

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
- MATEMATIČKI FAKULTET

PRIRODOSLOVNO
BIOLOŠKI ODSJEK

Utjecaj teških metala na okoliš
SEMINAR

Karla Kereković, Franko Klasić

Diplomski studij Eksperimentalne biologije

Kolegij: Okoliš i zdravlje

Nositelj kolegija: prof.dr.sc. Duje Lisičić

Zagreb, 2023.

SAŽETAK:

Teški metali su prirodno nastajući spojevi zemljine kore. S obzirom na njihovu ulogu u našem organizmu dijelimo ih na esencijalne i neesencijalne. Esencijalni teški metali neophodni su za pravilno funkcioniranje enzimatskih sustava i očuvanja integriteta organizma. Neesencijalni metali nemaju nikakvu biološku ulogu te u pri bazičnim i višim koncentracija uzrokuju patofiziološke promjene u organizmu. Neke od promjena uključuju poremećaj enzimatskih sustava, oštećenje DNA i drugih staničnih mehanizama koje mogu pridonijeti procesu karcinogeneze. Izlaganje teškim metalima može biti putem vode i tla ili prehrambenim produktima koji nastaju ili se uzgajaju u okolišnim uvjetima kontaminiranim teškim metalima. Agrokultura, industrija, urbani razvitak i rudarstvo predstavljaju glavne izvore putem kojih se teški metali oslobađaju i dospijevaju u različite okolišne niše. Dospijecem u tlo ili vodu, metali prolaze proces biotransformacije kojom postaju dostupni za ulazak u prehrambeni lanac i bioakumulaciju u životinjama te ljudima. Mjerenje koncentracije teških metala u tlu i vodi jedna je od mnogih mjera kojima se kontrolira njihova emisija u okoliš. Ona se odvija putem kompleksnih i osjetljivih analitičkih metoda. Kontrola sadržaja tla bitna je zbog korištenja gnojiva koji mogu utjecati na prirodu teških metala, ali i na usjeve u kojima može doći do kontaminacije. Kontrola vode bitna je radi kontaminacije akvatičnih organizama kako ne bi došlo do oštećenja hranidbenog lanca. Također, s obzirom na ozbiljnost utjecaja teških metala na okoliš, mnoštvo europskih i svjetskih nadležnih tijela te znanstvenih ustanova provodi istraživanja njihovih utjecaja i razine u okolišu u svrhu kontrole kontaminacije.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. CILJ RADA	2
3. MATERIJALI I METODE	2
3.1. TLO.....	2
3.1.1. MATERIJALI I METODE.....	2
3.2. VODA.....	2
3.2.1. MATERIJALI.....	2
3.2.2. METODE.....	3
4. REZULTATI.....	4
4.1. TLO.....	4
4.2. VODA.....	6
5. DISKUSIJA.....	12
5.1. ANALIZA PODATAKA TLA	12
5.2. ANALIZA PODATAKA VODE	13
5.3. IZVORI ZAGAĐENJA TLA I UTJECAJ NA ZDRAVLJE	14
5.4. UTJECAJ TEŠKIH METALA U VODI NA AKVATIČNE ORGANIZME	16
6. ZAKLJUČAK	17
7. LITERATURA.....	18

1. UVOD

Pojam teški metali podrazumijeva prirodno nastajuće metalne elemente zemljine kore koji imaju visoku molekularnu masu i gustoću u usporedbi s vodom ($> 5 \text{ g/cm}^3$). U prekomjernim koncentracijama negativno utječu na okoliš i izložene organizme (Jaishankar i sur., 2014; Fisher i Gupta 2022). S obzirom na ulogu u metabolizmu biljaka i životinja teške metale dijelimo na esencijalne i neesencijalne. Esencijalni teški metali poput bakra, željeza, magnezija i drugih su potrebni za pravilno odvijanje enzimatskih reakcija i fizioloških funkcija. Značajne promjene u koncentraciji ovih metala uzrokuju bolesti ili sindrome. Neesencijalni metali poput kroma (Cr), arsena (As), kadmija (Cd), olova (Pb) i žive (Hg) smatraju se reprezentativnim metalima zbog ljudske izloženosti njima, nemaju nikakvu biološku funkciju, te povećanje njihove koncentracije u organizmu dovodi do patofizioloških promjena u organizmu (Tchounwou i sur., 2014). Patofiziološke promjene uključuju široki spektar mehanizama; poremećaj metaboličke homeostaze akumulacijom metala u tkivima, poremećaj enzimatskih sustava, interferencija s mitohondrijskom aktivnošću, poticanje nastanka reaktivnih kisikovih radikala, agregacija proteina, peroksidacija stanične membrane, karcinogeneza, DNA oštećenja, kromosomske aberacije i drugi. Farmakokinetika i put unosa pojedinog metala određuje stopu oštećenja koju će metal izazvati u organizmu (Fisher i Gupta 2022;ć Rajkumar i sur., 2023).

Izloženost teškim metalima dijeli se na prirodnu i okupacijsku, dok se unos teških metala odvija putem inhalacije, ingestije i kutano. Najčešći unos teških metala je putem produkata, hrane iz kontaminiranog tla, mora i slatkih voda (Rajkumar i sur. 2023). Američka i Europska agencija za zaštitu okoliša (engl. *European environment agencz*, EEA) ističe agrokulturu, industriju, urbani razvoj i rudarenje kao glavne izvore zagađenja okoliša teškim metalima. Teški metali izbačeni iz industrijskih pogona kao nusprodukt deponiraju se u tlo i vodu, kemijski se modificiraju (biotransformacija) radi promijenjenih uvjeta (pH, temperatura, mikrobi, prisutnost drugih metala...), postaju dostupni za ulazak u hranidbeni lanac (putem riba ili drugih organizama) te se na taj način bioakumuliraju u hranidbenom lancu. Za detekciju teških metal u tijelu koriste se uzorci krvi, urina, kose i noktiju. Pojedini metali imaju dugo vrijeme poluraspada (Cd) zbog čega se mogu detektirati u kosi ili noktima. Masenom spektrometrijom ili atomskom apsorpcijskom spektroskopijom vrši se izravna detekcija teških metala u prikupljenim uzorcima (Fisher i Gupta. 2022).

2. CILJ RADA

Analiza dostupnih podataka o industrijskom ispuštanju teških metala u tlo i vodu na području europske unije u odnosu na analizu dostupnih podataka o ispuštanju teških metala u tlo i vodu na području Hrvatske.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. TLO

3.1.1. MATERIJALI I METODE

Uzimanje uzoraka tla na području Europske Unije baziralo se na randomizirano uzorkovanju površinskog sloja tla. Dizajn uzorkovanja temeljen je na izradi geografske mreže koja prekriva teritorij Europske Unije te su se periodično obilazile lokacije i uzorci su sakupljeni s područja 27 zemalja članica EU (ne uključujući Hrvatsku).

Uzorci su sakupljeni sa 5 različitih mjesta na jednoj lokaciji te pomiješani na istoj toj lokacije nakon uzorkovanja. Uzorci tla su imali masu oko 0.5kg, uzorci su zatim bili analizirani u laboratorijima. Uzorci su bili testirani na koncentracije teških metala metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (poglavlje 3.2.2. metode). Uzorci na kojima je provedena analiza podataka je n= 997 te su dobivene koncentracije su izmjere u mg/kg.

Podaci koji obuhvaćaju rezultate zagađenja teškim metalima u tlu Republike Hrvatske uključuju uzimanje uzoraka iz poljoprivrednog tla. Uzorci su prikupljeni tijekom 2016. godine od strane Ministarstva zaštite okoliša i energetike. Uzorci su prikupljeni na dubini tla od 0-30cm. Uzorci na kojima je provedena analiza podataka je n= 205 te su izmjerene koncentracije u mg/kg.

3.2. VODA

3.2.1. MATERIJALI

Analizirani su javno dostupni podatci EEA, Portala za Europsku industrijsku emisiju i Europskog registra ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari. Analizirani su podatci iz nekoliko industrijskih centara iz 27 zemalja članica Europske unije između 2010. i 2021. godine.

Na razini Republike Hrvatske analizira se n=71 godišnjih mjerenja na 7 različitim industrijskim lokacija između 2014. i 2021. godine za živu, arsen, krom, nikal, olovo i kadmij. Podatci su prikupljeni iz rafinerije za mineralna ulja i plin (Virje), postrojenja za pročišćavanje gradskih otpadnih voda (Split, Zagreb i Rijeka) te odlagališta i reciklaža (Zagreb i Split).

3.2.2. METODE

Predaja godišnjeg izvještaja o količini ispuštanja teških metala odvija se putem 4 razine geografske hijerarhije gdje svaka razina pridonosi veću količinu detalja nego prijašnja. One uključuju: proizvodna mjesta, proizvodne pogone, proizvodne instalacije i dijelove proizvodnih instalacija. Na temelju podataka sve 4 razine, industrijski pogon prijavljuje emisiju teških metala na godišnjoj razini nadležnom europskom tijelu – Europski registar ispuštanja i prijenosa onečišćujućih tvari.

Uzrokovanje i analiza vode odvija se prema protokolu CEN/TC 230 N 58 Europske agencije za standardizaciju te je obveza Republike Hrvatske i ostalih zemalja europske unije. Detekcija arsena, kroma, olovan nikla i kadmija vrši se prema protokolu ISO 11885:2007 i pripada B kategoriji protokola. Determinacija elemenata vrši se analitičkom metodom optičko emisijske spektrometrije induktivno spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy*, ICP-OES) koja se temelji na svojstvu iona i atoma da prilikom apsorpcije energije (argonska plazma, 10000 K) pobuđuju elektrone u više energetske stanje. Prilikom povratka u početno stanje niže energije, elektroni emitiraju svjetlost određene valne duljine koju očitava uređaj i putem kalibracijske krivulje određuje se količina određenog teškog metala (detekcija ispod 2 g/l).

Determinacija žive provodi se putem protokola EN ISO 17852:2007 koji opisuje metodu čija osjetljivost ovisi o određenim radnim uvjetima. Atomska fluorescentna spektrometrija (engl. *Atomic fluorescence spectrometry*, ASF) je analitička metoda koja mjeri koncentracije od 0,002 µg/l (bez prethodnog prekoncentriranja). Mjerenje koncentracije atomskom fluorescentnom spektrometrijom provodi se na temelju prevođenja uzorka u plinovite atome koji se ekscitiraju na viši elektronski energijski nivo putem izvora svjetlosti (laser). Nakon ekscitacije dolazi do emisije fotona i očitavanja fluorescencije.

4.REZULTATI

4.1. TLO

Dobiveni podaci iz tablice 1. prikupljeni su sa web stranice Europskog centra podataka o tlu (ESDAC; European Soil Data Centre) (link: <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/resource-type/datasets>)

Tablica 1. Minimalna, maksimalna i srednja koncentracija teških metala izmjerena u tlima zemalja Europske unije, vrijednosti su izražene kao mg/kg.

Metal	min	max	srednja vrijednost
Cd	0,2	10,4	0,51
Cr	0,9	1203,2	63,13
Cu	2,3	973,9	40,47
Ni	1	3249,3	87,65
Pb	2	294,7	26,06
Zn	3,1	2385	73,37

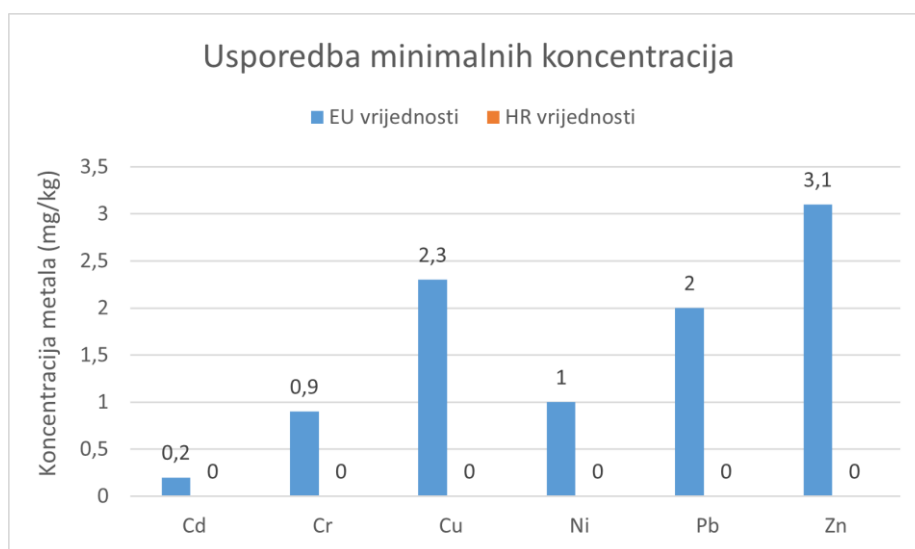
Podaci iz tablice 2 su obrađeni i preuzeti iz rada The remediation of agricultural land contaminated by heavy metals, Radočaj i sur. 2020.

Tablica 2. Minimalna, maksimalna i srednja koncentracija teških metala izmjerena u poljoprivrednim tlima Republike Hrvatske, vrijednosti su izražene kao mg/kg.

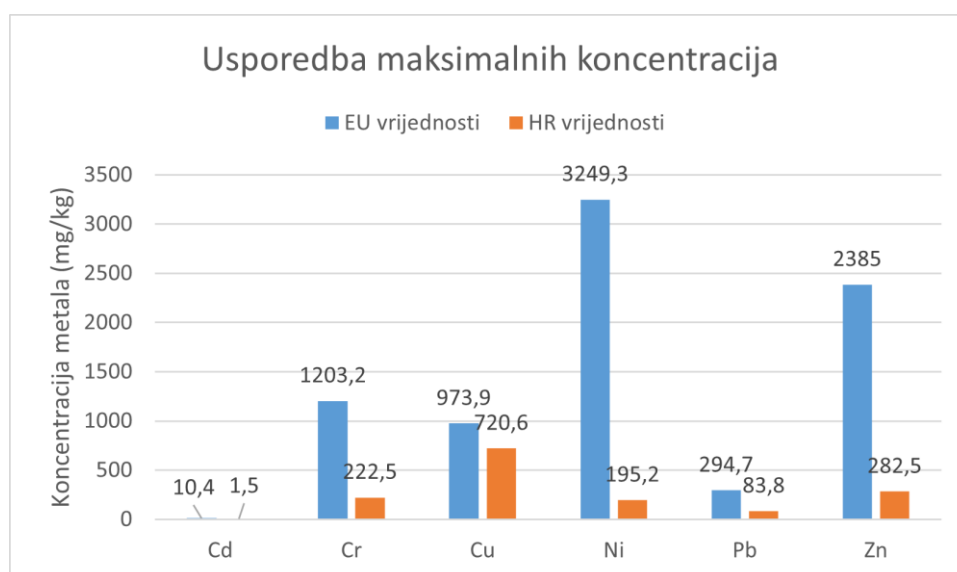
Metal	min	max	srednja vrijednost
Cd	0,0	1,50	0,33
Cr	0,0	222,5	81,5
Cu	0,0	720,6	39,7
Ni	0,0	195,2	43,0
Pb	0,0	83,8	27,4
Zn	0,0	282,5	86,1

Tablica 3. Dozvoljene koncentracije teških metala u tlima, vrijednosti su izražene kao mg/kg. (Official Gazette, 2010)

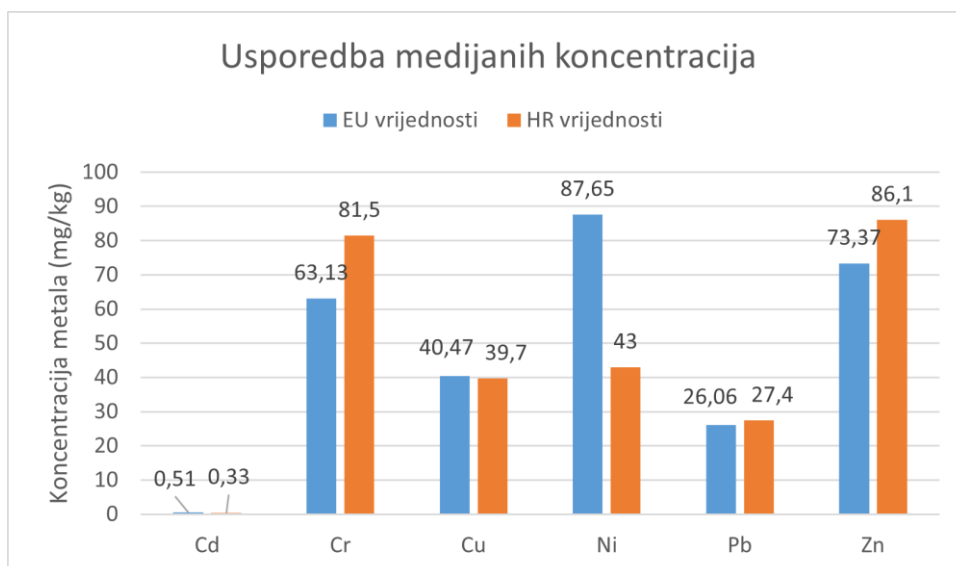
Tekstura tla	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Muljevito-ilovasto tlo	0,5 – 1,0	40 – 80	60 – 90	30 – 50	50 – 100	60 – 150
pjeskovito tlo	0,0 – 0,5	0 – 40	0 – 60	0 – 30	0 – 50	0 – 60
Glinasto tlo	1,0 – 2,0	80 – 120	90 – 120	50 – 75	100 – 150	150 – 200



Slika 1. Grafički prikaz podataka tablice 1. Usporedba podataka izmjerenih minimalnih koncentracija teških metala u tlima u EU i HR, prikazano usporedno.



Slika 2. Grafički prikaz podataka tablice 2. Usporedba podataka izmjerenih maksimalnih koncentracija teških metala u tlima u EU i HR, prikazano usporedno.



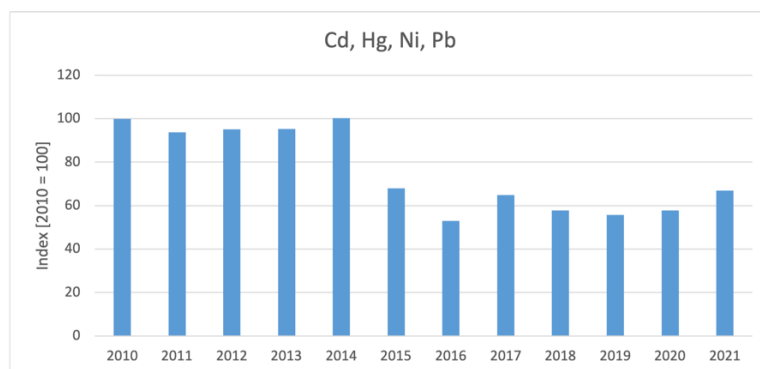
Slika 3. Grafički prikaz podataka tablice 3. Usporedba podataka srednjih vrijednosti koncentracija teških metala u tlima u EU i HR, prikazano usporedno.

4.2. VODA

Svi podatci su preuzeti iz javno dostupnih baza podataka EEA te su obrađeni.

Tablica 4. Empirijski prikaz otpuštenih teških metala (Cd, Hg, Ni i Pb) između 2010. i 2021. godine u zemljama Europske unije. 2010. godina predstavlja indeks = 100. Podatci su preuzeti od strane EEA i obrađeni.

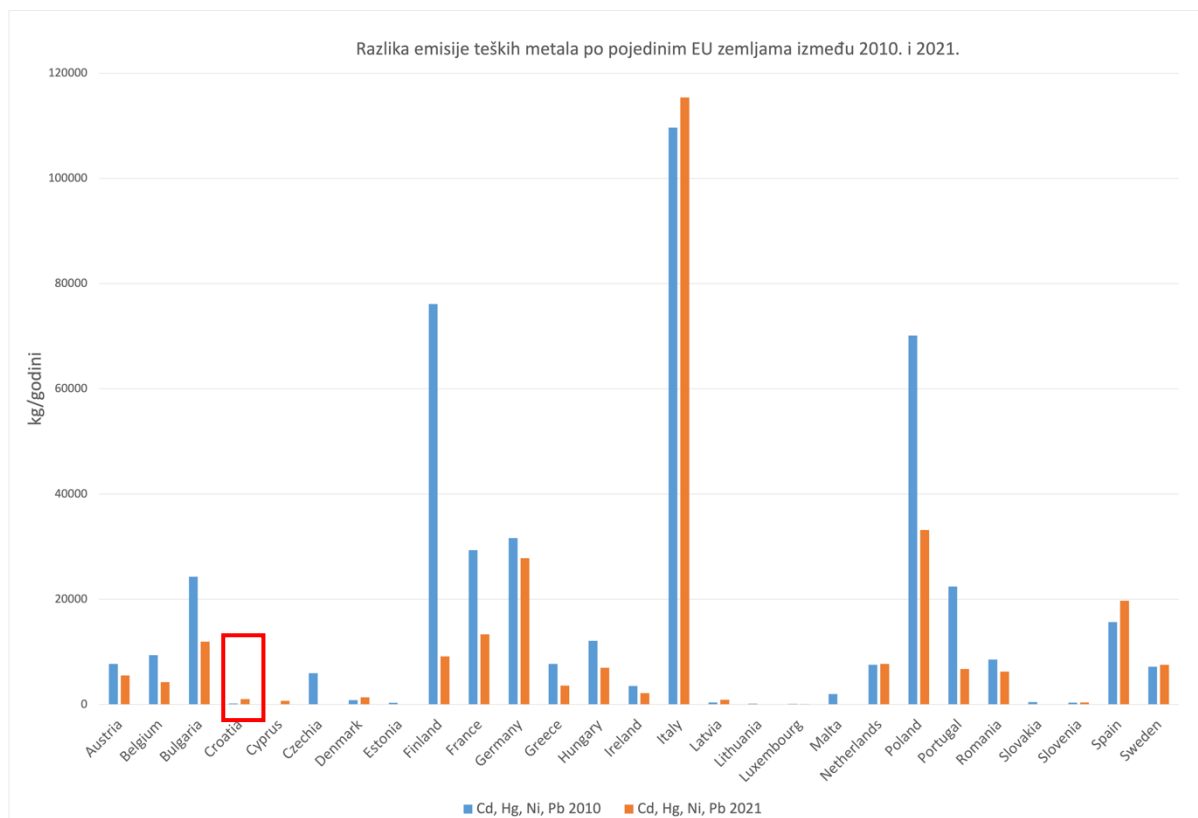
Godina	Cd, Hg, Ni, Pb
2010	100
2011	94
2012	95
2013	95
2014	100
2015	68
2016	53
2017	65
2018	58
2019	56
2020	58
2021	67



Slika 4. Grafički prikaz podataka tablice 4. Empirijski prikaz otpuštenih teških metala (Cd, Hg, Ni i Pb) između 2010. i 2021. godine u zemljama Europske unije. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.

Tablica 5. Godišnja emisija teških metala (Cd, Hg, Ni i Pb) zemalja Europske unije u 2010. i 2021. godini izražena u kilogramima. Podatci za Hrvatsku započinju od 2014. godine. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.

	2010 (kg)	2021 (kg)
Austria	7693	5515
Belgium	9378	4226
Bulgaria	24280	11932
Croatia	185	1006
Cyprus	4	670
Czechia	5942	0
Denmark	809	1339
Estonia	301	0
Finland	76120	9116
France	29320	13316
Germany	31626	27787
Greece	7709	3586
Hungary	12099	6968
Ireland	3490	2134
Italy	109648	115376
Latvia	388	863
Lithuania	133	0
Luxembourg	119	79
Malta	1975	0
Netherlands	7522	7707
Poland	70114	33149
Portugal	22396	6738
Romania	8524	6246
Slovakia	439	0
Slovenia	337	369
Spain	15653	19711
Sweden	7158	7541



Slika 5. Grafički prikaz podataka tablice 5. Godišnja emisija teških metala (Cd, Hg, Ni i Pb) zemalja Europske unije u 2010. i 2021. godini izražena u kilogramima. Podatci za Hrvatsku započinju od 2014. godine. Hrvatska je označena crvenim pravokutnikom. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.

Tablica 6. Godišnja emisija nikla iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.

	2014.	2015.	2016.	2017.	2018.	2019.	2020.	2021.
Ni – Split (kg)	32,2	35	34,9					
Ni – Zagreb (kg)				217	952		525	

Tablica 7. Godišnja emisija olova iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.

	2014.	2015.	2016.	2017.	2018.	2019.	2020.	2021.
Pb – Split (kg)					89,4	76,1	41,1	124
Pb – Split (kg)	117	88,3	28,8					
Pb – Split (kg)	29,9	49,6	58,7					
Pb – Split (kg)				22,3	190	163	64,8	105
Pb – Zagreb (kg)				35,2			525	
Pb – Rijeka (kg)				77,9	91,3	303	133	387

Tablica 8. Godišnja emisija arsena iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.

	2014.	2015.	2016.	2017.	2018.	2019.	2020.	2021.
As - Zagreb (kg)		6,04	5,17					
As - Split (kg)		5						

Tablica 9. Godišnja emisija žive iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.

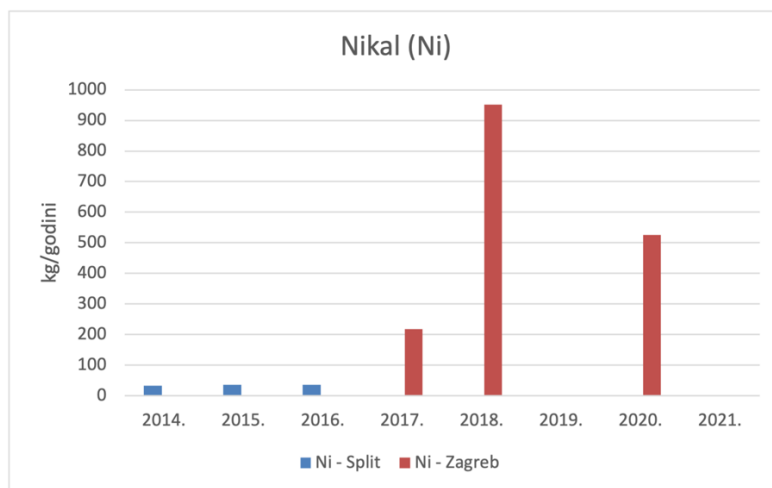
	2014.	2015.	2016.	2017.	2018.	2019.	2020.	2021.
Hg – Virje (kg)				1,51		1,04	1,23	1,59
Hg – Virje (kg)		1,53	1,47					
Hg – Zagreb (kg)					27,8	29,4	166	
Hg – Rijeka (kg)					5,42	3,79		11

Tablica 10. Godišnja emisija kroma iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.

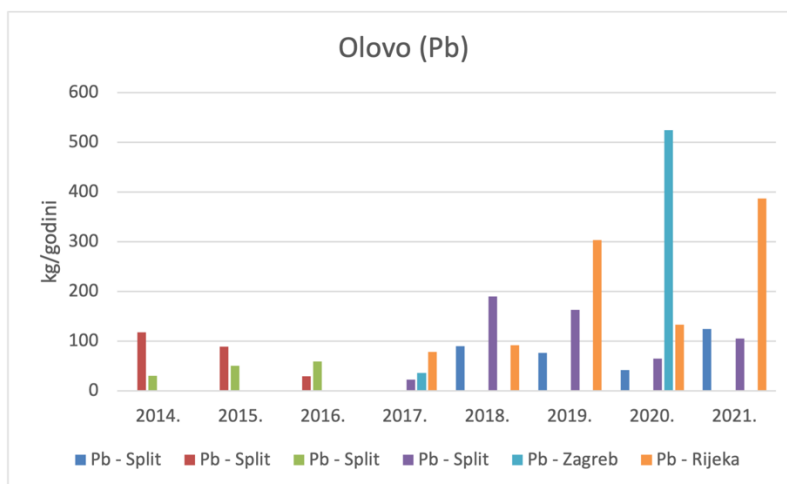
	2014.	2015.	2016.	2017.	2018.	2019.	2020.	2021.
Cr – Split (kg)	56,8	50	78,8					
Cr – Split (kg)	578	1670	655					
Cr – Split (kg)				600	593	776	581	630
Cr – Zagreb (kg)				111	626		88	
Cr – Rijeka (kg)				54,5	225	227	398	516

Tablica 11. Godišnja emisija kadmij iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.

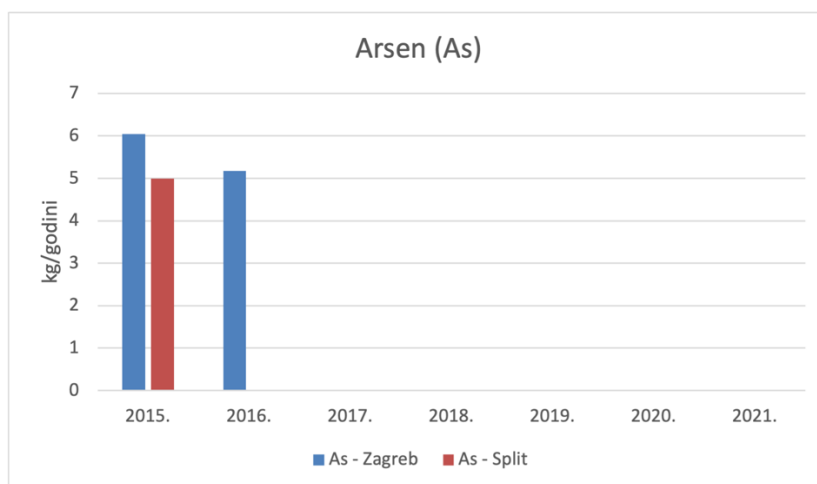
	2014.	2015.	2016.	2017.	2018.	2019.	2020.	2021.
Cd – Split (kg)				35,4	212	10,5	7,61	372
Cd – Split (kg)	6,35							
Cd – Rijeka (kg)						11,4	5,97	5,16



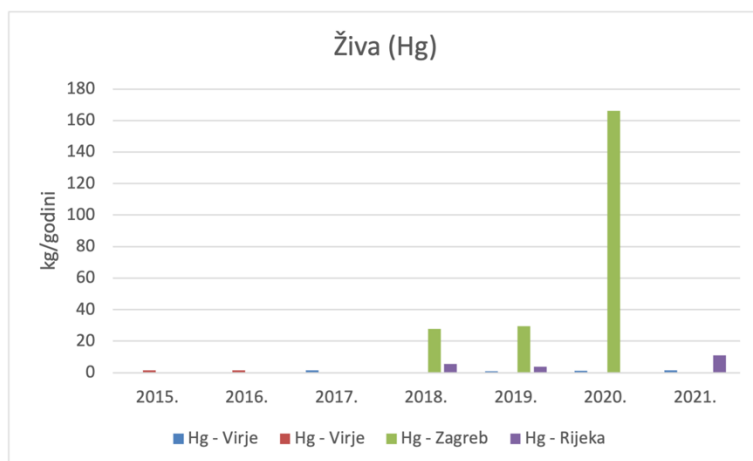
Slika 6. Grafički prikaz podataka tablice 6. Godišnja emisija nikla iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.



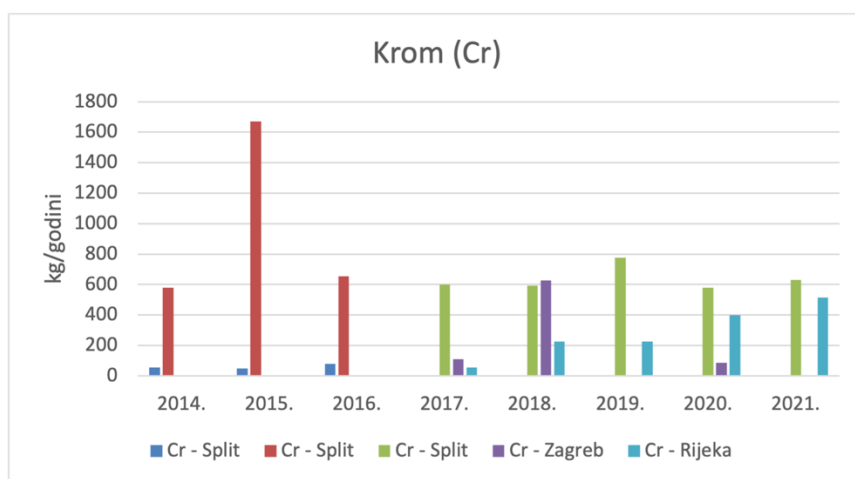
Slika 7. Grafički prikaz podataka tablice 7. Godišnja emisija olova iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.



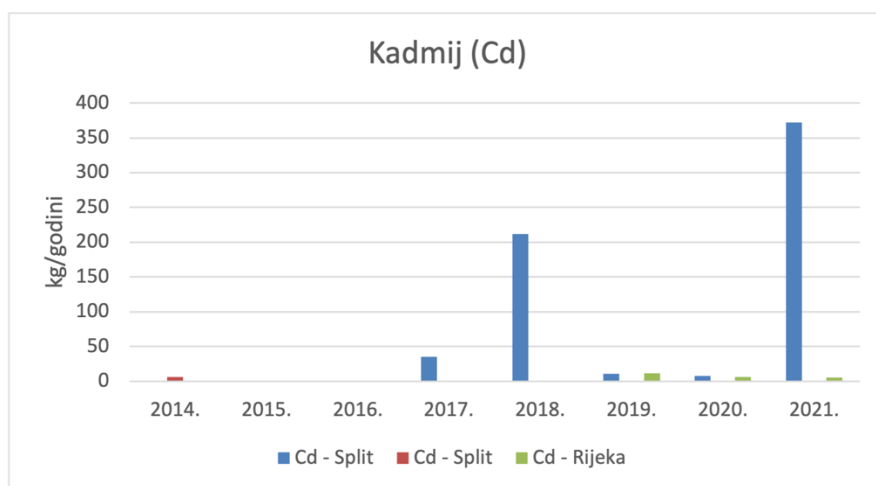
Slika 8. Grafički prikaz podataka tablice 8. Godišnja emisija arsena iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.



Slika 9. Grafički prikaz podataka tablice 9. Godišnja emisija žive iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.



Slika 10. Grafički prikaz podataka tablice 10. Godišnja emisija kroma iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.



Slika 11. Grafički prikaz podataka tablice 11. Godišnja emisija kadmija iz industrijskih pogona Hrvatske izražena u kilogramima. Podatci su preuzeti od EEA i obrađeni.

5. DISKUSIJA

5.1. ANALIZA PODATAKA TLA

Najniže izmjere koncentracije teških metala u tlima na slici 1. pokazuju očekivane vrijednosti. Iz rezultata vidljivo je da najniže koncentracije svih metala u RH iznose 0,0 mg/kg dok su vrijednosti izmjerene u tlima u EU ipak veće od vrijednosti 0,0 mg/kg. Moguće razlike u dobivenim rezultatima mogu biti posljedica geografskih karaktera ili razlike u osjetljivosti metoda za detekciju minimalnih koncentracija teških metala, gdje je moguće da su minimalne koncentracije teških metala u tlima RH bile toliko niske da nisu bile izmjerljive korištenom metodom.

Maksimalne izmjerene koncentracije teških metala u tlima u EU na slici 2. pokazuju puno veće vrijednosti u odnosu na maksimalne izmjerene koncentracije metala u tlima RH. Mogući razlog je veći broj ispitanih uzoraka u tlima EU. Također, geografska raznolikost (veći teritorij EU) i razlike u industrijama predstavljaju mogući razlog za ovolike razlike u maksimalno izmjerenim koncentracijama. Također, određene regije EU imaju znatno razvijeniju industriju u odnosu na RH, što može negativno utjecati na kvalitetu tla i doprinijeti većoj koncentraciji teških metala u tlima.

Usporedbom podataka s dopuštenim vrijednostima koncentracije teških metala iz tablice 3. vidljivo je kako neki metali potencijalno predstavljaju rizik za ljudsko zdravlje. Najčešći tip poljoprivrednog tla u RH je muljevito-illovasto tlo te su vrijednosti uspoređene s parametrima tog tipa tla iz tablice 3. Srednja vrijednost dobivena za krom u tlima RH prelazi gornju graničnu vrijednost iz tablice 2. za čak 1,5mg/kg (Radočaj i sur. 2020). Povišene koncentracije kadmija mogu biti direktna posljedica antropogeno učinka. Metaloprerađivačka industrija, rudarstvo i korištenje fosfatnih gnojiva pridonose nakupljanju kadmija u tlima. (Kubier i sur. 2019)

Također, srednje vrijednosti metala kadmija, bakra, olova i cinka izmjerene na području RH naspram EU pokazuju dosta slične vrijednosti. Najveća razlika vidljiva je u koncentraciji nikla koja je značajno viša u uzorcima tla EU nego u RH. Vrijednost nikla u tlima EU značajno premašuje gornju granicu od 75 mg/kg u glinenim tlima. Slika 3.

Srednje vrijednosti nikla izmjerene u tlima EU veće su čak više od 2 puta u odnosu na srednje vrijednosti izmjerene u tlima RH kao što je vidljivo na slici 3. Povećana koncentracija nikla u

tlima povezana je s određenim geografskim prostorima u Europi. Tako su povećane koncentracije otkrivene u određenim mediteranskim državama poput Španjolske i Grčke dok države poput Poljske, Njemačke i skandinavske države u prosjeku imaju puno niže koncentracije nikla u tlima. Povišene koncentracije nikla mogu dovesti do poremećaja u funkciji imunosnog i reproduktivnog sustava kod kronične izloženosti (Tóth i sur. 2016).

5.2. ANALIZA PODATAKA VODE

Industrijski pogoni diljem Europske unije mjere količinu teških metala ispuštene u vodeni okoliš putem direktive Europskog registra za ispuštanje i prijenos onečišćujućih tvari te na godišnjoj razini podnose izvješće o ispuštenoj količini najopasnijih teških metala u okoliš, izraženim u kg/godini. Postupak prijave podataka u registar je vrlo složen i detaljan te obuhvaća mnoštvo industrijskih disciplina i preko 45 onečišćujućih tvari (uključujući teške metale i njihove spojeve). Određeni podatci su javni kako bi osigurali dostupnost informacijama o okolišu. Bez obzira na sve prikupljene podatke i dalje nije moguće utvrditi točni doprinos industrijskog onečišćenja u europskim vodama zbog nedostatka podataka iz pojedinih godina, što je vidljivo na Tablicama 6.-11. (EEA, 2023).

Prema slici 4. vidljivo je da se emisija teških metala na području Europske unije smanjuje od 2010. godine i to većinski zbog smanjenja emisije olova. Smanjenje emisije je postignuto zajedno s povećanjem vrijednosti europske industrije za 16% (EEA, 2023).

Tablica 5. i slika 5. prikazuju razliku u emisiji između 2010. i 2023. godine u pojedinim zemljama EU, izraženima u kilogramima (EEA, 2023). Usprkos traženju, nije moguće ustanoviti koliko često i na koji točno način industrijski pogoni prijavljuju emisiju teških metala te na koji način su dobivene brojke prikazane u gore navedenim tablicama. Ono što je poznato je to da u sklopu Europske legislative, države su obavezne putem industrijskih pogona i/ili projekata prijavljivati razine metala i drugih štetnih komponentni u slatkim i slanim vodama. Osim toga, metode analize su propisane od strane Europskog odbora za standardizaciju.

Na temelju javno dostupnih podataka, na slici 5. jasno vidimo odnos Hrvatske s drugim zemljama članicama gdje se jasno ističe niska količina emisije. Bitno je napomenuti da EEA koristi podatke za područje Hrvatske od 2014. godine, a ne od 2010. godine kako je napisano u tablici zbog pridruženja Europskoj uniji 2013. godine. Također, zbog površinske veličine

zemlje i industrijske razvijesnoti nije dostatno uspoređivati razinu emisije Hrvatske s Italijom ili Poljskom (razvijenija industrija ili površina zemlje).

Ono što se primjećuje je da je emisija Hrvatske veća u usporedbi s zemljama slične površine kao što su Cipar, Latvija, Luksemburg i Slovenija. Detaljnija analiza podataka s područja Hrvatske vidljiva je u tablicama i na slikama 6.-11. te je podijeljena prema skupini metala. Veliki nedostatak u interpretaciji podataka je manjak podataka u pojedinim godinama za određeni metal kao i manjak podataka prije 2014. godine.

Najveća koncentracija nikla izmjerena je 2018. godine u Zagrebu, žive 2020. u Zagrebu, kroma 2015. godine u Splitu, olova 2020. godine u Zagrebu, kadmija 2021. godine u Splitu te arsena 2015. godine u Zagrebu. Proučavanjem industrijskih pogona i ustanova Hrvatske nisu pronađeni podatci za nedostajuće godine zbog izrade godišnjih izvješća gdje su dostupni samo određeni podatci. Zbog toga također nije potpuno jasan razlog viših ili nepostojećih razina emisije pojedinih teških metala.

5.3. IZVORI ZAGAĐENJA TLA I UTJECAJ NA ZDRAVLJE

Diljem zemalja Europske Unije uzorkuju se površinski slojevi tla kako bi se u njima detektirali potencijalni zagađivači te kako bi se mogla vršiti stalna kontrola kvalitete tla (Tóth i sur. 2016). Stalna kontrola tla presudna je za očuvanje ljudskog zdravlje jer upravo povišene koncentracija teških metala i drugi zagađivača mogu imati direktan utjecaj na zdravlje čovjeka. Također povišene koncentracije polutanta i teških metala mogu imati i negativan utjecaj na ekosustav, gospodarstvo i prinos usjeva. Povećana stopa urbanizacije, industrijalizacija i agrikultura predstavljaju glavni izvor zagađenja tla teškim metalima te je ovaj problem prisutan na globalnoj razini (Rashid i sur. 2023). Metale možemo podijeliti u nekoliko skupina no oni koji predstavljaju potencijalni rizik na zdravlje su Cd, Pb, As, Hg, Cr koji se ubrajaju u ne esencijalne metale (Tóth i sur. 2016).

Prirodni izvori zagađenja tla teškim metalima mogu uključivati ispiranje stijena koje sadrže teške metale kišom ili taloženje samih metala iz zraka. Također vulkanska aktivnost i erozija tla imaju utjecaj na zagađenje teškim metalima. Prašina i druge čestice također mogu doprinijeti širenju teških metala jer ih mogu transportirati na veće udaljenosti (Alengebawy i sur. 2021). Antropogeni učinak je daleko značajniji i pridonosi puno većem zagađenju u odnosu

na prirodne faktore. To uključuje industrijske procese, rudarstvo, korištenje gnojiva i pesticida, nepravilno odlaganje otpada i izgaranje fosilnih goriva. Ovim procesima se oslobađaju teški metali u okoliš, koji se zatim mogu akumulirati u tlu i potencijalno zagađati usjeve te ući u prehrambeni lanac te imati direktan utjecaj na zdravlje čovjeka (Rashid i sur. 2023).

Direktan utjecaj na zagađenje tla ponajviše ima poljoprivreda, korištenje gnojiva koja sadrže i organske i anorganske spojeve. Naširoko korišten fosfor u gnojivima također može potaknuti nakupljanje metala u tlima. U vodi netopiva gnojiva na bazi fosfora mogu stvarati fosfate sa različitim stijenama što potiče nakupljanje teških metala iz stijena u obliku metalnih fosfata u tlu (Alengebawy i sur. 2021).

Zbog nemogućnosti razgradnje teški metali predstavljaju veliku prijetnju poljoprivredi. Nakupljanje teških metala u tlu utječe na rast biljaka. Negativni utjecaj teških metala počinje se vidjeti kada njihova razina u tlu naraste te kada u biljci narastu do koncentracije koju biljka više ne podnosi. Povećanjem koncentracije teških metala u tkivu biljke dolazi do sporijeg rasta tkiva te slabijeg uroda. Direktan uzrok toga je povećanje oksidativnog stresa u tkivu biljke, poremećaj u ravnoteži iona i vode, smanjen unos nutrijenata i minerala i smanjenje stope same fotosinteze (Rashid i sur. 2023). Povećan nastanak reaktivnih kisikovih vrsta (ROS) može dovesti do oštećenja DNA, enzima i drugih proteina u stanici što može dovesti do smrti biljke ili smanjenog uroda (Alengebawy i sur. 2021).

Također, povećane koncentracije teških metala utječu i na mikroorganizme u samom tlu, poput bakterija i gljiva koje igraju bitnu ulogu u plodnosti tla i razvoju biljaka. Mikroorganizmi povećavaju plodnost tla proizvodnjom enzima, hormona i sekundarnih metabolita, također oni djeluju kao i fiksatori dušika. Povišene koncentracije teških metala u tlu dovode do smanjenog rasta i proliferacije mikroorganizama i smanjenja njihove raznolikosti u tlu. Smatra se kako su mikroorganizmi jedni od najosjetljivijih organizama na zagađenje teškim metalima (Rashid i sur. 2023).

Nakupljanje teških metala u tlu dovodi do njihove povećane koncentracije u biljkama te na taj način preko hranidbenog lanca dolazi do biomagnifikacije i akumulacije teških metala. Teški metali smatraju se jednim od najtoksičnijih zagađivača okoliša te potencijalno mogu uzrokovati oštećenja gotovo svih organskih sustava čovjeka (Alengebawy i sur. 2021).

5.4. UTJECAJ TEŠKIH METALA U VODI NA AKVATIČNE ORGANIZME

Emisija teških metala u slatku ili morsku vodu putem industrijskog otpada dovodi do biotransformacije metala iz anorganskog u organski oblik putem vodenih mikroba. Ribe i školjkaši konzumiraju organski oblik metala te dolazi do akumulacije teških metala u hranidbenom lancu (Rajkumar i sur., 2023).

Istraživanje školjkaša Malostonskog zaljeva kojeg su proveli Gavrilović i sur. 2004. godine pokazalo je da izmjerene koncentracije teških metala u kamenicama i dagnjama ne premašuju zakonom propisane koncentracije te da se mogu koristiti u prehrani. No, u istraživanju su također napomenuli kako koncentracije metala pokazuju prostorne i vremenske varijacije i nisu jednakog intenziteta za svaki metal zbog čega bi trebalo pominje proučiti njihovu prostornu i vremensku raspodjelu.

Bez obzira što ne dolazi do premašivanja maksimalnih koncentracija, istraživanje koje je provela Teresa J. Namu 1995. godine na području sjeverne Amerike ističe da se smanjenje populacije i raznovrsnosti slatkovodnih školjkaša može povezati s dugotrajnim kroničnim izlaganjem teškim metalima. Izlaganje se odvija putem vode, suspendiranih čestica i sedimentom. Osim toga, naglašava se da iako je toksični utjecaj metala na školjkaše dobro poznat, dugotrajno izlaganje i subletalni učinci nisu potpuno razjašnjeni. Smatra se da teški metali imaju utjecaj na stopu filtracije, enzimsku aktivnost, ponašanje i rast. Izvori teških metala podrazumijevaju prirodne vode (geološki procesi), suspendirane čestice, sediment, antropogene izvore i atmosferski prijenos na velike udaljenosti te na koji način oni doprinose koncentraciji teških metala ovisi o industrijskoj razvijenosti, geografskoj lokaciji i mjerama kontrole emisije teških metala.

Istraživanje koje su proveli Brkić i sur. 2017. godine temeljilo se na analizi teških metala u različitim vrstama riba koje se prodaju na hrvatskim tržnicama. Analizirano je 39 uzoraka bijele i 38 uzorak plave ribe u proljetnom i jesenskom razdoblju za razinu olova, kadmija, žive i arsena. Pronađeno je da su razine olova i kadmija unutar granica, nekoliko uzoraka je premašilo maksimalnu dopuštenu razinu žive (0.04%) te je arsen pronađen u gotovo svim uzorcima. Autori su naglasili da za arsen nema propisanih maksimalnih koncentracija dok za ostale metale koncentracije odgovaraju propisima Europske unije. Također, smatra se da pronađeni rezultati nisu povezani s rizikom nastanka štetnih posljedica zbog potrošačkih navika i učestalost konzumacije ribe u Hrvatskoj.

6. ZAKLJUČAK

Koncentracije teških metala u tlima i vodama Europske Unije i Republike Hrvatske potencijalno predstavljaju problem za zdravlje ljudi. Snažna zakonska regulativa te stalno praćenje vrijednosti teških metala u tlima i vodama nužno je za očuvanje tla i voda od zagađenja, ponajviše poljoprivrednih zemljišta i slatkovodna, morska uzgajališta. Povećano korištenje pesticida te razvoj industrije i poljoprivrede na području Europske Unije dovodi do nakupljanja teških metala u tlima i vodama. Industrijske regije Europske Unije u najvećem su riziku od zagađenja tla i voda. Teški metali iz tla direktno ispiranjem dospijevaju u izvore pitke vode kao i direktno ispuštanje metala u vode, a također se putem brojnih metaboličkih puteva nakupljaju u tkivu biljaka i usjeva koji su uzgajani za ljudsku konzumaciju.

7. LITERATURA

Alengebawy, A., Abdelkhalek, S. T., Qureshi, S. R., & Wang, M. Q. (2021). Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications. *Toxics*, 9(3), 42.

Brkić, D., Bošnjir, J., Gross Bošković, A., Miloš, S., Šabarić, j., Lasić, D., ... Mojsović Ćuić, A. (2017). Determiniranje teških metala u različitim vrstama riba uzorkovanih na hrvatskim tržnicama i mogući utjecaj na zdravlje. *Medica Jadertina*, 47 (3-4), 89-105. Preuzeto s <https://hrcak.srce.hr/187088>

Fisher R.M., Gupta V., Heavy Metals. [Updated 2022 Aug 8]. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2023 Jan-.

Gavrilović, A., Srebočan, E., Petrincec, Z., Pompe-Gotal, J. i Prevendar-Crnić, A. (2004). TEŠKI METALI U KAMENICAMA I I DAGNJAMA MALOSTONSKOG ZALJEVA. *NAŠE MORE*, 51 (1-2), 50-58.

[https://circabc.europa.eu/sd/a/ba08557b-57fc-49a1-b01c-1f817c2f7bb4/CEN Methods for WFD Monitoring final 2007-10-16.pdf](https://circabc.europa.eu/sd/a/ba08557b-57fc-49a1-b01c-1f817c2f7bb4/CEN_Methods_for_WFD_Monitoring_final_2007-10-16.pdf) (pristupljeno 26.11.2023)

<https://industry.eea.europa.eu> (pristupljeno 26.11.2023)

<https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-faq> (pristupljeno 30.11.2023)

<https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/industrial-pollutant-releases-to-water> (pristupljeno 26.11.2023)

<https://www.eea.europa.eu/en/datahub/datahubitem-view/9405f714-8015-4b5b-a63c-280b82861b3d?activeAccordion=> (pristupljeno 27.11.2023)

<https://www.epa.gov/caddis-vol2/metals> (pristupljeno 26.11.2023)

<https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-istrazivanje-mora-i-okolisa/Laboratorij-za-fizicku-kemiju-tragova/Projekti/Odredivanje-prirodnih-koncentracija-metalu-u-vodama-prema-zahjevima-Okvirne-direktive-o-vodama> (pristupljeno 26.11.2023)

<https://www.psanalytical.com/information/afs.html> (pristupljeno 30.11.2023)

Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60–72.

Koch, W., Czop, M., Iłowiecka, K., Nawrocka, A., & Wiącek, D. (2022). Dietary Intake of Toxic Heavy Metals with Major Groups of Food Products-Results of Analytical Determinations. *Nutrients*, 14(8), 1626.

Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied geochemistry : journal of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry*, 108, 1–16.

Naimo T. J. (1995). A review of the effects of heavy metals on freshwater mussels. *Ecotoxicology (London, England)*, 4(6), 341–362.

Radočaj, D., Velić, N., Jurišić, M., Merdić, E. (2020). The remediation of agricultural land contaminated by heavy metals. *Poljoprivreda*. 26. 30-42.

Rajkumar V, Lee VR, Gupta V. Heavy Metal Toxicity. [Updated 2023 Mar 23]. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2023 Jan-.

Rashid, A., Schutte, B. J., Ulery, A., Deyholos, M. K., Sanogo, S., Lehnhoff, E. A., & Beck, L. (2023). Heavy Metal Contamination in Agricultural Soil: Environmental Pollutants Affecting Crop Health. *Agronomy*, 13(6), 1521.

Scutarașu, E. C., & Trincă, L. C. (2023). Heavy Metals in Foods and Beverages: Global Situation, Health Risks and Reduction Methods. *Foods*, 12(18), 3340.

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Experientia supplementum* (2012), 101, 133–164.

Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment international*, 88, 299–309.