

# Antimon i berilij u okolišu istočne Hrvatske

---

Purić, Sanja

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:132452>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Sanja Purić

Antimon i berilij u okolišu istočne Hrvatske

Završni rad

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

Osijek, 2023.

## **SAŽETAK:**

Cilj istraživanja ovog rada bio je procijeniti koncentracije berilija i antimona u biološkim uzorcima seruma, urina i kose te zemlji, vodi, i maslačku na području istočne Hrvatske. Kako bi se utvrdile moguće sličnosti među lokacijama podatci su obrađeni metodom klaster analize. Srednja vrijednost koncentracija berilija u serumu kretala se u rasponu od 0,018  $\mu\text{g/L}$  do 0,035  $\mu\text{g/L}$ , u urinu od 0,0073  $\mu\text{g/L}$  do 0,036  $\mu\text{g/L}$ , u kosi od 0,0005 mg/kg do 0,046 mg/kg, u tlu od 0,027 mg/kg do 0,43 mg/kg, u vodi od 0,0  $\mu\text{g/L}$  do 0,0095  $\mu\text{g/L}$  i u maslačku u rasponu od <0,02  $\mu\text{g/kg}$  do 4,1  $\mu\text{g/kg}$ . Srednja vrijednost koncentracija antimona u serumu kretala se u rasponu od 0,32  $\mu\text{g/L}$  do 1,1  $\mu\text{g/L}$ , u urinu od 0,06  $\mu\text{g/L}$  do 0,08  $\mu\text{g/L}$ , u kosi od 0,01 mg/kg do 0,38 mg/kg, u tlu od 0,025 mg/kg do 0,59 mg/kg, u vodi od 0,0025  $\mu\text{g/L}$  do 0,05  $\mu\text{g/L}$  i u maslačku u rasponu od 3,5  $\mu\text{g/kg}$  do 38,5  $\mu\text{g/kg}$ . S obzirom na to da je istraživanje provedeno na velikom broju uzoraka, rezultati mogu poslužiti kao referentne vrijednosti za koncentracije berilija i antimona u istočnoj Hrvatskoj. Rezultati klaster analize nije ukazao na značajne razlike ili grupiranja s obzirom na istraživane lokacije.

Ključne riječi: berilij, antimon, biološki uzorci, istočna Hrvatska, zemlja, voda, maslačak

## **ABSTRACT:**

The goal of this study was to assess the concentrations of beryllium and antimony in biological samples of serum, urine, and hair, as well as soil, water, and dandelions in eastern Croatia. In order to determine possible similarities between the locations, the data were processed using the cluster analysis method. The mean concentration of beryllium in serum ranged from 0.018  $\mu\text{g/L}$  to 0.035  $\mu\text{g/L}$ , in urine from 0.0073  $\mu\text{g/L}$  to 0.036  $\mu\text{g/L}$ , in hair from 0.0005 mg/kg to 0.046 mg/kg, in soil from 0.027 mg/kg to 0.43 mg/kg, in water from 0.0  $\mu\text{g/L}$  to 0.0095  $\mu\text{g/L}$  and in dandelion ranging from <0.02  $\mu\text{g/kg}$  to 4.1  $\mu\text{g/kg}$ . The mean value of antimony concentrations in serum ranged from 0.32  $\mu\text{g/L}$  to 1.1  $\mu\text{g/L}$ , in urine from 0.06  $\mu\text{g/L}$  to 0.08  $\mu\text{g/L}$ , in hair from 0.01 mg/kg to 0.38 mg/kg, in soil from 0.025 mg/kg to 0.59 mg/kg, in water from 0.0025  $\mu\text{g/L}$  to 0.05  $\mu\text{g/L}$  and in dandelion in the range of 3.5  $\mu\text{g/kg}$  to 38.5  $\mu\text{g/kg}$ . Given that the research was conducted on a large number of samples, the results can serve as reference values for beryllium and antimony concentrations in eastern Croatia. The results of the cluster analysis did not indicate significant differences or groupings with regard to the investigated locations.

Keywords: beryllium, antimony, biological samples, eastern Croatia, soil, water, dandelion

## **SADRŽAJ:**

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD.....                                   | 1  |
| 2. CILJ I SVRHA ISTRAŽIVANJA.....              | 5  |
| 3. ISPITANICI I METODE.....                    | 5  |
| 3.1 PRIKUPLJANJE OBRADA I ANALIZE UZORAKA..... | 5  |
| 3.2. METODE OBRADJE PODATAKA.....              | 5  |
| 3.2.1. KLASSTER ANALIZA.....                   | 5  |
| 4. REZULTATI.....                              | 6  |
| 5. RASPRAVA.....                               | 16 |
| 6. ZAKLJUČAK.....                              | 18 |
| 7. LITERATURA.....                             | 19 |

## 1. UVOD

Jedan od najvećih problema današnjice jest onečišćenje okoliša metalima zbog njihovog ispuštanja u tlo, vode i zatim akumuliranja u žive organizme. Metali se izravno ili neizravno ispuštaju u okoliš zbog razvoja industrije, proizvodnje goriva, baterija, boja, stakla te zbog keramičke i papirne industrije. Oni nisu biorazgradivi i mogu se akumulirati u svim živim organizmima, a većina njih je toksična i kancerogena. Time je također ugroženo i ljudsko zdravlje[1]. Referentne vrijednosti koncentracija Be dobivene na područjima bez onečišćenja i određene metodom ICP-MS, u uzorcima urina, seruma i kose iznosile su: 0,01 -0,018  $\mu\text{g/L}$ , 0,01-0,014 $\mu\text{g/L}$  i 0,0004-0,0042mg/kg. Za antimon su iznosile 0,070-0,12  $\mu\text{g/L}$  (urin), 0,07-0,11  $\mu\text{g/L}$ (serum) i 0,07 -0,122 mg/kg[2]. Prema istraživanjima onečišćenja metalima mogu biti uzrokovana onečišćenjem jednog metala, ali uzrok mogu biti i više različitih metala u isto vrijeme[3]. Biljke preuzimaju hranjive esencijalne tvari iz tla kroz korijenje, a na njih utječe pH tla, organske tvari u tlu, redoks potencijal tla i kelatni agensi koji mogu otopiti hranjive tvari[3]. Kako biljka preko korijena preuzima hranjive tvari tako uzima i one štetne poput Be i Sb. Ovi se elementi nalaze u tlu i biljkama, a njihove najveće koncentracije nalaze se u korijenu koji ih crpi iz tla. Povećane koncentracije ta dva metala u biljkama mogu biti dobar pokazatelj onečišćenja[4]. Prema literaturnim podacima koncentracije Be i Sb u uzorcima tla uzorkovanim na dijelovima koji nisu bili izloženi onečišćenjima iznose 4-6 mg/kg, odnosno 0,67 mg/kg. Koncentracije Be i Sb u listovima biljaka koje se kao i maslačak koriste za jelo (zelena salata) uzorkovanih u dijelovima koja nisu bila izložena onečišćenjima prema literaturnim podacima iznose 0,2-17  $\mu\text{g/kg}$ , odnosno 20-60  $\mu\text{g/kg}$  [2]. Istraživanja provedena u brojnim zemljama pokazala su da se koncentracije berilija u tlu kreću u rasponu 0,58 -3,52 mg/kg, a srednja vrijednost u biljkama varira u širokom rasponu od 0.001 do 59  $\mu\text{g/kg}$  [4]. Maslačak je odličan pokazatelj onečišćenja (fitoindikator), a na našim se prostorima koristi za čaj, salate, tinkture, prehranu stoke itd. Također je prisutan tijekom sva četiri godišnja doba, te je to još jedan razlog zašto je pogodan za ispitivanje[5].



Slika 1. Maslačak(*Taraxcum officinale*)

Berilij je element koji je otkriven 1798. godine u mineralu beriliju, a otkrio ga je francuski kemičar Louis-Nicolas Vauquelin. Fizikalna su mu svojstva: niska gustoća, umjereno visoko talište, dobra električna i toplinska vodljivost. Koristi se u zrakoplovstvu i svemirskoj industriji upravo zbog svojih fizikalnih svojstava.

Nalazi se u zemnoalkalijskoj skupini (druhoj skupini) periodnog sustava, ali se uvelike razlikuje od ostalih elemenata te skupine. Koristi se u raznim industrijama za izradu nuklearnog oružja i reaktora, struktura zrakoplova i svemirskih vozila, instrumenata i rendgenskih uređaja, a njegovo akumuliranje u okolišu nepovoljno je za produktivnost i održivost ekosustava[6]. Iako je izuzetno koristan, berilij je također toksičan i štetan za ljudsko zdravlje zbog svojih antropogenih faktora. Oboljenje od berilija može biti akutno ili kronično. U prošlosti akutne bolesti uzrokovane berilijem bile su česta pojava. Najčešće su bile prisutne kod radnika u pogonima za vađenje berilija u Njemačkoj, Italiji, SAD-u i bivšem SSSR-u. Koncentracije veće od  $100 \mu\text{g Be}/\text{m}^3$  su izazivale akutna oboljenja prilikom udisanja topivih berilijevih soli, fluorida i sulfata. Nekoliko godina kasnije granica izloženosti je određena na od  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  te su tada slučajevi oboljenja prestali. Zadnja zabilježena akutna oboljenja su slučajevi alergijskog kontaktnog stomatitisa, za koje se smatra da su uzrokovane zubnim protezama koje sadrže berilij. Najčešći simptomi su upala nosne sluznice i ždrijela, traheobronhitis i teški kemijski pneumonitis. Oporavak se najčešće događao unutar 1-4 tjedna nakon prestanka

izlaganja, ali zabilježeni su slučajevi u kojima su bolesnici umrli od akutnog pneumonitisa. Također postoje slučajevi u kojima se bolesnicima nakon akutnog oblika razvio i kronični oblik oboljenja (berlioza)[7][8][9]. Beriloza je upalna bolest pluća koja je posljedica inhalacijske izloženosti beriliju[9].

Prema literaturnim izvorima[10] atmosferske emisije Be procjenjuju se na 8,9 tona godišnje. Kada se ta brojka prevede u postotak i pogleda na ukupan iznos svih izvora u atmosferi, ta brojka iznosi 4,4%[10].

Antimon je polumetal koji se nalazi u 15. skupini periodnog sustava elemenata, a otkrio ga je Vannoccio Biringuccio 1540. godine. Njegov atomski broj iznosi 51, a nalazi se i u zemljinoj kori. U okoliš dopijeva iz prašine koja se raznosi vjetrom, vulkanskim erupcijama, morem šumskim požarima i biogenim izvorima, a u vodene sustave dopijeva iz stijena dok ga morska voda u svojem sustavu prirodno sadrži otopljenog[10]. Elementarni antimon se koristi za proizvodnju poluvodiča, infracrvenih detektora i dioda. Zbog svoje relativne neelastičnosti miješa se s legurama za daljnju primjenu. Tada se koristi u proizvodnji olovnih baterija, limova i cijevi. Antimonov oksid može se koristiti u proizvodnji guma, plastike, tekstila, papira i boje, dok se antimonov trisulfid koristi u proizvodnji eksploziva, pigmenata, antimonovih soli i rubinskog stakla[11][12]. Iako antimon ima široku upotrebu u industriji, proizvodnji i rudarstvu za biljke, životinje i ljude je neesencijalni element. Upravo zbog povećanog antropogenog unosa rudarstvom i industrijom te emisija iz vozila i štetnih učinaka koji se oslobađaju prilikom korištenja oružja povišene razine Sb u okolišu postale su sve veća briga. Unatoč njegovoj neesencijalnosti, neke biljke mogu preuzeti i akumulirati Sb u relativno visokim koncentracijama u svojim organima. U povećanoj koncentraciji u jestivim dijelovima biljaka ili ljekovitom bilju može predstavljati zdravstveni rizik za ljude i stoku. Iako je većina Sb pohranjena u tkivima korijena, manja količina ovog metaloida može se prenijeti u izdanak. Neki od negativnih učinaka Sb na rast i razvoj biljke su inhibicija fotosinteze, modificirana anatomija korijena i lista, aktivacija biljnog antioksidativnog sustava ili poremećaj biljnog membranskog sustava. Studije o metodama ublažavanja vrlo su važne za proizvodnju prehrambenih usjeva na siguran način. Dokazano je da su primjena silicija, selena, biougljena, nanočestica i mikroorganizama su nove strategije za smanjenje toksičnosti Sb[13].



Njegova upotreba u svijetu u prošlosti je bila poprilično rasprostranjena. Antimonov sulfid koristio se u kozmetici za njegu lica i u slikarstvu. Sve do 20. stoljeća također se koristio i u proizvodnji lijekova. Postoje zapisi da je u 17. stoljeću korišten za liječenje trbušnog tifusa. U 20. stoljeću koristio se za liječenje sifilisa, groznice i melankolije. Lijekovi koji sadrže čak 5% antimona još uvijek se prodaju u Velikoj Britaniji te je on još uvijek sastavni dio lijekova Triostam i Pentostam. Prvi opis štetnog djelovanja antimona kod čovjeka izvijestio je Ramazzini 1713[5].

U 2008. godini procijenjena je proizvodnja antimona u rudnicima na 165 000 tona[14]. Zbog toga se izloženost antimonu javlja se najčešće kod radnika koji rade u proizvodnji antimona i antimonovog trioksida. Većina koncentracija i istraživanja o antimonu provedena je u prošlosti kada su bili primitivni uvjeti rada i nije postojala odgovarajuća zaštita[14]. Razine profesionalne izloženosti antimonu izmjerene su tijekom proizvodnje baterija. Tijekom rada u talionici koncentracija antimona kretala se 1-10 mg/m<sup>3</sup> u prašini koja sadrži antimon[7]. Istraživanja su pokazala da pet od sedam muškaraca slučajno izloženo parama antimonovog klorida imalo razvijene gastrointestinalne smetnje a i koncentracije antimona u mokraći bile su veće od 1,0 mg/L. Iako se ova sva istraživanja temelje na ispitanicima koji su bili izloženi antimonu i beriliju zbog industrije i rada u tvornicama bitno je naglasiti kako je područje istočne Hrvatske, omeđeno rijekama Savom, Dravom i Dunavom, od 1991. do 1995. godine, tijekom Domovinskog rata, pretrpjelo sistematsko i neselektivno napadanje civilnog stanovništva, sela i gradova, poljoprivrednog zemljišta, šumskih i vodnih resursa. Ratno je djelovanje dodatno opteretilo okoliš i populaciju ratnim metalima i metaloidima te je utvrđeno povećano opterećenje u populaciji i dvadeset godina nakon završetka borbenih djelovanja.

## **2. CILJ I SVRHA ISTRAŽIVANJA**

Ovo istraživanje je sastavni dio projekta pod naslovom: „Istraživanje dugotrajnih posljedica ratnih zbivanja na zdravlje stanovništva“ [15].

Cilj ovoga istraživanja je procijeniti koncentracije berilija i antimona u okolišu istočne Hrvatske kako bi se procijenili mogući utjecaji antropogenih faktora.

## **3. ISPITANICI I METODE**

### **3.1. PRIKUPLJANJE I ANALIZA UZORAKA**

Prikupljanje uzoraka izvršeno je u 5 naselja dva grada (Našice i Osijek) i tri sela (Vladislavci, Dalj, Čepin). Uzorci u kojima su berilij (Be) i antimon (Sb) ispitani su: voda, urin, serum, kosa, zemlja i samoniklo bilje maslačak (*Taraxcum officinale*). U ovome radu srednje vrijednosti Be i Sb u uzorcima urina, seruma i kose određene su za 300 ispitanika. Broj uzoraka zemlje iznosio je 15, maslačaka 15 i vode 68. Svi uzorci analizirani su metodom masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS).[13]

### **3.2. METODE OBRADE PODATAKA**

Podatci su obrađeni metodom osnovne statistike i jednom od multivarijantnih metoda obrade podataka, klaster analizom. U tablicama su za sve analizirane varijable prikazane srednje vrijednosti. U obradi podataka korišteni su programi Excel i Statistica TIBCO verzija 14.0.0.15.

#### **3.2.1. KLAUSTER ANALIZA**

Klaster analiza je multivarijatna metoda obrade podataka, a njezin glavni cilj je klasificirati objekte u klastere prema njihovoj sličnosti /različitosti. Svaki se objekt može prikazati kao točka u  $x$  dimenzijskom prostoru.  $X$  predstavlja broj varijabli koji opisuju objekt. Prilikom obrade podatkovne matrice prvo je potrebno odabrati mjeru udaljenosti (Euklidska, kvadrirana Euklidska, Manhattan, itd), a potom se odabire metoda klasteriranja (hijerarhijska klaster

analiza i ne hijerarhijska). Hijerarhijska klaster analiza formira klasterne po hijerarhiji tako da svaka sljedeća razina ima jedan klaster manje. Rezultati se najčešće prikazuju grafički pomoću dendrograma. Dva su osnovna tipa ove metode aglomerativna i divizivna. U nehijerarhijskoj klaster analizi broj klastera ( $k$ ) i njihovi centri moraju biti poznati tzv. *a priori*. Prema načinu na koji se određuje sličnost među klasterima metode povezivanja se dijele na: metodu jednostrukog povezivanja (*Single Linkage Method*), potpuno povezivanje (*Complete Linkage Method*) i prosječno povezivanje (*Average Linkage Method*)[12].



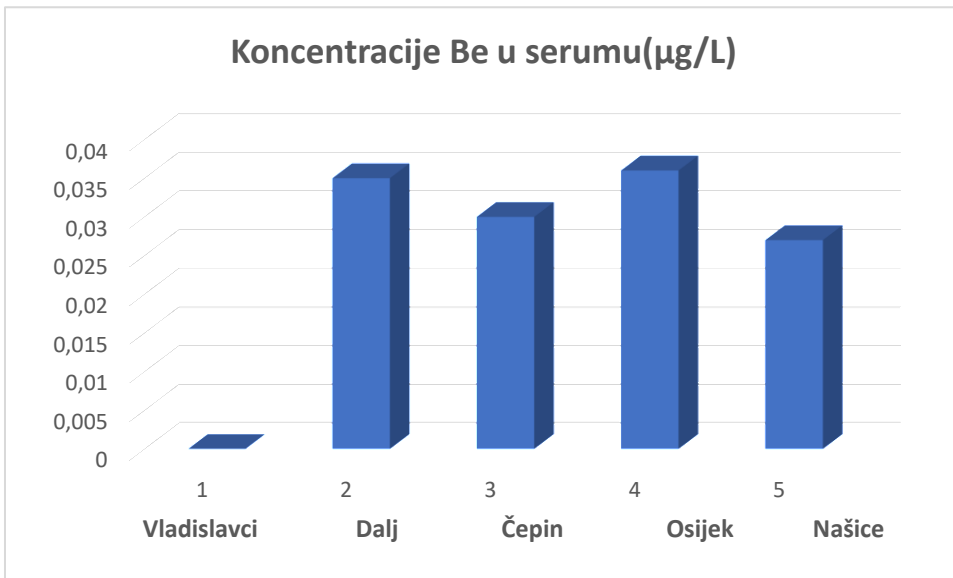
Slika 2. Karta naselja u kojima su prikupljeni uzorci

#### 4. REZULTATI

U tablicama 1 i 2 nalaze se srednje vrijednosti koncentracije berilija u serumu, urinu, kosi, zemlji, vodi i maslačku u naseljima istočne Hrvatske. Na slikama od 3 do 8 prikazane su koncentracije berilija u serumu, urinu, kosi, zemlji, vodi i maslačku po naseljima istočne Hrvatske. Na slikama od 9 do 14 prikazani su podatci o koncentraciji antimona u serumu, urinu, kosi, zemlji, vodi i maslačku po naseljima istočne Hrvatske.

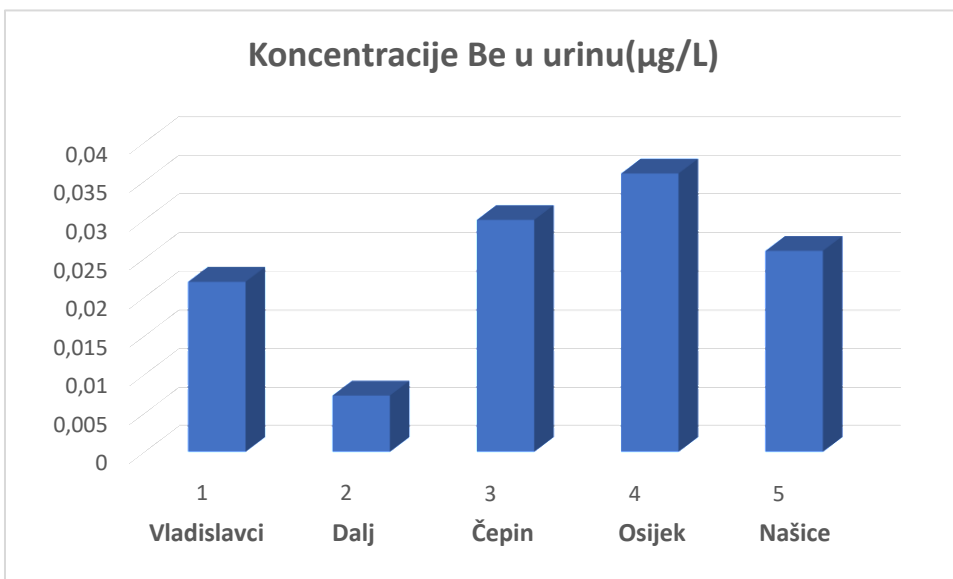
Tablica 1. Srednje vrijednosti Berilija u serumu, urinu, kosi, zemlji, vodi, maslačku i kupusu na lokacijama Vladislavci, Dalj, Čepin, Našice i Osijeku

| Lokacija    | Serum<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Urin<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Kosa<br>( $\text{mg/kg}$ ) | Zemlja<br>( $\text{mg/kg}$ ) | Voda<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Maslačak<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) |
|-------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Vladislavci | 0,018                        | 0,022                       | 0,06                       | 0,27                         | 0,0012                      | 2,3                              |
| Dalj        | 0,035                        | 0,0073                      | 0,028                      | 0,29                         | 0,0040                      | <0,002                           |
| Čepin       | 0,03                         | 0,030                       | 0,009                      | 0,36                         | 0,0025                      | <0,002                           |
| Našice      | 0,036                        | 0,036                       | 0,046                      | 0,43                         | 0,00                        | 3,1                              |
| Osijek      | 0,027                        | 0,026                       | 0,0005                     | 0,4                          | 0,0095                      | 4,1                              |



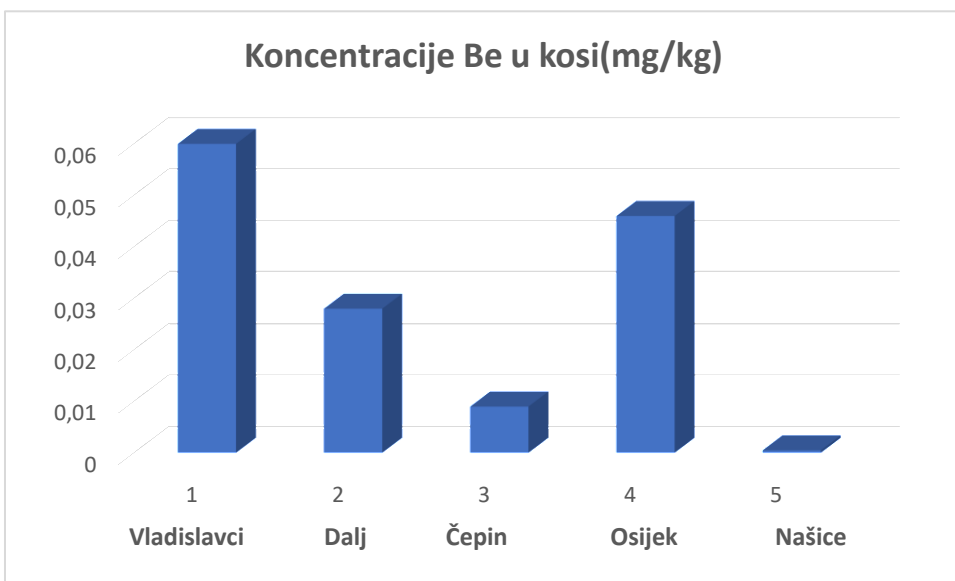
Slika 3. Srednja vrijednost koncentracije berilija u serumu

Literaturna vrijednost: <0,01–0,014 µg/L[2]



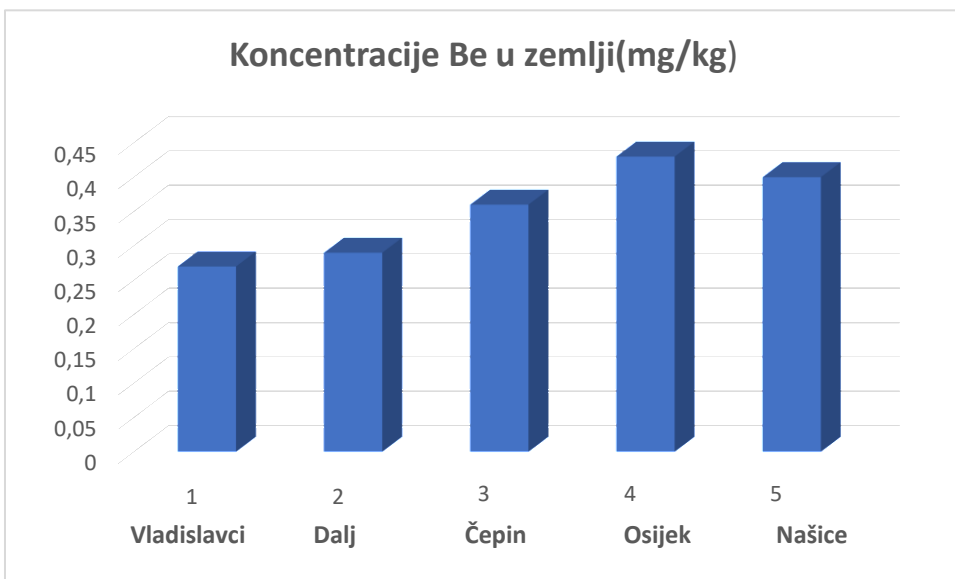
Slika 4. Srednja vrijednost koncentracije berilija u urinu

Literaturna vrijednost: <0,01–0,018 µg/L[2]



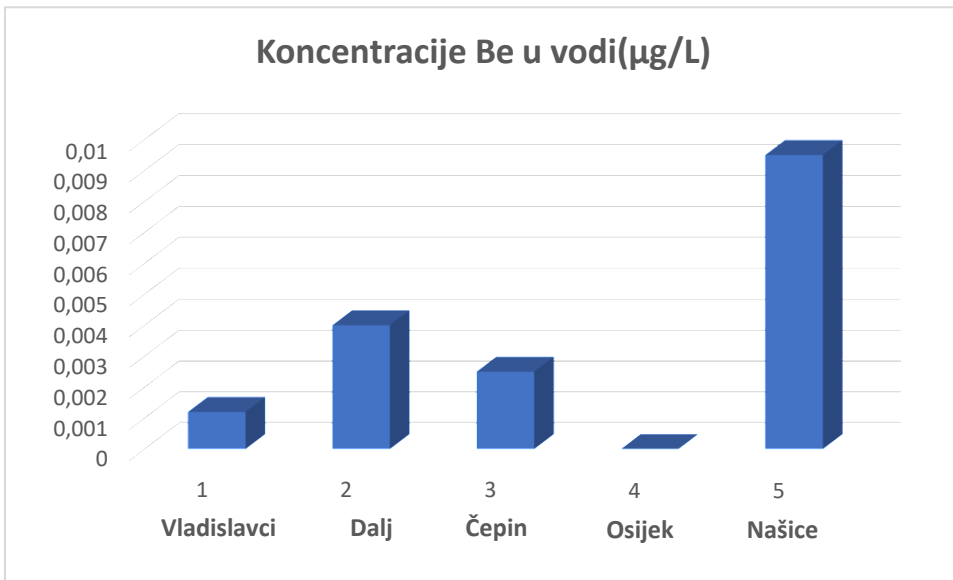
Slika 5. Srednje vrijednosti berilija u kosi

Literaturna vrijednost: 0,0004–0,0042 mg/kg[2]



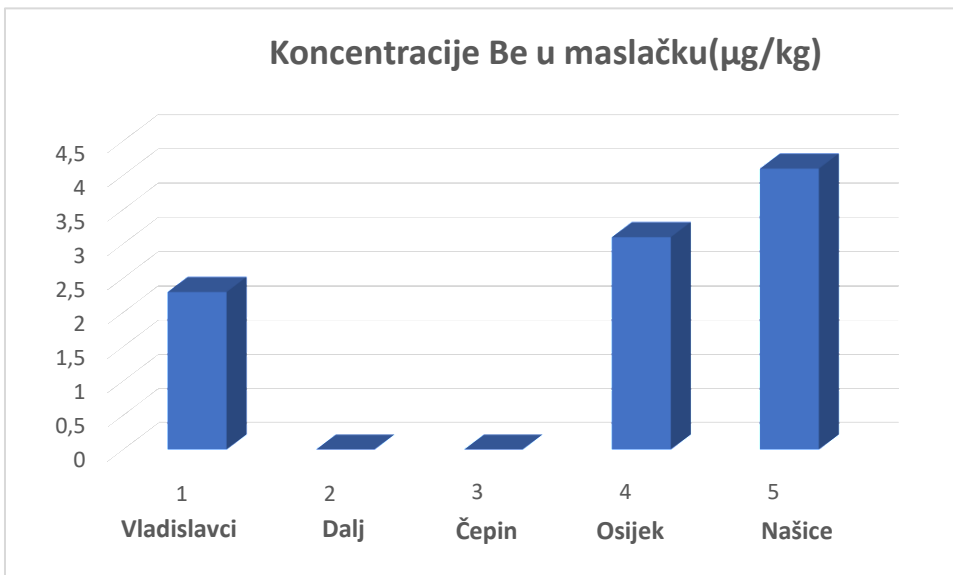
Slika 6. Srednje vrijednosti berilija u tlu

Literaturna vrijednost: 4–6 mg/kg[4]



Slika 7. Srednje vrijednosti berilija u vodi

Maksimalna dopuštena vrijednost: 0,14 µg/L[17]

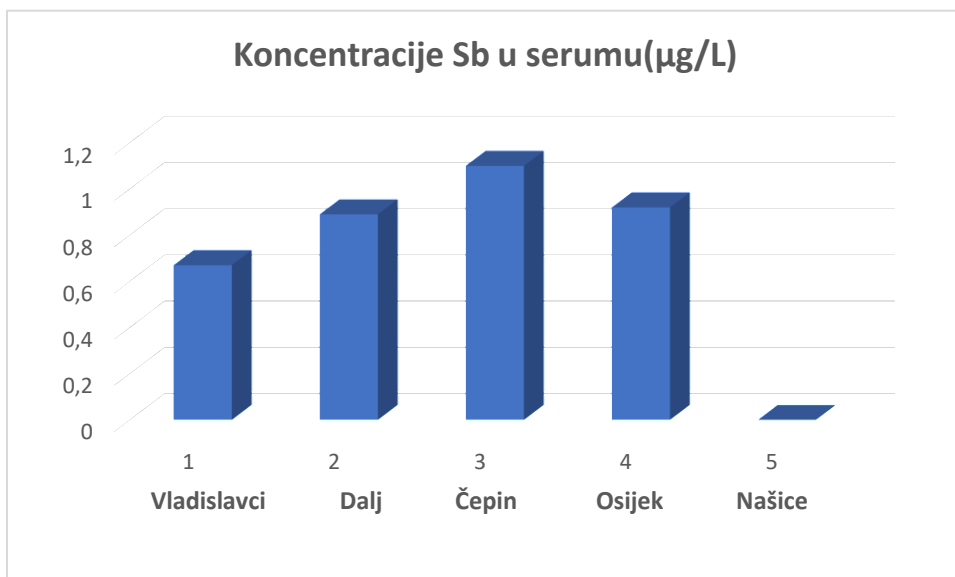


Slika 8. Srednja vrijednosti berilija u maslačku

Literaturna vrijednost: 0,2–17 µg/kg[4]

Tablica 2. Srednje vrijednosti Antimona u serumu, urinu, kosi, zemlji, vodi, maslačku i kupusu na lokacijama Vladislavci, Dalj, Čepin, Našice i Osijeku

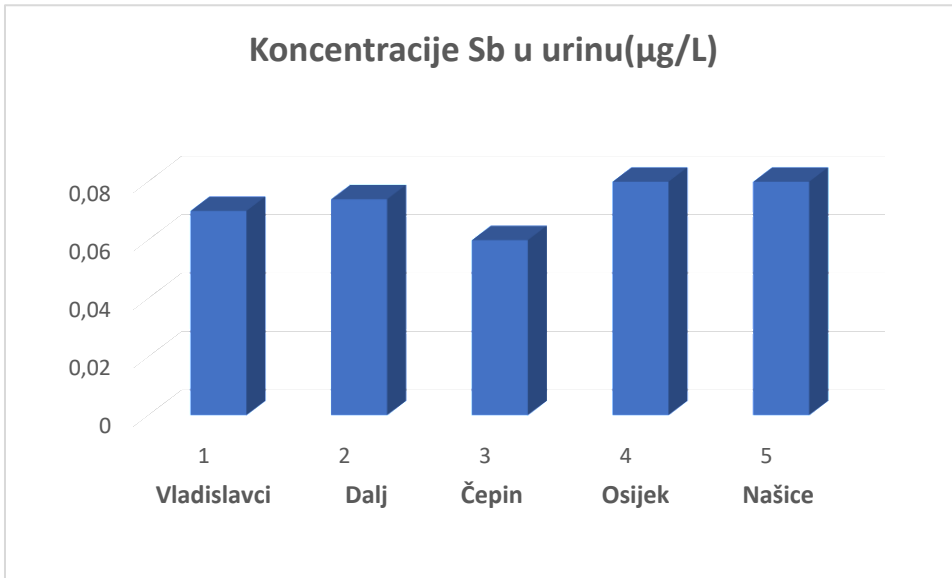
| Lokacija    | Serum<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Urin<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Kosa<br>( $\text{mg/kg}$ ) | Zemlja<br>( $\text{mg/kg}$ ) | Voda<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Maslačak<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) |
|-------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Vladislavci | 0,67                         | 0,07                        | 0,03                       | 0,59                         | 0,03                        | 4,7                              |
| Dalj        | 0,89                         | 0,074                       | 0,38                       | 0,48                         | 0,05                        | 5,0                              |
| Čepin       | 1,1                          | 0,06                        | 0,02                       | 0,25                         | 0,0025                      | 3,5                              |
| Našice      | 0,92                         | 0,08                        | 0,01                       | 0,29                         | 0,013                       | 10,2                             |
| Osijek      | 0,32                         | 0,08                        | 0,03                       | 0,4                          | 0,009                       | 38,5                             |



Slika 9. Srednje vrijednosti antimona u serumu

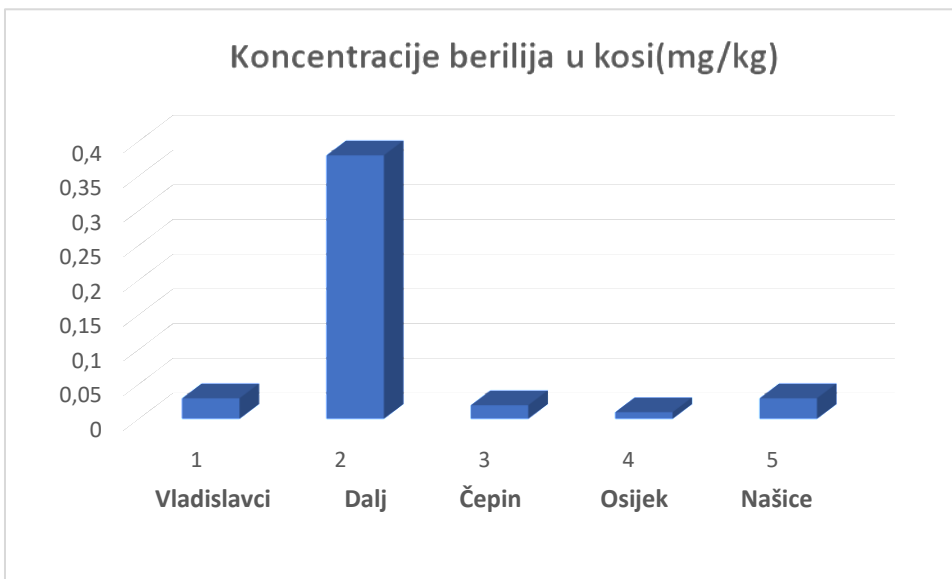
Literaturna vrijednost: 0,070–0,11  $\mu\text{g/L}$ [2]





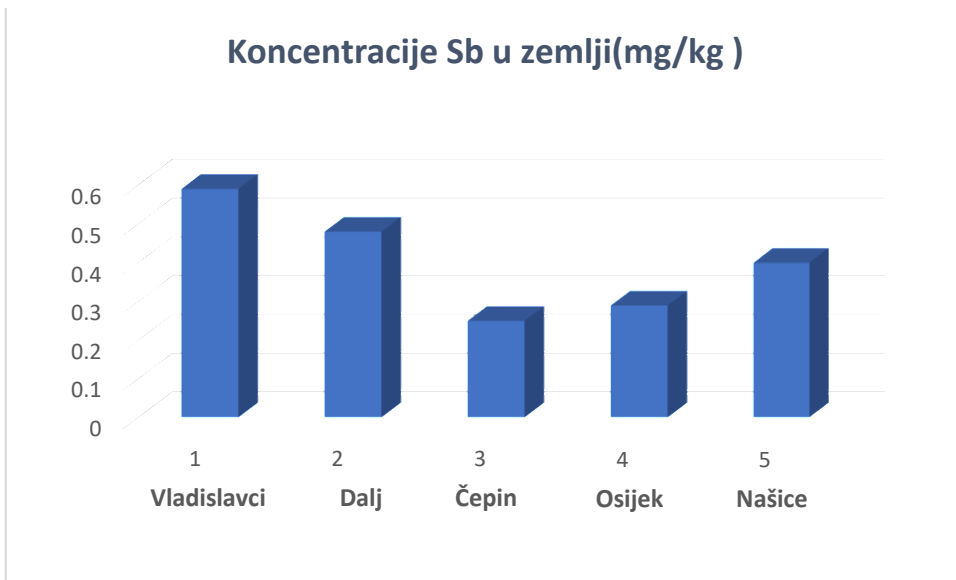
Slika 10. Srednje vrijednosti antimona u urinu

Literaturna vrijednost: 0,070–0,12 µg/L[2]



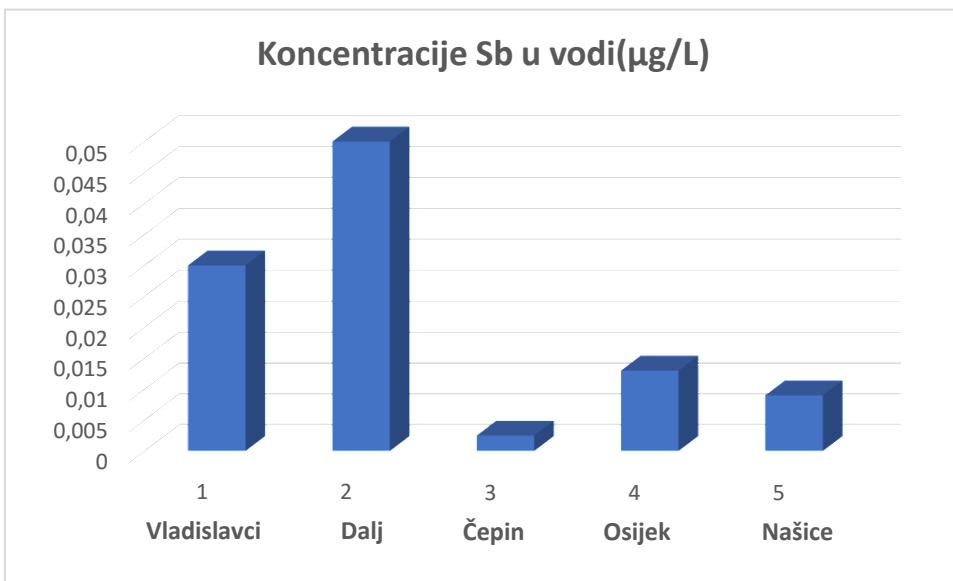
Slika 11. Srednje vrijednosti antimona u kosi

Literaturna vrijednost: 0,007–0,122 mg/kg[2]



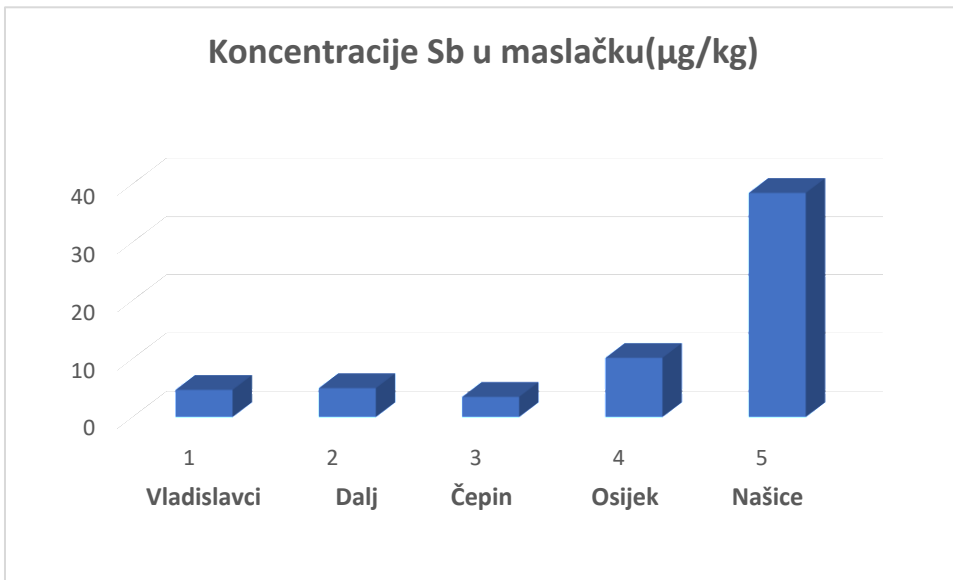
Slika 12. Srednje vrijednosti antimona u zemlji

Literaturna vrijednost: 0,67 mg/kg [4]



Slika 13. Srednje vrijednosti antimona u vodi

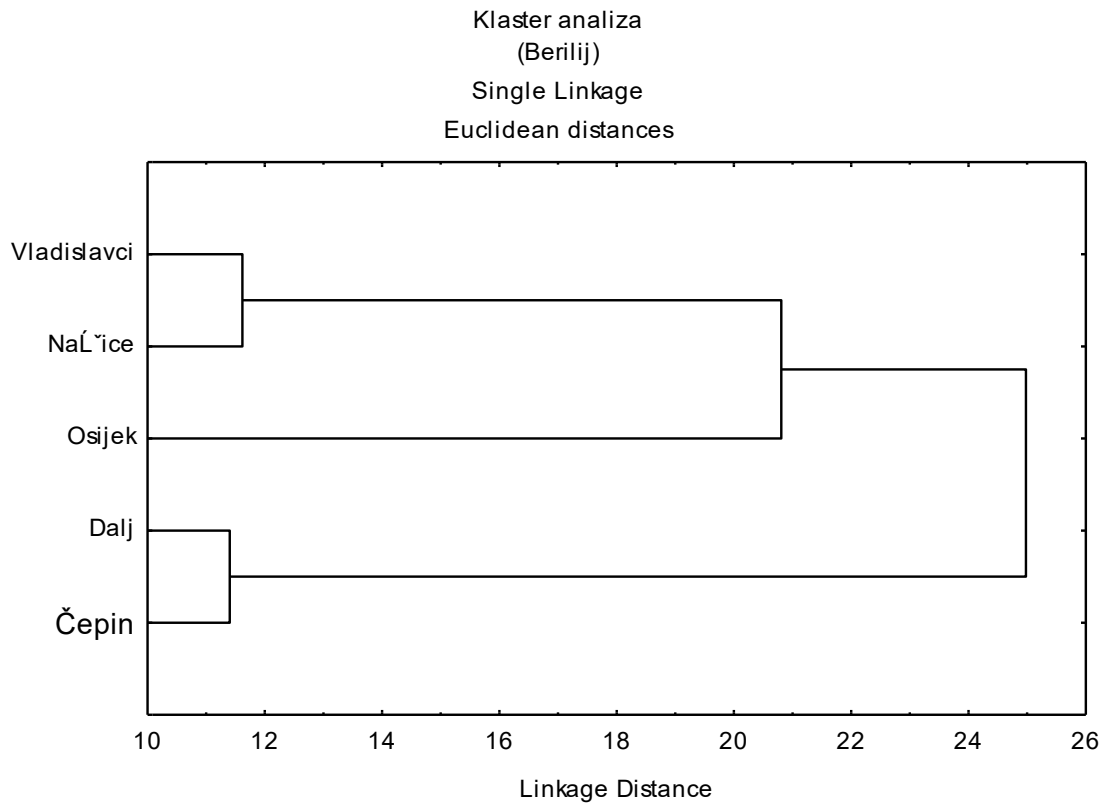
Maksimalna dopuštena vrijednost: 0,27  $\mu\text{g/L}$ [17]



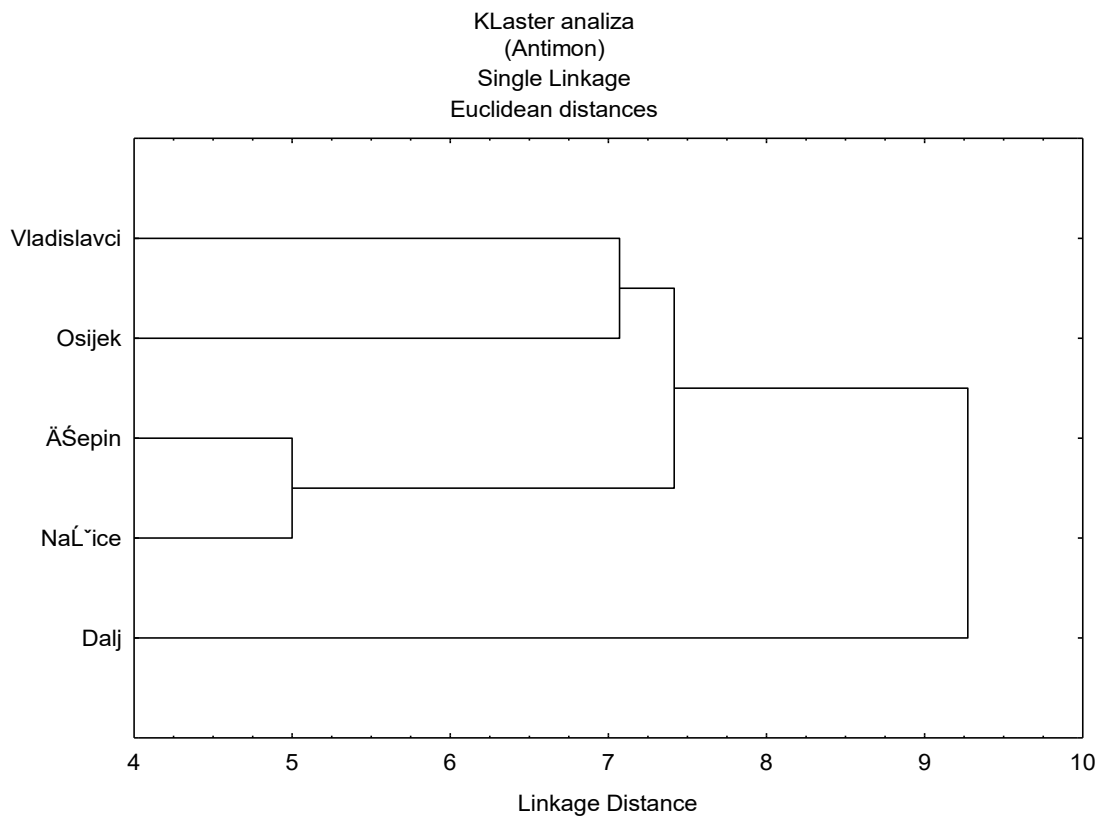
Slika 14. Srednje vrijednosti antimona u maslačku

Literaturna vrijednost:  $<20-60 \mu\text{g}/\text{kg}$ [4]

Rezultati klaster analize prikazani su na slikama 15 i 16. Korištena je Euklidska udaljenost i metoda najbližih susjeda (Single Linkage).



Slika 15. Prikaz rezultatata klaster analize za koncentracije berilija



Slika 16. Prikaz rezultatata klaster analize za koncentracije antimona

## 5. RASPRAVA

U ovome radu istražene su koncentracije berilija i antimona u biološkim uzorcima ispitanika s područja istočne Hrvatske. Kako bi se istražilo postojanje i mogući utjecaj antropogenih faktora, koncentracije berilija i antimona određene su i u uzorcima vode tla i maslačka. Iz dobivenih je rezultata moguće zaključiti da su koncentracije berilija u serumu ispitanika s područja istočne Hrvatske (0,018-0,036  $\mu\text{g/L}$ ) u odnosu na referentne vrijednosti (0.01–0.014  $\mu\text{g/L}$ ) vrlo slične bez statistički značajnih razlika među istraživanim lokacijama ( $p=0,234$ ). Slično je pronađeno u slučaju urina i kose, pri čemu su koncentracije berilija u uzorcima urina na području Dalja (0,0073  $\mu\text{g/L}$ ) bile čak nešto niže od referentnih vrijednosti ( $<0.01$ –0.018  $\mu\text{g/L}$ ). Koncentracije berilija u kosi također ne ukazuju na postojanje bilo kakvih značajnijih razlika, niti na bilo kakvu pravilnost u smislu da su veće na selima, manje u gradovima, ili obrnuto. Iako se koncentracije berilija u uzorcima vode nisu znatno razlikovale, a najviše su zabilježene na području Osijeka, na istom tom području u kosi ispitanika zabilježene su najniže koncentracije berilija. Niske koncentracije berilija u biološkim uzorcima (urin, serum, kosa) niske u uzorcima tla, kao i niske koncentracije berilija u uzorcima maslačka i vodi ne govore u prilog tome da je područje istočne Hrvatske bilo izloženo povišenim koncentracijama berilija.

Slično beriliju, niske koncentracije antimona u uzorcima urina, seruma i kose koje se nalaze u okviru referentnih vrijednosti ili su tek nešto veće od referentnih vrijednosti ukazuju na to da ovo područje nije bilo izloženo većim koncentracijama antimona što nalikuje umnogome stanju na lokacijama u kojima su određivane referentne vrijednosti (koje nisu bile izložene antropogenim utjecajima).

Ukoliko se rezultati ovoga rada usporede s referentnim vrijednostima koncentracija berilija i antimona u biološkim uzorcima prikupljenim na područjima koja nisu bila izložena antropogenim utjecajima moguće je zaključiti da su koncentracije određene na području istočne Hrvatske ili neznatno povišene ili se nalaze unutar referentnih vrijednosti pronađenih u literaturi.[2]

Na podatkovne je matrice primijenjena metoda klaster analize. Rezultati klaster analize nisu ukazali na pojavu grupiranja lokacija s obzirom na njihovu vrstu (selo/grad), niti s obzirom na razmještaj od istoka prema zapadu. Dok se u slučaju koncentracija berilija grad Osijek svrstao u zaseban klaster, kod koncentracija antimona u zaseban se klaster svrstao Dalj. Udaljenosti

među klasterima nisu velike i sam pogled na sliku govori o zamjetnim sličnostima koncentracija ova dva elementa u svim ispitivanim uzorcima. Budući da klaster analiza nije pokazala značajnija grupiranja, a koncentracije dva elementa nisu značajno odstupale od literaturnih i referentnih vrijednosti što je vidljivo na grafovima i tablicama, nismo pristupili daljnjoj obradi podataka metodom analize glavnih komponenta.

## 6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi koncentracije berilija i antimona u Vladislavcima, Dalju, Čepinu, Osijeku i Našicama, u uzorcima seruma, urina, kose, vode, maslačka i tla. Rezultati ovoga istraživanja upućuju na to da postoje određena odstupanja u koncentracijama antimona i berilija od literaturnih i referentnih vrijednosti, ali su ona vrlo mala ili se dobivene vrijednosti nalaze blizu gornje granice referentnih vrijednosti. Iako je područje Istočne Hrvatske bilo zahvaćeno ratom, stanovništvo se bavi poljoprivredom, a također je prisutna na ovome području i slabo razvijena industrija, rezultati ovoga istraživanja ne upućuje na postojanje antropogenih utjecaja vezanih za koncentracije berilija i antimona.. Rezultati istraživanja ovoga istraživanja važni su stoga jer mogu poslužiti kao referentne vrijednosti za ovaj dio Hrvatske ali i za usporedbu s rezultatima drugih istraživanja u drugim dijelovima Europe i svijeta.



## 7. LITERATURA:

1. M. Marić, *Teški metali u vodi*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2020.
2. [https://www.alsglobal.se/media-se/pdf/reference\\_data\\_biomonitoring.pdf](https://www.alsglobal.se/media-se/pdf/reference_data_biomonitoring.pdf) (27.8.2023)
3. A. Burges, E. C. Garbisu *Utjecaj opetovanih događaja onečišćenja s jednim i više metala na kvalitetu tla*, Elsevier, 2015.
4. A. Kabata-Pendias, *Trace Elements in Solis and Plants*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
5. J. E. Berg i K. Skyberg, *The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals*, Nordic Council of Ministers, 1998.
6. A. N. Shah, M. Tanveer, S. Hussain, G. Yang, *Beryllium in the environment: Whether fatal for plant growth*, Springer Science+Business Media Dordrecht, 2016
7. E. Prljača, *Svojstva i primjena berilija i njegovih legura*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2022.
8. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=7084> (04.09.2023)
9. *Toxicological review of beryllium and compounds*, U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, 1998(12-21)
10. *Zagađenje berilijem i njegovo upravljanje rizikom u kopnenom i vodenom okolišu*, Elsevier, 2023.
11. S. Sundar i J. Chakravarty, *Antimony Toxicity*, Public Health, Varanasi, 2010.
12. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=3068>(04.09.2023)
13. C. Sukumaran-Nair Vidya, R. Shetty, M. Vaculíková, M. Vaculík, *Antimony toxicity in soils and plants, and mechanisms of its alleviation*, Elsevier, 2020.
14. A. Vuger, *Kositar i antimon kao onečišćivala na površinama uz željezničku prugu na području sjeverozapadne Hrvatske*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, 2020.
15. M. Jergović, M. Miškulin, D. Puntarić, R. Gmajnić, J. Milas i L. Sipos, *Cross-sectional Biomonitoring of Metals in Adult Populations in Post-war Eastern Croatia: Differences Between Areas of Moderate and Heavy Combat*, National library od medicine, 2010,( 451–460)
16. R. Thomas, *Partical Guide to ICP-MS*, Marcel Deker, New York, 2004.

17. [http://www.komunalije-vodovod.hr/images/vodoopskrba/Analiza\\_vode-P\\_210\\_2020\\_CAZMA.pdf](http://www.komunalije-vodovod.hr/images/vodoopskrba/Analiza_vode-P_210_2020_CAZMA.pdf) (27.8. 2023)