

# ISTRAŽIVANJE PRISUTNOSTI I PODRIJETLA METALA I METALOIDA NA PODRUČJU PARKA PRIRODE PAPUK I NJIHOVOG MOGUĆEG UTJECAJA NA KVALITETU OKOLIŠA I ZDRAVLJE LJUDI

---

Venus, Miroslav

Doctoral thesis / Disertacija

2021

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:152:622832>

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

Miroslav Venus

ISTRAŽIVANJE PRISUTNOSTI I PODRIJETLA METALA I METALOIDA NA  
PODRUČJU PARKA PRIRODE PAPUK I NJIHOVOG MOGUĆEG UTJECAJA NA  
KVALITETU OKOLIŠA I ZDRAVLJE LJUDI

Doktorska disertacija

Osijek, 2021.



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

MEDICINSKI FAKULTET OSIJEK

Miroslav Venus

ISTRAŽIVANJE PRISUTNOSTI I PODRIJETLA METALA I METALOIDA NA  
PODRUČJU PARKA PRIRODE PAPUK I NJIHOVOG MOGUĆEG UTJECAJA NA  
KVALITETU OKOLIŠA I ZDRAVLJE LJUDI

Doktorska disertacija

Osijek, 2021.

Mentor rada: Prof. prim. dr. sc. Dinko Puntarić, dr. med.

Rad ima 136 stranica.

Zahvaljujem se mentoru, prof. prim. dr. sc. Dinku Puntariću na savjetima, strpljenju i pomoći u izradi ove disertacije.

Zahvaljujem se doc.dr.sc. Vlatki Gvozdić, koja je svojim znanjem i htijenjem dala veliki doprinos u provođenju istraživanja prilikom izrade disertacije.

Zahvaljujem se svima ostalima koji su na bilo koji način pomogli u izradi ovog rada.

No, prije svega zahvaljujem mojoj obitelji; Željki, Teni i Svenu, na potpori i razumijevanju tijekom svih ovih godina.



1. UVOD .....	1
1.1. Osnovne značajke ispitivanih elemenata.....	6
1.2. Biomonitoring.....	14
1.3. Park prirode Papuk.....	16
2. HIPOTEZA.....	20
3. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	21
4. ISPITANICI I METODE .....	22
4.1. Ustroj studije .....	22
4.2. Ispitanici.....	22
4.3. Anketni upitnik .....	23
4.4. Prikupljanje, obrada i priprema uzoraka ispitanika.....	24
4.5. Prikupljanje, obrada i priprema uzoraka divljači.....	26
4.6. Prikupljanje, obrada i priprema uzoraka nežive prirode.....	28
4.7. Princip metode .....	30
4.7.1. Aparatura .....	32
4.7.2. Reagensi .....	32
4.7.3. Uvjeti rada.....	32
4.7.4. Kalibracija i validacija .....	33
4.8. Statistička obrada podataka .....	33
5. REZULTATI.....	34
5.1. Demografske osobine ispitanika .....	34
5.2. Navike ispitanika .....	35
5.3. Domicilna i profesionalna izloženost metalima i polumetalima .....	36
5.4. Ratne i mirnodopske aktivnosti ispitanika povezane s oružjem i streljivom .....	38
5.5. Vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima ispitanika .....	39
5.5.1. Vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima urina.....	39
5.5.2. Vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima seruma.....	52
5.5.3. Vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima kose.....	65



5.6. Vrijednosti elemenata u uzorcima divljači.....	77
5.6.1. Vrijednosti elemenata u uzorcima bubrega divljači.....	78
5.6.2. Vrijednosti elemenata u uzorcima jetre divljači.....	84
5.6.3. Vrijednosti elemenata u uzorcima mišića divljači.....	90
5.7. Vrijednosti elemenata u uzorcima nežive prirode.....	96
5.7.1. Vrijednosti elemenata u uzorcima tla.....	96
5.7.2. Vrijednosti elemenata u uzorcima vode.....	98
5.7.3. Vrijednosti elemenata u uzorcima samoniklog bilja (maslačka).....	101
6. RASPRAVA .....	104
6.1. Osobine ispitanika.....	104
6.2. Urin, serum i kosa kod ispitanika .....	105
6.3. Bubrež, jetra i mišić kod divljači .....	107
6.4. Tlo, voda i samoniklo bilje .....	110
7. ZAKLJUČCI .....	117
8. SAŽETAK.....	119
9. SUMMARY .....	120
10. LITERATURA .....	122
11. ŽIVOTOPIS .....	135
12. PRILOZI:.....	136

## POPIS KORIŠTENIH KRATICA

AAS: atomska apsorpcijska spektrofotometrija

CH<sub>4</sub>: metan

DRC: *Dynamic Reaction Cell*

EPA: *Environmental Protection Agency*

GC-MS: Masena spektrometrija s plinskom kromatografijom

GPS: *Global positioning system*

HAH: Hrvatska agencija za hranu

HBM: Humani biomonitoring

HNO<sub>3</sub>: Koncentrirana nitratna kiselina

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Vodikov peroksid

HVI: Hrvatski Veterinarski institut

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

LC - MS: Masena spektrometrija s tekućinskom kromatografijom

LU: Lovačka udruga

MDK: Maksimalna dozvoljena koncentracija

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

PVC: Polivinil klorid

TOF: *Time of flight*

UŠP: Uprava šuma podružnica

Al: aluminij

As: arsen

B: bor

Ba: barij

Cd: kadmij

Co: kobalt

Cr: krom

Cu: bakar

Fe: željezo

Hg: živa

Li: litij

Mg: magnezij

Ni: nikal

Pb: olovo

Sb: antimon

Sr: stroncij

U: uran

V: vanadij

Zn: cink

## 1. UVOD

### 1. UVOD

Tijekom 2006. i 2007. godine u mesu divljači s područja Parka prirode Papuk ustanovljene su neočekivano visoke koncentracije teških metala: arsena (As), kadmija (Cd), žive (Hg) i olova (Pb). Arsen je ustanovljen u srednjoj koncentraciji od 0,23 mg/kg, kadmij u koncentracijama u rasponu od 0,06 do 3,91 mg/kg, živa od 0,04 do 0,25 mg/kg, a olovu rasponu od 0,28 do 0,88 mg/kg. Povišene vrijednosti ustanovljene su ne samo na području Virovitičko-podravске županije gdje zemljopisno pripada dio Parka prirode Papuk, već i na području drugih županija sjeveroistočne Hrvatske (1). Također, u istraživanju provedenom u Baranji još 2002. godine detektirane vrijednosti metala u uzorcima bubrega jelena bile su daleko iznad dozvoljenih, posebice u starijih životinja (2).

Premda ne postoji zakonski okvir za koncentracije kontaminanata u mesu divljači, utvrđene koncentracije Cd i Pb bile su više ili višestruko više od onih propisanih za meso uzgojenih životinja namijenjenih ljudskoj uporabi (MDK za Pb je 0,10 mg/kg, Cd 0,05 mg/kg, Hg 0,50 mg/kg) (3).

Hrvatska agencija za hranu (HAH) izradila je 2012. godine Znanstveno mišljenje o teškim metalima u mesu divljači koje je trebalo poslužiti u svrhu izrade plana monitoringa te plana službenih kontrola za određivanje teških metala u mesu divljači (4), a u 2014. godini provela je istraživanje koje je za cilj imalo utvrditi razinu onečišćenosti toksičnim metalima (arsen, kadmij, olovo i živa) akvatičnih organizama, kao i procjenu rizika za zdravlje potrošača (5).

Kako je već naglašeno, u Republici Hrvatskoj ne postoji nacionalna legislativa s obzirom na najviše dopuštene količine teških metala u mišićnom tkivu i iznutricama divljih životinja koje se koriste u prehrani, pa su u određivanju procjene zdravstvenog rizika korištene vrijednosti Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani kao „...meso i iznutrice, odnosno jetra i bubreg goveda, ovaca, svinja i peradi.“ (3). Pravilnikom o izmjenama i dopunama Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani u potpunosti su izbrisane vrijednosti za arsen (As) koje se mogu naći u hrani, što znači da razine ukupnog arsena u tkivima divljači i namirnica općenito više ne podliježu zakonskim propisima (3).

Interpretacijom koncentracija navedenih teških metala prema postojećem Pravilniku, utvrđene koncentracije nerijetko su prelazile najveće dopuštene količine što, naravno, ne znači da će

## 1. UVOD

Ljudi konzumacijom tih namirnica odmah ugroziti svoje zdravlje zbog ključne činjenice da je bitna doza, tj. količina, kao i učestalost konzumacije takvih namirnica. Stoga bi eventualnim novim Pravilnikom trebalo razlikovati najveće dopuštene količine ovih elemenata u tkivima divljih od tkiva domaćih životinja, uzevši u obzir učestalost konzumacije, što bi se moglo postići provedbom opsežnog istraživanja kao temelja za zdravstvenu ispravnost mesa divljači s obzirom na prisutnost teških metala.

Pri tom, potrebno je obuhvatiti sve moguće izvore kontaminacije metalima u Parku prirode Papuk, uključujući vodu, zemlju i samoniklo bilje (maslačak) koje konzumiraju životinje i ljudi, te mišićno tkivo i iznutrice divljači (bubreg i jetra) s područja parka, kao i biološke uzorke (urin, kosa, serum) kod ljudi koji stanuju na rubnim dijelovima Parka, a na čije zdravlje mogu imati utjecaj eventualno povišene koncentracije metala u samom Parku prirode Papuk. Opće poznata je činjenica da domaće životinje žive u "kontroliranim" uvjetima s obzirom na smještaj i kretanje, kao i način i vrstu ishrane, dok se, s druge strane, divlje životinje hrane na velikom teritoriju, imaju slobodu izbora hrane koja ovisi o sezonskoj raspoloživosti, a i žive u pravilu duže od domaćih životinja. Porijeklo organskog onečišćenja tla, pa i vode koju divlje životinje piju, može biti raznoliko; atmosfersko iz udaljenijih krajeva, uslijed aktivnosti rudarske industrije, odnosno ilegalnih odlagališta elektronskog otpada (6 - 9). Toksični elementi koji mogu onečistiti hranu dokazani su, također, u većoj koncentraciji na područjima koja su učestalo izložena poplavama (10).

Premda na području Parka prirode Papuk postoji velik broj izvora vode koji mogu biti onečišćeni različitim načinima, oni nikada nisu sustavno registrirani niti obrađeni. Osnovni podaci o poznatim izvorima svrstani su u formiranu bazu podataka koja se može nadopuniti novim rezultatima (11). Istraživanja koja su provedena u RH pokazala su povezanost između koncentracije arsena u vodi za piće i uzoraka kose kod ispitanika, odnosno utvrdila su povećane koncentracije nekih teških metala kod osoba koje koriste vodu za piće iz individualnih bunara (12, 13), dok su ranije provedena istraživanja na području centralne Hrvatske ustanovila opterećenje hrane i vode za piće toksičnim spojevima i teškim metalima (14, 15).

Svojedobno su provedena određena istraživanja opterećenosti teškim metalima povezana sa ratnim zbivanjima na području Istočne Hrvatske (16). U radu grupe autora istraživana je prisutnost metala u krvi, urinu i kosi kod ljudi izloženih teškim borbenim djelovanjima u

## 1. UVOD

Istočnoj Hrvatskoj, pri čemu je utvrđena značajno viša koncentracija Al, As, Ba, P i V u krvi, značajno veće koncentracije As i Cd u urinu, ali i povišene koncentracije Al, Fe, Cd, Pb i V u kosi ispitanika izloženih ratnim djelovanjima (17). Pobol od kroničnih bolesti, poput zloćudnih tumora, koji je povezan sa ratnim zbivanjima mogao bi imati sličan mehanizam i u mirnodopsko vrijeme ukoliko postoji direktna ili indirektna veza sa oružjem, odnosno streljivom (18, 19).

Metali čine više od dvije trećine elemenata koji se mogu naći u prirodi, a prisutnost pojedinih metala možemo povezati s određenim bolestima ili stanjima. Često se pojedini metali povezuju sa akutno toksičnim (As, Ba, Cr, Hg, Ni, Pb, Sn), karcinogenim (As, Co, Cr, Ni, Pt), imunogenim (Au, Co, Cr, Ni, Pt), teratogenim (Hg), spermotoksičnim (Cd, Hg, Ni, Pb, Tl), nefrotoksičnim (Cd, U), neurotoksičnim (Al, Hg, Mg, Mn, Pb, Sn, Tl), genotoksičnim (Co, Cr) i alergogenim učincima (Cr, Ni, Pt, Pd) (20). Poznato je da je veliki postotak prosječne izloženosti ljudi toksičnim tvarima, kao što su dioksini i PCB-i posljedica načina prehrane, gdje dominira hrana životinjskog porijekla (21).

Naravno, da treba uzeti u obzir eventualnu izloženost pojedinaca metalima (i kontaminantima iz okoliša općenito) uslijed njihova zanimanja, navika (pušenje, konzumacija alkoholnih pića...) ili hobija, poput lova (22). Teški metali sveprisutni su u tlu, vodi i zraku. Nekoliko istraživanja ukazuju na činjenicu da meso divljači može biti važan izvor teških metala, posebice zbog porasta njegove konzumacije, najviše kod lovaca, pa je tako istraživanje među lovačkom populacijom u Italiji potvrdilo njihovu češću konzumaciju mesa divljači i iznutrica (jetre) od opće populacije. Konzumacija iznutrica (jetre) divljih životinja značajno doprinosi povećanoj izloženosti kadmiju i olovu i kod članova domaćinstava lovaca, te bi se načelno konzumacija iznutrica trebala svesti na minimum, posebice za djecu iz lovačkih domaćinstava (23).

Divljač se kao predstavnik divljeg svijeta šume i njenih rubnih dijelova smatra pogodnim bioindikatorom eventualne onečišćenosti okoliša teškim metalima. Razine im se u domaćih i divljih životinja uvelike razlikuju, nekad i bez obzira na istu dob, te su veće u divljih životinja, posebice one ustanovljene u njihovim bubrezima (24). U nekim istraživanjima vrijednosti kadmija bile su veće u starijih životinja, ustanovljene vrijednosti žive i olova nisu pokazale značajnu ovisnost o dobi životinje (25), dok su kod drugih utvrđene razlike u koncentraciji olova, kadmija i žive u odnosu na dob životinje (26).

## 1. UVOD

Jedan od glavnih razloga za povećane vrijednosti  $^{137}\text{Cs}$  u mesu divljih svinja odnosi se na hranu iz prirode koju konzumiraju (gljive, npr.), uz bitan utjecaj razine kontaminacije područja koja također može uvjetovati povećanu koncentraciju metala u organizmu (27, 28).

Istraživanje povezanosti onečišćenja okoliša i mogućnosti detekcije tog onečišćenja u divljim životinjama, pokazana je u istraživanju onečišćenja živom u prirodi koja je ustanovljena u dlaci divljih svinja, više kod ženki, odnosno najviše u mladim jedinki između 1 i 2 godine života (29). Pozitivna povezanost dokazana je i između koncentracija bakra u rogovima i mišićima crvenog jelena (30).

Spol životinja nije ustanovljen kao značajan rizični čimbenik za povećanu koncentraciju metala u tkivima divljih svinja, ali bi se spolna povezanost trebala istražiti posebice za svaku vrstu (31, 32).

Prilikom odstrjela divljači olovnom streljivom, stotine olovnih fragmenata disperziraju se tijekom odstrijeljene životinje, pa tako mogu dospjeti i u pakiranja obrađenog mesa od te divljači. S obzirom na moguću povezanost između uporabe olovnog streljiva i povećane razine olova u krvi lovaca, sve navedeno predstavlja značajan javno zdravstveni problem, tim više što mnogi lovci nisu svjesni mogućeg rizika uporabe takvog streljiva i postojanja olovnih čestica u mesu odstrijeljene divljači (33, 34). Streljivo i utezi za ribolov koji se koriste u rekreacijskom lovu i sportovima povezanim s lovom i ribolovom, tradicionalno se prave od olova. U Španjolskoj su tako, prema nekim procjenama, lovci i strijelci odgovorni za raspršivanje oko 6.000 tona teških metala godišnje u močvarna područja i tlo, a ribolovci za približno 100 tona teških metalakoji se odlažu u vode (35).

Određena istraživanja pokazala su da na koncentraciju bakra u mesu divljači koja nastaje otpuštanjem iz dijelova utisnutog streljiva, veći utjecaj ima dužina pohrane takvog mesa u zamrzivaču, nego način pripreme tog istog mesa za konzumaciju (36).

Akumulacija olova u organizmu životinja može inducirati ozbiljne poremećaje po zdravlje, kao i utjecati na preživljavanje sisavaca i ptica. Moguć izvor trovanja olovom u divljim životinjama, posebice strvinara, nastaje kao posljedica konzumacije rezidua streljiva u odbačenim tkivima i iznutricama divljači odstrijeljenih u lovu (37). Pri samom ispaljivanju projektila u okoliš se ispuštaju čestice barutnog punjenja, željeza i aluminija, mogu se naći i metali iz cijevi oružja, dok se pri pogotku mogu naći ostali elementi koji čine samo zrno

## 1. UVOD

poput Cu, Pb i Sb. Nisu, naravno, zanemarivi niti drugi elementi koji čine punjenja posebnih vrsta projektila poput Ba, Mg i P (38).

Grupa autora iz Italije istraživala je razinu olova u krvi konzumenata mesa divljači uzimajući u obzir i druge moguće izvore izlaganja olovu, poput izloženosti, kao i učestalosti boravka u lovu, konzumaciju vina, pušenje, te profesionalnu izloženost. Pronađena je povezanost s izloženošću lovu jer je ustanovljena gotovo dvostruko veća razina olova u krvi kod lovaca, povezanost sa konzumacijom vina koja je bila 40 % veća kod onih koji su ga konzumirali, ali nije ustanovljena i povezanost sa konzumacijom mesa divljači (39).

Jednako tako postoji potencijalni rizik za povećanim unosom žive u organizam konzumacijom neke druge vrste hrane kao što je riba, čak i na specifičnim dijelovima svijeta s obzirom na klimatske uvjete, poput Aljaske (40, 41) ili unosa olova u organizam nakon konzumacije golubova odstrijeljenih streljivom s olovnim zrnom (42, 43). Konzumacija jetre ili bubrega losa u istraživanju koje je, pak, provedeno u Finskoj pokazalo je značajno povećanje unosa kadmija (44).

Konzumacija jelenske divljači jednom mjesečno ili češće povezana je sa povećanjem koncentracije olova u krvi za približno 31 %, posebice ukoliko se radi o kupovnom mljevenom mesu. Broj ispucanih metaka godišnje, dugotrajno konzumiranje mesa divljači, samostalno pripravljanje streljiva, te konzumiranje vina i pušenje, zajedno utječu na povećanje koncentracije olova u krvi za približno 25 %. Tako su, npr. lovci koji su sami pripravljali svoje streljivo za lov imali veću koncentraciju olova u krvi od onih koji to ne rade za 52 % (45). Rezultati istraživanja upućuju na činjenicu da unos mesa divljači ustrijeljenih streljivom na bazi olova značajno doprinosi ukupnoj ljudskoj izloženosti olovu (46), te da se konzumenti mesa divljači odstrijeljenih takvim streljivom izlažu riziku povećanog unosa olova u organizam (47). Osobe koje konzumiraju meso divljači imaju veće vrijednosti olova u krvi od onih koji ne konzumiraju takvu vrstu mesa. Jednako tako, praćenje načina rasijecanja i pakiranja takvog mesa može smanjiti izloženost olovu prilikom konzumiranja mesa divljači (48).

Procijenjeni unos olova konzumacijom mesa divljači značajno se razlikuje između lovaca i ne-lovaca u „korist“ lovaca (49). Učinkovita restrikcija uporabe olovnog streljiva reducira izloženost ne samo konzumenata mesa divljači, već i trovanje nekih drugih životinjskih vrsta, poput ptica močvarica (50). Stoga je važno informirati cjelokupnu populaciju, a posebice lovce o potencijalnom riziku, te ih posljedično motivirati na uporabu streljiva bez sadržaja



## 1. UVOD

olova (51, 52), tim više što je dokazano kako je streljivo bez olova jednako učinkovito u odstrjelu divljači kao i konvencionalno (53).

U Republici Hrvatskoj točni podaci o konzumaciji mesa i iznutrica divljači (bubreg i jetra) za prosječnu odraslu osobu ne postoje, pa je za procjenu kontaminacije metalima potrebno koristiti podatke o godišnjem prosjeku potrošnje divljači po članu kućanstva iz Statističkog ljetopisa Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske (54).

### 1.1. Osnovne značajke ispitivanih elemenata

Unutar periodnog sustava elemenata najbrojniju skupinu čine metali (više od dvije trećine elemenata koji se mogu naći u prirodi). Zajednička svojstva metala su krutost, kovnost, visoki stupanj refleksije, čvrstoća, sposobnost deformacije bez loma, te električna i toplinska provodljivost. Metaloidi ili polumetali (As, B, Ge, Po, Sb, Si i Te) čine prijelaz između metala i nemetala, karakterizira ih ponašanje poput nemetala, ali mogu provoditi električnu struju (55).

**Periodni sustav elemenata**

6 C  
protonski (atomski) broj  
simbol elementa  
ime elementa  
relativna atomska masa

metali  
nemetali  
polumetali  
umjetno dobiveni elementi

6 12,01  
ugljik

1 1 H  
vodik

2 2 He  
helij

3 3 Li  
litij

4 4 Be  
berilij

5 5 B  
bor

6 6 C  
ugljik

7 7 N  
dušik

8 8 O  
kisik

9 9 F  
fluor

10 10 Ne  
neon

11 11 Na  
natrij

12 12 Mg  
magnezij

13 13 Al  
aluminij

14 14 Si  
silicij

15 15 P  
fosfor

16 16 S  
sumpor

17 17 Cl  
klor

18 18 Ar  
argon

19 19 K  
kalij

20 20 Ca  
kalcij

21 21 Sc  
skandij

22 22 Ti  
titanij

23 23 V  
vanadij

24 24 Cr  
krom

25 25 Mn  
mangan

26 26 Fe  
gvožđe

27 27 Co  
kobalt

28 28 Ni  
nikal

29 29 Cu  
bakar

30 30 Zn  
cink

31 31 Ga  
galij

32 32 Ge  
germanij

33 33 As  
arsen

34 34 Se  
selen

35 35 Br  
brom

36 36 Kr  
kripton

37 37 Rb  
rubidij

38 38 Sr  
stroncij

39 39 Y  
itrij

40 40 Zr  
zirkonij

41 41 Nb  
niobij

42 42 Mo  
molibden

43 43 Tc  
tehnetij

44 44 Ru  
rodij

45 45 Rh  
rodij

46 46 Pd  
palađij

47 47 Ag  
srebro

48 48 Cd  
kadmij

49 49 In  
indij

50 50 Sn  
olov

51 51 Sb  
antimon

52 52 Te  
telur

53 53 I  
jod

54 54 Xe  
ksenon

55 55 Cs  
cesij

56 56 Ba  
barij

57-71 La-Lu  
lanthanoidi

72 72 Hf  
hafnij

73 73 Ta  
tantal

74 74 W  
volfram

75 75 Re  
renij

76 76 Os  
osmij

77 77 Ir  
iridij

78 78 Pt  
platina

79 79 Au  
zlat

80 80 Hg  
živak

81 81 Tl  
talij

82 82 Pb  
olovo

83 83 Bi  
bismut

84 84 Po  
polonij

85 85 At  
astat

86 86 Rn  
radon

87 87 Fr  
francij

88 88 Ra  
radij

89-103 Ac-Lr  
aktinoidi

104 104 Rf  
rifornij

105 105 Db  
dubnij

106 106 Sg  
seaborgij

107 107 Bh  
bohrij

108 108 Hs  
hassium

109 109 Mt  
meitnij

110 110 Ds  
darmstadtij

111 111 Rg  
roentgenij

112 112 Cn  
copernicij

113 113 Nh  
nihonij

114 114 Fl  
flerovij

115 115 Mc  
moskovij

116 116 Lv  
livermorij

117 117 Ts  
tenes

118 118 Og  
oganeson

119 119 Uue  
unbinilij

120 120 Uuo  
ununilij

121 121 Uuq  
ununilij

122 122 Uub  
ununilij

123 123 Uut  
ununilij

124 124 Uuq  
ununilij

125 125 Uub  
ununilij

126 126 Uut  
ununilij

127 127 Uuq  
ununilij

128 128 Uub  
ununilij

129 129 Uut  
ununilij

130 130 Uuq  
ununilij

131 131 Uub  
ununilij

132 132 Uut  
ununilij

133 133 Uuq  
ununilij

134 134 Uub  
ununilij

135 135 Uut  
ununilij

136 136 Uuq  
ununilij

137 137 Uub  
ununilij

138 138 Uut  
ununilij

139 139 Uuq  
ununilij

140 140 Uub  
ununilij

141 141 Uut  
ununilij

142 142 Uuq  
ununilij

143 143 Uub  
ununilij

144 144 Uut  
ununilij

145 145 Uuq  
ununilij

146 146 Uub  
ununilij

147 147 Uut  
ununilij

148 148 Uuq  
ununilij

149 149 Uub  
ununilij

150 150 Uut  
ununilij

151 151 Uuq  
ununilij

152 152 Uub  
ununilij

153 153 Uut  
ununilij

154 154 Uuq  
ununilij

155 155 Uub  
ununilij

156 156 Uut  
ununilij

157 157 Uuq  
ununilij

158 158 Uub  
ununilij

159 159 Uut  
ununilij

160 160 Uuq  
ununilij

161 161 Uub  
ununilij

162 162 Uut  
ununilij

163 163 Uuq  
ununilij

164 164 Uub  
ununilij

165 165 Uut  
ununilij

166 166 Uuq  
ununilij

167 167 Uub  
ununilij

168 168 Uut  
ununilij

169 169 Uuq  
ununilij

170 170 Uub  
ununilij

171 171 Uut  
ununilij

172 172 Uuq  
ununilij

173 173 Uub  
ununilij

174 174 Uut  
ununilij

175 175 Uuq  
ununilij

176 176 Uub  
ununilij

177 177 Uut  
ununilij

178 178 Uuq  
ununilij

179 179 Uub  
ununilij

180 180 Uut  
ununilij

181 181 Uuq  
ununilij

182 182 Uub  
ununilij

183 183 Uut  
ununilij

184 184 Uuq  
ununilij

185 185 Uub  
ununilij

186 186 Uut  
ununilij

187 187 Uuq  
ununilij

188 188 Uub  
ununilij

189 189 Uut  
ununilij

190 190 Uuq  
ununilij

191 191 Uub  
ununilij

192 192 Uut  
ununilij

193 193 Uuq  
ununilij

194 194 Uub  
ununilij

195 195 Uut  
ununilij

196 196 Uuq  
ununilij

197 197 Uub  
ununilij

198 198 Uut  
ununilij

199 199 Uuq  
ununilij

200 200 Uub  
ununilij

201 201 Uut  
ununilij

202 202 Uuq  
ununilij

203 203 Uub  
ununilij

204 204 Uut  
ununilij

205 205 Uuq  
ununilij

206 206 Uub  
ununilij

207 207 Uut  
ununilij

208 208 Uuq  
ununilij

209 209 Uub  
ununilij

210 210 Uut  
ununilij

211 211 Uuq  
ununilij

212 212 Uub  
ununilij

213 213 Uut  
ununilij

214 214 Uuq  
ununilij

215 215 Uub  
ununilij

216 216 Uut  
ununilij

217 217 Uuq  
ununilij

218 218 Uub  
ununilij

219 219 Uut  
ununilij

220 220 Uuq  
ununilij

221 221 Uub  
ununilij

222 222 Uut  
ununilij

223 223 Uuq  
ununilij

224 224 Uub  
ununilij

225 225 Uut  
ununilij

226 226 Uuq  
ununilij

227 227 Uub  
ununilij

228 228 Uut  
ununilij

229 229 Uuq  
ununilij

230 230 Uub  
ununilij

231 231 Uut  
ununilij

232 232 Uuq  
ununilij

233 233 Uub  
ununilij

234 234 Uut  
ununilij

235 235 Uuq  
ununilij

236 236 Uub  
ununilij

237 237 Uut  
ununilij

238 238 Uuq  
ununilij

239 239 Uub  
ununilij

240 240 Uut  
ununilij

241 241 Uuq  
ununilij

242 242 Uub  
ununilij

243 243 Uut  
ununilij

244 244 Uuq  
ununilij

245 245 Uub  
ununilij

246 246 Uut  
ununilij

247 247 Uuq  
ununilij

248 248 Uub  
ununilij

249 249 Uut  
ununilij

250 250 Uuq  
ununilij

251 251 Uub  
ununilij

252 252 Uut  
ununilij

253 253 Uuq  
ununilij

254 254 Uub  
ununilij

255 255 Uut  
ununilij

256 256 Uuq  
ununilij

257 257 Uub  
ununilij

258 258 Uut  
ununilij

259 259 Uuq  
ununilij

260 260 Uub  
ununilij

261 261 Uut  
ununilij

262 262 Uuq  
ununilij

263 263 Uub  
ununilij

264 264 Uut  
ununilij

265 265 Uuq  
ununilij

266 266 Uub  
ununilij

267 267 Uut  
ununilij

268 268 Uuq  
ununilij

269 269 Uub  
ununilij

270 270 Uut  
ununilij

271 271 Uuq  
ununilij

272 272 Uub  
ununilij

273 273 Uut  
ununilij

274 274 Uuq  
ununilij

275 275 Uub  
ununilij

276 276 Uut  
ununilij

277 277 Uuq  
ununilij

278 278 Uub  
ununilij

279 279 Uut  
ununilij

280 280 Uuq  
ununilij

281 281 Uub  
ununilij

282 282 Uut  
ununilij

283 283 Uuq  
ununilij

284 284 Uub  
ununilij

285 285 Uut  
ununilij

286 286 Uuq  
ununilij

287 287 Uub  
ununilij

288 288 Uut  
ununilij

289 289 Uuq  
ununilij

290 290 Uub  
ununilij

291 291 Uut  
ununilij

292 292 Uuq  
ununilij

293 293 Uub  
ununilij

294 294 Uut  
ununilij

295 295 Uuq  
ununilij

296 296 Uub  
ununilij

297 297 Uut  
ununilij

298 298 Uuq  
ununilij

299 299 Uub  
ununilij

300 300 Uut  
ununilij

301 301 Uuq  
ununilij

302 302 Uub  
ununilij

303 303 Uut  
ununilij

304 304 Uuq  
ununilij

305 305 Uub  
ununilij

306 306 Uut  
ununilij

307 307 Uuq  
ununilij

308 308 Uub  
ununilij

309 309 Uut  
ununilij

310 310 Uuq  
ununilij

311 311 Uub  
ununilij

312 312 Uut  
ununilij

313 313 Uuq  
ununilij

314 314 Uub  
ununilij

315 315 Uut  
ununilij

316 316 Uuq  
ununilij

317 317 Uub  
ununilij

318 318 Uut  
ununilij

319 319 Uuq  
ununilij

320 320 Uub  
ununilij

321 321 Uut  
ununilij

322 322 Uuq  
ununilij

323 323 Uub  
ununilij

324 324 Uut  
ununilij

325 325 Uuq  
ununilij

326 326 Uub  
ununilij

327 327 Uut  
ununilij

328 328 Uuq  
ununilij

329 329 Uub  
ununilij

330 330 Uut  
ununilij

331 331 Uuq  
ununilij

332 332 Uub  
ununilij

333 333 Uut  
ununilij

334 334 Uuq  
ununilij

335 335 Uub  
ununilij

336 336 Uut  
ununilij

337 337 Uuq  
ununilij

338 338 Uub  
ununilij

339 339 Uut  
ununilij

340 340 Uuq  
ununilij

341 341 Uub  
ununilij

342 342 Uut  
ununilij

343 343 Uuq  
ununilij

344 344 Uub  
ununilij

345 345 Uut  
ununilij

346 346 Uuq  
ununilij

347 347 Uub  
ununilij

348 348 Uut  
ununilij

349 349 Uuq  
ununilij

350 350 Uub  
ununilij

351 351 Uut  
ununilij

352 352 Uuq  
ununilij

353 353 Uub  
ununilij

354 354 Uut  
ununilij

355 355 Uuq  
ununilij

356 356 Uub  
ununilij

357 357 Uut  
ununilij

358 358 Uuq  
ununilij

359 359 Uub  
ununilij

360 360 Uut  
ununilij

361 361 Uuq  
ununilij

362 362 Uub  
ununilij

363 363 Uut  
ununilij

364 364 Uuq  
ununilij

365 365 Uub  
ununilij

366 366 Uut  
ununilij

367 367 Uuq  
ununilij

368 368 Uub  
ununilij

369 369 Uut  
ununilij

370 370 Uuq  
ununilij

371 371 Uub  
ununilij

372 372 Uut  
ununilij

373 373 Uuq  
ununilij

374 374 Uub  
ununilij

375 375 Uut  
ununilij

376 376 Uuq  
ununilij

377 377 Uub  
ununilij

378 378 Uut  
ununilij

379 379 Uuq  
ununilij

380 380 Uub  
ununilij

381 381 Uut  
ununilij

382 382 Uuq  
ununilij

383 383 Uub  
ununilij

384 384 Uut  
ununilij

385 385 Uuq  
ununilij

386 386 Uub  
ununilij

387 387 Uut  
ununilij

388 388 Uuq  
ununilij

389 389 Uub  
ununilij

390 390 Uut  
ununilij

391 391 Uuq  
ununilij

392 392 Uub  
ununilij

393 393 Uut  
ununilij

394 394 Uuq  
ununilij

395 395 Uub  
ununilij

396 396 Uut  
ununilij

397 397 Uuq  
ununilij

398 398 Uub  
ununilij

399 399 Uut  
ununilij

400 400 Uuq  
ununilij

401 401 Uub  
ununilij

402 402 Uut  
ununilij

403 403 Uuq  
ununilij

404 404 Uub  
ununilij

405 405 Uut  
ununilij

406 406 Uuq  
ununilij

407 407 Uub  
ununilij

408 408 Uut  
ununilij

409 409 Uuq  
ununilij

410 410 Uub  
ununilij

411 411 Uut  
ununilij

412 412 Uuq  
ununilij

413 413 Uub  
ununilij

414 414 Uut  
ununilij

415 415 Uuq  
ununilij

416 416 Uub  
ununilij

417 417 Uut  
ununilij

418 418 Uuq  
ununilij

419 419 Uub  
ununilij

420 420 Uut  
ununilij

421 421 Uuq  
ununilij

422 422 Uub  
ununilij

423 423 Uut  
ununilij

424 424 Uuq  
ununilij

425 425 Uub  
ununilij

426 426 Uut  
ununilij

427 427 Uuq  
ununilij

428 428 Uub  
ununilij

429 429 Uut  
ununilij

430 430 Uuq  
ununilij

431 431 Uub  
ununilij

432 432 Uut  
ununilij

433 433 Uuq  
ununilij

434 434 Uub  
ununilij

435 435 Uut  
ununilij

436 436 Uuq  
ununilij

437 437 Uub  
ununilij

438 438 Uut  
ununilij

439 439 Uuq  
ununilij

440 440 Uub  
ununilij

441 441 Uut  
ununilij

442 442 Uuq  
ununilij

443 443 Uub  
ununilij

444 444 Uut  
ununilij

445 445 Uuq  
ununilij

446 446 Uub  
ununilij

447 447 Uut  
ununilij

448 448 Uuq  
ununilij

449 449 Uub  
ununilij

450 450 Uut  
ununilij

451 451 Uuq  
ununilij

452 452 Uub  
ununilij

453 453 Uut  
ununilij

454 454 Uuq  
ununilij

455 455 Uub  
ununilij

456 456 Uut  
ununilij

457 457 Uuq  
ununilij

458 458 Uub  
ununilij

459 459 Uut  
ununilij

460 460 Uuq  
ununilij

461 461 Uub  
ununilij

462 462 Uut  
ununilij

463 463 Uuq  
ununilij

464 464 Uub  
ununilij

465 465 Uut  
ununilij

466 466 Uuq  
ununilij

467 467 Uub  
ununilij

468 468 Uut  
ununilij

469 469 Uuq  
ununilij

470 470 Uub  
ununilij

471 471 Uut  
ununilij

472 472 Uuq  
ununilij

473 473 Uub  
ununilij

474 474 Uut  
ununilij

475 475 Uuq  
ununilij

476 476 Uub  
ununilij

477 477 Uut  
ununilij

478 478 Uuq  
ununilij

479 479 Uub  
ununilij

480 480 Uut  
ununilij

481 481 Uuq  
ununilij

482 482 Uub  
ununilij

483 483 Uut  
ununilij

484 484 Uuq  
ununilij

485 485 Uub  
ununilij

486 486 Uut  
ununilij

487 487 Uuq  
ununilij

488 488 Uub  
ununilij

489 489 Uut  
ununilij

490 490 Uuq  
ununilij

491 491 Uub  
ununilij

492 492 Uut  
ununilij

493 493 Uuq  
ununilij

494 494 Uub  
ununilij

495 495 Uut  
ununilij

496 496 Uuq  
ununilij

497 497 Uub  
ununilij

498 498 Uut  
ununilij

499 499 Uuq  
ununilij

500 500 Uub  
ununilij

501 501 Uut  
ununilij

502 502 Uuq  
ununilij

503 503 Uub  
ununilij

504 504 Uut  
ununilij

505 505 Uuq  
ununilij

506 506 Uub  
ununilij

507 507 Uut  
ununilij

508 508 Uuq  
ununilij

509 509 Uub  
ununilij

510 510 Uut  
ununilij

511 511 Uuq  
ununilij

512 512 Uub  
ununilij

513 513 Uut  
ununilij

514 514 Uuq  
ununilij

515 515 Uub  
ununilij

516 516 Uut  
ununilij

517 517 Uuq  
ununilij

518 518 Uub  
ununilij

519 519 Uut  
ununilij

520 520 Uuq  
ununilij

521 521 Uub  
ununilij

522 522 Uut  
ununilij

523 523 Uuq  
ununilij

524 524 Uub  
ununilij

525 525 Uut  
ununilij

526 526 Uuq  
ununilij

527 527 Uub  
ununilij

528 528 Uut  
ununilij

529 529 Uuq  
ununilij

530 530 Uub  
ununilij

531 531 Uut  
ununilij

532 532 Uuq  
ununilij

533 533 Uub  
ununilij

534 534 Uut  
ununilij

535 535 Uuq  
ununilij

536 536 Uub  
ununilij

537 537 Uut  
ununilij

538 538 Uuq  
ununilij

539 539 Uub  
ununilij

540 540 Uut  
ununilij

541 541 Uuq  
ununilij

542 542 Uub  
ununilij

543 543 Uut  
ununilij

544 544 Uuq  
ununilij

545 545 Uub  
ununilij

546 546 Uut  
ununilij

547 547 Uuq  
ununilij

548 548 Uub  
ununilij

549 549 Uut  
ununilij

550 550 Uuq  
ununilij

551 551 Uub  
ununilij

552 552 Uut  
ununilij

553 553 Uuq  
ununilij

554 554 Uub  
ununilij

555 555 Uut  
ununilij

556 556 Uuq  
ununilij

557 557 Uub  
ununilij

558 558 Uut  
ununilij

559 559 Uuq  
ununilij

560 560 Uub  
ununilij

561 561 Uut  
ununilij

562 562 Uuq  
ununilij

563 563 Uub  
ununilij

564 564 Uut  
ununilij

565 565 Uuq  
ununilij

566 566 Uub  
ununilij

567 567 Uut  
ununilij

568 568 Uuq  
ununilij

569 569 Uub  
ununilij

570 570 Uut  
ununilij

571 571 Uuq  
ununilij

572 572 Uub  
ununilij

573 573 Uut  
ununilij

574 574 Uuq  
ununilij

575 575 Uub  
ununilij

576 576 Uut  
ununilij

577 577 Uuq  
ununilij

578 578 Uub  
ununilij

579 579 Uut  
ununilij

580 580 Uuq  
ununilij

581 581 Uub  
ununilij

582 582 Uut  
ununilij

583 583 Uuq  
ununilij

584 584 Uub  
ununilij

585 585 Uut  
ununilij

586 586 Uuq  
ununilij

587 587 Uub  
ununilij

588 588 Uut  
ununilij

589 589 Uuq  
ununilij

590 590 Uub  
ununilij

591 591 Uut  
ununilij

592 592 Uuq  
ununilij

593 593 Uub  
ununilij

594 594 Uut  
ununilij

595 595 Uuq  
ununilij

596 596 Uub  
ununilij

597 597 Uut  
ununilij

598 598 Uuq  
ununilij

599 599 Uub  
ununilij

600 600 Uut  
ununilij

601 601 Uuq  
ununilij

602 602 Uub  
ununilij

603 603 Uut  
ununilij

604 604 Uuq  
ununilij

605 605 Uub  
ununilij

606 606 Uut  
ununilij

607 607 Uuq  
ununilij

608 608 Uub  
ununilij

609 609 Uut  
ununilij

610 610 Uuq  
ununilij

611 611 Uub  
ununilij

612 612 Uut  
ununilij

613 613 Uuq  
ununilij

614 614 Uub  
ununilij

615 615 Uut  
ununilij

616 616 Uuq  
ununilij

617 617 Uub  
ununilij

618 618 Uut  
ununilij

619 619 Uuq  
ununilij

620 620 Uub  
ununilij

621 621 Uut  
ununilij

622 622 Uuq  
ununilij

623 623 Uub  
ununilij

624 624 Uut  
ununilij

625 625 Uuq  
ununilij

626 626 Uub  
ununilij

627 627 Uut  
ununilij

628 628 Uuq  
ununilij

629 629 Uub  
ununilij

630 630 Uut  
ununilij

631 631 Uuq  
ununilij

632 632 Uub  
ununilij

633 633 Uut  
ununilij

634 634 Uuq  
ununilij

635 635 Uub  
ununilij

636 636 Uut  
ununilij

637 637 Uuq  
ununilij

638 638 Uub  
ununilij

639 639 Uut  
ununilij

640 640 Uuq  
ununilij

641 641 Uub  
ununilij

642 642 Uut  
ununilij

643 643 Uuq  
ununilij

644 644 Uub  
ununilij

645 645 Uut  
ununilij

646 646 Uuq  
ununilij

647 647 Uub  
ununilij

648 648 Uut  
ununilij

649 649 Uu

## 1. UVOD

Aluminij (Al): atomska težina 26,98; atomski broj 13, gustoća 2,7 g/cm<sup>3</sup>; treći po učestalosti (8%) ubikvitarni provodljivi metal koji se nalazi u Zemljinoj kori. U vojnoj industriji se koristi za proizvodnju bombi i granata u kombinaciji s B, Mg, Si, Ti i Zn („Thermite“) gdje je aluminij ključan zbog visoke točke vrelišta (56). Vrijednosti aluminija u plazmi profesionalno neizloženih ne prelazi 5 µg/L, dok je primjerice u Finskoj gornja referentna vrijednost manja od 2,7 µg/L u serumu i 10 µg/L u urinu (57). Značajan izvor aluminija su čajevi i pića u limenkama (Cola 900 µg/L, ostala gazirana pića do 10 µg/L), dok unos vodom za piće ne prelazi 100 µg dnevno. Izlučuje se uglavnom urinom (95 %) u formi aluminijevog citrata, a manje od 2% preko žuči (58). Ukupna količina aluminija u tijelu je 30 – 50 mg. Nakon intravenske injekcije Al citrata poluživot Al u krvi je 1 sat, a u kortikalnom dijelu kosti i do 29 godina (59). Neurotoksičan je, u profesionalno izloženih izaziva plućnu fibrozu, a astmu i encefalopatiju kod bolesnika na dijalizi. Aluminoza je bolest priznata od 1946. godine, a povremeni slučajevi su zabilježeni i godinama nakon ekspozicije (60). Prosječna izmjerena koncentracija u serumu iznosi 0,8 - 5,9 ng/ml, u urinu 0,6 - 5,1 ng/ml, a u kosi 2,7 - 25,6 µg/g (61, 62).

Arsen (As): atomski broj 33, atomska masa mu iznosi 74,92160. Arsen i njegovi spojevi su otrovni i upotrebljavaju se kao insekticidi, kod izrade pesticida i pigmenata za boje. Smrtonosna doza mu iznosi od 50 do 300 mg, LD<sub>50</sub> (oralno) iznosi 100 mg, a toksičan je pri unosu od 5 do 50 mg. Arsenove soli i plinovi su vrlo otrovni (63). Količina u čovjeku varira u ovisnosti o ciljnom tkivu; u serumu iznosi 0,5 - 4,2 ng/ml, u urinu 5,3 - 11,7 ng/ml, u kosi 0,067 µg/g, u kostima 0,08 – 1,6 ppm; u jetri 0,023 – 1,61 ppm, a u mišićima 0,009 – 0,65 ppm (61, 62). Dnevni unos se kreće 0,04 – 1,4 mg, a ukupna masa u prosječnoj osobi iznosi oko 7 mg, iako varira u opsegu 0,5 – 15 mg, ovisno o vrsti prehrane. Izloženost arsenu uzrokuje akutno trovanje sa probavnim smetnjama, poremećajima srčanog ritma uz cerebralne simptome, te zatajenje bubrega i jetre, dok kronično trovanje uzrokuje blaže poremećaje u funkcioniranju navedenih sustava, ali i karcinogeno i mutageno djelovanje kao posljedica promjena na kromosomima (55). U vojnoj industriji se koristi u proizvodnji streljiva, pirotehničkih sredstava i kemijskog oružja (defolijant – „Agent Blue“) (56).

Bor (B): atomski broj mu je 5, a atomska masa mu iznosi 10,811. Kemijski je izuzetno inertna tvar, tako da ga od kiselina mogu otopiti samo vruće i koncentrirane dušična i sumporna kiselina. Bor spada u rijetke elemente koji su široko rasprostranjeni po Zemljinoj površini. U Zemljinoj kori nazočan je u masenom udjelu od oko 0,0003 %. Bor nikada ne dolazi u

## 1. UVOD

elementarnom obliku, već je vezan u spojeve, uglavnom u obliku poliborata, primjerice kao boraks, kerniti kolemanit (64). U obliku borne kiseline rabi se kao gnojivo. Toksičan je za ljude već pri unosu 5 g borne kiseline, a smrtonosna doza iznosi 10 – 20 g. LD<sub>50</sub> (borna kiselina, oralno, štakor) iznosi 2,66 g/kg. Koncentracija u serumu iznosi 0,4 - 1,7 ng/ml, u urinu 0,01 ng/ml, u kosi 0,46 µg/g, u kostima 1,1 - 3,3 ppm, u jetri 0,4 – 3,3 ppm, a u mišićima 0,33 – 1 ppm. Vojna uporaba je u proizvodnji pancirnih odijela i oklopa za tenkove (56).

Barij (Ba): atomski broj 56, atomska masa 137,327g/mol. Barij je zemnoalkalijski metal. U prirodi se javlja isključivo u spojevima, najčešće kao mineral barit i viterit. Barijev sulfat se koristi kao kontrast u radiologiji, a barijev karbonat kao otrov za štakore. Toksični unos se kreće od 100 – 200 mg; LD<sub>50</sub> iznosi 418 mg/kg, a dnevni unos iznosi od 0,6 do 1,7 mg (65). Količina u ciljnim tkivima varira: u serumu iznosi 0,4 - 1,7 ng/ml, u urinu 0,2 - 3,3 ng/ml, u kosi 0,46 µg/g, u kostima 3 – 90 ppm, u jetri 0,04 - 1,2 ppm, a u mišićima 0,09 ppm. Akutno trovanje izaziva gastrointestinalne i kardiovaskularne simptome, dok pri kroničnoj ekspoziciji dolazi do nastanka karakteristične radiološke slike pluća koja se naziva baritoza. U vojnoj industriji se koristi za proizvodnju pirotehničkih sredstava, poput svjetlećeg streljiva za pješništvo i protuzračnu obranu (56).

Kadmij (Cd): atomski broj mu je 48, a atomska masa mu iznosi 112,411. Srebrno bijeli, mekani metal, može se rezati nožem, izvlačiti u žice i kovati u listiće. Sistemski je otrov; nakuplja se u bubrezima i jetri. Simptomi trovanja su kašalj, znojenje, bol u prsima, groznica, edem pluća i smrt (66). Karcinogen je, mutagen i endokrini disruptor. Toksični unos iznosi 17 mg/kg (klorid, oralno, štakor), a LD<sub>50</sub> (klorid, oralno, zamorac) iznosi 63 mg/kg. Koncentracija u serumu iznosi 0,013 - 0,074 ng/mL, u urinu 0,005 - 0,46 ng/ml, u kosi 0,034 µg/g, u kostima 1,8 ppm, u jetri 2 – 22 ppm, a u mišićima 0,14 – 3,2 ppm. Dnevni unos iznosi 0,007 – 3 mg. Inhalacijom se kadmij deponira u plućima (pušači), a apsorbira se u sluznici tankog crijeva. Kod trudnica se deponira u placenti, smanjujući protok kroz krvne žile (67). Kod akutnog trovanja izaziva akutni plućni edem i akutnu renalnu insuficijenciju (55), dok se kod kroničnog trovanja manifestira kao Itai - itai bolest; stanje nastalo zbog prolongiranog djelovanja na koštani sustav s posljedičnom osteomalacijom i osteoporozom, oštećenjem tubula bubrega i kroničnom anemijom (68). Nalazi se uz Cu i Pb kao nusprodukt u procesu taljenja i kao takvog ga nalazimo u streljivu (56).

## 1. UVOD

Kobalt (Co): atomski broj mu je 27, a atomska masa mu iznosi 58,933195. Kobalt je čelično sive boje, vrlo tvrd, žilav, feromagnetičan i otrovan metal. Važan je sastojak u industriji boja i lakova. Esencijalan je za većinu vrsta, uključujući i čovjeka (69). Služi u fiksaciji atmosferskog N<sub>2</sub> kod leguminoza, pa u nedostatku kobalta biljke pate od manjka dušika. Toksični unos iznosi 500 mg, a LD<sub>50</sub> (klorid, oralno, štakor) iznosi 80 mg/kg. Koncentracija u krvi iznosi 0.03 - 0.18 ng/ml, u urinu 0,04 - 0,81 ng/ml, u kosi 0,01 µg/g, u kostima 0,01 – 0,04 ppm, u jetri 0,06 – 1,1 ppm, a u mišićima 0,028 – 0,65 ppm. Kod prolongirane ekspozicije ima kancerogeni učinak na pluća (70). Koristi se za proizvodnju nuklearnog oružja, ali i kao slitina u proizvodnji posebnih vrsta čelika (56).

Krom (Cr): atomski broj mu je 24, a atomska masa mu iznosi 51,9961. Srebrno bijeli tvrdi metal, ima široku primjenu kao sastojak legura kojima zadržava sjaj i tvrdoću. Spojevi kroma (IV) su vrlo otrovni (71). Esencijalan je za neke vrste, uključujući i čovjeka; toksični unos iznosi 200 mg, smrtonosna doza iznosi 70 mg/kg, a LD<sub>50</sub> (acetat, oralno, štakor) iznosi 11.000 mg/kg. Izuzetno kancerogen, sa nefrotoksičnim, hepatotoksičnim i teratogenim učinkom. Količina u serumu iznosi 0,05 – 0,48 ng/ml, u urinu 0,04 - 0,30 ng/ml, u kosi 0,131 µg/g, u kostima 0,1 – 0,33 ppm, u jetri 0,02 – 3,3 ppm, a u mišićima 0,024 – 0,84 ppm. U vojnoj industriji se koristi u slitinama sa željezom, jer se koristi za pojačavanje čvrstoće željeza u spojevima (56).

Bakar (Cu): atomski broj 29, a atomska masa mu iznosi 63,546. Elementarni bakar je metal sjajne, svijetle crvenkaste boje, otporan je na koroziju (72). Najznačajnija uporaba bakra temelji se na njegovoj izvanrednoj električnoj vodljivosti i zato ima vrlo široku primjenu u elektrotehnici, odnosno elektronicima. Poslije srebra najbolji je vodič elektriciteta, stoga se više od 50 % današnjeg proizvedenog bakra upotrebljava u industriji kabela. Kod ljudi izaziva kronično oštećenje pluća i jetre, te tzv. „vinogradarska pluća“- pojavu plavozelenkastih areala na makroskopskim preparatima pluća kod vinogradara koji su vinograde tretirali „bordoškom juhom“ (73). Kod blažih intoksikacija se javlja „groznica metalnih isparavanja,“ (engl. *Metal fume fever*), stanje nalik gripi koje se javlja 3 - 10 sati nakon ekspozicije parama metalnih oksida. Ovo stanje je karakterizirano vrućicom, mialgijom i profuznim znojenjem, a uobičajeno traje do 48 sati (74). Toksični unos iznosi 85 g metala, odnosno 20 g CuSO<sub>4</sub>. Smrtonosna doza iznosi 60 g CuSO<sub>4</sub>; a LD<sub>50</sub> (sulfat, oralno, štakor) iznosi 300 mg/kg. Koncentracija u serumu iznosi 740 – 1.300 ng/ml, u urinu 1,9 - 15,9 ng/ml, u kosi 18 µg/g, u kostima 1–26 ppm, u jetri 30 ppm, a u mišićima 10 ppm (61, 62). Vojna primjena mu je

## 1. UVOD

značajna, nalazi se u svim vrstama streljiva (bilo u košuljici ili u čahuri) kao i u unutarnjem sloju topničkih oruđa (56).

Željezo (Fe): atomski broj 26, a atomska masa mu iznosi 55,845. Željezo je u potpuno čistoj formi mekano i srebrnkastog sjaja. Najvažnije je od svih metala i uglavnom se koristi kao čelik u kojem ima ugljika do 2,06 %. Željezo u prirodi najčešće dolazi kao mineral magnetit. U Zemljinoj kori udio željeza je oko 5 %, a u cijeloj Zemlji oko 37 %. Esencijalan je element za sve vrste (75). Biljkama je neophodan za sintezu klorofila, te pri deficitu željeza biljke obolijevaju od kloroze. Smrtonosna doza za čovjeka iznosi od 7 – 35 g. Kronična izloženost izaziva željeznu pneumokoniozu, oštećenje jetre i gušterače (76). Koncentracija u serumu iznosi 550 – 1.200 ng/ml, u urinu 1,2 – 16 ng/ml, u kosi 4,9 – 23 µg/g, u kostima 3 – 380 ppm, u jetri 250 – 1.400 ppm, a u mišićima 180 ppm. Najznačajniji je od svih metala, njegove slitine se koriste u svim aspektima vojne proizvodnje (56).

Živa (Hg): atomski broj 80, a atomska masa mu iznosi 200,59. Pri sobnoj temperaturi je tekućina, lako se resorbira čak i preko nepokrivenih dijelova kože. Živine pare su vrlo otrovne i imaju kronični kumulativni efekt. U prirodi žive ima dvadesetak puta više nego kadmija. Može se pronaći disperzirana u obliku sitnih kapljica u kamenju i stijenama (77). Toksični unos pri izlaganju metalnim parama iznosi 44 mg/L, a smrtonosna doza - LD<sub>50</sub> iznosi 29 mg/L. Koncentracija u serumu iznosi 0,21 - 1,3 ng/ml, u urinu 0,14 - 4,2 ng/ml, u kosi 0,053 - 0,927 µg/g, u kostima 0,45 ppm, u jetri 0,018 - 3,7 ppm, a u mišićima od 0,02 - 0,07 ppm. Dnevni unos se kreće od 0,004 do 0,02 mg. Pri akutnom trovanju primarno su zahvaćeni dišni putovi sa posljedičnim erozivnim bronhitisom i bronhiolitisom te intersticijskom pneumonijom, dok je kod kroničnog otrovanja najviše pogođen središnji živčani sustav. Specifičan je „živin“ tremor; fini tremor ruku prekidan naglim grubim pokretima ruke koji nestaje u snu (78).

Litij (Li): atomski broj 3, atomska masa mu iznosi 6,941. Litij se koristi elementaran ili kao sol u organskim sintezama, metalurgiji i analitičkoj kemiji, mazivima i za suhe baterije koje mogu raditi na vrlo niskim temperaturama (79). Toksični unos iznosi 20 – 200 g, a LD<sub>50</sub> (karbonat, oralno, štakor) iznosi 525 mg/kg. Litij-karbonat, koji se koristi u psihijatriji propisuje se u dozama koje su vrlo blizu toksičnom nivou. Količina u serumu zdrave osobe iznosi 0,24 - 1,27 ng/ml, u urinu 5,3 - 27,6 ng/ml, u kosi 0,005 - 0,046 µg/g, u kostima 1,3 ppm, u jetri 0,025 ppm, a u mišićima 0,023 ppm. Dnevno potreban unos je manji od 2 mg.

## 1. UVOD

McKnight i suradnici analizirali su sve aspekte toksičnosti litija i dokazali povezanost prekomjerne izloženosti litiju s nastankom hipotireoze, hipertireoze, pretilosti i poremećaja funkcije bubrega (80). U vojne svrhe se koristi pri izradi metalnih dijelova, posebice dijelova za zrakoplove ali i u izradi pirotehničkih sredstava i zapaljivog streljiva (56).

Magnezij (Mg): atomski broj 12, a atomska masa mu iznosi 24,3050. Magnezij je osmi po količini rasprostranjeni element u sastavu Zemljine kore s udjelom od 2 % od ukupne količine tvari. Sastojak je mnogih minerala i stijena, napose silikatnih (serpentin, olivin, azbest i dr.) i karbonatnih (magnezit, dolomit) (81). U biljkama sudjeluje kao konstitucijski element klorofila i više ga ima u dijelovima koji rastu, te je aktivator velikog broja enzima i sudjeluje u metabolizmu energije. Slabo je toksičan, LD<sub>50</sub> (klorid, oralno, štakor) iznosi 8.100 g/kg. Koncentracija u kosi prema Rodushkinu iznosi 8,5 – 141 µg/g (62). Vojna primjena je u pirotehnici, koristi se za osvjetljavanje meta u svjetlećim projektilima, kao i za izradu zapaljivih projektila (56).

Nikal (Ni): atomski broj mu je 28, atomska masa mu iznosi 58,96934. Nikal je esencijalni element prisutan u mnogim enzimima (82). Dnevno bi ga trebalo minimalno unositi u količini 0,3 mg. Slitine nikla i bakra se koriste za izradu kovanog novca, pribora za jelo, itd. Nikal se također dodaje čeliku (za dobivanje visoko vrijednih žilavih i čvrstih čelika) i drugim legurama radi povećanja otpornosti na koroziju, što predstavlja i njegovu uporabnu vrijednost u vojnoj industriji (56, 82). Toksični unos iznosi 1 – 3 mg/kg, a LD<sub>50</sub> 350 mg/kg. Nikal oštećuje spermiogenezu, a mnogi njegovi spojevi su otrovni, karcinogeni i teratogeni. Pri akutnom otrovanju se putem sluznice respiratornog trakta unosi u organizam, a preko olfaktornogbulbusa penetrira i u mozak. U kontaktu s kožom često izaziva alergijske reakcije (83, 84). Koncentracija u serumu iznosi 0,13 - 0,55 ng/ml, u urinu 0,24 - 2,7 ng/ml, u kosi 0,11 - 1,60 µg/g, u kostima <0,7 ppm, u jetri 0,02 – 1,8 ppm, a u mišićima 1–2 ppm (61, 62, 85). Primjena u vojnoj industriji je u proizvodnji streljiva, kao dio košuljice projektila (56).

Olovo (Pb): atomski broj mu je 82, a atomska masa mu iznosi 207,2. Mekani, mutno sivi metal koji potamni na zraku od stvorenog zaštitnog sloja oksida i karbonata. Otporan je na koroziju, a topljiv je samo u oksidirajućim kiselinama kao što je nitratna. Olovo je vrlo otrovan metal, naročito zbog svog kumulativnog efekta, kao i njegovi spojevi ako se unesu u organizam. Najveća upotreba olova je u akumulatorima, utezima na kotačima, streljivima, utezima na udicama, zaštitnim oblogama od gama zračenja, a u prošlosti se koristilo u

## 1. UVOD

proizvodnji vodovodnih i kanalizacijskih cijevi. Koristi se u industriji boja te u naftnoj industriji za dobivanje tetraetil-olova koji se dodaje benzinu kao antidetonator (86). Smrtonosna doza- LD<sub>50</sub> (acetat, intravenozno, miš) iznosi 104 mg/kg. Spojevi olova mogu biti karcinogeni, teratogeni i endokrini disruptori. Povećava učestalost raka želuca, bubrega i pluća (87). Količina u serumu iznosi 0,12 - 0,51 ng/ml, u urinu 0,3 - 2,0 ng/ml, u kosi 0,22 - 7,26 µg/g, u kostima 3,6 – 30 ppm, u jetri 3 – 12 ppm, a u mišićima 0,23 – 3,3 ppm. U vojnoj industriji se koristi za proizvodnju svih vrsta streljiva, najviše u izradi košuljice projektila. Smatra se da olovo i antimon predstavljaju 85 % kontaminacije na streljima (56, 88).

Antimon (Sb): atomski broj mu je 51, a atomska masa mu iznosi 121,760. Dodaje se olovu pri izradi akumulatora. Njegovi se spojevi upotrebljavaju za izradu boja, keramike i emajla te u industriji stakla i gume. Antimon i njegovi spojevi su toksični. U vojnoj industriji se koristi pri izradi streljiva, za pješačko i protuzračno naoružanje (89). Smatra se da je, uz olovo, najznačajniji kontaminant na streljima, pa tako prema istraživanjima provedenim na švicarskim poligonima olovo i antimon predstavljaju 85 % kontaminacije (88). Smatra se da u većim koncentracijama izaziva spontane pobačaje i mrtvorodenost (90). Referentne vrijednosti po Rodushkinu i suradnicima iznose: 0,027 - 0,063 ng/ml, u urinu 0,022 - 0,104 ng/ml i u kosi 0,007 - 0,122 µg/g. (61, 62). Osim karcinogenog i genotoksičnog opisano je i endokrinološko djelovanje jer se antimon ponaša kao metaloestrogen, djeluje kao estrogenski agonist (85, 91).

Stroncij (Sr): atomski broj mu je 38, a atomska masa mu iznosi 87,62. Stroncij je mekani, srebrnasto bijeli metal, koji na zraku poprima žućkastu boju. Elementarni stroncij jako oksidira na zraku pa se stoga čuva u kerozinu. Zapaljen gori jarkim crvenoljubičastim plamenom, te se stoga koristi u pirotehničke svrhe. Ljudsko tijelo apsorbira stroncij u kostima, kao i kalcij zbog relativne sličnosti ova dva elementa (85, 92). Na taj način u povišenim koncentracijama može uzrokovati osteomalaciju, napose kod pacijenata sa bubrežnom insuficijencijom kod kojih je otežana ekskrecija stroncija (93). Smrtonosna doza - LD<sub>50</sub> iznosi 2.250 mg/kg. Količina u krvi iznosi 7 – 25 ng/ml, u urinu 27 – 220 ng/ml, u kosi 0,4 - 5,54 µg/g, u kostima 36 – 140 ppm, u jetri 0,05 - 0,36 ppm, a u mišićima 0,12 – 0,35 ppm. Dnevni unos iznosi 0,8 – 5 mg. Ukupna masa elementa u 70 kg teškoj osobi iznosi 320 mg (61, 62). U vojnoj industriji se koristi za proizvodnju svjetlećeg streljiva, svjetlećih raketa i infracrvenih mamaca za zrakoplove (56, 94).

## 1. UVOD

Uran (U): atomski broj mu je 92, a atomska masa mu iznosi 238,02891. Najčešći izotopi uranija su  $U^{238}$  (146 neutrona) i  $U^{235}$  (143 neutrona). Uran je slabo radioaktivan, u prirodi se u malim količinama pojavljuje u tlu, stijenama i vodi, dok se u komercijalne svrhe dobiva iz ruda poput uranita. Poluvijek  $U^{238}$  je 4,47 milijardi godina, a  $U^{235}$  704 milijuna godina. U vojnoj industriji dobiva sve značajniju ulogu (56, 85, 95) gdje je glavna primjena u penetratorima visoke gustoće, u streljivu tipa PGU 14 koje se sastoji od osiromašenog uranija, legiranog s 1 – 2 % drugih elemenata značajkama visoke probojnosti oklopa. Pri visokoj udarnoj brzini, gustoća, tvrdoća i zapaljivost projektila omogućuju uništavanje snažno oklopljenih ciljeva (96, 97). U suprotnosti s raširenim mišljenjem, puno veću opasnost korištenja uranija predstavlja kemijsko otrovanje zbog uranijevog oksida, nego njegova radioaktivnost. Prema izvješću NATO saveza na području Hrvatske nije bilo uporabe streljiva sa osiromašenim uranom, ali je uporaba istog na području Crne Gore, Srbije, Kosova te Bosne i Hercegovine bila značajna (98, 99). Ukupna godišnja doza za stanovnike u Hrvatskoj iznosi 2-2,5 mSv godišnje, a doprinos zbog rada nuklearne elektrane Krško iznosi samo 0,001 - 0,01 mSv. Promjene u krvnoj slici se događaju nakon primljene doze od 0,5 Sv, prag smrtnosti je 1,5 Sv, dok se 100 % smrtnost bez obzira na liječenje javlja kod primljene doze od 8 Sv. Smrtonosna doza-  $LD_{50}$  iznosi 36 mg/kg (85). Količina u krvi iznosi 0,0014 - 0,0015 ng/ml, u urinu 0,0012 - 0,0016 ng/ml, u kosi 0,006 - 0,436  $\mu$ g/g, u jetri 0,003 ppm, a u mišićima 0,0009 ppm. Dnevni unos iznosi 0,001 – 0,002 mg. Ukupna masa elementa u 70 kg teškoj osobi iznosi 0,1 mg (61, 62, 85).

Vanadij (V): atomski broj 23, a atomska masa mu iznosi 50,9415. Najviše se koristi u proizvodnji legura. Esencijalan je za neke vrste, uključujući i čovjeka. Smrtonosna doza -  $LD_{50}$  iznosi 10 mg/kg (85, 100). Vanadij i njegovi spojevi iritiraju oči i pluća, a pare nestabilnih spojeva su jako toksične. Neki vanadijevi spojevi imaju mutagene efekte. Količina u serumu iznosi 0,015 - 0,106 ng/ml, u urinu 0,008 - 0,12 ng/ml, u kosi 0,005 - 0,134  $\mu$ g/g, u kostima 0,0035 ppm, u jetri 0,006 ppm, a u mišićima 0,02 ppm. Dnevno potrebna količina iznosi 0,04 mg. Kod akutnog otrovanja vanadijem dolazi do smrti uslijed depresije disanja kojoj prethodi paraliza udova i konvulzije (101). Izuzetno je značajan jer legiranjem s željezom i titanom čini izuzetno čvrste slitine koje se koriste u proizvodnji aviomotora i dijelova raketa (56).

Cink (Zn): atomski broj 30, atomska masa mu iznosi 65,409. Cink je amfoteran plavkastobijeli sjajni metal. Esencijalan je za sve vrste (102). Uglavnom se smatra da je niske



## 1. UVOD

toksičnosti, LD<sub>50</sub> iznosi 350 mg/kg. Metalni cink iritira ljudsku kožu, netoksičan je kao i većina njegovih spojeva, ali su se cinkove soli pokazale kao eksperimentalni karcinogeni (85). Kod blažih intoksikacija, najčešće pri zavarivanju cinkovim oksidom također se javlja „groznica metalnih isparavanja“, stanje nalik gripu koje nastaje 3-10 sati nakon ekspozicije. Ovo stanje je karakterizirano vrućicom, mialgijom i profuznim znojenjem, a uobičajeno traje do 48 sati (20). Koncentracija u serumu iznosi 420 – 710 ng/ml, u urinu 430 ng/ml, u kosi 144 µg/g, u kostima 75 – 170 ppm, a u jetri i mišićima 240 ppm. Dnevno potrebna količina iznosi 5 – 40 mg. Ukupna masa elementa u 70 kg teškoj osobi iznosi 2,3 g (61, 62, 85). Koristi se u kombinaciji sa bakrom (mjed) i za galvanizaciju željeza (56).

Metali i polumetali imaju multiple učinke na biološke procese, te mogućnost interakcija s raznim vrstama biomolekula (proteinima, lipidima, ugljikohidratima, enzimima, nukleinskim kiselinama i sl.). U osnovi, takve interakcije ovisne su o biološkoj vrsti same jedinice, te o odstranjenju ili dodavanju elektrona unutar atoma, što ima utjecaj na kemijsku aktivnost i sposobnost elementa da interferira s ciljnim odredištem u tkivu (ligandima). Posebno su značajne alkilacije (adicije) pojedinih elemenata (Hg, Pb i Sn) koje pospješuju njihovu lipofilnost, penetrantnost, akumulaciju i posljedičnu neurotoksičnost (103).

### 1.2. Biomonitoring

Biomonitoring u ljudi („humani biomonitoring“ – HBM) kao znanstvena tehnika omogućava procjenu izloženosti pojedinca štetnim čimbenicima iz okoliša te procjenu tjelesnog opterećenja štetnim čimbenicima mjerenjem pokazatelja – biomarkera. Čovjek je u svom životnom i radnom okolišu svakodnevno izložen utjecaju različitih kemijskih, fizikalnih, bioloških i socijalnih čimbenika, a onečišćenje tog istog okoliša povećava rizik za ljudsko zdravlje. Dakle, za razliku od evaluacije opterećenja u profesionalno izloženih, ovdje se radi o biomonitoringu opće populacije koji se u posljednje vrijeme sve više koristi (104).

Upravo „biološki markeri“ predstavljaju moćan alat u službi precizne procjene osobne izloženosti, ranog prepoznavanja okolišem uvjetovanih i profesionalnih bolesti, utvrđivanja osjetljivih skupina ljudi i boljeg poznavanja povezanosti doze i odgovora, posebice pri niskim dozama izloženosti. Humani biomonitoring daje vrijedne i precizne informacije o ukupnoj

## 1. UVOD

unutarnjoj izloženosti pojedinca čimbenicima iz okoliša, identificira potencijalne zdravstvene rizike iz različitih izvora i pomaže u utvrđivanju čimbenika s negativnim zdravstvenim učinkom u određenim populacijskim skupinama. Prednosti su u tome što omogućuje bolji uvid u dospjelu i prisutnu količinu kemijskih čimbenika iz okoliša u organizam čovjeka, utvrđuje okolišne rizike i služi za razvoj i provođenje mjera za smanjenje i sprječavanje izloženosti štetnim čimbenicima.

Također, utvrđivanje i najmanjih koncentracija različitih spojeva sada je uobičajena praksa u forenzičkoj i kliničkoj toksikologiji. Najčešće u slučajevima trovanja arsenom (As) ili talijem (Tl), pri utapanju određivanjem stroncija (Sr) ili dijagnostici poremećaja elemenata u tragovima (oligoelemenata) (Co, Cu, Se, Zn) u kliničkoj biologiji (105).

Biomonitoring se definira kao tehnika direktnog određivanja ljudske izloženosti na temelju otkrivanja elemenata u biološkim uzorcima (krv, urin, kosa, nokti, znoj, majčino mlijeko). Mnogo je vjerodostojniji i precizniji u određivanju ukupnog opterećenja od indirektnih procjena pomoću tzv. okolišnog modeliranja (engl. *Environmental Modeling*) na temelju određivanja koncentracija određenih štetnih čimbenika u tlu, vodi, zraku ili hrani (106 – 108).

Nove tehnike poput masene spektrometrije s plinskom kromatografijom (GC - MS), masene spektrometrije s tekućinskom kromatografijom (LC - MS), te masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP - MS), uz visoku osjetljivost i specifičnost, omogućavaju utvrđivanje vrlo niskih koncentracija različitih elemenata, lijekova ili njihovih metabolita u biološkim uzorcima (109). Stoga koncentracije teških metala u ljudskom tkivu treba određivati u krvi, urinu i kosi, i to najbolje ICP - MS metodom (110 – 112).

Definiranje i praćenje rizika bez biomonitoringa može voditi prema pogrešnim zaključcima i posljedičnim neprimjerenim interventnim mjerama. No, biomonitoring ima i svoja ograničenja, on daje samo trenutnu sliku opterećenja pojedinca koja je ovisna o karakteristikama kemijskog čimbenika iz okoliša i o metabolizmu osobe. Vrlo je važno istovremeno naglasiti da prisutnost određenog kemijskog čimbenika iz okoliša u organizmu ne uvjetuje nužno i samu bolest. Stoga su referentne vrijednosti statistički izvedene vrijednosti koje ukazuju na gornju granicu prethodne izloženosti određenom štetnom čimbeniku određenog pojedinca u određenom trenutku, što može biti korišteno u svrhu procjene prethodne izloženosti više pojedinaca ili populacijskih skupina. Obzirom na kontinuirane

## 1. UVOD

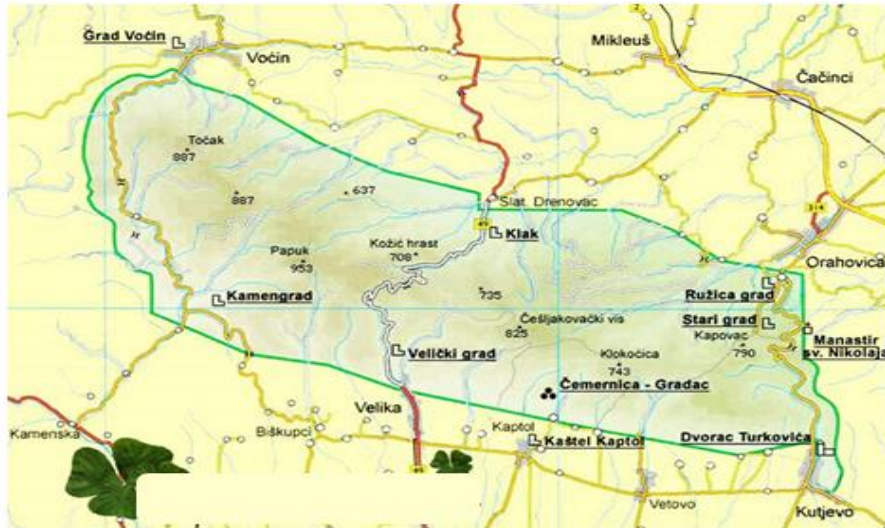
promjene okolišnih čimbenika, referentne vrijednosti su podložne promjenama. Sukladno svemu navedenome, prekoračenje referentnih vrijednosti ne znači nužno i povišen zdravstveni rizik, ali se isti, jednako tako, ne može sa sigurnošću isključiti ukoliko se utvrde vrijednosti ispod referentnih (113).

Kako odsutnost, tako i prisutnost pojedinih metala možemo povezati s određenim bolestima ili stanjima, kako kod ljudi, tako i kod divljih životinja koje nam služe za prehranu, poput povezanosti nerazjašnjene bolesti kod losova i razine kobalta, odnosno kadmija (114). Zbog sposobnosti da resorbira i akumulira različite metale, poput kadmija, bubrezi su prva meta oštećenja od strane teških metala, uzrokujući nefropatiju i različitu razinu oštećenja tubularne disfunkcije (proteinurije), poput stečenog Fanconi sindroma (115, 116). Jednako tako, koncentracije kadmija u krvi i urinu značajno su veće u bolesnika s Itai - itai sindromom, a neki provedeni eksperimenti pokazuju povezanost izloženosti kadmiju uz deficijenciju kalcija i trudnoću/laktaciju kao ključne etiološke faktore Itai - itai oboljenja (117, 118). Kadmij je također mogući potencijalni uzročnik sistemske upale s produženom neutrofilijom (119), a uslijed disbalansa kadmija primijećena su funkcionalna oštećenja na bubrezima, kao i demineralizacija kostiju na miševima (120, 121). Kao rezultat, pak, dugotrajne profesionalne izloženosti opisani su slučajevi kroničnog trovanja kadmijem (122), a neke osobe dugotrajno izložene utjecaju silicija sa povećanom koncentracijom u bubrezima imaju specifičnu nefropatiju koja se manifestira albuminurijom i hipertenzijom (123).

### 1.3. Park prirode Papuk

Odlukom Sabora RH, Park prirode Papuk osnovan je 28. travnja 1999. godine (124). Park prirode Papuk obuhvaća prostorno najveći dio planine Papuk, te djelomično Krndije generalnog pružanja SZ - JI. Prostire se na površini od 336 km<sup>2</sup> (33.600 ha) i obuhvaća dijelove Virovitičko - podravske i Požeško - slavonske županije. Zakon o zaštiti definira Park prirode kao prostrano prirodno ili dijelom kultivirano područje kopna i/ili mora velike bioraznolikosti i/ili georaznolikosti, s vrijednim ekološkim obilježjima, naglašenim krajobraznim i kulturno - povijesnim vrijednostima (125).

## 1. UVOD



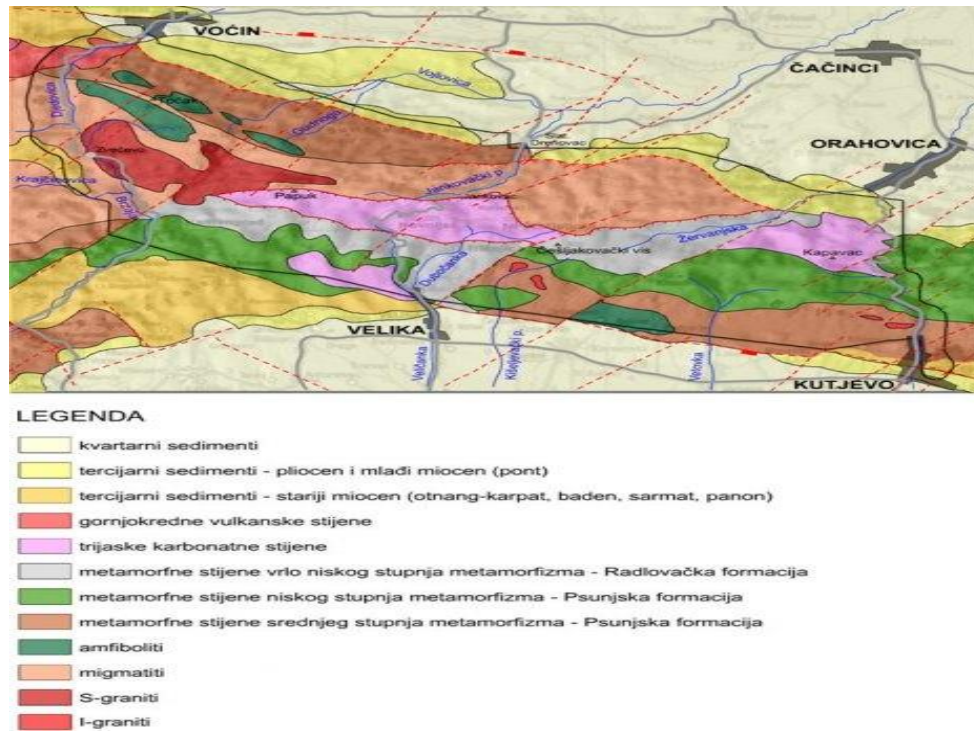
Slika 1.2. Područje Parka prirode Papuk

Tako je na području Parka prirode Papuk zabranjeno onečišćavanje zraka, tla i vode, te izvornih vrijednosti krša, a osobito odlaganje svih vrsta otpada (komunalnog, građevinskog, tehnološkog, opasnog i dr.), sve vrste emisija tvari i energije (buka, zračenje, toplina, jaka svjetlost), te mikrobiološko onečišćenje, kao i sve vrste onečišćenja izvorišta i vodotoka, posebice unutar vodozaštitnih područja koja se koriste za vodoopskrbu (126).

Parkom prirode upravlja Ustanova koju je osnovala Vlada Republike Hrvatske Uredbom o osnivanju Javne ustanove Park prirode Papuk, a u izravnoj je nadležnosti Ministarstva zaštite okoliša i prirode, sada Ministarstva energetike i održivog razvoja (127).

Geološka građa područja Papuka obilježena je velikom raznolikošću. Na tektonski izdignuta područja Slavonskih planina djelovali su tijekom kvartara vanjski čimbenici oblikovanja reljefa. Papuk sadrži formacije stijena izuzetnog geološkog interesa, koje su stare i preko 600 milijuna godina, što ih čini jednim od najstarijih stijena u Hrvatskoj (128). Tako se Papuk, osim geološkom tj. petrografskom, odlikuje i velikom geomorfološkom raznolikošću. Posebnu vrijednost geomorfološkoj raznolikosti daju upravo značajke krškog reljefa, netipičnog za ova područja (129 – 131). Navedene značajke nekada mogu uvjetovati opstanak biljnog i životinjskog svijeta oštećenjem imunološkog sustava, ovisno o odgovarajućoj količini različitih elemenata koje inače nalazimo u tragovima (132).

## 1. UVOD



Slika 1.3. Pregledna geološka karta PP Papuk (129)

Na području današnjeg Parka prirode Papuk i općenito na Psunju i Papuku u prošlosti su provedena brojna istraživanja, pa je tako poznato da su za potrebe građevinarstva bili otvoreni kamenolomi granita, granitgnajsa, amfibolita, gabra, ortognajsa, grafitita, pegmatita, kvarca, hematita, bakra, pirita, azbesta i škrljavca. Višegodišnja intenzivna istraživanja sedimentnih pojava urana nisu dala pozitivne rezultate u smislu komercijalne isplativosti. Najznačajnije pojave nađene su u potocima Kaptol, Cipalovac i Ninkovac. U aluvionima brojnih potoka nađene su značajnije količine zlata, šelita, monacita, rutila i cirkona. Provedena su i ispitivanja geokemijske distribucije Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn u težnji pronalaženja primarnih hidrotermalnih pojava (133). Uglavnom, sve komercijalne aktivnosti, uključujući iskorištavanje vode, drva, kamena i slično prestale su proglašenjem Parka prirode. Osim određene prisutnosti i „aktivnosti“ (radioaktivnosti) urana koji je pronađen na području istočnog dijela Papuka i za kojega se smatra da je epigenetskog porijekla (134), ništa nije upućivalo na moguću prisutnost bilo kakve kontaminacije metalima (i bilo kojih drugih kontaminanata), budući da na tom području gotovo nikada nije bilo stalno naseljenih ljudi, nije bilo prisutne industrije niti ozbiljnijeg prometa.

U Parku prirode Papuk provedene su analize sirove (neprerađene) i prerađene vode iz javnih vodovoda, te analize voda iz prirodnih vodotokova s tog područja. Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (135), svi nalazi ukazivali su na zdravstveno ispravnu

## 1. UVOD

vodu. Analizirana je i kamena (silosna) sol protiv poledice uzorkovana od Hrvatskih cesta, nadcestarija Virovitica, Slatina i Orahovica na: arsen (As), kadmij (Cd), bakar (Cu), živu (Hg) i olovo (Pb). Vrijednosti su uspoređivane sa MDK za kuhinjsku sol i utvrđene su jedino nešto povišene vrijednosti bakra (136).

## 2. HIPOTEZA

### 2. HIPOTEZA

Na području Parka prirode Papuk prisutno je opterećenje određenim metalima što može utjecati na kvalitetu okoliša, tj. vode, zemlje i samoniklog bilja, posljedično na dužinu i kvalitetu života divljih životinja koje se tamo nalaze, s potencijalnom ugrozom zdravlja ljudi koji žive na njegovim rubnim dijelovima.

### 3. CILJ ISTRAŽIVANJA

### 3. CILJ ISTRAŽIVANJA

Opći cilj istraživanja je ispitati prisutnost i koncentraciju teških metala (Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mg, Ni, Pb, Sb, Sr, U, V, Zn) u okolišu Parka prirode Papuk te opterećenje metalima stanovnika koji žive na rubnim dijelovima Parka.

Specifični ciljevi istraživanja bili su:

1. ispitati koncentracije, odnosno opterećenje teških metala u okolišnim uzorcima, tj. tlu, vodi i samoniklom bilju (maslačak) na području Parka prirode Papuk,
2. ispitati koncentracije teških metala u mišićnom tkivu i iznutricama (bubreg i jetra) divljači s područja Parka prirode,
3. ispitati izloženost stanovnika rubnih dijelova Parka prirode Papuk teškim metalima humanim monitoringom, odnosno putem izuzimanja uzoraka urina, seruma i kose,
4. ispitati postoji li razlika u opterećenju teškim metalima kod ljudi s obzirom na konzumaciju mesa divljači s područja Parka prirode, te s obzirom na eventualnu profesionalnu izloženost, navike (pušenje, konzumacija alkohola) i prijašnji ili sadašnji kontakt s oružjem i streljivom,
5. predložiti osnovu za određivanje maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) teških metala u divljači kao nadopuna zakonodavstvu, nakon povezivanja s rezultatima već provedenih istraživanja,
6. predložiti raspone vrijednosti metala u okviru uspostavljanja referentnih vrijednosti metala za cijelu Republiku Hrvatsku.



#### 4. ISPITANICI I METODE

##### 4.1. Ustroj studije

U istraživanju je korištena metoda presjeka ili prevalencije (engl. *Cross - sectional*) koja se koristi za utvrđivanje sadašnje izloženosti nekim utjecajima iz okoliša i prevalencije zdravstvenih tegoba u određenim ispitivanim populacijskim skupinama (137). Ovakav tip istraživanja inače se najčešće koristi za potrebe istraživanja kroničnih bolesti i može se provesti u kratkom vremenskom razdoblju kada se istovremeno proučavaju izloženost i mogući ishod za svakog ispitanika (138, 139). Podaci se prikupljaju uz pomoć upitnika i primjerenih dijagnostičkih testova pri čemu treba paziti, kao i kod drugih epidemioloških metoda, na moguća odstupanja s obzirom na neodgovarajući odabir ispitanika ili neodgovarajuće prikupljanje podataka (140).

Ovo istraživanje sadrži ujedno i elemente ekološke studije jer povezuje rezultate analiza vode, tla i samoniklog bilja (maslačka) te bioloških uzoraka humanog biomonitoringa (krv, urin i kosa), kao i trenutni zdravstveni status ispitanika s izloženošću eventualnim posljedicama uslijed njihovih zanimanja, prehrambenih navika, konzumacije mesa divljači, kao i prijašnjeg ili sadašnjeg kontakta s oružjem i/ili streljivom.

Prednost metode presjeka, dakle, relativna je kratkoća trajanja i njena ekonomičnost s obzirom na inače vrlo visoke troškove analitičke metode koja se najčešće koristi (141).

##### 4.2. Ispitanici

U ovom istraživanju ispitanici su bile osobe koje su slučajnim odabirom izabrane iz kartoteke njihovih liječnika obiteljske medicine. Prema svojim karakteristikama koje su se odnosile na učestali kontakt sa oružjem i/ili streljivom, kao i učestalo konzumiranje mesa divljači razvrstani su u dvije skupine.

- Jedna skupina obuhvatila je one ispitanike koji povremeno, odnosno svakodnevno dolaze u kontakt sa oružjem i streljivom zbog njihovih hobija, kao što je lov i koji konzumiraju meso divljači prosječno najmanje jednom mjesečno ili češće.

#### 4. ISPITANICI I METODE

- U drugu skupinu svrstani su svi ostali koji, dakle, nemaju kontakt sa oružjem i streljivom, te koji ne konzumiraju meso divljači uopće ili svega nekoliko puta godišnje.

Park prirode Papuk, inače, obuhvaća prostorno najveći dio planine Papuk, te djelomično Krndije, a nalazi se administrativno na području Požeško - slavonske i Virovitičko - podravske županije. Općine i gradovi koje se nalaze na području Parka prirode Papuk su: Kaptol, Velika, Brestovac i grad Kutjevo iz Požeško - slavonske, te općine Voćin i Čačinci, kao i grad Orahovica s područja Virovitičko - podravske županije. Unutar Parka prirode nalaze se brojna područja koja imaju veći stupanj zaštićenosti nego ostali dijelovi parka. Status posebno zaštićenih područja dobili su zbog svojih neuobičajenih značajki koje ih manifestiraju kao jedinstvene u području, regiji, zemlji ili čak i šire. Posebno zaštićena područja su: geološki spomenik prirode Rupnica, park šuma Jankovac, posebni rezervat šumske vegetacije Sekulinačke planine, spomenik prirode Dva hrasta, spomenik prirode Stanište tise, posebni floristički rezervat Pliš – Mališčak – Turjak – Lapjak. Područje Parka prirode predstavlja geološki najraznolikije područje u ovom dijelu Republike Hrvatske (142).

Terenski dio istraživanja proveden je tijekom siječnja, veljače i ožujka 2018. godine na području općina Voćin i Čačinci koje pripadaju Virovitičko - podravskoj županiji, te općine Velika s područja Požeško - slavonske županije. Naime, na samom području Parka prirode Papuk nema stalno nastanjenih ljudi, osim povremenih izletnika, pa su kao ispitanici uzete osobe koje žive na njegovim rubnim dijelovima, te su na taj način u određenom kontaktu sa istraživanjem, netaknutim područjem Parka prirode.

Prilikom provedbe istraživanja poštivana su etička načela u skladu s preporukama Etičkog povjerenstva za istraživanja Medicinskog fakulteta u Osijeku. Nakon upoznavanja s istraživanjem svaki ispitanik je svojevolumno i bez prisile potpisao izjavu o pristanku sudjelovanja, te je ispunio anketni upitnik.

#### 4.3. Anketni upitnik

Sa svakim ispitanikom proveden je intervju s ciljanom anketom o osnovnim demografskim pokazateljima i navikama te mogućim izloženostima metalima i metaloidima. Upitnik se sastojao od 18 pitanja, od čega su 16 bila zatvorenog tipa s ponuđenim odgovorima na

#### 4. ISPITANICI I METODE

zaokruživanje, te 2 otvorenog tipa koja su se odnosila na dob i popis dijagnoza iz liječničkog kartona unutar posljednjih 10 godina.

Od demografskih karakteristika ispitanika zabilježeni su njihov spol, dob i mjesto stanovanja. Prikupljeni su podaci o podrijetlu vode koju koriste za piće, te o njihovim navikama s obzirom na pušenje i konzumaciju alkoholnih pića, kao i učestalost konzumacije divljači. Od mogućih mehanizama nastanka opterećenja metalima, ispitano je eventualno stanovanje u blizini mogućih izvora opterećenja, moguća profesionalna izloženost metalima, pesticidima i fosilnim gorivima, postojanje amalgamskih zubnih plombi i bojanje kose umjetnim bojama. Prikupljeni su podaci o sudjelovanju u Domovinskom ratu i eventualnom ranjavanju, te podaci o mogućem kontaktu s oružjem i streljivom, kao i vrstom korištenog streljiva zbog hobija.

U suradnji s obiteljskim liječnicima, svakom pojedinom ispitaniku pridružen je i popis dijagnoza iz njegova zdravstvenog kartona, kojim je olakšano utvrđivanje povezanosti opterećenja metalima i određenih zdravstvenih problema.

Anketni upitnik prikazan je kao Prilog 1.

#### 4.4. Prikupljanje, obrada i priprema uzoraka ispitanika

U ovom istraživanju određivali su se sljedeći metali: aluminij (Al), arsen (As), bor (B), barij (Ba), kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), željezo (Fe), živa (Hg), litij (Li), magnezij (Mg), nikal (Ni), olovo (Pb), antimon (Sb), stroncij (Sr), uran (U), vanadij (V), cink (Zn).

Svaki ispitanik je, nakon što je ispunio i predao upitnik medicinski educiranom djelatniku, sanitarno/laboratorijskom tehničaru, priložio uzorak prvog jutarnjeg urina u polietilenskim kontejnerima za urin (urin set s poklopcem od 55 ml, plastika Močan, Samobor, Hrvatska).

Uzorak kose (cca. 1 cm širine i 3 cm dužine) uzet je sa zatiljka, neposredno uz tjeme, pomoću škara od nehrđajućeg čelika, te pohranjen u polietilensku vrećicu. Ukoliko je kosa ispitanika bila vrlo kratka, kombinirano je nekoliko rezova s istog područja.

#### 4. ISPITANICI I METODE

Svakom ispitaniku izvađena je jedna epruveta pune krvi od najmanje 3 mL, iz koje je naknadno centrifugiranjem izdvojen serum. Krv je ispitanicima educirani laboratorijski tehničar vadio pomoću igala (*Vacurette Blood Collection Needle*, 38x0,9 mm, Greiner Bio-One, Kremsmünster, Austrija) i epruveta za oduzimanje uzoraka (*Vacurette Serum Gel Tube* 3,5 mL, Greiner Bio-One, Kremsmünster, Austrija). Uzorci su potom u laboratoriju Zavoda za javno zdravstvo Virovitičko - podravske županije centrifugirani, nakon čega je supernatant prebačen u krioeprove (*Cryotube*, 3810X, 1,5 mL, Eppendorf Geratebau, Hamburg, Njemačka), te pohranjen na temperaturi od -70° C. Prikupljeni biološki uzorci kasnije su proslijeđeni u prijenosnom hladnjaku dubokog zamrzavanja u hladnjak prostorija Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Dr. Andrija Štampar u Zagreb gdje su po završetku svake etape prikupljanja najprije pripremljeni, a potom i analizirani na prethodno navedene teške metale u laboratoriju za ICP - MS analizu.

Ukupno je uzeto i analizirano po sto i jedan uzorak krvi, urina i kose od svakog ispitanika koji je sudjelovao u istraživanju. Prema teritorijalnoj raspodjeli, ispitanici su bili raspoređeni na sljedeći način:

- 35 ispitanika s područja općine Voćin iz Virovitičko - podravske županije (područje uz zapadni rub Parka prirode)
- 44 ispitanika s područja općine Čačinci iz Virovitičko - podravske županije (područje uz sjeverni rub Parka prirode)
- 22 ispitanika s područja općine Velika iz Požeško - slavonske županije (područje uz južni rub Parka prirode)

Prilikom obrade uzoraka seruma i urina, nakon odmrzavanja istih, u kivete je dodano 10 mL 1%-tne dušične kiseline i 0,5 mL uzorka. Uzorci kose oprani su u destiliranoj vodi, namočeni sat vremena u aceton, isprani deioniziranom vodom deset puta i sušeni na filter papiru na zraku 24 sata. Nakon rezanja na komadiće veličine jedan centimetar škarama od nehrđajućeg čelika, u 0,1 g uzorka dodano je 1 mL 65%-tne dušične kiseline. Nakon dvosatnog namakanja, uzorak je stavljen na spaljivanje u mikrovalnu pećnicu sukladno u nastavku navedenim uvjetima. Nakon spaljivanja i hlađenja, uzorak je kvantitativno prenesen u kivetu automatskog uzorkivača i razrijeđen vodom na volumen od 12 mL, nakon čega je slijedio postupak određivanja elemenata tehnikom ICP - MS.

## 4. ISPITANICI I METODE

### 4.5. Prikupljanje, obrada i priprema uzoraka divljači

Uzorci divljih životinja obuhvatili su mišićno tkivo i jestive iznutrice (bubreg i jetru) od divljih svinja i jelenske, odnosno srneće divljači, uz napomenu da se većinom radilo o uzorcima od divljih svinja, jer su svega četiri uzorka uzeta od običnog jelena. Uzorci su se uzimali samo od divljači koja je odstrijeljena na širem području Parka prirode Papuk, što znači samo od lovoovlaštenika (lovačkih udruga i šumarija Hrvatskih šuma) koje imaju koncesiju za lov na tom, navedenom području. To su sljedeći lovoovlaštenici sa pripadajućim državnim lovištima:

1. Zapadni dio PP Papuk; UŠP Našice Šumarija Voćin na lovištu X/9 Šumarija Voćin sa lokacijama uzorkovanja:
  - Papuk/Kuzma
  - Jovanovica
  - Lisičine
  - Kuzma
2. Zapadni dio PP Papuk; LU „Jelen“ Voćin na lovištu X/12 sa lokacijama uzorkovanja:
  - Hum
  - Humić/Klenovice
3. Središnji i sjeverni dio PP Papuk; LU „Jelen“ Jankovac na lovištu X/4 Jankovac sa lokacijom uzorkovanja:
  - Jankovac
4. Južni dio PP Papuk; UŠP Požega Šumarija Kamenska na lovištu XI/25 Šumarija Kamenska sa lokacijama uzorkovanja:
  - Zvečevo/Brezova voda
  - Zvečevo/Debeljak
  - Zvečevo/Velinca
  - Zvečevo/Naredci
  - Zvečevo/Bogdaška kosa

Ukupno su analizirane 52 jedinke, od koje je uzet po jedan uzorak mišića, bubrega i jetre. Tako je s područja zapadnog dijela Parka prirode (HŠ Šumarija Voćin i LU Jelen Voćin) ukupno prikupljeno po 17 uzoraka mišića, bubrega i jetre, s područja središnjeg i sjevernog dijela (LU Jelen Jankovac) po 10 uzoraka, te s južnog područja (HŠ Šumarija Kamenska) po 25 uzoraka.

#### 4. ISPITANICI I METODE

Nakon što je divlja životinja odstrijeljena, na licu mjesta je provedeno uzimanje uzoraka mišićnog tkiva, jetre i bubrega, veličine 10 cm promjera, od svake životinje. Uzorci su, svaki posebno, stavljeni u PVC vrećice za zamrzavanje, te su odmah isti dan transportirani do prostorija Djelatnosti za zdravstvenu ekologiju Zavoda za javno zdravstvo Sveti Rok Virovitičko - podravske županije u Virovitici, gdje su zamrzavani i pohranjeni u ledenicu na -30° C. Kod uzimanja uzoraka mišićnog tkiva pazilo se da se ne uzima uzorak mišića koji je eventualno oštećen streljivom prilikom odstrjela (tzv. strijelni kanal), već je uziman sa udaljenog mjesta na tijelu životinje. Svaki uzeti uzorak propisno je jednoznačno obilježen, te je ispunjena tablica sa relevantnim podacima o vrsti, spolu i dobi životinje, datumu uzimanja uzorka, te lokaciji provedenog lova. Uzorci su prikupljeni na ranije navedenim lokacijama državnih lovišta s područja Virovitičko - podravske i Požeško - slavonske županije tijekom mjeseca prosinca 2017. i siječnja 2018. godine.

Nakon što su prikupljeni svi predviđeni i planirani uzorci, isti su transportirani u prijenosnom hladnjaku poštujući preporuke tzv. hladnog lanca na Službu za zdravstvenu ekologiju Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Dr. Andrija Štampar u Zagrebgdje su najprije pripremljeni za analizu, a potom i analizirani na prethodno navedene teške metale u laboratoriju za ICP - MS analizu.

Priprema uzoraka na homogenizaciju je bila takva da se svaki uzorak organske tvari za potrebe određivanja teških metala razgradio uz koncentriranu nitratnu kiselinu ( $\text{HNO}_3$ ) i vodikov peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) u uređaju za mikrovalnu razgradnju. U postupku pripreme, prema validiranom protokolu predviđeno je za oko 1,0 g uzorka, 5 mL  $\text{HNO}_3$  i 0,5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tako pripremljeni uzorak podvrgao se prema predviđenom programu snazi mikrovalova u zatvorenom sustavu pod kontroliranim uvjetima prema sljedećim postavkama: limit snage 1400 W; limit tlaka 80 bara; vrijeme digestije 20 min (rampa 10 min; vrijeme držanja 10 min; vrijeme hlađenja 20 min). Nakon završetka programa digestije, uzorak se ohladio, prebacio u odmjernutikvicu od 50 mL i nadopunio do oznake demineraliziranom vodom. Kao takav bio je pripremljen za identifikaciju i kvantifikaciju teških metala i metaloida.

Zapisnik o vrsti uzoraka divljači i lokaciji uzorkovanja prikazan je kao Prilog 2.

#### 4. ISPITANICI I METODE

##### 4.6. Prikupljanje, obrada i priprema uzoraka nežive prirode (voda, tlo i maslačak)

Istraživanje je obuhvatilo čitavo područje Parka prirode Papuk tako što su se uzorci nežive prirode; tla, vode i samoniklog bilja (maslačak) uzimali sa rubnih dijelova na sjevernoj, južnoj, zapadnoj i istočnoj strani Parka prirode, te još i sa njegovog središnjeg dijela. Na takav način obuhvaćen je cijeli Park prirode s obzirom na područja uzimanja okolišnih uzoraka, te je tako ukupno uzorkovan 21 uzorak vode i po 31 uzorak tla i maslačka; dakle sveukupno 83 uzoraka nežive prirode. Svaki pojedinačni uzorak uveden je u zapisnik u kojemu su naznačene koordinate lokacije uzorkovanja.

S područja središnjeg dijela Parka prirode kojemu pripada Jankovac i okolica uzeta su 4 uzorka vode, 6 uzoraka tla i 6 uzoraka maslačka; ukupno 16 uzoraka nežive prirode.

Sa sjeverne strane kojemu pripada područje Slatinskog Drenovca i okolice uzeto je 5 uzoraka vode, 12 uzoraka tla i 5 uzoraka maslačka; ukupno 22 uzorka.

Sa južne strane, područje oko Velike i Leštata, uzeto je 6 uzoraka vode, 4 uzorka tla i 10 uzoraka maslačka; ukupno 20 uzoraka.

Sa zapadne strane, područje Voćina i okolice (Rupnica), uzeta su 3 uzorka vode, 4 uzorka tla i 5 uzoraka maslačka, ukupno 12 uzoraka.

Sa istočne strane, područje oko Orahovice i Tisovca, uzeta su 3 uzorka vode, 5 uzoraka tla i 5 uzoraka maslačka; ukupno 13 uzoraka.

Uzorci vode iz vodotoka za određivanje teških metala uzimani su u čistu plastičnu bocu od 250 mL koja se najprije isplahnula uzorkom vode i konzervirala s 1,25 mL koncentriranom nitratnom kiselinom ( $\text{HNO}_3$ ). Za određivanje žive postupak se razlikovao utoliko što se koristila čista staklena boca od 100 mL koja se je također isplahnula uzorkom vode i konzervirala s 0,5 mL koncentriranom  $\text{HNO}_3$ . Nakon toga, na bocu se stavila oznaka uzorka, te su se svi potrebni podaci upisali u zapisnik o uzimanju uzorka: vrsta uzorka, mjesto i vrijeme uzimanja uzorka, koordinate očitane GPS-om, te što se traži u analizi.

Nakon uzimanja uzoraka vode iz vodotoka, uzorci su se pohranili u rashladni prijenosni hladnjak na temperaturi od  $+6(\pm 2)^\circ \text{C}$  i dostavili u laboratorij na ispitivanje. Prilikom transporta pazilo se i spriječilo eventualno naginjanje i izlijevanje uzoraka iz ambalaže.

#### 4. ISPITANICI I METODE

Uzorci su cijelo vrijeme od trenutka uzorkovanja do dostave na laboratorijsko ispitivanje bili u rashlađenom stanju.

Pribor, oprema i kemikalije koji su korišteni:

1. staklena boca od 100 mL s navojem/brušenim čepom
2. plastična boca od 250 mL s navojem
3. koncentrirana nitratna kiselina (HNO<sub>3</sub>)
4. pipeta od 2 mL ili 5 mL

Uzorci tla uzimani su tako što se je gornji, površinski sloj tla, kao i lišća, trave ili grančica uklonio. Odabralo se jedno mjesto za uzimanje uzorka tla površine 1 m<sup>2</sup> na kojemu se označilo 5 točaka; u svakom uglu četverokuta i njegovom središtu. Sondom za uzimanje uzorka tla se vrtnjom sonde uzeo uzorak na dubini od 5 do 60 cm iz odabranih točaka, te se je napravio jedan uzorak približne mase od 1 kg. Uzorak se potom stavio u sterilnu vrećicu, homogenizirao i čvrsto zatvorio, te označio na odgovarajući i razumljiv način. Svi potrebni podaci upisali su se u zapisnik o uzimanju uzorka: vrsta uzorka, mjesto i vrijeme uzimanja uzorka, koordinate očitane GPS-om, te što se traži u analizi.

Nakon uzimanja uzorka tla, uzorci su se pohranili u rashladni prijenosni hladnjak na temperaturi od +6(±2)° C i dostavili u laboratorij na ispitivanje. Uzorci su od trenutka uzimanja do dostave na laboratorijsko ispitivanje bili u rashlađenom stanju. Poštivalo se pravilo da temperatura uzorka ne bude viša od +36° C.

Pribor, oprema i kemikalije koji su korišteni:

1. sonda za uzimanje uzorka tla
2. štihača/lopata
3. sterilne vrećice 400 mL
4. lateks rukavice

Uzorci maslačka uzimani su tako što se je odabralo mjesto na tlu za uzimanje uzorka veličine 1 m<sup>2</sup> koje se podijelilo na 4 točke. Nožem su se odrezali listovi i cvijet maslačka, te stavili u PVC vrećicu. Količina jednog uzorka svježeg maslačka kojeg je nekada činilo i nekoliko grmića bila je tolika da se kasnije dobilo 10 – 20 g osušenog uzorka. Uzorak maslačka (jedan ili više grmića) s jedne točke činio je jedan uzorak koji se je označio na odgovarajući i razumljiv način. Svi potrebni podaci upisali su se u zapisnik o uzimanju uzorka: vrsta uzorka, mjesto i vrijeme uzimanja uzorka, koordinate očitane GPS-om, te što se traži u analizi.



#### 4. ISPITANICI I METODE

Vrećice s uzorcima maslačka odlagale su se u kutiju/kašetu i transportirale na vanjskoj temperaturi u laboratorij.

Uzorci maslačka u laboratoriju su se izvadili iz vrećice i usitnili nožem ili u homogenizatoru. Usitnjeni maslaček se potom prenio u staklenu petrijevku ili neku drugu odgovarajuću posudu, raširio po cijeloj površini i ostavio sušiti na +40° C do konstantne mase. Osušeni uzorak mase oko 15 – 20 g se prenio u bočicu (npr. sterilnu bočicu za urin) i poslao u laboratorij za određivanje metala ICP - MS metodom.

Pribor, oprema i kemikalije koji su korišteni:

1. nož
2. vrećice za zamrzivač 5 L
3. lateks rukavice
4. homogenizator ili nož za usitnjavanje
5. staklene Petrijevke
5. sušionik na 40° C
6. bočica za suhi uzorak (npr. sterilna plastična bočica za urin)

#### 4.7. Princip metode

Metoda se temelji na induktivno spregnutoj plazmi (engl. *ICP-Inductively Coupled Plasma*) pomoću koje dolazi do procesa proizvodnje iona, te spektrometrije masa (engl. *MS-Mass Spectrometry*) pomoću koje se detektiraju i identificiraju ioni, tj. atomi i molekule (143, 144).

Uzorak se uvodi u instrument, prevodi se zatim u aerosol, te zagrijava na 8.000° C u plazmi argona. Slijedi uparavanje i proces kidanja molekulskih veza, pri čemu nastaju ionizirani atomi (ioni) koji prolaze iz plazme u spektrometar masa i razdvajaju se temeljem odnosa masa/naboj, što je osnova njihove detekcije i identifikacije (109 – 112).

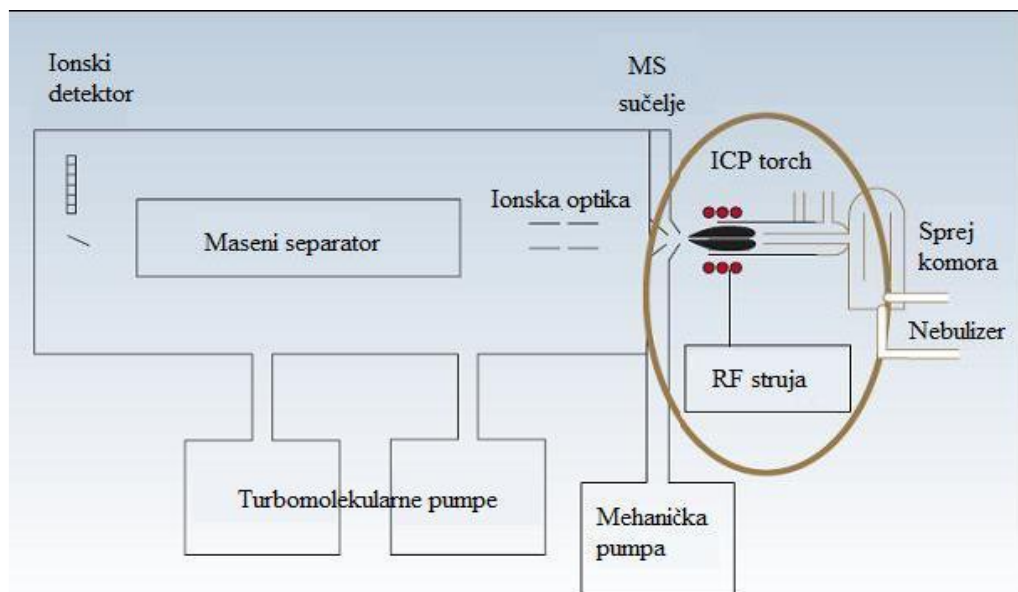
Nakon što je uzorak uveden u instrument pomoću automatskog uzorkivača, te preveden u fini aerosol pomoću nebulizera (raspršivača), isti se pomoću plina argona usmjerava prema plazmi. Plazma, iako se sastoji od ioniziranih atoma, zadržava elektronski neutralitet. Ista se pomoću visokofrekventne struje od 1.000 – 1.200 W zagrijava na 6.000 – 10.000 K, čime se podržava ionizacija u njoj, te usmjerava kroz tzv. *torch* koji se sastoji od tri koncentrično postavljena cilindra (kolone). Vanjska i središnja kolona su kvarcne, dok je unutarnja

#### 4. ISPITANICI I METODE

napravljena od inertnog aluminij oksida. Argon koji formira plinski protok plazme (engl. *plasma gas*) se kreće 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 sprječava topljenje kolone i nakupljanje soli. Konačno u centralnoj (unutarnjoj, injekcijskoj) koloni s najmanjim dijametrom, aerosol uzorka se prenosi putem magličastog protoka (engl. *nebulizer gas*) i pomoću visoke temperature raspršuje, isparava, razdvaja na atome (atomizira) i konačno ione (ionizira).

Obzirom da ICP radi na atmosferski tlak, a MS zahtijeva vakuum, to se prevladava sučeljem tj. prijelazno-spojnim dijelom (engl. *interface*) koji se sastoji od dva cilindra, prvog koji skuplja (engl. *sampler*) i drugog koji obire (engl. *skimmer*), pomoću kojega se uzorak s plinovima pod atmosferskim tlakom prevode u vakuum, uz minimalni utjecaj na sam uzorak. Nakon prolaska kroz interfazni dio, pomoću elektrostatskih leća i ionske optike, ioni se razdvajaju na temelju njihovih masa/naboj omjera. Tri su osnovna načina razdvajanja u MS sustavima: kvadripolarni, magnetski i na temelju vremena leta. Sukladno tome, razlikujemo i tri različite vrste masenih spektrometara. Na kvadripolarnom sustavu bazira se većina ICP - MS aparata. Sastoji se od dva paralelna cilindra u kojima se u električnom polju, nastalom na temelju visokih voltaža, razdvajaju ioni. Pojedine vrste ICP - MS sustava koriste magnetski visoko rezolutni analizator, u kojemu se na temelju magnetskog polja skreću ioni različitih masa. U tzv. TOF (engl. *time of flight*) MS-u elektrostatski puls primjenjuje se istovremeno na sve ione, čime se postiže ubrzanje njihova kretanja. Lakši ioni postižu veće brzine, te ranije dostižu detektor, nego ioni težih elemenata, na temelju čega se određuju njihovi masa/naboj omjeri.

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



Slika 4.1. Shematski prikaz ICP-MS-a  
(ilustrirala Matijana Jergović, preuzeto s dopuštenjem autora)

##### 4.7.1. Aparatura

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

##### 4.7.2. Reagensi

- aceton, *pro analysi*, Kemika d.d. Zagreb
- deionizirana voda, 27 MV, Milli-Q System, Millipore, USA
- 65%-tna dušična kiselina (HNO<sub>3</sub>), ultraapur, Merck KGaA, Darmstadt

##### 4.7.3. Uvjeti rada

Uvjeti na pećnici za mikrovalno spaljivanje uzoraka: 5 min 250 W; 5 min 400 W; 5 min 500 W; 10 min ventiliranje.

Uvjeti na ICP-MS-u: napon struje (RF) 1.050 W; argon, >99,99 % (Messer, Sulzbach, Njemačka).

#### 4. ISPITANICI I METODE

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 (između središnje i indukcijske kolone) – brzina 1.20 L/min.
3. faza protoka plina argona – tzv. magličasti ili rashladni (engl. *nebulizer*) protok kroz indukcijsku kolonu – brzina 0.88 L/min.

##### 4.7.4. Kalibracija i validacija

Instrument je kalibriran nakon svakog 12-og 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 Tulln (*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 itd, uklanjane su u dinamičkoj reakcijskoj komori (*Dynamic Reaction Cell – DRC*) instrumenta uz pomoć reaktivnog plina metana (CH<sub>4</sub>).

##### 4.8. Statistička obrada podataka

Podaci dobiveni analizom bioloških uzoraka, kao i uzoraka nežive prirode, te podaci dobiveni anketnim upitnicima obrađeni su metodama deskriptivne statistike, a zbog bolje preglednosti prikazani su tablično i grafički Box and Whiskers dijagramima.

Za opis rezultata koristila se aritmetička sredina, standardno odstupanje, median, minimum, maximum i interval pouzdanosti. Ovisno o distribuciji dobivenih vrijednosti koristili su se parametrijski, odnosno neparametrijski testovi (Kruskal Wallis, Mann Whitney). Korištena je također multivarijantna metoda Klaster analize.

Rezultati su obrađeni u programu Statistica 7.1.

## 5. REZULTATI

### 5. REZULTATI

#### 5.1. Demografske osobine ispitanika

Ukupno je u istraživanju sudjelovao 101 ispitanik, od kojih 56 muškaraca (55,4 %) i 45 žena (44,6 %). Svi su pristali ispuniti upitnik, te im je uzet uzorak kose, urina i seruma. Prosječna dob svih ispitanika bila je 54,7 godina (raspon 20,0 – 88,0), s tim da je prosječna dob muškaraca bila nešto veća od žena; 55,9 godina kod muških (raspon 27,0 – 81,0), a kod žena 54,3 godine (raspon 20,0 – 88,0).

Prema dobnim skupinama najviše ispitanika bilo je u oba spola u dobnoj skupini 51 – 60 godina (ukupno 32 ispitanika, 17 muškaraca i 15 žena), te u dobnoj skupini 61 – 70 godina (23 ispitanika, 14 muškaraca i 9 žena). U navedene dvije dobne skupine 51 – 70 godina bilo je preko polovice od ukupnog broja ispitanika ili 54,5 %. Najviše ispitanika, po četvero, bilo je u dobi od 68 godina kod muškaraca, te u dobi od 45 godina kod žena.

Tablica 5.1. Raspodjela ispitanika po dobnim skupinama i spolu

Dobne skupine (N)	Godine života MUŠKARCI (N)	Godine života ŽENE (N)
11 - 20 (1)	-	20
21 - 30 (2)	27, 28	-
31 - 40 (12)	31, 34 (2), 35, 36, 37	31, 32 (2), 35, 38 (2)
41 - 50 (18)	41, 43 (2), 44, 46 (2), 47, 48, 50 (2)	41, 42, <b>45 (4)</b> , 49 (2)
51 - 60 (32)	52 (3), 53 (2), 55, 56 (2), 57 (3), 58 (2), 59 (3), 60	51 (2), 52 (3), 53, 54 (2), 55, 56, 57 (2), 58 (2), 60
61 - 70 (23)	61, 63, 64 (3), 65 (2), 67, <b>68 (4)</b> , 70 (2)	61 (2), 62 (2), 64, 67 (2), 70 (2)
71 - 80 (11)	72, 73 (2), 75, 78 (2)	71 (2), 73, 74, 77
81 - 90 (2)	81	88

## 5. REZULTATI

Prema mjestu boravka, odnosno lokaciji uzorkovanja koje je bilo u Voćinu (zapadno), Čačincima (sjevero - istočno), te Velikoj (južno od Parka prirode Papuk), najviše ispitanika bilo je s područja Čačinaca (44 ispitanika), Voćina (35 ispitanika), te Velike (22 ispitanika).

Prosječna dob muškaraca s područja Voćina bila je 61,6 godine (raspon 34,0 – 81,0), a žena 51,9 godina (raspon 20,0 – 88,0). Kod ispitanika s područja Čačinaca prosječna dob muškaraca bila je osjetno niža od muškaraca s područja Voćina i iznosila je 49,6 godina (raspon 27,0 – 68,0), dok je kod žena bila nešto viša; 56,8 godina (raspon 31,0 – 77,0). Kod ispitanika s područja Velike, muškarci su bili prosječne životne dobi od 61,8 godina (raspon 31,0 – 78,0), a žene 54,6 godina (raspon 32,0 – 71,0), dakle muškarci kao u Voćinu, a žene nešto veće od Voćina, a manje od Čačinaca.

Tablica 5.2. Raspodjela ispitanika po spolu i dobnim skupinama, prema mjestu uzorkovanja

Dobna skupina	Voćin		Čačinci		Velika	
	M-dob (N)	Ž-dob (N)	M-dob (N)	Ž-dob (N)	M-dob (N)	Ž-dob (N)
11 - 20	-	20	-	-	-	-
21 - 30	-	-	27, 28	-	-	-
31 - 40	34	32	34, 35, 36, 37	31, 35, 38	31	32, 38
41 - 50	44, 48	41, 42, 45 (2), 49 (2)	41, 43, 46 (2), 47, 50 (2)	45 (2)	43	-
51 - 60	55, 56, 57, 58, 60	51, 52, 53, 54 (2), 57	52 (3), 53, 56, 57 (2), 58, 59	51, 56, 57, 58	53, 59 (2)	52 (2), 55, 58, 60
61 - 70	63, 65, 68 (2), 70	61, 67	61, 64 (2), 65, 68	62 (2), 64, 70 (2)	64, 67, 68, 70	61, 67
71 - 80	73 (2), 75	74	-	71, 73, 77	72, 78 (2)	71
81 - 90	81	88	-	-	-	-

### 5.2. Navike ispitanika

Među ispitanicima bilo je dvije trećine, odnosno ukupno 68 nepušača (67,3 %), te 33 pušača (32,7 %), od kojih 24 umjerenih (23,8 %) koji puše do 20 cigareta dnevno, te 9 (8,9 %) onih koji puše dnevno više od 20 cigareta. Prema spolu, više je pušača kod muškaraca (19 ili 18,8 %), u odnosu na žene (14 ili 13,9 %).

## 5. REZULTATI

U odnosu na konzumaciju alkoholnih pića, alkohol uopće ne konzumira njih 56 (18 muškaraca i 38 žena), odnosno 55,5 %, dok ih svakodnevno ili povremeno konzumira 45 ili 44,5 %, gdje se najviše ističe odgovor o povremenoj konzumaciji alkohola kod muškaraca sa 32 potvrdna odgovora ili 31,7 %.

S obzirom na podrijetlo korištene vode za ljudsku potrošnju, najveći dio njih, ukupno 51 ili 50,5 % koristi javni vodovod, potom vlastiti bunar njih 24 ili 23,8 %, te lokalni vodovod 12 ili 11,9 %. Nekolicina ih se izjašnjava kako koriste kupovnu vodu, odnosno određene kombinacije (po 7 odgovora ili 6,9 %).

Prema teritorijalnoj raspodjeli na području Velike, tj. južne strane Parka prirode Papuk gotovo svi koriste javni vodovod kao izvor vode za piće (20 ili 19,8 %), dok na području Voćina (zapadni dio) dio stanovništva koristi lokalni vodovod, kao i vlastiti bunar, uz javni vodovod. Na području Čačinaca (sjevero – istočni dio) najveći broj je onih koji kao izvor vode za ljudsku potrošnju koriste vlastiti bunar (18 ili 17,8 %), uz javni vodovod (17 ili 16,8 %).

Tablica 5.3. Način konzumacije vode za ljudsku potrošnju prema vrsti i lokaciji

Način konzumacije vode za ljudsku potrošnju	Voćin	Čačinci	Velika	Ukupno N (%)
Javni vodovod	14	17	20	51 (50,5)
Lokalni vodovod	9	1	2	12 (11,9)
Vlastiti bunar	6	18	0	24 (23,8)
Ostalo (kupovna voda)	4	3	0	7 (6,9)
Kombinacije	2	5	0	7 (6,9)
Ukupno	35	44	22	101 (100,0)

### 5.3. Domicilna i profesionalna izloženost stanovnika metalima i polumetalima

Uzimajući u obzir mjesto stanovanja i moguću domicilnu izloženost okolnim rizičnim čimbenicima, većina ispitanika od čak 83,2 % izjavljuje da nisu bili izloženi takvim vanjskim utjecajima. Ukoliko njihove odgovore na to pitanje analiziramo posebno prema mjestu stanovanja, uočava se sličnost u odgovorima kod stanovnika na području Voćina i Čačinaca

## 5. REZULTATI

koji u približno istom postotku odgovaraju da su bili izloženi nekom od vanjskih čimbenika (Voćin 14,3 %, a Čačinci 11,4 %), dok je taj postotak osjetno veći u ispitanika s područja Velike (31,8 %). Uglavnom se to odnosi na industrijske pogone i odlagališta otpada.

Tablica 5.4. Mogući izvori onečišćenja prema mjestu stanovanja

Onečišćenje	Voćin	Čačinci	Velika	Ukupno N (%)
Industrijski pogoni	2	2	1	5 (5,0)
Odlagalište otpada	0	1	3	4 (4,0)
Velike prometnice	0	1	0	1 (1,0)
Benzinske postaje	1	0	1	2 (2,0)
Ostalo	2	1	2	5 (5,0)
Ne	30	39	15	84 (83,2)
Ukupno	35	44	22	101 (100,0)

Profesionalnu izloženost potvrđuje 20,8 % ispitanika, dok ih velika većina od 79,2 % to negira. Od onih ispitanika koji izjavljuju da su u profesionalnom životu bili izloženi nekim štetnim tvarima, najviše se navedena izloženost odnosi na pesticide i slične tvari, kao što su polikloriranibifenili, odnosno dioksini sa 12,9 %. Ukoliko analiziramo odgovore pojedinačno prema mjestu stanovanja, velika većina od 94,3 % s područja Voćina negira bilo kakvu izloženost, dok je negativan odgovor kod stanovnika s područja Čačinaca 72,7 %, a s područja Velike 68,2 %, dakle nešto manji.

Tablica 5.5. Moguća profesionalna izloženost prema mjestu stanovanja

Izloženost	Voćin	Čačinci	Velika	Ukupno N (%)
Štetni metali	0	1	0	1 (1,0)
Pesticidi	2	8	3	13 (12,9)
Fosilna goriva	0	1	1	2 (2,0)
Ostalo	0	2	3	5 (5,0)
Ne	33	32	15	80 (79,2)
Ukupno	35	44	22	101 (100,0)



## 5. REZULTATI

### 5.4. Ratne i mirnodopske aktivnosti ispitanika povezane s oružjem i streljivom

Od ukupnog broja ispitanika, kojih je bilo 55,4 % muškaraca, njih 36 ili 35,6 % sudjelovalo je u Domovinskom ratu. Najveći dio sudionika muškog je spola (91,7 %). Svi koji navode ranjavanje tijekom Domovinskog rata, muškog su spola, a bilo ih je svega 8,9 %.

Njih 22 ili 21,8 % izjavljuju da se u svoje slobodno vrijeme bave lovom kao hobbijem, redom pripadnici muškog spola. S obzirom na duljinu lovačkog staža, ispitanici su se izjasnili:

- > 10 godina 17 ili 77,3 %
- 6 - 10 godina 2 ili 9,1 %
- do 5 godina 3 ili 13,6 %

S obzirom na iskazani kontakt s oružjem i/ili streljivom:

- negira kontakt 76 ili 75,2 %
- povremeni kontakt 17 ili 16,8 %
- svakodnevni kontakt 8 ili 7,9 %

Od onih koji su se izjasnili da su lovci, gotovo svi (95,5 %) koriste olovno streljivo prilikom lovnih aktivnosti.

S obzirom na konzumaciju mesa i/ili iznutrica divljači, ispitanici su se izjasnili:

- ne konzumiraju 31 ili 30,7 %
- konzumiraju nekoliko puta godišnje 49 ili 48,5 %
- konzumiraju prosječno jedan put mjesečno 11 ili 10,9 %
- konzumiraju jedan put tjedno 8 ili 7,9 %
- konzumiraju gotovo svakodnevno 2 ili 2,0 %

Amalgamske zubne plombe nema 36 muškaraca (35,6 %) i 27 žena (26,7 %). Od onih koji izjavljuju da ih imaju, više od jedne ima 16 (15,8 %) muških i 13 (12,9 %) ženskih ispitanika. Kosu boja umjetnim bojama svega jedan muškarac i 29 (28,7 %) žena.

Značajno je napomenuti kako je na pitanje o eventualnom liječenju uslijed izloženosti štetnim tvarima, pozitivno odgovorila samo jedna osoba ženskog spola, starosti od 70 godina s područja Čačinaca. Svi ostali odgovorili su negativno.

## 5. REZULTATI

### 5.5. Vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima ispitanika

#### 5.5.1. Vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima urina

Aritmetička sredina, središnja vrijednost, minimalna i maksimalna vrijednost, interkvartilni raspon (25. – 75. percentil), te standardna devijacija za sve istraživane elemente u biološkim uzorcima ispitanika (urin, serum, kosa) prema mjestu uzorkovanja (Voćin, Čačinci/Humljani, Velika) prikazani su u sljedećim tablicama. Vrijednosti istraživanih elemenata analizirane su ICP - MS metodom, koja je često korištena kao metoda izbora kod sličnih istraživanja (145).

Tablica 5.6. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima urina ispitanika s područja Voćina ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Urin – Voćin							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	31	18,5	18,6	9,1	27,3	15,2	21,5	4,7
As	31	7,6	3,3	0,2	52,9	0,5	9,5	11,6
B	31	1095,9	903,7	1,0	5024,6	54,3	1506,2	1168,4
Ba	31	1,7	1,4	0,2	4,5	0,5	2,9	1,2
Cd	31	0,4	0,3	0,1	1,8	0,1	0,7	0,5
Co	31	0,2	0,2	0,2	1,3	0,2	0,2	0,2
Cr	31	0,2	0,1	0,1	1,8	0,1	0,1	0,3
Cu	31	330,7	15,3	0,02	1331,7	4,1	916,0	474,7
Fe	31	509,7	26,6	1,0	2524,3	5,2	1162,7	755,4
Hg	31	17,5	7,8	0,4	73,2	2,1	22,6	21,0
Li	31	79,9	19,9	1,4	709,4	7,7	118,1	148,6
Mg	31	6878,1	102,8	23,1	24082,7	62,1	19532,7	10062,8
Ni	31	1,6	1,5	0,5	5,3	0,5	2,1	1,2
Pb	31	0,5	0,4	0,1	1,7	0,2	0,6	0,3
Sb	31	0,4	0,1	0,1	1,3	0,1	1,0	0,5
Sr	31	39,2	28,5	11,0	163,8	17,8	54,4	32,2
U	31	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
V	31	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1
Zn	31	741,6	817,5	53,7	1870,5	300,8	1047,7	500,5

## 5. REZULTATI

Tablica 5.7. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima urina ispitanika s područja Humljana ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Urin – Humljani							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	28	24,0	24,5	12,2	29,5	22,5	27,3	4,0
As	28	0,4	0,4	0,1	1,2	0,3	0,7	0,3
B	28	47,0	34,9	1,0	240,4	23,3	60,1	45,0
Ba	28	37,1	22,3	1,0	139,9	10,9	60,0	37,2
Cd	28	4,2	3,1	0,1	17,8	1,0	5,3	4,5
Co	28	2,2	0,2	0,2	26,9	0,2	2,1	5,1
Cr	28	0,3	0,1	0,1	1,9	0,1	0,3	0,4
Cu	28	1159,3	1102,6	789,5	2175,7	1006,0	1228,9	260,4
Fe	28	1514,6	1396,9	682,8	2881,8	1276,2	1635,2	495,2
Hg	28	5,0	4,8	1,5	9,0	3,5	6,2	2,0
Li	28	8,9	2,2	1,0	80,0	1,5	5,1	16,7
Mg	28	21167,6	20899,4	16669,3	26030,5	19519,7	22659,4	2159,8
Ni	28	1,8	0,5	0,5	16,6	0,5	1,0	3,8
Pb	28	6,5	6,0	0,1	16,4	3,9	8,5	4,1
Sb	28	1,0	1,0	0,8	1,5	0,9	1,1	0,1
Sr	28	14,8	13,6	8,6	34,2	11,4	16,5	5,4
U	28	0,1	0,1	1,0	0,1	0,1	0,1	0,0
V	28	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
Zn	28	875,2	871,1	692,8	1185,1	783,6	943,4	124,7

## 5. REZULTATI

Tablica 5.8. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima urina ispitanika s područja Čačinaca ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Urin – Čačinci							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	20	25,8	23,9	11,6	39,5	21,0	31,6	7,3
As	20	1,3	0,5	0,1	12,4	0,4	1,0	2,7
B	20	29,6	23,3	1,0	139,6	1,0	44,6	37,5
Ba	20	38,5	15,1	4,7	253,7	8,3	45,1	57,1
Cd	20	1,5	0,5	0,1	4,8	0,2	2,4	1,7
Co	20	1,0	0,2	0,2	15,0	0,2	0,2	3,3
Cr	20	5,7	0,4	0,0	105,0	0,2	0,7	23,4
Cu	20	1054,1	1014,2	783,6	1528,7	871,2	1180,8	214,0
Fe	20	1506,4	1372,5	504,8	3496,2	1201,2	1650,3	685,2
Hg	20	6,7	7,1	2,9	11,8	4,7	8,3	2,4
Li	20	6,6	3,6	1,2	37,1	1,7	6,3	9,0
Mg	20	21581,2	21650,6	19419,3	25978,4	19919,9	22281,3	1855,7
Ni	20	3,4	2,9	0,6	15,8	1,1	4,0	3,4
Pb	20	4,0	2,0	0,8	16,6	1,2	4,5	4,4
Sb	20	1,1	1,0	0,6	1,7	0,8	1,3	0,3
Sr	20	15,3	15,0	10,2	24,4	13,2	17,1	3,5
U	20	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
V	20	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
Zn	20	1046,6	976,4	683,9	1883,9	902,2	1126,1	257,4

## 5. REZULTATI

Tablica 5.9. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima urina ispitanika s područja Velike (µg/L)

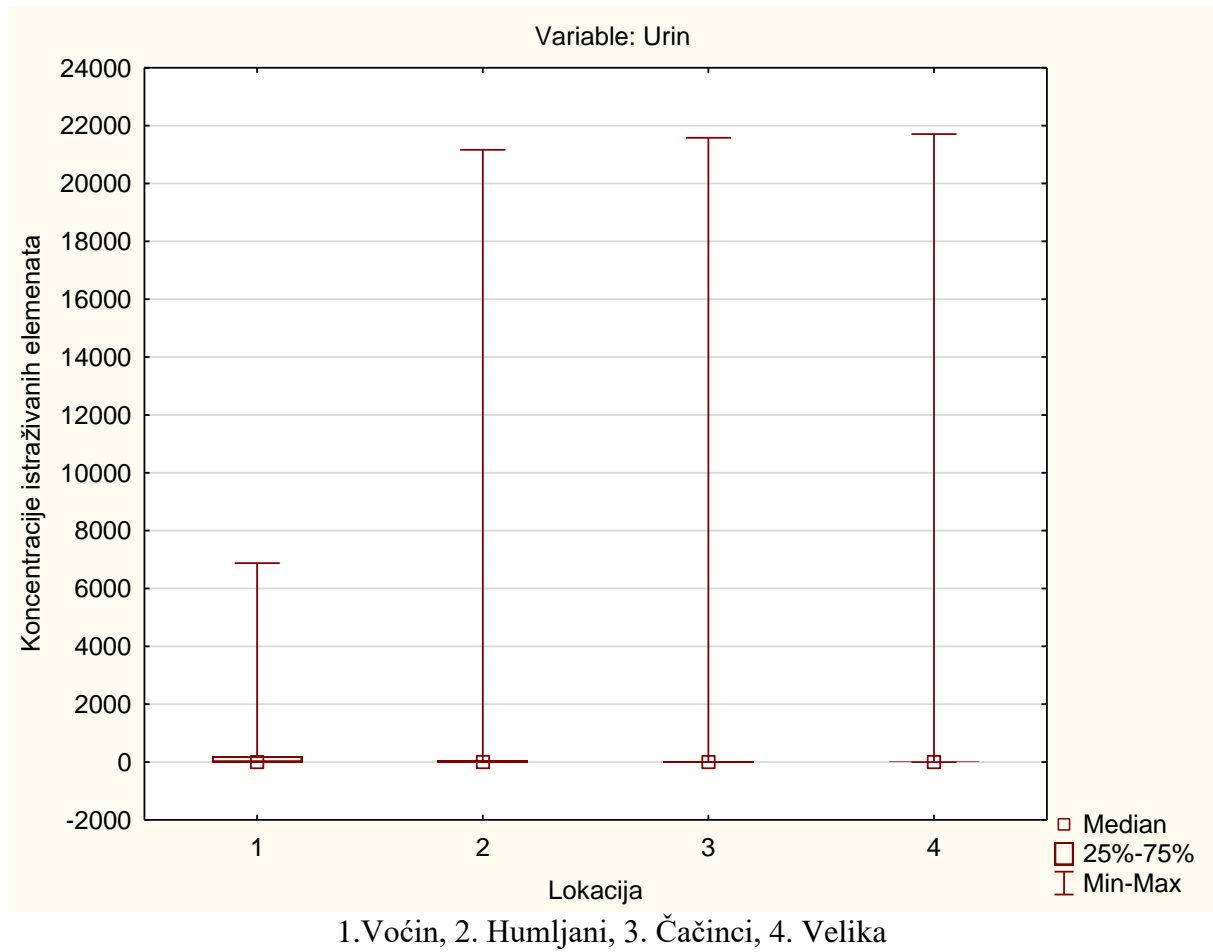
Element	Urin – Velika							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	21	24,1	23,4	18,2	30,8	20,4	26,8	3,9
As	21	0,3	0,2	0,1	1,0	0,2	0,3	0,3
B	21	27,7	19,4	1,0	81,4	11,6	42,7	23,8
Ba	21	18,1	1,9	1,1	148,7	1,5	3,6	38,3
Cd	21	0,9	0,0	0,1	7,4	0,1	0,1	2,1
Co	21	4,2	0,2	0,2	55,3	0,2	0,2	12,2
Cr	21	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1
Cu	21	1226,9	1159,1	718,3	3220,5	996,2	1324,6	510,3
Fe	21	1434,0	1324,3	927,9	2245,2	1129,2	1787,9	410,3
Hg	21	9,4	7,3	4,0	34,2	5,8	10,7	6,5
Li	21	4,5	1,8	0,7	23,2	1,0	4,3	6,1
Mg	21	21709,0	21445,6	14902,4	27570,1	20229,9	22946,6	2906,4
Ni	21	0,6	0,5	0,2	1,3	0,5	0,5	0,3
Pb	21	2,3	0,5	0,3	10,3	0,4	0,6	3,6
Sb	21	1,1	1,0	0,7	1,6	0,9	1,2	0,2
Sr	21	11,6	11,2	6,5	23,1	8,5	12,6	4,4
U	21	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
V	21	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
Zn	21	1000,7	978,5	729,0	1400,6	924,0	1069,2	141,9

Tablica 5.10. Kruskal Wallis test za urin prema lokaciji uzorkovanja

Urin	Urin Kruskal-Wallis test: $H(3, N=80) = 2.53$ $p = 0.969$			
	1-Voćin R:39.275	2-Humljani R:41.375	3-Čačinci R:42.175	4-Velika R:39.175
1	-	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-

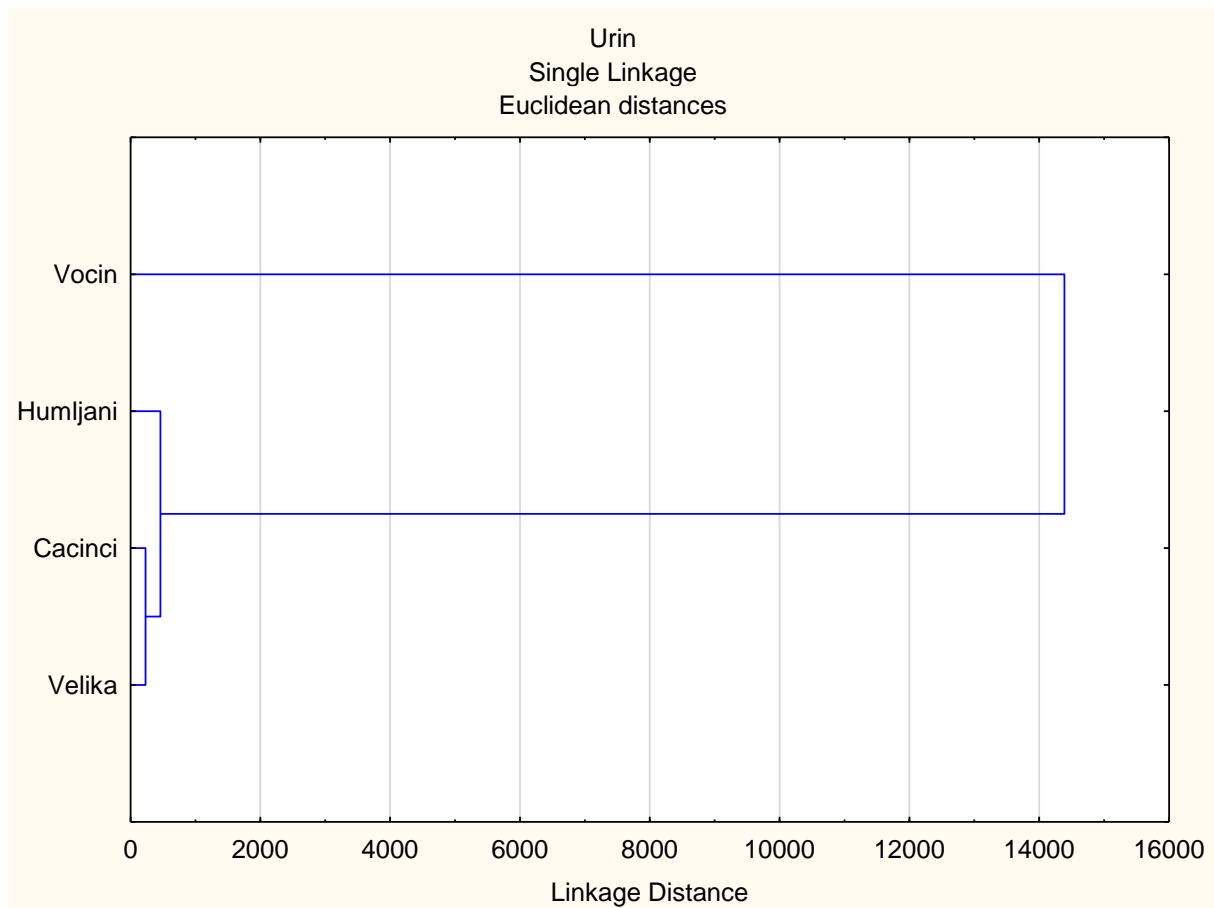
Nema statistički značajnih razlika ( $p = 0,969$ ) između ustanovljenih vrijednosti istraživanih elemenata u urinu ispitanika s obzirom na lokaciju.

## 5. REZULTATI



Slika 5.1. Box and Whiskers dijagram za urin prema lokaciji uzorkovanja

## 5. REZULTATI



Slika 5.2. Klaster analiza za urin prema mjestu uzorkovanja

Analizirajući dobivene rezultate za urin, vidljivo je povećanje vrijednosti za neke istraživane elemente (Ba, Cd, Cu, Fe, Sb, U i Zn), koji se javljaju na uzorcima uzetim na sva četiri istraživana područja.

Klaster analizom vidljivom prema slici 5.2. kao poseban roj izdvojili su se uzorci urina od ispitanika s područja Voćina.

## 5. REZULTATI

U sljedećim tablicama prikazane su vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima urina prema konzumaciji divljači i kontaktu s oružjem/streljivom.

Tablica 5.11. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u urinu kod osoba koje ne konzumiraju divljač ( $\mu\text{g/L}$ )

	Urin - ne konzumiraju divljač									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95%	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maks. vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	31	21,0	19,1	22,8	20,4	11,5	27,3	18,6	24,3	5,0
As	31	2,6	0,9	4,2	0,4	0,1	17,1	0,2	3,2	4,4
B	31	473,6	167,6	779,6	50,4	<1,0	3045,0	19,4	900,5	834,2
Ba	31	26,2	10,9	41,6	3,6	<0,5	139,9	1,9	23,9	41,8
Cd	31	2,2	0,8	3,5	0,8	<0,1	17,8	0,1	3,1	3,7
Co	31	1,7	-0,1	3,6	0,2	<0,2	26,9	0,2	0,2	5,1
Cr	31	0,2	0,1	0,2	0,1	<0,1	0,5	0,1	0,2	0,1
Cu	31	836,0	645,0	1027,0	999,3	1,2	1597,2	31,3	1159,6	520,62
Fe	31	1075,0	801,8	1348,3	1186,0	<1,0	2562,2	64,2	1549,2	744,9
Hg	31	11,5	5,4	17,6	6,1	0,7	73,2	3,6	10,0	16,7
Li	31	24,8	8,5	41,1	3,2	0,9	185,8	1,6	28,1	44,4
Mg	31	15877,3	12305,7	19448,9	19868,3	30,2	27570,1	190,1	22360,3	9737,1
Ni	31	1,1	0,8	1,4	0,7	<0,5	4,0	0,5	1,6	0,81
Pb	31	3,5	1,8	5,2	0,7	0,2	16,4	0,4	6,0	4,6
Sb	31	0,8	0,6	1,0	1,0	<0,1	1,5	0,1	1,1	0,5
Sr	31	23,3	16,2	30,3	16,5	6,5	79,8	10,2	27,2	19,2
U	31	-	-	-	-	<0,1	-	-	-	-
V	31	-	-	-	-	<0,1	-	-	-	-
Zn	31	852,5	758,8	946,2	905,6	139,4	1322,1	773,7	1003,2	255,5



## 5. REZULTATI

Tablica 5.12. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u urinu kod osoba koje konzumiraju divljač ( $\mu\text{g/L}$ )

	Urin - konzumiraju divljač									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95	Središnja vrijednost	Min. vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	70	23,4	22,0	24,8	23,4	9,1	39,5	19,5	27,3	5,8
As	70	2,9	1,0	4,8	0,5	0,1	52,9	0,3	1,3	8,2
B	70	309,7	119,7	499,7	34,9	0,0	5024,6	11,6	73,7	796,9
Ba	70	23,3	13,7	32,9	7,2	<0,5	253,7	1,5	24,7	40,4
Cd	70	1,6	0,9	2,2	0,4	<0,1	14,2	0,1	1,5	2,8
Co	70	1,8	0,1	3,5	0,2	<0,2	55,3	0,2	0,2	7,0
Cr	70	0,3	0,2	0,4	0,1	<0,1	2,1	0,1	0,3	0,4
Cu	70	927,5	795,5	1059,5	1004,9	0,0	3220,5	812,0	1190,1	553,7
Fe	70	1234,7	1054,5	1414,9	1299,6	<1,0	3496,2	927,9	1595,5	755,6
Hg	70	9,5	6,8	12,1	6,3	0,4	56,9	4,0	9,1	11,2
Li	70	31,2	6,7	55,7	3,4	0,7	709,4	1,7	10,4	102,7
Mg	70	17511,1	15461,0	19561,4	20851,0	23,1	25978,4	18974,6	22191,1	8598,3
Ni	70	2,1	1,3	2,9	0,8	<0,5	16,6	0,5	2,6	3,2
Pb	70	3,1	2,2	4,0	1,1	0,1	16,6	0,4	5,3	3,8
Sb	70	0,9	0,8	1,0	1,0	<0,1	1,7	0,8	1,1	0,4
Sr	70	21,0	15,6	26,4	14,2	6,9	163,8	12,1	19,7	22,6
U	70	-	-	-	0,1	<0,1	-	-	-	-
V	70	-	-	-	-	<0,1	-	-	-	-
Zn	70	912,8	826,7	998,9	924,7	53,7	1883,9	811,9	1069,4	361,1

## 5. REZULTATI

Tablica 5.13. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u urinu kod osoba koje su u kontaktu s oružjem i streljivom ( $\mu\text{g/L}$ )

	Urin - kontakt s oružjem i streljivom									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95	Središnja vrijednost	Min. vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	25	23,7	20,7	26,7	21,6	11,5	39,5	19,5	29,5	7,3
As	25	1,5	0,2	2,8	0,5	0,1	13,9	0,3	0,9	3,2
B	25	164,7	-85,5	414,8	23,3	<1,0	3045,0	1,0	42,7	606,0
Ba	25	34,0	10,5	57,5	11,6	0,5	253,7	5,7	42,4	56,9
Cd	25	1,3	0,6	2,0	0,4	<0,1	6,2	0,2	1,6	1,7
Co	25	2,6	-2,0	7,1	0,2	<0,2	55,3	0,2	0,2	11,0
Cr	25	0,4	0,2	0,6	0,2	<0,1	1,8	0,1	0,5	0,4
Cu	25	927,2	787,0	1067,4	965,0	4,4	1528,7	828,7	1107,5	339,8
Fe	25	1420,8	1123,5	1718,1	1408,8	2,4	3496,2	1241,7	1595,5	720,2
Hg	25	9,1	4,0	14,1	6,2	0,4	64,3	4,5	9,1	12,2
Li	25	14,8	-0,4	30,0	3,9	1,1	185,8	1,8	10,1	36,8
Mg	25	19332,2	16808,1	21856,4	20869,0	23,1	25978,4	19514,7	21837,0	6115,0
Ni	25	2,3	1,5	3,1	1,6	<0,5	6,7	0,6	3,6	1,9
Pb	25	3,5	1,9	5,0	1,9	0,1	13,3	0,8	5,5	3,7
Sb	25	1,0	0,8	1,1	1,0	0,1	1,6	0,8	1,1	0,4
Sr	25	18,0	12,3	23,7	14,6	7,4	79,8	12,8	17,8	13,8
U	25	-	-	-	-	<0,1	-	-	-	-
V	25	0,1	0,1	0,2	0,1	<0,1	0,5	0,1	0,1	0,1
Zn	25	990,7	885,9	1095,5	971,0	480,0	1883,9	869,0	1083,6	254,0

## 5. REZULTATI

Tablica 5.14. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u urinu kod osoba koje nisu u kontaktu s oružjem i streljivom ( $\mu\text{g/L}$ )

	Urin – nema kontakta s oružjem i streljivom									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95%	Središnja vrijednost	Min. vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	76	22,3	21,1	23,5	23,4	9,1	35,4	19,5	26,2	5,1
As	76	3,2	1,4	5,1	0,5	0,1	52,9	0,2	2,1	8,1
B	76	424,3	228,2	620,3	44,6	<1,0	5024,6	19,4	491,1	857,8
Ba	76	18,3	11,3	25,4	3,2	<0,5	139,9	1,4	18,8	30,9
Cd	76	1,9	1,1	2,7	0,5	<0,1	17,8	0,1	2,0	3,4
Co	76	1,5	0,6	2,4	0,2	<0,2	26,9	0,2	0,2	4,0
Cr	76	0,2	0,1	0,3	0,1	<0,1	2,1	0,1	0,2	0,3
Cu	76	890,3	754,0	1026,5	1019,7	0,0	3220,5	447,4	1212,0	596,3
Fe	76	1108,4	936,7	1280,0	1262,7	<1,0	2881,8	491,4	1561,5	751,0
Hg	76	10,4	7,4	13,5	6,3	0,7	73,2	3,9	9,7	13,4
Li	76	34,0	1113,0	56,8	3,1	0,7	70939,0	1,5	20,6	99,9
Mg	76	16245,7	14049,7	18441,6	20293,5	30,2	27570,1	8426,4	22282,0	9609,9
Ni	76	1,6	0,9	2,3	0,6	<0,5	16,6	0,5	1,6	2,9
Pb	76	3,2	2,2	4,1	0,6	0,1	16,6	0,4	5,2	4,2
Sb	76	0,8	0,7	0,9	1,0	<0,1	1,7	0,4	1,1	0,5
Sr	76	22,9	17,5	28,3	14,0	6,5	163,8	11,5	23,8	23,5
U	76	-	-	-	-	<0,1	-	-	-	-
V	76	-	-	-	-	<0,1	-	-	-	-
Zn	76	862,6	782,7	942,5	910,0	53,7	1870,5	739,9	1033,4	349,8

Napomena: kod elemenata U i V zabilježena je samo jedna vrijednost, manja od granice detekcije, pa nisu navedene aritmetička sredina, središnja vrijednost i ostale statističke vrijednosti.

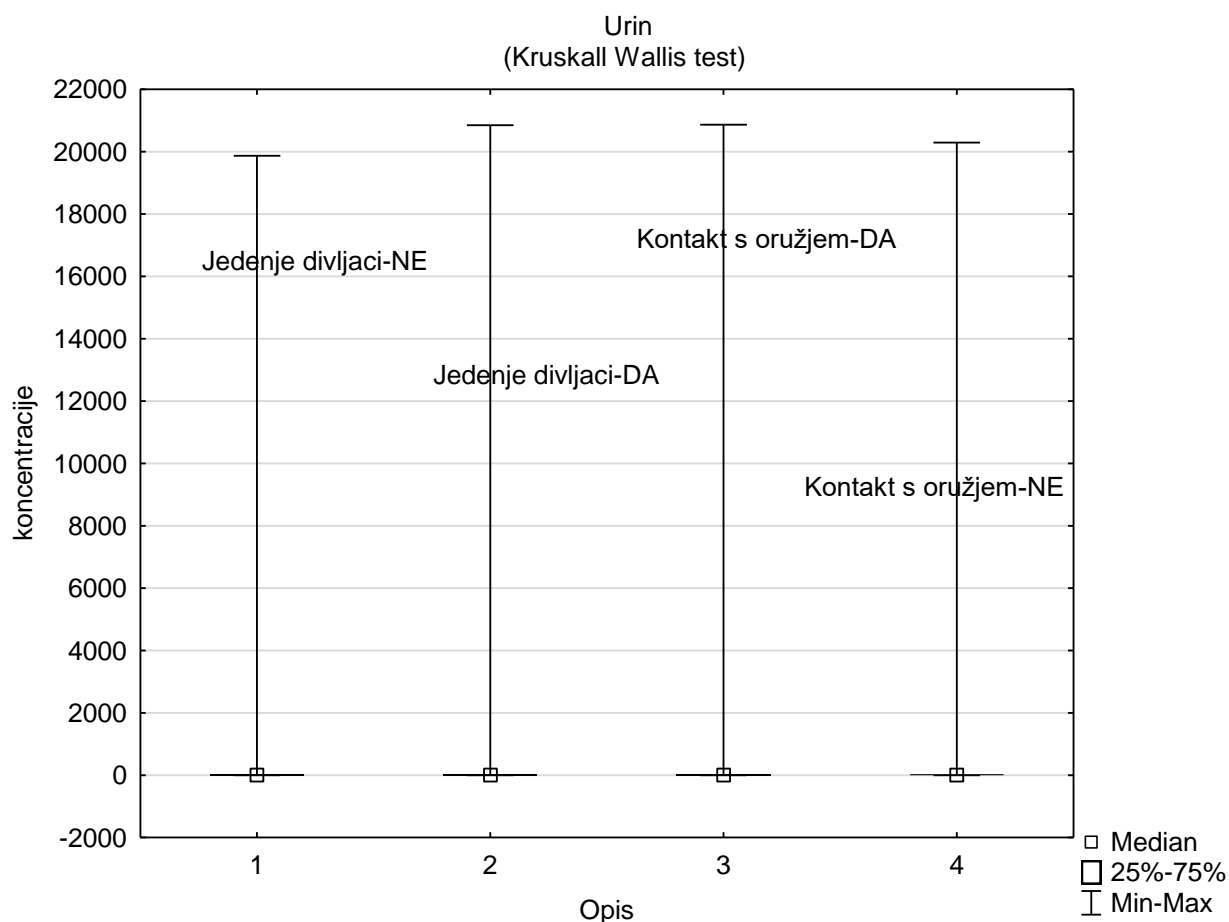
Tablica 5.15. Kruskal Wallis test za urin prema konzumaciji divljači i kontaktu s oružjem/streljivom

Urin	Urin Kruskal-Wallis test: $H(3, N=80) = 130, p = 0,988$			
	1-konzumacija NE R:39.625	2-konzumacija DA R:40.975	3-kontakt DA R:41.800	4-kontakt NE R:39.600
1	-	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-

U računu su korištene vrijednosti medijana.

Nije pronađena statistički značajna razlika između ove četiri skupine ( $p = 0,988$ ).

## 5. REZULTATI



Slika 5.3. Box and Whiskers dijagram za urin prema konzumaciji divljači i kontaktu s oružjem/streljivom

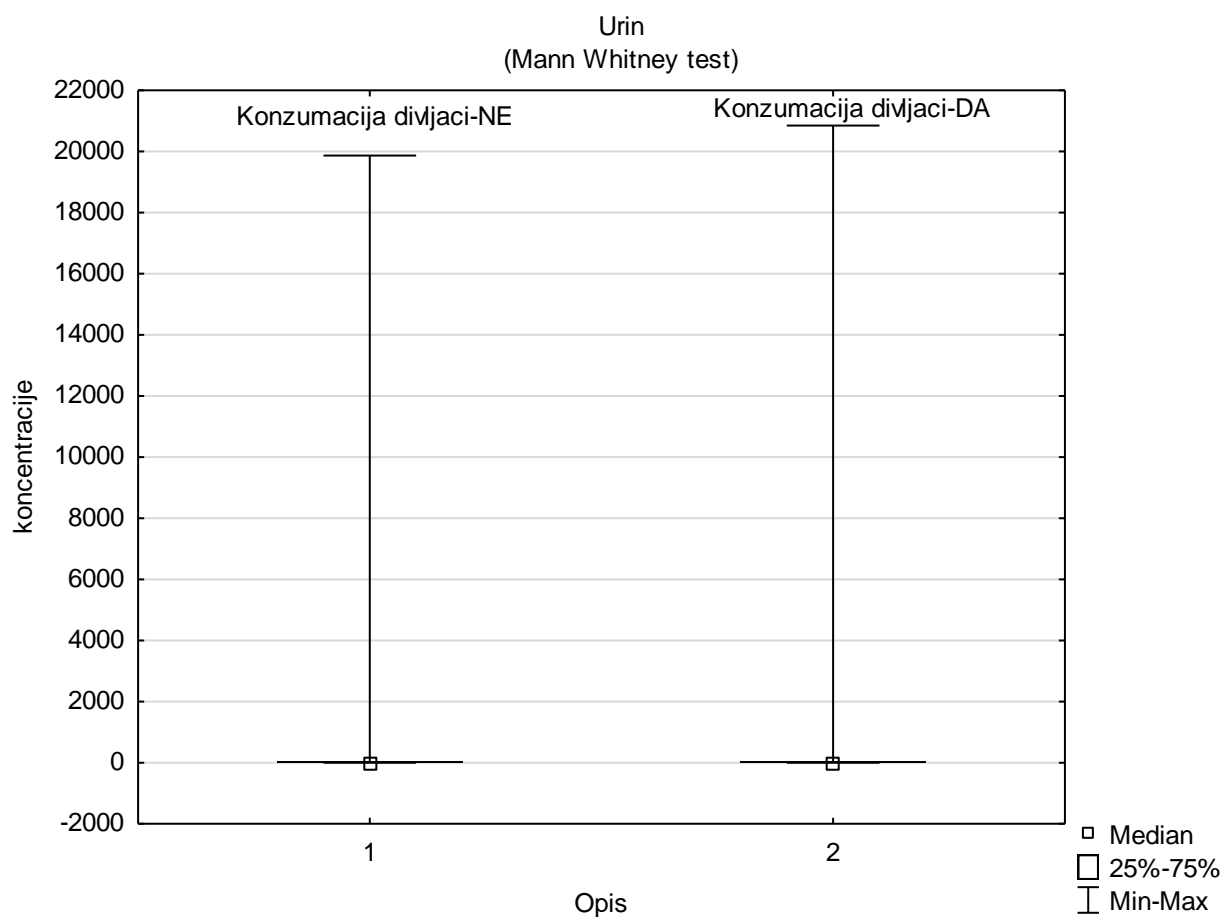
Tablica 5.16. Mann Whitney test za urin prema konzumaciji divljači

Urin	Mann-Whitney U Test $p < .050$									
	1	2	U	Z	p	Z	p	N Grupa 1	N Grupa 2	p
MW	401.500	418.500	191.500	-0.216	0.828	-0.216	0.828	20	20	0.820

Skupina 1 (ne konzumiraju divljač) i 2 (konzumiraju divljač).

Nema statistički značajne razlike između skupine 1 (ne konzumiraju divljač) i 2 (konzumiraju divljač), ( $p = 0.828$ ).

## 5. REZULTATI



Slika 5.4. Box and Whiskers dijagram za urin prema konzumaciji divljači

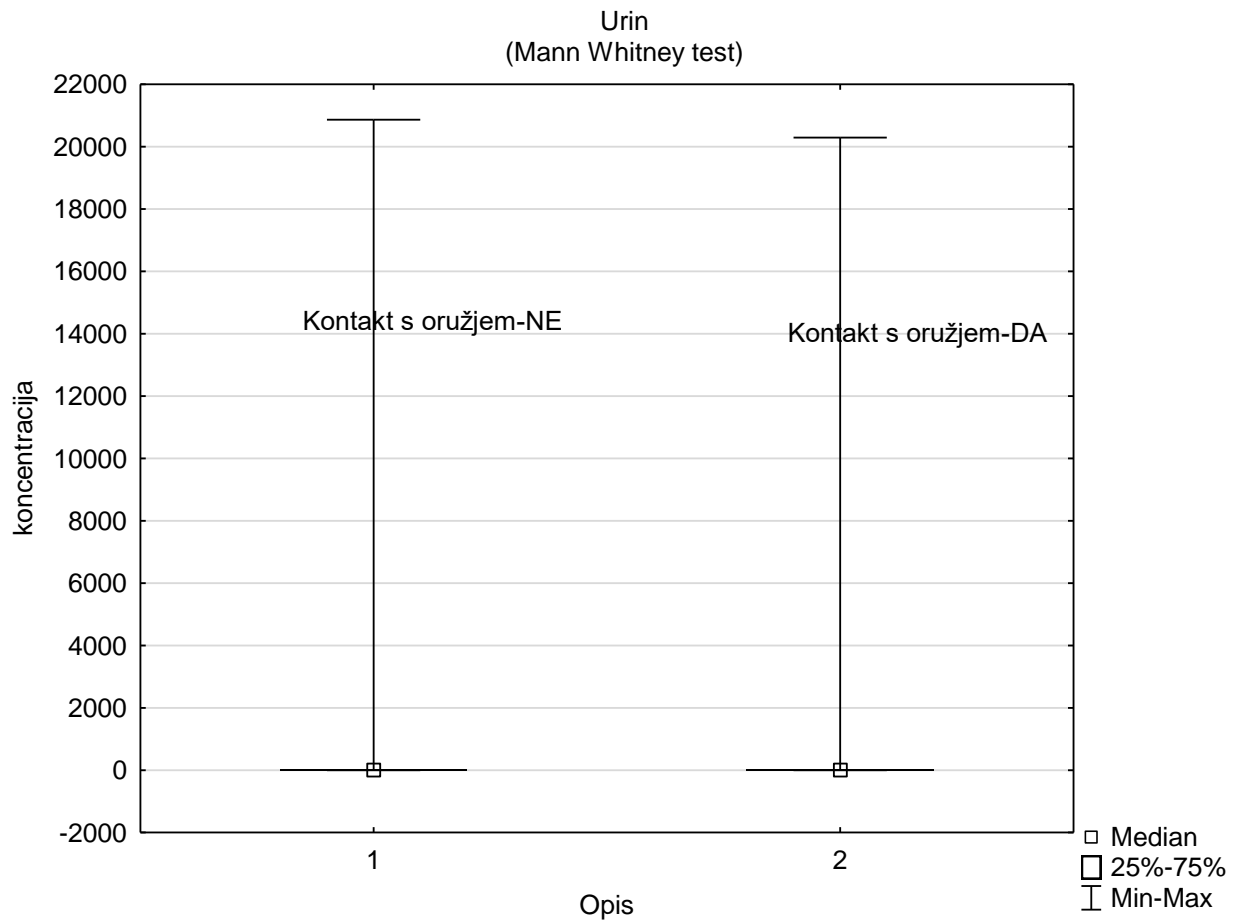
Tablica 5.17. Mann Whitney test za urin prema kontaktu s oružjem/streljivom

Urin	Mann-Whitney U Test $p < .05000$									
	1	2	U	Z	p	Z	p	N Grupa 1	N Grupa 2	p
MW	418.000	402.000	192.000	0.203	0.840	0.203	0.839	20	20	0.841

Skupina 1 (nemaju kontakt s oružjem i streljivom) i 2 (imaju kontakt s oružjem i streljivom).

Nema statistički značajne razlike između skupine 1 (nemaju kontakt s oružjem i streljivom) i 2 (imaju kontakt s oružjem i streljivom), ( $p = 0.839$ ).

## 5. REZULTATI



Slika 5.5. Box and Whiskers dijagram za urin prema kontaktu s oružjem/streljivom

## 5. REZULTATI

### 5.5.2. Vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima seruma

U sljedećim tablicama prikazane su dobivene vrijednosti prema lokaciji uzorkovanja.

Tablica 5.18. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima seruma ispitanika s područja Voćina ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Serum – Voćin							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	31	2,0	2,0	0,9	3,2	1,6	2,3	0,5
As	31	0,4	0,2	0,2	2,1	0,2	0,4	0,4
B	31	12,3	12,0	6,8	31,6	9,7	13,5	4,3
Ba	31	2,2	2,1	1,0	5,2	1,5	2,6	1,0
Cd	31	0,2	0,2	0,1	1,0	0,1	0,3	0,2
Co	31	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0
Cr	31	1,1	0,8	0,2	3,9	0,5	1,4	1,0
Cu	31	965,7	977,1	628,7	1667,6	814,9	1069,9	200,1
Fe	31	1220,2	1160,3	543,7	2241,1	961,9	1327,7	411,4
Hg	31	3,0	1,3	0,5	17,7	0,7	3,6	4,2
Li	31	1,2	1,1	0,2	3,3	0,8	1,5	0,6
Mg	31	22446,2	22425,0	15296,9	30313,6	20556,6	24240,2	3223,8
Ni	31	1,2	1,0	1,0	3,0	1,0	1,0	0,5
Pb	31	0,3	0,2	0,0	1,7	0,1	0,4	0,3
Sb	31	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,0
Sr	31	24,9	24,6	13,9	38,3	20,8	27,4	5,9
U	31	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1
V	31	0,2	0,2	0,2	0,8	0,2	0,2	0,1
Zn	31	801,4	800,7	507,1	1125,7	712,5	887,2	153,6

## 5. REZULTATI

Tablica 5.19. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima seruma ispitanika s područja Humljana ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Serum – Humljani							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	28	2,2	2,0	0,3	4,3	1,4	2,9	1,1
As	28	0,4	0,2	0,2	2,2	0,2	0,2	0,6
B	28	10,8	11,5	3,7	18,3	6,8	13,9	4,0
Ba	28	2,3	2,3	1,0	3,9	1,8	2,9	0,8
Cd	28	0,3	0,2	0,1	2,5	0,1	0,3	0,5
Co	28	1,0	0,5	0,5	5,9	0,5	0,5	1,2
Cr	28	1,0	0,5	0,2	4,4	0,2	1,5	1,0
Cu	28	994,9	927,2	222,3	1659,7	813,7	1228,9	347,0
Fe	28	1171,5	1217,1	428,3	2246,5	908,5	1315,3	432,1
Hg	28	1,2	0,8	0,2	4,9	0,4	1,7	1,1
Li	28	1,2	1,2	0,5	2,3	0,8	1,6	0,5
Mg	28	20332,1	21806,8	4904,0	28942,8	17120,4	23685,4	5438,7
Ni	28	1,2	1,0	1,0	3,5	1,0	1,0	0,6
Pb	28	0,3	0,1	0,1	2,9	0,1	0,2	0,5
Sb	28	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
Sr	28	22,7	21,8	6,8	48,4	15,6	28,0	9,7
U	28	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
V	28	0,2	0,2	0,2	0,7	0,2	0,2	0,1
Zn	28	680,9	695,8	244,9	1081,3	584,7	766,1	177,9



## 5. REZULTATI

Tablica 5.20. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima seruma ispitanika s područja Čačinaca ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Serum – Čačinci							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	20	1,9	1,9	1,2	2,7	1,5	2,2	0,4
As	20	0,3	0,2	0,2	0,8	0,2	0,2	0,2
B	20	11,5	11,5	6,0	17,6	9,3	13,0	3,0
Ba	20	2,6	2,8	1,0	3,9	1,8	3,2	0,9
Cd	20	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,0
Co	20	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0
Cr	20	0,3	0,2	0,1	1,1	0,2	0,3	0,2
Cu	20	1051,7	1018,0	759,9	1613,2	865,1	1142,1	223,2
Fe	20	1370,9	1274,2	502,1	2562,4	1141,6	1502,8	552,6
Hg	20	0,7	0,5	0,2	1,8	0,3	1,1	0,5
Li	20	1,9	1,4	0,5	8,1	1,1	2,3	1,7
Mg	20	25644,5	25671,5	18392,0	32875,8	23498,4	28107,9	3234,3
Ni	20	1,2	1,0	1,0	2,8	1,0	1,2	0,5
Pb	20	0,2	0,2	0,1	0,5	0,1	0,3	0,1
Sb	20	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
Sr	20	22,5	22,0	17,1	32,0	20,2	23,2	4,3
U	20	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
V	20	0,2	0,2	0,2	0,6	0,2	0,2	0,1
Zn	20	882,9	870,4	559,1	1420,8	779,9	976,1	186,7

## 5. REZULTATI

Tablica 5.21. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima seruma ispitanika s područja Velike ( $\mu\text{g/L}$ )

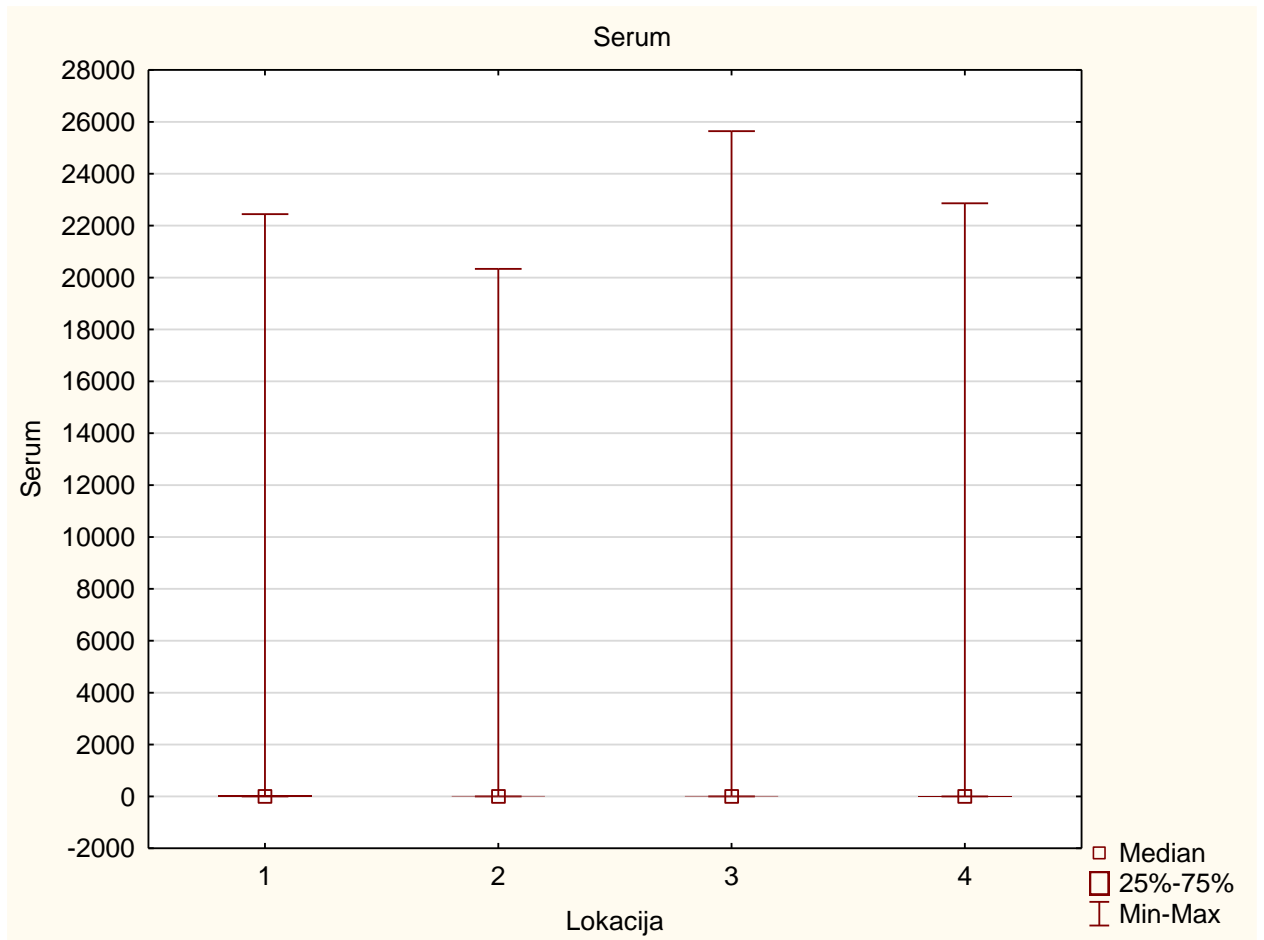
Element	Serum – Velika							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	22	1,9	2,1	0,4	3,4	1,5	2,4	0,7
As	22	0,2	0,2	0,2	0,6	0,2	0,2	0,1
B	22	10,8	10,8	7,0	16,6	8,7	12,3	2,4
Ba	22	2,6	2,6	1,0	4,6	1,9	3,1	0,9
Cd	22	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,0
Co	22	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0
Cr	22	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,0
Cu	22	1034,2	984,9	685,4	2010,0	850,8	1097,7	291,9
Fe	22	1171,3	1147,9	556,8	2028,6	952,5	1356,6	345,9
Hg	22	1,8	1,3	0,7	5,3	1,0	2,4	1,2
Li	22	1,1	1,0	0,5	2,9	0,5	1,5	0,7
Mg	22	22862,8	22620,7	15024,7	30012,1	19910,1	25414,3	4084,3
Ni	22	1,0	1,0	1,0	1,8	1,0	1,0	0,2
Pb	22	0,5	0,5	0,0	0,9	0,4	0,6	0,2
Sb	22	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
Sr	22	17,8	16,7	7,0	33,3	14,6	20,9	6,3
U	22	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0
V	22	0,2	0,2	0,2	0,6	0,2	0,2	0,1
Zn	22	830,3	810,9	578,1	1311,2	687,2	937,8	171,7

Tablica 5.22. Kruskal Wallis test za serum prema lokaciji uzorkovanja

Serum	Serum Kruskal-Wallis test: $H(3, N=76) = .272$ $p = .965$			
	1-Voćin R:40.132	2-Humljani R:39.342	3-Čačinci R:37.789	4-Velika R:36.737
1	-	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-

Nema statistički značajnih razlika ( $p = 0,965$ ) između ustanovljenih vrijednosti istraživanih elemenata u serumu ispitanika s obzirom na lokaciju.

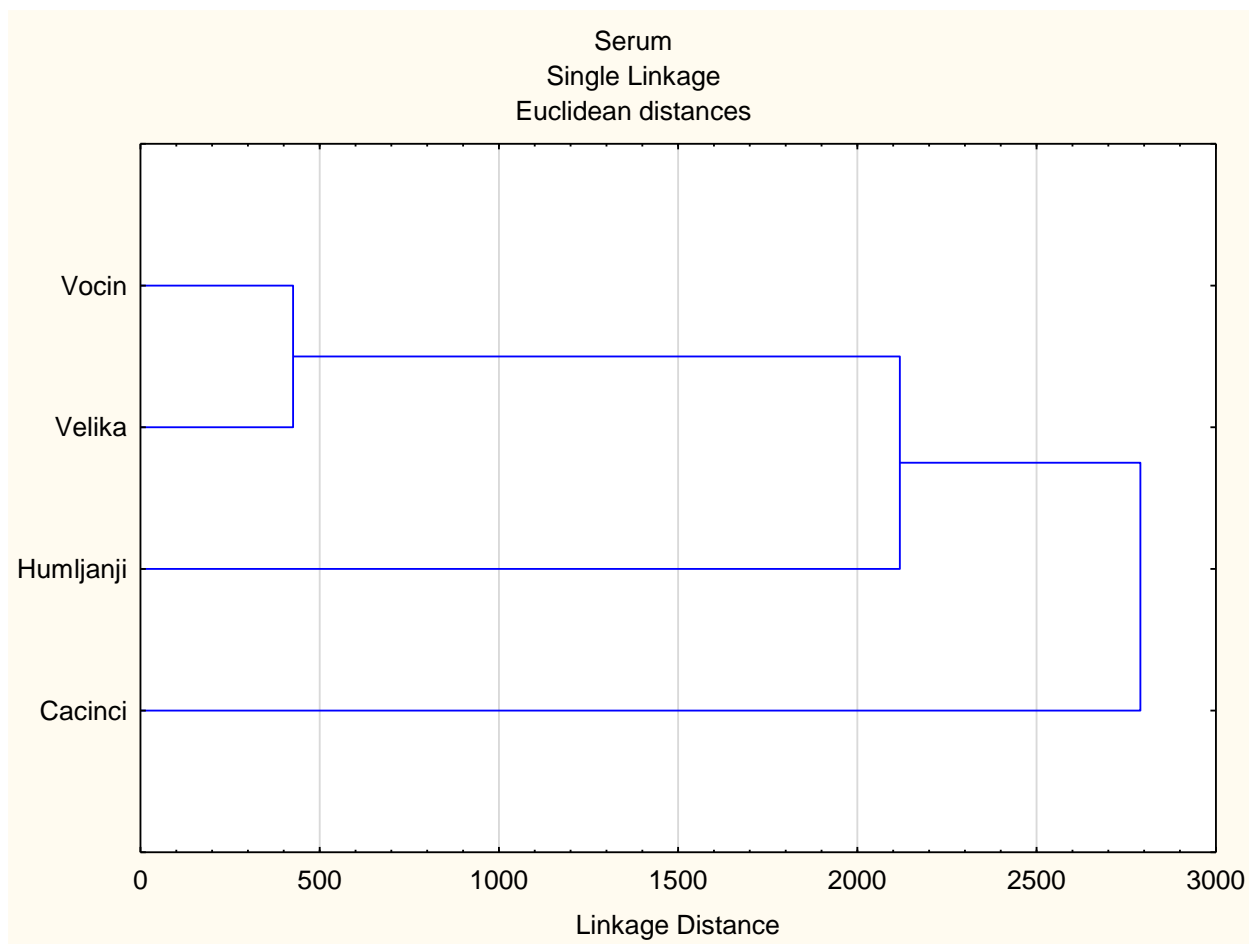
## 5. REZULTATI



1. Voćin, 2. Humljani, 3. Čačinci; 4. Velika

Slika 5.6. Box and Whiskers dijagram za serum prema lokaciji uzorkovanja

## 5. REZULTATI



Slika 5.7. Klaster analiza za serum prema mjestu uzorkovanja

Povišene vrijednosti u serumu ustanovljene su za čitav niz istraživanih elemenata (Ba, Cd, Cr, Cu, Mg, Ni, Sb, U, V i Zn) i to na sva četiri istraživana područja.

Klaster analizom, vidljivom na slici 5.7. kao poseban roj izdvojili su se uzorci uzeti na području Čaćinaca, dok su u posebnom, sličnom roju uzorci s područja Voćina i Velike.

## 5. REZULTATI

U sljedećim tablicama prikazane su vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima seruma prema kontaktu s oružjem/streljivom i konzumaciji divljači.

Tablica 5.23. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u serumu kod osoba koje su u kontaktu s oružjem i streljivom ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Serum - kontakt s oružjem i streljivom									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95%	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	25	1,8	1,6	2,1	1,9	0,4	2,5	1,6	2,3	0,6
As	25	0,2	0,2	0,3	0,2	<0,2	0,6	0,2	0,2	0,1
B	25	12,0	10,9	13,1	12,0	6,0	17,6	10,1	13,5	2,6
Ba	25	2,7	2,3	3,1	2,8	<1,0	5,2	2,0	3,2	1,0
Cd	25	0,2	0,1	0,2	0,1	<0,1	0,8	0,1	0,2	0,1
Co	25	0,5	-	-	0,5	<0,5	0,5	0,5	0,5	0,0
Cr	25	0,5	0,3	0,8	0,2	<0,2	3,2	0,2	0,5	0,7
Cu	25	988,8	898,6	1078,9	970,2	759,9	1613,2	822,7	1086,1	218,4
Fe	25	1407,8	1210,8	1604,9	1284,4	503,0	2562,4	1157,6	1477,7	477,3
Hg	25	1,0	0,4	1,6	0,6	0,2	7,5	0,3	1,2	1,5
Li	25	1,5	1,2	1,8	1,2	<0,5	3,4	1,2	1,8	0,8
Mg	25	24076,8	22676,0	25477,5	24031,9	15310,2	29227,7	22677,8	25771,5	3393,5
Ni	25	1,2	1,0	1,4	1,0	<1,0	2,8	1,0	1,0	0,5
Pb	25	0,2	0,2	0,3	0,2	<0,1	0,7	0,1	0,3	0,2
Sb	25	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
Sr	25	22,3	19,6	25,0	21,4	7,0	35,2	19,4	25,9	6,6
U	25	0,1	0,1	0,2	0,1	<0,1	0,4	0,1	0,1	0,1
V	25	0,2	0,2	0,3	0,2	<0,2	0,6	0,2	0,2	0,1
Zn	25	881,6	808,5	954,8	869,1	564,1	1420,8	783,6	987,2	177,2

## 5. REZULTATI

Tablica 5.24. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u serumu kod osoba koje nisu u kontaktu s oružjem i streljivom ( $\mu\text{g/L}$ )

	Serum – nema kontakta s oružjem i streljivom									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95%	Središnja vrijednost	Min. vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	76	2,1	1,9	2,3	2,0	0,3	4,3	1,4	2,6	0,8
As	76	1,7	-1,0	4,3	0,2	<0,2	101,0	0,2	0,2	11,6
B	76	11,2	10,3	12,1	10,8	3,7	31,6	8,8	13,1	3,9
Ba	76	2,3	2,1	2,5	2,4	<1,0	4,6	1,6	3,0	0,8
Cd	76	0,2	0,2	0,3	0,2	<0,1	2,5	0,1	0,2	0,3
Co	76	0,7	0,5	0,8	0,5	<0,5	5,9	0,5	0,5	0,8
Cr	76	0,8	0,6	1,0	0,3	<0,2	4,4	0,2	1,0	0,9
Cu	76	1011,3	945,9	1076,7	992,4	222,3	2010,0	842,2	1137,3	286,3
Fe	76	1166,0	1073,0	1259,1	1180,5	428,3	2246,5	934,9	1321,3	407,2
Hg	76	2,1	1,4	2,7	1,2	0,3	17,7	0,7	2,2	2,8
Li	76	1,3	1,0	1,5	1,1	<0,5	8,1	0,5	1,5	1,0
Mg	76	22093,2	21024,4	23162,0	22544,0	4904,0	32875,8	20238,2	24721,1	4677,3
Ni	76	1,2	1,0	1,3	1,0	<1,0	3,5	1,0	1,0	0,5
Pb	76	0,3	0,2	0,4	0,2	<0,1	2,9	0,1	0,4	0,4
Sb	76	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
Sr	76	22,3	20,5	24,0	22,0	6,8	48,4	16,4	25,5	7,7
U	76	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,3	0,1	0,1	0,0
V	76	0,2	0,2	0,3	0,2	<0,2	0,8	0,2	0,2	0,1
Zn	76	760,4	719,9	801,0	758,4	244,9	1311,2	649,4	846,7	177,4

## 5. REZULTATI

Tablica 5.25. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u serumu kod osoba koje konzumiraju divljač ( $\mu\text{g/L}$ )

	Serum – konzumiraju divljač									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95%	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	70	2,0	1,8	2,2	1,9	0,3	4,3	1,4	2,5	0,8
As	70	0,4	0,3	0,5	0,2	<0,2	2,2	0,2	0,2	0,5
B	70	11,5	10,5	12,4	11,4	3,7	31,6	9,4	13,3	3,9
Ba	70	2,4	2,2	2,7	2,5	<1,0	5,2	1,7	3,1	0,9
Cd	70	0,2	0,2	0,3	0,2	<0,1	2,5	0,1	0,2	0,3
Co	70	0,7	0,5	0,9	0,5	<0,5	5,9	0,5	0,5	0,8
Cr	70	0,8	0,5	1,0	0,3	<0,2	4,4	0,2	1,1	0,9
Cu	70	993,7	926,2	1061,2	976,3	222,3	2010,0	823,7	1109,8	283,2
Fe	70	1233,7	1127,5	1340,0	1202,5	502,0	2562,4	961,9	1361,6	445,5
Hg	70	1,9	1,2	2,6	1,1	0,2	17,7	0,6	1,9	3,0
Li	70	1,4	1,1	1,6	1,2	<0,5	8,1	0,7	1,6	1,1
Mg	70	22413,9	21253,4	23574,4	23125,2	4904,0	32875,8	20212,8	25039,8	4867,0
Ni	70	1,2	1,1	1,3	1,0	<1,0	3,5	1,0	1,0	0,5
Pb	70	0,3	0,2	0,4	0,2	<0,1	2,9	0,1	0,4	0,4
Sb	70	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
Sr	70	22,1	20,4	23,8	21,9	6,8	41,2	17,7	25,3	7,1
U	70	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,4	0,1	0,1	0,0
V	70	0,2	0,2	0,3	0,2	<0,2	0,7	0,2	0,2	0,1
Zn	70	783,1	737,7	828,6	780,5	244,9	1420,8	650,1	889,0	190,5

## 5. REZULTATI

Tablica 5.26. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u serumu kod osoba koje ne konzumiraju divljač ( $\mu\text{g/L}$ )

	Serum – ne konzumiraju divljač									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95%	Središnja vrijednost	Min. vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	31	2,0	1,8	2,2	2,0	0,9	3,4	1,6	2,3	0,5
As	31	0,2	0,2	0,3	0,2	<0,2	0,6	0,2	0,2	0,1
B	31	11,2	10,1	12,4	11,4	4,7	18,3	8,9	12,9	3,1
Ba	31	2,3	2,0	2,6	2,5	<1,0	3,9	1,6	2,9	0,8
Cd	31	0,2	0,1	0,2	0,1	<0,1	0,5	0,1	0,2	0,1
Co	31	0,5	-	-	0,5	<0,5	0,5	0,5	0,5	0,0
Cr	31	0,6	0,4	0,8	0,3	<0,2	3,2	0,2	0,9	0,6
Cu	31	1032,9	944,7	1121,1	985,8	538,0	1595,9	858,8	1183,2	240,4
Fe	31	1208,1	1054,1	1362,2	1206,9	428,3	2228,4	975,4	1322,2	420,1
Hg	31	1,5	1,0	2,0	1,0	0,4	5,2	0,6	1,9	1,3
Li	31	1,2	1,0	1,5	1,1	<0,5	3,3	0,5	1,5	0,7
Mg	31	22968,7	21715,7	24221,6	22570,9	13841,2	30012,1	20885,0	25098,8	3416,0
Ni	31	1,1	1,0	1,3	1,0	<1,0	3,0	1,0	1,0	0,4
Pb	31	0,3	0,2	0,4	0,2	<0,1	1,7	0,1	0,4	0,3
Sb	31	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
Sr	31	22,7	19,7	25,6	21,9	11,5	48,4	15,8	26,9	8,0
U	31	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
V	31	0,2	0,2	0,3	0,2	<0,2	0,8	0,2	0,2	0,1
Zn	31	806,9	744,3	869,5	800,7	448,7	1311,2	717,0	894,9	170,8

Tablica 5.27. Kruskal Wallis test za serum prema konzumaciji divljači i kontaktu s oružjem/streljivom

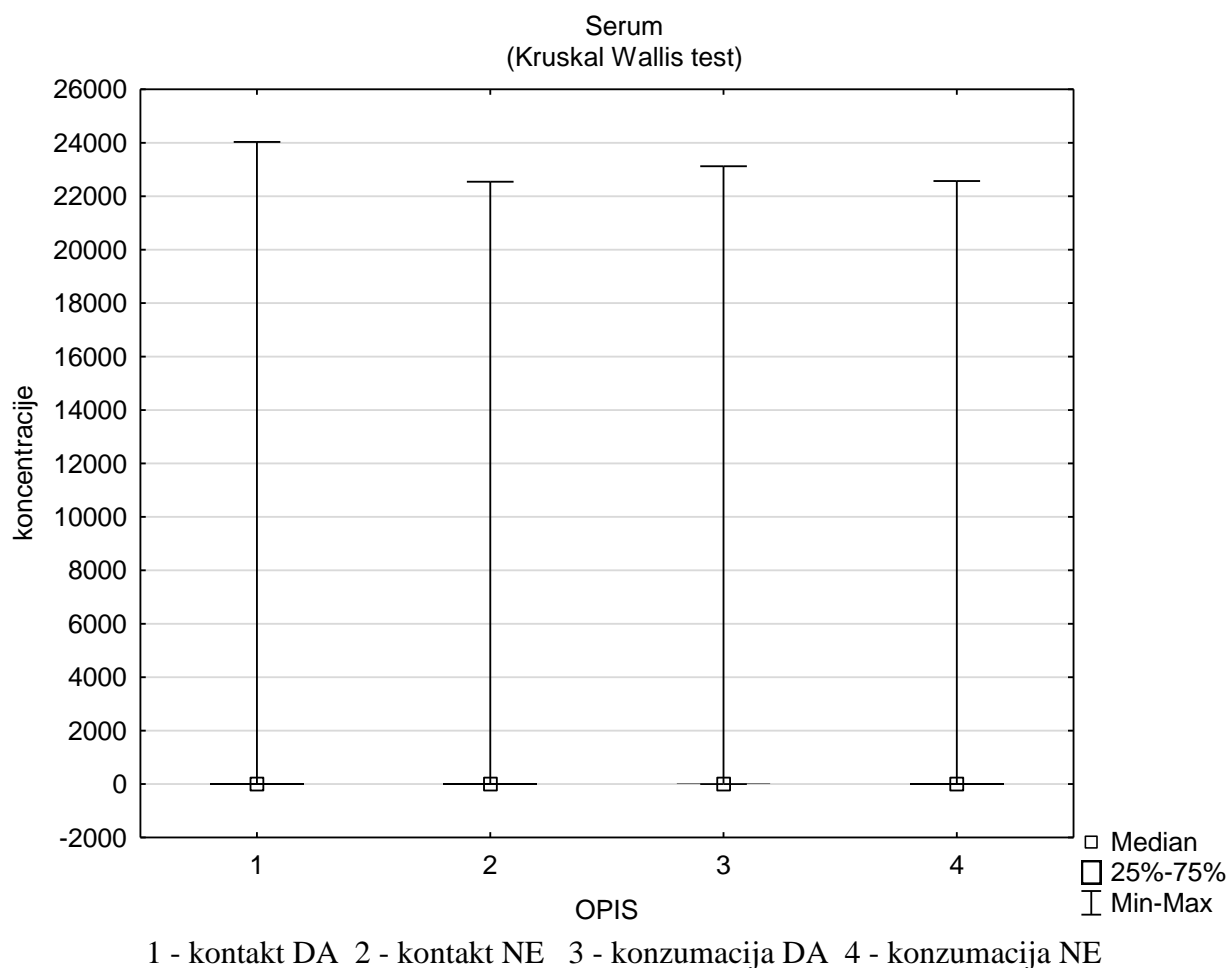
Serum	Serum Kruskal-Wallis test: $H(3, N=76) = .019$ $p = .999$			
	1-kontakt DA R:38.184	2-kontakt NE R:38.868	3-konzumacija DA R:38.842	4-konzumacija NE R:38.105
1	-	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-

Za račun su korištene vrijednosti medijana.

Nije pronađena statistički značajna razlika između ove četiri skupine ( $p = 0,999$ ).



## 5. REZULTATI



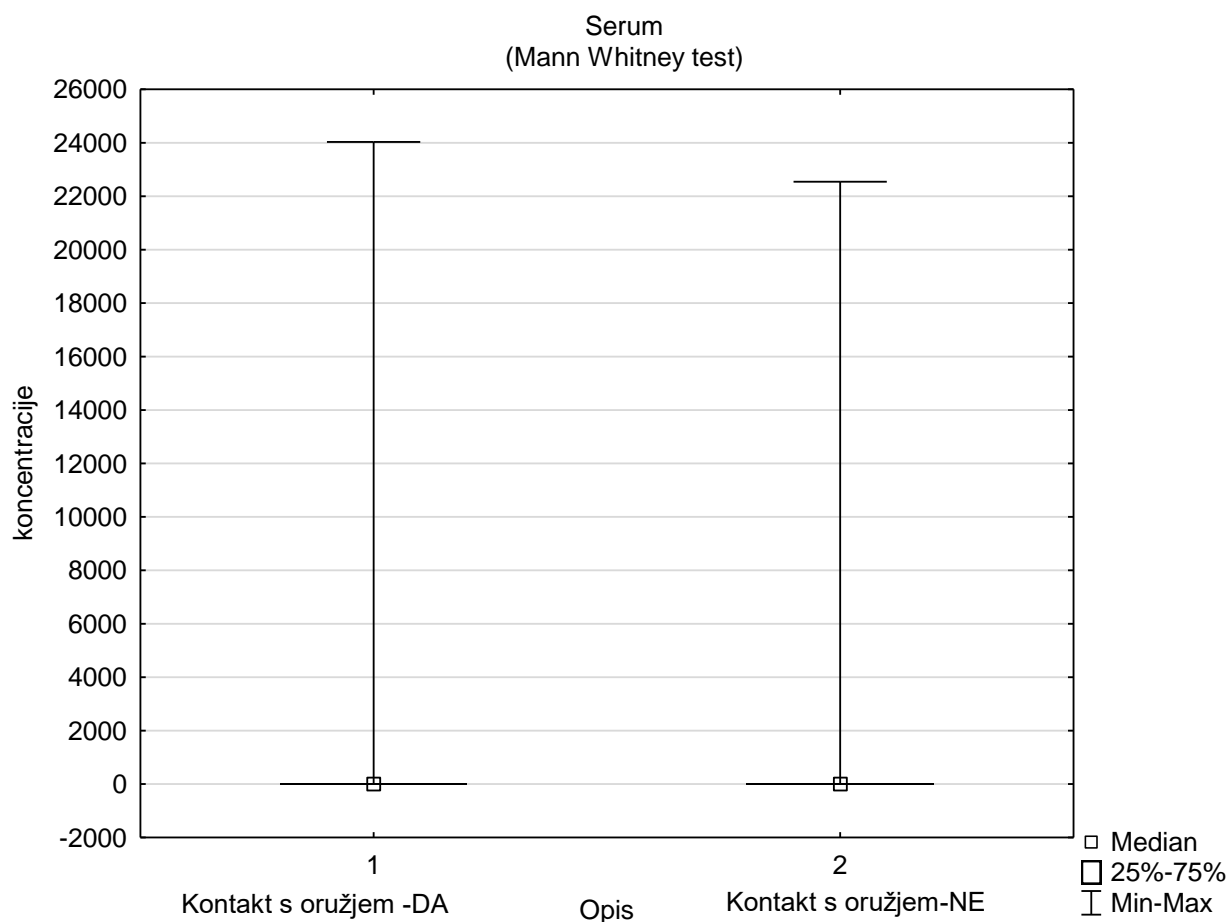
Slika 5.8. Box and Whiskers dijagram za serum prema konzumaciji divljači i kontaktu s oružjem/streljivom

Tablica 5.28. Mann Whitney test za serum prema kontaktu s oružjem/streljivom

Serum	Mann-Whitney U Test $p < .050$									
	1	2	U	Z	p	Z	p	N Grupa 1	N Grupa 2	p
MW	366.500	374.500	176.500	-0.102	0.919	-0.102	0.919	19	19	0.908

Između skupine 1 (imaju kontakt s oružjem i streljivom) i 2 (nemaju kontakt s oružjem i streljivom) nije pronađena statistički značajna razlika ( $p = 0,919$ ).

## 5. REZULTATI



Slika 5.9. Box and Whiskers dijagram za serum prema kontaktu s oružjem

Tablica 5.29. Mann Whitney test za serum prema konzumaciji divljači

Serum	Mann-Whitney U Test p <.050									
	1	2	U	Z	p	Z	p	N Grupa 1	N Grupa 2	p
MW	374.000	367.000	177.000	0.088	0.930	0.088	0.930	19	19	0.931

Nisu pronađene statistički značajne razlike niti između skupine 1 (konzumiraju divljač) i 2 (ne konzumiraju divljač), ( $p = 0,930$ ).



## 5. REZULTATI

### 5.5.3. Vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima kose

U sljedećim tablicama prikazane su vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima kose prema mjestu uzorkovanja.

Tablica 5.30. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima kose ispitanika s područja Voćina ( $\mu\text{g/g}$ )

Element	Kosa – Voćin							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	31	7,0	5,0	1,8	24,1	3,9	8,5	5,4
As	31	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
B	31	3,4	1,6	1,1	42,2	1,3	2,3	7,3
Ba	31	1,0	0,6	0,2	7,4	0,3	1,3	1,4
Cd	31	0,1	0,0	0,0	1,4	0,0	0,0	0,3
Co	31	0,1	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,2
Cr	31	0,1	0,1	0,0	0,8	0,1	0,1	0,2
Cu	31	9,7	7,4	4,5	42,4	6,4	9,9	7,0
Fe	31	12,4	9,2	5,2	48,5	6,9	15,2	8,7
Hg	31	0,5	0,1	0,0	4,7	0,1	0,5	1,0
Li	31	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Mg	31	55,0	21,8	9,0	447,8	11,0	63,2	85,4
Ni	31	0,3	0,2	0,1	1,9	0,1	0,3	0,3
Pb	31	0,7	0,4	0,1	3,8	0,2	0,9	0,8
Sb	31	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Sr	31	2,3	0,5	0,0	23,1	0,2	2,3	4,6
U	31	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	31	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	31	131,6	120,5	37,3	348,4	99,5	141,3	61,9

## 5. REZULTATI

Tablica 5.31. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima kose ispitanika s područja Humljana ( $\mu\text{g/g}$ )

Element	Kosa – Humljani							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	27	8,0	6,7	2,3	26,8	3,8	10,7	5,3
As	27	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
B	27	1,5	1,0	0,0	7,6	0,4	1,4	1,7
Ba	27	2,3	1,1	0,2	7,7	0,9	2,9	2,2
Cd	27	0,1	0,0	0,0	0,6	0,0	0,1	0,1
Co	27	0,4	0,0	0,0	5,1	0,0	0,1	1,0
Cr	27	0,1	0,1	0,0	0,9	0,0	0,1	0,2
Cu	27	6,5	6,2	3,8	11,5	5,0	7,8	2,1
Fe	27	30,1	17,8	5,7	361,4	12,9	20,7	66,6
Hg	27	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0
Li	27	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	27	103,7	51,8	9,7	400,5	20,8	171,3	105,8
Ni	27	0,4	0,2	0,1	2,3	0,1	0,6	0,5
Pb	27	0,6	0,2	0,1	5,2	0,2	0,5	1,1
Sb	27	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sr	27	1,9	1,2	0,1	8,2	0,2	2,8	2,2
U	27	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
V	27	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Zn	27	223,7	107,2	54,3	795,1	94,3	243,0	226,4

## 5. REZULTATI

Tablica 5.32. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima kose ispitanika s područja Čačinaca ( $\mu\text{g/g}$ )

Element	Kosa – Čačinci							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	20	7,7	7,9	2,0	17,6	4,0	9,9	3,8
As	20	0,1	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1
B	20	0,6	0,5	0,0	2,1	0,3	0,7	0,5
Ba	20	0,7	0,6	0,3	2,2	0,4	0,7	0,4
Cd	20	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1
Co	20	0,1	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,3
Cr	20	0,8	0,2	0,1	9,5	0,1	0,5	2,1
Cu	20	7,9	7,2	4,8	16,5	5,7	8,3	3,1
Fe	20	53,2	39,1	11,8	360,6	27,6	48,3	74,0
Hg	20	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1	0,1	0,1
Li	20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	20	30,1	20,2	8,5	149,0	14,7	29,4	32,1
Ni	20	1,1	0,8	0,2	2,6	0,5	1,5	0,8
Pb	20	1,0	0,6	0,1	2,8	0,5	1,2	0,8
Sb	20	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Sr	20	0,6	0,4	0,1	2,6	0,1	0,8	0,8
U	20	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
V	20	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	20	144,6	125,1	64,0	411,5	101,7	142,2	86,2

## 5. REZULTATI

Tablica 5.33. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima kose ispitanika s područja Velike ( $\mu\text{g/g}$ )

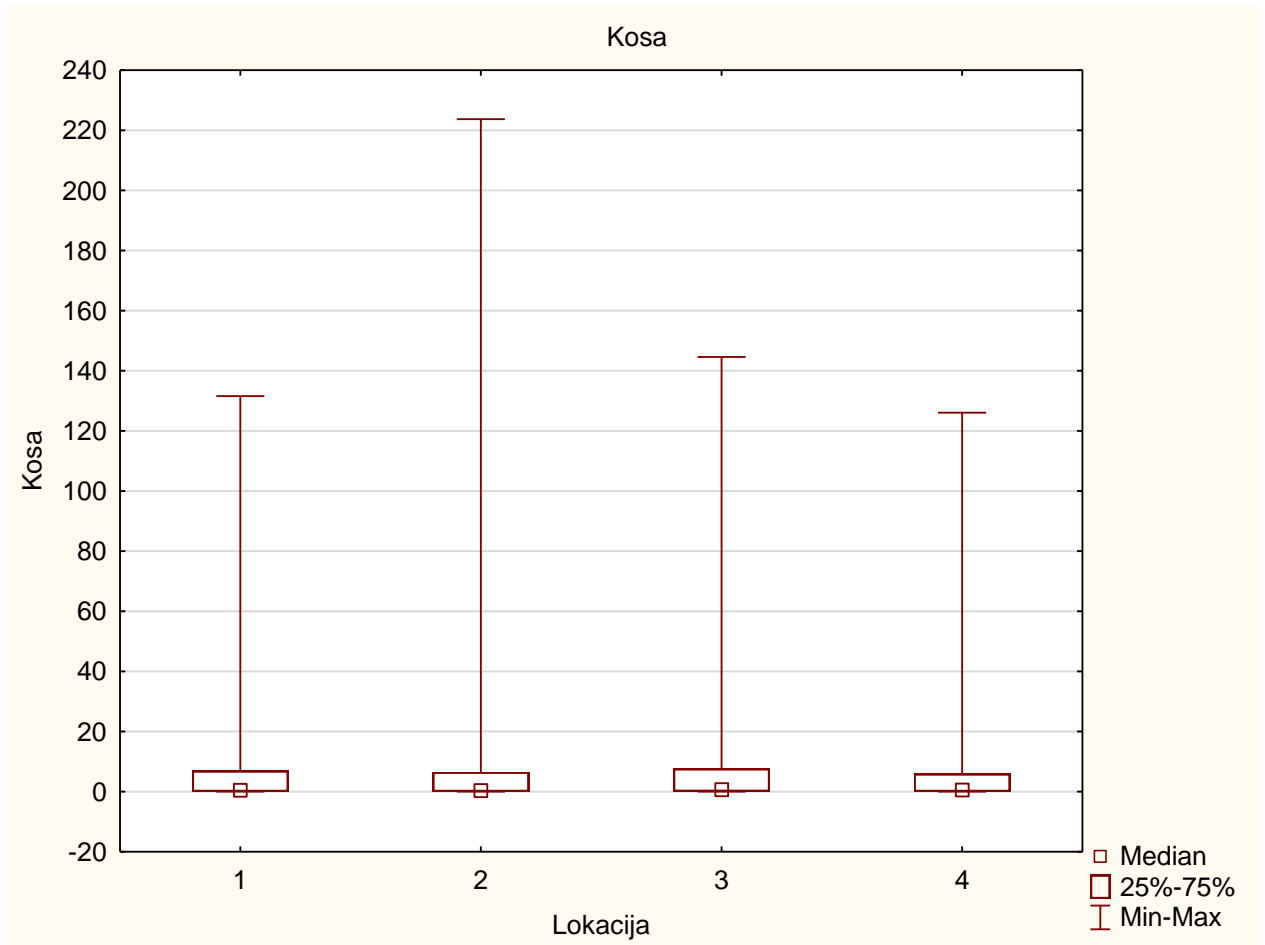
Element	Kosa – Velika							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	18	5,9	4,4	1,6	25,5	3,4	6,7	5,5
As	18	0,1	0,0	0,0	0,7	0,0	0,1	0,2
B	18	0,8	0,5	0,1	4,9	0,2	0,7	1,2
Ba	18	1,4	0,7	0,2	10,7	0,3	1,0	2,5
Cd	18	0,1	0,0	0,0	0,4	0,0	0,1	0,1
Co	18	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Cr	18	0,4	0,2	0,1	2,4	0,1	0,4	0,5
Cu	18	8,7	7,7	2,6	19,3	6,6	9,2	4,1
Fe	18	22,8	11,8	3,9	89,8	7,6	21,2	25,6
Hg	18	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1
Li	18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	18	50,1	28,4	8,5	253,0	18,0	69,9	56,9
Ni	18	0,6	0,3	0,1	3,3	0,2	0,7	0,8
Pb	18	1,0	0,5	0,2	5,0	0,4	1,2	1,1
Sb	18	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Sr	18	0,8	0,4	0,0	4,6	0,1	1,0	1,1
U	18	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
V	18	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	18	126,1	106,9	43,1	406,6	68,8	126,2	90,9

Tablica 5.34. Kruskal Wallis test za kosu prema lokaciji uzorkovanja

Kosa	Kosa Kruskal-Wallis test: $H(3, N=76) = 1,98$ $p = 0,978$			
	1-Voćin R:39.763	2-Humljani R:37.263	3-Čačinci R:39.474	4-Velika R:37.500
1	-	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-

Nema statistički značajnih razlika ( $p = 0,978$ ) između ustanovljenih vrijednosti istraživanih elemenata u kosi ispitanika s obzirom na lokaciju.

## 5. REZULTATI

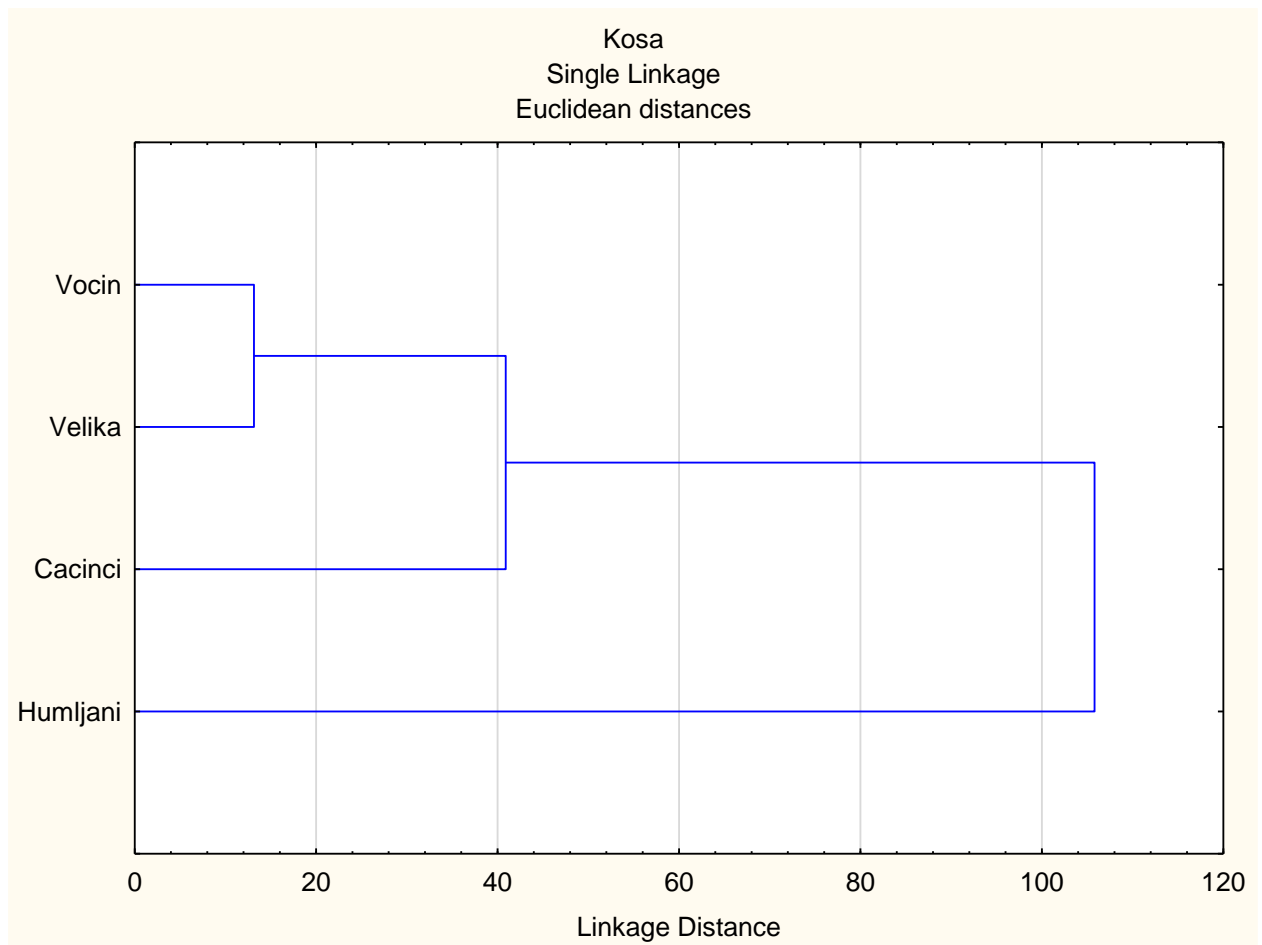


1. Voćin 2. Humljani 3. Čačinci 4. Velika

Slika 5.11. Box and Whiskers dijagram za kosu prema lokaciji uzorkovanja



## 5. REZULTATI



Slika 5.12. Klaster analiza za kosu prema mjestu uzorkovanja

Analizom uzoraka kose, ustanovljene su vrijednosti za sve istraživane elemente koji su bili unutar referentnih vrijednosti sa svih ispitivanih područja. Izuzetak je jedino ustanovljeno povišenje za Fe (39,1  $\mu\text{g/g}$ ) s područja Čaćinaca.

Klaster analizom, vidljivom na slici 5.12. kao poseban roj izdvojili su se uzorci kose uzeti na području Humljana, dok se kao poseban, sličan roj izdvojio onaj s područja Voćina i Velike.

## 5. REZULTATI

U sljedećim tablicama prikazane su vrijednosti elemenata u biološkim uzorcima kose prema kontaktu s oružjem/streljivom i konzumaciji divljači.

Tablica 5.35. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u kosi kod osoba koje su u kontaktu s oružjem i streljivom ( $\mu\text{g/g}$ )

Element	Kosa - kontakt s oružjem i streljivom									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95%	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	23	8,5	6,6	10,4	8,5	1,8	18,7	6,3	10,1	4,4
As	23	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
B	23	1,1	0,4	1,9	0,5	<0,0	7,4	0,4	1,2	1,6
Ba	23	0,6	0,4	0,9	0,5	0,2	2,8	0,3	0,7	0,6
Cd	23	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	1,4	0,0	0,1	0,3
Co	23	0,1	-0,0	0,2	0,0	<0,0	1,2	0,0	0,0	0,2
Cr	23	0,6	-0,2	1,4	0,1	0,1	9,5	0,1	0,2	1,9
Cu	23	7,5	6,5	8,6	7,3	4,5	14,8	5,8	8,4	2,3
Fe	23	34,6	25,5	43,6	30,2	9,2	89,8	16,6	46,8	20,9
Hg	23	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0	1,5	0,0	0,1	0,3
Li	23	0,0	0,0	0,0	0,0	<0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	23	27,3	14,1	40,6	17,8	8,5	149,0	11,6	27,1	30,6
Ni	23	0,8	0,5	1,1	0,6	0,1	2,6	0,3	0,9	0,7
Pb	23	1,1	0,6	1,6	0,6	0,2	5,0	0,4	1,3	1,1
Sb	23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Sr	23	0,6	0,2	0,9	0,4	0,0	2,6	0,1	0,6	0,7
U	23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
V	23	0,0	0,0	0,0	0,0	<0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	23	132,3	95,9	168,6	116,1	37,3	411,5	91,4	135,5	84,2

## 5. REZULTATI

Tablica 5.36. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u kosi kod osoba koje nisu u kontaktu s oružjem i streljivom ( $\mu\text{g/g}$ )

Element	Kosa – nema kontakta s oružjem i streljivom									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95%	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	73	6,8	5,6	8,0	5,1	1,6	26,8	3,5	8,3	5,2
As	73	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,7	0,0	0,1	0,1
B	73	2,0	0,8	3,1	1,2	<0,0	42,2	0,6	1,7	5,0
Ba	73	1,6	1,1	2,1	0,9	0,2	10,7	0,5	1,8	2,0
Cd	73	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1
Co	73	0,2	0,0	0,3	0,0	<0,0	5,1	0,0	0,1	0,6
Cr	73	0,2	0,1	0,3	0,1	0,0	2,4	0,1	0,2	0,4
Cu	73	8,5	7,2	9,7	7,0	2,6	42,4	5,8	9,0	5,4
Fe	73	25,7	12,2	39,3	12,8	3,9	361,4	8,0	20,0	58,1
Hg	73	0,2	0,1	0,4	0,1	0,0	4,7	0,0	0,1	0,7
Li	73	0,0	0,0	0,0	0,0	<0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Mg	73	73,7	52,5	95,0	37,7	8,5	447,8	18,0	84,5	91,1
Ni	73	0,5	0,3	0,6	0,2	0,1	3,3	0,1	0,5	0,6
Pb	73	0,7	0,5	0,9	0,4	0,1	5,2	0,2	0,7	0,9
Sb	73	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Sr	73	1,9	1,1	2,7	0,8	0,0	23,1	0,2	2,2	3,3
U	73	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
V	73	0,0	0,0	0,0	0,0	<0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	73	167,7	131,7	203,6	114,2	43,1	795,1	93,2	180,0	154,2

## 5. REZULTATI

Tablica 5.37. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u kosi kod osoba koje konzumiraju divljač ( $\mu\text{g/g}$ )

Element	Kosa – konzumiraju divljač									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95%	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	66	7,3	6,2	8,3	6,7	1,6	24,1	3,9	9,8	4,3
As	66	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0
B	66	1,7	0,4	3,0	0,9	<0,0	42,2	0,4	1,4	5,2
Ba	66	1,5	1,0	1,9	0,6	0,2	7,7	0,4	1,5	1,8
Cd	66	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	1,4	0,0	0,1	0,2
Co	66	0,2	0,0	0,4	0,0	<0,0	5,1	0,0	0,1	0,7
Cr	66	0,3	0,0	0,6	0,1	0,0	9,5	0,1	0,2	1,2
Cu	66	8,6	7,2	9,9	7,2	2,6	42,4	5,8	9,0	5,4
Fe	66	32,2	17,2	47,2	17,0	3,9	361,4	9,6	30,2	61,0
Hg	66	0,2	0,1	0,4	0,1	0,0	4,7	0,0	0,1	0,6
Li	66	0,0	0,0	0,0	0,0	<0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Mg	66	72,2	48,5	96,0	24,8	8,5	447,8	14,9	79,0	96,5
Ni	66	0,6	0,5	0,8	0,3	0,1	2,6	0,2	0,8	0,7
Pb	66	0,8	0,6	1,0	0,5	0,1	5,0	0,2	1,0	0,9
Sb	66	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Sr	66	1,9	1,1	2,8	0,5	0,0	23,1	0,2	2,3	3,5
U	66	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
V	66	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	66	154,7	126,3	183,1	117,8	37,3	566,7	91,4	158,3	115,5

## 5. REZULTATI

Tablica 5.38. Izmjerene vrijednosti istraživanih elemenata u kosi kod osoba koje ne konzumiraju divljač ( $\mu\text{g/g}$ )

Element	Kosa – ne konzumiraju divljač									
	N	Aritm. sredina	CI - 95%	CI 95%	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	30	7,1	4,7	9,5	5,2	1,6	26,8	3,4	7,6	6,4
As	30	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,7	0,0	0,1	0,1
B	30	2,0	1,3	2,6	1,4	<0,0	7,6	0,9	2,5	1,8
Ba	30	1,2	0,5	1,9	0,9	0,2	10,7	0,5	1,1	1,9
Cd	30	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1
Co	30	0,0	0,0	0,1	0,0	<0,0	0,6	0,0	0,0	0,1
Cr	30	0,2	0,1	0,4	0,1	0,0	2,4	0,0	0,2	0,5
Cu	30	7,6	6,4	8,7	6,7	3,8	19,3	6,1	8,8	3,1
Fe	30	18,2	12,2	24,3	12,8	5,2	79,4	7,8	20,6	16,3
Hg	30	0,2	0,0	0,4	0,1	0,0	2,9	0,0	0,1	0,6
Li	30	0,0	0,0	0,0	0,0	<0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	30	41,4	29,2	53,6	29,0	9,5	148,0	18,0	61,1	32,7
Ni	30	0,4	0,2	0,6	0,2	0,1	3,3	0,1	0,4	0,6
Pb	30	0,7	0,3	1,1	0,4	0,1	5,2	0,2	0,7	1,1
Sb	30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Sr	30	7,6	-1,9	17,0	0,5	0,0	101,0	0,2	1,5	25,4
U	30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
V	30	0,0	0,0	0,0	0,0	<0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	30	169,0	99,1	239,0	111,3	44,9	795,1	97,5	126,2	187,4

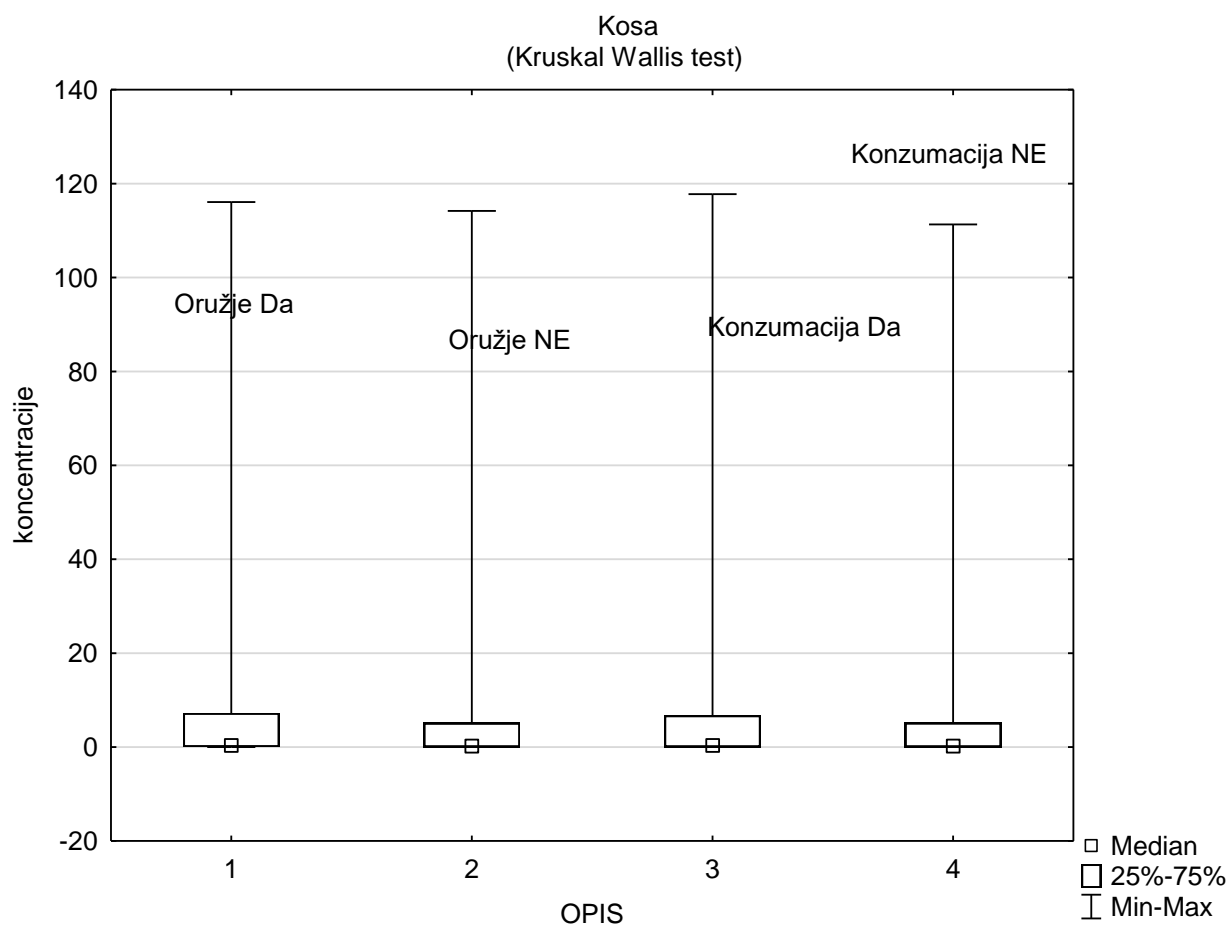
Tablica 5.39. Kruskal Wallis test za kosu prema kontaktu s oružjem/streljivom i konzumaciji divljači

Kosa	Kosa Kruskal-Wallis test: $H(3, N=76) = .325$ $p = .955$			
	1-kontakt DA R:40.895	2-kontakt NE R:37.632	3-konzumacija DA R:38.316	4-konzumacija NE R:37.158
1	-	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-

Korištene su vrijednosti medijana.

Nema statistički značajnih razlika između navedene četiri skupine ( $p = 0,955$ ).

## 5. REZULTATI



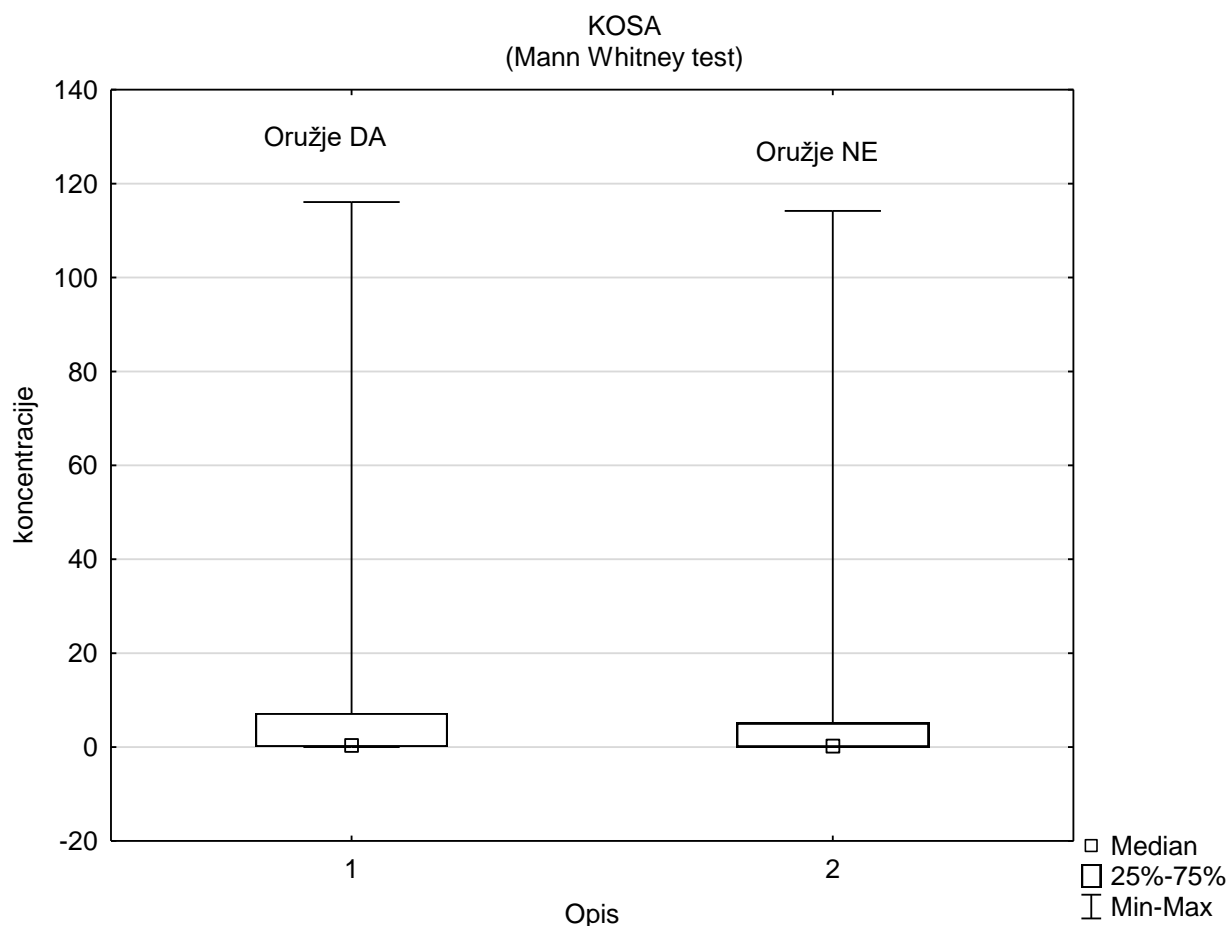
Slika 5.13. Box and Whiskers dijagram za kosu prema kontaktu s oružjem/streljivom i konzumaciji divljači

Tablica 5.40. Mann Whitney test za kosu prema kontaktu s oružjem/streljivom

Kosa	Mann-Whitney U Test $p < .050$									
	1	2	U	Z	p	Z	p	N Grupa 1	N Grupa 2	p
MW	384.000	357.000	167.000	0.380	0.704	0.380	0.704	19	19	0.708

Mann Whitney test između skupine 1 (kontakt s oružjem) i 2 (nema kontakta s oružjem) pokazao je da nema statistički značajne razlike ( $p = 0.704$ ).

## 5. REZULTATI



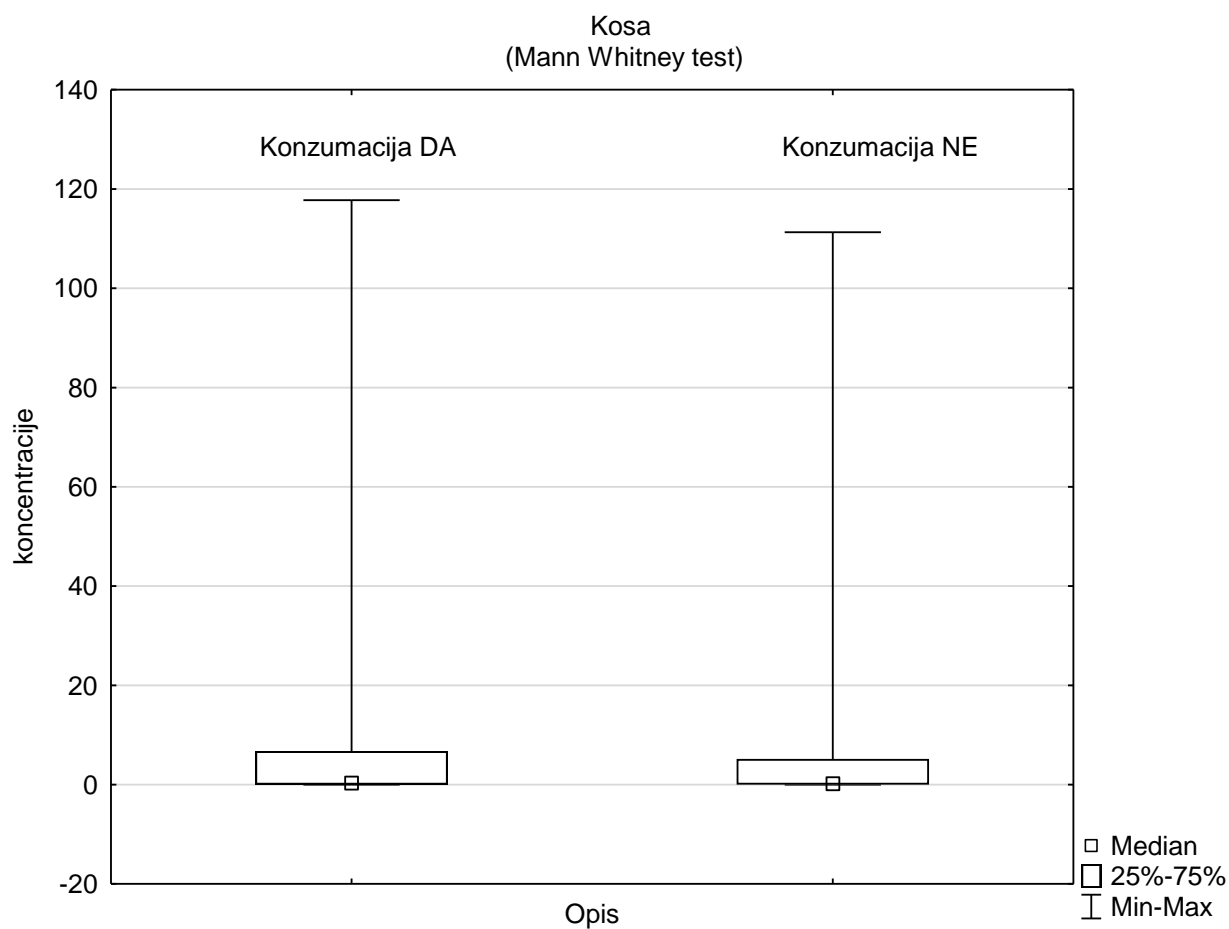
Slika 5.14. Box and Whiskers dijagram za kosu prema kontaktu s oružjem/streljivom

Tablica 5.41. Mann Whitney test za kosu prema konzumaciji divljači

Kosa	Mann-Whitney U Test $p < .050$									
	1	2	U	Z	p	Z	p	N Grupa 1	N Grupa 2	p
MW	378.000	363.000	173.000	0.204	0.838	0.204	0.838	19	19	0.840

Mann Whitney test između skupine 1 (konzumiraju divljač) i 2 (ne konzumiraju divljač) pokazala je da nema statistički značajne razlike ( $p = 0,838$ ).

## 5. REZULTATI



Slika 5.15. Box and Whiskers dijagram za kosu prema konzumaciji divljači

### 5.6. Vrijednosti elemenata u uzorcima divljači

Uzorci divljači uzeti su od odstrijeljenih divljih životinja s područja Parka prirode Papuk na kojemu koncesiju za izlov imaju:

- LU „Jelen“ Voćin (Državno lovište X/12 Voćin) ukupno 10 uzoraka
- LU „Jelen“ Jankovac (Državno lovište X/4 Jankovac) ukupno 10 uzoraka
- Hrvatske šume UŠP Našice, Šumarija Voćin (Državno lovište X/9 Papuk) ukupno 7 uzoraka
- Hrvatske šume UŠP Požega, Šumarija Kamenska (Državno lovište XI/25 Zvečevo) ukupno 25 uzoraka



## 5. REZULTATI

Od ukupno 52 divlje životinje od kojih su uzeti uzorci za analizu, bilo ih je 30 muškog i 22 ženskog spola. Najzastupljenija starosna grupa bila je u dobi od 1 do 2 godine starosti u kojoj je bilo 18 jedinki, zatim u grupi od 0 do 1 godine sa 12 jedinki, te u grupi od 2 do 3 godine sa 8 jedinki. Sve ostale jedinke (njih 14), nalazile su se u starijim dobnim skupinama, od kojih su 3 bile najstarije sa po 8 godina starosti. Dakle, većina jedinki čiji su uzorci bili analizirani, bile su mlađe dobi, ukupno do 3 godine starosti njih 38 ili 73,0 %.

Srednja vrijednost, standardna devijacija, medijan, minimalna i maksimalna vrijednost, te interkvartilni raspon (25. – 75. percentila) za svih 19 elemenata u uzorcima divljači (bubreg, jetra, mišić) prema lokaciji lovišta (Hrvatske šume - Šumarija Voćin, Lovačka udruga Jelen Voćin, Hrvatske šume – Šumarija Kamenska, Lovačka udruga Jelen Jankovac ) prikazani su u sljedećim tablicama.

### 5.6.1. Vrijednosti elemenata u uzorcima bubrega divljači

Tablica 5.42. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima bubrega divljih životinja s područja lovišta HŠ – Šumarija Voćin (µg/L)

Element	Bubreg Hrvatske šume - Šumarija Voćin							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	7	2,8	2,9	2,0	3,4	2,2	3,1	0,5
As	7	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,0
B	7	6,9	6,4	4,8	11,4	5,0	8,1	2,3
Ba	7	0,4	0,4	0,3	0,7	0,3	0,5	0,1
Cd	7	3,4	3,5	0,9	5,2	2,8	4,9	1,4
Co	7	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,2	0,1
Cr	7	0,4	0,1	0,1	1,5	0,1	0,8	0,5
Cu	7	6,6	4,6	3,1	14,7	3,9	8,5	4,0
Fe	7	110,0	117,2	70,2	141,0	92,5	135,6	25,5
Hg	7	0,1	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	0,1
Li	7	0,1	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	0,1
Mg	7	191,0	190,1	171,5	203,5	184,1	203,1	11,2
Ni	7	0,6	0,5	0,2	1,2	0,3	1,1	0,4
Pb	7	0,2	0,2	0,1	0,5	0,1	0,3	0,1
Sb	7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sr	7	2,7	2,6	1,9	3,5	2,1	3,2	0,6
U	7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
V	7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	7	27,0	21,7	17,6	41,2	18,0	35,6	9,6

## 5. REZULTATI

Tablica 5.43. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima bubrega divljih životinja s područja lovišta LU Jelen Voćin ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Bubreg Lovачka udruga Jelen Voćin							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	10	2,9	2,7	1,8	4,3	2,2	3,8	0,8
As	10	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
B	10	5,2	5,8	2,7	7,8	3,4	6,4	1,7
Ba	10	0,3	0,4	0,1	0,6	0,2	0,4	0,1
Cd	10	2,0	1,5	0,2	7,5	0,6	2,3	2,1
Co	10	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1
Cr	10	0,2	0,2	0,1	0,5	0,1	0,3	0,1
Cu	10	7,4	7,1	5,3	11,3	5,8	7,2	2,0
Fe	10	105,1	88,3	40,8	228,5	80,4	122,5	52,8
Hg	10	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
Li	10	0,1	0,1	0,0	0,5	0,0	0,2	0,2
Mg	10	226,9	216,6	201,6	336,9	203,0	230,1	40,6
Ni	10	0,5	0,4	0,1	1,0	0,2	0,5	0,3
Pb	10	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
Sb	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sr	10	2,2	2,3	1,0	3,5	1,6	3,0	0,9
U	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	10	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
Zn	10	24,2	25,6	17,9	28,8	21,5	26,5	3,6

## 5. REZULTATI

Tablica 5.44. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima bubrega divljih životinja s područja lovišta LU Jelen Jankovac ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Bubreg Lovačka udruga Jelen Jankovac							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	10	3,9	3,7	1,9	6,1	2,5	5,7	1,6
As	10	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1
B	10	3,0	3,0	0,9	4,5	2,9	3,6	1,1
Ba	10	0,3	0,3	0,0	0,5	0,0	0,4	0,2
Cd	10	2,8	2,8	0,1	6,7	0,5	3,8	2,2
Co	10	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1
Cr	10	0,2	0,2	0,0	0,3	0,1	0,3	0,1
Cu	10	5,3	6,0	2,6	7,7	3,8	6,6	1,7
Fe	10	157,8	129,0	30,2	491,5	121,3	143,0	124,4
Hg	10	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0
Li	10	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Mg	10	197,3	201,4	134,3	240,8	168,9	229,9	37,2
Ni	10	1,3	0,3	0,1	6,5	0,2	1,7	2,0
Pb	10	0,2	0,2	0,1	0,7	0,1	0,3	0,2
Sb	10	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Sr	10	1,9	1,9	1,1	3,5	1,4	2,2	0,7
U	10	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
V	10	0,1	0,1	0,0	0,4	0,0	0,1	0,1
Zn	10	23,5	23,2	12,9	34,4	17,0	27,9	7,1

## 5. REZULTATI

Tablica 5.45. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima bubrega divljih životinja s područja lovišta HŠ – Šumarija Kamenska ( $\mu\text{g/L}$ )

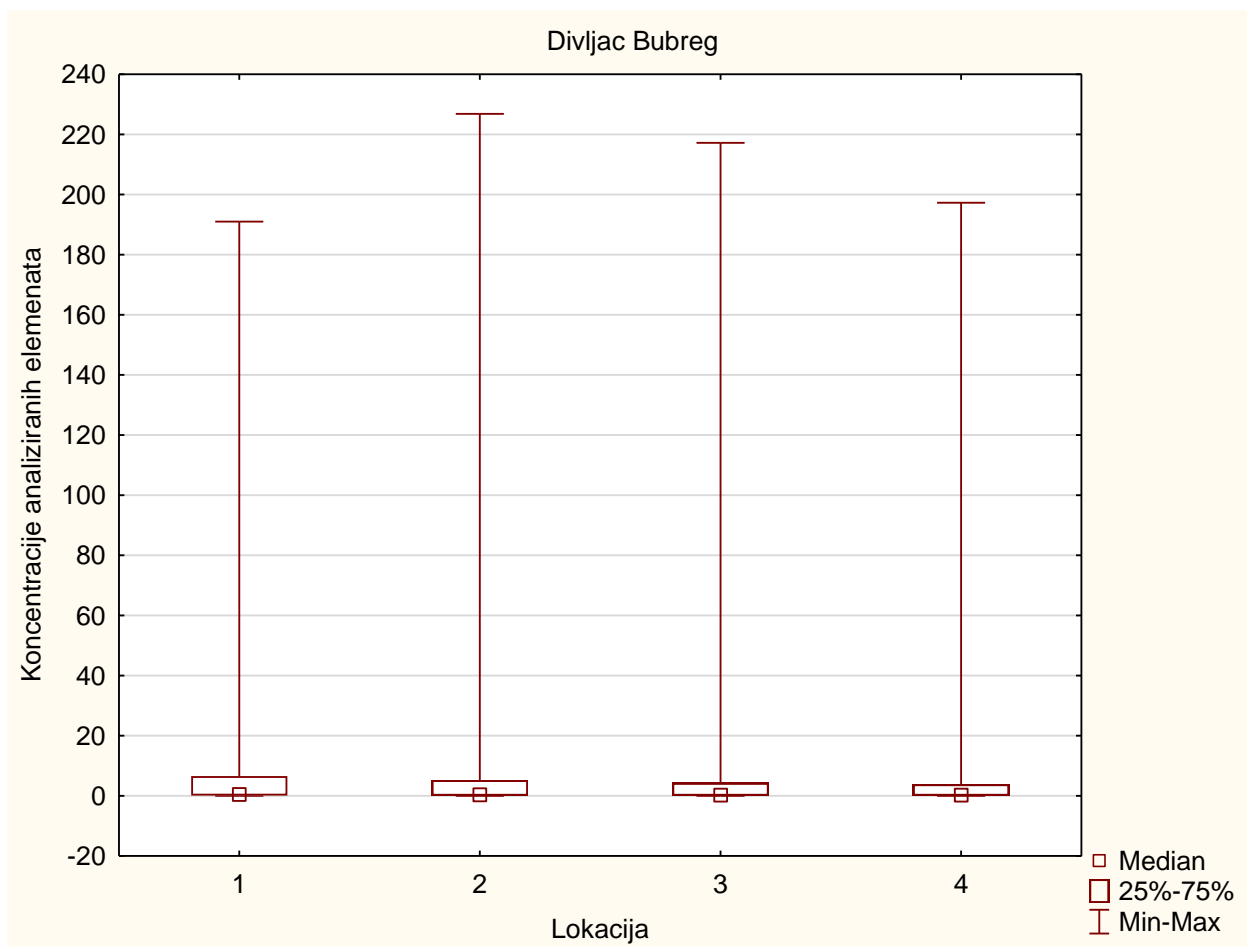
Element	Bubreg Hrvatske šume Šumarija Kamenska							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	25	16,7	3,8	2,3	96,2	2,9	4,5	35,0
As	25	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
B	25	2,3	2,0	0,5	4,0	1,8	3,2	1,1
Ba	25	0,2	0,0	0,0	0,7	0,0	0,3	0,3
Cd	25	1,9	1,0	0,7	5,0	0,8	4,2	1,8
Co	25	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Cr	25	0,2	0,2	0,0	0,4	0,1	0,2	0,1
Cu	25	4,3	4,2	2,6	6,9	3,5	4,4	1,3
Fe	25	208,4	103,7	80,6	559,9	102,9	334,1	178,0
Hg	25	0,2	0,1	0,1	1,1	0,1	0,1	0,4
Li	25	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Mg	25	217,2	211,0	153,8	262,4	189,2	253,8	40,4
Ni	25	0,1	0,1	0,0	0,5	0,1	0,1	0,2
Pb	25	1,9	0,4	0,1	11,8	0,1	0,5	4,4
Sb	25	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Sr	25	1,8	1,3	0,1	4,5	1,2	2,8	1,4
U	25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	25	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,1
Zn	25	29,0	22,0	4,2	88,5	19,7	24,1	27,1

Tablica 5.46. Kruskal Wallis test za bubrege s obzirom na lokaciju uzorkovanja

Bubreg	Bubreg Kruskal-Wallis test: $H(3, N=76) = .225$ $p = .974$			
	1-HŠ Voćin R:40.474	2-LU Voćin R:37.947	3-LU Jankovac R:37.263	4-HŠ Kamenska R:38.316
1	-	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-

Nema statistički značajne razlike između istraživanih lokacija ( $p = 0,974$ ).

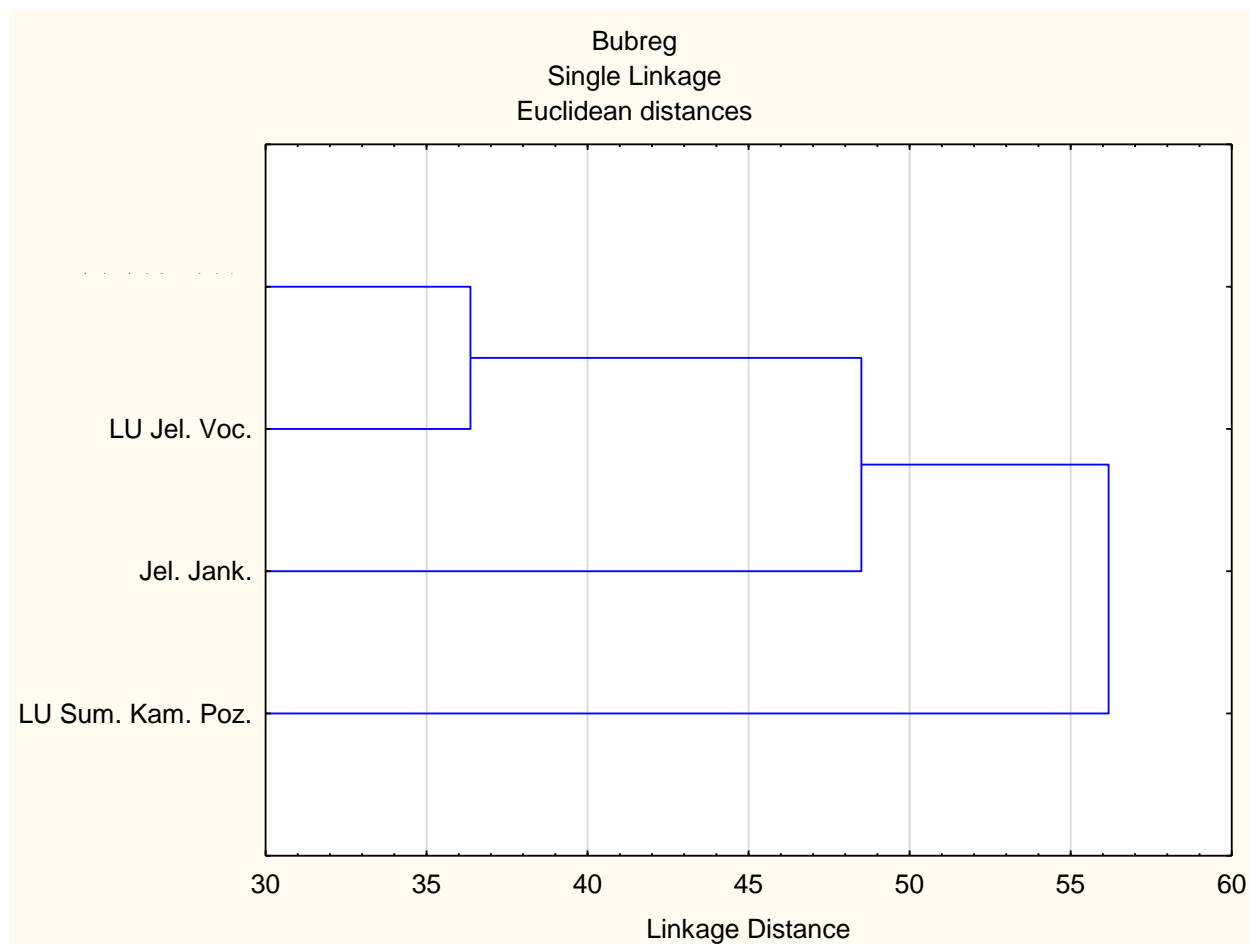
## 5. REZULTATI



1. HŠ Šumarija Voćin; 2. LU Jelen Voćin; 3. LU Jelen Jankovac; 4. HŠ Šumarija Kamenska

Slika 5.16. Box and Whiskers dijagram za bubrege prema lokaciji uzorkovanja

## 5. REZULTATI



Slika 5.17. Klaster analiza za bubreg prema mjestu uzorkovanja

Vrijednosti istraživanih elemenata za bubreg, pokazale su povišene vrijednosti za Cd i za Cu u Šumariji Voćin, LU Jelen Voćin i LU Jelen Jankovac, dok je u Šumariji Kamenska ustanovljeno povišenje samo za Cu.

Klaster analizom vidljivom na slici 5.17. kao poseban roj izdvojila se Šumarija Kamenska, dok se u drugom, sličnom roju nalaze uzorci s područja Voćina (Šumarija Voćin i Lovačka udruga Jelen Voćin).

## 5. REZULTATI

### 5.6.2. Vrijednosti elemenata u uzorcima jetre divljači

Tablica 5.47. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima jetre divljih životinja s područja lovišta HŠ – Šumarija Voćin ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Jetra Hrvatske šume Šumarija Voćin							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	7	7,8	5,1	2,3	19,8	3,5	13,6	6,5
As	7	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1
B	7	7,8	6,1	3,6	13,6	4,8	12,8	4,0
Ba	7	0,4	0,5	0,2	0,8	0,3	0,5	0,2
Cd	7	0,5	0,5	0,1	1,3	0,2	0,5	0,4
Co	7	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
Cr	7	0,3	0,2	0,0	0,6	0,1	0,6	0,2
Cu	7	4,4	4,7	2,5	6,1	3,0	5,5	1,3
Fe	7	337,5	323,2	89,5	682,3	192,6	494,1	197,0
Hg	7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Li	7	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
Mg	7	202,5	217,1	79,8	247,8	196,1	240,9	57,5
Ni	7	0,6	0,3	0,1	2,0	0,2	0,7	0,7
Pb	7	0,3	0,2	0,0	0,7	0,1	0,4	0,2
Sb	7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Sr	7	2,7	2,7	1,6	5,3	1,8	2,9	1,2
U	7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
Zn	7	43,2	46,8	24,8	55,0	29,8	54,0	11,6

## 5. REZULTATI

Tablica 5.48. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima jetre divljih životinja s područja lovišta LU Jelen Voćin ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Jetra Lovачka udruga Jelen Voćin							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	10	4,2	4,2	2,0	5,8	3,6	4,7	1,1
As	10	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
B	10	4,3	4,6	1,3	6,8	3,2	5,6	1,8
Ba	10	0,3	0,3	0,1	0,6	0,2	0,5	0,2
Cd	10	0,3	0,2	0,1	1,1	0,1	0,4	0,3
Co	10	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
Cr	10	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,0
Cu	10	6,6	5,3	3,8	18,8	4,2	7,1	4,4
Fe	10	350,3	352,2	96,9	627,6	141,5	504,0	195,3
Hg	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Li	10	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
Mg	10	245,0	245,5	210,7	272,6	234,0	256,3	17,6
Ni	10	0,4	0,2	0,1	1,9	0,2	0,6	0,5
Pb	10	0,2	0,2	0,0	0,4	0,1	0,2	0,1
Sb	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sr	10	2,2	2,3	0,9	3,6	1,4	2,7	0,9
U	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	10	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	10	54,8	55,9	34,0	69,5	46,9	63,7	12,0



## 5. REZULTATI

Tablica 5.49. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima jetre divljih životinja s područja lovišta LU Jelen Jankovac ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Jetra Lovачka udruga Jelen Jankovac							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	10	5,0	4,8	1,5	9,3	2,8	6,8	2,5
As	10	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1
B	10	3,3	2,6	0,5	8,8	1,8	3,1	2,5
Ba	10	0,3	0,3	0,0	0,7	0,0	0,5	0,3
Cd	10	1,5	0,1	0,0	12,2	0,1	0,9	3,8
Co	10	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1
Cr	10	0,4	0,1	0,1	2,7	0,1	0,2	0,8
Cu	10	3,5	2,6	1,8	8,1	1,9	3,8	2,2
Fe	10	433,4	344,3	21,3	1227,9	125,0	584,3	394,7
Hg	10	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0
Li	10	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Mg	10	215,8	220,5	140,9	272,5	176,2	249,2	42,7
Ni	10	0,6	0,4	0,1	1,8	0,1	0,9	0,6
Pb	10	0,3	0,3	0,1	0,5	0,2	0,4	0,1
Sb	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sr	10	2,0	1,7	0,8	3,1	1,4	3,0	0,8
U	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	10	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1
Zn	10	27,6	25,0	9,6	47,6	18,2	34,9	12,0

## 5. REZULTATI

Tablica 5.50. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima jetre divljih životinja s područja lovišta HŠ – Šumarija Kamenska ( $\mu\text{g/L}$ )

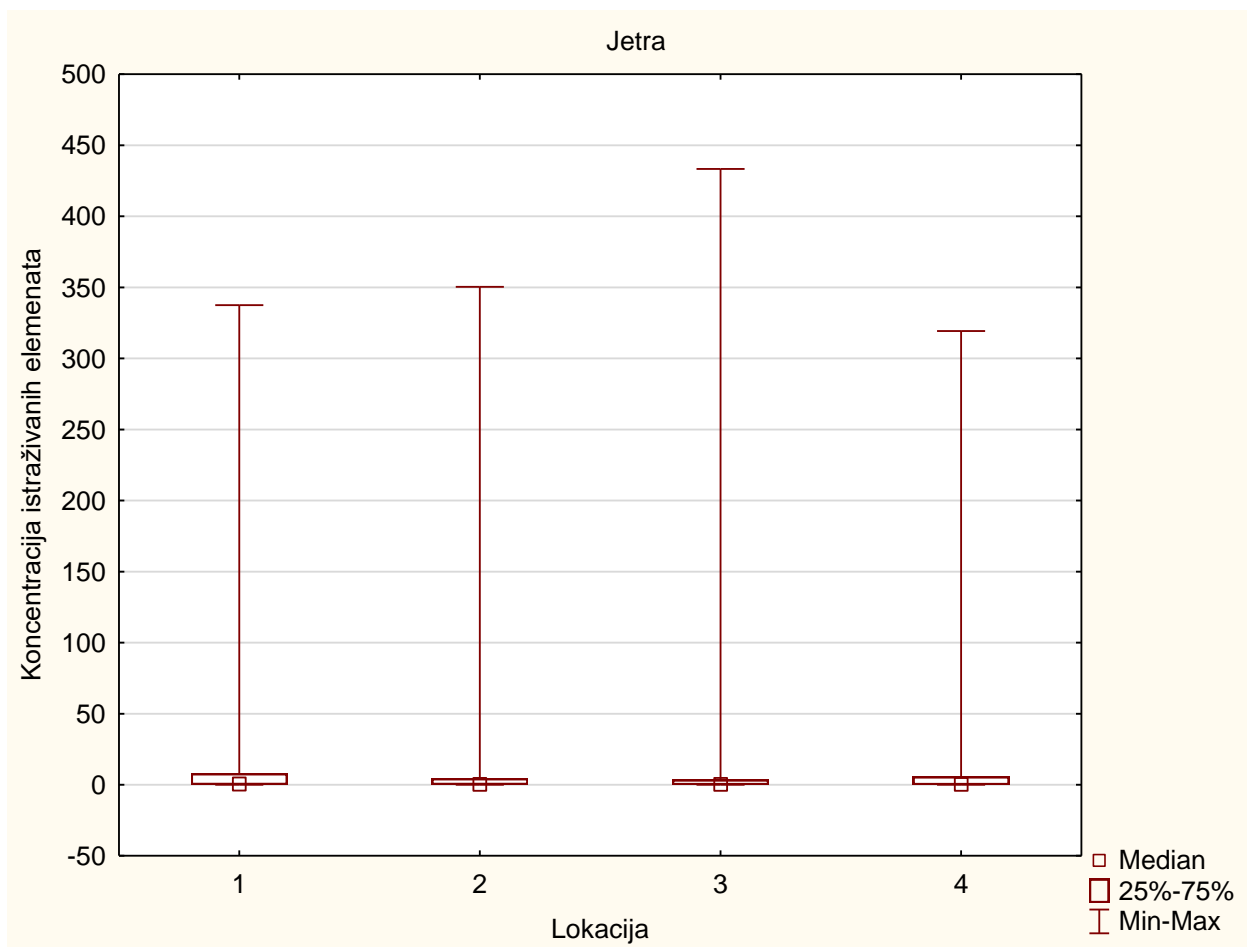
Element	Jetra Hrvatske šume Šumarija Kamenska							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	25	5,7	4,6	1,4	18,7	3,0	6,8	4,1
As	25	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
B	25	80,3	3,4	0,5	276,2	1,7	219,5	108,8
Ba	25	0,3	0,1	0,0	2,4	0,0	0,2	0,6
Cd	25	1,2	0,2	0,0	6,9	0,1	1,5	1,9
Co	25	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
Cr	25	0,3	0,1	0,0	2,7	0,1	0,2	0,5
Cu	25	4,7	3,6	1,2	19,8	2,9	5,2	3,7
Fe	25	319,3	283,7	28,1	1080,9	113,0	424,5	262,1
Hg	25	0,2	0,1	0,0	0,9	0,0	0,2	0,2
Li	25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	25	130,0	160,0	0,8	338,4	7,9	206,6	108,1
Ni	25	0,2	0,1	0,0	1,4	0,1	0,2	0,3
Pb	25	0,2	0,2	0,0	0,5	0,1	0,3	0,1
Sb	25	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Sr	25	1,4	1,1	0,0	4,7	0,1	2,4	1,4
U	25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	25	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	25	32,4	30,7	4,6	70,3	23,7	41,2	15,8

Tablica 5.51. Kruskal Wallis test za jetru s obzirom na lokaciju uzorkovanja

Jetra	Jetra Kruskal-Wallis test: $H(3, N=76) = .331$ $p = .954$			
	1-HŠ Voćin R:40.947	2-LU Voćin R:37.895	3-LU Jankovac R:38.053	4-HŠ Kamenska R:37.105
1	-	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-

Između vrijednosti uzoraka jetre s obzirom na lokaciju, nije ustanovljena statistički značajna razlika ( $p = 0,954$ ).

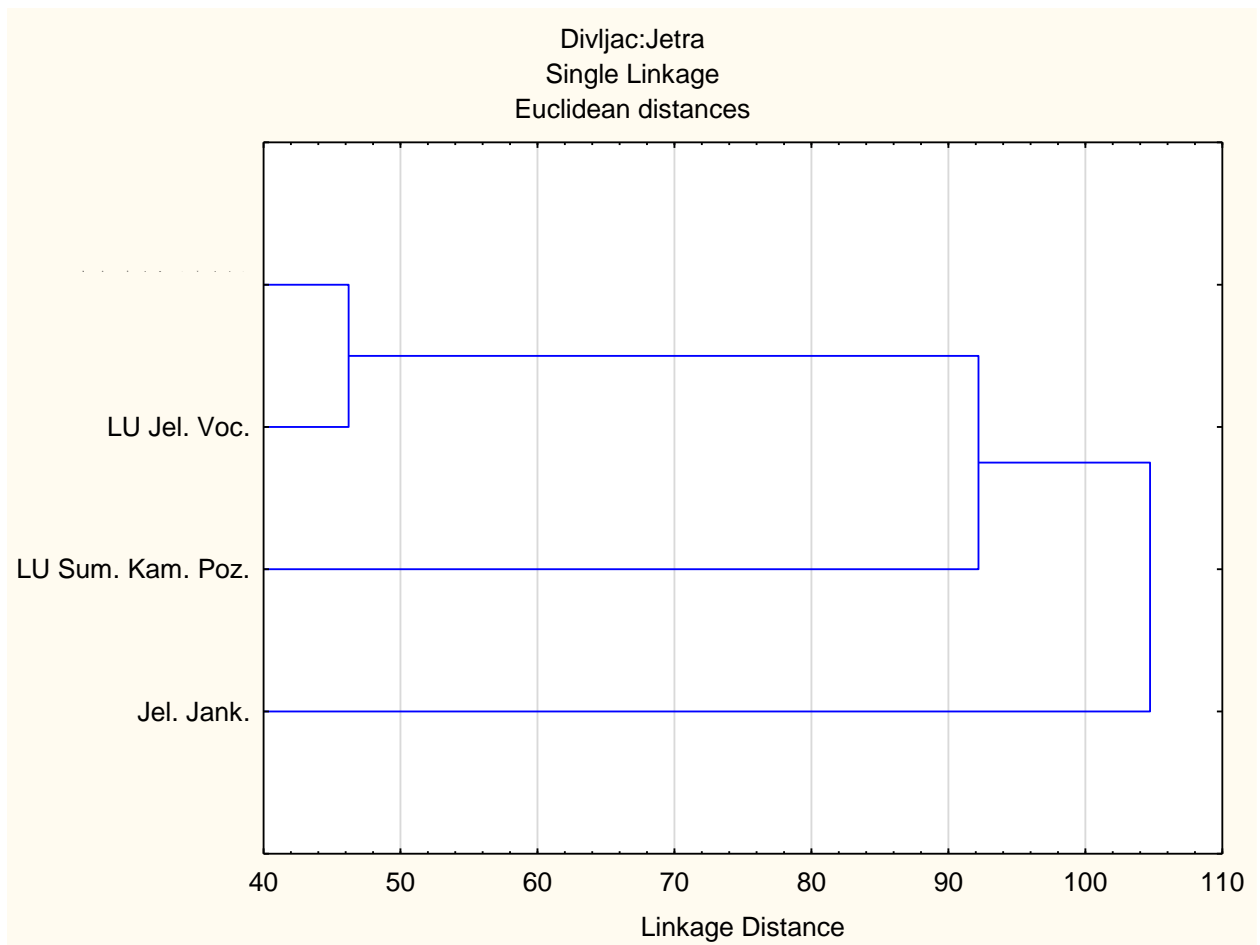
## 5. REZULTATI



1. HŠ Šumarija Voćin; 2. LU Jelen Voćin; 3. LU Jelen Jankovac; 4. HŠ Šumarija Kamenska

Slika 5.18. Box and Whiskers dijagram za jetru prema lokaciji uzorkovanja

## 5. REZULTATI



Slika 5.19. Klaster analiza za jetru prema mjestu uzorkovanja

Vrijednosti u jetri bile su unutar maksimalno dopuštenih granica za sve elemente kod svih lovoovlaštenika.

Klaster analizom vidljivo je da se izdvojio kao zasebni roj, onaj s područja LU Jelen Jankovac, dok su uzorci s područja Voćina (Šumarija Voćin i LU Jelen Voćin) zajedno u svom, posebnom roju, kao kod bubrega.

## 5. REZULTATI

### 5.6.3. Vrijednosti elemenata u uzorcima mišića divljači

Tablica 5.52. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima mišića divljih životinja s područja lovišta HŠ – Šumarija Voćin ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Mišić Hrvatske šume Šumarija Voćin							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	7	6,1	4,3	2,5	12,2	3,4	11,2	4,0
As	7	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1
B	7	10,8	9,2	5,7	22,6	6,9	12,8	5,7
Ba	7	0,5	0,5	0,4	0,7	0,4	0,6	0,1
Cd	7	0,1	0,1	0,0	0,3	0,0	0,3	0,1
Co	7	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
Cr	7	0,3	0,2	0,1	1,0	0,1	0,3	0,3
Cu	7	2,6	2,6	2,3	2,7	2,5	2,6	0,1
Fe	7	38,5	32,2	27,1	51,7	28,7	49,4	10,9
Hg	7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Li	7	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,2	0,1
Mg	7	286,1	284,0	272,6	311,4	273,4	296,7	14,3
Ni	7	0,8	0,5	0,4	1,7	0,4	1,4	0,5
Pb	7	0,2	0,2	0,1	0,4	0,1	0,2	0,1
Sb	7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Sr	7	3,2	2,8	2,3	4,4	2,6	4,1	0,8
U	7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Zn	7	19,2	19,4	11,5	24,4	16,6	22,9	4,3

## 5. REZULTATI

Tablica 5.53. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima mišića divljih životinja s područja lovišta LU Jelen Voćin ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Mišić Lovачka udruga Jelen Voćin							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	10	4,0	3,6	1,4	8,9	2,7	4,0	2,2
As	10	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
B	10	4,5	4,4	2,6	7,1	3,7	5,3	1,3
Ba	10	0,4	0,4	0,2	0,6	0,2	0,5	0,1
Cd	10	0,1	0,1	0,0	0,4	0,0	0,2	0,1
Co	10	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
Cr	10	1,5	0,2	0,1	12,7	0,1	0,3	4,0
Cu	10	3,9	3,7	2,9	6,3	3,3	4,4	1,0
Fe	10	39,4	38,6	23,4	58,7	32,1	48,7	11,2
Hg	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Li	10	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
Mg	10	273,4	277,7	204,2	333,0	236,2	312,0	44,0
Ni	10	0,9	0,4	0,1	4,7	0,2	0,5	1,4
Pb	10	0,1	0,1	0,0	0,5	0,0	0,1	0,1
Sb	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sr	10	2,1	2,0	1,2	3,1	1,6	2,4	0,6
U	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	10	10,4	0,0	0,0	104,0	0,0	0,0	32,9
Zn	10	31,8	25,4	14,5	61,9	20,6	41,9	15,3

## 5. REZULTATI

Tablica 5.54. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima mišića divljih životinja s područja lovišta LU Jelen Jankovac ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Mišić Lovачka udruga Jelen Jankovac							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	10	8,2	4,9	1,5	23,8	3,1	11,3	8,0
As	10	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1
B	10	3,2	3,1	0,7	6,3	3,0	3,4	1,4
Ba	10	0,2	0,3	0,0	0,5	0,0	0,4	0,2
Cd	10	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
Co	10	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1
Cr	10	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1
Cu	10	3,4	3,4	1,4	5,9	3,0	3,8	1,3
Fe	10	256,5	42,8	18,1	2129,6	27,2	71,2	658,8
Hg	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Li	10	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1
Mg	10	264,2	244,0	157,2	506,2	216,0	275,4	93,2
Ni	10	0,6	0,3	0,1	2,1	0,1	0,7	0,7
Pb	10	1,2	0,3	0,0	9,1	0,1	0,6	2,8
Sb	10	0,1	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,2
Sr	10	1,6	1,5	0,2	3,0	1,3	1,8	0,8
U	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	10	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Zn	10	28,5	27,0	10,8	46,5	19,4	42,2	12,3

## 5. REZULTATI

Tablica 5.55. Vrijednosti istraživanih elemenata u uzorcima mišića divljih životinja s područja lovišta HŠ – Šumarija Kamenska ( $\mu\text{g/L}$ )

Element	Mišić Hrvatske šume Šumarija Kamenska							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	24	13,6	3,9	1,4	211,1	2,9	6,3	42,2
As	24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	24	103,3	3,7	1,0	344,2	1,7	238,7	122,7
Ba	24	0,3	0,1	0,0	1,8	0,0	0,3	0,4
Cd	24	0,2	0,1	0,0	1,7	0,0	0,3	0,4
Co	24	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Cr	24	0,2	0,2	0,0	0,6	0,1	0,4	0,2
Cu	24	2,7	2,8	1,2	3,9	2,2	3,2	0,8
Fe	24	64,4	55,9	7,9	187,1	35,5	80,2	43,2
Hg	24	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
Li	24	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Mg	24	153,7	175,2	0,5	466,5	6,3	234,7	133,8
Ni	24	0,1	0,1	0,0	0,4	0,1	0,3	0,1
Pb	24	0,3	0,1	0,0	1,7	0,1	0,3	0,4
Sb	24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sr	24	1,1	1,0	0,1	3,6	0,2	1,6	1,0
U	24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	24	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,1
Zn	24	17,9	18,4	6,3	37,6	13,9	21,3	6,5

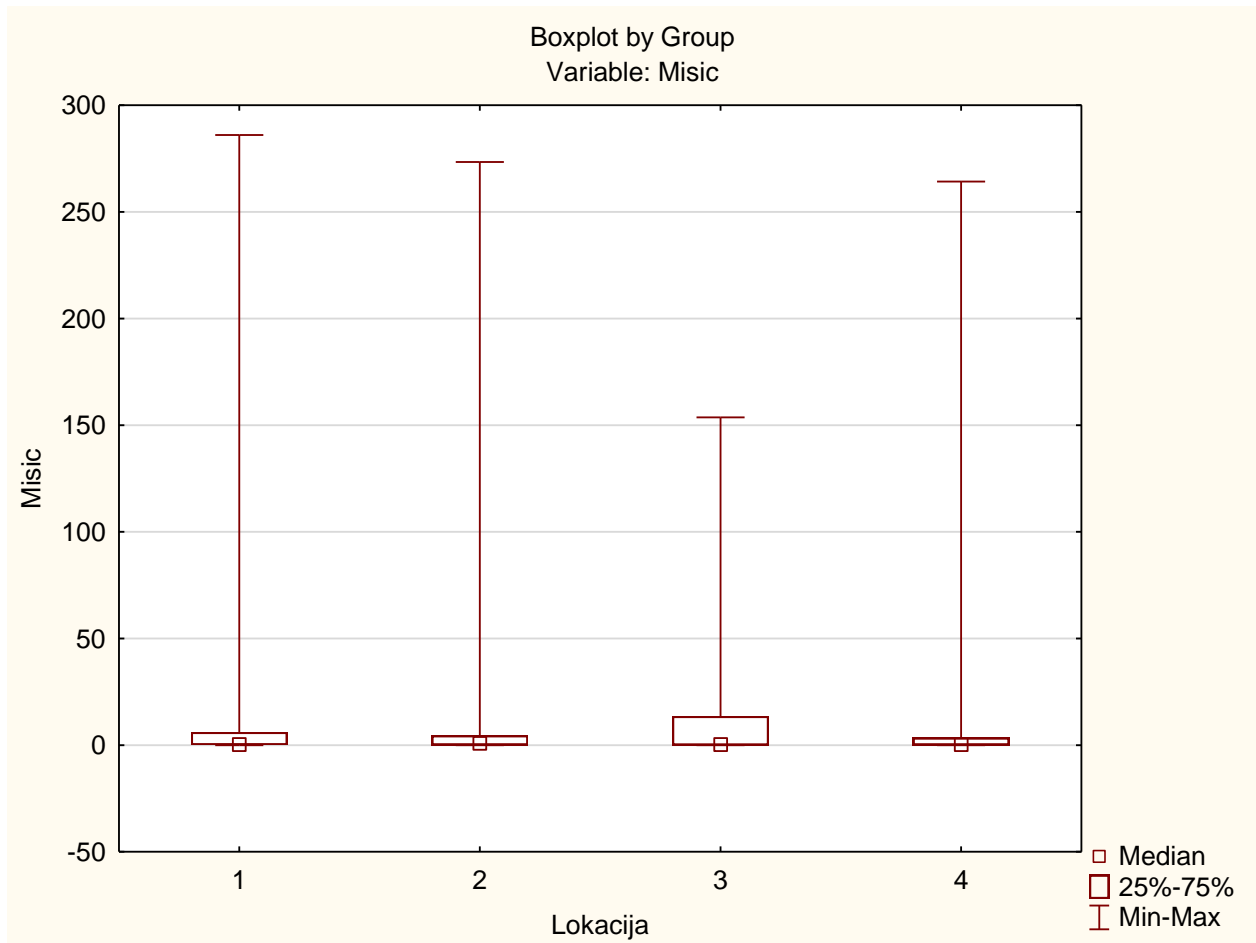
Tablica 5.56. Kruskal Wallis test za mišić s obzirom na lokaciju uzorkovanja

Mišić	Mišić Kruskal-Wallis test: $H(3, N=76) = .389$ $p = .942$			
	1-HŠ Voćin R:39.526	2-LU Voćin R:40.368	3-LU Jankovac R:36.263	4-HŠ Kamenska R:37.842
1	-	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-

Nema statistički značajne razlike među lokacijama ( $p = 0,942$ ).



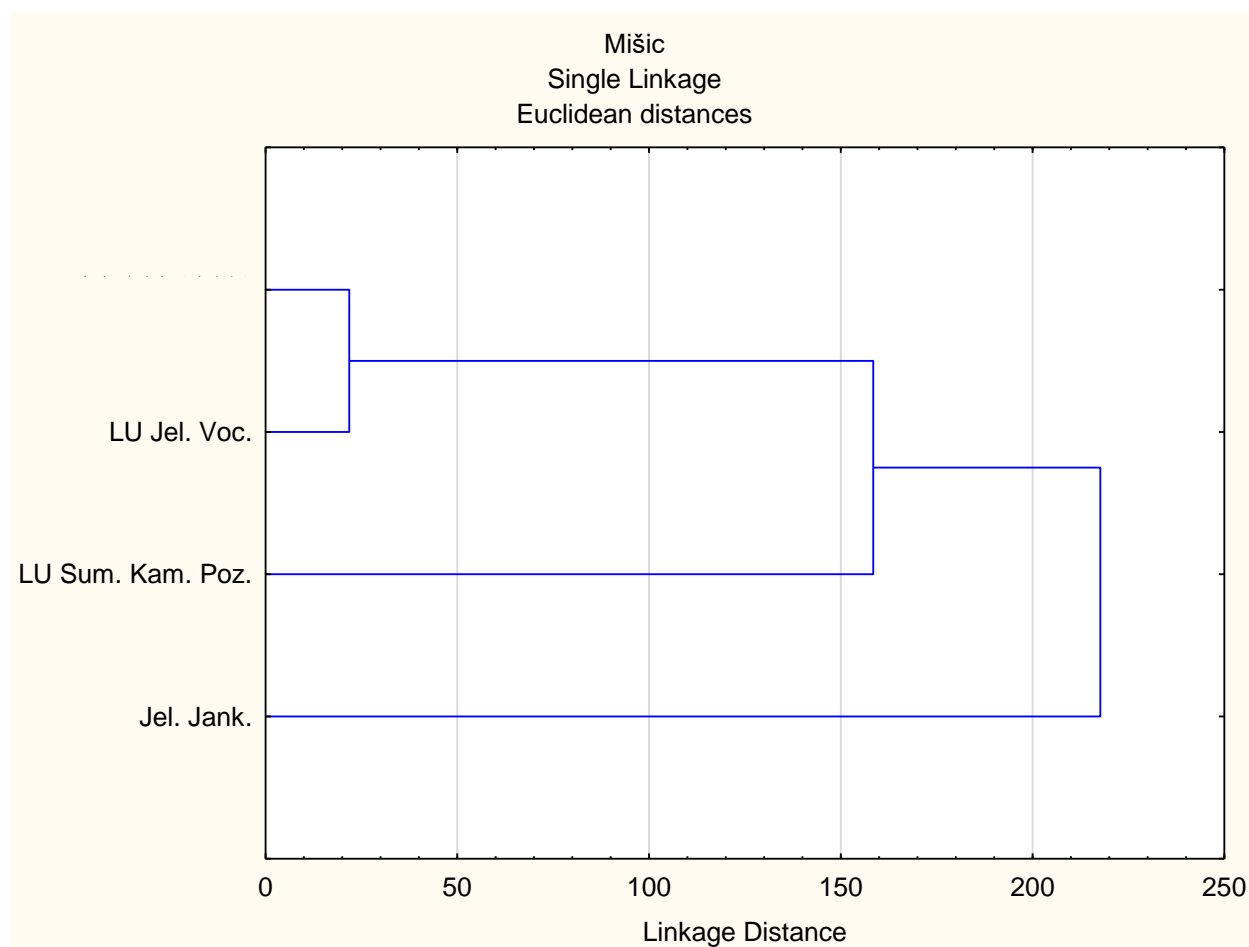
## 5. REZULTATI



1. HŠ Šumarija Voćin; 2.LU Jelen Voćin; 3. LU Jelen Jankovac; 4. HŠ Šumarija Kamenska

Slika 5.20. Box and Whiskers dijagram za mišić prema lokaciji uzorkovanja

## 5. REZULTATI



Slika 5.21. Klaster analiza za mišić prema mjestu uzorkovanja

U mišićima odstrijeljenih životinja ustanovljene su povišene vrijednosti za Cd i Pb s područja lovoovlaštenika koji pripadaju Hrvatskim šumama (Šumarije Voćin i Kamenska), dok su vrijednosti samo za Pb bile povišene još i u LU Jelen Jankovac, a za Cd u LU Jelen Voćin. Uz to, u uzorcima s područja Šumarije Voćin, povišen je bio još i As. Napominjem da su sve navedene ustanovljene vrijednosti bile osjetno niže od onih vrijednosti iz preliminarnog istraživanja provedenog prije desetak godina.

Klaster analizom vidljivo je da se (slično analizi uzoraka jetre), izdvojio kao zasebni roj LU Jelen Jankovac, dok su Šumarija Voćin i Jelen Voćin skupa u roju.

## 5. REZULTATI

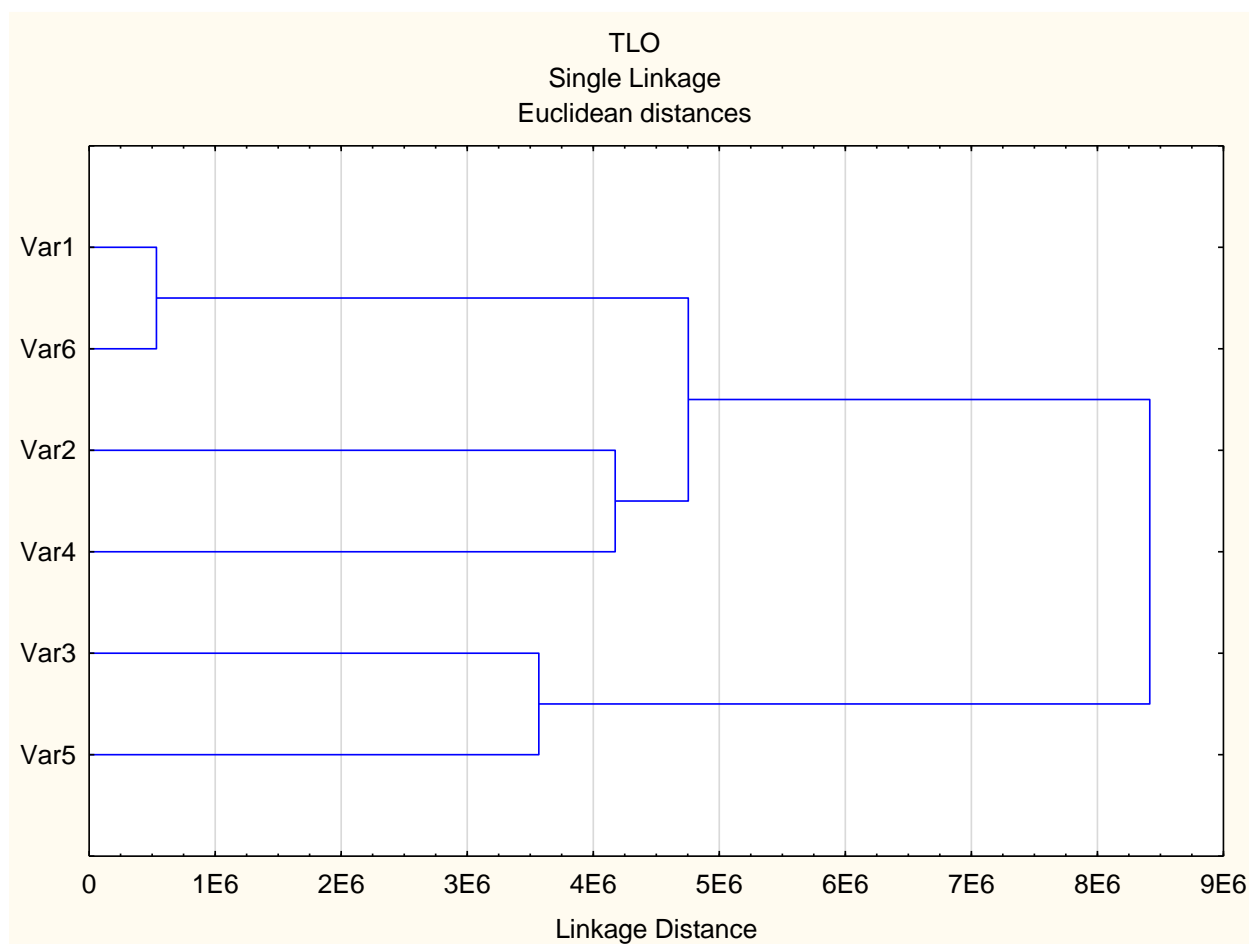
### 5.7. Vrijednosti elemenata u uzorcima nežive prirode

#### 5.7.1. Vrijednosti elemenata u uzorcima tla

Tablica 5.57. Vrijednosti elemenata u uzorcima tla

Element	TLO ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	30	997865,3	9118,4	0,1	8602047,0	2982,9	14770,5	2609117,0
As	31	8,6	6,2	1,1	36,0	4,8	10,9	7,0
B	15	7,4	6,3	0,1	23,0	3,5	11,0	6,0
Ba	26	60,6	33,4	1,9	531,0	10,9	67,3	104,0
Cd	31	0,7	0,2	0,0	12,0	0,2	0,4	2,0
Co	31	6,3	6,1	1,3	14,0	3,1	8,7	4,0
Cr	31	14,3	15,5	3,0	27,0	9,7	16,9	6,0
Cu	31	14,4	14,1	5,5	31,0	9,9	17,9	6,0
Fe	31	17822,0	17734,0	6712,3	31405,0	14010,2	22646,0	5940,0
Hg	31	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
Li	29	16,0	8,6	0,0	230,0	2,5	12,9	42,0
Mg	30	1691,9	863,5	1,6	7064,0	597,1	2810,0	1626,0
Ni	31	16,2	15,6	0,8	60,0	6,3	19,7	14,0
Pb	28	14,7	11,1	0,0	42,0	8,0	19,0	11,0
Sb	31	0,3	0,2	0,0	2,0	0,1	0,6	0,0
Sr	30	9,5	3,7	0,0	68,0	0,4	7,1	17,0
U	18	0,3	0,2	0,0	2,0	0,1	0,4	0,0
V	30	16,5	14,7	2,5	37,0	10,3	20,7	9,0
Zn	18	57,6	57,1	16,8	124,0	37,3	67,1	28,0

## 5. REZULTATI



Slika 5.22. Klaster analiza za tlo prema mjestu uzorkovanja

1 – sjeverni Papuk, 2 – središnji Papuk, 3 – zapadni Papuk, 4 – istočni Papuk, 5 – južni Papuk

Napomena: U nedostatku uzoraka sa svih istraživanih lokacija možemo tek okvirno prikazati klaster analizu korištenu kao preliminarni rezultat na manjem broju uzoraka koji je bio dostupan kod prijave teme i uopće razmatranja oportuniteti ovog istraživanja. Iz istih razloga nemoguće je bilo napraviti Kruskal Wallis test te Box and Whiskers dijagrame.

Rezultat klaster analize tla pokazuje postojanje dva osnovna klastera (roja): jedan je dvočlani i sastoji se od mjesta uzorkovanja 3 i 5 (dakle, slični su) i drugog četveročlanog, koji se sastoji od dva manja; jednog čine mjesta 2 i 4, a drugog 1 i 6. Moguće je zaključiti da se mjesta uzorkovanja 3 i 5 s obzirom na izmjerene metale razlikuju od ostalih.

## 5. REZULTATI

### 5.7.2. Vrijednosti elemenata u uzorcima vode

Tablica 5.58. Vrijednosti elemenata u uzorcima vode

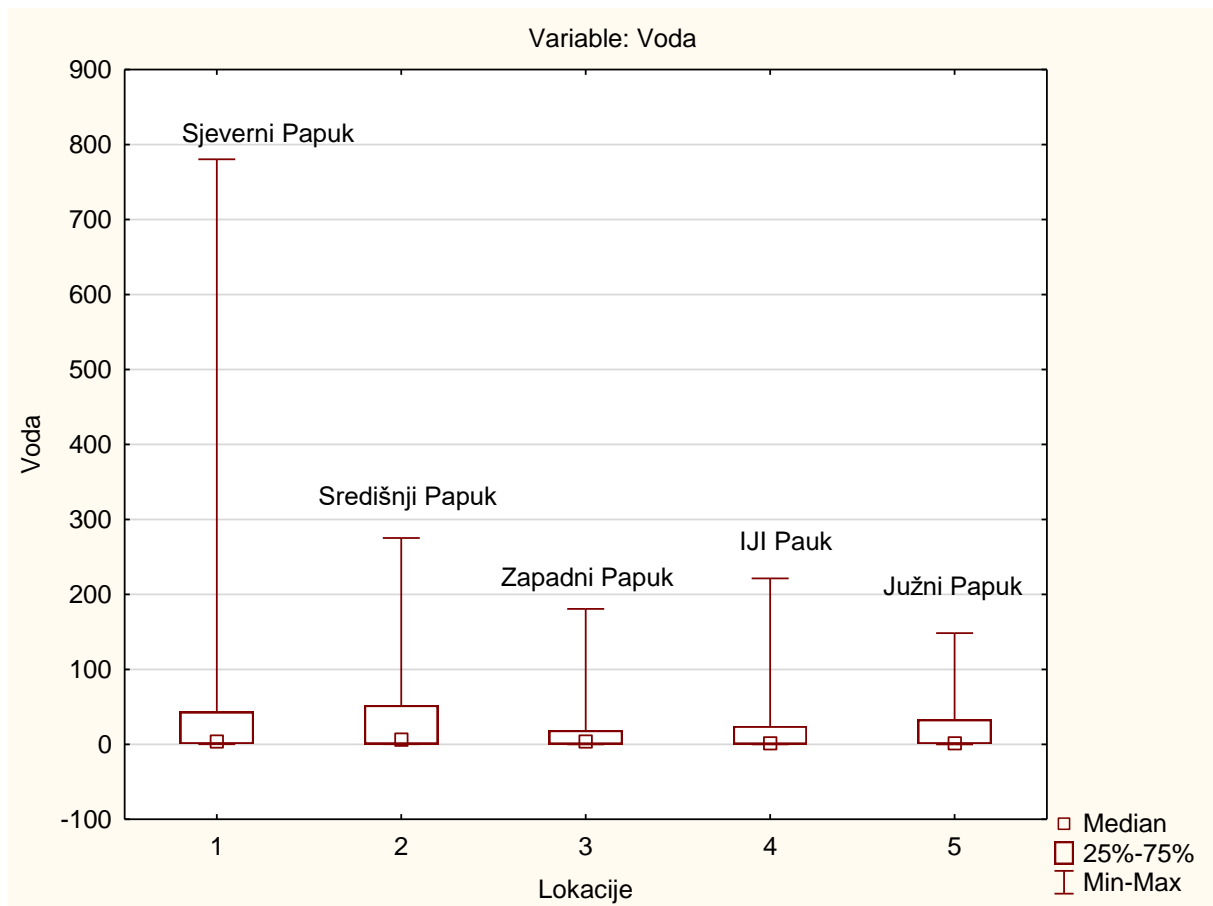
Element	VODA (µg/L)				
	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	Standardna devijacija
Al	212,1	146,0	139,0	477,2	148,3
As	1,5	1,2	0,7	3,0	0,9
B	91,8	96,8	43,2	138,5	43,3
Ba	49,5	33,1	18,5	133,4	47,5
Cd	0,3	0,2	0,2	0,5	0,1
Co	0,2	0,2	0,1	0,5	0,2
Cr	4,8	3,9	1,5	10,8	3,9
Cu	10,5	10,1	8,9	12,9	1,8
Fe	321,2	221,3	148,4	780,4	261,0
Hg	0,2	0,1	0,1	0,4	0,2
Li	1,1	1,2	0,4	1,6	0,5
Mg	7,6	3,8	3,2	17,0	6,0
Ni	4,6	5,0	1,6	7,4	2,8
Pb	2,7	2,6	1,5	4,8	1,4
Sb	1,2	0,1	0,1	5,2	2,3
Sr	73,6	67,2	43,3	120,7	28,6
U	0,3	0,2	0,1	0,5	0,1
V	0,9	0,6	0,4	2,0	0,6
Zn	23,5	17,2	15,0	51,6	15,7

Tablica 5.59. Kruskal Wallis test za vodu prema lokaciji uzorkovanja

Voda	Kruskal-Wallis test: $H(4, N=95) = .7445$ $p = .946$				
	1 R:51.421	2 R:49.526	3 R:47.579	4 R:44.105	5 R:47.368
1	-	1.000	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-	1.000
5	1.000	1.000	1.000	1.000	-

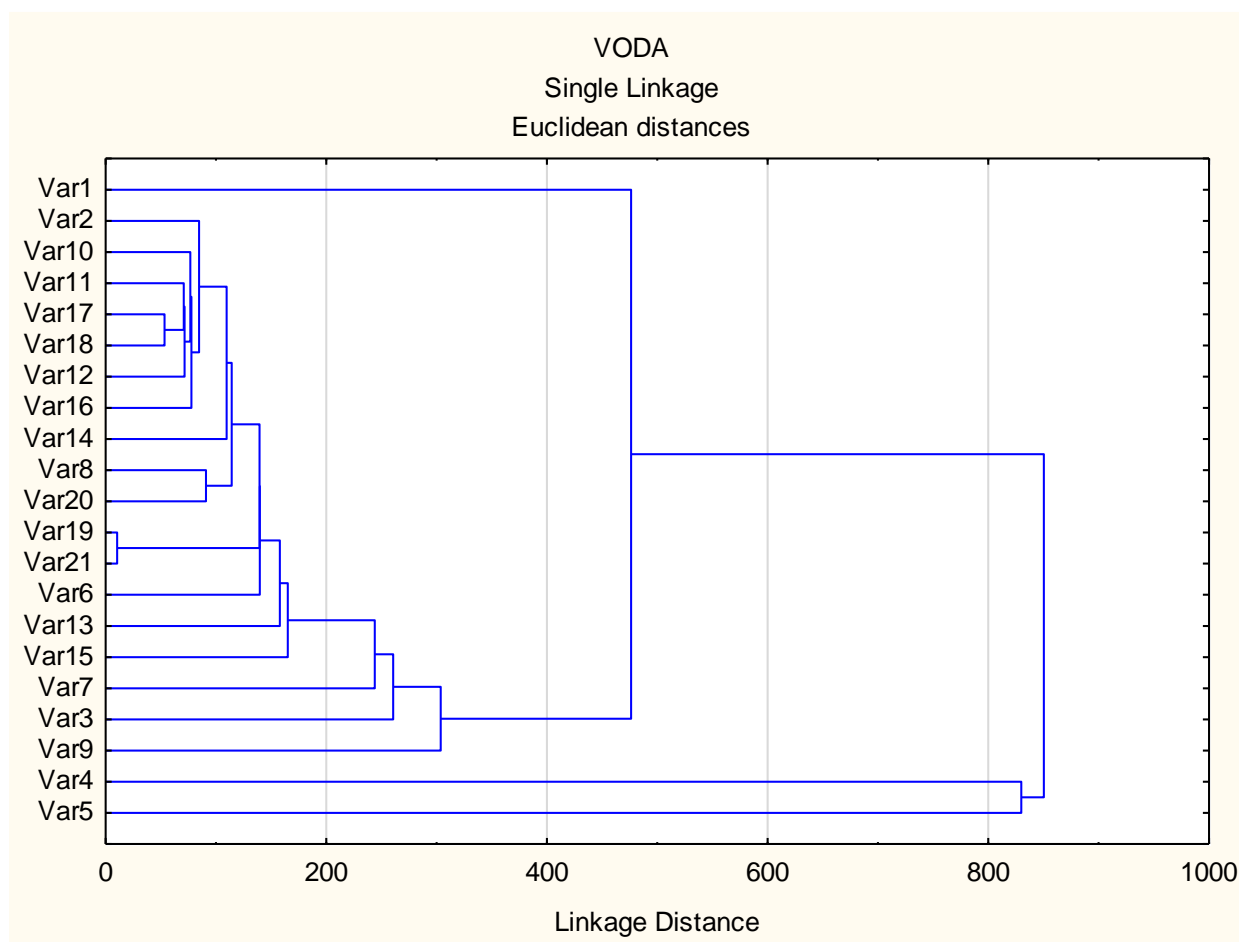
1 – sjeverni Papuk, 2 – središnji Papuk, 3 – zapadni Papuk, 4 – istočni Papuk, 5 – južni Papuk

## 5. REZULTATI



Slika 5.23. Box and Whiskers dijagram za vodu prema lokaciji uzorkovanja

## 5. REZULTATI



Slika 5.24. Klaster analiza za vodu prema mjestu uzorkovanja

Dobivene vrijednosti analiziranih elemenata u uzorcima vode bile su unutar maksimalno dopuštenih vrijednosti. Usporedbom rezultata iz uzoraka uzorkovanih na sjevernoj i južnoj strani Parka prirode Papuk, uočavaju se veće vrijednosti za gotovo sve ispitivane elemente na sjevernoj strani.

Klaster analizom ističe se zaseban, dvočlani roj koji se odnosi na uzorke pod brojem 4 i 5 koji su uzorkovani na sjevernoj strani Parka prirode, iz potoka Šumečića i njenih pritoka, jednako kao što se nešto drugačija izdvojila i lokacija 1, a koja se također odnosi na isti izvor.

## 5. REZULTATI

### 5.7.3. Vrijednosti elemenata u uzorcima samoniklog bilja (maslačka)

Tablica 5.60. Vrijednosti elemenata u uzorcima maslačka

Element	MASLAČAK (µg/kg)							
	N	Aritmetička sredina	Središnja vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost	25-ti percentil	75-ti percentil	Standardna devijacija
Al	30	139779,0	94176,9	560,5	429331,2	59832,2	207868,3	117056,8
As	29	132,0	92,9	13,0	494,7	36,4	151,0	134,6
B	30	31589,4	33063,0	35,9	54021,3	28028,8	38244,0	13119,1
Ba	30	19102,1	13872,3	49,1	57518,1	9336,0	23989,0	15640,9
Cd	29	336,2	270,8	78,0	1122,0	175,4	360,4	223,8
Co	30	179,1	134,4	0,4	597,9	80,8	194,3	156,4
Cr	30	1817,5	699,6	1,6	17897,7	455,0	1173,1	4038,6
Cu	25	10588,6	11361,0	1687,8	17373,3	8488,0	12688,0	3816,8
Fe	30	187368,6	144812,0	781,9	563190,1	110585,2	254445,0	119937,1
Hg	30	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
Li	30	310,3	165,0	1,0	1057,2	86,6	388,0	300,6
Mg	30	3306,1	3476,2	4,0	5559,6	2834,4	4141,3	1331,1
Ni	30	3398,6	1159,3	1,5	62499,2	913,0	1527,7	11204,6
Pb	29	591,5	491,7	7,7	2583,3	189,0	637,6	594,3
Sb	20	27,1	15,9	6,9	77,3	11,4	30,9	24,1
Sr	30	22233,4	20836,5	20,5	46312,0	15784,0	29772,4	12734,0
U	29	18,1	12,6	2,5	78,8	7,6	20,9	17,6
V	30	323,0	258,9	1,4	1124,2	148,2	452,3	247,2
Zn	29	46715,8	48488,0	22769,0	72012,4	38627,4	55330,3	12683,1

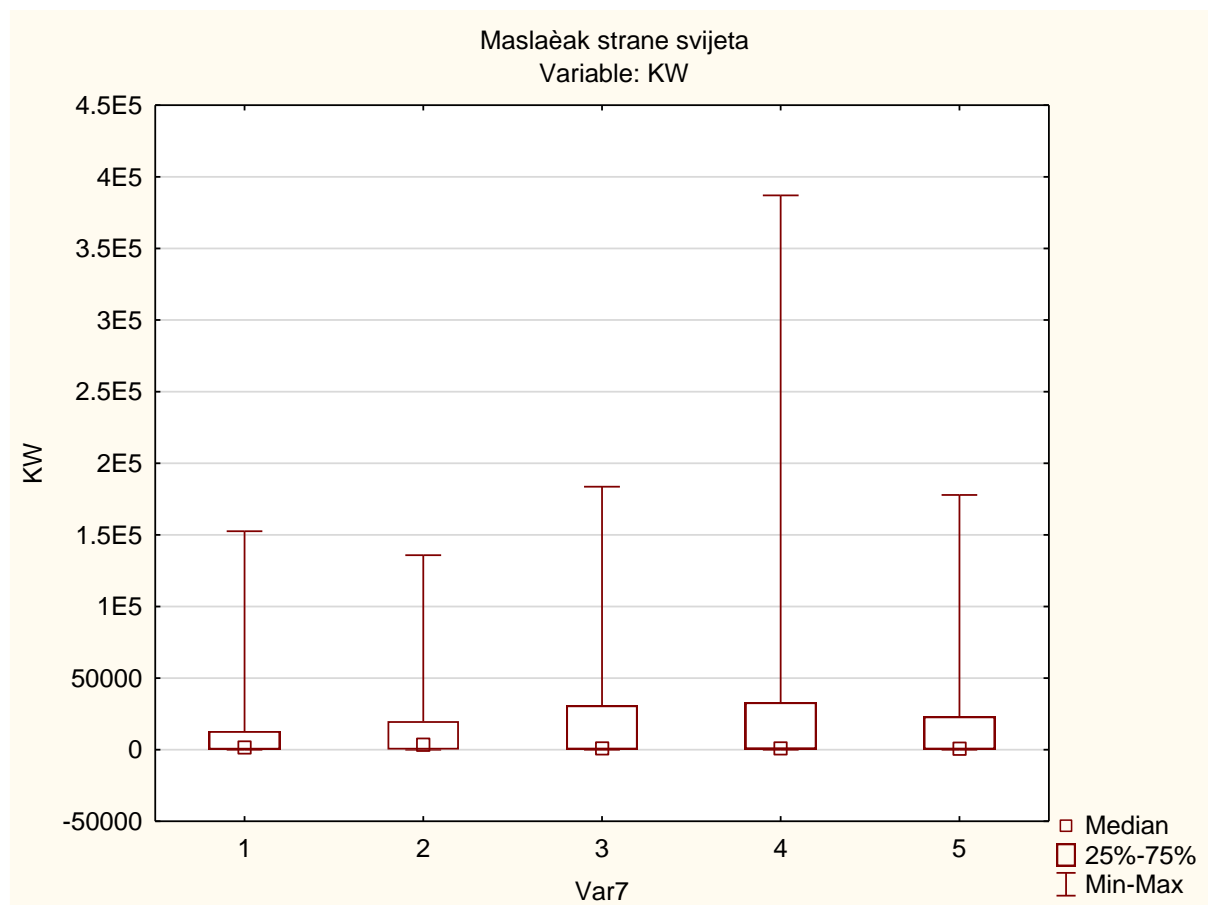
Tablica 5.61. Kruskal Wallis test za maslačak prema lokaciji uzorkovanja

KW	KW maslačak Kruskal-Wallis test: $H(4, N=94) = 198, p = 0,995$				
	1 R:45.789	2 R:46.842	3 R:48.158	4 R:49.474	5 R:47.222
1	-	1.000	1.000	1.000	1.000
2	1.000	-	1.000	1.000	1.000
3	1.000	1.000	-	1.000	1.000
4	1.000	1.000	1.000	-	1.000
5	1.000	1.000	1.000	1.000	-

1 – sjeverni Papuk, 2 – središnji Papuk, 3 – zapadni Papuk, 4 – istočni Papuk, 5 – južni Papuk

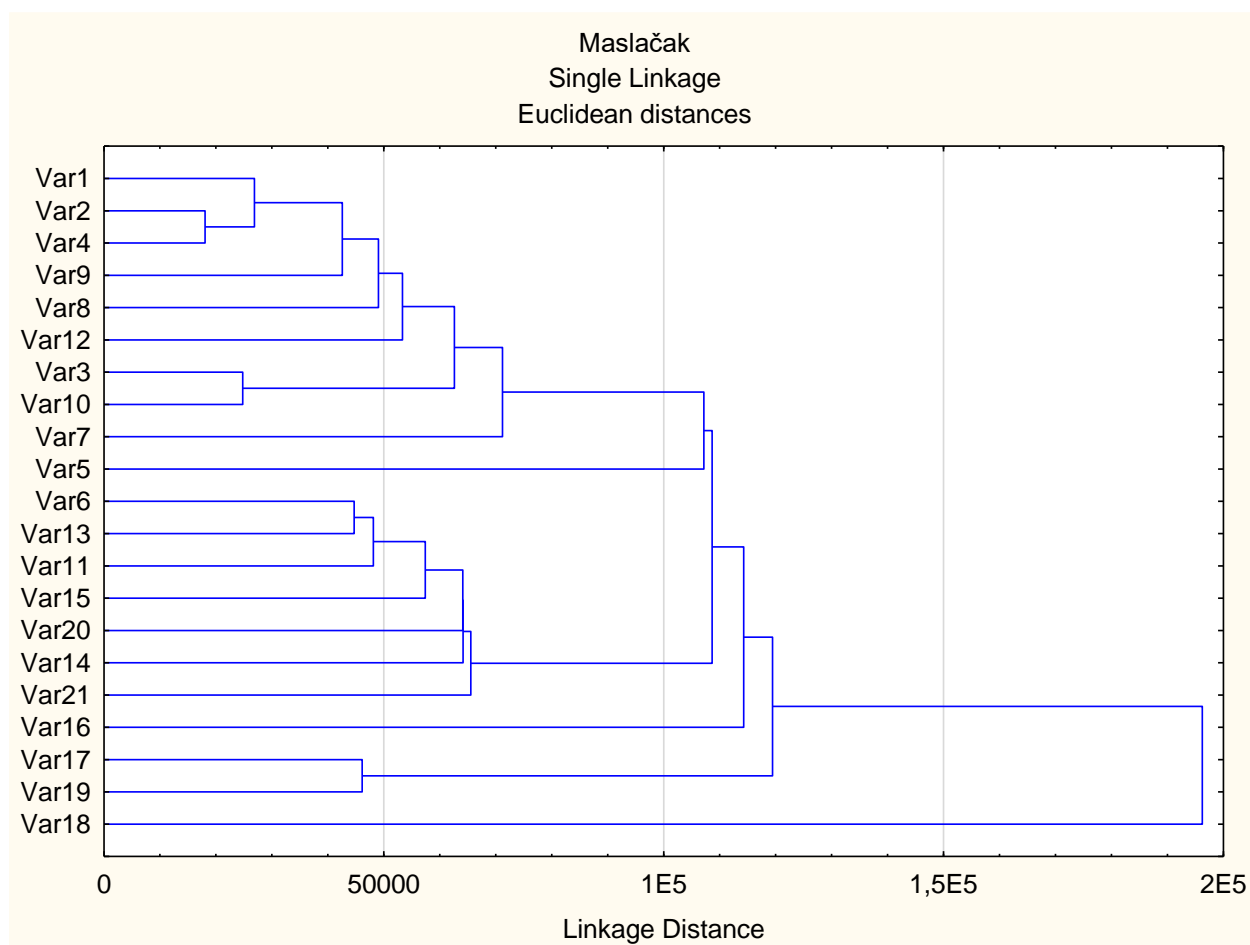


## 5. REZULTATI



Slika 5.25. Box and Whiskers dijagram za maslaèak prema lokaciji uzorkovanja

## 5. REZULTATI



Slika 5.26. Klaster analiza za maslačak prema mjestu uzorkovanja

Analizirajući rezultate za maslačak u odnosu na referentne vrijednosti za As, Cd, Hg i Pb, uočavaju se povišene vrijednosti za Cd (srednja vrijednost 318,7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) i Pb (srednja vrijednost 495,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), dok su vrijednosti za As i Hg unutar maksimalno dopuštenih koncentracija. Navedene povišene vrijednosti odnose se na uzorke uzete na području južnog dijela Parka prirode Papuk, dok su na sjevernom i one u dopuštenim granicama.

Klaster analizom kod maslačka situacija je takva da se potpuno sam izdvojio uzorak broj 18, dok su ostali uzorci tj. lokacije prilično ujednačenog sastava. Uzorak broj 18 uzorkovan je na području južne strane Papuka, sjeverno od Velike.

### 6. RASPRAVA

#### 6.1. Osobine ispitanika

Ukupno je u istraživanju sudjelovao 101 ispitanik, od kojih 56 muškaraca (55,4 %) i 45 žena (44,6 %). Prema dobnim skupinama najviše ispitanika bilo je u oba spola u dobnoj skupini 51 – 60 godina, dok je prema mjestu boravka, odnosno lokaciji uzorkovanja, najviše ispitanika bilo s područja Čačinaca/Humljana.

Prosječna dob muškaraca s područja Voćina i Velike bila je vrlo slična (61,6 godine, odnosno 61,8 godine), dok je kod ispitanika s područja Čačinaca prosječna dob muškaraca bila osjetno niža i iznosila je 49,6 godina.

Među ispitanicima bilo je nešto više od trećine nepušača, dok je kod približno dvije trećine pušača najviše bilo onih koji puše umjereno, do 20 cigareta dnevno (23,8 %). Prema spolu, više je pušača kod muškaraca.

U odnosu na konzumaciju alkoholnih pića, alkohol uopće ne konzumira nešto više od polovice, dok svakodnevno ili povremeno alkohol konzumira njih 44,6 %, češće kod muškaraca.

S obzirom na podrijetlo korištene vode za ljudsku potrošnju, od svih ispitanika najveći dio ih koristi javni vodovod, ali vrlo često, skoro jedna četvrtina još uvijek koristi vlastiti bunar. Prema teritorijalnoj raspodjeli tu se uočava najveća razlika jer na području Velike, tj. južne strane Parka prirode Papuk gotovo svi koriste javni vodovod kao izvor vode za piće, a na području Čačinaca/Humljana (sjevero - istočni dio) najveći broj je onih koji kao izvor vode za ljudsku potrošnju koriste vlastiti bunar. Na području zapadnog dijela istraživanog područja, gdje se nalazi Voćin, dio stanovništva koristi lokalni vodovod. Od ranije je poznata činjenica da je jedini trajno ispravan način korištenje vode za piće iz kontinuirano nadziranih javnih vodovoda čija se voda dezinficira i analizira. Korištenje vode iz vlastitih bunara predstavlja najlošiji način snabdjevanja vodom za piće zbog poznate činjenice o sastavu tla na području istočne Hrvatske koja obiluje visokim postocima željeza i arsena.

Uzimajući u obzir lokaciju s obzirom na mjesto stanovanja, kao i uvažavajući činjenicu da se radi o pretežito ruralnim sredinama, nije niti bilo za očekivati veliku izloženost okolnim rizičnim čimbenicima, pa se tako većina ispitanika od čak 83,2 % izjašnjava negativno po tom

## 6. RASPRAVA

pitanju. Slično je i s obzirom na profesionalnu izloženost, koju potvrđuje svega petina ispitanika. S obzirom na pretežito poljoprivredni kraj, očekivano se odnosi najviše na pesticide i slične tvari.

Od ukupnog broja ispitanika oba spola, 35,6 % sudjelovalo je u Domovinskom ratu, najvećim dijelom muškarci. Svega 8,91 % njih, sve muškog spola, navode ranjavanje tijekom Domovinskog rata.

Njih 21,8 % izjavljuju da se u svoje slobodno vrijeme bave lovom kao hobi, redom pripadnici muškog spola. S obzirom na duljinu lovačkog staža, najveći broj od 77,3 % izjavljuju da je on preko 10 godina. S obzirom na iskazani kontakt s oružjem/streljivom povremeni ili svakodnevni kontakt iskazuje 24,8 % ispitanika. Od onih koji su se izjasnili da su lovci, gotovo svi (95,5 %), na žalost, koriste olovno streljivo prilikom lovnih aktivnosti. Naime, poznate su činjenice o mogućem dokazanom negativnom utjecaju takvog streljiva, kako na zdravlje, tako i na okoliš (146). Pojedini autori problematiziraju korištenje takvog streljiva i smatraju da ono predstavlja prepreku prema uvođenju tzv. održivog lova, te da promjena koja podrazumijeva uvođenje netoksičnih alternativa može imati višestruku korist u smislu socijalne prihvatljivosti lova (147).

S obzirom na konzumaciju mesa i/ili iznutrica divljači, ispitanici su se izjasnili da konzumiraju meso divljači različitom učestalošću od 69,3 %.

Značajno je napomenuti kako je na pitanje o eventualnom liječenju uslijed izloženosti štetnim tvarima, pozitivno odgovorila samo jedna osoba ženskog spola, starosti od 70 godina s područja Čačinaca. Svi ostali odgovorili su negativno.

### 6.2. Urin, serum i kosa kod ispitanika

Ljudske aktivnosti dovele su do velikih promjena u okolišu zbog zadovoljenja sve većih potreba, prvenstveno za hranom i vodom. S obzirom da se ovdje radi o međuodnosu, stoga je čovjek svakodnevno pod utjecajem različitih čimbenika okoliša koji na izravan ili neizravan način utječu na zdravlje ljudi (zagađen zrak, voda, tlo, nepravilno odlaganje otpada i sl.) (148).

## 6. RASPRAVA

S obzirom da se epidemiološka istraživanja više ne oslanjaju samo na upitnike, koji su često subjektivni, kako bi se procijenila izloženost određenim okolišnim čimbenicima, provedeno je mjerenje same izloženosti putem određenih analitičkih metoda u sklopu biomonitoringa (149). Tako je u istraživanju provedena analiza urina, seruma i kose kod svih ispitanika, kako bi se eventualno utvrdile povećane koncentracije nekih teških metala u njihovom organizmu. Prema dostupnim navodima iz literature vrijednosti pojedinih elemenata u biološkim uzorcima variraju od države do države, od podneblja do podneblja i kao takve se ne mogu unisono tumačiti i primjenjivati na opću (svjetsku) populaciju. Istraživanje biološkog monitoringa stanovnika nekih gradova na području istočne Hrvatske pokazalo je određenu opterećenost pojedinim elementima (As, Cd i Sb), što autori povezuju s ranije dokazanim opterećenjem vode za piće ili s navikama pušenja, dok se opterećenost sa Sb tek treba detaljno istražiti (150).

Slično, ali ne u potpunosti, istraživanje provela je grupa autora s ciljem utvrđivanja stupnja onečišćenja metalima i metaloidima u prirodi (tlo, voda, maslačak), kao i opterećenja metalima u humanim uzorcima (serum, urin, kosa) na području nama susjedne županije, kao posljedicu ratnih događanja (151).

U našem istraživanju, uz sve navedeno, istražuje se još i opterećenje metalima i metaloidima kod divljih životinja, prvenstveno divljih svinja, putem analize uzoraka mišića, bubrega i jetre, u okviru mirnodopskih aktivnosti koje uključuju korištenje oružja, odnosno streljiva putem hobija, kao što je lov. Zbog toga je istraživanje obuhvatilo ispitanike koji žive na rubnim područjima Parka prirode Papuk, zbog poznate činjenice da stalnih stanovnika na samom području Parka prirode nema.

Našim istraživanjem nismo uspjeli dokazati kako postoji značajnije opterećenje metalima i metaloidima u ispitivanoj populaciji koja živi na rubnim dijelovima Parka prirode Papuk, jer su im ustanovljene vrijednosti u urinu, serumu i kosi bile unutar dozvoljenih vrijednosti. Jednako tako, usporedbom vrijednosti ispitivanih elemenata dobivenih biomonitoringom, prema lokaciji stanovanja, nisu uočene statistički značajne razlike Kruskal Wallis testom, pa možemo zaključiti da je, prema tim parametrima, opterećenje teškim metalima ravnomjerno raspoređeno na teritoriju Parka prirode Papuk.

Klaster analizom uzoraka urina prema lokaciji uzorkovanja, uočen je poseban klaster uzoraka uzetih od osoba koji žive na području Voćina, dok se kod seruma izdvojio klaster s područja

Čaćinaca, a kod kose s područja Humljana. Kruskal Wallis testom nisu uočene niti statistički značajne razlike u humanih uzoraka prilikom usporedbe s obzirom na četiri skupine ispitanika koji se odnose na konzumaciju ili ne konzumaciju divljači, odnosno kontakt ili ne s oružjem i streljivom.

Usporedbom vrijednosti elemenata u urinu, serumu i kosi ispitanika s obzirom na konzumaciju divljači, te posebno na eventualni kontakt s oružjem i streljivom, putem Mann Whitney testa, nisu također uočene statistički značajne razlike.

### 6.3. Bubrež, jetra i mišić kod divljači

Određena preliminarna istraživanja već su rađena tijekom 2006. i 2007. godine kada se ustanovila povećana koncentracija teških metala u mesu divljači. Hrvatski Veterinarski institut (HVI) provodio je Državni program monitoringa rezidua određivanjem teških metala (olova, kadmija, žive i arsena) u jetri, bubregu i mišićnom tkivu divljači. Analiza je rađena metodom atomske apsorpcijske spektrofotometrije (AAS) Perkin Elmer Analyst 800, a rezultati su interpretirani prema Pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (NN 16/05). Prema navedenom Pravilniku, propisane su određene maksimalno dopuštene koncentracije pojedinih elemenata, poput As, Cd, Cu Hg, Pb, i Zn za meso ili proizvode od mesa goveda, ovaca, svinja, odnosno peradi, kao i za njihove jestive iznutrice. Tako su propisane najviše dopuštene vrijednosti za Hg u mesu od 0,03 mg/kg, a u iznutricama 0,1 mg/kg; za Pb u mesu 0,1 mg/kg, a u iznutricama 0,5 mg/kg; za Cd u mesu 0,05 mg/kg, u jetri 0,5 mg/kg, te u bubregu 1,0 mg/kg; za As u mesu 0,1 mg/kg, proizvodima od mesa 0,3 mg/kg, a u iznutricama 0,5 mg/kg; za Cu u bubrezima 1,0 mg/kg, te za Zn u proizvodima od mesa u metalnoj ambalaži 100,0 mg/kg (136). Dakle, ponovno napominjem kako ne postoje propisane maksimalno dopuštene vrijednosti pojedinih elemenata u mesu, odnosno jestivim iznutricama divljači, već su se utvrđene vrijednosti kod divljači interpretirale prema navedenom Pravilniku, jednako kao i prema Uredbi Komisije (EU) o izmjeni Uredbe (EZ) br. 1881/2006 u pogledu najvećih dopuštenih količina kadmija, olova i anorganskog arsena u određenoj hrani, objavljenoj u Službenom listu Europske unije (152 – 154).

Tijekom 2006. godine sa područja Virovitičko-podravске županije ukupno su analizirane 33 životinje od kojih su njih 30 ili 90,9 % bile pozitivne. U tkivu jetre srednja vrijednost za Cd

## 6. RASPRAVA

iznosila je 1,47 mg/kg sa rasponom od 0,58 do 2,28 mg/kg, za Pb 1,65 mg/kg, a za Hg 0,15 mg/kg. U bubregu rezultati za Cd bili su 6,33 mg/kg (1,09 - 20,2 mg/kg), za Pb 1,44 mg/kg, a za Hg 0,24 mg/kg (0,12 - 0,36 mg/kg). As se nije određivao zbog ranije spomenutih izmjena i dopuna pravilnika. U mišićnom tkivu divljači vrijednosti za Cd bile su 0,69 mg/kg (0,7 - 3,91), za Pb 0,38 mg/kg (0,28 - 0,48), za As 0,225 mg/kg (0,21 - 0,24) i za Hg 0,15 mg/kg (0,05 - 0,25). S područja Požeško - slavonske županije iste godine dostavljene su svega 3 životinje od kojih su 2 (66,6 %) bile pozitivne na Cd 5,0 mg/kg (4,6 - 5,4) i Hg 0,3 mg/kg u tkivu bubrega.

U razdoblju od siječnja do lipnja 2007. godine sa područja Virovitičko - podravske županije dostavljeno je ukupno 80 životinja od kojih su 22 (27,5 %) bile pozitivne. Utvrđene vrijednosti u tkivu jetre za Cd bile su 2,63 mg/kg (0,92 - 6,16), za Pb 2,87 mg/kg, te za Hg 0,34 mg/kg (0,13 - 0,19). U tkivu bubrega Cd je iznosio 5,85 mg/kg (1,89 - 14,71), Pb 1,83 mg/kg, a Hg 0,26 mg/kg (0,12 - 0,55). U mišićima divljači Cd je ustanovljen u koncentraciji od 0,196 mg/kg (0,06 - 0,81), Pb 0,78 mg/kg (0,63 - 0,88), a Hg 0,04 mg/kg. S područja Požeško – slavonske županije u istom razdoblju dostavljeno je 7 životinja od kojih je 6 (85,7 %) bilo pozitivno na Cd u bubregu u koncentraciji od 5,32 mg/kg (1,08 - 12,06).

Pojava povećanih koncentracija teških metala u mesu divljači pokušala se povezati sa umjetnim prihranjivanjem divljači solju tijekom zimskih mjeseci. S obzirom da se tada raspolagalo određenim saznanjima kako se divljač prihranjuje sa solju za ceste koja se inače upotrebljava za posipanje zamrznutih puteva tijekom niskih temperatura, provedeno je uzorkovanje soli za ceste iz Hrvatskih cesta - Stacionar Virovitica, Nadcestarija Slatina i Nadcestarija Orahovica u Zavodu za javno zdravstvo Grada Zagreba. U uzorku iz Virovitice ustanovljena je koncentracija Pb od < 0,05 mg/kg, Cd < 0,005 mg/kg, As < 0,002 mg/kg, Hg 0,003 mg/kg i Cu 3,2 mg/kg. U uzorku soli iz Slatine koncentracija Pb bila je također < 0,05 mg/kg, Cd < 0,005 mg/kg, As < 0,002 mg/kg, dok je koncentracija Hg bila 0,005 mg/kg, a Cu 3,79 mg/kg. U uzorku iz Orahovice Pb je bio < 0,05 mg/kg, Cd < 0,005 mg/kg, As < 0,002 mg/kg, Hg 0,005 mg/kg i Cu 3,48 mg/kg. Prema deklaraciji tvrtke Ma.Co.T. koja je opskrbljivala Hrvatske ceste predmetnom solju, udio teških metala je maksimalno 2,0 mg/kg bez obzira da li se radi o rasutoj morskoj soli protiv poledice ili rasutoj kamenoj (silosnoj) soli protiv poledice. Stoga smo dobivene vrijednosti uspoređivali sa MDK-a za kuhinjsku sol koja se koristi u ljudskoj prehrani (Pb 2,0 mg/kg, Cd 0,5 mg/kg, Hg 0,2 mg/kg, As 2,0 mg/kg i Cu 2,0 mg/kg) gdje su jedino vrijednosti koncentracije bakra bile povišene, a svi ostali nalazi u granicama normale.

Prišč je u svom radu, analizirajući uzorke jetre, bubrega i vratnih mišića 25 divljih svinja (*Sus scrofa* L.) u lovištu III/25 Petrova Gora, smješteno između Karlovca i Velike Kladuše, ustanovila najviše koncentracije kadmija u bubrezima, te najviše koncentracije olova u jetrima, dok su koncentracije žive u tkivima bile relativno niske (155).

Teški metali, poput olova, kadmija i žive, u okoliš dospijevaju iz antropogenih i prirodnih izvora koji se zbog svoje proširenosti u okolišu nakupljaju i djeluju toksično u organizmima raznih vrsta. Karakterizira ih dugo biološko poluvrijeme raspada, ulazak u prehrambeni lanac, nakupljanje u biološkim organizmima, pa time i eko sustavima, te određeni toksični učinak u organizmu.

Divlje svinje (*Sus scrofa* L.) su svejedi, iako je udio biljne hrane u njihovoj prehrani 80 % do 90 %. Od biljne hrane jedu podzemne dijelove biljaka, krumpir, kukuruz, zob, raž i bukvicu, dok od hrane životinjskog podrijetla konzumiraju gusjenice i ličinke kukaca, sitne glodavce, strvine, mladunčad te ranjenu ili bolesnu divljač. Divlje svinje unose teške metale i geofagijom što može biti posljedica načina prehrane ili posljedica nedostataka esencijalnih elemenata u hrani, pa životinja instinktivno liže zemlju. Stupanj nakupljanja u organizmu ovisi o dozi i trajanju kontaminacije životinje. Osim što mjerenje koncentracije teških metala u tkivima divljih životinja pruža uvid u zagađenost okoliša i eventualne imunopatološke promjene i intoksikacije divljih životinja, ono daje uvid i u zdravstvenu ispravnost namirnica za prehranu ljudi. Meso divlje svinje namijenjeno je prehrani ljudi te mora udovoljavati određenim zahtjevima o kakvoći koji su propisani Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 154/08).

U provedenom istraživanju, izrazito se pazilo na način i lokaciju uzimanja uzoraka mišića ustrijeljene životinje, pazeci da se uzorak mišića uzme sa udaljenog dijela tijela od strijelne rane, zbog mogućeg onečišćenja i lažnog prikaza povećanih koncentracija, što je već bilo uzrok znanstvenih kontroverzi (156, 157).

Ustanovljene vrijednosti istraživanih elemenata u mišićima divljih životinja pokazale su veće koncentracije koje su prelazile maksimalno dopuštene vrijednosti, u odnosu na vrijednosti u bubrezima, a posebice u jetri gdje su gotovo svi elementi bili unutar istih dopuštenih vrijednosti. Tako su srednje vrijednosti za As, Cd i Pb bile povišene kod divljih životinja



## 6. RASPRAVA

ustrijeljenih na području nadležnosti sva četiri lovoovlaštenika koji imaju koncesiju za lov na području Parka prirode Papuk. Ujedno, te vrijednosti u mišićima bile su osjetno niže u odnosu na one ustanovljene preliminarnim istraživanjem provedenim 2006/07. godine. Međusobnom usporedbom sva četiri lovoovlaštenika, uočeno je češće povećanje ustanovljenih vrijednosti istraživanih elemenata kod dva lovoovlaštenika s područja Voćina, tj. zapadnog dijela Parka prirode Papuk.

Vrijednosti u jetri bile su unutar maksimalno dopuštenih granica za sve elemente kod svih lovoovlaštenika, dok su vrijednosti u bubrezima bile povišene samo za Cd i Cu, i to kod svih. U odnosu na preliminarno istraživanje iz 2006/07. godine, sadašnje ustanovljene vrijednosti pokazale su osjetno niže vrijednosti. Opet, njihovom međusobnom usporedbom, najveće vrijednosti pokazale su se kod lovoovlaštenika s područja Voćina.

### 6.4. Tlo, voda i samoniklo bilje

Elementi poput As, Cd, Hg i Pb smatraju se sastavnim dijelovima biosfere Zemlje. Oni kruže u prirodi u različitim kemijskim oblicima, te se ne razgrađuju, dok čovjek svojim postupcima može povećati već prirodno prisutne koncentracije navedenih elemenata u okolišu. Istraživanje koje su provodili Vukšić i Šperanda ustanovilo je priličnu heterogenost uzoraka tla sa širokim rasponom minimalnih i maksimalnih vrijednosti As, Cd, Hg, Fe, Pb i Se na području državnog otvorenog lovišta „Krndija II“ XIV/23 (158).

Najveća odstupanja utvrdili su u koncentracijama As i Pb, ali su sve utvrđene koncentracije bile unutar dopuštenih maksimalnih koncentracija propisanih nadležnim pravilnikom. Međutim, referentne vrijednosti su dostupne za samo nekoliko metala, za poljoprivredna zemljišta u cjelini i za korištenje tla u ekološkoj poljoprivredi. Naime, poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg kg<sup>-1</sup>.

Tablica 6.1. Maksimalno dopuštene količine (MDK) pojedinih elemenata prema vrsti tla

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

Stupanj onečišćenja zemljišta teškim metalima i potencijalno onečišćujućim elementima izračunava se prema sljedećoj jednadžbi:

$So (\%) = \text{ukupni sadržaj teških metala u zemljištu} / \text{maksimalno dopuštena vrijednost} \times 100$

Za interpretaciju onečišćenja koristite se sljedeći kriteriji:

- čisto, neopterećeno zemljište, do 25 %
- zemljište povećane onečišćenosti, 25 – 50 %
- zemljište velike onečišćenosti, 50 – 100 %
- onečišćeno zemljište, 100 – 200 %
- zagađeno zemljište, > 200 % od graničnih vrijednosti (159).

Pravilnik o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda iz 2001. godine propisivao je maksimalno dopuštene koncentracije teških metala u tlu, međutim, novim Pravilnikom o ekološkoj proizvodnji bilja i životinja propisana je samo maksimalno dopuštena koncentracija teških metala u gnojivima, ali ne i u tlu. Koncentracije više od graničnih vrijednosti koje su nekada bile propisane, sada više nisu propisane i prema novom Pravilniku o ekološkoj proizvodnji ta tla nisu nepogodna za ekološku proizvodnju (160).

U istočnoj Hrvatskoj se analize tla rade sustavno zahvaljujući istraživačima sa Poljoprivrednog fakulteta i to uglavnom za potrebe poljoprivredne proizvodnje uz nešto sustavnija pregledna istraživanja (161 – 163).

Uzorci tla u ovom istraživanju uzimani su sa različitih lokacija s područja Parka prirode Papuk. Od ukupno uzetih 31 uzorka tla, 6 uzoraka uzeto je s područja središnjeg dijela (Jankovac), 12 uzoraka sa sjevernog područja (Slatinski Drenovac), 4 uzorka s južne strane (Velika, Leštat), 4 uzorka sa zapadne strane (Voćin i Rupnica), te 5 uzoraka sa istočne strane

## 6. RASPRAVA

(Orahovica, Tisovac). U svim uzorcima vrijednosti ispitivanih elemenata nalazile su se unutar dopuštenih maksimalnih koncentracija. Usporedbom grupacije uzoraka uzetih sa južne i sa sjeverne strane obronaka Papuka nije se dobila statistička značajnost. U radu grupe autora Puntarić i suradnici koji su istraživali koncentraciju teških metala u tlu na urbanom području blizine Zagreba, također se navode rezultati koji su bili unutar maksimalno dopuštene koncentracije (164).

Neke izmjerene vrijednosti elemenata mogu biti u korelaciji s geološkim sastavom tla, primjerice: kobalt, krom, željezo, mangan, nikal i cink u uzorcima tla su povezani s litološkom komponentom stijena ili tla iz kojeg potječu (165).

Određeni elementi u tragovima, kao što su mangan, vanadij i kobalt se smatraju "teškim metalima povezanim s oborinskim vodama", što sugerira da se mogu taložiti procijeđivanjem oborina (166). Generalno, pjeskovita tla pokazuju manje razine kontaminacije nego glinovita (167).

Koncentracija Cd je posljedica i geogenih procesa, atmosferskih depozicija i antropogenih djelovanja (industrija, promet i poljoprivreda). Koncentracija teških metala u ekosustavima se kontinuirano povećava uslijed rasta industrije i cestovnog prometa (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn); termoelektrana (As) i poljoprivrede (As, Cd, As i Ni).

Jedno od potencijalno mogućih uzroka onečišćenja tla, odnosilo se i na ljudsko djelovanje u svezi s korištenjem oružja, odnosno streljiva, s obzirom da je istraživano područje bilo u određenoj mjeri izloženo ratnim zbivanjima tijekom Domovinskog rata, odnosno lovnim aktivnostima u mirnodopsko vrijeme. Na području istočnog dijela Hrvatske, dokazano je povećanje koncentracija Ba, Cu, Ni, P, Pb i Zn u uzorcima tla uzetim na područjima značajnijih ratnih zbivanja u usporedbi s onima gdje to nije bio slučaj. Rezultati PCA analize upućuju na moguću povezanost između ratnih zbivanja i stupnja onečišćenja tla metalima iz streljiva (168).

U našem provedenom istraživanju rezultati istraživanih elemenata nisu pokazali povećane koncentracije, unatoč određenim ljudskim aktivnostima, kako tijekom ratnih zbivanja, tako i mirnodopski putem hobija, kao što je to lov. Pretpostavka je da je tlo u Hrvatskoj najviše onečišćeno uz velike urbane centre, uz vodotoke većih rijeka i na visokim planinskim isponima (169).

## 6. RASPRAVA

S obzirom na konfiguraciju terena i lokaciju Parka prirode Papuk, analizirali smo ispitivane elemente putem podjele na južnu i sjevernu stranu samog Papučkog gorja, te smo uzeli kao referentne vrijednosti, one za pjeskovito tlo. Na sjevernoj strani, koja korelira sa teritorijem Virovitičko - podravske županije, nije bilo vrijednosti iznad maksimalno dopuštenih prema važećem pravilniku, dok je na južnoj strani (teritorij Požeško - slavonske županije), ustanovljena samo nešto povećana vrijednost za Zn.

Analizirajući rezultate tla klaster analizom prema mjestu uzorkovanja, uočeno je grupiranje u dva osnovna roja. Jedan je dvočlani i odnosi se na uzorke 3 i 5, uzete s lokacija središnjeg Papuka, odnosno lokacije Jankovac, pa je moguće zaključiti da se navedena mjesta uzorkovanja s obzirom na izmjerene metale razlikuju od ostalih.

Uzimanje uzoraka vode na području Parka prirode Papuk provedeno je tijekom 2006. i 2007. godine, kada su prvi put ustanovljene povećane koncentracije teških metala u mesu divljači. U sklopu tadašnjeg istraživanja potencijalnog uzroka navedene pojave, uzeti su uzorci sirove vode iz vodocrpilišta, prerađene vode iz javnog vodovoda, te voda iz prirodnih vodotokova. One su nam bile najinteresantnije jer su porijeklom površinske vode, te imaju veliku vjerojatnost kontaminacije zbog kontakta s tlom, odnosno brojnim drugim izvorima kontaminacije, kao i sekundarnim onečišćenjem (170).

Tako je u Zavodu za javno zdravstvo Osječko - baranjske županije analiziran uzorak sirove (neprerađene) vode sa vodocrpilišta u Voćinu na živu, olovo, kadmij i arsen koji se pokazao zdravstveno ispravnim prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 182/04). Vrijednosti za živu bile su 0,35 µg/l, za olovo < 0,2 µg/l, kadmij < 0,03µg/l i arsen 0,29 µg/l.

U Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo u Zagrebu analizirana je (HRN EN ISO 11885:1998) prerađena voda iz javnog vodovoda u Voćinu na Al, Ag, As, Ba, Be, Cd, Cl, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, i Zn. Uzorak je odgovarao zahtjevima Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 182/04), te su ustanovljene sljedeće vrijednosti: Pb < 3 µg/l, Cd < 2 µg/l, As < 1 µg/l, Zn 63 µg/l, Fe 17,6 µg/l, Ni < 2 µg/l, Cr < 2 µg/l, Mn 0,5 µg/l, Co < 2 µg/l, Al 22,1 µg/l, Sb < 1 µg/l, Ba 21,5 µg/l, Se < 1 µg/l, Sn < 13 µg/l, Cu 4,4 µg/l, Ag < 4 µg/l, Cl 2 µg/l, V < 2 µg/l, Be < 0,1 µg/l, Tl < 12 µg/l, Sr 130,7 µg/l, te za Hg < 0,3 µg/l (metodom AAS). Jednako tako, uzorkovana je i prerađena voda iz javnog vodovoda u Orahovici koja je također odgovarala odredbama citiranog Pravilnika, sa sljedećim rezultatima: olovo (< 3 µg/l), kadmij (< 2 µg/l), arsen (< 1 µg/l), cink (31,5 µg/l), željezo (< 5

## 6. RASPRAVA

$\mu\text{g/l}$ ), nikal ( $< 2 \mu\text{g/l}$ ), krom ( $< 2 \mu\text{g/l}$ ), mangan ( $< 0,5 \mu\text{g/l}$ ), kobalt ( $< 2 \mu\text{g/l}$ ), aluminij ( $< 3 \mu\text{g/l}$ ), antimon ( $< 1 \mu\text{g/l}$ ), barij ( $10,7 \mu\text{g/l}$ ), selen ( $< 1 \mu\text{g/l}$ ), kositar ( $< 13 \mu\text{g/l}$ ), bakar ( $3,1 \mu\text{g/l}$ ), srebro ( $< 4 \mu\text{g/l}$ ), kloridi ( $2 \mu\text{g/l}$ ), vanadij ( $< 2 \mu\text{g/l}$ ), berilij ( $< 0,1 \mu\text{g/l}$ ), talij ( $< 13 \mu\text{g/l}$ ), stroncij ( $29,5 \mu\text{g/l}$ ) i živa ( $< 0,3 \mu\text{g/l}$ ).

S obzirom da se željelo utvrditi postoji li opterećenost teškim metalima u vodi prirodnih vodotokova, analizirani su uzorci potoka Vojlovice sa područja Lagera Sekulinci na olovo, kadmij, arsen i živu. Nalazi su pokazali uredne vrijednosti, za olovo ( $< 3 \mu\text{g/l}$ ), kadmij ( $< 2 \mu\text{g/l}$ ), arsen ( $< 9 \mu\text{g/l}$ ) i živu ( $< 0,3 \mu\text{g/l}$ ). Na tijeku potoka Čađavice svojedobno je napravljeno umjetno jezero na području sela Lisičine. S obzirom da je to područje za vrijeme Domovinskog rata bilo okupirano, jedna od teorija opterećenja teškim metalima bila je da su neprijateljske snage prije povlačenja u umjetno jezero pobacale streljivo. Stoga je izvršena analiza vode iz navedenog potoka prije utjecanja u jezero i nakon njega. U oba uzorka nisu nađene povišene vrijednosti ispitivanih teških metala. Tako je koncentracija olova iznosila  $< 3 \mu\text{g/l}$  i u vodi prije i poslije jezera, koncentracija kadmija  $< 2 \mu\text{g/l}$ , arsena  $< 9 \mu\text{g/l}$ , a žive  $< 0,3 \mu\text{g/l}$ .

Neki autori istraživali su eventualnu povezanost između ratnih zbivanja, odnosno korištenja oružja i streljiva s povećanim opterećenjem metalima u ispitivanim uzorcima vode iz bunara na području istočne Hrvatske. Osim povećane koncentracije arsena, ostali rezultati su bili unutar maksimalno dopuštenih vrijednosti (171, 172).

Zbog velike mogućnosti negativnog utjecaja na zdravlje ljudi, povišene koncentracije arsena u vodi za piće predstavljaju vrlo velik problem na ovom području Panonske ravnice. Dosadašnji rezultati proučavanja geološkog sastava tla i voda na ovom području ukazali su na činjenicu da je geološki sastav tla u bliskoj svezi s povišenim koncentracijama As, Fe i Mn u vodi. Prema propisima Environmental Protection Agency (EPA) predviđeno je da maksimalno dozvoljene koncentracije talija i urana u vodi ne bi trebale prelaziti 2 odnosno  $30 \mu\text{g/L}$  (154). Rezultati naših istraživanja ukazali su na to da povišene koncentracije urana nisu pronađene niti u jednom od uzoraka vode, te s obzirom na to voda za piće ne predstavlja rizik po zdravlje živih organizama. Dodatno uspoređujući ove rezultate s istraživanjima Gvozdić i suradnika o dostupnim izvorima vode za piće na širem području Belišća (uočene povišene vrijednosti željeza) i monitoringa rijeke Drave (uočeno povećano organsko onečišćenje) kao najvažnijeg

## 6. RASPRAVA

vodnog resursa u ovom dijelu Hrvatske možemo zaključiti da su dostupni izvori vode zadovoljavajuće kvalitete (171).

Sadašnjom analizom ustanovljenih vrijednosti u uzorcima voda uzetih iz vodotokova s područja Parka prirode Papuk, također su ustanovljene vrijednosti koje odgovaraju vrijedećoj nacionalnoj legislativi. Uzorci su uzimani s različitih područja Parka prirode Papuk (područja Jankovca, Slatinskog Drenovca, Velike, Leštata, Voćina, Rupnice, Orahovice i Tisovca), kako bi se „pokrilo“ čitavo istraživano područje. Zbog specifičnosti smjera vodotokova na području Parka prirode Papuk, analizirali smo uzorke prema podjeli na sjevernu i južnu stranu Papučkog gorja, poput analize tla. Na sjevernoj strani, jednako kao niti na južnoj, nismo ustanovili povećane vrijednosti ispitivanih elemenata u odnosu na vrijedeću legislativu. Uspoređujući međusobne rezultate, uočene su veće vrijednosti za gotovo sve ispitivane elemente, uključujući As, Hg, Pb i Cd, uzorkovane na sjevernoj strani gorja, ali unutar maksimalnih dopuštenih vrijednosti.

Klaster analizom uočavaju se dva klastera (roja), od kojih je prvi dvočlani i sastoji se od uzoraka 4 i 5 koji su uzeti na području potoka Šumećice na sjevernoj strani Papuka, dok su ostali uzorci smješteni u zasebnom, kompleksnom roju koji se sastoji od ostalih lokacija uzorkovanja. Unutar tog drugog roja, nešto zasebno, izdvojila se i lokacija uzorkovanja pod brojem 1, koja se također odnosi na uzorak uzet na području istog potoka, pa možemo zaključiti da je nešto veće opterećenje na sjevernom području Parka prirode.

Uzorci samoniklog bilja (maslačka) uzorkovani su na čitavom području Parka prirode Papuk. Iako je neosporna veza između metala i metaloida iz tla s onima u biljkama, ona ovisi o nizu čimbenika, kao što su pH tla, prisutnost mikroorganizama, metabolizam biljaka itd. U tom kontekstu, radi se o složenom međuodnosu jednih prema drugima, a ponekad je teško pronaći čak i njihovu međusobnu povezanost.

Na maslačak se mogu primjenjivati vrijednosti prema Pravilniku, obzirom da je kao samonikla jestiva biljka u nedavnoj prošlosti bio izvorom hrane, a sve više se koristi kao ljekovito bilje (173, 174).

Maslačak predstavlja izvrstan fitoindikator: široko je rasprostranjen, jednostavan za identifikaciju, ima relativno visoki nivo tolerancije na onečišćenje i dobro prikazuje korelaciju između mjerenog onečišćenja (iz tla ili zraka) i koncentracije elemenata u samoj biljci (175).

U jednom širem istraživanju moguće opterećenosti metalima i metaloidima istočne Hrvatske, kao posljedice ratnih zbivanja, provedeno je ispitivanje uzoraka maslačka s dijelova gdje potpuni povratak i poljoprivredna djelatnost u vidu uzgoja povrća u vrtovima i okućnicama nije u potpunosti uspostavljen. Rezultati su pokazali da i maslačak kao indikator onečišćenja okoliša metalima ukazuje kako ukupna opterećenost metalima u Istočnoj Hrvatskoj nakon Domovinskog rata nije visoka, ali da sukladno analizama postoje određene „vruće točke“ (176, 177).

Kod nekih samoniklih jestivih gljiva, u istraživanju provedenom u Parku prirode Medvednica, ustanovljena je razlika u koncentraciji analiziranih elemenata (Cu, Fe i Zn) koja je bila osjetno veća u kapi, nego u stabljici gljiva (178).

Drugi autori istraživali su eventualni utjecaj ratnih zbivanja, posebice na području istočne Hrvatske, na moguću akumulaciju metala i metaloida u nekim drugim jestivim biljkama, poput kupusa, uspoređujući područja s visokim i niskim intenzitetom borbenih djelovanja. Utvrdili su da koncentracije metala i metaloida u uzorcima kupusa nisu prekoračile maksimalno dopuštene vrijednosti, te da kupus kao dobar indikator onečišćenja okoliša metalima ukazuje kako ukupna opterećenost metalima u Istočnoj Hrvatskoj nakon Domovinskog rata nije visoka (179, 180). Neka druga istraživanja pokazala su manje abnormalnosti u prisustvu nekih metala u tlu (Cr, Hg), odnosno maslačku (As, Cd i Pb), dok u kupusu nije bilo odstupanja. U svakom slučaju, ratno djelovanje dodatno je opteretilo okoliš i populaciju ratnim metalima i metaloidima, te je utvrđeno povećano opterećenje u populaciji i 20 godina nakon završetka borbenih djelovanja (181).

Uzorke maslačka analizirali smo prema podjeli na južnu i sjevernu stranu Papučkog gorja. Analizirajući dobivene vrijednosti za As, Cd, Hg i Pb, ustanovili smo povećanu vrijednost iznad maksimalno dopuštenih koncentracija za Cd i Pb uzoraka uzetih na južnoj strani Parka prirode. Naše provedeno istraživanje pokazalo je da uzorci maslačka uzeti s južne strane područja Parka prirode Papuk generalno pokazuju povećane vrijednosti gotovo svih ispitivanih elemenata, u odnosu na one uzetih sa sjeverne strane.

Klaster analizom svih uzetih uzoraka, vidljivo je kako se kao potpuno sam izdvojio jedan uzorak pod brojem 18, uzorkovan na području južne strane Papuka, sjeverno od Velike, dok su svi ostali uzorci tj. lokacije prilično ujednačenog sastava.

### 7. ZAKLJUČCI

1. Na području Parka prirode Papuk u uzorcima tla nisu ustanovljene povišene vrijednosti istraživanih elemenata u odnosu na referentne vrijednosti koje vrijede za pjeskovita tla. Izuzetak je nešto povišena vrijednost Zn na južnoj strani Parka prirode. Uzorci vode bili su unutar maksimalnih dopuštenih vrijednosti. Uzorci maslačka pokazali su povišene vrijednosti za Cd i Pb na južnoj strani Parka prirode, dok su uzorci sa sjeverne strane bili unutar maksimalno dopuštenih vrijednosti.

Klaster analizom nisu uočena posebna grupiranja s obzirom na lokaciju.

2. Uzorci mišića kod divljači pokazali su povišene vrijednosti Cd i Pb na području sva četiri lovoovlaštenika, dok su povišene vrijednosti za As ustanovljene samo kod jedinki s područja lovoovlaštenika HŠ Šumarija Voćin. Dobivene vrijednosti za jetru svugdje su bile unutar maksimalno dopuštenih koncentracija, dok su vrijednosti za bubreg pokazale povišene vrijednosti za Cu kod svih lovoovlaštenika, a za Cd na području koncesije za lov koja pokriva sjeverni i zapadni dio Parka prirode.

Nisu utvrđene statistički značajne razlike između područja pojedinih lovoovlaštenika.

3. Humanim biomonitoringom ustanovljene su povišene vrijednosti u uzorcima urina kod ispitanika sa svih istraživanih područja rubnih dijelova Parka prirode za Ba, Fe, U i Zn, dok su povišene vrijednosti uz to još ustanovljene i za Cu i Sb za ispitanike sa sjevernog i južnog područja Parka prirode, te dodatno povišene vrijednosti za Cd samo kod ispitanika s područja Humljana (sjeverni dio).

Uzorci seruma ispitanika sa svih istraživanih područja pokazali su povišene vrijednosti za Ba, Cd, Cd, Mg, U i V, dok su na području Voćina, Čaćinaca i Velike bile povišene vrijednosti za Zn, na području Voćina, Humljana i Velike za Ni, te na području Humljana i Čaćinaca za Fe.

Uzorci kose kod svih ispitanika za sve ispitivane elemente bili su unutar referentnih vrijednosti, osim za Fe s područja Čaćinaca.

4. Nisu ustanovljene statistički značajne razlike u opterećenju teškim metalima humanih uzoraka kod ispitanika s obzirom na lokaciju. Jednako tako, nismo uspjeli dokazati



## 7. ZAKLJUČCI

statističku značajnost između onih koji konzumiraju divljač i onih koji to ne rade, kao niti između onih koji su učestalo u kontaktu s oružjem i streljivom u odnosu na one koji to nisu.

5. Međutim, utvrđene vrijednosti pojedinih elemenata humanim biomonitoringom koje značajno premašuju referentne vrijednosti prema literaturi ukazuju na potrebu dodatnih istraživanja koja bi bila sveobuhvatnija s obzirom na broj ispitanika, jednako kao što dobiveni rezultati upućuju na potrebu sličnih istraživanja na nekim drugim identičnim područjima.

6. Dobivene vrijednosti, u usporedbi s rezultatima preliminarnih istraživanja od prije desetak godina, pokazuju nešto niže vrijednosti istraživanih elemenata kod divljači što se može objasniti starošću istraživanih jedinki.

7. Konzumacija divljači, kao i kontakt s oružjem, odnosno streljivom prilikom hobija, poput lova, ne predstavlja izraziti rizični čimbenik za opterećenje teškim metalima, za razliku od ratnih aktivnosti.

## 8. SAŽETAK

**Cilj istraživanja:** Ispitati koncentraciju metala i metaloida Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mg, Ni, Pb, Sb, Sr, U, V, Zn u tlu, vodi i maslačku, te mišićima, jetri i bubregu divljih životinja s područja Parka prirode Papuk, kao i serumu, urinu i kosi stanovnika rubnih dijelova Parka.

**Materijali i metode:** Metodom ICP - MS ispitati po 31 uzorak tla i maslačka, 21 uzorak vode, po 52 uzorka mišića, jetre i bubrega divljih životinja, te po 101 uzorak urina, seruma i kose ispitanika.

**Rezultati:** U uzorcima tla, vode i maslačka nisu ustanovljene povišene vrijednosti istraživanih elemenata, osim Zn u tlu, te Cd i Pb kod maslačka na južnoj strani Parka.

Uzorci mišića divljači pokazali su povišene vrijednosti za Cd i Pb, a bubrega za Cu na cijelom području. As i Cd bili su povišeni i u mišićima, odnosno bubrezima jedinki iz Voćina i Čaćinaca, dok su vrijednosti za jetru svugdje bile unutar maksimalno dopuštenih koncentracija.

Povišene vrijednosti bile su u uzorcima urina ispitanika sa svih područja za Ba, Fe, U i Zn, još i za Cu i Sb sa sjevernog i južnog područja Parka, te za Cd s područja Humljana. Uzorci seruma sa svih područja pokazali su povišene vrijednosti za Ba, Cd, Co, Mg, U i V, dok su na području Voćina, Čaćinaca i Velike bile povišene vrijednosti za Zn, na području Voćina, Humljana i Velike za Ni, te na području Humljana i Čaćinaca za Fe. Uzorci kose svih ispitanika za sve elemente bili su unutar referentnih vrijednosti, osim za Fe s područja Čaćinaca.

Nisu ustanovljene statistički značajne razlike u opterećenju teškim metalima humanih uzoraka s obzirom na lokaciju, kao niti između onih koji konzumiraju divljač i onih koji to ne rade, odnosno između onih koji su učestalo u kontaktu s oružjem i streljivom u odnosu na one koji to nisu.

Utvrđene vrijednosti ukazuju na potrebu dodatnih sveobuhvatnijih, kao i sličnih istraživanja na nekim drugim identičnim područjima.

**Zaključak:** Konzumacija divljači, kao i kontakt s oružjem prilikom lova ne predstavlja izraziti rizični čimbenik za opterećenje teškim metalima, za razliku od ratnih aktivnosti.

**Ključne riječi:** biomonitoring; divljač; ICP – MS; maslačak; metali; tlo; voda

9. SUMMARY

A study of presence and origin of metals and metalloids in the area of Nature Park Papuk and their possible effect on quality of environment and human health

**Research goal:** To examine the concentration of metal and metalloids Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mg, Ni, Pb, Sb, Sr, U, V and Zn in soil, water and dandelion from the entire Nature Park Papuk area, muscle, liver and kidney in wild animals from the same area, as well as serum, urine and hair of the population bordering the Nature Park Papuk area.

**Materials and methods:** To examine with the ICP – MS method 31 soil and dandelion samples, 21 water samples, 52 muscle, liver and kidney samples from wild animals, as well as 101 urine, serum and hair samples from the population.

**Results:** In soil, water and dandelion samples there mostly have not been established increased amounts in the studied elements, except Zn in soil and Cd and Pb in dandelion in the southern section in the examined area.

Muscle samples in wild game have shown increased amounts of Cd and Pb, as well as Cu in the kidneys in the entire area. As and Cd were found increased in muscles and kidneys in the units in the Voćin and Čačinci area, while everywhere amounts in liver were within the maximum allowed concentration.

Increased amounts were found in urine samples from the population in all areas with regards to Ba, Fe, U and Zn, as well as Cu and Sb from the northern and southern areas in the Nature Park, and also Cd from the Humljani. Serum samples from the population in all areas showcased increased amounts of Ba, Cd, Co, Mg, U and V, while in the Voćin, Čačinci and Velika there was an increase in Fe. Hair samples from the entire population for all elements were within the referent amounts, except Fe in the Čačinci.

No statistically valuable differences have been established for heavy metal overload in human samples with regards to location, same as between those who consume wild game and those who do not, same as those who are frequently in contact with weapons and ammunition and those who are not.

However, established amounts point to a need for further studies which would be more encompassing, as well as the need for similar studies in some other identical areas.

## 9. SUMMARY

**Conclusion:** According to the results, wild game consumption as well as contact with weapons during hunts do not showcase a risk factor for heavy metal overload as opposed to war activities.

**Keywords:** biomonitoring; wild game; ICP – MS; dandelion; metals; soil; water

10. LITERATURA

1. Bilandžić N, Sedak M, Vratarić D, Perić T, Simić B. Lead and cadmium in red deer and wild boar from different hunting grounds in Croatia. *Sci Total Environ.* 2009;407(14):4243-7.
2. Lazarus M, Vicković I, Šošarić B, Blanuša M. Heavy metal levels in tissues of red deer (*Cervuselaphus*) from Eastern Croatia. *Arh Hig Rada Toksikol.* 2005;56(3):233-40.
3. Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. *Narodne novine*, 2011;78.
4. Srebočan E, Florijančić T, Bilandžić N, Vihnanek-Lazarus M, Bošković I. Znanstveno mišljenje o teškim metalima u mesu divljači. *Hrvatska agencija za hranu*, 2012;HAH-Z-2012-3.
5. Srebočan E, Strunjak-Perović I, Lasić D, Opačak A, Knežević D. Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske. *Hrvatska agencija za hranu*, 2014;HAH-Z-2014-2.
6. Ruiz-Fernandez AC, Ontiveros-Cuadras JF, Sericano JL, Sanchez-Cabeza JA, WeeKwong LL, Dunbar RB, et al. Long - range atmospheric transport of persistent organic pollutants to remote lacustrine environments. *Sci Total Environ.* 2014;493:505-20.
7. Barbieri E, Fonturbel FE, Herbas C, Barbieri FL, Gardon J. Indoor metallic pollution and children exposure in a mining city. *Sci Total Environ.* 2014;487:13-9.
8. Barkouch Y, Sedki A, Pinean A. A new approach for understanding lead transfer in agricultural soil. *Water, Air, Soil Pollution.* 2007;186:3-13.
9. Wu Q, Leung JYS, Geng X, Chen S, Huang X, Li H, et al. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals. *Sci Total Environ.* 2015;506-507:217-25.
10. Lake IR, Foxall CD, Fernandes A, Lewis M, White O, Mortimer D, et al. The effects of river flooding on dioxin and PCBs in beef. *Sci Total Environ.* 2014;491:1-8.
11. Javna ustanova park prirode Papuk. Plan upravljanja parka prirode Papuk. *Velika*, 2010.
12. Čavar S, Klapac T, Jurišić Grubešić R, Valek M. High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia. *Sci Total Environ.* 2005;339:277-82.
13. Čurković M. Prisutnost i mogući zdravstveni utjecaj rijetkih elemenata u vodi za piće i biološkim tkivima ruralnog stanovništva Istočne Hrvatske [disertacija]. *Osijek: Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Medicinski fakultet*; 2010.

## 10. LITERATURA

- 14.Bošnjir J, Puntarić D, Škes I. Toxic metals in fresh water fish from the Zagreb area as indicators of environmental pollution. *Coll Antropol.* 2003;27(1):31-9.
- 15.Bošnjir J, Puntarić D, Klarić M, Šmit Z. Polychlorinated biphenyls in fresh water fish from the Zagreb area. *Arh Hig Rada Toksikol.* 2005;56(4):303-9.
- 16.Vidosavljević D. Metali i metaloidi u populaciji, vodi i tlu Istočne Hrvatske kao moguća posljedica dugotrajnih ratnih djelovanja [disertacija]. Osijek: Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Medicinski fakultet; 2014.
- 17.Jergović M, Miškulin M, Puntarić D, Gmajnić R, Milas J, Šipoš 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.
- 18.Dmitrović B, Kurbel S, Margaretić D, Blažičević V, Vuletić T. Utjecaj ratnih zbivanja na pobol od zloćudnih tumora. *Medicinski glasnik.* 2006;3(1):26-9.
- 19.Jergović M. Prisutnost metala i drugih rijetkih elemenata i utjecaj na zdravlje stanovništva Istočne Hrvatske [disertacija]. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet; 2011.
20. WHO. Environmental Health Criteria 234. Elemental speciation in human health risk assessment. [pristupljeno: 08.01.2018.] Dostupno na:  
[http://whqlibdoc.who.int/publications/2006/9241572345\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2006/9241572345_eng.pdf).
- 21.Malisch R, Kotz A. Dioxin and PCBs in feed and food – Review from European perspective. *Sci Total Environ.* 2014;491-492:2-10.
- 22.Gulson BL, Palmer JM, Bryce A. Changes in blood lead of a recreational shooter. *Sci Total Environ.* 2002;293:143-50.
- 23.Danieli PP, Serrani F, Primi R, Ponzetta MP, Ronchi B, Amici A. Cadmium, lead, and chromium in large game: a local-scale exposure assessment for hunters consuming meat and liver of wild boar. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2012;63(4):612-27.
- 24.Wolkers H, Wensing T, Groot Bruinderink GW. Heavy metal contamination in organs of red deer (*Cervus elaphus*) and wild boar (*Sus scrofa*) and the effect on some trace elements. *Sci Total Environ.* 1994;144(1-3):191-9.
- 25.Höllner G, Coduro E. On the heavy – metal - contamination of venison (author's transl). *Z Lebensm Unters Forsch.* 1977;163(4):260-3.
- 26.Mariusz R. Chemical composition of wild boar meat and relationship between age and bioaccumulation of heavy metals in muscle and liver tissue. *Food Additives&Contaminants: Part A.* 2010;27(4):464-72.

## 10. LITERATURA

27. Vilić M, Barišić D, Kraljević P, Lulić S. <sup>137</sup>Cs concentration in meat of wild boars (*Sus scrofa*) in Croatia a decade and half after the Chernobyl accident. *J Environ Radioact*. 2005;81(1):55-62.
28. Agren G. Radioactive cesium in Swedish hunters. *Health Phys*. 1999;76(3):240-3.
29. Sobańska MA. Wild boar hair (*Sus scrofa*) as a non - invasive indicator of mercury pollution. *Sci Total Environ*. 2005;339(1-3):81-8.
30. Giżejewska A, Szkoda J, Nawrocka A, Żmudzki J, Giżejewski Z. Can red deer antlers be used as an indicator of environmental and edible tissues' trace element contamination? *Environ Sci Pollut Res Int*. 2017;24(12):11630-8.
31. Gašparik J, Binkowski LJ, Jahnatek A, Šmehyl P, Dobiaš M, Lukač N, et al. Levels of metals in kidney, liver and muscle tissue and their influence on the fitness for the consumption of wild boar from Western Slovakia. *Bioltrace Elem Res*. 2017;177(2):258-66.
32. Neila C, Hernandez-Moreno D, Fidalgo LE, Lopez-Beceiro A, Soler F, Perez-Lopez M. Does gender influence the levels of heavy metals in liver of wild boar? *Ecotoxicol Environ Saf*. 2017;140:24-9.
33. Buenz EJ, Parry GJ, Peacey M. Consumption of wild - harvested meat from New Zealand feral animals provides a unique opportunity to study the health effects of lead exposure in hunters. *Ambio*. 2016;45(5):629-31.
34. Köck M, Kosmus W, Pichler-Semmelrock FP, Sixl W. Accumulation of heavy metals in animals. Part 1: Lead and cadmium contamination in some wild animals. *J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol*. 1989;33(Suppl4):521-8.
35. Guitart R, Thomas VG. Is lead used in sports (hunting, shooting and angling) an underestimated public health problem? *Rev Esp Salud Publica*. 2005;79(6):621-32.
36. Schuhmann-Irschik I, Sager M, Paulsen P, Tichy A, Bauer F. Release of copper from embedded solid copper bullets into muscle and fat tissues of fallow deer (*Dama dama*), roe deer (*Capreolus capreolus*), and wild boar (*Sus scrofa*) and effect of copper content on oxidative stability of heat - processed meat. *Meat Sci*. 2015;108:21-7.
37. Legagneux P, Suffice P, Messier JS, Lelievre F, Tremblay JA, Maisonneuve C, et al. High risk of lead contamination for scavengers in an area with high moose hunting success. *PloS One*. 2014;9(11):e111546.doi: 10.1371/journal.pone.0111546.[pristupljeno: 08.01.2018.]  
Dostupno na:<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25389754/>
38. Cooper R, Guileyardo JM, Stone IC, Hall V, Fletcher L. Primer residues deposited by hand guns. *Am J Forensic Med Pathol*. 1994;15(4):325-7.

## 10. LITERATURA

39. Fustinoni S, Sucato S, Consonni D, Mannucci PM, Moretto A. Blood lead levels following consumption of game meat in Italy. *Environ Res.* 2017;155:36-41.
40. Duchesne JF, Lévesque BB, Gauvin D, Braune B, Gingras S, Dewailly EE. Estimating the mercury exposure dose in a population of migratory bird hunters in the St. Lawrence River region, Québec, Canada. *Environ Res.* 2004;95(2):207-14.
41. Burger J, Gochfeld M, Jeitner C, Burke S, Stamm T, Snigaroff R, et al. Mercury levels and potential risk from subsistence foods from the Aleutians. *Sci Total Environ.* 2007;384(1-3):93-105.
42. Burger J, Kennamer RA, Brisbin IL Jr, Gochfeld M. A risk assessment for consumers of mourning doves. *Risk Anal.* 1998;18(5):563-73.
43. Burger J, Kennamer RA, Brisbin IL Jr, Gochfeld M. Metal levels in mourning doves from South Carolina: potential hazards to doves and hunters. *Environ Res.* 1997;75(2):173-86.
44. Vahteristo L, Lyytikäinen T, Venäläinen ER, Eskola M, Lindfors E, Pohjanvirta R, et al. Cadmium intake of moose hunters in Finland from consumption of moose meat, liver and kidney. *Food Addit Contam.* 2003;20(5):453-63.
45. Meltzer HM, Dahl H, Brantsaeter AL, Birgisdottir BE, Knutsen HK, Bernhoft A, et al. Consumption of lead - shot cervid meat and blood lead concentrations in a group of adult Norwegians. *Environ Res.* 2013;127:29-39.
46. Lindboe M, Henrichsen EN, Høgåsen HR, Bernhoft A. Lead concentration in meat from lead - killed moose and predicted human exposure using Monte Carlo simulation. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 2012;29(7):1052-7.
47. Hunt WG, Watson RT, Oaks JL, Parish CN, Burnham KK, Tucker RL, et al. Lead bullet fragments in venison from rifle - killed deer: potential for human dietary exposure. *PLoS One.* 2009;4(4):e5330. doi: 10.1371/journal.pone.0005330. [pristupljeno: 08.01.2018.] Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19390698/>
48. Iqbal S, Blumenthal W, Kennedy C, Yip FY, Pickard S, Flanders WD, et al. Hunting with lead: association between blood lead levels and wild game consumption. *Environ Res.* 2009;109(8):952-9.
49. Morales JS, Rojas RM, Pérez-Rodríguez F, Casas AA, López MA. Risk assessment of the lead intake by consumption of red deer and wild boar meat in Southern Spain. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 2011;28(8):1021-33.
50. Mateo R, Vallverdú-Coll N, López-Antia A, Taggart MA, Martínez-Haro M, Guitart R, et al. Reducing Pb poisoning in birds and Pb exposure in game meat consumers: the dual benefit of effective Pb shot regulation. *Environ Int.* 2014;63:163-8.



## 10. LITERATURA

51. Fachehoun RC, Lévesque B, Dumas P, St-Louis A, Dubé M, Ayotte P. Lead exposure through consumption of big game meat in Quebec, Canada: risk assessment and perception. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 2015;32(9):1501-11.
52. Chase L, Rabe MJ. Reducing Lead on the Landscape: Anticipating Hunter Behavior in Absence of a Free Nonlead Ammunition Program. *PLoS One.* 2015;10(6):e0128355.doi: 10.1371/journal.pone.0128355.[pristupljeno: 08.01.2018.]Dostupno na:<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26114878/>
53. Trinogga A, Fritsch G, Hofer H, Krone O. Are lead - free hunting rifle bullets as effective at killing wild life as conventional lead bullets? A comparison based on wound size and morphology. *Sci Total Environ.* 2013;443:226-32.
54. Statistički ljetopis Republike Hrvatske, Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske; Zagreb 2014.
55. Bienert GP, Schussler MD, Jahn TP. Metalloids: essential, beneficial or toxic? Major intrinsic proteins sort it out. *Trends Biochem Sci.* 2008;33(1):20-6.
56. Wallace JS. Chemical analysis of fire arms, ammunition and gunshot residues. Boca Raton: CRC Press, 2008.
57. Valkonen S, Aitio A. Analysis of aluminium in serum and urine for the biomonitoring of occupational exposure. *Sci Total Environ.* 1997;199(1-2):103-10.
58. Yokel RA, McNamara PJ. Aluminium toxicokinetics: an updated mini review. *Pharmacol Toxicol.* 2001;88(4):159-67.
59. Priest ND. The biological behaviour and bioavailability of aluminium in man, with special reference to studies employing aluminium - 26 as a tracer: review and study update. *J Environ Monit.* 2004;6(5):375-403.
60. Sjögren B, Ljunggren KG, Almkvist O, Frech W, Basun H. Aluminosis and dementia. *Lancet.* 1994;344(8930):1154.
61. Rodushkin I, Axelsson MD. Application of double focusing sector field ICP - MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part II. A study of the inhabitants of northern Sweden. *Sci Total Environ.* 2000;262(1-2):21-36.
62. Rodushkin I, Ödman F, Branth S. Multi element analysis of whole blood by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem.* 1999;364:338-46.
63. Arsen. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1977;1:265.
64. Bor. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1977;1:609.
65. Barij. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1977;1:514.

## 10. LITERATURA

- 66.Kadmij. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1978;1:204.
- 67.Wier PJ, Miller RK, Maulik D, DiSant'Agnes PA. Toxicity of cadmium in the perfused human placenta. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1990;105:156-71.
- 68.Takebayashi S, Jimi S, Segawa M, Takaki A. Mitochondrial DNA deletion of proximal tubules is the result of Itai - itai disease. *Clin Exp Nephrol.* 2003;7(1):18-26.
- 69.Kobalt. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1978;4:434.
- 70.Léonard A, Lauwerys R. Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of cobalt metal and cobalt compounds. *Mutat Res.* 1990;239(1):17-27.
- 71.Krom. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1978;4:644.
- 72.Bakar. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1978;1:434.
- 73.Villar TG. Vineyard sprayer's lung. Clinical aspects. *Am Rev Respir Dis.* 1974;110:545-55.
- 74.Mueller EJ, Seger DL. Metal fume fever - a review. *J Emerg Med.* 1985;2:271-4.
- 75.Željezo. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1982;8:729.
- 76.Niederau C, Fischer R, Sonnenberg A, Stremmel W, Trampisch HJ, Strohmeyer G. Survival and causes of death in cirrhotic and in noncirrhotic patients with primary hemochromatosis. *N Engl J Med.* 1985;313(20):1256-62.
- 77.Živa. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1982;8:749.
- 78.Urban P, Lukás E, Benický L, Moscovicová E. Neurological and electrophysiological examination on workers exposed to mercury vapors. *Neurotoxicology.* 1996;17:191-6.
- 79.Litij. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1979;5:146.
- 80.McKnight RF, Adida M, Budge K, Stockton S, Goodwin GM, Geddes JR. Lithium toxicity profile: a systematic review and meta - analysis. *Lancet.* 2012;379:721-8.
- 81.Magnezij. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1979;4:248.
- 82.Nikal. Opća enciklopedija. Leksikografski zavod, Zagreb, 1980;6:22.
- 83.Ramadan A. Effect of nickel and chromium on gingival tissues during orthodontic treatment: a longitudinal study. *World J Orthod.* 2004;5(3):230-4.
- 84.Henriksson J, Tallkvist J, Tjälve H. Uptake of nickel into the brain via olfactory neurons in rats. *Toxicol Lett.* 1997;91:153-62.
- 85.Nordberg GF, Fowler BA, Nordberg M, Friberg L. Handbook on toxicology of metals. 3rd edition. New York: Academic Press, 2010.
- 86.Olovo. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1980;6:171.
- 87.Wong O, Harris F. Cancer mortality study of employees at lead battery plants and lead smelters, 1947-1995. *Am J Ind Med.* 2000;38(3):255-70.

## 10. LITERATURA

- 88.Olive IX. Mobility of lead and antimony in shooting range soils [dissertation]. Zurich: ETH - Swiss Federal Institute of Technology; 2006.
- 89.Lucas N, Brown H, Cook M, Redman K, Condon T, Wrobel H, et al. A study into the distribution of gunshot residue particles in the random population. *Forensic Sci Int.* 2016;262:150-5.
- 90.Cooper RG, Harrison AP. The exposure to and health effects of antimony. *Indian Journal for Occupational and Environmental Medicine.*2009;13:3-10.
- 91.Darbre PD. Metallo estrogens: an emerging class of inorganic xenoestrogens with potential to add to the oestrogenic burden of the human breast. *J Appl Toxicol.* 2006;26:191-7.
- 92.Stroncij. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, Zagreb, 1981;7:703.
- 93.Cohen-Solal M. Strontium overload and toxicity: impact on renal osteodystrophy. *Nephrol Dial Transplant.* 2002;17:30-4.
- 94.Schreck AE, Arundale JC. Strontium: A Materials Survey. Bureau of Mines, Washington DC, 1959.
- 95.Uran. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, Zagreb, 1982;8:398.
- 96.Zečević B, Terzić J, Čatović A, Serdarevic-Kadić A. Dispersion of PGU -14 ammunition during air strikes by combat aircrafts A - 10 near urban areas, 13<sup>th</sup> Seminar “New Trends in Research of Energetic Materials”, Part II, pp. 797-814, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic, 2010.
- 97.Zečević B, Terzić J, Čatović A. Influence of warhead case material on natural fragmentation performances. *Annals of DAAAM for 2004/Proceedings of the 15<sup>th</sup> International DAAAM Symposium, Vienna, 2004:499-500.*
- 98.United Nations Environment Programme. Depleted uranium in Bosna and Herzegovina - Post conflict Environmental assesment. United Nations, Geneva, 2003.
- 99.United Nations Environment Programme. Assesment of environmental hot spots – from conflict to sustainable development. Serbia and Montenegro, United Nations, Geneva, 2004.
- 100.Vanadij. U: Opća enciklopedija. Leksikografski zavod, Zagreb, 1982;7:446.
- 101.Llobet JM, Domingo JL. Acute toxicity of vanadium compounds in rat sand mice. *Toxicol Lett.* 1984;23:227-31.
- 102.Cink. U: Opća enciklopedija. Zagreb: Leksikografski zavod, 1977;2:83.
- 103.WHO. Environmental Health Criteria 234. Elemental speciation in human health risk assessment. [pristupljeno: 08.01.2018.] Dostupno na:  
[http://whqlibdoc.who.int/publications/2006/9241572345\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2006/9241572345_eng.pdf).

## 10. LITERATURA

104. Paustenbach D, Galbraith D. Biomonitoring: is body burden relevant to public health? *Regul Toxicol Pharmacol.* 2006;44(3):249-61.
105. Gouille JP, Mahieu L, Castermant J, Neveu N, Bonneau L, Laine G, et al. Metal and metalloid multi-elementary ICP – MS validation in whole blood, plasma, urine and hair. Reference values. *Forensic Sci Int.* 2005;153(1):39-44.
106. Human biomonitoring brochure. [pristupljeno: 08.01.2018.] Dostupno na: <http://www.epha.org/a/2715>.
107. CDC. Biomonitoring: Making a Difference. [pristupljeno: 08.01.2018.] Dostupno na: [http://www.cdc.gov/biomonitoring/biomonitoring\\_presentation.html](http://www.cdc.gov/biomonitoring/biomonitoring_presentation.html).
108. Nordberg GF, Fowler BA, Nordberg M, Friberg L. Handbook on the toxicology of metals. 3<sup>rd</sup> edition. Salt Lake City (USA): Academic Press Inc, 2007.
109. Maurer HH. Hyphenated mass spectrometric techniques – indispensable tools in clinical and forensic toxicology and in doping control. *J Mass Spectrom.* 2006;41(11):1399-413.
110. Gouille J, Mahieu L, Castermant J. Metal and metalloid multi - elementary ICP - MS validation in whole blood, plasma, urine and hair. Reference values. *Forensic Sci Int.* 2005;153(1):39-44.
111. Fiket Ž, Roje V, Mikac N, Kniewald G. Determination of arsenic and other trace elements in bottled waters by high resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Croatica Chemica Acta.* 2007;80(1):91-100.
112. Bissen M, Frimmel FH. Speciation of As(III), As(V), MMA and DMA in contaminated soil extracts by HPLC - ICP/MS. *Fresenius J Anal Chem.* 2000;367:51-5.
113. Schulz C, Angerer J, Ewers U, Kolossa-Gehring M. The German Human Biomonitoring Commission. *Int J Hyg Environ Health.* 2007;210(3-4):373-82.
114. Frank A, McPartlin J, Danielsson R. Nova Scotia moose mystery: moose sickness related to cobalt and vitamin B12 deficiency. *Sci Total Environ.* 2004;318(1-3):89-100.
115. Barbier O, Jacquillet G, Tauc M, Cougnon M, Poujeol P. Effect of heavy metals on, and handling by, the kidney. *Nephron Physiol.* 2005;99(4):105-10.
116. Johri N, Jacquillet G, Unwin R. Heavy metal poisoning: the effects of cadmium on the kidney. *Biomaterials.* 2010;23(5):783-92.
117. Nogawa K, Kido T. Biological monitoring of cadmium exposure in Itai – itai disease epidemiology. *Int Arch Occup Environ Health.* 1993;65(Suppl 1):43-6.
118. Wang C, Brown S, Bhattacharyya MH. Effect of cadmium on bone calcium and <sup>45</sup>Ca in mouse dams on a calcium-deficient diet: evidence of Itai – Itai like syndrome. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1994;127(2):320-30.

## 10. LITERATURA

- 119.Horiguchi H, Oguma E. Acute exposure to cadmium induces prolonged neutrophilia along with delayed induction of granulocyte colony – stimulating factor in the livers of mice. *Arch Toxicol.* 2016;90(12):3005-15.
- 120.Whelton BD, Peterson DP, Moretti ES, Mauser RW, Bhattacharyya MH. Kidney changes in multiparous, nulliparous and ovariectomized mice fed either a nutrient – sufficient or deficient diet containing cadmium. *Toxicology.* 1997;119(2):123-40.
- 121.Whelton BD, Peterson DP, Moretti ES, Dare H, Bhattacharyya MH. Skeletal changes in multiparous, nulliparous and ovariectomized mice fed either a nutrient – sufficient or deficient diet containing cadmium. *Toxicology.* 1997;119(2):103-21.
- 122.Chakraborty S, Dutta AR, Sural S, Gupta D, Sen S. Ailing bones and failing kidneys: a case of chronic cadmium toxicity. *Ann Clin Biochem.* 2013;50(Pt 5):492-5.
- 123.Saldanha LF, Rosen VJ, Gonick HC. Silicon nephropathy. *Am J Med.* 1975;59(1):95-103.
- 124.Zakon o proglašenju Parka prirode "Papuk". *Narodne Novine*, 1999;45.
- 125.Zakon o zaštiti prirode. *Narodne Novine*, 2013;80.
- 126.Pravilnik o unutarnjem redu u Parku prirode Papuk. *Narodne novine*, 2003;98.
- 127.Uredba o osnivanju Javne ustanove Park prirode Papuk. *Narodne novine*, 1999;96.
- 128.Jamičić D. Osnovne geološke značajke Slavonskih planina. *Priroda.* 2003;6-7:20-7.
- 129.Pamić J, Radonić G, Pavić G. Geološki vodič kroz Park prirode Papuk. *Velika: JU PP Papuk*, 2003:67.
- 130.Bočić N. Geomorfologija krša Papuka - kap krša u srcu Slavonije [Internet][pristupljeno: 08.01.2018.]. Dostupno na: <http://www.geografija.hr/hrvatska/geomorfologija-krsa-papuka-kap-krsa-u-srcu-slavonije/>
- 131.Jurković I. Metalogenija južne Tisije - Moslavačka gora, Psunj, Papuk, Krndija. *Rudarsko – geološko - naftni zbornik.* 2003;15(1):1-17.
- 132.Warren HV. Geology, trace elements and health. *Soc Sci Med.* 1989;29(8):923-6.
- 133.Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. *Narodne Novine*,2008:154.
- 134.Ščavničar S, Bermanec V, Kniewald G, Barišić D, Oreščanin V. Uranium Minerals in the Radlovac Series Metasediments at Mt. Papuk, Croatia. *Geologia Croatica.* 2007;60(2):165-71.
- 135.Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. *Narodne novine*,2004;182.
- 136.Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani. *Narodne novine*, 2005;16.

## 10. LITERATURA

- 137.Manduca P, Diab SY, Qouta SR, Albarqouni NMA, Punamaki R-L. A cross sectional study of the relationship between the exposure of pregnant women to military attacks in 2014 in Gaza and the load of heavy metal contaminants in the hair of mothers and newborns. *BMJ Open*. 2017;7(7):e014035.doi: 10.1136/bmjopen-2016-014035.[pristupljeno: 08.01.2018.] Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28768639/>
- 138.BabušV. Epidemiološko istraživanje. U: Babuš V, ur. Epidemiološke metode. Zagreb: Medicinska naklada; 2000. Str 85-136.
- 139.Gordis L. Case – Control and Cross – Sectional Studies. In: Gordis L, editor. *Epidemiology*, second edition. Philadelphia: W.B. Saunders Company; 2000. P 140-57.
- 140.Kolčić I, Biloglav Z. Presječno istraživanje. U: Kolčić I, Vorko-Jović A, ur. *Epidemiologija*. Zagreb: Medicinska naklada; 2012:55-64.
- 141.Puntarić D, Ropac D. Metodologija epidemiološkog istraživanja. U: Puntarić D, Ropac D, ur. *Opća epidemiologija*. Zagreb: Medicinska naklada; 2004:31-42.
142. JU Park prirode Papuk. O Parku.[pristupljeno: 08.01.2018.]Dostupno na: <http://pp-papuk.hr/o-nama/o-parku/>
- 143.Mohini M, Kapil K, Durgadas A, Ravindra KR. ICP - MS: Analytical Method for Identification and Detection of Elemental Impurities. *Curr Drug Discov Technol*. 2017;14(2):106-20.
- 144.Vriens B, Ammann AA, Hagendorfer H, Lenz M, Berg M, Winkel HE L. Quantification of methylated selenium, sulfur, and arsenic in the environment. *PloS One*. 2014;9(7):e102906.doi: 10.1371/journal.pone.0102906. [pristupljeno: 08.01.2018.] Dostupno na:<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25047128/>
- 145.Venus M, Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Bijelić L, Puntarić A at al. Determinations of uranium concentrations in soil, water, vegetables and biological samples from inhabitants of war affected areas in eastern Croatia (ICP - MS method). *J Environ Radioact*. 2019;203:147-53.
- 146.Johnson CK, Kelly TR, Rideout BA. Lead in ammunition: a persistent threat to health and conservation. *Ecohealth*. 2013 Dec;10(4):455-64.
- 147.Kanstrup N, Swift J, Stroud DA, Lewis M. Hunting with lead ammunition is not sustainable: European perspectives. *Ambio*. 2018 Dec;47(8):846-57.
- 148.Miškuljin M, Puntarić D. Utjecaj okolišnih čimbenika na zdravlje. U: Puntarić D, Ropac D, Jurčev Savičević A. ur. *Javno zdravstvo*. Zagreb: Medicinska naklada; 2015:329-38.
- 149.Jergović M. Biomonitoring. U: Puntarić D, Ropac D, Jurčev Savičević A. ur. *Javno zdravstvo*. Zagreb: Medicinska naklada; 2015:324-8.

## 10. LITERATURA

150. Jurić D. Biološki monitoring opterećenja teškim metalima i metaloidima stanovnika istočne Hrvatske [d disertacija]. Osijek: Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Medicinski fakultet; 2017.
151. Vidosavljević D, Puntarić D, Gvozdić V, Jergović M, Jurčev Savičević A, Puntarić I, et al. Trace metals in the environment and population as possible long term consequence of war in Osijek - Baranja County, Croatia. Coll antropol. 2014;38(3):925-32.
152. Uredba komisije (EU) 488/2014 od 12. svibnja 2014. o izmjeni Uredbe (EZ) br. 1881/2006 u pogledu najvećih dopuštenih količina kadmija u hrani (Tekst značajan za EGP), Službeni list Europske unije 2014:L 138/75.
153. Uredba komisije (EU) 2015/1005 od 25. lipnja 2015. o izmjeni Uredbe (EZ) br. 1881/2006 u pogledu najvećih dopuštenih količina olova u određenoj hrani (Tekst značajan za EGP), Službeni list Europske unije 2015:L 161/9.
154. Uredba komisije (EU) 2015/1006 od 25. lipnja 2015. o izmjeni Uredbe (EZ) br. 1881/2006 u pogledu najvećih dopuštenih količina anorganskog arsena u hrani (Tekst značajan za EGP), Službeni list Europske unije 2015:L 161/14.
155. Prišć M. Koncentracije malondialdehida i teških metala u tkivima divljih svinja iz nizinske Hrvatske. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Veterinarski fakultet; 2011.
156. Gasparik J, Massany P, Slamecka J, Fabis M, Jurcik R. Concentration of selected metals in liver, kidney and muscle of red deer (*Cervus elaphus*). J. Environ. Sci. Health, Part A, 2004;39:2105-11.
157. Srebočan E. Comments on "Concentration of selected metals in liver, kidney, and muscle of red deer (*Cervus elaphus*)" [Letter to the Editor]. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng. 2009;44(10)1048-49.
158. Vukšić N, Šperanda M. Raspodjela teških metala (Cd, Pb, Hg, As) i esencijalnih elemenata (Fe, Se) u šumskom tlu i biljnim zajednicama državnog otvorenog lovišta „Krndija II“ XIV/23, Šumarski list, 3-4 (2016): 147-53.
159. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine 2013;39
160. Pravilnik o ekološkoj proizvodnji bilja i životinja, Narodne novine 2013;1
161. Lončarić Z, Kadar I, Jurković Z, Kovačević V, Popović B, Karalić K. Teški metali od polja do stola. Proceedings. 47<sup>th</sup> Croatian and 7<sup>th</sup> International Symposium on Agriculture, Opatija, 2012:14-23.
162. Lončarić Z, Popović B, Karalić K, Jurković Z, Nevistić A, Engler M. Soil chemical properties and wheat genotype impact on micronutrient and toxic elements content in wheat integral flour. Med Glas Ljek Komore Zenicko - Dobojski kantona. 2012;1(9):97-103.

## 10. LITERATURA

163. Ivezic V, Singh B, Almås AR, Lončarić Z. Water extract able concentrations of Fe, Mn, Ni, Co, Mo, Pb and Cd under different land uses of Danube basin in Croatia. *Acta Agr Scand Sect B – Soil and Plant Science*. 2011;8;747-59.
164. Puntarić D, Vidosavljević D, Gvozdić V, Puntarić E, Puntarić I, Mayer D, et al. Heavy Metals and Metalloid Content in Vegetables and Soil Collected from the Gardens of Zagreb, Croatia *Coll. Antropol.* 37(2013) 3: 957–64.
165. Mico C, Recatala L, Peris M, Sanchez J. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*. 2006;65(5):863-72.
166. Leung CM, Jiao JJ. Heavy metal and trace elements distributions in groundwater in natural slopes and highly urbanized spaces in Mid-Levels area, Hong Kong. *Water Res.* 2006;40(4):753-67.
167. Zagury GJ, Samson R, Deschenes L. Occurrence of Metals in Soil and Ground Water Near Chromated Copper Arsenate – Treated Utility Poles. *J Environ. Qual.* 2003;32:507-14.
168. Vidosavljević D, Puntarić D, Gvozdić V, Jergović M, Miškulin M, Puntarić I, et al. Soil contamination as a possible long-term consequence of war in Croatia. *Acta Agric Scand B Soil Plant Sci.* 2013;63(4):322-9.
169. Vrbek B, Pilaš I, Potočić N, Seletković I. Istraživanja razina podzemnih voda, unosa teških metala i oštećenosti krošanja u šumskim ekosustavima Hrvatske. *Rad Šumar. Inst. Izvanredno izdanje.* 2006;9:159-80.
170. Puntarić D, Vidosavljević D, Gvozdić V. Voda i zdravlje. U: Puntarić D, Ropac D. ur. *Higijena i epidemiologija.* Zagreb: Medicinska naklada, 2017:2-33.
171. Gvozdić V, Brana J, Orešković K, Puntarić D, Vidosavljević D, Jergović M, et al.. Analysis and assessment of available water sources in Eastern Croatia. *Rev Roum Chim.* 2015;60(10):935-41.
172. Ćurković M, Sipos L, Puntarić D, Dodig-Ćurković K, Pivac N, Kralik K. Arsenic, Copper, Molybdenum and Selenium Exposure through Drinking Water in Rural Eastern Croatia. *Pol. J. Environ. Stud.* 2016;25(3):1-12.
173. Redžić S. Use of wild and semiwild edible plants in nutrition and survival of people in 1430 days siege of Sarajevo during war in Bosnia and Herzegovina. *Coll Antropol* 2010;34:551-70.
174. Gjorgieva D, Kadifkova-Panovska T, Bačeva K, Stafilov T. Content of toxic and essential metals in medicinal herbs growing in polluted and unpolluted areas of Macedonia. *Arh Hig Rada Toksikol.* 2010;61:297-303.



## 10. LITERATURA

175. Cook SM, Sgardelis S, Panties JD, Lanaras T. Concentrations of Pb, Zn and Cu in *Taraxacum* spp. In relation to urban pollution. *Bull Environ Contam Toxicol*. 1995;53:2049.
176. Bijelić L, Puntarić, D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Jurić D, Lončarić Z, et al. Presence of war related elements in dandelion (*Taraxacum officinale*) as a possible consequence of military activities in east Croatia. *Acta Agriculture Scandinavica. Section B - Soil&Plant Scinence*. 2018;69(1):1-9.
177. Bijelić L, Puntarić, D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Puntarić A, Puntarić E, i sur. Maslačak (*Taraxacum officinale*) kao mogući pokazatelj ratnih onečišćenja u Istočnoj Hrvatskoj. *Acta Med Croatica*. 2017;71:25-32.
178. Širić I, Kasap A, Kos I, Markota T, Tomić D, Poljak M. Heavy metal contents and bioaccumulation potential of some wild edible mushrooms. *Šumarski list*. 2016;1-2:29-37.
179. 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 Agric Scand B Soil Plant Sci*. 2017;67(3):270-7.
180. Jurić D, Puntarić D, Gvozdić V, Vidosavljević D, Lončarić Z, Puntarić A, i sur. Kupus (*Brassica Olecranea var. Capitata*) jedan od mogućih pokazatelja ratom uzrokovanih onečišćenja okoliša u Istočnoj Hrvatskoj. *Medica Jadertina*. 2017;47(1):39-48.
181. Bijelić L. Opterećenje okoliša Istočne Hrvatske onečišćenjem metalima i metaloidima [disertacija]. Osijek: Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Medicinski fakultet, 2020.

## 11. ŽIVOTOPIS

Prim. mr. sc. Miroslav Venus, dr. med., specijalist epidemiolog sa užom specijalizacijom iz zdravstvene ekologije, rođen je 18. rujna 1961. godine u Virovitici od oca Dragana i majke Ivanke. Završio je Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu 1987. godine, aspecijalizaciju iz epidemiologije 1998. godine. Titulu magistra znanosti stekao je 2005. godine završetkom poslijediplomskog usavršavanja na Medicinskom fakultetu u Zagrebu i obranom teme pod nazivom „Uloga i značenje deratizacije u suzbijanju trihineloze“ koju je izradio pod mentorstvom prof. prim. dr. sc. Dinka Puntarića. Rješenjem tadašnjeg Ministarstva zdravstva i socijalne skrbi Vlade RH, stekao je 2011. godine naziv primarijus. U travnju 2020. godine stekao je užu specijalizaciju iz zdravstvene ekologije.

Zaposlen je u Zavodu za javno zdravstvo Sveti Rok Virovitičko - podravske županije u Virovitici od rujna 1995. godine gdje je najprije radio kao specijalist epidemiolog, a od 2005. godine i kao ravnatelj Zavoda.

Autor je ili koautor više znanstvenih i stručnih radova od kojih je nekoliko objavljeno u časopisima indeksiranim u *Current Contents*, te brojnih kongresnih priopćenja.

Predsjednik je Hrvatskog epidemiološkog društva Hrvatskog liječničkog zbora, dopredsjednik Udruge poslodavaca u zdravstvu Hrvatske, te član Glavnog odbora Hrvatskog Crvenog križa, a bio je član Stručnog savjeta Ureda za suzbijanje zlouporabe droga Vlade Republike Hrvatske.

Dobitnik je brojnih nagrada i priznanja Hrvatskog liječničkog zbora, Hrvatskog Crvenog križa, grada Slatine i Skupštine Virovitičko-podravske županije.

Sudionik je Domovinskog rata i obnašao je dužnost načelnika Saniteta 136. Brigade HV-a. Nositelj je Spomenice Domovinskog rata 1990 - 1992. i odličja Red Hrvatskog pletera.

Oženjen je suprugom Željkom i otac je kćeri Tene i sina Svena.

## 12. PRILOZI

## 12. PRILOZI

1. Anketni upitnik sudionika istraživanja

2. Zapisnik o vrsti uzoraka divljači i lokaciji uzorkovanja

## 12. PRILOZI

### 1. Anketni upitnik sudionika istraživanja

Anketni upitnik sudionika istraživanja pod nazivom „Istraživanje prisutnosti i podrijetla metala i metaloida na području Parka prirode Papuk i njihovog mogućeg utjecaja na kvalitetu okoliša i zdravlje ljudi“

Ime i prezime: \_\_\_\_\_

Adresa: \_\_\_\_\_

Broj telefona: \_\_\_\_\_

Liječnik obiteljske medicine: \_\_\_\_\_

1. SPOL: M Ž

2. DOB (godine): \_\_\_\_\_

3. KONZUMIRATE LI VODU ZA PIĆE?

- a) Iz javnog vodovodnog sustava (gradski vodovod)
- b) Iz lokalnog vodovodnog sustava (mali «seoski» vodovod)
- c) Iz bunara (vlastitog ili zajedničkog za više obitelji)
- d) Ostalo (kupovna voda,...)

4. DA LI STE BORAVILI (duže od godinu dana) ILI BORAVITE U BLIZINI?

- a) Industrijskih pogona
- b) Odlagališta otpada
- c) Velikih prometnica
- d) Benzinskih postaja
- e) Ostalo: \_\_\_\_\_
- f) Ne

5. DA LI STE U PROFESIONALNOM ŽIVOTU, PREMA VAŠIM SAZNANJIMA, ZNAČAJNO IZLOŽENI ŠTETNIM TVARIMA?

- a) Štetnim metalima (živa, olovo, kadmij, arsen...)
- b) Pesticidima i sličnim tvarima (polikloriranimbifenilima, dioksinima...)
- c) Fosilnim gorivima ili njihovim ispušnim plinovima
- d) Ostalo: \_\_\_\_\_
- e) Ne

6. JESTE LI BILI AKTIVNI SUDIONIK DOMOVINSKOG RATA?

- a) DA
- b) NE

7. JESTE LI TIJEKOM RATA BILI RANJENI?

- a) DA
- b) NE

## 12. PRILOZI

8. BAVITE LI SE LOVOM?

- a) DA
- b) NE

9. KOLIKO DUGO STE LOVAC?

- a) do 5 g.
- b) do 10 g.
- c) preko 10 g.

10. KOLIKO ČESTO STE U KONTAKTU SA ORUŽJEM I STRELJIVOM?

- a) Svakodnevno
- b) Povremeno
- c) Nisam uopće

11. DA LI PRETEŽITO KORISTITE OLOVNO STRELJIVO?

- a) DA
- b) NE

12. KOLIKO ČESTO KONZUMIRATE MESO I/ILI IZNUTRICE DIVLJAČI?

- a) DA gotovo svakodnevno
- b) DA 1 x tjedno
- c) DA 1 x mjesečno
- d) DA nekoliko puta godišnje
- e) NE

13. JESTE LI PUŠAČ?

- a) DA (više od 20 cigareta dnevno)
- b) DA (do 20 cigareta dnevno)
- c) NE

14. KONZUMIRATE LI ALKOHOLNA PIĆA?

- a) DA, SVAKODNEVNO
- b) DA, POVREMENO
- c) NE

15. LIJEČITE LI SE OD POSLJEDICA IZLOŽENOSTI ŠTETNIM TVARIMA?

- a) DA
- b) NE

16. IMATE LI AMALGAMSKE ZUBNE PLOMBE?

- a) DA, JEDNU
- b) DA, VIŠE OD JEDNE
- c) NE

17. BOJATE LI KOSU ?

- a) DA
- b) NE

18. POPIS DIJAGNOZA IZ LIJEČNIČKOG KARTONA U POSLJEDNJIH 10 GODINA

