

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Rudarsko - geološko - naftni fakultet

Dražen Tumara
Procjena utjecaja tla zagađenog olovom na zdravlje ljudi
Studija slučaja: Sisak, Hrvatska

Zagreb, 2016.

Ovaj rad izrađen u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod voditeljstvom mentorice izv.prof.dr.sc. Marte Mileusnić i stručnu pomoć dr.sc. Josipa Halamića (ravnatelj Hrvatskog geološkog instituta) i dr.sc. Ajke Šorše (Hrvatski geološki institut) te je predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2015./2016.

POPIS KORIŠTENIH KRATICA

Oznaka	Opis
URGE	Projekt EuroGeoSurveys: Urban Geochemistry in Europe (Urbana geokemija u Europi)
PTE	Potencijalno toksični elementi
EPA	Environmental Protection Agency (Agencija za zaštitu okoliša)
GUP	Gradsko urbano područje
KTH	Klasifikacija tla Hrvatske
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (masena spektrometrija iz induktivno spregnute plazme)
AAS	Atomic Absorbtion Spectroscopy (Atomska apsorpcijska spektrometrija)
FAAS	Flame Atomic Absorbtion Spectroscopy (Plamena tehnika atomske apsorpcije)
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorbtion (Atomska apsorpcija pomoću grafitne kivete)
MPR	Maximum Permissible Risk (Maksimalni dopušteni rizik)
TDI	Tolerable Daily Intake (Dozvoljeni dnevni unos)
RSD	Relativna standardna devijacija

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	2
3. TEORETSKE OSNOVE	4
3.1. Biopristupačnost.....	4
3.2. Analizirani elementi	5
3.2.1. Arsen	5
3.2.2. Olovo	6
4. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	7
4.1. Geografski položaj i povijesni razvoj grada Siska	7
4.2. Geološke karakteristike	8
4.3. Pedološke karakteristike.....	10
5. MATERIJALI I METODE	15
5.1. Uzorci tla	15
5.2. Laboratorijske metode istraživanja	18
5.2.1. Priprema uzoraka.....	18
5.2.2. Priprema ekstrakcijske tekućine	18
5.2.3. Ekstrakcijski postupak.....	20
5.2.4. Atomska apsorpcijska spektrometrija	23
5.3. Kabinetske metode istraživanja.....	25
5.3.1. Statističke metode	25
5.3.2. Određivanje biopristupačnosti.....	26
5.3.3. Učinci potencijalno toksičnih elemenata na zdravlje	26
5.4. Preciznost	27
5.4.1. Preciznost pripreme uzorka	27
5.4.2. Preciznost instrumenta	29
6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA	30

6.1. Biopristupačnost olova (Pb)	31
6.2. Biopristupačnost arsena (As)	33
7. DISKUSIJA.....	35
7.1. Olovo	35
7.2. Arsen	42
8. ZAKLJUČAK.....	48
9. LITERATURA	49
10. SAŽETAK.....	52
11. SUMMARY.....	53
12. ŽIVOTOPIS.....	54

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Karta potencijalnog kumulativnog rizika (Šorša, 2014)	3
Slika 4-1. Geografski položaj istraživanog područja (Šorša, 2014)	7
Slika 4-2. Isječak Osnovne geološke karte - list Sisak 1: 100 000 (Pikija, 1987a)	9
Slika 4-3. Pedološka karta istraživanog područja (Husnjak, 2012)	12
Slika 5-1. Lokacije uzorkovanja	15
Slika 5-2. Lokacije uzorkovanja a) Rimska cesta (uzorak G-2-2-3) (foto: dr. Josip Halamić), b) Stambeno područje (uzorak G-4-3-3 (foto: dr. Josip Halamić), c) Kod pogona željezare (uzorak Z-5) (foto: dr. Josip Halamić), d) Ispod reklame (uzorak G-4-3-1) (foto: dr. Josip Halamić). 16	
Slika 5-3. Shema pripreme ekstrakcijske tekućine	19
Slika 5-4. Uzorci u tresilici (foto: Dražen Tumara)	20
Slika 5-5. Filtriranje supernatanta (foto: Dražen Tumara).....	21
Slika 5-6. Shema ekstrakcijskog postupka	22
Slika 5-7. Atomski spektrometar PerkinsElmer AAnalyst 700 (foto: Dražen Tumara)	24
Slika 5-8. Biopristupačna koncentracija a) Pb i b) As kod paralelnih mjerenja	28
Slika 6-1. Ukupna i biopristupačna koncentracija Pb	32
Slika 6-2. Ukupna i biopristupačna koncentracija As.....	34
Slika 7-1. Prostorna raspodjela Pb (Šorša, 2014)	36
Slika 7-2. Povezanost između biopristupačnosti Pb i ukupne koncentracije Pb za različito korištenje zemjišta na području grada Siska i okolice	39
Slika 7-3. Dnevni unosi Pb (μg) u 100 mg uzorka	41
Slika 7-4. Prostorna raspodjela As (Šorša, 2014)	42
Slika 7-5. Povezanost između biopristupačnosti As i ukupne koncentracije As za različiteo korištenje zemjišta na području grada Siska i okolice	44
Slika 7-6. Dnevni unosi As (μg) u 100 mg uzorka	46

POPIS TABLICA

Tablica 4-1. Popis tipova tala koji se nalaze na istraživanom području (Šorša, 2014).....	11
Tablica 5-1. Ukupne koncentracije arsena i olova u uzorcima tala prikupljenim na području grada Siska i okolice (Šorša, 2014).....	17
Tablica 5-2. Dozvoljeni dnevni unos Pb i As ($\mu\text{g}/\text{dan}$) za djecu različite tjelesne težine	27
Tablica 5-3. Izmjerene biopristupačne koncentracije Pb za tri paralelna uzorka R-16.....	28
Tablica 5-4. Izmjerene biopristupačne koncentracije As za tri paralelna uzorka R-16.....	28
Tablica 5-5. Rezultati uzastopnih mjerenja biopristupačnih koncentracija Pb i As u uzorku R-16.....	29
Tablica 6-1. Vrijednosti izmjerene biopristupačne koncentracije olova i vrijednosti određene biopristupačnosti	31
Tablica 6-2. Vrijednosti izmjerene biopristupačne koncentracije arsena i vrijednosti određene biopristupačnosti	33
Tablica 7-1. Statistički parametri izmjerenih ukupnih (Šorša, 2014) i biopristupačnih koncentracija Pb za uzorke prikupljenih tala (mg/kg)	37
Tablica 7-2. Korelacija između biopristupačne koncentracije Pb te ukupnih koncentracija potencijalno toksičnih elemenata	38
Tablica 7-3. Biopristupačna koncentracija Pb (μg) u analiziranim uzorcima (Legenda: plavo-vrijednosti koje prelaze TDI za djecu koja teže 5 kg; narančasto-vrijednosti koje prelaze TDI za djecu koja teže 20 kg, crveno-vrijednosti koje prelaze TDI za djecu koja teže 40 kg)	40
Tablica 7-4. Statistički parametri izmjerenih ukupnih (Šorša, 2014) i biopristupačnih koncentracija As za uzorke prikupljenih tala (mg/kg)	43
Tablica 7-5. Korelacija između biopristupačne i ukupnih koncentracija potencijalno toksičnih elemenata.....	44
Tablica 7-6. Biopristupačna koncentracija As (μg) u 100 mg u analiziranim uzorcima.....	45

POPIS PRILOGA

PRILOG 1: Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u površinskim uzorcima tla prkupljenih na području grada Siska i okolice (Šorša, 2014)

PRILOG 2: Spearmanova tablica kritičnih vrijednosti (Zar, 1984)

POPIS FORMULA

Formula 5-1: Biopristupačnost 26

1. UVOD

U sklopu pan-Europskog projekta EuroGeoSurveys-a „Urban Geochemistry in Europe (URGE) – Soil, Children, Health“ napravljena su prva sustavna geokemijska istraživanja tala grada Siska i okolice. Rezultati tih istraživanja prikazani su u Geokemijskom atlasu grada Siska (Šorša i Halamić, 2014) u kojem su u vidu geokemijskih karata tala za različite kemijske elemente prikazane prostorne raspodjele i potencijalno toksičnih elemenata. Istraživanje je pokazalo povišene sadržaje olova uz frekventnije prometnice, u dijelovima starog Siska i njegove industrijske zone, koji su na pojedinim lokacijama uzrokovale i zagađenost tla.

Predmet istraživanja ovog rada su odabrani uzorci tla, sa zemljišta različite namjene, prikupljeni u gradu Sisku te njegovoj okolici u sklopu navedenog projekta koji imaju povišen sadržaj olova ili su zagađeni njime. Cilj istraživanja bio je odrediti biopristupačnost olova te arsena. Svrha rada bila je utvrditi rizik - za zdravlje ljudi, osobito djece, pri unosu zagađenog tla u organizam.

Određivanje biopristupačnosti je obavljeno na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u proljeće 2016. godine. Biopristupačnost je određena tretiranjem tla reagensima koji simuliraju želučanu kiselinu te mjerenjem ekstrakata tla plamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Rizik za zdravlje utvrđen je na temelju pretpostavke (literaturnih navoda) o srednjem dnevnom unosu tla preko ruku od 100 mg te maksimalnih dozvoljenih dnevnih unosa navedenih kemijskih elemenata.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

S obzirom da je Sisak bio veliko središte teške industrije, logično je očekivati da postoji mogućnost veće koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlu, nego što je uobičajeno te da su provedene brojne kemijske analize onečišćenja tla u sklopu različitih studija kao što su: (1) Izvješće o stanju okoliša Sisačko-Moslavačke županije iz 2003. godine (Županijski zavod za prostorno uređenje Sisačko-moslavačke županije, 2003); (2) Program praćenja kakvoće tla tijekom 2004., 2006. i 2007. godine; (3) Elaborat o kakvoći tla u Rafineriji nafte Sisak (Kisić i dr., 2007) .

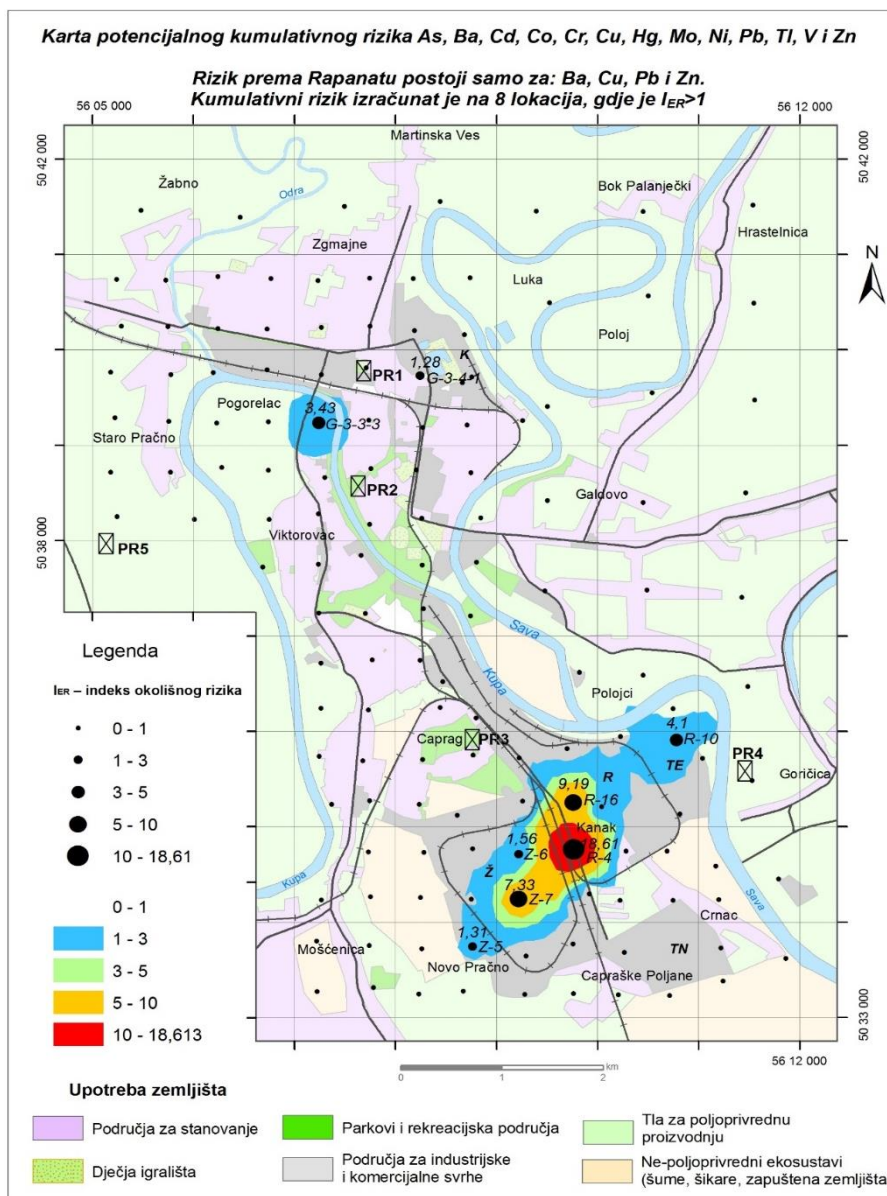
Prva sustavna analiza onečišćenja tla u Sisku napravljena je u sklopu projekta „Urban Geochemistry in Europe (URGE) – Soil, Children, Health“. Cilj projekta je bilo geokemijsko kartiranje europskih gradova jedinstvenim metodama. Jedan od gradova koji je sudjelovao u projektu je i grad Sisak. Rezultate ovog istraživanja predstavlja Geokemijski atlas Siska (Šorša i Halamić, 2014) u kojem su prikazane geokemijske karte urbanog tla za različite kemijske elemente te prostorne raspodjele potencijalno štetnih elemenata i tvari u urbanom tlu. U sklopu ovog istraživanja, izrađen je i doktorski rad „Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice“ dr.sc. Ajke Šorša (Šorša, 2014).

Prema istraživanju, sadržaj PTE-a u tlu u pedološkim jamama je generalno nizak, a povišene vrijednosti pretežito su utvrđene u površinskim horizontima. Variranje sadržaja potencijalno toksičnih elemenata po frakcijama i po horizontima je uglavnom veliko.

U siliciklastičnim naslagama aluvija rijeka Kupe i Odre povećani su sadržaji svih istraživanih PTE-a osim Cd, Hg i Pb. U starom Sisku PTE-i se akumuliraju od antičkog vremena te su povećani sadržaji As, Ba, Cd, Cu, Hg, Mo i Pb, dok je koncentracija ostalih PTE-a oko ili niža od medijana. Sadržaj PTE-a povećan je u industrijskoj zoni iz koje su oni dispergirani vjetrom na okolna naselja i poljoprivredna zemljišta.

Rizik otpuštanja PTE-a u mobilnu fazu tla ovisno o pH vrijednosti i rizik od zakiseljavanja tla je jako nizak jer su tla na istraživanom području dominantno alkalična do neutralna i imaju dobar puferni kapacitet. Rizika za okoliš nema za As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo i Ti. Rizik od onečišćenja postoji za Ba, Cu, Ni, Pb, V i Zn na dijelu poljoprivrednih površina, a za Pb uz frekventnije prometnice. Povećani sadržaji PTE-a su u starom Sisku i oko industrijskih postrojenja na jugu koja ugrožavaju okolna naselja Kanak, Caprag, Capraške Poljane i Crnac. Onečišćeno je samo naselje Kanak koje je smješteno između željezare, rafinerije i termoelektrane. Ono je onečišćeno s Ba, Pb i Zn te je kumulativni rizik u njemu najveći na istraživanom području.

Prema karti izračunatog kumulativnog rizika (Slika 2-1), kumulativni rizik postoji na 8 različitih lokacija i to za barij (Ba), bakar (Cu), olovo (Pb) i cink (Zn). Većina lokacije na kojima je izračunat kumulativni rizik nalaze u sklopu područja za industrijske i komercijalne svrhe (Šorša, 2014).



Slika 2-1. Karta potencijalnog kumulativnog rizika (Šorša, 2014)

3. TEORETSKE OSNOVE

Povećane koncentracije onečišćivala u tlu mogu tijekom veće izloženosti ozbiljno ugroziti ljudsko zdravlje. Tlo može sadržavati potencijalno toksične elemente, ugljikovodike, radionuklide, patogene te druge kemijske spojeve koji u tlu mogu dospjeti prirodnim putem, ali najčešće se radi o koncentracijama u tlu uzrokovanim različitim ljudskim aktivnostima (industrija, poljoprivreda, odlagališta otpada, rudarstvo...).

3.1. Biopristupačnost

Između ljudskog organizma i materijala kojima je izložen ili mogu biti uneseni u njega dolzi do kemijske i fizičke reakcije. Na njihovu interakciju presudan utjecaj imaju kemijska svojstva materijala te njihova geokemijska reaktivnost u različitim tjelesnim tekućinama s obzirom na različite putove izloženosti i unosa.

Kemijski sastav tjelesnih tekućina ima ključnu ulogu u stabilnosti te utjecaju unesenih materijala na ljudsko zdravlje. Toksičnost tvari koje su topive u tjelesnim tekućinama ovisi o putu izloženosti, dozi, kemijskoj formi tvari te procesima koji kemijski transformiraju tvar tijekom procesa apsorpcije, transporta i metabolizma (Plumlee & Ziegler, 2003). Interakciju ljudskog organizma i materijala koji mogu biti uneseni u njega može se kvantitativno opisati pomoću biopristupačnosti.

Općenito, biopristupačnost (eng. *bioaccessibility*) se može definirati kao udio u tijelo unesene toksične tvari iz nekog materijala koja se izlučila u tjelesnim tekućinama (Hamel i dr., 1999).

Postoji veliki broj kemijskih, fizikalnih i bioloških metoda određivanja biopristupačnosti, no nijednom metodom se ne dobivaju najbolji rezultati u svim uvjetima. Stoga, prilikom odabira metode određivanja biopristupačnosti potrebno je u obzir uzeti svojstva uzoraka, ali i svojstva elemenata čija se biopristupačnost određuje (National Research Council, 2003).

Fizikalno-kemijske metode određivanja biopristupačnosti temelje se na kemijskoj ekstrakciji metalnih onečišćivala. Pri procjeni rizika za ljudsko zdravlje, razvijene su ekstrakcijske metode koje oponašaju probavni sustav sisavaca u kojima se određuje biopristupačna koncentracija onečišćivala u krutoj fazi. Jedna od takvih metoda je i EPA Method 9200.2-86 po kojoj je i određena biopristupačnost olova i arsena u ovom radu (U.S. Environmental Protection Agency, 2012).

Metode određivanja biopristupačnosti mogu se podijeliti u nekoliko glavnih kategorija:

- in vitro testovi biopristupačnosti i biorezistentnosti,
- in vitro toksikološki testovi,
- in vivo toksikološki testovi,
- in vivo testovi biopristupačnosti,
- kompjutersko modeliranje kemijskih izračuna (Plumlee & Ziegler, 2003).

Na temelju mineraloških karakteristika potencijalno toksičnih elemenata te poznavanja reakcija do kojih dolazi u želucu i crijevima, a ovisi o redoks uvjetima, pH i sastavu tjelesnih tekućina, može se zaključiti o biopristupačnosti potencijalno toksičnih elemenata (Smith i Huyck, 1999). Biopristupačnost bilo kojeg onečišćivala vezanog za tlo ovisi o tipu tla, svojstvima tla, samom onečišćivalu te načinu na koje je ono dospjelo u tlo (Selinus i dr., 2005). Uvjeti u želucu, kao što su pH i vrijeme zadržavanja (onečišćivala), variraju ovisno o tome da li se u njemu nalazi i hrana. Smatra se da je mobilizacija potencijalno toksičnih elemenata vjerojatnija u slučaju izostanka hrane u želucu (Cave i dr., 2011).

U ovom radu analizirana je interakcija između želučane kiseline i materijala unesenog u organizam gutanjem. Biopristupačnost je određena mjerenjem kratkoročne topivosti i ekstrakcijom metala iz uzorka u simuliranoj želučanoj kiselini. Za simulaciju želučane kiseline korištena je otopina glicina.

3.2. Analizirani elementi

3.2.1. Arsen

Arsen je halkofilan kemijski element. Nalazi se u mnogim mineralima, a u ležištima je asociran sa sumporom i sulfidima. Najčešći minerali arsena su arsenopirit (FeAsS) i realgar (AsS). Sadržaj arsena u tlu varira između 4,4 i 7,3 mg/kg (Salminen i dr., 2005).

U tlu se lako veže na gline, organsku tvar Fe i Mn okside, sulfide i karbonate što ukazuje na njegovu relativno veliku mobilnost. U oksidativnim uvjetima se arsen adsorbira i koprecipitira s Fe-oksi-hidroksidima, a u reduktivnim uvjetima dolazi do otpuštanja arsena u okolinu. Distribucija arsena u pedološkom profilu ovisi o oksidacijskim ili redukcijskim svojstvima okoline (Šorša, 2014).

Koristi se kao dodatak insekticidima i pesticidima, olovnoj sačmi, pirotehničkim sredstvima, kao dodatak hrani za brži uzgoj peradi i svinja, pri preradi kože i krzna, zaštiti drveta, u staklarskoj i farmaceutskoj industriji, u proizvodnji fotoelektričnih uređaja te Pb-kiselinskih bakterija.

Potencijalni izvori arsena u okoliš su odlagališta i spalionice otpada, sagorijevanje ugljena, korištenje pesticida i insekticida, fosfatnih gnojiva te organskih gnojiva porijeklom od svinja i peradi.

U malim količinama arsen je esencijalan za neke organizme, a u većim količinama je toksičan. Nakuplja se u kosi i noktima te može izazvati rak kože, bubrega, pluća, jetre te mokraćnog mjehura.

3.2.2. Olovo

Olovo je halkofilan kemijski element koji se u ležištima nalazi asociiran sa sumporom. U prirodi se najčešće pojavljuje u oksidacijskom stanju Pb^0 i Pb^{2+} u obliku sulfida galenita (PbS) te cerusita ($PbCO_3$), anglezita ($PbSO_4$) i krokoita ($PbCrO_4$) (Filipović i Lipanović, 1987). Koncentracija olova u tlima kreće se od 2,6 do 83 mg/kg sa srednjom vrijednošću oko 14 mg/kg (Halamić i Miko, 2010).

U tlu se olovo nalazi u obliku Pb^{2+} anorganskih i organskih kompleksa te je niske mobilnosti koja je djelomično ograničena taloženjem s organskom tvari i limonitom. U tlu, površinskim i podzemnim vodama olovni kompleksi podliježu vezanju na Fe-Mn oksihidrokside, organsku tvar i minerale glina. Količina olova nije ravnomjerno raspoređena u horizontima tala, već se veća količina nalazi u površinskom dijelu koji sadrži više organske tvari. Organska tla sadržavaju i do tri puta veće količine olova od prosječne vrijednosti olova u tlu. Topivost olova se povećava s kiselosti tla. Koncentracije olova u tlu iznad 100 mg/kg upućuju na moguće onečišćenje (Tomašek, 2013). U stijenama je olovo prisutno u silikatnim mineralima, gdje najčešće zamjenjuje kalcij (Ca^{2+}) i kalij (K^+).

Koristi se u proizvodnji baterija, naftnih derivata, kao dodatak bojama, staklu, keramici, legurama, gumama, za izradu elektroda te kao zaštita od radijacije.

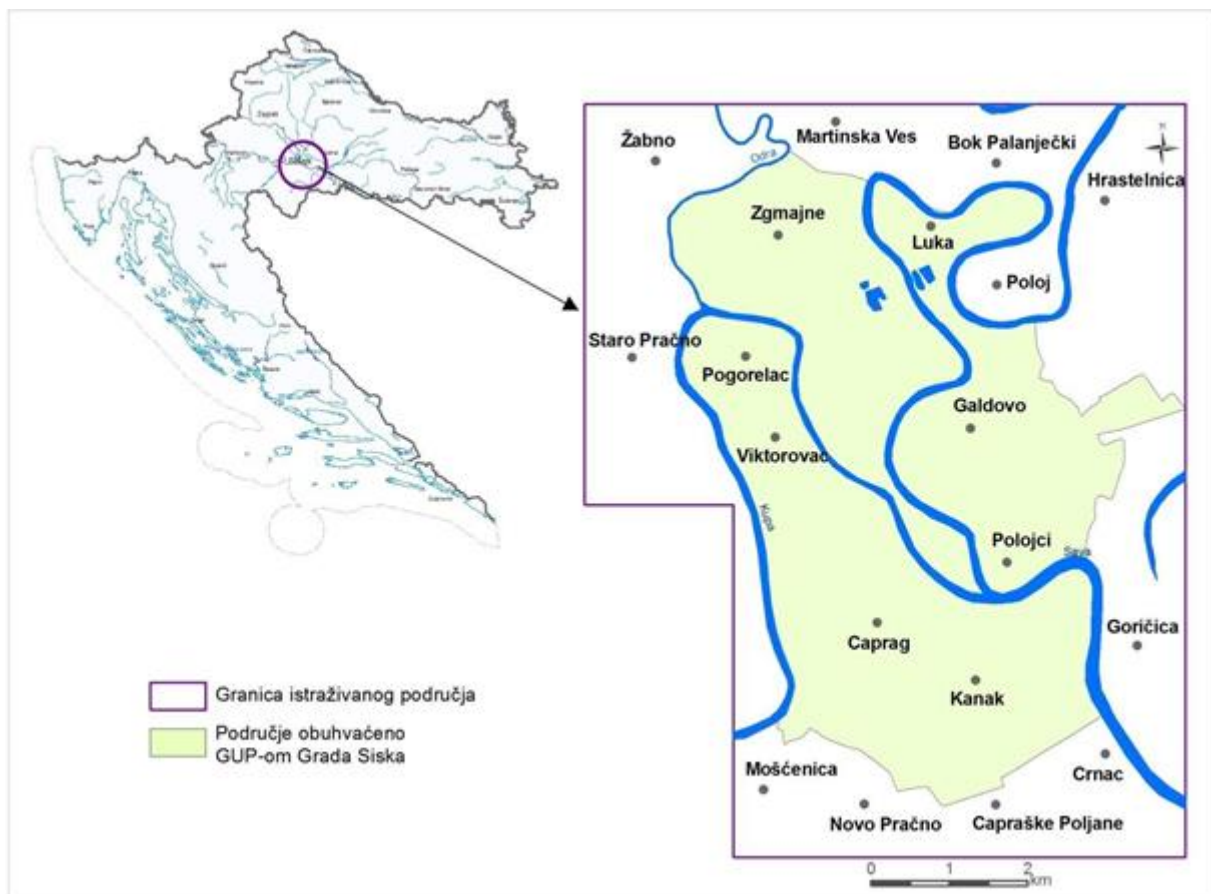
Potencijalni izvori olova u okoliš su izgaranje goriva, metalna industrija, kemijska industrija, Cu-Pb-Zn baterije, spaljvanje ugljena i smeća, talionice i korištenje boja te fosfatnih gnojiva koje sadrže olovo.

Olovo nije esencijalan element. Štetan već u vrlo malim koncentracijama. Vrlo je otrovan za biljke i životinje. Do trovanja može doći udisanjem prašine koja sadrži olovo ili putem hrane. Visoki sadržaj olova u krvi može uzrokovati neurološka oštećenja, bolesti bubrega, jetre, povišeni tlak te reproduktivnu disfunkcionalnost.

4. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

4.1. Geografski položaj i povijesni razvoj grada Siska

Grad Sisak se nalazi u središnjoj Hrvatskoj. To je plodno, ravničarsko i ponekad poplavno područje Panonske nizine (Njegač, 2002). Nalazi se uz ušća rijeke Odre u Kupu te Kupe u Savu, na 45°48' N i 16°36' E (Slika 4-1). Na sami razvoj grada i trgovine te naseljenost je uvelike utjecala neposredna blizina i plavnost Save i Kupe (Prša, 2011).



Slika 4-1. Geografski položaj istraživanog područja (Šorša, 2014)

Grad Sisak kao jedinica lokalne samouprave ima površinu od 422,75 km² te je administrativno središte Sisačko-moslavačke županije koja je površinom najveća županija u Republici Hrvatskoj (4 463 km²).

Sisačko područje je na istoku omeđeno Posavinom, na zapadu i jugu pobrđem Banije te čini prirodnu poveznicu između podunavsko-panonskog nizinskog kraja i krškog dinarskog prostora.

Grad Sisak pripada među najstarija naselja na širem području s obzirom da je područje današnjeg grada Siska naseljeno više od 2 000 godina. Poznata su antička rimska naselja Segestica i Siscia na čijem području se nalazila i kovnica novca za Rimsko Carstvo (Buzov, 2009).

Rijeka Kupa, koja Sisak dijeli na dva dijela, snažno je utjecala na razvoj grada Siska. Kupa je pogodno utjecala na jačanje trgovine i prometa, kao i na prostorno uređenje jer je razvoj naselja baziran uz njene obale.

Do značajnijeg razvoja industrije na području Siska došlo je u razdoblju između dva svjetska rata. Za to razdoblje karakteristično je jačanje metalurške, kemijske, drvne i prehrambene industrije. Industrijska postrojenja su postupno izmještena izvan središta grada pri čemu je došlo do stvaranja industrijskog predgrađa i novih stambenih naselja lociranih izvan stare gradske jezgre.

Nakon 2. svjetskog rata nastavljen je industrijalizacija Siska. Došlo je do snažnog razvoja metalurgije, naftne, kemijske, prehrambene i tekstilne industrije. Neka od najvažnijih postrojenja na tom području bili su kemijska tvornica vinske kiseline, žive, herbicida, insekticida i sredstava za zaštitu materijala „HERBOS“, željezara Sisak, termoelektrana te rafinerija. Tijekom Domovinskog rata mnoga postrojenja su oštećena. Pad industrijske aktivnosti zabilježen je osamdesetih godina 20. stoljeća i nastavljen je do danas.

4.2. Geološke karakteristike

Područje grada Siska pripada krajnjem jugozapadnom dijelu Panonskog bazena. Šire područje podijeljeno je rasjednom zonom koja se približno poklapa s dijagonalom sjeverozapad – jugoistok u dvije tektonske jedinice: 1) Savsku potolinu i 2) Kredno – tercijarni pojas Unutrašnjih Dinarida.

Za prostor Savske potoline karakteristični su klastiti, lapori i paludinske naslage predstavljene pijescima, šljuncima i glinama s proslojcima ugljena. Područje tektonske jedinice kredno – tercijarni pojas karakterizira pretežno karbonatna sedimentacija s biolilitima i pratećim facijesima kao najznačajnijim članovima. Istraživano područje pripada prvoj tektonskoj jedinici, a izgrađeno je isključivo od sedimenata kvartarne starosti (Slika 4-2) (Pikija, 1987a).



Slika 4-2. Isječak Osnovne geološke karte - list Sisak 1: 100 000 (Pikija, 1987a)

Naslage kvartara prekrivaju više od polovine površine lista Sisak. Pleistocenu pripadaju sedimenti eolskog, a holocenu aluvijalnog, deluvijalno – proluvijalnog i barskog porijekla.

Razdoblje pleistocena karakteriziraju područja bogata praporom i aluvijalno – barskim sedimentima. Najveće rasprostranjenje prapora (I) je u sjeveroistočnom rubnom dijelu Vukomeričkih gorica i obronaka Zrinske gore. U praporu su na svega nekoliko mjesta nađeni makrofosili. Debljina propora varira, a procjenjuje se da ne prelazi 30 m.

Aluvijalno – barski sedimenti (ab) čine podlogu holocenskim sedimentima u znatnom dijelu područja Savske potoline, a utvrđeni su bušenjem u okviru hidrogeoloških i inženjerskogeoloških istraživanja. U litološkom sastavu zastupljeni su glinoviti i pjeskoviti siltovi te šljunci i pijesci, a česte su i pojave treseta. Karakteristična je izmjena paketa slojeva različite debljine, izgrađenih pretežno od sitnozrnih ili pak krupnozrnih sedimenata.

Terasni sedimenti (a1) izdvojeni su u dolini Save na potezu Mraclin – Lekenik – Sisak te na području Hrastelnica – Johovec i Jazvine – Zalukinja. U dolini Kupe sedimenti terase izdvojeni su na potezu Stari Brod – Letovanić te u području Petrinja – Drenčina. U morfogenetskom smislu terase su generalno zaravnjena područja nastala erozijskim i akumulacijskim procesima vezanim uz aktivnost vodenih tokova. Sedimente terasa izgrađuju siltovi, pijesci i šljunci.

Deluvijalno – proluvijalni sedimenti (dpr) izdvojeni su uz rubove većih dolina, gdje se prostiru u obliku zona različite širine. Veće rasprostranjenje im je na potezima Lazi – Peščenica – Poljana; Stari Farkašić – Letovanički Lug; Blatnjak – Viduševac; Majske Poljane – Graberje – Glinska poljana; Petrinja – Hrastovica i Viničko Polje – Stankovac. Zastupljeni su različiti litološki elementi u rasponu silt – pijesak – šljunak – blokovi. Debljina deluvijalno – proluvijalnih sedimenata varira, a procjenjuje se da ne prelazi 10 m.

Sedimenti mrtvaja (am) izdvojeni su u dolinama većih tokova Save, Kupe i Lonje. Sedimenti mrtvaja su onečišćeni pijesci različite granulacije te siltovi i siltozne gline s različitim sadržajem organske komponente.

Sedimenti poplava (ap) znatno su rasprostranjeni u dolinama Save, Kupe, Lonje i Gline. Nastali su taloženjem pretežno sitnozrnog materijala iz vodene suspenzije zaostale nakon poplava. Prevladavajući sedimenti su glinoviti i pjeskoviti siltovi, a podređeno su zastupljeni sitnozrni pijesci.

Sedimenti aluvijalnih recentnih tokova (a) vezani su uz područje stalnih tokova, a na listu Sisak imaju znatno rasprostranjenje. Karakterizira ih raznolikost s obzirom na granulometrijski i mineralni sastav. Najzastupljeniji litološki član su pijesci. Podređeno su zastupljeni šljunci i siltovi.

Barski sedimenti (b) izdvojeni su u morfološki najnižim dijelovima doline Save, odnosno u području toka Odre i Lonje, zatim na nekoliko mjesta u dolini Kupe te dvije manje pojave u dolini Gline. Podlogu im čine nepropusni sedimenti aluvijalnog niza. Talozni slojevi su gline i glinoviti siltovi raznih nijansi zelenkaste i plavičaste boje. Na više mjesta sadrže ostatke makrofosila i to iz rodova *Limnaea*, *Planorbis*, *Planorbarius*, *Valvata*, *Bithynia* i *Viviparus*. Debljina barskih sedimenata je mala i obično ne prelazi 1 m (Pikija, 1987b).

4.3. Pedološke karakteristike

Pedološku građu istraživnog područja prikazuje slika 4-3. Pedološka karta je nastala na temelju listova Kostajnica 1 (Kalinić, 1981) i Čazma 3 (Kovačević i dr., 1969) Osnovne pedološke karte Republike Hrvatske mjerila 1 : 50 000 (Husnjak, 2012). U sklopu izrade priložene karte nisu kartirana tla koja se nalaze unutar urbanog područja grada Siska. U nastavku se nalazi opis tala koji se nalaze unutar i izvan urbanog područja grada Siska (Šorša, 2014).

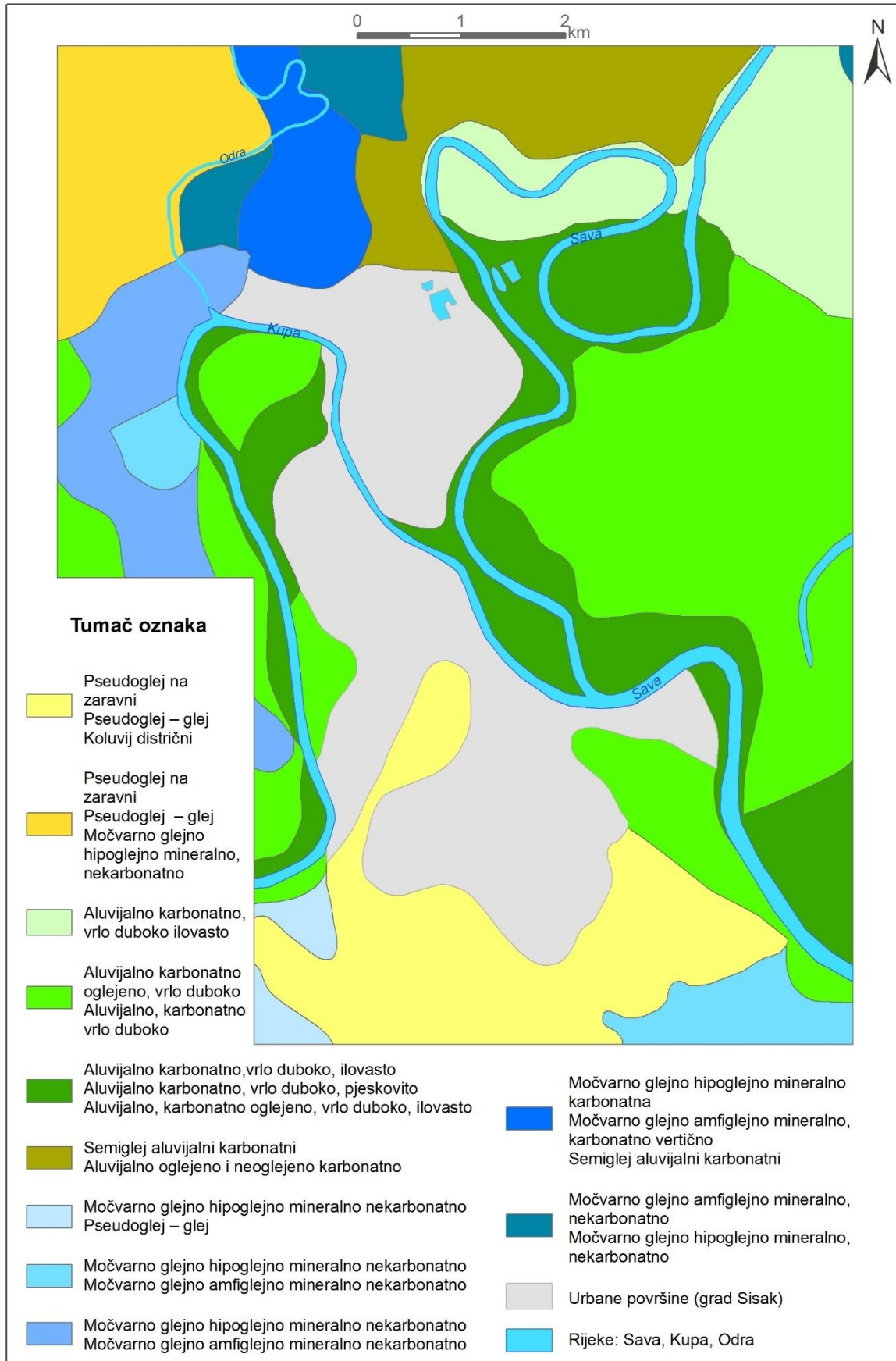
Izvan urbanog područja grada Siska izdvojeno je 11 različitih kartiranih jedinica tla. Tla su podijeljena prema važećoj klasifikaciji u kojoj se tla prema karakteru vlaženja i sastavu vode koja se u njima nalazi dijele na: automorfna, hidromorfna, halomorfna i subakvalna tla. Navedena tla se potom dijele na klase i tipove (Tablica 4-1) (Škorić i dr., 1985; Škorić, 1986a). Prema pedološkoj karti, na istraživanom području zastupljena su većinom hidromorfna tla i jedno automorfno tlo, koluvij koji se nalazi u sklopu kartirane jedinice 1 (Slika 4-3, Tablica 4-2). Od hidromorfni tala, razvijene su klase pseudoglejnih, nerazvijenih, semiglejnih i glejnih tala (Tablica 4-1) (Šorša, 2014).

Tablica 4-1. Popis tipova tala koji se nalaze na istraživanom području (Husnjak, 2012)

Odjel	Klasa	Tip
Automorfna tla	Nerazvijena tla	Koluvij
	Pseudoglejna tla	Pseudoglej
Hidromorfna tla	Nerazvijena tla	Aluvijalno tlo
	Semiglejna tla	Semiglej
	Glejna tla	Močvarno glejno tlo
		Pseudoglej-glej

Tla pseudoglejne klase su karakterizirana prekomjernim vlaženjem samo površinskih dijelova tla na kojima se dulje ili kraće zadržava oborinska voda. Nerazvijena hidromorfna tla su recentni riječni, jezerski i morski nanosi. Semiglejna tla su s donje strane zaglejana podzemnom vodom. To su tla riječnih dolina. U glejnim tlima voda se zadržava unutar profila tla, unutar dubine do 1 m.

Uz pedološku kartu istraživanog područja (Slika 4-3) (Husnjak, 2012) priložena je tablica 4-2 u kojoj se nalaze osnovne značajke kartiranih jedinica tla koje se odnose na matični supstrat, nagib terena, dreniranost tla i teksturnu oznaku površinskog sloja te njihovu površinu (Šorša, 2014).



Slika 4-3. Pedološka karta istraživanog područja (Husnjak, 2012)

Tablica 4-2. Osnovne značajke kartiranih jedinica tla na istraživanom području (Husnjak, 2012)

Kartirana jedinica tla			Dominantne značajke kartiranih jedinica tla				Površina u ha
Broj	Naziv	% zastupljenosti	Matični supstrat	Nagib %	Dreniranost	Tekstura površinskog sloja tla	
1	Pseudoglej na zaravni Pseudoglej – glej Koluvij distrični	50 40 10	Pleistocenske ilovače	0-3	Umjereno dobra do nepotpuna	Ilovasta	653,6
2	Pseudoglej na zaravni Pseudoglej – glej Močvarno glejno hipoglejno mineralno, nekarbonatno	60 20 20	Pleistocenske i holocenske ilovače	0-3	Umjereno dobra do nepotpuna	Ilovasta	370,6
3	Aluvijalno karbonatno, vrlo duboko ilovasto	100	Holocenske ilovače	0-3	Dobra	Ilovasta	456,1
4	Aluvijalno karbonatno oglejeno, vrlo duboko Aluvijalno, karbonatno vrlo duboko	80 20	Holocenske ilovače i gline	0-3	Umjereno dobra do dobra	Ilovasta do glinasto ilovasta	1 456,0
5	Aluvijalno karbonatno, vrlo duboko, ilovasto Aluvijalno karbonatno, vrlo duboko, pjeskovito Aluvijalno, karbonatno oglejeno, vrlo duboko, ilovasto	60 10 30	Holocenske ilovače i pijesci	0-3	Dobra do ponešto ekscesivna	Praškasto ilovasta	815,3
6	Semiglej aluvijalni karbonatni Aluvijalno oglejeno i neoglejeno karbonatno	60 40	Holocenske ilovače	0-3	Dobra do nepotpuna	Glinasto ilovasta	379,2
7	Močvarno glejno hipoglejno mineralno nekarbonatno Pseudoglej – glej	60 40	Pleistocenske i holocenske ilovače	0-3	Nepotpuna	Glinasto ilovasta	58,7
8	Močvarno glejno hipoglejno mineralno nekarbonatno Močvarno glejno amfiglejno mineralno nekarbonatno	70 30	Holocenske ilovača i gline	0-3	Nepotpuna do umjereno dobra	Glinasto ilovasta	174,6
9	Močvarno glejno hipoglejno mineralno nekarbonatno Močvarno glejno amfiglejno mineralno nekarbonatno	50 50	Holocenske ilovače	0-3	Nepotpuna do umjereno dobra	Ilovasta i glinasto ilovasta	296,9
10	Močvarno glejno hipoglejno mineralno karbonatna Močvarno glejno amfiglejno mineralno, karbonatno vertčno Semiglej aluvijalni karbonatni	50 30 20	Holocenske ilovače i gline	0-3	Nepotpuna do slaba	Ilovasta i glinasta	208,5
11	Močvarno glejno amfiglejno mineralno, nekarbonatno Močvarno glejno hipoglejno mineralno nekarbonatno	60 40	Holocenske gline i ilovače	0-3	Nepotpuna do umjereno dobra	Ilovasta i glinasto ilovasta	122,4
12	Vodene površine						339,1
13	Urbane površine (grad Sisak)						1 187,6

Općenito, urbana tla se prema klasifikaciji koja se koristi u Republici Hrvatsku (Klasifikacija tla Hrvatske, KTH) dijele na antropogena i tehnogena (Škorić i dr., 1985; Škorić i dr., 1986a).

Antropogena tla su izmijenjena uslijed obrade i gnojidbe i odnose se na poljoprivredna tla, a nisu vezana za gradove. Tehnogena tla odnose se na tla koja nastaju odlaganjem tehnogenih materijala. Razlikuju se tla deponije, flotacijski materijal i nanosi iz zraka. Kako u sklopu izrade Osnovne pedološke karte RH mjerila 1 : 50 000 nisu kartirana tla koja se nalaze unutar urbanog područja grada Siska, izvršena su terenska istraživanja u kojima je utvrđeno da na urbanom nekartiranom području uglavnom dominiraju tehnogena tla (Šorša, 2014).

Istraživano područje urbanog područja grada Siska je prema različitim ljudskim aktivnostima i namjenama zemljišta podijeljeno u četiri cjeline.

Prva cjelina odnosi se na područja antičkih naselja Siscie i Segestice, druga cjelina na mlađe urbano područje uglavnom razvijeno u posljednjih 100 godina, treća cjelina na industrijsko područje na jugu, a četvrta na poljoprivredni pojas oko Siska. Prve tri cjeline su klasificirane kao tehnogena tla, a četvrta kao antropogeno tlo. U ovom radu koristit će se termin urbana tla za tehnogena tla, a za antropogena tla poljoprivredno zemljište (Šorša, 2014).

5. MATERIJALI I METODE

5.1. Uzorci tla

Uzorci tla korišteni u provedenoj analizi su prikupljeni na području grada Siska i njegove okolice. Pri uzorkovanju se je nastojalo prikupiti uzorke s urbanih, ruralnih te industrijskih područja. Prikupljanje uzoraka provedeno je tijekom 2010. godine prema uputama za uzorkovanje (Ottesen, 2008), a laboratorijsko određivanje biopristupačnosti je obavljeno na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u proljeće 2016. godine. Slike 5-1 i 5-2 prikazuju lokacije uzorkovanja.



Slika 5-1. Lokacije uzorkovanja



Slika 5-2. Lokacije uzorkovanja a) Rimska cesta (uzorak G-2-2-3) (foto: dr. Josip Halamić), b) Stambeno područje (uzorak G-4-3-3) (foto: dr. Josip Halamić), c) Kod pogona željezare (uzorak Z-5) (foto: dr. Josip Halamić), d) Ispod reklame (uzorak G-4-3-1) (foto: dr. Josip Halamić)

Lokacije uzorkovanja se nalazi na različitim pedološkim podlogama. Najviše uzoraka prikupljeno je s urbanog područja grada Siska, a ostali s pseudogleja na zaravni, aluvijalnog tla obranjenog od poplava te močvarnog-glejnog tla.

Biopristupačnost je određena na navedenim uzorcima jer je u prethodnim istraživanjima u njima utvrđena veća koncentracija Pb i As (Tablica 5-1). Ukupne koncentracije Pb i As u uzorcima dobivene su analizom metodom masene spektrometrije iz induktivno spregnute plazme (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, ICP-MS*) nakon taljenja u sklopu doktorskog rada dr.sc. Ajke Šorše, „Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice“ (Šorša, 2014).

Masena spektrometrija iz induktivno spregnute plazme je analitička metoda koja se temelji na kombiniranju induktivno spregnute plazme i masenog spektrometra. Otopina uzorka se kao aerosol dispergira u „plamen“ argonske plazme koju predstavlja struja atoma argona zagrijana na oko 8000 °C. Pri tome dolazi do disocijacije uzorka u ione koji se u masenom spektrometru razdvajaju na temelju omjera svoje mase i naboja (Šorša, 2014).

Tablica 5-1. Ukupne koncentracije arsena i olova u uzorcima tala prikupljenim na području grada Siska i okolice (Šorša, 2014)

Laboratorijska oznaka uzorka	Oznaka uzorka	As mg/kg	Pb mg/kg	Okoliš uzorkovanja	Vrsta uzorka	Korištenje zemljišta
5199	G-3-4-1	12,8	37	livada	urbani	poljoprivredno zemljište
5200	G-3-3-3	6,8	417	livada	urbani	poljoprivredno zemljište
5201	Z-5	13,8	145	industrijski pogon	industrijski	područje za industrijske i komercijalne svrhe
5202	Z-6	14,4	17	industrijski pogon	industrijski	područje za industrijske i komercijalne svrhe
5203	Z-7	11	340	industrijski pogon	industrijski	područje za industrijske i komercijalne svrhe
5204	R-4	15,5	1476	nasip pruga-cesta	iz šume ili šikare	stambeno područje
5205	R-10	20,8	2409	industrijski pogon	industrijski	područje za industrijske i komercijalne svrhe
5206	R-16	12,9	289	školsko dvorište/igralište	urbani	dječje igralište
5207	G-2-2-3	6,4	193	zelena površina uz cestu	urbani	stambeno područje
5208	G-4-3-3	8,6	104	javna površina	urbani	stambeno područje
5209	G-4-3-1	9,8	119	zelena površina uz cestu	urbani	stambeno područje
5210	G-7-3-4	8,9	179	zelena površina uz cestu	urbani	stambeno područje

5.2. Laboratorijske metode istraživanja

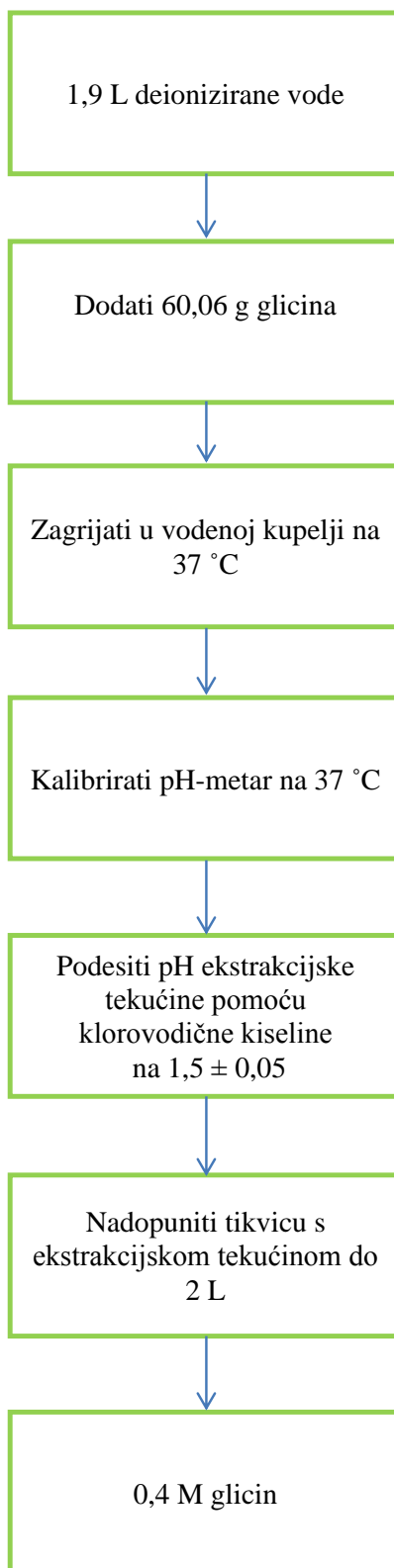
Analiza uzoraka je napravljena prema metodi EPA Method 9200.2-86 (U.S. Environmental Protection Agency, 2012) koja predstavlja standardni postupak za određivanje *in vitro* biopristupačnosti olova u uzorcima tla. Postupak se sastoji od nekoliko faza. Prvu fazu predstavlja odgovarajuća priprema uzoraka te ekstrakcijske tekućine. Nakon toga slijedi ekstrakcijski postupak te analiza dobivenih uzoraka atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS). U odnosu na propisani postupak, smanjena je količina pojedinog uzorka s 1 g na 0,3 g te je prema tome smanjena i količina ekstrakcijske tekućine sa 100 ml na 30 ml. Izmjene su bile neophodne zbog prilagodbe dostupnom laboratorijskom posuđu.

5.2.1. Priprema uzoraka

Prikupljeni uzorci su homogenizirani postupkom skraćivanja, odnosno "četvrtanja". Nakon toga su uzorci prosijani na dimenzije čestica <250 µm kako bi odgovarali dimenzijama čestica koje mogu putem ruku i usta dospjeti u ljudsko tijelo. Tako dobiveni homogenizirani i prosijani uzorci su odvagani prije i poslije sušenja (<40°C) kako bi se mogao odrediti utjecaj vlage na konačne rezultate. Za analizu je odvagano 0,3 g pojedinog uzorka.

5.2.2. Priprema ekstrakcijske tekućine

Za provođenje postupka ekstrakcije potrebno je raspolagati s 2 L 0,4 M otopine glicina. Otopinu se priprema tako da se u 1,9 L deionizirane (<2 µS/cm) vode doda 60,06 grama glicina. Nakon toga se otopina zagrijava na 37 °C. U međuvremenu, pH-metar se mora kalibrirati na 37 °C kako ne bi došlo do pogreške u mjerenju pH. Za podešavanje pH ekstrakcijske tekućine na $\text{pH } 1,5 \pm 0,05$ koristi se klorovodična kiselina. Za završetak pripreme ekstrakcijske tekućine potrebno je nadopuniti dobivenu tekućinu do 2 L. Ovim postupkom je dobivena 0,4 M otopina glicina. Slika 5-3 prikazuje shemu postupka pripreme ekstrakcijske tekućine.



Slika 5-3. Shema pripreme ekstrakcijske tekućine

5.2.3. Ekstrakcijski postupak

Za ekstrakcijski postupak prethodno su pripremljeni ekstrakcijska tekućina, 0,4 M otopina glicina te uzorci tla. Svrha postupka je dobiti ekstrakt koji će se podvrgnuti atomskoj apsorpcijskoj spektrometriji.

U odvađene uzorke od 0,3 g dodaje se po 30 mL ekstrakcijske tekućine glicina ($\text{pH } 1,5 \pm 0,05$, $T 37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Bitno je da je temperatura ekstrakcijske tekućine iznosi $37 \text{ }^\circ\text{C}$ jer se na taj način oponaša temperatura ljudskog tijela.

Dobiveni uzorci se u tresilici, koja je smještena u sušionik na temperaturu od $37 \text{ }^\circ\text{C}$, miješaju 1h pri ($30 \pm 2 \text{ rpm}$) (Slika 5-4). Nakon toga potrebno je uzorke izvaditi i pričekati da se tlo slegne kako bi se moglo odvojiti 15 mL supernatanta.



Slika 5-4. Uzorci u tresilici (foto: Dražen Tumara)

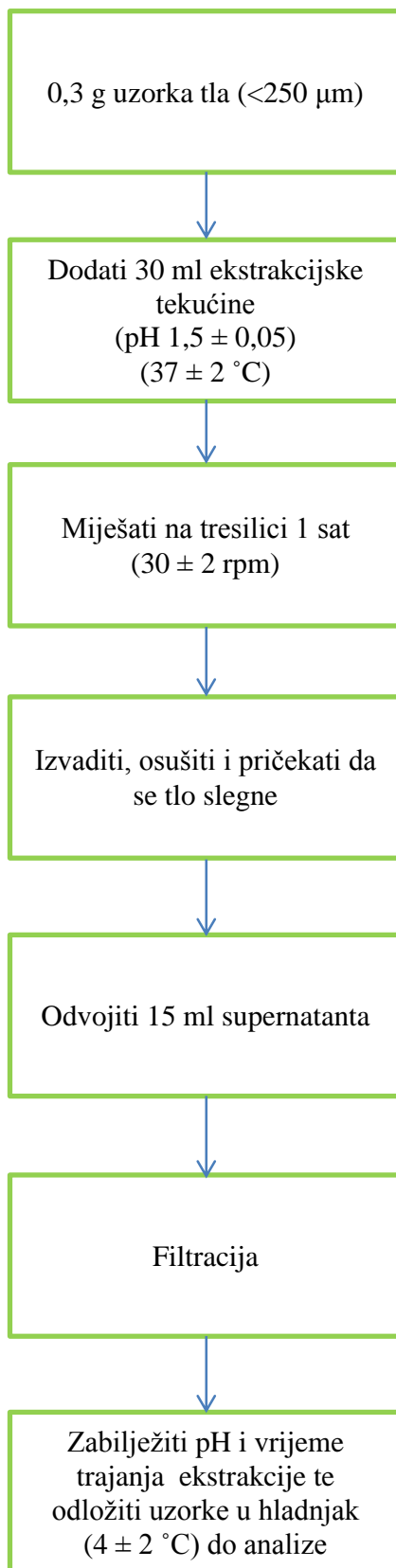
Supernatant se profiltrira (Slika 5-5), zabilježi se pH i vrijeme trajanja ekstrakcije te se nakon toga uzorci mogu odložiti u hladnjak na $4 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ do analize u atomskom apsorpcijskom spektrometru.

Bitno je da se postupak ekstrakcije i filtriranja obavi unutar 90 min, inače se postupak mora ponoviti. Također, ako pH uzorka nakon ekstrakcije, a prije filtracije nije unutar $\pm 0,05$ vrijednosti početnog pH, rezultat se mora odbaciti, a analiza ponoviti.



Slika 5-5. Filtriranje supernatanta (foto: Dražen Tumara)

Za analiziranje uzorka atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, nužno je da se uzorak nalazi u tekućem stanju. Slika 5-6 prikazuje shemu ekstrakcijskog postupka.



Slika 5-6. Shema ekstrakcijskog postupka

5.2.4. Atomska apsorpcijska spektrometrija

Atomska apsorpcijska spektrometrija je analitička metoda koja služi za određivanje koncentracija elemenata koji se u uzorcima nalaze u tragovima. Temelji se na apsorpciji svjetlosnog zračenja slobodnim atomima koji se nalaze u plinovitom stanju. Selektivnost atomske apsorpcijske spektrometrije temelji se na tome da svaki kemijski element ima drugačiji linijski spektar koje karakterizira određena valna duljina. Atomi u slobodnom stanju apsorbiraju i emitiraju elektromagnetno zračenje točno određene valne duljine.

Analiza se odvija u atomskom apsorpcijskom spektrometru koji se sastoji od izvora zračenja (katoda), plamene ćelije za atomizaciju uzoraka, monokromatora, detektora te računalnog programa.

Općenito, postoje tri metode atomske apsorpcijske spektrometrije:

- Plamena tehnika atomske apsorpcije (FAAS),
- Atomska apsorpcija pomoću grafitne kivete (GFAAS),
- Hidridna tehnika za lako isparljive elemente.

Za određivanje koncentracije olova u uzorcima je korištena plamena tehnika atomske apsorpcije (FAAS). Za navedenu tehniku je karakteristično da se tekući uzorak usisa, rasprši i pomiješa sa zapaljivim plinovima (zrak i acetilen).

Nakon što se atomi elemenata iz uzoraka dovedu u atomizirano stanje, obasjavaju se elektromagnetskim zračenjem određenih valnih duljina za element koji se želi analizirati. Za izvor zračenja se koristi šuplja katodna lampa koja sadrži wolframsku anodu i šuplju katodu izrađenu od elemenata koji se analiziraju u pripremljenim uzorcima. Elektromagnetsko zračenje emitirano iz atoma elemenata u atomiziranom stanju prolazi iz lampe kroz uzorak koji se nalazi u plamenu.

Za određivanje koncentracije arsena u uzorcima korištena je hidridna tehnika koja se koristi za lako isparljive elemente kao što su Ge, Sn, Pb, As, Bi, Se i Te. Navedeni elementi posjeduju mogućnost formiranja lako isparljivih hidrida. Hidrid se skuplja i plinskim tokom ubacuje u kvarcnu ćeliju koja se zagrijava (atomizer). U kvarcnoj ćeliji se hidrid atomizira, nastaje atomska para koja apsorbira atomsko zračenje HCl i mjeri se apsorpcijski signal.

Za određivanje koncentracije elementa potrebno je konstruirati kalibracijsku krivulju mjerenjem apsorbanije uzoraka poznatih koncentracija, tj. standardnih otopina. Apsoorbanciju predstavlja količina apsorbirane svjetlosti, a proporcionalna je broju atoma analiziranog elementa u analiziranom uzorku.

Za analizu uzoraka u ovom radu je korišten atomski apsorpcijski spektrometar Perkin Elmer AAnalyst 700 (Slika 5-7).



Slika 5-7. Atomski spektrometar PerkinsElmer AAnalyst 700 (foto: Dražen Tumara)

5.2.5. Kemikalije potrebne za analizu

Tijekom izvođenja eksperimenta korištena je deionizirana voda pripremljena na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu u Zagrebu. Električna vodljivost deionizirane vode iznosila je $<2 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Kao ekstrakcijska tekućina u analizi je korištena 0,4 M otopina glicina. Glicin (2-aminooctena kiselina) je najjednostavnije građena aminokiselina. Nalazi se u sastavu gotovo svih bjelančevina i to u visokom postotku (Generalić, 2015). U ovom eksperimentu korišten je glycine 99+%, for analysis, Acros Organics.

Za reguliranje pH ekstrakcijske tekućine korištena je 37% klorovodična kiselina, proizvođača Gram-mol d.o.o.

5.3. Kabinetske metode istraživanja

5.3.1. Statističke metode

Za izvršene analize, izračunati su statistički parametri rezultata: srednja vrijednost, standardna devijacija, medijan, minimum, maksimum dobivenih vrijednosti te je analizirana korelacija između vrijednosti biopristupačnih i ukupnih koncentracija Pb i As te ukupnih koncentracija potencijalno toksičnih elemenata.

Srednja vrijednost ili aritmetička sredina predstavlja vrijednost dobivenu dijeljenjem zbroja vrijednosti promatranog obilježja s njihovim brojem. To je prosječna vrijednost svih jedinica skupa i izravna apsolutne razlike između podataka promatrane serije. Srednja vrijednost je jedan od najčešćih statističkih parametara korištenih pri statističkoj analizi.

Standardna devijacija predstavlja mjeru raspršenosti podataka u skupu. To je prosječno odstupanje od prosjeka i to u apsolutnom iznosu.

Medijan predstavlja sredinu distribucije. Pola vrijednosti skupa (distribucije) podataka nalazi se iznad medijana, a pola ispod. Medijan je pogodan parametar za nepravilne asimetrične distribucije podataka jer je manje osjetljiv na ekstremne vrijednosti od aritmetičke sredine (Tomašek, 2013).

Minimum i maksimum predstavljaju najmanju i najveću vrijednost unutar skupa podataka.

Korelacija predstavlja statističku povezanost dviju ili više varijabli. Ako je porast vrijednosti jedne varijable praćen porastom vrijednosti druge varijable onda su promatrane varijable pozitivno korelirane, a ako je porast vrijednosti jedne varijable praćen padom vrijednosti druge varijable, onda su promatrane varijable negativno korelirane. Normirani pokazatelj korelacije zove se koeficijent korelacije i njegova se vrijednost kreće između -1 i 1.

U ovom radu je korišten Spearmanov koeficijent korelacije. Koristi se za ispitivanje povezanosti varijabli zapisanih u obliku modaliteta originalne (rang) varijable. U Spearmanovom (neparametrijskom testu) vrijednosti ordinalnih varijabli se poredaju prema određenom svojstvu te se promatraju razlike u rangu, a ne razlike u vrijednostima. Pogodan je za korelacijsku analizu u ovom radu jer ne zahtijeva linearnu ovisnost između dvije varijable kao što zahtijeva Pearsonov koeficijent korelacije, raspodjela podataka značajno odstupa od normalne raspodjele i radi se o manjem uzorku podataka ($N < 35$) (McDonald, 2014).

Ocjena statističke značajnosti određenog Spearmanovog koeficijenta korelacije daje se na temelju „nul-hipoteze“ koja pretpostavlja da za neko svojstvo nema razlike između skupina

podvrgnutih različitom utjecaju „Nul-hipoteza“ se prihvaća ako testiranjem nije utvrđena statistički značajna razlika, a odbacuje ako je testiranjem utvrđena statistički značajna razlika. P-vrijednost predstavlja statističku značajnost koeficijenta korelacije. Na temelju p-vrijednosti utvrđuje se postoji li dovoljno dokaza za odbacivanje nul-hipoteze. Najčešća razina značajnosti iznosi 0,05 (5%), što konkretno znači da se p-vrijednost uspoređuje s razinom značajnosti od 0,05. Ukoliko je ustanovljeno da p-vrijednost iznosi manje od 0,05 ($p < 0,05$) nul-hipoteza se odbacuje, a razlike se proglašavaju statistički značajnima. Ukoliko je $p \geq 0,05$ nul-hipoteza se ne odbacuje, a razlike se proglašavaju statistički neznačajnim (Vulić, 2015).

U korelacijskoj analizi na temelju Spearmanovog koeficijenta korelacije, ocjenjena je statistička značajnost određenog Spearmanovog koeficijenta korelacije na temelju Spearmanove tablice kritičnih vrijednosti koja se nalazi u Prilogu 2 (Zar, 1984).

5.3.2. Određivanje biopristupačnosti

Biopristupačnost se može izraziti kao mg biopristupačne onečišćujuće tvari po kg uzorka, ali i kao postotak biopristupačne koncentracije određenog onečišćivala, koji se računa prema formuli:

$$\% \text{ biopristupačno} = \frac{\text{biopristupačna koncentracija PTE } \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)}{\text{ukupna koncentracija PTE } \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)} * 100, \quad (5-1)$$

pri čemu je biopristupačna koncentracija potencijalno toksičnih elemenata (Pb i As) određena u sklopu ovog rada i nalazi se u poglavlju 6 (tablice 6-1 i 6-2), a ukupna koncentracija potencijalno toksičnih elemenata (Pb i As) je određena u sklopu doktorskog rada dr.sc Ajke Šorše i nalazi se u poglavlju 5 (tablica 5-1) (Šorša, 2014).

5.3.3. Učinci potencijalno toksičnih elemenata na zdravlje

Potencijalni toksični elementi mogu imati negativan utjecaj na ljudsko zdravlje. Pb i As nisu esencijalni elementi i u suvišku mogu biti toksični (Plumlee i Ziegler, 2003).

Pri procjeni potencijalnog rizika za ljude, koriste se različite vrijednosti koje kvantitativno izražavaju toksikološke granice za ljude. Takve vrijednosti nazivaju se MPR vrijednosti (eng. Maximum Permissible Risk). U navedene vrijednosti pripadaju dozvoljeni dnevni unos (eng. Tolerable Daily Intake – TDI), dozvoljena koncentracija u zraku (eng.

Tolerable Concentration in Air) i rizik od raka udisanjem i/ili oralno (eng. Oral Cancer Risk/Inhalation Cancer Risk) koje su određene za različite metrale i druge potencijalno toksične spojeve (Baars i dr., 2001).

MPR vrijednost predstavlja količinu tvari (obično kemijske tvari) kojoj čovjek tokom života može svakodnevno biti izložen bez značajnog rizika za zdravlje, a uključuje izloženost gutanjem i udisanjem. Dozvoljeni dnevni unos podrazumijeva unos gutanjem. Izražava se u mikrogramima po kilogramu tjelesne težine na dan ($\mu\text{g}/\text{kg tt}/\text{dan}$) (Tomašek, 2013). U ovom istraživanju je upravo bitna TDI vrijednost jer se simulira kolika je biopristupačnost potencijalno toksičnih elemenata, Pb i As koji su u tijelo dospjeli gutanjem. Pretpostavka je da prosječna vrijednost unosa tla rukama kod djece iznosi oko 100 mg (Wijnen i dr., 1990).

Vrijednosti TDI za elemente istraživane u ovom radu iznose: As - 1,0 $\mu\text{g}/\text{kg tt}/\text{dan}$ i Pb – 3,6 $\mu\text{g}/\text{kg tt}/\text{dan}$ (Baars i dr., 2001).

Prema prosječnoj vrijednosti unosa tla rukama kod djece i TDI vrijednosti za Pb i As mogu se dobiti dozvoljeni dnevni unosi Pb i As ($\mu\text{g}/\text{dan}$) za različite tjelesne težine djece (Tablica 5-2).

Tablica 5-2. Dozvoljeni dnevni unos Pb i As ($\mu\text{g}/\text{dan}$) za djecu različite tjelesne težine

	TDI	
	Pb	As
5 kg	18	5
10 kg	36	10
20 kg	72	20
30 kg	108	30
40 kg	144	40

5.4. Preciznost

5.4.1. Preciznost pripreme uzorka

Preciznost vezana uz pripremu uzoraka za određivanje biopristupačnih koncentracija Pb i As je kontrolirana na temelju tri poduzorka. Tablica 5-3 prikazuje rezultate tri paralelne analize biopristupačne koncentracije Pb uzorka R-16. Srednja vrijednosti biopristupačne koncentracije Pb u uzorku R-16 iznosi 159 mg/kg, a standardna devijacija 7,2 mg/kg.

Tablica 5-3. Izmjerene biopristupačne koncentracije Pb za tri paralelna uzorka R-16

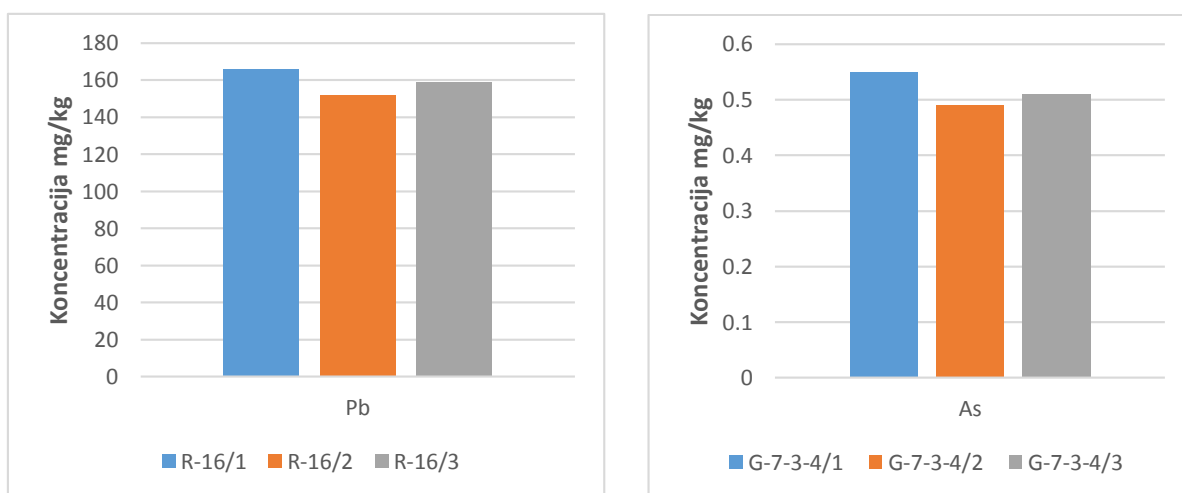
Oznaka uzorka/ paralelnog uzorka	Pb mg/kg	Srednja vrijednost	Standardna devijacija
R-16/1	166		
R-16/2	152	159	7,2
R-16/3	159		

Tablica 5-4 prikazuje rezultate tri paralelne analize biopristupačne koncentracije As uzorka R-16. Srednja vrijednosti biopristupačne koncentracije As u uzorku R-16 iznosi 0,52 mg/kg, a standardna devijacija 0,03 mg/kg.

Tablica 5-4. Izmjerene biopristupačne koncentracije As za tri paralelna uzorka R-16

Oznaka uzorka/ paralelnog uzorka	As mg/kg	Srednja vrijednost	Standardna devijacija
R-16/1	0,55		
R-16/2	0,49	0,52	0,03
R-16/3	0,51		

Grafički prikaz izmjerenih vrijednosti biopristupačnih koncentracija Pb i As nalazi se na slici 5-8.

**Slika 5-8.** Biopristupačna koncentracija a) Pb i b) As kod paralelnih mjerenja

5.4.2. Preciznost instrumenta

Biopristupačna koncentracija Pb i As je za svaki analizirani uzorak mjerena je tri puta. Kriterij na kojima se temeljila preciznost instrumenta pri mjerenju je relativna standardna devijacija (RSD). Da bi se mjerenje biopristupačnih koncentracija moglo smatrati uspješnim, RSD je morao biti manji od 5 %. Tablica 5-5 prikazuje rezultate mjerenja i RSD vrijednost za uzorak R-16 pri mjerenju biopristupačnih koncentracija Pb i As. U oba slučaja RSD je manja od 5 %.

Tablica 5-5. Rezultati uzastopnih mjerenja biopristupačnih koncentracija Pb i As u uzorku R-16

Oznaka uzorka	Analizirani element	Srednja vrijednost izmjerenih biopristupačnih koncentracija Pb/As (mg/kg)	RSD (%)
R-16	Pb	166	3,37
	As	0,55	1,64

6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Analiza biopristupačnosti je napravljena na 12 uzoraka tala zagađenih olovom (tablica 5-1) koji su prikupljeni na području grada Siska i okolice u sklopu disertacije dr.sc. Ajke Šorše i projekta za procjenu kvalitete okoliša urbanog tla s geokemijskim kartiranjem: „Urban Geochemistry in Europe (URGE) – Soil, Children, Health“.

Za određivanje udjela biopristupačnosti potrebno je znati i ukupnu koncentraciju elemenata u uzorcima. Pri određivanju biopristupačnosti za arsen i olovo, korištene su vrijednosti ukupne koncentracije arsena i olova izmjerene metodom masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom u Acme Analytical Laboratories, Vancouver (Kanada) u sklopu doktorskog rada dr.sc. Ajke Šorše, „Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice“ koje su prikazane u u poglavlju 5 u tablici 5-1 (Šorša, 2014).

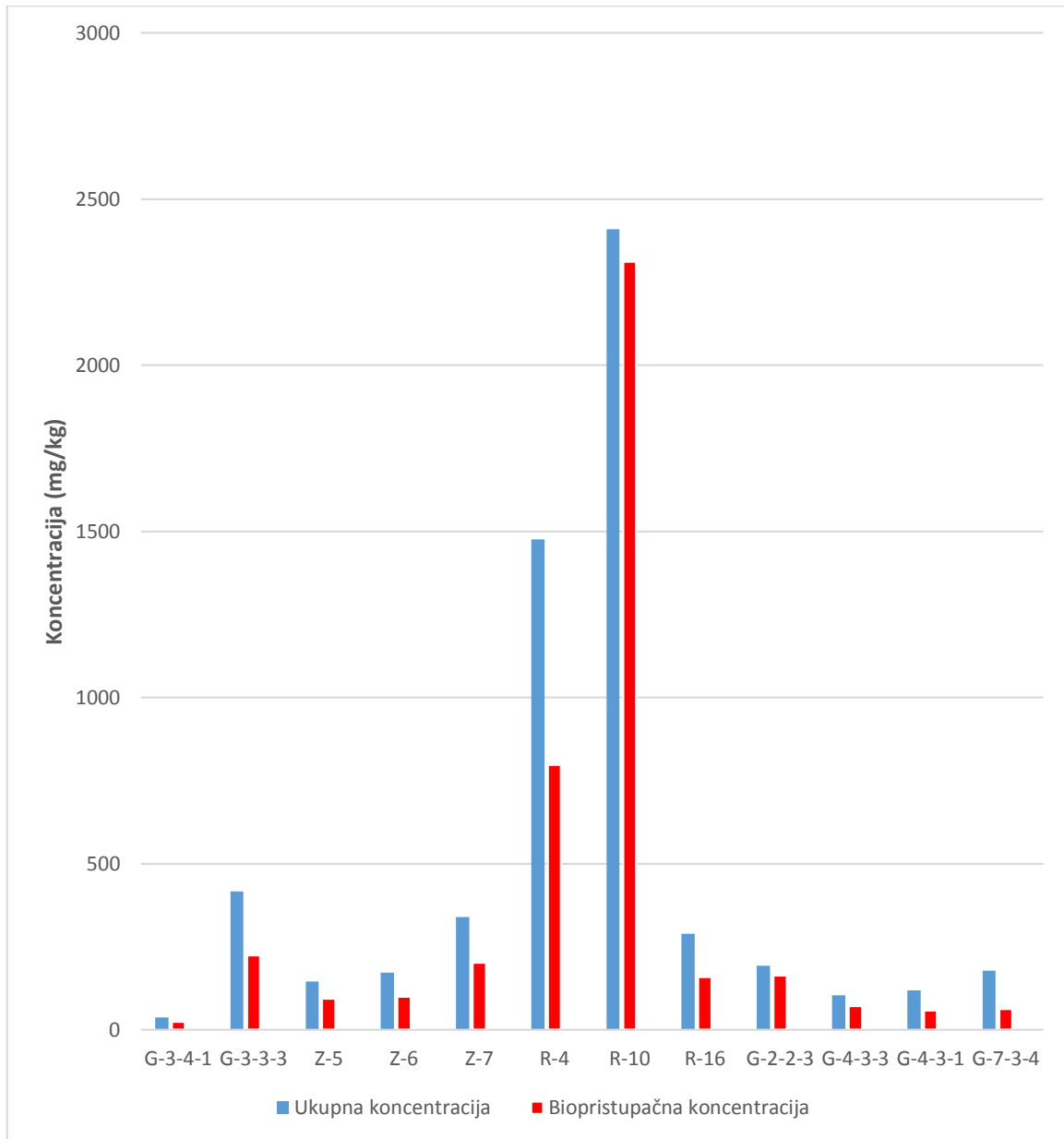
6.1. Biopristupačnost olova (Pb)

Izmjerene biopristupačne koncentracije olova u uzorcima izražene su u mg/kg, a na temelju njih određena biopristupačnost izražena je kao postotak biopristupačne koncentracije olova u odnosu na ukupnu koncentraciju (Tablica 6-1).

Tablica 6-1. Vrijednosti izmjerene biopristupačne koncentracije olova i vrijednosti određene biopristupačnosti

Oznaka uzorka	Pb mg/kg	Biopristupačnost (%)
G-3-4-1	24	64
G-3-3-3	224	54
Z-5	94	65
Z-6	99	57
Z-7	202	59
R-4	798	54
R-10	2311	96
R-16	159	55
G-2-2-3	164	85
G-4-3-3	71	69
G-4-3-1	57	48
G-7-3-4	62	35

Slika 6-1 prikazuje ukupnu (plava boja) te biopristupačnu koncentraciju (crvena boja) olova za analizirane uzorke.



Slika 6-1. Ukupna i biopristupačna koncentracija Pb

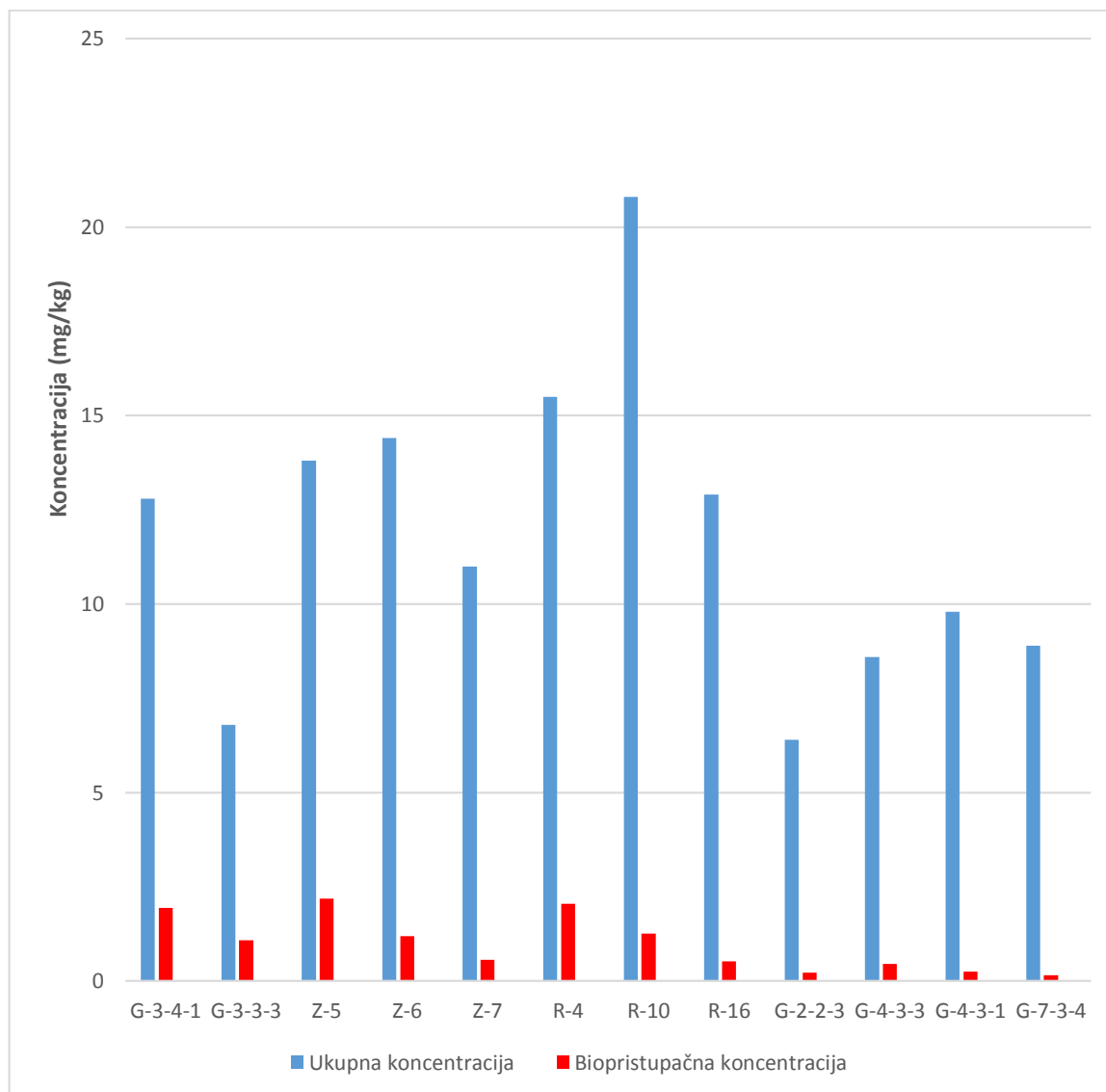
6.2. Biopristupačnost arsena (As)

Izmjerene biopristupačne koncentracije arsena u uzorcima izražene su u mg/kg, a na temelju njih određena biopristupačnost izražena je kao postotak biopristupačne koncentracije arsena u odnosu na ukupnu koncentraciju (Tablica 6-2).

Tablica 6-2. Vrijednosti izmjerene biopristupačne koncentracije arsena i vrijednosti određene biopristupačnosti

Oznaka uzorka	As mg/kg	Biopristupačnost (%)
G-3-4-1	1,94	15
G-3-3-3	1,08	15
Z-5	2,18	15
Z-6	1,19	8,3
Z-7	0,57	5,2
R-4	2,05	13
R-10	1,26	6,0
R-16	0,52	4,3
G-2-2-3	0,22	4,0
G-4-3-3	0,46	5,4
G-4-3-1	0,25	2,5
G-7-3-4	0,15	1,7

Slika 6-2 prikazuje ukupnu (plava boja) te biopristupačnu koncentraciju (crvena boja) arsena za analizirane uzorke.



Slika 6-2. Ukupna i biopristupačna koncentracija As

7. DISKUSIJA

Cilj istraživanja ovog rada bio je odrediti kolika je biopristupačnost potencijalno toksičnih elemenata, olova i arsena, sa svrhom procjene rizika na zdravlje ljudi, poglavito djece na istraživanom području, gradu Sisku i njegovoj okolini.

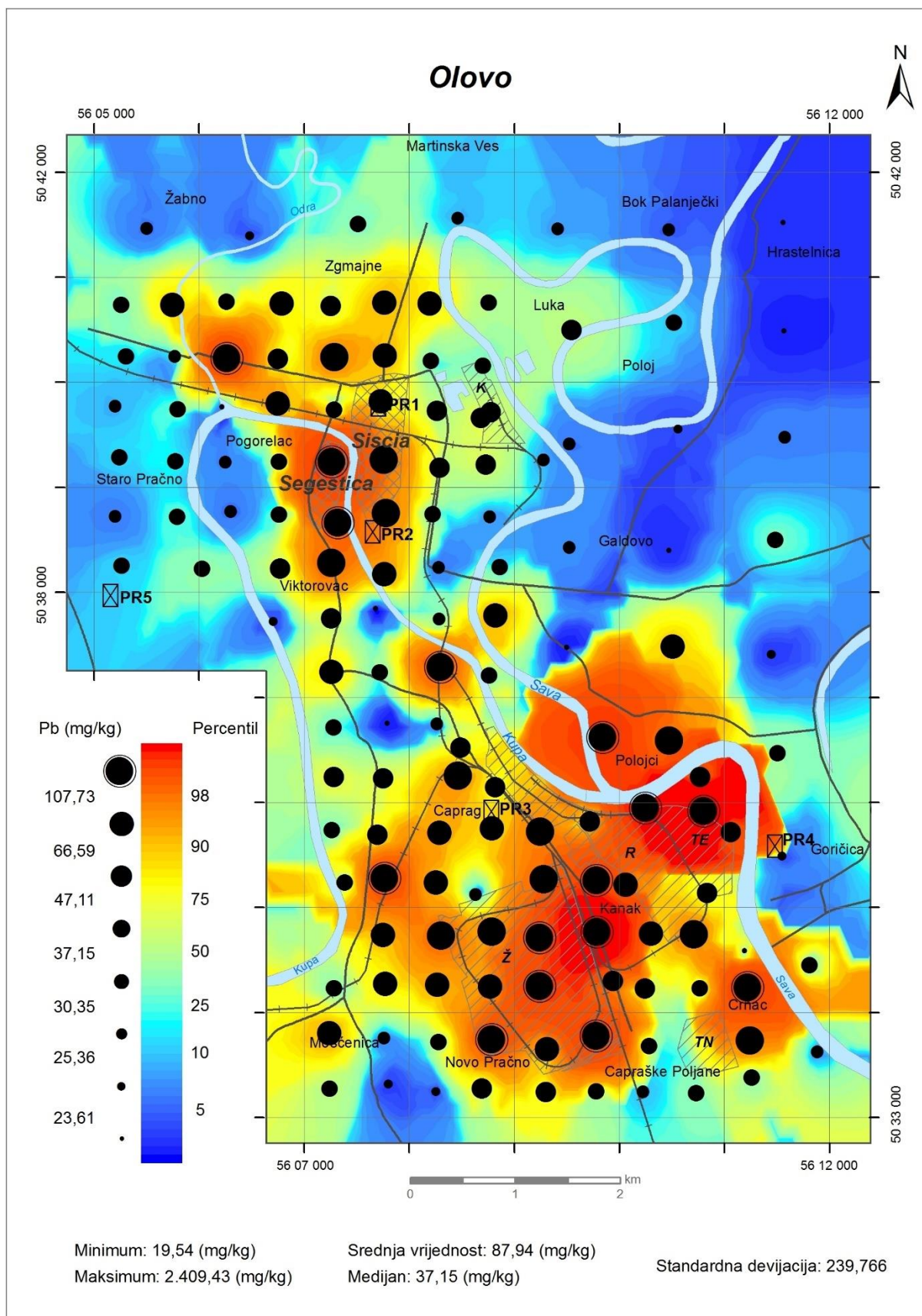
U diskusiji su zasebno promatrane biopristupačnosti olova i arsena te je napravljena korelacija između biopristupačnih koncentracija te ukupnih koncentracija olova i arsena te biopristupačnih koncentracija As i Pb s ukupnim koncentracijama potencijalno toksičnih elemenata dobivenih u sklopu doktorskog rada dr.sc. Ajke Šorše „Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice“.

7.1. Olovo

Prostorna raspodjela Pb na području Siska prikazana je na slici 7-1 (Šorša, 2014). Prema prikazu je jasno vidljivo da se razlikuju dva područja s povećanom ukupnom koncentracijom Pb, područje u starom Sisku gdje su nekad bila antička naselja i područje u južnom, industrijskom dijelu Siska. Prema tome, vidljivo je da je olovo antropogenog porijekla.

U južnom, industrijskom dijelu Siska zabilježen je uzorak s najvećom ukupnom i biopristupačnom koncentracijom Pb (uzorak R-10) u čijoj se blizini nalazi željezara i rafinerija. Pristup navedenoj lokaciji omogućen je svima budući da nije ograđen. Visoke koncentracije Pb zabilježene su i uz nasip ceste (uzorak R-4) te unutar školskog dvorišta, odnosno dječjeg igrališta (uzorak R-16). Općenito, industrijski dio Siska karakteriziraju veće koncentracije Pb nego područje starog Grada.

Drugo područje povećane koncentracije Pb nalazi se na prostoru nekadašnjih antičkih nalazišta Siscia i Segestica. Na tom području ističe se povećana koncentracija Pb zabilježena na današnjoj livadi (G-3-3-3). Na području Siscie se nalazila kovnica novca za potrebe Rimskog Carstva iz koje je Pb oslobođeno u okoliš prilikom taljenja rude i kovanja novca (Buzov, 2009). Također, za to vrijeme je karakteristično korištenje Pb kao materijala za vodovodne cijevi i predmeta za široku upotrebu. Povećane vrijednosti Pb na tom području rezultat su dugotrajne upotrebe zemljišta i veće antropogenog unosa Pb (Šorša, 2014).



Slika 7-1. Prostorna raspodjela Pb (Šorša, 2014)

Medijan izmjerenih ukupnih koncentracija Pb uzoraka koji su analizirani u ovom radu iznosi 186 mg/kg. Raspon koncentracija je prilično velik, 2372 mg/kg pri čemu je minimum 37 mg/kg, a maksimum 2409 mg/kg (Tablica 7-1).

Biopristupačnost Pb u gastričnoj fazi se kreće između 35 i 96 % sa srednjom vrijednosti od 62 % i medianom od 58 %. Osobito je visoka u uzorku R-10 koji se nalazi na industrijskom području te iznosi 96 %.

Tablica 7-1. Statistički parametri izmjerenih ukupnih (Šorša, 2014) i biopristupačnih koncentracija Pb za uzorke prikupljenih tala (mg/kg)

	Pb	Pb	Biopristupačnost
(mg/kg)	ukupno	biopristupačno	%
Minimum	37	24	35
Maksimum	2409	2311	96
Median	186	129	58
Srednja vrijednost	490	355	62
Standardna devijacija	714	649	16

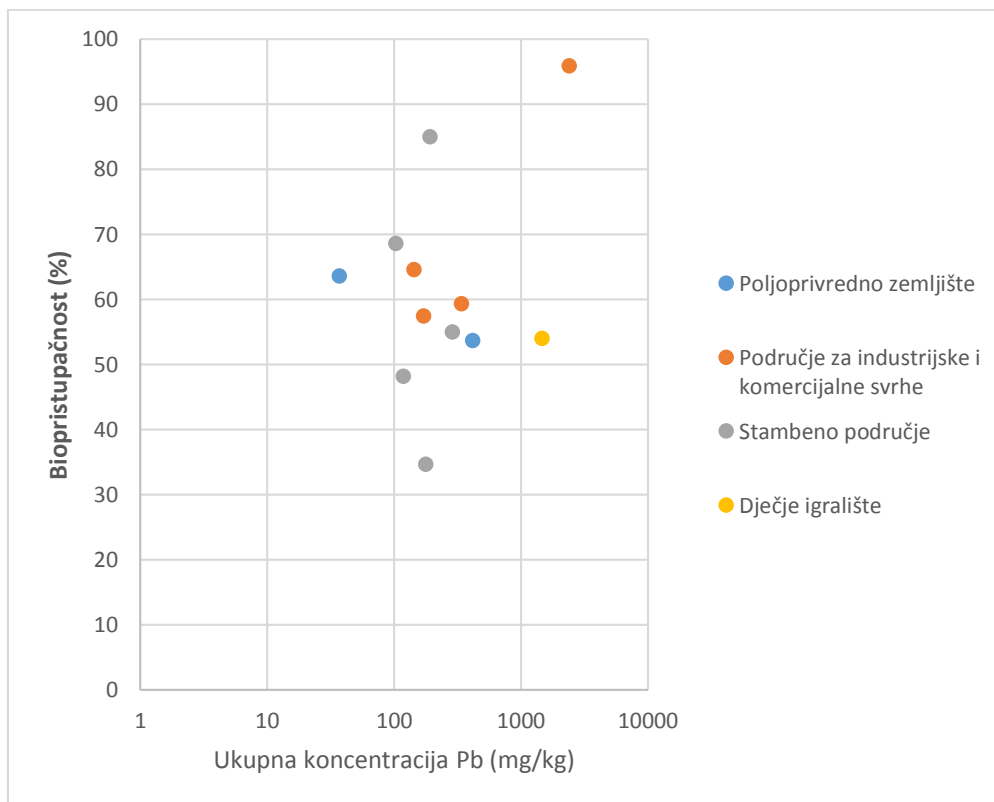
Korelacija biopristupačne koncentracije Pb i ukupne koncentracije Pb izražena je Spearmanovim koeficijentom korelacije koji iznosi 0,937. Radi se o vrlo visokom koeficijentu korelacije s razinom značajnosti od 0,01. Osim navedene korelacije, napravljena je i korelacija između biopristupačnih koncentracija Pb te ukupnih koncentracija potencijalno toksičnih elemenata koje se nalaze u Prilogu 1 (Šorša, 2014). Utvrđeno je da postoji korelacija između biopristupačne koncentracije Pb i ukupne koncentracije Hg s razinom značajnosti od 0,05 (Tablica 7-2).

Tablica 7-2. Korelacija između biopristupačne koncentracije Pb te ukupnih koncentracija potencijalno toksičnih elemenata

Element	Koeficijent korelacije
As	0,294
Ba	0,399
Cd	0,622
Co	0,271
Cr	0,112
Cu	0,371
Hg	0,713
Mo	0,194
Ni	0,336
Ti	0,314
V	-0,074
Zn	0,455

Na slici 7-2 se nalazi prikaz povezanosti između biopristupačnosti Pb (%) i ukupne koncentracije Pb za različite lokacije uzorkovanja klasificirane prema namjeni zemljišta.

Na temelju prikaza ne može se zaključiti da postoji povezanost između namjene zemljišta te ukupne koncentracije i biopristupačnosti Pb što je i logično jer se namjena zemljišta vrlo često mijenjala, a i onečišćenje se može prenijeti zrakom i na veće udaljenosti.

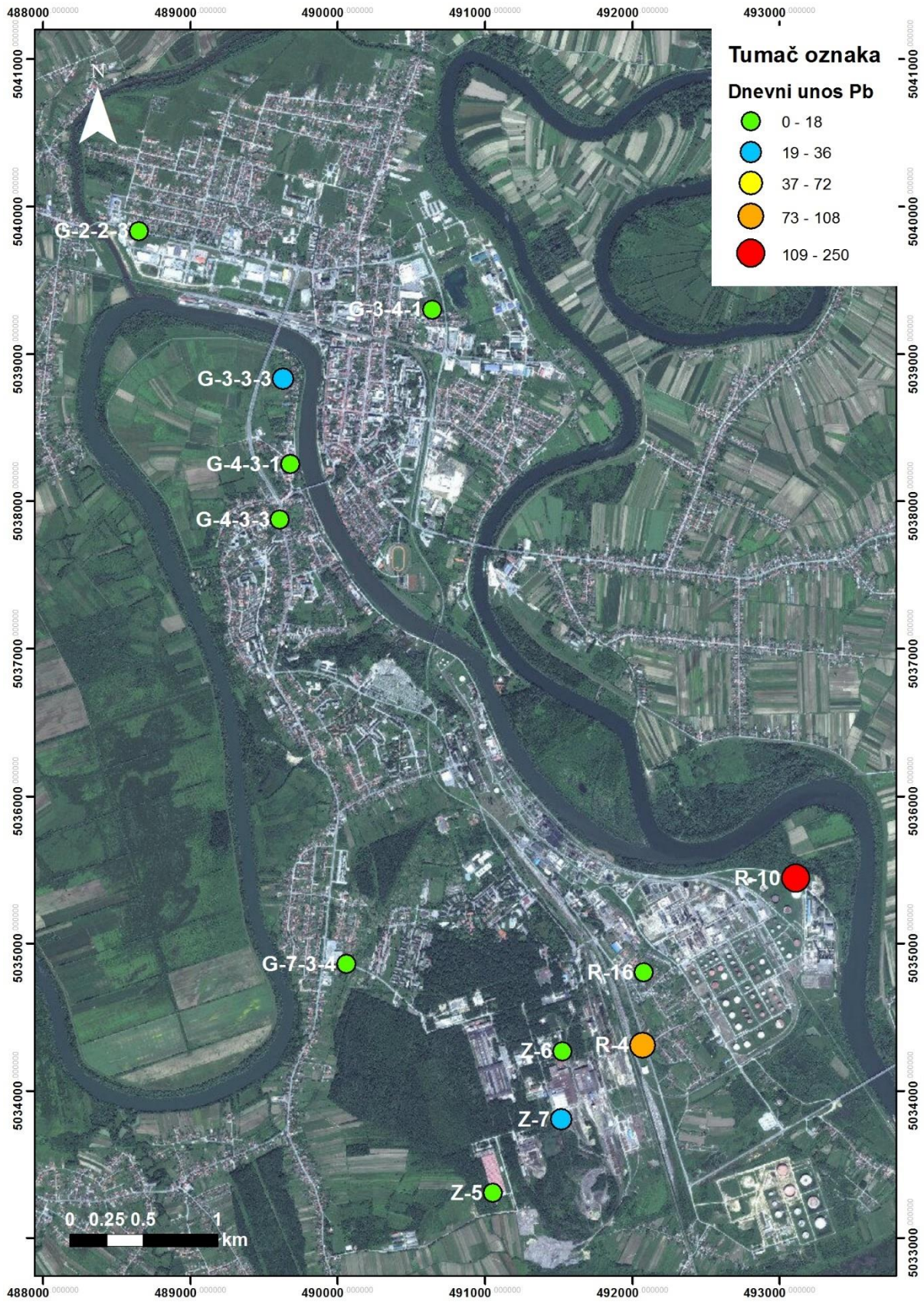


Slika 7-2. Povezanost između biopristupačnosti Pb i ukupne koncentracije Pb za različito korištenje zemljišta na području grada Siska i okolice

Za procjenu rizika za zdravlje ljudi, korištena je vrijednost dozvoljenog dnevnog unosa (TDI). TDI vrijednost detaljnije je objašnjena u poglavlju 5. U tablici 7-3 se nalaze vrijednosti o dnevnom unosu Pb u μg ako se pretpostavi da je dnevni unos tla 100 mg. Lokacije G-3-3-3-, Z-7, R-4 i R-10 predstavljaju opasnost za zdravlje. Dok je boravak na lokacijama G-3-3-3 te Z-7 opasan za djecu težine do 6 kg, lokacija R-4 opasna je za djecu težine do 22 kg, a lokacija R-10 čak i za odrasle osobe (do 65 kg težine). Prema navedenim rezultatima, na tim područjima potrebno je onemogućiti boravak djeci. Treba naglasiti da ovisno o dječjoj aktivnosti postoji mogućnost da djeca unesu i veće količine tla od 100 mg pri čemu se opasnost povećava i na više lokacija te na veći broj osoba. Slika 7-3 prikazuje procjenu dnevnog unosa Pb na lokacijama uzorkovanja.

Tablica 7-3. Biopristupačna koncentracija Pb (μg) u analiziranim uzorcima (Legenda: plavo-vrijednosti koje prelaze TDI za djecu koja teže do 5 kg; narančasto-vrijednosti koje prelaze TDI za djecu koja teže do 20 kg, crveno-vrijednosti koje prelaze TDI za djecu koja teže do 40 kg)

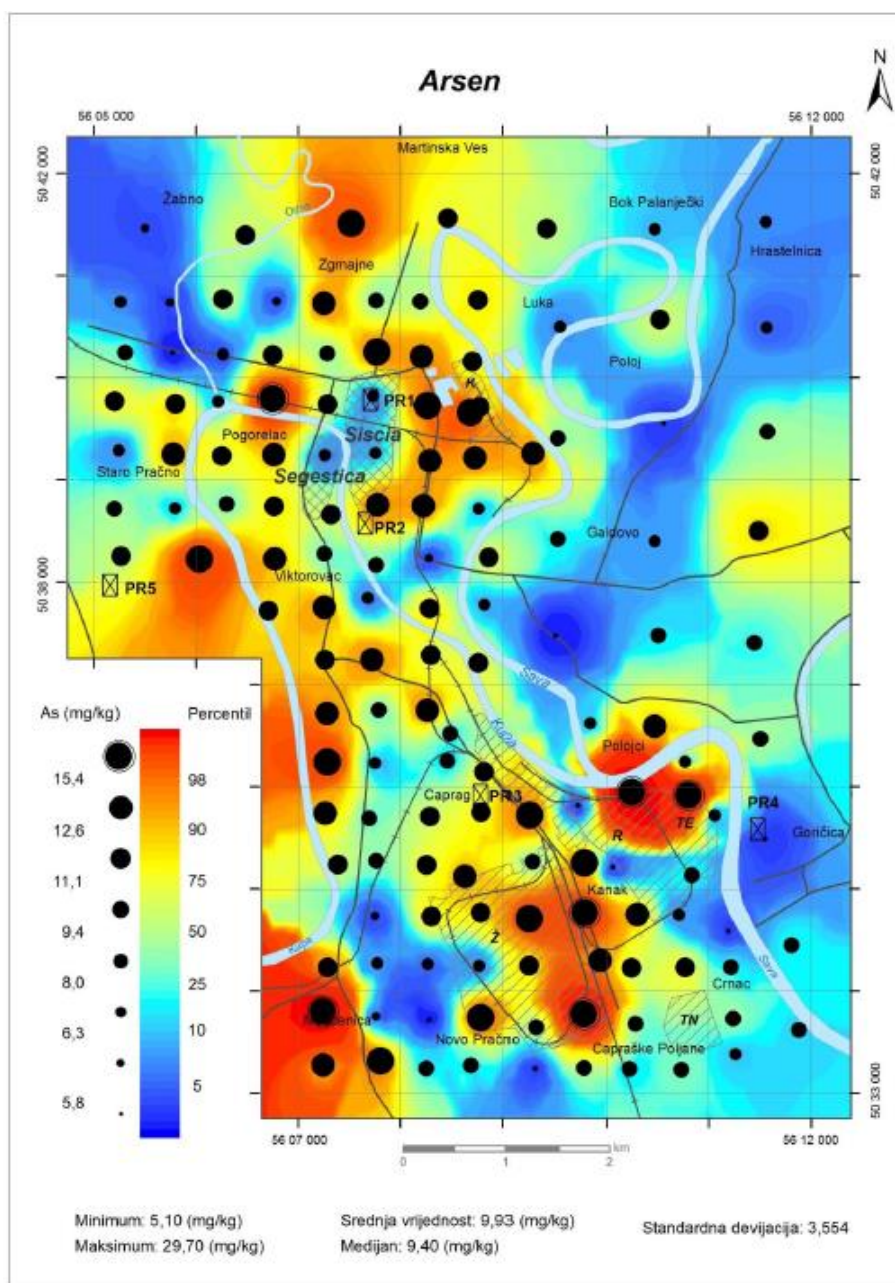
Oznaka uzorka	Pb
G-3-4-1	2,4
G-3-3-3	22,4
Z-5	9,4
Z-6	9,9
Z-7	20,2
R-4	79,8
R-10	231,1
R-16	15,9
G-2-2-3	16,4
G-4-3-3	7,1
G-4-3-1	5,7
G-7-3-4	6,2



Slika 7-3. Dnevni unosi Pb (μg) u 100 mg uzorka

7.2. Arsen

Prostorna raspodjela As na području Siska se nalazi na slici 7-4 (Šorša, 2014). Najveće ukupne koncentracije As zabilježene su oko većih industrijskih postrojenja, željezare, termoelektrane i rafinerije. Kao i u slučaju Pb, najveće ukupne koncentracije As registrirane su u blizini termoelektrane i rafinerije (uzorak R-10). Visoke koncentracije As na tom području posljedica su industrijske aktivnosti (prerada ugljikovodika u rafineriji i spaljivanje fosilnih goriva u termoelektrani). Također, povećane koncentracije As zabilježene su na jugoistočnom dijelu istraživanog područja gdje se As nalazi akumuliran u organskoj tvari (Šorša, 2014). Radi se o As većinom prirodnog porijekla.



Slika 7-4. Prostorna raspodjela As (Šorša, 2014)

U uzorcima tla analiziranim u ovom radu medijan izmjerenih ukupnih koncentracija As iznosi 12 mg/kg. Raspon koncentracija je razmjerno mali, 14 mg/kg pri čemu je minimum 6,4 mg/kg, a maksimum 21 mg/kg (Tablica 7-1).

Tablica 7-4. Statistički parametri izmjerenih ukupnih (Šorša, 2014) i biopristupačnih koncentracija As za uzorke prikupljenih tala (mg/kg)

	As	As	Biopristupačnost
(mg/kg)	ukupno	biopristupačno	%
Minimum	6,4	0,15	1,7
Maksimum	21	2,2	15
Median	12	0,83	5,7
Srednja vrijednost	12	0,99	8,1
Standardna devijacija	4,1	0,74	5,4

Biopristupačnost As kreće se između 1,7 i 15 % sa srednjom vrijednošću od 8,1 % i medianom od 5,7 %. Ukupnom koncentracijom i biopristupačnom koncentracijom As se najviše ističu uzorci koji se nalaze na poljoprivrednom i industrijskom zemljištu (uzorci G-3-4-1, G-3-3-3 i Z-5).

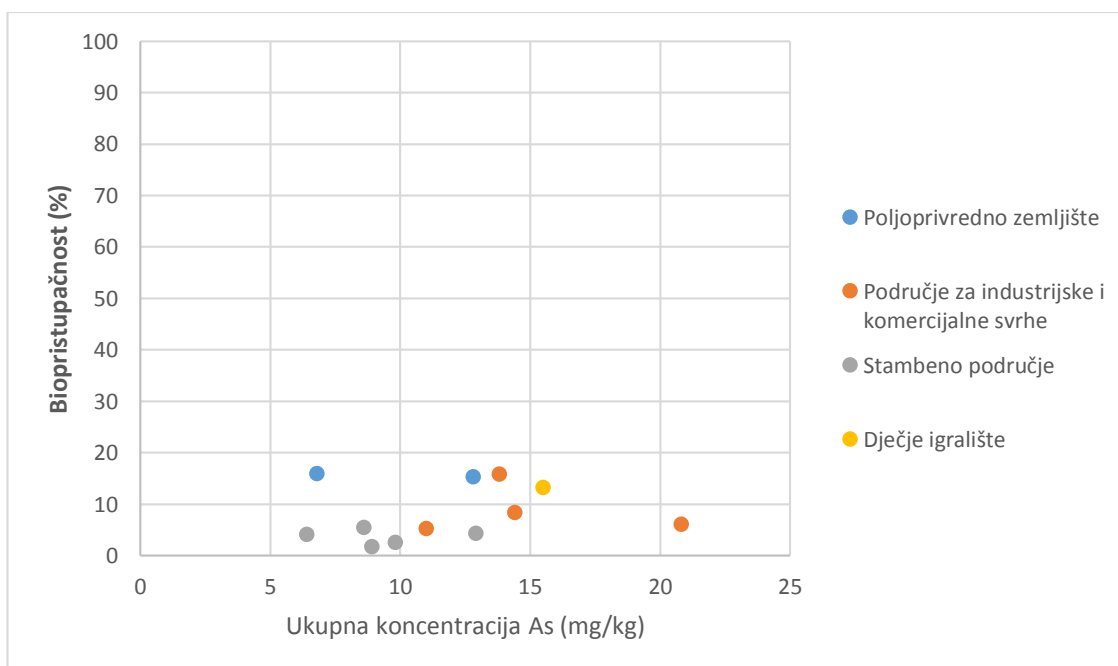
Korelacija biopristupačne koncentracije As i ukupne koncentracije As izražena Spearmanovim koeficijentom korelacije iznosi 0,720. U ovom slučaju se radi o vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije s razinom značajnosti od 0,05 te se na temelju rezultata korelacije biopristupačne koncentracije As i ukupne koncentracije As može zaključiti da se radi o značajnom stupanju povezanosti.

Napravljena je i korelacija između biopristupačne koncentracije As te ukupnih koncentracija potencijalno toksičnih elemenata koje se nalaze u Prilogu 1 (Šorša, 2014). Ističe se značajna korelacija između biopristupačne As i ukupne koncentracije Cu čiji koeficijent korelacije iznosi 0,818 s razinom značajnosti od 0,01 (Tablica 7-5).

Tablica 7-5. Korelacija između biopristupačne i ukupnih koncentracija potencijalno toksičnih elemenata

Element	Koeficijent korelacije
Ba	0,259
Cd	0,483
Co	0,630
Cr	0,203
Cu	0,818
Hg	0,573
Mo	0,630
Ni	0,678
Pb	0,147
Ti	0,300
V	0,406
Zn	0,343

Na slici 7-5 prikazan je odnos između biopristupačnosti As i ukupne koncentracije As s naznačenom namjenom zemljišta. Iz prikaza se može zaključiti da ne postoji povezanost između namjene zemljišta te biopristupačne i ukupne koncentracije As.



Slika 7-5. Povezanost između biopristupačnosti As i ukupne koncentracije As za različiteo korištenje zemljišta na području grada Siska i okolice

Biopristupačne koncentracije As su manje od maksimalnih dozvoljenih vrijednosti unosa za djecu i ne predstavljaju opasnost za djecu na lokacijama uzorkovanja (Tablica 7-6). Slika 7-6 prikazuje procjenu dnevnog unosa As u μg u 100 mg uzorka.

Tablica 7-6. Biopristupačna koncentracija As (μg) u 100 mg u analiziranim uzorcima.

Oznaka uzorka	As
G-3-4-1	0,19
G-3-3-3	0,11
Z-5	0,22
Z-6	0,12
Z-7	0,06
R-4	0,21
R-10	0,13
R-16	0,05
G-2-2-3	0,02
G-4-3-3	0,05
G-4-3-1	0,03
G-7-3-4	0,02



Slika 7-6. Dnevni unosi As (μg) u 100 mg uzorka

Istraživanje je pokazalo da je biopristupačnost Pb u većini uzoraka niža od 70 %, a biopristupačnost As u svim uzorcima niža od 20 % što upućuje na činjenicu da je Pb znatno podložniji izluživanju u želucu kada je uneseno gutanjem u odnosu na As. Veća biopristupačnost Pb može se objasniti antropogenim utjecajem, odnosno antropogenim porijeklom olova u površinskim uzorcima jer je u prošlosti područje uzorkovanja karakterizirano jakom industrijskom i poljoprivrednom aktivnošću. Na području panonskog dijela Hrvatske, na kojem se istraživano područje nalazi, utvrđeno je prirodno porijeklo As (Karpišek i dr., 2008; Romić i dr., 2006).

8. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je bio odrediti biopristupačnost Pb i As na uzorcima tla prikupljenih na području Siska koje karakterizira povećana ukupna koncentracija Pb i As koja je određena u sklopu doktorskog rada dr.sc. Ajke Šorše pod nazivom „Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice“ (Šorša, 2014). Na temelju rezultata određivanja biopristupačnosti određena je povezanost između biopristupačnih i ukupnih koncentracija Pb i As, povezanost između biopristupačnih koncentracija Pb i As te ukupnih koncentracija potencijalno toksičnih elemenata kao i povezanost biopristupačnosti i namjene zemljišta te je procijenjen rizik za djecu koja borave na lokacijama uzorkovanja.

Glavni zaključci dobiveni istraživanjem na području Siska su:

- Biopristupačnost Pb je u svim uzorcima veća od biopristupačnosti As. Biopristupačnost Pb u se kreće između 35 i 96 % sa srednjom vrijednosti od 62 % i medianom od 58 %, a biopristupačnost arsena između 1,7 i 15 % sa srednjom vrijednošću od 8,1 % i medianom od 5,7 %. Značajna razlika u biopristupačnosti Pb i As upućuje na činjenicu da je Pb znatno podložniji izluživanju u želucu nego As.
- Korelacijskom analizom pomoću Spearmanova koeficijenta korelacije utvrđena je vrlo velika povezanost između biopristupačne i ukupne koncentracije Pb, dok je povezanost biopristupačne i ukupne koncentracije As nešto manja, ali još uvijek značajna.
- Prema provedenoj korelacijskoj analizi utvrđeno je da postoji značajna povezanost između biopristupačne koncentracije Pb i ukupne koncentracije Hg te između biopristupačne koncentracije As i ukupne koncentracije Cu.
- Prema rezultatima istraživanja ne može se utvrditi da postoji povezanost između biopristupačnosti Pb i As i namjene zemljišta.
- Djeca koja učestalo borave na zagađenim lokacijama u južnom, industrijskom dijelu Siska ugrožena su budući da u tijelo vjerojatno unose više biopristupačnog olova nego je to dozvoljeno.
- Utvrđeno je da ne postoji rizik za zdravlje od arsena unešenog u organizam gutanjem tla.

9. LITERATURA

1. Baars, A.J., Thellen, R.M.C., Janssen, P.J.C.M., Hesse, J.M., Van Apeldoorn, M.E., Meijerink, M.C.M., Verdam, L., Zeilmaier, M.J., 2001. RIVM report 711701 025: Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM project 711701: Risk in relation to Soil Quality
2. Buzov, M., 2009. Siscijska kovnica, Dioklecijan, Tetrarhija i Dioklecijanova palača o 1700. obljetnici postojanja, Književni krug, 621-645
3. Cave, M.R., Wragg, J., Denys, S., Jondreville, C., Feidt, C., 2011. Oral Bioavailability; Chapter 7. Iz: Swartjes, F.A., 2011. Dealing with Contaminated Sites. Springer Science+Business Media, str. 287-324
4. Filipović, I., Lipanović, S., 1995. Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb
5. Generalić, Eni. "Glicin." Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar. 22 Feb. 2015. KTF-Split. 1 Nov. 2015. <http://glossary.periodni.com>
6. Halamić, J., Miko, S., 2010. Geokemijski atlas Republike Hrvatske, Hrvatski geološki institut, Zagreb
7. Hamel, S.C., Ellickson, K.M., Liroy, P.J., 1999. The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. *Sci Total Environ* 243/244, str. 273-283
8. Husnjak, S., 2012. Kompilirana pedološka karta grada Siska i njegove okolice – Arhiva HGI-a interni izvješće, Zagreb
9. Kalinić, M., 1981. Pedološka karta SFRJ, Mjerilo 1:50 000, List Kostajnica 1, Martinović, J. (ur.), Šalinović, I. (sur.), VGI, Beograd
10. Karpíšek, V., Kisić, I., Bašić, F., Cerjan-Stefanović, Š., Zgorelec, Ž., Baljkas, I., 2008. Onečišćenje tala arsenom na području Panonskog dijela Republike Hrvatske, Kompetentnost laboratorija – 2008, Zagreb
11. Kisić, I., Bašić, F., Mesić, M., Zgorelec, Ž., Jurišić, A., Sajko, K., 2007. Elaborat trenutnog stanja onečišćenosti tala unutar kruga Rafinerije nafte Sisak. Zavod za opću proizvodnju bilja Agronomskog fakulteta, Zagreb
12. Kovačević, P., Pavlič, V., Bogunović, M., 1969. Pedološka karta SFRJ, Mjerilo 1:50 000, List Čazma 3, VGI, Beograd
13. McDonald, J.H., 2014. Handbook of Biological Statistics (3rd edition). Sparky House Publishing, Baltimore

14. National Research Council, 2003. Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications. Washington, DC: The National Academies Press
15. Njegač, D., 2002. Veliki atlas Hrvatske: Središnja Hrvatska, 252 – 253 str. Mozaik knjiga, Zagreb, 370 str.
16. Ottesen, R.T., 2008. Sampling protocol for Urban Geochemistry in Europe (URGE). GeoChemistryExpertGroup, EuroGeoSurveys, Arhiva HGI-a, interno izvješće, Zagreb
17. Pikija, M., 1987a. Osnovna geološka karta 1:100 000 – list Sisak L 33 – 93. Institut za geološka istraživanja, Zagreb. Savezni geološki zavod, Beograd
18. Pikija, M., 1987b. Tumač Osnovne Geološke karte za list Sisak L 33 – 93. Institut za geološka istraživanja, Zagreb. Savezni geološki zavod, Beograd. 52 str.
19. Plumlee, G.S., Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dusts, soils, and other earth materials. Treatise on Geochemistry, Volume 9, str. 263-310
20. Prša, L., 2011. Urbana geokemija: distribucija teških metala u ekstrakcijskim frakcijama deposola grada Siska, Diplomski rad, Rudarsko-geološki-naftni fakultet
21. Romić, Ž., Habuda-Stanić, M., Kuleša, M., Kalajdžić, B., 2006. Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution, Department of Water Technology, Faculty of Food Technology, Osijek
22. Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P. J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen, T., 2005. Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Espoo, Geological Survey of Finland, 526 str
23. Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P., 2005. Essentials of Medical Geology-Impacts of the Natural Environment on Public Health. Elsevier, str. 812
24. Smith, K.S., Huyck, H.L.O., 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Techniques and Health Issues (eds. G.S. Plumlee & M.J. Logsdon). Soc. Econ. Geol. Rev. Econ. Geol. 6A. Society of Economic Geologists, Littleton, str. 29-70

25. Škorić, A., 1986a. Postanak, razvoj i sistematika tla, Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, str. 172
26. Škorić, A., Filipovski, G., Ćirić, M., 1985. Klasifikacija zemljišta Jugoslavije- ANU BiH, Posebno izdanja knj. LXXVII-13, Sarajevo, str. 72
27. Šorša, A., 2014. Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice. Doktorski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu
28. Šorša, A., Halamić, J., 2014. Geokemijski atlas Siska, Hrvatski geološki institut, Zagreb
29. Tomašek, I., 2013. Utjecaj rudarskog otpada na okoliš i zdravlje ljudi, Otavi Mountainland, Namibija, Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet
30. U. S. Environmental Protection Agency, 2012. Standard Operating Procedure for an In *Vitro* Bioaccessibility Assay for Lead in Soil, EPA Method 9200.2-86
31. Vulić, M., 2015. Upotreba koeficijenata korelacije u procjeni podrijetla nitrata na području zagrebačkog vodonosnika, Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb
32. Wijnen, J.H., Clausen, P., Brunekreff, B., 1990. Estimated soil ingestion by children. *Environmental Research*, 51, str. 147-162
33. Zar, J. H., 1984. *Biostatistical Analysis*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey
34. Županijski zavod za prostorno uređenje Sisačko-moslavačke županije, 2003. Izvješće o stanju okoliša Sisačko-moslavačke županije, 17. sjednica Županijske skupštine Sisačko-moslavačke županije, Grad Sisak

10. SAŽETAK

Dražen Tumara

Procjena utjecaja tla zagađenog olovom na zdravlje ljudi

Studija slučaja: Sisak, Hrvatska

Predmet istraživanja ovog rada su uzorci tla s povećanom koncentracijom olova na području grada Siska. Za područje Siska karakteristična je dugotrajna naseljenost i industrijska aktivnost. Cilj istraživanja bio je odrediti biopristupačnost potencijalno toksičnih elemenata olova te arsena. Svrha rada bila je utvrditi rizik - za zdravlje ljudi, osobito djece, pri unosu zagađenog tla u organizam. Uzorkovanje tala obavljeno je u sklopu pan-Europskog projekta EuroGeoSurveys-a „Urban Geochemistry in Europe (URGE) – Soil, Children, Health“, a urbana geokemijska analiza u sklopu doktorskog rada dr.sc. Ajke Šorše, „Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice“. Laboratorijsko određivanje biopristupačnosti je obavljeno na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u proljeće 2016. godine u sklopu ovoga rada. Biopristupačnost je određena ekstrakcijskom metodom u kojoj je simulirana želučana kiselina, a analiza uzoraka je provedena atomskom apsorpcijskom spektroskopijom. Rezultati su statistički obrađeni. Utvrđeno je da je biopristupačnost olova znatno veća od biopristupačnosti arsena. S obzirom na procijenjeni dnevni unos, djeca koja učestalo borave na zagađenim lokacijama u južnom, industrijskom dijelu Siska ugrožena su olovom, dok ne postoji ugroženost od arsena na istraživanim lokacijama.

Ključne riječi: urbana geokemija, Sisak, biopristupačnost, olovo, arsen, procjena rizika

11. SUMMARY

Dražen Tumara

Health impact assessment by ingestion of soil polluted by lead

Case study: Sisak, Croatia

The subject of this study were urban soil samples of the city of Sisak with increased concentration of lead. The city of Sisak is characterised by a long-term population and industrial activity. The aim of this study was to determine the bioaccessibility of potentially toxic elements: lead and arsenic. The purpose of the study was to estimate the human health risk by ingestion of soil polluted by lead. Soil sampling was carried out in the frame of the pan-European project EuroGeoSurveys's "Urban Geochemistry in Europe (URGE) - Soil, Children, Health". and the urban geochemical analysis was a part of the doctoral dissertation Ajka Šorša, Ph.D. "Urban geochemistry of the potentially toxic elements in the soils of the Sisak city and its surroundings". The laboratory analysis of bioaccessibility was conducted at the Department of Mineralogy, Petrology and Mineral resources at the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering of the University of Zagreb in the spring of 2016 in the frame of this study. Bioaccessibility was determined using the extraction method in which the gastric fluid was simulated. Analysis of soil extract was carried out by atomic absorption spectroscopy. The results of this study were statistically analyzed. Bioaccessibility of lead is significantly higher than the bioaccessibility of arsenic. Given the estimated daily intake of pollutants, children living in the southern, industrial part of Sisak, are threatened by lead. There is no risk of arsenic for investigated locations.

Key words: urban geochemistry, Sisak, bioaccessibility, arsenic, lead, risk assessment

12. ŽIVOTOPIS

Rođen sam u Bjelovaru 3. listopada 1990. godine. Maturirao sam 2009. godine u Gimnaziji Bjelovar. Akademske godine 2009/2010. upisao sam preddiplomski studij prehrambene tehnologije na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu u Zagrebu. Obranom završnog rada iz područja obrade otpadnih voda pod naslovom „Sekvencionalni biološki reaktor, SBR u uklanjanju dušika iz otpadnih voda“ stekao sam akademski naziv Sveučilišni prvostupnik inženjer prehrambene tehnologije (univ. bacc. ing. techn. aliment.). Akademske godine 2011/2012. upisao sam preddiplomski studij geološkog inženjerstva na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu. Obranom završnog rada iz područja geofizičkih istraživanja pod naslovom „Geoelektrično sondiranje na području Slanog“ stekao sam akademski naziv Sveučilišni prvostupnik inženjer geološkog inženjerstva (univ. bacc. ing.geol.). Nakon završetka preddiplomskog studija na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu, 2013. godine, upisao sam diplomski studij, smjer Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu koji sam završio 2015. godine obranom diplomskog rada iz područja energetike pod naslovom „Metodologija izračuna emisije ugljikovog dioksida“ pri čemu sam stekao akademski naziv Magistar inženjer ekoinženjerstva (mag. ing. oecing.). Trenutno sam 2. godina diplomskog studija Hidrogeologija i inženjerska geologija na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu. Sudjelovao sam u projektu „Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske“ te održao predavanje na konferenciji „Plin 2015., Osijek, 13. skup o prirodnom plinu, toplini i vodi, 6. međunarodni skup o prirodnom plinu, toplini i vodi“ o metodologiji izračuna emisije ugljikovog dioksida.

PRILOG 1: Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u površinskim uzorcima tla prkupljenih na području grada Siska i okolice (Šorša, 2014)

Oznaka uzorka	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Ti	V	Zn
G-3-4-1	181.9	0.4	10.8	29	87.7	99	2.92	36.7	0.17	41	89.8
G-3-3-3	114.7	0.44	9.8	24.7	66.6	568	0.53	28.9	0.14	25	108.2
Z-5	148.1	2.43	13.6	462.1	317.5	295	33.54	122.4	0.07	69	2777.9
Z-6	260.4	3.29	12.5	84.7	81.34	330	2.97	49.8	0.2	52	3066.7
Z-7	279.4	4.09	12	261.7	197.17	265	24.26	133.3	0.09	28	10000
R-4	599.9	2.89	9.3	39.3	87.81	548	2.6	47.4	0.2	39	1155.3
R-10	527.5	10.96	15.6	66.8	139.65	4438	7.42	116.1	0.62	130	4249.6
R-16	502	1.9	10.8	52	47.12	340	1.78	35.8	0.17	39	856.4
G-2-2-3	86.1	0.47	7.6	31	39.87	98	0.95	23.9	0.08	26	107.4
G-4-3-3	188.4	0.34	8.3	20.9	26.12	288	0.83	22.5	0.1	25	158
G-4-3-1	168.2	0.61	8.2	33.8	55.75	174	0.83	25.4	0.1	29	293.3
G-7-3-4	216.8	0.36	9.5	93	33.84	84	1.2	29.4	0.15	67	173.2

*koncentracije svih elemenata osim Hg se nalaze u mg/kg, Hg se nalazi u µg/kg

PRILOG 2: Spearmanova tablica kritičnih vrijednosti (Zar, 1984)

$\alpha(2):$	0.50	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
$\alpha(1):$	0.25	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.0025	0.001	0.0005
n									
4	0.600	1.000	1.000						
5	0.500	0.800	0.900	1.000	1.000				
6	0.371	0.657	0.829	0.886	0.943	1.000	1.000		
7	0.321	0.571	0.714	0.786	0.893	0.929	0.964	1.000	1.000
8	0.310	0.524	0.643	0.738	0.833	0.881	0.905	0.952	0.976
9	0.267	0.483	0.600	0.700	0.783	0.833	0.867	0.917	0.933
10	0.248	0.455	0.564	0.648	0.745	0.794	0.830	0.879	0.903
11	0.236	0.427	0.536	0.618	0.709	0.755	0.800	0.845	0.873
12	0.217	0.406	0.503	0.587	0.678	0.727	0.769	0.818	0.846
13	0.209	0.385	0.484	0.560	0.648	0.703	0.747	0.791	0.824
14	0.200	0.367	0.464	0.538	0.626	0.679	0.723	0.771	0.802
15	0.189	0.354	0.446	0.521	0.604	0.654	0.700	0.750	0.779
16	0.182	0.341	0.429	0.503	0.582	0.635	0.679	0.729	0.762
17	0.176	0.328	0.414	0.485	0.566	0.615	0.662	0.713	0.748
18	0.170	0.317	0.401	0.472	0.550	0.600	0.643	0.695	0.728
19	0.165	0.309	0.391	0.460	0.535	0.584	0.628	0.677	0.712
20	0.161	0.299	0.380	0.447	0.520	0.570	0.612	0.662	0.696
21	0.156	0.292	0.370	0.435	0.508	0.556	0.599	0.648	0.681
22	0.152	0.284	0.361	0.425	0.496	0.544	0.586	0.634	0.667
23	0.148	0.278	0.353	0.415	0.486	0.532	0.573	0.622	0.654
24	0.144	0.271	0.344	0.406	0.476	0.521	0.562	0.610	0.642
25	0.142	0.265	0.337	0.398	0.466	0.511	0.551	0.598	0.630
26	0.138	0.259	0.331	0.390	0.457	0.501	0.541	0.587	0.619
27	0.136	0.255	0.324	0.382	0.448	0.491	0.531	0.577	0.608
28	0.133	0.250	0.317	0.375	0.440	0.483	0.522	0.567	0.598
29	0.130	0.245	0.312	0.368	0.433	0.475	0.513	0.558	0.589
30	0.128	0.240	0.306	0.362	0.425	0.467	0.504	0.549	0.580
31	0.126	0.236	0.301	0.356	0.418	0.459	0.496	0.541	0.571
32	0.124	0.232	0.296	0.350	0.412	0.452	0.489	0.533	0.563
33	0.121	0.229	0.291	0.345	0.405	0.446	0.482	0.525	0.554
34	0.120	0.225	0.287	0.340	0.399	0.439	0.475	0.517	0.547
35	0.118	0.222	0.283	0.335	0.394	0.433	0.468	0.510	0.539
36	0.116	0.219	0.279	0.330	0.388	0.427	0.462	0.504	0.533
37	0.114	0.216	0.275	0.325	0.383	0.421	0.456	0.497	0.526
38	0.113	0.212	0.271	0.321	0.378	0.415	0.450	0.491	0.519
39	0.111	0.210	0.267	0.317	0.373	0.410	0.444	0.485	0.513
40	0.110	0.207	0.264	0.313	0.368	0.405	0.439	0.479	0.507
41	0.108	0.204	0.261	0.309	0.364	0.400	0.433	0.473	0.501
42	0.107	0.202	0.257	0.305	0.359	0.395	0.428	0.468	0.495
43	0.105	0.199	0.254	0.301	0.355	0.391	0.423	0.463	0.490
44	0.104	0.197	0.251	0.298	0.351	0.386	0.419	0.458	0.484
45	0.103	0.194	0.248	0.294	0.347	0.382	0.414	0.453	0.479
46	0.102	0.192	0.246	0.291	0.343	0.378	0.410	0.448	0.474
47	0.101	0.190	0.243	0.288	0.340	0.374	0.405	0.443	0.469
48	0.100	0.188	0.240	0.285	0.336	0.370	0.401	0.439	0.465
49	0.098	0.186	0.238	0.282	0.333	0.366	0.397	0.434	0.460
50	0.097	0.184	0.235	0.279	0.329	0.363	0.393	0.430	0.456