

## MASLAČAK (*TARAXACUM OFFICINALE*) KAO MOGUĆI POKAZATELJ RATNIH ONEČIŠĆENJA U ISTOČNOJ HRVATSKOJ

LIDIJA BIJELIĆ, DINKO PUNTARIĆ<sup>1</sup>, VLATKA GVOZDIĆ<sup>2</sup>, DOMAGOJ VIDOSAVLJEVIĆ<sup>3</sup>,  
ZDENKO LONČARIĆ<sup>4</sup>, ADA PUNTARIĆ<sup>5</sup>, EDA PUNTARIĆ<sup>6</sup>, IDA PUNTARIĆ<sup>7</sup>, SINIŠA ŠIJANOVIĆ<sup>3</sup> i  
MARINA VIDOSAVLJEVIĆ<sup>8</sup>

*Zavod za medicinsku procjenu, profesionalnu rehabilitaciju i osobe s invaliditetom, Varaždin, <sup>1</sup>Hrvatsko katoličko sveučilište, Zagreb, <sup>2</sup>Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, <sup>3</sup>Odjel za kemiju, <sup>4</sup>Medicinski fakultet, <sup>5</sup>Poljoprivredni fakultet, Osijek, <sup>6</sup>Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, <sup>7</sup>Hrvatska agencija za zaštitu okoliša i prirode, Zagreb, <sup>8</sup>Dom zdravlja zagrebačke županije, Samobor i <sup>8</sup>Opća bolnica Vinkovci, Vinkovci, Hrvatska*

U širem istraživanju moguće opterećenosti metalima i metaloidima istočne Hrvatske, kao posljedice ratnih zbivanja, proveden je biomonitoring lokalnog stanovništva putem uzoraka seruma, kose i urina te su izuzimani uzorci tla, vode i povrća. S dijelova gdje potpuni povratak i poljoprivredna djelatnost u vidu uzgoja povrća u vrtovima i okućnicama nije u potpunosti uspostavljen, izuzimani su uzorci maslačka, jestivog samoniklog bilja, koje se koristi u prehrani ljudi i životinja. Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi da li postoje razlike u koncentracijama metala uspoređujući lokacije visokog inteziteta borbenih djelovanja (LVIBD) sa lokacijama niskog inteziteta borbenih djelovanja (LNIBD). Osim toga pokušala se utvrditi moguća međusobna povezanost kontaminacije metalima u okolišu i kod ljudi, te da li postoji podudarnost po pitanju mogućih „vrućih točaka“, mjesta značajno opterećenih metalima. S devet LVIBD izuzeta su ukupno 22 uzorka maslačka, a s 3 LNIBD izuzeto je ukupno 6 uzoraka. Koncentracije metala i metaloida koji se koriste u vojne svrhe (Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sr, U, V i Zn) utvrđivane su postupkom induktivno suspregnute plazme i spektrometrije masa ICP-MS. Povišene koncentracije olova, u odnosu na NDK za tu vrstu namirnica, pronađene su u dva uzorka, kadmija i arsena u jednom uzorku s LVIBD te olova na jednoj LNIBD. Mann Whitney testom testirana je razlika u koncentracijama svakog od 21 elementa između uzoraka prikupljenih na LVIBD i onih prikupljenih na LNIBD. Utvrđena je statistički značajna razlika samo za živu (Hg) ( $p = 0,035$ ). Koncentracije metala i metaloida u maslačku nisu značajno korelirale s koncentracijama u uzorcima tla. Pearsonovi koeficijenti (biljke/tlo) za svaki pojedini element imali su vrijednosti u rasponu od najniže 0,019 (Ba) do najviše od 0,31 (P). Ipak, analizom glavnih komponenti (PCA) utvrđen je klaster na dvije lokacije na koje značenje ima većina utvrđivanih metala (Mg, Sb, As, B, Sr, U, Cu, Ni, Pb, Si, Ni, Ba, Co, Cr, Li, V, Al, Fe), dok metali Cd i Hg imaju veći utjecaj na preostalim lokacijama. Nešto više koncentracije Sb i Pb „stvorile“ su lokaciju Erdutski most intermedijarom između ta dva osnovna klastera, što je sukladno povišenim koncentracijama Al, Fe, Ni i Mg utvrđenim u kosi, tlu i povrću na istoj lokaciji. I maslačak kao indikator onečišćenja okoliša metalima ukazuje da ukupna opterećenost metalima u istočnoj Hrvatskoj nakon Domovinskog rata nije visoka, ali da sukladno analizama tla, povrća i bioloških uzoraka postoje „vruće točke“, od kojih je jedna okolica mosta na Dunavu kod Erduta.

**Ključne riječi:** maslačak, tlo, metali i metaloidi, Domovinski rat, istočna Hrvatska

**Adresa za dopisivanje:** Prof. dr. sc. Dinko Puntarić, dr. med.  
Hrvatsko katoličko sveučilište  
Ilica 242  
10 000 Zagreb, Hrvatska  
E-pošta: dinko.puntaric2@gmail.com  
Mob: ++385 91 2500 646

### UVOD

U Hrvatskoj su ratne aktivnosti trajale od 1991. do 1998. godine, a završile su mirnom reintegracijom istočnih, ranije okupiranih dijelova (1-5). Posljedice

ovako dugih ratnih djelovanja na ljudsko zdravlje i okoliš samo su u manjem dijelu istražene (6-9), dok je kontaminacija prisutna i dalje zbog postojanja brojnih minskih polja i opasnost je za stanovništvo i okoliš. Jedna od karakteristika ovog rata bila je prekomjerna

uporaba topništva i zrakoplova što je rezultiralo ne-selektivnim uništavanjem civilnih ciljeva i infrastrukture, uključujući kuće, bolnice, škole, crkve, mostove, tvornice, itd.. Sve navedeno ostavilo je dugotrajne posljedice (10-12). Neki radovi ukazuju na povišenu učestalost malignih bolesti u poslijeratnom razdoblju, kako u Hrvatskoj, tako i u susjednim zemljama, također zahvaćenih ratom (13-15).

Istraživanje koncentracije metala i metaloida u okolišu u istočnoj Hrvatskoj i mogući učinak na zdravlje stanovništva nije do sada sustavno provedeno. Nedavno su obavljani prvi rezultati koji se odnose na koncentracije metala i metaloida u uzorcima tla, sakupljenih u istočnoj Hrvatskoj (8). Također su se analizirali raspoloživi vodni resursi ovog dijela Hrvatske (16,17). Obavljena su i uzorkovanja bioloških uzoraka (serum, urin, kosa) kod stanovništva i ratnih veterana s istog područja i ukazala na odstupanja vezana uz izloženost ratnim djelovanjima (7,9,16). Jedno istraživanje utvrdilo je povišenu razinu teških metala u uzorcima bubrega jelena istočne Hrvatske, osobito u starijih životinja, što se možda može povezati s dugotrajnim ratnim djelovanjima (18). Radova koji su istraživali prisutnost metala u povrću ili jestivom samoniklom bilju na području istočne Slavonije praktički nije bilo, uz tek dva rada iz centralnog dijela Hrvatske, koja su istraživala prisutnost teških metala u povrću Zagreba i okolice (19,20).

U usporedbi s uzorcima tla s područja niskih intenziteta borbenih aktivnosti, uzorci tla iz područja intenzivnih borbenih djelovanja imali su više koncentracije As, Hg i Pb od dopuštene nacionalnim zakonodavstvom za organski uzgoj, kao i više koncentracije Hg čak i od maksimalno dopuštenih vrijednosti za poljoprivredu općenito (8), s tim da su se kriteriji ponešto promijenili ulaskom Hrvatske u EU. Utvrđena je i „vruća“ točka u okolini mosta na Dunavu kod Erduta, gdje su povišene koncentracije Al, Fe, Ni i Mg utvrđene u kosi, tlu i povrću (9).

Maslačak (radič) (*Taraxacum officinale*) je samonikla jestiva biljka i za ovo istraživanje je izabrana jer se koristi u prehrani ljudi i domaćih životinja te kao dio tradicionalne „narodne“ medicine (pripravci čaja) (21,22). Osim toga, maslačak raste, kada je riječ o istočnoj Hrvatskoj i na urbanim i ruralnim područjima gdje se poljoprivredna ili privredna djelatnost nije vratila u punom obujmu, kao što su npr. mjesta uz minska polja, neobnovljene kuće i gospodarski objekti i neriješena pitanja vodoopskrbe te općenito infrastrukture, poput škola, vrtića, nedovoljno radnih mjesta i sl. Radi se, dakle, o naseljima gdje se uzgoj povrća na vrtovima i u okućnicama, odnosno povratka u punom smislu riječi nije realizirao.

Glavni cilj i svrha ovog istraživanja bili su utvrditi razine metaloida i metala u uzorcima maslačka sa 28 mjesta uzorkovanja u istočnoj Hrvatskoj. Lokacije uzorkovanja podijeljena su na ona s intenzivnim borbenim djelovanjima (LVIBD) i lokacije niskog intenziteta borbenih djelovanja ili njihovo potpuno odsustvo (LNIBD). Rezultate se je osim po kriteriju izloženosti ratnim zbivanjima željelo usporediti s rezultatima analiza uzoraka tla uzetih na istim mjestima, na isti način i po istim kriterijima, ne bi li se otkrilo postoji li moguća međusobna povezanost kontaminacije metalima u maslačku i tlu, te postoji li podudarnost što se tiče mogućih „vrućih točaka“, mjesta značajno opterećenih metalima

## MATERIJALI I METODE

### Lokacije uzorkovanja

Uzorkovanje je provedeno na 28 mjesta u 12 naselja (dva grada i deset sela), tijekom srpnja 2011. godine (sl. 1). Osam (8) sela i to redom: Vladislavci (tri mjesta uzorkovanja), Dopsin (dva mjesta uzorkovanja), Hrastin (tri mjesta uzorkovanja), Čepin (tri mjesta uzorkovanja), Čelije (tri mjesta uzorkovanja), Erdut-most (jedan uzorak), Dalj (dva mjesta uzorkovanja), Ernestinovo (tri mjesta uzorkovanja) i grad Osijek (dva mjesta uzorkovanja) bili su lokacije visokog intenziteta borbenih djelovanja (LVIBD) i prikupljena su ukupno 22 uzorka. Dva sela: Potnjani (dva mjesta uzorkovanja) i Draž (dva mjesta uzorkovanja) i grad Našice (dva mjesta uzorkovanja), bile su lokacije niskog intenziteta borbenih djelovanja (LNIBD) i ukupno je sakupljeno 6 uzoraka. Od naselja „pogođenih“ ratom, četiri su sela okupirana tijekom rata, spaljena ili zaposjednuta (Čelije, Erdut, Ernestinovo, Dalj), a četiri sela su bila na prvoj crti obrane (Čepin, Vladislavci, Dopsin, Hrastin), kao i grad Osijek.

Načelo uzorkovanja bilo je kako slijedi: jedan je uzet uzorak s mjesta direktno izloženom djelovanju pješačkog ili topničkog streljiva ili je bilo uz postojeće minsko polje, jedan uzorak uzet je iz centra naselja (obično oko crkve ili škole) i/ili treći uzorak, ako je uzet, bio je izuzet na poljoprivrednom zemljištu, ako je takvo postojalo, na rubu naselja. U kontrolnoj skupini jedan uzorak je uzet iz centra naselja i još jedan s poljoprivrednog zemljišta na rubu mjesta.

Tablica 1.

Prikaz koncentracija metala i metaloida, rezultata Mann Whitneyeva testa te NDK vrijednosti u uzorcima maslačka s područja istočne Hrvatske ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )(30)

Metali	Lokacije uzorkovanja u odnosu na borbeno djelovanje					p	NDK*** $\mu\text{g}/\text{kg}$
	LNIBD* Medijan (SD) N=6	LNIBD* Min Max	LVIBD** Medijan (SD) N=22	LVIBD** Min Max			
Al	316457,2 (580399,7)	10032 1497069	270701,3 (362542,5)	9910 1273618	0,801	-	
As	85,2 (141,4)	10,56 <b>373</b>	127,7 (347,4)	10 <b>1678</b>	0,178	300	
B	5040,1 (1771,8)	3380,94 7666	12949,3 (34250,8)	2087 166056	0,484	-	
Ba	11345,4 9294,1	1899,73 26232	8212,4 12950,9	1086 62663	0,207	-	
Cd	30,1 28,1	0,02 73	76,10 202	0,21 <b>970</b>	0,667	200	
Co	153,6 191,5	13,6 455	80,6 195,9	11,4 954	0,594	-	
Cr	732,1 1151,9	148,73 3074	598,2 1331,6	94,09 6517	0,801	-	
Cu	3310,0 2416,9	495,53 7483	6251,4 15771	882 76762	0,977	-	
Fe	370875,9 682883,8	57035 1763359	227480,8 364209,3	45112 1744110	0,889	-	
Hg	2,8 2,8	0,02 7,3	0,4 0,9	0,02 3	<u>0,035</u>	50	
Li	461,2 802,4	34,66 2095	310,0 600,3	45,73 2962	0,844	-	
Mg mg/kg	554,7 442,8	138,63 1355	1049,5 2306,5	107,02 11250	0,834	-	
Ni	507,9 613,6	104,95 1742	494,3 992,6	74,09 4908	0,888	-	
P mg/kg	439,5 193,3	172,42 668	780,1 2003,3	46,87 9702	0,811	-	
Pb	173,3 235,5	41,64 <b>651</b>	230,1 424,6	51,28 <b>1980</b>	0,519	300	
Sb	7,0 3,5	3,29 12	11,9 25	0,02 106	0,207	-	
Si	69,3 38,5	25,72 113	128,9 326,2	12,94 1583	0,674	-	
Sr	3940,5 2475,3	1178 8088	7641,6 17181	1242 84072	0,758		
U	13,3 25,9	0,02 66	8,4 20,1	0,02 97	0,840		
V	569,3 1069	46,48 2744	354,6 790,3	44,82 3861	0,594		
Zn	14351,7 7702	4952 24910	23212,5 63	4223 305480	0,274		

LNIBD\*-uzorci s područja NISKOG inteziteta borbenih djelovanja; LVIBD\*\*-uzorci s područja VISOKOG inteziteta borbenih djelovanja; NDK\*\*\* - najviše dopuštene količine (30); p Mann-Whitney (p=0,05)

#### Prikupljanje i analiza

Uzorci su sadržavali približno oko 100 grama lišća maslačka, koje je pakirano u spremnike i poslano za daljnju analizu. Listovi su isprani destiliranom vodom, osušeni u pećnici na 80°C tijekom 48 sati, te pulverizirani u fini prah prije analize. Digestija je napravljena pomoću HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Koncentracije elemenata

su određene direktnim mjerenjem na ICP-MS i izražene su u mg/kg biljne tvari. Svi su uzorci analizirani korištenjem postupka detekcije elemenata uređajem suspregnute plazme i spektrometrije masa. ICP-MS (ICP-MS, ELAN KRS-e, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). Radni uvjeti ICP-MS su: RF snaga, W 1300, protoka plina plazme 15L/min, sporednog protoka plina 1 L/min, protoka plina raspršivača, 0,93-0,98 L/

min, peristaltičke pumpe brzine 1 mL/min. Instrument je kalibriran nakon svakog 12. uzorka, koristeći vanjski standard s više elemenata u standardnoj otopini (Inorganic Ventures, Christianburg, VA, SAD) i interni standard koji je sadržavao elemente itrij, indij, terbij i bizmut (Anorganic Ventures)(23-26). Princip ICP-MS metode se temelji na induktivno spregnutoj plazmi i spektrometriji masa (engl. *ICP-Inductively Coupled Plasma* i *MS-Mass Spectrometry*), pomoću kojih dolazi do procesa proizvodnje iona i detektiranja i identificiranja iona. Uzorak se uvodi u instrument, prevodi se zatim u aerosol, te zagrijava na 8000 °C u plazmi argona, nakon čega ioni prolaze iz plazme u spektrometar masa i razdvajaju se temeljem odnosa mase naboja; što ih ujedno i identificira (23). Nakon što je uzorak uveden u instrument pomoću automatskog uzorkivača, te je preveden u fini aerosol pomoću raspršivača, pomoću plina argona usmjerava se prema plazmi. Plazma, iako se sastoji od ioniziranih atoma, zadržava elektronski neutralitet. Plazma se pomoću visokofrekventne struje grije na 6 000 - 10 000 °C, te usmjerava kroz tzv. *torch* koji se sastoji od tri koncentrično postavljene kolone (24). Vanjska i unutarnja kolona su kvarcne, dok je središnja napravljena od inertnog aluminijevog oksida. Argon koji formira plinski protok plazme (engl. *plasma gas*) kreće se između vanjske i središnje kolone spiralnim tijekom i najvećom brzinom s osnovnom funkcijom rashlađivanja radi zaštite stijenki kolone. Između središnje i unutarnje kolone teče pomoćni protok argona (engl. *auxiliary gas*) koji sprječava topljenje kolone i nakupljanje soli. Konačno, u centralnoj (unutarnjoj, injekcijskoj) koloni s najmanjim dijametrom, aerosol uzorka se prenosi putem magličastog protoka (engl. *nebulizer gas*) i pomoću visoke temperature raspršuje, isparava te razdvaja na atome i ione (25,27). S obzirom da ICP radi na atmosferski tlak, a MS zahtijeva vakuum, to se prevladava sučeljem (engl. *interface*) koji se sastoji od dva cilindra, prvog koji skuplja (engl. *sampler*) i drugog koji obire (engl. *skimmer*) pomoću kojega se uzorak s plinovima pod atmosferskim tlakom prevede u vakuum, uz minimalni utjecaj na sam uzorak. Nakon prolaska kroz interfazni dio, pomoću elektrostat- skih leća i ionske optike, ioni se razdvajaju na temelju omjera masa/naboj. Tri su osnovna načina razdvajanja u MS sustavima: kvadripolarni, magnetski i na temelju vremena leta (engl. *time of flight*). Većina ICP-MS uređaja temelji se na kvadripolarnom sustavu. Sastoji se od dva paralelna cilindra u kojima se u električnom polju, nastalom na temelju visokih voltaža, razdvajaju ioni. Pojedine vrste ICP-MS sustava koriste magnetski visokorezolutni analizator, u kojemu se na temelju magnetskog polja skreću ioni različitih masa. U svim ICP-MS instrumentima nakon prolaska kroz maseni spektrometar, ioni udaraju u aktivnu površinu detek-

tora koji elektronskom multiplikacijom proizvodi od kaskade elektrona specifičan puls (26).

Iako se pomoću ICP-MS mogu odrediti vrijednosti svih 66 metala i metaloida za daljnju obradu podataka korišteni su oni koji se koriste u vojne svrhe, a koji su već istraženi na ovom području: Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sr, U, V i Zn.

#### Statistička analiza

Korištena je deskriptivna statistika (Mann-Whitneyev test i Pearsonov koeficijent) putem programskog paketa Statistica 7.0. Primijenjena je i analiza glavnih komponenti (*Principal Component Analysis* - PCA), kojom se nastojalo istražiti odnose između promatranih varijabli (metala i metaloida) i lokacija uzorkovanja (mjesta)(28,29).

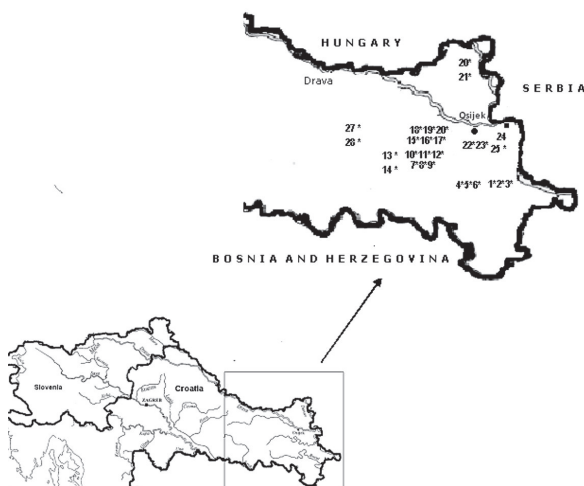
## REZULTATI

Prosječne vrijednosti koncentracija istraživanih elemenata za oba istraživana područja (lokacije visokog inteziteta borbenih djelovanja (LVIBD) i lokacije niskog inteziteta borbenih djelovanja (LNIBD)), minimalne i maksimalne koncentracije, vrijednosti standardnih odstupanja kao i rezultati Mann Whitneyevog U testa te NDK (Najviše Dopuštene Količine) vrijednosti za metale obuhvaćene Pravilnikom za tu vrstu uzoraka (30) prikazani su u tablici 1.

Srednje koncentracije metala obuhvaćenih Pravilnikom o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (Cd, Pb, As i Hg) bile su ispod NDK (29). Koncentracije kadmija (Cd) i arsena (As) samo su u jednom uzorku s LVIBD (selo Hrastin) premašila NDK za tu vrstu namirnica u hrvatskom zakonodavstvu. Povišene koncentracije olova (Pb) pronađene su u dva uzorka na LVIBD (selo Hrastin i grad Osijek) te u jednom s područja niskog inteziteta borbenih djelovanja (LNIBD) u selu Potnjani.

Mann Whitneyevim testom testirana je razlika u koncentracijama svakog od 21 elementa između uzoraka maslačka prikupljenih na 22 lokacije izložene borbenim djelovanjima (LVIBD) i onih prikupljenih na 6 „neborbenih“ lokacija (LNIBD), statistički značajna razlika nađena je samo u slučaju u slučaju žive (Hg) ( $p = 0,035$ ).

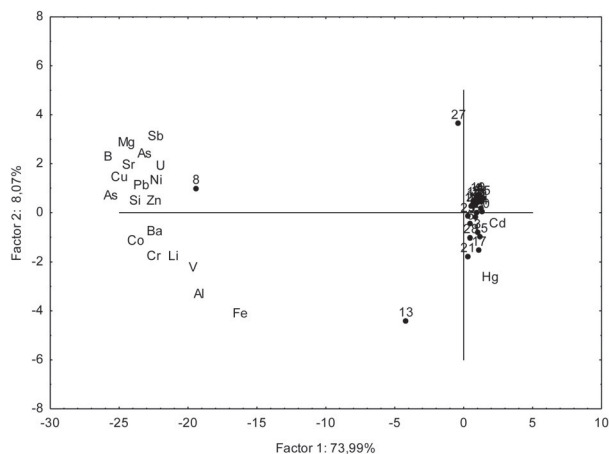




Sl. 1. Prikaz mjesta uzorkovanja maslačka u istočnoj Slavoniji 2011. godine (Osijek je na 45°32'S i 18°44' E)

Naši rezultati pokazuju da koncentracije metala i metaloida u maslačku nisu značajno korelirale s koncentracijama metala i metaloida u uzorcima tla. Npr. Pearsonovi koeficijenti  $r$  (biljke/tlo) za svaki pojedini element imali su vrijednosti u rasponu od najniže 0,19 (Ba) do najviše od 0,31 (P). Čak ni u slučaju Hg nije dokazano prisustvo signifikantnih korelacija između koncentracija žive u maslačku i zemlji na prostoru gdje nije bilo borbenih djelovanja (Pearson  $r$  (biljka/tlo)=0,27043  $p=0,05$ ) i uzoraka maslačka i zemlje prikupljenih na prostorima s borbenim djelovanjima (Pearson  $r$  (biljka/tlo)=0,14  $p=0,05$ ).

PCA modelom provedeno je istraživanje na korelacijske matrice u kojoj je 28 mjesta uzorkovanja maslačka (varijabla-mjesta) „opisivalo“ 21 element (varijabla-metali i metaloidi). Tumačenje 588 podataka zahtijevalo je vizualizaciju. Sl. 2 prikazuje objekte (28 lokacija) (cca 90 % od ukupne varijacije podataka). Dvije glavne skupine se mogu razlikovati: kompaktna skupina, koja sadrži većinu ispitivanih mjesta u desnom dijelu i dva odvojena klastera (8 i 13) u lijevom dijelu. Očito je većina varijabli (Mg, Sb, As, B, Sr, U, Cu, Ni, Pb, Si, Ni, Ba, Co, Cr, Li, V, Al, Fe) važna uglavnom na mjernim mjestima 8 i 13, a varijable Cd i Hg imaju veći utjecaj na preostalim mjestima. Nešto veće koncentracije Sb i Pb dovele su do toga da se lokacija 27 (Erdutski most) našla kao intermedijer između ta dva osnovna klastera.



Sl. 2. Ishodišta (ocjene i opterećenja) u PC1/2 koordinatnom sustavu 28 lokacija uzorkovanja maslačka u Istočnoj Slavoniji i analiziranih 21 metala i metaloida koji se koriste u vojnoj industriji

## RASPRAVA I ZAKLJUČAK

Istraživali smo koncentracije metala i metaloida koji se posredno ili neposredno koriste u ratnim sredstvima (oružju, streljivu, gorivu, uniformama itd...) u maslačku na području istočne Slavonije, u želji da utvrdimo postoji li povezanost s ratnim zbivanjima na tom području u razdoblju od 1991. do 1998. godine. Maslačak je izvrstan fitoindikator. Široko je rasprostranjen, jednostavan za identifikaciju, ima relativno visoku razinu tolerancije na onečišćenje i dobro prikazuje korelaciju između mjenog onečišćenja (iz tla ili zraka) i koncentracije elemenata u samoj biljci (31). Uzorci su uzimani na područjima gdje se još nije uspostavio uzgoj povrća i to zbog čitavog niza razloga, uz ostalo, prisutnih minskih polja, nepotpune obnove kuća i infrastrukture itd..

Rezultati su pokazali da osim za živu (Hg) ne postoji značajnija razlika između lokacija visokog intenziteta ratnih zbivanja (LVIBD) u odnosu na lokacije niskog intenziteta borbenih djelovanja (LNIBD). Štoviše, Hg je značajnije viša na područjima gdje nije bilo ratnih djelovanja pa se sigurno ne može govoriti o utjecaju rata i tek možemo pretpostaviti što je tome razlog (vjerojatno prirodno veća koncentracija žive na tim područjima).

Utvrđene su povišene vrijednosti olova, kadmija i arsena u po jednom uzorku u selu Hrastin te olova u jednom uzorku uzetom u vojarni u Osijeku. Za Osijek vjerojatno možemo govoriti o utjecaju prisutnosti vojne opreme i sredstava na tom mjestu duže od stoljeća (vojarna još iz vremena Austro-Ugarske) te sigurno o utjecaju prometa budući da se vojarna nalazila u centru grada. Selo Hrastin bilo je na prvoj liniji obrane pa s te osnove sigurno ne čude povišene koncentracije

olova i kadmija, široko korištenih u oružju i streljivu, dok je arsen, uz moguću povezanost s ratnim djelovanjima ipak vjerojatnije povišen zbog svoje prirodne prisutnosti u okolišu u tom području.

Gledajući nadalje druge metale koje ne obuhvaćaju pravilnici u Republici Hrvatskoj, možemo, što implicira da ne predstavljaju veliku ugrozu za zdravlje ljudi, ponoviti da ne postoje razlike između mjesta borbenih djelovanja i onih gdje ih nije bilo ili u puno manjem obimu. Štoviše, poput primjera žive, na područjima niskog inteziteta borbenih djelovanja prosječno su više koncentracije nekih metala (Ni, Cr, Fe, Mg) za koje je poput kroma i nikla poznato da imaju toksični učinak na okoliš. Isto tako, a druga istraživanja su tako pokazala, čak i povišene vrijednosti željeza i magnezija u okolišu mogu imati toksični učinak na testne organizme poput algi i vodenbuhu (32). To također ukazuje na vjerojatno neznatan utjecaj ratnih zbivanja.

Pri interpretaciji ovih podataka treba naglasiti da su izmjerene vrijednosti pojedinih metala niže u odnosu na objavljena istraživanja iz Poljske (industrijski dio Gornje Šleske i ulice Varšave) i ulica kanadskog Montreala (33-35). Uspoređujući ove podatke s istraživanjem Rosselija i sur., koji su istraživali maslačak na različito onečišćenim dijelovima Švicarske, dolazi se do zaključka da su izmjerene vrijednosti kadmija, cinka i bakra ispod razine onoga što su autori nazvali „lagano zagađeni“ dijelovi Švicarske (36). Također uspoređujući izmjerene vrijednosti u istočnoj Hrvatskoj sa željezničkim čvorištima u Poljskoj gdje su izmjerene vrijednosti olova, žive, bakra, kadmija, kroma i kobalta također niže, dok su vrijednosti željeza i cinka bile slične (37). Svi ovi rezultati također ukazuju u prilog vjerojatnom antropogenom utjecaju, ali, svakako, mirnodopskog podrijetla.

Ipak, analizom glavnih komponenti (metodom PCA) utvrđen je klaster na dvije lokacije na koji značenje ima većina utvrđenih metala (Mg, Sb, As, B, Sr, U, Cu, Ni, Pb, Si, Ni, Ba, Co, Cr, Li, V, Al, Fe), dok metali Cd i Hg imaju veći utjecaj na preostalim lokacijama. Nešto više koncentracije olova (Pb), osobito najviše koncentracije stibija (Sb), oslikavaju lokaciju Erdutski most intermedijarom između dvaju osnovnih klastera. To je sukladno utvrđenim povišenim koncentracijama Al, Fe, Ni i Mg u kosi, tlu i povrću na istoj lokaciji, a smatraju se posljedicom intenzivnih ratnih djelovanja po tom mostu i okolici u više navrata i u raznim okolnostima, uključujući bombardiranje od strane NATO-a (8,9,38,39).

Zaključno, i maslačak kao indikator onečišćenja okoliša metalima ukazuje da ukupna opterećenost metalima u istočnoj Hrvatskoj nakon Domovinskog rata nije visoka, ali da sukladno analizama tla, povrća i bioloških uzoraka postoje „vruće točke“, od kojih je po svemu sudeći jedna okolica mosta na Dunavu kod Erduta.

## L I T E R A T U R A

1. Butković-Soldo S, Brkić K, Puntarić D, Petrovicki Ž. Medical corps support to brigade actions during an attack including river crossing. *Mil Med* 1995;160: 408-11.
2. Puntarić D, Brkić K. Formation and organization of military medical service at the East Slavonia front in the 1991/92 war in Croatia. *Mil Med* 1995;160: 412-6.
3. Soldo S, Puntarić D, Petrovicki Ž, Prgomet D. Injuries Caused by Antipersonnel Mines in Croatian Army Soldiers on the East Slavonia Front during the 1991-1992 war in Croatia. *Mil Med* 1999; 164: 141-4.
4. Puntarić D, Soldo S, Prgomet D, Vodopija R. Type, Severity, Location, and Timing of Battle Casualties in a Croatian Army Brigade During an Offensive Action in 1992. *Croatian Med J* 1999; 40: 9-13.
5. Puntarić D, Heim I. Morbidity of Croatian Army soldiers in the Osijek Military District in the period July 1, 1991 - September 1, 1993. *Croatian Med J* 1995; 36: 55-60.
6. Puntarić D, Krajcar D, Bošnjir J i sur. Sanitation of the liberated territories in Croatia after the *Storm Campaign* - an example of the Lika-Senj County. *Mil Med* 1997; 162: 333-7.
7. Jergović M, Miškulin M, Puntarić D, Gmajnić R, Milas J, Sipos L. Cross-sectional Biomonitoring in Adult Populations in Post-war Eastern Croatia: Differences Between Areas of Moderate and Heavy Combat. *Croat Med J* 2010; 51: 451-60.
8. Vidosavljević D, Puntarić D, Gvozdić V i sur. Soil contamination as a possible long term consequence of war in Croatia. *Acta Agricult Scand-Soil&Plant Sci* 2013; 63: 322-9.
9. Vidosavljević D, Puntarić D, Gvozdić V i sur. Trace metals in the environment and population as possible long term consequence of war in Osijek-Baranja County, Croatia. *Coll Antropol* 2014; 38: 925-32.
10. Tanner, M. Croatia - A nation forged in war. New Haven/ London: Yale University Press, 1997.
11. Domazet Lošo D. Hrvatski Domovinski rat 1991.-1995.: strateški pogled. Zagreb: Udruga Hrvatski Identitet i Prosperitet-ogranak Matice Hrvatske, 2010.
12. Marcikić M, Marušić A. The civilian massacre in Dalj on 1 August 1991. *Lijec Vjesn* 1991;113: 202-5.
13. Ebling B, Kovačić L, Ebling Z, Vlahušić A, Tokalić M. Present state and possibilities for improvement of cancer prevention and early detection in the Osijek-Baranja county. *Coll Antropol* 2005; 29: 169-78.
14. Obralić N, Gavrankapetanović F, Dizdarević Z i sur. The number of malignant neoplasm in Sarajevo region during the period 1998-2002. *Med Arh* 2004; 58: 275-8.
15. Petrović B, Kocić B, Filipović S, Rančić N., Filipović A. Epidemiology of breast cancer in the city of Niš, Serbia. *J BUON* 2003; 8: 147-50.
16. Ćurković M. Prisutnost i mogući zdravstveni utjecaj rijetkih elemenata u vodi za piće i biološkim tkivima ruralnog stanovništva istočne Hrvatske. Doktorska disertacija. Osijek: Medicinski fakultet Osijek, 2010.

17. Gvozdić V, Brana J, Orešković K i sur. Analysis and assessment of available water sources in eastern Croatia. *Revue Roumaine de Chimie* 2015; 60(10): 935-41.
18. Lazarus M, Vicković I, Šoštarčić B, Blanuša M. Heavy metal levels in tissues of red deer (*Cervus elaphus*) from Eastern Croatia. *Arh Hig Rada Toksikol* 2005; 56: 233-40.
19. Bošnjir J, Puntarić D. Lead concentration in Brassicas from Zagreb home gardens. *Croat Med J* 1997; 38: 143-6.
20. Bošnjir J, Puntarić D, Škes I i sur. Toxic metals in fresh water fish from the Zagreb area as indicators of environmental pollution. *Coll Antropol* 2003; 27(Suppl 1): 31-9.
21. Redžić S. Use of wild and semiwild edible plants in nutrition and survival of people in 1430 days siege of Sarajevo during war in Bosnia and Herzegovina. *Coll Antropol* 2010; 34: 551-70.
22. Gjorgieva D, Kadifkova-Panovska T, Bačeva K, Stafilov T. Content of toxic and essential metals in medicinal herbs growing in polluted and unpolluted areas of Macedonia. *Arh Hig Rada Toksikol* 2010; 61: 297-303.
23. Brouwers EE, Tibben M, Rosing H, Schellens JH, Beijnen JH. The application of inductively coupled plasma mass spectrometry in clinical pharmacological oncology research. *Mass Spectrom Rev* 2008; 27: 67-100.
24. Thomas R. A Beginner's Guide to ICP-MS. Part III: The Plasma Source. *Spectroscopy* 2001; 16: 26-30.
25. Thomas R. A Beginner's Guide to ICP-MS. Part I. *Spectroscopy* 2001; 16: 38-42.
26. ELAN DRC-e Hardware Guide. Perkin Elmer/MDS Sciex Instruments, 2005.
27. Holmes L. Determination of thorium by ICP-MS and ICP-OES. *Radiat Prot Dosimetry* 2001; 97: 117-22.
28. Jolliffe, I. Principal Component Analysis. *Encyclopedia of Statistics in Behavioral Science*. University of Aberdeen, UK, 2005.
29. Abdi H, Williams L. Principal component analysis. *WIREs Comp Stat*, 2010; 2: 433-59.
30. Republika Hrvatska. Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani. *Narodne Novine* 2005: 16.
31. Cook SM, Sgardelis S, Panties JD, Lanaras T. Concentrations of Pb, Zn and Cu in *Taraxacum* spp. In relation to urban pollution. *Bull Environ Contam Toxicol* 1995; 53: 2049.
32. Bošnjir J, Puntarić D, Cvetković Ž i sur. Effects of Magnesium, Chromium, Iron and Zinc from Food Supplements on Selected Aquatic Organisms. *Coll Antropol* 2013; 37: 965-71.
33. Krolak E. Accumulation of Zn, Cu, Pb and Cd by *Dandelion* in environment with various degrees of metal contamination. *Pol J Environ Stud* 2003; 12: 713-21.
34. Czarnowska K, Milewska A. The content of heavy metals in an indicator plant (*Taraxacum officinale*) in Warsaw. *Pol J Environ Stud* 2000; 9: 125-8.
35. Marr K, Pyles H, Hendershot W. Trace elements in Montreal urban soils and leaves of *Taraxacum officinale*. *Can J Soil Sci* 1997; 11: 385-8.
36. Rosseli W, Rossi M, Saso I. Cd, Cu and Zn contents in leaves of *Taraxacum officinale*. *For Snow Landsch Res* 2006; 80: 361-6.
37. Wilkomirski B, Sadnik B, Galera H, Wierzbicka B, Malawska M. Railway transportation as a serious source of organic and inorganic pollution. *Water Air Soil Pollut* 2011; 218: 333-45.
38. Vidosavljević D. Metali i metaloidi u populaciji, vodi i tlu Istočne Hrvatske kao moguća posljedica dugotrajnih ratnih djelovanja. Doktorska disertacija. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Medicinski fakultet Osijek, 2014.
39. Puntarić D, Vidosavljević D, Gvozdić V, Mayer D, Puntarić E, Puntarić I. Metali i metaloidi u populaciji, bilju, tlu i vodi Istočne Hrvatske kao moguća posljedica ratnih djelovanja. 3. Hrvatski epidemiološki kongres s međunarodnim sudjelovanjem. *Knjiga sažetaka*, 2015, 28.

## SUMMARY

### DANDELION (*TARAXACUM OFFICINALE*) AS A POSSIBLE INDICATOR OF WAR CONTAMINATION IN EASTERN CROATIA

L. BIJELIĆ, D. PUNTARIĆ<sup>1</sup>, V. GVOZDIĆ<sup>2</sup>, D. VIDOSAVLJEVIĆ<sup>3</sup>, Z. LONČARIĆ<sup>4</sup>, A. PUNTARIĆ<sup>5</sup>,  
E. PUNTARIĆ<sup>6</sup>, I. PUNTARIĆ<sup>7</sup>, Š. ŠIJANOVIĆ<sup>3</sup> and M. VIDOSAVLJEVIĆ<sup>8</sup>

*Institute of Medical Evaluation, Professional Rehabilitation and Disabled Persons, Varaždin, <sup>1</sup>Catholic University of Croatia, Zagreb, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, <sup>2</sup>Department of Chemistry, Osijek, <sup>3</sup>School of Medicine, Osijek, <sup>4</sup>School of Agriculture, <sup>5</sup>School of Food Technology and Biotechnology, Zagreb, <sup>6</sup>Croatian Environmental and Nature Protection Agency, Zagreb, <sup>7</sup>Zagreb County Medical Center, Samobor and <sup>8</sup>Vinkovci General Hospital, Vinkovci, Croatia*

Biomonitoring of the local population by analysis of serum, hair and urine samples, and collection of soil, water and vegetable samples was performed as part of a broader investigation of metal and metalloid load as a consequence of war events in eastern Croatia. Samples of dandelion (*Taraxacum officinale*), an edible wild-grown plant used in human and animal nutrition, were collected in the areas where the return of war displaced persons and agricultural activities in vegetable plots and gardens have not yet been fully implemented. The aim of the study was to establish whether there were differences in metal concentrations between the areas of high- and low-intensity war actions (HIWA and LIWA). Another aim was to assess the potential interdependence of metal contamination in the environment and humans, and the potential association with the 'hot spots', i.e. places heavily loaded with metals. Six and 22 dandelion samples were collected at 3 LIWA and 9 HIWA areas, respectively. The concentrations of metals and metalloids used in war actions (Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sr, U, V and Zn) were determined by the method of inductively coupled plasma mass spectrometry. Relative to the minimum allowable concentration, elevated concentrations of lead were recorded in 2 samples, cadmium and arsenic in 1 sample each from HIWA, and of lead in 1 sample from LIWA areas. Differences in the concentrations of 21 elements between the samples collected in HIWA and LIWA areas were determined by Mann Whitney test, yielding a statistically significant difference only for mercury ( $p=0.035$ ). Metal and metalloid concentrations measured in dandelion samples did not correlate significantly with those in soil specimens; Pearson's coefficients (plant/soil) for each element ranged from 0.019 (Ba) to 0.31 (P). However, the principal component analysis revealed the majority of hard metals predominating at two locations (Mg, Sb, As, B, Sr, U, Cu, Ni, Pb, Si, Ni, Ba, Li, V, Al and Fe), whereas Cd and Hg had greater impact at the remaining locations. Elevated Sb and Pb concentrations rendered the location of Erdut Bridge an intermediary between the two basic clusters, which was consistent with increased Al, Fe, Ni and Mg concentrations determined in human hair, soil and vegetable from the same area. Dandelion as an indicator of environmental contamination with metals showed that total metal load consequential to Homeland War actions in eastern Croatia was not high; however, analysis of soil, vegetable and biological samples pointed to 'hot spots', one of them being the area of Danube Bridge near Erdut.

**Key words:** dandelion, soil, metal and metalloids, Homeland War, eastern Croatia