

# Praćenje platinskih metala i elemenata rijetkih zemalja u okolišu na području istočne Hrvatske

---

**Pukleš, Iva**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:182:628173>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-19**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Iva Pukleš

Praćenje platinskih metala i elemenata rijetkih zemalja u okolišu na području  
istočne Hrvatske

Diplomski rad

Osijek, 2019.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Iva Pukleš

Praćenje platinskih metala i elemenata rijetkih zemalja u okolišu na području  
istočne Hrvatske

Diplomski rad

Mentor: doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2019.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Vlatki Gvozdić na nesebičnom ulaganju svoga vremena i truda sa željom da ovaj diplomski rad bude što bolje napravljen. Dugujem veliku zahvalnost za iskazanu strpljivost, danu motivaciju, svim savjetima i ohrabrenjima.*

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

**PRAĆENJE PLATINSKIH METALA I ELEMENATA RIJETKIH ZEMALJA U  
OKOLIŠU NA PODRUČJU ISTOČNE HRVATSKE**

**Iva Pukleš**

**Rad je izrađen na:** Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

**Mentor:** doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

**Sažetak**

Cilj ovog istraživanja bio je analizirati podatke o koncentracijama 18 elemenata: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ru, Rh, Pd, Ir i Pt u okolišnim i biološkim uzorcima na području istočne Hrvatske. Nisu utvrđene statističke značajne razlike u koncentracijama analiziranih elemenata u urinu i serumu između stanovnika gradova i stanovnika manjih mjesta. Također, nije utvrđena povezanost između koncentracija 18 elemenata u uzorcima tla i maslačka (*Taraxacum officinale*). Najveće koncentracije Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Pd i Rh pronađene su u uzorcima maslačka prikupljenih s poljoprivrednih površina, dok su manje koncentracije pronađene u uzorcima maslačka prikupljenih uz prometnice. Pronađene su i statistički značajne razlike u koncentracijama između uzoraka maslačka s poljoprivrednih i uzoraka maslačka s nepoljoprivrednih područja, što ukazuje na potrebu daljnjeg praćenja u okviru ekološko-preventivnih aktivnosti.

**Diplomski rad obuhvaća:** 62 stranice, 15 slika, 7 tablica, 87 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** elementi rijetkih zemalja, platinska grupa metala, voda, tlo, maslačak, biološki uzorci, ICP-MS

**Rad je prihvaćen:**

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1.doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

2.doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić

3.doc. dr. sc. Ana Amić

**Rad je pohranjen:** u Knjižnici Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate Study of Chemistry

Scientific Area: Natural Sciences

Field: Chemistry

**MONITORING OF PLATINUM AND RARE EARTH ELEMENTS IN  
ENVIRONMENT OF EASTERN CROATIA**

**Iva Pukleš**

**Thesis completed at:** Department of Chemistry

**Supervisor:** Assist. Prof. Vlatka Gvozdić

**Abstract**

The aim of this study was to analyze data on concentrations of 18 elements: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ru, Rh, Pd, Ir, and Pt in environmental and biological samples collected in the territory of eastern Croatia. No statistically significant differences were found comparing the concentrations of the analyzed elements in urine and serum samples between urban and small-town residents. Also, correlation wasn't found between concentrations of 18 elements in soil and dandelion (*Taraxacum officinale*) samples. The highest concentrations of Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Pd, and Rh were found in dandelion samples collected from agricultural land, while smaller concentrations were found in dandelion samples collected along roads. There were also statistically significant differences in concentrations between dandelion samples from agricultural and non-agricultural areas, indicating the need for further monitoring in the context of environmental-preventive activities.

**Thesis includes:** 62 pages, 15 figures, 7 tables, 87 references

**Original in:** croatian

**Keywords:** rare earth elements, platinum group elements, water, soil, dandelion, biological samples, ICP-MS

**Thesis accepted:**

Reviewers:

1. Assist. Prof. Vlatka Gvozdić
2. Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić
3. Assist. Prof. Ana Amić

**Thesis deposited:** at the Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, Osijek

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Osnovne značajke ispitivanih elemenata rijetkih zemalja (ERZ).....	4
2.1.1. Lantan (La).....	6
2.1.2. Cerij (Ce).....	7
2.1.3. Praseodimij (Pr).....	8
2.1.4. Neodimij (Nd).....	9
2.1.5. Samarij (Sm).....	10
2.1.6. Europij (Eu).....	11
2.1.7. Gadolinij (Gd).....	12
2.1.8. Disprozij (Dy).....	13
2.1.9. Holmij (Ho).....	13
2.1.10. Erbij (Er).....	14
2.1.11. Tulij (Tm).....	15
2.1.12. Iterbij (Yb).....	16
2.1.13. Lutecij (Lu).....	17
2.2. Osnovne značajke platinske grupe metala (PGM).....	18
2.2.1. Rutenij (Ru).....	19
2.2.2. Rodij (Rh).....	19
2.2.3. Paladij (Pd).....	20
2.2.4. Iridij (Ir).....	21
2.2.5. Platina (Pt).....	22
3. PRIKUPLJANJE, OBRADA I ANALIZA UZORAKA.....	24
3.1. Prikupljanje uzoraka.....	25
3.2. Korištena aparatura i reagensi u analizama uzoraka.....	25
3.4. Anketni upitnik.....	26

3.4. Analiza uzoraka .....	26
3.5. Statistička obrada podataka .....	28
4. REZULTATI .....	29
4.1. Osnovna statistika.....	29
4.2. Kruskal –Wallis test .....	38
4.3. Analiza glavnih komponenata .....	45
5. RASPRAVA.....	50
6. ZAKLJUČAK.....	56
7. LITERATURA.....	57
8. ŽIVOTOPIS .....	62



# 1. UVOD

Zbog sve veće upotrebe elemenata rijetkih zemalja i platinske grupe metala nastala je potreba za kontrolom njihovih koncentracija u okolišnim i biološkim uzorcima. Povećane koncentracije platinske grupe metala u okolišu povezuju se ponajviše s korištenjem automobilskih katalizatora te industrijskim i bolničkim otpadnim vodama. Postoje i drugi antropogeni izvori platinske grupe metala u okolišu, ali utvrđeno je da su oni zanemarivi u usporedbi s prethodno navedenim, odnosno da doprinose samo omjeru koncentracija platinske grupe metala u okolišu. Elementi rijetkih zemalja imaju raznoliku primjenu koja je najintenzivnija u područjima s poljoprivrednom proizvodnjom. Do sada nije provedeno sustavno istraživanje o raspodjeli koncentracija elemenata rijetkih zemalja i platinske grupe metala u istočnom dijelu Hrvatske, odnosno nema radova koji obuhvaćaju zajedno uzorke vode, tla, zemlje, urina i seruma.

U ovom diplomskom radu istražit će se raspodjela koncentracija elemenata rijetkih zemalja i platinske grupe metala u okolišu i biološkim uzorcima stanovnika istočne Hrvatske. Cilj je dobivene podatke usporediti s podacima iz drugih dijelova svijeta, procijeniti prostornu raspodjelu koncentracija odabranih elemenata (odnosno usporediti koncentracije s obzirom na mjesta uzorkovanja), utvrditi odnos koncentracija u različitim uzorcima (kako bi se vjdjelo postoji li međusobna povezanost), utvrditi postoji li opterećenje izabranim elementima kod ljudi i u okolišu, te postoje li tzv. "vruće točke", odnosno mjesta gdje postoji podudarnost povišenih vrijednosti metala u biološkim uzorcima te uzorcima iz okoliša i konačno utvrditi moguće uzroke povišenih koncentracija (utvrditi postoji li utjecaj antropogenih faktora).

## 2. LITERATURNI PREGLED

Malo se zna o biološkom ponašanju elemenata rijetkih zemalja i platinske grupe metala (njihov položaj u periodnom sustavu prikazan je na slici 1). Unatoč sve većem broju istraživanja njihovog učinka na tlo, biljke, životinje i ljude, nema dovoljno saznanja o mehanizmima biološkog ponašanja te potencijalnoj toksičnosti. Osim što su potrebna dodatna istraživanja o ovim metalima po pitanju ekološkog i ljudskog zdravlja, potrebna su istraživanja o njihovom kemijskom ponašanju i dostupnosti u okolišu. Vrlo je malo radova o koncentracijama elemenata rijetkih zemalja i platinske grupe metala koji uključuju praćenje njihovih koncentracija u okolišu i biomonitoring. S obzirom na to da još uvijek nema regulativa o maksimalnim dozvoljenim koncentracijama za sve navedene elemente, potrebni su i radovi kojima bi se prikupili podaci o njihovim referentnim vrijednostima u različitim dijelovima svijeta i mogućim antropogenim izvorima zbog kojih ulaze u ekosustav. Ovakva istraživanja mogla bi dovesti do novih regulativa čija bi svrha bila očuvanje ljudskog zdravlja. Ovom problematikom bave se Zereini i suradnici (1997) koji su uočili snažnu povezanost između platine i rodija. Automobilski katalitički pretvornici koji su se koristili u razdoblju prije njihovih analiza (1987–1995) sadržavali su isti omjer platine i rodija kao što su detektirani u uzorcima tla te vodama skupljenim nakon oborina duž autocesta [1]. Hodge i Stallard (1986), koji su primijetili ekstremno visoke koncentracije Pt i Pd, (0,7 i 0,3 ppm) u prašini sakupljenoj s površine lišća biljaka uz autoceste utvrdili su da je omjer Pt/Pd 2,5, što također odgovara omjeru ovih metala u katalitičkim pretvornicima [2]. To i ne čudi obzirom da je povećanjem proizvodnje vozila glavna primjena paladija i rodija postala upravo u proizvodnji automobilskih katalizatora koji štetne plinove (ugljkov monoksid, dušikove okside i ugljikovodike) pretvaraju u manje opasne plinove (ugljkov dioksid, vodenu paru i plinoviti dušik) [3]. Primjena platinske grupe metala u industrijama je također intenzivna. Platina se koristi kao katalizator u kemijskim reakcijama još od 1800-tih godina a danas se upotrebljavaju i ostali elementi platinske grupe metala. Primjenjuju se u mnogobrojnim procesima kao što su reakcije karboniziranja, redukcija benzena, procesi hidrogenacije, dehidrogenacije i oksidacije, reakcije hidrogenolize itd. [3, 4, 5]. Istraživanja pokazuju značajno povećanje koncentracija ovih metala u posljednjih desetljeća u zraku, tlu, prašini, vegetaciji na cesti te u riječnom, obalnom i oceanskom okolišu. Općenito se smatra da se elementi platinske grupe metala ponašaju na inertan način i ne migriraju u okolišu. Međutim, postoje dokazi o širenju i bioakumulaciji ovih elemenata u okolišu [6, 7, 8].

Elementi rijetkih zemalja se također koriste u automobilskim katalizatorima no njihova primjena je mnogo šira. Ona uključuje katalizatore u rafiniranju nafte, trajne magnete, punive baterije za hibridna i električna vozila, zaslone različitih uređaja, medicinske uređaje, lijekove itd. [9]. Bitno je spomenuti primjenu elemenata rijetkih zemalja u poljoprivredi jer se povišene koncentracije u okolišu najviše povezuju upravo s njom. Spojevi elemenata rijetkih zemalja poput nitrata, fosfata, klorida i oksida koriste se u poljoprivrednim gnojivima za različite poljoprivredne kulture kako bi se povećali prinosi. Lantan i cerij se, radi dobre učinkovitosti i pristupačne cijene, najviše koriste u tu svrhu. Provedeni pokusi u kojima su se uspoređivali učinci pojedinih elemenata rijetkih zemalja na pšenicu, najviše korištenoj poljoprivrednoj kultri, pokazali su da praseodimij najviše utječe na povećanje prinosa. Neodimij, samarij, europij i gadolinij su također široko korišteni u poljoprivredi [10, 11].

Iako nema sveobuhvatnih istraživanja o raspodjeli koncentracija elemenata rijetkih zemalja i platinske grupe metala u istočnom dijelu Hrvatske, postoje dva rada u kojem se nalaze podaci za područje Hrvatske. Jedan sadrži podatke o koncentracijama elemenata rijetkih zemalja u tlu [10], a drugi sadrži podatke o koncentracijama elemenata rijetkih zemalja i ostalih metala u hrvatskim vodama iz slavine [12]. Mali broj radova na tu temu je objavljen i za ostale dijelove svijeta. Tong i suradnici (2004) prikupili su podatke o razinama izloženosti elementima rijetkih zemalja kod djece koja žive u rudarskim i okolnim područjima na jugu Kine [13]. Autori navode da je sadržaj elemenata rijetkih zemalja u uzorcima kose djece iz rudarskog područja značajno veći od referentnih literaturnih vrijednosti, da je raspodjela koncentracija u uzorcima kose vrlo slična onoj u rudniku i atmosferi koja je izmjerena za to područje te da se djeca koja žive u tom području trebaju smatrati visokorizičnom skupinom s obzirom na izloženost elementima rijetkih zemalja [13]. Inagaki i Haraguchi (2000) su objavili dobivene koncentracije elemenata rijetkih zemalja u krvnom serumu pet zdravih ispitanika i navode da su koncentracije bile ekstremno niske ( $1 \times 10^{-12} \text{ g ml}^{-1}$  za Eu,  $230 \times 10^{-12} \text{ g ml}^{-1}$  za Ce) [14]. Ramos i suradnici (2016) u svom radu navode da su La i Ce najzastupljeniji elementi rijetkih zemalja u tlu s prosječnim koncentracijama 123 i 273  $\text{mg kg}^{-1}$  [10]. Također navode i to da Europske zemlje imaju vrlo slične prosječne vrijednosti svih elemenata rijetkih zemalja u tlu, pri čemu je Danska iznimka. Srednja vrijednost zbroja elemenata rijetkih zemalja u Danskoj je manja (32  $\text{mg kg}^{-1}$ ), za Hrvatsku iznosi 216  $\text{mg kg}^{-1}$ . Budući da su fosfatna gnojiva jedni od njihovih glavnih izvora, autori su očekivali da će veće koncentracije biti u Francuskoj, Španjolskoj i Velikoj Britaniji (glavni potrošači fosfatnih gnojiva u Europi) [10]. Djingova i suradnici (2003) su objavili rad u kojem su prikazane izmjerene koncentracije platinske grupe

elementa (Pt, Pd, Rh, Ru i Ir) te Ce, La, Nd, Pb i Zr u uličnoj prašini, različitim biljkama, mahovini i gljivama sakupljenim duž autocesta i ulica u Njemačkoj [7]. Pokazalo se da maslačak u odnosu na ostale istražene biljke najbolje pokazuje onečišćenje, a utvrđene su i jake pozitivne korelacije između svih istraživanih elemenata u biljkama [7]. Okorie i suradnici (2015) odredili su koncentracije platinske grupe metala u uličnoj prašini u Newcastleu na Tyneu [8]. Utvrđeno je da su u uličnoj prašini koncentracije povišene u odnosu na litosferu [8].

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Slika 1. Elementi rijetkih zemalja (crveno) i platinska grupa elemenata (plavo) u periodnom sustavu elemenata [15].

## 2.1. Osnovne značajke ispitivanih elemenata rijetkih zemalja (ERZ)

U elemente rijetkih zemalja ubrajamo 17 elemenata periodnog sustava, točnije 15 lantanoida te skandij i itrij. Skandij i itrij se svrstavaju zajedao s lantanoidima jer se nalaze u istim rudama kao lantanoidi i imaju slična kemijska te neka fizikalna svojstva. Obilno su prisutni u zemljinoj kori, iako njihov naziv sugerira suprotno. Kemijski su vrlo aktivni, imaju srebrnkast sjaj, provode električnu struju, mekani su, kovni i rastezljivi. Rezanjem lantanoida može se vidjeti njihova glatka površina srebrnkastog sjaja koja na zraku prelazi u kestenjastu i tamno smeđu boju. S vodom reagiraju izravno, polako na niskim temperaturama a brzo na

povišenim, pri čemu uz vodik nastaje oksid ili hidroksid elementa rijetkih zemalja. Na povišenim temperaturama reaguju brzo s ugljikom, dušikom, silicijem, fosforom, sumporom, halogenim elementima te drugim nemetalima. Imaju različita magnetska svojstva ovisno o broju nesparenih elektrona. Unutar magnetskog polja  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{3+}$  su dijamagnetični, a ostali su paramagnetični. Paramagnetizam omogućuje njihovu praktičnu primjenu u industriji i medicini [16].

Elementi rijetkih zemalja imaju jednak broj elektrona u valentnoj ljusci (lantanoidi- $5d^1 6s^2$ , skandij- $3d^1 4s^2$ , itrij- $5d^1 5s^2$ ) što je razlog velike sličnosti ovih metala. Za razliku od skandija i itrija, lantanoidi imaju dodatnu 4f orbitalu koja se popunjava prije  $5d^1 6s^2$  ljuske. Međusobno se razlikuju samo po broju 4f elektrona (zbog čega ih se nazivaju f-elementima) i naboju jezgre [6, 17]. 4f elektroni popunjavaju ljuske koje se nalaze treće od kraja a osjetljivi su na porast naboja jezgre. Poznato je da porastom naboja jezgre dolazi do smanjivanja radijusa jer jezgra jače privlači elektrone. Ovo svojstvo je posebno izraženo kod lantanoida jer 4f orbitale leže izvan unutarnjih ljuski (kružne putanje prema Sommerfeldu) te porast naboja jezgre ima velik utjecaj na njihovu energiju. Smanjenje radijusa kod lantanoida se naziva „lantanoidna kontrakcija“ i glavni je razlog zbog kojeg lantanoidi ipak imaju neka različita kemijska svojstva, poput bazičnosti. Ako naboj iona ostaje konstantan ( $\text{Ln}^{3+}$ ) smanjenjem radijusa smanjuje se i bazični karakter. Ipak, postoje odstupanja od pravila kontrakcije radijusa kod prometija i erbija. Ionski radijus prometija ( $\text{Pm}^{3+}$ ;  $Z=61$ ) iznosi 0,106 nm, a neodimija ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $Z=60$ ) iznosi 0,104 nm. Erbija ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $Z=68$ ) ima isti ionski radijus kao holmij ( $\text{Ho}^{3+}$ ;  $Z=67$ ) i iznosi 0,089 nm. Smatra se da je to odstupanje posljedica različitih kristalnih rešetka [2]. Bitno je spomenuti da je ionski radius lantanoida odgovoran za njihovo biokemijsko ponašanje, jer omogućuje lantanoidima da zamijele kalcijev ion u biološkim funkcijama [16].

Točke tališta i gustoća lantanoida povećavaju se atomskom masom, iako su europij i iterbij iznimke što je vjerojatno posljedica broja elektrona koji su angažirani u metalnoj vezi i razlike u kristalu. Iz elektronske konfiguracije europija ( $4f^7 6s^2$ ) i iterbija ( $4f^{14} 6s^2$ ) može se vidjeti da u metalnoj vezi sudjeluju samo dva elektrona, dok kod ostalih lantanoida u metalnoj vezi sudjeluju tri elektrona ( $5d^1 6s^2$ ) [16, 17].

Lantanoidi imaju niske vrijednosti koeficijenta elektronegativnosti, a većinom tvore spojeve ionske prirode. U elementarnom stanju imaju negativne redoks potencijale, skoro kao alkalijski i zemnoalkalijski metali, zbog čega je njihovo dobivanje otežano [17]. Preferiraju oksidacijsko stanje +3, a od tertavalentnih i dvovalentnih oblika samo su  $\text{Ce}^{4+}$  i  $\text{Eu}^{2+}$  dovoljno stabilni da se zadrže u otopini [16]. Osim toga što imaju razne biološke i ekološke učinke koji

još uvijek nisu u potpunosti poznati, za njihovu proizvodnju se troše velike količine resursa poput električne energije, kiselina te drugih kemikalija što dovodi do velike količine otpada koji se mora adekvatno zbrinuti [18].

### 2.1.1. Lantan (La)

Lantan je element rijetkih zemalja rednog broja 57 i prema tome treći u nizu elemenata rijetkih zemalja te prvi u element u lantanoidnom nizu. Lantanov ion je bezbojan a oksid bijele boje. Relativna atomska masa lantana iznosi 138,91, točka tališta 918°C , a točka vrelišta 3464°C [19, 20]. Elektronska konfiguracija lantana je  $[Xe]4f^05d^16s^2$ , ima tri valentna elektrona zbog čega u spojevima preferira oksidacijsko stanje +3 [16, 17, 19].

Primjena lantana je raznolika, a jedan je od najkorištenijih elemenata rijetkih zemalja. Lantanov oksid se dodaje fosforescentim tvarima koje se koriste u ekranima s katodnom cijevi, fluorescentnim svjetiljkama i drugim uređajima koji koriste svjetlo u boji. Lantanov oksid se koristi i u prašcima za poliranje stakla koji zajedno s kemijskim otapalima omogućuju poliranje staklene površine. Također, koristi se i u keramičkim glazurama gdje služi za kontrolu boje te u nikal-metal-hidrid (NiMH) punivim baterijama koje se koriste i u električnim automobilima. Lantan pronalazi svoju primjenu u automobilskim katalizatorima te u procesu krekiranja nafte gdje također služi kao katalizator [21]. Primjena lantana u optičkom staklu omogućuje postizanje prikladnog indeksa loma i disperzije [22]. Inače se elementi rijetkih zemalja, odnosno njihovi spojevi poput nitrata, fosfata, klorida i oksida, koriste u poljoprivrednim gnojivima za povećanje prinosa poljoprivrednih kultura. Lantan je među vodećim elementima rijetkih zemalja koji se koriste u tu svrhu, obzirom na pristupačnu cijenu te dobru učinkovitost. Učinci na povećanje rasta pripisani su većoj aktivnosti enzima dehidrogenaze i superoksid dismutaze, kao i povećanom sadržaju fotosintetskih pigmenata

Unatoč prednostima primjene lantana, njegovo korištenje ima raznolik utjecaj na čovjeka i okoliš. Istraživanja pokazuju da profesionalna izloženost lantanu ima citotoksični učinak, a udisanje pare lantana djeluje citotoksično na pluća. Postoje i indicacije da lantan ima utjecaj na nakupljanje  $H_2O_2$  i lipidnu peroksidaciju. Lantan u određenim uvjetima može imati hormetski biološki učinak, odnosno pri niskoj koncentraciji može biti koristan dok pri višoj ima negativne učinke. Istraživanja pokazuju da lantan ima hormetski učinak na

aktivnost katalaze, gvajakol peroksidaze, askorbat peroksidaze i fotosintetsku aktivnost. Dokazano je i to da se toksičnost lantana mijenja promjenom pH uvjeta. Kombinacija visoke koncentracije La(III) i niskog pH ima ozbiljne učinke na fotosintezu u rižinim listovima. [23].

## 2.1.2. Cerij (Ce)

Cerij je element rijetkih zemalja rednog broja 58 i prema tome četvrti u nizu elemenata rijetkih zemalja te drugi u lantanoidnom nizu. Cerijev ion je bezbojan a oksid svjetložute boje. Relativna atomska masa cerija iznosi 140,12, točka tališta 798°C, a točka vrelišta 3433°C [19, 20]. Elektronska konfiguracija cerija je  $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ , a može formirati spojeve u kojima se nalazi u oksidacijskom stanju +3 i +4 [16, 17, 19].

Cerij je najobilnije prisutan element rijetkih zemalja u Zemljinoj kori [22]. Ima biološki važnu ulogu kod bakterije *Methylacidiphilum fumariolicum* gdje služi kao kofaktor za metanol dehidrogenazu [24]. Metalni prah cerija predstavlja opasnost od požara i eksplozije [22].

Smatra se da cerij ima nisku toksičnost, ali u visokim koncentracijama može izazvati ozbiljne zdravstvene probleme. Inhalacija čestica cerija ili njegovih spojeva može utjecati na živčani sustav. Cerijeve soli povećavaju stopu koagulacije krvi. Većina prijavljenih zdravstvenih problema zapravo dolaze od osoba koje rade u proizvodnji cerija, cerijeva dioksida i cerijevih soli. Eksperimenti na laboratorijskim životinjama koje su primale velike doze cerija uzrokovali su uvijanje tijela, nedostatak koordinacije mišića, otežano disanje, niski krvni tlak, pneumokoniozu, stanje smanjene svijesti i smrt. Postoje i izvješća koja navode da čestice cerija mogu uzrokovati policitemiju [22]. Izlaganje laboratorijskih štakora dizelskom gorivu koji sadrži nanočestice  $\text{CeO}_2$  ( $n\text{CeO}_2$ ) izaziva povećanu proizvodnju citokina IL-12 (interleukin-12), povećanu apoptozu alveolnih makrofaga te povećanje supresora signala citokina 1. Unatoč navedenim negativnim biološkim učincima cerija i cerijevih spojeva dokazano je da Ce,  $n\text{CeO}_2$ , Ce(III) i Ce(IV) imaju hormetski učinak. Utjecaj pH na toksičnost cerija se još uvijek istražuje. Postoje istraživanja u kojima se pokazalo da oblaganje nano cerija kiselinskom prevlakom smanjuje toksičnost, dok druga istraživanja pokazuju suprotno. Potrebna su daljnja istraživanja o smanjivanju toksičnosti cerija kako bi se omogućila njegova sigurnija primjena [23].

Cerij ima raznoliku primjenu. Koristi se u obliku legure tzv. "mišmetal" koja uobičajeno sadrži 50% cerija, 25% lantana, te manje količine neodimija i praseodimija. Mišmetal se koristi za paljenje kremenca u upaljačima i bakljama te za deoksigenaciju i odsumporavanje čelika [25]. U proizvodnji amonijaka cerij ima ulogu katalizatora. Spojevi cerija također imaju raznoliku primjenu. Cerijev oksalat se koristio za prevenciju povraćanja kod trudnica [22]. Cerijev oksid se koristi kao prašak za poliranje stakla, katalizator u automobilima, katalizator za rafiniranje nafte te kao dodatak keramičkim glazurama. Koristi se u ekranima s katodnom cijevi, fluorescentnim svjetiljkama i drugim uređajima koji koriste svjetlo u boji. Cerijev oksid se koristi u nikal-metal-hidridnih (NiMH) punivim baterijama koje se koriste u električnim automobilima [21]. Uz lantan, cerij je najviše korišten element rijetkih zemalja u poljoprivrednim gnojivima. Kao i za druge lantanoide, rađena su mnoga istraživanja o njegovom učinku na prirast biomase poljoprivrednih kultura. Istraživanja provedena na špinatu pokazuju da cerij može poticati rasti, povećavati sadržaj klorofila i brzinu fotosinteze [16].

### 2.1.3. Praseodimij (Pr)

Praseodimij je element rijetkih zemalja rednog broja 59, njegova relativna atomska masa iznosi 140,908, točka tališta  $931^{\circ}\text{C}$ , a točka vrelišta  $3520^{\circ}\text{C}$  [19]. Praseodimijev ion je zelene boje, a oksid crne boje. Njegova vjerojatna elektronska konfiguracija je  $[\text{Xe}]4f^36s^2$ , većinom formira spojeve u oksidacijskom stanju +3. Postoje neki spojevi u kojima je praseodimij u +4 oksidacijskom stanju, no takvi spojevi nisu stabilni i mogu postojati samo u čvrstom agregacijskom stanju [16, 17, 19, 20].

Praseodimij se najviše koristi u obliku praseodimijevog(III) oksida čija je upotreba najčešća u metalurgiji i staklenoj industriji, a zatim u izradi keramike i baterija [21]. U staklenoj industriji praseodimij ima višestruku primjenu. Koristi se kao zeleni i žuti pigment za staklo te emajl. Smjesa neodimija i praseodimija zvana didimij se koristi u staklenim filterima poput onih u zavarivačkim naočalama jer blokira infracrveno zračenje [9]. Najvažnija primjena praseodimija je proizvodnja termostabilnog limun pigmenta koji se primjenjuje u keramičkoj industriji. Ugrađivanjem praseodimija u cirkonij-silikatnu rešetku postiže se visoki sjaj. Najstarija primjena praseodimija je izrada mišmetal legure u kojoj čini približno 5% ukupnog sastava. U zrakoplovnoj industriji praseodimij ima važnu primjenu u



izradi legure s magnezijem koja se odlikuje visokom čvrstoćom [9]. Korištenje praseodimija ne zaobilazi poljoprivredu gdje se koristi u poljoprivrednim gnojivima. Provedeni pokusi u kojima su se uspoređivali učinci pojedinih elemenata rijetkih zemalja na pšenicu pokazali su da praseodimij najviše utječe na povećanje prinosa [16].

Kompleksi koji sadrže  $\text{Pr}^{3+}$  (kao i kompleksi koji sadrže  $\text{La}^{3+}$  ili  $\text{Nd}^{3+}$ ), mogu inhibirati transport kalcija u mitohondriju [26].  $\text{Pr}^{3+}$  ima vrlo sličan ionski radius kao  $\text{Ca}^{2+}$  pa može onemogućiti njegovo sudjelovanje u biološkim funkcijama [23]. Lantanoidi mogu uzrokovati oštećenje jetre ali i poticati njeno obnavljanje. Praseodimij kao i neodimij utječe biotransformaciju ksenobiotika i redukciju hepatotoksičnih tvari u jetri a time i na njeno obnavljanje [26]. Ispitivanja na štakorima pokazuju da intravenoznim injektiranjem prasodimijevog klorida dolazi do njegovog taloženja u jetri, kostima i slezeni. U organima štakora zabilježeni su i hepatotoksični učinci praseodimija kao što su žutica, steatoza, povećanje razine alanin aminotransferaze (ALT) i aspartat aminotransferaze (AST) [27].

#### 2.1.4. Neodimij (Nd)

Neodimij je element rijetkih zemalja atomskog broja 60, njegova relativna atomska masa iznosi 144,24, točka tališta  $1021^{\circ}\text{C}$ , a točka vrelišta  $3074^{\circ}\text{C}$  [19]. Neodimijev ion je ljubičaste boje a oksid sivoplave boje. Njegova elektronska konfiguracija je  $[\text{Xe}]4f^46s^2$ , većinom formira spojeve u oksidacijskom stanju +3, postoje neki spojevi u kojima je neodimij u +4 oksidacijskom stanju, no takvi spojevi nisu stabilni i mogu postojati samo u čvrstom agregacijskom stanju [16, 17, 19, 20].

Najvažnija primjena neodimija je u izradi trajnih i jakih magneta gdje se koristi u obliku legure neodimij-željezo-bor. Takvi magneti su vrlo traženi zbog superiorne gustoće magnetskog toka. Koriste se u velikim i malim motorima te generatorima poput onih u diskovima računala, prozorima automobila, električnim automobilima i u vjetrenjačama, gdje predstavljaju zeleni izvor energije. Neodimij ima primjenu u sektorima visoke tehnologije i čini oko 40% korištenih elemenata rijetkih zemalja u tom području [21]. Smjesa neodimija i praseodimija zvana didimij se koristi u staklenim filterima. Takva stakla su robusna pa se mogu koristiti u zahtjevnijim uvjetima. Didimijevo staklo se koristi za rutinsku provjeru valne duljine gdje služi kao referentni materijal u području vidljivog dijela spektra. Koristi se i u zaštitnim naočalama za radnike u pogonima za puhanje stakla te zavarivanje,

jer ima sposobnost filtriranja žutih svjetlosnih zraka. Neodimijev(III) oksid se koristi u prašcima za poliranje stakla te kao katalizator u rafiniranju nafte (ali u puno rjeđe nego cerijev i lantanov oksid). Neodimij se dodaje u itrij-aluminij-granatne (YAG) lasere koji imaju raznoliku primjenu u medicini [21]. Neodimijevi spojevi koriste se u poljoprivrednim gnojivima, poput ostalih elemenata rijetkih zemalja [16].

Pare neodimija su citotoksične za tkiva pluća. Neodimij kao i većina elemenata rijetkih zemalja ima hormetski učinak na tkiva. U istraživanjima u kojima se neodimij primjenjivao na koštano tkivo miša uočene su citogenetske abnormalnosti uključujući mikronukleusne i kromosomske aberacije [23].

### 2.1.5. Samarij (Sm)

Samarij je element rijetkih zemalja atomskog broja 62, njegova relativna atomska masa iznosi 150,36, ima točku tališta na 1074°C, a vrelišta na 1794 °C [19]. Samarijev ion je žute boje a oksid žućkastobijele boje [19] [20]. Elektronska konfiguracija samarija je [Xe]4f<sup>6</sup>6s<sup>2</sup> [19], a formira spojeve u oksidacijskom stajnu +3 [16, 17, 19].

Samarij ima važnu ulogu u izradi trajnih magneta [9], a uz neodimij i praseodimij je najidealniji element rijetkih zemalja za konstruiranje trajnih magneta električnih motora i generatora. U velikom broju hibridnih električnih automobila koriste se upravo takvi motori [28]. Važni magneti samarija su samarij-kobalt magneti, a postoje dva tipa ovog magneta – SmCo<sub>5</sub> i Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Od ove dvije vrste samarijevog magneta napravljeno je nekoliko različitih varijanti [9]. Magnetni samarij-kobalt prikladni su za radiofrekventne izvore velike snage, vakumske cijevi za pojačavanje radiofrekventnih signala, mikrovalne filtre a pokazuju i dobra svojstva za radarske odašiljače velike snage. Ovi magneti mogu se koristiti i u vojnim elektroničkim uređajima jer pokazuju superiorna i stabilna magnetna svojstva pri težim toplinskim i mehaničkim uvjetima [28]. Osim visoke čvrstoće, visoke maksimalne radne temperature i koercivnosti ovi magneti imaju veliku otpornost na koroziju i nije ih potrebno premazivati zaštitnim slojevima. Samarij ima i neke druge primjene, primjerice samarij(II) jodid (Kaganov reagens) snažno je redukcijsko sredstvo u orgranskoj sintezi a samarij perklorat koristi se kao kalibracijski material za provjeru valne duljine spektrofotometra [9]. Spojevi samarija koriste se u poljoprivrednim gnojivima kako bi se povećali prinosi [10].

Još uvijek nisu potpuno utvrđeni biološki učinci samarija i njegovih spojeva u organizmu [29]. Zabilježeni su slučajevi pneumokonioze kod osoba koje su na radnom

mjestu izložene većim količinama praha samarija i ostalih elemenata rijetkih zemalja [30]. Smatra se da su netopive soli samarija netoksične, dok su topljive soli toksične u manjoj mjeri. Ako se proguta, u krvotok odlazi samo oko 0,05% soli samarija, a ostatak se izlučuje. Oko 45% soli koja je dospjela u krv odlazi u jetru, a 45% se taloži na površini kostiju, gdje ostaje oko 10 godina [29].

### 2.1.6. Europij (Eu)

Europij je element rijetkih zemalja rednog broja 63, njegova relativna atomska masa iznosi 151,96, točka tališta  $822^{\circ}\text{C}$ , a točka vrelišta  $1429^{\circ}\text{C}$  [19]. Europijev ion je blijedoroze boje a oksid žute boje [19, 20]. Elektronska konfiguracija europija je  $[\text{Xe}]4f^76s^2$ , a može formirati stabilne spojeve u kojima se nalazi u +3 ili +4 oksidacijom stanju [16, 17, 19].

Europij nema mnogo primjena [9], ali je važan za izradu zaslona različitih uređaja, primjerice zaslona televizora ili računala [29]. Komercijalne primjene europija gotovo uvijek koriste fosforescenciju. Njegova komercijalna primjena započela je tek nakon aktiviranja itrijevog oksisulfida europijem ( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ), koji daje crvenu fosforescenciju [9]. Zbog jake i oštre linije emisije europija na  $610 \text{ \AA}$  moguće je postići ravnomjerno obojenu crvenu sliku na ekranima [28]. Danas se u svrhu fosforescencije koriste i druge tvari dopirane europijem među kojima treba istaknuti:  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  i  $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17}$  za plavu fosforescenciju;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  za crvenu fosforescenciju te  $\text{Tb}^{3+}$  za zelenu fosforescenciju. Europij se dodaje i uličnim lampama sa živinim parnim žaruljama kako bi imale prirodnije svjetlo i kako bi bile energetski učinkovitije [9]. Neke druge uporabe europija uključuju poljoprivredna gnojiva, optička vlakna, pojačala svjetlosnog signala, tankoslojne supravodičke legure, kontrolne šipke u nuklearnim reaktorima, lasere te stakla [10, 28, 29].

U usporedbi s drugim teškim metalima nema jasnih naznaka da je europij posebno toksičan [29]. U toksikološkim studijama na štakorima uočeno je da se europijev(III) klorid intravenoznim ubrizgavanjem akumulira u jetri (preko 78%), kostima i slezeni. Kada se injektira u dozama od  $18\text{-}20 \text{ mg kg}^{-1}$ , europij pokazuje povećanu akumulaciju u slezeni i plućima a povećava se i akumulacija kalcija u navedenim organima i jetri [27]. Izravno nanošenje europijevog(III) klorida na oči kunića uzrokuje konjunktivitis [30]. Kao i ostalih trinaest elemenata rijetkih zemalja, europij pokazuje hormetsko djelovanje na ekspresiju metaloproteinaze 1 i staničnu proliferaciju [23].

### 2.1.7. Gadolinij (Gd)

Gadolinij je element rijetkih zemalja atomskog broja 64, njegova relativna atomska masa iznosi 157,25, točka tališta 1313°C, a vrelišta 3273°C [19]. Gadolinijev ion je bezbojan a oksid bijele boje [19, 20]. Njegova elektronska konfiguracija je  $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ , a formira spojeve u oksidacijskom stanju +3 [16, 17, 19].

Primjena gadolinija se bazira na njegovim jedinstvenim magnetnim svojstvima. Zauzima središnje mjesto lantanoidnog niza (prema atomskom broju), a njegovu f ljusku popunjava 7 od mogućih 14 elektrona. Na taj način je f ljuska napola popunjena a svi elektroni su paralelnih spinova. Zbog toga  $\text{Gd}^{3+}$  ima ukupni spin 7/2 i jedan je od najmoćnijih dostupnih paramagnetičnih iona. Ovo svojstvo gadolinija se može koristiti za poboljšanje svojstva trajnih magneta [31].

Nekoliko izotopa gadolinija ima veliku vjerojatnost da reagira s jezgrom što im omogućava apsorpciju neutrona. Od ukupno sedam gadolinijevih izotopa,  $^{155}\text{Gd}$  i  $^{157}\text{Gd}$  najbolje apsorbiraju neutrone [32]. Zbog toga se gadolinijevi ioni koriste u nuklearnim reaktorima kako bi se povećala učinkovitost nuklearnog goriva. Zbog mogućnosti apsorpiranja neutrona, gadolinij pronalazi primjenu i u liječenju tumora. Koristi se u tzv. terapiji hvatanja neutrona, u kojoj se u tijelo pacijenta prvo uvode neradioaktivni lijekovi koji nakon neoutornskog zračenja uništavaju stanice raka [33]. Gadolinij se koristi kao kontrast u magnetnoj rezonanci a iako ispitivanja pokazuju da je sigurno sredstvo za tu primjenu, postoje prijavljeni slučajevi nefrogene sistematske fibroze kod pacijenata kod kojih se primjenjivala ova vrsta dijagnostičke tehnike. S obzirom na to da je gadolinijev ion toksičan, za korištenje u magnetnoj rezonanci okružuje se kelirajućim ligandima jer se tako sprječava njegov ulazak u tkiva [22]. Spojevi gadolinija koriste se u poljoprivrednim gnojivima kao i ostali elementi rijetkih zemalja [34].

Neki spojevi gadolinija mogu biti kancerogeni, veoma toksični i iritantni za kožu i oči [22]. Gadolinij je kao i ostalih 13 lantanoida (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu) u ispitivanjima na humanim keratocitima pokazao hormetsko djelovanje na ekspresiju matriks metaloproteinaze 1 i na proliferaciju stanica. Testovi na humanim kožnim fibroblastima pokazuju da gadolinijevi spojevi u niskim koncentracijama potiču staničnu proliferaciju a u višim potiču razgradnju stanice. U tkivima tumora mozga pronađene su povišene koncentracije gadolinija što može biti posljedica dugotrajne izloženosti gadoliniju [23].

## 2.1.8. Disprozij (Dy)

Disprozij je element rijetkih zemalja atomskog broja 66, njegova relativna atomska masa iznosi 162,50, točka tališta 1412°C, a vrelišta 2567°C [19]. Disprozijev ion je žute boje a oksid žućkaste [19] [20]. Elektronska konfiguracija disprozija je  $[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$ , većinom formira spojeve u oksidacijskom stanju +3, postoje neki spojevi u kojima je disprozij u +4 oksidacijskom stanju, no takvi spojevi su vrlo nestabilni i mogu postojati samo u čvrstom agregacijskom stanju [16, 17, 19].

Disprozij ima nekoliko komercijalnih primjena. Nakon holmija ima najveći magnetski moment, povećava unutarnju koercivnost magneta i podiže Curievu točku [9]. Zato se koristi za izradu najboljih trajnih magneta od kojih se ističu slitine disprozija sa željezom, neodimijem i borom. Disprozij se koristi u nuklearnim reaktorima jer lako apsorbira neutrone i tako hladi nuklearne reaktorske šipke. Koristi se i za izradu dozimetra koji služe za praćenje izloženosti radioaktivnom zračenju. Primjer takvog dozimetra je kalcijev sulfat ili kalcijev fluorid dopiran disprozijem. Ako se takav dozimetar izloži radioaktivnom zračenju dolazi do ekscitacije disprozijevih atoma koji zatim luminisciraju i time pokazuju stupanj izloženosti zračenju. Ostale primjene disprozija uključuju halogene žarulje koje imaju intenzivno svjetlo, te izradu specijalnih keramika od kojih se rade kondenzatori malih dimenzija visokog kapaciteta za elektronične uređaje [9, 35].

Netopljive soli disprozija nisu toksične a topive soli su otrovne ako se progutaju [29]. Disprozijev(III) klorid se nakuplja u jetri (preko 78%), kostima i slezeni nakon intravenskog injektiranja. Kada se injektira u dozama od 18 do 20 mg kg<sup>-1</sup>, dolazi do povećanog taloženja u slezeni i plućima dolazi i do akumulacije kalcija u navedenim organima i jetri [27]. Temeljem istraživanja toksičnosti disprozijevog klorida na miševima, procjenjuje se da unos od 500 g ili više može biti poguban za čovjeka [29].

## 2.1.9. Holmij (Ho)

Holmij je element rijetkih zemalja atomskog broja 67, njegova relativna atomska masa iznosi 164,93 točka tališta 1474°C, a vrelišta 2700 °C [19]. Holmijev ion je blijedo žute boje a oksid žućkast [19, 20]. Elektronska konfiguracija holmija je  $[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$  a formira spojeve u kojim se nalazu u oksidacijskom stanju +3 [16, 17, 19].

S obzirom na to da je holmij element koji ima najveći magnetski moment koristi se za usmjeravanje magnetskog toka jakih magneta. Koristi i u nuklearnim reaktorima jer lako apsorbira neutrone pa tako drži lančane reakcije pod kontrolom. Primjenu pronalazi i u laserima koji su sigurni za korištenje u medicini i stomatologiji [19, 35]. Primjer takvog lasera je Ho:YIG (itrij-željezo-granat laser dopiran holmijem) čija je primjena važna u medicini, primjerice u ortopediji, oftalmologiji, otorinolaringologiji, kardiologiji, urologiji, oralnoj/maksilofacijalnoj kirurgiji i pulmologiji [36].

Toksičnost holmijevih spojeva još uvijek je kontroverzno pitanje. Smatra se da imaju slabu toksičnost a neki holmijevi spojevi mogu poticati metabolizam [29, 35]. Farmakološko i toksikološko istraživanje holmijevog(III) klorida na različitim biološkim sustavima pokazalo je da ingestija ovog spoja poput drugih klorida lantanoida ima odgođenu akutnu toksičnost. Simptomi akutne toksičnosti su grčenje, ataksija, blago otežano i depresivno disanje, zaobljena leđa, istežanje udova pri hodanju i suženje očiju. Nanošenje holmijevog(III) klorida na oči uzrokuje prolazni konjunktivitisom i ulceraciju. Primjena holmijevog(III) klorida direktno na kožu samo na već oštećenoj koži uzrokuje ožiljke s epilacijom [37].

#### 1.1.10. Erbij (Er)

Erbij je element rijetkih zemalja atomskog broja 68, njegova relativna atomska masa iznosi 167,26, točka tališta 1529°C, a vrelišta 2868°C [19]. Erbijeveve ion i oksid su roze boje [19] [20]. Njegova elektronska konfiguracija je  $[Xe]4f^{12}6s^2$  a formira spojeve u kojima se nalazu u oksidacijskom stanju +3 [16, 17, 19].

Erbij se obično koristi kao fotografski filter, ali ima i širu primjenu. S obzirom na to da erbijeveve(III) oksid apsorbira vidljivu i infracrvenu svjetlost dodaje se u zaštitne naočale namijenjene za radnike (npr. zavarivači ili puhači sakla). Erbijeveve(III) oksid se koristi i kao ružičasti pigment u sunčanim naočalama, porculanskim i emajliranim glazurama te nakitu a primjenjuje i u izradi kristalnog stakla te za imitaciju dragog kamenja. Erbij se dodaje u optička vlakna kako bi se pojačali signali. Kao i većina lantanoida koristi se za izradu lasera pa njegova primjena nezaobilazi i medicinske svrhe. Takvi laseri ne uzrokuju pregrijavanje jer rade na valnoj duljini od 2,9  $\mu\text{m}$ , koju voda snažno apsorbira. Erbij se dodaje fluorescentim tvarima koje mogu pretvoriti infracrveno svjetlo u vidljivo svjetlo što rezultira

zelenom slikom [9]. Izotop  $^{167}\text{Er}$  ima visoku sposobnost da apsorbira neutrone i stoga se koristi u proizvodnji posebnih štapova za nuklearno gorivo koji imaju dugačak vijek trajanja. Izotop  $^{169}\text{Er}$  emitira  $\beta$ -čestice pa se proučava i u svrhu terapije zračenjem [35].

Erbij može biti blago toksičan, netopive soli nisu toksične ali stimuliraju metabolizam [35]. Istraživanja pokazuju da erbijev(III) klorid inhibira proliferaciju pri diferencijaciji osteoblasta pa ima negativan efekt na metabolizam kostiju [26]. Plinoviti erbij uzrokuje svrab, povećanu osjetljivost na toplinu i oštriji osjećaj mirisa i okusa [37].

### 2.1.11. Tulij (Tm)

Tulij je element rijetkih zemalja atomskog broja 69, njegova relativna atomska masa iznosi 168,934, točka tališta  $1545^{\circ}\text{C}$  a vrelišta  $1950^{\circ}\text{C}$  [19]. Tulijev ion je blijedozelene boje a oksid zelenkast [19, 20]. Njegova elektronska konfiguracija je  $[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$  a formira spojeve u kojima se nalazi u oksidacijskom stanju +3 [16, 17, 19].

S obzirom na to da je cijena tulija visoka on nema mnogo primjena. Dodaje se laserima, kao što si YAG (itrij-aluminij-granatne), YLF (itrij-litij-fluoridni) i homlijski laseri čija valna duljina odgovara za korištenje u koherentnim radarskim sustavima, za daljinsko očitavanje (engl. *remote sensing*) i medicinskim primjenama [9]. Dodaje se kako bi se postigle vrhunske performanse pri infracrvenim frekvencijama [28]. Laseri koji sadrže tulij koriste se u liječenju, primjerice raka mjehura ili raka grla [38, 39]. Takvi laseri emitiraju kontinuirani val čija je valna duljina oko 2013 nm. Fizikalna svojstva tulijevih lasera i učinak na različita tkiva gotovo su identična Ho: YAG laserima, ali se razlikuju po tome što tulijevi laseri dublje penetriraju u tkiva. Tulijev laser omogućuje glatki rez jer emitira kontinuirani val [38]. Kada je tulij ozračen u nuklearnom reaktoru emitira x-zrake koje se koriste u medicinskim tretmanima [28]. Tulij se može koristiti kao kontrastni agens jer posjeduje visoki magnetni moment, a tulijevi kationi ( $\text{Tm}^{3+}$ ) imaju afinitet prema malignim tumorima i zato se mogu koristiti kao specifični agensi [40].  $^{170}\text{Tm}$  je radioaktivni izotop posebno prikladan za generiranje dijagnostičkih rendgenskih zraka iz razloga što ima relativno dug poluživot i ima spektar zračenja koji je približan zračenju klasičnih dijagnostičkih rendgenskih uređaja. Tulijev ion pod UV svjetlom fluorescencira plavo pa se koristi kao mjera protiv krivotvorenja na novčanicama euro valute [41].

Biološki učinak tulijevih spojeva još uvijek nije dovoljno istražen. Uočeno je da spojevi tulija potiču metabolizam. Smatra se da netopive soli tulija nisu toksične, a topive soli su blago toksične ako je organizam izložen njihovim velikim količinama [29]. Tulij se nakuplja u jetri, bubrezima i kostima. Ako se ubrizgava, može uzrokovati degeneraciju jetre i slezene te uzrokovati promjenu koncentracije hemoglobina [42].

### 2.1.12. Iterbij (Yb)

Iterbij je element rijetkih zemalja atomskog broja 70, njegova relativna atomska masa iznosi 173, točka tališta 819°C, a vrelišta 1196°C [19]. Iterbijev ion je bezbojan a oksid zelenkast [19, 20]. Elektronska konfiguracija iterbija je  $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$  a može formirati spojeve u oksidacijskom stanju +2 i +3 [19].

Iterbij je još jedan element rijetkih zemalja čije su količine ograničene i stoga nema puno primjena [28]. Dodaje se nehrđajućem čeliku kako bi mu se poboljšala čvrstoća i ostala mehanička svojstva. Neke slitine iterbija koriste se u stomatologiji [9, 28]. Iterbij i neki njegovi spojevi mogu se koristiti i u industriji kao katalizatori te zamijeniti one katalizatore čija svojstva ne zadovoljavaju načela zelene kemije [28]. Iterbijev(II) jodidid se zajedno sa samarij(II) jodididom ( $\text{SmI}_2$ , Kaganov reagens) koristi u organskoj sintezi kao redukcijsko sredstvo ili sredstvo za kopulaciju [43]. Iterbijem se dopiraju fosforescente tvari, optički materijali, keramički kondenzatori, uređaji za pohranu podataka i laseri velike snage podesivih valnih duljina [9, 28]. U opremi koja je spojena s fotoćelijama iterbij se može koristiti za pretvaranje svjetlosne energije u električnu energiju [9, 28]. Električna provodnost iterbija varira s promjenom tlaka. Na 16000 atm postaje poluvodič te njegova električna otpornost raste sve do 40000 atm. Kad tlak dosegne 40000 atm dolazi do obrata i iterbij postaje sve provodljiviji. Ovo svojstvo se koristi u mjeračima udarnog tlaka uslijed potresa i eksplozija [28].

Sve spojeve iterbija treba tretirati kao vrlo toksične. Uzrokuju iritaciju kože i očiju, a neki spojevi mogu biti i teratogeni [29]. Ispitivanja pokazuju da izlaganjem kroz duži period većim dozama iterbija ( $40 \text{ mg kg}^{-1}$ ) dolazi do nakupljanja iterbija u mozgu što utječe na raspodjelu kalcija i cinka te homeostazu željeza. Općenito, disfunkcija mozga izazvana dugom izloženošću lantanoidima može utjecati na učenje i pamćenje [26]. U pronađenoj



literaturi se navodi da se povišene koncentracije iterbija u tri ispitanika mogu pripisati dentalnim porculanskim mostovima [44].

### 2.1.13. Lutecij (Lu)

Lutecij je element rijetkih zemalja atomskog broja 70, njegova relativna atomska masa iznosi 174,97, točka tališta 1663°C, a vrelišta 3402°C. Lutecijev ion je bezbojan a oksid bijele boje [19, 20]. Njegova vjerojatna elektronska konfiguracija je  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$  a formira spojeve u kojima se nalazi u oksidacijskom stanju +3 [16, 17, 19].

Obzirom da lutecija nema mnogo, njegova visoka cijena je razlog zbog kojeg ima samo nekoliko komercijalnih primjena. Glavna upotreba lutecija je u obliku katalizatora za rafiniranje nafte [45]. Kao katalizator koristi se i u alkiliranju, hidrogenaciji te procesima polimerizacije. Lutecij ima veliku ulogu u dobivanju filma visoke kvalitete u procesima taloženja. Koristi se u taložnim procesima koji uključuju procese taloženja poluvodičkih materijala, emijsko taloženje pare (CVD) i fizičko taloženje pare (PVD). U optici se koristi za zaštitu od habanja, za dekorativne premaze i zaslone [46]. Izotop  $^{169}\text{Lu}$  se koristi za određivanje starosti meteorita [47]. Ako se izotop  $^{177}\text{Lu}$  izloži neutronske aktivaciji može se koristiti kao  $\beta$  emiter, koji se koristi u nuklearnoj medicini [48]. Lutecijev oksidortosilikat dopiran cerijem trenutno se preferira za korištenje u pozitronskoj emisijskoj termografiji [49]. Mala količina lutecija se dodaje kao u gadolinij-galij granat (GGG) koji se koristi u memorijskim uređajima [35].

Smatra se da lutecij ima blagu toksičnost i s njegovim spojevima treba rukovati oprezno [50]. Spojevi lutecija mogu biti škodljivi ako se inhaliraju, oralno konzumiraju ili apsorbiraju kroz kožu. Uzrokuje iritaciju kože i oči [22]. Netopive soli lutecija su netoksične [35].

## 2.2. Osnovne značajke platinske grupe metala (PGM)

U elemente platinske grupe metala ubrajamo šest elemenata prijelaznih metala, točnije tri elementa druge trijade - rutenij (Ru), rodij (Rh) i paladij (Pd); te tri elementa treće trijade-osmij (Os), iridij (Ir) i platina (Pt). Metali druge trijade nalaze se u petoj periodi, gustoća im je  $12 \text{ g cm}^{-3}$  i nazivaju se lakim plinskim metalima. Metali treće trijade nalaze se u šestoj periodi, gustoća im je otprilike  $22 \text{ g cm}^{-3}$  i nazivaju se teškim platinskim metalima. U prirodi su vrlo rijetki a često se javljaju zajedno. Zajednički naziv "platinski metali" dolazi zbog sličnosti njihovih kemijskih i fizikalnih svojstava. Svi su sivobijele boje izuzev osmija koji unatoč svojoj relativno velikoj inertnosti već na sobnoj temperaturi stvara plavi sloj osmij(IV) oksida. Dovoljno su rastezljivi i savitljivi da se mogu izvući u žice, valjati u lim i oblikovati. Otporni su na habanje i gubitak sjaja, imaju visoke točke tališta i vrelišta a s obzirom na njihov standardni redoks-potencijal neočekivano su inertni što se smatra posljedicom njihove visoke energije sublimacije i visokog ionizacijskog potencijala. Među njima iridij je posebno inertan, a relativna lakoća reagiranja s kisikom raste prema redosljed:  $\text{Os} < \text{Ru} < \text{Ir} < \text{Rh} < \text{Pd} < \text{Pt}$ . Inertni su i prema neoksidirajućim kiselinama dok oksidirajuće pokazuju mnogo više uspjeha. U vodenim otopinama gotovo ne postoje monoatomni kationi ovih metala. Izuzetak je tetraakvapaladij(II) ion i heksaakvarodij(II) ion. Kemijsko ponašanje elemenata platinske grupe metala najbližije je kod onih metala koji se nalaze u istoj skupini. Prema tome, kemijski su najbližiji Ru i Os koji se nalaze u osmoj skupini, zatim Rh i Ir koji se nalaze u devetoj skupini te Pd i Pt koji se nalaze u desetoj skupini. Energije ionizacije rastu kroz obje serije platinske grupe metala, što se tumači kao posljedica naboja jezgre. Vrijednost tališta se smanjuje kroz obje serije što se također tumači kao posljedica porasta naboja jezgre ali i smanjenja broja raspoloživih d-elektrona za metalnu uvezu. Elementi druge serije platinske grupe metala imaju višu točku tališta od elemenata prve serije platinskih metala [17, 51, 52].

### 2.2.1. Rutenij (Ru)

Rutenij je element prijelaznih metala pete periode i osme skupine. Element je platinske grupe metala atomskog broja 44, bijelo-sive je boje, njegova relativna atomska masa iznosi 101,07, točka tališta 2310 °C, a vrelišta 3900°C [53, 54]. Njegova elektronska konfiguracija je  $[\text{Kr}]4d^75s^1$  [55]. Najviši oksidacijski broj rutenija je +8, a najstabilnije spojeve formira u oksidacijskom stanju +4 [17].

Glavna primjena rutenija je u obliku legura s platinom i paladijem koje se koriste za izradu električnih kontakta otpornih na habanje [4]. Dodatkom male količine rutenija drugim metalima može se povećati njihova čvrstoća te otpornost na koroziju, pa se rutenij koristi i za izradu nekih drugih legura [56]. Legure rutenija imaju različite primjene, npr. u proizvodnji nastavka za naličje ili visokotemperaturnih legura koje se koriste za izradu turbinskih lopatica avionskih motora [56]. Rutenij se može uporabljivati za zaštitu podzemnih i podvodnih struktura, kao senzor za kisik, u elektrolitičkim ćelijama (u obliku kisikovih anoda), kao biološka boja (za bojenje polianionskih molekula), u solarnim ćelijama (jer apsorbira svjetlosne zrake) te u svjetlosnoj i elektronskoj mikroskopiji [4, 56]. Rutenij i njegovi spojevi pokazuju dobru katalitičku aktivnost [4]. Osim navedenih, rutenij ima i biomedicinske primjene što uključuje dijagnostiku i liječenje. Koristi se u određivanju kalcitonina u krvi, određivanju folata te za detekciju cikloproksina. Rutenijevi kompleksi imaju povoljan učinak u liječenju pretjerane proizvodnje dušikovih oksida, koriste se kao imunosupresivi, antibiotici, antimikrobni lijekovi, lijekovi za metastaze, u fotodinamičnoj terapiji te u radioterapiji [56].

Rutenij može biti kancerogen, bioakumulirati se u kostima te izazivati mrlje na koži [57]. Lako prelazi bilo koju stanicu i ima afinitet da se veže na DNA i mRNA [56]. Rutenijev tetroksid je hlapljiv, visokotoksičan i može izazvati eksplozije ako dođe u kontakt sa zapaljivim materijalom [58].

### 2.2.2. Rodij (Rh)

Rodij je element prijelaznih metala pete periode i devete skupine. Element je platinske grupe metala atomskog broja 45, bijelo-sive je boje, njegova relativna atomska masa iznosi 102,906, točka tališta 1960°C, a vrelišta 3730°C [53, 54]. Elektronska

konfiguracija rodija je  $[\text{Kr}]4d^85s^1$  [55]. Najstabilnije oksidacijsko stanje rodija je +3, ali uočena su oksidacijska stanja od 0 do +6 [17].

Povećanjem proizvodnje vozila, glavna primjena rodija postala je u proizvodnji automobilskih katalizatora u kojima štetne plinove pretvara u manje opasne plinove. Pretvara ugljikov monoksid, dušikove okside i ugljikovodike u ugljikov dioksid, vodu i plinoviti dušik [3]. Među ostalim elementima platinske grupe metala rodij pokazuje prednosti u redukciji dušikovih oksida [59]. Kao katalizator, koristi se i u drugim industrijskim procesima. To uključuje procese karboniliranja metanola za proizvodnju octene kiseline, zatim katalizu hidrosilana za proizvodnju određenih silikonskih guma te redukciju benzena u cikloheksan [3, 60]. U industriji nakita rodij ima nekoliko primjena. Procesom galvanizacije nanosi se na zlato ili platinu, dajući im bijelu reflektirajuću površinu [3]. Rodij je najviše korišten metalni premaz za nakitu. Na primjer koristi se kao prevlaka za srebro, da bi se spriječio gubitak boje izazvan reakcijom sa sumporovodikom iz zraka [61]. Rodij se koristi i kao detektor neutrona u nuklearnim reakcijama izgaranja za mjerenje razine neutronske tokove. U staklenoj industriji služi za proizvodnju stakla visoke čistoće i TFT-LCD zaslona (engl. *thin film transistor liquid crystal*) koji se koriste u računalima i televiziji. Legure rodija s platinom i paladijem koriste se u pećima, termoelementima, elektrodama svjećica električnih motora zrakoplova, laboratorijskim lončićima i čepovima za laboratorijsko posuđe [3].

Elementarni rodij se zbog svoje kemijske inertnosti smatra netoksičnim, a zbog slabe topljivosti, u organizmu se može apsorbirati samo u zanemarivoj mjeri. Nema puno podataka o toksičnosti rodijevih spojeva, ali uočeno je da  $\text{RhCl}_3$  kod zečeva i štakora uzrokuje komu i poremećaje dišnog sustava [62, 63]. Iako se rodij smatra bezopasnim postoje indikacije da kao i platina reagira s DNA i RNA. [63].

### 2.2.3. Paladij (Pd)

Paladij je element prijelaznih metala pete periode i desete skupine. Element je platinske grupe metala atomskog broja 46, bijelo-sive je boje, njegova relativna atomska masa iznosi 106,4 točka tališta  $1554^\circ\text{C}$ , a vrelišta  $3125^\circ\text{C}$  [54]. Elektronska konfiguracija paladija je  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$  [55]. Paladij obično formira spojeve u oksidacijskim stanjima 0, +1, +2 i +4, a +2 oksidacijsko stanje je najstabilnije [17].

Upotreba paladija je raznolika. Većina alija koristi se za proizvodnju katalitičkih pretvornika u automobilima koji štetne plinove (ugljkovodike, ugljikov monoksid i dušikov oksid) pretvaraju u manje opasne plinove (dušik, ugljikov dioksid i vodena para). Paladij se koristi kao katalizator u mnogim industrijskim procesima koji uključuju procese hidrogenacije, dehidrogenacije, oksidacije i reakcije hidrogenolize. U kombinaciji sa širokim spektrom liganada koristi se i kao katalizator za visoko selektivne kemijske reakcije. U električnim uređajima paladij ima važnu ulogu, te se koristi za proizvodnju višeslojnih keramičkih kondenzatora, otpornika debelog filma te za proizvodnju aktivnih komponenta kao što su diode, tranzistori, integrirani krugovi i poluvodičke memorije. Može se koristiti umjesto zlata za oblaganje elektronskih komponenta i konektora. Platinov(II) klorid koji se koristi za izradu fotografija u takozvanom postupku "platinopatija" zamijenjen je paladijev(II) kloridom. Paladij pronalazi i druge mnoge primjene uključujući izradu nakita, dentalnog pribora (npr. dentalni amalgami, zubne krunice), test traka za mjerenja šećera u krvi, operacijskih instrumenata, poprečnih flauta, ogledala u astronomskim instrumentima, oprugama i kotačima za ravnotežu u satovima, u lijekovima za rak itd. [3].

Neki paladijevi spojevi mogu izazvati iritaciju kože, no nema dovoljno podataka o učincima izloženosti paladiju i njegovim spojevima. U *in vitro* istraživanjima je uočeno da neki paladijevi spojevi stupaju u interakciju s DNA što može dovesti do konformacijskih promjena u njenoj strukturi. Svakodnevna oralna primjena paladija tijekom šest mjeseci kod štakora uzrokuje suzbijanje porasta tjelesne težine, skraćivanje protrombinskog vremena te smanjenje sadržaja uree i lipoproteina [3].

#### 2.2.4. Iridij (Ir)

Iridij je element prijelaznih metala šeste periode i devete skupine. Element je platinske grupe metala atomskog broja 77, bijelo-sive je boje, relativne atomske težine 192,905, točka tališta mu iznosi 2443°C, a vrelišta 4500°C [53, 54]. Njegova elektronska konfiguracija je  $[Xe]4f^{14}5d^76s^2$  [55]. Najviši oksidacijski broj iridija je +6, a najstabilnije spojeve formira u oksidacijskim stanjima +3 i +4 [17].

Većinu iridijevih primjena određuju njegova svojstva kao što su otpornost na koroziju, čvrstoća te visoka točka tališta [35]. Jedno od najvažnijeg područja primjene iridija i njegovih kompleksa je kataliza. Kompleksi u kojima je iridij u oksidacijskom stanju +3

pokazuju veliku katalitičku aktivnost za različite organske i anorganske kemijske reakcije. To su svestrani katalizatori koji se koriste kao homogeni katalizatori, nano-katalizatori i biokatalizatori. Iridij spada u katalizatore koji mogu uhvatiti sunčevu svjetlost i pretvoriti je u kemijsku energiju [5]. Iridij inače ima važnu ulogu i u elektrokemiji te električnim uređajima poput svjećica u motorima automobila [64]. Važan je agens za legiranje, a određeni dijelovi motora dugog vijeka trajanja izrađuju se upravo od njegovih legura, dok se legura iridij-titan zbog otpornosti na koroziju koristi u cijevima namijenjenim za podzemne vode [35]. Dodaje se i u slitine platine kako bi bile čvršće [65]. Koristi se za izradu posuda namijenjenih za se odvijanja kemijskih procesa koji zahtijevaju vrlo visoku temperaturu [66].

Vrlo malo se zna o toksičnosti iridijevih spojeva. Topive soli iridija poput halogenida mogu biti toksične. Većina iridijevih spojeva nije topljiva pa je otežana njihova apsorpcija u tijelu [67]. *In vitro* istraživanja pokazuju da izloženost iridiju u koncentraciji od 0,1 i 0,3 mM unutar 72 sata dovodi do značajnog porasta u apoptozi stanica. Pretpostavlja se da su toksični efekti iridija povezani s inhibicijom procesa sinteze DNA, odnosno s promjenama u staničnom ciklusu koje uključuju smanjeni udio stanica u G0/G1 fazi. *In vitro* istraživanja pokazuju i to da iridijeve soli mogu izazvati oksidacijski stres [3].

### 2.2.5. Platina (Pt)

Platina je element prijelaznih metala šeste periode i desete skupine. Element je platinske grupe metala atomskog broja 78, bijelo-sive je boje, njena relativna atomska masa iznosi 195, tališta 1769°C, a vrelišta 3825°C [53, 54]. Elektronska konfiguracija platine je  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$  [55]. Najviši oksidacijski broj platine je +6, a najstabilnije spojeve formira u oksidacijskom stanju +2 i +4 [17].

Platina ima raznoliku primjenu zahvaljujući njenim svojstvima, koja uključuju otpornost na koroziju, habanje i tamnjenje, te termo- i električnu- stabilnost. Glavnina platine se koristi za proizvodnju automobilskih katalizatorskih pretvornika u kojima omogućuje potpuno sagorijevanje ugljikovodika pretvarajući ih u ugljikov dioksid i vodu [3]. Platina se koristi kao katalizator u kemijskim reakcijama još od 1800-tih godina kada se počela koristiti za paljenje vodika. Danas se platina koristi kao katalizator u reakcijama hidrogenacije, dehidrogenacije i izomerizacije [3]. Kao katalizator koristi se i u naftnoj industriji i to u

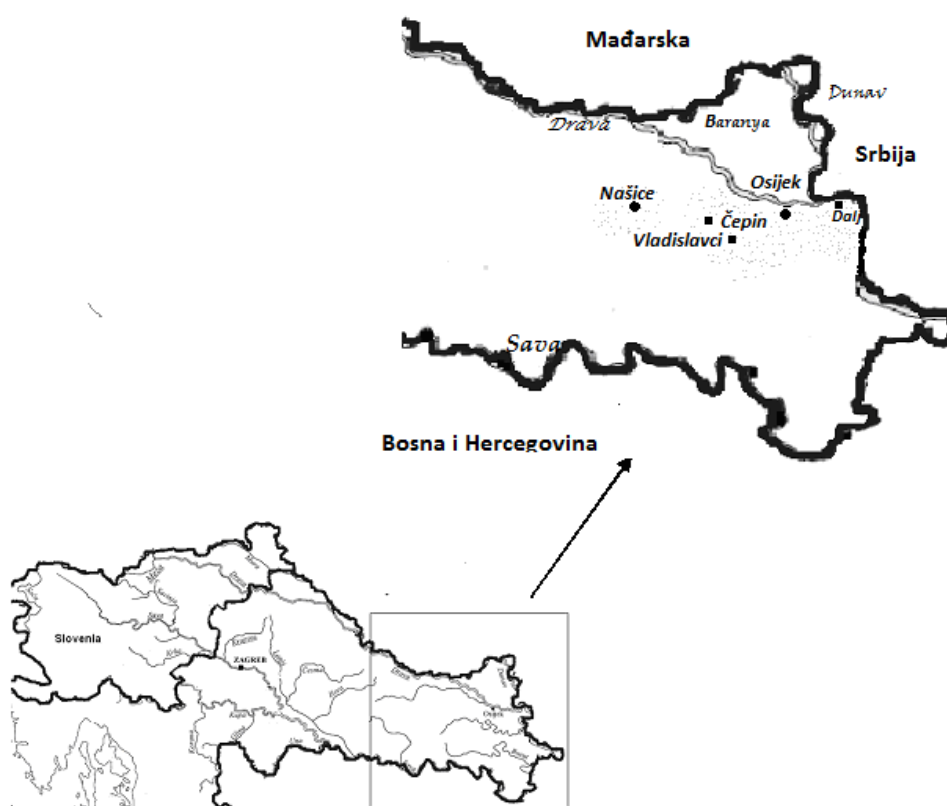
nekoliko odvojenih procesa, a posebice je važna za katalitičku pretvorbu nafte iz primarnog benzina u visokooktanski benzin. Legure platine koristile su se u dentalnoj industriji za izradu zubnih kruna, zubnih mostova i ostale dentalne opreme, ali su zamijenjene jeftinijim materijalima koji imaju bolja mehanička svojstva [3]. Zbog inertnosti i sjaja platine, njena najpoznatija današnja primjena je u izradi nakita. Vrlo je rijedak metal pa često predstavlja statusni simbol i koristi se u izradi skupocjenih satova ograničenih izdanja. Ostale primjene platine uključuju medicinske instrumente, električne uređaje te laboratorijsku opremu [3].

Kraće izlaganje solima platine može uzrokovati iritaciju očiju, nosa i grla, a duže izlaganje može uzrokovati alergije na koži i u respiratornom sustavu. Kompleks platine koji se koristio kao lijek (Cisplatin) može izazvati nepovratno oštećenje bubrega i gluhoću [68].

### 3. PRIKUPLJANJE, OBRADA I ANALIZA UZORAKA

Uzorci su prikupljeni na području dva grada (Osijek i Našice) i tri naselja (Čepin, Vladislavci i Dalj). Ova područja pripadaju Osječko-baranjskoj županiji koja uz južni dio Baranje i zapadni Srijem čini integralni dio i stočne Hrvatske, označenoj na slici 2.

Uzorci su se prikupljali u sklopu projekta „Istraživanje dugotrajnih posljedica rata na zdravlje populacije“.



Slika 2. Karta područja u kojima su prikupljeni uzorci.



### 3.1. Prikupljanje uzoraka

Uzorkovanje vode: Za uzorkovanje su korištene polietilenske bočice od 250 ml. Pripremile su se prethodnim namakanjem u trajanju od 24 sata u 10%-tnoj  $\text{HNO}_3$  (pri sobnoj temperaturi). Uzorcima je dodano 10 mL/L koncentrirane otopine  $\text{HNO}_3$  (65%), nakon čega su skladišteni u laboratoriju na  $-300^\circ\text{C}$ . Prije same analize odmrzavani su na sobnoj temperaturi kroz 24 sata nakon čega su bez dodatne obrade analizirani na ICP-MS-u.

Uzorkovanje tla: Uzorkovanje se vršilo sondom kojom se nakon uklanjanja gornjeg sloja (tla i trave) uzeo uzorak s dubine od 5-50 cm. Uzorci su u laboratoriju očišćeni od primjesa i skeleta, osušeni na temperaturi do  $40^\circ\text{C}$ , usitnjeni mlinom za tlo i prosijani kroz sito promjera 2 mm. Da bi se utvrdila koncentracija metala, uzorci tla razoreni su u zlatotopki, nakon čega su analizirani na ICP-MS-u.

Uzorkovanje maslačka: uzorci maslačka prikupljeni su na istim mjestima na kojima su prikupljeni i uzorci zemlje. Za analizu je u kivetu odvagano 1g uzorka te prelijevano s 9 mL  $\text{HNO}_3$  i 3 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ . U tako pripremljenim uzorcima maslačka izmjerene su koncentracije metala na ICP-MS-u.

Uzorkovanje urina: ispitanici su dali prvi jutarnji uzorak urina, koristeći polietilenske bočice za urin od 100 mL.

Uzorkovanje krvi: ispitanicima je izvađena jedna epruveta pune krvi, centrifugiranjem dobiven je serum nakon čega je supernatant odliven, a uzorci su prebačeni u krioeprove. Za potrebe analize uzoraka krvi i urina korišteno je posuđe koje je prethodno oprano i namakano sedam dana u 10%-tnoj  $\text{HNO}_3$ , a zatim isprano deioniziranom vodom. Uzorci urina i krvi su skladišteni na  $-30^\circ\text{C}$  do trenutka analize. Prije analize na ICP-MS-u, uzorci su odmrznuti te im je dodana 1%-tna  $\text{HNO}_3$  (10 mL po 0,5 mL uzorka).

### 3.2. Korištena aparatura i reagensi u analizama uzoraka

#### Korištena aparatura:

- analitička vaga EP 214, O'Haus, New Jersey, 2005.
- mikrovalna pećnica za spaljivanje uzoraka Ethos D Microwave Labstation, Milestone, Brøndby, 1996.
- automatski uzorkivač- autosampler AS 93 plus, Perkin Elmer, 2008.

- maseni spektrometar s induktivno spregnutom plazmom ICP-MS ELAN DRC Perkin Elmer SCIEX, 2008.

#### Korišteni reagensi:

- aceton *pro analysi*, Kemika d.d. Zagreb
- deionizirana voda, 27 M $\Omega$ , Milli-Q System, Millipore, USA
- 65%-tna dušična kiselina (HNO<sub>3</sub>), Ultraapur, Merck KGaA, Darmstadt; Njemačka

### 3.4. Anketni upitnik

Svaki ispitanik je ispunio anketu od 14 pitanja. Anketa je davala informacije o osnovnim demografskim podacima ispitanika, prethodnim bolestima, mogućim izloženostima istraživanih elemenata (uključujući i profesionalnu izloženost istraživanim elementima i sudjelovanje u ratu) te navikama ispitanika.

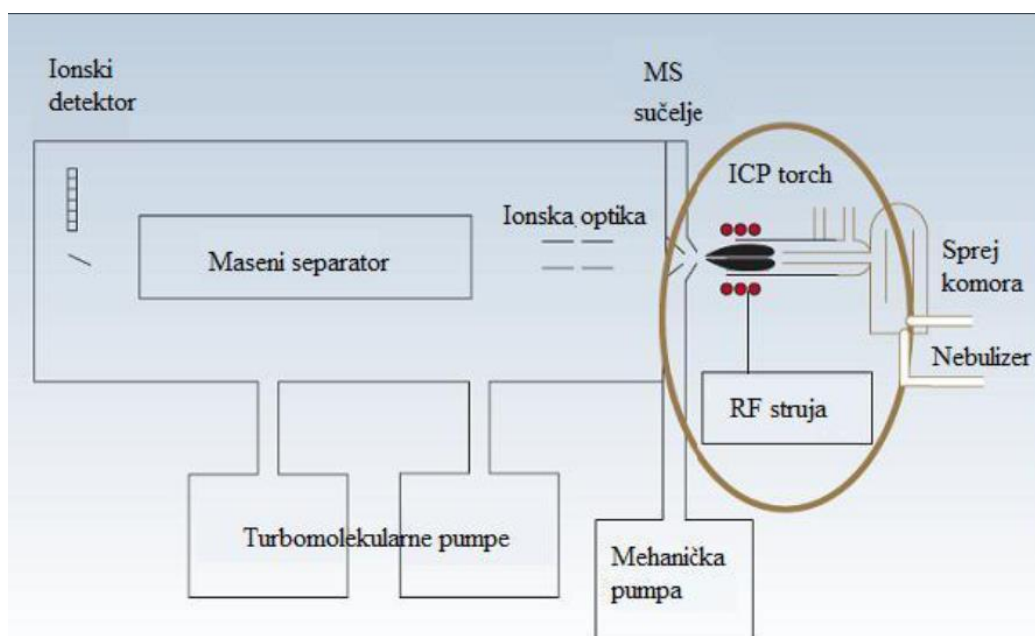
### 3.4. Analiza uzoraka

Kao što je već navedeno, svi uzorci su analizirani metodom masene spektrometrije induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS, ELAN DRC-e, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). Kalibracija instrumenta vršila se nakon svakog 12.-og uzorka, vanjskim standardom ("71-Element Group Multi Element Standard Solution", Inorganic Ventures, USA), uz primjenu internih standarda s elementima Y, In, Tb i Bi (Inorganic Ventures, USA).

Princip metode: ICP-MS (engl. *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*), analitička metoda za određivanje koncentracije metala, kombinira visokotemperaturni ICP izvor (izvor induktivno spregnute plazme) s masenim spektrometrom. ICP je ionizacijski izvor koji služi za prevođenje atoma metala u ione, dok maseni spektrometar služi za detekciju nastalih iona. Najčešće korišteni plin za plazmu je argon pri temperaturi od 6000 do 10000K. Uzorak (obično u tekućem stanju) se uvodi u pneumatski raspršivač koji ga pretvara u aerosol. Aerosol zatim prolazi kroz baklju na različitim temperaturama gdje prolazi procese desolvatacije, isparavanja, atomizacije i tek na kraju ionizacije. Nastali ioni odlaze u maseni spektrometar gdje se razdvajaju prema omjeru mase i naboja. Većina ICP-

MS uređaja kao maseni spektrometar koristi kvadrupolni analizator mase. Takav analizator se sastoji od četiri valjkaste paralelne elektrode kroz koje se propuštaju elektroni. Elektrode su spojene na izvor izmjenične struje, a mijenjanjem frekvencije napona na elektrodama vrši se pretraživanje tako da samo određeni ioni mogu proći kroz analizator [69]. Shematski prikaz ICP-MS uređaja prikazan je na slici 3.

ICP-MS metoda analize je odabrana za analizu uzoraka u projektu „Istraživanje dugotrajnih posljedica rata na zdravlje populacije“ jer omogućuje istovremeno mjerenje velikog broja metala u samo nekoliko minuta te ima niske granice detekcije. Osim navedenih prednosti, ova metoda daje informacije o izotopima a dobiveni spektar je relativno jednostavan.



### 3.5. Statistička obrada podataka

Kako bi se uspješno analizirao velik broj podataka, uz standardnu opisnu statistiku korištena je i multivarijatna metoda: analiza glavnih komponentata (engl. *Principal Component Analysis*, PCA). Multivarijatne metode analize podataka omogućuju istovremeno promatranje svih varijabli i pronalaženje međusobnih korelacija. Tako omogućuju ekstrakciju relevantnih podataka, njihovu predobradu kao i pronalaženje pravilnosti unutar skupa podataka. Na temelju tako obrađenih podataka moguće je donositi zaključke koji se mogu iskoristiti u svrhu predviđanja, raspoznavanja uzoraka, njihove klasifikacije, sažimanja podataka, objedinjenja opažanja itd. U ovome radu korišteni su neparametrijski testovi i metoda analize glavnih komponentata. Više o ovim metodama moguće je saznati iz brojne literature [71, 72]. Korišten je program Statistica 13.3.

## 4. REZULTATI

### 4.1. Osnovna statistika

U tablicama 1. do 7. prikazani su rezultati osnovne statistike. Budući da većina analiziranih varijabli (koncentracije elemenata) ne slijedi normalnu raspodjelu, razlika među istraživanim lokacijama istraživana je neparametrijskim testovima, a u tablicama su osim medijana prikazane vrijednosti dvadeset petog i sedamdeset petog percentila.

Tablica 1. Medijani i percentili koncentracija 18 elemenata u uzorcima vode na pet lokacija ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

<b>Element</b>	<b>Vladislavci M* (25%-75%)**</b>	<b>Dalj M* (25%-75%)**</b>	<b>Čepin M* (25%-75%)**</b>	<b>Našice M* (25%-75%)**</b>	<b>Osijek M* (25%-75%)**</b>	<b>Lit. vrijednost</b>
<b>La</b>	0,0178 (0,012- 0,025)	0,016 (0,011- 0,036)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,001)	0,000 (0,000- 0,000)	0,017- 0,064 [12]
<b>Ce</b>	0,016 (0,011- 0,031)	0,023 (0,012- 0,051)	0,000 (0,000- 0,003)	0,000 (0,000- 0,000)	0,005 (0,002- 0,025)	0,018- 0,084 [12]
<b>Pr</b>	0,002 (0,000- 0,003)	0,003 (0,001- 0,010)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,001 (0,000- 0,003)	0,003- 0,028 [12]
<b>Nd</b>	0,008 (0,007- 0,017)	0,010 (0,006- 0,037)	0,001 (0,0005- 0,002)	0,000 (0,000- 0,000)	0,002 (0,001- 0,005)	0,011- 0,049 [12]
<b>Sm</b>	0,012 (0,003- 0,020)	0,017 (0,006- 0,031)	0,000 (0,000- 0,001)	0,000 (0,000- 0,000)	0,001 (0,000- 0,002)	0,003- 0,014 [12]
<b>Eu</b>	0,009 (0,006- 0,012)	0,018 (0,010- 0,022)	0,015 (0,013- 0,0175)	0,003 (0,002- 0,003)	0,011 (0,007- 0,012)	0,008- 0,046 [12]
<b>Gd</b>	0,002 (0,001- 0,005)	0,004 (0,003- 0,009)	0,000 (0,000- 0,000500)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,001)	0,002- 0,010 [12]
<b>Dy</b>	0,002 (0,001- 0,004)	0,003 (0,001- 0,012)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,002- 0,016 [12]

<b>Ho</b>	0,000 (0,000- 0,001)	0,001 (0,000- 0,003)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	<0,001- 0,002 <sup>[12]</sup>
<b>Er</b>	0,002 (0,000- 0,003)	0,002 (0,000- 0,007)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,001- 0,007 <sup>[12]</sup>
<b>Tm</b>	0,000 (0,000- 0,001)	0,000 (0,000- 0,002)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000- 0,001 <sup>[12]</sup>
<b>Yb</b>	0,002 (0,000- 0,004)	0,002 (0,000- 0,014)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000 - 0,000)	0,000- 0,001 <sup>[12]</sup>
<b>Lu</b>	0,001 (0,000- 0,003)	0,001 (0,000- 0,005)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	<0,001 - 0,003 <sup>[12]</sup>
<b>Ru</b>	0,001 (0,000- 0,010)	0,002 (0,000- 0,006)	0,000 (0,000- 0,001)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,001)	*****
<b>Rh</b>	0,005 (0,000- 0,008)	0,009 (0,000- 0,023)	0,006 (0,006- 0,007)	0,000 (0,000- 0,000)	0,008 (0,005- 0,009)	0,001- 0,98 <sup>[73]</sup>
<b>Pd</b>	0,078 (0,007- 0,150)	0,094 (0,006- 0,202)	0,003 (0,001- 0,005)	0,000 (0,000- 0,000)	0,001 (0,000- 0,004)	0,003- 0,019 <sup>[6]</sup>
<b>Ir</b>	0,000 (0,000- 0,008)	0,000 (0,000- 0,005)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	*****
<b>Pt</b>	0,000 (0,000- 0,003)	0,001 (0,000- 0,003)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,004- 0,012 <sup>[6]</sup>

M\*-Medijan; (25%-75%)\*- interkvartilni raspon

\*\*\*\*\* - literaturne vrijednosti nisu pronađene

Tablica 2. Vrijednosti koncentracija 18 elemenata u uzorcima tla na poljoprivrednim područjima (mg kg<sup>-1</sup>).

Element	Vladislavci	Dalj	Čepin	Našice	Osijek	Lit. vrijednost
<b>La</b>	-	-	-	-	-	27- 52 <sup>[10]</sup>
<b>Ce</b>	36,094	27,820	30,462	33,927	34,796	55- 128 <sup>[10]</sup>
<b>Pr</b>	4,243	3,248	3,353	3,735	3,989	6,5- 12 <sup>[10]</sup>
<b>Nd</b>	16,085	12,390	12,910	14,135	15,270	24- 45 <sup>[10]</sup>
<b>Sm</b>	3,102	2,474	2,544	2,821	2,982	5,0- 8,9 <sup>[10]</sup>
<b>Eu</b>	0,580	0,483	0,512	0,536	0,599	1,0- 1,8 <sup>[10]</sup>
<b>Gd</b>	3,012	2,441	2,603	2,815	3,031	4,8- 8,5 <sup>[10]</sup>
<b>Dy</b>	1,751	1,491	1,613	1,702	1,827	3,8- 7,0 <sup>[10]</sup>
<b>Ho</b>	0,288	0,255	0,274	0,288	0,313	0,8- 1,4 <sup>[10]</sup>
<b>Er</b>	0,735	0,647	0,698	0,763	0,782	2,3- 4,2 <sup>[10]</sup>
<b>Tm</b>	0,097	0,0867	0,094	0,101	0,106	0,3- 0,6 <sup>[10]</sup>
<b>Yb</b>	0,614	0,5407	0,605	0,612	0,681	2,1- 4,0 <sup>[10]</sup>
<b>Lu</b>	0,085	0,07697	0,085	0,090	0,096	0,3- 0,6 <sup>[10]</sup>
<b>Ru</b>	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	*****
<b>Rh</b>	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,011- 0,050 <sup>[6]</sup>
<b>Pd</b>	0,030	0,017	0,031	0,017	0,035	0,004-0,124 <sup>[6]</sup>
<b>Ir</b>	-	-	-	-	-	*****
<b>Pt</b>	-	-	-	-	-	0,005-0,261 <sup>[6]</sup>

\*\*\*\*\* - literaturne vrijednosti nisu pronađene

Tablica 3. Vrijednosti koncentracija 18 elemenata u uzorcima tla uz prometnice (mg kg<sup>-1</sup>).

Element	Vladislavci	Dalj	Čepin	Našice	Osijek	Lit. vrijednost
<b>La</b>	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	27- 52 <sup>[10]</sup>
<b>Ce</b>	17,595	24,839	27,244	35,178	23,250	55- 128 <sup>[10]</sup>
<b>Pr</b>	2,020	2,800	3,199	3,721	2,550	6,5- 12 <sup>[10]</sup>
<b>Nd</b>	7,931	10,828	12,326	14,427	9,859	24- 45 <sup>[10]</sup>
<b>Sm</b>	1,584	2,166	2,355	2,933	1,975	5,0- 8,9 <sup>[10]</sup>
<b>Eu</b>	0,322	0,423	0,4596	0,556	0,391	1,0- 1,8 <sup>[10]</sup>
<b>Gd</b>	1,671	2,184	2,369	2,847	1,980	4,8- 8,5 <sup>[10]</sup>
<b>Dy</b>	1,104	1,366	1,390	1,776	1,242	3,8- 7,0 <sup>[10]</sup>
<b>Ho</b>	0,198	0,239	0,235	0,208	0,219	0,8- 1,4 <sup>[10]</sup>
<b>Er</b>	0,5103	0,622	0,598	0,823	0,557	2,3- 4,2 <sup>[10]</sup>
<b>Tm</b>	0,068	0,083	0,079	0,113	0,075	0,3- 0,6 <sup>[10]</sup>
<b>Yb</b>	0,442	0,531	0,512	0,718	0,468	2,1- 4,0 <sup>[10]</sup>
<b>Lu</b>	0,063	0,074	0,071	0,101	0,068	0,3- 0,6 <sup>[10]</sup>
<b>Ru</b>	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	*****
<b>Rh</b>	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,011-0,050 <sup>[6]</sup>
<b>Pd</b>	0,027	0,012	0,015	0,017	0,020	0,004-0,124 <sup>[6]</sup>
<b>Ir</b>	-	-	-	-	-	*****
<b>Pt</b>	-	-	-	-	-	0,005-0,261 <sup>[6]</sup>

\*\*\*\*\* - literaturne vrijednosti nisu pronađene



Tablica 4. Vrijednosti koncentracija 18 elemenata u uzorcima maslačka prikupljenih na poljoprivrednim područjima ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ).

Element	Vladislavci	Dalj	Čepin	Našice	Osijek	Lit. vrijednost
La	35,233	1257,839	2724,390	739,905	87,642	0,4- 450 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Ce	73,948	3136,553	6809,768	1755,162	186,621	2- 5850 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Pr	8,571	426,767	920,670	238,177	22,201	1- 1880 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Nd	34,238	1992,422	4156,082	1081,488	84,867	10-46800 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Sm	7,078	630,663	1347,909	340,627	16,674	0,2- 80 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Eu	1,741	170,490	367,153	101,423	4,127	0,04- 40 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Gd	7,463	1788,839	3757,197	931,814	17,552	2- 110 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Dy	4,342	133,502	270,243	69,403	10,934	8,5- 10 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Ho	0,769	10,654	22,731	0,0200	1,945	0,06- 40 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Er	1,854	18,591	38,030	9,305	5,123	0,5- 9790 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Tm	0,020	0,020	3,523	0,020	0,712	0,2- 80 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Yb	1,447	7,768	18,412	4,174	4,459	0,08- 80 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Lu	0,020	0,020	0,020	0,020	0,664	0,01- 80 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
Ru	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,5- 0,9 <sup>[7]</sup>
Rh	0,020	7936,500	7649,527	12360,130	0,0200	2- 7 <sup>[7]</sup>
Pd	0,020	0,020	2031,106	6180,065	0,020	0,9- 400 <sup>[11]</sup> <sup>[7]</sup>
Ir	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,02- 0,4 <sup>[7]</sup>
Pt	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	6,4- 30 <sup>[7]</sup>

\*\*\*\*\* - literaturne vrijednosti nisu pronađene

Tablica 5. Vrijednosti koncentracija 18 elemenata u uzorcima maslačka prikupljenih uz prometnice ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ).

Element	Vladislavci	Dalj	Čepin	Našice	Osijek	Lit. vrijednost
<b>La</b>	123,645	57,719	34,861	94,201	144,808	0,4- 450 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Ce</b>	266,330	118,756	70,439	201,548	314,236	2- 5850 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Pr</b>	30,213	14,059	8,285	23,022	35,645	1- 1880 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Nd</b>	118,219	54,428	31,685	88,452	138,683	10-46800 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Sm</b>	24,422	10,222	6,159	17,150	27,952	0,2- 80 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Eu</b>	4,935	2,236	0,996	3,956	5,683	0,04- 40 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Gd</b>	24,147	10,207	6,737	19,582	28,883	2- 110 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Dy</b>	14,175	5,760	3,963	12,850	18,986	8,5- 10 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Ho</b>	2,451	0,970	0,393	2,334	3,258	0,06- 40 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Er</b>	6,075	2,332	0,950	6,290	8,844	0,5- 9790 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Tm</b>	0,617	0,020	0,020	0,860	1,200	0,2- 80 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Yb</b>	5,030	1,903	0,787	5,504	7,349	0,08- 80 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Lu</b>	0,514	0,020	0,020	0,762	1,102	0,01- 80 <sup>[74]</sup> <sup>[11]</sup>
<b>Ru</b>	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,5- 0,9 <sup>[7]</sup>
<b>Rh</b>	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	2- 7 <sup>[7]</sup>
<b>Pd</b>	0,020	0,020	34,861	2,457	2,180	0,9- 400 <sup>[11]</sup> <sup>[7]</sup>
<b>Ir</b>	0,020	0,020	70,439	0,020	0,020	0,02- 0,4 <sup>[7]</sup>
<b>Pt</b>	0,020	0,020	8,285	0,020	0,020	6,4- 30 <sup>[7]</sup>

Tablica 6. Medijani i percentile koncentracija 18 elemenata u uzorcima urina stanovnika s pet lokacija ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Element	Vladislavci M* (25%-75%)**	Dalj M* (25%-75%)**	Čepin M* (25%-75%)**	Našice M* (25%-75%)**	Osijek M* (25%-75%)**	Lit. vrijednost
<b>La</b>	0,000 (0,000- 0,175)	0,000 (0,000- 0,136)	0,000 (0,000- 0,257)	0,000 (0,000- 0,207)	0,042 (0,000- 0,329)	<0,002- 1,505 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Ce</b>	0,000 (0,000- 0,025)	0,000 (0,000- 0,035)	0,000 (0,000- 0,349)	0,000 (0,000- 0,168)	0,064 (0,000- 0,437)	0,005- 1,922 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Pr</b>	0,000 (0,000- 0,023)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,024)	<0,0004- 0,030 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Nd</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,021)	0,000 (0,000- 0,042)	0,000 (0,000- 0,042)	0,000 (0,000- 0,071)	0,0016- 0,153 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Sm</b>	0,00 (0,000- 0,0000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	<0,0005- 0,054 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Eu</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	<0,0005- 0,019 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Gd</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,028)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,027)	<0,0006- 0,028 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Dy</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	<0,0005- 0,02 <sup>[75]</sup> <sup>[76]</sup>
<b>Ho</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,0003- 0,171 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Er</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	<0,0002- 0,013 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Tm</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,0000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	<0,0002- 0,013 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Yb</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	<0,0006- 0,016 <sup>[75]</sup> [76]
<b>Lu</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,0001)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,0006- 0,012 <sup>[75]</sup> [76]

<b>Ru</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,0000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	<0,002- <0,006 [75]
<b>Rh</b>	0,000 (0,000- 0,028)	0,000 (0,000- 0,025)	0,000 (0,000- 0,042)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,0007- <0,010 [75]
<b>Pd</b>	0,000 (0,000- 0,007)	0,000 (0,000- 0,006)	0,012 (0,000- 0,066)	0,003 (0,000- 0,035)	0,015 (0,000- 0,061)	0,012- <0,040 [75]
<b>Ir</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,00004- 0,0021 [75]
<b>Pt</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,036)	<0,0005- <0,0016 [75]

M\*-Medijan; (25%-75%)\*- interkvartilni raspon

Tablica 7. Vrijednosti koncentracija 18 elemenata u uzorcima seruma stanovnika pet lokacija ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

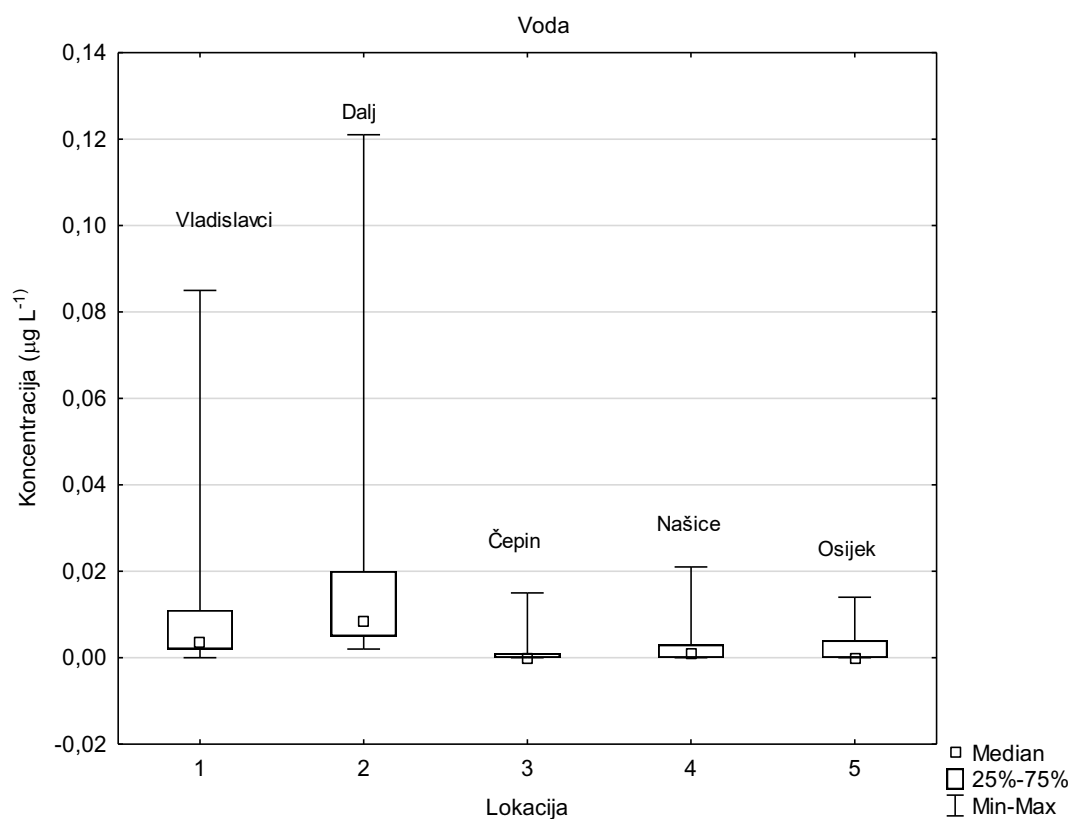
<b>Element</b>	<b>Vladislavci</b> <b>M*</b> (25%-75%)**	<b>Dalj</b> <b>M*</b> (25%-75%)**	<b>Čepin</b> <b>M*</b> (25%-75%)**	<b>Našice</b> <b>M*</b> (25%-75%)**	<b>Osijek</b> <b>M*</b> (25%-75%)**	<b>Lit.</b> <b>vrijednost</b>
<b>La</b>	0,000 (0,000- 0,021)	0,000 (0,000- 0,000)	0,042 (0,000- 0,126)	0,042 (0,000- 0,168)	0,115 (0,000- 0,275)	0,002- 0,360 [77] [78]
<b>Ce</b>	0,000 (0,000- 0,049)	0,038500 (0,000000- 0,430000)	0,000 (0,000- 0,357000)	0,042 (0,000- 0,189)	0,207 (0,000- 0,393)	0,013- 0,600 [77] [78]
<b>Pr</b>	0,000 (0,000- 0,010)	0,011 (0,000- 0,144)	0,000 (0,000- 0,042)	0,000 (0,000- 0,0420)	0,000 (0,000- 0,054)	0,0022- 0,0400 [77] [78]
<b>Nd</b>	0,000 (0,000- 0,045)	0,000 (0,000- 0,189)	0,062 (0,000- 0,105)	0,000 (0,000- 0,197000)	0,077 (0,000- 0,163)	0,005- 0,300 [77] [78]
<b>Sm</b>	0,000 (0,000- 0,010000)	0,000 (0,000- 0,064)	0,000 (0,000- 0,045)	0,000 (0,000- 0,042)	0,038 (0,000- 0,075)	0,0005- 0,045 [77] [78]
<b>Eu</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,050)	0,000 (0,000- 0,029)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,030)	0,0005- 0,035 [77] [78]

<b>Gd</b>	0,000 (0,000- 0,011)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,042)	0,000 (0,000- 0,0680)	0,000 (0,000- 0,071)	0,0006- 0,051 <sup>[77]</sup> [78]
<b>Dy</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,042)	0,0000 (0,000- 0,042)	0,000 (0,000- 0,084)	0,033 (0,000- 0,051)	0,0007- 0,038 <sup>[77]</sup> [78]
<b>Ho</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,032)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,0004 - 0,033 <sup>[77]</sup> [78]
<b>Er</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,028)	0,000 (0,000- 0,042)	0,000 (0,000- 0,023)	0,0004- 0,120 <sup>[77]</sup> [78]
<b>Tm</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,0002- 0,032 <sup>[77]</sup> [78]
<b>Yb</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,011)	0,0006- 0,001 <sup>[77]</sup> [78]
<b>Lu</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,0009- 0,001 <sup>[77]</sup> [78]
<b>Ru</b>	0,000 (0,000- 0,108)	0,000 (0,000- 0,084)	0,063 (0,000- 0,140)	0,042 (0,000- 0,114)	0,068 (0,000- 0,119)	<0,002- 0,010 <sup>[79]</sup>
<b>Rh</b>	0,000 (0,000- 0,089)	0,039 (0,000- 0,357)	0,105 (0,000- 0,315)	0,041 (0,000- 0,105)	0,021 (0,000- 0,080)	<0,0007- <0,010 <sup>[77]</sup> [79]
<b>Pd</b>	0,024 (0,003- 0,068)	0,005 (0,002- 0,011)	0,012 (0,005- 0,107)	0,066 (0,025- 0,094)	0,0508 (0,025- 0,088)	0,00 - <0,030 <sup>[79]</sup> [77]
<b>Ir</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,00016- 0,0009 <sup>[79]</sup> [77]
<b>Pt</b>	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,082)	0,000 (0,000- 0,000)	0,000 (0,000- 0,069)	<0,0005- 0,016 <sup>[77]</sup> [79]

M\*-Medijan; (25%-75%)\*- interkvartilni raspon

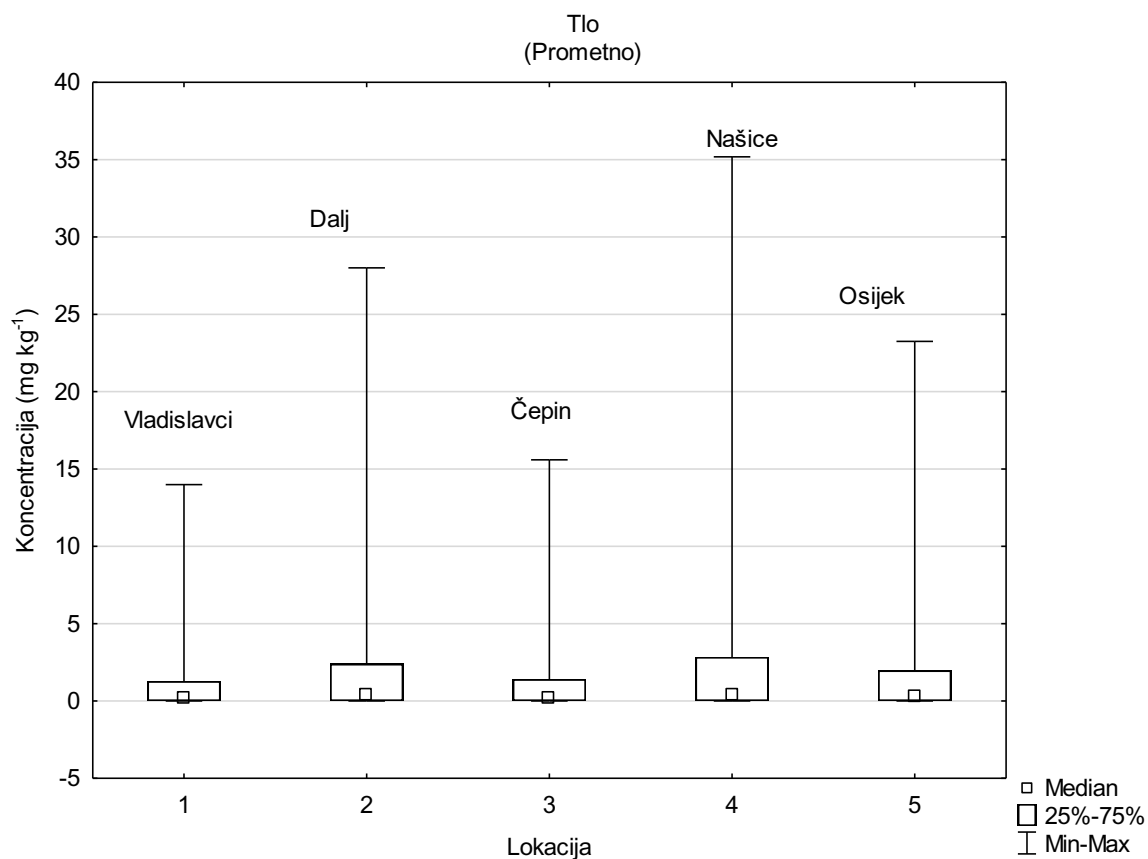
## 4.2. Kruskal –Wallis test

Na podatke koncentracija svih analiziranih elemenata u vodi primijenjen je Kruskal-Wallis test. Postoje statistički značajne razlike u koncentracijama elemenata između Vladislavaca i Čepina ( $p=0,018$ ). Zabilježene su statistički značajne razlike između Dalja i Čepina ( $p=0,000019$ ), Dalja i Našica ( $p=0,0039$ ) kao i između Dalja i Osijeka ( $p=0,0005$ ). Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa prikazan je na slici 4.

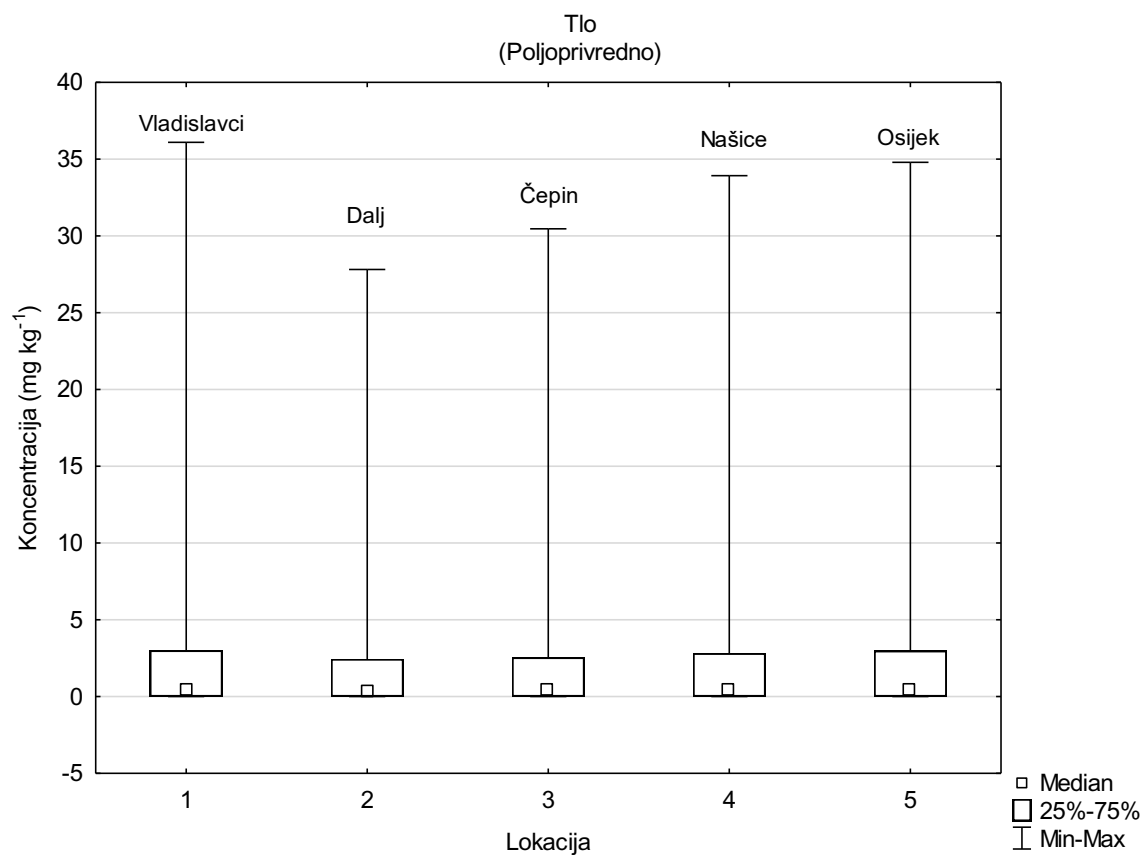


Slika 4. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa za uzorke vode prikupljene na 5 lokacija ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Na podatke koncentracija svih analiziranih elemenata u tlu primijenjen je Kruskal-Wallis test. Nisu pronađene statistički značajne razlike između pet promatranih lokacija niti u slučaju kada su podaci uzeti zajedno, a niti u slučaju kada su odvojeno računane poljoprivredne lokacije i one uz prometnice. Grafički prikazi rezultata Kruskal-Wallis testa prikazani su na slikama 5 i 6.



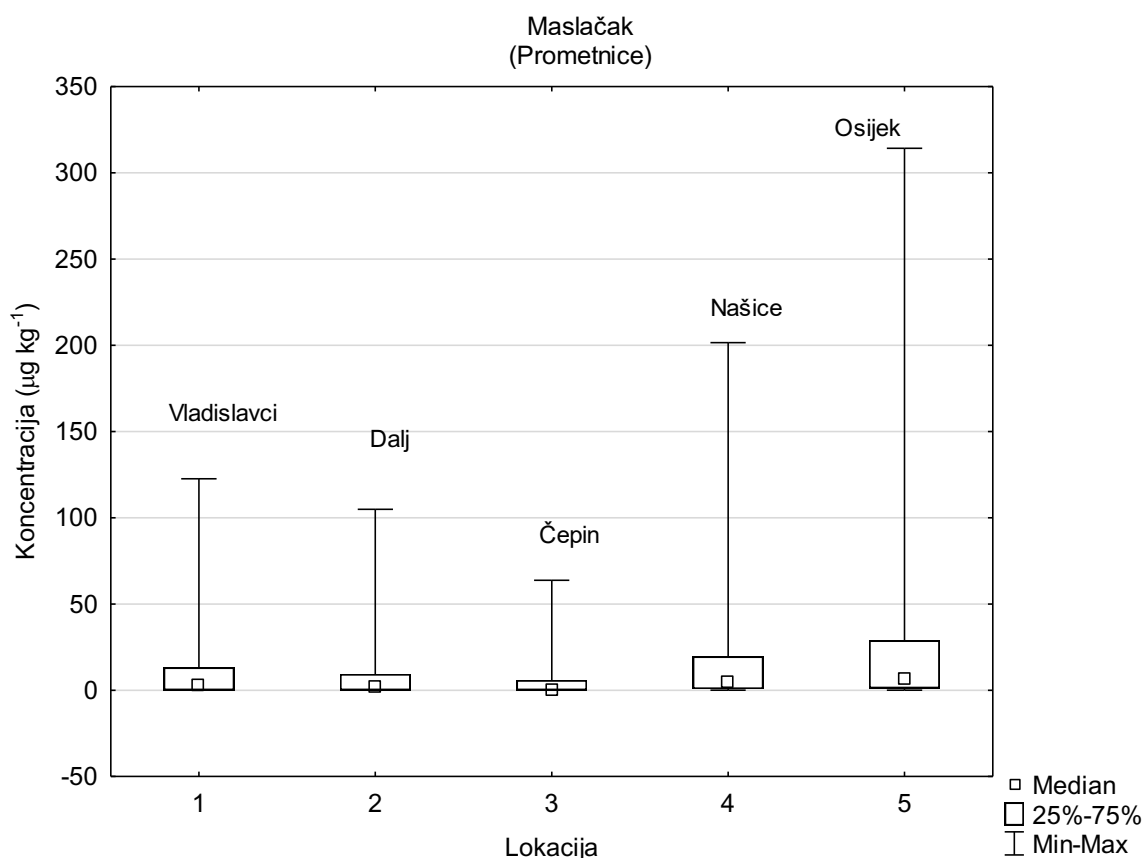
Slika 5. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa za uzorke tla prikupljenih na 5 lokacija uz prometnice (mg kg<sup>-1</sup>).



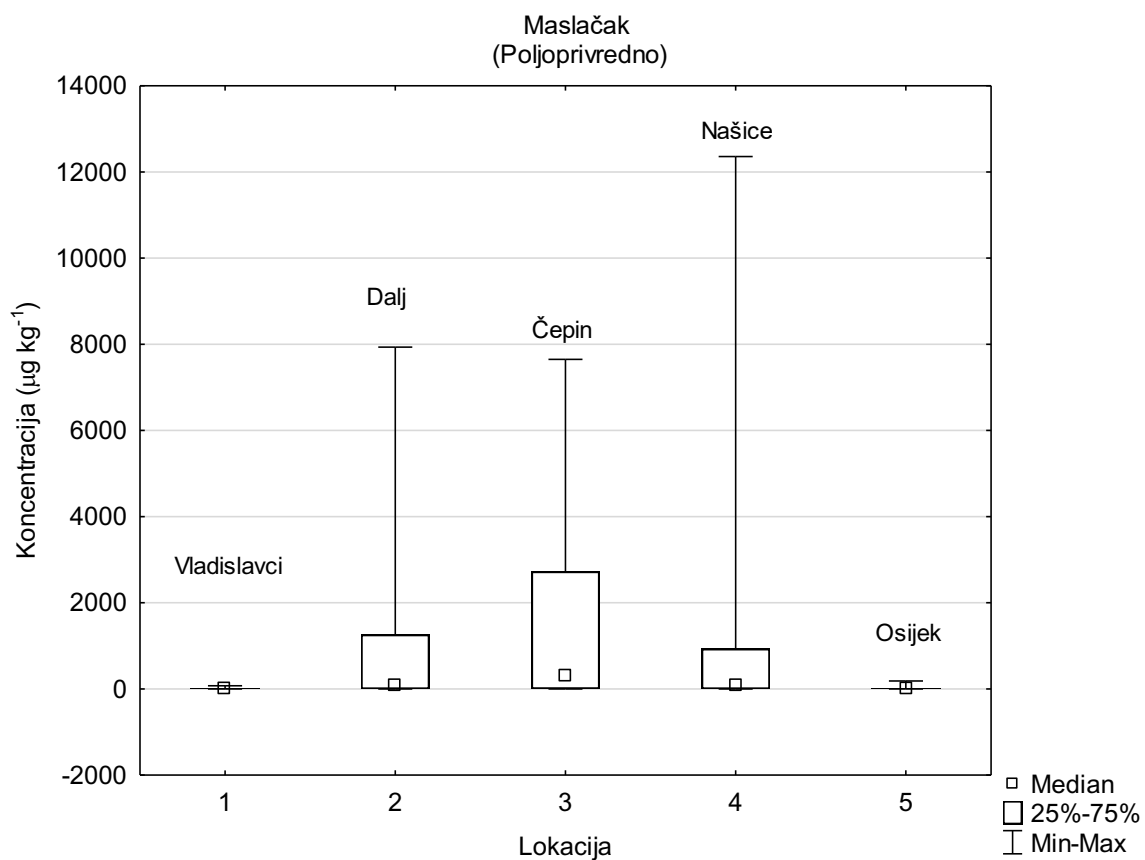
Slika 6. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa za uzorke tla prikupljenih na poljoprivrednima površinama 5 lokacija (mg kg<sup>-1</sup>).



Na podatke koncentracija svih analiziranih elemenata u uzorcima maslačka primijenjen je Kruskal-Wallis test. Nisu pronađene statistički značajne razlike u koncentracijama analiziranih elemenata na uzorcima maslačka prikupljenim uz prometnice na 5 lokacija. Statistički značajna razlika pronađena je između koncentracija analiziranih elemenata poljoprivrednih lokacija Vladislavci i Čepin ( $p=0,022862$ ). Grafički prikazi rezultata Kruskal-Wallis testa prikazani su na slikama 7 i 8.

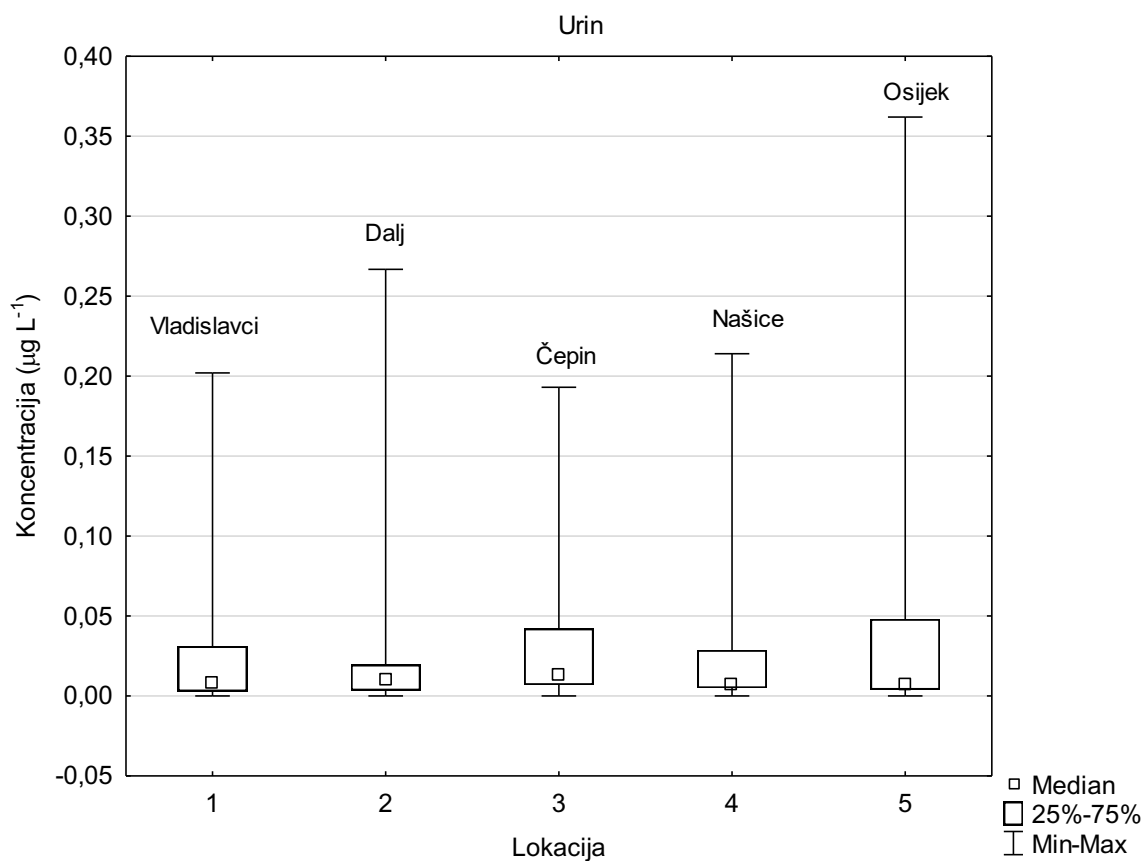


Slika 7. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa za uzorke maslačka prikupljenih na 5 lokacija uz prometnice ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ).



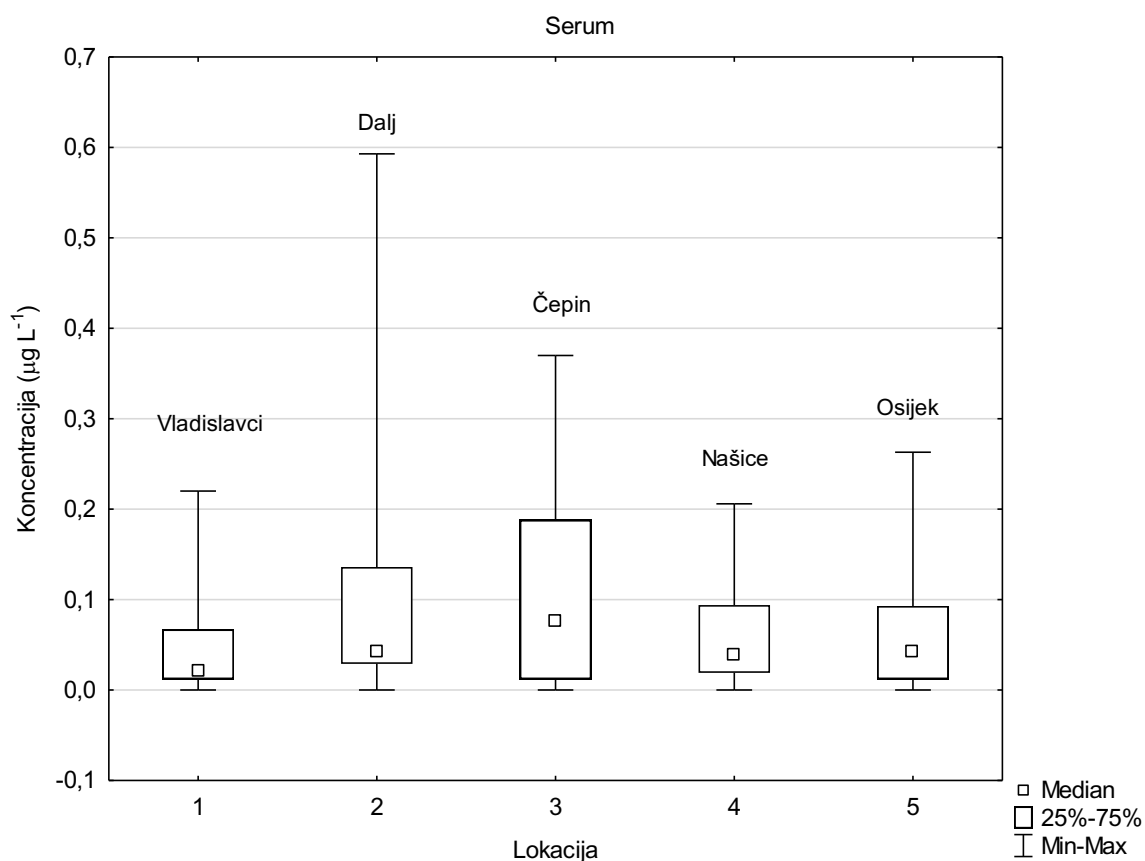
Slika 8. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa za uzorke maslačka prikupljenih na poljoprivrednim površinama 5 lokacija ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ).

Na podatke koncentracija svih analiziranih elemenata u urinu primijenjen je Kruskal-Wallis test. Nisu pronađene statistički značajne razlike između pet promatranih lokacija. Grafički prikaz rezultata prikazan je na slici 9.



Slika 9. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa za uzorke urina stanovnika 5 lokacija ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

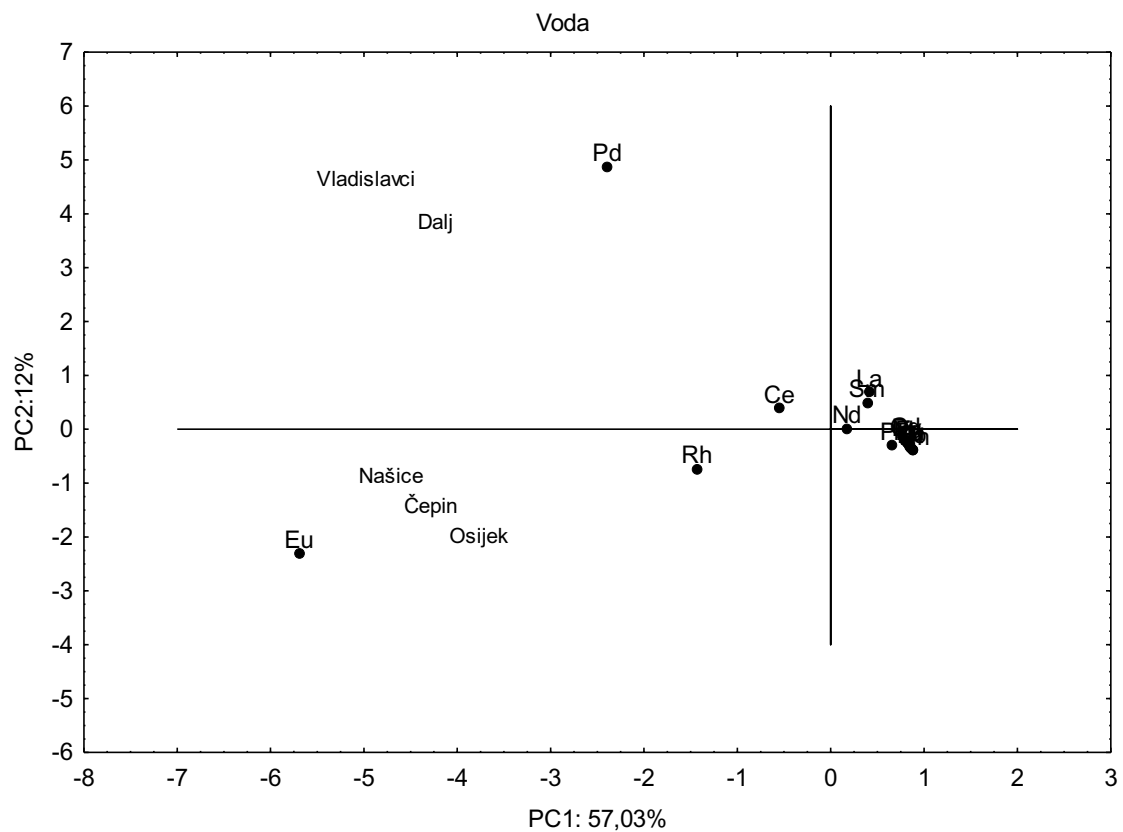
Na podatke koncentracija svih analiziranih elemenata u serumu ispitanika primijenjen je Kruskal-Wallis test. Nisu pronađene statistički značajne razlike između pet promatranih lokacija. Grafički prikaz rezultata prikazan je na slici 10.



Slika 10. Grafički prikaz rezultata Kruskal-Wallis testa za uzorke seruma stanovnika 5 lokacija ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

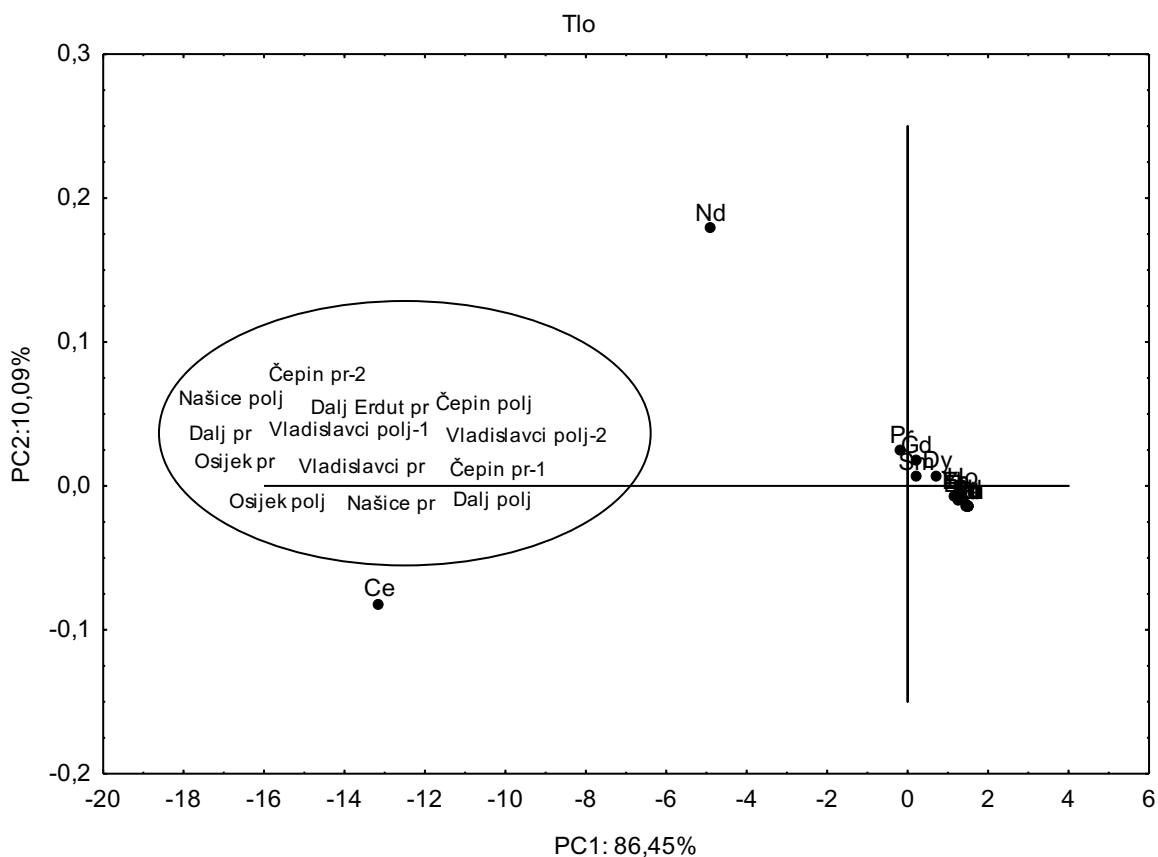
### 4.3. Analiza glavnih komponentata

Na podatke koncentracija svih analiziranih elemenata u uzorcima vode primijenjena je analiza glavnih komponentata. Lokacije Našice, Čepin i Osijek grupirale su se odvojeno od lokacija Vladislavci i Dalj. Rezultat je prikazan na slici 11.



Slika 11. Rezultat analize glavnih komponentata na koncentracijama odabranih elemenata u vodi (5 lokacija).

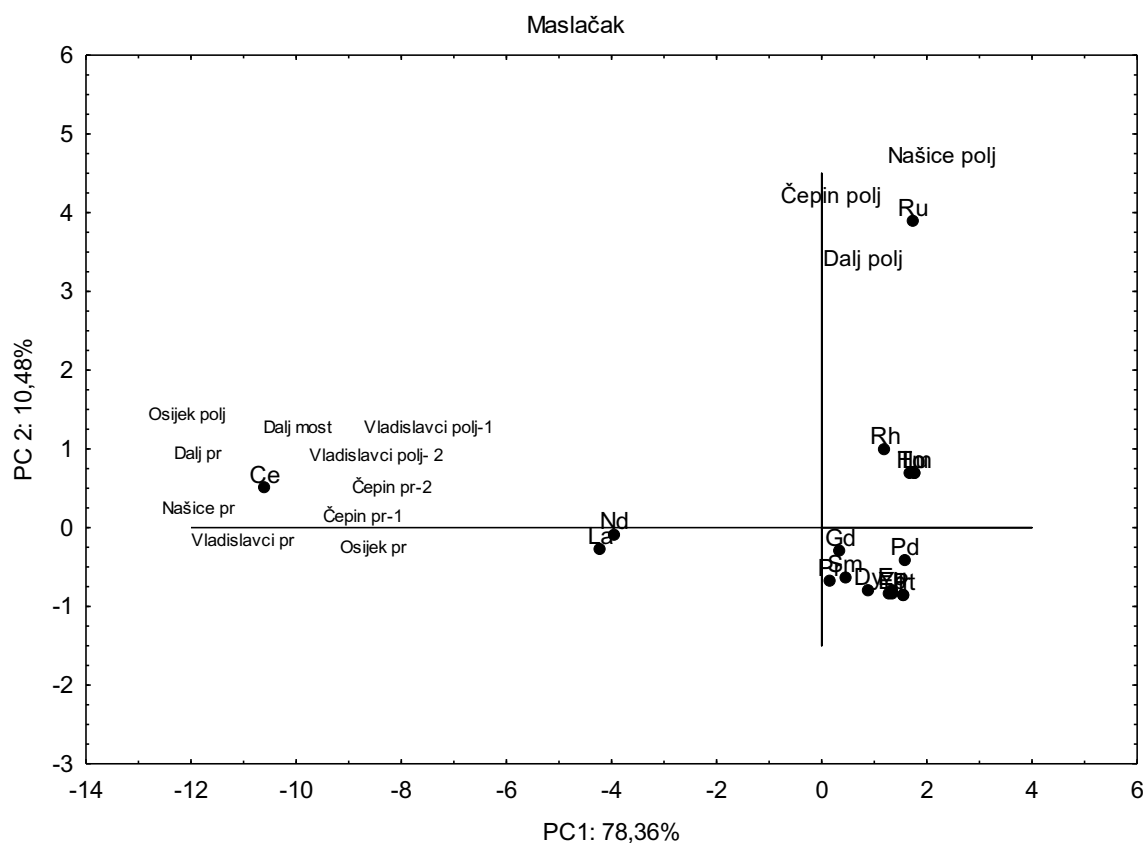
Na podatke koncentracija svih analiziranih elemenata u uzorcima tla primijenjena je analiza glavnih komponenta. Sve lokacije grupirale su se zajedno. Rezultat je prikazan na slici 12.



Slika 12. Rezultat analize glavnih komponenta na koncentracijama odabranih elemenata u uzorcima tla (5 lokacija).

- LEGENDA:**
- Poljoprivredno područje u Vladislavcima (1) – Vladislavci polj-1
  - Poljoprivredno područje u Vladislavcima (2) – Vladislavci polj-2
  - Područje uz prometnicu u Vladislavcima – Vladislavci pr
  - Poljoprivredno područje u Dalju – Dalj polj
  - Područje uz prometnicu u Dalju (1) – Dalj pr
  - Područje uz prometnicu u Dalju (2) – Dalj most
  - Poljoprivredno područje u Čepinu – Čepin polj
  - Područje uz prometnicu u Čepinu (1) – Čepin pr-1
  - Područje uz prometnicu u Čepinu (2) – Čepin pr-2
  - Poljoprivredno područje u Našicama – Našice polj
  - Područje uz prometnicu u Našicama – Našice pr
  - Poljoprivredno područje u Osijeku – Osijek polj
  - Područje uz prometnicu u Osijeku – Osijek pr-2

Na podatke koncentracija svih analiziranih elemenata u uzorcima tla primijenjena je analiza glavnih komponenata. Poljoprivredne lokacije Našica, Čepina i Dalja grupirale su se odvojeno od ostalih lokacija (poljoprivrednih područja i područja uz prometnice Vladislavaca i Čepina, te područja uz prometnice Osijeka i Vladislavaca). Rezultat je prikazan na slici 13.

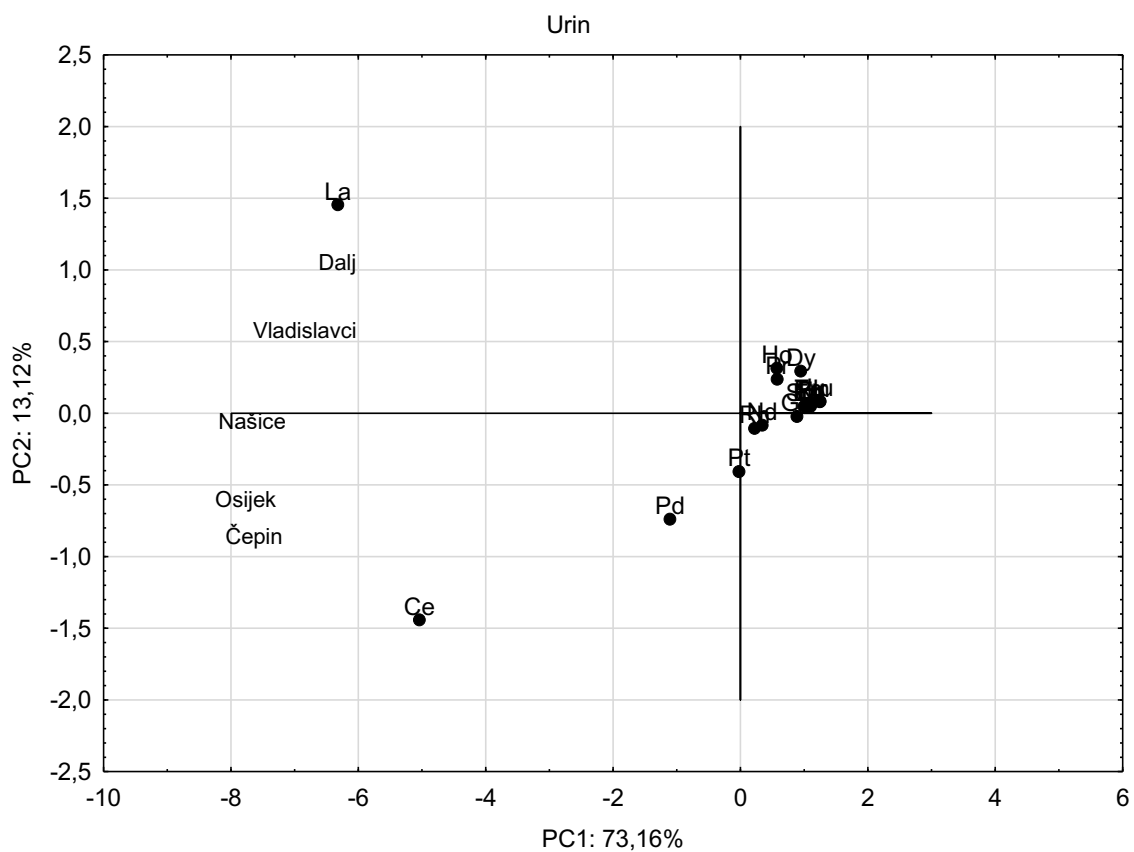


Slika 13. Rezultat analize glavnih komponenata na koncentracijama odabranih elemenata u uzorcima maslačka (5 lokacija).

**LEGENDA:**

- Poljoprivredno područje u Vladislavcima (1) – Vladislavci polj-1
- Poljoprivredno područje u Vladislavcima (2) – Vladislavci polj-2
- Područje uz prometnicu u Vladislavcima – Vladislavci pr
- Poljoprivredno područje u Dalju – Dalj polj
- Područje uz prometnicu u Dalju (1) – Dalj pr
- Područje uz prometnicu u Dalju (2) – Dalj most
- Poljoprivredno područje u Čepinu – Čepin polj
- Područje uz prometnicu u Čepinu (1) – Čepin pr-1
- Područje uz prometnicu u Čepinu (2) – Čepin pr-2
- Poljoprivredno područje u Našicama – Našice polj
- Područje uz prometnicu u Našicama – Našice pr
- Poljoprivredno područje u Osijeku – Osijek polj
- Područje uz prometnicu u Osijeku – Osijek pr-2

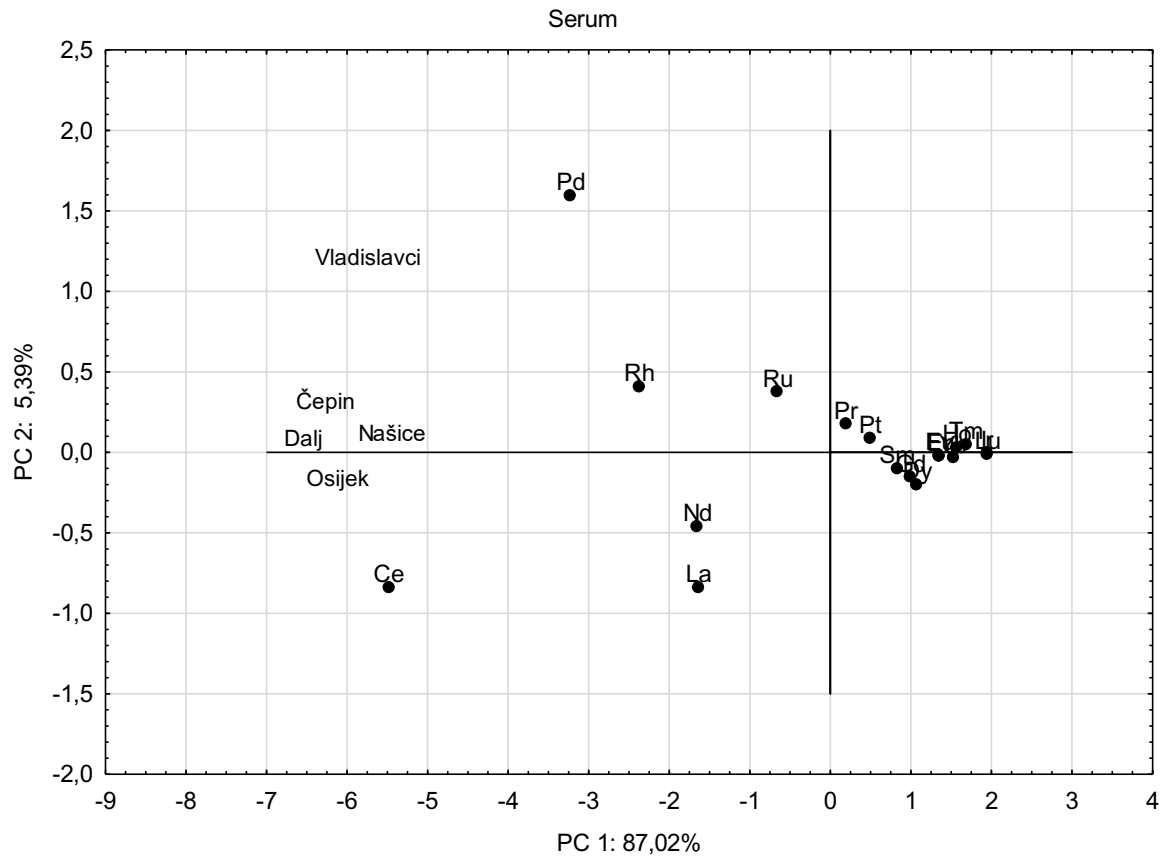
Na podatke koncentracija svih analiziranih elemenata u uzorcima urina stanovnika pet lokacija primijenjena je analiza glavnih komponentata. Lokacije Našice, Čepin i Osijek grupirale su se odvojeno od lokacija Vladislavci i Dalj. Rezultat je prikazan na slici 14.



Slika 14. Rezultati analize glavnih komponentata na podacima koncentracija odabranih elemenata u uzorcima urina ispitanika (5 lokacija).



Na podatke koncentracija svih analiziranih elemenata u uzorcima seruma stanovnika pet lokacija primijenjena je analiza glavnih komponentata. Lokacija Vladislavci odvojila se od preostalih lokacija (Našice, Čepin, Osijek, Dalj). Rezultat je prikazan na slici 15.



Slika 15. Rezultati analize glavnih komponentata na podacima koncentracija odabranih elemenata u serumu ispitanika (5 lokacija).

## 5. RASPRAVA

Onečišćenje okoliša jedan je od najvećih problema suvremene civilizacije. Razvitkom čovječanstva i napredovanjem tehnologije raste i broj onečišćivača a okolišni monitoring usko se povezuje s biološkim. Proučavanja unosa i taloženja metala u ekosustavima vršena su na vodi, tlu i biljkama, ali je proučavan i unos putem prehrambenog lanca preko mlijeka i mesa do ljudi. U procjeni stupnja profesionalne ili okolišne izloženosti metalima najčešće se primjenjuju urin, krv, kosa i nokti. Dok urin i serum pokazuju nedavnu izloženost (24 sata do nekoliko dana), rezultati analize uzoraka kose i noktiju mogu ukazati i na dugotrajniju izloženost. U nedavno objavljenom radu u kojem je istraživana prisutnost metala u krvi, urinu i kosi kod ljudi izloženih teškim borbenim djelovanjima u istočnoj Hrvatskoj utvrđena je značajno viša koncentracija Al, As, Ba, P i V u krvi, značajno veće koncentracije As i Cd u urinu, ali i povišene koncentracije Al, Fe, Cd, Pb i V u kosi [80]. Malo je i objavljenih radova koji obuhvaćaju prisutnost pojedinih metala u prehrambenim namirnicama i tlu središnje Hrvatske [81, 82]. Istraživanje koncentracija platinske grupe metala i odabranih elemenata rijetkih zemalja povezanih s prometom obavljeno je u Njemačkoj pri čemu je utvrđeno da od svih odabranih biljaka maslačak (*Taraxacum officinale*) najbolje pokazuje stupanj okolišnog onečišćenja. Utvrđene su i pozitivne korelacije između koncentracija elemenata u maslačku i uličnoj prašini [7]. Istraživanje utjecaja primjene gnojiva na prehrambene biljke ukazalo je na značajno povećanje koncentracija elemenata rijetkih zemalja u lisnatim dijelovima povrća kao i u korijenu. Do ovog istraživanja nisu postojala sustavna istraživanja koncentracija elemenata rijetkih zemalja u biološkim materijalima područja istočne Hrvatske, područja koje je pogođeno ratom i gdje je razvijena poljoprivreda. Objavljeni su radovi koji pokrivaju elemente rijetkih zemalja samo u određenim medijima na manjem prostoru, poput istraživanja koncentracija elemenata rijetkih zemalja u vodi i tlu [12, 83].

Vrijednosti koncentracija 13 analiziranih elemenata rijetkih zemalja u vodi moguće je komentirati samo u odnosu na rijetke literaturne podatke budući da nacionalnom legislativom nisu uključeni u parametre koje je obvezno potrebno pratiti u vodi za piće [12]. Elemente platinske grupe komentirali smo u odnosu na iznimno rijetke podatke nađene u literaturi.

Za potrebe procjene potencijalnog onečišćenja odabrani su uzorci bunarske vode (Čepin, Vladislavci, Dalj), vode iz lokalnih vodovoda (Čepin i Dalj) i uzorci vode prikupljeni u dva gradska vodovoda (Našice i Osijek). Analizom izmjerenih vrijednosti koncentracija 18 odabranih elemenata (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sm, Tm, Yb i Lu) u vodi utvrđeno je da su vrijednosti medijana koncentracija elemenata rijetkih zemalja u svim analiziranim uzorcima unutar vrijednosti pronađenih u literaturi. Rezultati naših istraživanja ukazali su na to da su vrijednosti 75%-tnih percentila Pd u uzorcima bunarske vode s područja Vladislavaca i Dalja više od literaturnih vrijednosti. Dodatno, rezultati neparametrijskog Kruskal-Wallis testa ukazali su na postojanje statistički značajnih razlika između koncentracija u Vladislavcima i Dalju u odnosu na koncentracije u Osijeku, Našicama i Čepinu. Ovi podaci i zabilježene razlike ne iznenađuju s obzirom na to da se uzorci značajno razlikuju po vrsti uzorkovane vode (bunarska voda/lokalni vodovod/gradski vodovod) kao i na činjenicu da su već ranije utvrđene više koncentracije mangana u naseljima Vladislavci i Dalj ali i povišene koncentracije antimona u uzorcima vode u Dalju [70].

Dosadašnji rezultati proučavanja geološkog sastava tla i voda na ovom području ukazali su na činjenicu da je geološki sastav tla u bliskoj svezi s povišenim koncentracijama As, Fe i Mn u vodi, te je stoga moguće zaključiti da nešto više koncentracije Pd u bunarskoj vodi naselja Vladislavci i Dalj nisu posljedica antropogenih utjecaja, a niti ratnih aktivnosti koje su se odvijale na ovim područjima u periodu od 1991.-1999. godine [70].

Analize ovakvog tipa tla kakve su objavljene u ovome radu do sada se nisu često radile na ovim područjima, stoga su i literaturni podaci u odnosu na koje možemo komentirati naše podatke iznimno rijetki [10]. Objedinjeni podaci koji su se odnosili na koncentracije elemenata rijetkih zemalja u tlu više od 30-tak zemalja objavljeni su u radu Ramos-a i suradnika (2016) [10], a sastavni su dio podataka iz Europskog geokemijskog Atlasa [84]. Analize su izvršene na područjima bez potencijalnih onečišćivača, stoga se vrijednosti odnose se na pozadinske koncentracije elemenata rijetkih zemalja [84]. Iako ukupan broj naših uzoraka tla nije bio velik (N=3), uzorci su prikupljeni na 5 lokacija (3 manja naselja /2 grada) pri čemu se vodilo računa i o tome da se prikupljaju uz prometnice ali i s poljoprivrednih površina. Rezultati našeg istraživanja prikazani u tablicama 1.-7. potvrđuju rezultate prethodnih mjerenja u Republici Hrvatskoj. Vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja u granicama su vrijednosti objavljenih u dostupnoj literaturi. Isto vrijedi i za elemente platinske grupe metala čije smo literaturne vrijednosti pronašli u radu Sobrove i suradnika (2012), a u tablici su navedene vrijednosti određene u Italiji, Njemačkoj

i Grčkoj [6]. Koncentracije odabranih 18 elemenata nisu se razlikovale u odnosu na odabrane lokacije, što znači da nisu primijećene statistički značajne razlike između koncentracija 18 elemenata prikupljenim uz prometnice 3 naselja i 2 grada, a jednako tako nisu zabilježene statistički značajne razlike niti između poljoprivrednih lokacija na kojima su prikupljeni uzorci u neposrednoj blizini 3 naselja i dva grada. Rezultati naših istraživanja ukazali su na to da povišene koncentracije elemenata rijetkih zemalja i elemenata platinske grupe nisu pronađene niti u jednom od uzoraka tla, te s obzirom na to tlo ne bismo mogli govoriti o bilo kakvoj vrsti onečišćenja ovim elementima.

Maslačak predstavlja izvrstan fitoindikator: široko je rasprostranjen, moguće ga je uzorkovati tijekom većeg dijela godine, jednostavan je za identifikaciju, ima relativno visoki nivo tolerancije na onečišćenje i dobro prikazuje vezu između mjerelog onečišćenja (iz tla ili zraka) i koncentracije elemenata u samoj biljci [7]. Maslačak može biti tretiran kemikalijama u količinama koje su propisane u Pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani, obzirom da se kao samonikla jestiva biljka u nedavnoj prošlosti koristio kao hrana, a danas se sve više koristi u ljekovite svrhe [85]. Međutim, obvezne analize i maksimalno dopuštene vrijednosti koncentracija propisane Pravilnikom odnose se na samo 4 elementa; Pb, Cd, Hg i As, stoga se vrijednosti dobivene analizama mogu komentirati u odnosu na druge dostupne literaturne izvore [85]. Podaci o koncentracijama elemenata rijetkih zemalja i elemenata platinske grupe metala u nadzemnim dijelovima biljaka previše su oskudni da bi se mogla donijeti procjena njihovog utjecaja na okoliš. Posebice su rijetki podaci o koncentracijama u maslačku, stoga se u tablicama 1.-7. nalaze literaturne vrijednosti raspona koncentracija pronađenih u radovima gdje su utvrđene najveće koncentracije [8, 74]. Navedena istraživanja su se odnosila na procjene koncentracija elemenata rijetkih zemalja i elemenata platinske grupe metala u neposrednoj brzini prometnica. Analizom izmjerenih vrijednosti u uzorcima maslačka prikupljenim na poljoprivrednim područjima istočnog dijela Slavonije utvrđeno je da su koncentracije nekih od elemenata rijetkih zemalja (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho i Er) veće od onih prikupljenim uz prometnice. Slično je primijećeno kod Pd i Rh, čije su koncentracije također bile više na poljoprivrednim lokacijama. Dodatno, na prometnim lokacijama koncentracije elemenata bile su veće u gradovima (Osijek, Našice), dok su kod poljoprivrednih lokacija zabilježene najveće koncentracije u okolici Čepina. Zabilježena je i statistički značajna razlika između pojedinih poljoprivrednih lokacija (Vladislavci/Čepin). Koncentracije 18 analiziranih elemenata na poljoprivrednoj lokaciji u blizini Vladislavaca bile su najmanje ali s obzirom na mali broj uzoraka, podatak za Vladislavce ne mora biti

reprezentativan. Slične pojave već su zabilježene u radovima autora koji su se bavili proučavanjem utjecaja sastava gnojiva na biljke koje se koriste u ljudskoj prehrani. Značajna povećanja koncentracija elemenata rijetkih zemalja na nadzemnim dijelovima biljaka (krastavac, kupus, kineski kupus) zabilježena su u radu kineskih autora [86]. Ovisno o analiziranom elementu, koncentracije (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu) se povećale od 2-44 puta nakon primjene gnojiva koja su sadržavala elemente rijetkih zemalja [86]. Značajno povećanje koncentracija elemenata rijetkih zemalja utvrđeno je i u istraživanjima poljskih autora koji su razmatrali utjecaj prometa na različite biljke uz prometnice (uključujući i maslačak). Zaključeno da se koncentracije nekih od elemenata rijetkih zemalja (npr. Er) povećavaju sa smanjenjem udaljenosti od prometnica čak i do 20 puta [74]. IFF

U istom radu zabilježene su vrlo visoke koncentracije nekih od elemenata rijetkih zemalja čak na većim udaljenostima od prometnice (25 m): Ce ( $4730 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Nd ( $23440 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Pr ( $1460 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Er ( $450 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Lu ( $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Yb ( $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) itd.

Uspoređujući rezultate ovog istraživanja s istraživanjem Mletzeka i suradnika (2018.) [74], koji su istraživali maslačak na različitim udaljenostima od prometnica, dolazi se do zaključka da su izmjerene vrijednosti većine elemenata rijetkih zemalja na lokacijama oko prometnica koje su istražene u ovome radu znatno niže. Međutim, razlika je znatno manja usporede li se koncentracije oko prometnica u Poljskoj i koncentracija nekih od elemenata rijetkih zemalja (ali i Rh te Pd) pronađenih na poljoprivrednim površinama (Dalj, Čepin, Našice).

Budući da rezultati analiza tla oko prometnica i na poljoprivrednim lokacijama nisu pokazali razlike u sastavu s obzirom na istraživanih 18 elemenata, moguće je zaključiti da su veće koncentracije nekih od istraživanih elemenata na isključivo poljoprivrednim lokacijama posljedica antropogenih utjecaja (poljoprivreda, gnojiva, poljoprivredna mehanizacija). Potrebna su dodatna istraživanja, veći broj uzoraka i lokacija kako bi se dobio potpuniji uvid i objasnile razlike u koncentracijama elemenata rijetkih zemalja i platinske grupe elemenata između različitih vrsta lokacija, s posebnom pažnjom na poljoprivredne lokacije.

Prema dostupnim navodima iz literature vrijednosti pojedinih elemenata u biološkim uzorcima (urin, serum, kosa, nokti) variraju od podneblja do podneblja i kao takve se ne mogu jednoznačno tumačiti i primjenjivati na opću (svjetsku) populaciju [70].

Urin pokazuje nedavnu izloženost tvarima na dnevnoj osnovi, točnije, tijekom protekla 24 sata. U uzorcima urina 392 ispitanika na pet istraživanih lokacija također nisu

pronađene statistički značajne razlike, a niti odstupanja medijana i vrijednosti 75%-tnih percentila literaturnih vrijednosti. Većina ispitanika s područja 3 manja naselja (60% ispitanika Vladislavaca, Čepina i Dalja) navela je u anketnom listu izloženost pesticidima, a u manjoj mjeri metalima, industrijskom pogonu ili naftnim derivatima. Jednak postotak ispitanika u ta tri manja mjesta navelo je da za piće, osobnu higijenu, zalijevanje povrća ili napajanje životinja koriste većinom bunarsku vodu i vodu iz lokalnog vodovoda. Prema rezultatima ankete, stanovnici gradova više su izloženi prometu, konzumiraju vodu gradskog vodovoda i kupovnu vodu, dok stanovnici manjih mjesta konzumiraju bunarsku vodu i vodu lokalnih vodovoda, a izloženiji su pesticidima, herbicidima i gnojivima. Unatoč tim znatnim razlikama, rezultati analiza pokazali su da različiti uvjeti života nisu utjecali na povećanje koncentracija istraživanih 18 elemenata u urinu ispitanika.

U ovome radu analizirani su uzorci seruma 392 ispitanika s područja tri sela i dva grada istočne Slavonije. Budući da se raspodjela podataka nije kretala po normalnoj raspodjeli, podaci su iskazani u obliku medijana i interkvartilnog raspona (25%-75%) stoga će u raspravi sukladno tim vrijednostima biti i komentirani. S obzirom na rezultate osnovne statistike na podacima koncentracija elemenata (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sm, Tm, Yb i Lu) određenih u serumu ispitanika uočeno je da se vrijednosti medijana svih analiziranih elemenata nalaze unutar raspona vrijednosti navedenih u rijetkim literaturnim izvorima [87, 75, 78]. Vrijednosti 75% kvartila bile su veće od literaturnih samo u nekoliko slučajeva gdje se radilo uglavnom o elementima platinske grupe metala (Rh, Pd i Ru), a naknadnom analizom anketnih odgovora koja su se odnosila na stupanj i vrstu izloženosti onečišćivačima utvrđeno je da se radilo o osobama izloženim metalima (rad u metalnoj industriji, radionice, rad s metalima kod kuće i sl.). Nisu pronađene statistički značajne razlike među pojedinim lokacijama, pa čak niti između manjih mjesta (Vladislavci, Čepin, Dalj) i dva grada (Osijek i Našice) što ukazuje na podjednaku distribuciju analiziranih elemenata koja se pokazala neovisnom o prometu i vrsti područja (poljoprivredno-nepoljoprivredno).

Metoda analize glavnih komponenata primijenjena je kako bi se utvrdile međusobne korelacije mjerenih varijabli i lokacija te utvrdile međusobne sličnosti/različitosti unutar istraživanih lokacija. Kombinacija 5 lokacija, 18 varijabli i dvije glavne komponente pokazale su se dovoljnom u svim istraživanim medijima (voda, tlo, maslačak, urin, serum) za objašnjenje velikog postotka varijance (od 76-93%) u podacima. Slično grupiranje prema lokacijama (naselja Vladislavci i Dalj) zabilježeno je kod vode i urina, što je i razumljivo, dok se zbog nešto nižih koncentracija kod seruma izdvojila lokacija Vladislavci. Zbog

sličnih koncentracija svih 18 istraživanih elemenata neovisno o vrstama lokacija (oko prometnice/poljoprivredne lokacije) metoda analize glavnih komponenata nije pokazala bilo kakvo grupiranje tla. Za razliku od tla, analiza glavnih komponenata učinjena na podacima koncentracija 18 elemenata u maslačku, pokazala je jasno razlikovanje poljoprivrednih lokacija od onih koje su uz prometnice.

Važnost ovoga nalaza je velika jer su analize odabranih 18 elemenata (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ru, Rh, Pd, Ir i Pt) obavljene po prvi puta sustavno na ovim prostorima, obuhvaćen je do sada najveći broj ispitanika, a istovremeno je analiziran najveći broj medija (voda, tlo, biljke, biološki uzorci). Nisu zabilježene veće razlike u koncentracijama 18 elemenata osim u slučaju maslačka, a vrijednosti koncentracija 18 elemenata analiziranih u tlu, vodi, urinu i serumu ne ukazuju na posljedice onečišćenja.

Pri interpretaciji vrijednosti koncentracija u urinu i serumu treba još jednom naglasiti da ne postoje odredbe na internacionalnoj razini koje bi se mogle uzeti kao referentne na nacionalnoj razini. U daljnjim istraživanjima trebalo bi uzeti u obzir da mnoge tvari mogu utjecati na izmjerene vrijednosti elemenata (izloženost na radnom mjestu, izloženost gnojivima, pesticidima, herbicidima, zanimanje, spol, vrsta vode koja se koristi za piće) a ispitanike bi trebalo klasificirati prema njima kako takve različitosti ne bi predstavljale „*confounding factor*”.

## 6. ZAKLJUČAK

Izmjerene koncentracije platinskih elemenata i elemenata rijetkih zemalja u vodi i tlu ne ukazuju na antropogeno onečišćenje.

Nije utvrđeno povećano opterećenje platinskim metalima i elementima rijetkih zemalja na populaciji istočne Hrvatske.

Pronađena je značajna razlika u koncentracijama pojedinih elemenata (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Pd i Rh) između uzoraka maslačka s poljoprivrednih površina i uzoraka maslačka prikupljenih uz prometnice.

Izmjerene vrijednosti pojedinih elemenata (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Pd i Rh) u maslačku na lokacijama koje su poljoprivredne značajno premašuju izmjerene vrijednosti koncentracija elemenata na lokacijama koje nisu poljoprivredne. Dobiveni rezultati ukazuju na potrebu dodatnih istraživanja koja bi bila usmjerena na veći broj uzoraka i istraživanje eventualnih posljedica na zdravlje ispitanika istočne Hrvatske.



## 7. LITERATURA

- [1] F. Zereini, B. Skerstuppa, F. Altb, E. Helmersc, H. Urbana, *Sci Total Environ*, 206 (1997), 137-146.
- [2] F. Hodge, M. O. Stallard, *Environ. Sci. Technol*, 20 (1986), 1058-1060.
- [3] G. Nordberg, B. Fowler M. Nordberg, *Handbook on the Toxicology of Metals*, Academic Press, Cambridge, Massachusetts, 2014.
- [4] <https://www.raci.org.au/document/item/477> (9. rujna 2019.)
- [5] S.B. Singh, *Green Chemistry & Technology Letters*, 2 (2016), 206-210.
- [6] P. Sobrova, J. Zehnalek, V. Adam, M. Beklova, R. Kizek, *Open. Chem.*, 10 (2012), 1369-1382.
- [7] R. Djingova, P. Kovacheva , G. Wagne, B. Markert, *Sci. Total. Environ.*, 208 (2003), 235-246.
- [8] I. A. Okorie, J. Enwistle and J.R. Dean, *Curr. Sci*, 109 (2015), 938-942.
- [9] J. Voncken, *Applications of the Rare Earths (89-106)*, *The Rare Earth Elements- An Introduction*, SpringerBriefs In Earth Sciences, Netherlands 2016.
- [10] S. J. Ramos, G. S. Dinali, C. Oliveira, G.C. Martins, C.G. Moreira, J. O. Siqueira, L. R. G. Guilherme, *Environ. Int.*, 2 (2016), 28-50.
- [11] A. K.-Pendias, H. Pendias, *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, 2001.
- [12] Ž. Fiket, M. Rožmarić, M. Krmpotić, *Lj. Benedik, Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 22 (2015), 6789-6799.
- [13] S-L. Tong, W-Z. Zhu, Z-H. Gao, Y-X. Meng, R-L. Peng i G-C. Lu, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.*, 39 (2004), 2517-2532.
- [14] K. Inagaki, H. Haraguchi, *The Analyst*, 125 (2000.), 191-196.
- [15] <https://www.vectorstock.com/royalty-free-vector/periodic-table-of-elements-simple-table-with-vector-22378749> (9. rujna 2019.)
- [16] Redling, *Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry*, disertacija, Faculty of Veterinary Medicine, München, 2006.
- [17] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija 2. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [18] T. Koltun, A. Tharumarajah, *ISRN Metallurgy*, 2014 (2014), 1-10.
- [19] J.C. Bünzli, *Lanthanides*, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Blackwell, Hoboken (New Jersey), 2013.
- [20] C. Encinas-Ferrer , F.J. Valderrey-Villar, C. Hernandez-Rodriguez, A. Uson-

- Sardaña, *Chinese Business Review*, 13 (2014), 209-220.
- [21] T. G. Goonan, *Američki geološki zavod*, Reston (Virginia, SAD), 2011.
- [22] D.C. Ayres, D.G. Hellier, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [23] G. Paganoa, M.Guida, F. Tommasi, R. Oral, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 115(2015), 40-48.
- [24] M. Prejanò, T. Marino, N. Russo, *Chemistry*, 23(2017), 8652-8657.
- [25] T.Behrsing, G.B.Deacon, P.C. Junk, *The chemistry of rare earth metals, and corrosion inhibitors, Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*, Amsterdam, 2014.
- [26] K. Wieszczycka, K. Staszak, M.J. Woz'niak-Budych, S. Jurga, *Coord. Chem. Rev.*, 388 (2019), 248-267.
- [27] A. Pałasz, P. Czekaj, *Acta Biochim. Pol.*, 47 (2000), 1107-1114.
- [28] A. Jha, *Rare Earth Materials: Properties and Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2014.
- [29] K.T. Rim, K.H. Koo, J.S. Park, *Saf. Health Work*, 4 (2013), 12–26.
- [30] S. Hirano, K.T. Suzuki, *Environ. Health Perspect.*, 104 (1996), 85-95.
- [31] P. Pyykkö, *Nat. Chem.* 7 (2015), 680.
- [32] J. Renier, »Development of Improved Burnable Poisons for Commercial Nuclear Power Reactors,« ORNL, United States, 2002.
- [33] J.L. Shih, R.M. Brugger, *Med. Phys.*, 19 (1992), 733-44.
- [34] X. Pang, D. Li, A. Peng, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 1 (2001), 124-129.
- [35] J. Emsley, *Nature's Building Blocks*, OUP Oxford, Oxford, 2011.
- [36] *Lasers, Ho:YAG, Surgical*, ECRI Institute, 2016.
- [37] T.J. Haley, L. Koste, N. Komesu, M. Efros, H.C. Upham, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 8 (1966), 37-43.
- [38] W. Wang, H. Liu, S. Xia, *Asian J. Urol.* 3 (2016), 130-133.
- [39] F. C. Holsinger, R. L. Ferris, *J. Clin. Oncol.* , 33 (2015) 3285-3292.
- [40] G. Sosnovsky, N.U.M. Rao, *Eur. J. Med. Chem.*, 23 (1988), 517-522.
- [41] P. Arnold, *Nat. Chem.* 8 (2017), 1288.
- [42] M.R. Ganjali, V. Gupta, F. Faridbod, P. Norouzi, *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*, Elsevier, Amsterdam, 2016.
- [43] D.J. Procter, R.A. Flowers, T. Skrydstrup, *Organic Synthesis Using Samarium*
- [44] M. D. A. I. Rodushkin, *Sci. Total. Environ.* ,262 (2000), 21-36.

- [45] M. Humphries, Rare Earth Elements: The Global Supply Chain, DIANE Publishing, Collingdale, 2010.
- [46] <https://www.samaterials.com/lutetium/560-lutetium-evaporation-materials.html> (9. rujna 2019.)
- [47] <https://www.raci.org.au/document/item/446> (9. rujna 2019.)
- [48] A. Dash, M. R. Pillai, F.F. Knapp Jr., Nucl. Med. Mol. Imaging, svez. 49, p. 85-107, 2015.
- [49] V. Martin, S. Siegel, H. Rothfuss, L. Eriksson, C. Buchanan, IEEE (2015), 1-3.
- [50] G. Pagano, Rare Earth Elements in Human and Environmental Health: At the Crossroads Between Toxicity and Safety, CRC Press, Boca Raton, 2016.
- [51] F. Hartley, Chemistry of the Platinum Group Metals, Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [52] [http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/platinski\\_metali.pdf](http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/platinski_metali.pdf) (9. rujna 2019.)
- [53] D. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, CRC Press, 2004.
- [54] H. Seiler, A. Sigel, H. Sigel, Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [55] J. D. W. Steurer, Intermetallics: Structures, Properties, and Statistics, Oxford University Press, 2016.
- [56] <https://www.intechopen.com/books/noble-and-precious-metals-properties-nanoscale-effects-and-applications/properties-and-applications-of-ruthenium> (9. rujna 2019.)
- [57] A. P. Kumar, P. R. Reddy i V. K. Reddy, Int. . Chemtech. Res., 5 (2013), 1442-1447.
- [58] [https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F0-387-35432-8\\_5](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F0-387-35432-8_5) (9. rujna 2019.)
- [59] M. Shelef, G. W. Graham, Catal. Rev. Sci. Eng., 36 (2006), 433-457.  
M. Heidingsfeldová, M. Čapka, Journal of Applied Polymer Science, 30 (185), 1837-1846.
- [61] <https://patents.google.com/patent/US20080166260A1/en> (9. rujna 2019.)
- [62] R. R. Landolt, H. W. Berk, H. T. Russell, Toxicol. Appl. Pharmacol., 21 (1972), 589-590.
- [63] S. Czerczak, J.P. Gromiec, A. Pałaszewska-Tkacz, A.M. Świdwińska-Gajewska, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, and Platinum, (653-768), Patty's Toxicology, Hoboken, 2012.
- [64] <https://patents.google.com/patent/US6528929B1/en%20> (9. rujna 2019.)

- [65] A. S. Darling, *Platinum Metals Review*, 4 (1960), 18-26.
- [66] W. Crookes, *Royal Society*, 80 (1908), 535-536.
- [67] M. Ullah, *Am. J. Pharmacol. Toxicol.*, 10 (2015), 13-26.
- [68] G.C. Gurtner, P.C. Neligan, *Plastic Surgery E-Book: Volume 1*, Elsevier, Amsterdam, 2017.
- [69] R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [70] D. Vidosavljević, *Metali i metaloidi u populaciji, vodi i tlu Istočne Hrvatske kao moguća posljedica dugotrajnih ratnih djelovanja*, doktorska disertacija, Osijek: Medicinski fakultet Osijek, 2014.
- [71] B.G.M. Vandeginste, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Volume 20B*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [72] B.G.M. Vandeginste, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [73] Q. Han, Y. Huo, J. Wu, Y. He, X. Yang, L. Yang, *Molecules*, 22 (2017), 487.
- [74] P. Mleczek, K. Borowiak, A. Budka, P. Niedzielski, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 25 (2018) 23695-23711.
- [75] F. Ö. I. Rodushkin, *Trace Elem. Electrolytes Health Dis.*, 14 (2001), 241-247.
- [76] Y. Li, H. Yu, S. Zheng, Y. Miao, S. Yin, P. Li, Y. Bian, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 13 (2016), 1-10.
- [77] I. Rodushkin, F. Ödman, R. Olofsson, E. Burman, M. Axelsson, *Pure Appl. Chem.*, 5(2001) 51-66.
- [78] L. Gaman, C.E. Delia, O.P. Luzardo, M. Zumbado, M. Badea, I. Stoian, M. Gilca, L.D. Boada, L.A. Henríquez-Hernández, *Int. J. Environ. Health Res.* (2019) 1-17.
- [79] I. Rodushkin, E. Engström, A. Stenberg, D.C. Baxter, *Anal. Bioanal. Chem.*, 380 (2004), 247-257.
- [80] M. Jergović, M. Miškulin, D. Puntarić, R. Gmajnić, J. Milas, L. Sipos, *Croat. Med. J.*, 51 (2010), 451-460.
- [81] L. Bijeli, D. Puntarić, V. Gvozdić, D. Vidosavljevic, *Acta. Agric. Scand. B Soil Plant Sci.*, 68 (2017), 264-272.
- [82] D. Vidosavljević, D. Puntarić, V. Gvozdić, M. Jergović, M. Miškulin, I. Puntarić, E. Puntarić, Š. Šijanović, *Acta. Agric. Scand. B Soil Plant Sci.*, 63 (2013), 322-329.
- [83] G. Tyler, »Rare earth elements in soil and plant systems– A review,« *Plant and Soil*, 191-206, 2004.

- [84] R. Salminen, M.J Batista, M. Bidovec, A. Demetriades, B. De Vivo, W. De Vos, M. Duris, A. Gilucis, V. Gregorauskiene, J. Halamić, Josip, P. Heitzmann, A. Lima, G. Jordan, G. Klaver, P. Klein, J. Lis, J. Locutura, K. Marsina, K., FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 1: Background Information, Methodology and Maps, Geological Survey of Finland, Espoo 2005.
- [85] Ministar zdravstva i socijalne skrbi uz suglasnost ministra poljoprivrede, »Propisi na toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani,« Narodne novine, 283, 2005.
- [86] B.Wen, D. Yuan, X. Shan, F.Li, S. Zhang, Chem. Speciation Bioavailability, 13 (2001), 39-48.
- [87] I. Rodushkin, F. Ödman, S. Branth, Fresenius. J. Anal. Chem., 364 (1999), 338-346.

## 8. ŽIVOTOPIS

### Iva Pukleš

17.11.1995

Tel: +385 91 954 3913

Trpanjska 11, 31000 Osijek

email: ipukles@gmail.com

---

### Obrazovanje

- 2017-2019 Odjel za Kemiju na Sveučilištu J.J. Strossmayera u Osijeku, Diplomski studij Kemija - istraživački smjer
- 2014-2017 Odjel za Kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Preddiplomski studij Kemija
- 2010-2014 Gaudeamus, prva privatna srednja škola u Osijeku, s pravom javnosti
- 2002-2010- Osnovna škola Tin Ujević, Osijek

---

### Ostale vještine

- Napredno poznavanje rada u MS OFFICE
- Poznavanje rada u programu Statistica
- Poznavanje rada u programu Accelrys ViewerLite
- Vozačka dozvola (B kategorija)
- Strani jezik: engleski

---

### Sudjelovanja

- 2016 - Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
- 2014 - Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku