0	26,6	37,2	46,1
Fe	22	27024,6	25972,3	28077,0	26819,5	23756,8	33619,7	25286,9	28033,9	2373,6
Hg	22	0,1	0,08	0,1	0,09	0,04	4,2	0,06	1,1	0,05
Li	22	32,8	31,8	33,8	32,6	28,7	36,3	31,2	34,7	2,2
Mg	22	13313,1	12181,6	14444,6	13355,3	7807,4	17570,1	11526,0	14887,4	2552,1
Mn	22	758,1	724,5	791,7	749,4	600,7	938,1	731,6	778,1	75,8
Mo	22	0,5	0,5	0,6	0,5	0,3	0,8	0,4	0,6	0,1
Ni	22	<b>47,3</b>	41,3	53,3	<b>43,5</b>	34,7	89,3	38,8	54,0	13,4
Pb	22	30,3	26,8	33,8	28,4	20,2	55,3	24,8	32,3	7,9
Sb	22	1,1	1,1	1,2	1,1	0,9	1,5	1,0	1,2	0,2
Se	22	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,5	0,3	0,4	0,1
Sn	22	3,4	2,8	4	3,0	2,0	8,1	2,6	3,8	1,4
Sr	22	133,5	125,9	141,1	130,2	103,7	160,7	119,7	146,8	17,1
Tl	22	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	0,04
U	22	2,2	2,2	2,3	2,3	1,9	2,5	2,1	2,4	0,2
V	22	75,8	73,0	78,5	75,3	67	95,5	71,2	77,6	6,3
Zn	22	<b>96,5</b>	84,8	108,2	<b>87,0</b>	40,1	145,6	82,4	118,9	26,4

Tablica 5.1.2. Rezultati opisne statistike uzoraka tla prikupljenih na području Vinkovaca

Element	N	Aritmet. sredina	Interval pouzd. -95,0 %	Interval pouzd. 95,0 %	Medijan	Min.	Maks.	Percentil 25-i	Percentil 75-i	SD
Al	15	48205,2	46498,3	49912,0	48466,6	40329,6	52633,2	46667,0	50401,2	3082,2
As	15	<b>11,0</b>	10,2	11,8	<b>10,7</b>	9,3	15,0	10,3	11,1	1,5
B	15	72,2	66,7	77,6	74,6	51	85,2	61,1	79,4	9,9
Ca	15	31735,9	19839	43632,8	29490,7	6559,3	88075,3	11589,1	40135,4	21483,0
Cd	15	0,4	0,4	0,5	0,4	0,3	0,8	0,4	0,5	0,1
Co	15	13,4	12,8	14	13,5	10,7	14,7	13,3	14,1	1,1
Cr	15	<b>105,8</b>	98,9	112,7	<b>104,2</b>	91,5	144,0	97,0	111,6	12,4
Cu	15	29,3	23,4	35,3	25,4	15,4	52,7	24,1	34,1	10,7
Fe	15	28083,3	26655,3	29511,2	28255,7	20894,0	31257	26616,7	29432,2	2578,6
Hg	15	0,1	0,06	0,2	0,08	0,05	0,03	0,07	0,1	0,08
Li	15	34,3	32,5	36,2	34,9	29,9	40,1	31,4	36,3	3,3
Mg	15	12655,2	9790	15520,3	11366,6	6866,3	26361,5	7990,9	15819,7	5173,8
Mn	15	767,3	681,9	852,7	763,3	524,2	1162,3	684,3	855,1	154,2
Mo	15	0,5	0,4	0,6	0,5	0,4	1,1	0,4	0,5	0,2
Ni	15	<b>48,1</b>	43,0	53,2	<b>48,4</b>	35,0	68,4	42,3	52,9	9,2
Pb	15	35,6	25,4	45,7	30,4	16,6	87,1	27,3	33,3	18,3
Sb	15	1,4	1,1	1,8	1,2	0,9	3,6	1,1	1,6	0,7
Se	15	0,4	0,3	0,4	0,4	0,1	0,5	0,3	0,4	0,1
Sn	15	3,3	2,7	3,8	3,0	1,8	5,7	2,8	3,3	1,0
Sr	15	125,3	114,6	135,9	125,0	99,8	164,9	109,7	136,4	19,2
Tl	15	0,6	0,5	0,6	0,6	0,4	0,6	0,5	0,6	0,1
U	15	2,4	2,2	2,6	2,5	1,9	3,1	2,2	2,6	0,3
V	15	82,6	78,2	86,9	82,7	60,0	91,4	80,7	88,8	7,8
Zn	15	<b>152,4</b>	59,0	245,8	<b>97,6</b>	30,0	737,0	80,3	161,8	168,7

Tablica 5.1.3. Rezultati opisne statistike uzoraka tla prikupljenih na području Slavonskog Broda

Element	N	Aritmet. sredina	Interval pouzdanosti -95,0 %	Interval pouzdanosti 95,0 %	Medijan	Min.	Maks.	Percentil 25-i	Percentil 75-i	SD
Al	15	43228,9	39996,2	46461,5	43454,3	33735,9	53837,8	38974,1	47935,4	5837,4
As	15	<b>14,1</b>	11,5	16,6	<b>12,8</b>	8,6	23,4	10,3	18,8	4,6
B	15	63,2	58,2	68,2	62,2	40,7	80,0	59,8	66,4	9,0
Ca	15	34032,2	25130,0	42934,5	34837,6	9283,8	72866,2	23090,6	44257,8	16075,4
Cd	15	0,4	0,4	0,5	0,4	0,3	0,7	0,4	0,5	0,1
Co	15	16,0	13,8	18,1	15,3	9,8	26,9	14,2	17,3	3,9
Cr	15	<b>142,1</b>	123,2	161,1	<b>138,0</b>	82,5	221,5	124,6	146,5	34,2
Cu	15	29,8	22,7	36,8	28,2	12,7	70,0	22,0	32,2	12,8
Fe	15	29940,2	26953,4	32927,1	29487,0	20188,9	38297,7	25628,2	34469,5	5393,5
Hg	15	0,08	0,07	0,09	0,07	0,04	0,1	0,07	0,09	0,02
Li	15	36,1	32,3	39,9	35,9	25,5	47,1	29,7	42,0	6,9
Mg	15	11897,0	9031,5	14762,4	10163,7	5661,9	23596,5	8477,2	17169,6	5174,3
Mn	15	828,7	629,3	1028,0	761,4	497,6	2054,2	662,7	872,0	360,0
Mo	15	0,8	0,5	1,0	0,6	0,4	1,9	0,5	0,8	0,5
Ni	15	<b>69,1</b>	57,6	80,5	<b>71,8</b>	33,9	118,0	54,3	82,4	20,7
Pb	15	36,1	26,7	45,5	30,5	17,8	75,8	24,6	36,8	16,9
Sb	15	1,5	1,1	1,8	1,3	0,9	3,0	1,1	1,4	0,6
Se	15	0,4	0,3	0,4	0,4	0,2	0,6	0,3	0,4	0,1
Sn	15	3,0	2,4	3,6	3	1,7	6,8	2,3	3,3	1,2
Sr	15	117,2	108,4	125,9	116,5	87,7	141,6	104,0	129,7	15,9
Tl	15	0,6	0,6	0,7	0,6	0,4	0,8	0,5	0,7	0,1
U	15	2,2	1,9	2,4	2,1	1,7	3,5	1,9	2,3	0,4
V	15	86,2	78,0	94,5	85,3	56,9	105,9	72,9	100,4	14,9
Zn	15	<b>107,9</b>	88,1	127,6	<b>88,3</b>	70,2	179,6	81,1	142,3	35,7

Tablica 5.1.4. Maksimalna dozvoljena koncentracija pojedinih elemenata u ekološkoj i poljoprivrednoj proizvodnji (mg/kg)

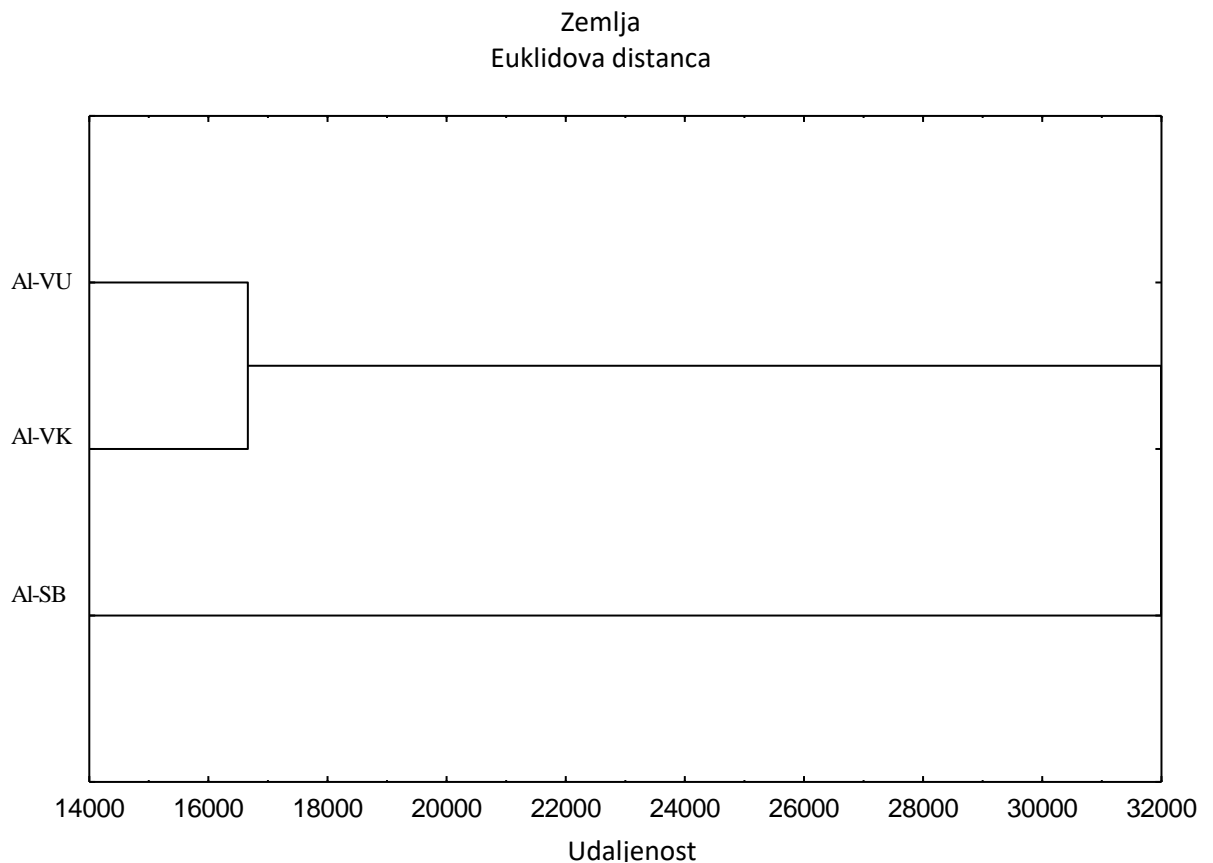
Vrsta tla		Laka tla	Teška tla	Pjeskovito	Praškasto-ilovasto	Glinasto
Element mg/kg <sup>-1</sup>	EP*	MDK*	MDK*	MDK	MDK	MDK
Cd	0,8	1	2	0,0 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 2,0
Cr	50	60	100	0 – 40	40 – 80	80 – 120
Cu	50	60	100	0 – 60	60 – 90	90 – 120
Hg	0,8	1	2	0,0 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 1,5
Ni	30	50	60	0 – 30	30 – 50	50 – 75
Pb	50	100	150	0 – 50	50 – 100	100 – 150
Zn	150	200	300	0 – 60	60 – 150	150 – 200
As	10	20	20	-	-	-
Co	30	50	50	-	-	-
Mo	10	10	15	-	-	-

Maksimalna dozvoljena koncentracija za ekološku proizvodnju (EP), maksimalna dozvoljena koncentracija za poljoprivrednu proizvodnju (MDK), \* Pravilnici stavljeni izvan snage

Izmjerene vrijednosti ispitivanih elemenata u tlu, prikazane u Tablicama 5.1. do 5.3., kretale su se uglavnom unutar dozvoljenih referentnih vrijednosti prema nacionalnoj legislativi, uključujući Pravilnik o ekološkoj proizvodnji koji je ulaskom RH u EU stavljen van snage (129,130). Povišena je vrijednost **Cr** na svim trima istraživanim lokacijama, pri čemu je na lokaciji Slavonski Brod koncentracija od 142,1 mg/kg povišena za sve vrste poljoprivrednog zemljišta, a koncentracije u Vinkovcima (105,8 mg/kg) i Vukovaru (95,5 mg/kg) povišene su po kriterijima za pjeskovito i praškasto-ilovasto poljoprivredno zemljište (130). Osim toga, uočena je povišena koncentracija **Ni** na lokaciji Slavonski Brod (69,1 mg/kg) po kriterijima za pjeskovito i praškasto-ilovasto zemljište, a na lokacijama Vinkovci (48,1 mg/kg) i Vukovar (47,3 mg/kg) prema kriterijima za pjeskovito poljoprivredno zemljište (130). Koncentracija **Zn** na lokaciji Vinkovci (152,4 mg/kg) povišena je po kriterijima za pjeskovito zemljište, a granična za praškasto-ilovasta tla. Koncentracije **Zn** na lokacijama Vinkovci (107,8 mg/kg) i Vukovar (96,5 mg/kg) povišene su po kriterijima za pjeskovito zemljište (130). Premda je Pravilnik o ekološkoj proizvodnji, kako je već rečeno, stavljen van snage ulaskom RH u EU, ipak možemo napomenuti da su koncentracije As na svim trima lokacijama (Vukovar 9,5

mg/kg, Vinkovci 11,0 mg/kg i Slavonski Brod 14,1 mg/kg) granične ili blago povišene, promatrajući taj kriterij (MDK 10,0 mg/kg) (129) (Tablica 5.4).

Međusobne odnose svih koncentracija metala i metaloida u tlu (njih ukupno 24) na svim trima lokacijama uzorkovanja analizirali smo metodom rojne analize (klaster analizom) i Kruskal-Wallisovim testom.



Slika 5.1. 1. Klaster analiza aluminija (Al) u uzorcima tla

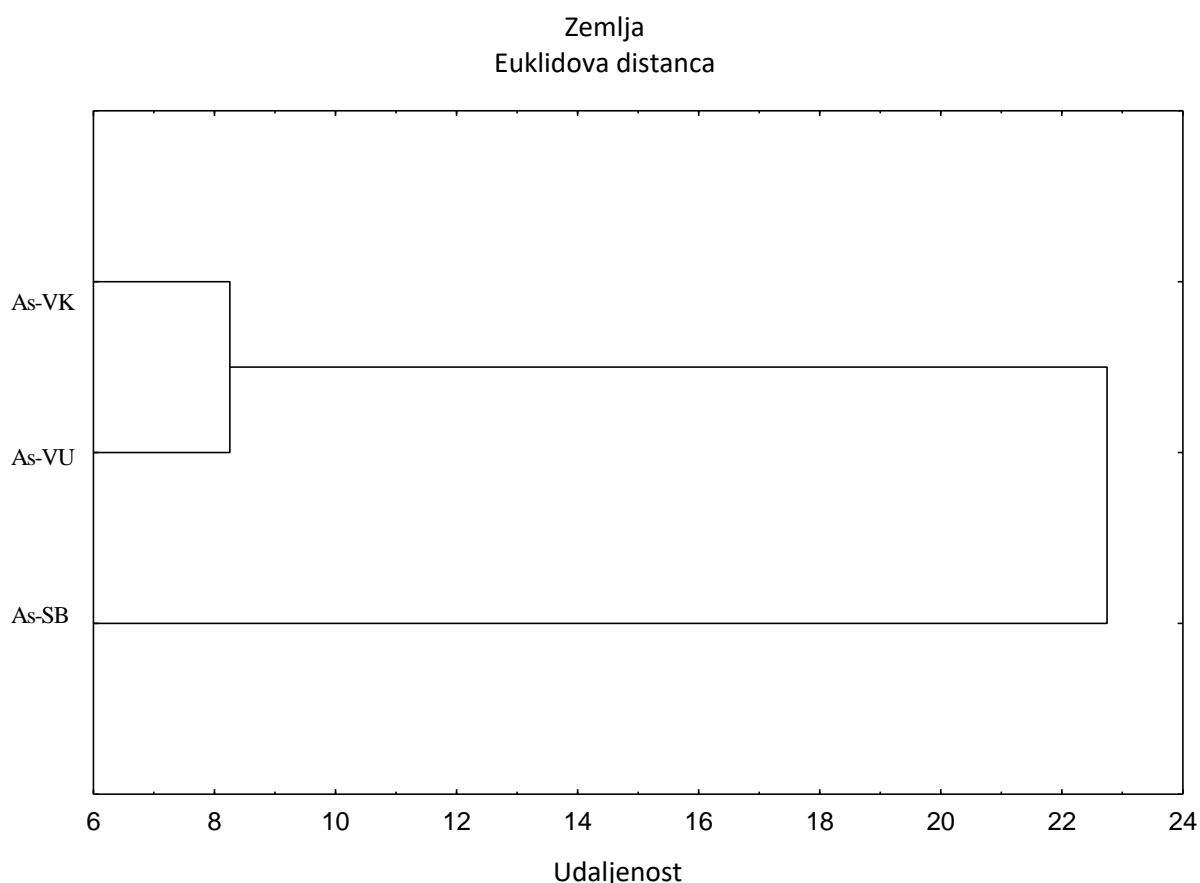
Oznake mjesta: VU (Vukovar), VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavanskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.5. Koncentracije aluminija (Al) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 30,909	2 R: 30,133	3 R: 16,400
Vinkovci		>0,999	0,013
Slavonski Brod	>0,999		0,039
Vukovar	0,013	0,039	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju aluminija između uzoraka tla Vinkovaca i Vukovara ( $p = 0,013$ ). Isto tako, postoje i statistički značajne razlike između uzoraka tla Slavenskog Broda i Vukovara ( $p = 0,039$ ).



Slika 5.1.2. Klaster analiza arsena (As) u uzorcima tla

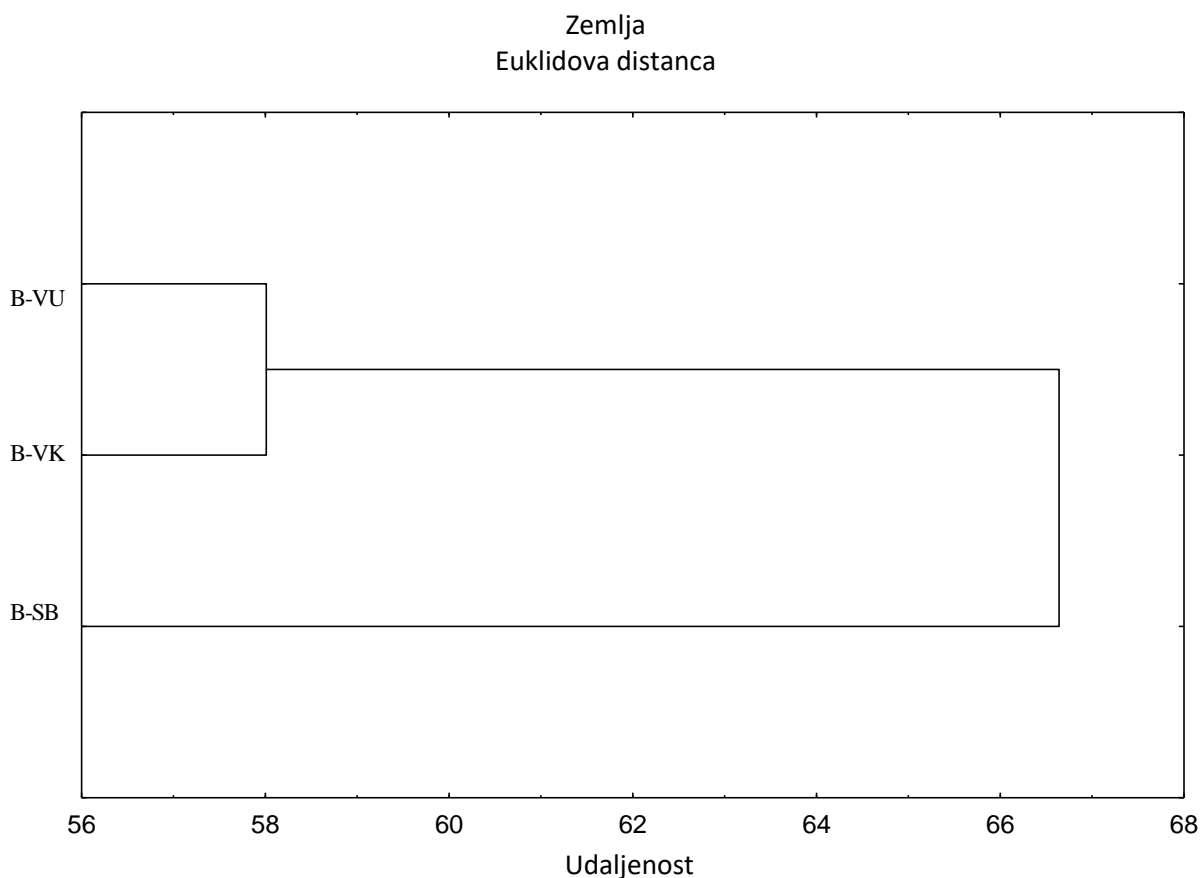
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Vukovara, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.6. Koncentracije arsena (As) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 17,227	2 R: 30,000	3 R: 36,600
Vinkovci		0,035	0,001
Slavonski Brod	0,035		0,699
Vukovar	0,001	0,699	

Postoje statističke razlike s obzirom na koncentraciju arsena između uzoraka tla Vinkovaca i Slavenskog Broda ( $p = 0,035$ ) te Vinkovaca i Vukovara ( $p = 0,001$ ).



Slika 5.1.3. Klaster analiza bora (B) u uzorcima tla

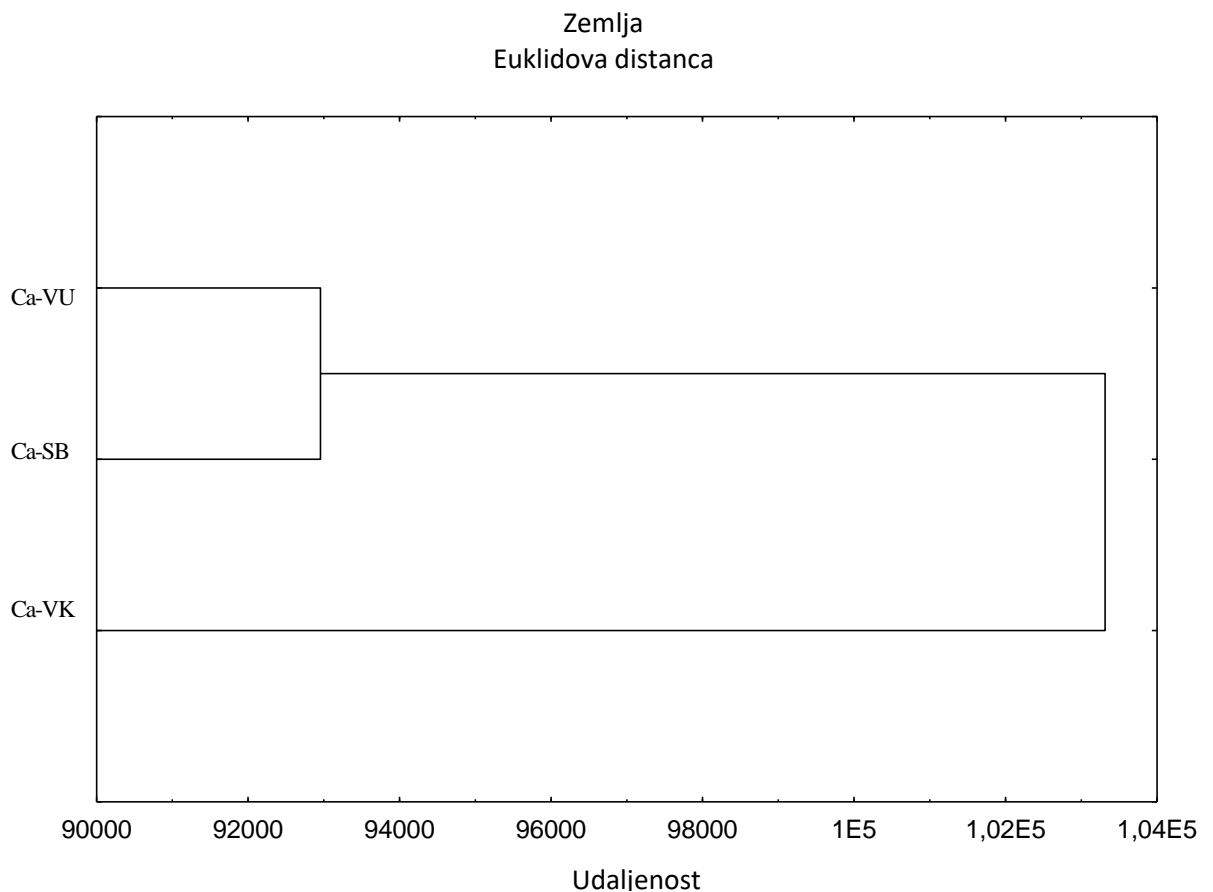
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.7. Koncentracije bora (B) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavonskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 33,182	2 R: 28,733	3 R: 14,467
Vinkovci		>0,999	0,007
Slavonski Brod	>0,999		0,030
Vukovar	0,007	0,030	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju bora između uzoraka tla Vinkovaca i Vukovara ( $p = 0,007$ ). Isto tako, postoje i statistički značajne razlike između uzoraka tla Slavonskog Broda i Vukovara ( $p = 0,030$ ).



Slika 5.1.4. Klaster analiza kalcija (Ca) u uzorcima tla

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

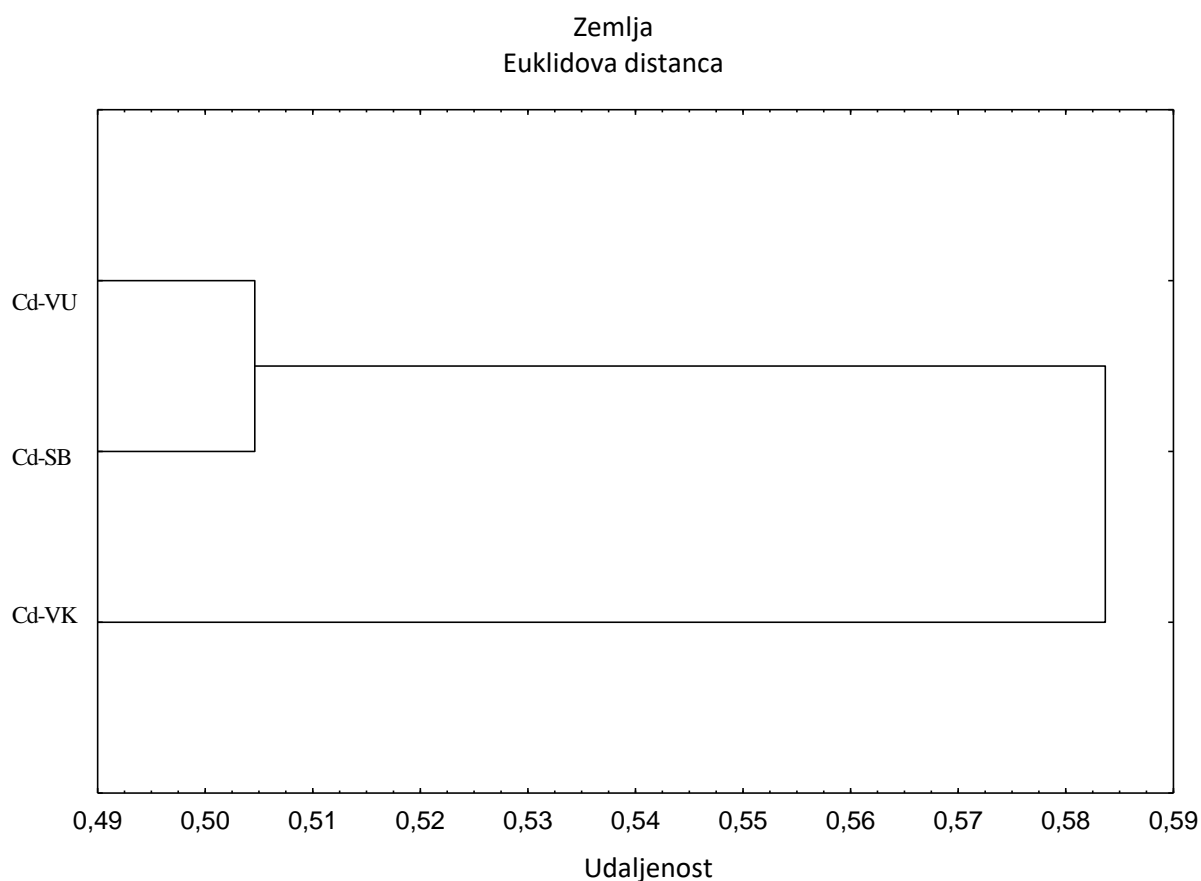
Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavonskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.



Tablica 5.1.8. Koncentracije kalcija (Ca) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 31,045	2 R: 21,533	3 R: 24,800
Vinkovci		0,182	0,655
Slavonski Brod	0,182		>0,999
Vukovar	0,655	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju kalcija u uzorcima tla.



Slika 5.1.5. Klaster analiza kadmija (Cd) u uzorcima tla

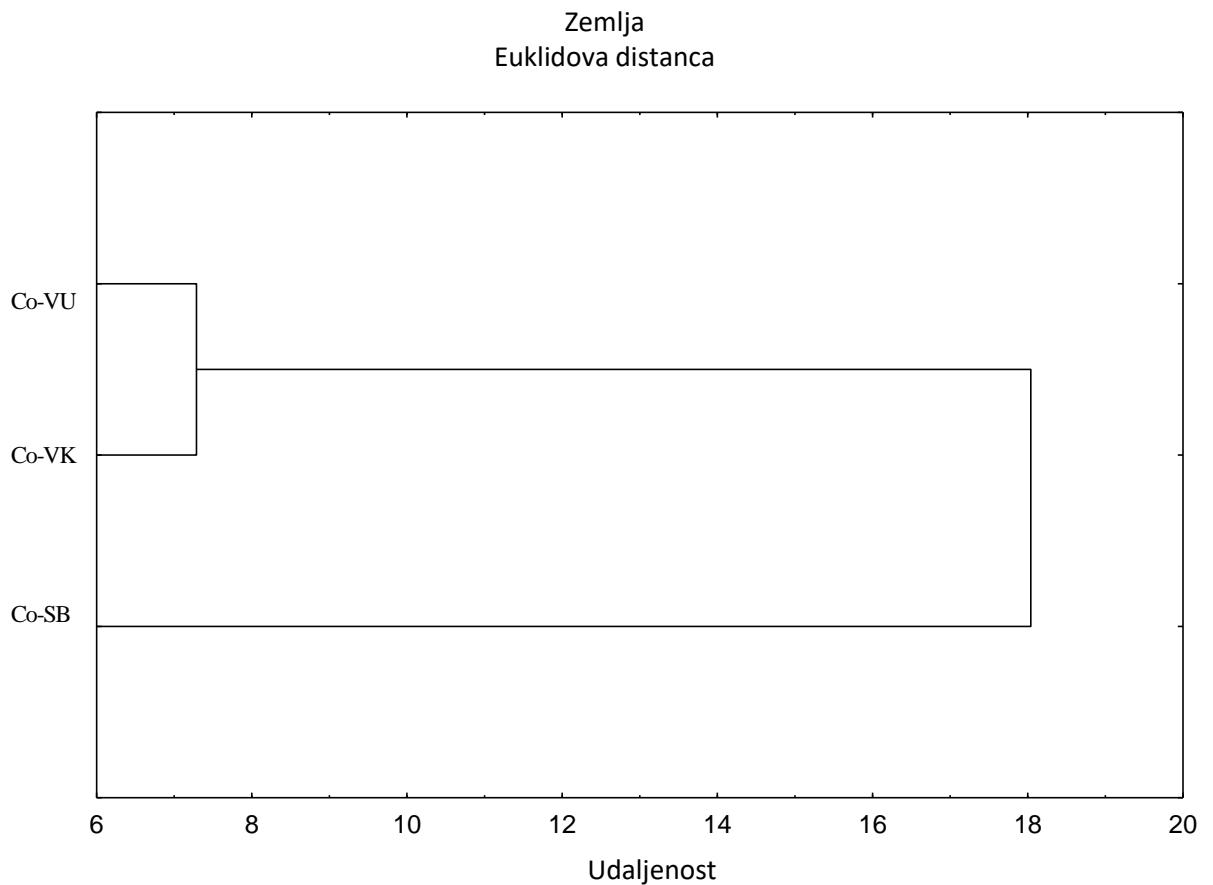
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavenskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.1.9. Koncentracije kadmija (Cd) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 30,455	2 R: 22,933	3 R: 24,267
Vinkovci		0,414	0,668
Slavonski Brod	0,414		>0,999
Vukovar	0,668	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju kadmija u uzorcima tla.



Slika 5.1.6. Klaster analiza kobalta (Co) u uzorcima tla

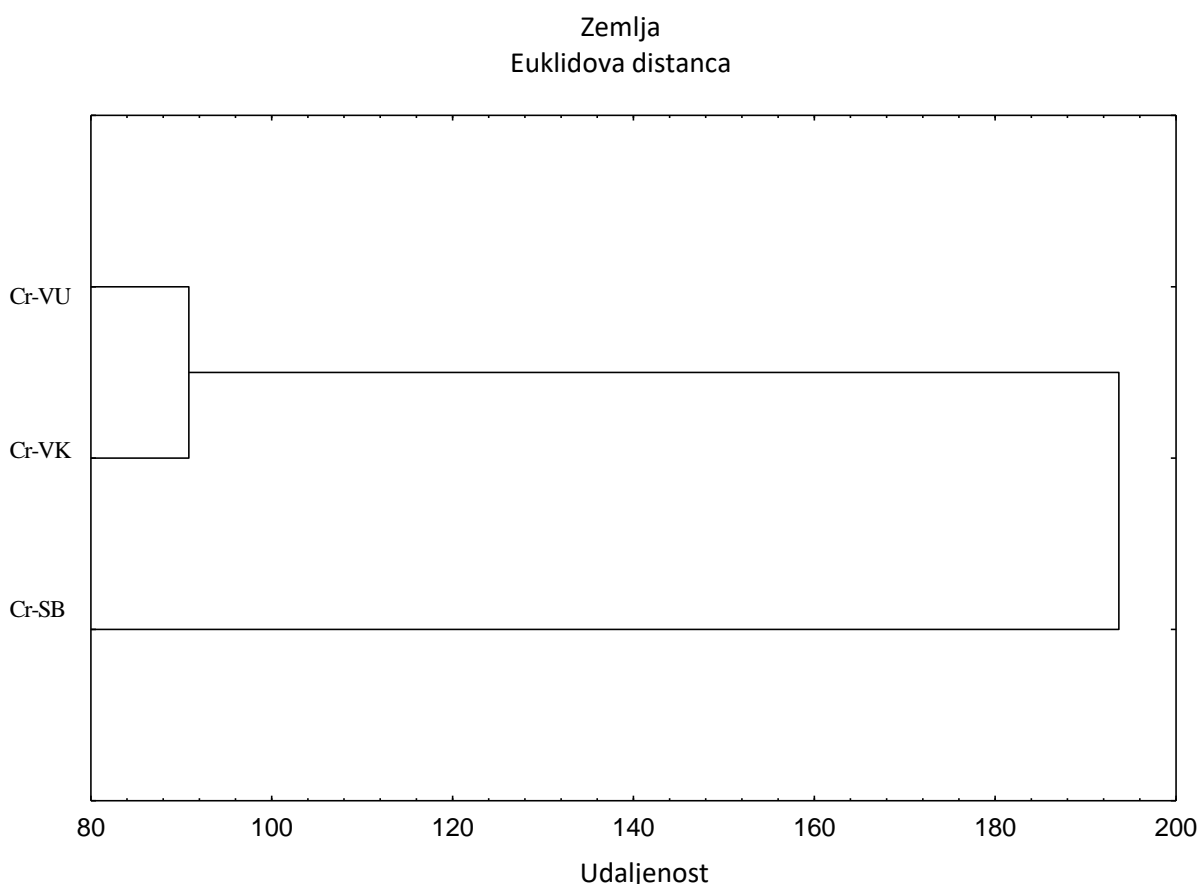
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.10. Koncentracije kobalta (Co) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 17,045	2 R: 28,133	3 R: 38,733
Vinkovci		0,087	0,001
Slavonski Brod	0,087		0,166
Vukovar	0,001	0,166	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju kobalta između uzoraka tla Vinkovaca i Vukovara ( $p = 0,001$ ).



Slika 5.1.7. Klaster analiza kroma (Cr) u uzorcima tla

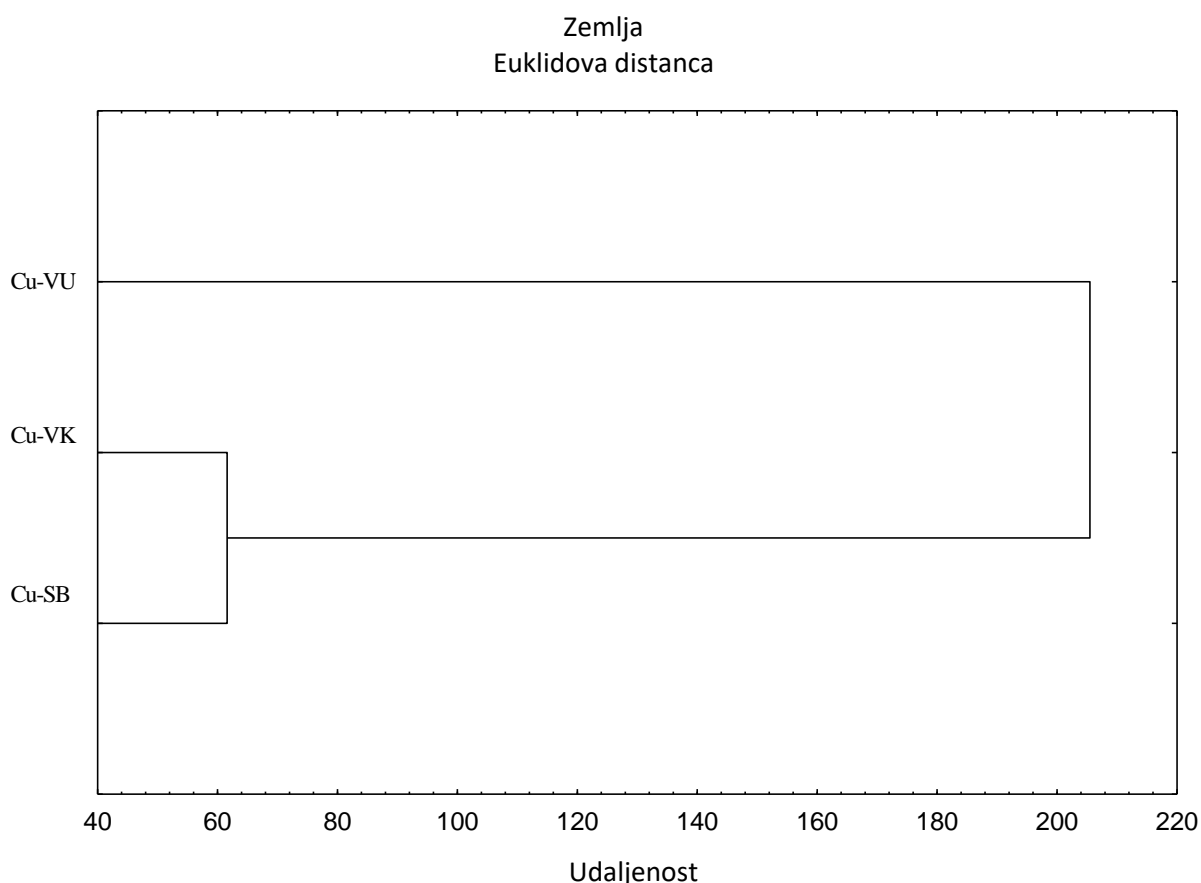
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.11. Koncentracije kroma (Cr) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 16,773	2 R: 25,600	3 R: 41,667
Vinkovci		0,246	0,001
Slavonski Brod	0,246		0,011
Vukovar	0,001	0,011	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju kroma između uzoraka tla u Vinkovcima i Vukovaru ( $p = 0,001$ ). Postoje i statistički značajne razlike u uzorcima između Slavenskog Broda i Vukovara ( $p = 0,011$ ).



Slika 5.1.8. Klaster analiza bakra (Cu) u uzorcima tla

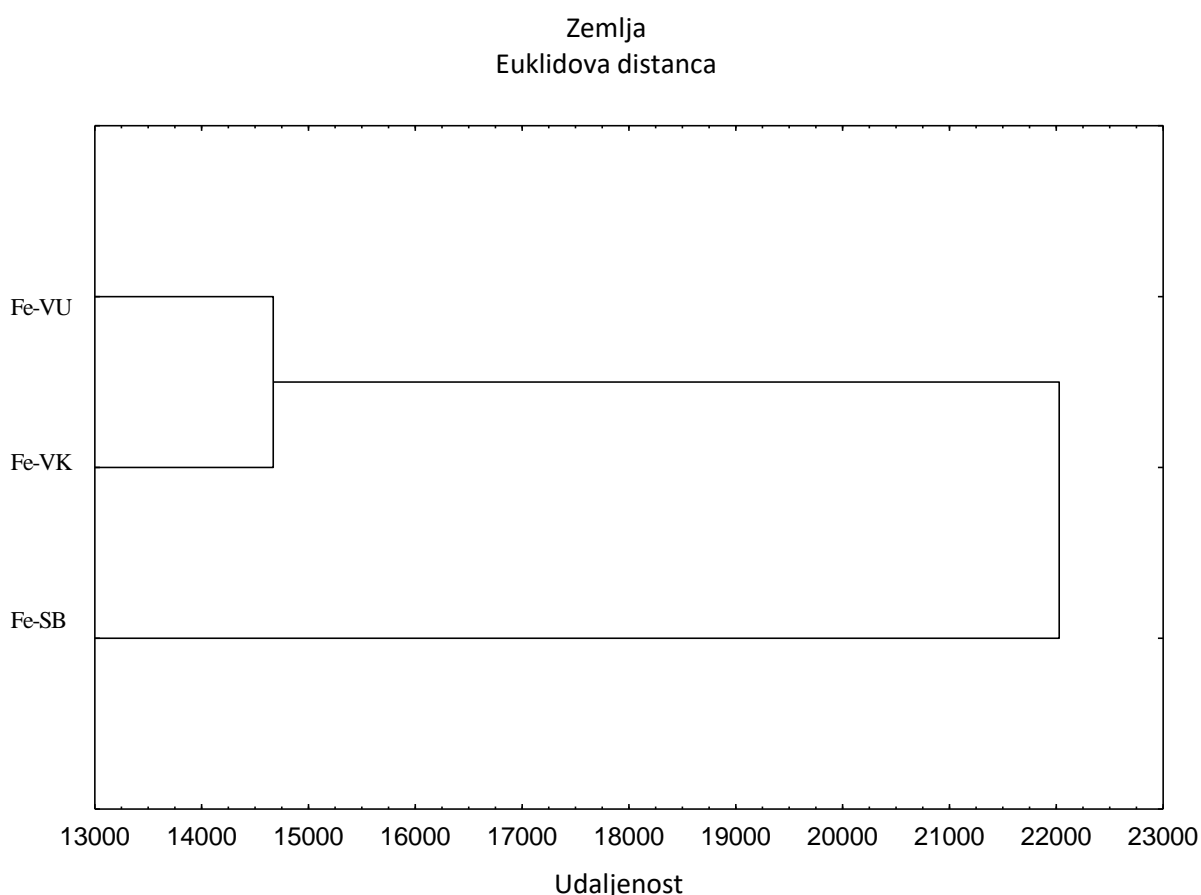
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavenskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.1.12. Koncentracije bakra (Cu) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 30,864	2 R: 22,467	3 R: 24,133
Vinkovci		0,294	0,554
Slavonski Brod	0,294		>0,999
Vukovar	0,554	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju bakra u uzorcima tla.



Slika 5.1.9. Klaster analiza željeza (Fe) u uzorcima tla

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

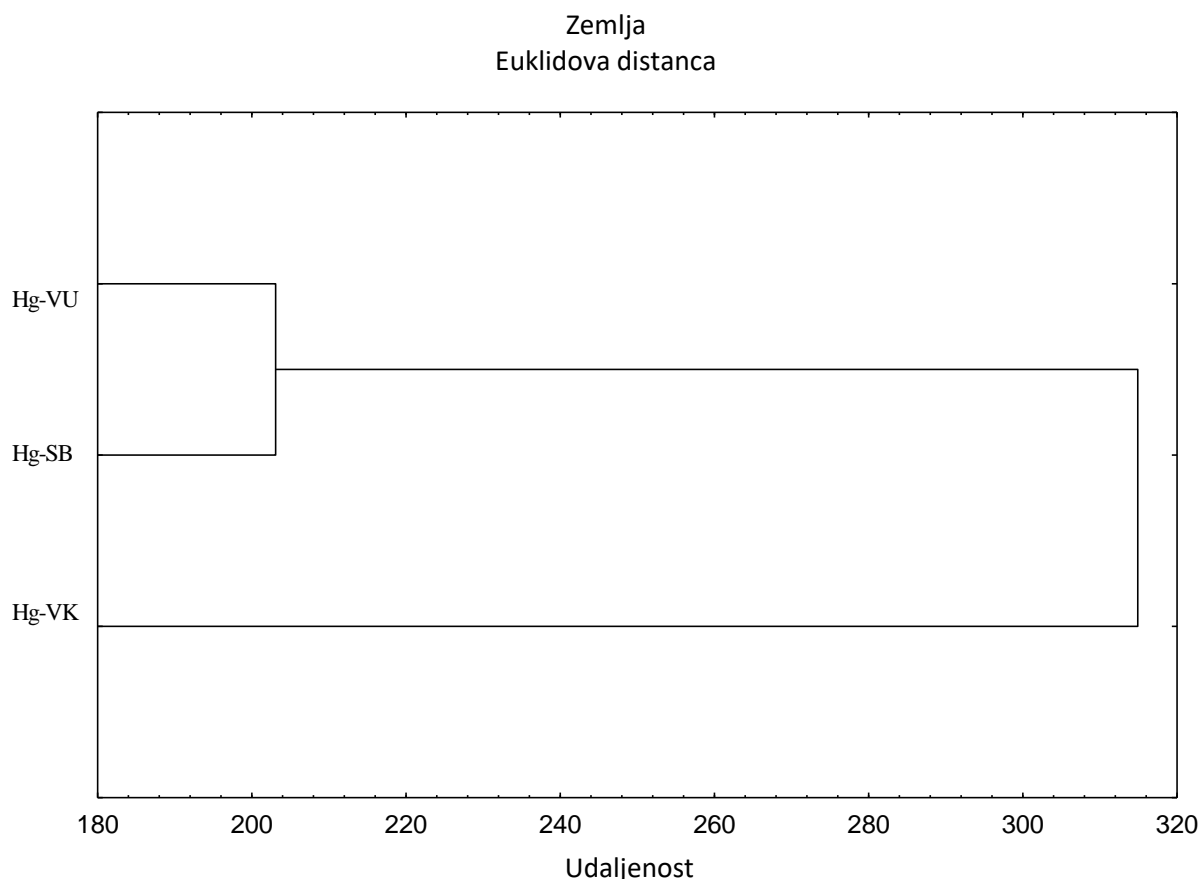
Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.13. Koncentracije željeza (Fe) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 26,273	2 R: 26,867	3 R: 26,467
Vinkovci		>0,999	>0,999
Slavonski Brod	>0,999		>0,999
Vukovar	>0,999	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju željeza u uzorcima tla.

Slika 5.1.10. Klaster analiza žive (Hg) u uzorcima tla



Slika 5.1.10. Klaster analiza žive (Hg) u uzorcima tla

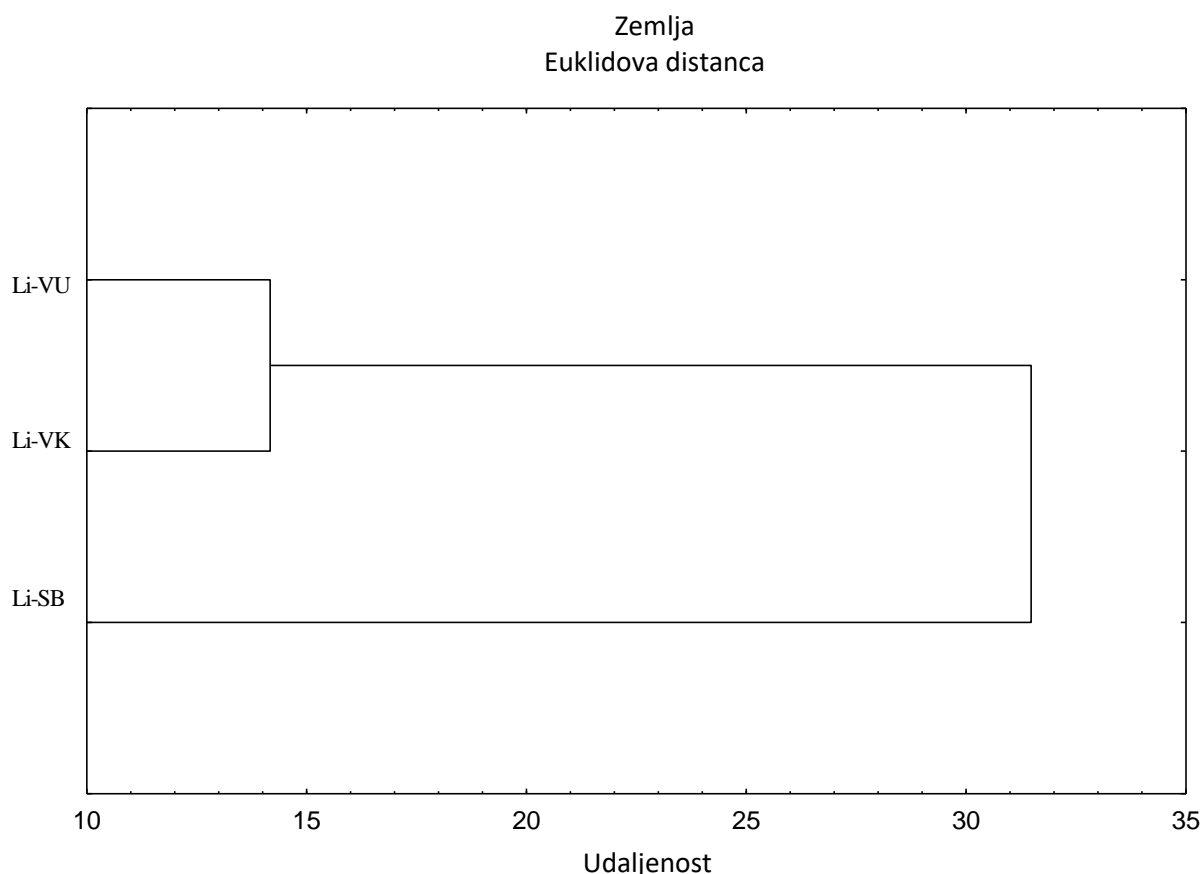
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavenskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.1.14. Koncentracije žive (Hg) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 28,273	2 R: 26,933	3 R: 23,467
Vinkovci		>0,999	>0,999
Slavonski Brod	>0,999		>0,999
Vukovar	>0,999	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju žive u uzorcima tla.



Slika 5.1.11. Klaster analiza litija (Li) u uzorcima tla

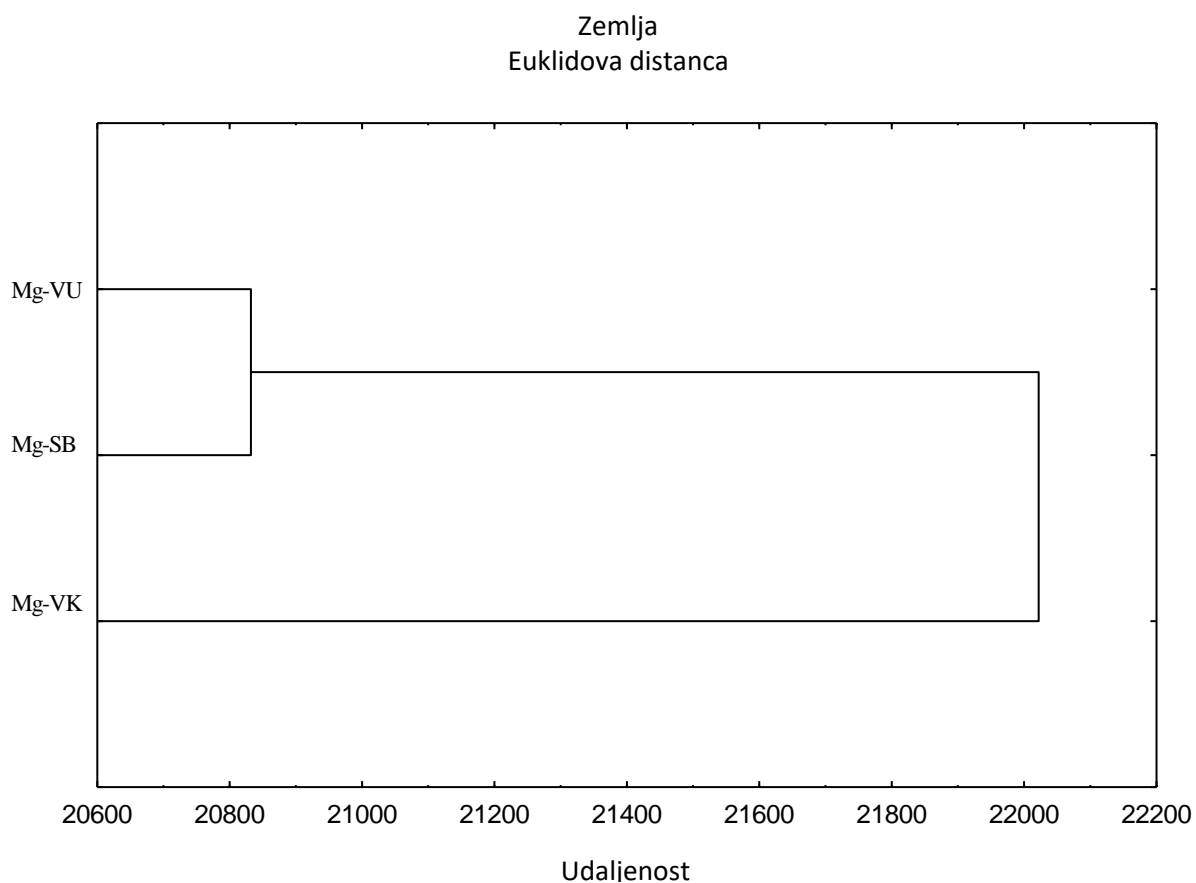
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.15. Koncentracije litija (Li) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 22,636	2 R: 28,267	3 R: 30,400
Vinkovci		0,802	0,378
Slavonski Brod	0,802		>0,999
Vukovar	0,378	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju litija u uzorcima tla.



Slika 5.1.12. Klaster analiza magnezija (Mg) u uzorcima tla

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

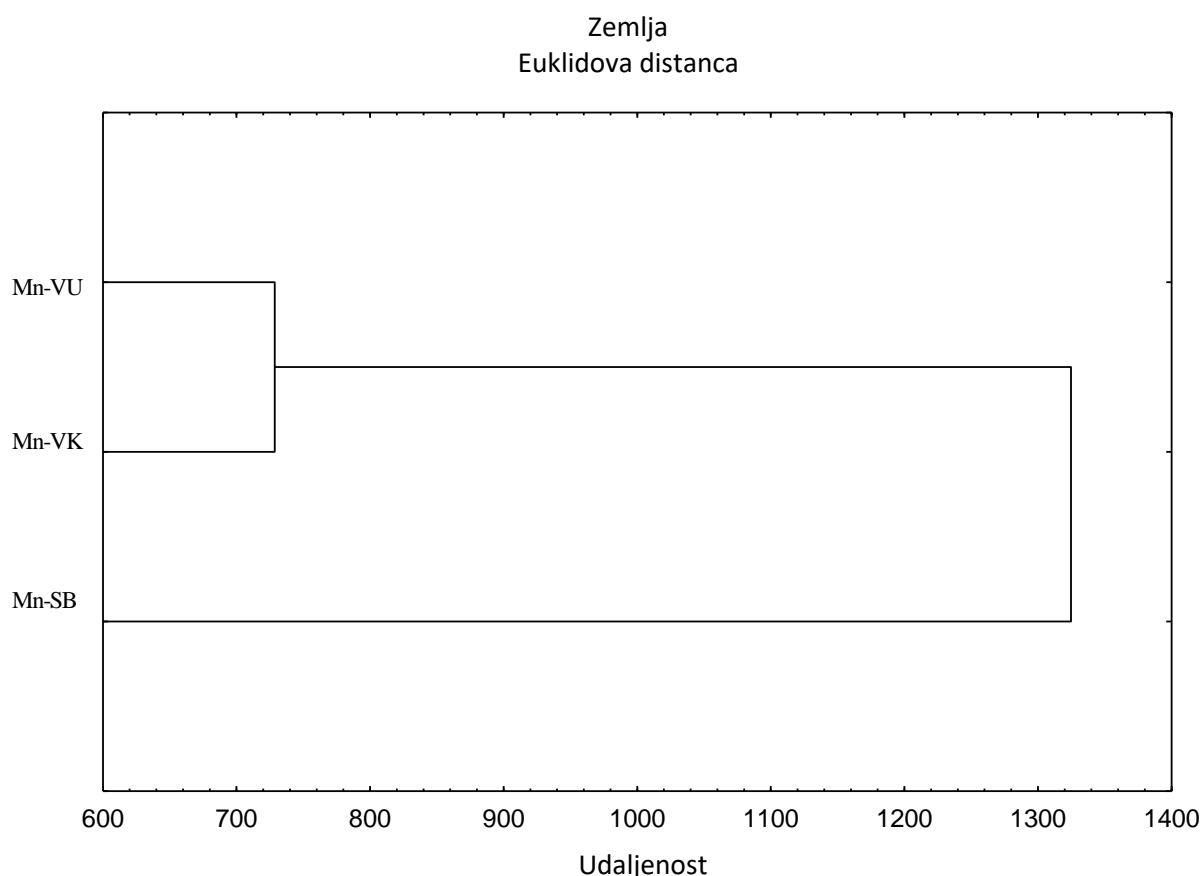
Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavenskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.



Tablica 5.1.16. Koncentracije magnezija (Mg) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 30,136	2 R: 24,733	3 R: 22,933
Vinkovci		0,861	0,467
Slavonski Brod	0,861		>0,999
Vukovar	0,467	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju magnezija u uzorcima tla.



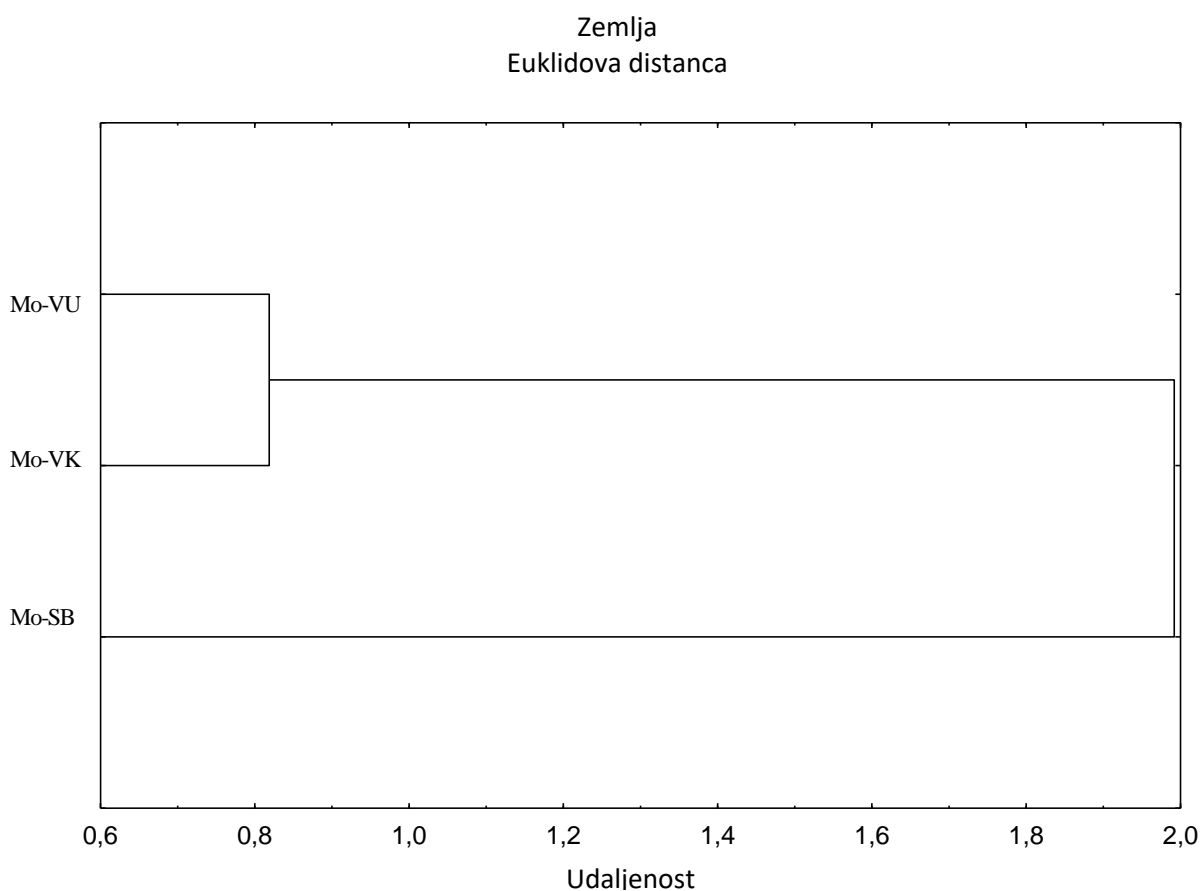
Slika 5.1.13. Klaster analiza mangana (Mn) u uzorcima tla

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar). Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.17. Koncentracije mangana (Mn) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 26,273	2 R: 26,867	3 R: 26,467
Vinkovci		>0,999	>0,999
Slavonski Brod	>0,999		>0,999
Vukovar	>0,999	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju mangana u uzorcima tla.



Slika 5.1.14. Klaster analiza molibdena (Mo) u uzorcima tla

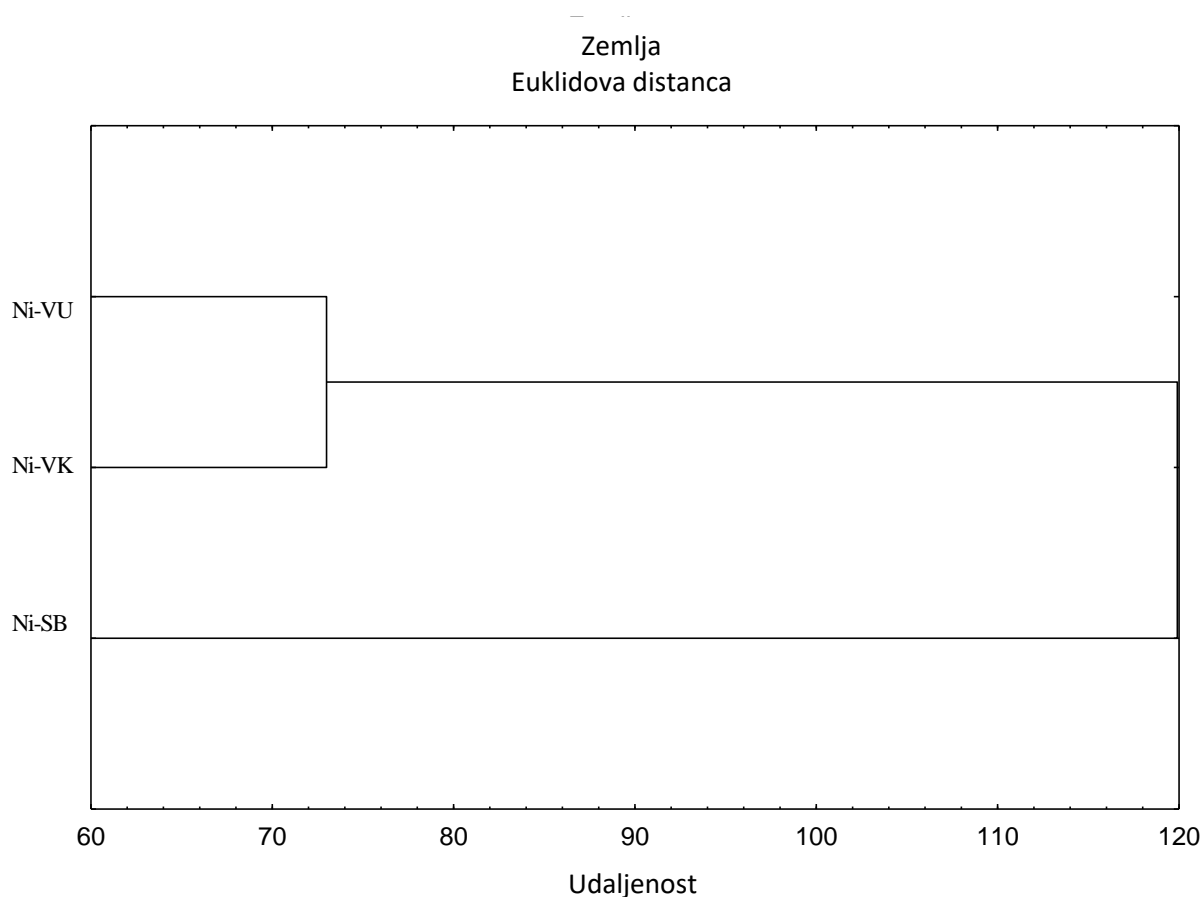
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.18. Koncentracije molibdena (Mo) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavnskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 32,455	2 R: 24,800	3 R: 19,467
Vinkovci		0,394	0,031
Slavonski Brod	0,394		>0,999
Vukovar	0,031	>0,999	

Postoji značajna statistička razlika s obzirom na koncentraciju mangana u uzorcima tla Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,031$ ).



Slika 5.1.15. Klaster analiza nikla (Ni) u uzorcima tla

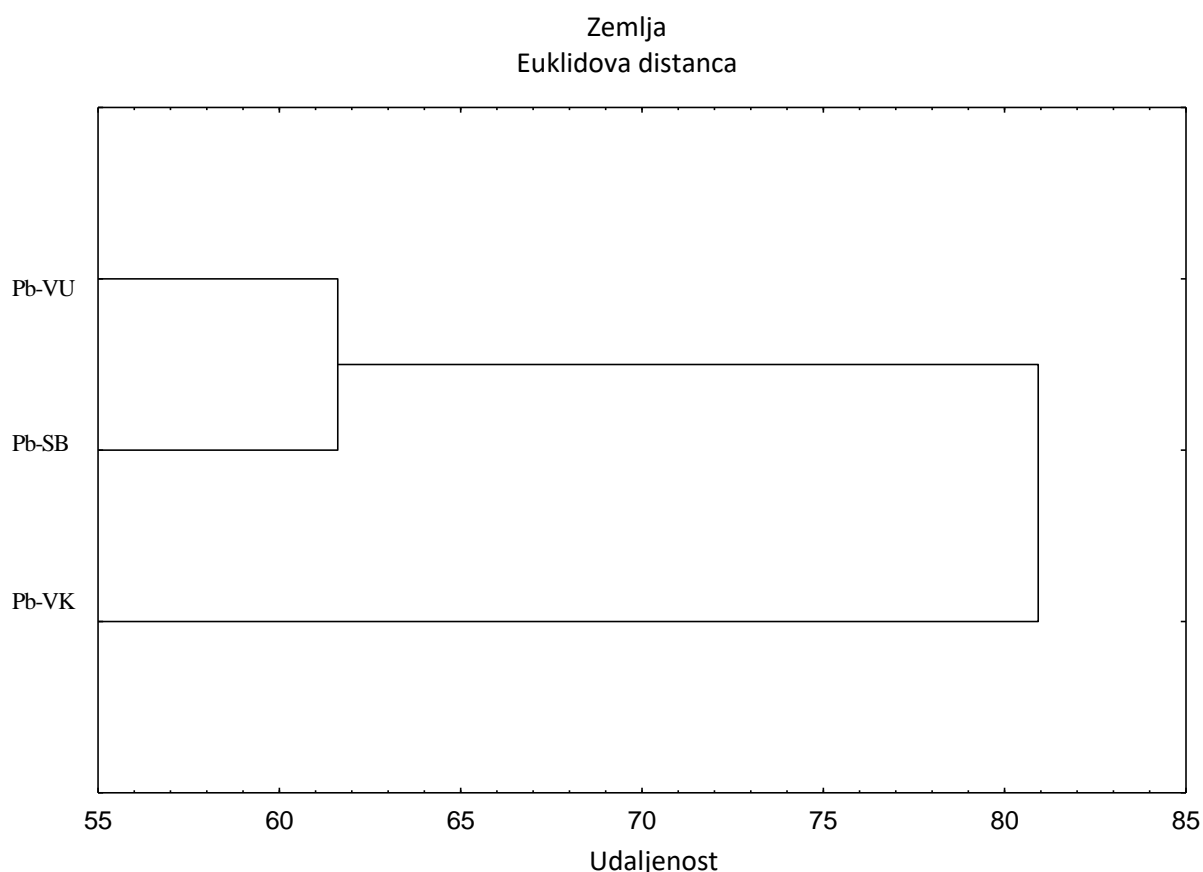
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavnskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.19. Koncentracije nikla (Ni) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 20,727	2 R: 23,333	3 R: 38,133
Vinkovci		>0,999	0,002
Slavonski Brod	>0,999		0,022
Vukovar	0,002	0,022	

Postoji značajna statistička razlika s obzirom na koncentraciju nikla između uzoraka tla Vinkovaca i Vukovara ( $p = 0,002$ ). Postoji i značajna statistička razlika između uzoraka tla Slavenskog Broda i Vukovara ( $p = 0,022$ ).



Slika 5.1.16. Klaster analiza olova (Pb) u uzorcima tla

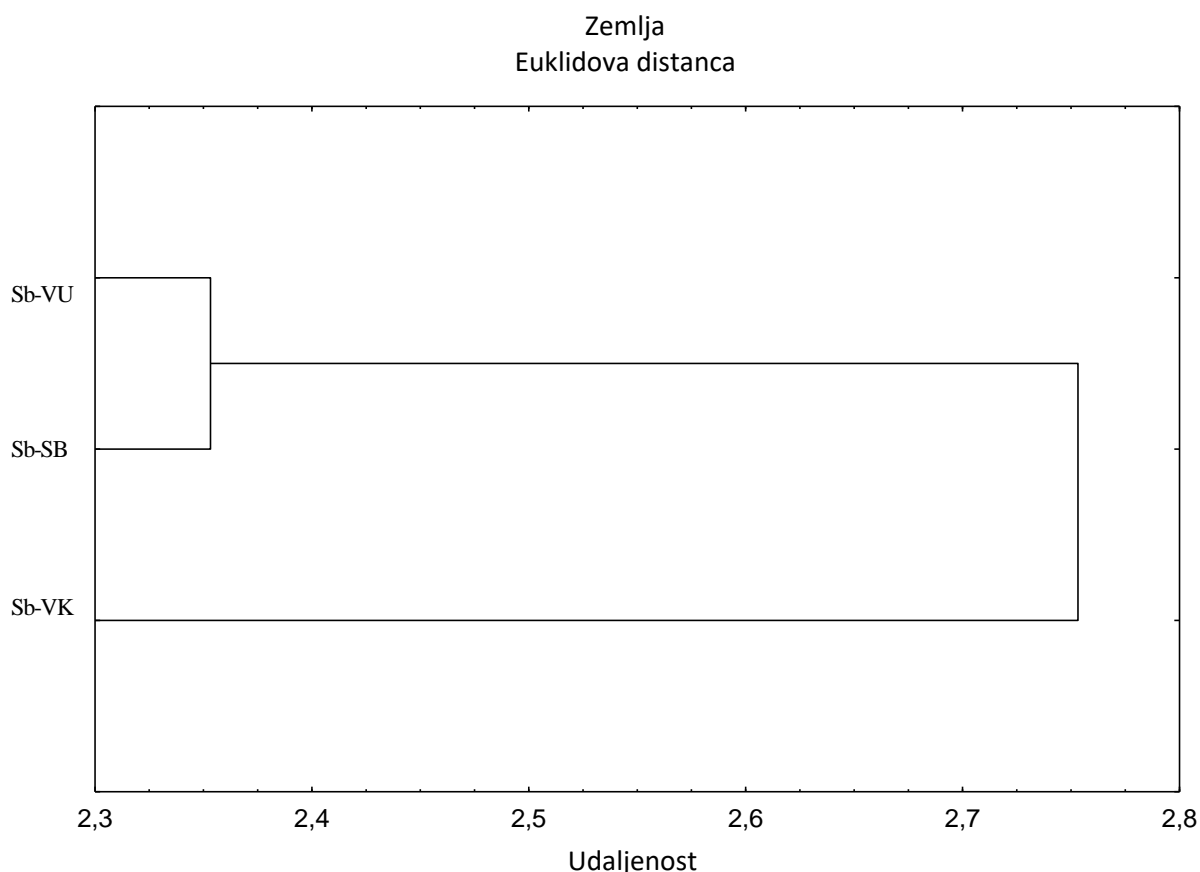
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavenskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.1.20. Koncentracije olova (Pb) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 24,091	2 R: 28,267	3 R: 38,133
Vinkovci		>0,999	>0,999
Slavonski Brod	>0,999		>0,999
Vukovar	>0,999	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju olova u uzorcima tla.



Slika 5.1.17. Klaster analiza antimona (Sb) u uzorcima tla

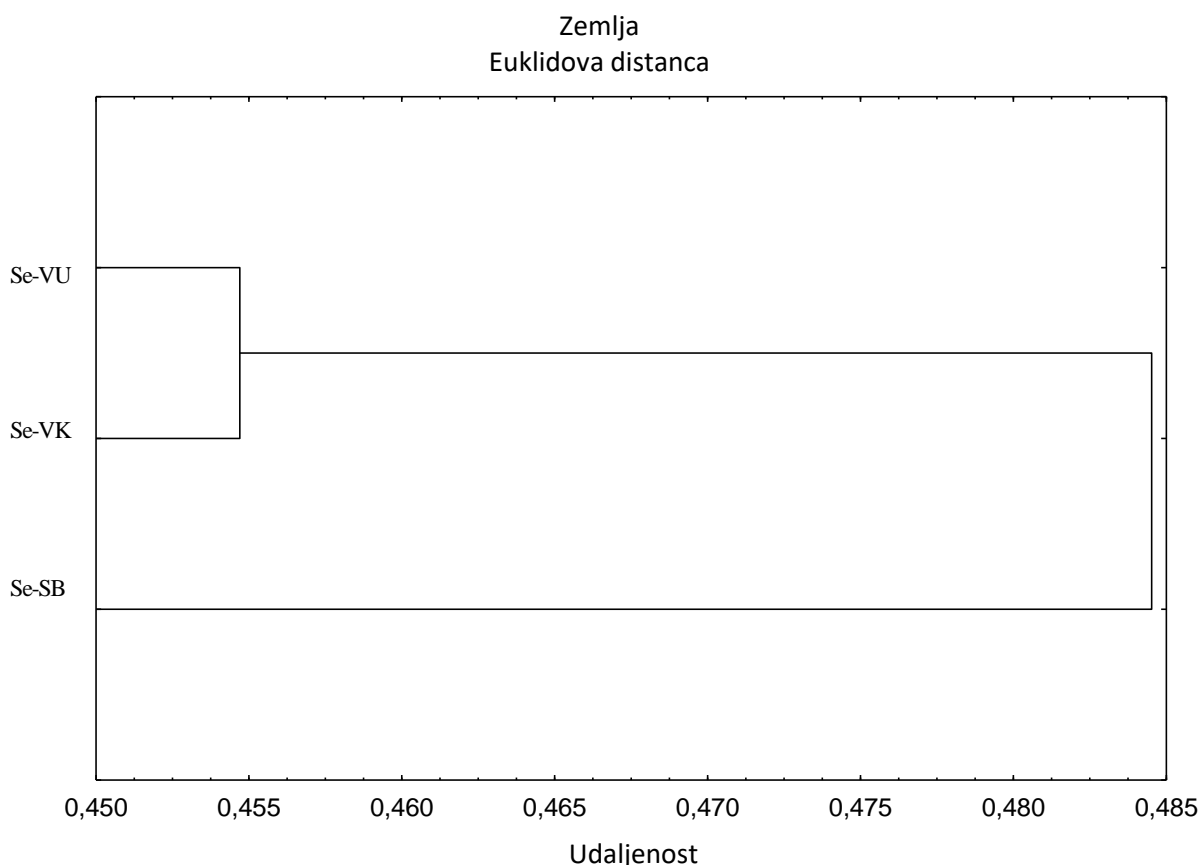
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavenskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.1.21. Koncentracije antimona (Sb) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavnskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 19,818	2 R: 30,533	3 R: 32,267
Vinkovci		0,104	0,042
Slavonski Brod	0,104		>0,999
Vukovar	0,042	>0,999	

Postoji značajna statistička razlika s obzirom na koncentraciju antimona u uzorcima tla između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,042$ ).



Slika 5.1.18. Klaster analiza selena (Se) u uzorcima tla

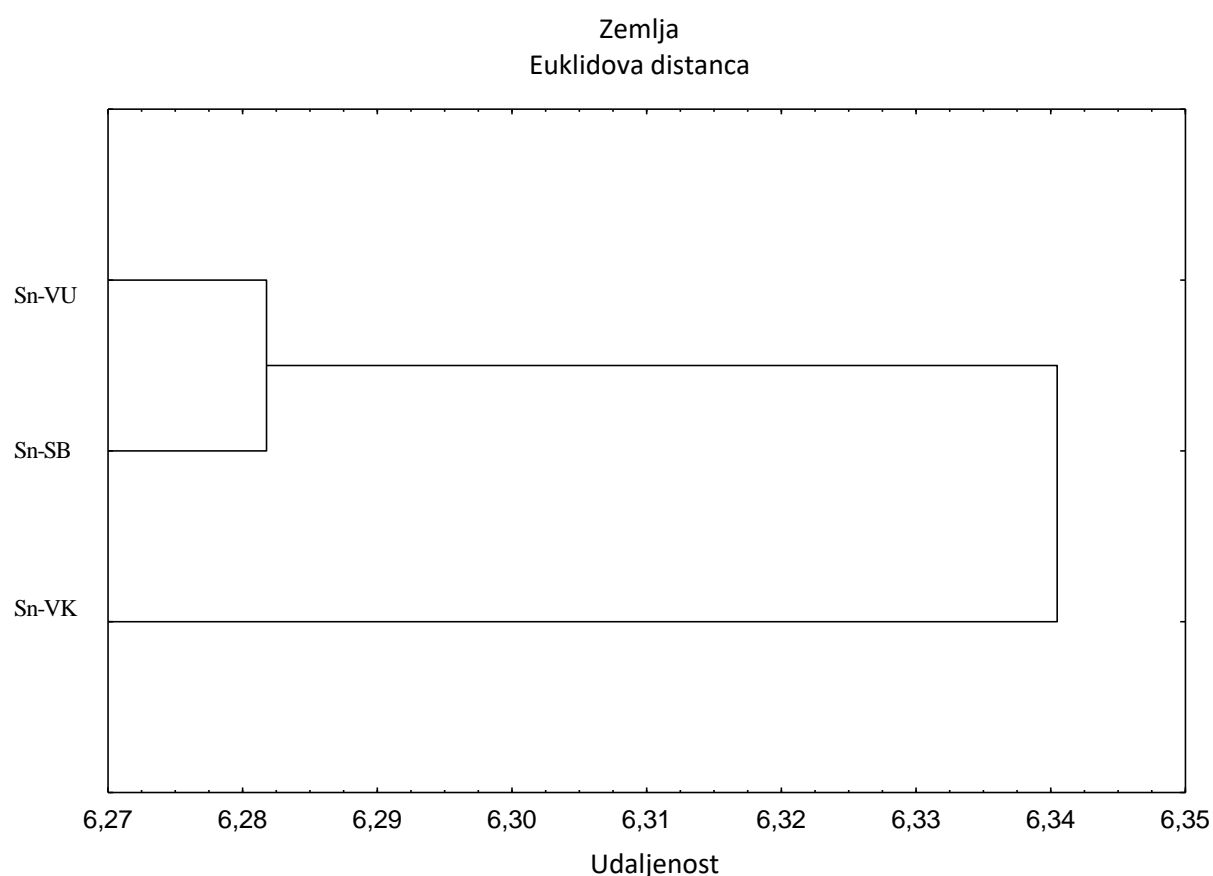
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavnskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.22. Koncentracije selena (Se) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 23,318	2 R: 30,000	3 R: 27,667
Vinkovci		0,564	>0,999
Slavonski Brod	0,564		>0,999
Vukovar	>0,999	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju selena u uzorcima tla.



Slika 5.1.19. Klaster analiza kositra (Sn) u uzorcima tla

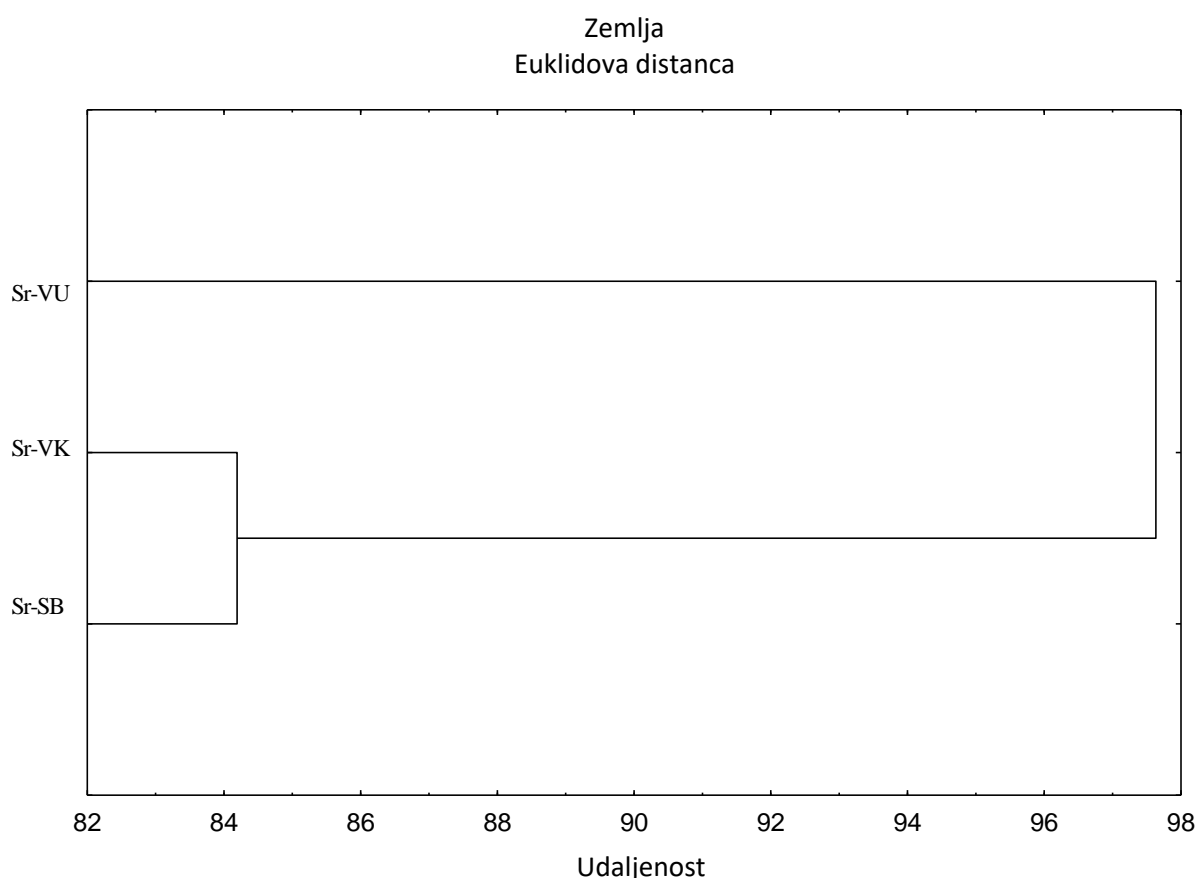
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavenskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.1.23. Koncentracije kositra (Sn) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 27,227	2 R: 28,200	3 R: 23,733
Vinkovci		>0,999	>0,999
Slavonski Brod	>0,999		>0,999
Vukovar	>0,999	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju kositra u uzorcima tla.



Slika 5.1.20. Klaster analiza stroncija (Sr) u uzorcima tla

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

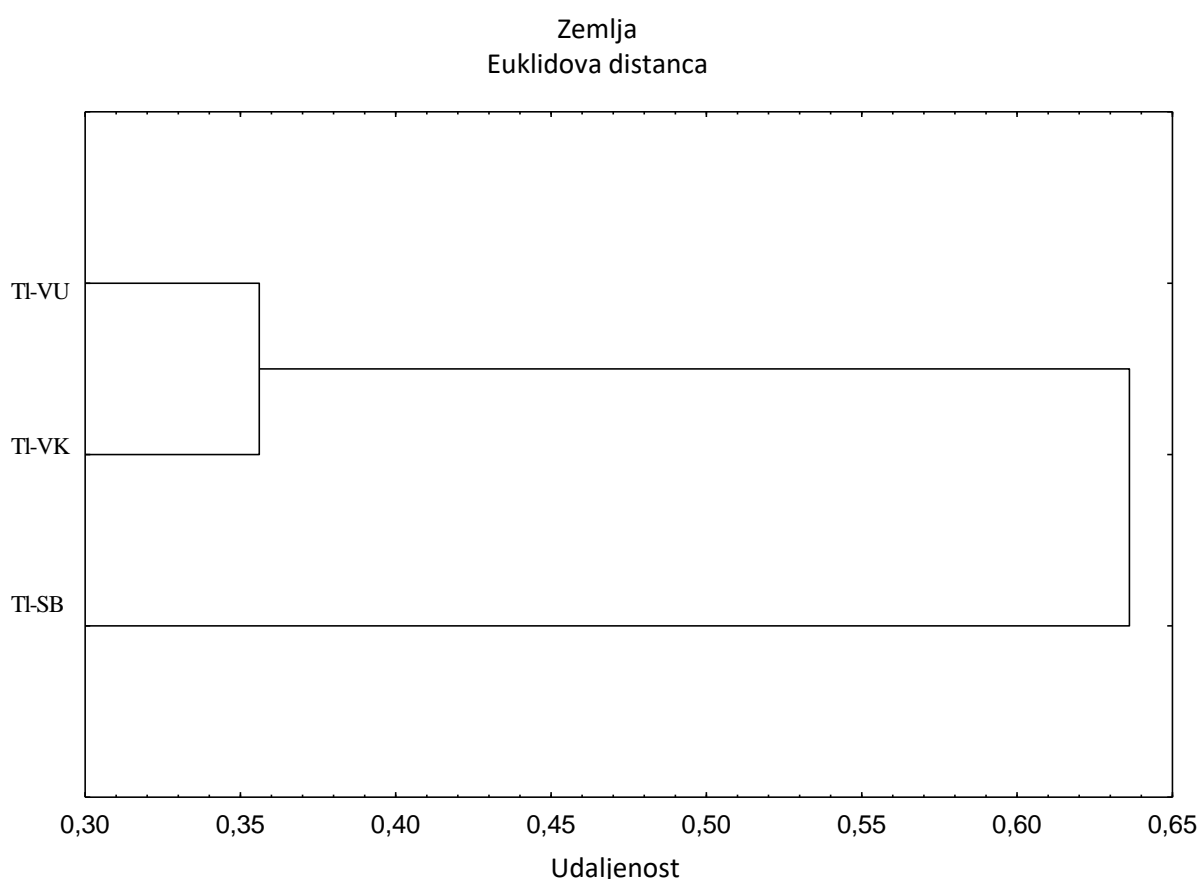
Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavenskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.



Tablica 5.1.24. Koncentracije stroncija (Sr) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 32,455	2 R: 24,800	3 R: 19,467
Vinkovci		0,394	0,031
Slavonski Brod	0,394		>0,999
Vukovar	0,031	>0,999	

Postoji značajna statistička razlika s obzirom na koncentraciju stroncija u uzorcima tla između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,031$ ).



Slika 5.1.21. Klaster analiza talija (TI) u uzorcima tla

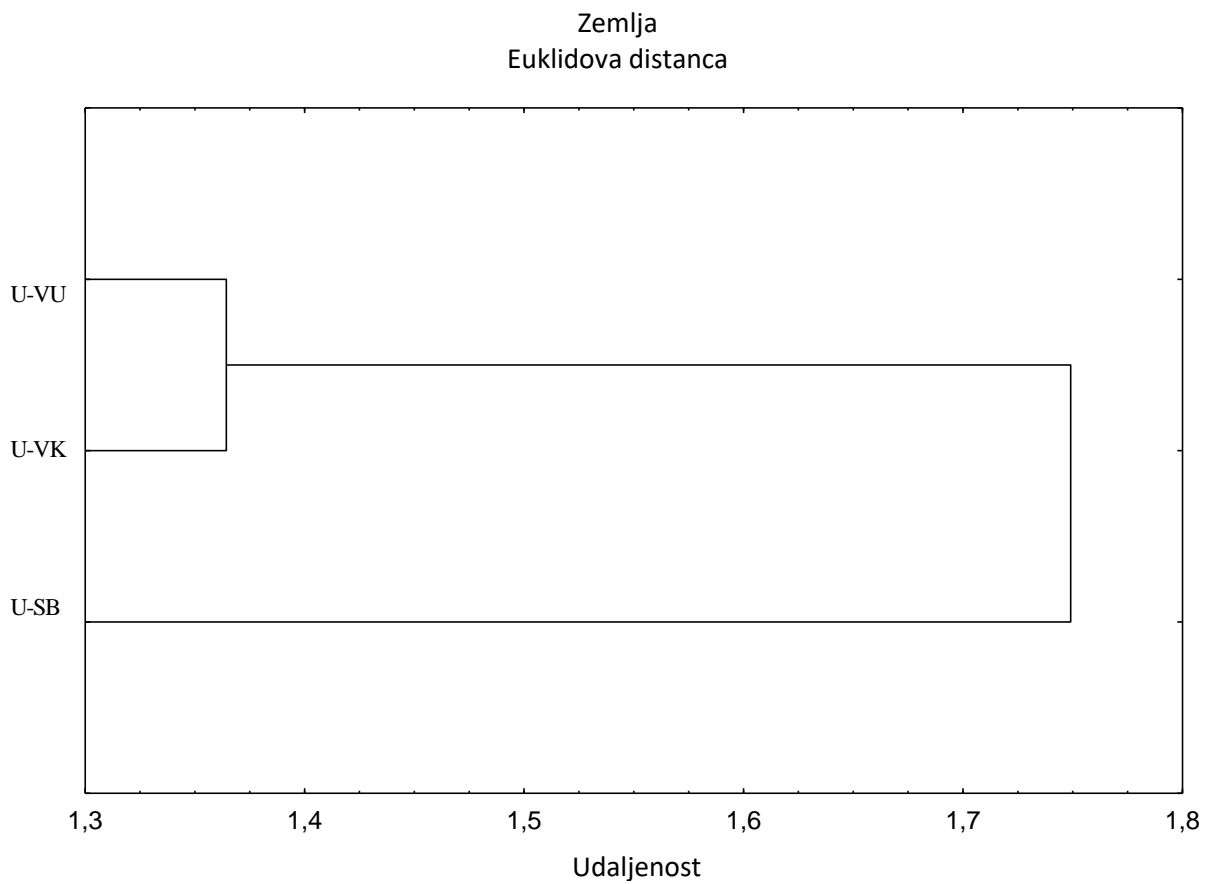
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.25. Koncentracije talija (Tl) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 16,955	2 R: 32,000	3 R: 35,000
Vinkovci		0,009	0,001
Slavonski Brod	0,009		>0,999
Vukovar	0,001	>0,999	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju talija u uzorcima tla Vinkovaca i Slavenskog Broda ( $p = 0,009$ ). Postoje statistički značajne razlike i u uzorcima tla Vinkovaca i Vukovara ( $p = 0,001$ ).



Slika 5.1.22. Klaster analiza uranija (U) u uzorcima tla

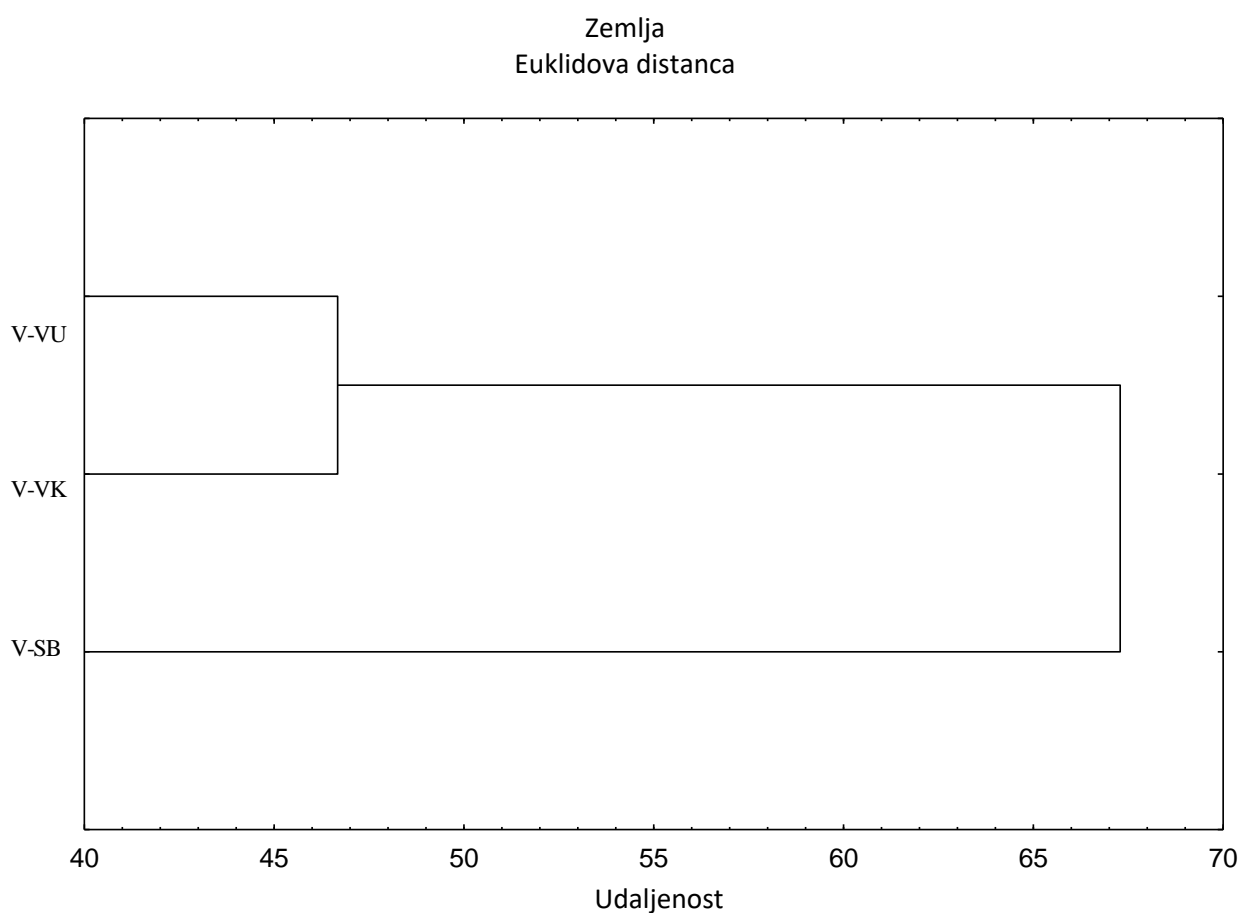
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.26. Koncentracije uranija (U) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 27,364	2 R: 33,867	3 R: 17,867
Vinkovci		0,601	0,184
Slavonski Brod	0,601		<b>0,011</b>
Vukovar	0,184	<b>0,011</b>	

Postoji statistički značajna razlika s obzirom na koncentraciju uranija u uzorcima tla Vukovara i Slavenskog Broda ( $p = 0,011$ ).



Slika 5.1.23. Klaster analiza vanadija (V) u uzorcima tla

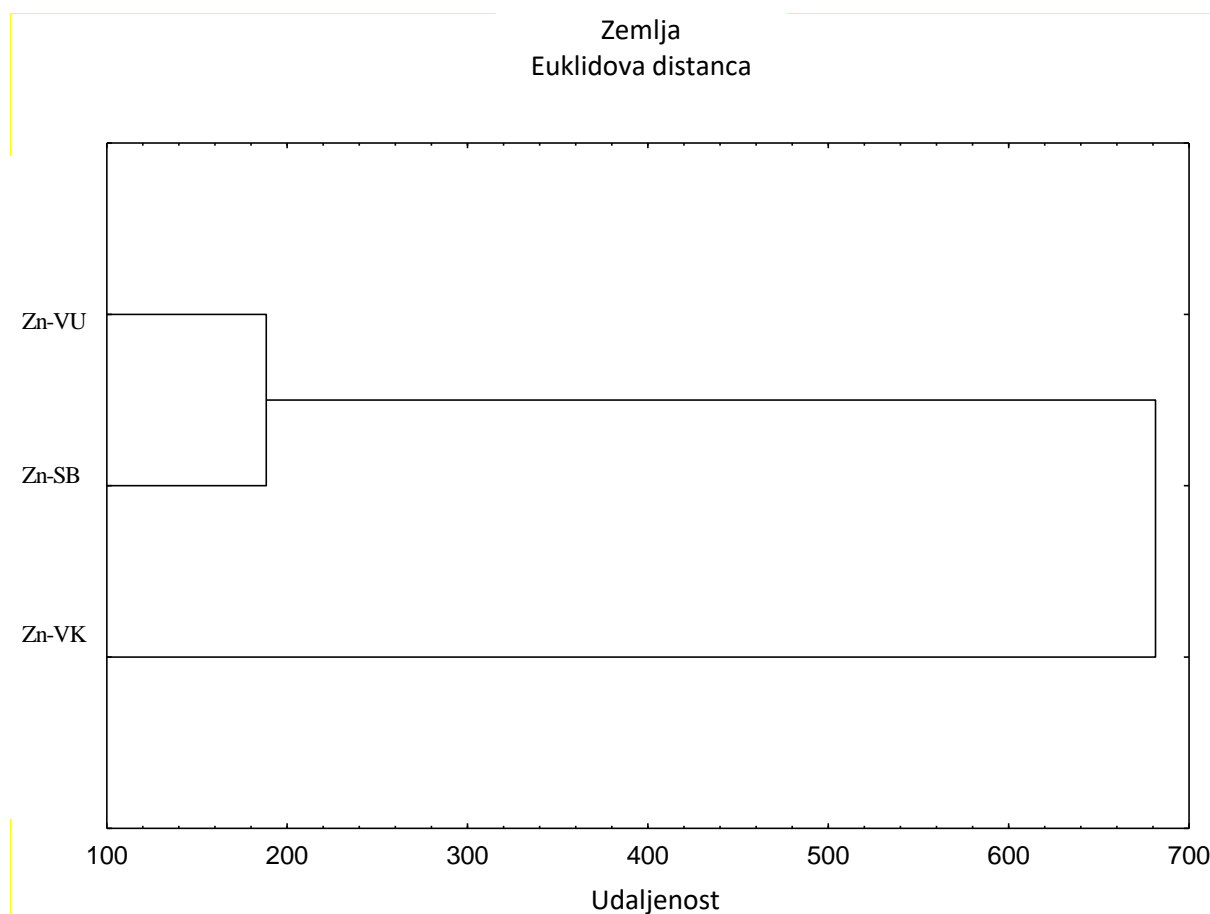
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), Vu (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavenskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.1.27. Koncentracije vanadija (V) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavonskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 18,136	2 R: 32,533	3 R: 32,733
Vinkovci		>0,999	0,0121
Slavonski Brod	>0,999		0,0136
Vukovar	0,0121	0,0136	

Postoji statistički značajna razlika između koncentracija vanadija u Vukovaru i vanadija u Vinkovcima ( $p = 0,0121$ ), kao i statistički značajna razlika između Vukovara i Slavonskog Broda ( $p = 0,0136$ ), s time da su koncentracije vanadija u tlu Slavonskog Broda najviše.



Slika 5.1.24. Klaster analiza cinka (Zn) u uzorcima tla

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavonskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.1.28. Koncentracije cinka (Zn) u uzorcima tla Vinkovaca, Slavenskog Broda i Vukovara – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 30,864	2 R: 22,467	3 R: 24,133
Vinkovci		0,294	0,554
Slavonski Brod	0,294		>0,999
Vukovar	0,554	>0,999	

Nema statistički značajne razlike između mjesta s obzirom na koncentraciju cinka u uzorcima tla.

## 5.2. Rezultati analize povrća

Izmjerene vrijednosti ispitivanih elemenata u povrću prikazane su u  $\mu\text{g}/\text{kg}$  u svježoj tvari.

Tablica 5.2.1. Rezultati opisne statistike uzoraka kupusa prikupljenih na području Vukovara

Element	N	Aritmet. sredina	Interval pouzdanosti -95,0 %	Interval pouzdanosti 95,0 %	Medijan	Min.	Maks.	Percentil 25-i	Percentil 75-i	SD
Al	14	215,5	94,5	336,5	128,0	11,9	730,7	79,1	326,3	209,6
As	14	83,4	48,8	118,2	68,4	20,9	242,3	40,8	94,0	60,1
B	14	35746,5	30803,9	40689,2	34441,2	23790,2	53093,6	30680,3	42789,6	8560,4
Ca	14	31289,1	23267,7	39310,6	27890,2	9427,0	63523,0	23442,7	41280,0	13892,7
Cd	14	91,7	62,1	121,3	68,8	38,0	190,6	56,4	128,7	51,2
Co	14	136,0	99,6	172,4	121,3	70,5	284,9	84,6	169,3	63,1
Cr	14	433,8	213,4	654,1	323,2	88,9	1469,8	178,5	513,2	381,6
Cu	14	3,0	2,5	3,5	2,9	1,7	5	2,6	3,3	0,8
Fe	14	174,9	97,8	252,0	118,8	49,8	514,6	89,0	227,0	133,6
Hg	14	11,2	6,9	15,6	10,3	0,3	29,5	6,9	14,1	7,6
Li	14	365,6	272,57	458,66	328,13	110,22	719,23	256,95	499,53	161,15
Mg	14	3243,3	2643,2	3843,3	3188,4	1696,8	5514,2	2602,4	3438,8	1039,3
Mn	14	49675,8	38813,0	60538,5	43678,2	26195,9	96162,1	37438,6	61443,2	18813,8
Mo	14	5769,21	3573,11	7965,32	5219,45	1518,15	13584,21	2344,5	7569,11	3803,56
Ni	14	754,4	615,8	893	788,2	409,8	1153	537,2	926,7	240,1
Pb	14	182,0	105,4	258,7	154,6	42,4	479,3	85,9	231,9	132,7
Sb	14	7,8	4,8	10,8	6,1	1,1	17,8	3,5	10,0	5,2
Se	14	201,0	83,5	318,5	101,1	16,8	672,4	46,3	346,7	203,6
Sn	14	18,3	10,5	26,0	14,5	1,0	43,2	8,4	25,1	13,4
Sr	14	43336,5	33246,8	53426,2	42756,1	16411,8	77634,97	30662,3	51799,9	17474,9
Tl	14	174,7	38,1	311,3	80,2	2,5	722,3	64,5	132,2	236,6
U	14	11,6	5,1	18,1	7,2	0,5	33,7	4,1	15,4	11,3
V	14	368,7	170,6	566,8	253,9	21,3	1215,4	137,8	514,8	343,1
Zn	14	23,7	21,9	25,5	23,3	18,6	30,1	21,3	26,7	3,2

Izmjerene vrijednosti pojedinih elemenata unutar referentnih vrijednosti prema Pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (131).

### 5.3. Rezultati analize maslačka

Izmjerene vrijednosti ispitivanih elemenata u maslačku prikazane su u  $\mu\text{g}/\text{kg}$  u svježoj tvari.

Tablica 5.3.1. Rezultati opisne statistike uzoraka maslačka prikupljenih na području Vukovara

Element	N	Aritmet. sredina	Interval pouzdanosti -95,0 %	Interval pouzdanosti 95,0 %	Medijan	Min.	Maks.	Percentil 25-i	Percentil 75-i	SD
Al	43	1237,6	859,0	1616,1	839,8	97,1	5633,4	330,5	1608,8	1230,0
As	43	<b>402,0</b>	299,0	505,0	238,0	74,6	1207,5	167,7	562,2	334,7
B	43	37032,9	35538,4	38527,3	35676,7	23574,5	53512,1	33172,7	39166,4	6031,1
Ca	43	14963,7	13898,7	16028,7	14480,8	8477,9	26078,1	13229,5	16122,1	3460,7
Cd	43	<b>229,6</b>	176,4	282,8	196,5	116,8	1213,4	148,1	231,0	173,0
Co	43	458,5	343,1	573,9	316,3	79,3	1716,1	167,9	600,3	375,0
Cr	43	2268,0	1556,0	2980,4	1473,1	225,8	10153,2	691,7	3132,2	2314,7
Cu	43	16,16	15,0	17,4	16,3	8,2	27,8	11,4	18,7	3,9
Fe	43	945,0	676,3	1213,7	662,1	119,6	3733,9	282,9	1332,9	873,1
Hg	43	4,5	3,0	6,0	3,5	0,3	33,4	2,4	5,6	5,0
Li	43	1276,4	1000,8	1552,0	819,5	244,4	5096,0	546,5	1352,5	1112,2
Mg	43	3353,0	3036,7	3669,3	3210,4	2217,9	7564,8	2649,3	3240,2	1027,7
Mn	43	66785,8	59649,4	73922,2	60346,8	36274,3	138612,2	50240,6	75169,2	23188,7
Mo	43	2086,3	1757,8	2414,9	1720,6	756,4	4920,4	1262,4	2989,6	1067,5
Ni	43	2516,4	1996,0	3036,7	2149,1	483,3	8780,4	1351,2	2989,8	1690,8
Pb	43	<b>1050,8</b>	780,3	1321,4	648,7	245,2	3792,2	476,7	1360,7	879,1
Sb	43	33,1	26,5	39,7	27,5	9,2	96,3	16,5	42,3	21,5
Se	43	50,8	40,2	61,4	40,2	13,8	194,0	27,8	67,3	34,5
Sn	43	99,6	76,6	122,7	68,3	18,1	371,3	46,0	144,3	74,8
Sr	43	23345,6	21176,9	25514,2	22382,5	12911,0	45159,9	18666,5	25706,3	7046,8
Tl	43	19,3	15,2	23,4	16,7	4,1	63,0	9,6	24,6	13,3
U	43	55,4	38,9	72,0	31,3	4,8	197,9	16,2	81,6	53,7
V	43	2133,9	1533,2	2734,6	1507,9	176,0	7457,9	623,9	3220,4	1951,9
Zn	43	57,3	52,0	62,6	58,0	27,8	94,0	43,5	72,0	17,2

Tablica 5.3.2. Rezultati opisne statistike uzoraka maslačka prikupljenih na području Vinkovaca

Element	N	Aritmet. sredina	Interval pouzdanosti -95,0 %	Interval pouzdanosti 95,0 %	Medijan	Min.	Maks.	Percentil 25-i	Percentil 75-1	SD
Al	15	398,5	241,6	555,5	304,4	92,0	1200,9	226,4	449,4	283,4
As	15	137,1	102,9	171,4	117,2	53,2	275,7	94,9	157,6	61,9
B	15	41362,5	38252,4	44472,6	39995,6	34901,4	54170,2	36133,6	45761,7	5616,1
Ca	15	16341,3	14035,9	18646,6	16047,6	10097,9	23852,5	12502,8	20167,0	4162,9
Cd	15	195,9	156,5	235,3	200,3	87,6	274,0	123,6	264,3	71,2
Co	15	163,2	118,4	207,9	139,8	82,9	367,8	112,3	162,7	80,9
Cr	15	802,7	519,3	1086,0	656,0	231,6	1921,1	464,1	1005,3	511,7
Cu	15	14053,8	13198,1	14909,4	14124,6	11435,7	17485,5	13442,5	14626,7	1545,1
Fe	15	310,5	212,7	408,4	246,7	107,0	766,4	210,9	382,5	176,8
Hg	15	9,4	6,9	11,9	8,8	4,2	21,2	5,7	10,5	4,5
Li	15	351,3	240,5	462,1	331,6	133,4	932,9	200,6	395,2	200,0
Mg	15	3436,5	2912,1	3960,8	3042,0	2341,0	5297,0	2797,7	3803,7	946,8
Mn	15	38323,4	31566,1	45080,7	34986,3	24268,6	61345,9	28333,5	50140,2	12202,0
Mo	15	2107,3	1682,4	2532,2	1915,4	831,0	3483,2	1491,3	2686,7	767,3
Ni	15	1307,9	1101,5	1514,4	1299,3	742,8	2045,0	1025,8	1504,5	372,8
Pb	15	422,2	229,8	614,5	275,9	136,3	1494,0	247,9	477,5	347,3
Sb	15	62,3	31,7	92,9	44,9	18,3	246,2	32,5	69,4	55,3
Se	15	133,4	46,1	220,6	84,4	14,9	648,1	32,8	185,1	157,6
Sn	15	78,0	55,5	100,5	63,1	29,0	190,1	52,3	98,3	40,6
Sr	15	20515,5	16981,9	24049,0	19686,1	10964,1	35596,6	15050,0	25438,5	6380,7
Tl	15	5,8	3,8	7,9	5,2	0,6	14,9	3,2	7,7	3,8
U	15	15,8	9,5	22,0	13,2	3,2	40,9	7,3	16,8	11,3
V	15	613,4	378,4	848,5	462,6	252,0	1722,2	338,7	653,4	424,5
Zn	15	50774,3	43841,2	57707,5	45752,3	40141,2	77062,1	41701,3	52392,7	12519,6



Tablica 5.3.3. Rezultati opisne statistike uzoraka maslačka prikupljenih na području Slavnskog Broda

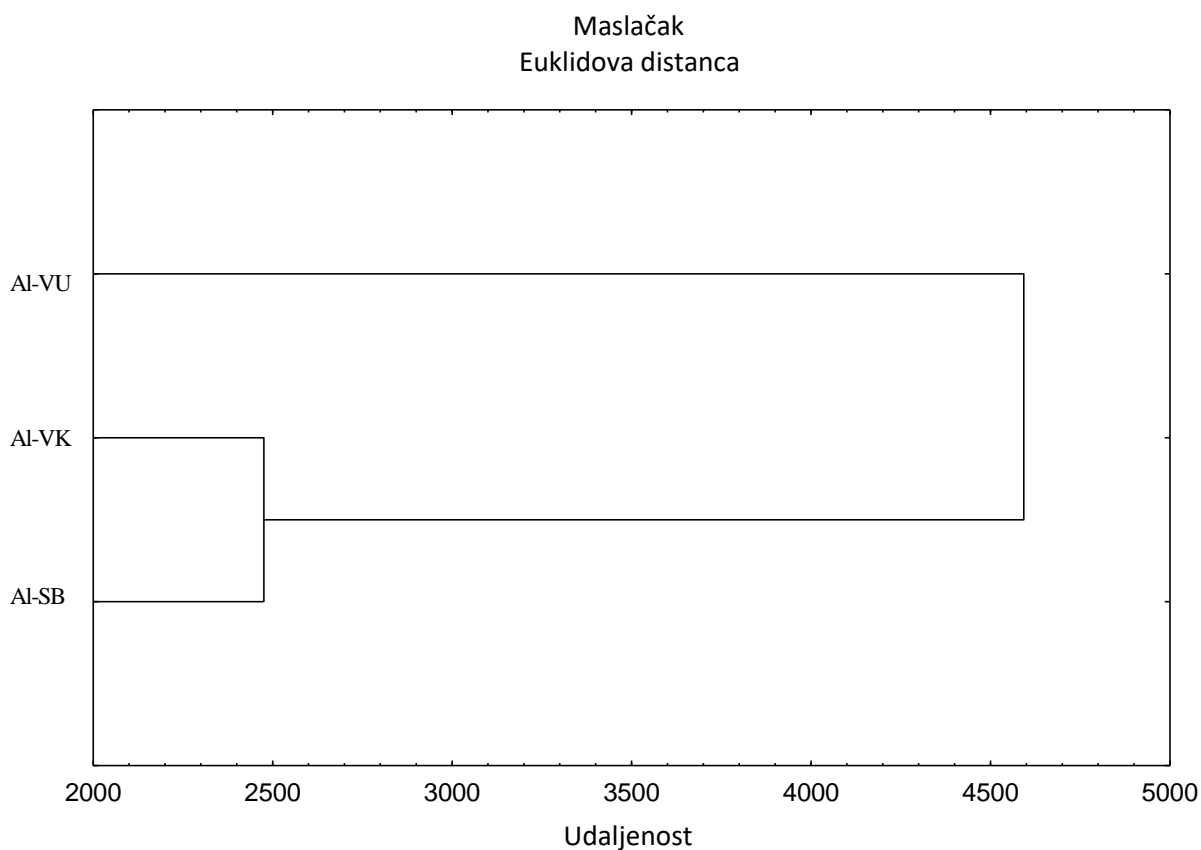
Element	N	Aritmet. sredina	Interval pouzdanosti -95,0 %	Interval pouzdanosti 95,0 %	Medijan	Min.	Maks.	Percentil 25-i	Percentil 75-i	SD
Al	20	725,4	542,3	908,5	640,3	177,5	1570,6	380,5	999,8	391,2
As	20	241,1	197,0	285,1	235,7	103,3	431,5	166,5	290,7	94,2
B	20	30371,7	28428,9	32314,4	30415,1	22635,5	38209,5	26694,6	33340,9	4151,1
Ca	20	19298,3	17961,1	20635,5	19611,1	14151,2	24801,2	17567,4	20271,9	2857,1
Cd	20	<b>207,1</b>	171,3	242,9	192,6	108,5	351,8	138,0	267,0	76,4
Co	20	301,8	246,9	356,6	313,9	130,3	499,7	188,5	382,7	117,2
Cr	20	1354,1	1023,0	1685,2	1204,1	423,3	2766,3	802,2	1917,7	707,6
Cu	20	12819,6	11850,5	13788,6	12808,8	8562,2	15986,0	11381,7	14252,1	2070,6
Fe	20	495,9	392,0	599,8	434,8	191,5	944,0	338,8	689,3	221,9
Hg	20	6,9	5,9	7,8	6,9	2,9	10,1	5,7	8,3	1,9
Li	20	656,1	504,7	807,4	680,8	164,5	1321,0	349,3	889,3	323,4
Mg	20	2938,1	2626,7	3249,6	2945,5	1863,2	4622,7	2416,7	3228,4	665,4
Mn	20	44335,8	37655,4	51016,2	44617,8	18012,7	82118,7	33051,9	48776,3	14273,9
Mo	20	1316,8	762,8	1870,8	871,9	403,5	5346,1	680,5	1577,2	1183,8
Ni	20	1780,88	1488,78	2072,97	1575,04	972,91	3099,97	1240,3	2193,83	624,11
Pb	20	<b>556,6</b>	465,0	648,3	514,8	307,1	1113,5	411,2	661,7	195,9
Sb	20	42,9	35,8	50,0	40,2	25,9	94,5	34,7	46,9	15,2
Se	20	88,8	58,9	118,6	77,1	20,5	260,2	33,2	130,9	63,8
Sn	20	91,7	72,5	110,9	81,5	47,5	226,9	67,8	102,2	41,1
Sr	20	32015,2	26967,9	37062,5	30454,8	14778,0	60185,2	24869,5	35095,3	10784,5
Tl	20	11,5	9,2	13,7	11,1	3,0	19,4	8,4	15,4	4,8
U	20	20,5	15,1	25,9	17,0	6,3	52,23	12,5	25,9	11,6
V	20	1667,2	1228,8	2105,6	1403,7	479,6	4283,2	916,3	2206,1	936,7
Zn	20	49231,6	42822,2	55641,0	45964,1	25027,2	79186,5	39053,8	58071,7	13694,9

Većina uzoraka maslačka nalazi se unutar dozvoljenih vrijednosti. Na lokaciji Vukovar utvrđeno je da su izmjerene vrijednosti **As** (402,0 µg/kg), **Cd** (229,6 µg/kg) i **Pb** (1050,8 µg/kg) iznad granica referentnih. Na lokaciji Vinkovci utvrđeno je da su izmjerene vrijednosti **Pb** (422,2 µg/kg) iznad granice referentnih vrijednosti, a na lokaciji Slavonski Brod utvrđeno je da su izmjerene vrijednosti **Cd** (207 µg/kg) i **Pb** (556,6 µg/kg) iznad granica referentnih vrijednosti prema Pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (Tablica 5.3.4.) (131).

Tablica 5.3.4. Maksimalno dopuštena koncentracija teških metala i metaloida u hrani (131)

Element	Maksimalna dozvoljena koncentracija
<b>As</b>	300 µg/kg
<b>Cd</b>	200 µg/kg
<b>Hg</b>	50 µg/kg
<b>Pb</b>	300 µg/kg

Međusobne odnose svih koncentracija metala i metaloida u maslačku (njih ukupno 24) na svim trima lokacijama uzorkovanja analizirali smo metodom rojne analize (klaster analizom) i Kruskal-Wallisovim testom.



Slika 5.3.1. Klaster analiza aluminija (Al) u uzorcima maslačka

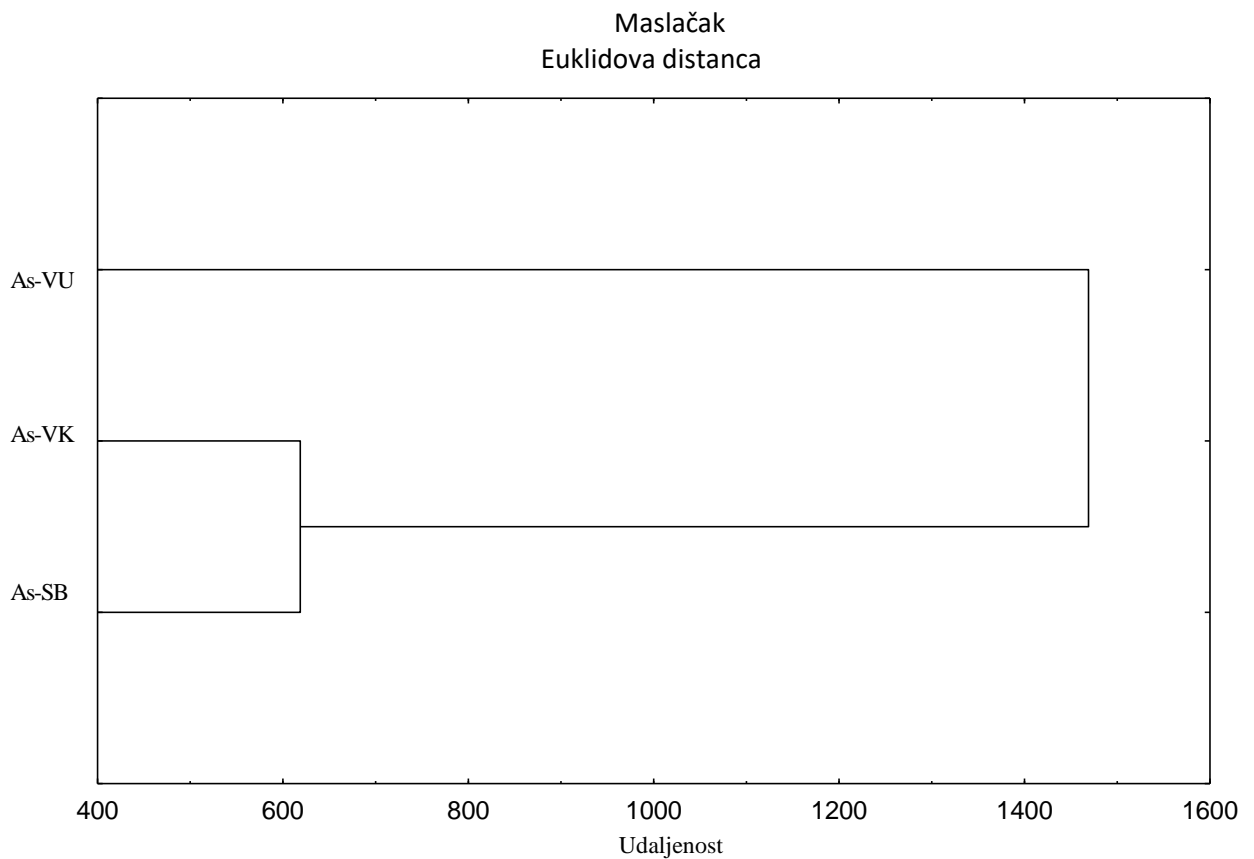
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavanskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.5. Koncentracije aluminija (Al) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 45,047	2 R: 22,133	3 R: 40,600
Vinkovci		>0,999	0,002
Slavonski Brod	>0,999		0,051
Vukovar	0,002	0,051	

Postoji statistički značajna razlika s obzirom na koncentraciju Al između Vinkovaca i Vukovara ( $p = 0,002$ ).



Slika 5.3.2. Klaster analiza arsena (As) u uzorcima maslačka

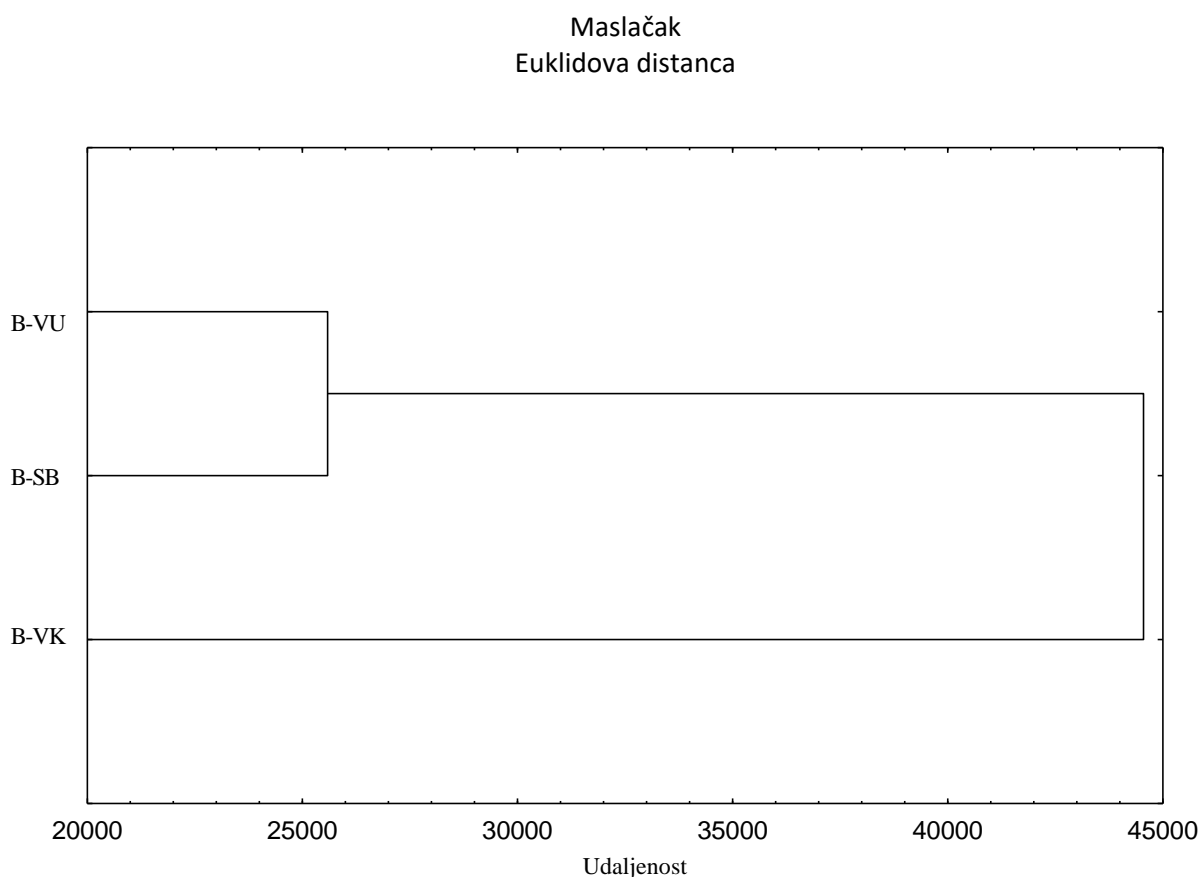
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavonskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.6. Koncentracije arsena (As) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavanskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 45,953	2 R: 19,400	3 R: 40,700
Vinkovci		0,018	0,001
Slavonski Brod	0,018		>0,999
Vukovar	0,001	>0,999	

Postoji statistički značajna razlika s obzirom na koncentraciju As između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,001$ ), ali i između Vinkovaca i Slavanskog Broda ( $p = 0,018$ ).



Slika 5.3.3. Klaster analiza bora (B) u uzorcima maslačka

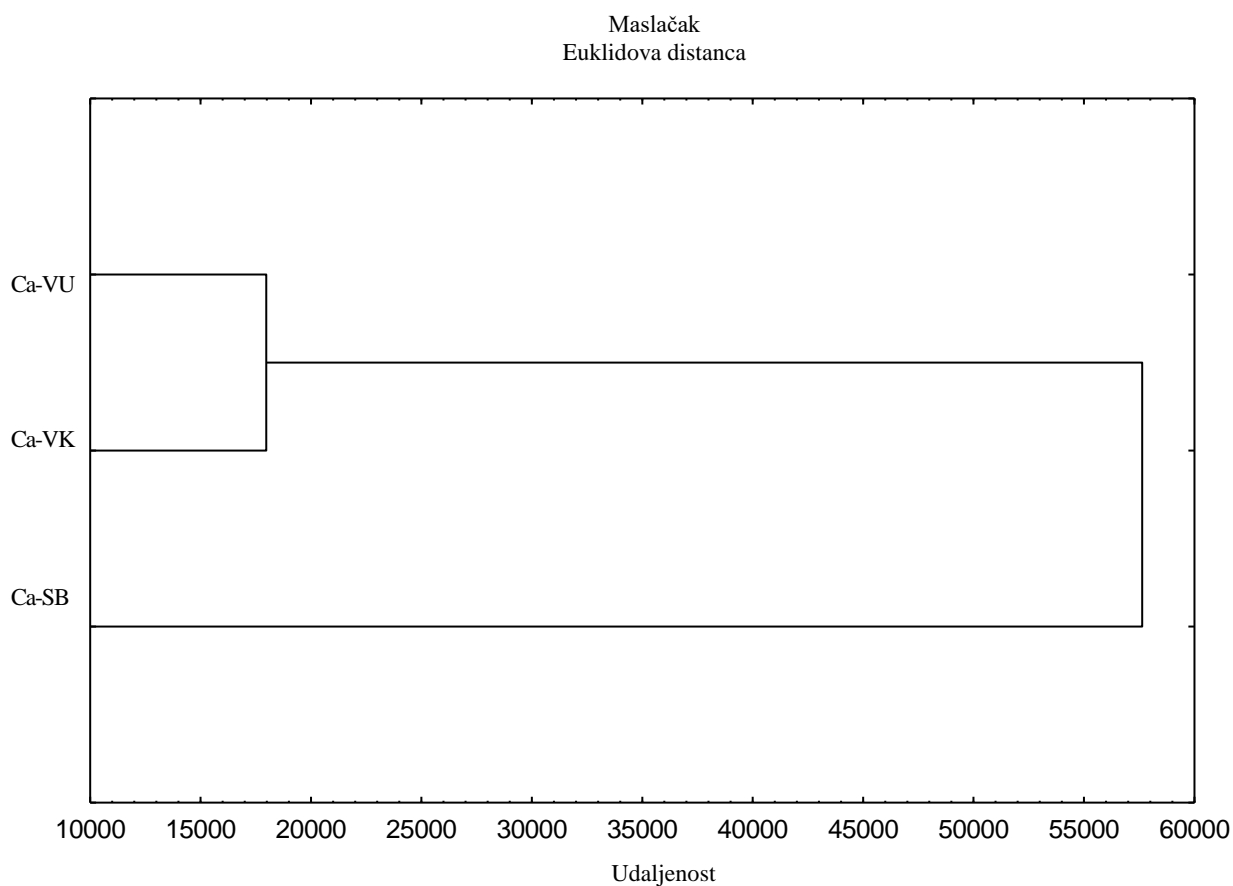
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavanskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.3.7. Koncentracije bora (B) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavanskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 41,581	2 R: 60,267	3 R: 19,450
Vinkovci		0,018	0,001
Slavonski Brod	0,018		>0,999
Vukovar	0,001	>0,999	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju B između maslačka u Vukovaru i maslačka u Vinkovcima ( $p = 0,001$ ) i u Slavanskom Brodu ( $p > 0,999$ ), a isto tako između maslačka u Vinkovcima i maslačka u Slavanskom Brodu ( $p = 0,018$ ).



Slika 5.3.4. Klaster analiza kalcija (Ca) u uzorcima maslačka

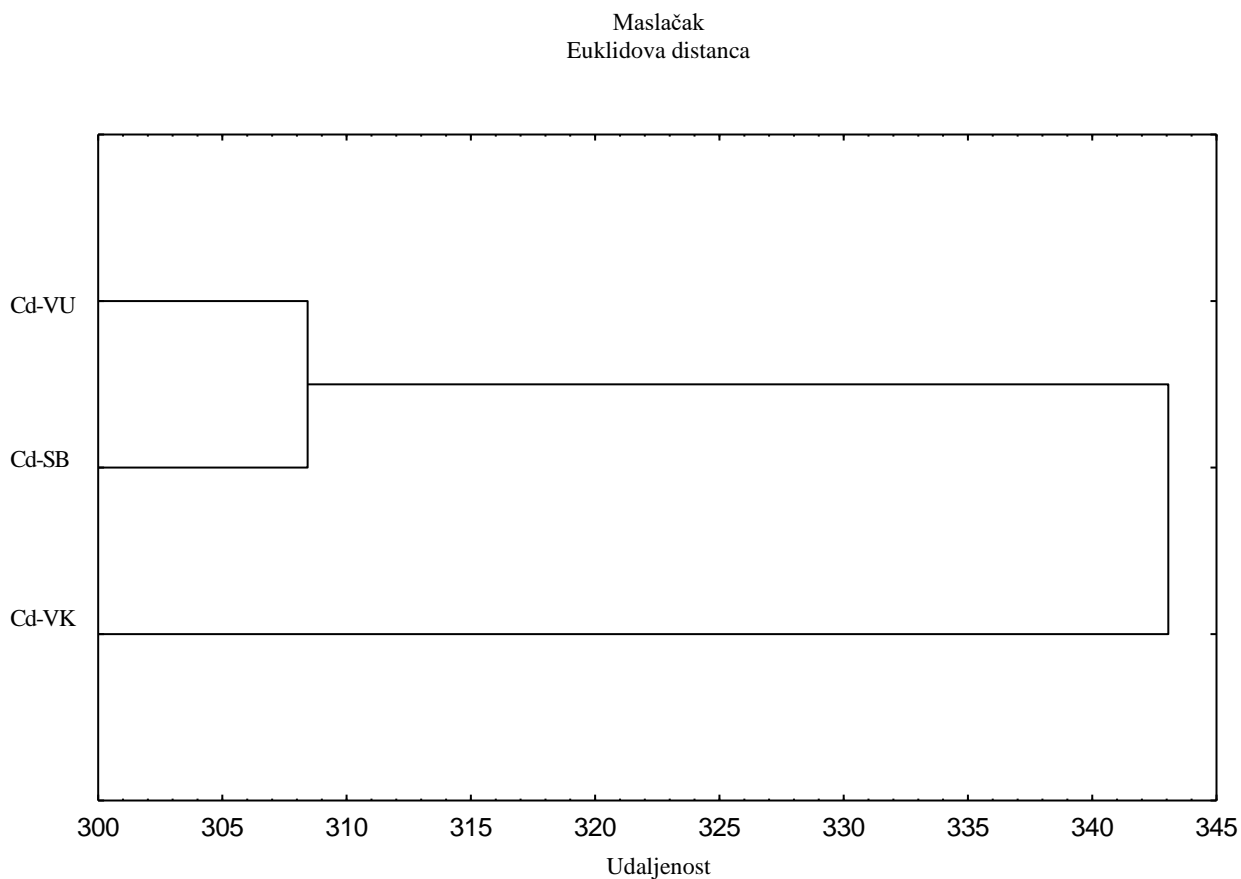
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavanskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.3.8. Koncentracije kalcija (Ca) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 47,744	2 R: 54,533	3 R: 10,500
Vinkovci		0,000	0,953
Slavonski Brod	0,000		0,000
Vukovar	0,953	0,000	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju između Vukovara i Slavanskog Broda ( $p = 0,000$ ). Postoje statistički značajne razlike između Vinkovaca i Slavanskog Broda ( $p = 0,000$ ).



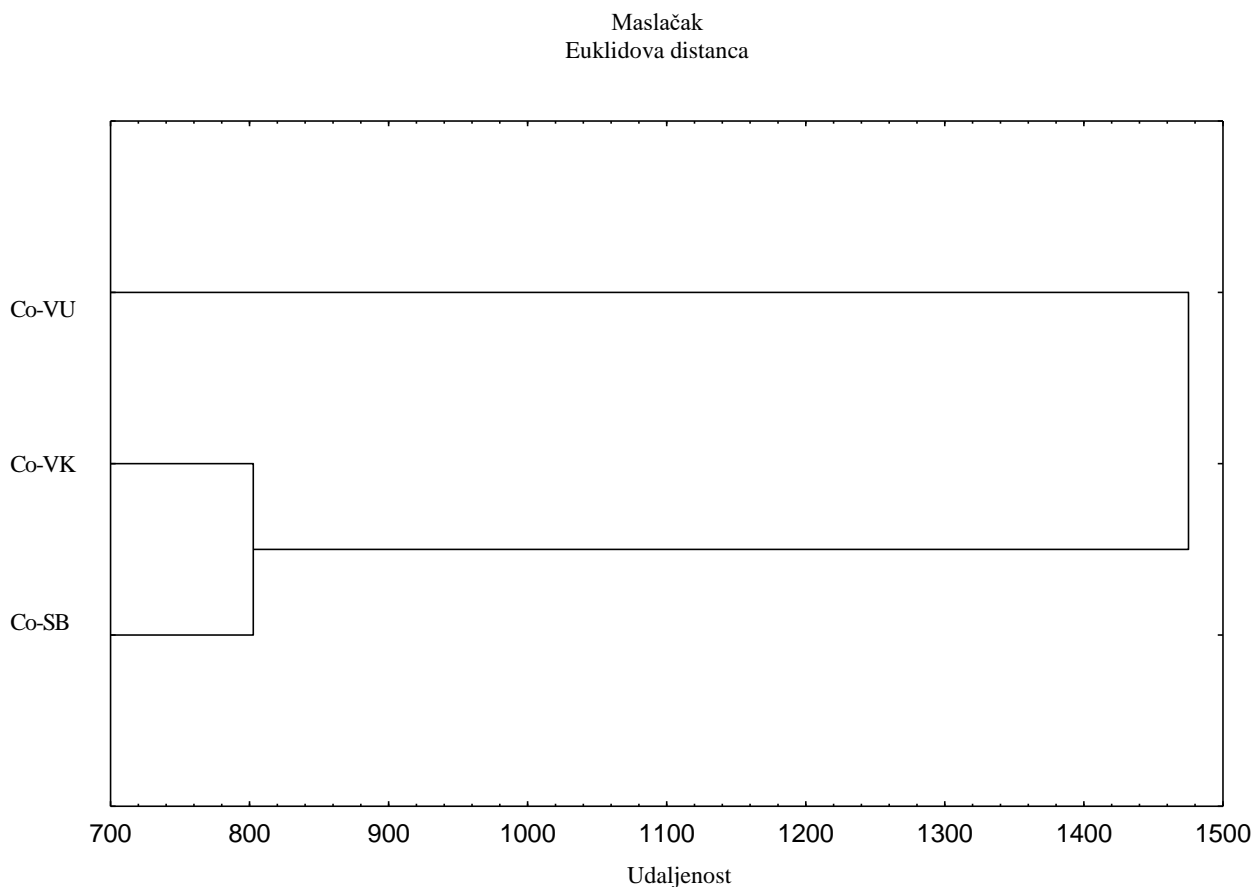
Slika 5.3.5. Klaster analiza kadmija (Cd) u uzorcima maslačka

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar). Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavanskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.3.9. Koncentracije kadmija (Cd) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 39,465	2 R: 39,000	3 R: 39,950
Vinkovci		>0,999	>0,999
Slavonski Brod	>0,999		>0,999
Vukovar	>0,999	>0,999	

Nema statističkih značajnih razlika s obzirom na koncentraciju Cd.



Slika 5.3.6. Klaster analiza kobalta (Co) u uzorcima maslačka

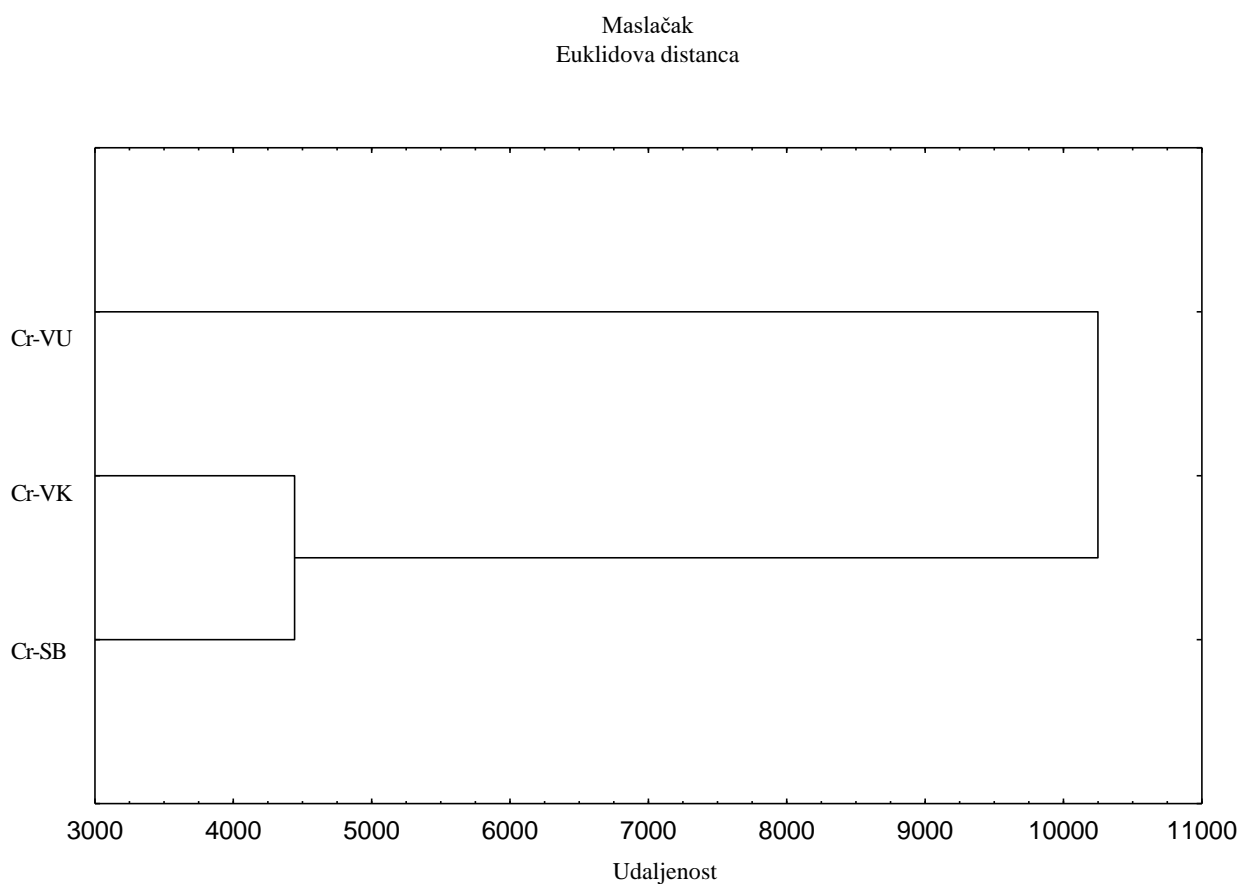
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavnskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.10. Koncentracije kobalta (Co) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 46,093	2 R: 17,267	2 R: 17,267
Vinkovci		0,004	0,001
Slavonski Brod	0,004		>0,999
Vukovar	0,001	>0,999	

Postoji značajna razlika s obzirom na koncentraciju Co između Vukovara i Vinkovaca (0,001), ali i između Vinkovaca i Slavenskog Broda ( $p = 0,004$ ).



Slika 5.3.7. Klaster analiza kroma (Cr) u uzorcima maslačka

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

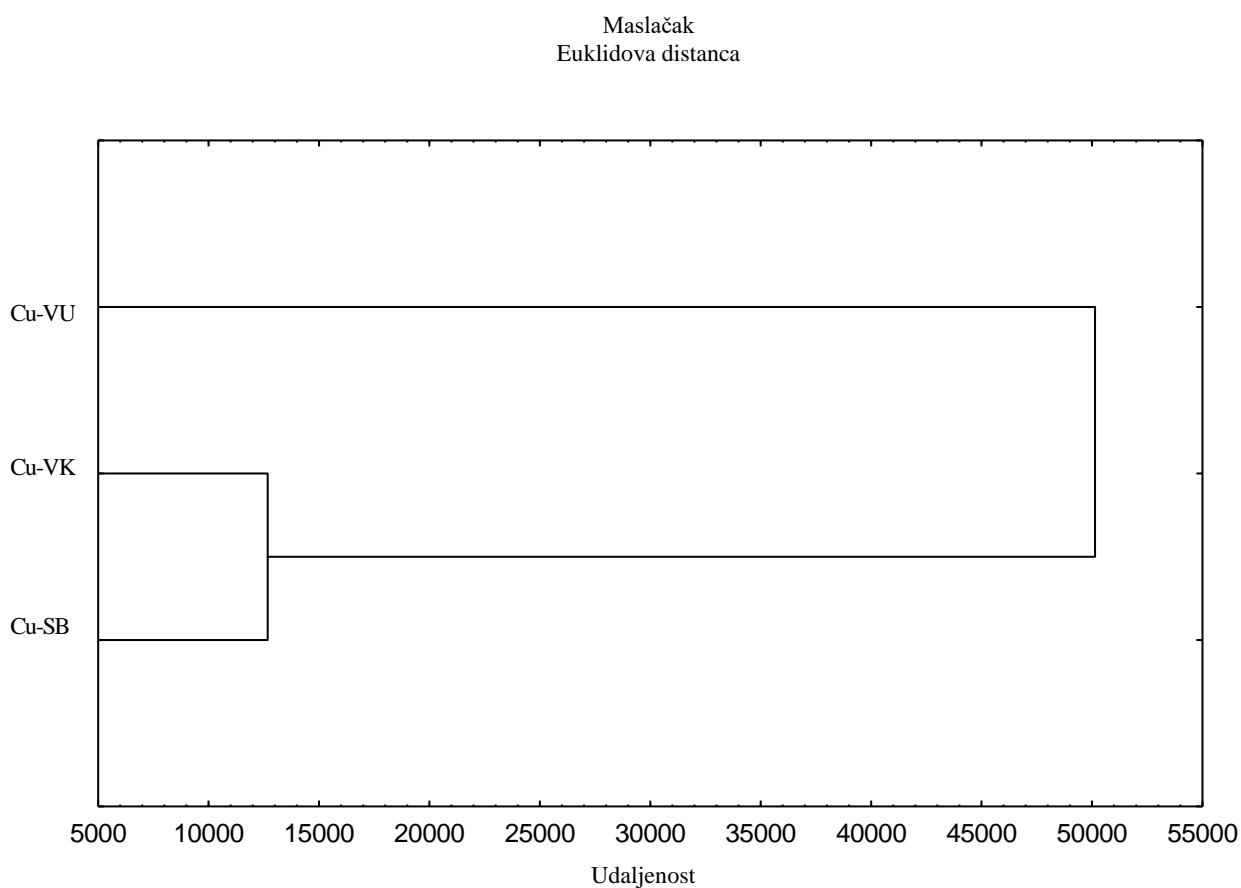
Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavenskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.



Tablica 5.3.11. Koncentracije kroma (Cr) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 44,698	2 R: 23,267	3 R: 40,500
Vinkovci		>0,999	0,005
Slavonski Brod	>0,999		0,078
Vukovar	0,005	0,078	

Postoji značajna razlika s obzirom na koncentraciju Cr između Vukovara i Vinkovaca (p = 0,005).



Slika 5.3.8. Klaster analiza bakra (Cu) u uzorcima maslačka

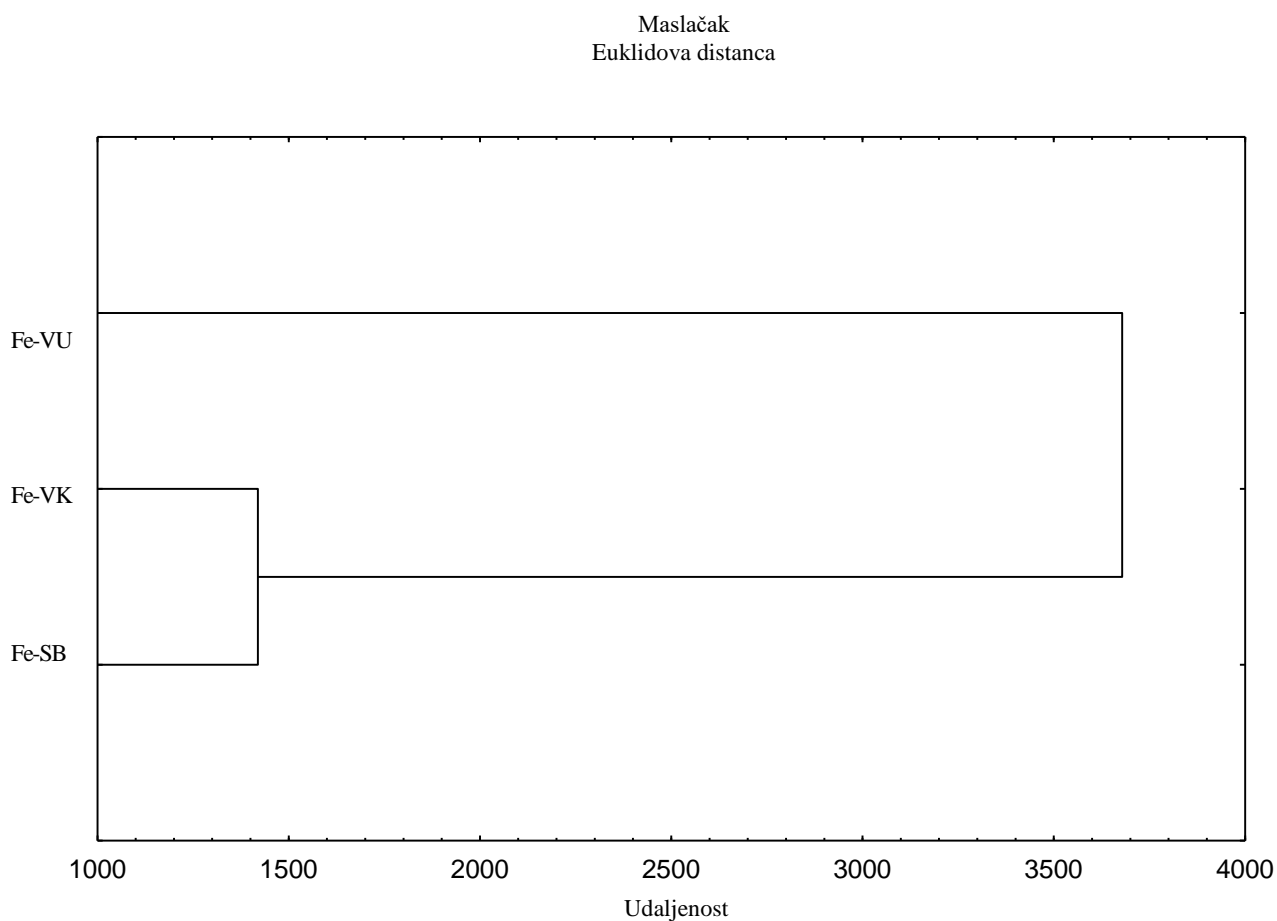
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavnskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.12. Koncentracije bakra (Cu) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 22,000	2 R: 64,467	3 R: 58,400
Vinkovci		0,000	>0,999
Slavonski Brod	0,000		0,000
Vukovar	>0,999	0,000	

Postoje jako velike i statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju Cu između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,000$ ) te, s druge strane, između Vukovara i Slavanskog Broda ( $p = 0,000$ ).



Slika 5.3.9. Klaster analiza željeza (Fe) u uzorcima maslačka

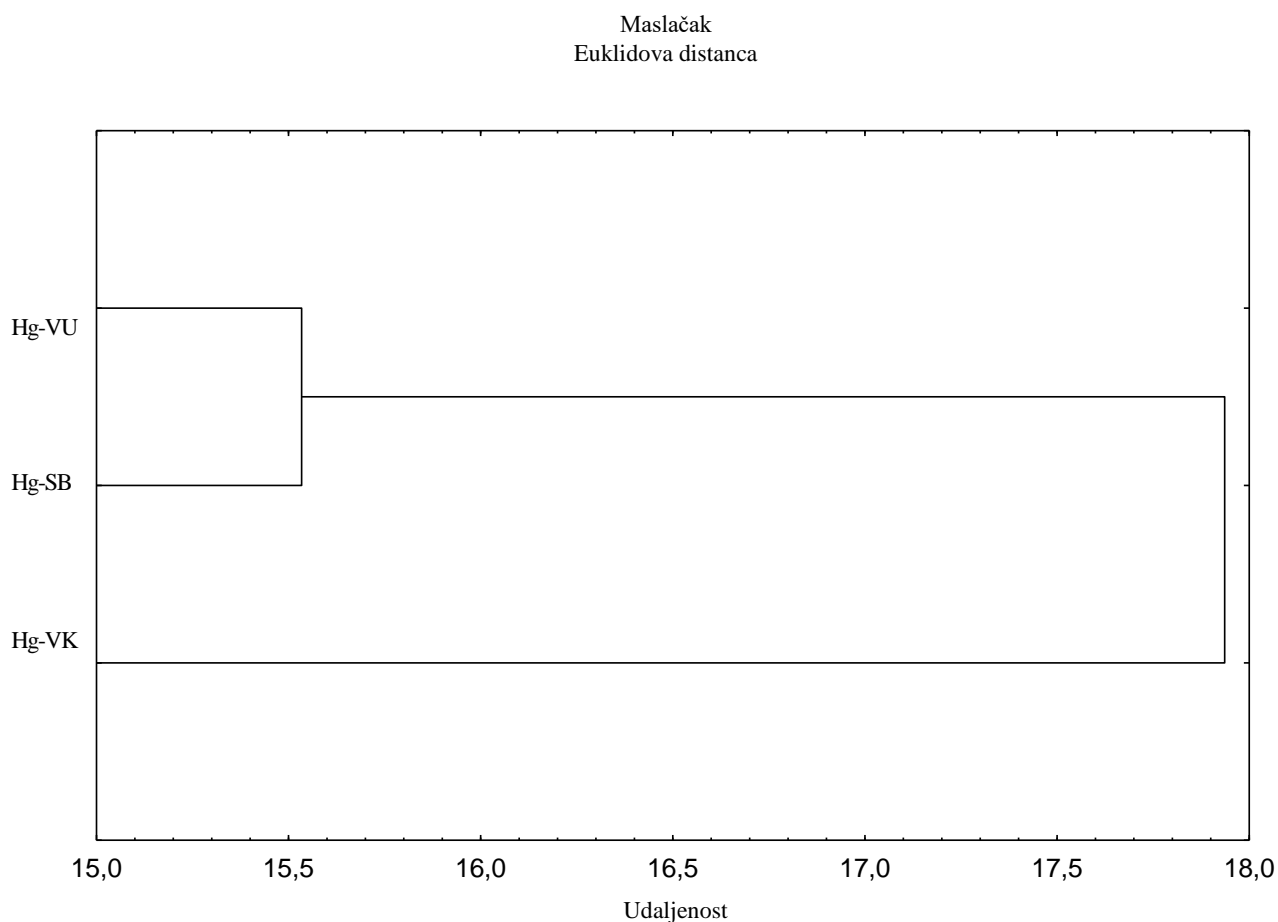
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavanskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.13. Koncentracije željeza (Fe) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 45,791	2 R: 22,600	3 R: 38,650
Vinkovci		0,732	0,002
Slavonski Brod	0,732		0,114
Vukovar	0,002	0,114	

Postoji statistički značajna razlika s obzirom na koncentraciju Fe između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,002$ ).



Slika 5.3.10. Klaster analiza žive (Hg) u uzorcima maslačka

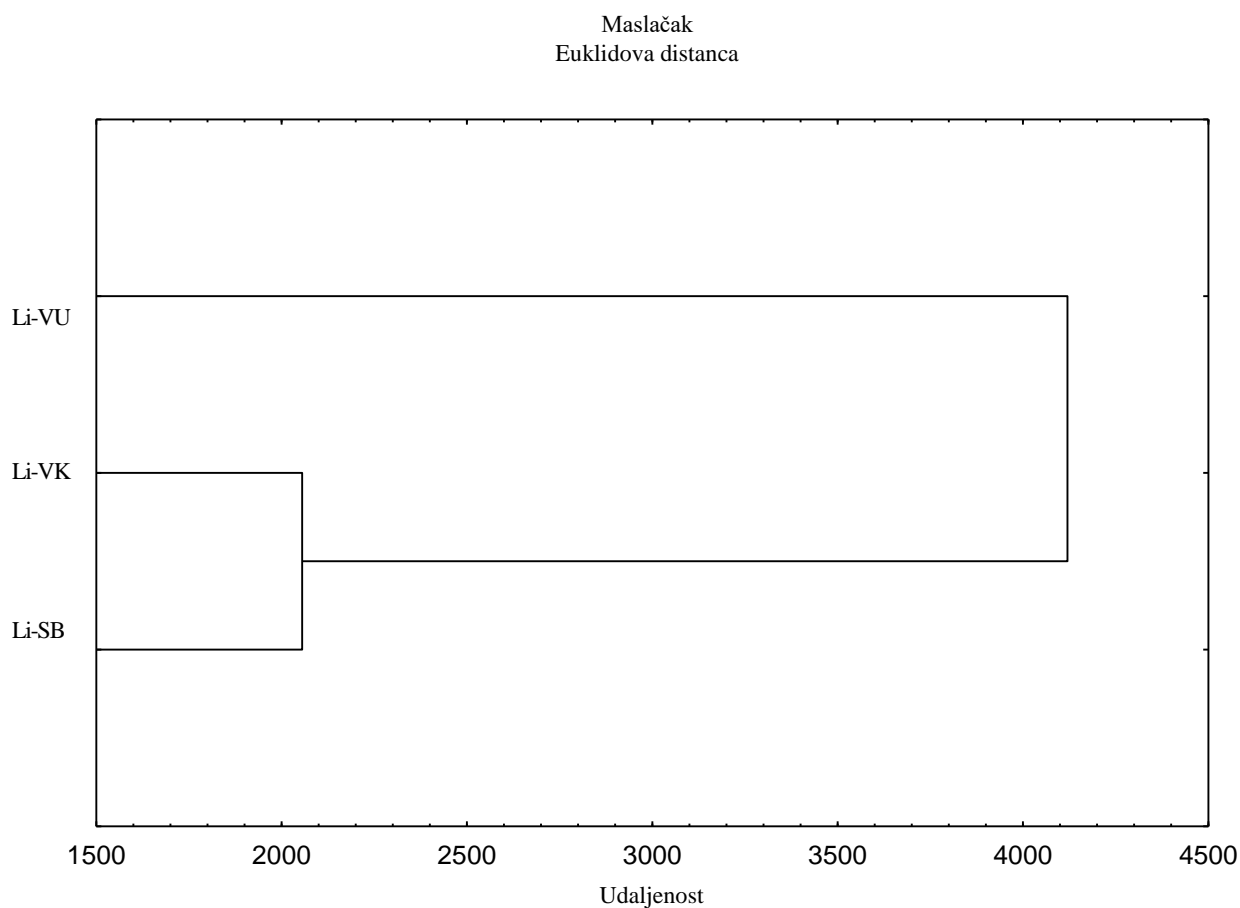
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavonskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.3.14. Koncentracije žive (Hg) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 26,698	2 R: 60,200	3 R: 51,500
Vinkovci		0,783	0,001
Slavonski Brod	0,783		0,001
Vukovar	0,001	0,001	

Postoji značajna razlika s obzirom na koncentraciju Hg između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,001$ ), ali i između Vukovara i Slavanskog Broda ( $p = 0,001$ ).



Slika 5.3.11. Klaster analiza litija (Li) u uzorcima maslačka

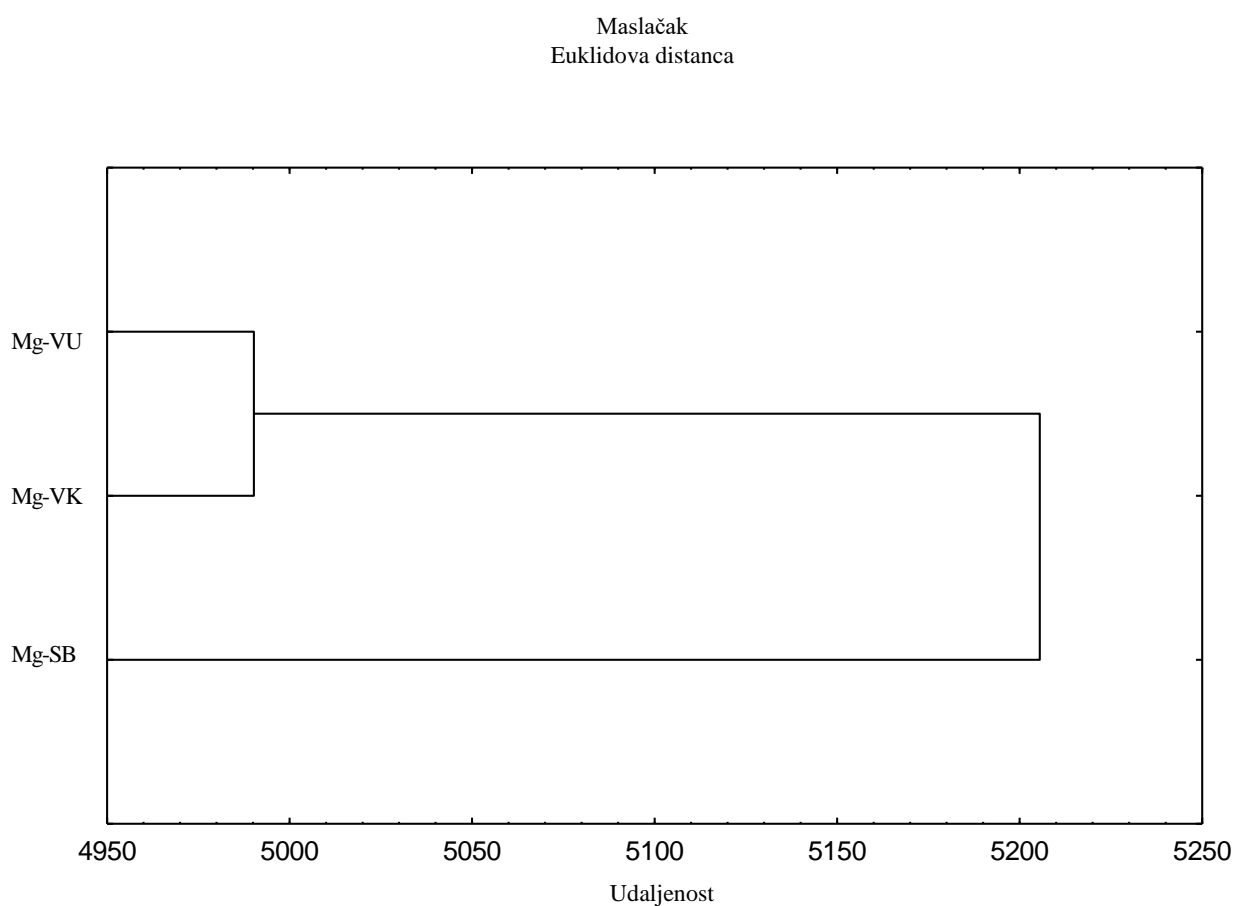
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavanskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.15. Koncentracije litija (Li) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavanskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 49,581	2 R: 16,267	3 R: 35,250
Vinkovci		0,042	0,001
Slavonski Brod	0,042		0,058
Vukovar	0,001	0,058	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju Li između maslačka u Vukovaru i maslačka u Vinkovcima ( $p = 0,001$ ). Isto tako, postoje i statistički značajne razlike između maslačka u Vinkovcima i maslačka u Slavanskom Brodu ( $p = 0,042$ ).



Slika 5.3.12. Klaster analiza magnezija (Mg) u uzorcima maslačka

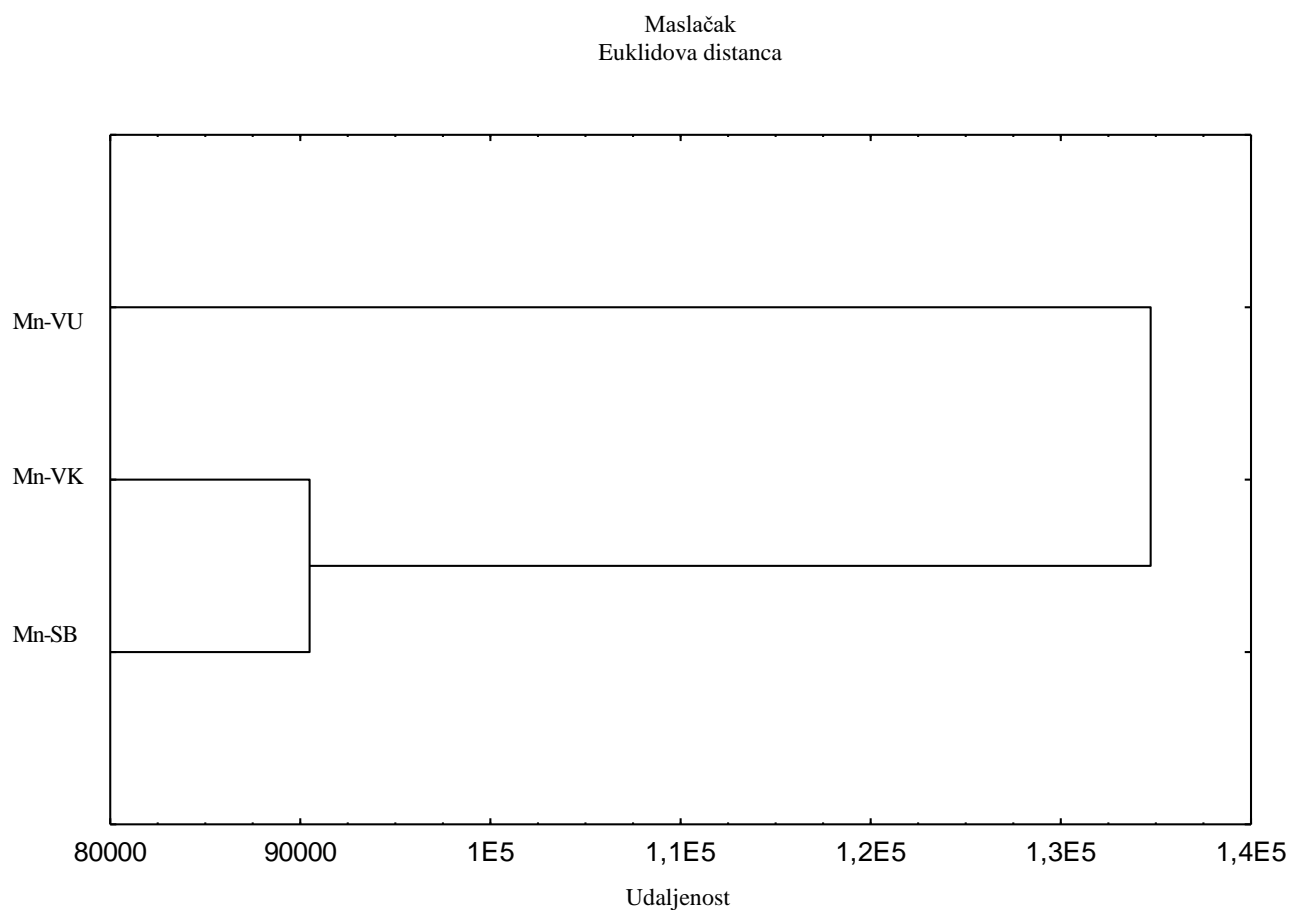
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavanskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.3.16. Koncentracije magnezija (Mg) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 41,884	2 R: 43,067	3 R: 31,700
Vinkovci		>0,999	0,290
Slavonski Brod	>0,999		0,426
Vukovar	0,290	0,426	

Nema statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju Mg u uzorcima maslačka.



Slika 5.3.13. Klaster analiza mangana (Mn) u uzorcima maslačka

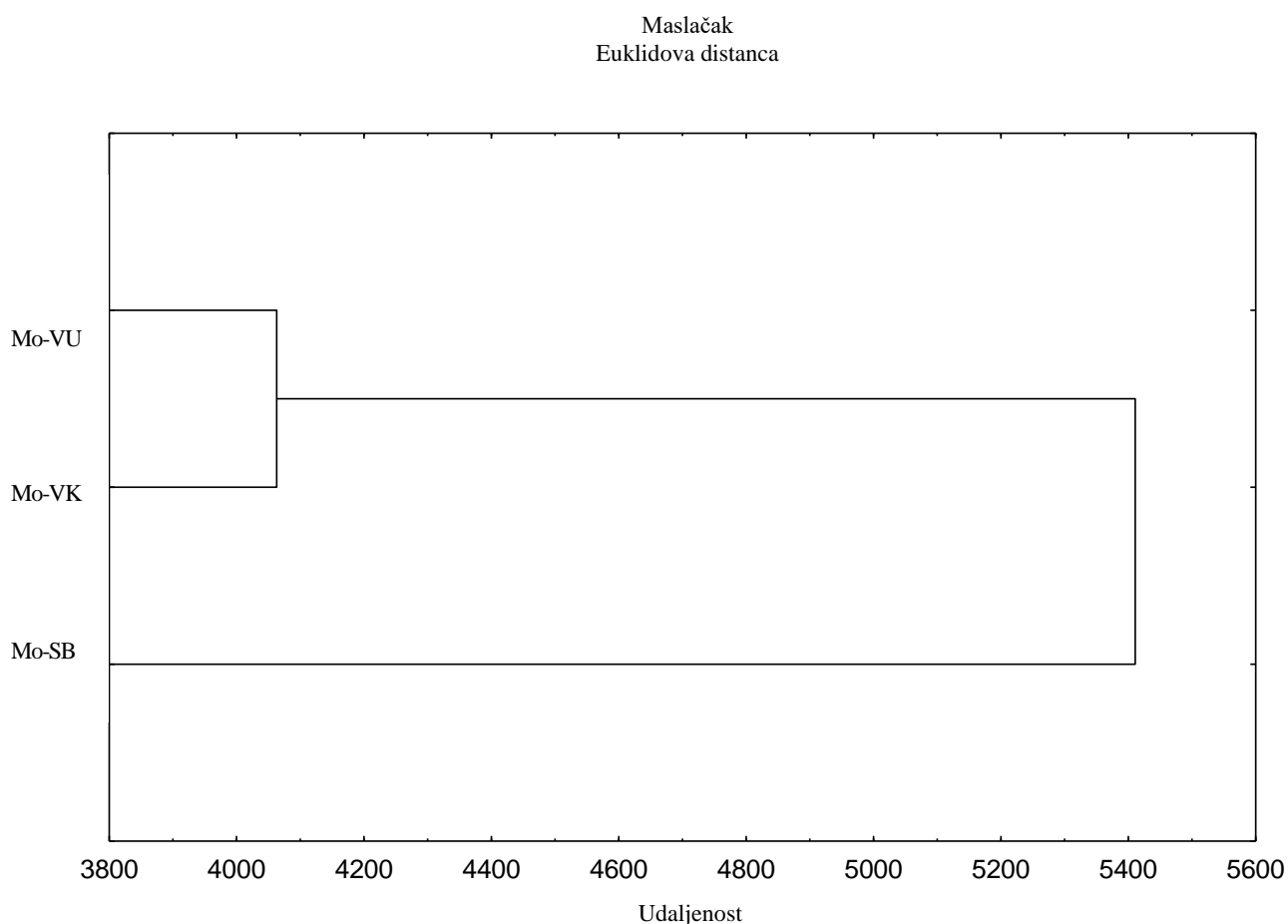
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavonskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.17. Koncentracije mangana (Mn) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 51,698	2 R: 20,000	3 R: 27,900
Vinkovci		0,922	0,001
Slavonski Brod	0,922		0,001
Vukovar	0,001	0,001	

Postoje značajne razlike s obzirom na koncentraciju Mn između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,001$ ), ali i između Vukovara i Slavnskog Broda ( $p = 0,001$ ).



Slika 5.3.14. Klaster analiza molibdena (Mo) u uzorcima maslačka

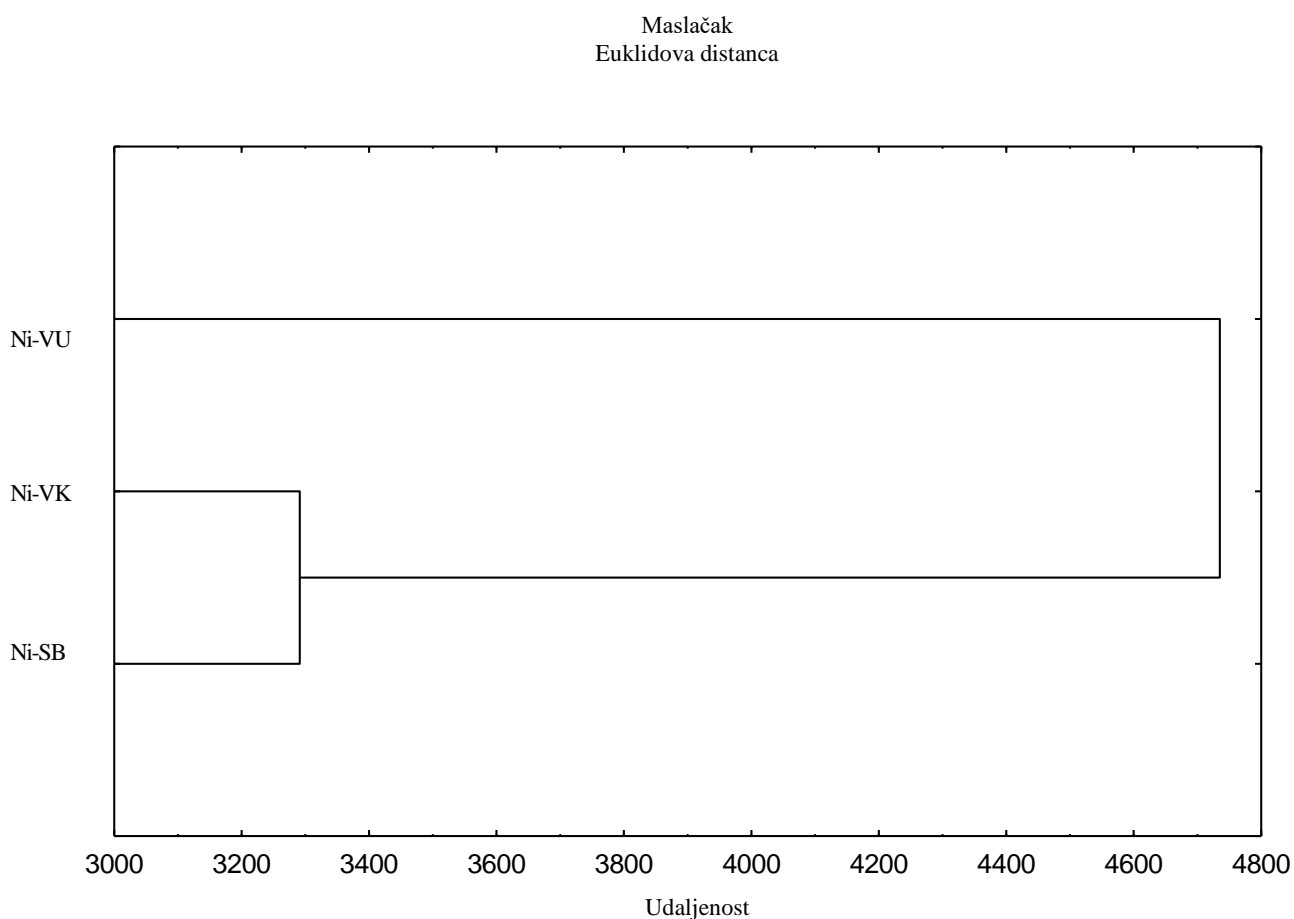
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavnskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.3.18. Koncentracije molibdena (Mo) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 44,186	2 R: 48,333	3 R: 22,800
Vinkovci		0,003	>0,999
Slavonski Brod	0,003		0,001
Vukovar	>0,999	0,001	

Postoje značajne razlike s obzirom na koncentraciju Mo između Vukovara i Slavnskog Broda ( $p = 0,001$ ) te između Vinkovaca i Slavnskog Broda ( $p = 0,003$ ).



Slika 5.3.15. Klaster analiza nikla (Ni) u uzorcima maslačka

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

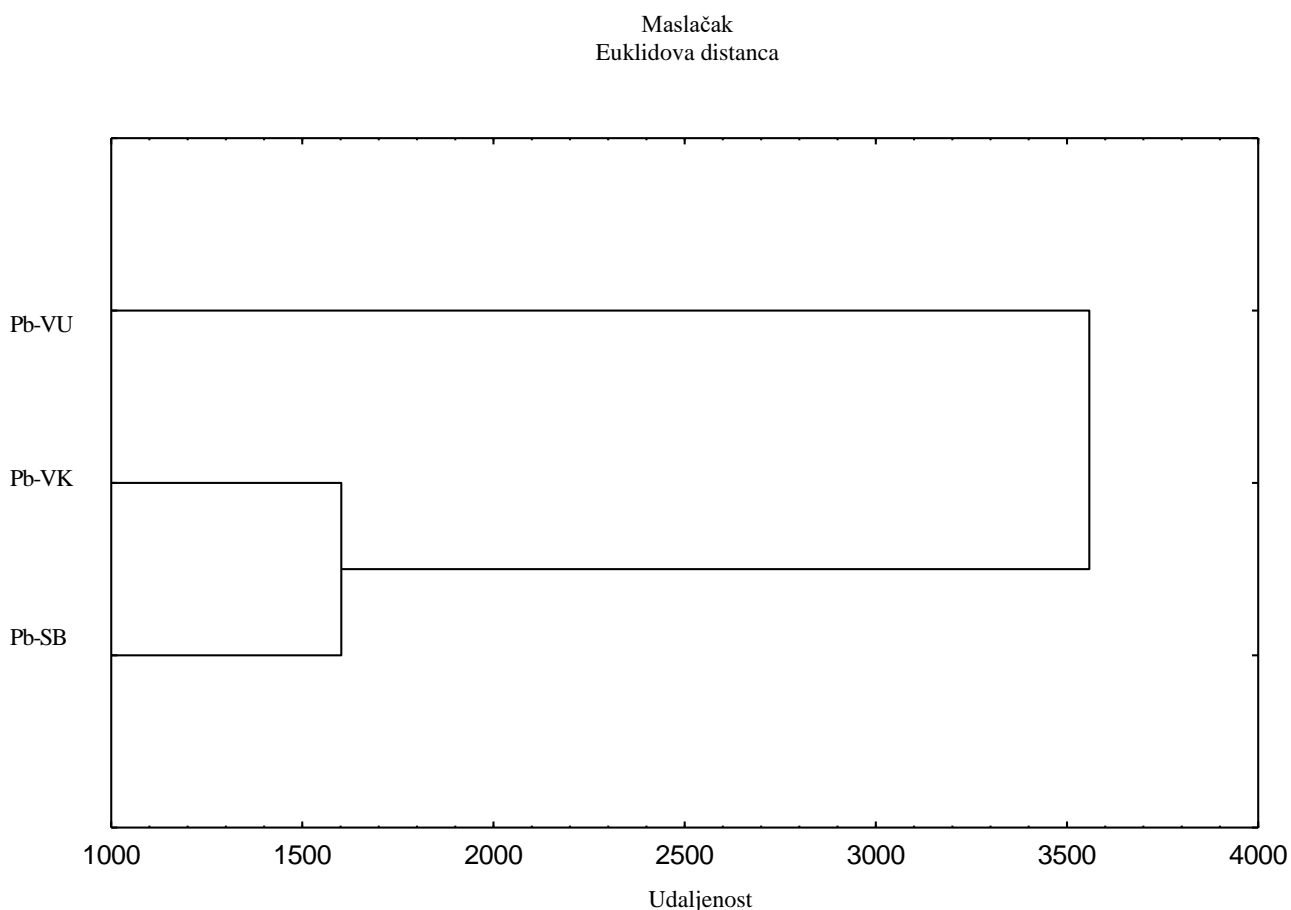
Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavnskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.



Tablica 5.3.19. Koncentracije nikla (Ni) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 45,767	2 R: 23,867	3 R: 37,750
Vinkovci		0,573	0,004
Slavonski Brod	0,573		0,218
Vukovar	0,004	0,218	

Postoji značajna razlika s obzirom na koncentraciju Ni između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,004$ ).



Slika 5.3.16. Klaster analiza olova (Pb) u uzorcima maslačka

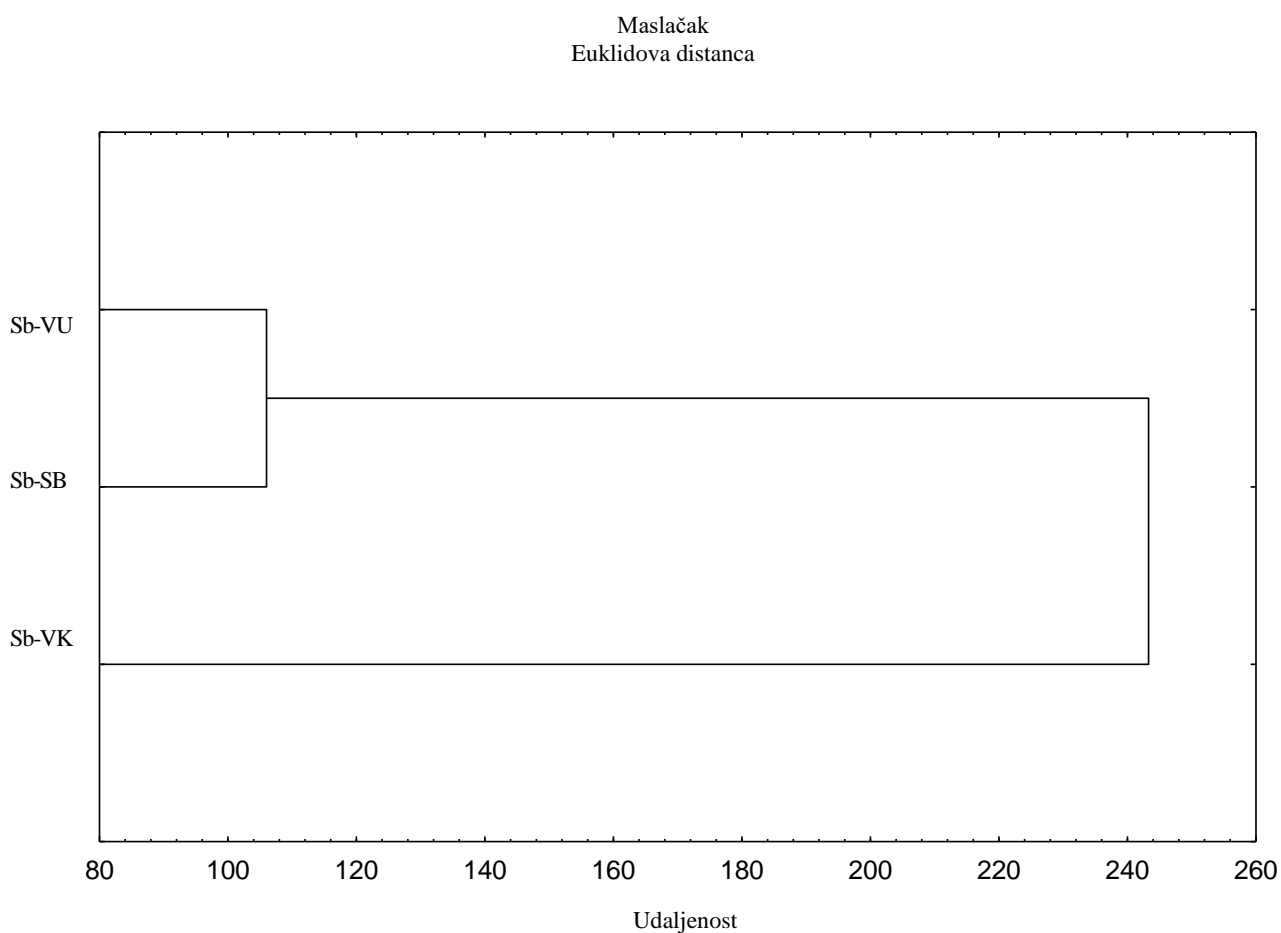
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavonskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.20. Koncentracije olova (Pb) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 47,349	1 R: 47,349	3 R: 37,350
Vinkovci		0,309	0,001
Slavonski Brod	0,309		0,072
Vukovar	0,001	0,072	

Postoji razlika s obzirom na koncentraciju Pb između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,001$ ).



Slika 5.3.17. Klaster analiza antimona (Sb) u uzorcima maslačka

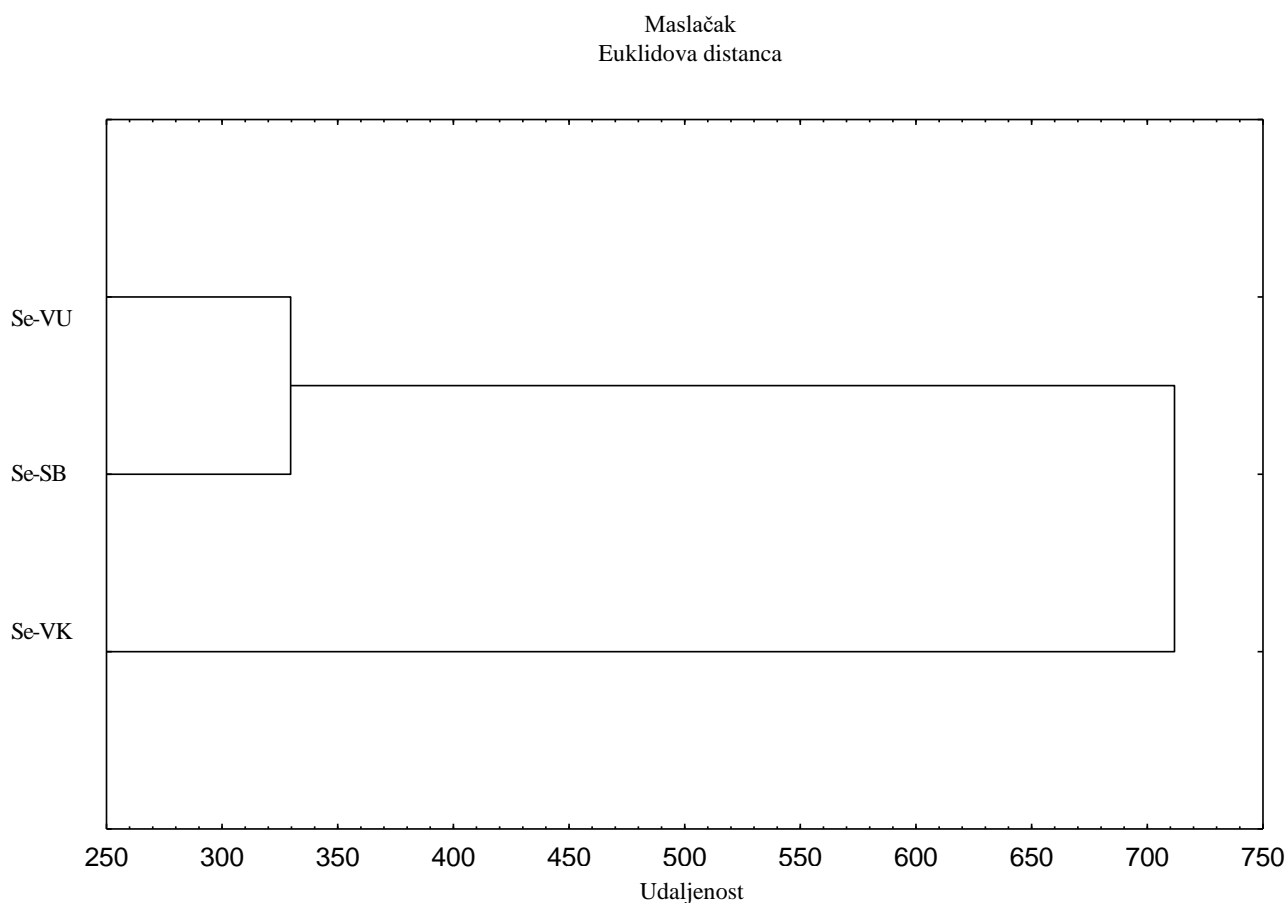
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavanskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.3.21. Koncentracije antimona (Sb) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 31,488	2 R: 51,867	3 R: 47,450
Vinkovci		>0,999	0,008
Slavonski Brod	>0,999		0,028
Vukovar	0,008	0,028	

Postoje značajne razlike s obzirom na koncentraciju Sb između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,008$ ) te između Vukovara i Slavanskog Broda ( $p = 0,028$ ).



Slika 5.3.18. Klaster analiza selena (Se) u uzorcima maslačka

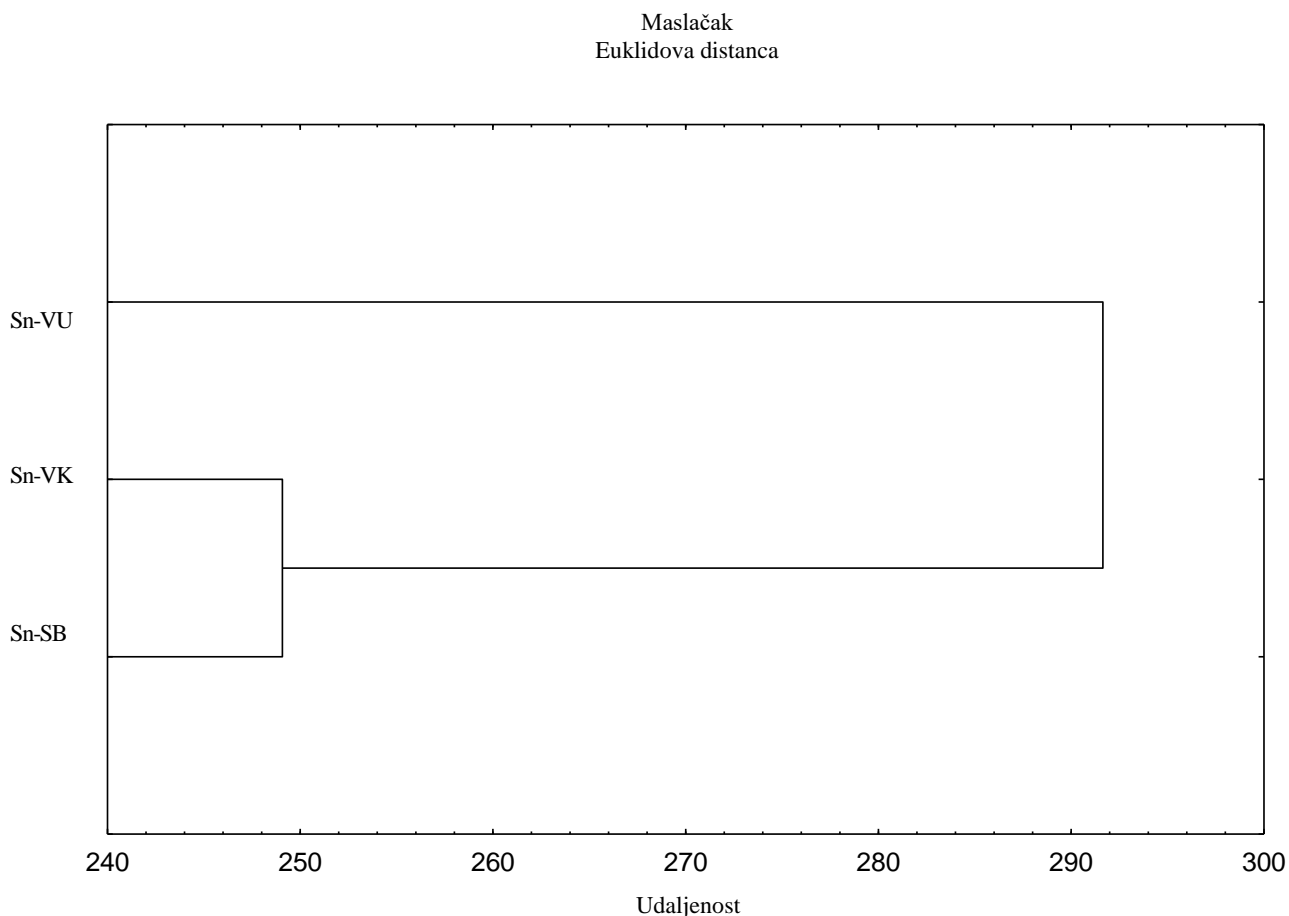
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Slavanskog Broda, a uzorci iz Vinkovaca ostali su zasebni.

Tablica 5.3.22. Koncentracije selena (Se) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 32,860	2 R: 49,733	3 R: 46,100
Vinkovci		0,092	0,039
Slavonski Brod	0,092		>0,999
Vukovar	0,039	>0,999	

Postoji statistički signifikantna razlika s obzirom na koncentraciju Se između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,039$ ).



Slika 5.3.19. Klaster analiza kositra (Sn) u uzorcima maslačka

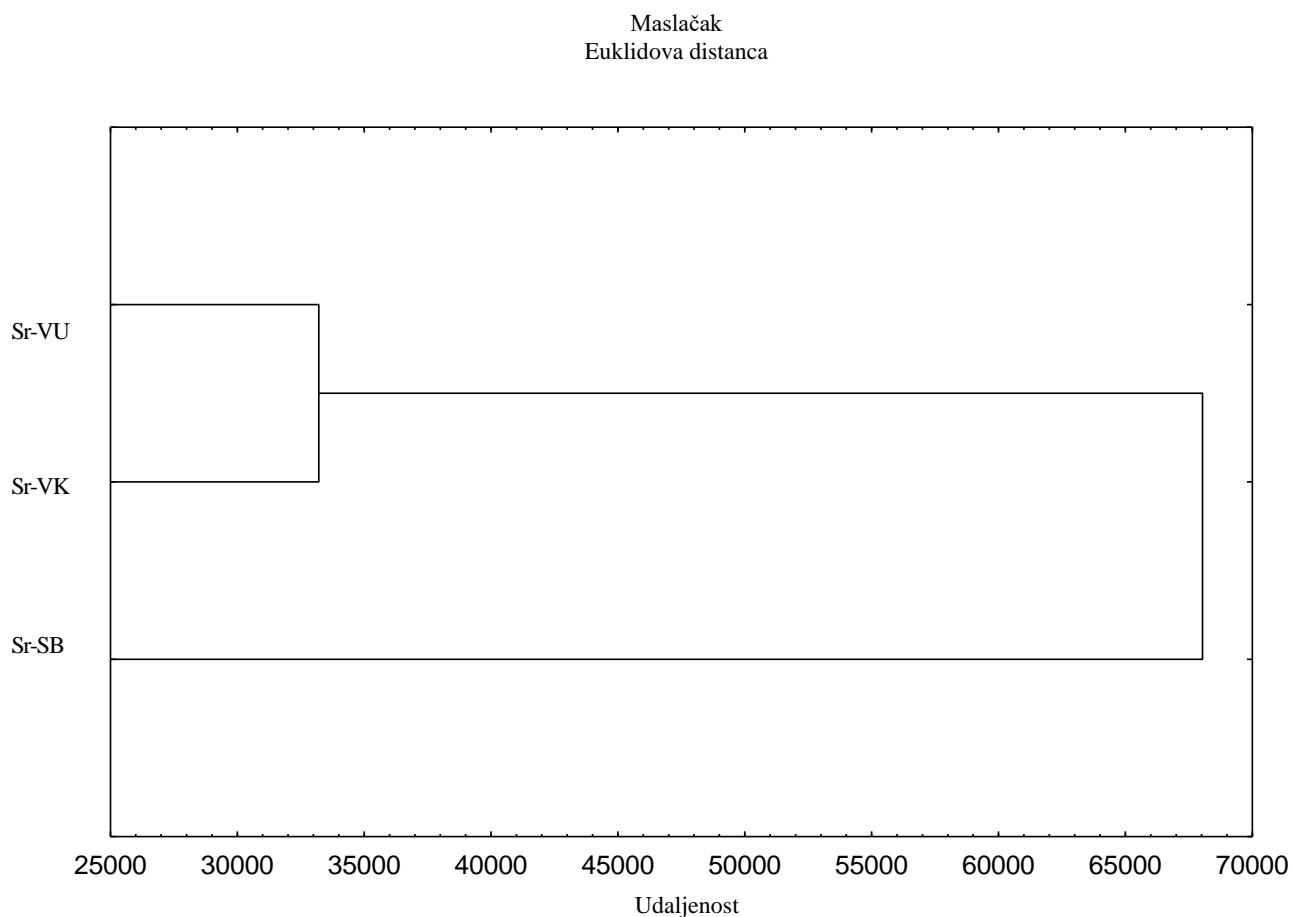
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavonskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.23. Koncentracije kositra (Sn) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 38,721	2 R: 35,133	3 R: 44,450
Vinkovci		>0,999	>0,999
Slavonski Brod	>0,999		0,686
Vukovar	>0,999	0,686	

Nema statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju Sn u uzorcima maslačka.



Slika 5.3.20. Klaster analiza stroncija (Sr) u uzorcima maslačka

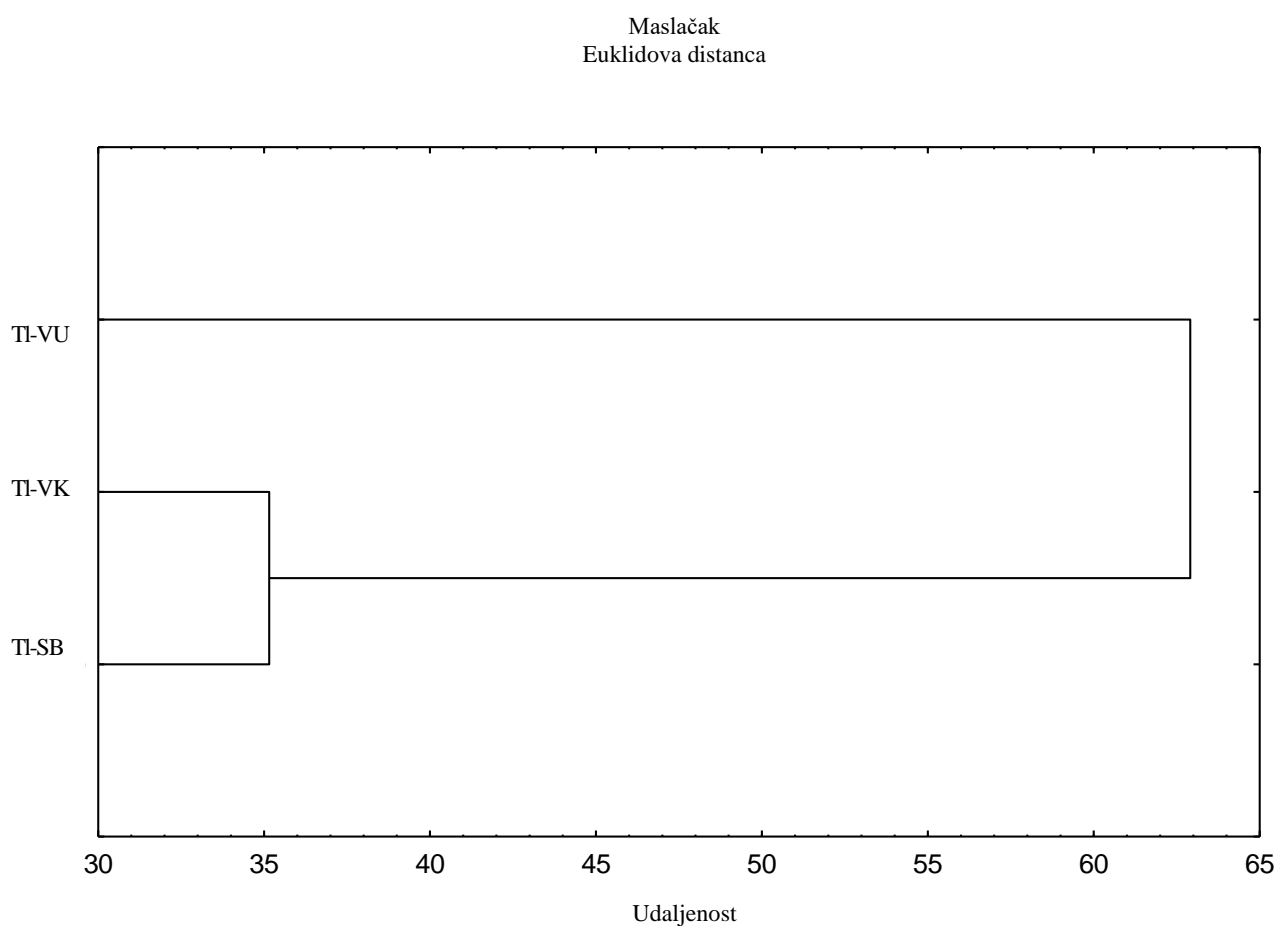
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vukovara i Vinkovaca, a uzorci iz Slavnskog Broda ostali su zasebni.

Tablica 5.3.24. Koncentracije stroncija (Sr) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 35,698	2 R: 27,467	3 R: 56,700
Vinkovci		0,001	0,678
Slavonski Brod	0,001		0,002
Vukovar	0,678	0,002	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju Sr između Vukovara i Slavnskog Broda ( $p = 0,002$ ) te između Vinkovaca i Slavnskog Broda ( $p = 0,001$ ).



Slika 5.3.21. Klaster analiza talija (TI) u uzorcima maslačka

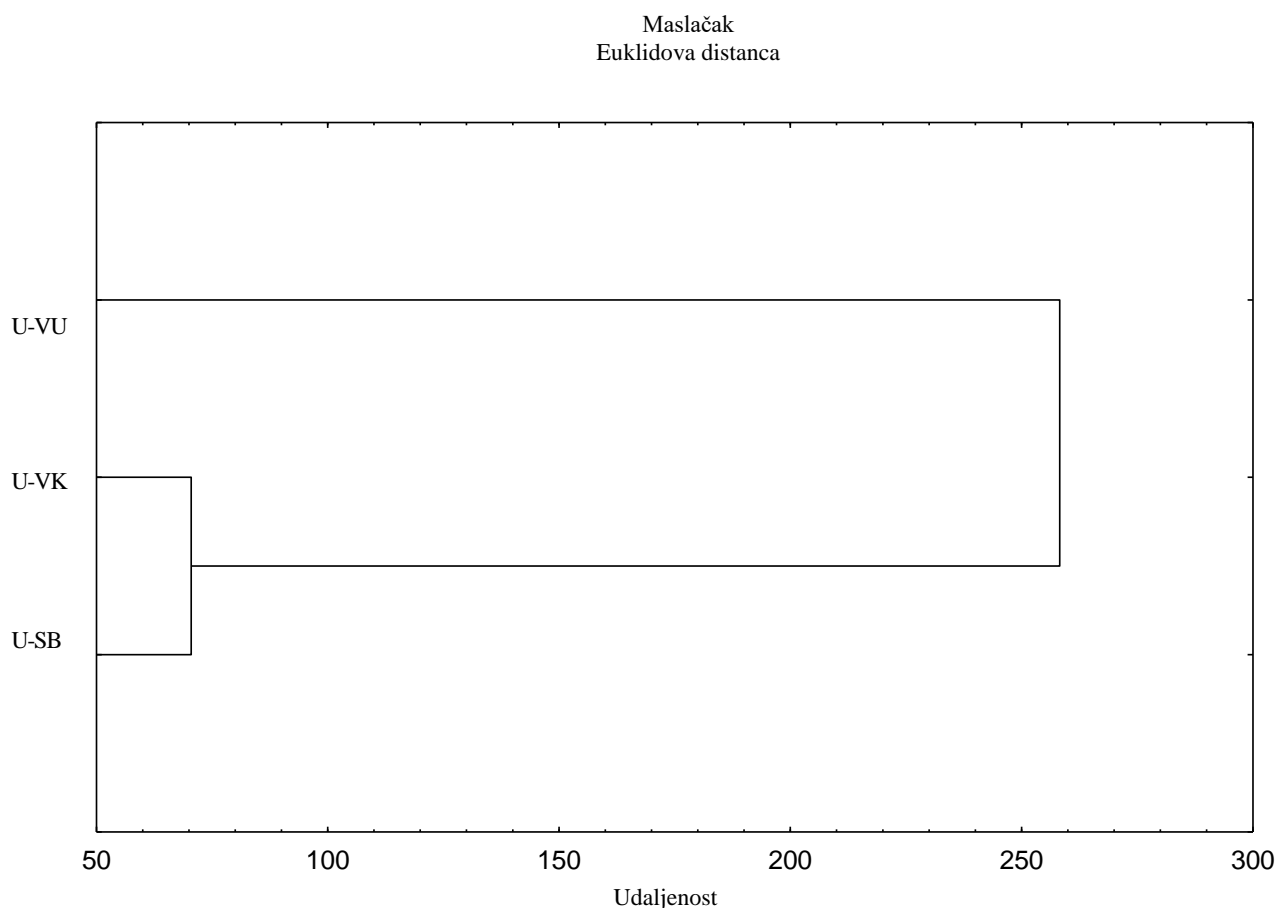
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavnskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.25. Koncentracije talija (Tl) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 26,698	2 R: 60,200	3 R: 51,500
Vinkovci		0,783	0,001
Slavonski Brod	0,783		0,001
Vukovar	0,001	0,001	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju Tl između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,001$ ) te između Vukovara i Slavnskog Broda ( $p = 0,001$ ).



Slika 5.3.22. Klaster analiza uranija (U) u uzorcima maslačka

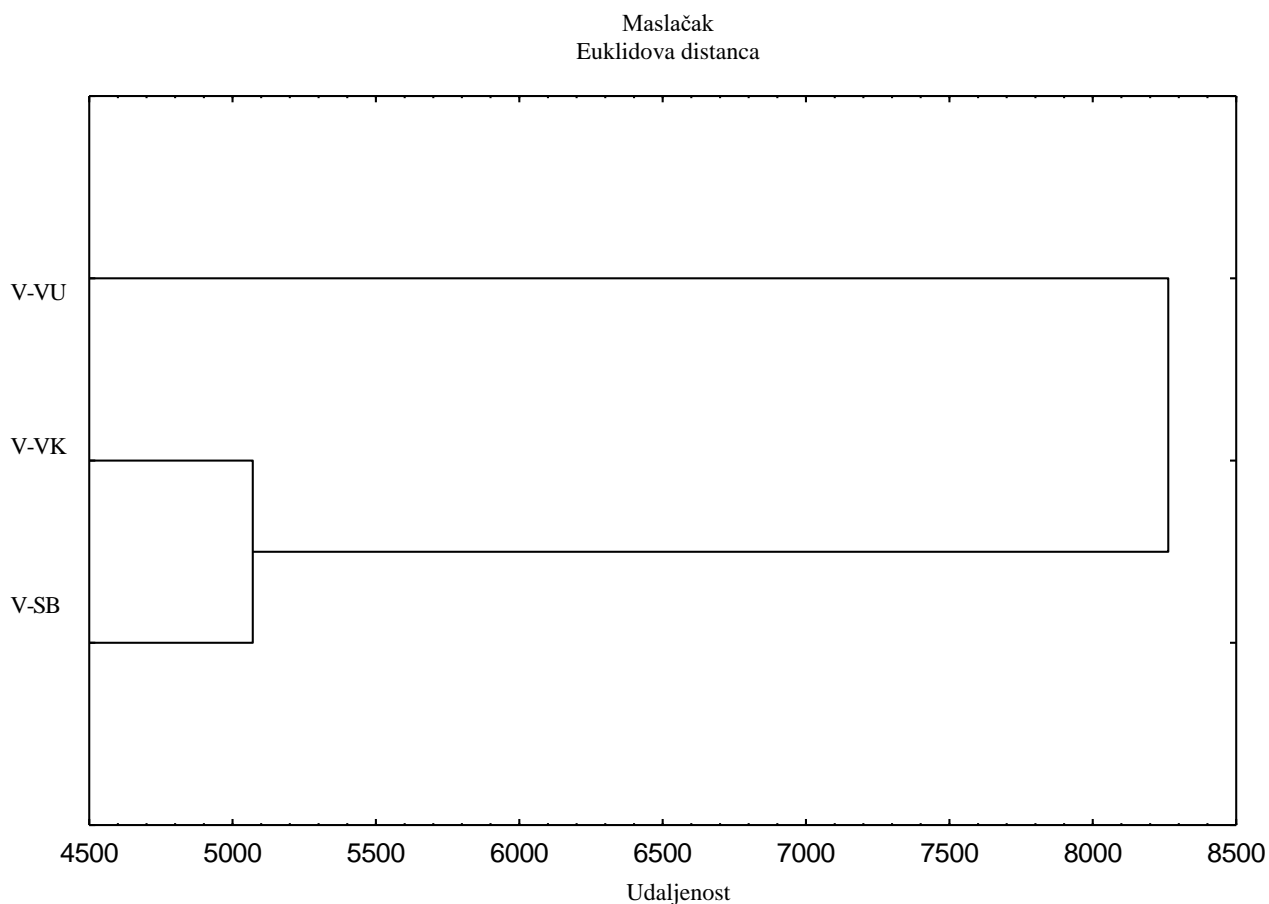
Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavnskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

Tablica 5.3.26. Koncentracije uranija (U) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 47,953	2 R: 24,267	3 R: 32,750
Vinkovci		0,819	0,001
Slavonski Brod	0,819		0,039
Vukovar	0,001	0,039	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju U između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,001$ ) te između Vukovara i Slavnskog Broda ( $p = 0,039$ ).



Slika 5.3.23. Klaster analiza vanadija (V) u uzorcima maslačka

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

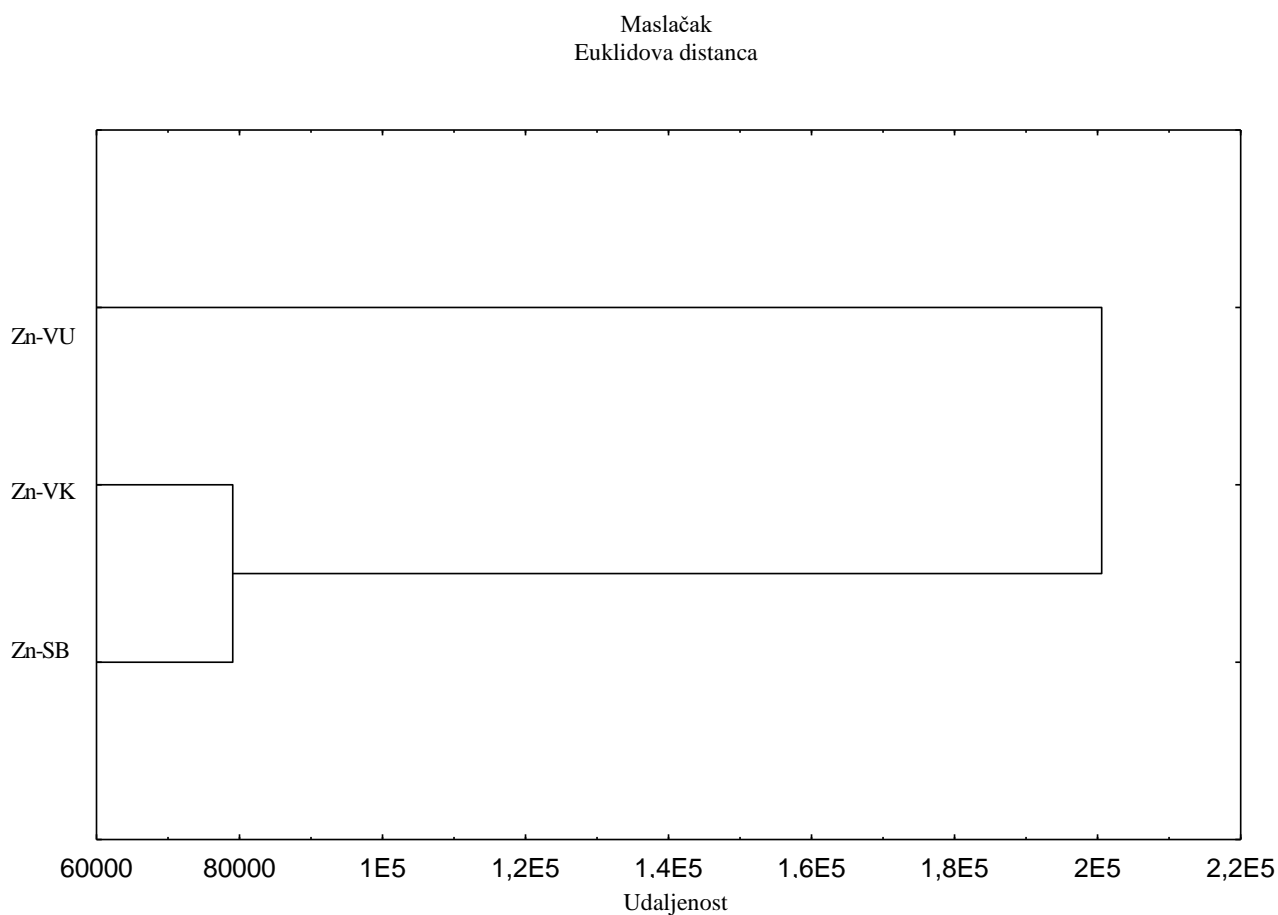
Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavnskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.



Tablica 5.3.27. Koncentracije vanadija (V) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 43,814	2 R: 18,733	3 R: 45,800
Vinkovci		0,001	0,001
Slavonski Brod	0,001		>0,999
Vukovar	0,001	>0,999	

Postoje statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju V između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,001$ ). Postoje također značajne razlike između Vinkovaca i Slavanskog Broda ( $p = 0,001$ ).



Slika 5.3.23. Klaster analiza cinka (Zn) u uzorcima maslačka

Oznake mjesta: VK (Vinkovci), SB (Slavonski Brod), VU (Vukovar).

Grupirali su se uzorci iz Vinkovaca i Slavanskog Broda, a uzorci iz Vukovara ostali su zasebni.

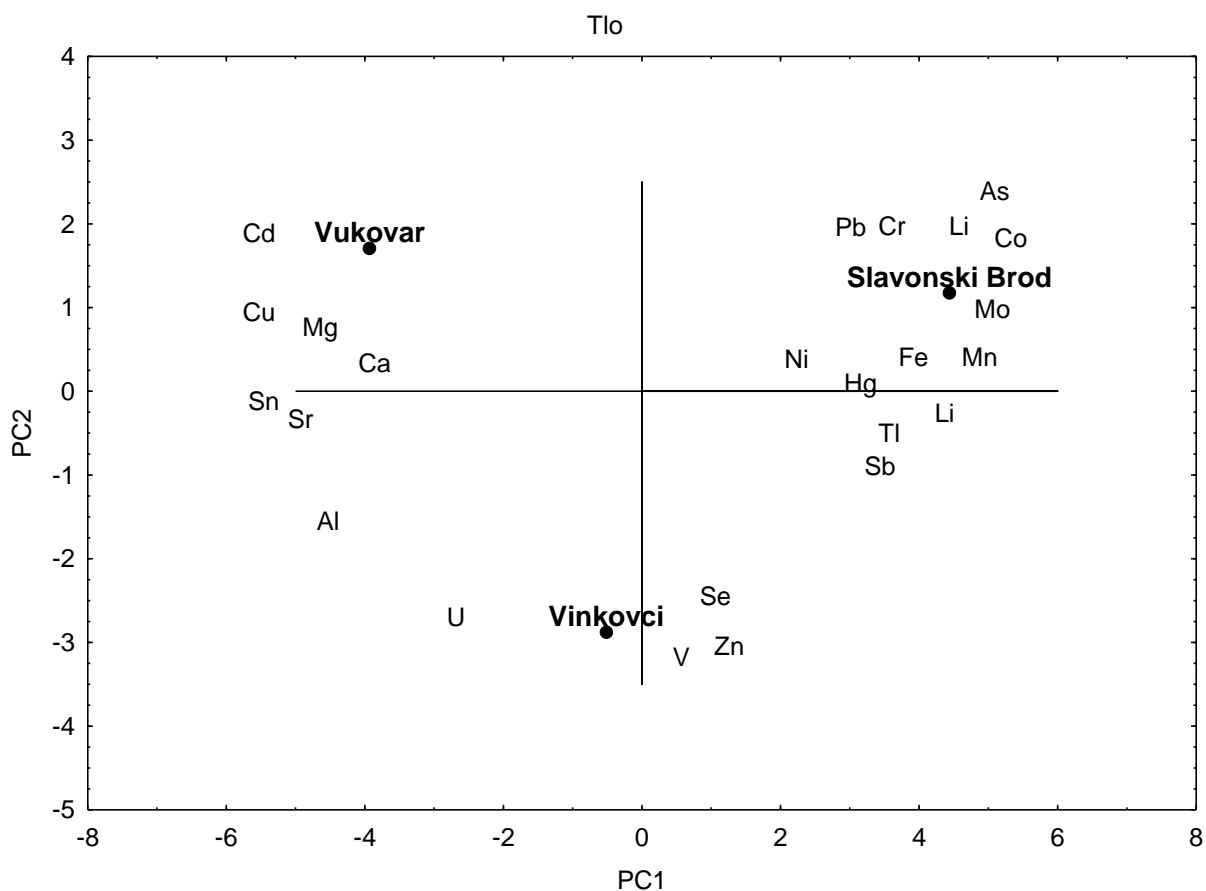
Tablica 5.3.28. Koncentracije cinka (Zn) u uzorcima maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavanskom Brodu – Kruskal-Wallisov test

Lokacije	1 R: 22,000	2 R: 61,733	3 R: 60,450
Vinkovci		>0,999	0,000
Slavonski Brod	>0,999		0,000
Vukovar	0,000	0,000	

Postoje jako velike i statistički značajne razlike s obzirom na koncentraciju Zn između Vukovara i Vinkovaca ( $p = 0,000$ ) te između Vukovara i Slavanskog Broda ( $p = 0,000$ ).

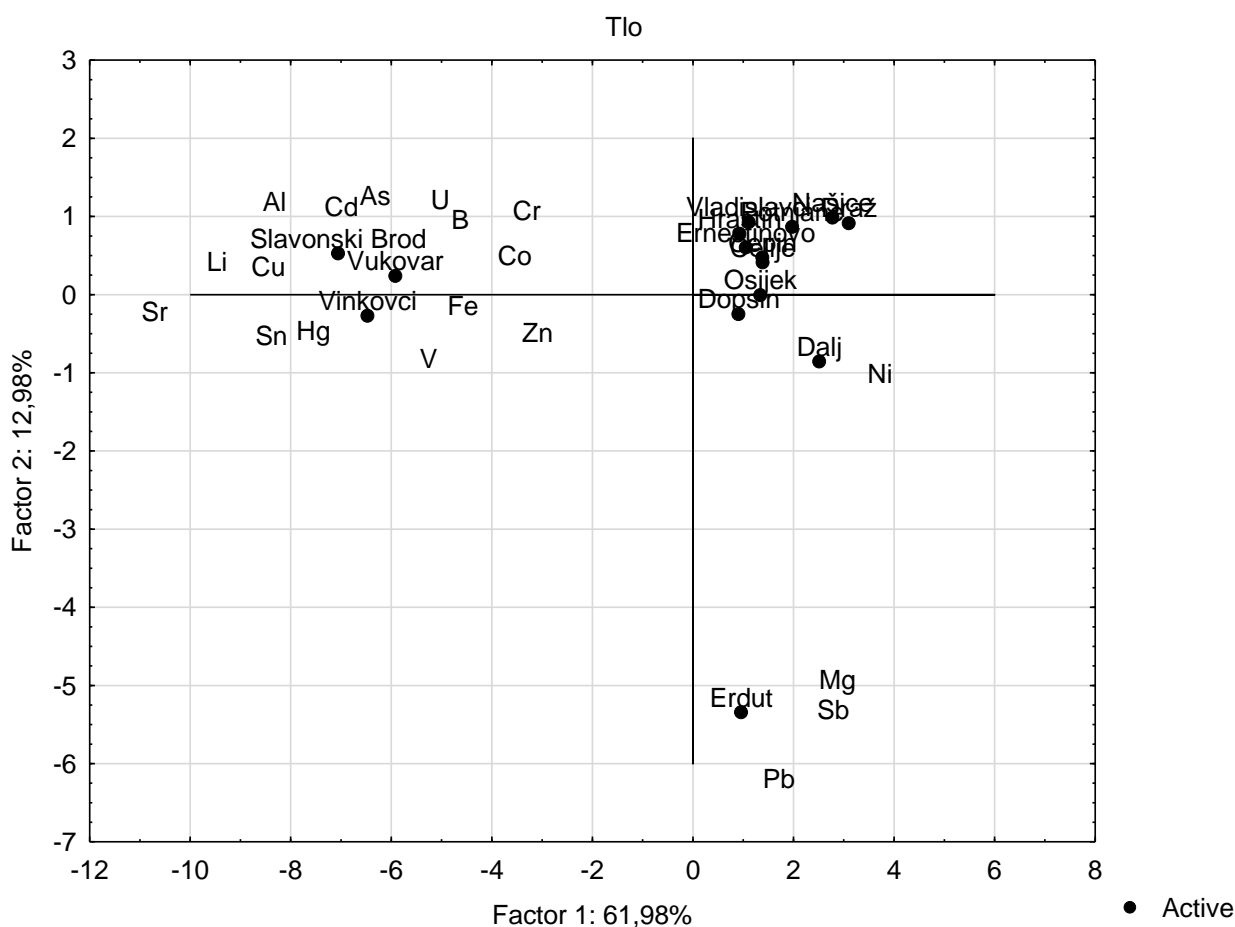
#### 5.4. Rezultati analiza glavnih komponenti (PCA)

##### 5.4.1. Analiza glavnih komponenti (PCA) svih određivanih elemenata u tlu prema mjestu uzorkovanja



Slika 5.4.1.1. PCA varijable 24 elemenata tla, lokacije Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod

Metoda analize glavnih komponenta (PCA) s 24 elementa pokazala je na Slici 5.4.1.1. da se izdvajaju tri zasebna klastera. Tri grada u potpunosti se razlikuju po elementima s kojima koreliraju. Na roj vidljiv na lijevoj strani slike, a u sebi uključuje grad Vukovar, najveći su utjecaj imale varijacije u koncentracijama varijabli: Cd, Cu, Mg, Ca. Na drugi roj, koji u sebi uključuje Vinkovce, u najvećoj su mjeri utjecale varijacije u koncentracijama varijabli: Sn, Sr, Al, U. Roj u Slavonskom Brodu obilježile su varijacije u koncentracijama varijabli: As, Pb, Cr, Li, Co, Mo, Ni, Fe, Mn, Hg, Tl, Sb. Izuzetak su V, Se i Zn koji se pozicioniraju u desnom donjem dijelu slike i nisu vezani ni za jedan roj.

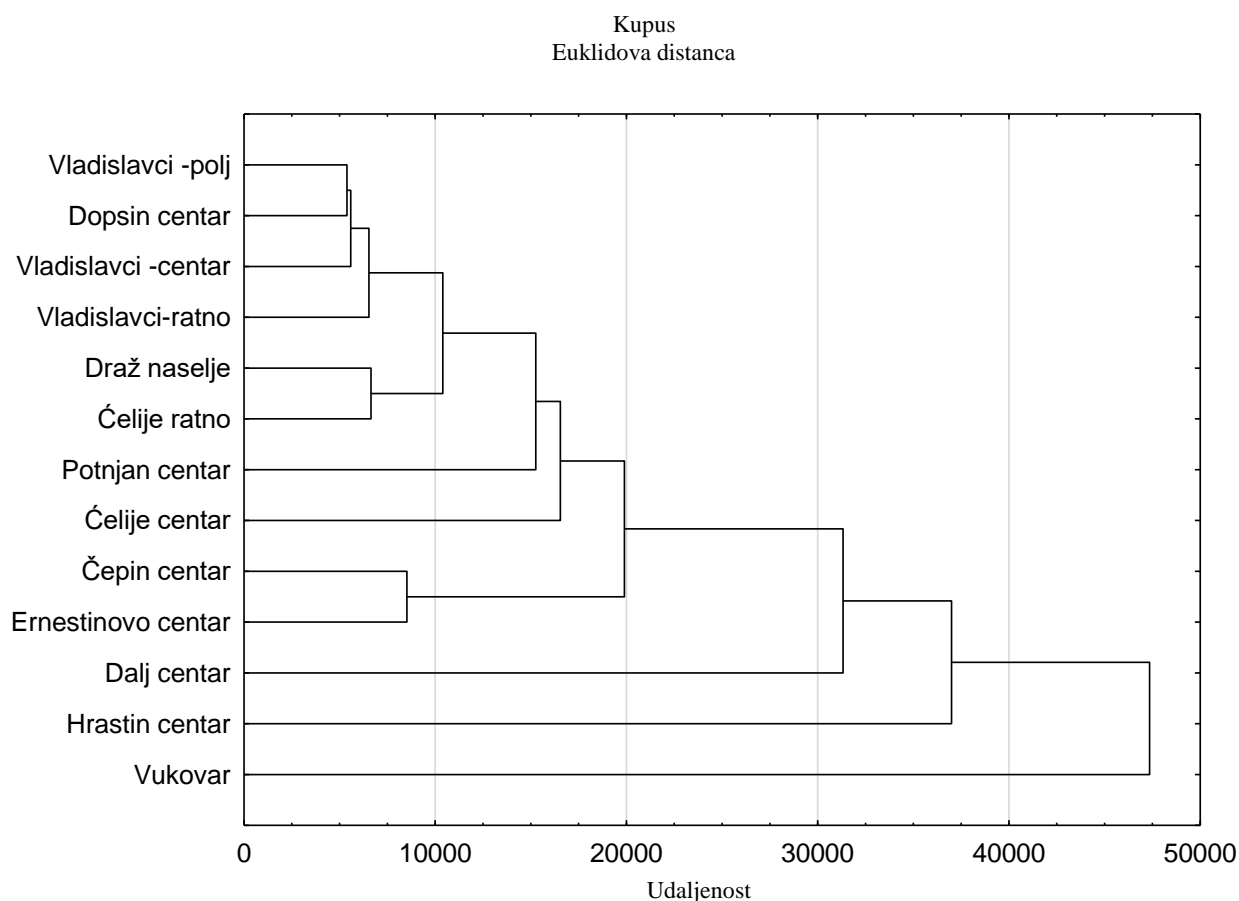


Slika 5.4.1.2. PCA varijable 19 elemenata tla, lokacije Osječko-baranjske županije (Osijek, Našice, Dalj, Čelije, Vladislavci, Čepin, Dopsin, Hrastin, Potnjani i Draž) te lokacije Vukovar, Vinkovci, Slavonski Brod

Uvidom u Sliku 5.4.1.2. postaje vidljivo da je moguće razlikovati tri roja. Prvi je smješten u lijevom dijelu slike, kompaktniji je od ostalih i sadrži većinu ispitivanih elemenata, gdje su Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod. Na taj prvi roj najveći su utjecaj imale varijacije u koncentracijama varijabli: Al, Cd, As, U, Cr, B, Li, Cu, Co, Sr, Fe, Sn, Hg, Zn i V. Na roj

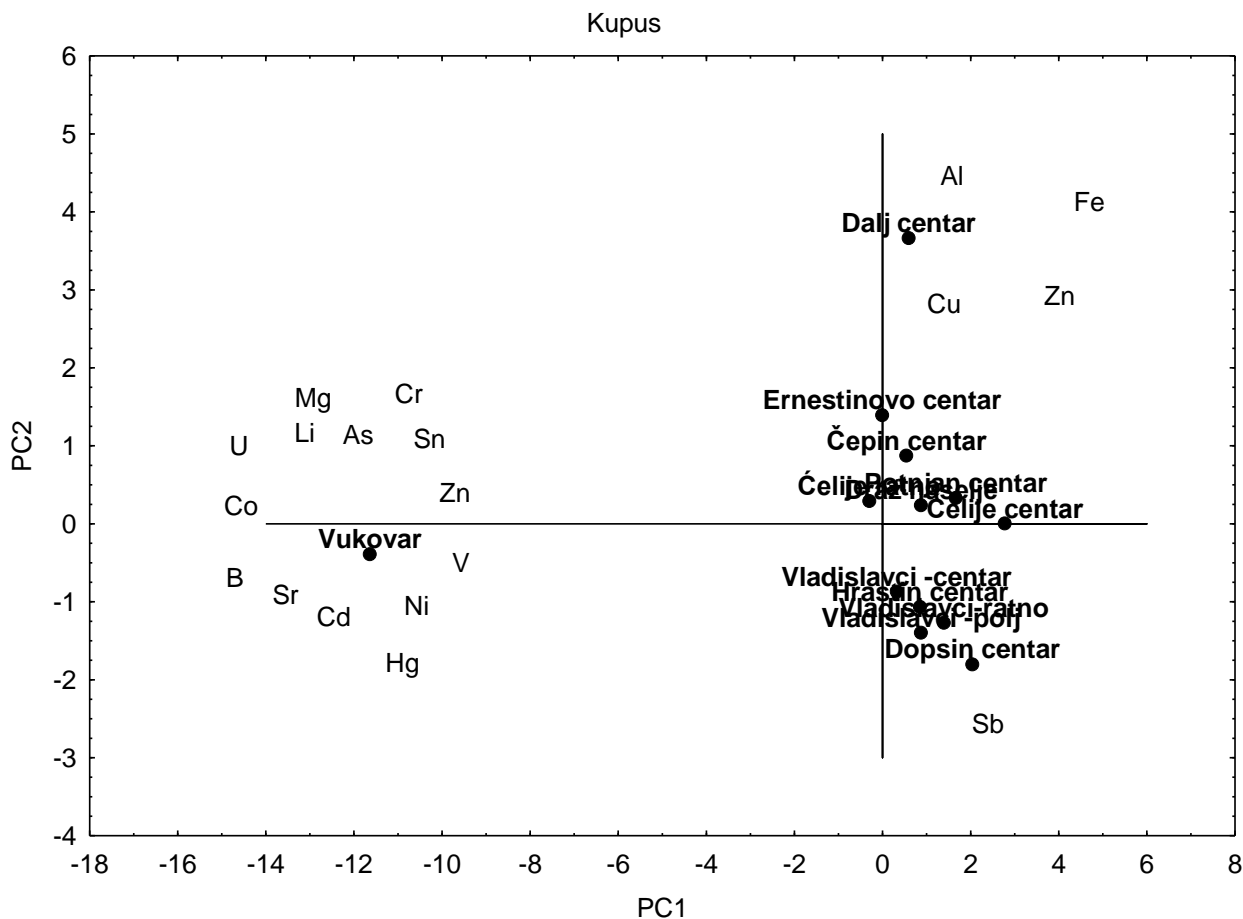
desno, u gornjem dijelu slike, malo veći utjecaj imale su varijacije u koncentracijama varijabli Ni u Dalju, dok su na treći roj u najvećoj mjeri utjecale varijacije u koncentracijama varijabla: Mg Sb i Pb (uzorak tla kod mosta Erdut-Bogojevo).

#### 5.4.2. Analiza glavnih komponenti (PCA) svih određivanih elemenata u povrću prema mjestu uzorkovanja



Slika 5.4.2.1. Klaster analiza 19 elemenata kupusa, lokacije Osječko-baranjske županije (Osijek, Našice, Dalj, Čelije, Vladislavci, Čepin, Dopsin, Hrastin, Potnjani i Draž ) te lokacija Vukovar

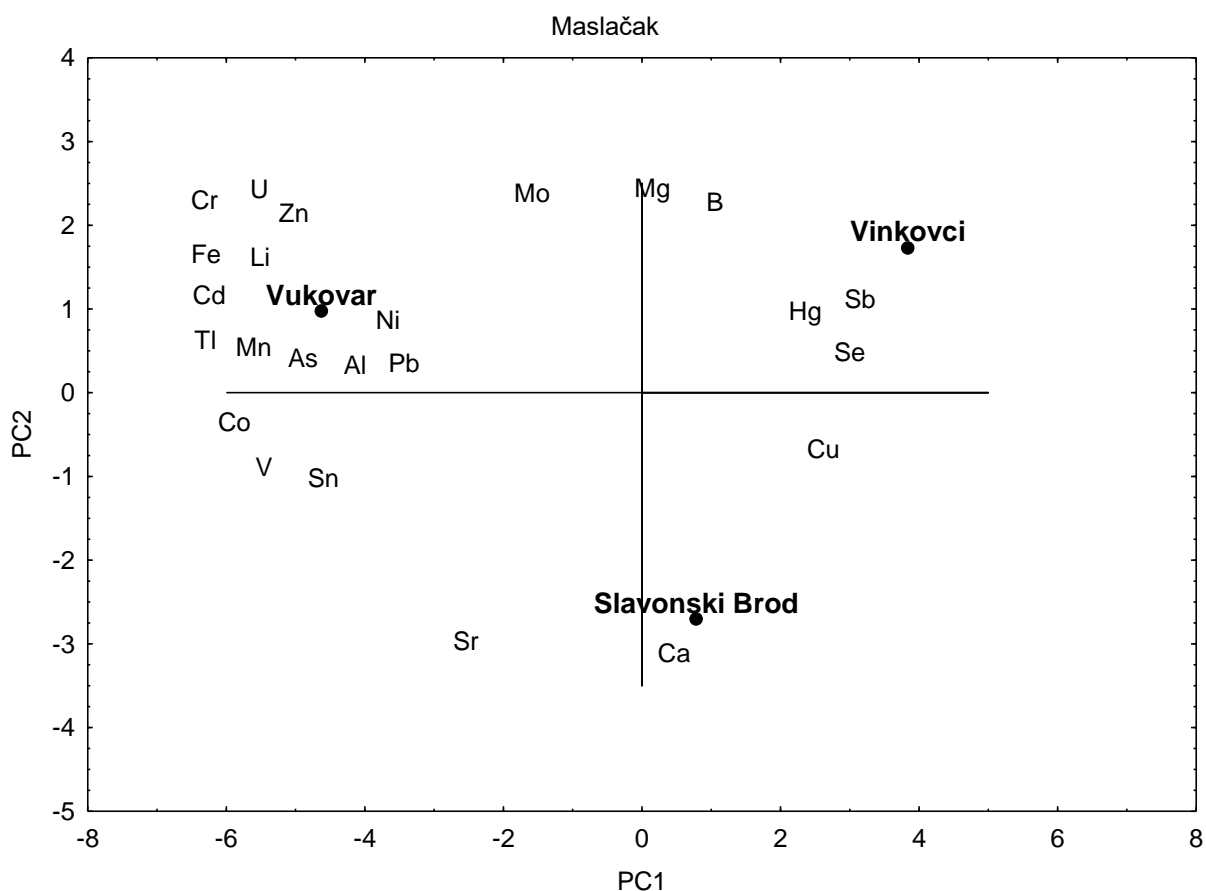
S obzirom na zajedničkih 19 elemenata klaster analizom, nema neke posebne razlike kod kupusa iz Vukovara, u odnosu na lokacije iz Osječko-baranjske županije.



Slika 5.4.2.2. PCA varijable 19 elemenata kupusa, lokacije Osječko-baranjske županije (Osijek, Našice, Dalj, Čelije, Vladislavci, Čepin, Dopsin, Hrastin, Potnjani i Draž ) te lokacija Vukovar

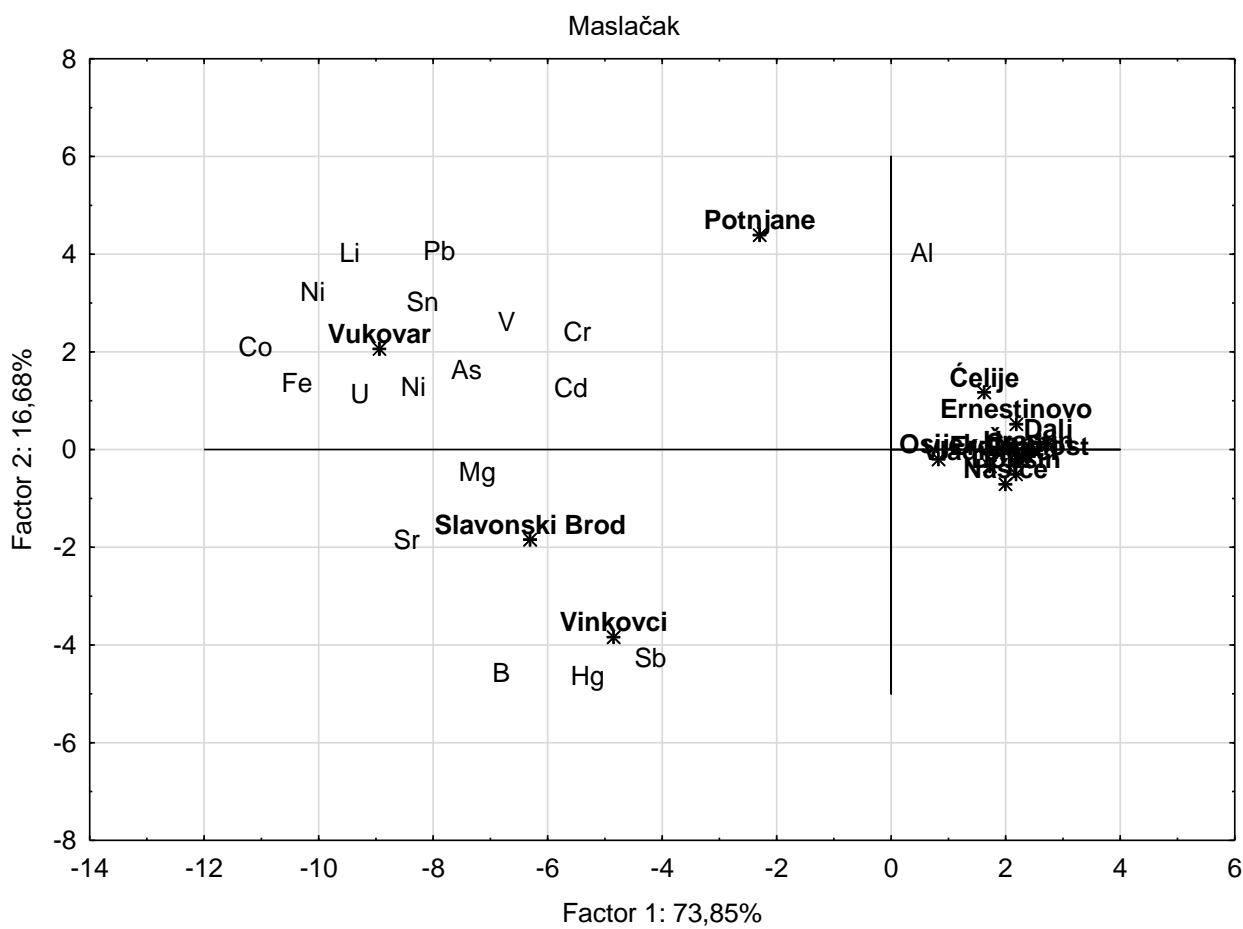
Kupus je uzorkovan samo u gradu Vukovaru u ovoj etapi projekta jer su se povrtnjaci nalazili u blizini uzorkovanja tla samo u tom gradu. Uvidom u Sliku 5.4.2.2. moguće je razlikovanje dvaju rojeva. Iz rezultata PCA prvog roja u lijevom dijelu slike, koji uključuje grad Vukovar, moguće je zaključiti da su detektirane povišene koncentracije za elemente: Mg, Cr, U, Li, As, Sn, Co, Zn, B, V, Sr, Ni, Cd, Hg, dok su na preostalim lokacijama (desno na slici smješten klaster) veći utjecaj imali preostali elementi.

5.4.3. Analiza glavnih komponenti (PCA) svih određivanih elemenata u maslačku prema mjestu uzorkovanja



Slika 5.4.3.1. PCA varijable 24 elemenata maslačka, lokacije Vukovar, Vinkovci i Slavonški Brod

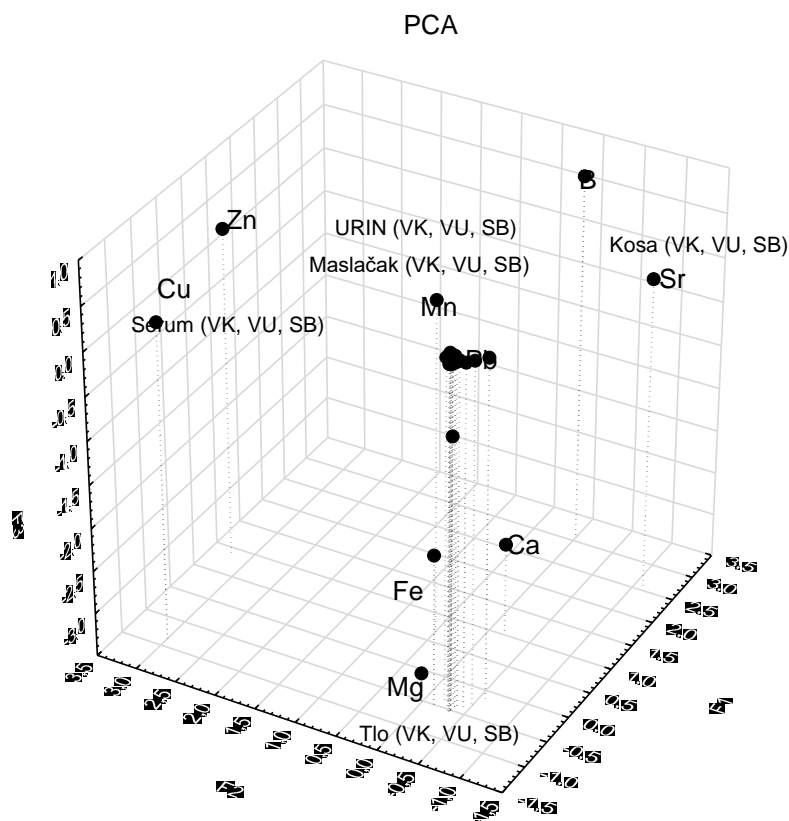
Na Slici 5.4.3.1. moguće je razlikovanje triju rojeva (klastera). Prvi roj u lijevom dijelu slike, koji je kompaktniji od ostalih, sadrži veću količinu ispitivanih uzoraka, grupiranih u Vukovaru, a najveći su utjecaj imale varijacije u koncentracijama: U, Cr, Zn, Fe, Li, Cd, Ni, Tl, Mn, As, Al, Pb, Co, V, Sn. Drugi roj desno na slici sadrži grupirane uzorke iz Vinkovaca, a najveći su utjecaj imale varijacije u koncentracijama: Sb, Hg, Se i Cu. Na treći roj ispitivanih uzoraka u Slavonskom Brodu utjecaj su imale varijacije u koncentracijama Sr i Ca.



Slika 5.4.3.2. PCA varijable 19 elemenata maslačka, lokacije Osječko-baranjske županije (Osijek, Našice, Dalj, Čelije, Vladislavci, Čepin, Dopsin, Hrastin, Potnjani i Draž ) te lokacije Vukovar, Vinkovci, Slavonski Brod

Na Slici 5.4.3.2. moguće je razlikovati dva roja. Na prvi roj, u kojem su se izdvojili Potnjani, najveći je utjecaj imala varijacija u koncentracijama Al. Sva su ostala mjesta na drugoj strani u jednom roju, gdje se izdvaja Vukovar s glavnom metalima, dok je u Slavonskom Brodu utjecaj imala varijacija u koncentraciji Sr, a u Vinkovcima B, Hg, Sb.

5.4.4. Analiza glavnih komponenti (PCA) svih određivanih elemenata u tlu, maslačku, urinu, serumu i kosi prema mjestu uzorkovanja – Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod



Slika 5.4.1.1. PCA varijable 24 elemenata u tlu, maslačku, urinu, serumu i kosi na lokacijama Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod

Na Slici 5.4.1.1. je rezultat primijenjene metode analize glavnih komponenata (PCA) na maslačku, tlu, urinu, serumu i kosi za sva tri mjesta. Rezultat PCA ukazuje samo na to da je najveća i to pozitivna korelacija između maslačka i urina, dok je nešto manja između maslačka i kose, kao i između maslačka i seruma. Smješteni su pri vrhu u klasteru i obilježeni koncentracijama: Cu, Zn, Mn, B, Sr, dok je tlo smješteno u zaseban klaster (dno slike) i obilježeno je koncentracijama preostalih 19 elemenata: Al, As, Ca, Co, Cr, Hg, Li, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Tl, U, Fe, Pb, V, Cd, Mg. Mjesta se nisu razdvajala s obzirom na različitost metala u pojedinim medijima.



## 6. RASPRAVA

Prethodne su studije (2007. – 2011. godine) dokazale kako su ratna događanja u Republici Hrvatskoj utjecala na povećano opterećenje okoliša i populacije metalima i metaloidima i petnaest godina nakon završetka borbenih djelovanja (32-34). Najnovije istraživanje provedeno je prema metodologiji i u okviru projekta Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske „Istraživanje dugotrajnih posljedica ratnih zbivanja na zdravlje stanovništva“, nakon obranjenih disertacija 2010. godine u Osijeku, 2011. godine u Zagrebu te 2014. godine i 2017. godine u Osijeku (32-35). Istraživanje je nastavljeno tijekom 2014. godine uzorkovanjem tla, povrća (kupusa) i samoniklog bilja (maslačka) u Vukovaru, Vinkovcima i Slavanskom Brodu.

Stoljećima se stanovništvo na tom prostoru bavi uzgojem povrća zbog plodnog tla i vodnih resursa za osobne i tržišne potrebe.

Zeleno lisnato povrće (kupus) je od posebnog interesa zbog praćenja taloženja teških metala i metaloida u okruženju jer ima veći stupanj unosa i transpiracije u odnosu na drugo povrće (132,133). Iako su metodom ICP-MS utvrđene vrijednosti svih 66 elemenata, u kasnijoj fazi projekta (2014. godina; lokacije Slavonski Brod, Vinkovci i Vukovar) koncentriralo se na metale i metaloide, njih ukupno 24, koji se nalaze i/ili razvijaju kod konvencionalne ratne tehnike i djelovanja: aluminij (Al), arsen (As), bor (B), kalcij (Ca), kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), željezo (Fe), živa (Hg), litij (Li), magnezij (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikal (Ni), olovo (Pb), antimon (Sb), selen (Se), kositar (Sn), stroncij (Sn), talij (Tl), uranij (U), vanadij (V) i cink (Zn) (32-35,52).

Tako su u Vukovaru, Vinkovcima i Slavanskom Brodu analizirana 24 elementa metala i metaloida u tlu i u maslačku, dok su za kupus uzorci bili dostupni samo u Vukovaru.

U okviru projekta, uspoređujući s uzorcima u prethodnim istraživanjima, bilo je zajedničko devetnaest elemenata analiziranih metodom PCA za tlo, maslačak i povrće (kupus) s lokacija Osječko-baranjske županije (Osijek, Našice, Dalj, Čelije, Vladislavci, Čepin, Dopsin, Hrastin, Potnjani i Draž). S tim rezultatima usporedili smo koncentracije metala i metaloida s „naših lokacija“ (Vukovar, Slavonski Brod i Vinkovci). To su bili sljedeći metali i metaloidi: aluminij (Al), arsen (As), bor (B), kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), željezo (Fe), živa (Hg), litij (Li), magnezij (Mg), nikal (Ni), olovo (Pb), antimon (Sb), kositar (Sn), stroncij (Sn), uranij (U), vanadij (V) i cink (Zn).

U okviru projekta s izuzetim uzorcima 24 metala i metaloida: aluminij (Al), arsen (As), bor (B), kalcij (Ca), kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), željezo (Fe), živa (Hg), litij (Li), magnezij (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikal (Ni), olovo (Pb), antimon (Sb), selen (Se), kositar (Sn), stroncij (Sr), talij (Tl), uranij (U), vanadij (V) i cink (Zn), analiziranih metodom PCA na lokacijama Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod u uzorcima urina, seruma i kose, usporedili smo „naše rezultate“ s istih lokacija izuzetih iz tla, iz kupusa u Vukovaru te iz maslačka na lokacijama Vukovar, Slavonski Brod i Vinkovci.

### 6.1. Tlo

Klaster analiza ili klasteriranje je tehnika grupiranja skupa objekata tako da su slični objekti grupirani u isti klaster, a objekti koji se razlikuju nalaze se u različitim klasterima. Na taj su se način statistički u uzorcima tla grupirali sljedeći kemijski elementi u trima gradovima: u Vukovaru i u Vinkovcima: Al, As, B, Co, Cr, Cs, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Se, Tl, U, V; u Vukovaru i u Slavonskom Brodu: Ag, Ca, Cd, Hg, Mg, Pb, Sb, Sn, Zn; a u Vinkovcima i u Slavonskom Brodu: Cu, P, Sr.

Analizirani uzorci tla u svim trima gradovima imaju značajno povišene koncentracije vrijednosti **Cr**, a samo u Slavonskom Brodu vrijednosti **Cr** su iznad nacionalnih referentnih vrijednosti. Povišene koncentracije žive se ne mogu izravno objasniti samo ratnim djelovanjem, premda dakako ni isključiti, ali predstavljaju osnovu za nova istraživanja (80,134,135). Zanimljivo je da se metodom PCA s 24 elemenata Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod u potpunosti razlikuju po elementima s kojima koleriraju te se prikazuju kao tri zasebna klastera. PCA metodom za Vukovar izdvajaju se analizirane više koncentracije za četiri elementa: Cu, Mg, Cd i Ca, u odnosu na analizirana 24 metala i metaloida. PCA metodom za Vinkovce izdvajaju se analizirane više koncentracije za četiri elementa: Sn, Sr, Al i U. PCA metodom za Slavonski Brod grupira se većina (12) od 24 analiziranih metala i metaloida: As, Pb, Cr, Li, Co, Mo, Ni, Fe, Mn, Hg, Tl i Sb. Tumačenje se i samo nameće – u uzorcima tla Slavanskog Broda akumulirana je količina metala i metaloida u usporedbi s Vukovarom i Vinkovcima, što se prilično uvjerljivo može povezati s ratnim aktivnostima. No, svakako ne treba zaboraviti ni utjecaj prijeratne (i poslijeratne) industrije u Slavonskom Brodu i u okolici te utjecaj gustog prometa, osobito u tranzitu. U analizi uzoraka tla metodom PCA s 24 elemenata izvan rojeva, ostali su zasebno V, Se i Zn.

Kada se metodom PCA za 19 „zajedničkih“ metala i metaloida iz prijašnjih istraživanja u okviru istog projekta, s lokacija u Osječko-baranjskoj županiji (Osijek, Našice, Dalj, Čelije, Vladislavci, Čepin, Dopsin, Hrastin, Potnjani i Draž), usporede rezultati s lokacija Vukovar, Slavonski Brod i Vinkovci, izdvajaju se nešto više vrijednosti **Ni** u Dalju, **Mg**, **Sb**, **Pb** na lokaciji uzorkovanja u blizini mosta Erdut-Bogojevo (što je već ranije označeno kao tzv. „vruća točka“ s povišenim vrijednostima više metala i metaloida u više različitih medija poput urina kod ljudi te u tlu i u maslačku) (34), a svi ostali, odnosno većina metala i metaloida je u klasteru, gdje su se pozicionirali i gradovi Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod. Tim se rezultatima Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod izdvajaju kao mjesta visokog borbenog intenziteta, u odnosu na rezultate preostalih lokacija gdje ratnih djelovanja nije bilo ili su ona bila znatno nižeg intenziteta (Našice, Potnjani i Draž). Smatra se da pritom olovo (Pb) i antimon (Sb) predstavljaju 85 % kontaminacije na streljštima (52,136). Istraživanje tla ponovo je potvrdilo da nema nikakvih naznaka o korištenju ili o posljedicama korištenja osiromašenog uranija u Hrvatskoj, usprkos njegovoj uporabi u vojne svrhe u susjednim državama, osobito u Srbiji od strane NATO-a 1999. godine (137).

Utvrđene su statističke značajne razlike u uzorcima tla i raznolikost rezultata Kruskal-Walisonim testom za svaki kemijski element u tim trima gradovima, ali nema podataka o stanju prije rata te o onečišćenjima koja nemaju veze s ratom, npr. promet, industrija, intenzivna poljoprivredna proizvodnja, oborinske vode, geološki sastav tla (118-121,138). Dodatni izazov u ovoj vrsti istraživanja bio je taj što ne postoje stroge preporuke i prilično široke vrijednosti utvrđenih referentnih vrijednosti za metale i metaloide u ratnim kontaminiranim područjima.

Bitno je i naglasiti da su koncentracije toksičnih teških metala u većini analiziranih uzoraka bile značajno ispod dopuštenih koncentracija za poljoprivredna tla.

## 6.2. Povrće

Sve izmjerene vrijednosti ispitivanih elemenata u kupusu u Vukovaru bile su u skladu s maksimalno dozvoljenim vrijednostima, prema Pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (131). Izuzeti su uzorci samo iz tog grada jer su povrtnjaci s kupusom bili u neposrednoj blizini uzorkovanja tla. Vitale i suradnici analizirali su metale u uzorcima zelja i krumpira na više različitih područja Hrvatske, uključujući i Slavoniju, podijelivši uzorkovano područje na ratno i mirnodopsko (139). Dobiveni rezultati suprotni su izmjerenima u ovom istraživanju i kupus kao indikator onečišćenja okoliša metalima u Vukovaru ukazuje da ukupna opterećenost metalima nakon Domovinskog rata nije visoka. No, u Vukovaru metodom PCA detektirane su povišene

koncentracije za elemente: Mg, Cr, U, Li, As, Sn, Co, Zn, B, V, Sr, Ni, Cd, Hg te je razvidno da se izdvaja značajna većina od ukupno detektiranih metala sa svih lokacija. To govori u prilog utvrđenoj činjenici da je Vukovar bio više izložen bombardiranju od svih drugih promatranih lokacija, osobito gledajući jedinicu površine grada, a uzorci su uzimani isključivo u gradu. Vidosavljević pak, analizirajući vrijednosti olova i antimona, jasno ukazuje da te vrijednosti na ratom pogođenim područjima poput Dalja i Čepina su više od izmjerenih na ostalim ispitivanim lokacijama, pri čemu izmjerena vrijednost antimona na području Dalja znatno premašuje sve druge izmjerene vrijednosti na drugim lokacijama (34).

Istraživanje slično našem proveli su i analizirali na povrću Stančić i suradnici 2013. godine, analizirajući koncentracije devet teških metala (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb i Zn) u ponudi 11 gradskih trgovina (140). Važno je istaknuti da je povrće koje se uzgaja u gradskim i prigradskim područjima dobar pokazatelj onečišćenja okoliša (36-40).

### 6.3. Maslačak

Klaster analizom statistički su se grupirali rezultatima u uzorcima maslačka sljedeći kemijski elementi u trima gradovima: u Vukovaru i Vinkovcima Ca, Mg, Mo i Sr, u Vukovaru i Slavanskom Brodu B, Cd, Cs, Hg, Sb i Se, a u Vinkovcima i Slavanskom Brodu Al, As, Co, Cu, Fe, J, Li, Mg, Ni, Pb, Sn, Tl, U, V i Zn.

Prema Pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (131) analizirani uzorci maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavanskom Brodu imaju povišene koncentracije **Pb**, uzorci maslačka iz Vukovara i Slavanskog Broda imaju povišene koncentracije **Cd**, a samo uzorci maslačka iz Vukovara imaju povišene koncentracije **As**. Na maslačak se mogu primjenjivati vrijednosti prema Pravilniku, s obzirom na to da je kao samonikla jestiva biljka uvijek bio izvor hrane u rano proljeće. Maslačak je fitoindikator koji je široko rasprostranjen, jednostavan za identifikaciju, ima visoki nivo tolerancije na onečišćenje i dobro prikazuje korelaciju između mjenog onečišćenja (iz tla ili zraka) i koncentracije elemenata u samoj biljci (133). Analizom izmjerenih vrijednosti u maslačku prikupljenom u svim trima gradovima, u Vukovaru, Vinkovcima i Slavanskom Brodu, utvrđeno je da je izmjerena prosječna vrijednost olova (Pb) viša od referentnih vrijednosti (300 µg/kg) prema Pravilniku, tako da je moguće da se radi o posljedici upotrebe streljiva, ali i o olovu kao posljedici gradskog prometa. Izmjerena je i znatno viša vrijednost kadmija (Cd), osim u Vinkovcima, što više pridonosi u prilog tezi o posljedici vojnih aktivnosti. U uzorcima maslačka iz Potnjana izmjerena prosječna vrijednost olova prelazi maksimalnu dozvoljenu vrijednost prema Pravilniku (34). Metodom PCA analize devetnaest

varijabli za maslačak s lokacija Osječko-baranjske županije (Osijek, Našice, Dalj, Čelije, Vladislavci, Čepin, Dopsin, Hrastin, Potnjani i Draž ) u usporedbi s lokacijama Vukovar, Slavonski Brod i Vinkovci, izdvojili su se Potnjani, u kojima je najveći utjecaj imala varijacija u koncentracijama Al, a sva su ostala mjesta na drugoj strani u jednom roju, gdje se izdvaja Vukovar s glavnom metalom, dok je u Slavonskom Brodu utjecaj imala varijacija u koncentraciji Sr, a u Vinkovcima B, Hg, Sb. Vukovar se razlikuje po broju izdvojenih metala od Vinkovaca i Slavanskog Broda, gdje ih je izdvojeno u manjem broju varijacija i koncentracija metala i metaloida. U svim trima gradovima rezultati uzorkovanih maslačaka u ovoj etapi projekta znatno se razlikuju od ranije dobivenih rezultata uzoraka maslačaka uzorkovanih na poljoprivrednim zemljištima, osim uzoraka iz Osijeka. Iz rezultata je vidljivo da su Vukovar, Vinkovci i Slavonski Brod bili značajnije izloženi ratnim zbivanjima, kao i sam grad Osijek.

#### 6.4. Usporedba bioloških uzoraka (urina, seruma i kose) s uzorcima tla i maslačaka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu

Jedini mogući zaključak je taj da postoji korelacija između hrane (u ovom slučaju biljke maslačak) i urina u svim trima mjestima jer rezultat PCA ukazuje upravo na to, pri čemu je najveća pozitivna korelacija prisutna između maslačka i urina, što je malo začuđujuće jer je očekivana velika korelacija između tla i maslačka, ali ona je izostala. Smješteni su pri vrhu u klasteru i obilježeni povišenim koncentracijama sljedeći elementi: Cu, Zn, Mn, B, Sr. U uzorcima maslačka Sr se izdvojio u Slavonskom Brodu, a u Vinkovcima B, Hg i Sb, dok se Vukovar izdvojio s glavnom metalom i metaloidom. U uzorcima urina ispitanika s područja grada Vukovara izmjerene su više vrijednosti B, Ca, Cd, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Se i Sr.

Rezultat PCA ukazuje da je pozitivna korelacija nešto manja između maslačka i kose. U uzorcima kose ispitanika s područja Vukovara izmjerene su više vrijednosti za Al, As, Co, Cr, Li, Mn, Sb, Sr i U. Rezultati PCA analize u svim trima gradovima ukazuju i na manju korelaciju između maslačka i seruma. Tlo je smješteno u zaseban klaster i obilježeno je koncentracijama preostalih devetnaest elemenata: Al, As, Ca, Co, Cr, Hg, Li, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Tl, U, Fe, Pb, V, Cd, Mg. Mjesta se nisu razdvajala s obzirom na različitost metala u pojedinim medijima.

## 7. ZAKLJUČCI

1. Područja izložena borbenim aktivnostima u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu nemaju isto ili slično grupiranje teških metala i nemetala u tlu, povrću i samoniklom bilju.

2. Rezultati analize tla u svim trima gradovima ne mogu se izravno i nedvosmisleno povezati s ratnim djelovanjem jer imaju značajno povišene koncentracije Cr, dok su u Slavonskom Brodu vrijednosti Cr jedine iznad nacionalnih referentnih vrijednosti.

3. Izmjerene vrijednosti pojedinih elemenata u povrću (u kupusu) bile su unutar referentnih vrijednosti prema Pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani.

4. Postoji povećano opterećenje metalima i metaloidima u dijelu uzoraka maslačka prikupljenom u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu. Izmjerena prosječna vrijednost olova (Pb) bila je viša od referentnih vrijednosti prema Pravilniku, a također je izmjerena i znatno veća koncentracija kadmija (Cd) u Vukovaru i Slavonskom Brodu. Samo je u Vukovaru izmjerena povišena prosječna vrijednost arsena (As).

5. Na temelju usporedbe bioloških uzoraka (urina, seruma i kose ispitanika), uzoraka tla i maslačka u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu uočava se korelacija samonikle biljke maslačka s urinom u svim trima gradovima u povišenim koncentracijama elemenata: Cu, Zn, Mn, B, Sr.

6. Treba naglasiti da su potrebna dodatna javnozdravstvena istraživanja kako bi se dobiveni podaci u ovom istraživanju dopunili novim podacima s odmakom vremena od Domovinskog rata te stavili u realne okvire i zatvorili jednu znanstveno-istraživačku cjelinu. Također, oni bi bili i podloga za eventualno utvrđivanje posljedica izloženosti povišenim koncentracijama metala i metaloida kao posljedici ratnih zbivanja tijekom Domovinskog rata.

## 8. SAŽETAK

**Uvod:** Domovinski rat započeo je 1991. godine napadom na Vukovar, u istočnoj Slavoniji, a završio je 1998. godine mirnom reintegracijom. Posljedice ratnog djelovanja na tom području za okoliš i za zdravlje ljudi nisu dovoljno istražene.

**Cilj istraživanja:** Ispitati opterećenost metalima i metaloidima u tlu, povrću, samonikloj biljci maslačku u Vukovaru, Vinkovcima i Slavonskom Brodu uzorkovanog tijekom 2014. godine.

**Materijali i metode:** Vukovar – na 22 lokacije izuzeti su uzorci tla i samoniklog bilja maslačka. Uz lokacije izuzimanja tla na istim mjestima izuzeti su i uzorci povrća (14 uzoraka kupusa). Vinkovci – na 15 lokacija izuzeti su uzorci tla i samoniklog bilja maslačka. Slavonski Brod – na 20 lokacija izuzeti su uzorci tla i samoniklog bilja maslačka. Listovi maslačka i povrća (kupusa) sakupljeni su na istim mjestima gdje je uzorkovano i tlo. Za potrebe uzorkovanja izuzeto je 100 grama listova maslačka i povrća. Metoda: određivanje koncentracija 24 metala i metaloida u uzorcima tla, samoniklog bilja i povrća masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) u Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada, u Jedinici za analitičku toksikologiju i mineralni metabolizam.

**Rezultati:** Ukupni rezultati za Vukovar, Vinkovce i Slavonski Brod 2014. godine pokazuju manje abnormalnosti u prisustvu nekih metala u tlu (Cr), samoniklom bilju maslačku (Pb, Cd i As), dok u povrću (u kupusu) nije bilo odstupanja. Klaster analiza uzoraka tla, povrća i samoniklog bilja pokazuje statistički značajna odstupanja u izmjerenim koncentracijama metala i metaloida u istočnoj Slavoniji u odnosu na relevantnu literaturu. Svakako je potrebno nastaviti ovakva istraživanja povezana s ratnim djelovanjima zbog dugotrajno sagledivih posljedica.

**Zaključak:** Ratno je djelovanje dodatno opteretilo okoliš i populaciju ratnim metalima i metaloidima te je utvrđeno povećano opterećenje u populaciji i dvadeset godina nakon završetka borbenih djelovanja.

**Ključne riječi:** Hrvatska, metali, metaloidi, onečišćenje, rat

## 9. SUMMARY

**Title:** “Pollution load resulting from metals and metalloids in eastern Croatia”

**Introduction:** The Homeland War commenced in 1991 with an attack on Vukovar, in eastern Slavonia, and ended in 1998 by peaceful reintegration. The adverse effects of the war on human health and the environment in this area have not been sufficiently researched.

**Aim:** To investigate the load of metals and metalloids in the soil, vegetables and self-seeding dandelions in Vukovar, Vinkovci and Slavonski Brod sampled during 2014.

**Materials and methods:** Vukovar - soil and self-seeding dandelion samples were taken at 22 locations. In addition to the soil samples, vegetable samples (14 cabbage samples) were also collected at these locations. Vinkovci - soil and self-seeding dandelion samples were taken at 15 locations. Slavonski Brod: soil and self-seeding dandelion samples were taken at 20 locations. Dandelion and vegetable (cabbage) leaves were collected at the same locations where soil was sampled. For sampling purposes, 100 grams of dandelion and vegetable leaves were collected. Method: determination of the concentration of 24 metals and metalloids in the soil, self-seeding dandelion and vegetable samples by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) at the Institute of Medical Research and Occupational Medicine, Unit for Analytical Toxicology and Mineral Metabolism.

**Results:** The overall results with regard to Vukovar, Vinkovci and Slavonski brod in 2014 show fewer abnormalities in the presence of some metals in the soil (Cr) and self-seeding dandelions (Pb, Cd and As), whereas in the vegetable (cabbage) samples no discrepancy was noted. The cluster analysis of the soil and vegetable samples, as well as the self-seeding plant samples show statistically significant deviations in the measured concentrations of metals and metalloids in eastern Slavonia in relation to relevant literature. It is therefore necessary to pursue further studies related to apparent long-lasting effects of warfare operations.

**Conclusion:** Warfare operations have generated an additional metal and metalloid load for the environment and the population present even 20 years after the operations ended.

**Keywords:** Croatia, metals, metalloids, pollution, war



## 10. LITERATURA

1. Obralić N, Gavrankapetanović F, Dizdarević Z, Durić O, Šišić I, Selak I, et al. The number of malignant neoplasm in Sarajevo region during the period 1998-2002. *Med Arh.* 2004;58(5):275-8.
2. Petrović B, Kocić B, Filipović S, Rančić N, Filipović A. Epidemiology of breast cancer in the city of Niš, Serbia. *J BUON.* 2003;8:147-50.
3. Kürsad Türkdogan M, Fevzi K, Kazim K, Tuncer I, Uygan I. Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. *Environmental Toxicology and Pharmacology.* 2003;13:(3)175–9.
4. De Boeck M, Kirch-Volders M, Lison D. Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity. *Mut Res.* 2004;548(1-2):127-8.
5. Ghosh P, Banerjee M, De Chaudhuri S, Chowdhury R, Das JK, Mukherjee A, et al. Comparison of health effects between individuals with and without skin lesions in the population exposed to arsenic through drinking water in West Bengal, India. *J Expo Sci Environ Epidemiol.* 2007;17(3):215-23.
6. Čavar S, Klapac T, Jurišić Grubešić R, Valek M. High exposure to arsenic from drinking water in Eastern Croatia. *Sci Total Environ.* 2005;339(1-3):277-82.
7. Toepfer K. (ed.) Depleted Uranium in Bosnia and Herzegovina: Post-Conflict environmental Assessment: Depleted uranium Sources, Exposure and Health Effects. Geneva: Department of Protection of the Human Environment World Health Organization, 2001.
8. Storm HH, Jorgensen HO, Kejs AM, Engholm G. Depleted uranium and cancer in Danish Balkan veterans deployed 1992-2001. *Eur J Cancer* 2006;42(14):2355-8.
9. HAH. Godišnje izvješće o rezultatima laboratorijskih analiza službenih uzoraka u 2014.godini. Osijek: Hrvatska agencija za hranu, 2016.
10. Srebočan E, Strunjak-Petrović I, Lasić D, Opačak A, Knežević D. Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske. Osijek: Hrvatska agencija za hranu, 2014.
11. Srebočan E, Florijančić T, Bilandžić N, Vihnanek-Lazarus M, Bošković I. Znanstveno mišljenje o teškim metalima u mesu divljači. Osijek: Hrvatska agencija za hranu, 2012.
12. Knežević D, Hengl B. Znanstveno izvješće o određivanju granica za poduzimanje mjera za olovo i kadmij u medu, mesu divljači i kunića (određivanje najvećih dopuštenih

- količina olova i kadmija u medu, mesu divljači i kunića). Osijek: Hrvatska agencija za hranu, 2015.
13. Šarkanj B, Kipčić D, Vasić-Rački Đ, Delaš F, Galić K, Katalenić M, et al. Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani. Osijek: Hrvatska agencija za hranu, 2010.
  14. Lončarić Z, Kadar I, Jurković Z, Kovačević V, Popović B, Karalić K. Teški metali od polja do stola. Proceedings. 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Opatija, 2012:14-23.
  15. Lončarić Z, Jurković Z, Engler M, Karalić, K, Popović B, Vukobratović M, et al. Teški metali u povrću iz povrtnjaka. Proceedings of 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture .Opatija, Hrvatska, 2012:98-9.
  16. Lončarić Z, Ivezić V, Jurković Z, Eđed A, Kadar I. Teški metali u agroekosustavu. Environmentally Acceptable Production of Safe Quality Food. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2011:19-20.
  17. Ivezić V, Kerovec D, Engler M, Popović B, Karalić K, Gross-Bošković A, et al. Niske koncentracije štetnih elemenata u tlima obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava istočne Hrvatske. Hrvatski simpozij agronoma; Međunarodni simpozij agronoma, Opatija, Hrvatska, 2015:20-1.
  18. Ivezić V, Singh Bal R, Gvozdić V, Lončarić Z. Soil Quality Index in Relation to Trace Metal Availability under Different Land Uses. Soil Science Society of America journal. 2015;79(6):1629-37.
  19. Jurić D, Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Lončarić Z, Puntarić A, et al. Cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata*) as possible Indicator of Wartime Metal and Metalloid Contamination in Eastern Croatia (ICP-MS Method). Acta Agriculturae Scandinavica. Section B - Soil and Plant Science. 2017;67(3):270-7.
  20. Gvozdić V, Brana J, Orešković K, Puntarić D, Vidosavljević D, Jergović M, et al. Analysis and assessment of available water sources in eastern Croatia. Revue Roumaine de chimie. 2015;60(10):935-41.
  21. Jergović M, Miškulin M, Puntarić D, Gmajnić R, Milas J, Sipos L. Cross-sectional Biomonitoring of Metals in Adult Populations in Post-war Eastern Croatia: Differences Between Areas of Moderate and Heavy Combat. Croat Med J. 2010;51(5):451-60.
  22. Jurić D, Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Lončarić Z, Puntarić A, et al. Kupus (*Brassica Olecranea* var. *Capitata*) jedan od mogućih pokazatelja ratom uzrokovanih onečišćenja okoliša u Istočnoj Hrvatskoj. Med Jad. 2017;47(1):39-48.

23. Wilhelm M, Wittsiepe J, Schrey P, Hilbig A, Mathilde K. Consumption of homegrown products doesn't increase dietary intake of arsenic, cadmium, lead, and mercury by young children living in an industrialized area of Germany. *Sci Total Environ*. 2005;343:61-70.
24. Dong Zhao, Bank Michael S, Spengler John D. Assessing Metal Exposures in a Community near a Cement Plant in the Northeast U.S. *Int J Environ Res Public Health*. 2015;12(1):952-69.
25. Bortey-Sam N, Nakayama Shouta MM, Akoto O, Ikenaka Y, Baidoo E, Mizukawa H, et al. Ecological Risk of Heavy metals and a Metalloid in Agricultural Soils in Tarkwa, Ghana. *Int J Environ Res Public Health*. 2015;12(9):11448-65.
26. Xuedong Y, Zhang F, Chen Z, Zhang M, Lochan Prasad D, Tandong Y. Relationship between Heavy Metal Concentrations in Soils and Grasses of Roadside Farmland in Nepal. *Int J Environ Res Public Health* 2012;9(9):3209-26.
27. McDermott S, Bao W, Aelion CM, Cai B, Lawson AB. Does the metal content in soil around a pregnant women's home increase the risk of low birth weight for her infant? *Environ Geochem Health* 2014;36(6):1191-7.
28. Waseem A, Arshad J, Iqbal F, Sajjad A, Mehmood Z, Murtaza G. Pollution Status of Pakistan: A Retrospective Review on Heavy Metal Contamination of Water, Soil, and Vegetables. *Biomed Res Int*. 2014;.doi:10.1155/2014/813206.
29. Luna-Porres MY, Rodriguez-Villa MA, Herrera-Peraza EF, Rentaria-Villalobos M, Montero-Cabrera ME. Potential Human Health Risk by Matal (loid), 234, 238U and 210Po due to Consumption of Fish from the „Luis Leon“reservoir (Northern México). *Int J Environ res Public Health*. 2014;11(7):6612-38.
30. Ramirez-Andreotta MD, Brusseau Mark L, Beamer P, Maier RM. Home Gardening Near a Mining Site in an Arsenic-Endemic Region of Arizona: Assessing Arsenic Exposure Dose and Risk via Ingestion of Home Garden Vegetables, Soil, and Water. *Sci Total Environ* 2013 1;0:1016/j.scitotenv.2013.02.063
31. Puntarić D, Ropac D, Jurčev Savičević A, i sur. *Javno zdravstvo*. Zagreb: Medicinska naklada, 2015.
32. Čurković M. Prisutnost i mogući zdravstveni utjecaj rijetkih elemenata u vodi za piće i biološkim tkivima ruralnog stanovništva istočne Hrvatske. Doktorska disertacija, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Medicinski fakultet Osijek, 2010.

33. Jergović M. Prisutnost metala i drugih rijetkih elemenata i utjecaj na zdravlje stanovništva Istočne Hrvatske. Doktorska disertacija, Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2011.
34. Vidosavljević D. Metali i metaloidi u populaciji, vodi i tlu istočne Hrvatske kao moguća posljedica dugotrajnih ratnih djelovanja. Doktorska disertacija, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Medicinski fakultet Osijek, 2014.
35. Jurić D. Biološki monitoring opterećenja metalima i metaloidima stanovnika Istočne Hrvatske. Doktorska disertacija. Medicinski fakultet Osijek, 2017.
36. Bošnjir J, Puntarić D, Škes I, Klarić M, Šimić S, Zorić I, et al. Toxic metals in Freshwater Fish from Zagreb Area as Indicators of Environmental Pollution. *Coll Antropol* 2003;27(Suppl):31-9.
37. Dragun Z, Puntarić D, Prpić-Majić D, Bošnjir J, Gmajnić R, Klarić M. Toxic metals and metalloids in dietetic products. *Croat Med J.* 2003;44:214-8.
38. Tumir H, Bošnjir J, Vedrinar-Dragojević I, Dragun Z, Tomić S, Puntarić D. Preliminary investigation of metal and metalloid contamination of homeopathic products marketed in Croatia. *Homeopathy.* 2010;99(3):183-8.
39. Tumir H, Bošnjir J, Vedrinar-Dragojević I, Dragun Z, Tomić S, Puntarić D, et al. Monitoring of metal and metalloid content in dietary supplements on the Croatian market. *Food control.* 2010;21(6):885-9.
40. Krivdić I. Toksični metali i polumetali u povrću uzgajanom na području grada Zagreba. Magistarski rad. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu, Zagreb 2008.
41. European Food Safety Authority. Cadmium dietary exposure in the European population. *EFSA Journal.* 2012;10(1):2551.
42. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion Arsenic in Food. *EFSA Journal.* 2009;7(10):1351.
43. European Food Safety Authority. Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. *EFSA Journal.* 2014;12(3):3597.
44. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on Lead in Food. *EFSA Journal.* 2010;8(4):1570.
45. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. *EFSA Journal.* 2014;12(3):3595.

46. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on the risks to animal and public health and the environment related to the presence of nickel in feed. *EFSA Journal*. 2015;13(4):4074.
47. Sankhla MS, Kumari M, Nandan M, Kumar R, Agrawal P. Heavy Metal contamination in Water and their Toxic Effect on Human Health: a Review Study . *IJARESIM*. 2016;4(10) ISSN:2455-6211.
48. Kovačević A. Teški metali i metaloidi u tlu istočne Hrvatske i njihova moguća povezanost s ratnim zbivanjima. Završni rad. Sveučilište u Zagrebu, Zdravstveno veleučilište u Zagrebu, Zagreb 2017.
49. Lučić I. Vukovarska bolnica. Zagreb: Hrvatska liječnička komora, Hrvatski institut za povijest, 2017.
50. Soldo S, Puntarić D, Petrovicki Ž, Prgomet D. Injuries caused by antipersonnel mine sin Croatian Army soldiers on the East Slavonia Front during the 1991-1992 war in Croatia. *Mil Med*. 1999;164:141-4.
51. Puntarić D, Soldo S, Prgomet D, Vodopija R. Type, severity, location, and timing of battle casualties in a Croatian Army brigade during an offensive action in 1992. *Croat Med J*. 1999;40:88-92.
52. Wallace JS. Chemical analysis of firearms, ammunition and gunshot residues. Boca Raton: CRC Press, 2008.
53. Capak K. Primjena biomonitoringa za procjenu izloženosti živi tijekom prenatalnog perioda u dvije Hrvatske regije uporabom standardizirane metodologije Svjetske zdravstvene organizacije. Zagreb: Hrvatski zavod za javno zdravstvo, 2017.
54. Becker K, Schroeter-Kermani C, Seiwert M, Ruther M, Conrad A, Schulz C, et al. German health-related environmental monitoring: assessing time trends of the general population's exposure to heavy metals. *Int J Hyg Environ Health* 2013;216(3):250
55. Smolders R, Den Hond E, Koppen G, Govarts E, Willems H, Casteleyn L, et al. Interpreting biomarker data from the COPHES/DEMOCOPHES twin projects: Using external exposure data to understand biomarker differences among countries. *Environ Res*. 2015;141:86-95.
56. Schoeters G, Govarts E, Bruckers L, Den Hond E, Nelen V, De Henauw S, et al. Three cycles of human biomonitoring in Flanders - Time trends observed in the Flemish Environment and Health Study. *Int J Hyg Environ Health*. 2017;220(2):36-45.
57. Bocca B, Mattei D, Pino A, Alimonti A. Italian network for human biomonitoring of metals: preliminary results from two Regions. *Ann Ist Super Sanita*. 2010;46(3):259-65.

58. Castano A, Sanchez-Rodriguez JE, Canas A, Esteban M, Navarro C, Rodriguez-Garcia AC, et al. Mercury, lead and cadmium levels in the urine of 170 Spanish adults: a pilot human biomonitoring study. *Int J Hyg Environ Health*. 2012;215(2):191-5.
59. Vrijens J, Leermakers M, Stalpaert M, Schoeters G, Den Hond E, Bruckers L, et al. Trace metal concentrations measured in blood and urine of adolescents in Flanders, Belgium: reference population and case studies Genk-Zuid and Menen. I *Int J Hyg Environ Health*. 2014;217(4-5):515-27.
60. Al-Saleh I, Shinwari N, Mashhour A, Mohamed Gel D, Rabah A. Heavy metals (lead, cadmium and mercury) in maternal, cord blood and placenta of healthy women. *Int J Hyg Environ Health*. 2011;214(2):79-101.
61. Halamić J, Peh Z. Opis karata prostorne raspodjele elemenata. U: Halamić J, Miko S, urednici. *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Zagreb: Hrvatski geološki institut; 2009.
62. Toxicological profile for Aluminum. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) 2008, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=191&tid=34>.  
Datum pristupa: 16.04.2019.
63. Duraković Z, i sur. *Klinička toksikologija*. Zagreb: Grafos, 2000.
64. Šarić M, Žuškin E. *Medicina rada i okoliša*. Zagreb: Medicinska naklada, 2002.
65. Vahter M. Effects of arsenic on maternal and fetal health. *Annu Rev Nutr* 2009;29:381-99.
66. Toxicological profile for Arsenic. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2007, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=22&tid=3>.  
Datum pristupa: 16.04.2019.
67. Jarup L. Hazards of heavy metal contamination. *Br Med Bull*. 2003;68:167-82.
68. Toxicological profile for Boron. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2010, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=453&tid=80>.  
Datum pristupa: 17.04.2019.
69. Kalcij, Ca. Dostupno na: [http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/\\_elementi/ca/index.html](http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/_elementi/ca/index.html). Datum pristupa 17.04.2019.

70. Drčić D, Pavlović G. Ekotoksikologija kadmija. *International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology* 2014;4:66-77.
71. Toxicological profile for Cadmium. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2012, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=48&tid=15>.  
Datum pristupa: 17.04.2019.
72. Dursun A, Yurdakok K, Yalcin SS, Tekinalp G, Aykut O, Orhan G, et al. Maternal risk factors associated with lead, mercury and cadmium levels in umbilical cord blood, breast milk and newborn hair. *J Matern Fetal Neonatal Med.* 2016;29(6):954-61.
73. Science for Environment Policy In-depth, Report: Soil Contamination: Impacts on Human Health. Bristol: Science Communication Unit, University of the West of England, 2013.
74. Toxicological profile for Cobalt. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2004, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=373&tid=64>.  
Datum pristupa: 17.04.2019
75. Toxicological profile for Chromium. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2012, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=62&tid=17>.  
Datum pristupa: 17.04.2019.
76. Toxicological profile for Copper. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2004, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=206&tid=37>.  
Datum pristupa: 17.04.2019.
77. Toxicological profile for Mercury. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 1999, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=115&tid=24>.  
Datum pristupa: 17.04.2019.

78. Ilmiawati C, Yoshida T, Itoh T, Nakagi Y, Saijo Y, Sugioka Y, et al. Biomonitoring of mercury, cadmium, and lead exposure in Japanese children: a cross-sectional study. *Environ Health Prev Med.* 2015;20(1):18-27.
79. Peiker G, Erler M, Scheibe C, Michels W, Seewald HJ. Concentration of heavy metals (Pb, Cd, Hg) in maternal blood. *Z Geburtshilfe Neonatol.* 2000;204(5):187-92.
80. Pavlović G, Siketić S. Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva. *Sigurnost.* 2011;53(1):17-28.
81. Aral H, Vecchio-Sadus A. Toxicity of lithium to humans and the environment - a literature review. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2008;70(3):349-56.
82. Harari F, Bottai M, Casimiro E, Palm B, Vahter M. Exposure to Lithium and Cesium Through Drinking Water and Thyroid Function During Pregnancy: A Prospective Cohort Study. *Thyroid.* 2015;25(11):1199-208.
83. Schrauzer GN. Lithium: Occurrence, Dietary Intakes, Nutritional Essentiality *Journal of the American College of Nutrition.* 2002;21(1):14-21.
84. Magnezij, Mg. Dostupno na: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/mg/spojevi.html>. Datum pristupa: 17.04.2019.
85. Toxicological profile for Manganese. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2012, Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=102&tid=23>. Datum pristupa: 17.04.2019.
86. Toxicological profile for Molybdenum (Draft for Public Comment). Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service.: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2017, Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=1482&tid=289>. Datum pristupa: 17.04.2019.
87. Toxicological profile for Nickel. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2005, Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=245&tid=44>. Datum pristupa: 17.04.2019.
88. Hasan MY, Kosanović M, Fahim MA, Adem A, Petroianu G. Trace metal profiles in hair samples from children in urban and rural regions of the United Arab Emirates. *Vet Hum Toxicol.* 2004;46(3):119-21.



89. Toxicological profile for Lead. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2007, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=96&tid=22>.  
Datum pristupa: 17.04.2019.
90. Cao S, Duan X, Zhao X, Wang B, Ma J, Fan D, et al. Health risk assessment of various metal(loid)s via multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China. *Environ Pollut.* 2015;200:16-23.
91. Toxicological profile for Antimony (Draft for Public Comment). Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service.: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2017, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=332&tid=58>.  
Datum pristupa: 17.04.2019.
92. Antimon, Sb. Dostupno na: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/sb/spojevi.html>.  
Datum pristupa 17.04.2019.
93. Neves DB, Caldas ED, Sampaio RN. Antimony in plasma and skin of patients with cutaneous leishmaniasis-relationship with side effects after treatment with meglumine antimoniate. *Trop Med Int Health.* 2009;14(12):1515-22.
94. Toxicological profile for Selenium. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2003, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=153&tid=28>.  
Datum pristupa: 18.04.2019.
95. Toxicological profile for Tin. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service.: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2005, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=543&tid=98>.  
Datum pristupa: 18.04.2019.
96. Toxicological profile for Strontium. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2004, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=656&tid=120>.  
Datum pristupa: 18.04.2019.

97. Toxicological profile for Thallium. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 1992, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=309&tid=49>.  
Datum pristupa: 18.04.2019.
98. Toxicological profile for Uranium. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2013, Dostupno na:  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=440&tid=77>.  
Datum pristupa: 19.04.2019.
99. Jia G, Belli M, Sansone U, Rosamilia S, Gaudino S. Concentration and characteristics of depleted uranium in water, air and biological samples collected in Serbia and Montenegro. *Appl Radiat Isot.* 2005;63(3):381-99.
100. Jia G, Belli M, Sansone U, Rosamilia S, Gaudino S. Concentration and characteristics of depleted uranium in biological and water samples collected in Bosnia and Herzegovina. *J Environ Radioact.* 2006;89(2):172-87.
101. Duraković A. Undiagnosed illnesses and radioactive warfare. *Croat Med J.* 2003;44(5):520-32.
102. Duraković A. On depleted uranium: gulf war and Balkan syndrome. *Croat Med J.* 2001;42(2):130-4.
103. Markotić A. Balkan syndrome. *Lancet.* 2002;359(9301):166.
104. Bleise A, Danesi PR, Burkart W. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *J Environ Radioact.* 2003;64(2-3):93-112.
105. Bogers RP, van Leeuwen FE, Grievink L, Schouten LJ, Kiemeneij LA, Schram-Bijkerk D. Cancer incidence in Dutch Balkan veterans. *Cancer Epidemiol.* 2013;37(5):550-5.
106. Ciprani F, Moroni M. The risks of out of area missions: depleted uranium. *G Ital Med Lav Ergon.* 2006;28(1):115-21.
107. Lagercrantz B. Depleted uranium a cancer risk that disappeared. Leukemia alarm regarding Balkan veterans came to nothing. *Lakartidningen.* 2003;100(4):219-21.
108. Zhivin S, Laurier D, Guseva Canu I. Health effects of occupational exposure to uranium: do physicochemical properties matter? *Int J Radiat Biol.* 2014;90(11):1104-13.
109. Loppi S, Riccobono F, Zhang ZH, Savic S, Ivanov D, Pirintsos SA. Lichens as biomonitors of uranium in the Balkan area. *Environ Pollut.* 2003;125(2):277-80.

110. Radenković MB, Cupać SA, Joksić JD, Todorović DJ. Depleted uranium mobility and fractionation in contaminated soil (Southern Serbia). *Environ Sci Pollut Res Int.* 2008;15(1):61-7.
111. Toxicological profile for Vanadium. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2012, Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp58.pdf>. Datum pristupa: 19.04.2019.
112. Toxicological profile for Zinc. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 2005, Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf>. Datum pristupa: 19.04.2019.
113. Bačani A, Šparica M, Velić J. Quarternary deposits as the hydrogeological system of Eastern Slavonia. *Geol Croat.* 1999;52(2):141-52.
114. Kraljik N. Prirodno kretanje stanovništva u Osječko-baranjskoj županiji 2014. godine. Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Osijek, 2015.
115. Puntarić D, Ropac D. Metodologija epidemiološkog istraživanja. U: Puntarić D. Ropac D, ur. *Opća epidemiologija*. Zagreb: Medicinska naklada; 2004:31-42.
116. Grubeša D. Metode uzorkovanja tla i biljke. Završni rad. Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek 2014.
117. Lončarić Z. Rastija D, Kadar I, Popović B, Karalić K, Ivezić V. i sur. Uzorkovanje tla i biljke za agrokemijske i pedološke analize. Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek 2014.
118. Kerovec D. Određivanje koncentracije teških metala pomoću AAS-a i ICP-OES-a u uzorcima tla i biljke. Diplomski rad. Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek 2010.
119. Rajković M. Usporedba trostupanjske i jednostruke ekstrakcije esencijalnih teških metala u poljoprivrednim tlima. Završni rad. Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek 2016.
120. Matičević M. Usporedba trostupanjske i jednostruke ekstrakcije toksičnih teških metala u poljoprivrednim tlima. Završni rad. Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek 2016.
121. Ivezić V, Almas, Asgeir R, Singh, Bal R, Lončarić Z. Prediction of trace metal concentrations (Cd, Cu, Fe, Mn and Zn) in wheat grain from unpolluted agricultural soils. *Acta Agriculturae Scandinavica. Section B - Soil and Plant Science.* 2013;63(4):360-9.

122. Ivezić V, Singh, Bal R, Almås Åsgeir R, Lončarić Z. Water extractable concentrations of Fe, Mn, Ni, Co, Mo, Pb and Cd under different land uses of Danube basin in Croatia. *Acta Agriculturae Scandinavica. Section B - Soil and Plant Science.* 2011;61(8):747-59.
123. Brouwers EE, Tibben M, Rosing H, Schellens JH, Beijnen JH. The application of inductively coupled plasma mass spectrometry in clinical pharmacological oncology research. *Mass Spectrom Rev.* 2008;27(2):67-100.
124. Thomas RA. Beginner's Guide to ICP-MS. Part I. Spectroscopy 2001;16(4):38-42.
125. Thomas RA. Beginner's Guide to ICP-MS. Part III: The Plasma Source. *Spectroscopy* 2001;16(6):26-30.
126. ELAN DRC-e Hardware Guide: Perkin Elmer/MDS Sciex Instruments, 2005.
127. Šošić I. Primijenjena statistika. Zagreb: Školska knjiga, 2006.
128. Massart DL, Vandeginste BGM, Buydens LMC, De Jong S, Lewi PJ, Smeyers-Verbeke J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Data Handling in Science and Technology.* Amsterdam: Elsevier, 1998.
129. Republika Hrvatska. Ministarstvo Poljoprivrede. Pravilnik o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i proizvodnji biljnih proizvoda, *Narodne Novine.* 2001:91, 2007:10.
130. Republika Hrvatska. Ministarstvo poljoprivrede. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. *Narodne Novine.* 2019:71.
131. Republika Hrvatska. Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi. Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani. *Narodne Novine.* 2005:16.
132. Khan S, Farooq R, Shahbaz S, Khan Ma, Sadique M. Health risk assessment of heavy metals for population via consumption of vegetables. *World Applied Sciences Journal.* 2009;6:1602-6.
133. Kabata-Pendias A. *Trace Element sin Soils and Plants Third Edition* CRC Press LLC, 2001.
134. Republika Hrvatska. Ministarstvo poljoprivrede. Pravilnik o metodologiji za praćenje stanja poljoprivrednog zemljišta. *Narodne Novine.* 2019:47.
135. Republika Hrvatska. Ministarstvo poljoprivrde. Pravilnik o ekološkoj poljoprivrednoj proizvodnji. *Narodne Novine.* 2016:19.
136. Olive IX. Mobility of lead and antimony in shooting range soils. Doktor disertation. ETH- Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2006.
137. Venus M, Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Bijelić L, Puntarić A, et al. Determination of uranium concentrations in soil, water, vegetables and biological

- samples from inhabitants of war affected areas in eastern Croatia (ICP-MS method).  
Journal of environmental radioactivity. 2019;203:147-53.
138. Jelečević A. Ukupne i raspoložive frakcije elemenata u tragovima u tlu. Diplomski rad. Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, 2015.
139. Vitale D, Vedrina Dragojević I, Šebečić B, Validžić K. Assessment of toxic and potentially toxic elements in potato and cabbage grown in different locations in Croatia. Deutsche Lebensmittel Rundschau. 2007;103:424-30.
140. Stančić Z, et al. Detection of heavy metal in common vegetables at Varaždin City Market, Croatia. ARH Higijena Rada Toksikol. 2016;67:340-50

## 11. ŽIVOTOPIS

Ja, Lidija Bijelić, rođena sam 20. lipnja 1966. godine u Varaždinu, u Republici Hrvatskoj. U radnom odnosu sam na neodređeno vrijeme u Hrvatskom zavodu za zdravstveno osiguranje, u Područnoj službi Čakovec, na radnom mjestu kontrolora za medicinske poslove.

### Obrazovanje

2010. godine upisala sam poslijediplomski doktorski studij Biomedicina i zdravstvo Medicinskog fakulteta Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku.

2003. godine završila sam specijalizaciju iz epidemiologije na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

1994. godine diplomirala sam na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu – Studij medicine u Osijeku.

1985. godine završila sam Srednju medicinsku školu u Varaždinu.

1981. godine završila sam IV. osnovnu školu Božene Slukan u Varaždinu.

### Radovi u CC časopisima

1. Bijelić L, Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Jurić, D, Lončarić Z, et al. Dandelion (*Taraxacum Officinale*) as a possible indicator of wartime contamination in Croatia. Acta Agriculturae Scandinavica. Section B - Soil and Plant Science 2018;69:1-9.

2. Venus M, Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Bijelić L, Puntarić A, et al. Determination of uranium concentrations in soil, water, vegetables and biological samples from inhabitants of war affected areas in eastern Croatia (ICP-MS method). Journal of environmental radioactivity. 2019;203:147-53.

### Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Bijelić L, Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Lončarić Z, Puntarić A, i sur. Maslačak (*Taraxacum officinale*) kao mogući pokazatelj ratnih onečišćenja u istočnoj Hrvatskoj. Acta medica Croatica 2017;17:25-32.

2. Venus M, Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Bijelić L, Puntarić A, i sur. Koncentracija urana u tlu, vodi, povrću i biološkim 2019;49(1):15-24.

### **Kongresno priopćenje (sažeci) u ostalim časopisima**

1. Nemet B, Tkalec-Makovec N, Bijelić L, Zečević M, Koščak I. Chlamidia spp. i ureaplasma/mycoplasma spp. u urogenitalnim infekcijama-mjere prevencije. 1. Hrvatski kongres preventivne medicine i unapređenja zdravlja. Zagreb, 2003.
2. Bijelić L, Čusek K, Tkalec-Makovec N. Lyme borelioza-koliko je prepoznajemo u Varaždinskoj županiji. 2. Hrvatski epidemiološki kongres, Rovinj, 2005.
3. Bijelić L, Najman Hižman E. Zdravstvo, zdravlje i osobe s invaliditetom. 2.Hrvatski kongres preventivne medicine i unapređenja zdravlja. Zagreb, 2010.
4. Kutnjak Kiš R, Bijelić L, Najman Hižman E. Promoting physical activity and active living in the local community through projekt „ Public Health Capacity Building Program-Healthy County“-the example of Međimurje County (Croatia). Bled, Slovenia, 2010.
5. Jurić D, Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Jergović M, Bijelić L, et al. M. Metals and metalloids in population of Eastern Croatia. Kopački rit Paste, Present, Future, Book of abstracts. Tikveš, 2017:43-44.
6. Gvozdić V, Puntarić D, Vidosavljević D, Bijelić L, Puntarić A, Petrović A, et al. Determination of Rare Earth Element sin the Cabbage (*Braslica oleracea var capitata* ) and dandelion (*Taraxacum officinale*) of Eastern Croatia. 3rd International Congress of Chemists and Chemical Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Hercegovina.Sarajevo: Society of Chemists and Technologists, Canton sarajevo, Faculty of Science, University of Sarajevo, 2018:13.
7. Gvozdić V, Puntarić D, Vidosavljević D, Vidosavljević M, Puntarić A, Petrović A, Venus M, Bijelić L. Elementi rijetkih zemalja u tlima istočne Hrvatske.Kopački rit Jučer, danas, sutra, Zbornik sažetaka, Simpozij s međunarodnim sudjelovanjem.Kopačevo, Bilje: Javna ustanova „Park prirode Kopački rit“, 2018:38-39.

### **Sažeci u zbornicima skupova**

1. Vučemilo M, Makitan M, Bijelić L, Šumiga-Perković A, Antončić Z, Tkalec-Makovec N. Epidemiologija i endoskopija kolorektalnog karcinoma u Varaždinskoj županiji u razdoblju od 1995. do 2000. godine. 9. godišnji sastanak Hrvatskog gastroenterološkog društva, Opatija 2003.

2. Gvozdić, V, Puntarić D, Vidosavljević, D, Jergović M, Tivković S, Samardžić F, Bijelić L. Determination of selenium concentrations in plants (*Taraxum officinale*) and biological samples with ICP-MS (Eastern Croatia). Third regional conference an environmental impact assessment. Vodice, Abstract book, 2017:160.

3. Gvozdić V, Puntarić D, Bijelić L, Vidosavljević D, Lončarić Z, Venus M, et al. Dandelion (*Taraxacum officinale*) as a possible indicator of wartime contamination in Eastern Croatia (ICP-MS method) With food to health, Book of abstracts on the 10th Interantional Scientific and Professional Conference. Osijek, 2017:128

4. Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Jurić D, Bijelić L. Biološki monitoring opterećenja metalima i metaloidima stanovnika Slavenskog Broda, Vinkovaca i Vukovara. 81.stručni sastanak Hrvatskog epidemiološkog društva. Zagreb, 2017:10-11.

### **Ostali radovi**

1 Matijević Kušter V, Tomiek I, Đolonga V, Bijelić L. Varaždinska županija: Zaštita vodnih resursa naš je imperativ. Epoha zdravlja: glasilo Hrvatske mreže zdravih gradova. 2007;3(1):22-24.

2. Bijelić L. Socijalna karta Međimurske županije. Međimurska županija, Upravni odjel za zdravstvo, socijalnu zaštitu i nacionalne manjine, Čakovec, 2012.

3. Završni rad br: 782/SS/2016 Rak S. Nacionalni program ranog otkrivanja raka debelog crijeva u Varaždinskoj županiji-dobre i loše strane. Sveučilište Sjever, Odjel za biomedicinske znanosti, 2016. Mentor Bijelić Lidija

4. Dani doktoranada 2017. godine Medicinskog fakulteta u Osijeku  
Bijelić L. Dandelion (*Taraxacum officinale*) as a possible indicator of wartime contamination in Croatia. Dies docrorandum 2017, Book of abstracts

Izabrana sam 2012. godine i u reizboru 2018. godine u naslovno nastavno zvanje predavač u području biomedicine i zdravstva, polje javno zdravstvo i zdravstvena zaštita na Sveučilištu Sjever u Varaždinu. Udana sam, majka sina Frana. Aktivno se služim engleskom jezikom, pasivno njemačkim, informatički sam pismena.