

Koncentracije metala i metaloida u tkivima divlje svinje s područja Parka prirode papuk (istočna Hrvatska)

Despot, Marta

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:572515>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Marta Despot

**KONCENTRACIJE METALA I METALOIDA U TKIVIMA DIVLJE
SVINJE S PODRUČJA PARKA PRIRODE PAPUK (ISTOČNA
HRVATSKA)**

Završni rad

Mentor: izv.prof.dr.sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2023.

SAŽETAK

U ovome radu analizirane su koncentracije metala i metaloida u tkivima divljih svinja s područja Parka prirode Papuk, smještenog u istočnoj Hrvatskoj. Uspoređene su koncentracije Cd, Pb, As i Hg u tkivima divljih svinja s područja Papuka s koncentracijama iz drugih dijelova Hrvatske i nekih zemalja EU, a metodom analize glavnih komponenata istražene su međusobne korelacije između koncentracija i mjesta uzorkovanja. Koncentracije Cd, Pb i Hg u uzorcima bubrega, jetara i mišića s područja Papuka nisu se značajno razlikovale od onih u drugim dijelovima Hrvatske. Koncentracije As u uzorcima bubrega ($0,09 \text{ mg kg}^{-1}$), jetara ($0,08 \text{ mg kg}^{-1}$) i mišića ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) s područja Papuka bile su više u odnosu na ostale dijelove Hrvatske ($0,015 - 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$). Koncentracije Cd i Pb bile su veće u bubrezima, jetrima i mišićima divljih svinja koje su ulovljene na područjima izvan Hrvatske, odnosno u drugim zemljama EU. Rezultat primijenjene metode analize glavnih komponenata ukazao je na povišene koncentracije arsena u tkivima divljih svinja ulovljenih na zapadnom dijelu Papuka i povišene koncentracije Cd i Hg u tkivima životinja ulovljenih na južnom dijelu Papuka.

Ključne riječi: metali, metaloidi, divlja svinja, Papuk, analiza glavnih komponenata

ABSTRACT

In this study, concentrations of metals and metalloids in tissues of wild boars from the Papuk Nature Park area, located in eastern Croatia, were analyzed. Concentrations of Cd, Pb, As, and Hg in wild boar tissues from the Papuk area were compared with concentrations from other parts of Croatia and some EU countries. Using the principal component analysis method, correlations between concentrations and sampling locations were explored. Concentrations of Cd, Pb, and Hg in kidney, liver, and muscle samples from the Papuk area did not significantly differ from those in other parts of Croatia. Concentrations of As in kidney samples (0.09 mg kg^{-1}), liver samples (0.08 mg kg^{-1}), and muscle samples (0.07 mg kg^{-1}) from the Papuk area were higher compared to other parts of Croatia ($0.015 - 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$). Concentrations of Cd and Pb were higher in kidneys, livers, and muscles of wild boars caught outside of Croatia, i.e., in other EU countries. The results of the applied principal component analysis method indicated elevated concentrations of arsenic in wild boar tissues caught in the western part of Papuk and elevated concentrations of Cd and Hg in animal tissues caught in the southern part of Papuk.

Keywords: metals, metalloids, wild boar, Papuk, principal component analysis

SADRŽAJ

SAŽETAK.....	2
ABSTRACT	3
1. UVOD	6
2. OPĆENITO O METALIMA I METALOIDIMA	8
2.1. KADMIJ (Cd).....	9
2.2. OLOVO (Pb)	10
2.3. ARSEN (As).....	10
2.4. ŽIVA (Hg)	10
3. ISTRAŽIVANJA U DRUGIM ZEMLJAMA EUROPSKE UNIJE.....	12
4. ISTRAŽIVANJA U DRUGIM ŽUPANIJAMA NA PODRUČJU HRVATSKE.....	14
4.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA – PARK PRIRODE PAPUK.....	15
5. MATERIJALI I METODE	18
5.1. PRIKUPLJANJE, OBRADA I PRIPREMA UZORAKA	18
5.2. ICP – MS METODA	18
5.3. ANALIZA GLAVNIH KOMPONENATA	20
6. REZULTATI I RASPRAVA	21
ZAKLJUČAK	31
POPIS LITERATURE	32
POPIS SLIKA	34

POPIS KORIŠTENIH KRATICA

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju

Cd – Kadmij

Pb – Olovo

As – Arsen

Hg – Živa

EU – Europska unija

Zn – Cink

Se – Selen

VPŽ – Virovitičko – podravska županija

VSŽ – Vukovarsko – srijemska županija

OBŽ – Osječko – baranjska županija

SMŽ – Sisačko – moslavačka županija

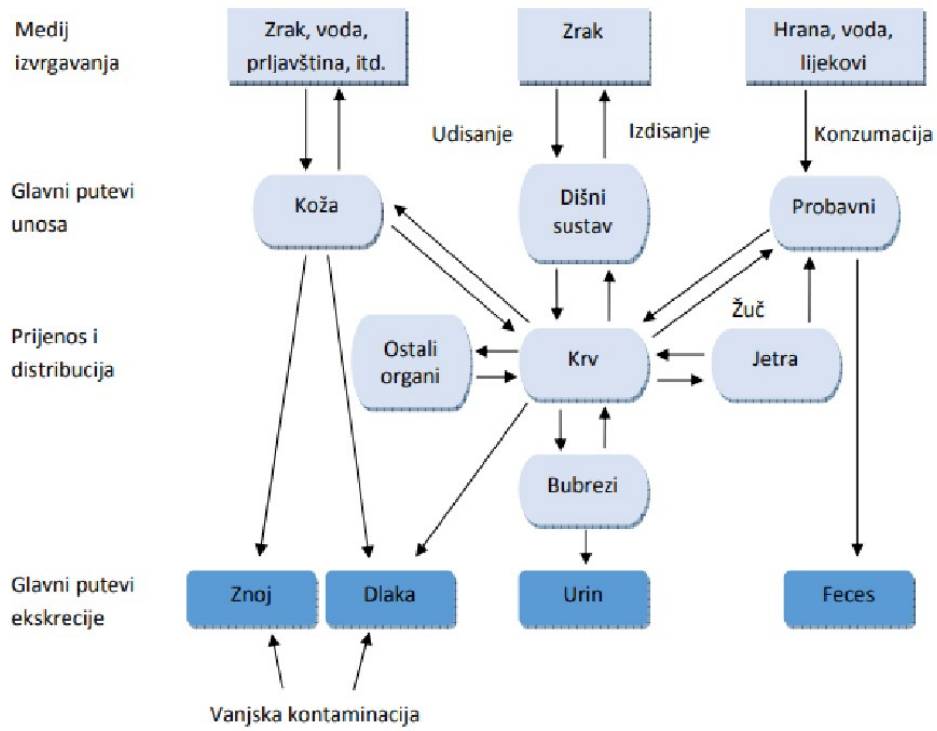
BPŽ – Brodsko – posavska županija

PSŽ – Požeško – slavonska županija

BBŽ – Bjelovarsko – bilogorska županija

1. UVOD

U posljednjem stoljeću civilizacija doživljava napredak u smislu stila života i razvoja, ali uz to dolazi i do naglog porasta koncentracija mnogih metala u zraku, tlu i vodi. Mnogi su metali pri velikim dozama štetni, ali u malim količinama vrlo su bitni i potrebni sastojci za normalan rast i razvoj organizma. Toksični metali pokazuju izrazitu sklonost bioakumulaciji. Najčešći način izlaganja čovjeka štetnim metalima i metaloidima jeste kontaminirana hrana. Hranidbeni lanac glavno je mjesto putem kojeg toksini ulaze u organizam. Slika 1 prikazuje put teških metala u organizmu [1]. Zbog njihove stalne izloženosti u staništima, divlje slobodnoživuće životinje važan su faktor u procjeni onečišćenja okoliša teškim metalima, a njihova su tkiva pogodni bioindikatori za praćenje teških metala u okolini [2]. Poznato je da su bubrezi glavna meta nakupljanja kadmija i žive, a u kostima se nakuplja olovo, stoga je koncentracije metala u okolišu potrebno kontinuirano pratiti [3]. Šumsko tlo i podzemne vode mogu biti onečišćene olovom i drugim zagađivačima s poljoprivrednih polja, a na to utjecaj ima i onečišćenje vodotoka [2]. Koncentracije metala i metaloida u tkivima divljih životinja znatno se razlikuju u ovisnosti o tome na kojemu su području životinje ulovljene. Uzrok razlika najčešće je pripisan antropogenim utjecajima. Do sada nisu sustavno provedene usporedbe svih literaturno dostupnih rezultata istraživanja, stoga će u cilju dobivanja kompletnog prikaza stanja na području jednog dijela europskog kontinenta u ovom radu biti uspoređene koncentracije metala (Cd, Pb, Hg) i metaloida (As) u tkivima divljih svinja ulovljenih na području Papuka s koncentracijama pronađenim u dostupnim literaturnim izvorima s područja Hrvatske i nekih od zemalja s područja EU. U cilju prikaza rezultata i otkrivanja međusobnih povezanosti među podacima, u ovome će radu biti primijenjena metoda analize glavnih komponentata (eng. *Principal Component Analysis*; PCA). Ukoliko analiza komponentata ne bude dala zadovoljavajući rezultat, na podatke će biti primijenjena metoda faktorske analize s *Varimax* rotacijom faktora.



Slika 1: Kretanje teških metala u organizmu

Izvor: [1]

2. OPĆENITO O METALIMA I METALOIDIMA

Metali su osnovne supstance koje se ističu nizom karakterističnih obilježja poput sjaja, izvrsne sposobnosti provođenja topline i električne struje, fleksibilnosti pod pritiskom, neprozirnosti te sposobnosti da apsorbiraju toplinsku ili svjetlosnu energiju te oslobađaju elektrone. Približno 80% svih poznatih prirodnih i umjetno stvorenih kemijskih elemenata pripada metalima. U prirodi, metali su uglavnom prisutni kao dijelovi kemijskih spojeva, minerala, često u obliku oksida, sulfida, ali i karbonata, sulfata i silikata. Na periodnom sustavu elemenata, metali se smještaju s lijeve strane, dok su nemetali smješteni s desne strane. Polumetali ili metaloidi smješteni su između metala i nemetala, s manje izraženim metalnim svojstvima. Metaloidi imaju kemijska svojstva bliža nemetalima; oni slabo provode električnu struju te ta provodnost, za razliku od metala, raste s povećanjem temperature. Ova grupa uključuje elemente poput bora, silicija, germanija, arsena, antimonija, telurija i polonija, poznatih i kao poluvodiči [1]. Do sada nijedno mjerodavno tijelo, kao npr. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), nije definiralo izraz „teški metali“. Kroz protekla desetljeća, taj pojam često se upotrebljavao za opisivanje skupine metala i metaloida povezanih sa zagađenjem i potencijalno štetnim utjecajem. Elementi koji spadaju u "teške metale" bili su definirani na različite načine od strane različitih autora, obično uzimajući u obzir vrijednosti relativne gustoće. Sve ove definicije "teških metala" zapravo obuhvaćaju elemente s različitim biološkim i ekološkim značajem, posebno kada je riječ o njihovoj važnosti, korisnosti i toksičnosti za biljne i životinjske organizme. U Republici Hrvatskoj najčešće se kao granica navodi 5 g cm^{-3} te se iznad te granice gustoće nalaze teški metali. Teški metali koji su prikazani na Slici 2 predstavljaju važan dio onečišćivača okoliša i izvora trovanja. U okoliš dospijevaju iz prirodnih i antropogenih izvora stoga ih u raznim oblicima nalazimo u zraku, vodi, tlu, kao i u prehrambenom lancu te namirnicama biljnog i životinjskog podrijetla [4]. Teški metali dijele se na esencijalne (bakar, cink, mangan, željezo, molibden, selen) i neesencijalne (olovo, živa, kadmij, arsen, aluminij, kositar, kobalt, paladij, platina). Esencijalni teški metali su oni koji su nužni za ispravno izvođenje bioloških procesa u organizmu. Nedostatak, smanjenje ili prekomjerna količina tih metala može lako uzrokovati narušavanje ravnoteže u tijelu. Toksični metali, koji nisu nužni za životne procese, su elementi prisutni u Zemljinoj biosferi i cirkuliraju prirodnim putem u različitim oksidacijskim i kemijskim oblicima. Ljudske aktivnosti utječu na sve veći porast u prirodnom okruženju [5 – 6]. Također postoje međudjelovanja između esencijalnih i neesencijalnih metala. Na primjer,

koncentracije esencijalnih metala kao što su cink (Zn) i selen (Se) mogu utjecati na unos i toksičnost Cd i Pb, dok će posjedovanje dovoljnih zaliha željeza štiti od nakupljanja kadmija. Ishrana predstavlja osnovni mehanizam za povećanje koncentracija ovih metala kako u malim, tako i u velikim životinjama, što omogućava da se ovi metali putem ishrane unesu u ljudski organizam [7]. Neke divljači, kao što su divlje svinje, služe kao izvor hrane za ljude, ali njihovo meso se ne analizira radi potencijalnog prijenosa zagađenja jer nije dostupno na regularnom tržištu [8].



Slika 2: Teški metali

Izvor: [3]

2.1. KADMIJ (Cd)

Kadmij je savitljiv i mekan. Plavkasto je bijeli materijal ili srebrno bijeli. Kadmij se prirodno pojavljuje u neorganskom obliku, što je posljedica vulkanskih emisija i procesa erozije stijena. Sagorijevanje ugljena, nafte i benzina, spaljivanje otpada i upotreba mineralnih gnojiva doprinose povećanju prisutnosti kadmija u tlu, vodi, a naposljetku i živim organizmima. Kadmij i njegovi spojevi se relativno dobro rastvaraju u vodi što dovodi do njihove bioakumulacije. Sam po sebi, kadmij nije nužan za normalno funkcioniranje bioloških procesa u organizmu, što znači da nije esencijalan. Ljudi su najčešće izloženi kadmiju putem hrane (oko 90% ukupne izloženosti), dok manje od 10% izloženosti dolazi od udisanja niskih koncentracija kadmija iz zraka i konzumacije vode za piće. Kadmij je posebno toksičan za bubrege, a dugotrajna izloženost može rezultirati disfunkcijom bubrega. Također, kadmij može dovesti do demineralizacije kostiju [8].

2.2. OLOVO (Pb)

Plavkasto je sivi metal bez nekog posebnog okusa i mirisa. Olovo je teški metal. Javlja se u organskom i anorganskom obliku, a u okolišu se nalazi češće u anorganskom obliku [8]. Najrasprostranjeniji je teški metal u okolišu jer proizlazi iz procesa sagorijevanja određenih vrsta benzina. U tijelo ulazi putem hrane, vode za piće i udisanjem. Značajne količine olova prisutne su u šumskim gljivama i unutarnjim organima životinja pa se preporučuje ograničavanje konzumacije takvih namirnica [9]. Olovo se pretežito akumulira u kostima, postepeno se otpuštajući natrag u krvotok. Ima negativan utjecaj na razne tjelesne sustave, uključujući krvotok, endokrini, probavni, imunološki i reproduktivni sustav. Posebno je štetno za središnji živčani sustav, naročito za mozak u razvoju. Također može nanijeti oštećenja jetri i bubrežima [8].

2.3. ARSEN (As)

Arsen je polumetal (metaloide). U prirodnom okruženju postoji u dvije strukturne modifikacije poznate kao žuti i sivi arsen, pri čemu je sivi arsen stabilniji. Slično olovu, arsen može biti prisutan u različitim anorganskim i organskim oblicima. Anorganski oblici uključuju arsenit i arsenat, pri čemu su ovi oblici toksičniji od organskih varijanti koje se nalaze u hrani. Glavni izvori arsena u prirodnom okruženju uključuju vulkansku aktivnost, rastapanje minerala u podzemnim vodama, sagorijevanje fosilnih goriva, rudarenje i drugo. U prošlosti se također koristio u proizvodnji pesticida u poljoprivredi. Simptomi dugotrajne izloženosti visokim razinama anorganskog arsena mogu uključivati promjene boje kože, konjuktivitis, bolesti krvožilnog sustava i mokraćnog mjehura, bolesti pluća, bubrega, jetre i prostate [8].

2.4. ŽIVA (Hg)

Pripada kategoriji teških metala. Pri uobičajenoj temperaturi je u obliku tekućine. U okolišu se javlja putem prirodnih i antropogenih izvora. Postoji u tri različita kemijska oblika: elementarni, anorganski i organski oblik žive. U lancu ishrane, često se pojavljuje u obliku

metil – žive (oblik organske žive). Metil – živa je čak 50 puta otrovnija od elementarne žive i posebno je opasno njeno nakupljanje u organizmima životinja i ljudi. Živa je jedan od najopasnijih metala u ljudskoj ishrani, budući da nema nikakvu biokemijsku svrhu u organizmu. Ona negativno utječe na kardiovaskularni sustav i ima neurotoksični utjecaj, pogađa i odrasle i djecu izazivajući pri tome oštećenja središnjeg živčanog sustava. Anorganski oblik žive šteti bubrezima, ali također može imati toksičan efekt na druge organe i sustave poput jetre, živčanog sustava, imunološkog i reproduktivnog sustava. Visoke koncentracije žive izazivaju oštećenje pluća, bol u grudima i otežano disanje [8].

3. ISTRAŽIVANJA U DRUGIM ZEMLJAMA EUROPSKE UNIJE

U cilju istraživanja prisutnosti različitih elemenata u okolišu, u Švedskoj su istražene njihove koncentracije u tkivu bubrega. Studija je obuhvatila uzorke 104 divlje svinje ženskog spola koje su uhvaćene na tri različite lokacije. Prethodno su uočene varijacije u reproduktivnom zdravlju životinja na tim mjestima, ali je uzrok bio nepoznat. Rezultati istraživanja su pokazali da je prosječna koncentracija kadmija u bubrežnim tkivima iznosila $4,16 \text{ mg kg}^{-1}$ mokre mase. U 99,9% uzoraka ta je koncentracija bila veća od one dopuštene za ljudsku konzumaciju. Koncentracije olova su bile uglavnom umjerene ili niske, prosječno $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ tjelesne težine, i samo 0,02% uzoraka je premašilo prihvatljive granice za ljudsku prehranu. Koncentracije arsena su bile niske, prosječno 0,02 miligrama po kilogramu tjelesne težine. Istraživanje je također analiziralo povezanost između elemenata u tragovima i dobi životinja. Otkriveno je da je dobná grupa životinja imala značajne veze s koncentracijama kadmija, magnezija i mangana. Visoke koncentracije kadmija u bubrežnim tkivima mogu predstavljati potencijalni rizik za ljudsku prehranu. Razumijevanje uzroka koji dovode do povećanih koncentracija i njihovih veza s drugim faktorima, poput dobi životinja, može pomoći u usvajanju mjera za zaštitu zdravlja divljih svinja i potrošača koji konzumiraju njihovo meso [10].

U Nizozemskoj su provedena istraživanja koja su utvrdila povećane količine potencijalno štetnih metala poput kadmija, olova, arsena i žive u jetrima, bubrezima i kostima divljih životinja, kao i u njihovoj hrani. Istraživanje se odnosilo na populacije jelena i divljih svinja koje nastanjuju središnji dio Nizozemske. Rezultati studije pokazali su značajan porast koncentracije kadmija u bubrezima i jetrima, što je bilo u suglasju s rezultatima drugih istraživanja provedenih širom Europe. Istraživanje je ukazalo i na to da su najviše koncentracije metala bile prisutne u industrijski razvijenim područjima. Usporedba između jelena i divljih svinja pokazala je veće koncentracije metala kod divljih svinja, što je uglavnom povezano s njihovom prehranom bogatom korijenskim materijalom paprati, trave i borovnica koje imaju relativno visoke razine kadmija i olova tijekom većeg dijela godine. Istraživanje je također pokazalo da nizak sadržaj kalcija u hrani i tijelima životinja može povećati apsorpciju kadmija u njihovim tkivima. Ovo nizozemsko istraživanje ističe prisutnost povećanih razina potencijalno štetnih metala kod divljih životinja i u njihovoj ishrani, s posebnim naglaskom na kadmij. Slično rezultatima istraživanja u Švedskoj, istraživanje uzroka povišenih koncentracija u Nizozemskoj može pomoći u upravljanju i

zaštiti divljih životinja te u osiguravanju sigurnosti hrane za ljude koji konzumiraju meso divljih životinja [11].

U Italiji je provedeno istraživanje koje je analiziralo prisustvo teških metala u jestivim tkivima i organima divljih svinja na različitim područjima pokrajine Viterbo, smještenoj u središnjem dijelu Italije. Rezultati studije su pokazali da je prosječna razina kadmija u mišićima, jetrima i bubrezima divljih svinja često prelazila dozvoljene vrijednosti propisane u Europskoj uniji za svinjsko meso. Srednje vrijednosti koncentracija u tkivu jetre bile su ispod propisane granice. Rezultati istraživanja ukazuju na postojanje povišenih razina kadmija i olova kod divljih svinja na istraživanom području Italije. Isto tako, zaključeno je kako je važno pratiti teške metale u hrani da bi se osigurala sigurnost potrošača te je potrebno poduzeti mjere kako bi se smanjila izloženost ovim teškim metalima i osigurala sigurnost hrane koja potječe od mesa divljih svinja [12].

U istraživanju koje je provedeno u istočnom dijelu Slovačke utvrđeno je da spol nije imao značajan statistički utjecaj na koncentraciju metala u različitim tkivima životinja. Rezultati su pokazali da su kadmij i živa (Hg) imali najveće prosječne koncentracije u bubrežnom tkivu, dok su najniže koncentracije zabilježene u mišićnom tkivu. U skladu s maksimalno dozvoljenim koncentracijama metala u Europskoj uniji za kadmij i olovo u mesu, niti jedan od testiranih uzoraka nije u potpunosti ispunio sigurnosne kriterije za ljudsku prehranu [13].

4. ISTRAŽIVANJA U DRUGIM ŽUPANIJAMA NA PODRUČJU HRVATSKE

U tkivima životinja ulovljenih na područjima ostalih županija u RH također su analizirani elementi koji spadaju u kategoriju metala i metaloida. Njihove se koncentracije mogu razlikovati u ovisnosti o različitim faktorima poput geografskog područja, industrijske aktivnosti, poljoprivrednih postupaka i razine zagađenja u okolišu.

Rezultati istraživanja obavljenog na nekoliko područja istočne Hrvatske, s ciljem procjene koncentracija kadmija, olova, arsena i žive u mišićima, jetrima i bubrezima divljih svinja (*Sus scrofa* L.) ulovljenih na teritoriju tri županije istočne Hrvatske: Virovitičko – podravske, Osječko – baranjske i Vukovarsko – srijemske, otkrili su da su koncentracije Cd i Hg u bubrezima bile više nego u jetrima i mišićima. Srednja koncentracija As (0,0130 - 0,0190 mg kg⁻¹) bila je ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti propisanih pravilnikom u svim analiziranim tkivima [2].

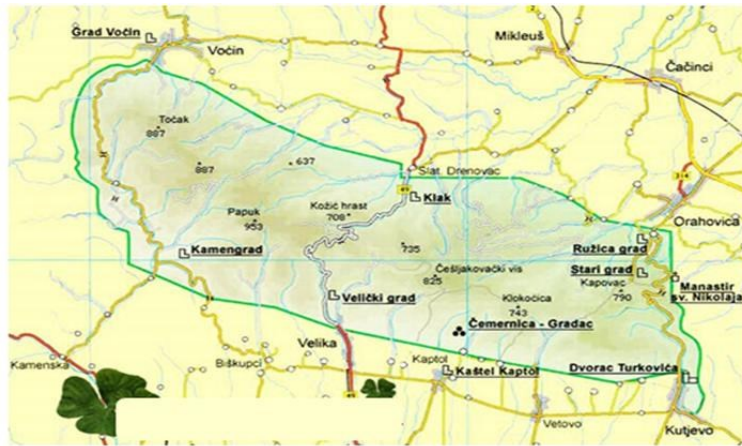
U istraživanju na području Požeško – slavonske i Bjelovarsko – bilogorske županije u više od 10% analiziranih uzoraka mišića divljih svinja pronađene su koncentracije Cd čija je vrijednost bila iznad maksimalno dopuštenih koncentracija (NN16/05).

Srednje koncentracije Pb u bubrezima divljih svinja iz Sisačko-moslavačke i Bjelovarsko-bilogorske županije bile su značajno više od onih utvrđenih u mišićnom tkivu. Koncentracije Pb u bubrezima divljih svinja iz Sisačko – moslavačke županije bile su značajno više nego u Brodsko – posavskoj županiji. Također, koncentracije Pb u mišićima životinja iz Sisačko – moslavačke županije bile su značajno više od razina kod divljih svinja u Brodsko – posavskoj županiji [14].

4.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA – PARK PRIRODE PAPUK

S onečišćenih ravnica koje su nekoć bile dijelom Panonskog mora izdigle su se planine koje sada strše gotovo tisuću metara iznad razine mora. Među tim planinama ističe se Papuk, smješten u srcu Slavonije. Zakon o uspostavi statusa Parka prirode za Papuk usvojio je Zastupnički dom Hrvatskog državnog sabora 23. travnja 1999. godine. Papuk se ističe svojom geološkom i biološkom raznolikošću te bogatom kulturno – povijesnom baštinom. Zbog toga je u rujnu 2007. postao prvi hrvatski geopark i 30. član europske mreže geoparkova, a također i dio UNESCO-ve svjetske mreže geoparkova. Područje Parka prirode Papuk obuhvaća najveći dio istoimene planine, kao i dijelove planine Krndija koja se proteže prema sjeverozapadu. Ukupno zauzima površinu od 336 km² (33.600 ha) i administrativno se prostire preko dviju županija: Požeško-slavonske i Virovitičko-podravske (Slika 3 i 4). Planine Papuk i Krndija čine središnje gorje unutar panonskog nizinskog prostora Slavonije. Njihov izražen šumski pokrov ističe ih i razdvaja od okolnog krajolika, čineći ih glavnim obilježjem reljefa istočne Hrvatske. Unutar granica Parka prirode Papuk postoje područja s posebnim stupnjem zaštite u odnosu na ostatak parka. Ta posebno zaštićena područja dobila su svoj status zbog neobičnih karakteristika koje ih čine jedinstvenima u tom području, regiji, državi pa čak i šire. Među njima se izdvajaju: geološki spomenik prirode Rupnica, park-šuma Jankovac, posebni rezervat šumske vegetacije Sekulinačke planine, spomenik prirode Dva hrasta, spomenik prirode Stanište tise te posebni floristički rezervat Pliš - Mališćak - Turjak – Lapjak [15].

Područje Papuka obiluje vrlo raznolikim biljnim i životinjskim svijetom. Divlja svinja (lat. *Sus scrofa*) prikazana na Slici 5 bliski je rođak domaće svinje, a živi u čoporima uglavnom oko vlažnih šuma pa tako i na Papuku. Divlje svinje su općenito svejedi, njihova prehrana uglavnom obuhvaća biljne tvari, no također se hrane i određenim životinjama i gljivama. Njihovi prehrambeni obrasci variraju među različitim zemljama, prvenstveno ovisno o dostupnim vrstama hrane. Ove prehrambene navike čine divlje svinje dobrim indikatorima lokalnog onečišćenja okoliša i izloženosti toksinima u kopnenom prehrambenom lancu na različitim geografskim područjima. U Švedskoj se sve više konzumira meso divljih svinja jer je populacija ovih životinja znatno porasla u posljednjih četrdeset godina. Slična situacija događa se i u drugim europskim zemljama gdje borave divlje svinje [11].



Slika 3: Geografski položaj Parka prirode Papuk

Izvor: [15]



Slika 4: Geografski položaj Parka prirode Papuk

Izvor: [15]



Slika 5: Divlja svinja

Izvor: [16]

5. MATERIJALI I METODE

5.1. PRIKUPLJANJE, OBRADA I PRIPREMA UZORAKA

Uzorkovani su i analizirani bubrezi, jetra i mišićno tkivo divljih svinja. Uzorci su se uzimali samo od lovačkih udruga i šumarija Hrvatskih šuma koje imaju dozvolu za lov na određenom području. Ukupno je analizirano 50 jedinki, a područja na kojima su jedinke ulovljene obuhvaćaju zapadni, središnji, sjeverni i južni dio Papuka.

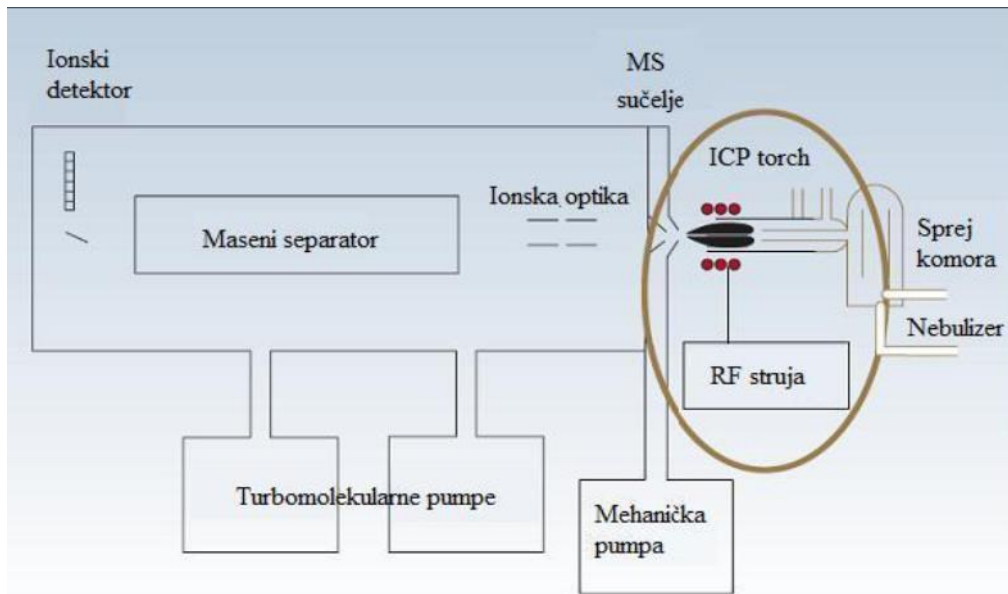
5.2. ICP – MS METODA

ICP – MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) je analitička metoda koja se koristi za kvantitativnu analizu različitih elemenata u uzorcima. Ova metoda kombinira ICP izvor plazme i spektrometriju masa za precizno određivanje koncentracija metala i metaloida u uzorcima. U ICP – MS metodi uzorak se najčešće priprema u tekućem obliku i atomizira u plazmi koja se generira u induktivno spregnutom plinskom izvoru. Plazma je visokoenergetska ionizirana forma plina koja omogućava pretvaranje uzoraka u ione. Ovi ioni se zatim uvode u maseni spektrometar gdje se razdvajaju prema svojoj masa/naboj vrijednosti i detektiraju.

ICP – MS omogućava analizu širokog spektra elemenata, uključujući metale, metaloide i neke nemetale. Ovu tehniku karakterizira visoka osjetljivost i širok raspon detekcije, što omogućava mjerenje koncentracija elemenata u tragovima. Također, ICP – MS je vrlo brza metoda te omogućava analizu velikog broja uzoraka u kratkom vremenu. Koristi u različitim područjima kao što su okolišna analitika, farmaceutska analiza, geokemija, medicina i drugi, ali i za istraživanje i praćenje onečišćenja, sigurnosti hrane, istraživanje minerala i razne druge primjene.

Zbog svoje visoke osjetljivosti, preciznosti, brzine i sposobnosti analize različitih elemenata u širokom rasponu uzoraka postala je vrlo važna tehnika analize. [17].

Shematski prikaz ICP – MS-a prikazan je na Slici 6.



Slika 6: Shematski prikaz ICP – MS-a

Izvor: [17]

5.3. ANALIZA GLAVNIH KOMPONENATA

Analiza glavnih komponenata (PCA, eng. *Principal Component Analysis*) jedna je od multivarijantnih metoda analize podataka koja se koristi za analizu i vizualizaciju odnosa među varijablama u podatkovnoj matrici. Koristi se za redukciju dimenzionalnosti podataka i određivanje najvažnijih faktora koji doprinose njihovoj varijabilnosti. U PCA analizi više varijabli se linearno kombinira kako bi se stvorile nove nekorelirane varijable (glavne komponente; PCs (eng. *Principal Components*)). Prva glavna komponenta objašnjava najveći dio varijabilnosti u podacima, dok svaka sljedeća glavna komponenta objašnjava sve manji postotak varijabilnosti.

PCA analiza se često koristi u istraživanju, analizi podataka, prepoznavanju obrazaca, klasifikaciji i drugim područjima [18].

Prednosti PCA analize uključuju smanjenje dimenzionalnosti podataka, uklanjanje visoko koreliranih varijabli, otkrivanje skrivenih obrazaca i prikaz podataka. Također može pomoći u identifikaciji varijabli koje su najvažnije za daljnju analizu podataka. Rezultat metode analize glavnih komponenata najčešće se prikazuje u obliku bi-plot prikaza [18].

Općenito vrijedi:

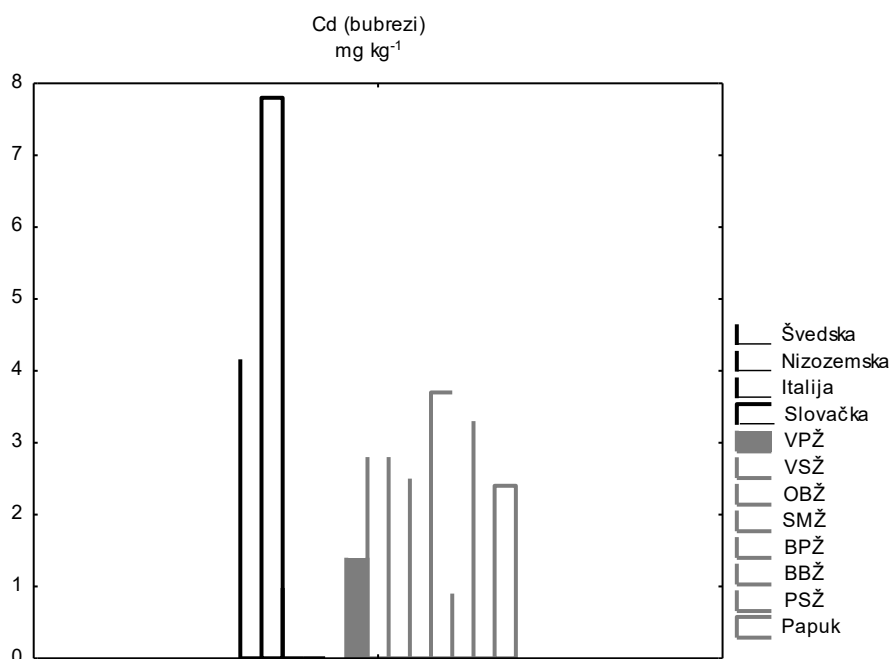
$$PC_i = l_{1i}X_1 + l_{2i}X_2 + \dots + l_{ni}X_n \quad (1)$$

PC_i označava i -tu glavnu komponentu, a l_{ji} je opterećenje promatrane varijable X_i .

Podatci su obrađeni u programu Statistica TIBCO, verzija 14.0.0.15.

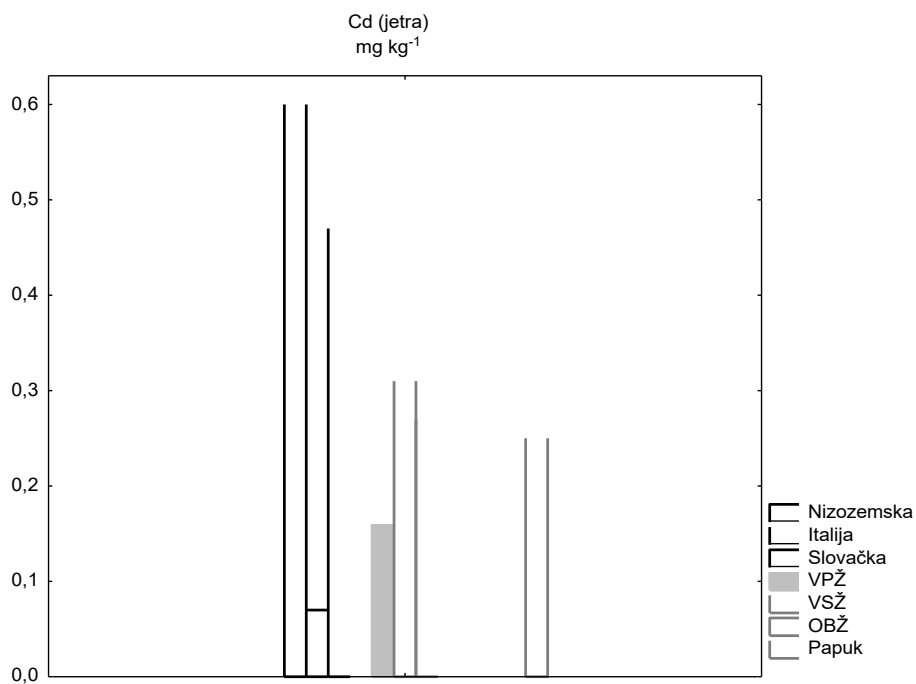
6. REZULTATI I RASPRAVA

Na Slikama 7 – 18 prikazana je usporedba koncentracija Cd, Pb, As i Hg u bubrežima, jetrima i mišićima divljih svinja određenih na području Papuka s koncentracijama Cd, Pb, As i Hg u bubrežima, jetrima i mišićima divljih svinja određenih na području drugih zemalja EU i nekim drugim županijama Hrvatske. U dostupnim literaturnim izvorima za neke od analiziranih elemenata ne postoje podatci koncentracija u pojedinim tkivima (bubreg, jetra, mišići), stoga su u grafikonima prikazani podaci koji su bili dostupni u literaturi.



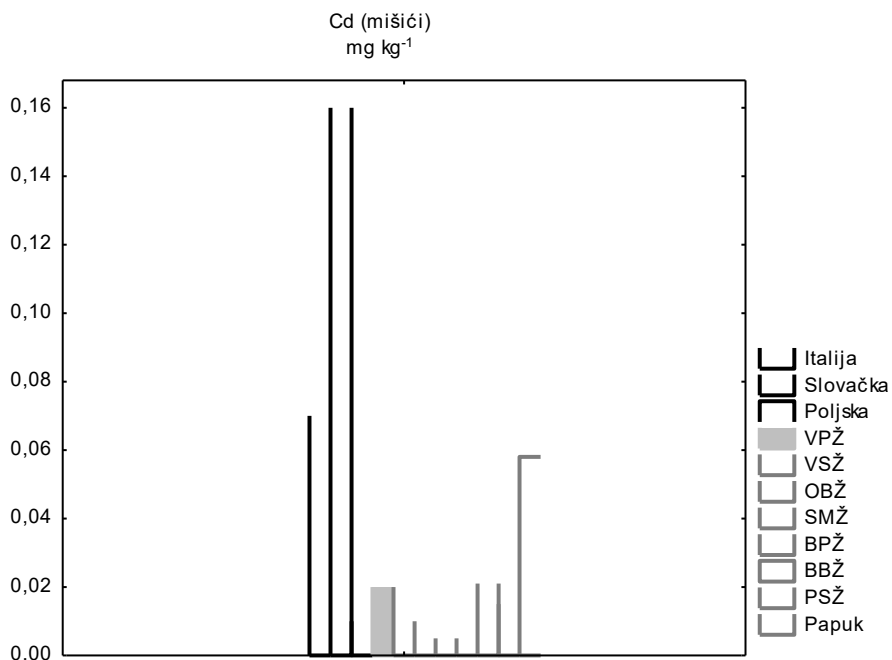
Slika 7: Usporedba koncentracija Cd u bubrežima na području Papuka s drugim literaturnim podacima

Izvor: izrada autorice



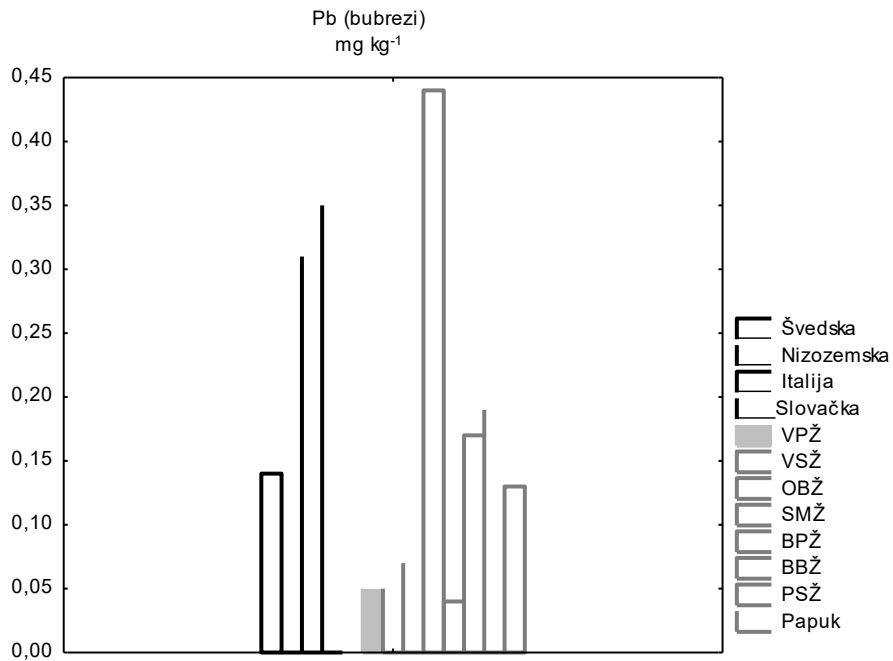
Slika 8: Usporedba koncentracija Cd u jetrima na području Papuka s drugim literaturnim podacima

Izvor: izrada autorice



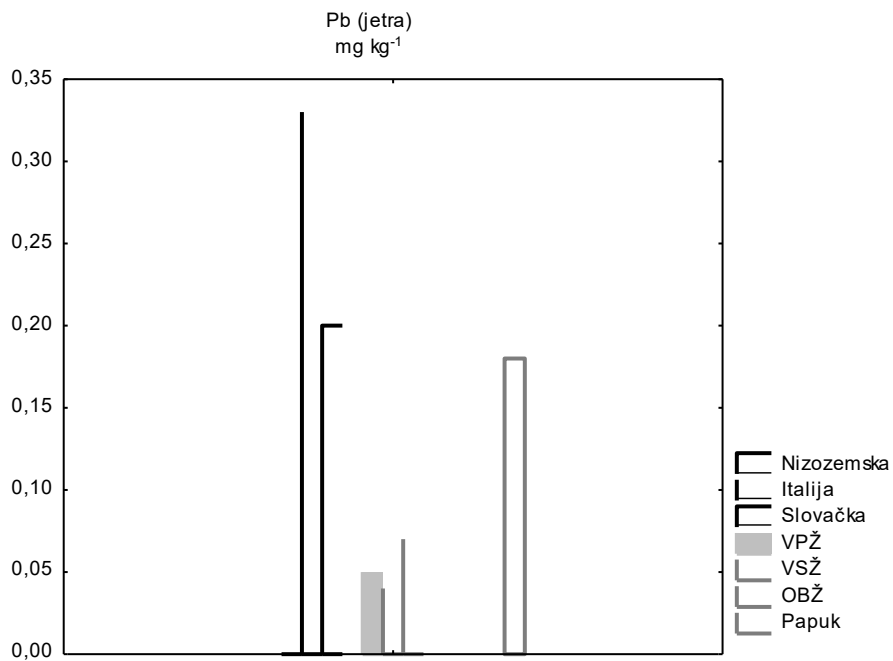
Slika 9: Usporedba koncentracija Cd u mišićima na području Papuka s drugim literaturnim podacima

Izvor: izrada autorice



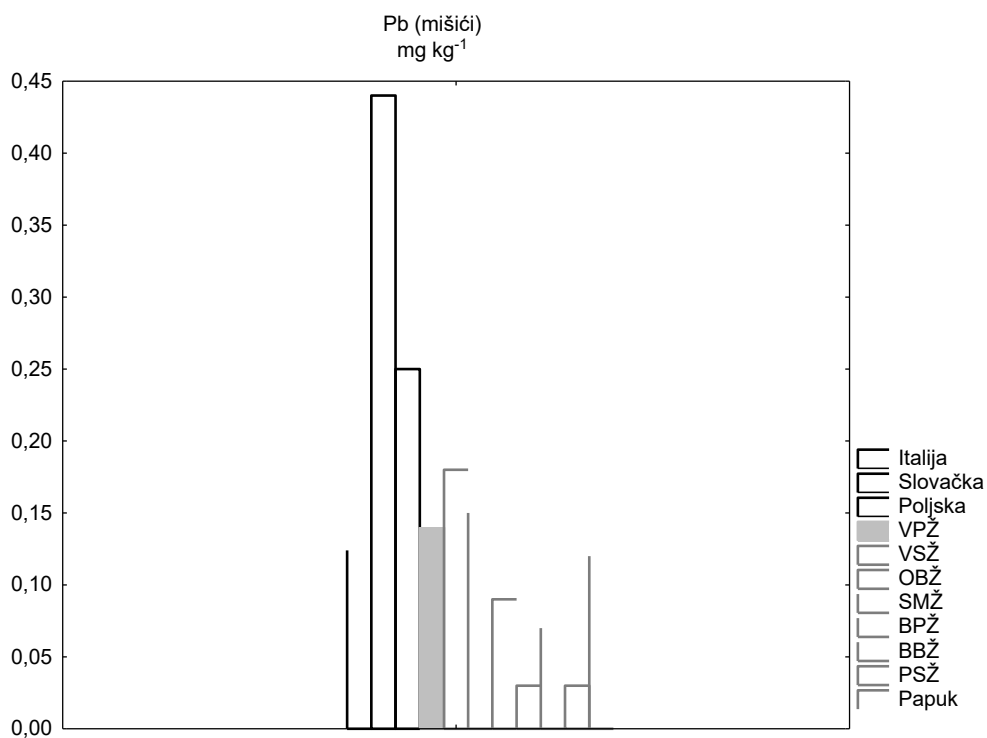
Slika 10: Usporedba koncentracija Pb u bubreziima na području Papuka s drugim literaturnim podacima

Izvor: izrada autorice



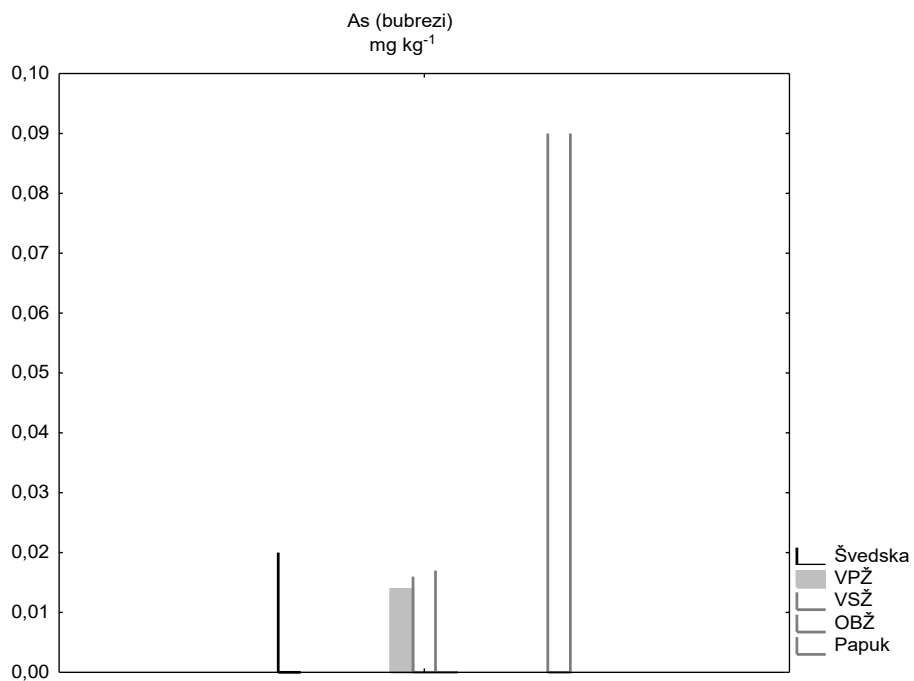
Slika 11: Usporedba koncentracija Pb u jetrima na području Papuka s drugim literaturnim podacima

Izvor: izrada autorice



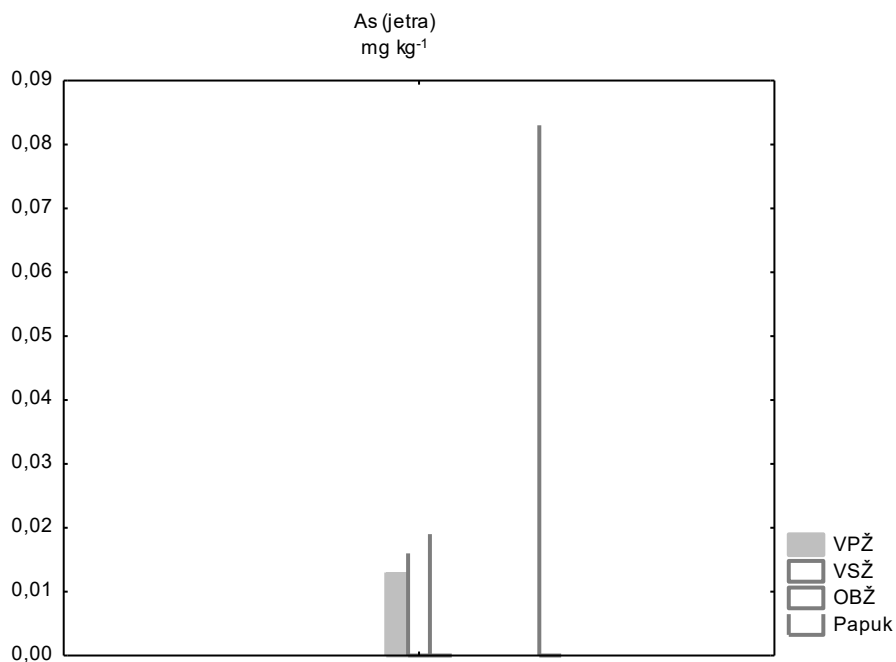
Slika 12: Usporedba koncentracija Pb u mišičima na področju Papuka s drugim literaturnim podatcima

Izvor: izrada autorice



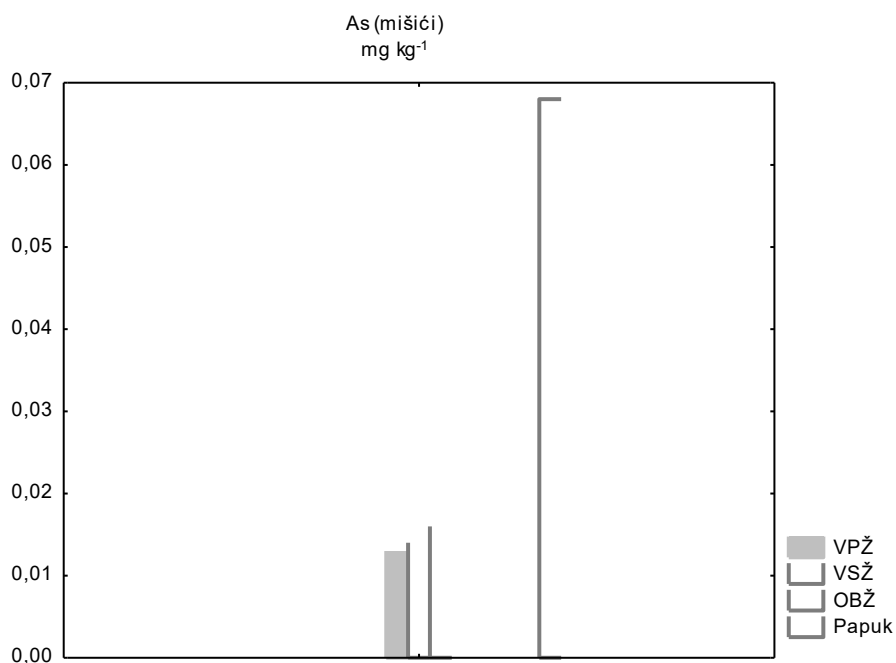
Slika 13: Usporedba koncentracija As u bubrezi na področju Papuka s drugim literaturnim podatcima

Izvor: izrada autorice



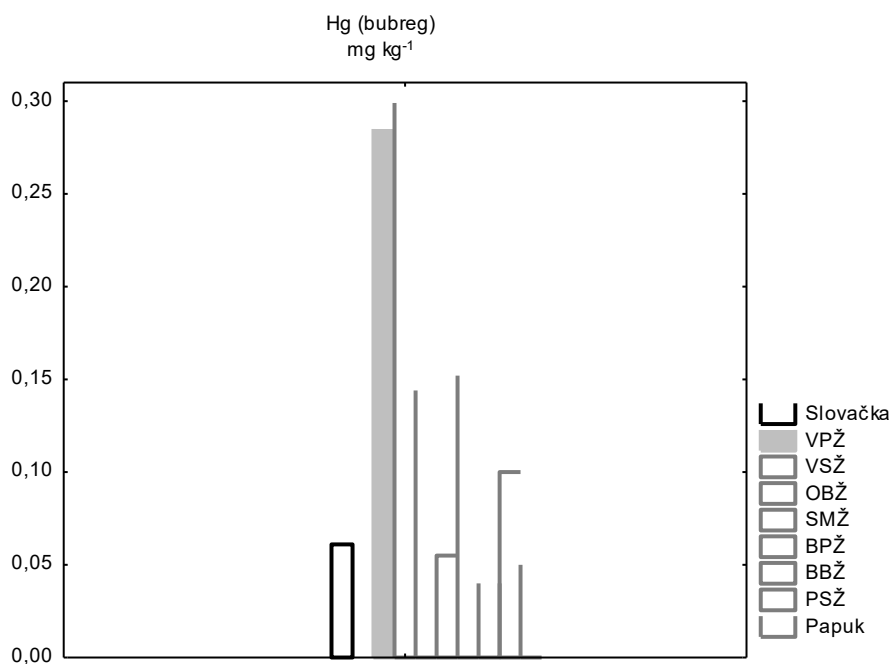
Slika 14: Usporedba koncentracija As u jetrima na področju Papuka s drugim literaturnim podatcima

Izvor: izrada autorice



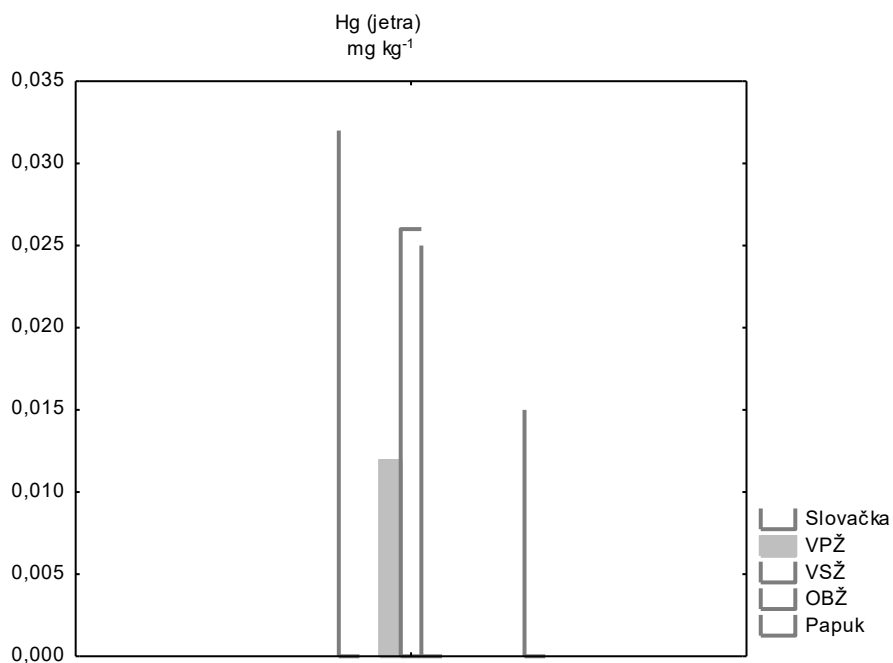
Slika 15: Usporedba koncentracija As u mišićima na področju Papuka s drugim literaturnim podatcima

Izvor: izrada autorice



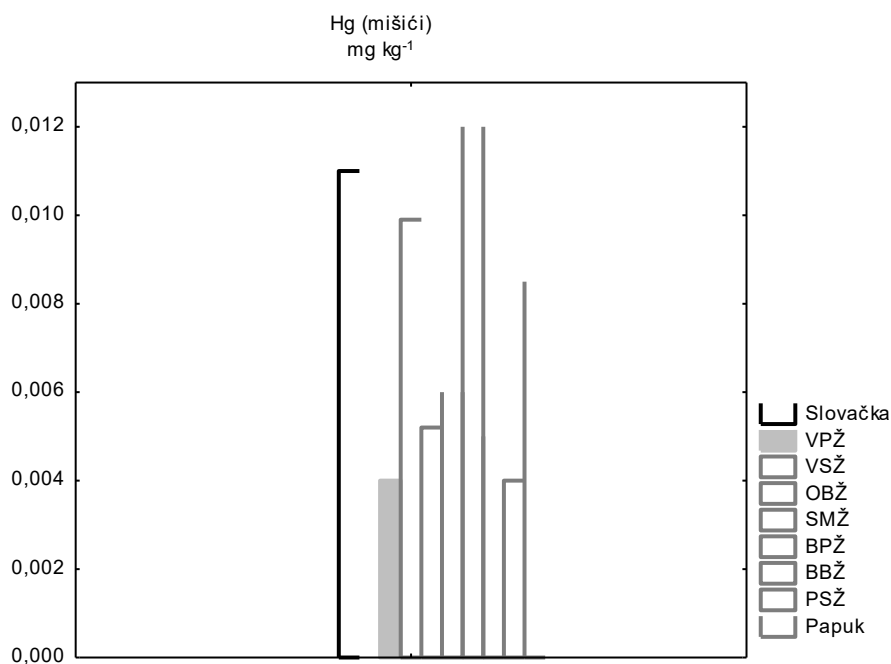
Slika 16: Usporedba koncentracija Hg u bubrežima na području Papuka s drugim literaturnim podacima

Izvor: izrada autorice



Slika 17: Usporedba koncentracija Hg u jetrima na području Papuka s drugim literaturnim podacima

Izvor: izrada autorice



Slika 18: Usporedba koncentracija Hg u mišićima na području Papuka s drugim literaturnim podacima

Izvor: izrada autorice

Usporedba koncentracija Cd, Pb, As i Hg u tkivima divljih svinja analiziranih na području Papuka i koncentracija određenih na drugim područjima pokazala je da je koncentracija kadmija u bubrezima najveća u Nizozemskoj. Usporede li se međusobno koncentracije određene unutar Hrvatske, vidljivo je da su koncentracije kadmija u bubrezima na području Papuka nešto veće u odnosu na one u Virovitičko – podravskoj i Bjelovarsko – bilogorskoj županiji, ali manje u odnosu na koncentracije određene u Vukovarsko – srijemskoj, Osječko – baranjskoj, Sisačko – moslavačkoj i Požeško – slavonskoj županiji. Koncentracija kadmija u jetrima bila je također najviša u tkivima divljih svinja ulovljenih na području Nizozemske. Koncentracije na području Papuka bile su nešto veće u odnosu na one u VPŽ, ali niže u odnosu na one u VSŽ i OBŽ. U mišićima divljih svinja najveća je koncentracija kadmija utvrđena na području Slovačke, a koncentracije kadmija na Papuku veće su u odnosu na sva druga proučavana područja unutar Hrvatske.

Koncentracije olova u bubrezima imale su najveću vrijednost u Sisačko – moslavačkoj županiji, dok su koncentracije olova na Papuku i ostalim lokacijama unutar Hrvatske bile manje od onih u drugim zemljama izvan Hrvatske. Koncentracije olova u jetrima bile su

najveće u područjima izvan Hrvatske. Najviše vrijednosti olova u jetrima zabilježene su u Nizozemskoj i Italiji, a nešto manje u Slovačkoj, gdje su koncentracije olova bliske onima zabilježenima na području Papuka. Koncentracije olova zabilježene na Papuku bile su nešto više u odnosu na sve druge zabilježene u Hrvatskoj. U mišićima je koncentracija olova imala najveću vrijednost u Slovačkoj. Usporede li se koncentracije s područja Papuka s onima na drugim područjima Hrvatske, vidljivo je da su koncentracije olova u mišićima na području Papuka nešto veće u odnosu na one u SMŽ, BPŽ, BBŽ i PSŽ, ali i nešto manje u odnosu na koncentracije određene u VPŽ, VSŽ i OBŽ.

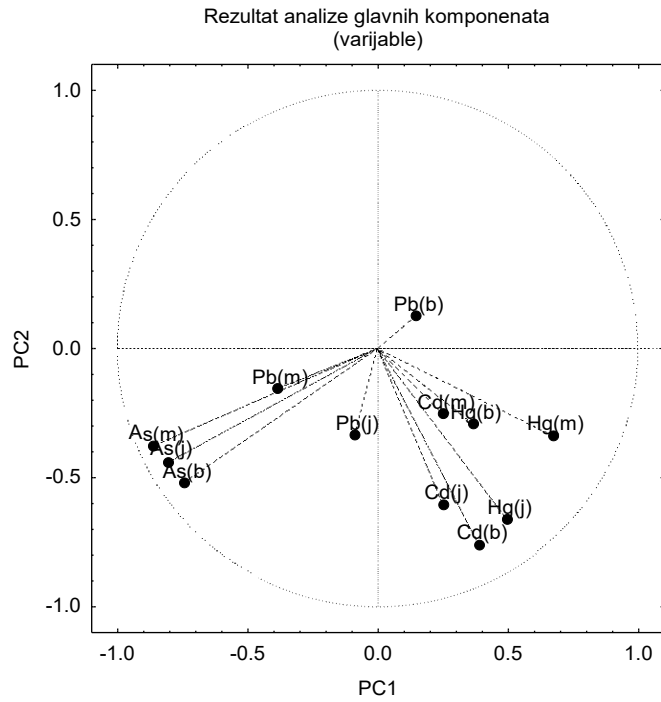
Koncentracije arsena u bubrezima, jetrima i mišićima na području Papuka bile su dva do tri puta veće u odnosu na koncentracije As pronađene u drugim područjima Hrvatske.

Koncentracija žive u bubrezima najvišu je vrijednost pokazivala na području VSŽ, a toj vrijednosti bila je bliska i koncentracija zabilježena na području VPŽ. Od koncentracija zabilježenih na području drugih zemalja EU, u literaturnim vrelima bila je dostupna samo ona vrijednost zabilježena u Slovačkoj, koja je bila slična vrijednostima određenim na Papuku. U bubrezima je koncentracija žive na području Papuka bila viša u odnosu na koncentraciju u BBŽ, ali manja u odnosu na koncentracije zabilježene u OBŽ, BPŽ i PSŽ. Koncentracije žive u jetrima najveću su vrijednost bilježile u Slovačkoj. Na području Papuka, koncentracije žive u bubrezima bile su veće u odnosu na koncentracije zabilježene u VPŽ, ali manje u odnosu na one zabilježene u VSŽ i OBŽ.

Koncentracija žive u mišićima divljih svinja bila je najviša u BPŽ. Koncentracije žive u mišićima na području Papuka veće su u odnosu na one u VPŽ, OBŽ, SMŽ, BBŽ i PSŽ, ali manje u odnosu na one zabilježene u VSŽ.

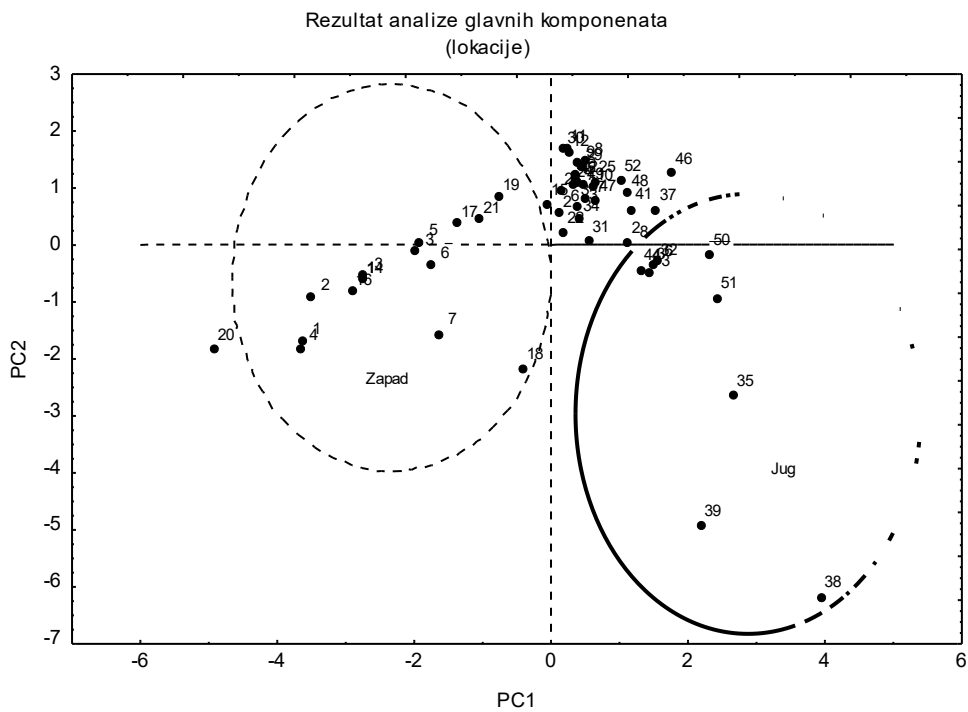
Valja napomenuti kako za neke od analiziranih elemenata u literaturnim vrelima ne postoje podatci koncentracija u pojedinim tkivima (bubreg, jetra, mišići) stoga su rezultati ovoga rada uspoređivani s onima koji su bili dostupni u literaturi.

Rezultati metode analize glavnih komponenata prikazani na Slikama 19 i 20 pokazali su da je koncentracija arsena u analiziranim tkivima divljih svinja veća na zapadnom dijelu Papuka, dok su koncentracije Cd i Hg u tkivima veće na južnoj strani. Koncentracije olova u uzorcima bubrega, jetara i mišića divljih svinja nisu pokazale grupiranje niti bilo kakvu pravilnost niti s obzirom na lokaciju uzorkovanja, a niti s obzirom na dio tkiva upotrijebljenog za analizu.



Slika 19: Rezultat analize glavnih komponentata (varijable)

Izvor: izrada autorice



Slika 20: Rezultat analize glavnih komponentata (lokacije)

Izvor: izrada autorice

Rezultati istraživanja izvan granica Hrvatske i onih provedenih u drugim županijama Hrvatske ukazali su na to da metali i metaloidi mogu u većoj mjeri biti prisutni u tkivima divljih, slobodnoživućih životinja. U ovome radu je utvrđeno da su koncentracije Cd, Hg i Pb u tkivima divljih svinja na području Papuka bile niže u odnosu na koncentracije pronađene u drugim zemljama EU s iznimkom arsena, čije su koncentracije bile više u odnosu na koncentracije zabilježene u drugim zemljama EU. Metoda analize glavnih komponenata pokazala se uspješnom u prikazivanju podataka, njihovom grupiranju i prikazu međusobnih odnosa među koncentracijama istraživanih elemenata u tkivima i lokacijama na kojima su uzorci prikupljeni. Rezultat analize glavnih komponenata ukazao je na dobro grupiranje uzoraka s obzirom na neke od analiziranih elemenata (arsen) i neka od područja uzorkovanja. S obzirom na to da su se rezultati analize glavnih komponenata pokazali dovoljnim (prve dvije komponente opisale su oko 70% varijacija u podacima), za uspješan opis rezultata nije dodatno provedena faktorska analiza s rotacijom faktora. Budući da područje Papuka nije izloženo onečišćenjima, više informacija o uzrocima ovakve raspodjele koncentracija metala i metaloida u tkivima divljih svinja na području Papuka mogli bi pružiti rezultati analiza većeg broja uzoraka tla, vode i biljaka kojima se hrane divlje svinje na tom području.

ZAKLJUČAK

U ovom radu je zaključeno da su koncentracije Cd, Hg i Pb u tkivima divljih svinja s područja Papuka bile manje u usporedbi s koncentracijama pronađenim u drugim zemljama Europske unije, osim za arsen, čije su koncentracije bile veće u odnosu na razine zabilježene u drugim zemljama EU.

Budući da je na području Parka prirode Papuk zabranjeno onečišćavanje zraka, tla i vode, a osobito odlaganje svih vrsta otpada, sve vrste emisija tvari i energije te mikrobiološko onečišćenje, kao i sve vrste onečišćenja izvorišta i vodotoka, pokazane razlike u grupiranju elemenata na različitim dijelovima Papuka (nešto veće koncentracije As na zapadnoj strani Papuka, Cd i Hg na južnoj strani Papuka) nije bilo moguće pripisati antropogenim faktorima. Potrebna su daljnja istraživanja na većem broju uzoraka tla, vode i većem broju biljaka kojima se hrane divlje svinje.

POPIS LITERATURE

- [1] Glavašević Arbutina, D. (2020.): Teški metali u organizmu, Odjel za kemiju, Osijek.
- [2] Florijančić, T., Ozimec, S., Jelkić, D., Vuksic, N., Bilandžić, N., Boskovic, A., Škrivanko, M. (2015.): Assessment of heavy metal content in wild boar (*Sus scrofa* L.) hunted in eastern Croatia. *Journal of environmental protection and ecology*. 16 (2), 630 – 636.
- [3] Lazarus, M., Vicković, I., Šoštarić, B., Blanuša, M. (2004.): Sadržaj teških metala u tkivima običnog jelena (*Cervus Elaphus*) iz istočne Hrvatske. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 56 (3), 233 – 240.
- [4] Andlar, K. (2016.): Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb.
- [5] Peleadin, J., Bogdanović, T., Maurati, T., Kmetič, I. (2017.): Kemijska onečišćivala i njihovi ostaci u hrani životinjskog podrijetla, *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition* 12.
- [6] Dedo, A. (2014.): Teški metali sa svojstvima endokrinih disruptora, Medicinski fakultet Zagreb.
- [7] Malmsten, A., Dalin, AM., Pettersson, J., Persson S. (2021.): Concentrations of cadmium, lead, arsenic, and some essential metals in wild boar from Sweden. *Eur J Wildl Res* 67, 18.
- [8] Gašparík, J., Binkowski, ŁJ., Jahnátek, A., Šmehýl, P., Dobias, M., Lukáč, N., Błaszczuk, M., Semla, M., Massanyi, P. (2017.): Levels of Metals in Kidney, Liver, and Muscle Tissue and their Influence on the Fitness for the Consumption of Wild Boar from Western Slovakia. *Biol Trace Elem Res*. 177 (2): 258 – 266.
- [9] Sukačić, J. (2014.): Određivanje teških metala i aflatoksina u mlijeku, Prehrambeno – tehnološki fakultet, Osijek.
- [10] Malmsten, A., Dalin, AM., Pettersson, J., Persson S. (2021.): Concentrations of cadmium, lead, arsenic, and some essential metals in wild boar from Sweden. *Eur J Wildl Res* 67, 18.
- [11] Kuiters, A. T. (1996.): Accumulation of cadmium and lead in red deer and wild boar at the veluwe, the Netherlands. *Veterinary Quarterly*. 18 (3), 134 – 135.

- [12] Amici, A., Danieli, P. P., Russo, C., Primi, R., Ronchi, B. (2012.): Concentrations of some toxic and trace elements in wild boar (*Sus scrofa*) organs and tissues in different areas of the Province of Viterbo, Central Italy. *Italian Journal of Animal Science*. 11, 654 – 362.
- [13] Gašparík, J., Binkowski, ŁJ., Jahnátek, A., Šmehýl, P., Dobiaš, M., Lukáč, N., Błaszczyk, M., Semla, M., Massanyi, P. (2017.): Levels of Metals in Kidney, Liver, and Muscle Tissue and their Influence on the Fitness for the Consumption of Wild Boar from Western Slovakia. *Biol Trace Elem Res*. 177 (2): 258 – 266.
- [14] Bilandžić, N., Sedak, M., Dokić, M., Simić, B. (2010.): Wild boar tissue levels of cadmium, lead and mercury in seven regions of continental Croatia. *Bull Environ Contam Toxicol*. 84 (6): 738 – 43.
- [15] Službene stranice Parka prirode Papuk: <http://pp-papuk.hr/>
- [16] Službene stranice lovačkog saveza Osječko – baranjske županije: <https://www.lovacki-savez-osijek.hr/index.php/divljac/item/16-divlja-svinja>
- [17] Venus, M. (2021.): Istraživanje prisutnosti i podrijetla metala i metaloida na području Parka prirode Papuk i njihovog mogućeg utjecaja na kvalitetu okoliša i zdravlje ljudi. Doktorska disertacija, Medicinski fakultet Osijek, Osijek.
- [18] Rajčić, K. (2015.): Usporedba analize glavnih komponenti i faktorske analize. Diplomski rad, Prirodoslovno – matematički fakultet Zagreb, Zagreb.

POPIS SLIKA

Slika 1: Kretanje teških metala u organizmu	7
Slika 2: Teški metali.....	9
Slika 3: Geografski položaj Parka prirode Papuk	16
Slika 4: Geografski položaj Parka prirode Papuk	16
Slika 5: Divlja svinja.....	17
Slika 6: Shematski prikaz ICP – MS-a.....	19
Slika 7: Usporedba koncentracija Cd u bubrezima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	21
Slika 8: Usporedba koncentracija Cd u jetrima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	22
Slika 9: Usporedba koncentracija Cd u mišićima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	22
Slika 10: Usporedba koncentracija Pb u bubrezima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	23
Slika 11: Usporedba koncentracija Pb u jetrima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	23
Slika 12: Usporedba koncentracija Pb u mišićima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	24
Slika 13: Usporedba koncentracija As u bubrezima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	24
Slika 14: Usporedba koncentracija As u jetrima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	25
Slika 15: Usporedba koncentracija As u mišićima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	25
Slika 16: Usporedba koncentracija Hg u bubrezima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	26
Slika 17: Usporedba koncentracija Hg u jetrima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	26
Slika 18: Usporedba koncentracija Hg u mišićima na području Papuka s drugim literaturnim podacima	27
Slika 19: Rezultat analize glavnih komponenata (varijable).....	29
Slika 20: Rezultat analize glavnih komponenata (lokacije).....	29