

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Zlatka Knezović

**STUDIJA UTJECAJA OKOLIŠA NA SADRŽAJ TEŠKIH
METALA U MEKONIJU NOVOROĐENČADI
SPLITSKO-DALMATINSKE ŽUPANIJE**

Doktorski rad

Split, travanj 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
POVJERENSTVO ZA OCJENU DOKTORSKOG RADA

Pristupnica Zlatka Knezović, dipl. ing. predala je izrađeni doktorski rad dana

Povjerenstvo u sastavu:

Dr. sc. Jelica Zelić, red. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

Dr. sc. Ana Lončarić Božić, izv. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

Dr. sc. Lidija Ćurković, red. prof. Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu

Dr. sc. Davorka Sutlović, red. prof. Medicinskog fakulteta u Splitu

Dr. sc. Marina Trgo, red. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

prihvatilo je izrađeni doktorski rad dana _____.

Obrana doktorskog rada održat će se dana _____.

Predsjednica Povjerenstva:

Dr. sc. Jelica Zelić, red. prof.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Potvrđuje se povjerenstvo za obranu doktorskog rada pristupnice Zlatke Knezović, dipl. ing. u sastavu:

Dr. sc. Jelica Zelić, red. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

Dr. sc. Ana Lončarić Božić, izv. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

Dr. sc. Lidija Ćurković, red. prof. Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu

Dr. sc. Davorka Sutlović, red. prof. Medicinskog fakulteta u Splitu

Dr. sc. Marina Trgo, red. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

Ujedno se potvrđuje da je doktorski rad obranjen dana _____

Dekan:

Dr. sc. Igor Jerković, red. prof.

UDK: 546.3:613.952(497.5)(043.3)

Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Kemijsko inženjerstvo
Znanstvena grana:	Zaštita okoliša u kemijskom inženjerstvu
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Nastavni zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije Služba zdravstvene ekologije Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Voditeljice rada:	Dr. sc. Marina Trgo, red. prof. Dr. sc. Davorka Sutlović, red. prof.
-------------------	---

Broj stranica:	166
Broj slika:	74
Broj tablica:	48
Broj literaturnih referenci:	143
Broj priloga:	8

Rad je pohranjen u:

- Knjižnici Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35
- Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Ruđera Boškovića 31
- Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4.

Tema rada prihvaćena je na 11. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj dana 24. lipnja 2014.

SAŽETAK

Grad Split i područje Splitsko-dalmatinske županije je do 1990. godine bilo najveće industrijsko središte na istočnoj obali Jadrana. Aktivna industrijska postrojenja kao npr. željezara, čeličana, brodogradilišta, proizvodnja poli(vinil-klorida), tvornice cementa, tvornica ferolegura, bila su, a neka od njih su i danas, najvažniji antropološki izvori onečišćenja okoliša teškim metalima. Iako je nekoliko značajnih industrijskih onečišćivača na ovom području ugasilo proizvodnju (proizvodnja vinil-klorida u Kaštel Sućurcu, ferolegura u Dugom Ratu, tri tvornice cementa) značajne količine otpada su ispuštene u okoliš. Približno 200 t elementarne žive iz pogona kloralkalne elektrolize iz proizvodnje vinil-klorida ispušteno je izravno u more Kaštelanskog zaljeva, a oko 1,3 milijuna tona troske iz proizvodnje ferokroma deponirano je uz morsku obalu i odbačeno u more na području Dugog Rata.

Kruženjem metala kroz biogeokemijski ciklus, ljudi i ostali živi organizmi izloženi su njihovom štetnom djelovanju. Osnovni cilj ovog istraživanja je utvrditi utjecaj onečišćenja okoliša iz industrijskih pogona i drugih izvora na bioakumulaciju metala u tijelu čovjeka. U radu je ispitana bioakumulacija olova, kadmija, žive, kroma i nikla u 182 uzorka mekonija novorođenčadi čije majke žive na području Splitsko-dalmatinske županije. Geografsko područje istraživanja je podijeljeno na nekoliko lokacija, zaleđe županije, otoke bez industrijske proizvodnje i Splitsku aglomeraciju koja je urbani, prometni i industrijski centar županije.

Koncentracija pojedinog metala je praćena u ovisnosti o sociodemografskim obilježjima i životnim navikama majke. Teški metali su identificirani u 85% uzoraka što potvrđuje njihovu rasprostranjenost u okolišu, odnosno bioakumulaciju u organizmu različitim putevima kao npr. inhalacijom i prehranom. Najviše koncentracije su utvrđene za olovo 2423,64 ng/g, zatim za nikal 2233,90 ng/g, krom 1180,05 ng/g, živu 394,69 ng/g, a najniže za kadmij 26,58 ng/g. Analizom dobivenih rezultata je utvrđeno da bioakumulaciji olova snažno doprinose izvori onečišćenja iz industrijske zone grada i okolice Splita, sa značajno višim koncentracijama u prometnim zonama, dok je dominantna varijabla u bioakumulaciji žive konzumacija morske ribe. Za kadmij i krom nema značajnih razlika između rezultata dobivenih s ruralnih i urbanih lokacija što ukazuje na njihovu ujednačenu rasprostranjenost u okolišu. Konzumacija povrća za kadmij i konzumacija ribe za krom su najvažniji putevi njihova unosa u organizam. Više koncentracije kroma javljaju se u uzorcima s područja u blizini napuštenog postrojenja za proizvodnju ferokroma.

Prisutnost nikla se povezuje s prehrambenim navikama i lokalnim izvorima onečišćenja, obzirom na visoke koncentracije utvrđene u uzorcima koji potječu iz ruralnih kopnenih krajeva. Rezultati dobiveni deskriptivnom statističkom obradom potvrđeni su primjenom umjetnih neuronskih mreža što se pokazalo kao dobar način procjene utjecaja tj. važnosti pojedinih varijabli na bioakumulaciju pojedinih metala.

Provedeno istraživanje je jedinstveno u Republici Hrvatskoj obzirom na vrstu uzorka pribavljenog neinvazivnom metodom i činjenicu da je bioakumulacija teških metala u mekoniju pokazatelj dugotrajne izloženosti. Rezultati ove studije mogu poslužiti kao osnova za uspostavu biomonitoringa, kao i modela procjene rizika od izloženosti teškim metalima u okolišu.

Ključne riječi: onečišćenje okoliša, antropogene emisije, Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, bioakumulacija, mekonij, biomonitoring, cementna industrija, ferokrom, kloralkalna elektroliza, proizvodnja željeza.

ABSTRACT

Until 1990, the city of Split and the area of the Split-Dalmatian county was the largest industrial centre on the east coast of the Adriatic sea. Active industrial plants such as ironworks, steelworks, shipyards, the production of poly(vinyl chloride), cement industry, ferroalloy plant, were, and some still are, the most significant anthropological sources of environmental contamination with heavy metals. Although several major industrial polluters in this area have shut down their production (the production of vinyl-chloride in Kaštel Sućurac, the ferroalloy plant in Dugi Rat, three cement factories), significant amounts of waste have been discharged into the environment. Approximately 200 tons of elemental mercury from the chlor-alkali electrolysis section of the production of vinyl-chloride were discharged directly into the sea of the Kaštela bay, and about 1.3 million tons of slag from the production of ferrochrome were deposited along the coast and dumped into the sea in the area of Dugi Rat.

Metals are cycling through the biogeochemical cycle, so people and other living organisms are exposed to their harmful effects. The main objective of this study has been to determine the effect of environmental pollution from industrial plants and other sources on the bioaccumulation of metals in the human body. The bioaccumulation of lead, cadmium, mercury, chromium and nickel has been studied in 182 samples of meconium of new-borns whose mothers live in the Split-Dalmatian County. The geographical scope of research has been divided into several locations: county inland, islands without industrial production and the Split agglomeration which is the urban, transport and industrial centre of the County.

The concentration of individual metals has been monitored as a function of sociodemographic characteristics and mothers' lifestyles. Heavy metals have been identified in 85% of samples, which confirms their distribution in the environment, i.e. bioaccumulation in organisms through different pathways, e.g. inhalation and eating. Highest concentrations have been found for lead (up to 2423,64 ng/g), then nickel (up to 2233,90 ng/g), chromium (up to 1180,05 ng/g), mercury (up to 394,69 ng/g), and lowest ones for cadmium (up to 26,58 ng/g). The analysis of results obtained shows that strong contributors to lead bioaccumulation are sources of pollution from the industrial zone and the surroundings of Split, with significantly higher concentrations in traffic zones, while the dominant variable in mercury bioaccumulation is the consumption of seawater fish. No significant differences between results obtained for rural and urban locations have been found for cadmium and chromium, indicating their uniform

distribution in the environment. The most important pathway for cadmium input into the organism is the consumption of vegetables and for chromium the consumption of fish. Increased chromium concentrations occur in the vicinity of the abandoned ferrochrome production plant. The presence of nickel is associated with eating habits and local sources of pollution, due to its high concentrations found in samples originating from rural inland areas. The results obtained by means of descriptive statistical analysis have been confirmed by the application of artificial neural networks, which has proven to be a good method of assessing the impact i.e. importance of certain variables on the bioaccumulation of certain metals.

This study is unique in Croatia with regard to the type of sample obtained by a non-invasive method and the fact that the bioaccumulation of heavy metals in meconium is the indicator of long-term exposure. The results of this study can serve as a basis for the establishment of biomonitoring as a model of assessment of the risk of exposure to heavy metals in the environment.

Keywords: environmental pollution, anthropogenic emissions, Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, bioaccumulation, meconium, biomonitoring, cement industry, ferrochromium, chloralkali electrolysis, iron production.

„Padni sedam puta, ustani osam“

(japanska narodna poslovice)

Na početku znanstvenog rada često ne slutimo što nas sve čeka i koji izazovi u znanstvenoj i životnoj školi su pred nama. Sve uspone i padove lakše je podnijeti uz podršku dragih osoba, stoga koristim ovu priliku da se zahvalim svima koji su mi pomogli da ovaj doktorski rad privedem kraju.

Veliko hvala mojim mentoricama dr. sc. Marini Trgo, red. prof. i dr. sc. Davorki Sutlović, red. prof. koje su vjerovale u mene, te svojim savjetima, stručnošću, znanstvenim pristupom i nesebičnim trudom pomogle u izradi ovog rada povezujući do sada nespojiva znanstvena područja.

Posebnu zahvalu upućujem mr. sc. Jerki Pavlov dipl. ing. koja mi je od mojih pripravničkih dana nesebično prenosila svoja znanja u području instrumentalnih tehnika i mr. sc. Jadranki Marušić, dipl. ing. koja me uputila u istraživačke vode, hrabrila i poticala na tom putu. Hvala svim kolegama i prijateljima koji su bili uz mene tijekom proteklog razdoblja i veselili se mojim uspjesima.

Od srca hvala doc. dr. sc. Mirjani Vučinović, dr. med., višoj med sestri Ljubi Amulić i svim medicinskim sestrama KB Firule Klinike za ženske bolesti i porode koje su sudjelovale u prikupljanju uzoraka.

Hvala i svima ostalima koje ovdje nisam spomenula, a koji su mi na bilo koji način pomogli.

Ovaj rad posvećujem mojoj dragoj obitelji, koja mi je svojom iskrenom podrškom i vjerom u moj uspjeh bila uporište i snaga i bez koje bi ovaj put bio daleko teži.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Metali u okolišu	2
2.1.1. Prirodni izvori metala	2
2.1.2. Antropogeni izvori metala	3
2.2. Procjene emisija teških metala u okoliš	6
2.3. Proizvodnja i emisije olova u okoliš	8
2.4. Proizvodnja i emisije kadmija u okoliš	11
2.5. Proizvodnja i emisije žive u okoliš	14
2.6. Proizvodnja i emisije kroma u okoliš	17
2.7. Proizvodnja i emisije nikla u okoliš	20
2.8. Antropološki izvori onečišćenja u okviru geografskog područja istraživanja	23
2.8.1. Cementna industrija	24
2.8.2. Proizvodnja vinil-klorida i kloralkalna elektroliza	26
2.8.3. Metaloprerađivačka industrija	28
2.8.4. Brodograđevna industrija	31
2.8.5. Odlagalište otpada	32
2.8.6. Utjecaj prometa	33
2.9. Monitoring sadržaja metala u obalnom području Splitsko-dalmatinske županije	33
2.9.1. Metali u morskom okolišu	33
2.9.2. Metali u izvorskim i riječnim vodama	35
2.9.3. Metali u otpadnim vodama	35
2.9.4. Metali u zraku	36
2.10. Biomonitoring kao pokazatelj kakvoće okoliša	38

3. METODOLOGIJA	41
3.1. Uzorci mekonija.....	41
3.2. Priprema posuda i pribora.....	44
3.3. Priprema uzoraka mekonija za određivanje koncentracije metala.....	44
3.4. Određivanje koncentracije Pb, Cd, Ni i Cr u vodenim otopinama grafitnom elektrotermalnom apsorpcijskom spektrometrijom (GFAAS).....	46
3.4.1. Izrada kalibracijskih pravaca	51
3.4.2. Postupak određivanja koncentracije Pb, Cd, Cr i Ni u uzorcima mekonija.....	53
3.5. Određivanje koncentracije ukupne žive u uzorcima mekonija.....	53
3.5.1. Izrada kalibracijskog pravca	54
3.5.2. Postupak određivanje koncentracije Hg u uzorcima.....	55
3.6. Validacija metoda određivanja koncentracija metala	56
3.7. Statistička obrada rezultata.....	58
3.7.1. Deskriptivna statistika i analiza korelacija	58
3.7.2. Umjetne neuronske mreže	60
4. REZULTATI.....	62
4.1. Karakterizacija uzoraka	62
4.2. Koncentracije metala u uzorcima mekonija	64
5. RASPRAVA	72
5.1. Analiza rezultata koncentracija svih metala u uzorcima mekonija.....	72
5.2. Analiza rezultata koncentracija olova u uzorcima mekonija.....	77
5.2.1. Analiza rezultata obzirom na lokaciju.....	79
5.2.2. Analiza rezultata u ovisnosti o konzumaciji ribe	81
5.2.3. Analiza rezultata u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica	84
5.2.4. Analiza rezultata s obzirom na navike i obilježja majke	86

5.2.5. <i>Primjena umjetne neuronske mreže za procjenu utjecaja</i> <i>varijabli na bioakumulaciju olova</i>	87
5.3. Analiza rezultata koncentracija kadmija u uzorcima mekonija.....	90
5.3.1. <i>Analiza koncentracija kadmija s obzirom na lokaciju</i>	92
5.3.2. <i>Analiza koncentracija kadmija u ovisnosti o konzumaciji ribe.....</i>	94
5.3.3. <i>Analiza koncentracija kadmija u ovisnosti o konzumaciji</i> <i>povrća i žitarica</i>	96
5.3.4. <i>Analiza koncentracija kadmija s obzirom na navike i obilježja</i> <i>majke.....</i>	98
5.3.5. <i>Primjena umjetne neuronske mreže za procjenu utjecaja</i> <i>varijabli na bioakumulaciju kadmija.....</i>	100
5.4. Analiza rezultata koncentracija žive u uzorcima mekonija.....	102
5.4.1. <i>Analiza koncentracija žive s obzirom na lokaciju.....</i>	104
5.4.2. <i>Analiza koncentracija žive u ovisnosti o konzumaciji ribe.....</i>	106
5.4.3. <i>Analiza koncentracija žive u ovisnosti o konzumaciji povrća i</i> <i>žitarica</i>	108
5.4.4. <i>Analiza koncentracija žive s obzirom na navike i obilježja</i> <i>majke.....</i>	110
5.4.5. <i>Primjena umjetne neuronske mreže za procjenu utjecaja</i> <i>varijabli na bioakumulaciju žive</i>	112
5.5. Analiza rezultata koncentracija kroma u uzorcima mekonija	115
5.5.1. <i>Analiza koncentracija kroma s obzirom na lokaciju.....</i>	117
5.5.2. <i>Analiza koncentracija kroma u ovisnosti o konzumaciji ribe</i>	119
5.5.3. <i>Analiza koncentracija kroma s obzirom na konzumaciju</i> <i>povrća i žitarica</i>	121
5.5.4. <i>Analiza koncentracija kroma obzirom na navike i obilježja</i> <i>majke.....</i>	123
5.5.5. <i>Primjena umjetne neuronske mreže za procjenu utjecaja</i> <i>varijabli na bioakumulaciju kroma</i>	125

5.6. Analiza rezultata koncentracija nikla u uzorcima mekonija.....	127
5.6.1. Analiza koncentracija nikla s obzirom na lokaciju	129
5.6.2. Analiza koncentracija nikla u ovisnosti o konzumaciji ribe	131
5.6.3. Analiza koncentracija nikla u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica	132
5.6.4. Analiza koncentracija nikla s obzirom na navike i obilježja majke.....	135
5.6.5. Primjena umjetne neuronske mreže za procjenu utjecaja varijabli na bioakumulaciju nikla	136
5.7. Usporedba rezultata provedenog istraživanja sadržaja teških metala u mekoniju s literaturnim podacima	139
6. ZAKLJUČCI.....	141
7. LITERATURA.....	144
8. PRILOZI	161
8.1. Mišljenje etičkog povjerenstva	161
8.2. Rezultati treniranja i testiranja umjetne neuronske mreže za olovo	162
8.3. Rezultati treniranja i testiranja umjetne neuronske mreže za kadmij	163
8.4. Rezultati treniranja i testiranja umjetne neuronske mreže za živu	164
8.5. Rezultati treniranja i testiranja umjetne neuronske mreže za krom.....	165
8.6. Rezultati treniranja i testiranja umjetne neuronske mreže za nikal	166
8.7. Popis simbola.....	167
8.8. Životopis.....	168

1. UVOD

Sustavno i organizirano iskorištavanje prirodnih sirovina započelo je za vrijeme neolitičke revolucije (7 000 godina p.n.e.) i kroz ljudsku povijest u stalnom je porastu. Potreba ljudi za novim proizvodima, razvijaju se i nove tehnologije, unapređuje industrijska proizvodnja, što ima za posljedicu povećanje opterećenja okoliša različitim štetnim tvarima. Tako je osim prirodnih izvora onečišćenja, tijekom prošlog stoljeća zabilježen izniman porast onečišćenja iz antropogenih izvora. To su npr. industrijska postrojenja, intenzivna poljoprivreda, eksploatacija mineralnih sirovina, zbrinjavanje otpada i proizvodnja energije. Među štetnim tvarima koje se ispuštaju u okoliš najčešći su metali i metaloidi. Dospijevaju u okoliš iz gotovo svih izvora, nisu biorazgradljivi i sklone su bioakumulaciji. Stoga se zakonskim odredbama pokušava osigurati kontrola emisija, uspostavlja se sustav praćenja stanja okoliša, osnivaju se registri onečišćivača, a maksimalno dopuštene koncentracije za ispušt onečišćujućih tvari u okoliš su sve niže. Krajnji cilj ovih aktivnosti je smanjenje opterećenja okoliša štetnim tvarima, a time i štetnog djelovanja na ljude.

Na području Splitsko-dalmatinske županije postoji nekoliko industrijskih zona koje su tijekom druge polovine prošlog stoljeća bile na vrhuncu proizvodnih kapaciteta. Istovremeno, briga za okoliš je bila minimalna ili zanemariva, i sva postrojenja su imala ispuste u vode, tlo i zrak. Nije postojao sustav praćenja stanja okoliša unatoč postojanju zakonskih propisa. Tijekom protekla dva desetljeća započela je detaljna procjena stanja u okviru industrijskih zona, prometnih čvorišta i odlagališta otpada, te je pregledom dostupnih baza podataka i pokazatelja stanja okoliša vidljiva prisutnost različitih teških metala. Navedeni podaci ukazuju na stalnu izloženost ljudi niskim koncentracijama žive, olova, kadmija, kroma, nikla koji potiču iz različitih antropogenih izvora. Stoga se nameće potreba procjene mogućeg štetnog utjecaja metala iz ovih izvora na zdravlje ljudi.

Cilj ovog istraživanja je utvrditi postoji li u ispitivanom geografskom području bioakumulacija metala iz okoliša u ljudski organizam, te identificirati vezu između mogućeg izvora onečišćenja i sadržaja određenog metala u organizmu. Dobiveni podaci mogu se upotrijebiti za uspostavu biomonitoringa, te modela procjene rizika od izloženosti teškim metalima prisutnim u okolišu.

2. OPĆI DIO

2.1. Metali u okolišu

Od 118 danas poznatih kemijskih elemenata 84 su metali, a među 10 najzastupljenijih elemenata u zemljinoj kori sedam je metala. Metali su rasprostranjeni svuda u okolišu i od izuzetne su važnosti za rast i razvoj živih organizama. Iskorištavanje metala čovjeku je poznato još od pradavnih vremena, a moderna civilizacija je nezamisliva bez njihove primjene. Prema nekim istraživanjima zlato je pronađeno 6 000 godina p.n.e., a brojni povijesni izvori svjedoče o različitim načinima primjene metala u starim civilizacijama. Zbog jedinstvenih svojstava, kao što su vodljivost, kovnost, tvrdoća i mogućnost uporabe, njihova proizvodnja i uporaba su u stalnom porastu od vremena industrijske revolucije. Međutim, unatoč korisnoj primjeni, razvoj industrije prouzročio je i povećane emisije metala kao štetnih tvari u okoliš. S aspekta ekološke održivosti i prema djelovanju na žive organizme metale razlikujemo kao esencijalne i toksične. Na listama opasnih tvari agencija za zaštitu okoliša nalazi se 13 metala (Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, Zn)^{1,2}. Neki među njima, olovo, kadmij, živa, arsen i krom su sistemski otrovi koji izazivaju višestruka oštećenja organa i pri niskim razinama izloženosti³. Koncentracije pojedinih metala u okolišu rezultanta su emisija iz prirodnih izvora i sve većeg utjecaja antropogenih aktivnosti.

2.1.1. Prirodni izvori metala

Svi metali koji se nalaze u okolišu prisutni su na Zemlji od njenog nastanka prije 4,5 milijarde godina i sastavni su dio zemljine kore, ruda i geoloških naslaga. Djelovanjem različitih prirodnih pojava metali se oslobađaju iz svojih ležišta, ulaze u prirodne biogeokemijske cikluse i na taj način u sve dijelove biosfere⁴⁻⁶. Emisije metala iz najvažnijih prirodnih izvora prikazane su u Tablici 2.1. Najveći prirodni izvor metala u okoliš su erozija stijena i ispiranje tla pod djelovanjem atmosferilija. Ispiranjem i usitnjavanjem stijena metali ulaze u rijeke i oceane, gdje u procesima taloženja postaju dio sedimenta iz kojeg se u određenim okolišnim uvjetima mogu mobilizirati.

Tablica 2.1. Globalne emisije metala iz prirodnih izvora⁷.

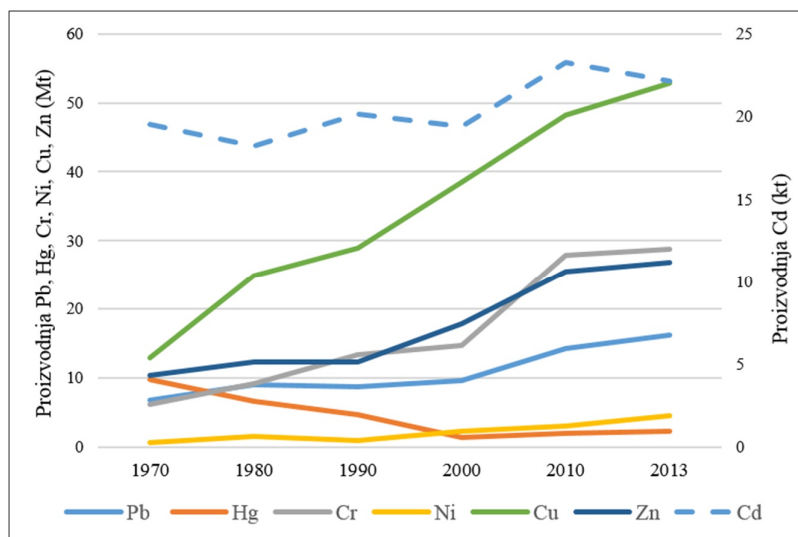
Metal, 10 ³ t/god.	As	Cd	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Hg
Atmosferska prašina	2,6	0,21	8,0	27	221	11	3,9	16	19	0,05
Vulkani	3,8	0,82	9,4	15	42	14	3,3	6,9	9,6	1,0
Šumski požari	0,19	0,11	3,8	0,09	23	2,3	1,9	1,8	7,6	0,02
Biogeni izvori	3,86	0,24	3,31	1,11	29,8	0,73	1,74	1,21	8,1	1,4
Morski aerosol	1,7	0,06	3,6	0,07	0,86	1,3	1,4	3,1	0,44	0,02

Isparavanjem oceana i jezera, metali ulaze u atmosferu, a nastale čestice se zračnim strujanjima raznose na velike udaljenosti. Atmosferska prašina najveći je prirodni izvor olova, kroma, mangana i nikla. Vulkanska aktivnost značajan je izvor prirodnih emisija žive, arsena, kadmija i kroma. Snažne erupcije izbacuju u atmosferu i na zemljinu površinu velike količine čestica stijena i pepela, no emisije iz vulkana u stanju mirovanja su također značajne. Prema istraživanjima godišnje emisije kadmija i žive iz vulkana Etna su u razini emisija iz antropogenih izvora na području Mediterana⁵. Biogeni izvori, kao npr. aerosoli koje biljke prirodno ispuštaju, čestice nastale abrazijom dijelova biljke, pelud, organski otpad i sl., predstavljaju više od trećine prirodnih emisija nekih metala⁷⁻⁹.

2.1.2. Antropogeni izvori metala

Sustavno iskorištavanje ruda i proizvodnja metala započelo je za vrijeme Rimskog carstva. Godišnja proizvodnja olova kretala se oko 90 000 t, bakra 15 000 t, a cinka 10 000 tona¹⁰. Olovo se koristilo za izradu akvadukata, cjevovoda, slavina i limenog posuđa, a od bronce i mesinga su se izrađivali vojnički oklopi, skulpture i različiti ukrasni predmeti¹¹. Razvoj civilizacija, porast broja stanovnika uvjetovali su kontinuirano povećavanje proizvodnje i primjenu metala u svim segmentima života; građevinarstvu, automobilskoj i elektroničkoj industriji, medicini i proizvodnji kućanskih potrepština i dr. Zbog toga je primarna proizvodnja metala u stalnom porastu, a sve se više pažnje posvećuje prikupljanju i oporabi metala iz otpada i

ostataka sirovina iz primarne proizvodnje. Trendovi u proizvodnji metala, ukupno iz primarne i sekundarne proizvodnje, prikazani su na Slici 2.1.



Slika 2.1. Proizvodnja Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, Cu, Zn u razdoblju 1970. – 2013.¹²

Proizvodnja tzv. strateških metala (bakra, kroma, cinka i nikla) je u stalnom porastu tijekom posljednjih 40 godina, zahvaljujući razvoju različitih grana industrije. S druge strane zbog saznanja o štetnim učincima kadmija, olova i žive njihova proizvodnja se kontinuirano smanjuje ili stagnira jer se pokušavaju zamijeniti drugim manje štetnim metalima. Primarna proizvodnja, rudnici, talionice i metaloprerađivačka industrija, direktan su izvor emisije metala u okoliš. Kroz otpadne vode metali ulaze u vodotokove, a metalne čestice nastale tijekom proizvodnje raspršuju se u okoliš i cirkuliraju procesima suhog (vjetar) ili mokrog (oborine) taloženja. Ovisno o meteorološkim uvjetima čestice se prenose na velike udaljenosti, pa ne postoje područja koja su pošteđena zagađenja. U prilog tome govore rezultati istraživanja u ledu Grenlanda, gdje se temeljem starosti slojeva može pratiti postupno povećanje akumulacije metala. Koncentracije se kreću od vrlo niskih u slojevima koji odgovaraju razdoblju oko 800 godina. p.n.e., do viših u slojevima koji pripadaju vremenu nakon industrijske revolucije¹³.

Izgaranje fosilnih goriva za dobivanje energije u industrijskim pogonima i u toplanama, izgaranje goriva iz otpada (SRF, *engl. Solid recovered fuel*, i RDF, *engl.*

Refuse derived fuel) značajan su izvor antropogenih emisija metala. Čitav je niz industrijskih procesa u kojima se metali primjenjuju u različitim fazama proizvodnje ili se ugrađuju u gotovi proizvod (Tablica 2.2.). Ispuštanje neobrađenih otpadnih voda i dimnih plinova, neodgovarajuće zbrinjavanje komunalnog i industrijskog otpada mogu biti značajan izvor emisije.

Tablica 2.2. Antropogeni izvori nekih metala u okoliš^{6,14,15}.

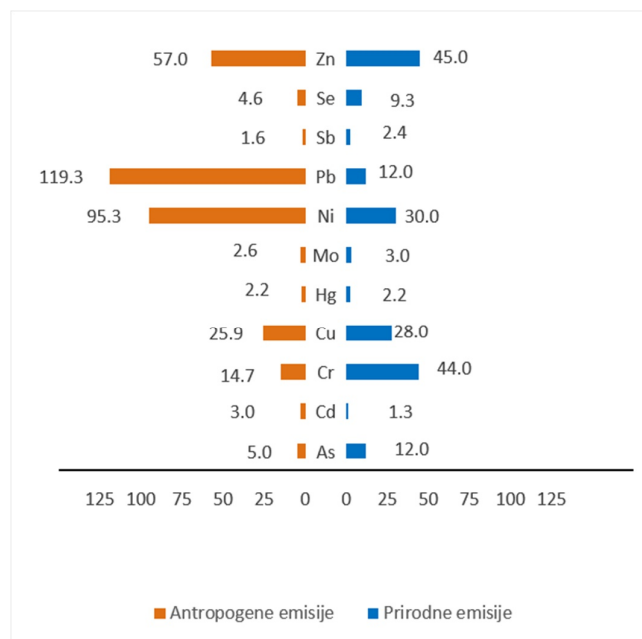
Antropogeni izvori metala	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Zn
Rudnici	×	×	×				×	×	×	×		×		
Metalurgija i galvanizacija		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Kemijska industrija	×	×	×		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Rafinacija nafte	×	×	×		×		×	×			×	×		×
Boje i pigmenti	×	×	×	×	×	×	×		×	×	×	×		×
Tekstilna industrija	×	×	×		×	×	×	×			×			
Elektronska industrija		×	×		×			×	×		×			
Štavljenje kože	×	×			×	×	×	×						×
Toneri, papiri, fotografije	×		×	×		×	×	×		×	×	×		×
Staklo i porculan		×		×							×	×		
Farmaceutska industrija	×	×				×	×	×			×		×	×
Gnojiva i pesticidi	×	×			×	×	×	×	×		×		×	×
Promet	×		×		×	×	×	×		×	×	×		
Komunalni otpad	×		×			×	×				×	×	×	×
Komunalne otpadne vode					×		×							

Antropogene djelatnosti na specifičan način pridonose zagađenju okoliša, pri čemu su emisije nekih metala karakteristične za pojedinu industrijsku ili komunalnu djelatnost.

Izgaranje fosilnih goriva, posebno ugljena primarni je izvor emisija Cr, Hg, Mn, Sb, Se, Sn i Tl, dok se povećane emisije Ni i V mogu povezati sa izgaranjem ulja. Cestovni promet najviše doprinosi emisijama Pb, dok je metaloprerađivačka industrija najznačajniji izvor emisija As, Cd, Cu i Zn¹⁶. Najveće promjene postignute su u smanjenju emisija Pb čemu je pridonijela potpuna zabrana korištenja olovnog benzina u europskim zemljama¹⁷.

2.2. Procjene emisija teških metala u okoliš

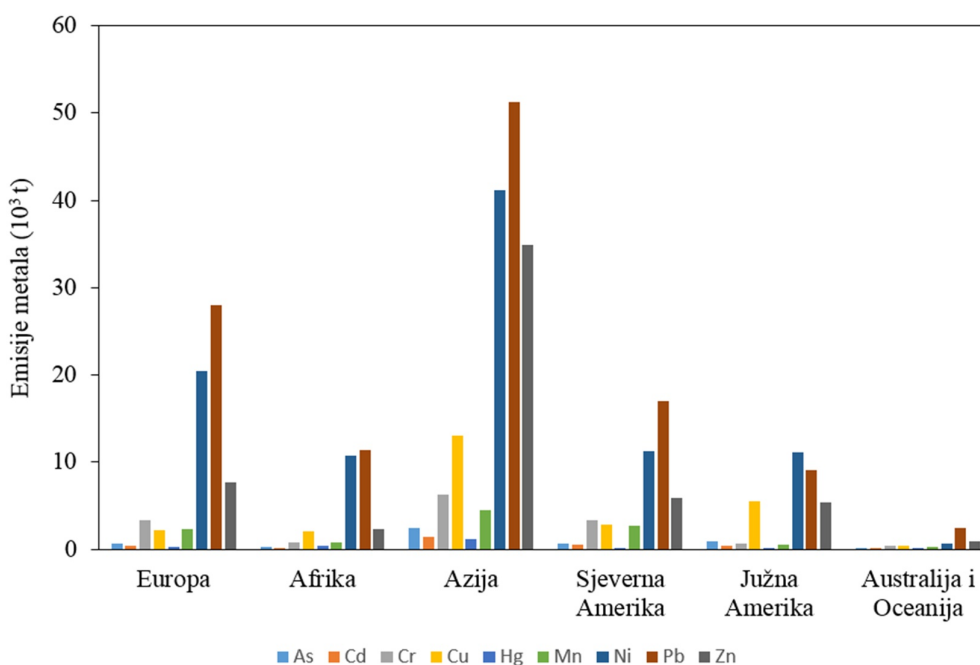
Za potpunu procjenu stanja okoliša i emisija metala potrebno je obuhvatiti ukupne podatke o emisijama u sve segmente biosfere (atmosfera, hidrosferu i litosferu) iz prirodnih i antropogenih izvora. Pristupi procjenama su različiti, često ograničeni na manji broj izvora emisija i manji broj metala, a vrlo često podcijenjeni s obzirom na nepotpune podatke o antropogenim emisijama. Iz do sada objavljenih studija moguće je uočiti da su godišnje globalne emisije olova, kadmija i nikla iz antropogenih izvora znatno više od emisija iz prirodnih izvora, dok su prirodne i antropogene emisije bakra, žive, molibdena i cinka podjednake (Slika 2.2.)^{16,18,19}.



Slika 2.2. Usporedba procijenjene antropogene emisije metala u atmosferu s emisijom iz prirodnih izvora (10³ tona)¹⁶.

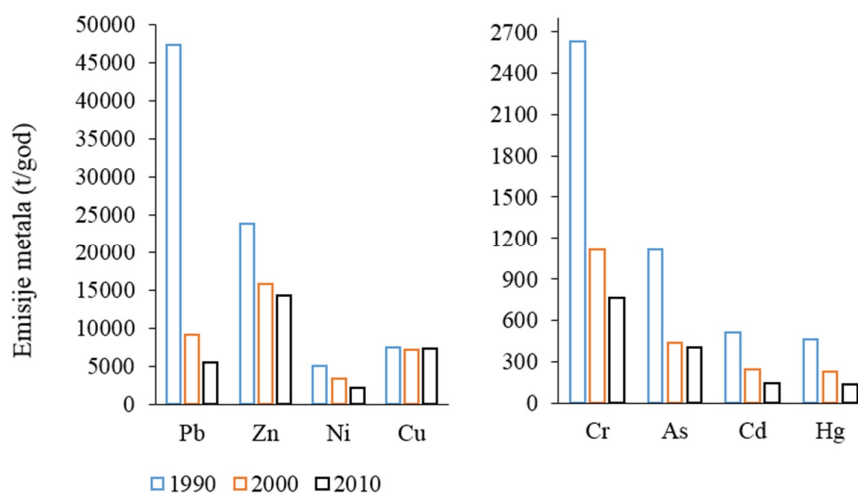
Metali nisu biorazgradljivi i kad jednom uđu u okoliš u njemu ostaju trajno. Rezultati brojnih studija potvrđuju kontinuirano obogaćivanje sedimenta i tla s metalima kao posljedica povećanih emisija metala iz antropogenih izvora, što će s vremenom dovesti i do porasta emisija metala iz prirodnih izvora⁴.

Zahvaljujući sve strožim zakonskim propisima, tehnološkim poboljšanjima u proizvodnji, kontroliranom zbrinjavanju otpada, trendovi emisije metala su u većini razvijenih zemalja u opadanju. Najveće emisije gotovo svih metala, utvrđene su na području Azije uslijed snažnog razvoja industrije, prvenstveno zbog sagorijevanja fosilnih goriva, uglavnom ugljena koji se koristi u industrijskim pogonima, te za proizvodnju električne energije (Slika 2.3.)¹⁶.



Slika 2.3. Globalne antropogene emisije metala po kontinentima¹⁶.

Na azijske zemlje, odnosi se gotovo 46 – 60% ukupnih svjetskih emisija svih metala, a samo na Kinu otpada 1/3 ukupnih svjetskih emisija žive. Na području Azije smještena je snažna metaloprerađivačka industrija iz koje se u atmosferu ispuštaju velike količine arsena i kadmija, te čak 45% svjetskih emisija olova¹⁶. Nasuprot tome, na području zemalja udruženih u Europsku uniju vidljiv je trend opadanja emisije metala (Slika 2.4.).



Slika 2.3. Trendovi emisije nekih metala na području Europe, u razdoblju 1990. – 2010.¹⁷.

Unatoč pozitivnim trendovima iz podataka je vidljivo da se u okoliš i dalje ispuštaju značajne količine metala u kojem se oni akumuliraju neovisno da li potječu iz prirodnih ili antropogenih izvora. Metali ne ostaju lokalizirani na izvoru zagađenja. U obliku finih čestica i pare nošeni zračnim strujanjima mogu biti transportirani na velike udaljenosti¹⁶. Tijekom procesa precipitacije i taloženja akumuliraju se u tla i sedimente. Iz njih bioakumulacijom u biljke i životinje ulaze u prehrambeni lanac pa povišene koncentracije toksičnih metala u okolišu predstavljaju potencijalnu prijetnju svim živim bićima.

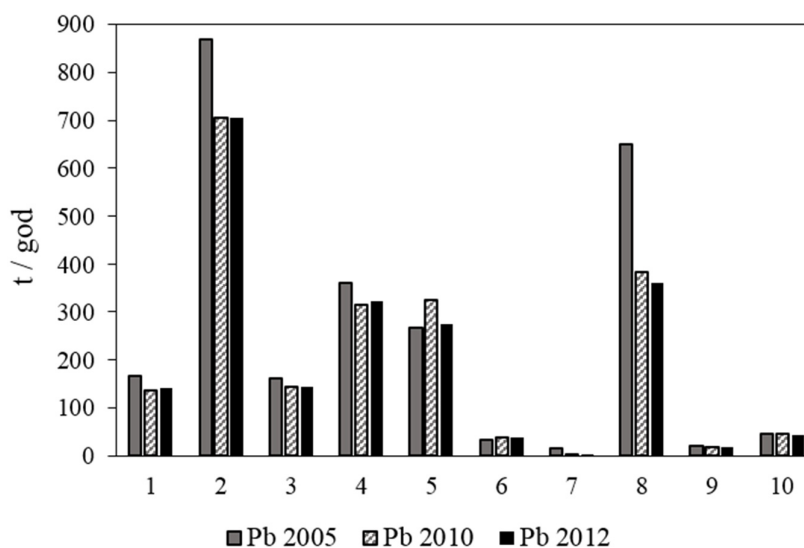
2.3. Proizvodnja i emisije olova u okoliš

Uporaba olova poznata je tisućama godina, sve velike civilizacije poznavale su i koristile olovo za različite namjene. Najstariji olovni kipić potječe iz Egipta iz razdoblja 4 800 godina p.n.e., dok su Rimljani olovo koristili za izradu posuđa i vodovodnih cijevi. Drevni znanstvenici nesvjesni njegovog toksičnog djelovanja upotrebljavali su ga u proizvodnji hrane, kozmetike, lijekova, boja i pigmenata²⁰.

I u modernom društvu proizvodnja olova je u stalnom porastu, pa je 2013. godine svjetska proizvodnja iz primarnih i sekundarnih (recikliranje) izvora iznosila oko 16 Mt, dok se proizvodnja u Europi kretala oko 2 Mt^{12,21}. Najviše se upotrebljava

u proizvodnji akumulatora koji se koriste u automobilske industriji i za pohranu energije iz obnovljivih izvora. Zbog svoje kovnosti i otpornosti na koroziju olovo se primjenjuje za izradu krovnih pokrova, te različitih valjanih i ekstrudiranih proizvoda. Stabilizatori koji sadrže olovo koriste se u proizvodnji PVC obloga za podmorske električne i komunikacijske kabele. Velika gustoća ($11,36 \text{ g/cm}^3$) omogućava zaštitu od zračenja pa se olovo koristi za izradu zaštitne medicinske opreme. Organski oblik, (tetraetilolovo), upotrebljavao se kao aditiv za povećavanje oktanskog broja benzina. Zbog dokazanih velikih emisija u okoliš, 70-ih godina prošlog stoljeća je započelo postupno smanjivanje uporabe benzina s tetraetilolovom, pa je nakon 2002. godine u većini zemalja zabranjen i zamijenjen drugim vrstama goriva. Međutim, u nerazvijenim zemljama se takav benzin i dalje koristi, a aditivi na bazi tetraetilolova se i dalje primjenjuju u proizvodnji nekih vrsta avionskog goriva^{6,21,22}.

Unatoč stalnoj tendenciji smanjivanja, emisija olova u okoliš je i dalje značajna, pa je 2010. godine na svjetskoj razini iznosila $3,56 \text{ Mt}^{23}$. Prema podacima Europske agencije za zaštitu okoliša, na području Europskog gospodarskog prostora (EEA) emisije olova u atmosferu u razdoblju 2005. – 2012. su bile oko 5 000 t godišnje (Slika 2.5.)^{17,22}.

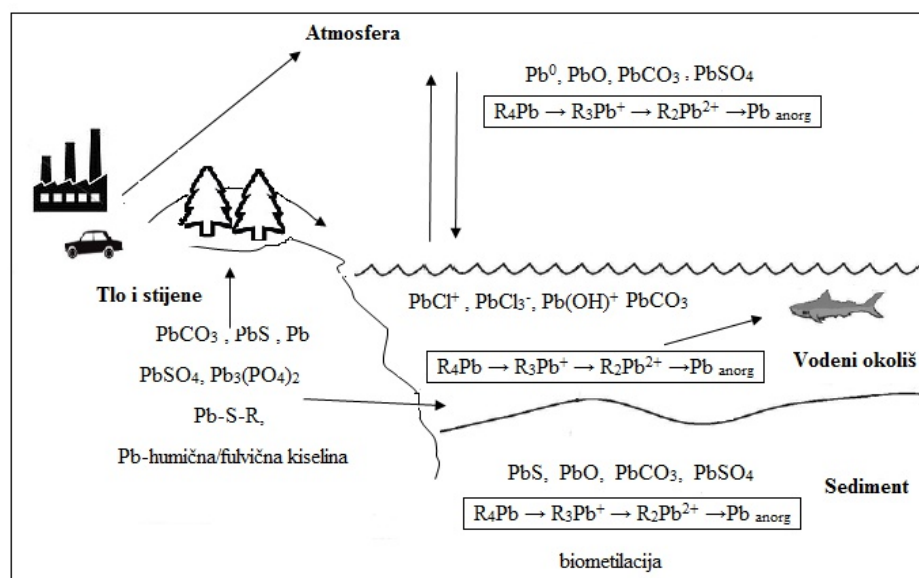


Slika 2. 5. Najvažniji izvori emisije olova u okoliš na području EEA¹⁷.

1-proizvodnja krutih goriva i ostalih energenata, 2-izgaranje goriva u industriji, 3-avionski promet, 4-cestovni promet, 5-izgaranje goriva u kotlovnica (institucije, domaćinstva), 6-proizvodnja cementa, vapna, minerala i stakla, 7-kemijska industrija, 8-metaloprerađivačka industrija, 9-otpad, 10-ostalo.

Najveći doprinos emisiji je cestovni i zračni promet zbog prirodnog sadržaja olova u gorivu, aditiva u uljima i mazivima, te česticama nastalim abrazijom dijelova motora, guma, kočnica i asfalta. Značajan izvor je izgaranje fosilnih goriva u industrijskim procesima, proizvodnji i distribuciji električne toplinske energije, proizvodnja čelika, željeza, obojenih metala i cementa²⁴.

Olovo se u okolišu nalazi u različitim anorganskim i organskim kemijskim spojevima (Slika 2.6). Najznačajniji put prijenosa i ujedno „rezervoar“ olova je atmosfera u koju čestice olova dopijevaju iz različitih izvora. Precipitacijom olovo iz atmosfere ulazi u vodeni okoliš gdje se akumulira u sedimentu. Iako je 80% organskog tetraetil olova u okolišu antropogenog porijekla, ono nastaje i biometilacijom u sedimentu²⁵.



Slika 2.6. Biogeokemijski ciklus olova²⁵.

Olovo nije gradivni dio živih organizama i nije potrebno ni u jednom fiziološkom procesu, pa su koncentracije pronađene u tkivima živih bića posljedica isključivo apsorpcije iz okoliša. Olovo je kumulativni otrov, nakuplja se u svim tkivima, posebno bubrezima, jetri i kostima. Poluživot olova u krvi je oko 30 dana, a u kostima 20 godina. U posebnim stanjima (lomovi i trudnoća) povećava se njegova mobilnost iz

kostiju. Čovjek je djelovanju olova izložen najviše preko konzumacije hrane i vode, ali i udisanjem čestica prašine zbog značajne apsorpcije preko pluća²⁶. Od olova unesenog u organizam apsorpcija kod odrasle osobe je 10-20%, a kod djece 50% što ih čini posebno osjetljivom populacijom. Otrovní učinci olova proizlaze iz njegovih interakcija s enzimima jer ometa sintezu hema izazivajući anemiju. Uzrokuje oštećenja živčanog sustava, posebno kod fetusa i male djece, što za posljedicu ima zaostajanje u mentalnom razvoju³.

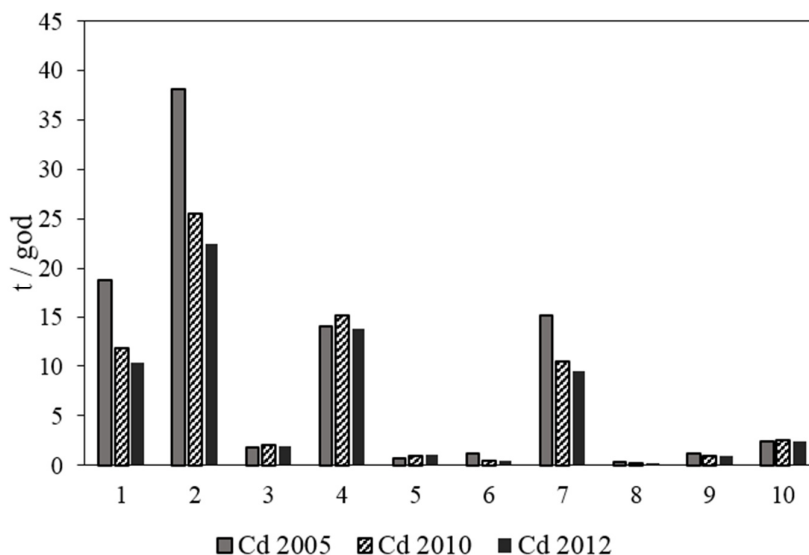
2.4. Proizvodnja i emisije kadmija u okoliš

Kadmij je metal novijeg doba, otkriven 1817. godine, kao sporedni proizvod kod rafinacije cinka, a njegova veća primjena je započela 50-ih godina prošlog stoljeća. Rasprostranjen je u čitavoj zemljinoj kori, iako se rijetko nalazi kao samostalna ruda. Najčešće se pojavljuje u sulfidnim rudama cinka i olova. Proizvodnja kadmija u svijetu prelazi 20 kt godišnje^{12,27}.

Najveća primjena kadmija je u proizvodnji malih nikal-kadmij baterija, koje se upotrebljavaju u elektroničkim i telekomunikacijskim uređajima, te u velikim industrijskim baterijama za različita prevozna sredstva. Kadmijevi pigmenti koriste se u proizvodnji plastike, keramike i stakla. Organski spojevi kadmija služe kao stabilizatori u proizvodnji PVC-a. Zbog izuzetne otpornosti na trenje i koroziju kadmij i njegove legure upotrebljavaju se za galvanizaciju željeza, čelika, mesinga i aluminija koji se koriste u zrakoplovstvu, automobilske industriji, proizvodnji vojne i nautičke opreme. Kadmij sve više primjenjuje u tehnologijama obnovljivih izvora energije gdje se koristi za izradu fotosenzibilnih komponenata, te za izradu solarnih panel ploča (kadmijev telurid)^{20,27}.

Prirodni izvori kadmija su vulkanske erupcije i izgaranje fosilnih goriva i šuma. Najveći antropogeni izvori kadmija u okoliš su emisije iz rudnika, proizvodnja energije, uporaba fosilnih goriva (ugljen, nafta, plin, treset i drvo). Industrijska proizvodnja obojenih metala, željeza, čelika i cementa, zbrinjavanje i spaljivanje otpada važni su izvori emisija kadmija, kao i primjena fosfatnih gnojiva^{6,28-30}. Međutim, uzimajući u obzir toksične učinke kadmija njegova uporaba je ograničena, na način da se ne smije primjenjivati tamo gdje to nije neophodno³¹. Zakonskom regulativom emisije kadmija u razdoblju 1990. – 2005. su u većini razvijenih zemalja

snižene za 40 – 50%. Prema dostupnim podacima u 2009. godini, u okoliš je na svjetskoj razini ispušteno oko 5000 t kadmija, međutim s obzirom da nisu dostupni podaci o emisijama u nerazvijenim zemljama količine su sigurno veće. Na području Europskog gospodarskog prostora (EEA) emisije kadmija u okoliš u razdoblju 2005. – 2012. kreću se oko 70 t godišnje (Slika 2.7.)^{17,27,32}.

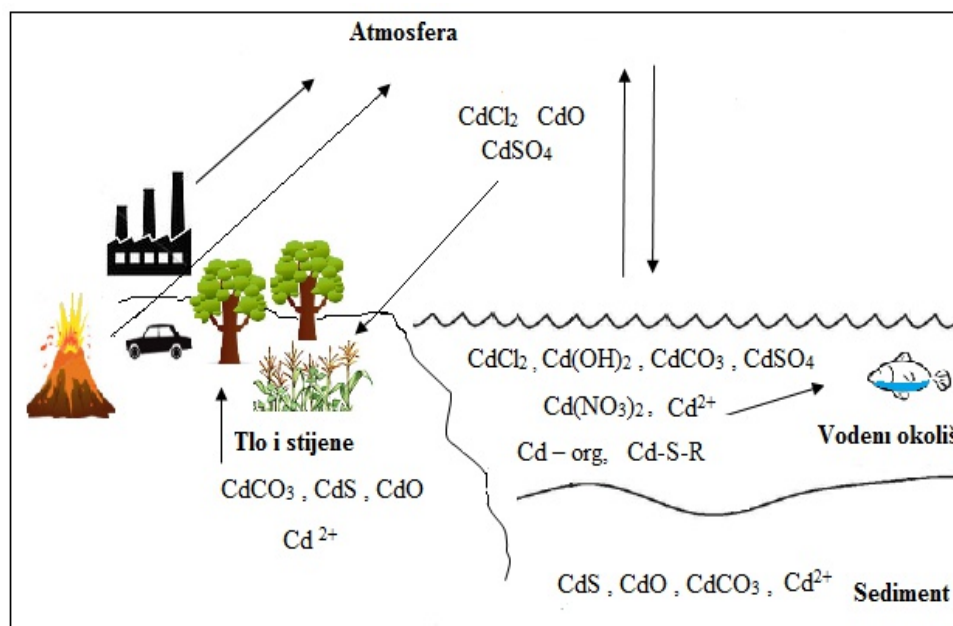


Slika 2.7. Najvažniji izvori emisije kadmija u okoliš na području EEA¹⁷.

1-proizvodnja krutih goriva i ostalih energenata, 2-izgaranja goriva u industriji, 3-promet (avionski, cestovni i druge vrste), 4-izgaranje goriva u kotlovnica (institucije, domaćinstva), 5-proizvodnja cementa, vapna, minerala i stakla, 6-kemijska industrija, 7-metaloprerađivačka industrija, 8-poljoprivreda, 9-otpad, 10-ostalo¹⁷.

Kadmij se u atmosferi uglavnom nalazi u obliku finih lebdećih čestica i aerosola, koje ostaju raspršene u zraku duže vrijeme i zračnim strujama se prenose na velike udaljenosti od izvora zagađenja³³. Suhim taloženjem i precipitacijom iz atmosfere kadmij ulazi u vodeni okoliš i tla, u kojima se nalazi u različitim anorganskim spojevima i u kompleksima s prirodnim kelirajućim tvarima (karbonati i organska tvar) (Slika 2.8.). Topljivost, mobilnost i toksičnost kadmijevih spojeva ovisi o okolišnim uvjetima, pa pri nižem pH može doći do otapanja kadmija vezanog u sediment i povećavanja koncentracije toksičnih Cd^{2+} iona. U morskim vodama, kadmij

je uglavnom u obliku kloridnih kompleksa, međutim pri nižem salinitetu (u estuarijima) koncentracija Cd^{2+} iona je viša. Otopljeni kadmij nakuplja se u morskim organizmima, pri čemu je kod školjaka utvrđena bioakumulacija. Biljke kadmij uzimaju iz tla i apsorpcijom preko lista iz atmosfere. Bioakumulacija se značajno razlikuje u ovisnosti o biljnoj vrsti^{34,35}.



Slika 2.8. Biogeokemijski ciklus kadmija²⁵.

Kadmij nema biološku funkciju u živim bićima, pa njegova prisutnost u organizmu može imati samo štetno djelovanje. U organizam se može unijeti inhalacijom ili ingestijom. Apsorpcija preko pluća iznosi 10 – 15%, no značajnija je apsorpcija iz probavnog sustava³. Najveći izvor kadmija za čovjeka je hrana, povrće, žitarice, orašasto voće, uljarice, školjke, gljive, životinjske iznutrice. U prehrambeni lanac kadmij ulazi nakon što ga biljke apsorbiraju iz zagađenog zraka, tla ili vode i akumuliraju u jestive dijelove biljke. Značajan izvor su i cigarete jer se kadmij akumulira u listovima duhana^{36,37}.

Poluživot kadmija u krvi je oko 2,5 mjeseca. Raspodjeljuje se u jetru i bubrege, s vrlo dugim biološkim poluživotom od 10 – 30 godina. Uzrokuje razmekšavanje i deformiranje kostiju na način da ometa metabolizam kalcija ugrađujući se u strukturu kosti umjesto njega²⁶. Bioraspoloživost, zadržavanje i toksičnost kadmija ovise o više čimbenika. Prehrambeni status, niske tjelesne zalihe željeza, kalcija i cinka, te višestruke trudnoće povećavaju njegovu apsorpciju³⁶.

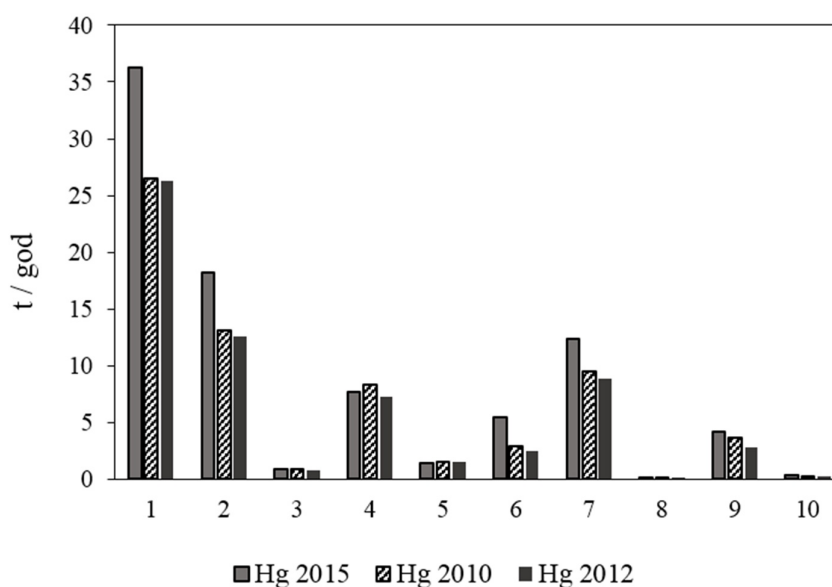
2.5. Proizvodnja i emisije žive u okoliš

Uporaba žive seže daleko u ljudsku povijest. Paleolitički slikari su upotrebljavali cinabarit (živin sulfid) kao crvenu boju, a najstariji uzorak tekuće žive pronađen u egipatskoj grobnici potječe iz 1 600 godina p.n.e.. Podatci o primjeni žive u medicinske svrhe, ali i o toksičnom djelovanju živinih spojeva zabilježeni su i u antičkoj i rimskoj ostavštini²⁰.

Živa je jedan od najtoksičnijih metala koji se može pronaći u svim dijelovima biosfere i u gotovo svim živim bićima. Rasprostranjena je u čitavom okolišu kao elementarna, anorganska i organska živa. Sve tri forme su toksične za žive organizme, pri čemu se stupanj toksičnosti razlikuje u ovisnosti o kemijskoj vrsti, duljini izloženosti i putevima apsorpcije³⁸.

U zemljinoj kori se nalazi u obliku sulfida, najčešće koji sadrže oko 70% žive u prirodi. Zbog toksičnog djelovanja primarna proizvodnja žive se sustavno smanjuje, dok se trend recikliranja postojećih proizvoda povećava. Na svjetskoj razini primarna proizvodnja žive iznosila je oko 2 000 t¹². Najveće količine proizvedene žive upotrebljavaju se za izradu živinih članaka koji se primjenjuju u proizvodnji natrijeve lužine i klorida. Veliku primjenu živa ima u proizvodnji zlata i srebra, naročito u malim obrtničkim pogonima u zemljama u razvoju. Prema nekim procjenama u svijetu je više od 10 milijuna ljudi angažirano na tim poslovima. Živini spojevi upotrebljavaju se u proizvodnji vinil klorida, električne i elektronske opreme, baterija, žarulja, pesticida, mjernih instrumenata (termometri, tlakomjeri). Unatoč mogućem štetnom djelovanju, živini spojevi nadalje primjenjuju u medicinske i farmaceutske svrhe; zubne plombe, oblozi, konzervansi u cjepivima i očnim kapima, dezinficijensi, kreme za izbjeljivanje kože^{38,39}.

Prirodni izvori emisija žive u okoliš su vulkanske erupcije, erozije tla i bakterijska razgradnja organskih živinih spojeva. Prema dostupnim podacima godišnje se u na svjetskoj razini u okoliš iz prirodnih izvora ispusti oko 5 000 t žive. Ti podaci uključuju primarne emisije iz prirodnih izvora, kao i remisiju prethodno deponirane žive iz antropogenih i prirodnih izvora. Najvažniji antropogeni izvori žive su fosilna goriva koja se upotrebljavaju za pogon elektrana, proizvodnja vinil klorida i natrijeve lužine, proizvodnja željeza i ostalih metala, industrijske i komunalne otpadne vode, spaljivanje industrijskog, komunalnog i medicinskog otpada, cementna i kemijska industrija. Emisije iz tih izvora procjenjuju se na oko 2 000 t godišnje⁴⁰⁻⁴². Na području Europskog gospodarskog prostora (EEA) emisije žive u okoliš u razdoblju 2005. – 2012. kreću se oko 70 t godišnje¹⁷.

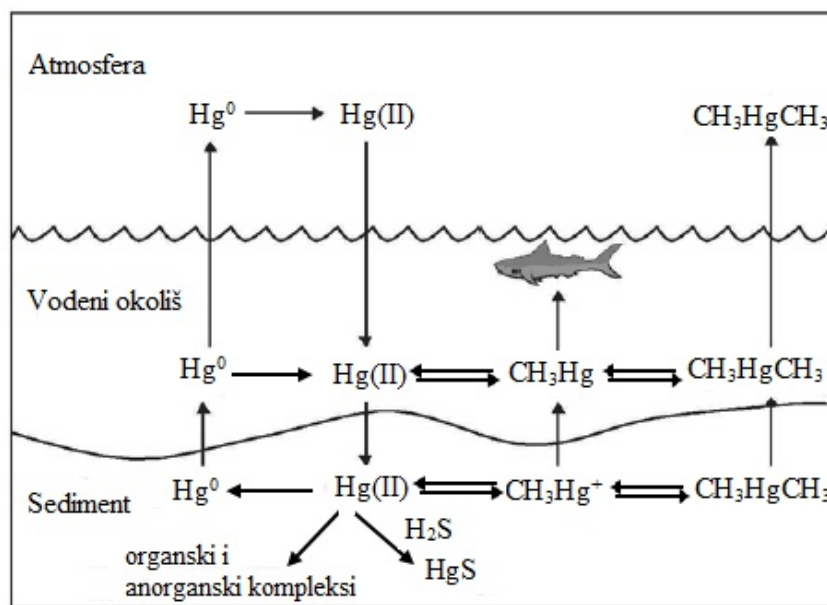


Slika 2.9. Najvažniji izvori emisija žive u okoliš na području EEA¹⁷.

1-proizvodnja i distribucija energije, 2-izgaranja goriva u industriji, 3-promet (avionski, cestovni i druge vrste), 4-izgaranje goriva u kotlovnica (institucije, domaćinstva), 5-proizvodnja cementa, vapna, minerala i stakla, 6-kemijska industrija, 7-metaloprerađivačka industrija, 8-poljoprivreda, 9-otpad, 10-ostalo.

Živa u nije biorazgradljiva. Elementarna živa u zraku može ostati 6 mjeseci do 2 godine i za to vrijeme može biti transportirana na velike udaljenosti³⁹. Jednom

ispuštena u okoliš, nakon taloženja ostaje vezana u „rezervoarima“ u tlu i sedimentu iz kojih se polagano otpušta tijekom dugog vremenskog perioda. Živa u okolišu podložna je kemijskim, biološkim i fotokemijskim reakcijama pri čemu nastaju različiti živini spojevi, od kojih je posebno toksična organska metil živa. Metilacija se odvija u tlu, ali je mnogo značajniji proces u vodenom okolišu (Slika 2.10.)⁶.



Slika 2.10. Biogeokemijski ciklus žive u okolišu⁶.

Metil živa je lipofilna i lako prelazi biološke membrane, pa je njena bioakumulacija značajna, naročito za organizme u vodenom okolišu. Za metil živu je karakterističan i proces biomagnifikacije tj. povećanje koncentracije tvari u organizmima kroz hranidbeni lanac. Na taj način se koncentracija metil-žive u predatorskim ribama povećava do 100 000 puta u odnosu na koncentraciju žive u vodi^{39,43,44}. Najvažniji izvor žive za čovjeka je hrana jer se živini spojevi akumuliraju u biljkama i životinjama. Najtoksičniji učinak na čovjeka ima organska živa jer se ona nakon ingestije apsorbira 90%, dok je apsorpcija anorganske žive preko probavnog sustava manja. U morskim organizmima gotovo sva akumulirana živa je u organskom obliku.

Metil živa toksično djeluje prvenstveno na živčani sustav i prolazi kroz moždanu barijeru. Na trovanje živom posebno su osjetljiva mala djeca i fetusi jer ona prolazi kroz placentu. Kod odraslih kronična izloženost malim dozama žive povezuje se s nastankom kroničnih neurodegenerativnih bolesti (Parkinsonova bolest, Alzheimerova bolest, reumatoidni artritis). Apsorpcija preko pluća drugi je važan put izloženosti³⁹.

2.6. Proizvodnja i emisije kroma u okoliš

Krom je prijelazni element koji se ubraja među najzastupljenije elemente u zemljinoj kori. Naziv krom potječe od grčke riječi *chroma*, što znači boja jer su kromove soli najčešće jarkih boja. Olovov kromat, (kromovo žutilo) često su koristili slikari i dizajneri, a rubini i smaragdi svoju prekrasnu boju također duguju kromu. Krom može postojati u 9 različitih oksidacijskih stanja, no u okolišu se najčešće nalaze dva najstabilnija Cr(III) i Cr(VI). Trovalentni krom je prirodno prisutan u zemljinoj kori, u rudi kromit, FeCr_2O_4 . Šesterovalentni krom je toksičan za žive organizme, rjeđe je prirodno prisutan i nastaje uglavnom kao posljedica različitih antropogenih djelatnosti^{20,45}.

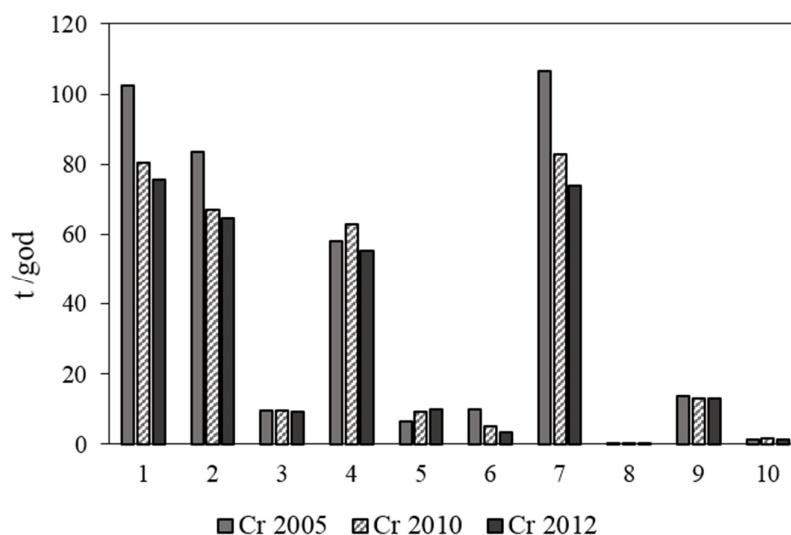
Primarna proizvodnja kroma je u stalnom porastu i odvija se na području Južnoafričke Republike, Republike Zimbabve, Indije, Kazahstana, Filipina, Finske i Turske gdje se nalaze najveći rudnici kromita. Godišnja svjetska proizvodnja procjenjuje se na oko 24 milijuna tona¹². Primjena kroma je vrlo raznovrsna, a najveća je u metalurškoj industriji. Ferokrom, legura željeza i kroma, se koristi u proizvodnji čelika kao dodatak koji im povećava tvrdoću i otpornost na koroziju. U postupcima galvanizacije krom se primjenjuje za zaštitu i dekoraciju metalnih površina jer stvara prevlake visokog sjaja izuzetno otporne na koroziju. Osim toga upotrebljava se za proizvodnju vatrostalnih proizvoda (raznovrsnih tipova opeka i termostabilne žbuke), proizvoda za zaštitu drva, kao pigment za boje i tinte, te bojanje i štavljenje kože⁴⁶.

Prirodni izvori kroma su lebdeće čestice nastale uslijed erozije stijena i vulkanske erupcije, i u njima je krom gotovo uvijek u trovalentnom obliku. Međutim, mnogo su značajnije emisije iz antropogenih izvora u kojima je ovisno o djelatnostima često

prisutan Cr(VI), te se zbog toga zakonskim odredbama ograničava njegova uporaba i koncentracija u različitim vrstama proizvoda⁴⁷.

Najvažniji antropogeni izvori emisije kroma su izgaranje fosilnih goriva, ugljena i nafte, koje doprinose gotovo s 50% svim antropogenim emisijama. S obzirom na energetske zahtjevnost metaloprerađivačkih procesa doprinos izgaranja goriva u emisijama kroma je značajniji od emisije iz direktne proizvodnje. Drugi značajni izvor je proizvodnja ferolegura, čelika i ostalih metala, te proizvodnja cementa.

Industrijske otpadne vode, te zbrinjavanje otpadnih sirovina, kao i spaljivanje otpada također doprinose emisijama kroma u okoliš⁴⁸⁻⁵¹. Na Slici 2.11. prikazani su trendovi emisije kroma na području EEA u razdoblju 2005. – 2012. godine¹⁷.

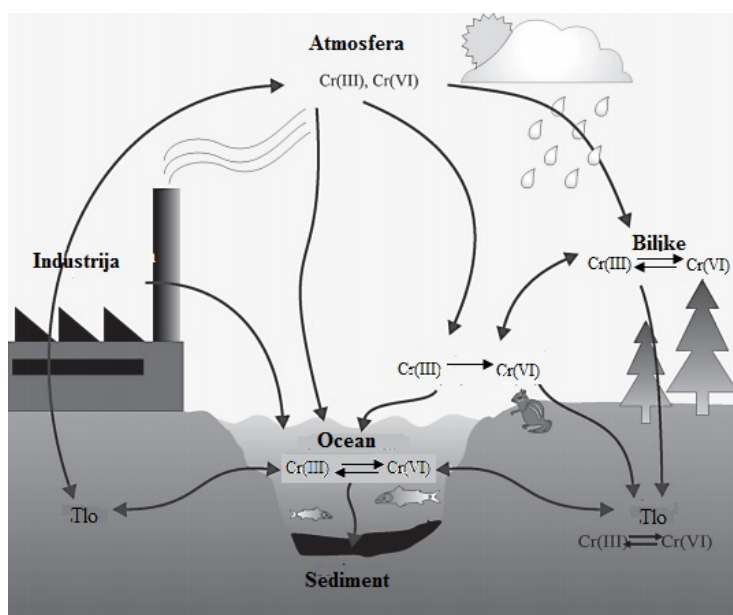


Slika 2.11. Najvažniji izvori emisije kroma u okoliš na području EEA¹⁷.

1-proizvodnja i distribucija energije, 2-izgaranja goriva u industriji, 3-promet (avionski, cestovni i druge vrste), 4-izgaranje goriva u kotlovnica (institucije, domaćinstva), 5-proizvodnja cementa, vapna, minerala i stakla, 6-kemijska industrija, 7-metaloprerađivačka industrija, 8-poljoprivreda, 9-otpad, 10-ostalo.

U okoliš se krom ispušta u obliku finih lebdećih čestica (promjera manjeg od 1 μm) koje dugo ostaju u atmosferi i prenose se na velike udaljenosti^{52,53}. U vodeni okoliš i tlo krom ulazi taloženjem iz atmosfere. Međutim, značajan doprinos je i ispiranje iz

odlagališta ostataka od prerade kromita. Okolišni uvjeti, (pH, salinitet, prisutnost organske tvari), utječu na mobilnost i oksidacijsko stanje kroma, a time i njegovu bioraspoloživost. U prisutnosti organske tvari, i pri nižem pH, Cr(VI) se reducira u Cr(III). Šesterovalentni kromovi spojevi su mobilniji i s većom bioraspoloživosti za žive organizme u vodenom okolišu i tlu^{48,54}.



Slika 2.12. Biogeokemijski ciklus kroma⁵⁴.

Trovalentni krom, Cr(III), u tragovima je za žive organizme esencijalni element jer o njemu ovisi metabolizam razgradnje glukoze. Nedostatak može prouzročiti dijabetes i srčane tegobe, no pretjerani unos može izazvati alergijske reakcije. Šesterovalentni krom Cr(VI) je iznimno toksičan, povezuje se sa teškim oštećenjima kože, dišnih puteva, te kancerogenim učincima, kao posljedica izloženosti na radnom mjestu. Naime, Cr(VI) se koristi u procesima galvanizacije, štavljenja kože i proizvodnje pigmenta^{46,48}.

2.7. Proizvodnja i emisije nikla u okoliš

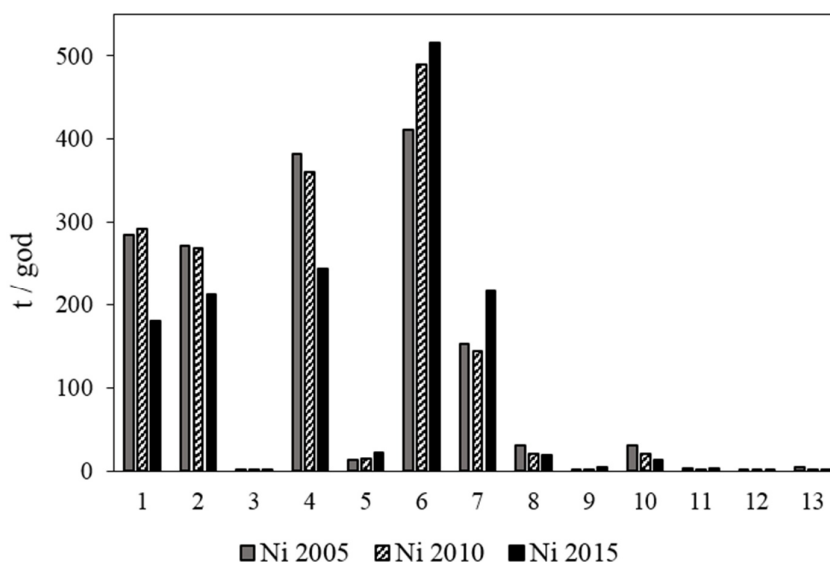
Nikal je metal koji je jako rasprostranjen u prirodi, nalazi se u zraku, vodi, tlu i živim bićima. Poznat je od 18. st., kao sastojak crvenosmeđe rude nikelin, poznate i pod nazivom *Kupfernickel*, u prijevodu vražji bakar. Naziv potječe zbog toga što ruda izgledom podsjeća na bakar, koji se iz nje nije mogao dobiti, pa se zbog toga upotrebljavala samo za bojanje stakla u zelenu boju. Nikal je uz željezo glavni sastojak zemljine jezgre. Smatra se da su velika nalazišta nikla posljedica udara meteora koji je sadržavao 5-50% nikla^{20,55}. Obzirom na veliku zastupljenost nikla u zemljinoj kori emisije iz prirodnih izvora su značajne (oko 30 000 t godišnje). Najveći prirodni izvori su čestice prašine nastale erozijom stijena i tla, te vulkanska aktivnost. Neke biljne vrste značajno biaoakumuliraju nikal, pa šumski požari i vegetacija također doprinose emisijama nikla u okoliš^{56,57}.

Najvažniji antropogeni izvori su rudnici i metaloprerađivačka djelatnost, uključujući ljevaonice, topionice i rafinerije. Spaljivanje i odlaganje otpada, te promet također su izvori emisija. Međutim, daleko najznačajniji izvor je izgaranje fosilnih goriva, prvenstveno ugljena i nafte. Pri visokim temperaturama, nikal se otpušta u atmosferu u obliku lebdećih čestica te u plinovitoj formi. Plinoviti nikal se adsorbira na fine lebdeće čestice koje u atmosferi mogu ostati 30-ak dana, pa ih zračna strujanja mogu transportirati na velike udaljenosti^{58,59}.

Primjena nikla je vrlo raznovrsna, no dominantna upotreba je proizvodnja čelika za različite namjene od oklopnih vozila, automobilskih dijelova, turbina do kućanskih potrepština i medicinskih implantata. Upotrebljava se proizvodnju nikal kadmij baterija i elektronskih komponenata, pa nekontrolirano spaljivanje i odlaganje proizvoda koji sadrže nikal može biti značajan izvor zagađenja okoliša⁶.

Prema dostupnim podacima emisije nikla u atmosferu na svjetskoj razini iznose oko 95 000 t, pri čemu veliki doprinos imaju zemlje Azije zbog snažnog rasta industrije i velike potrošnje fosilnih goriva¹⁶.

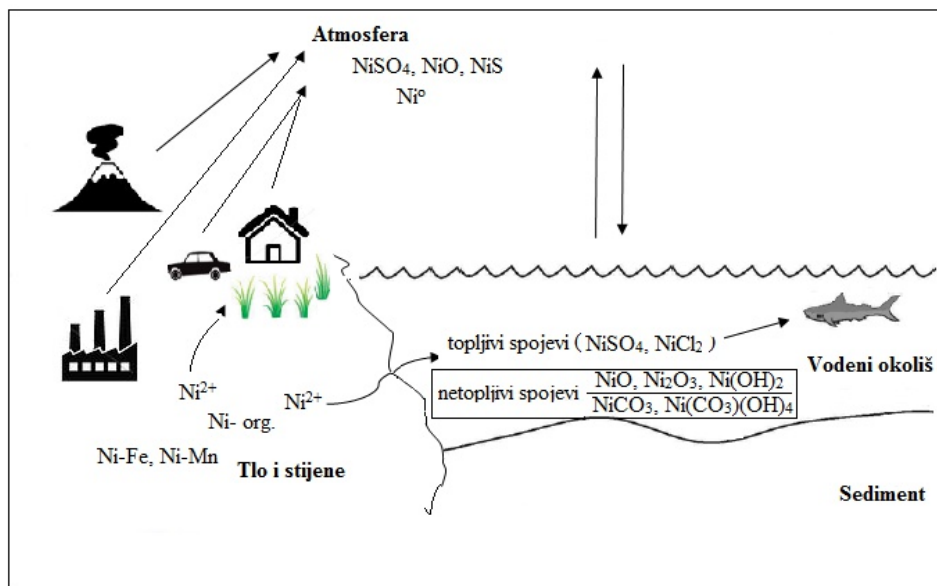
Na području Europe zakonskim propisima ograničavaju se emisije nikla u okoliš i potiče se sve veća uporaba obnovljivih izvora energije. No izgaranje goriva, i dalje ostaje primarni izvor onečišćenja, koji iz industrijskih i komunalnih izvora doprinosi sa čak 50 % ukupnih emisija (Slika 2.13.)¹⁷.



Slika 2.13. Najvažniji izvori emisija nikla u okoliš na području EEA¹⁷.

1-proizvodnja električne i toplinske energije, 2-rafiniranje nafte, 3-proizvodnja krutih goriva i ostalih energenata, 4-izgaranja goriva u industriji, 5-cestovni promet (gorivo, abrazija kočnica i cesta), 6-ostale vrste prometa, 7-izgaranje goriva u domaćinstvima, 8-proizvodnja željeza i čelika, 9-proizvodnja ferolegura, 10-proizvodnja ostalih metala, 11-ostala industrija, 12-poljoprivreda, 13-zbrinjavanje otpada.

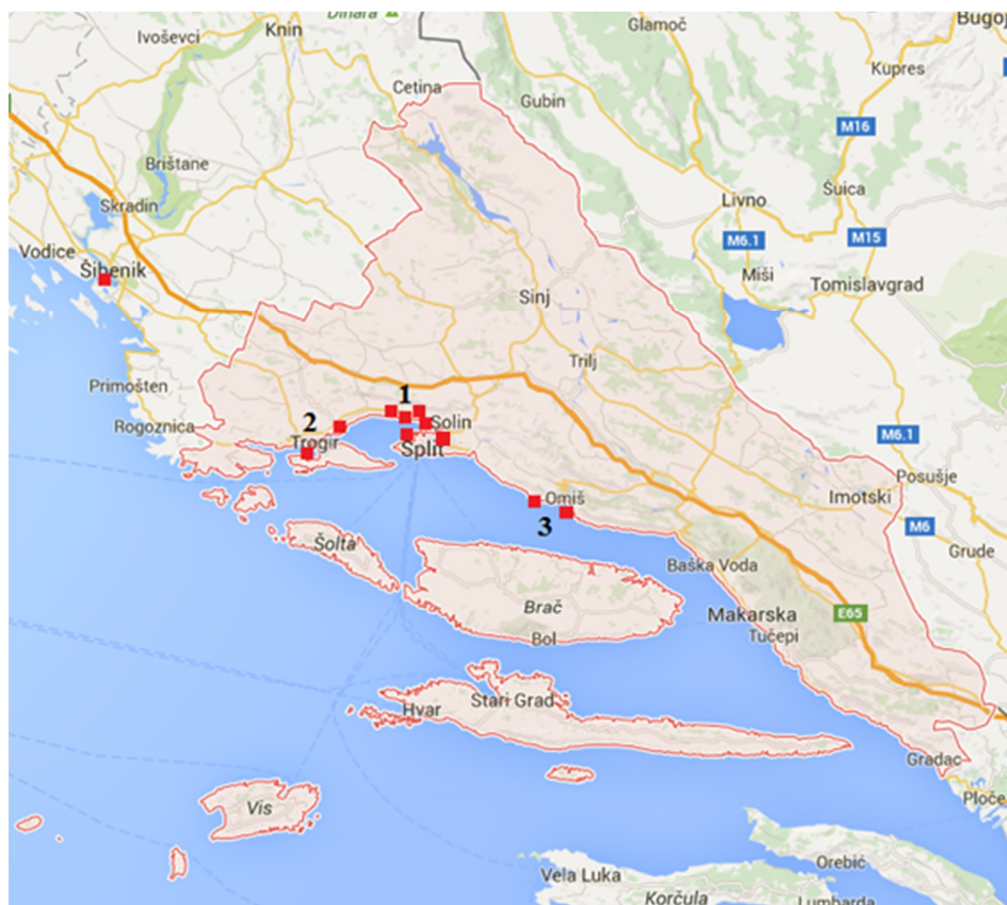
U okolišu može postojati u različitim oksidacijskim stanjima, no najčešći je Ni(II). Distribucija nikla u okolišu ovisi o samoj prirodi kemijskog spoja, ali i o okolišnim uvjetima, (pH i prisutnost organske tvari) koji značajno mogu utjecati na njegovu mobilnost i bioakumulaciju. Topljivi spojevi nikla (sulfati i kloridi) brzo se i lako bioakumuliraju, dok su oksidi i kompleksni oksidi ($\text{Ni}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_4$) inertni. Dominantna kemijska vrst u zraku je niklov sulfat, koji predstavlja 60-100 % emisija zbog izgaranja fosilnih goriva (Slika 2.12.). U vodenom okolišu najzastupljeniji su topljivi Ni(II) spojevi (sulfati, kloridi, karbonati) koji imaju veliku biološku raspoloživost. Vrsta tla, pH, kao i prisutnost organske tvari značajno utječu na stvaranje kompleksnih spojeva, mobilnost i biodostupnost nikla^{56,60,61}.

Slika 2.14. Biogeokemijski ciklus nikla⁵⁶.

Nikal je esencijalni element za neke biljne vrste i beskrležnjake, no njegova biokemijska uloga kod ljudi nije potvrđena, niti su utvrđene prehrambene potrebe. Netopljivi spojevi nikla su dokazano kancerogeni, međutim novija istraživanja ukazuju da i topljivi spojevi nikla predstavljaju opasnost za žive organizme. Najvažniji putevi izloženosti za ljude su konzumacija hrane i udisanje onečišćenog zraka. Spojevi nikla mogu prouzročiti snažne alergijske reakcije i dermatitise^{3,55,62}.

2.8. Antropološki izvori onečišćenja u okviru geografskog područja istraživanja

Splitsko-dalmatinska županija je prostorno najveća županija u Republici Hrvatskoj. Županija ima tri glavne reljefne cjeline: visoko zaleđe (Zagora) s brojnim krškim poljima, uzak, gusto naseljen obalni pojas i otoke. Zaleđe županije i otoci rjeđe su naseljeni bez tvorničke proizvodnje, dok je Splitska aglomeracija urbani, prometni i industrijski centar županije.



Slika 2.15. Geografski smještaj Splitsko-dalmatinske županije s lokacijama industrijskih postrojenja.

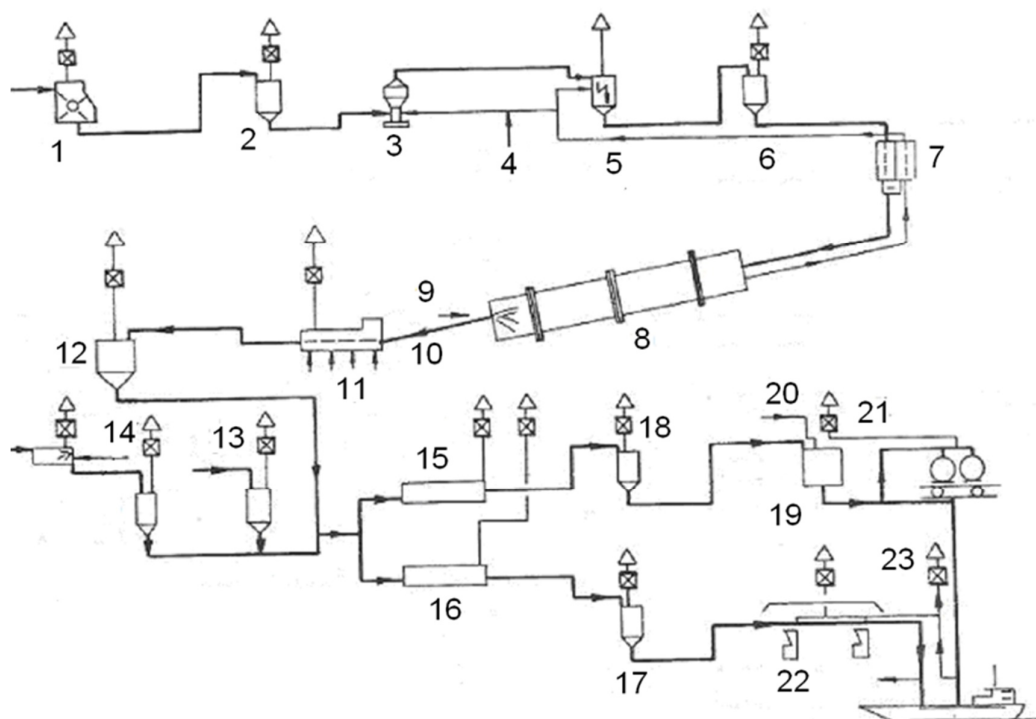
1-cementna industrija, proizvodnja vinil klorida, kloralkalna elektroliza, metaloprerađivačka industrija, terminal ukapljenog plina, brodograđevna industrija, proizvodnja azbest-cementnih proizvoda, odlagalište otpada, galvanizacija; 2-brodograđevna industrija, zračna luka; 3-prerada lakih metala-aluminija i tvornica ferolegura.

Područje prikazano na Slici 2.15. je do 1990. godine bilo najveće industrijsko središte na istočnoj obali Jadrana s razvijenom metaloprerađivačkom i kemijskom industrijom (proizvodnja poli (vinil) klorida), proizvodnjom ferolegura, proizvodnjom cementa, galvanizacijom metala, dva brodogradilišta, skladištima goriva i plina. Navedene industrije predstavljaju i najvažnije antropološke izvore onečišćenja teškim metalima na geografskom području istraživanja.

2.8.1. Cementna industrija

Počeci razvoja cementne industrije bilježe se ranih godina 19-og stoljeća. Prva tvornica cementa otvorena je 1865. godine u Splitu, na mjestu današnjeg hotela Marjan, a desetak godina nakon toga sagrađena je još jedna u Dujmovači. U razdoblju od 1904. do 1912. godine sagrađene su još tri tvornice cementa na području Solina i Kaštela i u Ravnicama kraj Omiša u kojima je godišnja proizvodnja iznosila oko 400 000 t godišnje⁶³. Proizvodnja cementa na ovom kontinuirano traje do danas s godišnjom proizvodnjom u tri tvornice na području Kaštela i Solina od preko 2,5 milijuna tona⁶⁴. U neposrednoj blizini tvornica nalaze se nalazišta lapora, sirovine koja je prirodna mješavina vapnenca i gline.

Proizvodnja cementa je složen proces i odvija se u nekoliko faza; priprema sirovinskog brašna, pečenje cementnog klinkera, proizvodnja portlandskog cementa, te pakiranje i prijevoz gotovog proizvoda. Tehnološki proces proizvodnje cementa s mjestima emisija i postavljenim uređajima za otprašivanje prikazan je na Slici 2.16. Potencijalni izvori zagađenja su eksploatacija i priprema sirovine pri čemu čestice prašine u okoliš nose metale koji su prirodno prisutni u laporu, najčešće Cr, Cd, Cu, Pb, Hg i Zn. Od eksploatacije sirovinskih materijala, preko drobljenja, pečenja cementnog klinkera te otpreme gotovog proizvoda stvaranje prašine je neizbježna popratna pojava. Za proizvodnju 1 t cementa potrebno je 2,8 t sirovine, klinkera i goriva, a istovremeno ta količina treba 8 000 – 12 000 m³ plinova i/ili zraka za neometani radni proces. Općenito, u 1 m³ plina ili zraka sadržano je 3 – 800 g prašine različitog sastava⁶⁵.



Slika 2.16. Shematski prikaz proizvodnje cementa⁶⁵.

1-drobilica, 2-silos, 3-mlin sirovine, 4-tok zraka, 5-elektrofilar, 6-silos sirovine, 7-ciklonski izmjenjivač topline, 8-rotacijska peć, 9-gorionik, 10-tok klinkera, 11-hladnjak klinkera, 12-silos klinkera, 13-silos gipsa, 14-silos troske, 15 i 16-mlinovi cementa, 17 i 18-silos cementa, 19-tlačna posuda, 20-tok zraka, 21-otprema cementa u rasutom stanju, 22-otprema cementa u vrećama, 23-utovar cementa u brodove, Δ-izvor emisije, ☒-otprašivači.

Tijekom proizvodnje cementnog klinkera pečenjem sirovina do temperature sinteriranja od 1500°C, u rotacijskoj peći hlapljivi metali isparavaju i s dimnim plinovima dopijevaju u okoliš. Metali koji nemaju sposobnost hlapljenja ugrađuju se u klinker i čine njegov sastavni dio. Tako se između 80 – 99% cinka i između 72 – 96% olova unesenog u rotacijsku peć uključi u klinker, a slično se ponaša i krom. Proces proizvodnje cementa troši velike količine goriva, najčešće loživog ulja, plina i ugljena koje su također izvori emisija različitih metala^{51,65-69}. Uobičajeni sadržaj teških metala u cementnoj sirovini, tehnološkom gorivu i klinkeru prikazan je u Tablici 2.3.

Tablica 2.3. Sadržaj teških metala u mg/kg u sirovini, gorivu i klinkeru tijekom proizvodnje cementa⁶⁶.

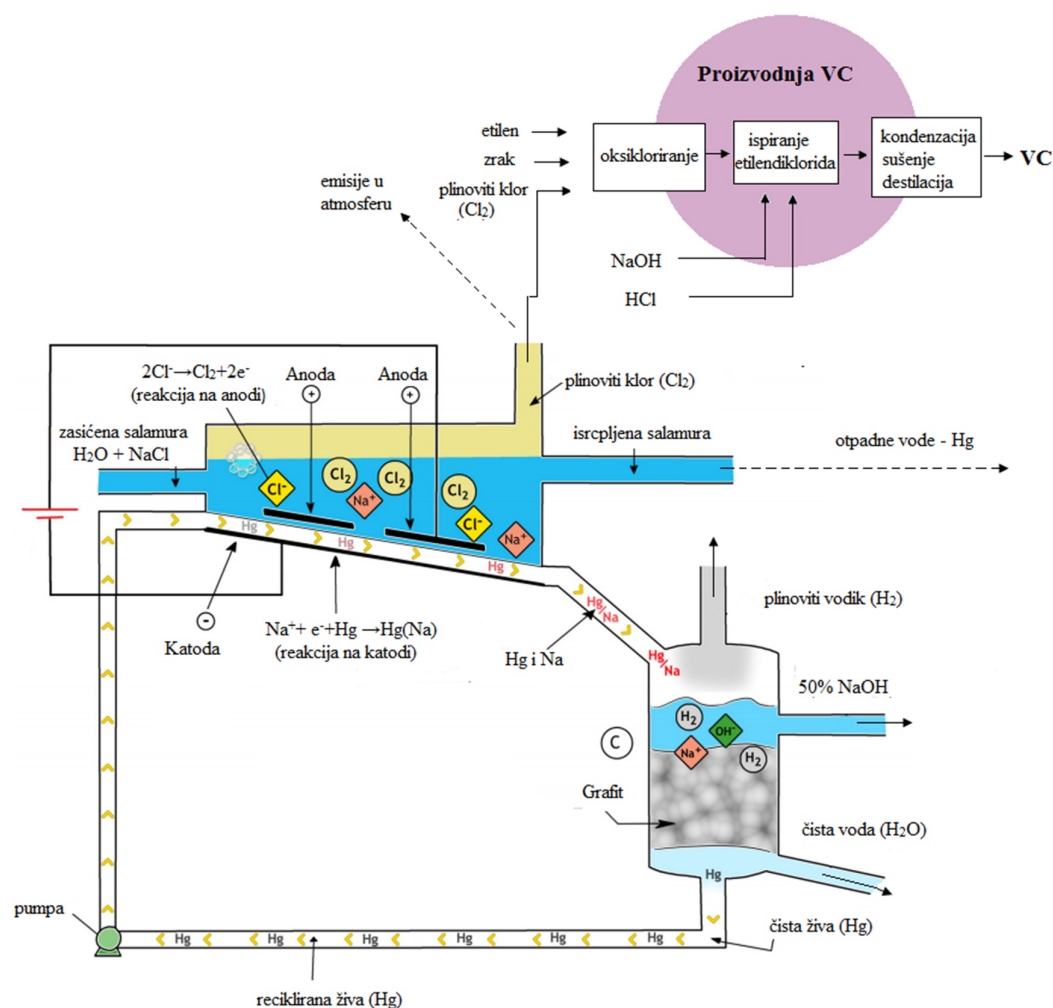
Element	Sirovina	Gorivo	Cementni klinker
Sb	3,0	-	-
As	0,1-70,0	1,0-99,0	2,0-30,0
Be	0,1-0,4	0,9-4,0	0,5-2,5
Pb	3,0-100,0	30,0-267,0	5,0-300,0
Cd	0,1-4,8	0,4-10,0	0,01-5,0
Cr	1,2-30,0	2,0-165,0	10,0-100,0
Co		6,0-10,0	
Cu		30,0-45,0	
Ni	4,0-50,0	13,0-420,0	10,0-100,0
Hg	0,05-1,40	0,1-1,15	0,01-2,0
Se	1,7-30,0	0,9-8,0	0,5-20,0
Te	0,1-10,0	0,1-2,0	0,1-2,0
Tl	0,3-300,0	0,1-8,0	0,0-1,5
V	0,1-60,0	20,0-775,0	20,0-1,5
Zn	13,0-300,0	40,0-500	40,0-800,0

Zbog ekonomskih razloga fosilna goriva se pokušavaju zamijeniti alternativnim gorivima kao što su komina masline, drvena sječka, automobilske gume, gorivo iz otpada, što može značajno utjecati na vrstu emisija⁷⁰. Otpadni pepeo zaostao nakon proizvodnje deponira se u okolišu gdje je izložen djelovanju atmosferilija, te zaostali metali mogu ispiranjem dospjeti u tlo.

2.8.2. Proizvodnja vinil-klorida i kloralkalna elektroliza

Tvornica poli(vinil-klorida) (PVC) otvorena je 1947. godine i s vremenom se razvila u najveću u Europi s godišnjom proizvodnjom od 90 000 t PVC-a. Tvornica je imala vlastiti pogon za sintezu vinil-klorida (VC), kloralkalnu elektrolizu za proizvodnju klora, vodika i natrijevog hidroksida, pogon za proizvodnju emulzijskog PVC-a, te termoelektranu na ugljen. Plinoviti klor se proizvodio kloralkalnom elektrolizom zasićene otopine NaCl, tehnologijom živine ćelije (Slika 2.17.), a otpadne vode su ispuštane u more. Tijekom procesa kloralkalne elektrolize, u elektrolitičkoj

ćeliji na grafitnoj anodi izdvajao se plinoviti klor Cl_2 , a na katodi od tekuće žive, izdvajao se elementarni natrij uz nastajanje natrijeva amalgama, $\text{Hg}(\text{Na})$.



Slika 2.17. Shematski prikaz proizvodnje VC-a uz kloralkalnu elektrolizu^{73,74}.

Isprekidane linije označavaju emisiju žive.

Nastali amalgam se odvodio u sekundarnu ćeliju, gdje se razlagao s vodom stvarajući 50%-tnu otopinu NaOH i plinoviti vodik (H_2) uz oslobađanje žive, koja se ponovo vraćala u ćeliju. Vinil-klorid dobivao se sintezom etilena i klorovodika iz vlastite proizvodnje. Etin (acetilen) se dobivao iz kalcijeva karbida proizvedenog u Dugom Ratu, a klorovodik sintezom produkata elektrolize natrijeva klorida, klora i vodik⁷¹.

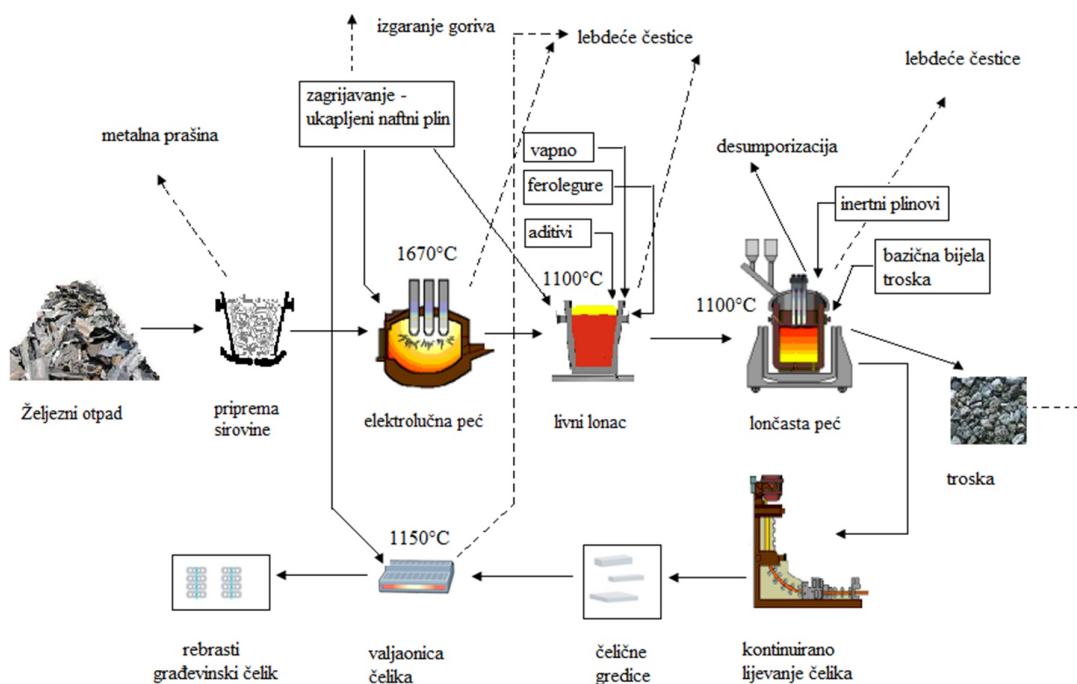
Sredinom 1975. godine napušta se proizvodnja VC-a i počinje s uvozom jeftinijeg petrokemijskog vinil-klorida. Iste godine zatvoren je pogon kloralkalne elektrolize⁷¹. Proizvodnja PVC-a potrajala je do 2001. godine nakon čega je potpuno ugašena. Procjenjuje se da je u more ispušteno oko 200 t elementarne žive⁷². Kao energetski izvor tvornica je imala vlastitu termoelektranu, koja je zbog izgaranja ugljena dodatno doprinosila emisijama metala u zrak.

2.8.3. Metaloprerađivačka industrija

Željezara Split, danas Adria Čelik d.o.o. smještena je na području Kaštelanskog zaljeva i specijalizirana je za proizvodnju betonskog čelika, s godišnjom proizvodnjom od 200 000 t čelika i prerađevina⁷⁵. Sirovina za proizvodnju čelika je željezni otpad, koji se nakon usitnjavanja uvodi u elektrolučnu peć i tali pri temperaturi od 1670°C. Elektrolučna peć ima tri gorionika na ukapljeni naftni plin (UNP) kao dodatni izvor energije i kisik. Obrada tekućeg čelika odvija se u livnom loncu pri temperaturi od 1100°C uz dodatak ferolegure i talitelja (vapna). Mješanje čelika inertnim plinovima i rafinacija pod bazičnom bijelom troskom, te desumporizacija odvija se u lončastoj peći (Slika 2.18).

U postrojenju za kontinuirano lijevanje, tekući čelik se iz lončaste peći, preko razdjelnika, vodi u vodom hladene kokile, gdje se počinje naglo kristalizirati i skrućivati. Gotovi proizvod, čelične grede, se u valjaonici pri temperaturi 1150°C oblikuje u rebrasti građevinski čelik. S obzirom na karakteristike proizvodnog procesa proizvodnje čelika, koji se odvija pri visokim temperaturama moguće su emisije štetnih tvari, između ostalih i čestica metala u zrak, vode i tlo.

Tijekom proizvodnje čelika u elektrolučnoj peći kao sporedni proizvod nastaje znatna količina troske koja spada u kruti otpad (oko 80 kg troske/t specijalnih čelika i oko 120 – 150 kg troske/t ugljičnih čelika). Iz otpadne troske i sirovine uskladištene na otvorenom prostoru, ispiranjem, pod djelovanjem atmosferilija metali dospijevaju u tlo i vodu.



Slika 2.18. Shematski prikaz proizvodnje čelika sa potencijalnim izvorima emisija^{75,76}.

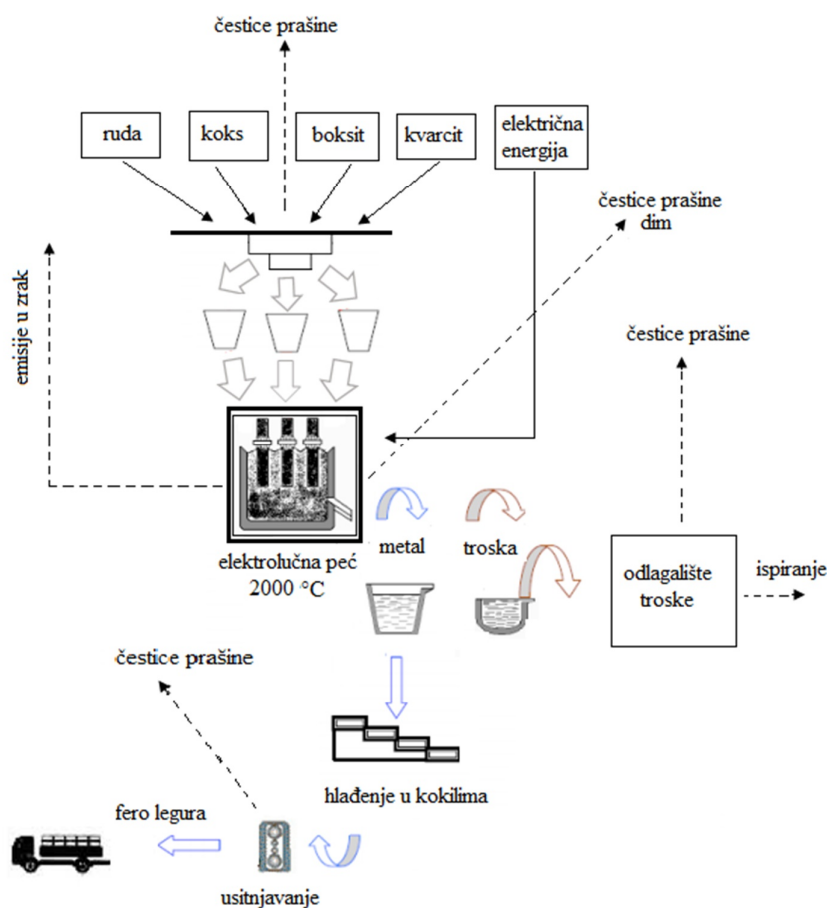
Isprekidane linije označavaju emisiju metala.

Veći problem tijekom proizvodnje čelika u elektrolučnoj peći predstavlja emisija elektropećne prašine u količini 15 – 17 kg/t čelika, čiji kemijski sastav ovisi o kvaliteti korištenog čeličnog otpada, vrsti čelika koji se proizvodi, tehnološkim uvjetima rada i eventualnom stupnju povrata prašine u peć. Prašina najčešće sadržava Fe, Zn, Pb, Cr, Cd, Mn, Cu, Si, Ca, Mg, Al, S, K, Na, C. Osim emisije iz same proizvodnje, važan izvor emisija je sagorijevanje goriva koje se koristi za održavanje proizvodnog procesa.

Tvornica ferolegura u Dugom Ratu izgrađena je 1912. godine s primarnom proizvodnjom kalcijeva karbida (CaC_2) i kalcijeva cijanamida (CaCN_2), umjetnog dušičnog gnojiva. Povremeno se proizvodio i ferosilicij. Proizvodnja ugljičnog ferokroma započinje 1969. godine, a 1979. godine napuštena je proizvodnja kalcijevog karbida. Do prestanka rada tvornice, u rujnu 2000. godine uglavnom se proizvodio ferokrom, a povremeno feromangan, ferosilikomangan i ferosilicij.

Ferolegure su se proizvodile u elektrolučnim pećima karbotermijskim postupkom, redukcijom oksidnih ruda ugljikom (koks). Uz talinu ferolegure nastajala

je i talina troske, koje su se iz peći ispuštale u kaskadno poredane lonce. Nakon raslojavanja i odvajanja metala od troske, metal se iz lonca izlijevao u kokile gdje se hladio. Nakon drobljenja i klasiranja ferolegura je bila spremna za tržište (Slika 2.19.).



Slika 2. 19. Shematski prikaz proizvodnje ferolegura⁷⁹.

Isprekidane linije označavaju emisiju metala.

Prema podacima iz 1986. godine tvornica je uz godišnju proizvodnju od 86 000 t ferolegura, proizvodila i 97 000 t troske. Troska se odlagala u krugu tvornice ili se bacala u more. Od 1969. godine do prestanka rada tvornice, procjenjuje se da je u more bačeno oko 900 000 t troske⁷⁸. Odložena troska sadrži pretežito okside metala ovisno o tipu sirovine tj. rude koja se koristi u procesu proizvodnje ferolegura (Tablica 2.4.).

Tablica 2.4. Sastavi troske iz proizvodnje ferolegura u Dugom Ratu⁷⁸.

Metalni oksidi	Troska ferokroma, mas. %	Troska silikomangana, mas. %
SiO ₂	22	41
Al ₂ O ₃	20	12
MgO	36	-
MnO ₂	-	16
CaO	-	25
Cr ₂ O ₃	6	-
ostalo	5	6

Ferolegure su se proizvodile u otvorenim pećima, gdje su goleme količine dimnih plinova strujanjem zraka odnosile u okoliš čestice usitnjene rude, koksa i nastalog proizvoda. Ugradnjom elektrofiltarskog postrojenja, krajem 1970-ih, filtarska prašina se prikupljala i zbrinjavala i krugu tvornice. Proizvodnja ferolegura ugašena je 1994. godine, a objekti tvornice srušeni su 2009. godine. No zbrinjavanje zaostalog otpada još uvijek nije završeno⁷⁸.

2.8.4. Brodograđevna industrija

Na području Splitsko-dalmatinske aglomeracije postoje dvije jake brodograđevne tvrtke, jedna na užem području Splita, a druga u Trogiru. Na području Vranjica postojalo je i remontno brodogradilište. Brodograđevna industrija objedinjava raznolike djelatnosti i procese proizvodnje, od kojih svaki doprinosi specifičnim emisijama štetnih tvari u okoliš. Pri rezanju i pripremi metalnih površina, koje se obavlja postupkom pjeskarenja, nastaju sitne metalne čestice koje se zračnim strujanjima raznose u okolišu. Zaštitni premazi i boje osim otapala i nosača sadrže metale (Zn, Pb, Al, Cd, Cu i Sn). Na metalne površine nanose se u obliku finog spreja pri čemu fine čestice dospijevaju u zrak, a kasnije taloženjem i ispiranjem u more i tlo⁸⁰⁻⁸².

2.8.5. Odlagalište otpada

Odlaganje otpada na odlagalištu "Karepovac" provodi se od 1964. godine. Na ukupnoj površini od oko 160 000 m² godišnje se odloži oko 121 000 t komunalnog otpada, a najveća visina sloja odloženog otpada iznosi oko 50 m. Miješani komunalni otpad i neopasni industrijski otpad se prikuplja sa šireg područja splitske aglomeracije i odlaže bez primarne separacije. Deponirani materijal se prekriva inertnim materijalom, najčešće zemljanim materijalom od iskopa. Procjedne i oborinske vode s platoa odlagališta spontano se slijevaju u lagunu za prikupljanje procjednih i otpadnih oborinskih voda odlagališta, jer sustav za oborinske vode ne postoji⁸³. Koncentracije metala u prikupljenim procjednim vodama (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Cu, Zn i Pb) uglavnom su ispod najviših dozvoljenih koncentracija propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) , uz povremena prekoračenja (podaci Nastavnog zavoda za javno zdravstvo SDŽ). Emisije teških metala u zrak nastaju tijekom procesa truljenja otpada, te zbog izgaranja motornog goriva pri radu mehanizacije na odlagalištu. Koncentracije As, Cd, Ni i Pb u lebdećim česticama niže su od graničnih vrijednosti propisanih Uredbom o graničnim razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/12)⁸⁴.

2.8.6. Utjecaj prometa

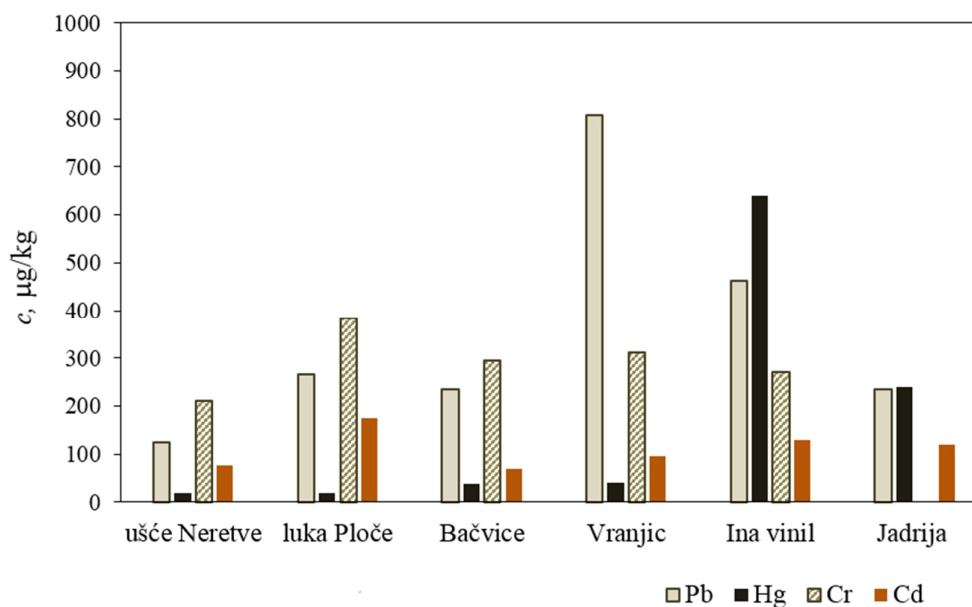
Kroz obalno područje prolazi Jadranska magistrala, te mreža frekventnih međugradskih i lokalnih prometnica. Na prometnicama između Trogira, Splita i Omiša zabilježeni su najveći prosječni godišnji dnevni promet (PGDP) i najveći prosječni dnevni ljetni promet (PDLP) u Republici Hrvatskoj, oko 50 000 vozila⁸⁵. Na području Kaštela nalazi se zračna luka kroz koju godišnje prođe približno 2 milijuna putnika⁸⁶. Izgaranje motornog i avionskog goriva značajno doprinosi povećanju emisija olova i kadmija u okoliš.

2.9. Monitoring sadržaja metala u obalnom području Splitsko-dalmatinske županije

Stanje okoliša u Splitsko-dalmatinskoj županiji prati se kroz uspostavljene sustave monitoringa morskog okoliša, zraka, podzemnih i pitkih voda. Sustavni monitoring tla za sada nije uspostavljen⁸⁷. Nadzor nad zdravstvenom ispravnosti hrane također nije sustavan, već je prepušten odgovornosti pravnih osoba koji posluju s hranom. Provede se nasumične kontrole hrane na tržištu najčešće u suradnji županijskih Zavoda za javno zdravstvo, te povremeni individualni projekti raznih institucija u sustavu kontrole zdravstvene ispravnosti hrane.

2.9.1. Metali u morskom okolišu

Kakvoća morskog okoliša provodi se mjerenjem koncentracije teških metala u sedimentu i morskim organizmima kao bioindikatorima stanja morskog okoliša. Postaje na kojima se uzimaju uzorci postavljene su u blizini potencijalnih izvora zagađenja (Slika 2.20.).



Slika 2.20. Prosječne koncentracije Pb, Hg, Cr i Cd izmjerene u mekom tkivu dagnje (izražene u mokroj masi uzorka) u razdoblju 2000. – 2011. godine na različitim postajama u Splitsko-dalmatinskoj županiji⁸⁸.

Koncentracije metala (Pb, Hg, Cr i Cd) u uzorcima školjaka *Mytilus galloprovincialis* uzetih na postajama u Splitsko-dalmatinskoj županiji tijekom razdoblja 2000. – 2011. bile su ispod najviših dozvoljenih koncentracija, (NDK), propisanih zakonskim odredbama koje su bile na snazi u tom razdoblju^{89,90}. Izuzetak su koncentracije žive koje su u uzorcima sa postaje Inavinil bile iznad dozvoljenih vrijednosti. Prateći godišnja mjerenja uočava se trend smanjenja koncentracija žive na toj postaji nakon zatvaranja pogona kloralkalne elektrolize, no koncentracije su i dalje značajno više u usporedbi s drugim lokacijama. Koncentracije olova, kadmija i kroma u blizini gradskih i industrijskih zona gdje je antropogeni utjecaj jače izražen znatno su više u usporedbi sa referentnim postajama u blizini uzgajališta školjaka⁸⁸.

2.9.2. Metali u izvorskim i riječnim vodama

Područje Splitsko-dalmatinske županije je krško područje za koje je karakteristična relativno velika količina oborina. Međutim, znatan dio te vode ponire u podzemlje gdje se nakuplja i zatim ponovo izvire u brojnim izvorima koji pitkom vodom opskrbljuju čitavu županiju. Zbog propusnosti krškog terena postoji mogućnost zagađenja podzemnih, a time i pitkih voda metalima iz okoliša. Upravo zbog toga na području županije provodi se stalan monitoring koncentracija teških metala u izvorskim i riječnim vodama. Uzorkovanje obuhvaća izvore i vodozahvate na:

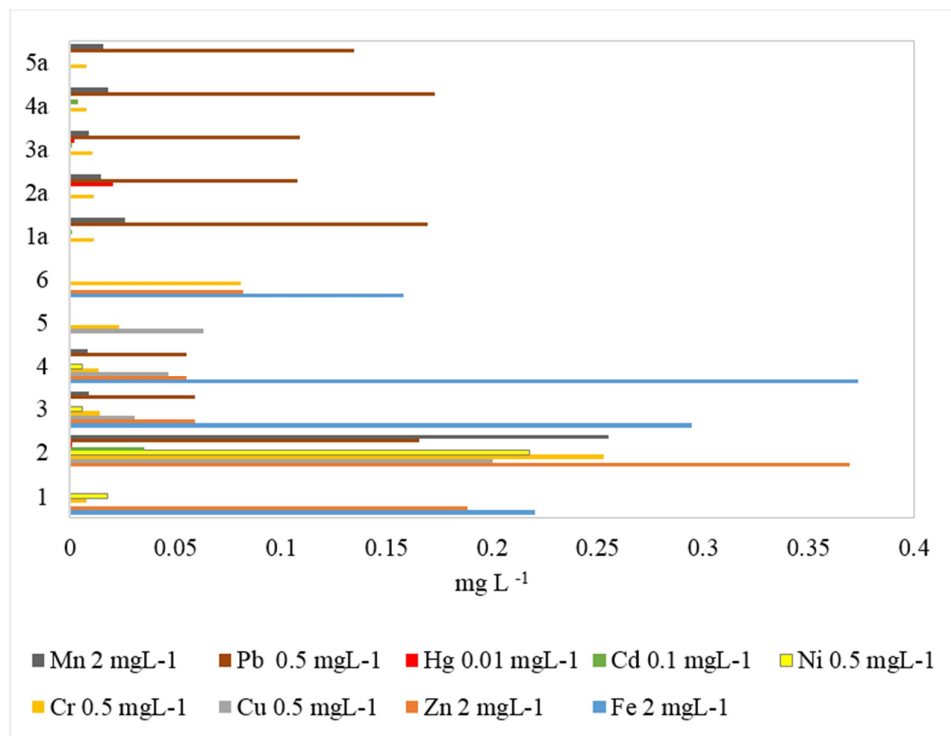
- području sliva rijeka Cetine, Jadra i Žrnovnice
- području Imotsko-Bekijskog polja, Rastoka, Vrgorskog Polja i Bačine
- području sliva rijeke Neretve.

Prosječne koncentracije metala (Pb, Cd, Hg, Ni i Cr) izmjerene u uzorcima vode uzorkovanim u izvorskim i riječnim vodama u razdoblju 2001. – 2011., bile su ispod granica detekcije za sve navedene metale⁹¹.

2.9.3. Metali u otpadnim vodama

Otpadne vode u sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode. Nastaju uporabom vode iz vodoopskrbnih sustava, pri čemu se njihove osobine mijenjaju u ovisnosti o namjeni. Industrijske otpadne vode nastaju u procesu rada i proizvodnje, u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima. Kontrola industrijskih otpadnih voda obavlja se sukladno vodopravnim dozvolama za pojedinu proizvodnu djelatnost, kojima je propisan obim ispitivanja emisija štetnih tvari. Komunalne otpadne vode su otpadne vode iz sustava javne odvodnje koji čine sanitarne otpadne vode i oborinske vode⁹².

Na slici 2.21. prikazane su prosječne koncentracije metala u otpadnim vodama iz industrijskih pogona, te iz ispusta komunalnih otpadnih voda splitske aglomeracije u razdoblju 2001. – 2011. u usporedbi s najvišim dozvoljenim koncentracijama⁹³. Podaci su prikupljeni u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije.

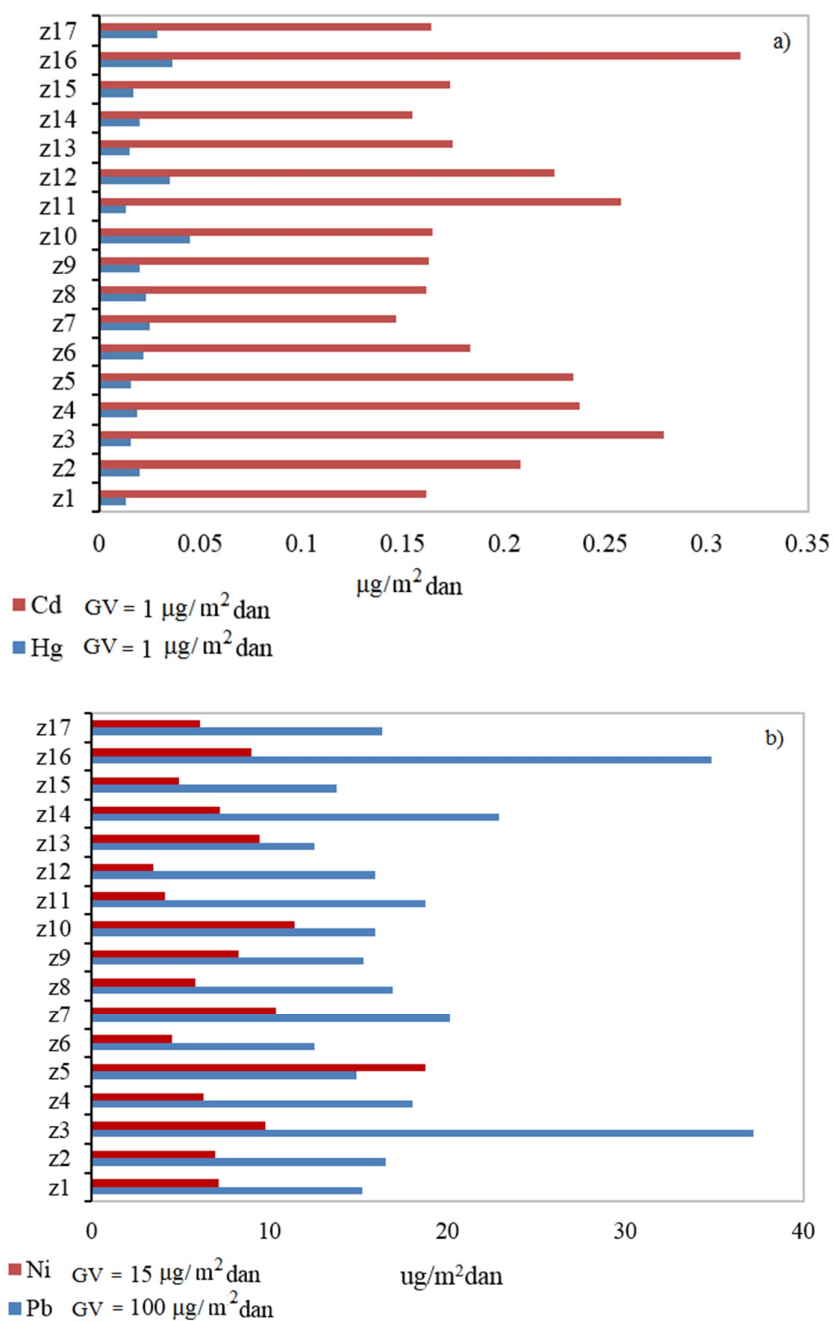


Slika 2.21. Prosječne koncentracije teških metala u industrijskim i komunalnim otpadnim vodama na području SDŽ u razdoblju 2001. – 2011. godine.

Oznake 1-6 su industrijske otpadne vode; oznake 1a-5a su komunalne otpadne vode (1a-Trogir; 2a- Kaštel Sućurac; 3a- Katalinića brig; 4a-Solin; 5a-Lora).

2.9.4. Metali u zraku

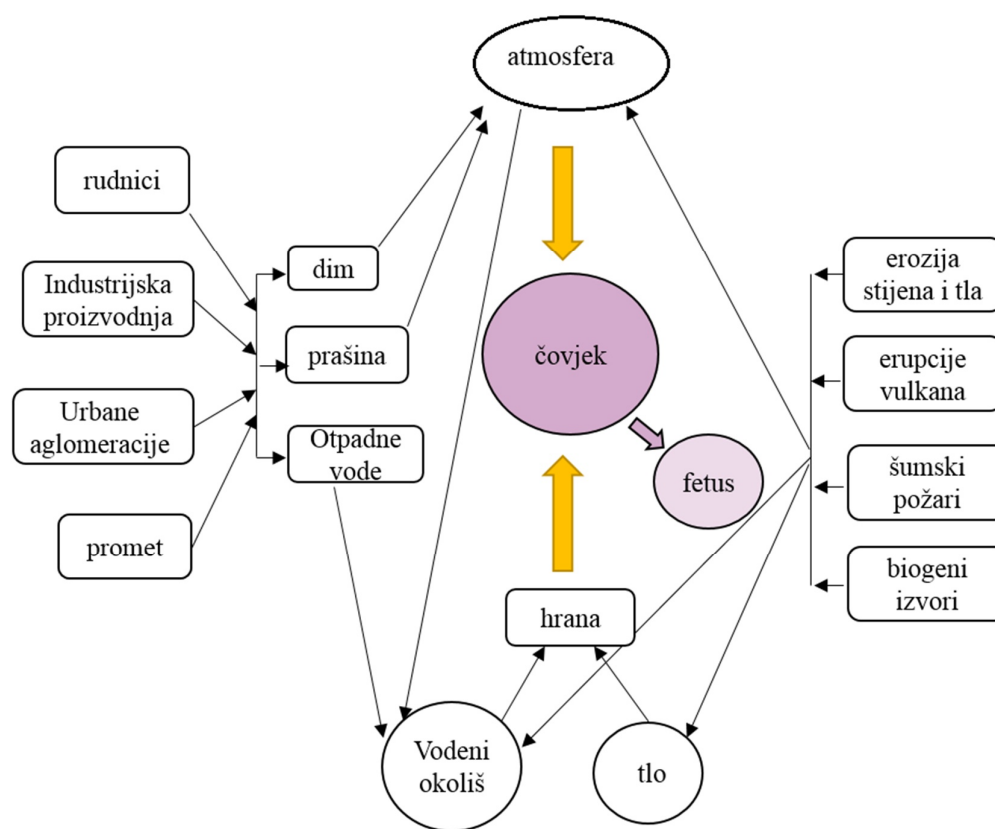
Monitoring kakvoće zraka obavlja se u Splitsko-dalmatinskoj županiji na 22 mjerne postaje. Prosječne mjesečne koncentracije olova, kadmija, nikla i žive u ukupnoj taložnoj tvari (UTT), u usporedbi s graničnim vrijednostima (GV) u razdoblju 2005. – 2013. godine prikazane su na Slici 2.22.^{84,94}.



Slika 2.22. Koncentracije metala a) kadmija i žive i b) olova i nikla u UTT⁸⁴. Z1-Visoka, Z2-Gripe, Z3-Poljud, Z4-Žrnovnica, Z5-Majdan, Z6-Kaštel Lukšić, Z6-Kaštel Novi, Z6-Zračna luka, Z7-Arbanija, Z8-Čiovo, Z9-Seget Donji, Z10-Makarska-istok, Z11-Makarska-zapad, Z12-Sinj, Z13-Omiš-Orij, Z14-Duće, Z15-Omiš-Lučica, Z17-Omiš-centar.

2.10. Biomonitoring kao pokazatelj kakvoće okoliša

Živi organizmi su u konstantnoj interakciji sa okolišem. Čovjek svojim aktivnostima mijenja okoliš i opterećuje ga štetnim tvarima, ali u isto vrijeme kao dio cjeline i sam osjeća posljedice zagađenja. Procjena čimbenika rizika za ljude (*engl. human risk assessment*) je proces procjene zagađenja okoliša i vjerojatnost štetnih učinaka na zdravlje ljudi koji mogu biti izloženi djelovanju opasnih tvari u kontaminiranom okolišu, odmah ili u budućnosti. Sukladno tome procjena rizika uključuje nekoliko čimbenika, procjenu mjesta izloženosti, medij preko kojeg je organizam izložen (voda, hrana, prašina, tlo, zrak), te puteve izloženosti (inhalacija, ingestija, apsorpcija preko kože), Slika 2.23.



Slika 2.23. Shematski prikaz međudjelovanja čovjeka i okoliša.

Pomoću okolišnog modeliranja (*engl. environmental modeling, ambient monitoring*) na temelju određivanja koncentracija štetnih tvari u tlu, vodi, zraku i hrani određuje se ukupno opterećenje organizma i procjenjuje mogući rizik. Jedan od vrlo važnih čimbenika procjene rizika je biološka raspoloživost ili biodostupnost. *Biodostupnost* je udio u tijelo unesene toksične tvari koja je transportirana u tijelu do mjesta toksikološkog djelovanja, gdje može imati razne utjecaje na ljudsko zdravlje. Najbolji način za procjenu biološke raspoloživosti tvari je određivanje njene stvarne koncentracije u živom organizmu odnosno *biomonitoring*.

Apsorpcija štetnih tvari iz okoliša odvija se preko kože, inhalacijski (respiratornim putem) i kroz probavilo (usta, želudac, crijeva), te kod fetusa putem krvi iz pupkovine i amniotičke tekućine. Distribucija štetnih tvari u ljudskom organizmu, njihova akumulacija, kao i putovi izlučivanja, ovise o mjestu i načinu apsorpcije, spolu i dobi³. Biodostupnost štetnih tvari, pa tako i metala određuje se mjerenjem njihove koncentracije u različitim tkivima. Biološki materijali koji se uzimaju tijekom biomonitoringa moraju biti lako dostupni i ne prouzročiti opasnost za ispitanika. Ispitivanja se provode na različitim vrstama bioloških materijala kao npr. serum, urin, različita tkiva, organi, kosti, slina, placenta, pupkovina, mekonij, kosa pri čemu se prednost daje tzv. neinvazivnim uzorcima^{95,96}. Analizom konvencionalnih bioloških uzoraka, kao što su krv i urin, moguće je ustanoviti kratkotrajnu izloženost štetnim tvarima.

Mekonij je prva stolica novorođene bebe, koju novorođenče izluči kroz prva dva dana nakon poroda. Sadrži tvari progutane tijekom vremena koje je fetus proveo u maternici: epitele crijevnih stanica, dlačice, sluz, plodnu vodu, žuč i vodu. Tamno zelene je boje, sluzav, bez mirisa i gotovo sterilan. Formira se od 12. tjedna trudnoće do poroda, i u njemu se akumuliraju toksične tvari iz okoliša kojima je fetus preko majke bio izložen tijekom čitave trudnoće. Mekonij se ne izlučuje prije poroda, pa se može upotrijebiti za istraživanje kumulativne izloženosti majke, a time i fetusa.

Majka i dijete su složen sustav povezan posteljicom koja se kao privremeni organ razvija tijekom trudnoće i građena je od tkiva dvaju organizama – fetusa i majke. Posteljica fetusu zamjenjuje funkciju pluća, bubrega i jetara. Posteljica ima višestruke uloge, a jedna od njenih najvažnijih funkcija je izmjena hranidbenih sastojaka, hranjivih tvari, vode, elektrolita i vitamina. No, zajedno sa hranjivim tvarima iz majčinog organizma u fetus prelaze i toksične tvari.



Slika 2.24. Uzorak mekonija.

Većina tvari kroz posteljicu prolazi pasivnom difuzijom, a ksenobiotici, među njima i metali, imaju afinitet vezanja na proteine, što povećava njihov prolaz kroz placentu⁹⁷. U različitim studijama utvrđene su povišene koncentracije metala u posteljici u odnosu na majčinu krv čime je dokazano da metali iz okoliša prelaze posteljičnu barijeru i akumuliraju se u fetusu⁹⁸⁻¹⁰³. Koncentracije u krvi novorođenčeta ne moraju pokazati realno stanje izloženosti, jer se mnogi metali apsorbiraju u probavnom sustavu, te izlučuju preko probavnog sustava, a koncentracija u krvi je pokazatelj prolazne ili nedavne izloženosti. U usporedbi s ostalim biološkim uzorcima mekonij ima prednosti jer je neinvazivan, lako se prikuplja, količina uzorka je dostatna za analizu, a njegovom analizom je moguće utvrditi dugotrajniju izloženost¹⁰⁴⁻¹¹².

3. METODOLOGIJA

3.1. Uzorci mekonija

Utjecaj onečišćenja okoliša iz industrijskih izvora praćen je kroz bioakumulaciju metala u uzorcima mekonija na termin rođene djece čije su majke za vrijeme trudnoće živjele na geografskom području istraživanja tj. u Splitsko-dalmatinskoj županiji.

Uzorci mekonija prikupljeni su u razdoblju siječanj – svibanj 2011. godine u Kliničkom bolničkom centru Split, na Klinici za ženske bolesti i porode. Prilikom uključivanja u istraživanje svaka ispitanica je upoznata sa postupkom provođenja i ciljevima studije, te je potpisala suglasnost za sudjelovanje. Provođenje studije odobrilo je Etičko povjerenstvo Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Splitu, (Prilog 1.).

Za svaki par majka – novorođenče ispunjen je upitnik, prikazan na Slici 3.1., koji je sadržavao slijedeće varijable:

- podatke o majci i novorođenom djetetu (visina, težina i dob majke, broj trudnoća i porođaja, porođajna težina i visina djeteta)
- sociodemografske podatke (mjesto stanovanja, radni status majke)
- navike i obilježja majke (pušenje, amalgamske plombe)
- prehrambene navike majke (način prehrane, porijeklo hrane, uzimanje dodataka prehrani).

Uzorci mekonija su prikupljeni prvi dan nakon poroda iz dječje pelene. Kako bi se izbjegla moguća kontaminacija s metalima, uzorci su prikupljeni pomoću jednokratnih plastičnih žlica i pohranjeni u plastične posude. Svaki uzorak i upitnik označeni su istom jedinstvenom broječanom oznakom.

Do početka pripreme uzorci su pohranjeni u zamrzivaču, pri temperaturi od – 20°C.

U P I T N I K

Datum poroda:		Ime i prezime majke:	
Godina rođenja majke: _____	težina majke: prije trudnoće _____ kg prije poroda _____ kg	Visina majke: _____ cm	Podatci o novorođenom djetetu: težina: _____ g dužina: _____ cm dužina trudnoće: _____ tjedana
da li već imate djece: ° ne ° da	broj djece: _____	Broj trudnoća: _____	
Adresa na kojoj ste živjeli za vrijeme trudnoće:		Adresa na kojoj ste živjeli prije trudnoće:	
Zaposlenje majke: ° nezaposlena ° zaposlena	Zanimanje:	Naziv radne organizacije/mjesto rada	
Da li ste na svom radnom mjestu izloženi : ° dimu ° ispušnim plinovima ° nekim drugim zagađivačima: _____		Da li u svojim zubima imate amalgamske plombe? ° ne ° da ° navedite koliko i koliko dugo: _____	
Da li ste pušač: ° ne ° do 10 cigareta/dan ° 10-20 cigareta /dan ° više od 20 cigareta/dan		Za vrijeme trudnoće: ° niste pušili ° smanjili ste broj cigareta ° zadržali ste iste navike pušenja	
Prehrana majke: ° mješovita ° vegetarijanska (uključujući jaja i mlijeko) ° vegetarijanska		Da li koristite dodatke prehrani, minerale (željezo, cink...)?: ° ne ° da ° navedite koje: _____	
Meso jedete tjedno: ° ne ° 2-3 obroka ° 4-6 obroka ° više	Koju vrstu mesa najčešće jedete: _____ _____	Ribu (školjke i rakove) jedete tjedno: ° ne ° 2-3 obroka ° 4-6 obroka ° više	
Voće konzumirate: ° ne ° povremeno ° više od 5 puta tjedno ° svakodnevno ° više puta na dan		Povrće konzumirate: ° ne ° povremeno ° više od 5 puta tjedno ° svakodnevno ° više puta na dan	

Slika 3.1. Upitnik za prikupljanje podataka o ispitanicama.

Slika 3.1. (nastavak)

Voće koje jedete nabavljate: ☐ na tržnici ☐ iz vlastitog vrta	Povrće koje jedete nabavljate: ☐ na tržnici ☐ iz vlastitog vrta
Žitarice (rižu, pahuljice,...) konzumirate: ☐ ne ☐ povremeno ☐ više od 5 puta tjedno ☐ svakodnevno ☐ više puta na dan	Mlijeko i mliječne proizvode konzumirate: ☐ ne ☐ povremeno ☐ više od 5 puta tjedno ☐ svakodnevno ☐ više puta na dan
Čaj i slične napitke konzumirate: ☐ ne ☐ povremeno ☐ više od 5 puta tjedno ☐ svakodnevno ☐ više puta na dan	Kavu i slične napitke konzumirate: ☐ ne ☐ povremeno ☐ više od 5 puta tjedno ☐ svakodnevno ☐ više puta na dan
Žestoka alkoholna pića konzumirate: ☐ ne ☐ povremeno ☐ više od 5 puta tjedno ☐ svakodnevno ☐ više puta na dan	Vino konzumirate: ☐ ne ☐ povremeno ☐ više od 5 puta tjedno ☐ svakodnevno ☐ više puta na dan
Da li ste bitno mijenjali prehranu tijekom trudnoće: ☐ ne ☐ da; na koji način: _____ _____	

Ova obavijest je sastavljena u skladu sa Zakonom o zdravstvenoj zaštiti Republike Hrvatske (NN 121/03) i Zakonom o pravima pacijenata Republike Hrvatske (NN 169/04).

Vaša osobnost nam je bitna i želimo je maksimalno zaštititi. Potpisivanjem ovog formulara Vi ste ovlastili Sudsku medicinu Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Splitu i njezine nadležne istraživače, za korištenje podataka i informacija dobivenih tijekom vašeg sudjelovanja u studiji, isključivo u istraživačke svrhe.

Imala sam priliku dobiti odgovore na sva moja pitanja i nedoumice vezane u ovom istraživanju. Kopija ovog formulara mi je uvijek dostupna na gore navedenoj adresi. Suglasna sam sudjelovati u ovoj istraživačkoj studiji.

(datum)

(ime i prezime ispitanika – štampano)

(datum)

(potpis ispitanika)

(datum)

DAVORKA SUTLOVIĆ

(ime i prezime istraživača – štampano)

(datum)

(potpis istraživača)

4

3.2. Priprema posuda i pribora

Pribor i kemikalije:

- nitratna kiselina, p.a.; 65%, Merck
- nitratna kiselina, p.a.; 10%, Merck
- teflonske posude od 50 ml.

Postupak:

Stakleno posuđe i pribor koje se koristilo u postupcima pripreme i analize uzoraka mekonija namakano je preko noći u 10%-tnoj otopini nitratne kiseline, p.a., Merck. Nakon toga višestruko se ispiralo vodovodnom, a zatim deioniziranom vodom, te je osušeno na zraku.

Teflonske posude koje su se upotrebljavale pri mikrovalnoj razgradnji uzoraka namakane su i ispirane prema opisanom postupku, a zatim dodatno oprane. U posude je dodano po 2 ml 65%-tne HNO_3 i zagrijane su u mikrovalnoj pećnici 10 minuta na 30% snage, a nakon hlađenja isprane vodovodnom i deioniziranom vodom.

3.3. Priprema uzoraka mekonija za određivanje koncentracije metala

Kemikalije, pribor i uređaji:

- nitratna kiselina, 65%, suprapur, Merck
- kloridna kiselina, 30%, suprapur, Merck
- vodikov peroksid, 30%, suprapur, Merck
- porculanski tarionik
- sušionik Memmert GmbH&Co. KG
- mikrovalna peć, model CEM Mars 5.

Postupak pripreme uzorka za digestiju:

Uzorci mekonija su osušeni u sušioniku pri temperaturi od 40°C do konstantne mase, a zatim homogenizirani u porculanskom tarioniku. Za određivanje sadržaja žive

koristio se homogenizirani uzorak, a za određivanje olova, kadmija, nikla i kroma uzorci mekonija razgrađeni postupkom mikrovalne digestije.

Osnovni princip mikrovalne digestije je razaranje organske tvari u prisutnosti oksidirajućih kiselina i prevođenje metala u topljive spojeve dostupne za analizu. Najčešće se kao oksidirajuća kiselina upotrebljava koncentrirana nitratna kiselina. Neki metali su izuzetak, npr. Au i Pt se ne oksidiraju, a Al, B, Cr, Ti i Zr se pasiviziraju, pa se u tom slučaju uz nitratnu upotrebljavaju i druge kiseline kao klorovodična ili fluorovodična. U postupku se primjenjuje i vodikov peroksid koji je oksidirajuće sredstvo, smanjuje pare nitratne kiseline i ubrzava razgradnju organskih uzoraka podizanjem temperature¹¹³. Digestija tj. raščinjavanje uzoraka mekonija provedeno je u mikrovalnoj peći, model CEM Mars 5, (USA) u teflonskim posudama XP-1500 Plus prikazanim na Slici 3.2.



Slika 3.2. Mikrovalna peć za digestiju uzoraka CEM Mars 5, sa setom teflonskih posuda za razaranje uzoraka.

Postupak digestije uzorka:

U teflonsku posudu je izvagano približno 1 g uzorka mekonija i postepeno dodano 6 ml 65%-tne nitratne kiseline, a zatim 0,5 ml 30%-tne kloridne kiseline. Nakon sat vremena dodan je 1 ml 30%-tnog vodikova peroksida i uzorak je ostavljen 24 sata da reagira s kiselinom. Posude su hermetički zatvorene, postavljene u mikrovalnu peć gdje se digestija odvijala prema programu prikazanom u Tablici 3.1.

Tablica 3.1. Program rada kod mikrovalne digestiju uzoraka.

Korak	Snaga, W	% snage	Vrijeme podizanja tlaka, min	Vrijeme zadržavanja tlaka, min	Tlak, bar	Temp., °C
1.	1600	75	20	-	12,4	180
2.	1600	75	-	5	12,4	180
3.	1600	75	10	-	17,2	210
4.	1600	75	-	2	17,2	210
5.	1600	75	10	-	20,7	220

Po završetku programa posude su ostavljene otvorene 24 sata kako bi se izgubile pare nitratne kiseline. Razgrađeni uzorci kvantitativno su preneseni u odmjerne tikvice od 50 ml koje su zatim nadopunjene ultračistom vodom do oznake. Pripremljene vodene otopine su pohranjene do određivanja koncentracije.

3.4. Određivanje koncentracije Pb, Cd, Ni i Cr u vodenim otopinama grafitnom elektrotermalnom apsorpcijskom spektrometrijom (GFAAS)

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je jedna od najčešće primjenjivanih instrumentalnih tehnika kod određivanja koncentracije metala i metaloida u vodenim otopinama. Osnovni princip AAS zasniva se na mjerenju količine apsorbiranog elektromagnetskog zračenja pri valnoj duljini karakterističnoj za analizirani element pri čemu je apsorbirano zračenje proporcionalno broju atoma. Na taj način se može kvantitativno odrediti količina analita.

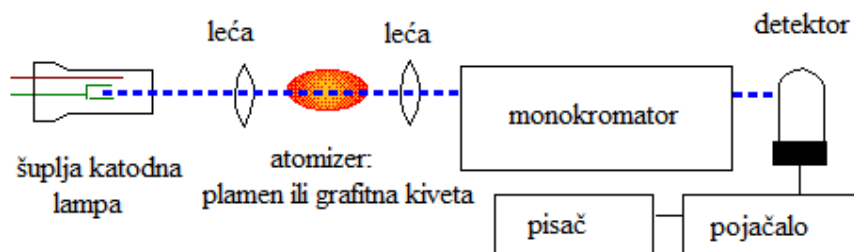
Koncentracija analita određuje se iz omjera ulaznog i izlaznog intenziteta svjetla određene valne duljine prema Lamber-Beerovoj jednadžbi:

$$A = I_0/I = k \cdot c \cdot l \quad (3-1)$$

gdje je: A – apsorbancija, -
 I_0 – intenzitet ulaznog zračenja, -
 I – intenzitet izlaznog zračenja, -
 k – apsorpcijski koeficijent, l/cm mol
 c – koncentracija, mol/l
 l – duljina puta svjetla kroz uzorak, cm.

Instrumentacijski sustav u atomskoj spektrometriji sastoji se od :

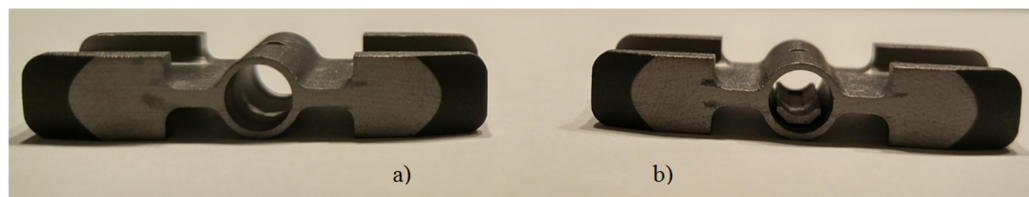
- emisijskog sustava koji emitira spektar karakterističan za element koji se određuje, najčešće žarulja sa šupljom katodom
- atomizera, tj. sustava koji uzorak prevodi u atomsku paru
- sustava spektralne selekcije (monokromatori, filtri)
- fotodetekcijskog i mjernog sustava (detektor, fotomultiplikator i dr.).



Slika 3.3. Shematski prikaz rada atomskog apsorpcijskog spektrometra¹¹⁴.

Grafitna elektrotermalna apsorpcijska spektrometrija (GFAAS) omogućava određivanje vrlo niskih koncentracija jer se atomizira čitav injektirani uzorak, a atomizacija traje nekoliko milisekundi. Kao atomizer u tehnici GFAAS koriste se dva tipa grafitnih kiveta, obične i kivete s platformom (Slika 3.4.). Kod kiveta s platformom uzorak je odvojen od površine platforme koja se zagrijava čime je atomizacija odgođena, dok se ne postigne optimalna temperatura što omogućava

ravnomjerniju atomizaciju i smanjuje utjecaj matriksa. Interferencije i utjecaj matriksa smanjuju se i primjenom modifikatora, najčešće $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ¹¹⁴.



Slika 3.4. Grafitne kivete; a) obična kiveta; b) grafitna kiveta s platformom.

Potrebne kemikalije:

- modifikator 0,1% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, Merck
- modifikator 0,05% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Merck
- standardna otopina olova $1000 \pm 2 \text{ mg/l}$ u HNO_3 0,5 mol/l, Merck, CertiPur
- standardna otopina kadmija $1000 \pm 2 \text{ mg/l}$ u HNO_3 0,5 mol/l, Merck, CertiPur
- standardna otopina kroma $998 \pm 5 \text{ mg/l}$ u HNO_3 0,5 mol/l, Merck, CertiPur
- standardna otopina nikla $1001 \pm 2 \text{ mg/l}$ u HNO_3 0,5 mol/l, Merck, CertiPur
- argon, 99,9995%, Messer Croatia Plin, d.o.o.

Koncentracija olova, kadmija, kroma i nikla u vodenim otopinama određene su grafitnom elektrotermalnom apsorpcijskom spektrometrijom (GFAAS) na atomskom apsorpcijskom spektrometru AnalytikJena AG, model AAS Vario 6 prikazanom na Slici 3.5.



Slika 3.5. Atomski apsorpcijski spektrometar AnalytikJena AG, model AAS Vario 6.

Instrumentalni parametri i program rada kivete korišteni pri određivanju olova, kadmija, kroma i nikla na atomskom apsorpcijskom spektrometru prikazani su u Tablicama 3.2. i 3.3.

Tablica 3.2. Instrumentalni parametri za određivanje olova, kadmija, kroma i nikla na AAS-u.

Parametri	Pb	Cd	Cr	Ni
Lampa	Pb-HCl	Cd-HCl	Cr-HCl	Ni-HCl
Valna duljina, nm	283,3	228,8	357,9	232,0
Otvor pukotine monokromatora, nm	0,5	0,2	0,8	0,2
Korekcija pozadinskog zračenja	Deuterijeva lampa D2HCl	Deuterijeva lampa D2HCl	Deuterijeva lampa D2HCl	Deuterijeva lampa D2HCl
Plin nositelj	argon	argon	argon	argon
Protok plina nositelja, ml /min	200	200	200	200
Mjerni signal	površina pika	površina pika	površina pika	površina pika
Vrijeme integriranja, s	3,0	2,5	3,7	6,0
Kiveta	grafitna s platformom	grafitna s platformom	grafitna standardna	grafitna standardna
Volumen uzorka, μ l	20	20	20	20
Modifikator	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	-	-
Volumen modifikatora, μ l	3	5	-	-

Tablica 3.3. Temperaturni program grafitne kivete za Pb, Cd, Ni i Cr.

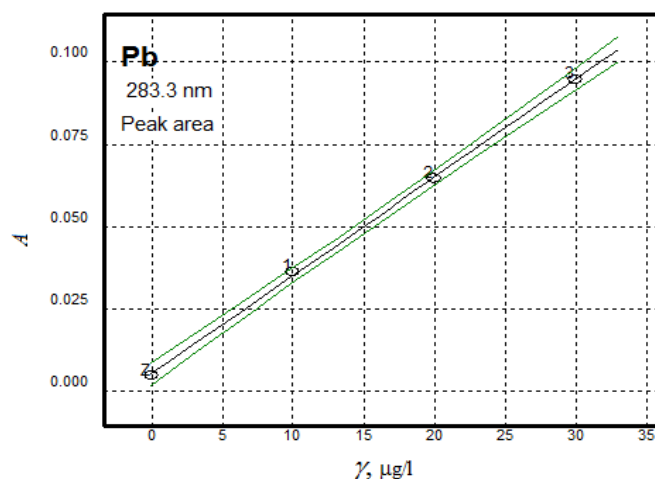
Faza programa	Temp., °C	Brzina °C/s	Vrijeme zadržavanja, s	Vrijeme podizanja temp., s
Pb				
sušenje	120	20	10	14,0
sušenje	800	250	0	2,7
piroliza	1200	300	5	6,3
atomizacija	2050	1300	4	4,7
čišćenje	2300	500	4	4,5
Cd				
sušenje	110	25	20	23,6
sušenje	200	70	10	11,3
piroliza	900	250	10	12,8
atomizacija	1300	1500	3	3,3
čišćenje	2300	500	4	6,0
Cr				
sušenje	90	10	5	12,0
sušenje	105	7	30	32,1
sušenje	120	15	10	11,0
piroliza	1100	400	2	4,5
atomizacija	2100	1500	5	5,0
čišćenje	2400	1000	4	4,3
Ni				
sušenje	90	10	5	11,1
sušenje	105	7	30	32,1
sušenje	120	15	10	11,0
piroliza	950	400	2	4,1
atomizacija	2100	1500	5	5,8
čišćenje	2300	1000	4	4,2

3.4.1. Izrada kalibracijskih pravaca

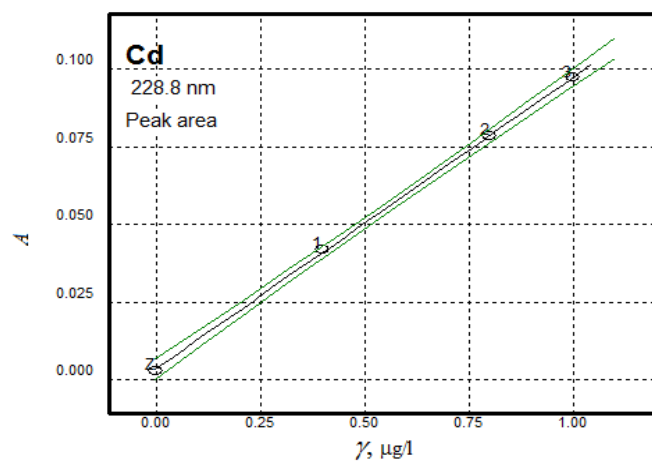
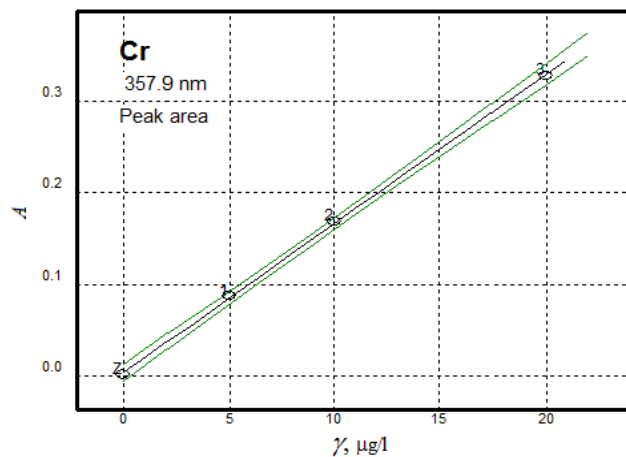
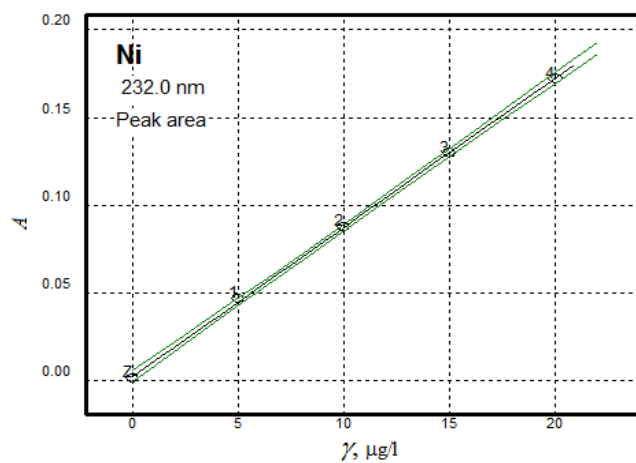
Za određivanje koncentracije metala u uzorcima mekonija korištena je metoda kalibracijskih pravaca gdje se u standardnim vodenim otopinama metalnih iona poznatih koncentracija (Tablica 3.4.) mjeri apsorbancija u atomskom apsorpcijskom spektrometru. Dobivena linearna ovisnost izmjerene apsorbancije i koncentracije standardne otopine za svaki ispitivani metal je prikazana na Slikama 3.6. – 3.9. Slaganje kalibracijskih točaka s pravcem pokazuje koeficijent korelacije R koji za uspješan postupak kalibracije mora imati vrijednosti $R \geq 0,999$. Visoke vrijednosti koeficijenta korelacije ukazuju na izvrsno slaganje točaka s kalibracijskim pravcima.

Tablica 3.4. Koncentracije standardnih otopina za izradu kalibracijskih pravaca.

Metal	Koncentracije standardnih otopina, $\mu\text{g/l}$				
	1	2	3	4	5
Pb	0	10	20	30	-
Cd	0	0,4	0,8	1,0	-
Cr	0	5	10	20	-
Ni	0	5	10	15	20



Slika 3.6. Kalibracijski pravac za olovo ($R = 0,9989$).

Slika 3.7. Kalibracijski pravac za kadmij ($R = 0,9992$).Slika 3.8. Kalibracijski pravac za krom ($R = 0,9992$).Slika 3.9. Kalibracijski pravac za nikal ($R = 0,9995$).

3.4.2. Postupak određivanja koncentracije Pb, Cd, Cr i Ni u uzorcima mekonija

Nakon postupka kalibracije u pripremljenim uzorcima su određene koncentracije olova, kadmija, kroma i nikla i to mjerenjem apsorbancije za svaki uzorak. Iz izmjerene apsorbancije uređaj korištenjem kalibracijskog pravca izračunava koncentraciju metala u otopini.

Koncentracija metala u uzorku izračunala se pomoću jednadžbe:

$$c = \frac{(\gamma - \gamma_{sp}) \times V}{m} \quad (3-2)$$

gdje je:

c – koncentracija metala u uzorku mekonija, $\mu\text{g/g}$

γ – koncentracija metala u pripremljenoj vodenoj otopini, $\mu\text{g/ml}$

γ_{sp} – koncentracija metala u slijepoj probi, $\mu\text{g/ml}$

V – volumen otopine, ml

m – masa uzorka mekonija, g.

3.5. Određivanje koncentracije ukupne žive u uzorcima mekonija

Pribor, kemikalije i uređaji:

- standardna otopina žive $1001 \pm 2 \text{ mgL}^{-1}$ u HNO_3 2 molL^{-1} , Merck, CertiPur
- kisik, 99,9995%, Messer Croatia Plin, d.o.o.
- analitička vaga Mettler Toledo
- Advanced Mercury Analyser AMA 254.

Princip određivanja:

Sadržaj ukupne žive određen je direktno u uzorcima mekonija korištenjem uređaja Advanced Mercury Analyser AMA 254 prikazanom na Slici 3.10. Analizator žive AMA 254 je atomski apsorpcijski spektrometar kojim se bez prethodne pripreme i razaranja u uzorku može odrediti sadržaj ukupne žive. Princip rada zasniva se na *in situ* suhom razaranju tekućeg ili krutog uzorka u struji kisika.



Slika 3.10. Analizator žive AMA 254.

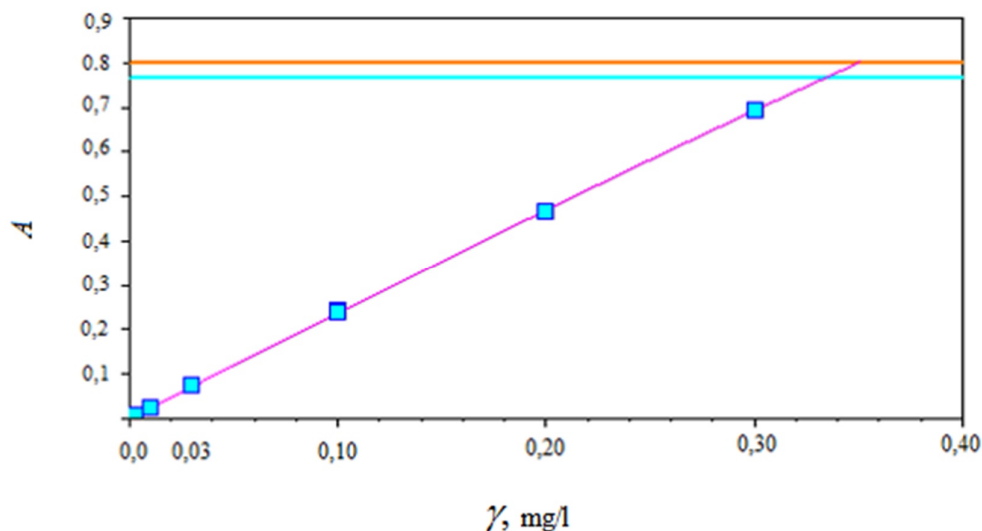
Nastali plinoviti uzorak prolazi kroz kataličku kolonu, gdje se uklanjaju nečistoće (pepeo, vlaga, minerali) do amalgamatora presvučenog zlatom koji sakuplja živine pare. Zagrijavanjem amalgamatora (do 700°C) živa se otpušta i dolazi do detekcijskog sustava, Hg lampe koja emitira svjetlost valne duljine 253,7 nm i silikonskog UV dioda detektora. Na osnovu izmjerene apsorbancije iz kalibracijske krivulje moguće je odrediti koncentraciju ukupne žive u uzorku. Radno područje je između 0,05 – 500 ng¹¹⁵.

3.5.1. Izrada kalibracijskog pravca

Za izradu kalibracijskog pravca namješteni su sljedeći uvjeti rada analizatora žive AMA:

Lampa	- Niskotlačna Hg lampa
Valna duljina	- 253,7 nm
Plin nositelj	- kisik
Tlak plina nositelja	- 2,5 bara
Mjerni signal	- površina pika
Masa uzorka	- 100 mg
Vrijeme sušenja	- 60 s
Vrijeme razgradnje	- 150 s
Vrijeme čekanja	- 45 s.

Kalibracijski pravac je izrađen pomoću standardnih vodenih otopina žive (II) sljedećih masenih koncentracija: 0; 0,01; 0,03; 0,10; 0,20 i 0,30 mg/l. Standardne otopine su stavljene u u niklenu lađicu instrumenta, izmjerena apsorbancija, te je dobiven kalibracijski pravac prikazan na Slici 3.11. Visoka vrijednost koeficijenta korelacije R pokazuje izvrsno slaganje točaka s pravcem.



Slika 3.11. Kalibracijski pravac za određivanje žive ($R=0,9997$).

3.5.2. Postupak određivanje koncentracije Hg u uzorcima

U niklenu lađicu izvagano je oko 100 mg homogeniziranog uzorka i pokrenut automatski proces analize prema prethodno opisanim uvjetima. Uređaj mjeri apsorbanciju i temeljem kalibracijskog pravca izračunava koncentraciju žive u mg Hg/kg uzorka.

3.6. Validacija metoda određivanja koncentracija metala

Provjera analitičkih metoda korištenih pri određivanju koncentracija metala u mekonijumu provedena je prema EURACHEM vodiču „The Fitness for Purpose of Analytical Methods“¹¹⁶. Kao parametri validacije za svaki pojedinačni metal određeni su granica dokazivanja, preciznost i točnost metode.

Granica dokazivanja je određena iz rezultata 10 uzastopnih mjerenja slijepe probe prema formuli:

$$GD = \gamma_{sp} + 3 SD_{sp} \quad (3-3)$$

gdje je :

GD – granica dokazivanja, $\mu\text{g/l}$

γ_{sp} – srednja vrijednost mjerenja slijepe probe, $\mu\text{g/l}$

SD_{sp} – standardno odstupanje mjerenja slijepe probe, $\mu\text{g/l}$

Granice dokazivanja za metale Pb, Cd, Hg, Cr i Ni su prikazane u Tablici 3.5.

Tablica 3.5. Granice dokazivanja za sve ispitivanje metale.

Metal	Granica dokazivanja, $\mu\text{g/l}$
Pb	1,0
Cd	0,1
Hg	0,3
Cr	1,0
Ni	1,0

Preciznost i točnost metode provjereni su analizom standardnog referentnog materiala (SRM) Seronorm Trace Elements Urine L-2, 210705, Sero AS, Norveška koji je pripremljen na isti način kao i uzorci mekonija.

Preciznost metode iskazana je kao ponovljivost niza od 3 uzastopna mjerenja uzorka SRM. Izražena je pomoću standardnog odstupanja (*SD*) i relativnog standardnog odstupanja (*RSD*), (omjer *SD* i srednje vrijednosti), pri čemu je kriterij *RSD* manji od 20%.

Točnost metode iskazana je usporedbom srednje vrijednosti dobivenih realnih rezultata mjerenja i certificiranih vrijednosti u SRM-u, uz kriterij da je razlika $\pm 10\%$. Rezultati provjere preciznosti i točnosti metode prikazani su u Tablici 3.6.

Tablica 3.6. Rezultati provjere metode pomoću standardnog referentnog materijala.

Parametri validacije metode Metal	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
Certificirani maseni udjeli metala u SRM, $\mu\text{g/l}$	$90,7 \pm 18,3$	$4,9 \pm 0,2$	$39,8 \pm 8$	$21,2 \pm 4,3$	$41,3 \pm 8,3$
Rezultati određivanja metala u SRM, $\mu\text{g/l}$	83,49 91,40 83,16	4,649 4,700 4,745	38,07 39,30 39,68	23,61 22,28 23,94	45,62 44,38 45,14
Srednja vrijednost određivanja SRM, $\mu\text{g/l}$	86,02	4,70	39,02	23,28	45,05
<i>SD</i> , $\mu\text{g/l}$	4,67	0,05	0,85	4,05	4,37
<i>RSD</i> , %	5,42	1,06	2,18	17,40	9,69
Točnost, %	94,84	95,92	98,04	109,81	109,08

Sve vrijednosti relativnog standardnog odstupanja manje su od 20%. Usporedbom dobivenih vrijednosti s certificiranim koncentracijama za sve analizirane metale točnost je bila unutar zadanih kriterija $\pm 10\%$.

3.7. Statistička obrada rezultata

Statistička obrada rezultata obuhvatila je usporedbu koncentracija analiziranih metala (Pb, Cd, Cr, Hg i Ni) u ovisnosti o sociodemografskim obilježjima majke, životnim navikama, obilježjima i načinu prehrane. Rezultati su grupirani i opisani pomoću deskriptivne statistike, tj. srednje vrijednosti (aritmetičke sredine), standardne devijacije aritmetičke sredine, medijana, raspona mjerenja, te interkvartilnog raspona^{117,118}. Za deskriptivnu i statističku obradu podataka korišten je računalni program SPSS v19 (IBM Corp., Armonk, NY, USA).

3.7.1. Deskriptivna statistika i analiza korelacija

Srednja vrijednost (x_{sr}) je omjer zbroja svih numeričkih vrijednosti obilježja jednog niza i broja elemenata tog niza i izračunata je prema izrazu:

$$x_{sr} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3-4)$$

gdje je: x_{sr} - srednja vrijednost

x - numeričke vrijednosti

n - broj elemenata statističkog skupa

$i = 1-n$.

Standardno odstupanje (SD) je prosječno odstupanje numeričkog obilježja od srednje vrijednosti i izračunava se prema izrazu:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (3-5)$$

gdje je: SD – standardno odstupanje.

Medijan je srednja položajna vrijednost kvantitativnog obilježja koja numerički niz dijeli na dva jednaka dijela. U skupovima s ekstremno niskim i visokim vrijednostima medijan je pogodnija mjera za iskazivanje srednje vrijednosti, jer na njega ne utječu ekstremne vrijednosti.

Raspon podataka iskazan je pomoću minimalne ($x_{\min}$) i maksimalne ($x_{\max}$) vrijednosti. Iz njega je moguće izračunati *raspon varijacije* koji predstavlja razliku između najveće i najmanje vrijednosti.

Interkvartilni raspon obuhvaća 50% središnjih rezultata statističkog skupa između donjeg, (Q_1) i gornjeg (Q_3) kvartila. Kvartili su položajne vrijednosti koje uređeni statistički niz dijele na četiri jednaka dijela. Iz njega je moguće izračunati interkvartilni raspon (*IQR*) koji predstavlja razliku između gornjeg i donjeg kvartila. U slučaju ekstremnih rezultata interkvartilni raspon je pogodnija mjera disperzije od raspona varijacije, jer se pri njegovu određivanju eliminiraju ekstremne vrijednosti.

Zastupljenost pojedine numeričke vrijednosti rezultata u ukupnim rezultatima, grafički se prikazuje *histogramom frekvencija*. Pri tome se na apscisi prikazuje izmjerena vrijednost, a na ordinati učestalost pojave te vrijednosti u ukupnim rezultatima. Povezanost među varijablama i značajnost pojedine varijable u odnosu na druge se izražava *Spearmanovim koeficijentom korelacije*, tj. neparametrijskim testom za određivanje linearne korelacije koji se primjenjuje za nelinearne modele. Spearmanov koeficijent korelacije izračunava se prema izrazu:

$$r = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n^3 - n} \quad (3-6)$$

gdje je: r – Spearmanov koeficijent korelacije, -

d – razlika “rangova” za dvije promatrane varijable

n – broj različitih serija

$i = 1-n$.

Kriteriji za tumačenje Spearmanovog koeficijenta korelacije su:

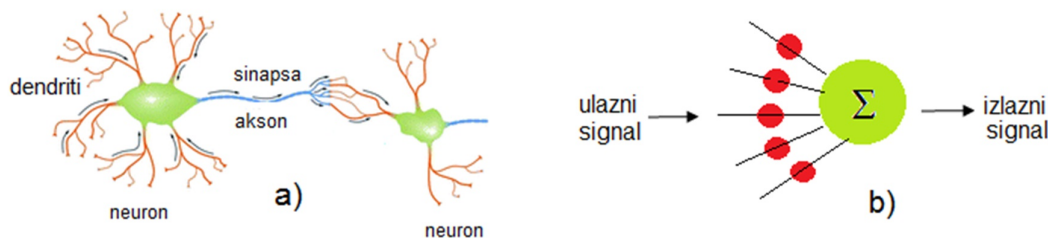
- $0 < r \leq 0,20$ - neznatna korelacija
- $0,2 \leq r \leq 0,50$ - relativno slaba korelacija
- $0,50 \leq r \leq 0,80$ - srednje jaka korelacija
- $0,80 \leq r < 1$ - jaka korelacija

Razlike se smatraju statistički značajne ukoliko je statistička značajnost $p < 0,05$ što znači da je vjerojatnost da je uočena veza između varijabli slučajna manja od 5%.

3.7.2. Umjetne neuronske mreže

Umjetne neuronske mreže (UNN) (engl. *Artificial Neural Networks*), kao metoda umjetne inteligencije, predstavljaju složene računalne sustave koji na pojednostavljen način simuliraju rad ljudskog mozga. Ljudski mozak razmjenom informacija između velikog broja živčanih stanica, neurona, stvara i pohranjuje informacije, te na osnovu njih donosi zaključke. Umjetne neuronske mreže oponašaju njegov rad i predstavljaju matematički model procesa koji obavljaju biološke mreže. Slično kao biološke mreže, UNN se sastoje od skupina međusobno povezanih umjetnih neurona („umjetnih živčanih stanica“) koji razmjenjuju informacije, u tom procesu uče, a zatim naučeno znanje primjenjuju.

Osnovna usporedba biološke i umjetne neuronske mreže prikazana je na Slici 3.12.

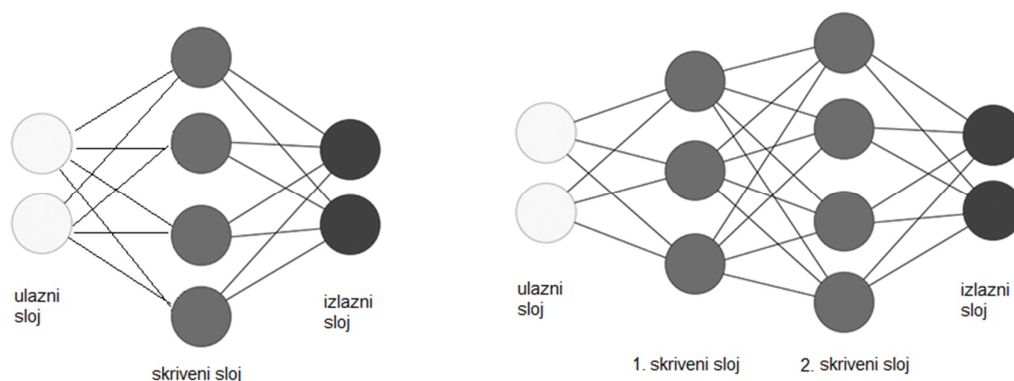


Slika 3.12. Usporedba biološke (a) i umjetne neuronske mreže (b).

U biološkoj mreži (Slika 3.12.a.) biološki neuroni primaju informacije od drugih neurona putem dendrita, obrađuju ih u jezgri, a zatim putem aksona i sinapsi impulse

prosljeđuju drugim neuronima u mreži. U umjetnoj mreži (Slika 3.12.b.) umjetni neuroni primaju informacije od ulaznih podataka (varijabli), obavljaju transformaciju tih podataka i šalju rezultat ili ostalim neuronima ili izlaznim stanicama. U skrivenom sloju se uče međuzavisnosti u modelu, informacije neurona se ovdje obrađuju i šalju u neurone izlaznog sloja^{119,120}.

U ovisnosti o arhitekturi, algoritmi neuronskih mreža se razlikuju kao dvoslojni (samo ulazni i izlazni sloj) i višeslojni (ulazni, izlazni i jedan ili više skrivenih slojeva) kao što je prikazano na Slici 3.13.



Slika.3.13. Arhitektura algoritama umjetnih neuronskih mreža¹²¹.

Stvaranje neuronske mreže odvija se kroz dvije faze, učenje ili treniranje mreže i testiranje mreže. Obično se primjenjuje pravilo da se 70% podataka primijeni za treniranje, a 30% za testiranje mreže, a sam proces treniranja se provodi u nekoliko tisuća iteracija. Nakon učenja i testiranja provodi se ocjena uspješnosti mreže¹²¹.

Umjetne neuronske mreže se sve više primjenjuju u gotovo svim granama znanosti, računarstvu, inženjerstvu, medicini, prirodnim i društvenim znanostima za analiziranje i klasificiranje podataka, te upravljanje sustavima i proizvodnim procesima. Najveća im je prednost što su pogodne za obradu nelinearnih podataka, čak i kad su podaci neprecizni. Naime, UNN imaju mogućnost prilagodbe zahvaljujući procesu „učenja“ koji zamjenjuje klasično programiranje.

Za klasifikaciju promatranih varijabli korišten je program SPSS v19 (IBM Corp., Armonk, NY, USA, Artificial Neural Network – Multilayer Perceptron).

4. REZULTATI

4.1. Karakterizacija uzoraka

Uzorci mekonija korišteni u istraživanju opisani su prema morfološkim i sociodemografskim obilježjima za parove majka – novorođenče. Podaci su prikupljeni iz upitnika, te prikazani u Tablici 4.1. kao srednje vrijednosti morfoloških podataka i broja uzoraka za svaki sociodemografski podatak, životne navike i obilježja majke.

Tablica 4.1. Podatci o morfološkim i sociodemografskim obilježjima uzoraka.

<i>Morfološki podaci o majci</i>	<i>jedinica</i>	<i>Srednja vrijednost</i>
dob	godine	29,82
broj trudnoća		2
dužina novorođenčeta	cm	50,45
težina novorođenčeta	g	3578
trajanje trudnoće	tjedni	40
<i>Sociodemografski podaci</i>	<i>Oznaka u upitniku</i>	<i>n</i>
Lokacija stanovanja		
ruralno	0	55
manja urbana naselja	1	56
veća urbana naselja	3	71
unutrašnjost	4	41
priobalje	5	141
Radni status		
nezaposlena	0	46
zaposlena	1	136
Izloženost zagađivačima na radnom mjestu		
ne	0	173
da	1	9 (dimu)
<i>Životne navike i obilježja majke</i>	<i>Oznaka u upitniku</i>	<i>n</i>
Pušenje		
nepušač	0	134
pušač (do 10 cigareta/dan)	1	37
pušač (10-20 cigareta/dan)	2	11
pušač (20-30 cigareta/dan)	3	0
Pušenje za vrijeme trudnoće		
prestanak pušenja	0	14
smanjenje pušenja	1	32
zadržane iste navike	2	2
Amalgamske plombe		
nema	0	105
ima	1	66

Tablica 4.1. (nastavak)

<i>Prehrana</i>	<i>Oznaka u upitniku</i>	<i>n</i>				
Dodatci prehrani						
ne uzima	0					68
uzima	1					113
riba/meso		Riba			Meso	
ne konzumira	0	60			3	
povremeno konzumira	1	113			108	
često	2	9			62	
konzumira svaki dan	3	-			9	
Voće/povrće/žitarice*		Voće	Povrće		Žitarice	
ne jede	0	0	0		10	
povremeno	1	46	58		127	
često	2	20	48		24	
svaki dan	3	79	68		18	
više puta na dan	4	37	8		3	
Porijeklo voća/povrća		Porijeklo voća		Porijeklo povrća		
tržnica	1	119		77		
vlastito	2	21		53		
miješano	3	42		52		
Mlijeko/čaj/kava/vino/alkoholna pića		M	Č	K	V	AP
ne uzima	0	3	4	25	166	133
povremeno	1	33	118	63	16	49
više d 5 puta tjedno	2	23	24	12		
svaki dan	3	84	30	70		
više puta na dan	4	39	6	12		
Način prehrane						
mješovita	0				179	
vegetarijanska	1				3	

n = broj uzoraka.

* pod pojmom žitarice za potrebe ovog istraživanja podrazumijevaju se riža, rižine pahuljice i sl. proizvodi.

4.2. Koncentracije metala u uzorcima mekonija

Rezultati određivanja koncentracija olova, kadmija, žive, kroma i nikla u uzorcima mekonija prikazani su u Tablici 4.2.

Tablica 4.2. Koncentracije olova, kadmija, žive, kroma i nikla u uzorcima mekonija.

Oznaka uzorka	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
	c, ng/g				
1a	219,63	8,96	98,59	116,56	525,25
2	1305,47	11,07	285,58	187,34	49,09
6	218,50	9,23	32,85	107,26	204,39
10	346,49	11,43	29,26	97,41	108,54
13	236,49	7,79	16,99	125,59	350,42
17	771,30	3,09	61,99	142,25	117,72
19	15,69	11,86	13,05	125,07	38,16
21	39,25	21,56	93,09	164,13	1718,35
22	316,67	15,80	21,04	131,75	36,40
23	843,06	26,58	17,51	223,13	523,35
24	-	-	78,46	-	-
26	269,95	12,53	24,12	24,95	131,47
27	177,66	0,94	11,34	96,64	21,05
29	1933,99	78,58	9,84	39,03	-
30	129,06	12,94	68,92	105,81	874,35
31	322,38	10,69	24,16	65,27	2002,28
32	562,92	11,25	19,52	64,30	112,26
33	366,58	7,86	49,73	248,75	1019,03
34	188,70	10,61	58,41	147,16	459,96
38	273,29	5,61	9,68	106,55	70,47

< GD – ispod granice dokazivanja

(-) – nije analizirano

Tablica 4.2. (nastavak)

Oznaka uzorka	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
	c, ng/g				
39	-	-	36,10	-	-
40	327,17	0,69	184,37	271,54	1386,98
45	384,47	14,39	72,13	-	13,85
49	797,09	9,73	39,98	378,34	2015,30
50	< GD	12,41	20,22	< GD	125,87
51	400,09	13,81	34,63	-	6,51
52	616,52	14,54	37,64	37,08	72,90
53	2050,18	7,75	74,03	259,75	132,98
54	27,67	< GD	8,2	72,24	1315,95
55	567,67	16,74	46,94	110,13	50,28
56	141,09	6,84	12,33	135,46	288,81
57	550,34	12,33	78,73	32,28	62,97
59	1095,62	8,45	32,28	153,89	122,75
60	425,21	6,58	9,91	139,93	38,24
61	39,50	2,86	44,14	139,21	59,77
75	1559,21	10,16	40,84	271,91	468,11
76	183,16	12,72	10,39	153,52	350,86
78	86,51	12,58	72,91	131,64	513,69
83	-	-	25,37	-	-
86	-	-	20,79	-	-
90	-	-	11,86	-	-
92	-	-	6,63	-	-
96	-	-	30,53	-	-
103	< GD	13,94	19,98	191,93	404,46
104	2285,78	22,54	26,20	118,63	< GD
105	478,19	9,60	11,07	127,87	137,80

< GD – ispod granice dokazivanja

(-) – nije analizirano

Tablica 4.2. (nastavak)

Oznaka uzorka	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
	c, ng/g				
117	< GD	12,54	33,41	153,90	41,07
126	354,89	12,00	56,43	415,55	190,64
133	-	-	28,02	-	-
134	< GD	3,92	68,57	183,38	264,37
136	180,04	7,83	23,60	240,87	120,23
139	1046,79	2,40	70,99	452,26	243,24
143	564,74	16,01	23,63	222,55	857,18
144	794,02	< GD	14,06	155,63	610,07
149	246,82	20,34	30,68	153,50	32,92
151	674,79	9,15	20,04	125,99	931,96
152	-	-	59,26	-	-
155	805,75	6,80	268,29	121,60	1094,34
159	586,11	13,30	47,84	96,91	< GD
160	1134,10	8,29	27,56	294,10	206,72
161	461,04	6,60	159,52	150,16	127,15
163	1068,38	11,68	22,96	326,36	145,75
164	251,08	10,90	128,37	164,54	21,20
167	-	-	101,23	-	-
169	-	-	87,03	-	-
170	-	-	25,41	-	-
173	-	-	5,75	-	-
181	-	-	86,18	-	-
183	266,51	7,91	65,27	169,59	101,46
184	142,70	16,44	4,86	167,51	< GD
185	-	-	9,33	-	-
195	< GD	8,57	44,31	673,29	28,73

< GD – ispod granice dokazivanja

(-) – nije analizirano

Tablica 4.2. (nastavak)

Oznaka uzorka	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
	c, ng/g				
199	783,47	10,33	35,58	107,35	715,60
200	-	-	61,04	-	-
201	708,58	12,90	90,19	67,62	160,40
202	1683,71	5,44	28,92	215,85	869,24
204	1009,58	10,93	95,80	595,96	18,79
205	265,21	< GD	6,65	123,52	978,26
206	505,28	11,63	34,95	185,70	48,30
207	397,42	7,69	88,45	63,03	936,96
208	29,22	12,02	18,75	267,18	360,08
210	728,14	16,68	10,41	109,58	448,28
211	-	-	14,35	-	-
216	144,55	11,90	15,84	110,09	243,83
217	1536,44	8,20	18,59	105,03	44,65
218	438,12	18,79	14,49	78,64	35,96
220	-	-	12,59	-	-
221	1251,07	12,32	26,90	296,21	21,55
228	1727,45	13,84	45,45	165,90	631,09
258	-	-	2,26	-	-
260	1084,33	4,92	75,51	131,58	1074,07
261	272,33	17,61	41,84	120,46	< GD
262	499,15	6,24	27,50	198,87	124,94
264	-	-	26,20	-	-
265	501,42	1,26	34,23	165,28	< GD
266	758,74	23,75	11,53	320,22	168,87
269	895,26	1,29	47,17	116,20	113,79
272	793,39	5,66	38,81	96,20	226,92

< GD – ispod granice dokazivanja

(-) – nije analizirano

Tablica 4.2. (nastavak)

Oznaka uzorka	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
	c, ng/g				
273	743,95	12,05	34,27	1180,05	362,54
274	875,98	7,35	97,46	77,41	57,77
284	95,33	11,93	77,70	70,89	82,64
286	71,78	16,40	16,43	234,20	482,36
288	285,66	7,47	3,04	76,94	80,63
290	543,68	11,31	33,93	188,14	274,83
295	2423,64	8,30	30,52	116,56	166,68
296	1263,91	11,31	57,97	204,31	450,15
297	56,13	13,79	46,38	94,21	58,79
298	1170,13	9,05	96,56	144,46	89,76
299	637,87	7,80	61,21	96,71	114,99
301	< GD	9,97	14,31	14,55	47,40
302	742,02	17,80	103,78	374,88	217,80
303	51,72	13,39	35,69	49,84	41,28
304	113,78	3,31	74,41	57,22	593,65
309	< GD	< GD	45,73	76,97	257,60
310	273,84	7,99	8,73	141,58	363,92
324	628,64	12,38	177,32	117,65	26,34
325	27,57	10,65	32,88	189,27	635,46
327	1210,95	11,04	137,21	104,02	455,53
328	567,94	12,36	151,38	73,79	66,89
329	37,15	2,95	22,49	117,17	103,31
330	345,34	5,09	23,42	88,56	63,35
331	363,70	13,39	204,51	187,93	95,07
332	-	-	11,30	-	-
333	159,94	10,62	214,77	164,54	63,05

< GD – ispod granice dokazivanja

(-) – nije analizirano

Tablica 4.2. (nastavak)

Oznaka uzorka	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
	c, ng/g				
334	534,56	2,30	216,95	203,74	596,12
336	194,93	6,43	69,96	147,44	< GD
339	273,78	< GD	40,05	96,74	674,61
390	435,94	8,65	64,47	191,9	25,01
395	316,82	10,25	16,09	145,50	184,43
396	709,06	13,38	152,56	388,67	215,22
397	639,12	3,46	173,38	366,83	110,23
406	527,88	14,11	118,52	102,63	115,35
407	558,94	9,91	35,61	184,10	2023,72
408	168,57	11,38	40,55	104,90	19,40
409	224,27	7,24	4,05	146,63	186,85
410	213,15	18,51	24,91	197,71	285,30
411	158,56	8,96	-	132,22	180,12
412	-	-	5,60	-	-
413	368,75	9,08	29,30	108,77	177,45
414	< GD	< GD	20,28	370,00	375,20
417	276,40	1,20	15,90	208,24	256,68
418	693,77	< GD	38,86	134,92	1249,19
420	1006,01	12,96	43,33	117,53	61,28
426	-	-	18,62	-	-
433	1606,40	12,13	23,89	138,78	97,30
436	602,21	6,05	226,51	39,96	101,92
442	167,57	18,88	115,08	363,47	366,30
444	126,20	15,45	146,36	23,58	293,51
445	161,25	12,11	18,71	39,69	103,83
446	-	-	105,64	-	-

< GD – ispod granice dokazivanja

(-) – nije analizirano

Tablica 4.2. (nastavak)

Oznaka uzorka	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
	c, ng/g				
448	532,76	7,36	23,18	106,53	31,12
449	-	-	37,12	-	-
453	1856,73	16,50	80,55	199,42	447,03
454	25,82	5,96	16,42	157,01	349,48
462	-	-	63,29	-	-
463	101,48	< GD	79,02	121,52	217,66
468	413,54	9,54	35,28	77,57	2233,90
469	737,32	9,80	144,69	124,60	356,48
470	168,51	10,63	12,28	147,67	60,03
471	< GD	8,31	15,00	290,07	332,23
478	682,55	9,71	35,67	168,00	259,91
479	357,81	14,21	10,50	85,46	47,19
480	554,19	13,61	394,69	20,56	12,73
482	424,86	6,40	57,73	76,20	786,81
483	1191,63	9,53	12,85	152,29	151,77
569	< GD	9,92	196,85	201,54	85,25
571	-	-	11,92	-	-
574	-	-	6,66	-	-
575	-	-	31,7	-	-
577	754,07	3,51	45,42	137,60	322,71
579	354,71	6,04	76,54	86,17	81,36
581	-	-	137,24	-	-
582	< GD	6,71	78,48	119,57	< GD
586	565,52	5,06	4,01	101,06	984,42
588	612,40	5,81	31,98	116,88	444,28
589	554,08	1,39	44,55	159,41	204,41

< GD – ispod granice dokazivanja

(-) – nije analizirano

Tablica 4.2. (nastavak)

Oznaka uzorka	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
	c, ng/g				
594	-	-	43,65	-	-
596	-	-	81,47	-	-
599	135,74	60,42	8,89	244,62	114,63
727	41,82	865,82	14,16	133,20	213,04
969	37,00	201,12	5,11	77,52	484,65
10a	28,93	63,32	13,35	117,66	676,72
9a	16,82	57,93	16,43	96,10	602,55

<GD – ispod granice dokazivanja

(-) – nije analizirano

5. RASPRAVA

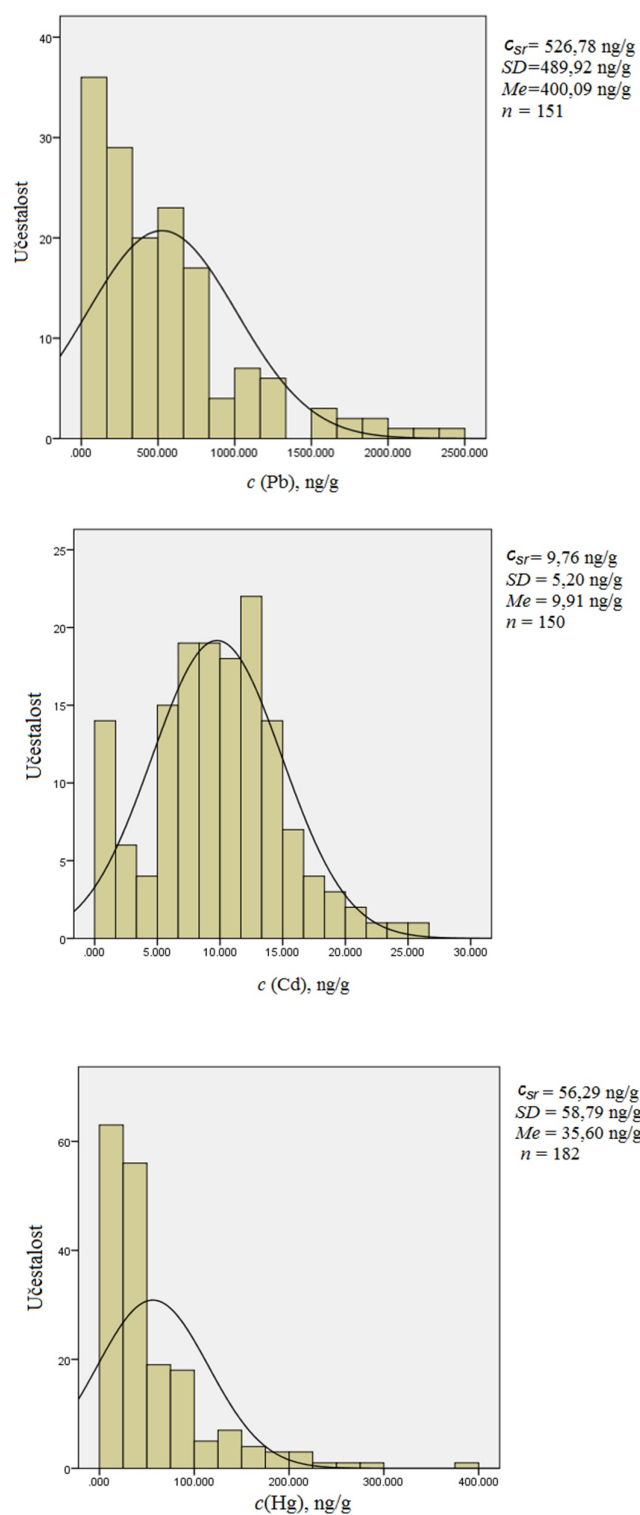
5.1. Analiza rezultata koncentracija svih metala u uzorcima mekonija

U studiji je praćena koncentracija olova, kadmija, žive, kroma i nikla u uzorcima mekonija novorođenčadi čije majke žive u različitim sredinama na području Splitsko-dalmatinske županije. Cilj istraživanja je utvrditi bioakumulaciju metala i identificirati sve antropogene izvore onečišćenja okoliša u području istraživanja, te ih povezati sa sadržajem pojedinog metala u ispitivanim uzorcima mekonija. Pri tome je potrebno procijeniti najvažnije puteve bioakumulacije, te povezati sociodemografska obilježja i životne navike majke s identificiranim antropogenim izvorima onečišćenja. Prema podacima u literaturi provedeno istraživanje je jedinstveno na području Republike Hrvatske, a posebice je značajno jer se procjena bioakumulacije teških metala provodi neinvanzivnom metodom prikupljanja uzorka. Također, istraživanje je relevantno zbog toga što dobiveni rezultati daju uvid u dugotrajnu izloženost čovjeka različitim antropogenim izvorima onečišćenja.

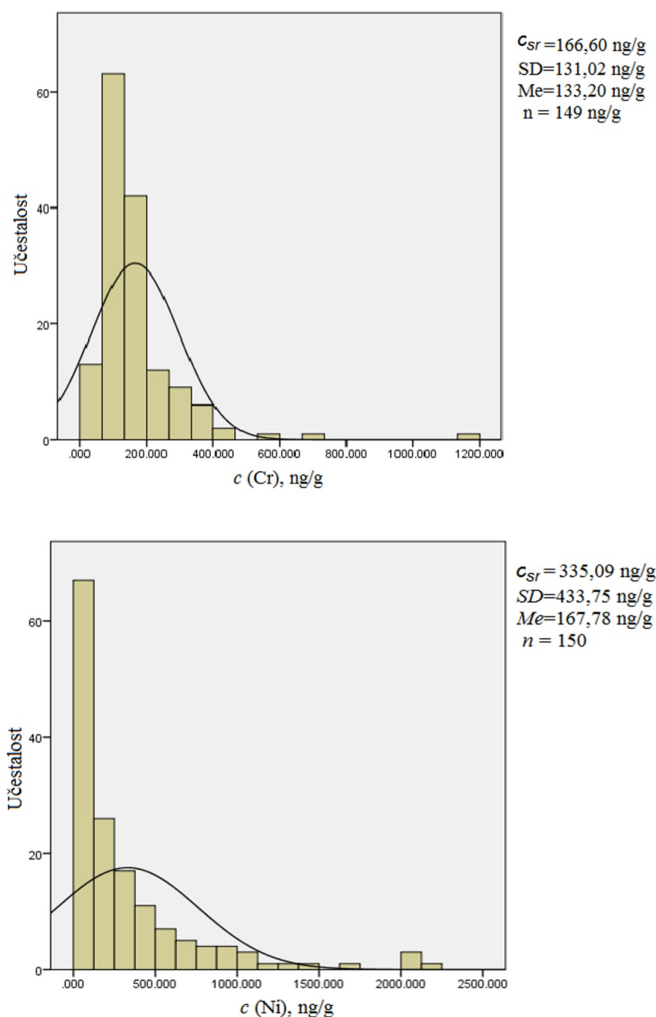
Istraživanjem su prikupljena 182 uzorka mekonija od čega 55 s ruralnih, a 127 s urbanih lokacija. Na lokaciji koja gravitiraju moru (priobalje i otoci) živi 141 ispitanica, dok njih 46 živi u zaleđu.

Prosječna starost majki je 30 godina (raspon 19 – 44), dok je prosječno trajanje trudnoće 40 tjedana (raspon 36 – 42). Većina ispitanica, njih 136 je zaposlena, među kojima je njih 9 izloženo izvorima onečišćenja na radnom mjestu, npr. dim cigareta. Nepušači su 134 ispitanice, dok su 34 nastavile pušiti i za vrijeme trudnoće. Prehrana većine ispitanica je mješovita, a samo tri su se izjasnile kao vegetarijanci.

Razdioba vjerojatnosti za svaki metal prikazana je histogramima frekvencija na Slikama 5.1. i 5.2. Na apscisi su prikazane koncentracije metala u ng/g, a na ordinati učestalost pojave pojedine koncentracije u svim ispitivanim uzorcima. Za kadmij je razdioba je simetrična, dok je za sve ostale analizirane metale razdioba pozitivno asimetrična, pri čemu je srednja vrijednost veća od medijana, ($c_{sr} > Me$). Na slikama je vidljiv veliki raspon koncentracija za svaki analizirani metal, što ukazuje na neravnomjernu bioakumulaciju metala iz okoliša.



Slika 5.1. Razdioba vjerojatnosti za koncentracije Pb, Cd i Hg u uzorcima mekonija.



Slika 5.2. Razdioba vjerojatnosti za koncentracije Cr i Ni u uzorcima mekonija.

U Tablici 5.1. prikazani su rezultati određivanja koncentracija olova, kadmija, žive, kroma i nikla u uzorcima mekonija, iskazani kao srednja vrijednost, standardna devijacija, raspon (minimum i maksimum), te udio rezultata iznad granice dokazivanja (GD).

Tablica 5.1. Statistički podaci za koncentracije olova, kadmija, žive, kroma i nikla u svim uzorcima mekonija.

	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
	ng/g				
Srednja vrijednost (c_{sr})	526,78	9,76	56,29	166,60	335,09
Standardna devijacija (SD)	489,92	5,20	58,79	131,02	433,75
Medijan (Me)	400,09	9,91	35,60	133,20	167,78
Minimum (c_{min})	< GD	< GD	2,26	< GD	< GD
Maksimum (c_{max})	2423,64	26,58	394,69	1180,05	2233,90
Broj analiziranih uzoraka (n)	151	150	182	149	150
Broj uzoraka s koncentracijama metala iznad GD	135	141	182	148	143
Udio rezultata iznad GD , %	89,4	94,0	100	99,3	95,3

Iz prikazanih rezultata može se uočiti da je živa prisutna u svim uzorcima, a olovo, kadmij, nikal i krom u vrlo visokom broju analiziranih uzoraka. Svi analizirani metali su identificirani u 85% uzoraka, što potvrđuje njihovu rasprostranjenost u okolišu.

Najviše koncentracije utvrđene su za olovo, zatim za nikal, krom, živu, a najniže za kadmij. Medijan koncentracija olova je 40 puta viši u odnosu na medijan koncentracija kadmija, te 3 puta viši u odnosu na medijan kroma i nikla što ukazuje na prisutnost visokih koncentracija olova u okolišu. Povišene vrijednosti ovih metala mogu se objasniti povećanom prometnom aktivnošću u SDŽ (cestovni, željeznički, brodski i zračni promet), ali i industrijskom aktivnošću (cementna i metaloprerađivačka industrija) Slika 2.15.

Metali u okoliš dopijevaju iz različitih antropogenih izvora, ali i tijekom remisija iz okoliša u koji su ranije ispušteni. Koncentracije metala u atmosferi, vodenom okolišu i tlu neposredno utječu na kvalitetu okoliša i zdravlje ljudi (udisanje zagađenog zraka), te ulaze u prehrambeni lanac.

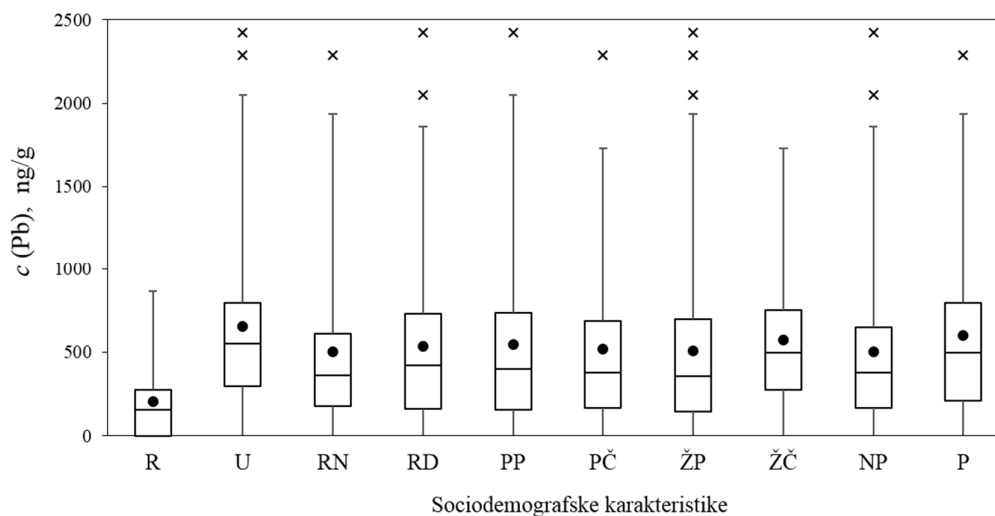
Olovo, kadmij i živa su toksični metali, koji nemaju biološku ulogu u živim organizmima, pa se njihova pojava smatra povišenom koncentracijom. Biološka uloga kroma i nikla nije dovoljno istražena, te se rezultati u ovom istraživanju također smatraju povišenom koncentracijom.

Kako bi utvrdili najvažnije antropogene izvor i doprinose bioakumulaciji metala iz pojedinog izvora uzorci su grupirani u ovisnosti o sociodemografskim pokazateljima vezanim uz majku, njezine navike, obilježja i način prehrane. Preliminarnom statističkom analizom je utvrđeno da morfološki podaci, radni status i određene vrste hrane ne utječu na bioakumulaciju teških metala. Stoga su izdvojeni i praćeni slijedeći utjecaji kao varijable o kojima ovisi bioakumulacija ispitivanih metala u organizmu:

- *lokacija stanovanja majke* koja se može podijeliti na urbanu i ruralnu, a svaka od njih na kopneni odnosno na priobalni dio. Prema Državnom zavodu za statistiku RH kriteriji za diferencijaciju urbanih odnosno ruralnih područja su veličina naselja, gustoća naseljenosti, infrastruktura i morfološka obilježja naselja¹²². Za potrebe ovog istraživanja kao kriteriji su uzeti veličina naselja, (ruralno < 5000 stanovnika), položaj u odnosu na velike prometnice i blizina industrijskih zona
- *doprinos različitih vrsta hrane* od kojih se najvažnijim smatra konzumacija ribe, povrća i žitarica¹²³⁻¹²⁵
- *doprinos navika i obilježja majke* među kojima su izdvojeni pušenje i prisutnost amalgamskih plombi¹²⁶⁻¹²⁸.

5.2. Analiza rezultata koncentracija olova u uzorcima mekonija

Rezultati određivanja koncentracija olova u mekoniju u ovisnosti o svim praćenim varijablama prikazani su na Slici 5.3. kao srednja vrijednost (•), maksimum (T); minimum (⊥); interkvartilni raspon (*IQR*) s medijanom (□) i ekstremne vrijednosti (x).



Slika 5.3. Koncentracije olova u mekoniju u ovisnosti o praćenim varijablama.

R-ruralno, U-urbano, RN-ne konzumira ribu, RD-konzumira ribu, PP-povremeno konzumira povrće, PČ-često konzumira povrće, ŽP-povremeno konzumira žitarice, ŽČ-često konzumira žitarice, NP-nepušač, P-pušač.

U Tablici 5.2. izračunati su deskriptivni statistički parametri za koncentracije olova za sve promatrane varijable. Iz rezultata prikazanih na Slici 5.3. i Tablici 5.2. moguće je uočiti razlike u koncentracijama olova među skupinama uzoraka u ovisnosti o lokaciji stanovanja majke, gdje su značajno niže koncentracije olova u uzorcima s ruralnih lokacija u odnosu na one s urbanih lokacija u blizini industrijskih i prometnih zona. Medijan za uzorke koji pripadaju urbanoj lokaciji je čak oko 3 puta veći od medijana uzoraka koji pripadaju ruralnoj lokaciji, a interkvartilni raspon (*IQR*) urbane grupe je također pomaknut prema višim vrijednostima. Koncentracije olova u mekoniju razlikuju se u ovisnosti o učestalosti konzumaciji ribe i žitarica. Medijan koncentracija

i *IQR* u uzorcima koji se vezuju uz konzumaciju ribe je nešto veći u odnosu na uzorke iz grupe koja ne konzumira ribu.

Tablica 5.2. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije olova u mekoniju za sve promatrane varijable.

		<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
			ng/g				
svi uzorci		151	526,78	489,92	400,09	<GD-2423,64	168,54-735,02
uzorci s ruralne lokacije		43	203,80	224,83	154,69	<GD-865,82	<GD-274,85
uzorci s urbane lokacije		108	655,37	507,49	554,13	<GD-2423,64	320,99-799,26
konzumacija ribe	<i>ne</i>	43	500,45	499,63	368,75	<GD-2285,78	178,85-645,65
	<i>da</i>	108	537,26	487,96	425,03	<GD-2423,64	165,99-742,51
konzumacija povrća	<i>povremeno</i>	40	544,32	560,67	411,32	<GD-2423,64	165,54-742,51
	<i>često</i>	111	520,45	464,43	400,09	<GD-2285,78	168,54-708,82
konzumacija žitarica	<i>povremeno</i>	110	509,93	509,96	367,67	<GD-2423,64	147,08-723,37
	<i>često</i>	41	571,98	434,21	499,15	<GD-1727,45	273,78-754,07
pušenje	<i>ne</i>	114	502,60	473,07	390,95	<GD-2423,64	168,51-689,02
	<i>da</i>	37	601,27	538,56	532,76	<GD-2285,78	218,50-805,75

Učestala konzumacija žitarica i navika pušenja također povezuje uz povećanu koncentraciju olova, dok učestalost konzumacije povrća nije u korelaciji s prisutnošću olova.

Korelacije između koncentracije olova i ispitivanih varijabli izračunate su preko Spearmanovog koeficijenta korelacije i prikazane u Tablici 5.3.

Tablica 5.3. Statistička korelacija koncentracije olova u odnosu na promatrane varijable.

	Ruralno/ urbano	Konzumacija ribe	Konzumacija povrća	Konzumacija žitarica	Pušenje
Spearmanov koeficijent korelacije, <i>r</i>	0,403*	0,054	0,019	0,096	0,230*
<i>p</i>	0,000	0,513	0,821	0,241	0,005

* Statistička značajnost ($p < 0,01$)

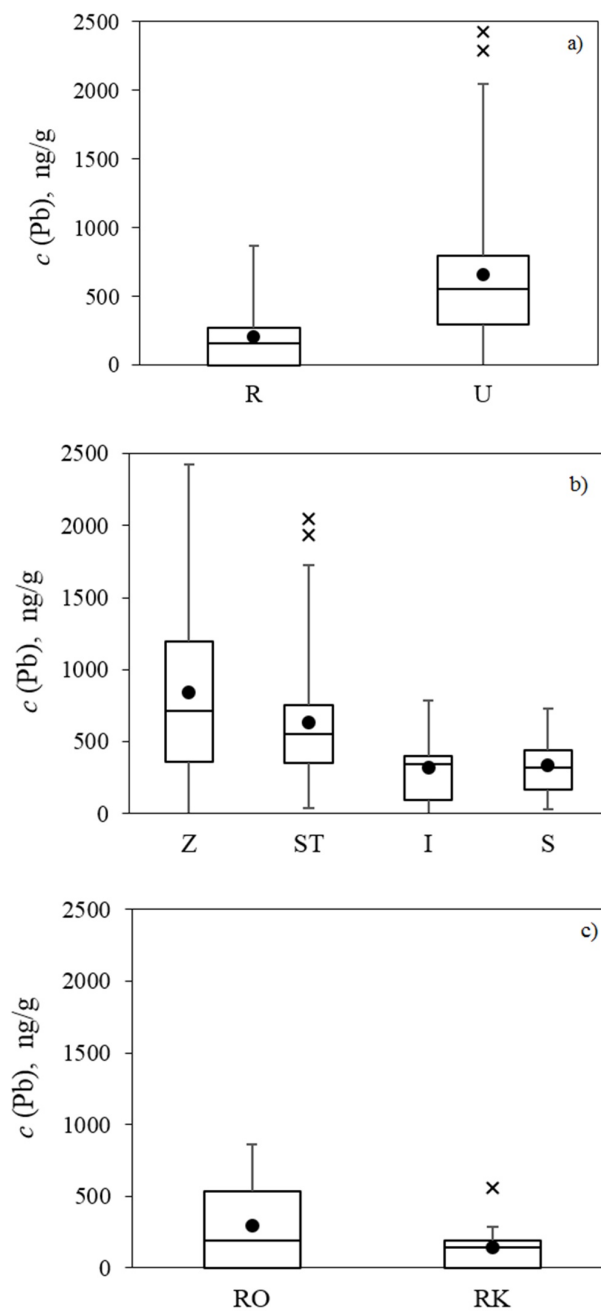
Prema Tablici 5.3. statistički značajna korelacija utvrđena je za varijablu lokacija (ruralno/urbano) i naviku pušenja. Za konzumaciju hrane nije dokazana statistički značajna korelacija, no obzirom da postoji mogućnost preklapanja utjecaja nužno je istražiti svaku od promatranih varijabli.

5.2.1. Analiza rezultata obzirom na lokaciju

Uzorci su u odnosu na mjesto stanovanja majke razdijeljeni u dvije velike skupine, ruralnu i urbanu, a rezultati su prikazani na Slici 5.4. i statistički obrađeni u Tablici 5.4.. Iz grafičkog prikaza i statističkog izračuna uočava se značajna razlika u koncentracijama olova u uzorcima u odnosu na lokaciju stanovanja majke. Srednja vrijednost i medijan koncentracija u skupini s urbane lokacije su čak 3,5 puta veći u odnosu na ruralne lokaciju, a interkvartilni raspon je značajno pomaknut prema višim vrijednostima. Od ukupno 108 uzoraka sa urbanih lokacija, u samo 3 uzorka rezultati su ispod *GD*, za razliku od ruralne skupine gdje u približno trećini uzoraka nije identificirano olovo.

Tablica 5.4. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije olova u mekoniju obzirom na lokaciju.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
uzorci s ruralne lokacije	43	203,80	224,83	154,69	< <i>GD</i> -865,82	< <i>GD</i> -274,85
uzorci s urbane lokacije	108	655,37	507,49	554,13	< <i>GD</i> -2423,64	320,99-799,26
manja mjesta zapadno od Splita	32	844,04	630,67	709,93	< <i>GD</i> -2423,64	361,27-1196,46
Split	57	662,99	440,54	562,92	39,50-2050,18	363,70-794,02
manja mjesta istočno od Splita	13	318,49	241,32	346,49	< <i>GD</i> -783,47	95,33-400,09
manja mjesta sjeverno od Splita	6	336,17	267,73	316,82	29,22-728,13	168,57-438,12
ruralne lokacije - kopno	26	144,96	133,01	148,69	< <i>GD</i> -558,94	6,455-224,54
ruralne lokacije- otoci/obala	17	293,78	306,56	194,93	< <i>GD</i> -865,82	< <i>GD</i> -532,76



Slika 5.4. Koncentracije olova u mekoniju u ovisnosti o lokaciji.

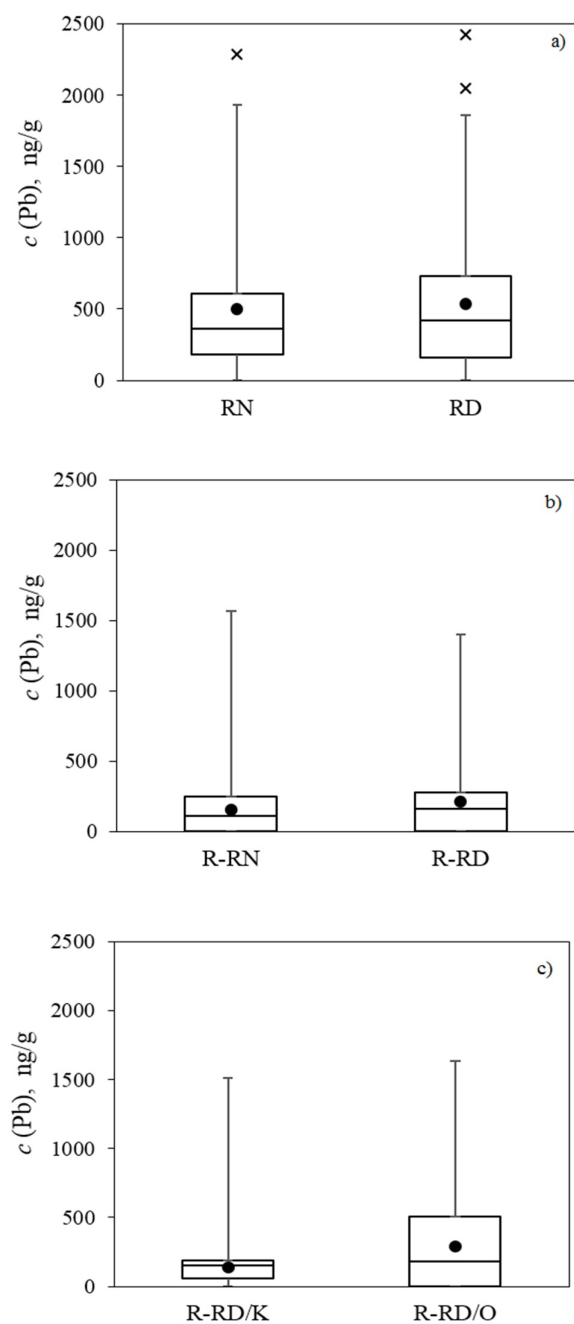
a) cijela grupa (R-ruralno; U-urbano); b) uzorci s urbane lokacije (Z-manja mjesta zapadno od Splita, ST-grad Split, I-manja mjesta istočno od Splita, S-manja mjesta sjeverno od Splita); c) uzorci s ruralne lokacije (RO-obalna mjesta i otoci, RK-kopno).

Obzirom na veći broj industrijskih izvora onečišćenja unutar urbane lokacije, ova grupa uzoraka je dodatno razdijeljena kako bi se koncentracija olova povezala sa nekim specifičnim izvorom onečišćenja. (Slika 5.4.b.). Tako su najviše koncentracije dobivene u uzorcima koje potječu zapadno od Splita, što se može povezati s prisustvom zračne luke, blizinom prometnog čvorišta i niza industrijskih postrojenja^{17,85,86}.

Razina bioakumulacije na ruralnim područjima koja su znatno manje izložena utjecaju industrije praćena je preko uzoraka koji potječu s otoka, te uzoraka iz kopnenog zaleđa. Utvrđene su povišene vrijednosti koncentracija olova u uzorcima s otočnih područja, u odnosu na kopno (Slika 5.4.c) što se može objasniti utjecajem vjetra. Naime, prema podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda u Splitu najčešći i najsnažniji vjetar na ovom području je sjeveroistočni vjetar – bura koji puše od kopna prema moru, te odnosi lebdeće čestice iz industrijskih zona na područje otoka¹²⁹.

5.2.2. Analiza rezultata u ovisnosti o konzumaciji ribe

Rezultati koncentracija olova su prikazani u ovisnosti o konzumaciji ribe, a kako bi isključili utjecaj lokacije izdvojeni su uzorci s ruralnih i urbanih područja te podjeljeni u grupe obzirom na konzumaciju ribe. Rezultati su prikazani na Slici 5.6. i u Tablici 5.5. Iz rezultata se može uočiti veći sadržaj olova u grupi koja konzumira ribu. Međutim, iako je općenito u uzorcima iz ruralne sredine utvrđen manji sadržaj olova, povećane vrijednosti se povezuju sa učestalosti konzumacije ribe (Slika 5.5. b.). To je pogotovo izraženo u uzorcima s otočnih i priobalnih ruralnih lokacija gdje je srednja vrijednost i interkvartilni raspon gotovo dvostruko veća za konzumente ribe (Slika 5.5.c.).



Slika 5.5. Koncentracije olova u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji ribe. a) cijela grupa (RN-ne konzumira ribu, RD-konzumira ribu); b) uzorci s ruralne lokacije (R-RN-ne konzumira ribu, R-RD-ne konzumira ribu); c) uzorci s ruralne lokacije (R-RD/K-konzumira ribu-kopno, R-RD/O-konzumira ribu-otoci).

Naime, prema podacima iz upitnika uočava se da majke sa otočnih područja konzumiraju dvostruko više ribe od onih s kopnenih ruralnih područja. Uzimajući u obzir prehrambene navike lokalnog stanovništva može se pretpostaviti da stanovnici s otočnih područja u prehrani više koriste morsku ribu ulovljenu na tim područjima. Upravo je prehrana ribom i plodovima mora put bioakumulacije olova jer je more najveći recipijent komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Procesima suhog i mokrog taloženja čestice olova dopijevaju u morski okoliš, te se bioakumuliraju u morskim organizmima.

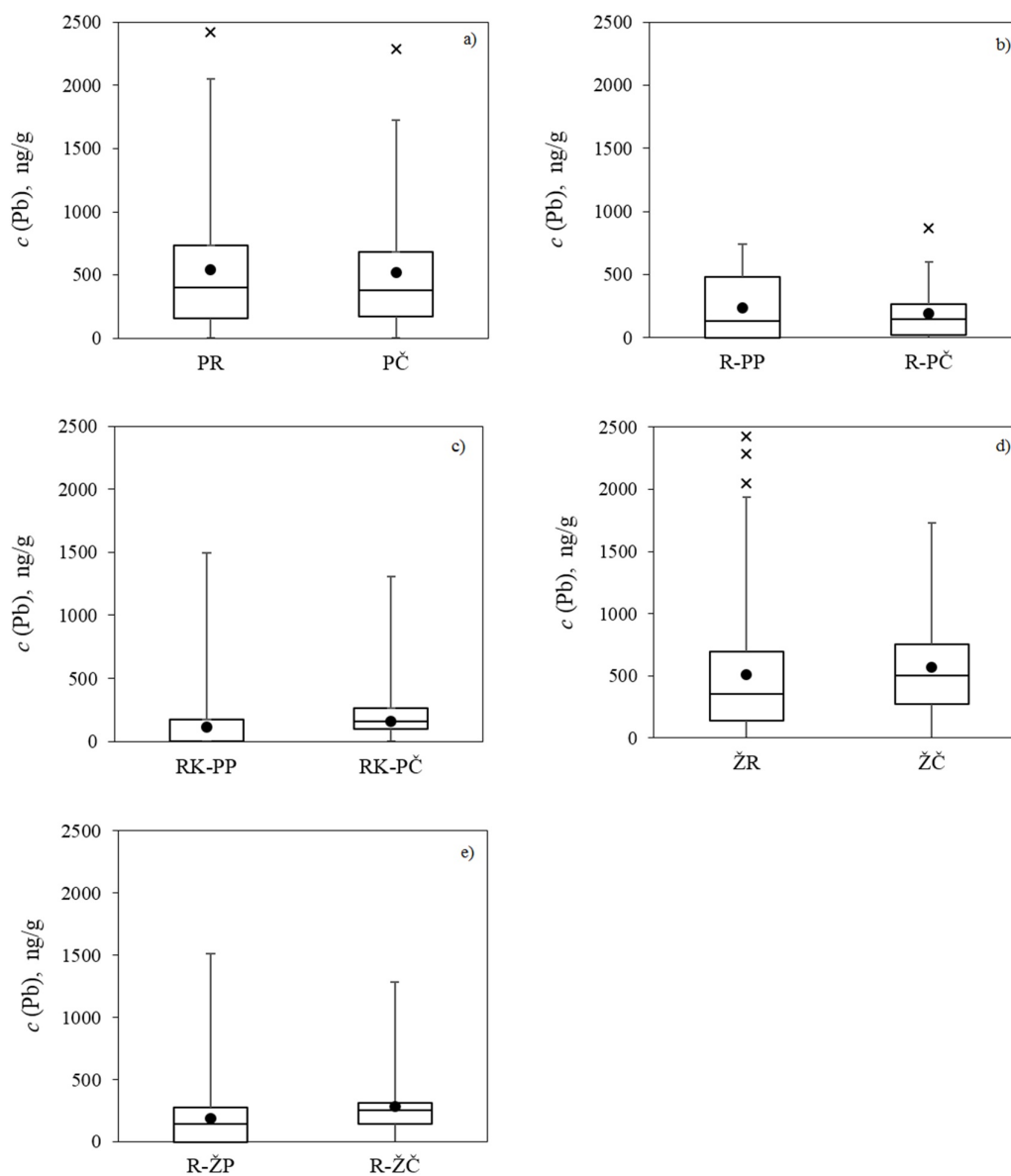
Može se zaključiti da povećana konzumacija morske ribe ima utjecaja na bioakumulaciju olova, mada u znatno manjoj mjeri od utjecaja lokacije.

Tablica 5.5. Desriptivni statistički parametri za koncentracije olova u mekoniju u odnosu na konzumaciju ribe.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci ne konzumiraju ribu	43	500,45	499,63	368,75	<GD-2285,78	178,85-645,65
svi uzorci konzumiraju ribu	108	537,26	487,96	425,03	<GD-2423,64	165,99-742,51
uzorci s ruralne lokacije ne konzumiraju ribu	12	151,37	172,67	113,80	<GD-558,94	<GD-245,69
uzorci s ruralne lokacije konzumiraju ribu	31	213,80	242,22	157,97	<GD-865,82	<GD-274,79
uzorci s ruralne lokacije konzumiraju ribu kopno	13	140,18	101,24	154,69	<GD-276,40	<GD-188,70
uzorci s ruralne lokacije konzumiraju ribu otoci i obala	18	286,42	299,04	178,09	<GD-865,82	<GD-505,82

5.2.3. Analiza rezultata u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica

Rezultati koncentracija olova u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica su prikazani na Slici 5.6. i u Tablici 5.6.



Slika 5.6. Koncentracije olova u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica.

a) cijela grupa (PP-povrće povremeno, PČ-povrće često); b) uzorci iz ruralne grupa (R-PP-povrće povremeno, R-PČ-povrće često); c) uzorci iz ruralne grupe na kopnu (RK-PP-povrće povremeno, RK-PČ-povrće često); d) konzumacija žitarica cijela grupa (ŽP-žitarice povremeno, ŽČ-žitarice često); e) konzumacija žitarica ruralna grupa (R-ŽP-žitarice povremeno, R-ŽČ-žitarice često).

Iako podatci iz provedenih studija ukazuju da povrće može biti značajan izvor olova, izmjerene koncentracije olova ne pokazuju značajne razlike u ovisnosti o učestalosti konzumacije¹²³. Naime, medijan koncentracija, raspon i interkvartilni raspon gotovo su jednaki u skupini sa povremenom i čestom konzumacijom.

Kako bi eliminirali utjecaj lokacije izdvojena je skupina uzoraka s ruralnih lokacija i razdjeljena u ovisnosti o učestalosti konzumacije povrća. Utvrđeno je da je medijan koncentracija u skupini sa čestom konzumacijom niži (Slika 5.6.b.) od medijana grupe koja povremeno jede povrće. To se može objasniti s preklapanjem uzoraka koji povremeno konzumiraju povrće ali često konzumiraju ribu za koju je već utvrđeno da je izvor olova u hrani. To je dokazano vrlo niskim koncentracijama olova u ruralnoj kopnenoj sredini gdje je utvrđena razlika u ovisnosti o konzumaciji povrća (Slika 5.6.c.).

Tablica 5.6. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije olova u mekoniju u odnosu na konzumaciju povrća i žitarica.

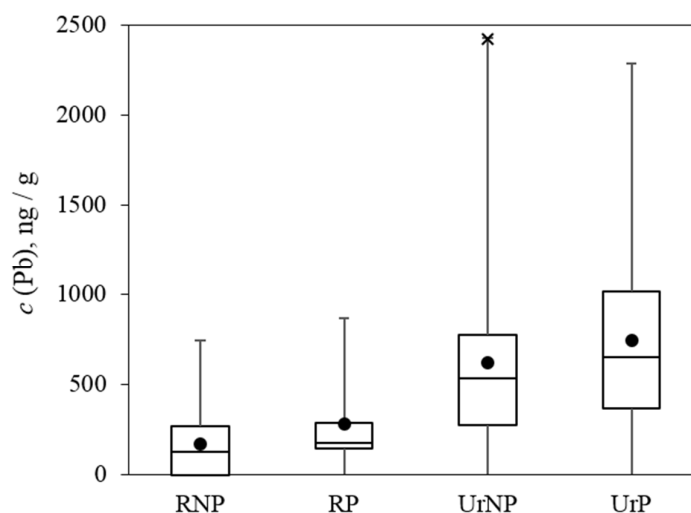
	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci konzumacija povrća povremeno	40	544,32	560,67	411,32	<GD-2423,64	165,51-742,51
svi uzorci konzumacija povrća često	111	520,45	464,43	400,09	<GD-2285,78	168,54-708,82
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija povrća povremeno	14	238,69	287,64	132,09	<GD-743,95	<GD-478,74
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija povrća često	29	186,95	195,74	154,69	<GD -865,82	<GD -269,95
uzorci s ruralne lokacije-kopno konzumacija povrća povremeno	9	111,81	184,56	< GD	<GD-558,94	<GD -177,66
uzorci s ruralne lokacije-kopno konzumacija povrća često	16	162,60	101,55	99,82	<GD -285,66	<GD -267,37
svi uzorci konzumacija žitarica povremeno	110	509,93	509,96	367,67	<GD-2423,64	<GD-723,37
svi uzorci konzumacija žitarica često	41	571,98	434,21	499,15	<GD-1727,45	<GD-754,07
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija žitarica povremeno	33	186,45	222,29	141,09	<GD-743,95	<GD-273,29
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija žitarica često	8	282,35	275,51	251,50	<GD -865,82	<GD -313,51

Konzumacija žitarica, posebno riže može biti značajan izvor bioakumulacije metala¹²³. Većina ispitanica, njih 110 izjasnila se da rijetko konzumira žitarice. Međutim, pojam žitarice za potrebe ovog ispitivanja odnosio se na konzumaciju riže, rižinih pahuljica i slične proizvode, uz uobičajenu svakodnevnu konzumaciju kruha, tjestenina i sličnih vrsta hrane.

Analizom rezultata čitave grupe uočeno je da su srednja vrijednost i medijan u skupini s čestom konzumacijom nešto viši, što je također uočeno i u grupi s ruralne sredine. Međutim, utjecaj lokacije puno više izražen jer maksimalne vrijednosti i interkvartilni rasponi odgovaraju vrijednostima iz urbane sredine.

5.2.4. Analiza rezultata s obzirom na navike i obilježja majke

Duhanski dim može biti izvor bioakumulacije različitih metala, pa tako i olova, stoga su uzorci razvrstani u dvije grupe, s i bez navike pušenja, te prikazani na Slici 5.7.



Slika 5.7. Koncentracije olova u mekoniju u ovisnosti o navici pušenja.

R-NP-uzorci s ruralne lokacije-nepušač, R-P-uzorci s ruralne lokacije-pušač; U-NP-uzorci s urbane lokacije-nepušač, U-P-uzorci s urbane lokacije-pušač.

Obzirom na snažan utjecaj lokacije nužno je rezultate razvrstati na urbanu i ruralnu lokaciju, te se iz Slike 5.7. i izračunate statistike u Tablici 5.7. može uočiti značajno veća koncentracija olova kod pušača pogotovo u ruralnoj sredini. Naime, utjecaj lokacije u urbanoj sredini je značajno veći, te maskira utjecaj pušenja na koncentraciju olova.

Tablica 5.7. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije olova u mekoniju u ovisnosti o navici pušenja.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>C_{min} – C_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci <i>nepušači</i>	114	502,60	473,07	390,95	<GD-2423,64	168,52-689,02
svi uzorci <i>pušači</i>	37	601,27	538,56	532,76	<GD-2285,78	218,50-805,75
uzorci s ruralnih lokacija <i>nepušači</i>	30	171,20	201,90	127,44	<GD-743,95	<GD-269,09
uzorci s ruralnih lokacija <i>pušači</i>	13	279,03	271,73	177,66	<GD-865,82	142,70-285,66
uzorci s urbanih lokacija <i>nepušači</i>	84	620,95	486,39	531,22	<GD-2423,64	273,82–774,34
uzorci s urbanih lokacija <i>pušači</i>	25	775,82	570,07	649,53	<GD-2285,678	366,02-1016,21

5.2.5. Primjena umjetne neuronske mreže za procjenu utjecaja varijabli na bioakumulaciju olova

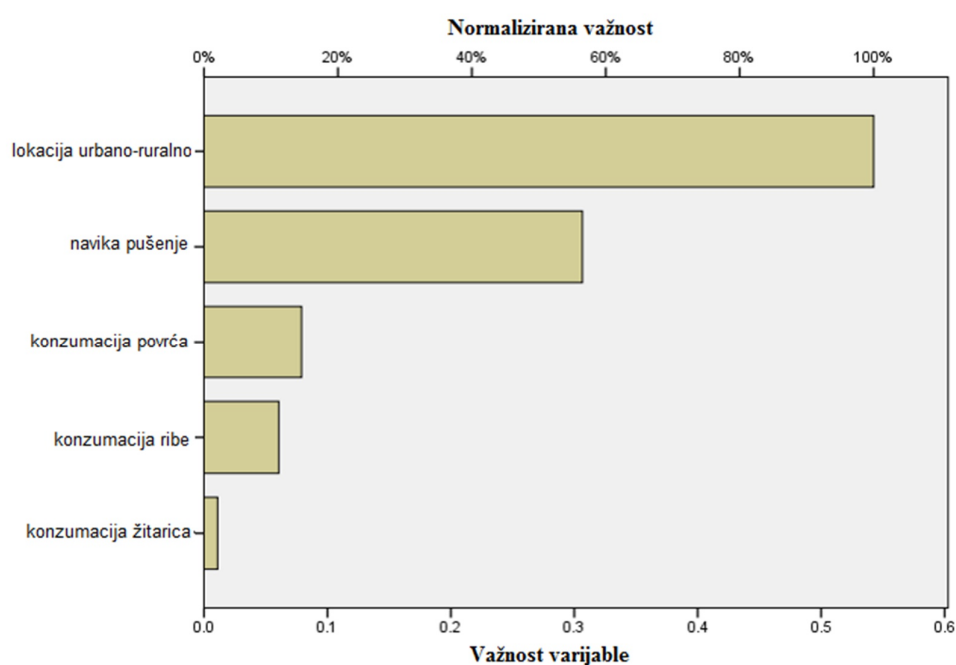
Kako bi potvrdili utjecaj varijabli na bioakumulaciju olova utvrđen deskriptivnom statističkom analizom provedena je analiza utjecaja varijabli korištenjem umjetnih neuronskih mreža. Pri tome je od ukupnog broja rezultata dvije trećine rezultata, 94 rezultata koncentracije olova korišteno za treniranje mreže, dok je 56 korišteno za testiranje. Rezultati postupka treniranja i testiranja mreže prikazani su u Prilogu 8.2., a dobiveni algoritam za umjetnu neuronsku mrežu za olovo na Slici 5.8.



Slika 5.8. Algoritam umjetne neuronske mreže za olovo.

Tablica 8. Važnost utjecaja varijable na koncentraciju olova.

Varijabla	Važnost varijable	Normalizirana važnost, %
lokacija (ruralno-urbano)	54,3	100,0
navika pušenja	30,7	56,5
konzumacija povrća	7,9	14,6
konzumacija ribe	6,1	11,2
konzumacija žitarica	1,1	2,0

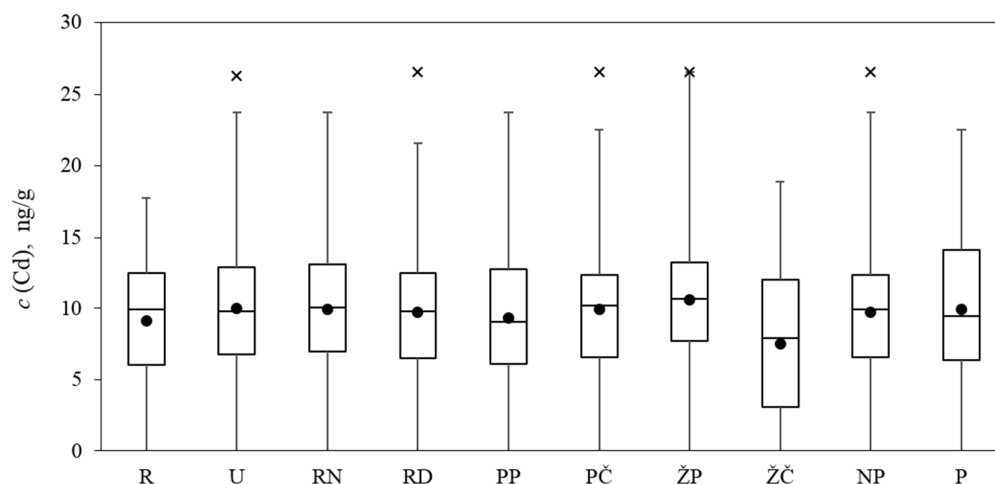


Slika 5.9. Normalizirane važnosti ulaznih varijabli za model olovo.

Rezultat primjene neuronskih mreža je klasifikacija utjecaja pojedine varijable na bioakumulaciju olova, te je prikazana u Tablici 5.8. i na Slici 5.9.. Varijabla sa najsnažnijim utjecajem je lokacija (54,3%), a zatim pušenje (30,7%). Konzumacija povrća, ribe i žitarica doprinose u znatno manjoj mjeri. Rezultati se podudaraju s prethodnom analizom eksperimentalnih rezultata.

5.3. Analiza rezultata koncentracija kadmija u uzorcima mekonija

Rezultati koncentracije kadmija u uzorcima mekonija u ovisnosti o svim praćenim varijablama prikazani su na Slici 5.10. kao srednja vrijednost (•), maksimum (⌈); minimum (⌋), interkvartilni raspon (*IQR*) s medijanom (□) i ekstremne vrijednosti (x).



Slika 5.10. Koncentracije kadmija u mekoniju u ovisnosti o praćenim varijablama.

R-ruralno, U-urbano, RN-ne konzumira ribu, RD-konzumira ribu; PP-povremeno konzumira povrće, PČ-često konzumira povrće, ŽP-povremeno konzumira žitarice, ŽČ-često konzumira žitarice, NP-nepušač, P-pušač.

Statistička obrada rezultata koncentracija kadmija u ovisnosti o promatranim varijablama prikazana je u Tablici 5.9. Iz prikazanih rezultata može se uočiti izrazito ujednačena srednja koncentracija za sve ispitivane varijable kao i maksimalne izmjerene vrijednosti. Među svim statističkim podacima mogu se uočiti nešto niže maksimalne vrijednosti u ruralnim lokacijama.

Tablica 5.9. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije kadmija u mekoniju za sve promatrane varijable.

		<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
			ng/g				
svi uzorci		150	9,76	5,20	9,91	<GD -26,58	6,58 -12,72
uzorci s ruralne okacije		43	9,11	4,75	9,91	<GD-17,80	6,04 -12,54
uzorci s urbane okacije		107	10,02	5,35	10,16	<GD-26,58	7,02 -12,95
konzumacija ribe	<i>ne</i>	42	9,91	5,59	10,03	<GD-23,75	6,94-13,12
	<i>da</i>	108	9,70	5,07	9,86	<GD-26,58	6,54 -12,59
konzumacija povrća	<i>povremeno</i>	39	9,34	5,59	9,08	<GD-23,75	6,12-12,83
	<i>često</i>	111	9,91	5,08	10,25	<GD-26,58	6,66-12,56
konzumacija žitarica	<i>povremeno</i>	109	10,61	5,00	10,65	<GD-26,58	7,69-13,30
	<i>često</i>	41	7,50	5,10	7,91	<GD-18,88	3,09-12,00
pušenje	<i>ne</i>	114	9,71	4,98	9,95	<GD-26,58	6,58-12,50
	<i>da</i>	36	9,90	5,93	9,47	<GD-22,54	6,36-14,17

Primjenom Spearmanovog koeficijenta korelacije nisu utvrđene korelacije između koncentracija kadmija i pojedine varijable na razini čitave grupe, vjerovatno zbog vrlo malih razlika među grupama. Obzirom da postoji mogućnost preklapanja utjecaja svaka od varijabli bila je pojedinačno istražena.

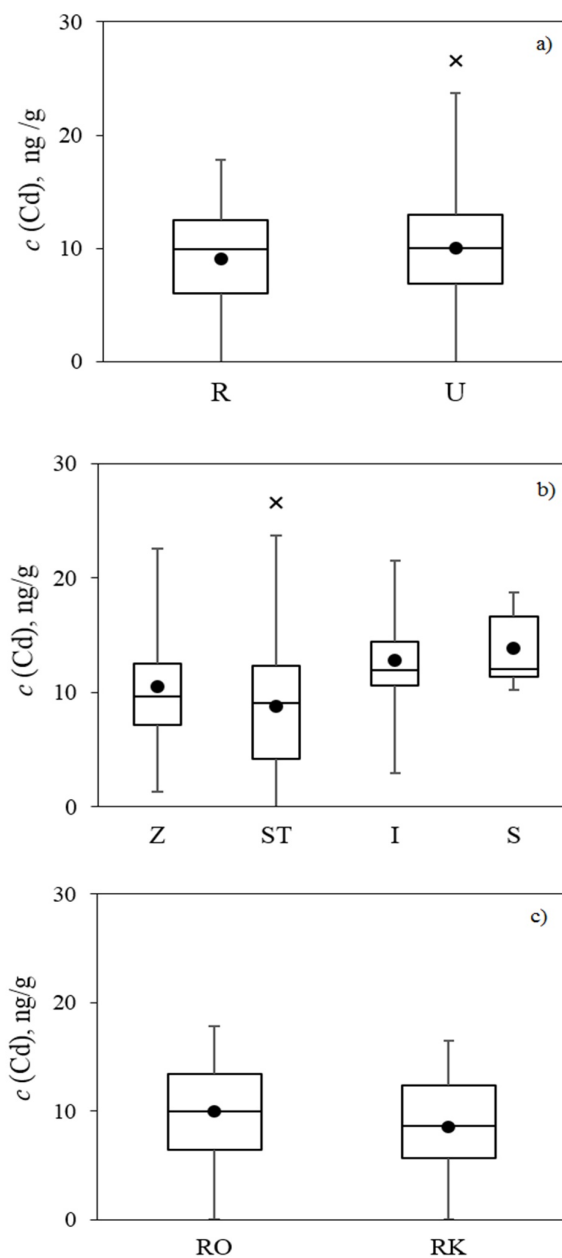
Tablica 5.10. Statistička korelacija koncentracije kadmija u odnosu na promatrane varijable.

	Ruralno/ urbano	Konzumacija ribe	Konzumacija povrća	Konzumacija žitarica	Pušenje
Spearmanov koeficijent korelacije, <i>r</i>	0,082	0,000	0,043	-0,261*	-0,010
<i>p</i>	0,320	0,997	0,603	0,001	0,905

* Statistička značajnost ($p < 0,01$)

5.3.1. Analiza koncentracija kadmija s obzirom na lokaciju

Na Slici 5.11. i u Tablici 5.11. prikazana je raspodjela koncentracija kadmija s obzirom na mjesto stanovanja majke.



Slika 5.11. Koncentracije kadmija u mekoniju u ovisnosti o lokaciji.

a) cijela grupa (R-ruralno; U-urbano), b) uzorci s urbane lokacije (Z-manja mjesta zapadno od Splita, ST-grad Split, I-manja mjesta istočno od Splita, S-manja mjesta sjeverno od Splita), c) uzorci s ruralne lokacije (RO-obalna mjesta i otoci; RK-kopno).

Promatrajući podjelu ruralno – urbano uočava se da su srednja vrijednost, medijan i maksimalne koncentracije više za urbanu lokaciju u odnosu na ruralnu. Podjela rezultata unutar urbane lokacije (Slika 5.11.b.) pokazuje više vrijednosti na lokacijama sjeverno i istočno od grada Splita što se može pripisati lokalnim izvorima onečišćenja. Naime, u uzorcima sa tih područja na ovoj lokaciji su dobivene su najviše srednje vrijednosti, najviši interkvartilni raspon i raspon koncentracija je pomaknut ka najvišim vrijednostima.

Tablica 5.11. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije kadmija u mekoniju obzirom na lokaciju.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
uzorci s ruralne lokacije	43	9,11	4,75	9,91	<GD-17,80	6,04-12,54
uzorci s urbane lokacije	107	10,02	5,35	10,16	<GD-26,58	7,02-12,95
manja mjesta zapadno od Splita	32	10,47	4,71	9,65	1,29-22,54	7,19-12,48
Split	56	8,81	5,65	9,07	<GD-26,58	4,57-12,37
manja mjesta istočno od Splita	13	12,77	4,83	11,92	2,95-21,56	10,64-14,39
manja mjesta sjeverno od Splita	6	13,83	3,70	12,02	10,25-18,79	11,38-16,68
ruralne lokacije-kopno	26	8,52	4,77	8,60	<GD-16,44	5,70-12,33
ruralne lokacije-otoci/obala	17	10,00	4,87	9,97	<GD-17,80	6,40-13,39

Prateći raspodjelu unutar ruralne lokacije (Slika 5.11.c.) također je moguće uočiti ujednačenost koncentracija, uz nešto viši medijan koncentracija i interkvartilni raspon u uzorcima s otočnih obalnih lokacija, što se može objasniti prisutnošću kadmija u atmosferi u obliku finih lebdećih čestica i aerosola koje imaju duže vrijeme zadržavanja u zraku³³.

Na taj način se kadmij zračnim strujanjima, posebno utjecajem bure, prenosi na veće udaljenosti što potvrđuju i relativno male razlike u koncentracijama kadmija između urbanih i otočnih lokacija.

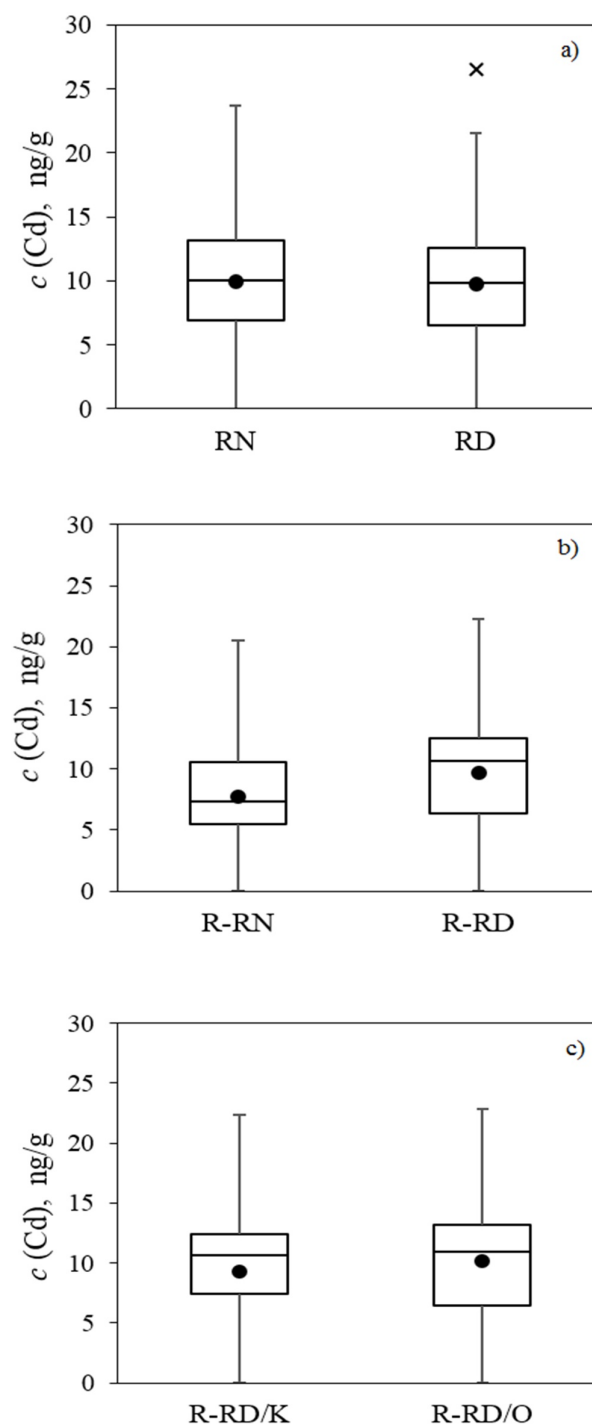
5.3.2. Analiza koncentracija kadmija u ovisnosti o konzumaciji ribe

Kako bi utvrdili utjecaj konzumacije ribe na sadržaj kadmija u uzorcima, rezultati su podijeljeni u ovisnosti o konzumaciji ribe i lokaciji stanovanja i prikazani u Tablici 5.12. i Slici 5.12. Iz dobivenih rezultata uočava se mala razlika u koncentracijama kadmija u ovisnosti o konzumaciji ribe. Kako bi isključili utjecaj urbane lokacije, za koju su dokazane povišene vrijednosti, napravljeno je grupiranje uzoraka s ruralne lokacije i to na kopnenu i priobalnu grupu.

Tablica 5.12. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije kadmija u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji ribe.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci ne konzumiraju ribu	42	9,91	5,99	10,03	<GD-23,75	6,94-13,12
svi uzorci konzumiraju ribu	108	9,70	5,07	9,86	<GD-26,58	6,54-12,59
uzorci s ruralne lokacije ne konzumiraju ribu	12	7,73	4,80	7,32	<GD-16,44	5,48-10,57
uzorci s ruralne lokacije konzumiraju ribu	31	9,72	4,85	10,62	<GD-17,80	6,41-12,54
uzorci s ruralne lokacije konzumiraju ribu kopno	13	9,32	5,26	10,61	<GD-16,44	7,47-12,41
uzorci s ruralne lokacije konzumiraju ribu otoci i obala	18	10,12	4,75	10,96	<GD-17,80	6,41-13,18

Međutim, dobivena deskriptivna statistika u Tablici 5.12. također nije pokazala značajne razlike u okviru ruralne lokacije u ovisnosti o konzumaciji ribe, što se opet može opisati ujednačenom distribucijom kadmija u okolišu, te se može zaključiti da konzumacija ribe ne utječe na sadržaj kadmija i da je prisutan kadmij posljedica ujednačene raspodjele iz različitih izvora.



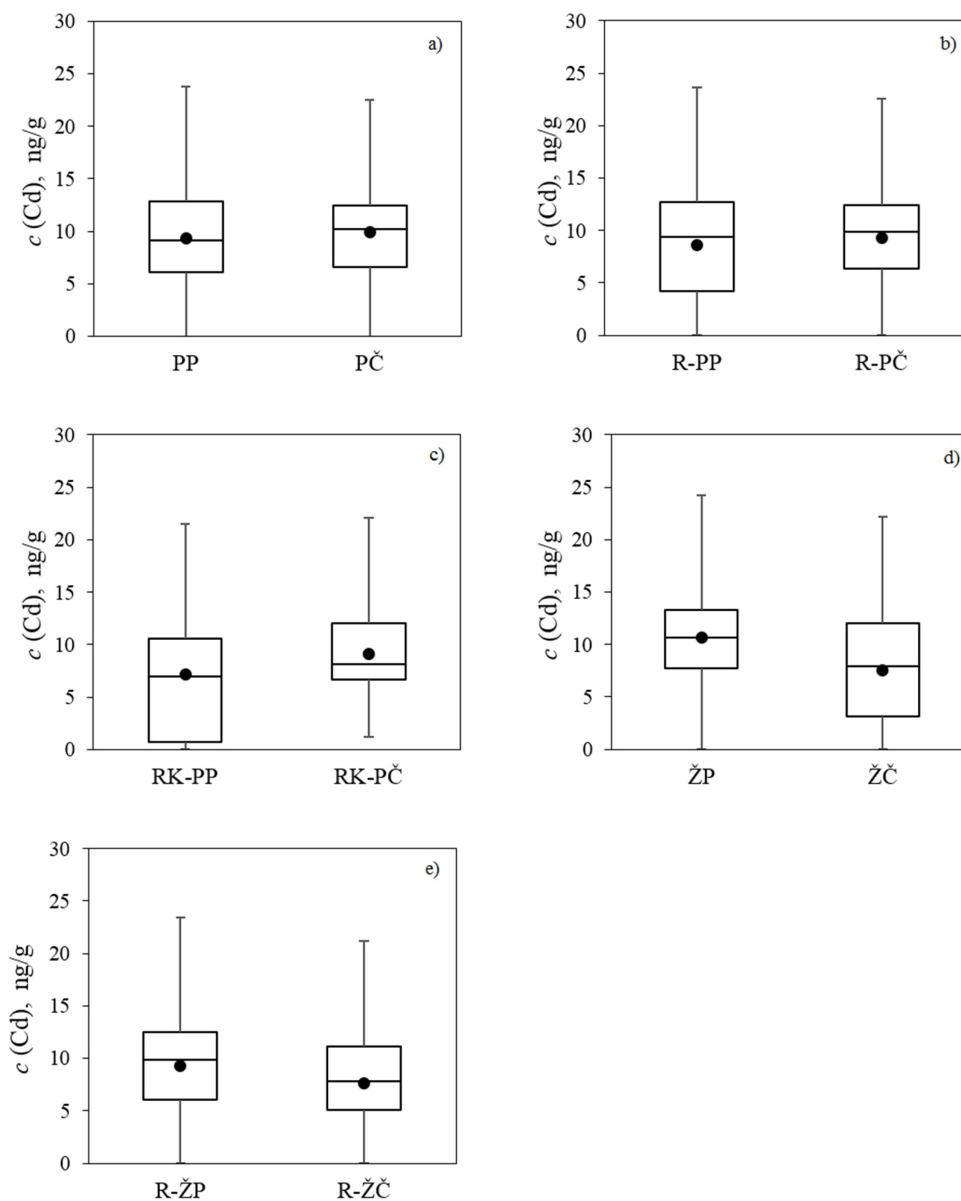
Slika 5.12. Koncentracije kadmija u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji ribe. a) cijela grupa (RN-ne konzumira ribu, RD-konzumira ribu); b) uzorci s ruralne lokacije (R-RN-ne konzumira ribu, R-RD-ne konzumira ribu); c) uzorci s ruralne lokacije (R-RD/K-konzumira ribu-kopno, R-RD/O-konzumira ribu-otoci).

Međutim, izdvajanjem ruralne skupine i podjelom uzoraka u ovisnosti da li majka jede ribu ili ne, uočavaju se razlike u dobivenim rezultatima. Srednja vrijednost i medijan koncentracija u ruralnoj skupini koja jede ribu su viši u odnosu na skupinu u kojoj majka ne konzumira ribu.

Daljnja podjela uzoraka iz ruralne skupine na lokacije kopno i otoci/obala pokazala je promjene i u odnosu na tu varijablu. Naime, svi parametri deskriptivne statistike (srednja vrijednost, medijan, rasponi i *IQR*) su viši u skupini uzoraka u kojoj majka jede ribu, a živi na otoku/priobalju. Prema podacima iz upitnika utvrđeno je da majke s otočnih lokacija konzumiraju dvostruko više ribe od ispitanica s kopnenih ruralnih područja. Moguće je zaključiti da konzumacija morske ribe ima određeni doprinos bioakumulaciji kadmija.

5.3.3. Analiza koncentracija kadmija u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica

Budući povrće može biti značajan izvor kadmija, pogotovo što je za neke biljne vrste, kao što su špinat, blitva, mrkva dokazano da imaju visok kapacitet bioakumulacije kadmija¹³⁰⁻¹³². Dobiveni rezultati koncentracija kadmija su analizirane u ovisnosti o učestalosti konzumacije povrća i žitarica, za različite ispitivanje lokacije, a rezultati su prikazani na Slici 5.13 i Tablici 5.13. Iz grafičkog prikaza i izračunatih deskriptivnih statističkih parametara može se zaključiti da konzumacija povrća uzrokuje nešto više koncentracije kadmija u uzorcima. Među svim izračunatim podacima izdvaja se velika razlika u rezultatima s kopnene ruralne lokacije gdje česta konzumacija povrća daje oko 50% veći rezultat u odnosu na povremenu. Kod istih varijabli interkvartilni rasponi pomaknuti su prema višim vrijednostima.



Slika 5.13. Koncentracije kadmija u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica.

a) cijela grupa (PP-povrće povremeno, PČ-povrće često); b) uzorci iz ruralne grupe (R-PP-povrće povremeno, R-PČ-povrće često); c) uzorci iz ruralne grupe na kopnu (RK-PP-povrće povremeno, RK-PČ-povrće često); d) konzumacija žitarica cijela grupa (ŽP-žitarice povremeno, ŽČ-žitarice često); e) konzumacija žitarica ruralna grupa (R-ŽP-žitarice povremeno, R-ŽČ-žitarice često).

Tablica 5.13. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije kadmija u mekoniju u odnosu na konzumaciju povrća i žitarica.

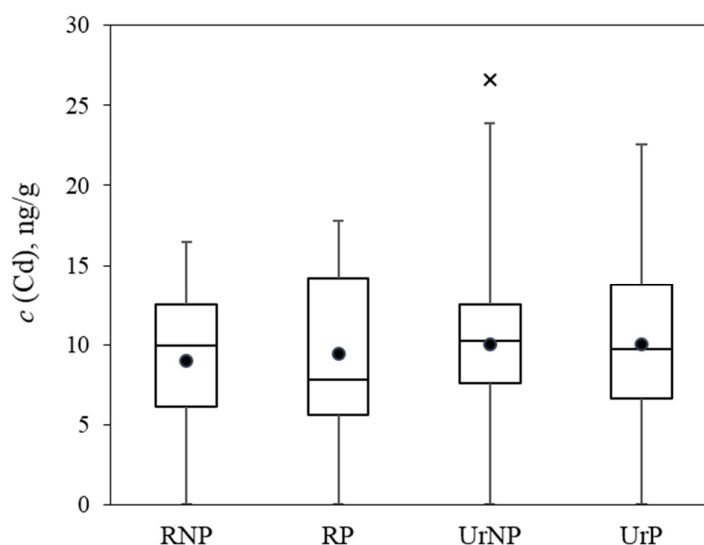
	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci konzumacija povrća povremeno	39	9,34	5,59	9,08	<GD-23,75	6,12-12,83
svi uzorci konzumacija povrća često	111	9,91	5,08	10,25	<GD-26,58	6,66-12,54
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija povrća povremeno	14	8,64	5,91	9,40	<GD-17,80	<GD-12,68
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija povrća često	29	9,33	4,28	9,92	<GD -16,44	6,40 -12,41
uzorci s ruralne lokacije- kopno konzumacija povrća povremeno	9	6,42	5,49	7,00	<GD-13,94	0,70-10,57
uzorci s ruralne lokacije-kopno konzumacija povrća često	16	9,08	4,25	8,11	<GD -16,44	6,62-12,00
svi uzorci konzumacija žitarica povremeno	109	10,61	5,00	10,65	<GD-26,58	<GD-13,30
svi uzorci konzumacija žitarica često	41	7,50	5,10	7,91	<GD-18,88	<GD-12,00
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija žitarica povremeno	33	9,32	4,87	7,91	<GD-17,80	6,04-12,53
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija žitarica često	8	7,58	5,03	7,85	<GD-14,16	5,10-11,10

Ovi rezultati mogu se povezati sa prethodnom analizom utjecaja lokacije gdje su više koncentracije pronađene na područjima istočno i sjeverno od Splita. Analizom podataka iz upitnika utvrđeno je da 65% ispitanica sa tog područja često konzumira povrće, a većina njih iz vlastitog uzgoja.

Analizom dobivenih rezultata obzirom na konzumaciju žitarica nije utvrđen doprinos bioakumulaciji kadmija jer su u svim promatranim skupinama dobivene koncentracije kadmija bile obrnuto proporcionalne s učestalosti konzumacije.

5.3.4. Analiza koncentracija kadmija s obzirom na navike i obilježja majke

Kadmij je u duhanu vezan u organskoj tvari i stoga se lako mobilizira pri nižim temperaturama izgaranja. Stoga pušenje može značajno doprinositi unosu kadmija u organizam¹³³. Rezultati su u ovisnosti o navikama majke razvrstani u skupine: pušača i nepušača i u ovisnosti o lokaciji prikazani na Slici 5.14. i u Tablici 5.14.



Slika 5.14. Koncentracije kadmija u mekoniju u ovisnosti o navici pušenja.

R-NP-uzorci s ruralne lokacije-nepušač; R-P-uzorci s ruralne lokacije pušač; U-NP-uzorci s urbane lokacije-nepušač; U-P-uzorci s urbane lokacije-pušač.

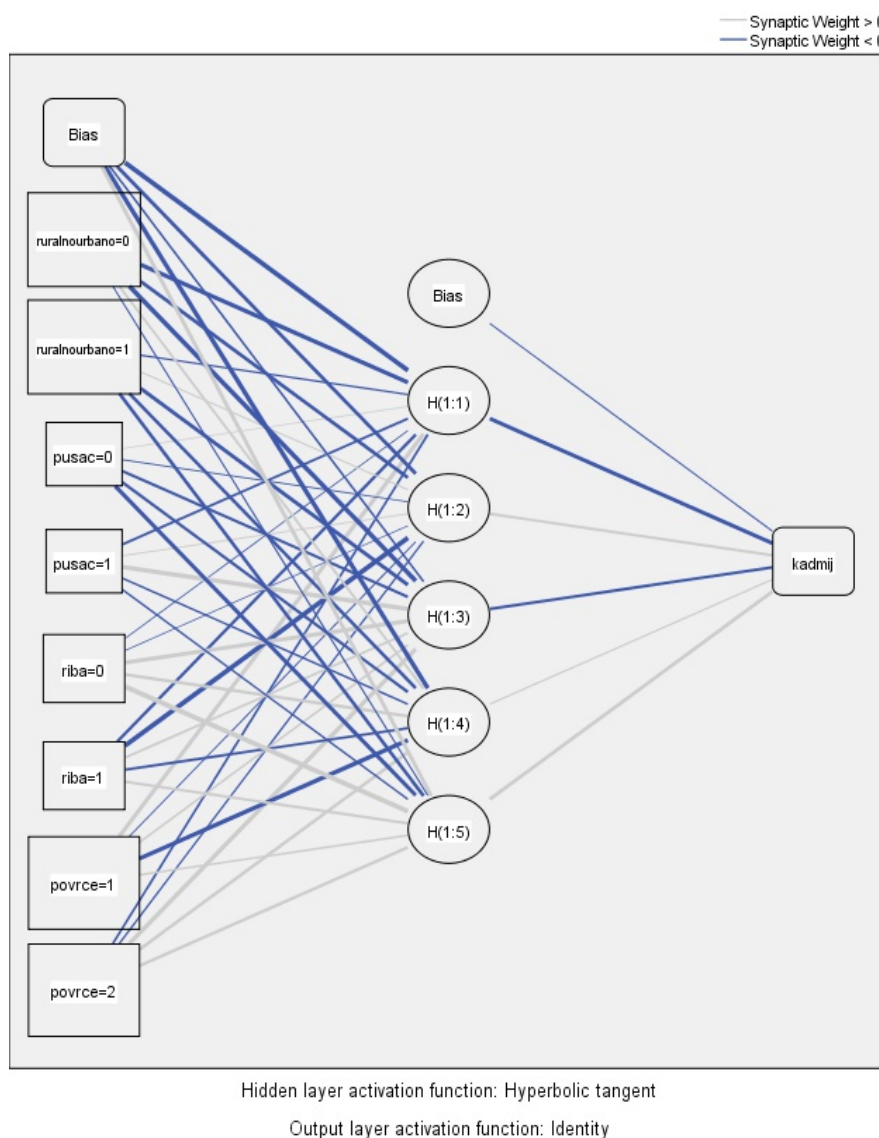
Tablica 5.14. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije olova u mekoniju u ovisnosti o navici pušenja.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
svi uzorci <i>nepušači</i>	114	9,71	4,98	9,95	<GD – 26,58	6,58 – 12,50
svi uzorci <i>pušači</i>	36	9,90	5,93	9,47	<GD – 22,54	6,36 – 14,17
uzorci s ruralnih lokacija <i>nepušači</i>	30	8,96	4,40	12,50	<GD – 16,43	6,13 – 12,50
uzorci s ruralnih lokacija <i>pušači</i>	13	9,45	5,83	7,79	<GD – 17,80	5,61 – 14,16
uzorci s urbanih lokacija <i>nepušači</i>	84	9,98	5,20	10,21	<GD – 26,58	7,60 – 12,95
uzorci s urbanih lokacija <i>pušači</i>	23	10,16	6,10	9,71	<GD – 22,54	6,66- 13,75

Iz dobivenih rezultata može se uočiti povećana koncentracija u skupini pušača u obje ispitivane lokacije gdje su interkvartilni rasponi pomaknuti prema višim vrijednostima. Iz analize rezultata moguće je zaključiti da pušenje pridonosi bioakumulaciji kadmija, ali u manjoj mjeri od ostalih analiziranih varijabli.

5.3.5. Primjena umjetne neuronske mreže za procjenu utjecaja varijabli na bioakumulaciju kadmija

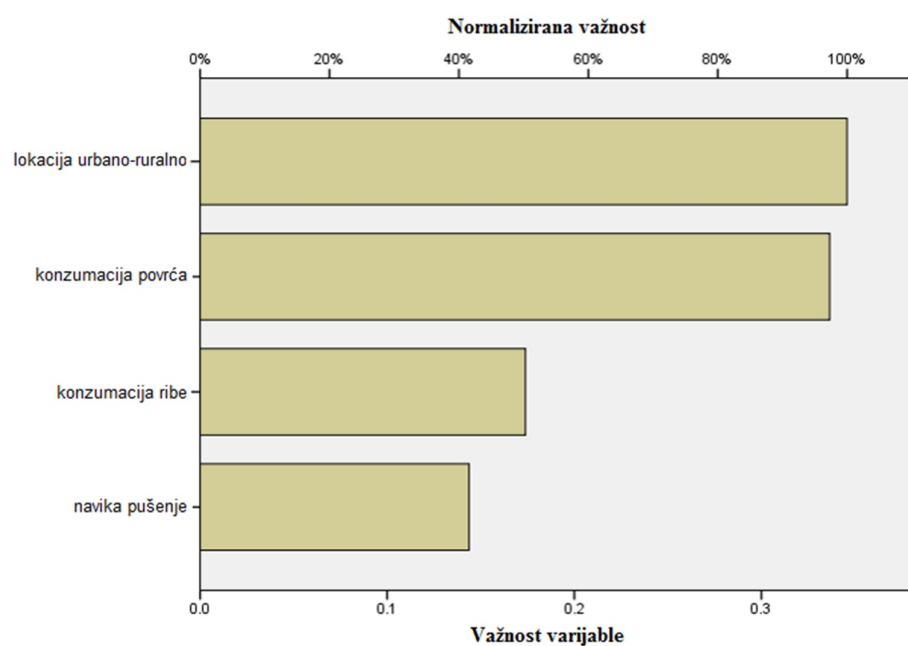
Kako bi potvrdili utjecaj varijabli na bioakumulaciju kadmija utvrđen deskriptivnom statističkom analizom provedena je analiza utjecaja varijabli korištenjem umjetnih neuronskih mreža. Pri tome je od ukupnog broja rezultata dvije trećine rezultata, 103 rezultata koncentracije kadmija korišteno za treniranje mreže, dok je 46 korišteno za testiranje. Rezultati postupka treniranja i testiranja mreže prikazani su u Prilogu 8.3., a dobiveni algoritam za umjetnu neuronsku mrežu za kadmij na Slici 5.15.



Slika. 5. 15. Algoritam umjetne neuronske mreže za kadmij.

Tablica. 5.15. Važnost utjecaja varijable na koncentraciju kadmija.

Varijabla	Važnost varijable	Normalizirana važnost, %
lokacija (ruralno-urbano)	34,6	100,0
konzumacija povrća	33,7	97,3
konzumacija ribe	17,4	50,3
navika pušenja	14,4	41,6

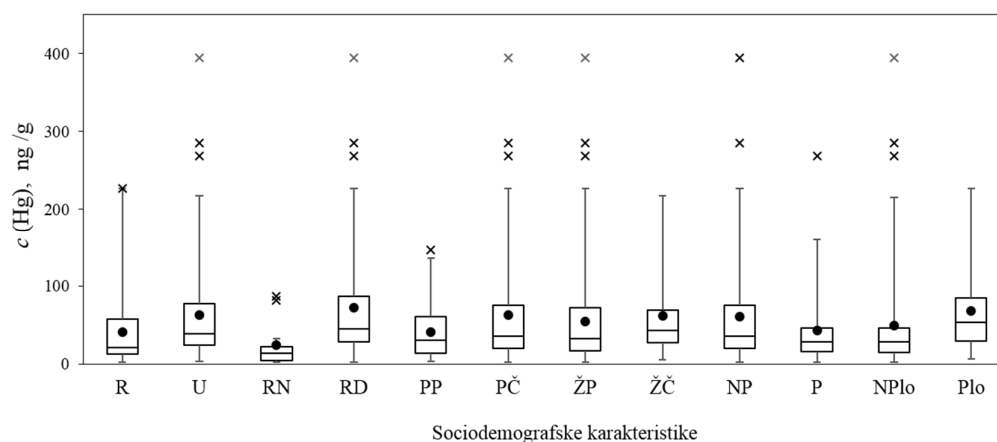


Slika. 5.16. Normalizirane važnosti ulaznih varijabli za model kadmij.

Korištenjem opisanog modela neuronske mreže dobivena je normalizirana važnost utjecaja pojedine varijable na koncentracije kadmija u uzorcima mekonija. Obzirom na utvrđenu ravnomjernu rasprostranjenost kadmija u okolišu, ali i dug poluživot u ljudskom organizmu čime je usporeno njegovo izlučivanje i procjena stvarnih koncentracija, utjecaj promatranih varijabli je podjednak. Ipak, varijable lokacija i konzumacija povrća imaju značajniji utjecaj od varijabli konzumacija ribe i pušenje.

5.4. Analiza rezultata koncentracija žive u uzorcima mekonija

Rezultati koncentracije žive u ovisnosti o svim promatranim varijablama prikazani su na Slici 5.17. kao srednja vrijednost (•), maksimum (T), minimum-(⊥), interkvartilni raspon (*IQR*) s medijanom (□) i ekstremne vrijednosti (x). U sva 182 analizirana uzorka identificirana je živa u koncentraciji iznad granice detekcije.



Slika 5.17. Koncentracije žive u mekoniju u ovisnosti o praćenim varijablama.

R-ruralno, U-urbano, RN-ne konzumira ribu, RD-konzumira ribu, PP-povremeno konzumira povrće, PČ-često konzumira povrće, ŽP-povremeno konzumira žitarice, ŽČ-često konzumira žitarice, NP-nepušač, P-pušač, NPlo-nema plombe, Plo-ima plombe.

Obradom rezultata izračunati su deskriptivni statistički parametri prikazani u Tablici 5.16. iz kojih je vidljivo da urbana lokacija i konzumacija ribe uzrokuju značajno veću bioakumulaciju žive. U tim grupama uzoraka su izmjerene i najveće koncentracije, a interkvartilni rasponu su također pomaknuti prema višim vrijednostima. Učestalost konzumacije povrća i žitarica i navika pušenja nema značajan utjecaj na sadržaj žive, dok postojanje amalgamskih plombi ipak pokazuje nešto više vrijednosti.

Tablica 5.16. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije žive u mekoniju za sve promatrane varijable.

			<i>n</i>	<i>c</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
				ng/g				
svi uzorci			182	56,29	58,79	35,60	2,26-394,69	18,94 -75,60
uzorci s ruralne lokacije			55	41,50	46,67	21,04	2,26-226,51	12,82-58,07
uzorci s urbane lokacije			127	62,69	62,41	40,05	4,01-394,69	24,535-78,88
konzumacija ribe	<i>ne</i>		60	24,57	18,72	20,42	2,26-87,03	11,33-32,00
	<i>da</i>		122	71,89	65,23	46,66	3,04-394,69	29,01-92,37
konzumacija povrća	<i>povremeno</i>		58	40,98	33,96	30,53	4,01-146,36	14,13-61,17
	<i>često</i>		124	63,45	66,25	37,99	2,26-394,69	21,94-77,89
konzumacija žitarica	<i>povremeno</i>		136	54,48	60,10	33,41	2,26-394,69	18,37-74,13
	<i>često</i>		46	61,64	55,00	42,98	5,75-216,95	27,86-69,56
pušenje	<i>ne</i>		134	61,01	62,31	36,61	2,26-394,69	20,09-77,41
	<i>da</i>		48	43,11	45,64	29,11	3,04-268,29	16,28-47,34
svi uzorci			105	49,73	62,51	29,3	2,26-394,69	15,9-56,43
amalgamske plombe			66	68,57	53,64	54,07	6,65-226,51	29,62-85,00

Korelacije među pojedinim varijablama određene su primjenom Spearmanovog koeficijenta korelacije i prikazane u Tablici 5.17.

Tablica 5.17. Korelacije koncentracije žive u odnosu na sociodemografske varijable.

	Ruralno /urbano	Konzumacija ribe	Konzumacija povrća	Konzumacija žitarica	Pušenje	Plombe
Spearmanov koeficijent korelacije, <i>r</i>	0,247*	0,485*	0,055	0,100	0,081	0,287*
<i>p</i>	0,001	0,000	0,137	0,155	0,279	0,000

* Statistička značajnost ($p < 0,01$)

Statistička značajna korelacija utvrđena je za koncentracije žive i varijable lokacija (ruralno/urbano), konzumacija ribe, te za amalgamske plombe. Za konzumaciju povrća, žitarica i pušenje nije dokazana statistički značajna korelacija, no s obzirom da postoji mogućnost preklapanja utjecaja svaka od varijabli bila je pojedinačno istražena.

5.4.1. Analiza koncentracija žive s obzirom na lokaciju

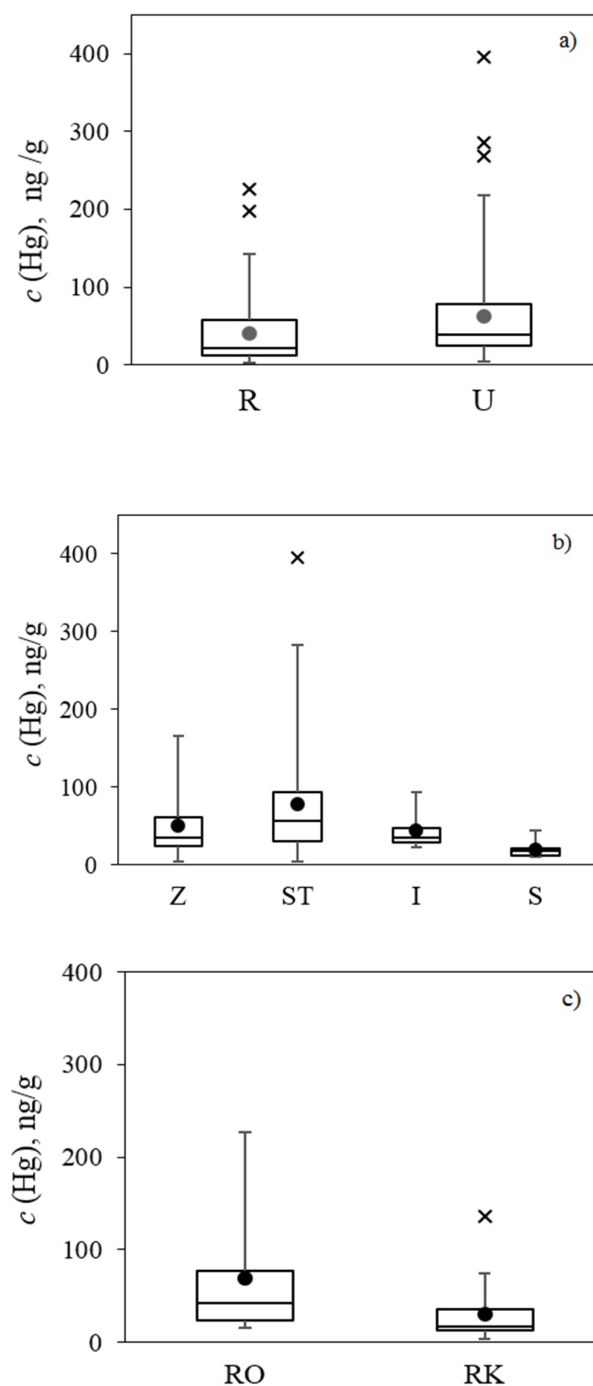
U ovisnosti o mjestu stanovanja majke rezultati su grupirani ruralnu i urbanu skupinu, gdje je urbana skupina analizirana u ovisnosti o geografskoj lokaciji, a ruralna podijeljena na priobalnu i otočnu odnosno kopnenu lokaciju (Tablica 5.18. i Slika 5.18). Iz rezultata se uočavaju značajno veće koncentracije žive u uzorcima s urbane lokacije, posebice u gradu Splitu i zapadno od Splita. Naime, najveći izvori emisija žive su izgaranje goriva u proizvodnji i distribuciji energije, te metaloprerađivačka i kemijska industrija, a upravo na lokaciji zapadno od Splita se nalazi se napuštena industrijska zona¹³⁴.

Tablica 5.18. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije žive u mekoniju obzirom na lokaciju.

	<i>N</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
uzorci s ruralne lokacije	55	41,50	46,67	21,04	2,26-226,51	12,82-58,07
uzorci s urbane lokacije	127	62,69	62,41	40,05	4,01-394,69	24,535-78,88
manja mjesta zapadno od Splita	37	50,07	41,85	34,95	4,01-159,52	24,91-61,04
Split	68	78,63	74,92	57,20	4,05-394,69	34,54-95,99
manja mjesta istočno od Splita	14	43,72	22,91	34,63	22,49-93,09	29,26-47,84
manja mjesta sjeverno od Splita	8	19,33	10,07	17,42	10,39-40,55	11,81-21,95
ruralne lokacije – kopno	34	28,00	29,43	16,82	2,26-135,74	9,33-35,61
ruralne lokacije otoci/obala	21	62,82	62,41	34,98	12,59-226,51	19,87-82,71

Deskriptivni statistički parametri izračunati u Tablici 5.18. su viši za uzorke s ruralnih obalnih područja u odnosu na ruralne kopnene lokacije (Slika 5.18.c).

Srednje vrijednosti, medijan koncentracija i interkvartilni raspon je gotovo dvostruko veći za ruralnu lokaciju na otočnim lokacijama i priobalju što ukazuje na utjecaj varijable koja je specifična isključivo za priobalje, a može se povezati s konzumacijom ribe.



Slika 5.18. Koncentracije žive u mekoniju u ovisnosti o lokaciji.

a) cijela grupa (R-ruralno; U-urbano); b) uzorci s urbane lokacije (Z-manja mjesta zapadno od Splita, ST-grad Split, I-manja mjesta istočno od Splita, S-manja mjesta sjeverno od Splita); c) uzorci s ruralne lokacije (RO-obalna mjesta i otoci, RK-kopno).

5.4.2. Analiza koncentracija žive u ovisnosti o konzumaciji ribe

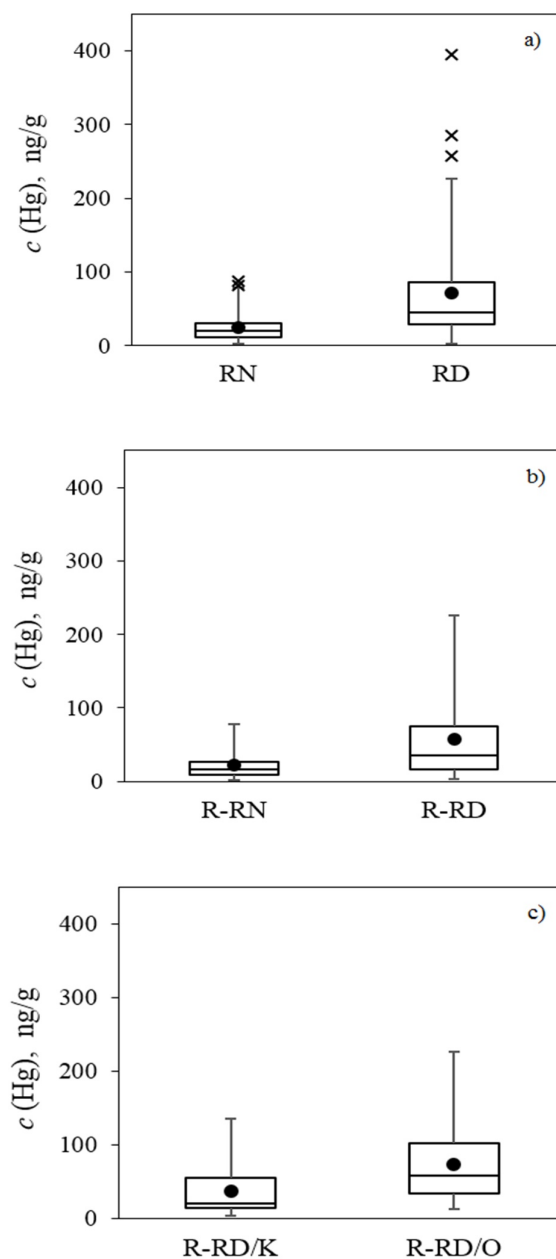
Eksperimentalni rezultati koncentracije žive u uzorcima su podijeljeni u ovisnosti o konzumaciji ribe za različite promatrane lokacije i prikazani u Tablici 5.19 i na Slici 5.19.

Tablica 5.19. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije žive u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji ribe.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci <i>ne konzumiraju ribu</i>	60	24,57	18,72	20,42	2,26-87,03	11,33-32,00
svi uzorci <i>konzumiraju ribu</i>	122	71,89	65,23	46,66	3,04-394,69	29,01-92,37
uzorci s ruralne lokacije <i>ne konzumiraju ribu</i>	24	24,69	19,33	16,71	2,26-78,46	9,05-26,66
uzorci s ruralne lokacije <i>konzumiraju ribu</i>	31	56,84	55,47	35,69	3,04-226,51	16,63-72,19
uzorci s ruralne lokacije <i>konzumiraju ribu kopno</i>	14	36,30	36,69	19,47	3,04-135,74	13,76-55,24
uzorci s ruralne lokacije <i>konzumiraju ribu otoci i obala</i>	17	73,75	63,27	57,73	12,59-226,51	33,41-101,23

Uspoređujući dobivene rezultate u ovisnosti o konzumaciji ribe uočava se 2,5 puta veći medijan, srednja vrijednost i interkvartilni raspon za grupu koja konzumira ribu. Kako bi se isključio utjecaj lokacije, izdvojeni su samo rezultati za uzorke s ruralnih područja i grupirani u ovisnosti o konzumaciji ribe (Slika 5.19.b). I ovdje je gotovo dvostruko veća vrijednost koncentracije žive dobivena za konzumaciju ribe. To upućuje na analizu rezultata koji se vezuju uz različite ruralne lokacije, kao što su ruralna kopnena i ruralna priobalna područja (Slika 5.19.c). Prema Tablici 5.19. izrazito visoke vrijednosti koncentracije žive su dobivene u uzorcima s ruralne priobalne i otočke lokacije što se može isključivo povezati sa konzumacijom ribe i plodova mora. Uzevši u obzir prehranbene navike, može se pretpostaviti da stanovništvo s obale i otoka uglavnom u prehrani koristi morsku ribu ulovljenu na tim područjima. Povećana koncentracija žive u morskom okolišu splitko-kaštelanskog bazena posljedica je industrijske aktivnosti (cementna, metaloprerađivačka industrija, kruta i tekuća goriva).

Međutim, najveći izvor žive je bila proizvodnja vinil-klorida u Kaštel Sućurcu gdje je tijekom rada pogona kloralkalne elektrolize u more ispušteno oko 200 000 t elementarne žive. Ova pretpostavka je u skladu s rezultatima do sada provedenih istraživanja o utjecaju prehrane bogate ribom na bioakumulaciju žive¹³⁵⁻¹³⁷.



Slika 5.19. Koncentracije žive u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji ribe. a) cijela grupa (RN-ne konzumira ribu, RD-konzumira ribu); b) uzorci s ruralne lokacije (R-RN-ne konzumira ribu, R-RD-konzumira ribu); c) uzorci s ruralne lokacije (R-RD/K-konzumira ribu-kopno, R-RD/O-konzumira ribu-otoci).

5.4.3. Analiza koncentracija žive u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica

Rezultati koncentracije žive su grupirani u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica i prema različitim lokacijama prikazani su u Tablici 5.20. i na Slici 5.20.

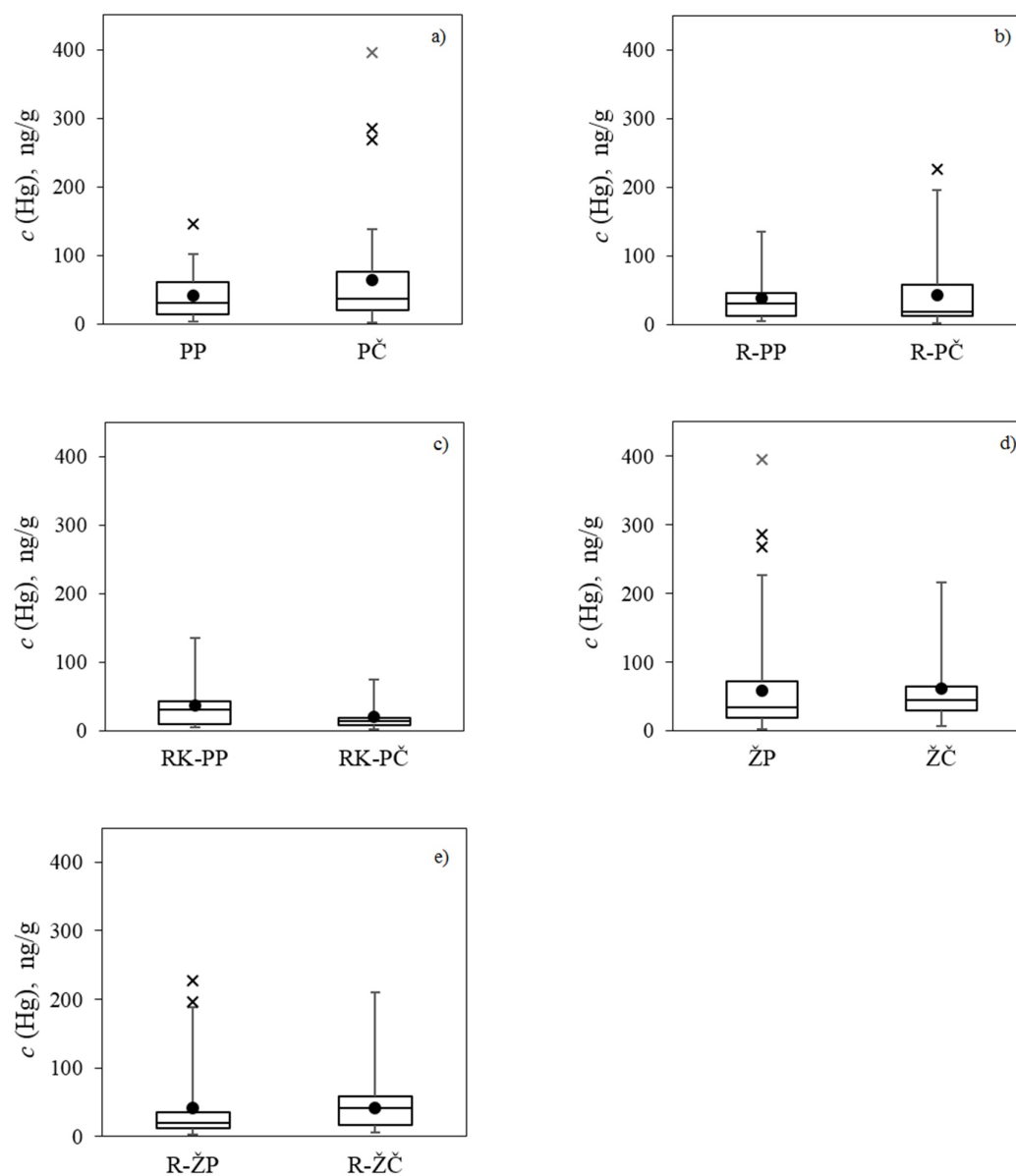
Tablica 5.20. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije kroma u mekoniju u odnosu na konzumaciju povrća i žitarica.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci <i>konzumacija povrća povremeno</i>	58	40,98	33,96	30,53	4,01-146,36	14,13-61,17
svi uzorci <i>konzumacija povrća često</i>	124	63,45	66,25	37,99	2,26-394,69	21,94-77,90
svi uzorci s ruralne lokacije <i>konzumacija povrća povremeno</i>	21	38,62	34,74	30,53	5,75-135,74	12,59-45,73
svi uzorci s ruralne lokacije <i>konzumacija povrća često</i>	34	43,28	53,15	19,47	3,04-226,51	13,54-58,24
uzorci s ruralne lokacije- kopno <i>konzumacija povrća povremeno</i>	14	37,78	36,52	31,12	5,75-135,74	9,83-13,55
uzorci s ruralne lokacije-kopno <i>konzumacija povrća često</i>	16	20,80	21,15	16,16	3,04-74,41	12,32-21,20
svi uzorci <i>konzumacija žitarica povremeno</i>	136	54,48	60,10	33,41	2,26-394,69	18,37-74,13
svi uzorci <i>konzumacija žitarica često</i>	46	61,64	55,05	42,98	5,75-216,95	27,86-69,56
svi uzorci s ruralne lokacije <i>konzumacija žitarica povremeno</i>	44	41,54	50,46	20,25	2,26-226,51	12,21-44,89
svi uzorci s ruralne lokacije <i>konzumacija žitarica često</i>	11	41,35	28,52	41,82	5,75-101,23	16,44-58,07

Ukoliko analiziramo ukupne rezultate stječe se dojam da konzumacija povrća utječe na sadržaj žive (Slika 5.20.a). Međutim, analizom rezultata s ruralne kopnene lokacije, u kojoj se eliminira utjecaj urbane lokacije i konzumacije ribe, dobiva se vrlo niska vrijednost za učestalu konzumaciju povrća (Slika 5.20.c) što dokazuje kako konzumacija povrća nije varijabla koja utječe na bioakumulaciju žive.

Promatrajući utjecaj konzumacije žitarica uočava se da je medijan koncentracije u grupi s ruralne lokacije koja često konzumira žitarice izrazito viši u odnosu na grupu sa povremenom konzumacijom. Prema rezultatima znanstvenih studija, žitarice, a posebno riža, mogu biti značajan izvor žive¹³⁸. Iz dobivenih rezultata možemo

zaključiti da konzumacija žitarica može doprinijeti sadržaju žive u organizmu, ali u znatno manjoj mjeri u odnosu na lokaciju i konzumaciju ribe.

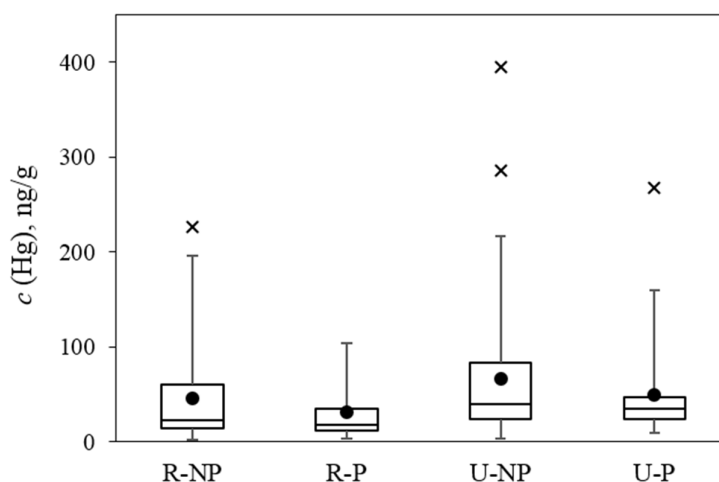


Slika 5.20. Koncentracije žive u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica.

a) cijela grupa (PP-povrće povremeno, PČ-povrće često); b) uzorci iz ruralne grupe (R-PP-povrće povremeno, R-PČ-povrće često); c) uzorci iz ruralne grupe na kopnu (RK-PP-povrće povremeno, RK-PČ-povrće često); d) konzumacija žitarica cijela grupa (ŽP-žitarice povremeno, ŽČ-žitarice često); e) konzumacija žitarica ruralna grupa (R-ŽP-žitarice povremeno, R-ŽČ-žitarice često).

5.4.4. Analiza koncentracija žive s obzirom na navike i obilježja majke

Na Slici 5.21. prikazana je analiza dobivenih rezultata obzirom na naviku pušenja uzimajući u obzir urbanu i ruralnu lokaciju. Moguće je zapaziti da su koncentracije u skupini pušača niže u odnosu na skupinu nepušača. To također potvrđuju i statistički rezultati izračunati u Tablici 5.21., te se može zaključiti da navika pušenja ne doprinosi bioakumulaciji žive u organizmu.



Slika 5.21. Koncentracije žive u mekoniju u ovisnosti o navici pušenja.

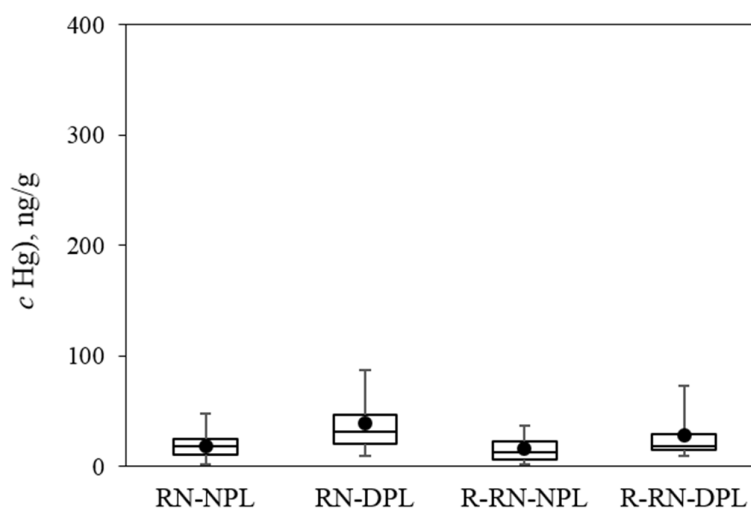
R-NP-uzorci s ruralne lokacije-nepušač; R-P-uzorci s ruralne lokacije pušač; U-NP-uzorci s urbane lokacije-nepušač; U-P- uzorci s urbane lokacije-pušač.

Tablica 5.21. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije žive u mekoniju u ovisnosti o navici pušenja.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci nepušači	134	61,01	62,31	36,61	2,26 -394,69	20,09 – 77,41
svi uzorci pušači	48	43,11	45,64	29,11	3,04 – 268,29	16,28 – 47,34
uzorci s ruralnih lokacija nepušači	37	46,50	52,23	24,12	2,26 – 226,51	15,00 – 65,27
uzorci s ruralnih lokacija pušači	18	31,23	31,23	18,64	3,04 – 103,78	11,77 – 35,38
uzorci s urbanih lokacija nepušači	97	66,55	65,14	40,55	4,01 -394,69	24,91 – 87,03
uzorci s urbanih lokacija pušači	30	50,23	51,62	36,66	9,84 – 268,29	24,67 – 55,44

Procjenjuje se da *amalgamske plombe* mogu biti značajan izvor bioakumulacije budući da se u organizam otpusti 3-17 $\mu\text{g}/\text{dan}$ elementarne žive, u ovisnosti o broju amalgamskih plombi¹³⁸⁻¹⁴⁰. Amalgamske plombe su punila za zube, izrađena od smjese žive, srebra, kositra, bakra i cinka u tragovima, pri čemu je sadržaj žive oko 50%. Iako je živa vezana u amalgam, manje količine elementarne žive se konstantno otpuštaju sa površina zubi zbog korozije ili trenja uslijed žvakanja hrane.

Za procjenu doprinosa amalgamskih plombi izdvojeni su samo uzorci iz skupine koja ne konzumira ribu i prikazani na Slici 5.22. i statistički obrađeni u Tablici 5.22.



Slika 5.22. Koncentracije žive u mekoniju u ovisnosti o plombama. RN-NPL-cijela grupa /ne konzumiraju ribu/nemaju plombe; RN-DPL-cijela grupa /ne konzumiraju ribu/imaju plombe; R-RN-NPL-ruralna grupa /ne konzumiraju ribu/nemaju plombe; R-RN-DPL-ruralna grupa /ne konzumiraju ribu/imaju plombe.

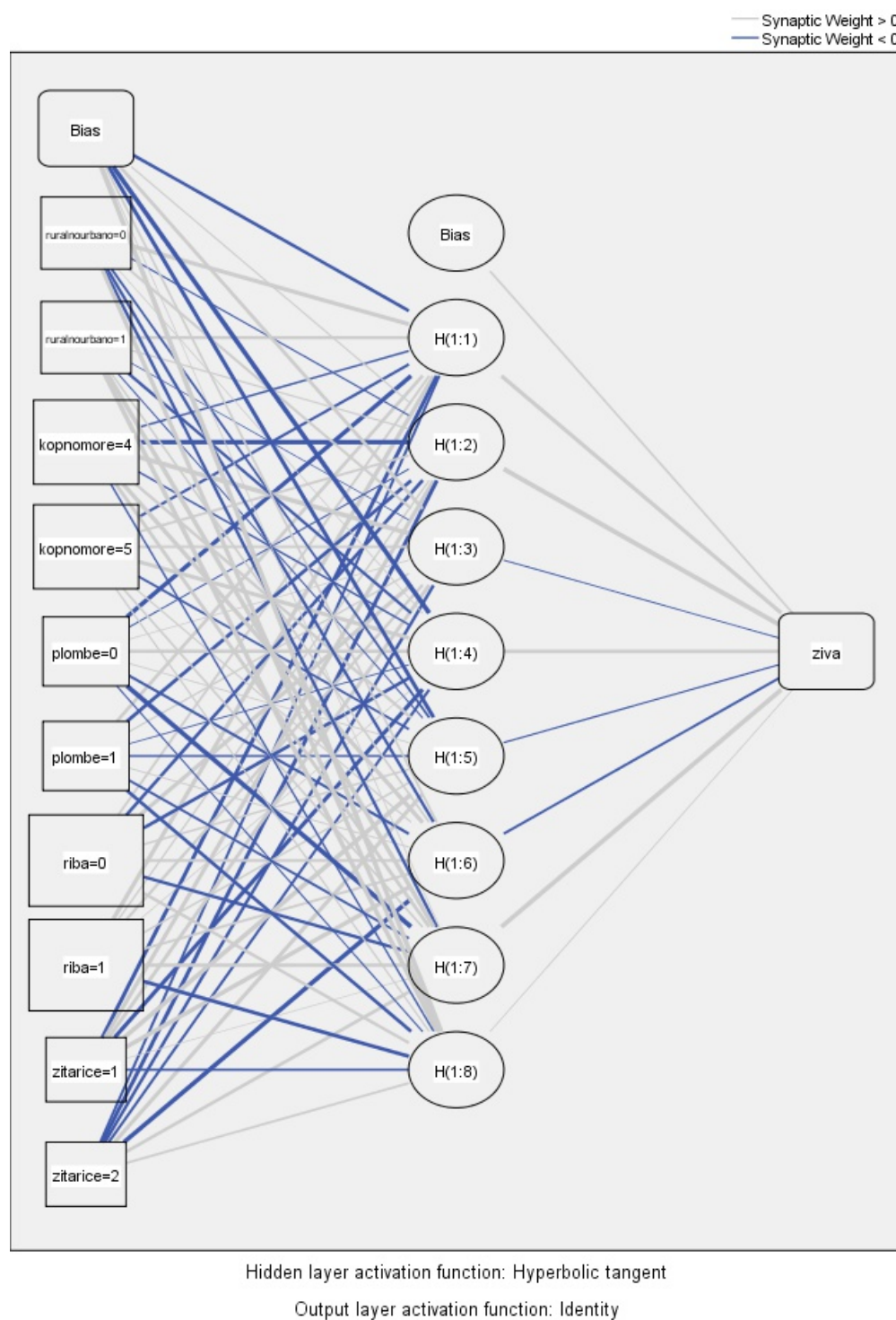
Iz dobivenih rezultata može se uočiti da postojanje amalgamskih plombi utječe na koncentraciju žive u organizmu, a taj je utjecaj izraženiji kod analize svih ispitivanih uzoraka (koji ne konzumiraju ribu) jer se preklapa s utjecajem urbane lokacije.

Tablica 5.22. Koncentracije žive u mekoniju (ng/g), s obzirom na amalgamske plombe.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci <i>ne konzumiraju ribu/ nemaju plombe</i>	41	18,63	10,92	18,62	2,26 – 47,84	10,41 – 24,91
svi uzorci <i>ne konzumiraju ribu /imaju plombe</i>	17	38,57	25,92	31,70	9,33 – 87,03	20,79 – 47,17
ruralna lokacija <i>ne konzumiraju ribu/nemaju plombe</i>	17	16,22	10,93	12,33	2,26 – 37,00	6,66 – 23,18
ruralna lokacija <i>ne konzumiraju ribu/imaju plombe</i>	7	27,73	23,37	15,36	9,33 – 72,91	15,36 – 29,04

5.4.5. Primjena umjetne neuronske mreže za procjenu utjecaja varijabli na bioakumulaciju žive.

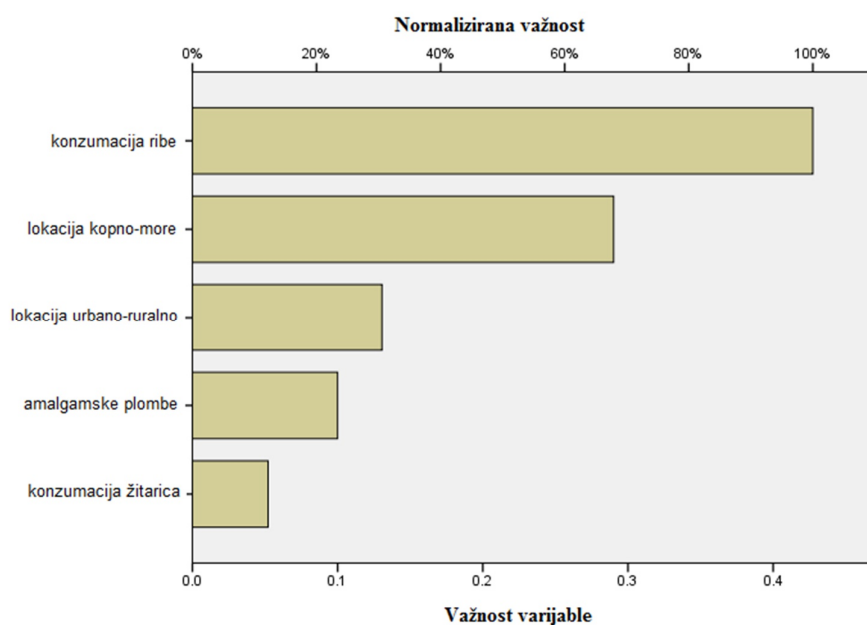
Kako bi potvrdili utjecaj varijabli na bioakumulaciju žive utvrđen deskriptivnom statističkom analizom provedena je analiza utjecaja varijabli korištenjem umjetnih neuronskih mreža. Pri tome je od ukupnog broja rezultata dvije trećine rezultata, 108 rezultata koncentracije žive korišteno za treniranje mreže, dok je 63 korišteno za testiranje. Rezultati postupka treniranja i testiranja mreže prikazani su u Prilogu 8.4., a dobiveni algoritam za umjetnu neuronsku mrežu za živu na Slici 5.23.



Slika 5.23. Algoritam umjetne neuronske mreže za živu.

Tablica 5.23. Važnost utjecaja varijable na koncentraciju žive

Varijabla	Važnost varijable	Normalizirana važnost, %
konzumacija ribe	40,2	100,0
lokacija (kopno-more)	30,4	75,7
lokacija (ruralno-urbano)	14,6	36,3
amalgamske plombe	10,7	26,6
konzumacija žitarica	4,2	10,5



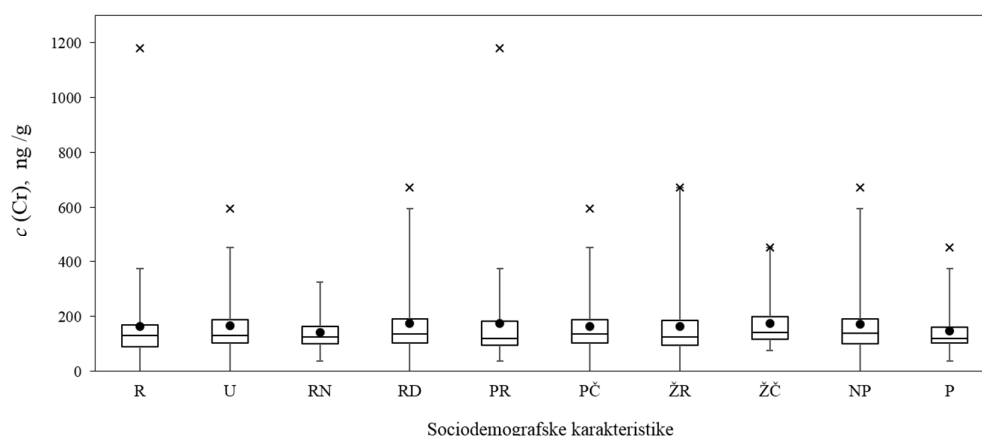
Slika 5.24. Normalizirane važnosti ulaznih varijabli za model živa.

Korištenjem opisanog modela neuronske mreže dobivena je normalizirana važnost utjecaja pojedine varijable na koncentracije žive u uzorcima mekonija. Konzumacija ribe pokazala se kao varijabla s najvećim utjecajem. Varijabla kopno-more također ima veliki značaj, ali on se također može protumačiti utjecajem ribe.

5.5. Analiza rezultata koncentracija kroma u uzorcima mekonija

Rezultati koncentracija kroma u ovisnosti o svim promatranim varijablama prikazani su na slici 5.25. kao srednja vrijednost ($\bullet$), maksimum ($\top$); minimum ($\perp$); interkvartilni raspon (*IQR*) s medijanom ($\square$) i ekstremne vrijednosti ($\times$).

Iz prikazanih rezultata je vidljiva uravnotežena razdioba kroma s obzirom na sve promatrane varijable, što upućuje na zaključak o njihovom podjednakom doprinosu bioakumulaciji kroma.



Slika 5.25. Koncentracije kroma u mekoniju u ovisnosti o praćenim varijablama.

R-ruralno; U-urbano; RN-ne konzumira ribu; RD-konzumira ribu; PP-povremeno konzumira povrće; PČ-često konzumira povrće; ŽP-povremeno konzumira žitarice; ŽČ-često konzumira žitarice; NP-nepušač; P-pušač.

Iz rezultata deskriptivnih statističkih parametara izračunatih u Tablici 5.24. moguće je uočiti male razlike između srednjih vrijednosti i medijana koncentracija ruralne i urbane sredine. Više koncentracije kroma mogu se povezati s učestalom konzumacijom ribe i žitarica, dok konzumacija povrća nema znatniji utjecaj. U odnosu na naviku pušenja zapaža se negativna korelacija jer su koncentracije u grupi pušača niže od koncentracija u grupi nepušača.

Tablica 5.24. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije kroma u mekoniju za sve promatrane varijable.

		<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
			ng/g				
svi uzorci		149	166,60	131,02	133,20	<GD-1180,05	102,63-189,73
uzorci s ruralne lokacije		41	163,34	177,51	131,75	<GD-1180,05	91,14-175,48
uzorci s urbane lokacije		108	167,92	107,64	136,26	20,56-673,29	105,23-196,06
konzumacija ribe	<i>ne</i>	42	142,95	70,89	125,79	37,08-326,36	102,02-163,21
	<i>da</i>	107	175,88	147,36	139,21	<GD-1180,05	103,23-199,14
konzumacija povrća	<i>povremeno</i>	40	174,58	182,55	121,99	37,08-1180,05	96,86-186,06
	<i>često</i>	109	163,67	107,04	139,21	<GD-673,29	104,02-189,27
konzumacija žitarica	<i>povremeno</i>	108	163,07	143,56	124,83	<GD-1180,05	96,86-187,54
	<i>često</i>	41	175,88	90,87	142,25	76,20-452,26	117,65-198,87
pušenje	<i>ne</i>	112	171,03	141,73	139,93	<GD-1180,05	101,92-191,93
	<i>da</i>	37	148,55	91,92	119,57	37,08-452,26	106,53-164,13

Korelacije među pojedinim varijablama određene su primjenom Spearmanovog koeficijenta korelacije i prikazane u Tablici 5.25.

Tablica 5.25. Korelacije koncentracija kroma i promatranih varijabli koje imaju utjecaj na bioakumulaciju.

	Ruralno/urbano	Konzumacija ribe	Konzumacija povrća	Konzumacija žitarica	Pušenje
Spearmanov koeficijent korelacije, <i>r</i>	0,084	0,113	0,056	0,152	-0,180
<i>p</i>	0,310	0,170	0,496	0,063	0,028

* Statistička značajnost ($p < 0,01$)

Iz vrijednosti Spearmanovog koeficijenta korelacije može se uočiti slaba pozitivna korelacija koncentracije kroma i učestalosti konzumacije ribe i žitarica, međutim korelacija nije statistički značajna. Za naviku pušenje utvrđena je negativna korelacija. Obzirom na vrlo ujednačen utjecaj varijabli i mogućnost njihova preklapanja, svaka varijabla je pojedinačno istražena.

5.5.1. Analiza koncentracija kroma s obzirom na lokaciju

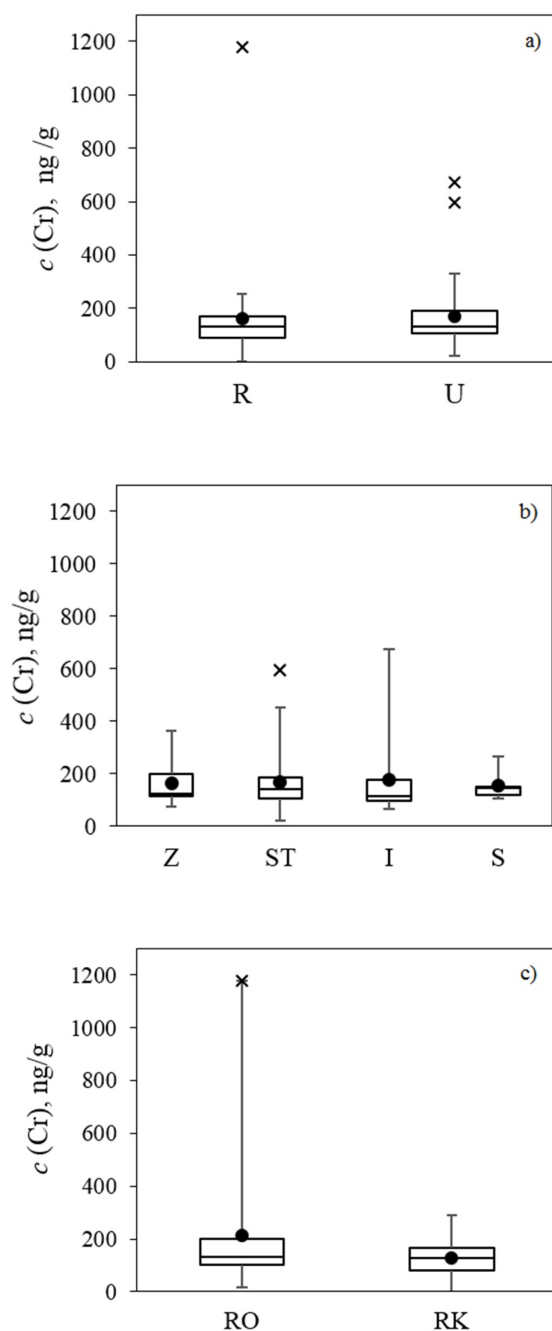
Prethodnom obradom rezultata uočeno je da se koncentracije uzoraka u skupinama ruralno i urbano ne razlikuju značajno, što upućuje na ravnomjernu rasprostranjenost kroma u okolišu. Ipak, medijan, interkvartilni raspon, te minimalna i maksimalna koncentracija viši su u grupi rezultata s urbanih lokacija. Kako bi se utvrdilo da li postoje specifičnosti unutar tih skupina, svaka od njih je dodatno razdjeljena u ovisnosti o lokaciji. Rezultati su prikazani u Tablici 5.26 i na Slici 5.26.

Tablica 5.26. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije kroma u mekoniju obzirom na lokaciju.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i> ng/g	<i>IQR</i>
uzorci s ruralne lokacije	41	163,34	177,51	131,75	<GD-1180,05	91,14 -176,48
uzorci s urbane lokacije	108	167,92	107,64	136,26	20,56-673,29	105,23-196,06
manja mjesta zapadno od Splita	32	166,31	79,90	122,53	77,41-366,30	113,93-199,01
Split	57	169,20	110,62	140,75	20,56-595,96	106,55-190,35
manja mjesta istočno od Splita	13	177,98	171,51	117,17	65,27-673,29	97,16-176,70
manja mjesta sjeverno od Splita	6	154,73	58,83	146,59	104,90-267,18	118,56-152,06
ruralne lokacije – kopno	24	129,54	64,82	128,62	<GD-290,07	82,17-164,88
ruralne lokacije otoci/obala	17	215,04	267,31	133,20	14,55-1180,05	101,92-201,54

Iz rezultata prikazanih na Slici 5.26. i u Tablici 5.26. može se uočiti da su razlike između pojedinih lokacija unutar urbane grupe vrlo male, uz nešto više srednje vrijednosti koncentracija, raspone i interkvartilne raspone u manjim gradskim sredinama. Na tim područjima nalaze se industrijske zone sa energetske zahtjevnom proizvodnjom, a izgaranje goriva je najznačajniji izvor emisija kroma u okoliš. Na lokaciji istočno od Splita nalazila se tvornica koja je godišnje proizvodila 60 000 t ferokroma sa udjelom kroma 65%. Ova ujednačena razdioba nije iznenađujuća jer se

krom u okoliš ispušta u obliku finih lebdećih čestica koje dugo ostaju u atmosferi i prenose se na velike udaljenosti^{52,53}.



Slika 5.26. Koncentracije kroma u mekoniju u ovisnosti o lokaciji.

a) cijela grupa (R-ruralno, U-urbano); b) uzorci s urbane lokacije (Z-manja mjesta zapadno od Splita, ST-grad Split, I-manja mjesta istočno od Splita, S-manja mjesta sjeverno od Splita); c) uzorci s ruralne lokacije (RO-obalna mjesta i otoci, RK-kopno).

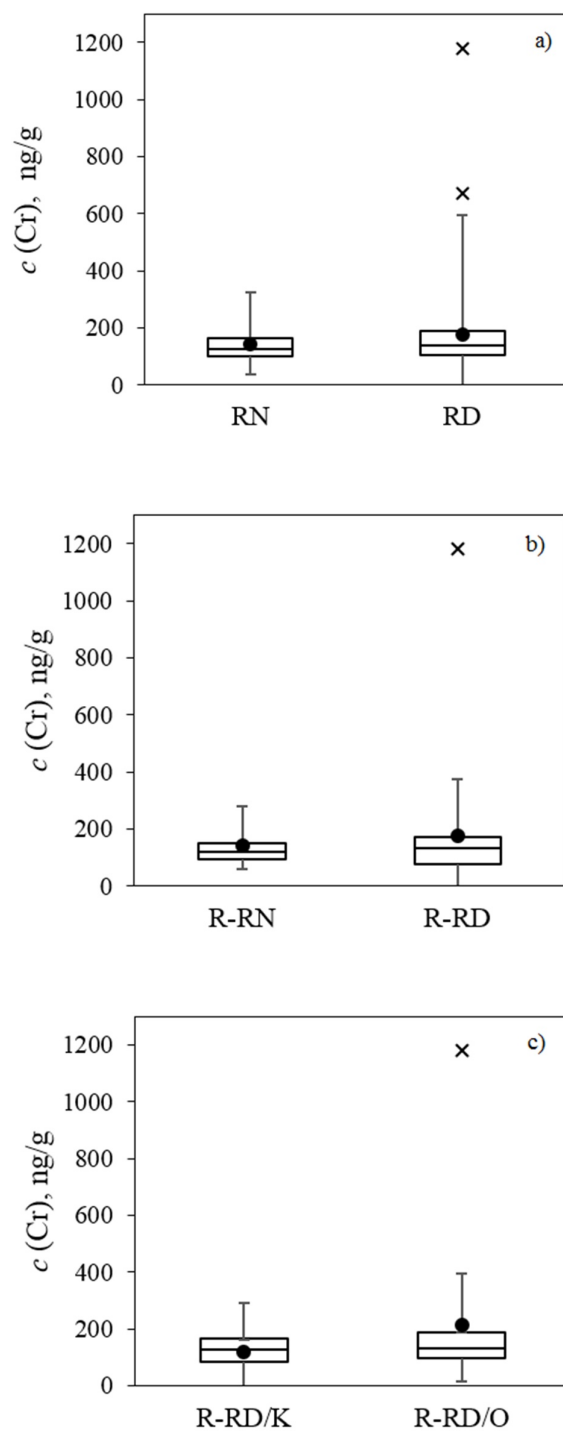
Analiza uzoraka sa ruralnih lokacija pokazala je da su svi deskriptivni parametri (srednja vrijednost, medijan, raspon i interkvartilni raspon) viši u uzorcima s otoka i priobalja u odnosu na uzorke s kopnenih lokacija.

5.5.2. Analiza koncentracija kroma u ovisnosti o konzumaciji ribe

Rezultati biomonitoringa koji se provodi na području Splitsko-dalmatinske županije pokazuju više vrijednosti koncentracije kroma u školjkama uzorkovanim u blizini industrijske zone i gradske luke u odnosu na referentne vrijednosti⁸⁸. Industrijske i komunalne otpadne vode i brodski promet značajan su izvor emisija kroma, a na taj način krom iz morskog okoliša bioakumulacijom u morske organizme ulazi u prehrambeni lanac. Koristeći podatke iz upitnika, dobiveni rezultati su podijeljeni u dvije grupe u ovisnosti o konzumaciji ribe i prikazani u Tablici 5.27. i na Slici 5.27.

Tablica 5.27. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije kroma u mekoniju u odnosu na konzumaciju ribe.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci <i>ne konzumiraju ribu</i>	42	142,95	70,89	125,79	37,08 -326,36	102,02-163,21
svi uzorci <i>konzumiraju ribu</i>	107	175,88	147,36	139,21	<GD-1180,05	103,23-199,14
uzorci s ruralne lokacije <i>ne konzumiraju ribu</i>	13	141,71	59,76	131,70	72,24-290,07	104,07-163,78
uzorci s ruralne lokacije <i>konzumiraju ribu</i>	28	173,89	209,43	140,18	<GD-1180,05	79,27-179,93
uzorci s ruralne lokacije <i>konzumiraju ribu kopno</i>	13	118,59	78,00	147,16	<GD-244,62	57,22-167,51
uzorci s ruralne lokacije <i>konzumiraju ribu otoci i obala</i>	15	215,04	267,04	133,20	14,55-1180,05	101,92-201,54

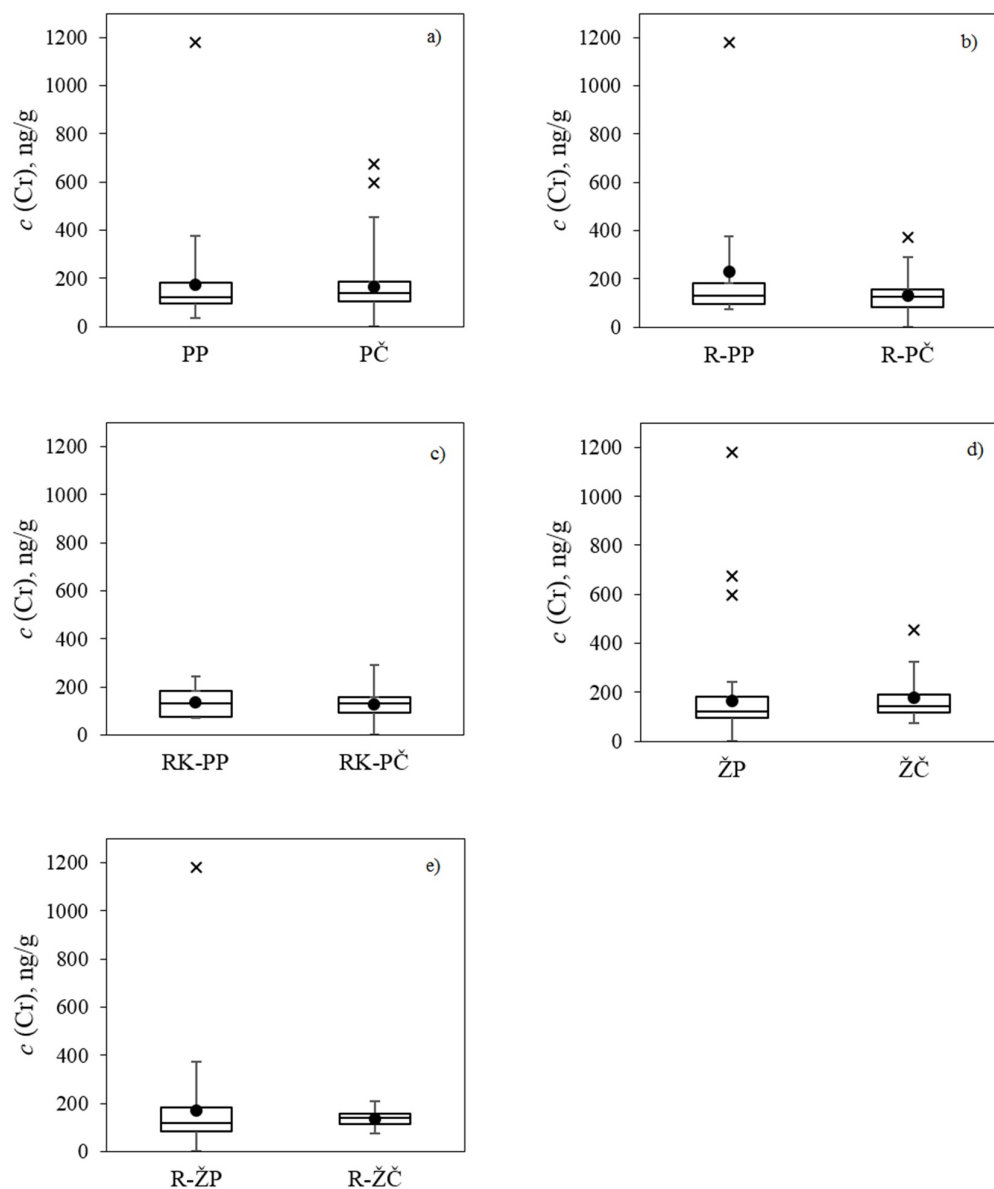


Slika 5.27. Koncentracije kroma u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji ribe. a) cijela grupa (RN-ne konzumira ribu, RD-konzumira ribu); b) uzorci s ruralne lokacije (R-RN-ne konzumira ribu, R-RD-konzumira ribu); c) uzorci s ruralne lokacije (R-RD/K-konzumira ribu-kopno, R-RD/O-konzumira ribu-otoci).

Uspoređujući dobivene rezultate s obzirom na učestalost konzumacije ribe vidljive su više koncentracije kroma (medijan i srednja vrijednost) u grupi uzoraka u kojima se majka izjasnila da jede ribu. Posebice se izdvajaju konzumenti ribe u ruralnim lokacijama i to na otocima i priobalju, što potvrđuje prisustvo kroma u autohtonim morskim organizmima. Za te varijable dobiveni su najviše izmjerene vrijednosti i najviši interkvartilni rasponi.

5.5.3. Analiza koncentracija kroma s obzirom na konzumaciju povrća i žitarica

Iako se Cr(III) u tragovima dugo smatrao esencijalnim elementom, mehanizam njegovog djelovanja nije razjašnjen, niti su pronađeni dokazi o njegovoj esencijalnoj ulozi. Procjene o pozitivnom vs. štetnom djelovanju Cr(III) su još uvijek u tijeku, dok su za Cr(VI) poznati isključivo štetni učinci¹⁴¹. Najveće dozvoljene koncentracije kroma u hrani nisu određene, njegovo prisustvo se smatra povišenom koncentracijom. Zabrinjava činjenica da se u rutinskim analizama hrane ne obavlja kontrola prisutnosti kroma. Prema rezultatima različitih studija, povrće, a naročito žitarice mogu ovisno o tlu na kojem su uzgajane bioakumulirati veće količine kroma¹⁴². Na Slici 5.28. prikazane se su koncentracije kroma s obzirom na učestalost konzumacije povrća i žitarica.



Slika 5.28. Koncentracije kroma u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica.

a) cijela grupa (PP-povrće povremeno; PČ-povrće često); b) uzorci iz ruralne grupe (R-PP-povrće povremeno; R-PČ-povrće često); c) uzorci iz ruralne grupe na kopnu (RK-PP-povrće povremeno; RK-PČ-povrće često); d) konzumacija žitarica cijela grupa (ŽP-žitarice povremeno; ŽČ-žitarice često); e) konzumacija žitarica ruralna grupa (R-ŽP-žitarice povremeno; R-ŽČ-žitarice često).

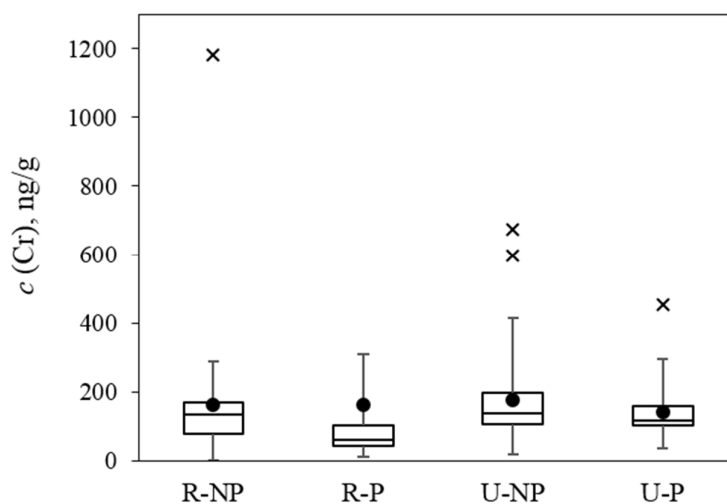
Iz rezultata prikazanih na Slici 5.32. i u Tablici 5.21. može se uočiti da nema značajnih razlika među koncentracijama kroma s obzirom na učestalost konzumacije povrća i žitarica.

Tablica 5.28. Koncentracije kroma u mekoniju (ng/g), s obzirom na konzumaciju povrća i žitarica.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci konzumacija povrća povremeno	40	174,58	182,55	121,99	37,08-1180,05	96,86-186,06
svi uzorci konzumacija povrća često	109	163,67	107,04	139,21	<GD-673,29	104,02-189,27
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija povrća povremeno	14	228,98	285,45	142,64	72,24-1180,05	99,11-189,98
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija povrća često	27	131,66	78,99	125,59	<GD-370,00	86,17-157,01
uzorci s ruralne lokacije- opno konzumacija povrća povremeno	9	136,58	61,32	131,64	72,24-244,62	77,52-184,10
uzorci s ruralne lokacije-kopno konzumacija povrća često	15	127,20	70,12	130,53	<GD-290,07	91,31-159,63
svi uzorci konzumacija žitarica povremeno	108	163,07	143,56	124,83	<GD-1180,05	96,86-187,54
svi uzorci konzumacija žitarica često	41	175,88	90,87	142,25	76,20-452,26	117,65-198,87
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija žitarica povremeno	33	170,66	201,67	125,07	<GD-1180,05	86,17-184,10
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija žitarica često	8	136,36	44,67	140,18	76,20-208,24	113,44-157,83

5.5.4. Analiza koncentracija kroma obzirom na navike i obilježja majke

Na Slici 5.29. prikazana je analiza dobivenih rezultata s obzirom na naviku pušenja. Promatrana je posebno skupina uzoraka s urbanih i ruralnih područja, kako bi se eliminirao utjecaj lokacije.



Slika 5.29. Koncentracije kroma u mekoniju u ovisnosti o navici pušenja.

R-NP-uzorci s ruralne lokacije-nepušač; R-P-uzorci s ruralne lokacije pušač; U-NP-uzorci s urbane lokacije-nepušač; U-P-uzorci s urbane lokacije-pušač.

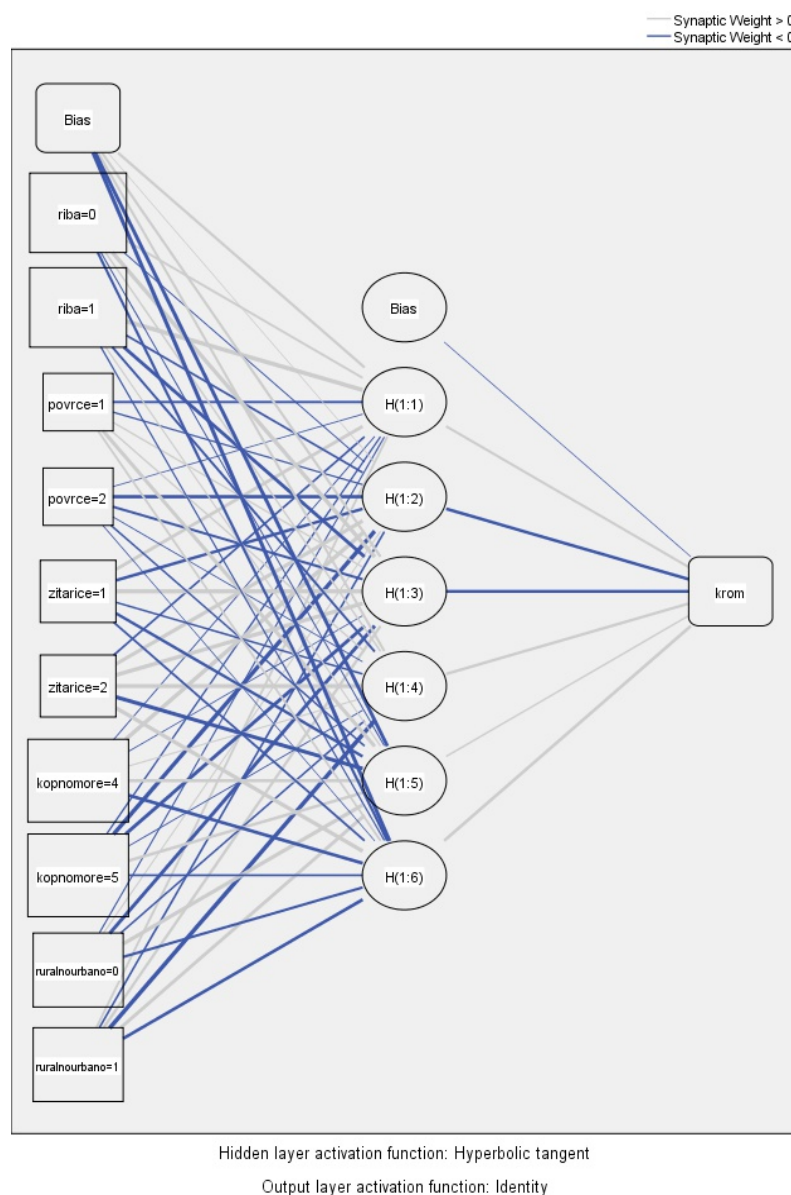
Iz rezultata prikazanih na Slici 5.29. i u Tablici 5.29. vidljivo je da su srednje vrijednosti koncentracija i medijana niži u grupama u kojima se majka izjasnila kao pušač niže u odnosu na skupinu u kojoj je majka nepušač. Može se zaključiti da navika pušenje nema utjecaj na bioakumulaciju kroma.

Tablica 5.29. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije kroma u mekoniju u u ovisnosti o navici pušenja.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i> ng/g	<i>IQR</i>
svi uzorci <i>nepušači</i>	112	172,56	141,43	140,75	<GD-1180,05	103,23-193,38
svi uzorci <i>pušači</i>	37	148,55	91,92	119,57	<GD-452,26	106,53-164,13
uzorci s ruralnih lokacija <i>nepušači</i>	30	163,97	203,30	141,31	<GD-1180,05	79,27-179,93
uzorci s ruralnih lokacija <i>pušači</i>	13	161,90	101,99	125,07	76,94-374,88	106,53-167,51
uzorci s urbanih lokacija <i>nepušači</i>	82	175,70	112,15	140,75	20,56-673,29	105,23-199,28
uzorci s urbanih lokacija <i>pušači</i>	24	141,31	87,42	119,10	37,08-452,26	104,67-160,59

5.5.5. Primjena umjetne neuronske mreže za procjenu utjecaja varijabli na bioakumulaciju kroma

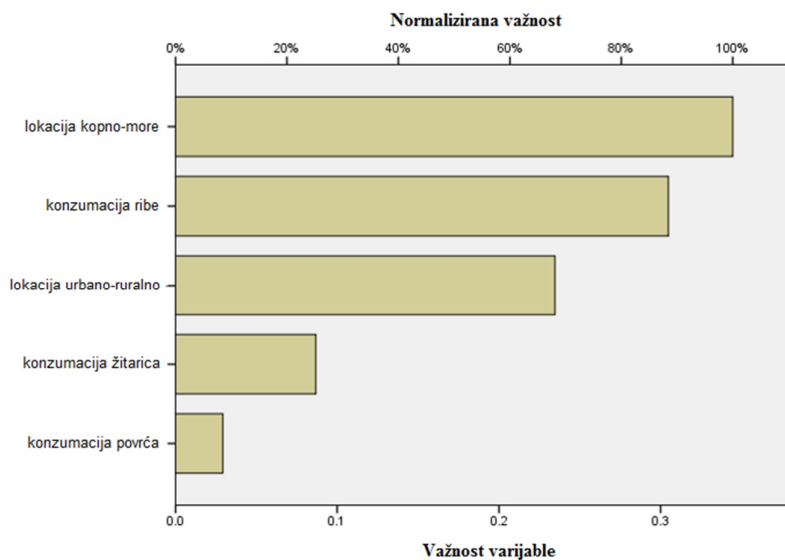
Kako bi potvrdili utjecaj varijabli na bioakumulaciju kroma utvrđen u prethodnim istraživanjima, provedena je analiza utjecaja varijabli korištenjem umjetnih neuronskih mreža. Pri tome je od ukupnog broja rezultata dvije trećine rezultata, 91 rezultata koncentracije kroma korišteno za treniranje mreže, dok je 58 korišteno za testiranje. Rezultati postupka treniranja i testiranja mreže prikazani su u Prilogu 8.5., a dobiveni algoritam za umjetnu neuronsku mrežu za krom na Slici 5.30.



Slika 5.30. Algoritam umjetne neuronske mreže za krom.

Tablica 5.30. Važnost utjecaja varijable na koncentraciju kroma.

Varijabla	Važnost varijable	Normalizirana važnost, %
lokacija (kopno-more)	34,5	100,0
konzumacija ribe	30,5	88,4
lokacija (ruralno-urbano)	23,5	68,1
konzumacija žitarica	10,0	23,4
konzumacija povrća	2,9	8,5

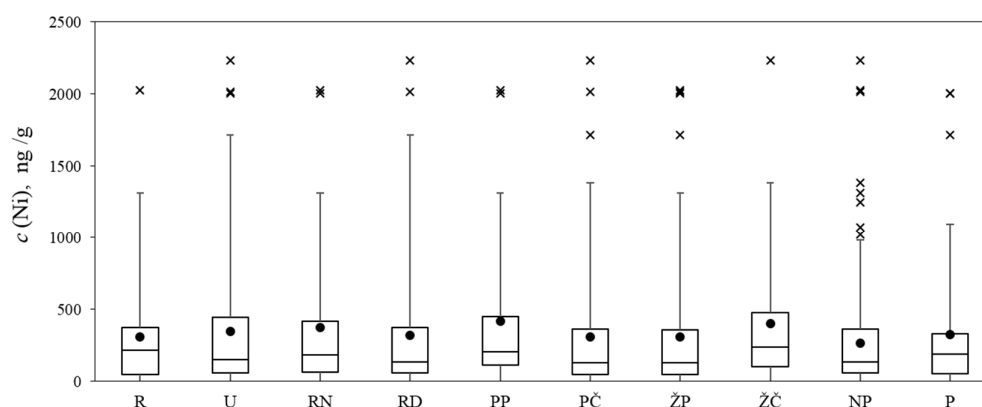


Slika 5.31. Normalizirane važnosti ulaznih varijabli za model krom.

Korištenjem opisanog modela neuronske mreže dobivena je normalizirana važnost utjecaja pojedine varijable na koncentracije kroma u uzorcima mekonija. Konzumacija ribe pokazala se kao varijabla s najvećim utjecajem. Naime, iako varijabla kopno-more također ima veliki značaj, njen utjecaj se može promatrati kroz konzumaciju ribe.

5.6. Analiza rezultata koncentracija nikla u uzorcima mekonija

Rezultati koncentracije nikla u ovisnosti o svim promatranim varijablama prikazani su na Slici 5.32. kao srednja vrijednost (•), maksimum (⌈), minimum-(⌋), interkvartilni raspon (*IQR*) s medijanom (□) i ekstremne vrijednosti (x).



Slika 5.32. Koncentracije nikla u mekoniju u ovisnosti o svim praćenim varijablama.

R-ruralno; U-urbano; RN-ne konzumira ribu; RD-konzumira ribu; PP-povremeno konzumira povrće; PČ-često konzumira povrće; ŽP-povremeno konzumira žitarice; ŽČ-često konzumira žitarice; NP-nepušač; P-pušač.

U Tablici 5.31. izračunati su deskriptivni statistički parametri za koncentracije nikla za sve promatrane varijable. Iz rezultata prikazanih na Slici 5.32. i Tablici 5.31. moguće je uočiti razlike u koncentracijama nikla među skupinama uzoraka u ovisnosti o lokaciji stanovanja majke gdje su više koncentracije utvrđene u uzorcima s ruralnih u odnosu na one s urbanih lokacija. Učestala konzumacija žitarica i navika pušenja također se mogu povezati uz više koncentracije nikla, za razliku od učestalosti konzumacije ribe i povrća.

Tablica 5.31. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije nikla u mekoniju za sve promatrane varijable.

		<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
			ng/g				
svi uzorci		150	335,09	433,75	167,78	<GD-2233,90	59,84-447,03
uzorci s ruralne lokacije		42	307,37	372,37	230,82	<GD-2023,72	53,17-397,15
uzorci s urbane lokacije		108	348,22	453,69	160,40	<GD-2233,90	60,03-450,15
Konzumacija ribe	<i>ne</i>	42	373,20	474,15	185,63	<GD-2023,72	71,08-463,15
	<i>da</i>	108	320,26	418,39	138,29	<GD-2233,90	59,53-444,96
Konzumacija povrća	<i>povremeno</i>	39	418,51	500,99	217,80	<GD-2023,72	114,21-499,17
	<i>često</i>	111	305,77	405,97	137,80	<GD-2233,90	54,03-409,74
Konzumacija žitarica	<i>povremeno</i>	110	308,48	422,73	135,88	<GD-2023,72	51,26-397,14
	<i>često</i>	40	398,29	458,95	243,24	<GD-2233,90	101,46-525,25
Pušenje	<i>ne</i>	114	338,87	429,64	156,08	<GD-2233,9	59,84-453,40
	<i>da</i>	36	323,11	452,53	204,40	<GD-2002,28	57,76-393,47

Korelacije među pojedinim varijablama određene su primjenom Spearmanovog koeficijenta korelacije i prikazane u Tablici 5.32.

Tablica 5.32. Korelacije koncentracija nikla i promatranih varijabli koje mogu utjecati na bioakumulaciju.

	Ruralno/ urbano	Konzumacija ribe	Konzumacija povrća	Konzumacija žitarica	Pušenje
Spearmanov koeficijent korelacije, <i>r</i>	0,004	-0,049	-0,120	0,130	-0,031
<i>p</i>	0,961	0,555	0,144	0,112	0,703

* Statistička značajnost ($p < 0,01$)

Prema prikazu u Tablici 5.32. nisu utvrđene korelacije između promatranih varijabli i koncentracija nikla.

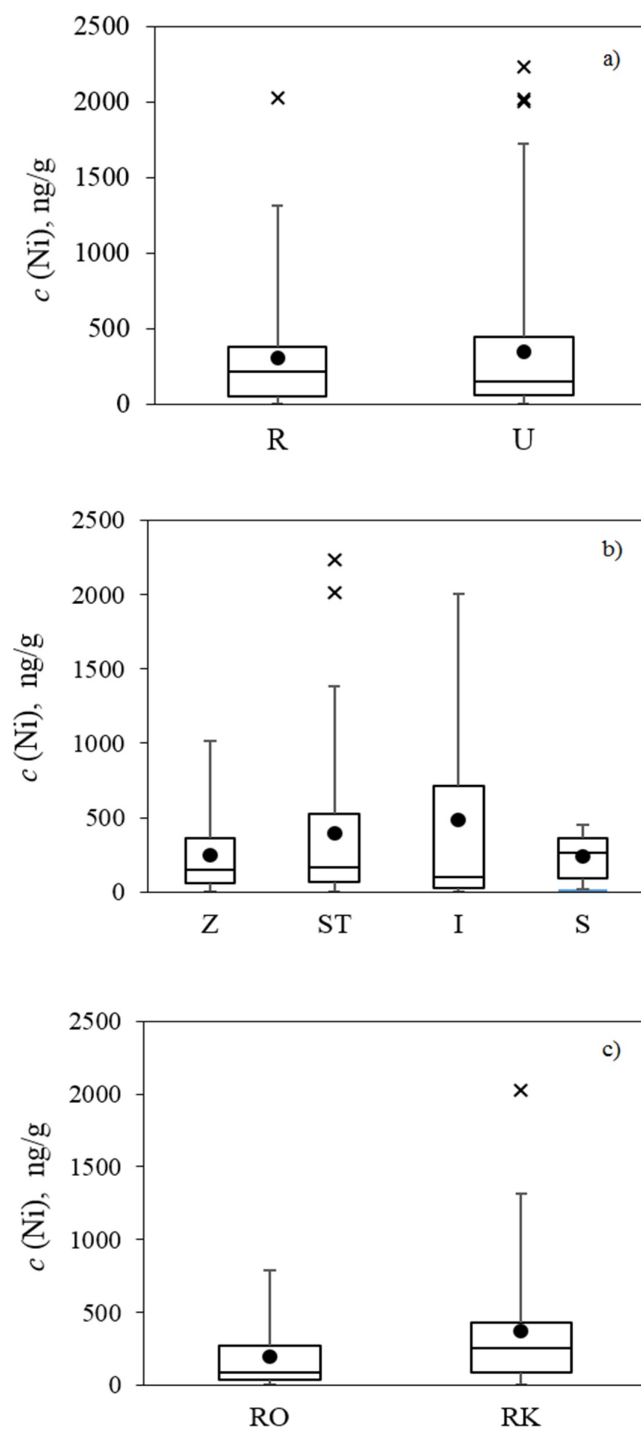
5.6.1. Analiza koncentracija nikla s obzirom na lokaciju

Iz rezultata podijeljenih u dvije skupine, ruralnu i urbanu, te prikazanih u Tablici 5.33. i na Slici 5.33. uočava se da su srednja vrijednost, standardna devijacija, maksimalne koncentracije i interkvartilni raspon nešto viši za urbanu lokaciju (Slika 5.33.a). Podjela rezultata unutar urbane lokacije (Slika 5.33.b) pokazuje ujednačenu razdiobu uz nešto više vrijednosti na lokaciji grada istočno od grada Splita što se može pripisati lokalnim izvorima onečišćenja i postojanju tvornice ferolegura. Naime, na ovoj lokaciji su dobivene najviše srednje vrijednosti i najviši interkvartilni raspon.

Tablica 5.33. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije nikla u mekoniju obzirom na lokaciju.

	<i>n</i>	<i>C_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>C_{min} – C_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
uzorci s ruralne lokacije	42	307,37	372,37	230,82	<GD-2023,72	53,17- 397,15
uzorci s urbane lokacije	108	348,22	453,69	160,40	<GD -2233,90	60,03-450,15
manja mjesta zapadno od Splita	33	244,54	259,73	148,76	<GD-1019,30	60,41-358,23
Split	57	393,44	491,17	177,45	<GD-2233,90	66,89-596,12
manja mjesta istočno od Splita	13	485,03	682,25	103,31	<GD-2002,28	28,73-715,60
manja mjesta sjeverno od Splita	5	237,18	175,60	267,65	19,39-448,28	91,13-357,77
ruralne lokacije kopno	24	373,22	452,82	273,20	<GD-2023,72	96,25-466,13
ruralne lokacije otoci/obala	17	192,84	216,74	83,31	<GD-786,81	40,79-273,51

Prateći raspodjelu unutar ruralne lokacije (Slika 5.33.c) moguće je uočiti da su svi deskriptivni parametri, srednja vrijednosti, medijan, raspon koncentracija kao i *IQR* značajno viši u uzorcima s ruralnih lokacija.

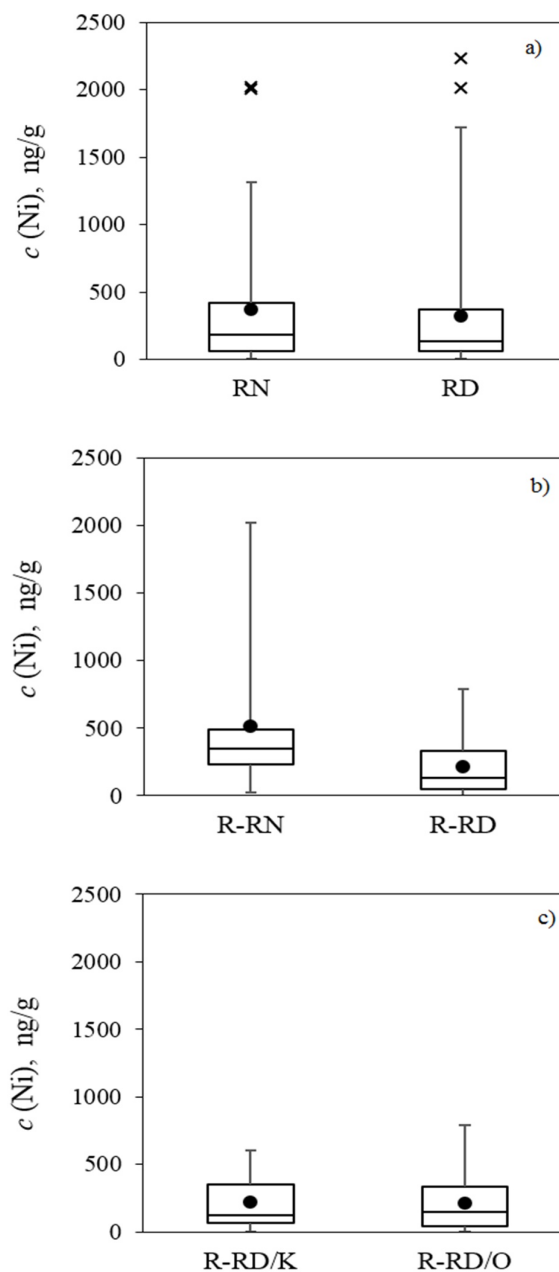


Slika 5.33. Koncentracije nikla u mekoniju u ovisnosti o lokaciji.

a) cijela grupa (R-ruralno; U-urbano); b) uzorci s urbane lokacije (Z-manja mjesto zapadno od Splita; ST-grad Split; I-manja mjesto istočno od Splita; S-manja mjesto sjeverno od Splita); c) uzorci s ruralne lokacije (RO-obalna mjesto i otoci; RK-kopno).

5.6.2. Analiza koncentracija nikla u ovisnosti o konzumaciji ribe

Rezultati koncentracija nikla u ovisnosti o konzumaciji ribe prikazani su na Slici 5.34. i u Tablici 5.34.



Slika 5.34. Koncentracije nikla u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji ribe. a) cijela grupa (RN-ne konzumira ribu; RD-konzumira ribu); b) uzorci s ruralne lokacije (R-RN-ne konzumira ribu; R-RD-konzumira ribu); c) uzorci s ruralne lokacije (R-RD/K-konzumira ribu-kopno; R-RD/O-konzumira ribu-otoci).

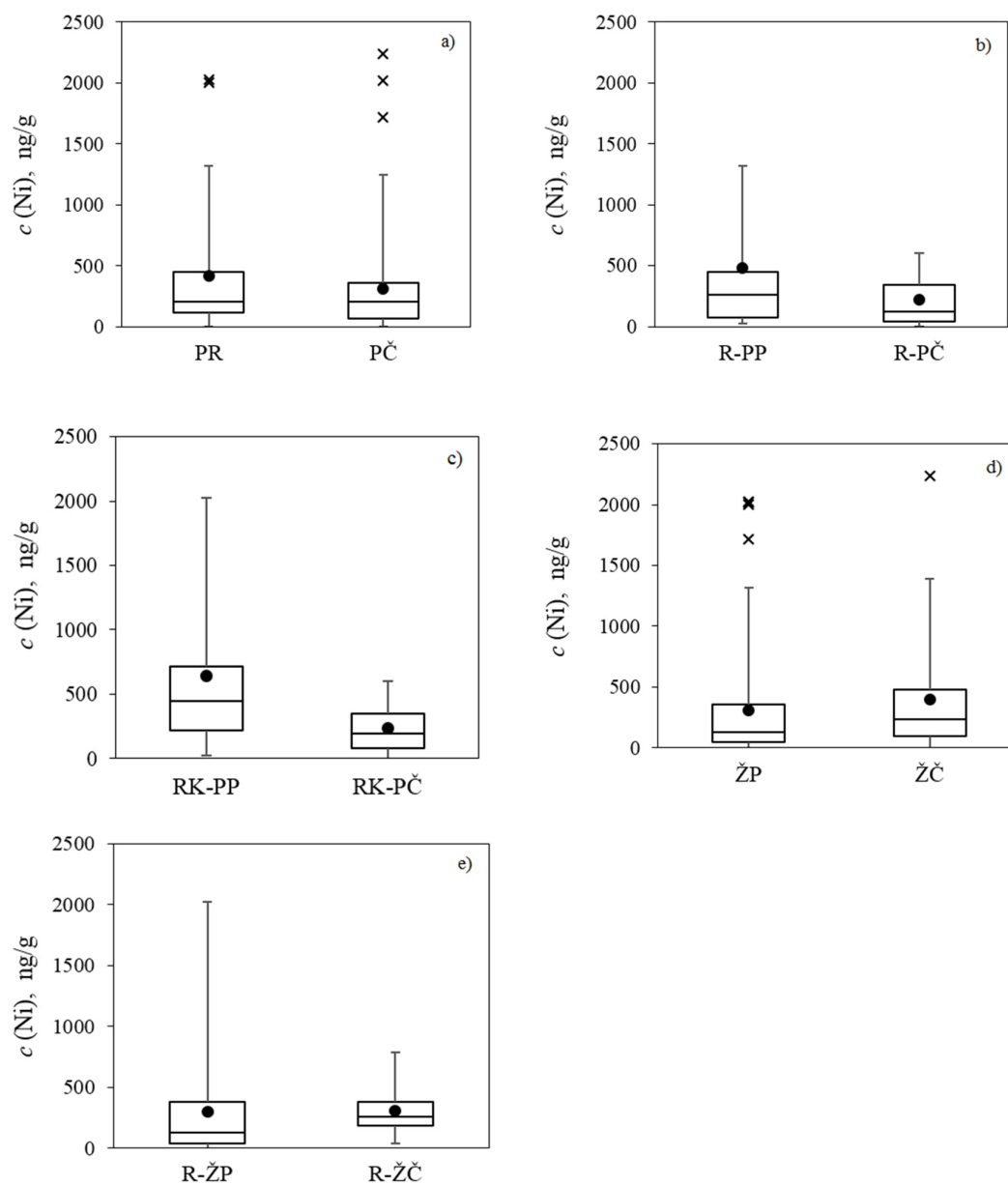
Tablica 5.34. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije nikla u mekoniju u odnosu na konzumaciju ribe.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci ne konzumiraju ribu	42	373,20	474,15	185,63	<GD-2023,72	71,08-463,15
svi uzorci konzumiraju ribu	108	320,26	418,39	138,29	<GD-2233,90	59,53-444,96
uzorci s ruralne lokacije ne konzumiraju ribu	12	515,94	583,14	349,95	21,05-2023,72	234,22-491,91
uzorci s ruralne lokacije konzumiraju ribu	30	216,52	204,51	128,67	<GD-786,81	50,56-329,24
uzorci s ruralne lokacije konzumiraju ribu kopno	14	223,32	210,93	125,87	<GD-602,55	67,89-350,86
uzorci s ruralne lokacije konzumiraju ribu otoci i obala	16	215,57	223,06	149,14	<GD-786,81	42,81-332,86

Dobivena deskriptivna statistika u Tablici 5.34. i rezultati prikazani na Slici 5.34. pokazuju da konzumacija ribe nema utjecaja na bioakumulaciju nikla. Naime, rezultati cijele grupe, kao i oni izdvojeni prema lokaciji ruralno-urbano pokazuju obrnuto proporcionalne vrijednosti koncentracija nikla u ovisnosti o učestalosti konzumacije ribe.

5.6.3. Analiza koncentracija nikla u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica

Rezultati analiza koncentracija nikla u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica su prikazani na Slici 5.35. i u Tablici 5.35.



Slika 5.35. Koncentracije nikla u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica.

a) cijela grupa (PP-povrće povremeno; PČ-povrće često); b) uzorci iz ruralne grupe (R-PP-povrće povremeno; R-PČ-povrće često); c) uzorci iz ruralne grupe na kopnu (RK-PP-povrće povremeno; RK-PČ-povrće često); d) konzumacija žitarica cijela grupa (ŽP-žitarice povremeno; ŽČ-žitarice često); e) konzumacija žitarica ruralna grupa (R-ŽP-žitarice povremeno; R-ŽČ-žitarice često).

Promatrajući rezultate cijele grupe (Slika 5.35.a) ne uočava se značajna razlika u koncentracijama nikla i učestalosti konzumacije povrća. Međutim, iz Slike 5.35.c. moguće je uočiti značajno više rezultate u uzorcima s ruralnih lokacija koji povremeno konzumiraju povrće. Uspoređujući ove rezultate sa prije analiziranom varijablom lokacija (Slika 5.33. c) moguće je zaključiti da su koncentracije nikla u ruralnim kopnenim krajevima više, ali učestalost konzumacije povrća se ne može s time povezati.

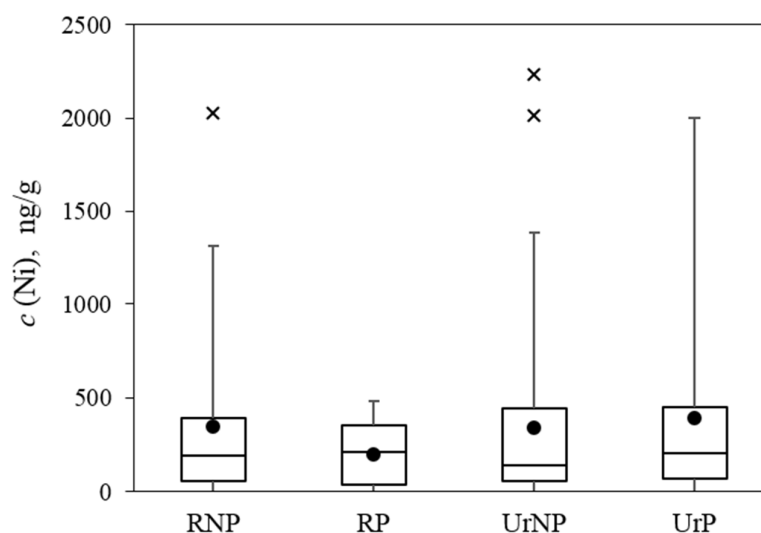
Tablica 5.35. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije nikla u mekoniju u ovisnosti o konzumaciji povrća i žitarica.

	<i>n</i>	<i>c_{sr}</i>	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{max}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci konzumacija povrća povremeno	39	418,51	500,99	217,80	<GD -2023,72	114,21-499,17
svi uzorci konzumacija povrća često	111	305,77	405,97	137,80	<GD-2233,90	54,03-409,74
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija povrća povremeno	14	481,97	600,24	310,07	21,05-2023,72	95,07-491,91
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija povrća često	29	223,54	211,60	128,67	<GD -786,81	45,87 -349,72
uzorci s ruralne lokacije- kopno konzumacija povrća povremeno	9	641,97	683,74	444,56	21,05-2023,72	221,86-714,25
uzorci s ruralne lokacije-kopno konzumacija povrća često	16	240,12	194,78	194,07	<GD -602,55	78,09-349,72
svi uzorci konzumacija žitarica povremeno	110	308,48	422,73	135,88	<GD-2023,72	51,26-397,15
svi uzorci konzumacija žitarica često	40	398,29	458,95	243,24	< GD-2233,72	101,46-525,25
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija žitarica povremeno	32	299,24	415,44	128,67	<GD-2023,72	40,95-382,52
svi uzorci s ruralne lokacije konzumacija žitarica često	8	308,38	233,68	257,14	41,07-786,81	185,14-377,81

Promatrajući utjecaj konzumacije žitarica (Slike 5.35.d. i 5.35.e) uočava se da je i u cijeloj grupi, kao i grupi s ruralnih lokacija medijan koncentracija i interkvartilni raspon viši u ovisnosti s učestalosti konzumacije žitarica, što je u skladu s rezultatima istraživanja¹⁴³.

5.6.4. Analiza koncentracija nikla s obzirom na navike i obilježja majke

Na Slici 5.36. prikazana je analiza dobivenih rezultata obzirom na naviku pušenja uzimajući u obzir urbanu i ruralnu lokaciju. Zapažaju se vrlo bliske vrijednosti raspona koncentracija za sve skupine. To također potvrđuju i statistički rezultati izračunati u Tablici 5.36. Međutim, uspoređujući razdiobu rezultata unutar ruralne i urbane skupine, vidljivo je da su razlike u ovisnosti o navici pušenja veće u ruralnoj skupini, što je u skladu s dosadašnjom analizom varijabli gdje se stalno uočavaju više koncentracije nikla u uzorcima s ruralnih lokacija.



Slika 5.36. Koncentracije nikla u mekoniju u ovisnosti o pušačkim navikama majke.

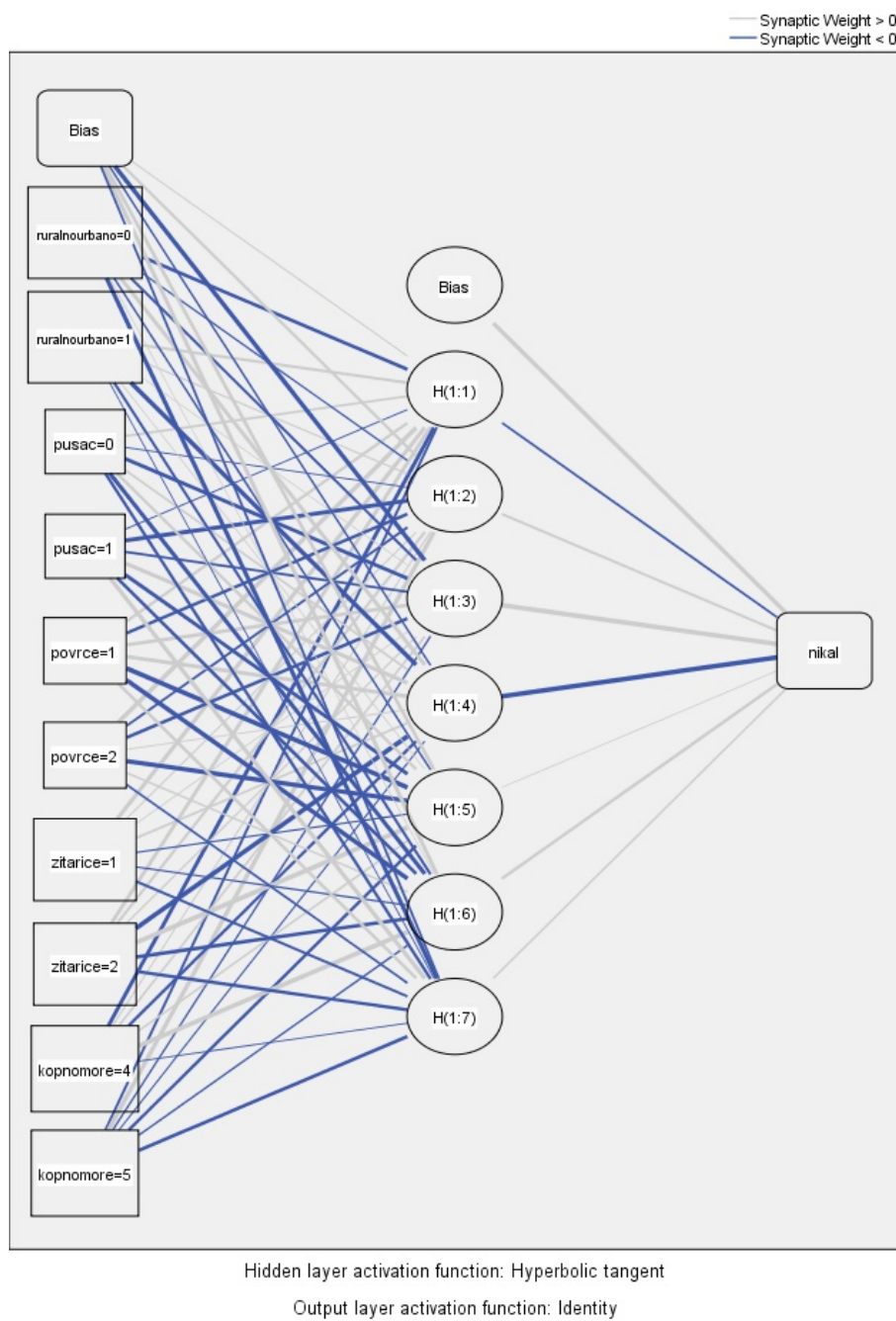
R-NP-uzorci s ruralne lokacije-nepušač; R-P-uzorci s ruralne lokacije pušač; U-NP-uzorci s urbane lokacije-nepušač; U-P-uzorci s urbane lokacije-pušač.

Tablica 5.36. Deskriptivni statistički parametri za koncentracije nikla u mekoniju u u ovisnosti o navici pušenja.

	<i>n</i>	$\bar{c}$	<i>SD</i>	<i>Me</i>	<i>c_{min} – c_{ax}</i>	<i>IQR</i>
		ng/g				
svi uzorci <i>nepušači</i>	114	338,87	429,64	156,09	<GD-2233,90	59,77-453,40
svi uzorci <i>pušači</i>	36	323,11	452,53	204,40	<GD-2002,78	57,76-393,47
uzorci s ruralnih lokacija <i>nepušači</i>	29	349,41	445,69	256,68	<GD-2023,72	64,38-432,21
uzorci s ruralnih lokacija <i>pušači</i>	13	200,67	176,60	213,04	<GD-484,65	38,16-350,42
uzorci s urbanih lokacija <i>nepušači</i>	84	339,54	433,64	148,76	<GD-2233,90	59,53-458,67
uzorci s urbanih lokacija <i>pušači</i>	24	392,32	543,06	204,39	<GD-2002,28	67,09-449,21

5.6.5. Primjena umjetne neuronske mreže za procjenu utjecaja varijabli na bioakumulaciju nikla

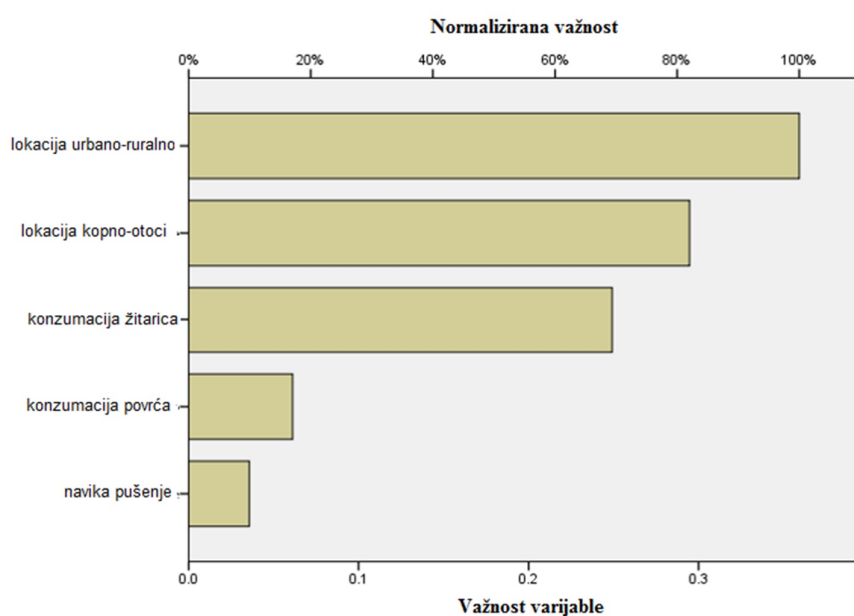
S obzirom da niti jedna od promatranih varijabli nije u dosadašnjoj analizi pokazala dominantan utjecaj provedena je analiza utjecaja varijabli korištenjem umjetnih neuronskih mreža. Pri tome je od ukupnog broja rezultata dvije trećine rezultata, 110 rezultata koncentracije nikla korišteno za treniranje mreže, dok je 40 korišteno za testiranje. Rezultati postupka treniranja i testiranja mreže prikazani su u Prilogu 8.6., a dobiveni algoritam za umjetnu neuronsku mrežu za nikal na Slici 5.37.



Slika 5.37. Algoritam umjetne neuronske mreže za nikal.

Tablica 5.37. Važnost utjecaja varijable na koncentraciju nikla.

Varijabla	Važnost varijable	Normalizirana važnost, %
lokacija (ruralno-urbano)	35,9	100,0
lokacija (kopno-more)	29,5	82,0
konzumacija žitarica	24,9	69,3
konzumacija povrća	6,1	17,0
Navika pušenja	3,6	10,0



Slika 5.38. Normalizirane važnosti ulaznih varijabli za model nikla.

Korištenjem opisanog modela neuronske mreže dobivena je normalizirana važnost utjecaja pojedine varijable na koncentracije nikla u uzorcima mekonija. Utjecaj varijabli je veoma izjednačen, pri čemu su se utjecaj lokacije (ruralno-urbano i kopno-otoci), te konzumacija žitarica pokazale kao varijable s nešto većim utjecajem.

5.7. Usporedba rezultata provedenog istraživanja sadržaja teških metala u mekoniju s literaturnim podacima

Kako je ranije navedeno, provedeno istraživanje je jedinstveno na području Republike Hrvatske, pa stoga nema podataka s kojima bi mogli usporediti dobivene rezultate za istraživano područje. Prema literaturnim podacima, istraživanja sadržaja teških metala u mekoniju novorođenčadi su provedena u Kini^{103,110}, Tajvanu¹⁰³, Filipinima^{104,112}, Turskoj¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ i Austriji¹⁰¹. Usporedba rezultata ovog istraživanja i istraživanja teških metala u mekoniju u svijetu izražena kao medijan koncentracija metala, prikazana je u Tablici 5.38.

Tablica. 5.38. Usporedba rezultata provedenih istraživanja teških metala u mekoniju.

Referenca	Geografsko područje istraživanja	Pb	Cd	Hg	Cr	Ni
		ng/g				
Ova studija (<i>n</i> = 182)	Hrvatska	400,09	9,91	35,60	133,20	167,78
Peng i suradnici, (2015), (<i>n</i> = 327) ¹⁰⁹	Kina	137,60	7,09	30,08	34,95	
Hamzaoglu i suradnici (2014), (<i>n</i> = 31) ¹⁰⁸	Turska	84,0	30,0	< GD	-	-
Turker i suradnici (2013), (<i>n</i> = 291) ¹⁰⁷	Turska	30,84	2,48	-	-	-
Gundacker i suradnici (2010), (<i>n</i> = 36) ¹⁰¹	Austrija	15,50	-	4,00	-	-
Jiang i suradnici (2010), (<i>n</i> = 198) ¹⁰³	Tajvan	-	-	79,2	-	-
Li i suradnici, (2008) (<i>n</i> = 100) ¹¹⁰	Kina	2,50x10 ³	-	-	-	-
Unuvar i suradnici, (2007) (<i>n</i> = 143) ¹¹¹	Turska	-	-	9,45x10 ³	-	-
Turker i suradnici, (2006) (<i>n</i> = 117) ¹⁰⁶	Turska	46,5x10 ³	2,30x10 ³	-	-	-
Ostrea i suradnici, (2002), (<i>n</i> = 426) ¹⁰⁴	Filipini	35,77x10 ³	13,37x10 ³	3,17	-	-
Ramirez i suradnici, (2000), (<i>n</i> = 36) ¹¹²	Filipini	-	-	48,60	-	-

n = broj uzoraka

Usporedbom rezultata prikazanih u Tablici 5.38., vidljivo je da ova studija obuhvaća veći broj ispitivanih metala (Pb, Cd, Hg, Cr, Ni) u odnosu na druge autore, a ispitivanje sadržaja nikla u literaturi nije pronađeno. Rezultati ove studije podudaraju se s rezultatima istraživanja Peng-a (2015) i Hamzaoglu-a (2014), dok su znatno niži od rezultata dobivenih na području Kine, Turske i Filipina, a koja su objavili Unuvar (2007), Turker (2006) i Ostrea (2002). Međutim, kako bi bili usporedivi, potrebno je uzeti u obzir specifičnosti svakog istraživanja što uključuje izbor uzoraka/ispitanika, odabrane varijable i geografsko područje. Dobiveni rezultati potvrđuju da razina zaštite okoliša vezana uz opće stanje tehničko-tehnološkog razvoja u nekom području. Razvijeno društvo ekološke aspekte tehnološkog procesa postavlja na sam vrh izučavanja i ne dopušta aktivnosti čije su posljedice nepredvidljive, kako na regionalnoj tako i globalnoj razini. Razvoj se temelji na održivim tehnologijama (*engl. Sustainable Technology and Development*), odnosno proizvodnji što kvalitetnijih materijalnih dobara uz što manji utrošak sirovine i energije, i što manji utjecaj na okoliš. To podrazumijeva uspostavu monitoringa emisija u okoliš i stanja svih sastavnica, kako bi se pravovremeno spriječile neželjene posljedice emisija i negativni učinci na živi svijet.

Budući da su rezultati ove studije potvrdili korelaciju bioakumulacije teških metala (Pb, Cd, Hg, Cr, Ni) u živom organizmu i industrijskih izvora na području na kojem su živjele majke, nužno se nameće potreba nastavka istraživanja na veći broj uzoraka s različitih područja Republike Hrvatske, posebice na onim područjima u kojima je povećana industrijska aktivnost.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata koncentracija teških metala (Pb, Cd, Hg, Cr, Ni) određenih u 182 uzorka mekonija novorođenčadi na području Splitsko-dalmatinske županije, te obrade podataka u ovisnosti o promatranim varijablama (sociodemografska obilježja, životne i prehrambene navike majke) koje mogu utjecati na bioakumulaciju metala može se zaključiti:

- Svi analizirani metali pronađeni su u 85% ispitanih uzoraka što potvrđuje njihovu rasprostranjenost u okolišu i izrazitu bioakumulaciju. Živa je pronađena u svim analiziranim uzorcima, krom u 99,3% uzoraka, olovo u 89,4% uzoraka, kadmij u 94,0% uzoraka, te nikal u 95,3% uzoraka.
- Najviše koncentracije su utvrđene za olovo 2423,64 ng/g, zatim za nikal 2233,90 ng/g, krom 1180,05 ng/g, živu 394,69 ng/g, a najniže za kadmij 26,58 ng/g. Medijan koncentracija olova je 40 puta viši u odnosu na medijan koncentracija kadmija i 3 puta viši u odnosu na medijan kroma i nikla.
- Analizom rezultata olova utvrđena je statistički značajna razlika u koncentracijama u ovisnosti o mjestu stanovanja majke, pri čemu je medijan koncentracija u skupini uzoraka s urbanih lokacija 554,13 ng/g i 3 puta je veći u odnosu na medijan u skupini uzoraka s ruralnih lokacija 154,69 ng/g. Najviše koncentracije su određene u uzorcima koji gravitiraju zonama s velikim prometnim i industrijskim opterećenjem. Navika pušenja također doprinosi povećanim koncentracijama olova, dok konzumacija ribe, povrća i žitarica ima znatno manji utjecaj.
- Koncentracije kadmija su značajno niže u odnosu na ostale ispitivane metale, pa male razlike imaju značajnost. Uočene su niže koncentracije u uzorcima sa kopnenih ruralnih lokacija (medijan 8,60 ng/g) u odnosu na urbanu sredinu (medijan 10,16 ng/g). Razdioba rezultata unutar urbane grupe dokazuje ravnomjernu rasprostranjenost kadmija u okolišu zbog njegovog dugog zadržavanja u atmosferi. Učestalost konzumacije povrća značajno doprinosi

bioakumulaciji kadmija, dok konzumacija ribe i navika pušenja imaju manji utjecaj.

- Bioakumulaciji žive najviše doprinosi konzumacija morske ribe, što je potvrđeno dvostruko višim medijanom koncentracija 57,73 ng/g u uzorcima s ruralnih priobalnih i otočnih lokacija u odnosu na 19,47 ng/g u uzorcima s ruralne kopnene lokacije. Uočene više koncentracije u uzorcima s urbanih lokacija potvrđuju utjecaj okoliša uslijed antropogenih emisija, no u znatno manjoj mjeri od konzumacije ribe. Prisutnost amalgamskih plombi i učestalost konzumacije žitarica doprinose bioakumulaciji žive sa značajno manjom važnošću.
- Najviše koncentracije kroma 1180,05 ng/g, te najviši interkvartilni raspon 101,92 - 201,54 ng/g utvrđeni su u uzorcima s područja ruralnih priobalnih i otočnih lokacija što ukazuje kako je dominantan doprinos bioakumulaciji kroma konzumacija morske ribe. Ujednačena razdioba rezultata u ovisnosti o lokaciji ukazuje na rasprostranjenost kroma u okolišu, zahvaljujući tome što u atmosferi ostaje dugo u obliku finih lebdećih čestica i lako se prenosi na velike udaljenosti. Konzumacija žitarica i povrća doprinose neznatno, dok je za naviku pušenja utvrđeno da ne utječe na koncentracije kroma u mekoniju.
- Analiza rezultata koncentracija nikla ukazuje da na bioakumulaciju značajno utječe lokacija stanovanja majke, tj. okolišni uvjeti. Naime, više koncentracije su utvrđene na lokacijama koje se mogu povezati sa lokalnim izvorima onečišćenja i specifičnom industrijskom proizvodnjom, ali i u uzorcima koji potječu s ruralnih kopnenih lokacija. Ovi rezultati navode na potrebu detaljnijeg istraživanja upravo na tim područjima. Obrada podataka o prehrambenim navikama potvrdila je da na bioakumulaciju nikla konzumacija povrća nema utjecaja, za razliku od konzumacije žitarica.
- Rezultati dobiveni statističkom obradom potvrđeni su primjenom umjetnih neuronskih mreža koje su se pokazale kao dobar način procjene utjecaja tj. važnosti pojedinih varijabli na bioakumulaciju metala.

- Istraživanje bioakumulacije teških metala je od iznimne važnosti jer omogućava identifikaciju njihova prijenosa iz okoliša u živi organizam različitim putevima, i može se promatrati u ovisnosti o sociodemografskim obilježjima i životnim navikama čovjeka.
- Mekonij je potvrđen kao reprezentativan biološki uzorak jer omogućava procjenu bioakumulacije tijekom duljeg razdoblja, a velika prednost u odnosu na druge biološke uzorke jest neinvazivan postupak uzorkovanja.
- Provedeno istraživanje je jedinstveno u Republici Hrvatskoj i u usporedbi sa sličnim istraživanjima u svijetu obuhvatilo je veći broj ispitivanih teških metala u mekoniju.
- Rezultati studije potvrdili su korelaciju bioakumulacije teških metala i antropogenih emisija što ukazuje na potrebu nastavka istraživanja na većem broju uzoraka s različitih područja Republike Hrvatske, a posebno na području s povećanom industrijskom aktivnosti.

7. LITERATURA

1. P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, *Heavy Metals Toxicity and the Environment*, EXS **101** (2012) 133-164.
2. G. Rmpazzo, E. Innocente, E. Pecorari, S. Squizzato, G. Valotto, *Potentially Harmful Elements in the Atmosphere*, in PHEs, Environment and Human Health, J. Bech C. Bini (eds.), Springer, Dordrecht (2014) 1-5.
3. A.R. Goyer, T.W. Clarkson, *Toxic effects of metals*, in Casarett and Doull's Toxicology; The Basic Science of poisons, C.D. Klaasen (ed), McGraw-Hill, New York (2001) 812-840.
4. E. Callender, *Heavy Metals in the Environment – Historical Trends*, in Treatise on Geochemistry (2nd Ed.), Environ. Geochem. **11.3** (2014) 59-89.
5. R.G. Garrett, *Natural Sources of metals to the Environment*, Hum. Ecol. Risk. Assess. **6** (2000) 945-963.
6. H. Bradl, *Heavy Metals in the Environment*, in Interface Science and Technology, A. Hubbard (ed), Elsevier, Amsterdam (2005) 17-20.
7. J.O. Nriagu, *A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals*, Nature **338** (1989) 47-49.
8. P. Artaxo, H. Storms, F. Bruynseels, R. Van Grieken, *Composition and Sources of Aerosols from the Amazon Basin*, J. Geophys. Res. **93** (1988) 1605-1615.
9. A. Puxbaum, H. Limbeck, *Chemical Compounds in the Atmosphere*, in Elements and their Compounds in the Environment, E. Merian, M. Anke, M. Inhalt, M. Stoeppeler (eds.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004) 17-38.
10. O.J. Nriagu, *A History of Global Metal Pollution*, Science **272** (1996) 223-224.

11. K. Greene, *The Archaeology of the Roman Economy*, University of California Press, Berkeley and Los Angeles (1986) 143-147.
12. British Geological Survey, *World mineral production 2009-2013*, Keyworth, Nottingham (2015)
<https://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/worldStatistics.html> (18.11.2015.).
13. S. Hong, J.P. Crandellone, C.C. Patterson, C.F. Boutron, *History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times recorded in Greenland Ice*, *Science* **272** (1996) 246-249.
14. D.L. Spark, *Toxic metals in the environment: The role of surfaces*, *Elements* **1** (2005) 193-197.
15. P.C. Nagajyoti, K.D. Lee, T.V.M. Sreekanth, *Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review*, *Environ. Chem. Lett.* **8** (2010) 199-216.
16. J.M. Pacyna, E.G. Pacyna, *An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide*, *Environ. Rev.* **9** (2001) 269-298.
17. European Environment Agency, *Heavy metal emissions (APE 005)*(2015)
<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-heavy-metal-hm-emissions-1> (15.01.2016.).
18. J.O. Nriagu, J.M. Pacyna, *Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals*, *Nature* (1988) 134-139.
19. J.O. Nriagu, *Global metal pollution: Poisoning the Biosphere*, *Environment*, **32** (1990) 7-33.
20. J. Emsley, *Vodič kroz elemente*, Izvori, Zagreb (2005).

21. UNEP Chemical Branch, *Final review of scientific information on lead* (2010)
<http://www.unep.org/chemicalsandwaste/LeadandCadmium/tabid/29372/Default.aspx>. (19.01.2016.)
22. G. Oujdik, *The Rise and Fall of Organometallic Additives in Automotive Gasoline*, Environ. Forensics **11** (2010) 14-49.
23. J. Liang, J. Mao, *Source analysis of global anthropogenic lead emissions: their quantities and species*, Environ. Sci. Pollut. Res. Int. **22** (2015) 7129-7138.
24. E.G. Pacyna, J.M. Pacyna, J. Fudala, E. Strzelecka-Jastrzab, S. Hlawiczka, D. Panasiuk, S. Nitter, T. Pregger, H. Pfeiffer, R. Friedrich, *Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe*, Atmos. Environ. **41** (2007) 8557-8566.
25. J.E. Fergusson, *The Heavy Elements, Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon Press, Exeter (1990) 149-166.
26. J. Timbrel, *Principles of Biochemical Toxicology (3rd Ed)*, Taylor&Francis, London (2003) 338-340.
27. UNEP Chemical Branch, *Final review of scientific information on cadmium* (2010)
<http://www.unep.org/chemicalsandwaste/LeadandCadmium/tabid/29372/Default.aspx> (19.01.2016.).
28. G.F. Nordberg, K. Nogawa, M. Nordberg, F. Friberg, *Cadmium*, in The Handbook on the Toxicology of metals (3rd Ed), B.A. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg, G.F. Nordberg (eds.) Academic Press, San Diego (2007) 447-480.
29. R.F.M. Herber, *Cadmium*, in Elements and their Compounds in the Environment, E. Merian, M. Anke, M. Inhalt, M. Stoeppler (eds.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004) 689-703.

30. B. Isikli, T.A. Demir, T. Akar, A. Berber, S.M. Urer, C. Kalyoncu, M. Canbek, *Cadmium exposure from the cement dust emissions: A field study in a rural residence*, Chemosphere **63** (2006) 1546-1552.
31. Council directive No 186/1991 of 18 June 1991 amending for the 10th time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparation, Official Journal of the European Union No L. 186/59.
32. K. Cheng, H.Z. Tian, D. Zhao, L. Lu, Y. Wang, J. Chen, X.G. Liu, W.X. Jia, Z. Huang, *Atmospheric emission inventory of cadmium from anthropogenic sources*, Int. J. Environ. Sci. Technol. **11** (2010) 605-616.
33. C.R. Williams, R.M. Harrison, *Cadmium in the atmosphere*, Experientia, **40** (1984) 29-36.
34. P. Bjerregaard, O. Andersen, *Ecotoxicology of Metals - Sources, Transport and Effects in the Ecosystem*, in The Handbook on the Toxicology of metals (3rd Ed), B.A. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg, G.F. Nordberg (eds.) Academic Press, San Diego (2007) 265-267.
35. G.M. Naja, B. Volesky, *Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As and Radionuclides in the Environment*, in Heavy metals in the environment, L.K. Wang, J.P. Chen, Y. Hung, N.K. Shammass (eds.) CRC Press, Boca Raton (2009) 14-18.
36. L. Jarup, A. Akesson, *Current status of cadmium as an environmental health problem*, Toxicol. Appl. Pharmacol. **238** (2009) 201-208.

37. E. Ortega, F.J. Lozano, C.M. Asensio, S. Montoya, M.L. Lorenzo, *Cadmium Distribution in Tobacco Growing Soil Fractions: Its Influence on Dried Leaf Contents*, J. Environ. Pro. **4** (2013) 1-7.
38. M. Berlin, R.K. Zalups, A. Fowler, *Mercury* in The Handbook on the Toxicology of metals (3rd Ed), B.A. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg, G.F. Nordberg (eds.) Academic Press, San Diego (2007) 676-718.
39. G. Drasch, M. Horvat, M. Stoeppler, *Mercury* in Elements and their Compounds in the Environment, E. Merian, M. Anke, M. Inhalt, M. Stoeppler (ed), Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004) 931-983.
40. N. Pirrone, S. Cinnirella, X. Feng, R.B. Finkelman, H.R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A.B. Mukherjee, G.B. Stracher, D.G. Streets, K. Telmer, *Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources*, Atmos. Chem. Phys. **10** (2010) 5951-5964.
41. UNEP, *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. Geneva, Switzerland
<http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Mercury/ReportsandPublications/tabid/3593/Default.aspx> (19.01.2016.).
42. E.G. Pacyna, J.M. Pacyna, K. Sundseth, J. Munthe, K. Kindbom, S. Wilson, F. Steenhuisen, P. Maxson, *Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020*, Atmos. Environ. **44** (2010) 2487-2499.
43. E. Kalisinska, J. Gorecki, A. Okonska, B. Pilarczyk, A. Tomza-Marciniak, H. Budis, N. Lanocha, D.I. Kosik-Bogacka, K.M. Kavetska, M. Macherzynski, J.M. Golas, *Mercury and selenium in the muscle of piscivorous common mergansers (Mergus merganser) from a selenium-deficient European country*, Ecotox. Environ. Safety **101** (2014) 107-115.

44. L. Carrasco, L. Benejam, J. Benito, J.M. Bayona, S. Diez, *Methylmercury levels and bioaccumulation in the aquatic food web of highly mercury-contaminated reservoir*, Environ. Int. **37** (2011) 1213-1218.
45. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010)*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton.
46. S. Langard, M. Costa, *Chromium* in The Handbook on the Toxicology of metals (3rd Ed), B.A. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg, G.F. Nordberg (eds.) Academic Press, San Diego (2007) 487-507.
47. Uredba komisije (EU) br. 301/2014 o izmjeni Priloga XVII. Uredbi (EZ) br. 1907/2006 Europskog parlamenta i Vijeća o registraciji, evaluaciji, autorizaciji i ograničavanju kemikalija (REACH) u pogledu spojeva kroma VI, Službeni list EZ L.91/1.
48. B. Stoecker, *Chromium* in Elements and their Compounds in the Environment, E. Merian, M. Anke, M. Inhalt, M. Stoeppler (eds.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004) 709-728.
49. H. Cheng, T. Zhou, Q. Li, L. Lu, C Lin., *Anthropogenic Chromium Emissions in China from 1990-2009*, PLoS ONE **9** (2014) e87753.
50. R.K. Gupta, D. Majumdar, J.V. Trivedi, A.D. Bhanarkar, *Particulate matter and elemental emissions from cement kiln*, Fuel Process Technol. **104** (2012) 343-351.
51. A. Eštokova, L. Palašćakova, E. Singovzka, M. Holub, *Analysis of the chromium concentrations in cement materials*, Procedia Eng. **42** (2012) 123-130.
52. M. Catrambone, S. Canepari, C. Perrino, *Determination of Cr(III), Cr (VI) and total chromium in atmospheric aerosol samples*, E3S Web of Conferences (2013) 07005.

53. M. A. Torkmahalleh, C.H. Yu, L. Lin, Z. Fan, J.L. Swift, L. Bonano, D.H. Rasmussen, T.M. Holsen, P.K. Hopke, *Improved atmospheric sampling of hexavalent chromium*, J. Air Waste Manage. Assoc. **64** (2013) 1313-1323.
54. A. Bielicka, I. Bojanowska, A. Wisniewski, *Two faces of Chromium - Pollutant and Bioelement*, Polish J. Environ. Stud. **14** (2005) 5-10.
55. F.W.Jr. Sunderman, *Nickel*, in Elements and their Compounds in the Environment, E. Merian, M. Anke, M. Inhalt, M. Stoeppler (eds.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004) 841-866.
56. T.M. Nieminen, L. Ukonmaanaho, N. Rausch, W. Shotyk, *Biogeochemistry of Nickel and Its Release into the Environment*, in Metal Ions in Life Sciences **2**, A. Sigel, H. Sigel, R.K.O. Sigel (eds.), Wiley&Sons (2007) 1-30.
57. M. Cempel, G. Nikel, *Nickel: A review of Its Sources and Environmental Toxicology*, Polish J. Environ. Stud. **15** (2006) 375-382.
58. H.Z. Tian, L. Lu, K. Cheng, J.M. Hao, D. Zhao, Y. Wang, W.X. Jia, P.P. Qju, *Anthropogenic atmospheric nickel emissions and its distribution characteristics in China*, Sci. Total Environ. **417** (2012) 148-157.
59. E. Steinnes, J.E. Hanssen, J.P. Rambek, N.B. Vogt, *Atmospheric deposition of trace elements in Norway: temporal and spatial trends studied by moss analysis*, Water, Air and Soil Pollution **74** (1994) 121-140.
60. D. Schaumlöffel, *Speciation of Nickel*, in Handbook of Elemental Speciation II - Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health, R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K. Heumann (eds.), Wiley&Sons, Wiltshire (2005) 310-324.
61. D. Baralhiewicz, J. Siepak, *Chromium, Nickel and Cobalt in Environmental samples and Existing Legal Norms*, Polish J. Environ. Stud. **8** (1999) 201-208.

62. C. Klein, M. Costa, *Nickel* in The Handbook on the Toxicology of metals (3rd Ed), B.A. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg, G.F. Nordberg (eds.) Academic Press, San Diego (2007) 743-758.
63. D. Žižić, K. Marasović, *Tvornica cementa i tvorničko naselje u Ravnicama kraj Omiša*, Prostor **22** (2014) 38-49.
64. S. Hastorun, *The Mineral Industry of Croatia*, U.S. Geological Survey Minerals yearbook -2013
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/country/europe.html> (03.01.2016).
65. Z. Osmanović, J. Zelić, *Proizvodnja portland-cementa*, B-Eli-M, Lukavac (2010) 269-270.
66. I. Radić, *Kemija i tehnologija proizvodnje portland cementa*, V. Stokić (ur.) Dalmacijapapir, Split (2012) 103-104.
67. C.O. Ogunkunle, P.O. Fatoba, *Contamination and spatial distribution of heavy metals in topsoil surrounding a mega cement factory*, Atmos. Pollut. Res. **5** (2014) 270-282.
68. M. Schuhmacher, J.L. Domingo, J. Garreta, *Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in the neighborhood*, Environ. Res. **95** (2004) 198-206.
69. K.H. Wedepohl, *The Composition of Earth's Upper Crust, Natural Cycles of Elements, Natural Resources*, in *Elements and their Compounds in the Environment*, E. Merian, M. Anke, M. Inhalt, M. Stoeppler (ed), Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004) 3-12.

70. A. Jovović, Z. Kovačević, D. Radić, D. Stojiljković, M. Obradović, D. Todorović, M. Stanojević, *The Emission of the particulate matters and heavy metals from cement kilns - case study: Co-incineration of tires in Serbia*, Chem. Ind.Chem. Eng. Q. **16** (2010) 213-217.
71. I. Gašperčić, *Prilozi za povijest industrije plastike u Hrvatskoj: Proizvodnja poli(vinil-klorida)*, Polimeri **31** (2010) 77-79.
72. N. Odžak, T. Zvonarić, Z. Kljaković Gašpić, M. Horvat, A. Barić, *Biomonitoring of mercury in the Kaštela Bay using transplanted mussels*, Sci. Total Environ. **261** (2000) 61-68.
73. <http://www.eurochlor.org/the-chlorine-universe/how-is-chlorine-produced/the-mercury-cell-process.aspx>. (09.01.2016.).
74. <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2002/XASMS/XASMS2> (09.01.2016.).
75. *Tehničko-tehnološko rješenje za postojeće postrojenje Adria čelik d.o.o.* Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, <http://www.mzoip.hr/hr/okolis/okolisna-dozvola/zahtjevi-za-utvrđivanje-objedinjenih-uvjeta-zastite-okolisa-za-postojeca-postrojenja/adria-celik-doo-kastel-sucurac.html> (09.10.2015.).
76. Oak Ridge National Laboratory.
<http://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub39371.pdf>. (09.10.2015.).
77. M. Gojić, *Metalurgija čelika*, Sveučilište u Zagrebu, (2006) 283-286.
78. *Sanacijski program tvorničkog kruga bivše Tvornice ferolegura u Dugom Ratu*, Dvokut Ecro d.o.o., Zagreb, (2015).
http://www.mzoip.hr/doc/sanacijski_program_1.pdf (21.03.2016.).

79. <http://www.icdacr.com/story-of-chrome/what-is-chromium/discover-chromium/ore-processing.pdf>. (09.01.2016.).
80. A. Alebić-Juretić, N. Matković, *Metals in Shipyard Environment*, Arh. Hig. Rada Toksikol. **51** (2000) 249-256.
81. D. Papaioannou, *Environmental implications, related to the shipbuilding and ship repairing activity in Greece*, Pomorski zbornik **41** (2003) 241-252.
82. J.W. Chung, M.E. Lee, H.D. Lee, *Characteristics of environmental pollution related with public complains in an industrial shipbuilding complex, Korea*, Environ. Monit. Assess. **177** (2011) 73-84.
83. S. Burela, M. Budiša, R. Vasiljević, M. Šeparović, I. Peček, H. Majhen, D. Gal, *Elaborat zaštite okoliša, sanacije i zatvaranja odlagališta otpada "Karepovac"*, Zagreb : ECOINA, 2015
http://www.mzoip.hr/doc/elaborat_zastite_okolisa_356.pdf (10.10.2015.).
84. <http://www.nzjz-split.hr/web/index.php/hr/kakvoca-zraka-i-tla> (13.01.2016.).
85. Hrvatske ceste *Brojenje prometa na cestama Republike Hrvatske godine 2013*, M. Božić, D. Kopic, F. Mihoci (eds.), Gorički Graf d.o.o., Zagreb (2014).
86. http://www.split-airport.hr/index.php?option=com_content&view=article&id=160&Itemid=115&lang=hr. (21.10.2015.).
87. B. Antunović, V. Kušan, G. Gužvica, Z. Špirić, Ž. Koren, S. Grgurić, V. Šteko, L. Hrust, H. Peternel, M. Jelinić, *Program zaštite okoliša Splitsko – dalmatinske županije*, Oikon.o.o. (2008)
https://www.google.com/url?q=http://www.dalmacija.hr/Portals/0/Glasnik/2008/1/Program_zastite_%2520okolisa_%2520SDZ.doc&sa=U&ved=0ahUKEwjZw53ixqfLAhWrIJoKHWs_BPEQFggEMAA&client=internal-uds-cse&usg=AFQjCNFK_mYWnMy9WJm306adSEotsdsUWw (10.10.2015.).

88. Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, *Baza podataka i pokazatelja stanjaorskog okoliša, marikulture i ribarstva*,
<http://baltazar.izor.hr/azopub/bindex> (27.10.2015.)
89. Pravilnik o količinama pesticida, toksina, mikotoksina, metala i histamina i sličnih tvari koje se mogu nalaziti u namirnicama, te o drugim uvjetima u pogledu zdravstvene ispravnosti namirnica i predmeta opće uporabe (NN 46/1994, 11/2001, 39/2003).
90. Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima, te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (NN 16/2005).
91. Nastavni zavod za javno zdravstvo Splitsko dalmatinske županije, *Izvešća o ispitivanju izvorskih i riječnih voda na području Dalmacije u razdoblju 2001-2011*.
92. Zakon o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14).
93. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15 i 3/16).
94. Agencija za zaštitu okoliša, Godišnja izvješća o praćenju kvalitete zraka na području Republike Hrvatske,
<http://www.azo.hr/GodisnjiIzvjestajOPracenju> (25.10.2015.).
95. M. Esteban, A. Castano, *Non-invasive matrices in human biomonitoring: A review*, Environ. Int. **35** (2009) 438-449.
96. F. Gil, A.F. Hernandez, *Toxicological importance of human biomonitoring of metallic and metalloid elements in different biological samples*, Food. Chem. Toxicol. **80** (2015) 287-297.

97. D. Barr, A. Bishop, L.L. Needham, *Concentration of xenobiotic chemicals in the maternal-fetal unit*, Reprod. Toxicol. **23** (2007) 260-266.
98. G.V. Iyengar, A. Rapp, *Human placenta as a "dual" biomarker for monitoring fetal and maternal environment with special reference to potentially toxic trace elements*, Sci. Total. Environ. **280** (2001) 221-238.
99. H. Tsuchiya, K. Mitani, K. Kodama, T. Nakata, *Placental transfer of heavy metals in normal pregnant Japanese women*, Arch. Environ. Health. **39** (1984) 11-17.
100. K. Osman, A. Akesson, M. Berglund, K. Bremme, A. Schutz, K. Ask, M. Vahter, *Toxic and Essential Elements in placentas of Swedish Women*, Clinical Biochem. **33** (200) 131-138.
101. C. Gundracker, S. Frolich, K. Graf-Rohrmeister, B. Eibenberger, V. Jessening, D. Gicic, S. Prinz, K.J. Wittmann, H. Zeisler, B. Vallant, A. Pollak, P. Husslein, *Perinatal lead and mercury exposure in Austria*, Sci. Total Environ. **48** (2010) 5744-5749.
102. G. Koppen, E. Den Hond, V. Nelen, E. Van De Mieroop, L. Bruckers, M. Bilau, H. Keune, N. Van Larebeke, A. Covaci, H. Van De Weghe, C. Schroijsen, K. Desager, M. Stalpaert, W. Baeyens, G. Schoeters, *Organochlorine and heavy metals in newborns: Results from the Flemish Environment and health Survey*, Environ. Int. **35** (2009) 1015-1022.
103. C.B. Jiang, C.Y. Yeh, H.C. Lee, M.J. Chen, F.Y. hung, S.S. Fang, L.C. Chien, *Mercury concentration in meconium and risk assessment of fish consumption among pregnant women in Taiwan*, Sci. Total. Environ. **408** (2010) 518-523.
104. E.M. Ostrea Jr, V. Morales, E. Ngounga, R. Prescilla, E. Tan, E. Hernandez, G. Baens Ramirez, H.L. Cifra, M.L. Manlapaz, *Prevalence of Fetal Exposure to Environmental Toxins as determined by Meconium Analysis*, NeuroToxicology **23** (2002) 329-339.

105. E.M. Ostrea, J. Ager, D. Bielawski, E. Villanueva-Uy, *Final report: Meconium analysis - A promising Tool to Detect Fetal Exposure to Environmental Toxins*, EPA National Center for Environmental Research No R829395 (2006).
106. G. Turker, K. Ergen, Y. Karakoc, A.E. Arisoy, U.B. Barutcu, *Concentrations of Toxic Metals and Trace Elements in the Meconium of newborns from an Industrial City*, Biol. Neonate **89** (2006) 244-250.
107. G. Turker, G. Ozsoy, B. Barutcu, A.S. Gokalp, *Effect of heavy metals in the meconium on preterm mortality: Preliminary study*, Pediatrics International **55** (2013) 30-34.
108. O. Hamzaoglu, M. Yavuz, G. Turker, H. Savli, *Air Pollution and Heavy Metal Concentration in Colostrum and Meconium in Two Different Districts of an Industrial City: A Preliminary Report*, International Medical Journal **21** (2014) 77-82.
109. S. Peng, L. Liu, X. Zhang, J. Heinrich, J. Zhang, K.W. Schramm, Q. Huang, M. Tian, S.A.M.A.S. Eqani, H. Shen, *A nested case-control study indicating heavy metal residues in meconium associate with maternal gestation diabetes mellitus risk*, Environ. Health (2015) 14-19.
110. Y. Li, X. Xu, K. Wu, G. Chen, J. Liu, S. Chen, C. G, B. Zhang, L. Zheng, M. Zheng, X. Huo, *Monitoring of lead load and its effect on neonatal behavioral neurological assessment scores in Guiyu, an electronic waste recycling town in China*, J. Environ. Monit. **10** (2008) 1233-1238.
111. E. Unuvar, H. Ahmadov, A.R. Kiziler, B. Aydemir, S. Toprak, V. Ulker, *Mercury levels in cord blood and meconium of healthy newborns and venous blood of their mothers: Clinical, prospective cohort study*, Sci. Tot. Environ. **374** (2007) 60-70.

112. G.B. Ramirez, M.C.V. Cruz, O. Pagulayan, E. Ostrea, C. Dalisay, *The Tagum Study I: analysis and clinical correlates of mercury in maternal and cord blood, breast milk, meconium, and infant's hair*, *Pediatrics* **106** (2000) 774-81.
113. Berghof, *Theory of Sample Preparation Using Acid Digestion, Pressure Digestion and Microwave Digestion (Microwave decomposition)*,
http://www.berghof.com/fileadmin/Dateien-Einpflege/Seitenbaum/Home-Downloads/Produkte/Laborgeraete/Aufschlusstechnik/MW_Theorie_Probenverarbeitung_PT_en.pdf (13.01.2016.).
114. F.J. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis 6th Edition*, Thomson, Brooks Cole (2007) 215-250.
115. J. Sysalova, J. Kučera, M. Fikrle, B. Drtina, *Determination of the total mercury in contaminated soils by direct solid sampling atomic absorption spectrometry using an AMA-254 device and radiochemical neutron activation analysis*, *Microchem J.* **110** (2013) 691-694.
116. Eurachem, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* (1998).
https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_1998_EN.pdf (20.01.2016.).
117. S. Pivac, A. Rozga, *Statistika za sociološka istraživanja*, Sveučilište u Splitu, Filozofski fakultet, (2006).
118. A. Grafen, R. Hails, *Modern Statistics for the Life Sciences*, Oxford Iniversity Press, New York, (2002).

119. P. Matic, *Kratkoročno predviđanje hidrološkog dotoka pomoću umjetne neuronske mreže*, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, 2014.
120. N. Bolf, I. Jerbić, *Primjena umjetnih neuronskih mreža pri identificiranju i vođenju procesa*, Kem. Ind. **55** (2006) 457-468.
121. <http://eris.foi.hr/11neuronske/nn-predavanje3.html>. (05.01.2016.)
122. Lj. Ostroški, *Model diferencijacije urbanih, ruralnih i prijelaznih naselja u Republici Hrvatskoj, Metodološke upute 67*, Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, 2011.
123. A. Khan, S. Khan, M.A. Khan, Z. Qamar, *The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review*, Environ. Sci. Pollut. Res. **22** (2015) 13772–13799.
124. M. Blanuša, D. Jureša, *Lead, cadmium and mercury dietary intake in Croatia*, Arh. Hig. Rada Toksikol. **52** (2001) 229-237.
125. G. Falco, J.M. Llobet, A. Bocio, J.L. Domingo, *Daily Intake of Arsenic, cadmium, Mercury and Lead by Consumption of Edible Marine Species*, J. Agric. Food. Chem. **54** 6106-6112.
126. R.V. Caruso, R.J. O'Connor, W.E. Stephens, K.M. Cummings, G.T. Fong, *Toxic Metal Concentrations in Cigarettes Obtained from U.S. Smokers in 2009: Results from the International Tobacco Control (ITC) United States Survey*, Int. J. Environ. Res. Public Health **11** (2014) 202-217.
127. M.W. Ashraf, *Levels of Heavy Metals in Popular Cigarette Brands and Exposure to These Metals via Smoking*, The Scientific World Journal (2012) Article ID 729430.

128. M. Rathore, A. Singd, A. Pant, *The Dental Amalgam Toxicity Fear: A Myth or Actuality*, Toxicol. Int. **19** (2012) 81-88.
129. Oikon d.o.o. , *Studija korištenja i zaštite mora i podmorja na području Splitsko – dalmatinske županije, s naglaskom na djelatnost marikulture u multisektorskom kontekstu integralnog upravljanja obalnim područjem (IUOP)*. http://www.dalmacija.hr/Portals/0/docs/UOGospodarstvo/studija_marikultura_sdz_final.pdf (28.12.2015.).
130. P.D. Alexander, B.J. Alloway, A.M. Dourado, *Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables*, Environ. Pollution **144** (2006) 736-745.
131. Z. Liang, Q. Ding, D. Wei, J. Li, S. Chen, Y. Ma, *Major controlling factors and predictions for cadmium transfer from the soil into spinach plants*, Ecotoxicol. Environ. Saf. **93** (2013) 180-185.
132. Y. Yang, F.S. Zhang, H.F. Li, *Accumulation of cadmium in the edible parts of six vegetable species grown in Cd-contaminated soils*, J. Environ. Manage. **90** (2009) 1117-1122.
133. J.J. Piade, G. Jaccard, C. Dolka, M. Belushkin, S. Wajrock, *Differences in cadmium transfer from tobacco to cigarette smoke, compared to arsenic or lead*, Toxicology Reports **2** (2015) 12-26.
134. Y. Lin, R. Vogt, T. Larssen, *Environmental mercury in China: a review*, Environ. Toxicol. Chem. **31** (2012) 2431-2444.
135. R. Buzina, P. Stegnar, K. Buzina-Suboticaneć, M. Horvat, I. Petric, T.M.M. Farley, *Dietary mercury intake and human exposure in an Adriatic population*, Sci. Total. Environ. **170** (1995) 199-208.

136. I. Martorell, G. Perello, R. Marti-Cid, J.M. Llobet, V. Castell V, J.L. Domingo, *Human exposure to arsenic, cadmium, mercury, and lead from foods in Catalonia, Spain: temporal trend*, Biol. Trace Elem. Res. **142** (2011) 309-322.
137. K.I. Buckman, M.M. DiPasquale, V.F. Taylor, A. Chalmers, H.J. Broadley, J. Agee, B.P. Jackson, C.Y. Chen, *Influence of a chlor alkali superfund site on mercury bioaccumulation in periphyton and low-throphic level fauna*, Environ. Toxicol. Chem. **34** (2015) 1649-1658.
138. European Food Safety Authority, *Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food (report No 2985)*, EFSA Journal 2012;10(12):2985.
139. L. Palkovicova L, M. Ursinyova, V. Masanova, Z. Yu, I. Hertz-Picciotto, *Maternal amalgam dental fillings as the source of mercury exposure in developing fetus and newborn*, J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol. **18** (2008) 326-331.
140. G.M. Richardson, R. Wilson, D. Allard, C. Purtil, S. Douma, J. Graviere, *Mercury exposure and risks from dental amalgam in the US population, post-2000*, Sci. Total. Environ. **409** (2011) 4257-68.
141. A. Levina, P.A. Lay, *Chemical properties and toxicity of chromium(III) nutritional supplements*, Chem. Res. Toxicol. **21** (2008) 563-71.
142. European Food Safety Authority, *Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water (report No 2985)*, EFSA Journal, 2014;12(3):3595.
143. European Food Safety Authority, *Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water (report No 4002)*, EFSA Journal, 2015;13(2):4002.

8. PRILOZI

8.1. Mišljenje etičkog povjerenstva

MEDICINSKI FAKULTET
SVEUČILIŠTA U SPLITU
Etičko povjerenstvo

Klasa: 003-08/10-03/0011
Ur. br: 2181-198-04-10-0002

Split, 4. svibnja 2010.

MIŠLJENJE

Etičkog povjerenstva povodom prijave projekta:

„Procjena zagađenja okoliša

određivanjem teških metala u mekoniumu“

- provedba znanstvenog istraživanja na prijevremenoj i /ili na termin rođenoj novorođenčadi

I. Zaprmljen je zahtjev **doc. dr. sc. Davorke Sutlović** za odobrenjem znanstvenog istraživanja pod naslovom „Procjena zagađenja okoliša određivanjem teških metala u mekoniumu“- provedba znanstvenog istraživanja na prijevremenoj i /ili na termin rođenoj novorođenčadi.

Istraživanje će se provoditi u Kliničkom bolničkom centru Split; na Kliničkom zavodu za patologiju, sudsku medicinu i citologiju i Klinici za ženske bolesti i porode te na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije.

Istraživanje će trajati dok se ne prikupi 200 uzoraka.

Glavni cilj ovog istraživanja je: Odrediti koncentraciju pojedinih metala u uzorku mekoniuma. Iz utvrđenih koncentracija metala u mekoniumu novorođenčadi, utvrditi će se postoji li bitna razlika u koncentraciji metala u mekoniumu novorođenčadi trudnica koje žive u urbanoj sredini, u odnosu na koncentraciji metala u mekoniumu novorođenčadi trudnica koje žive u ruralnoj sredini.

II. Etičko povjerenstvo Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Splitu je prilikom raspravljanja u ovom predmetu, na svojoj sjednici održanoj dana 3. svibnja 2010., uzelo u obzir sljedeći navod iz zahtjeva podnositelja: „Ispitanici u ovom istraživanju neće biti izloženi nikakvim rizicima.“ Glavni istraživač pridržavat će se interne procedure za zaštitu osobnih podataka Prijavi su priloženi: Obavijest za ispitanika i pisana suglasnost za sudjelovanje u istraživanju te obrazac za prijavu istraživanja na trudnicama i obrazac za prijavu istraživanja na prijevremeno i/ili na termin rođenoj novorođenčadi.

III. Sukladno odredbi članka 16. Etičkog kodeksa Medicinskog fakulteta u Splitu Povjerenstvo je zauzelo stajalište kako je predmetno istraživanje **u skladu s odredbama Etičkog kodeksa** koje reguliraju istraživanja na ljudima u znanstvenom, istraživačkom i stručnom radu i etičkim načelima Helsinške deklaracije.

IV. Mišljenje je doneseno jednoglasno.

Dostaviti:

- Doc. dr. sc. Davorke Sutlović x 2
- Arhiv Etičkog povjerenstva Fakulteta
- Arhiv Fakulteta



Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Miroslav Šimunić

Šimunić Miroslav
Specijalist gastroenterolog
087408

8.2. Rezultati treniranja i testiranja umjetne neuronske mreže za olovo

Case Processing Summary

	N	Percent
Sample Training	94	62.7%
Testing	56	37.3%
Valid	150	100.0%
Excluded	92	
Total	242	

Model Summary

Training	Sum of Squares Error	40.696
	Relative Error	.875
	Stopping Rule Used	1 consecutive step(s) with no decrease in error ^a
	Training Time	0:00:00.03
Testing	Sum of Squares Error	34.258
	Relative Error	.786

Dependent Variable: Pb

a. Error computations are based on the testing sample.

Network Information

Input Layer	Factors	1	ruralno/urbano
		2	nepušač/pušač
		3	konzumacija ribe
		4	konzumacija povrca
		5	konzumacija zitarica
	Number of Units ^a	11	
Hidden Layer(s)	Number of Hidden Layers	1	
	Number of Units in Hidden Layer 1 ^a	6	
	Activation Function		Hyperbolic tangent
Output Layer	Dependent Variables	1	Pb
	Number of Units	1	
	Rescaling Method for Scale Dependents		Standardized
	Activation Function		Identity
	Error Function		Sum of Squares

a. Excluding the bias unit

8.3. Rezultati treniranja i testiranja umjetne neuronske mreže za kadmij

Case Processing Summary

	N	Percent
Sample Training	103	69.1%
Testing	46	30.9%
Valid	149	100.0%
Excluded	15	
Total	164	

Model Summary

Training	Sum of Squares Error	50.611
	Relative Error	.992
	Stopping Rule Used	1 consecutive step(s) with no decrease in error ^a
	Training Time	0:00:00.03
Testing	Sum of Squares Error	14.835
	Relative Error	.989

Dependent Variable: Cd

a. Error computations are based on the testing sample.

Network Information

Input Layer	Factors	1	ruralno/urbano
		2	nepušač/pušač
		3	konzumacija ribe
		4	konzumacija povrca
Hidden Layer(s)	Number of Units ^a	8	
	Number of Hidden Layers	1	
	Number of Units in Hidden Layer 1 ^a	5	
	Activation Function		Hyperbolic tangent
Output Layer	Dependent Variables	1	Cd
	Number of Units	1	
	Rescaling Method for Scale Dependents		Standardized
	Activation Function		Identity
	Error Function		Sum of Squares

a. Excluding the bias unit

8.4. Rezultati treniranja i testiranja umjetne neuronske mreže za živu

Case Processing Summary

	N	Percent
Sample Training	108	63.2%
Testing	63	36.8%
Valid	171	100.0%
Excluded	71	
Total	242	

Model Summary

Training	Sum of Squares Error	42.297
	Relative Error	.791
	Stopping Rule Used	1 consecutive step(s) with no decrease in error ^a
	Training Time	0:00:00.03
Testing	Sum of Squares Error	28.640
	Relative Error	.907

Dependent Variable: Hg

a. Error computations are based on the testing sample.

Network Information

Input Layer	Factors	1	ruralno/urbano
		2	Kopno/more
		3	Amalgamske plombe
		4	nejede/jede
		5	Konsumacija zitarica
Hidden Layer(s)	Number of Units ^a	10	
	Number of Hidden Layers	1	
	Number of Units in Hidden Layer 1 ^a	8	
	Activation Function		Hyperbolic tangent
Output Layer	Dependent Variables	1	Hg
	Number of Units	1	
	Rescaling Method for Scale Dependents		Standardized
	Activation Function		Identity
	Error Function		Sum of Squares

a. Excluding the bias unit

8.5. Rezultati treniranja i testiranja umjetne neuronske mreže za krom

Case Processing Summary

	N	Percent
Sample Training	91	61.1%
Testing	58	38.9%
Valid	149	100.0%
Excluded	93	
Total	242	

Model Summary

Training	Sum of Squares Error	43.739
	Relative Error	.972
	Stopping Rule Used	1 consecutive step(s) with no decrease in error ^a
	Training Time	0:00:00.03
Testing	Sum of Squares Error	16.664
	Relative Error	.953

Dependent Variable: Cr

a. Error computations are based on the testing sample.

Network Information

Input Layer	Factors	1	konzumacija ribe
		2	konzumacija povrca
		3	konzumacija zitarica
		4	kopno/more
		5	ruralno/urbano
Hidden Layer(s)	Number of Units ^a	10	
	Number of Hidden Layers	1	
	Number of Units in Hidden Layer 1 ^a	6	
	Activation Function		Hyperbolic tangent
Output Layer	Dependent Variables	1	Cr
	Number of Units	1	
	Rescaling Method for Scale Dependents		Standardized
	Activation Function		Identity
	Error Function		Sum of Squares

a. Excluding the bias unit

8.6. Rezultati treniranja i testiranja umjetne neuronske mreže za nikal

Case Processing Summary

	N	Percent
Sample Training	110	73.3%
Testing	40	26.7%
Valid	150	100.0%
Excluded	61	
Total	211	

Model Summary

Training	Sum of Squares Error	57.194
	Relative Error	1.049
	Stopping Rule Used	1 consecutive step(s) with no decrease in error ^a
	Training Time	0:00:00.04
Testing	Sum of Squares Error	19.823
	Relative Error	.935

Dependent Variable: Ni

a. Error computations are based on the testing sample.

Network Information

Input Layer	Factors	1	ruralno/urbano
		2	nepušač/pušač
		3	konzumacija povrca
		4	konzumacija zitarica
		5	kopno/more
Hidden Layer(s)	Number of Units ^a	10	
	Number of Hidden Layers	1	
	Number of Units in Hidden Layer 1 ^a	7	
	Activation Function		Hyperbolic tangent
Output Layer	Dependent Variables	1	Ni
	Number of Units		1
	Rescaling Method for Scale Dependents		Standardized
	Activation Function		Identity
	Error Function		Sum of Squares

a. Excluding the bias unit

8.7. Popis simbola

c	koncentracija metala u mekoniju, $\mu\text{g/g}$
$c_{\min}$	najmanja koncentracija metala u mekoniju, $\mu\text{g/g}$
$c_{\max}$	najveća koncentracija, metala u mekoniju, $\mu\text{g/g}$
γ	masena koncentracija metala u standardnoj otopini, $\mu\text{g/ml}$
$\gamma_{\sigma\pi}$	masena koncentracija metala u slijepoj probi, $\mu\text{g/ml}$
m	masa uzorka, g
V	volumen, ml
A	apsorbancija, -
I_o	intenzitet ulaznog zračenja, -
I	intenzitet izlaznog zračenja, -
k	apsorpcijski koeficijent, l/cm mol
l	duljina puta svijetla kroz uzorak, cm
GD	granica dokazivanja, $\mu\text{g/l}$
$\bar{X}_{sp}$	srednja vrijednost mjerenja slijepe probe, $\mu\text{g/l}$
SD_{sp}	standardno odstupanje mjerenja slijepe probe, $\mu\text{g/l}$
RSD	relativno standardno odstupanje, %
Me	medijan
Q_1	donji kvartil koncentracija, $\mu\text{g/g}$
Q_3	gornji kvartil koncentracija, $\mu\text{g/g}$
IQR	interkvartilni raspon, $\mu\text{g/g}$
r	Spearmanov koeficijent korelacije, -
p	statistička značajnost, -
n	broj uzoraka.

8.8. Životopis

Zlatka Knezović rođena je 01.09.1962. u Splitu, gdje je završila osnovnu i srednju školu. U rujnu 1986. godine diplomirala je na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu, Sveučilišta u Splitu, s temom „*Priprema i ispitivanje kromatografskih karakteristika isparljivih derivata terpenilglukozida*“ i stekla naziv diplomirani inženjer kemijske tehnologije. Od srpnja 1987. godine do danas zaposlena je u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije, na Odjelu za kemijske analize hrane i predmeta opće uporabe. Od 2008. godine radi kao voditeljica Odsjeka za kvalitetu hrane, a od 2013. godine je voditeljica Odjela. Odgovorna je za niz akreditiranih metoda iz područja kvalitete i sigurnosti hrane. Voditeljica je akreditiranog Panela za senzorsku analizu maslinovog ulja.

Predstavila je 16 radova na domaćim i 10 radova na međunarodnim skupovima. Kao koautorica objavila je tri znanstvena rada u časopisima koje citira Current Contents, 3 znanstvena rada u domaćim časopisima, te dva rada u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom. Koautorica je dva poglavlja u sveučilišnom udžbeniku „Toksikologija hrane“.

Sudjeluje u nastavi kao asistent na Sveučilišnom diplomskom studiju forenzike - Sveučilišni odjel za forenzične znanosti gdje je bila i voditeljica pri izradi dva diplomatska rada. Kao vanjski suradnik sudjeluje u nastavi (seminari i vježbe) na više studija sastavnica Sveučilišta u Splitu i više kolegija: na Sveučilišnom odjelu zdravstvenih studija (Instrumentalne tehnike u medicinsko laboratorijskoj dijagnostici, Toksikologija hrane, Higijena), na Integriranom studiju Farmacija, Kemijsko tehnološkog fakulteta i Medicinskog fakulteta (Farmaceutska toksikologija).