

Teški metali u uzorcima ljudske kose

Perić, Lea

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:239737>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

MEDICINSKI FAKULTET

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ SANITARNOG INŽENJERSTVA

Lea Perić

TEŠKI METALI U UZORCIMA LJUDSKE KOSE

Diplomski rad

Rijeka 2023.

Mentor rada: Doc.dr.sc Dijana Tomić Linšak, dipl. sanit. ing

Diplomski rad obranjen je dana _____ u/na _____,

pred povjerenstvom u sastavu:

1. Izv.prof.dr.sc. Sandra Pavičić Žeželj, dipl.sanit.ing.
2. Izv.prof.dr.sc. Dalibor Broznić. dipl.sanit.ing.
3. Doc.dr.sc. Dijana Tomić Linšak, dipl.sanit.ing.

Rad sadrži 45 stranica, 14 slika, 11 tablica, 56 literaturnih navoda.

Zahvala

Zahvaljujem svojoj mentorici Doc.dr.sc. Dijani Tomić Linšak, dipl. sanit. ing. na strpljenju i velikoj podršci tijekom provedbe istraživanja i pisanja ovog diplomskog rada.

Veliko hvala i mojoj kolegici Sari Ramljak koja nikad nije odbila dati savjet kada je bilo potrebno. Hvala što si bila uz mene.

Veliko hvala mojim roditeljima, braći, baki, djedu i mom Braliću koji su me podržavali tokom cijelog studija i bodrili svaki moj napredak.

Hvala što ste na svako moje NE MOGU rekli MOŽEŠ. Bez vas ne bih uspjela.

Zahvaljujem i svojim prijateljicama koje su bile uz mene kad god sam ih trebala.

SAŽETAK

U periodnom sustavu elemenata oko 40 elemenata pripada teškim metalima. Danas čine jedne od većih zagađivača okoliša te utječu na sav živi svijet koji obitava u takvom okolišu. Teški metali imaju sposobnost nakupljanja u ekosustavu te se njihov udio povećava unutar hranidbenog lanca. Istraživanje je provedeno kao biomonitoring teških metala Cr(VI), Cd, Ni, Pb, Al, Ti i Hg u uzorcima kose čovjeka kao najviše karike hranidbenog lanca. Za analizu metala (Cr(VI), Cd, Ni, Pb, Al i Ti) korištena je ICP-MS metoda dok je za mjerenje koncentracija Hg korištena AMA analizator. Istraživanje je obuhvatilo 121 ispitanika, u različitim dobnim skupinama, podjednako zastupljena oba spola u primorskom i kontinentalnom podneblju življenja. Udjeli koncentracija teških metala uspoređivani su još s prehrabnim navikama, životom u blizini teške industrije te navikama pušenja. Rezultati istraživanja ukazuju da postoji razlika u udjelu teških metala ovisno o dobi i spolu. Također, utvrđeno je da postoje razlike u udjelu teških metala ovisno o podneblju življenja, konzumaciji ribljih proizvoda te životu u blizini industrije. Navike pušenja utječu na udio pojedinih teških metala ali koncentracije nisu statistički značajno povezane sa navikom pušenja. Ovakva istraživanja predstavljaju koristan alat za praćenje utjecaja okoliša na čovjeka te ih je potrebno provoditi i u budućnosti.

Ključne riječi: ljudska kosa, okoliš, prehrana, teški metali, navike pušenja,

SUMMARY

At the periodic table of elements, about 40 elements belongs to heavy metals. Today, they are one of the biggest pollutants of the environment and affect all living beings that live in such environment. Heavy metals have the ability to accumulate in the ecosystem and their content increases within the food chain. The research was conducted as biomonitoring of heavy metals: Cr(VI), Cd, Ni, Pb, Al, Ti and Hg in hair samples of humans as the highest link of the food chain. The ICP-MS method is used for the analysis of heavy metals (Cr(VI), Cd, Ni, Pb, Al and Ti), while the AMA analyzer is used to measure the concentration of Hg. The research included 121 respondents, distributed in different age groups, equally represented of both sexes at coastal and continental part of Croatia. The proportion of heavy metal concentration was also compared with eating habits, living near heavy industry and smoking habits. The research results show that there is a difference in the proportion of heavy metals depending on age and gender. Also, it was determined that there are differences in the proportion of heavy metals depending on the living in different part of the country, consumption of fish products and living near heavy industry. Smoking habits affect the proportion of certain heavy metals, but the concentration is not statistically significantly related to the smoking habit. Such research is a useful tool for monitoring the impact of the environment on humans, and it is necessary to carry it out in the future as well. This kind of research proved to be very useful for tracking the impact of environment on humans.

Key words: heavy metals, human hair, environment, nutrition, smoking habits

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 1.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA | 1 |
| 1.2. LJUDSKA KOSA | 2 |
| 1.3. TEŠKI METALI..... | 3 |
| 1.1.1. ŽIVA (Hg)..... | 4 |
| 1.1.2. OLOVO (Pb)..... | 6 |
| 1.1.3. NIKAL (Ni) | 7 |
| 1.1.4. ALUMINIJ (Al)..... | 7 |
| 1.1.5. KADMIJ (Cd)..... | 8 |
| 1.1.6. KROM (VI) (Cr -VI)..... | 9 |
| 1.1.7. TITANIJ (Ti) | 9 |
| 2. CILJ ISTRAŽIVANJA | 10 |
| 3. MATERIJALI I METODE..... | 11 |
| 3.1. ISPITANICI I ANKETNI UPITNIK..... | 11 |
| 3.2. PRIKUPLJANJE I PRIPREMA UZORAKA | 11 |
| 3.3. ANALIZA TEŠKIH METALA..... | 13 |
| 3.4. ETIČKI ASPEKTI ISTRAŽIVANJA | 14 |
| 3.5. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA | 15 |
| 4. REZULTATI | 16 |
| 4.1. UDIO TEŠKIH METALA U KOSI ISPITANIKA PREMA SPOLU | 16 |
| 4.2. UDJELI TEŠKIH METALA IZMEĐU ISPITANIKA MUŠKOG SPOLA I ISPITANIKA ŽENSKOG SPOLA RAZLIČITIH DOBNIH SKUPINA..... | 17 |
| 4.3. UDIO TEŠKIH METALA IZMEĐU ISPITANIKA KOJI ŽIVE NA RAZLIČITOM PODNEBLJU | 20 |
| 4.4. UDIO TEŠKIH METALA IZMEĐU ISPITANIKA KOJI KONZUMIRAJU I NE KONZUMIRAJU RIBU NA RAZLIČITOM PODNEBLJU | 21 |
| 4.5. UDIO TEŠKIH METALA IZMEĐU ISPITANIKA KOJI KONZUMIRAJU UZGOJENU RIBU I ISPITANIKA KOJI KONZUMIRAJU DIVLJU RIBU | 23 |
| 4.6. UDIO TEŠKIH METALA PREMA DOBI IZMEĐU ISPITANIKA U ODNOSU NA ŽIVOT U BLIZINI TEŠKE INDUSTRIJE..... | 25 |
| 4.7. UDIO TEŠKIH METALA IZMEĐU ISPITANIH PUŠAČA I NE PUŠAČA PREMA DOBNIM SKUPINAMA | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 4.8. UTJECAJ TEŠKIH METALA JEDNI NA DRUGE I NA INDEKS OPTEREĆENOSTI METALIMA..... | 31 |
| 4.9. UTJECAJ ANALIZIRANIH TEŠKIH METALA NA INDEKS OPTEREĆENOSTI METALIMA..... | 32 |
| 5. RASPRAVA..... | 34 |
| 6. ZAKLJUČAK | 38 |
| 7. LITERATURA..... | 39 |

1. UVOD

1.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

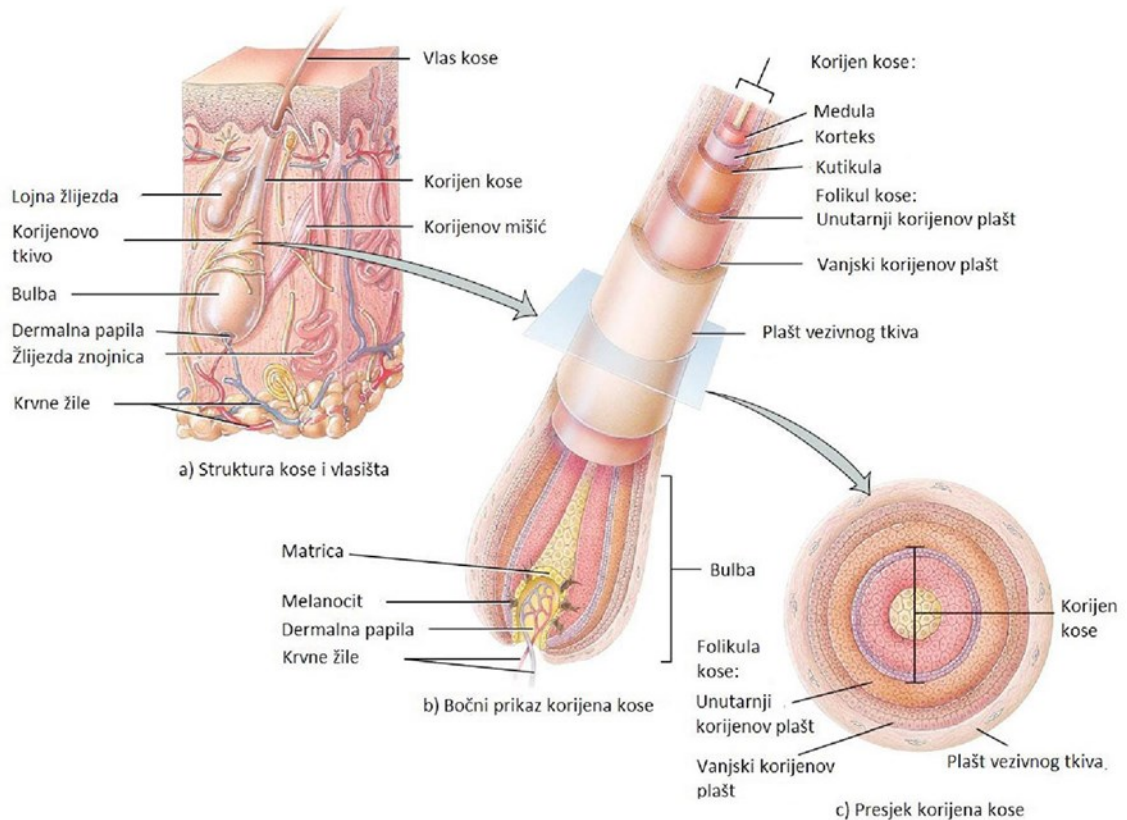
U teške metale ubrajamo otprilike 40 elemenata iz periodnog sustava elemenata. Neki od tih elemenata esencijalni su za biljke, životinje i čovjeka u malim količinama. Ipak, jedan dio metala koji se svrstavaju u ovu kategoriju za čovjeka su štetni te nisu potrebni niti za jednu funkciju u čovjekovom organizmu (1). Teški metali u čovjekov organizam mogu dospjeti iz zraka, vode, tla, ali i putem hrane te djeluju kancerogeno, mutageno i teratogeno, ovisno o vrsti i duljini izloženosti (2). Kada jednom uđu u organizam čovjeka, teški metali imaju sposobnost bioakumulacije, odnosno nagomilavanja. Osim u organizmu čovjeka teški metali bioakumuliraju se i u ostalim organizmima, a imaju sposobnost opstanka i duge postojanosti i u ekosustavu te zbog svoje toksičnosti predstavljaju značajne kontaminante. Akumulacija teških metala u ekosustavu predstavlja opasnost za čovjeka kao biotičke jedinice tog ekosustava (3). Analiza kose nalazi primjenu u različitim granama, između ostalog u forenzičkoj toksikologiji ili u kliničkoj patologiji, za određivanje stupnja uhranjenosti ali i za biološko praćenje profesionalne izloženosti te izloženosti teškim metalima iz okoliša. Biološki markeri koji mogu služiti kao detekcija izloženosti teškim metalima su krv, urin, nokti, zubi i kosa (4,5). Prema brojnim autorima, procjena koncentracije teških metala u kosi određene populacije, posebice djece može poslužiti kao sredstvo za otkrivanje područja koja su prekomjerno zagađena teškim metalima, ali i za usporedbu broja zagađivača u različitim sredinama. Kosa se kao biološki uzorak koristi od 1858. godine, a danas ima sve češću upotrebu u biomonitoringu (6). Brojni znanstvenici istraživali su analizu kose kao pokazatelja onečišćenja okoliša teškim metalima poput olova (Pb) ili kadmija (Cd), te se često koristi u ekološkom i epidemiološkom probiru kao prvi pokazatelj onečišćenja okoliša s teškim metalima (7,8).

Biološki uzorci kao što su krv i urin prikazuju trenutnu ekspoziciju teškim metalima dok kosa i nokti kao biomarkeri ukazuju na izloženost teškim metalima kroz duži vremenski period. Razlike u koncentracijama teških metala mogu ovisiti o brojnim faktorima: dob, spol, prehrambene navike, stil života, i brojne druge (9,10).

Zbog svega navedenog kreirano je istraživanje za potrebe izrade ovog diplomskog rada u kojem se pratio udio teških metala: žive (Hg), olova (Pb), nikla (Ni), aluminijska (Al), kadmija (Cd), kroma (Cr-VI) i titanija (Ti) u odnosu na različite parametre; dob, spol, prehrambene navike, podneblje na kojem žive ispitanici te stil života.

1.2. LJUDSKA KOSA

Ljudska kosa je građena od proteinskog vlakna koje je organizirano podjedinicama α -keratina. Keratin se sastoji od mnogo sulfhidrilnih grupa, a upravo metali imaju veliki afinitet prema sulfhidrilnim grupama te se iz tog razloga vrlo lako inkorporiraju u strukturu kose. Osim toga, u strukturi kose mogu se pronaći melaninski pigmenti koji su u naravi polimeri. Metali imaju sposobnost vezivanja za hidrofobne dijelove melaninskih polimera. Stoga, ljudska kosa predstavlja vrlo dobar medij za monitoring teških metala u ljudskom organizmu (6). Učestalija primjena ljudske kose kao biološkog uzorka datira od 1960-ih godina prošlog stoljeća. Zasluga za češću primjenu ljudske kose kao biološkog uzorka pripisuje se nutricionistima. Upravo su nutricionisti otkrili da ljudska kosa, ima jednostavan i neinvazivan pristup te može biti vrlo korisna za detekciju teških metala. Kosa zbog svoje strukture lako zadržava metale, i lako ju je analizirati, ne traži posebne uvjete čuvanja, a metoda uzorkovanja je jednostavna i bezbolna (11). Na Slici 1. prikazana je anatomna struktura kose.



Slika 1 Anatomska struktura kose (12)

Struktura ljudske kose je dobro poznata: *medulla* je labavo zbijeno, neuredno područje u blizini središta kose okruženo korteksom, koje sadrži veći dio vlaknaste mase, građene od proteina keratina i strukturnih lipida. Korteks je okružen kutikulom, slojem mrtvih, preklapajućih stanica koje tvore zaštitni sloj oko dlake (13). Postoje dvije vrste keratinskih vlakana koja postoje u kosi: tip I s kiselim aminokiselinskim ostacima i tip II s bazičnim amino ostacima. Jedna nit vlakna tipa I i jedna nit vlakna tipa II spiralno zajedno tvore zavojne dimere (14). S druge strane, ovi se dimeri skupljaju zajedno na antiparalelan način kako bi formirali tetramere (15). Dugo se postavlja pitanje mogu li se promjene u molekularnoj strukturi nokta ili kose povezati s određenim bolestima i potencijalno koristiti kao dijagnostičko sredstvo (16).

1.3. TEŠKI METALI

U teške metale ubrajajmo metale kojima je gustoća iznad $5,0 \text{ g/cm}^3$. Često se povezuju s metalima i metaloidima koji su toksični ili izazivaju kontaminaciju. Ipak neki metali su esencijalni za mnoge žive organizme te imaju važnu psihološku i biokemijsku ulogu u organizmu (2). Prema periodnom sustavu pod teške metale svrstavaju se elementi koji se nalaze u skupinama od 3. do 16. te periodama od 4. do 6. (17). Metali koje često nazivamo metali u tragovima, u organizmu se često

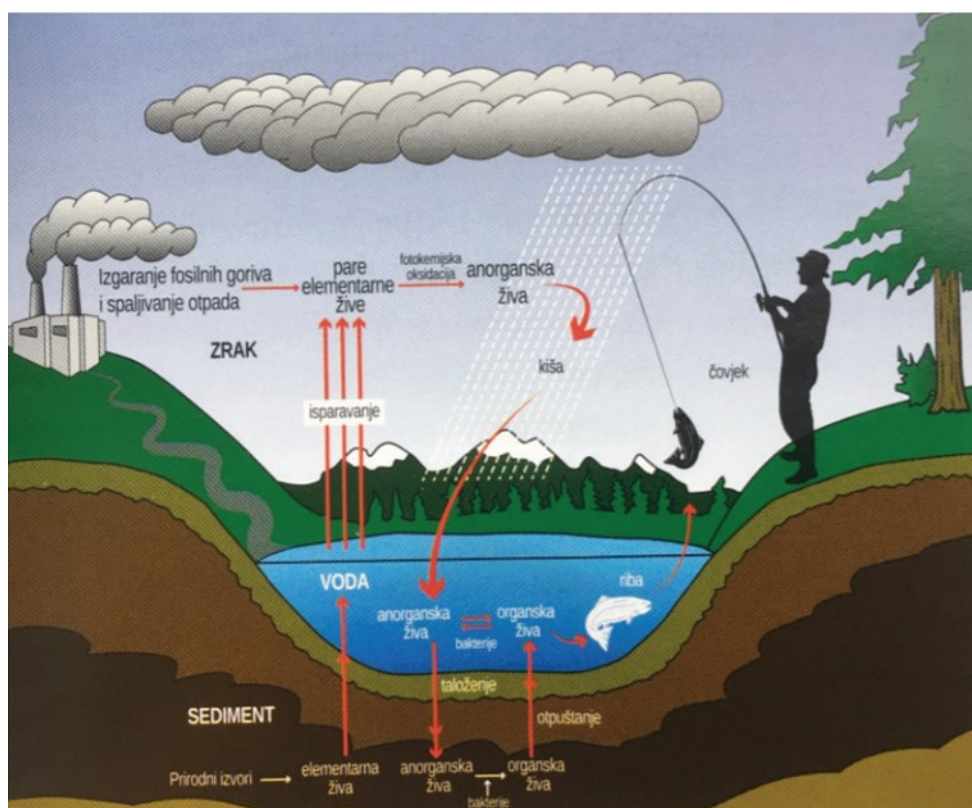
nalaze u malim količinama. No, čak i u tako malim količinama metali mogu predstavljati opasnost za zdravlje (1). Procvat industrije, upotreba u medicini, agrokulturi te upotreba u tehnološke svrhe dovela je do sve većeg nagomilavanja teških metala u okolišu i tamo predstavljaju značajne kontaminante. Kada jednom uđu u organizam čovjeka teški metali se teško biotransformiraju i sporo eliminiraju, stoga imaju sposobnost bioakumulacije u organizmu (3). Toksično djelovanje teških metala ovisit će o faktorima kao što su doza, način izloženosti, kemijska građa, ali i o čimbenicima osoba koje su bile izložene kao što su dob, spol, nutritivni unos itd. (18).

Pb i Cd su najrasprostranjeniji teški metali u okolišu, stoga veliku važnost predstavlja njihova toksičnost. Danas se Pb i Cd povezuju s etiologijom mnogih bolesti, posebice kardiovaskularnih, bubrežnih, živčanih i koštanih (4). Hg izaziva neurološke smetnje, probleme kod kardiovaskularnog, urogenitalnog i endokrinog sustava (19). Ni je vrlo čest alergen među ljudima te također predstavlja problem jer zamjenjuje neke esencijalne metale te na taj način blokira njihov učinak (20). Al je metal koji izaziva osteomalaciju i mikrocitnu anemiju te također ima sposobnost utjecaja na mozak zbog lakog prelaska krvno-moždane barijere (21). Cr (VI) izaziva niz zdravstvenih tegoba, a samo neke od njih su astma, rak pluća, kožne alergije, reproduktivni problemi (22). Ti u obliku TiO_2 na organizam ima citotoksično, genotoksično, imunotoksično i neurotoksično djelovanje (23).

1.1.1. ŽIVA (Hg)

Živa (Hg) je teški metal koji se u prirodi može pronaći u 3 stanja. Postoji elementarna živa, organska živa te anorganska živa. Elementarna Hg vrlo je hlapljiva te zrakom može prijeći visoke udaljenosti (3). Organski spojevi Hg nastaju u trenutku kada elementarna Hg reagira s ugljikom. Organski spojevi Hg pokazali su se kao najtoksičniji od svih živinih oblika. Za utjecaj na zdravlje čovjeka značajne su dimetilživa i metilživa (24). Od svih živinih spojeva u okolišu je najzastupljenija metilživa i ona nastaje djelovanjem bentonskih bakterija na razne oblike Hg. Metilživa je najzastupljenija u vodenom ekosustavu te od tuda najlakše i dospije u ljudski organizam. Najveće koncentracije nalaze se u morskim organizmima, a zbog sposobnosti nakupljanja u organizmu najviše se akumulira u velikim grabežljivim ribama kao što su tuna i sabljarka. Naime, kako Hg prolazi kroz hranidbeni lanac tako se i nakuplja u organizmu koji ju je u sebe unio te se njena koncentracije povećava kako napreduje hranidbeni lanac. Metilživa nastaje i djelovanjem bakterija na razne oblike Hg (19). Anorganski spojevi Hg poznati su kao živine soli.

Neki anorganski spojevi Hg vrlo su hlapljivi te lako prelaze u atmosferu (25). Na slici 2 prikazan je ciklus kruženja Hg u prirodi.



Slika 2 Kruženje Hg u prirodi (26)

Hg se u okolišu može prirodno pronaći kao posljedica isparavanja iz Zemljine kore, mora i oceana te putem vulkanske aktivnosti. Osim prirodno prisutne, u okolišu je prisutna i antropogena koja je u okoliš dospjela isključivo kao posljedica ljudske aktivnosti, a nakon što dospije u okoliš ispari u atmosferu gdje se u topljivom obliku padalinama vraća na Zemlju (27). Antropogeni izvori Hg u okolišu nastaju gorenjem fosilnih goriva, onečišćenjem vode, industrijskom proizvodnjom Hg, preradom sulfidnih ruda, proizvodnjom cementa (28).

Koncentracije Hg kod velikih riba mogu biti od 10^4 do 10^5 puta veće nego koncentracije same Hg u vodi. Stoga, najvećim koncentracijama Hg izložen je čovjek, kao najviša karika hranidbenog lanca (29). Hg u čovjekovom organizmu može stvarati smetnje već i u niskim koncentracijama. Simptome je teško povezati s trovanjem Hg. Na primjer, već vrlo male doze Hg pronađene u ljudskoj kosi ukazuju na korelaciju sa smanjenom sposobnošću učenja, smanjenom produktivnošću

i razvojem asteno-vegetativnog sindroma to jest sindroma popraćenog raznim autonomnim poremećajima (30). Organska i anorganska Hg imaju sposobnost vezanja za sulfhidrilne grupe enzima što znači da se mogu vezati za niz enzima, proteina i funkcionalnih stanica u čovjekovom organizmu. Jednom kada se vežu za molekulu inhibiraju je. Organska Hg se lako apsorbira probavnim traktom. Metilživa napada i uništava neurone. Jednom uništen neuron ne može se zamijeniti pa zdrave stanice mozga preuzimaju funkciju umrle stanice. No, dođe li do prevelikog odumiranja neurona izazvanog metilživom učinjena šteta je nepovratna (19). Anorganska Hg štetno djeluje na kardiovaskularni, urogenitalni i endokrini sustav. Prisutnost Hg u ljudskom organizmu može se detektirati putem krvi, urina i kose. Jednom unesenom u tijelo potrebno je nekoliko sati da se raspoređi, a nekoliko mjeseci da se dijelom eliminira. Ipak, dijelom se nikada ne eliminira već se bioakumulira u organizmu. Koncentracija Hg u krvi koja se nikad nije eliminirala u ravnoteži je koncentraciji Hg u ostatku tijela, a ta koncentracija reflektira onaj udio Hg taložene u kosi (31).

1.1.2. OLOVO (Pb)

Olovo (Pb) je teški metal, poznat po svojoj toksičnosti. Trovanje Pb u povijesti bilo je opisano kao „*plumbisimus*“ (28). Pb je najveći toksikant okoliša, jer posjeduje fizikalna svojstva kao što su mekoća, savitljivost, otpornost na koroziju, slaba vodljivost i duktilnost. Ljudi su Pb izloženi preko olovnog benzina, iako se on u Republici Hrvatskoj prestao upotrebljavati 2006. godine. Zatim kroz taljenje Pb, keramike, boja na bazi Pb, olovnih cijevi, kroz recikliranje baterija, pigmenata, tiskanih knjiga itd (32). Osim iz prethodno navedenih izvora Pb u organizam čovjeka može dospjeti preko kontaminirane hrane i vode. Biljke apsorbiraju Pb iz onečišćenog tla, a veća koncentracija pronađena je u biljkama koje se nalaze uz prometnice i industrije. Osim toga, Pb se koristi u izradi konzervi pa se na taj način olovom može zagaditi i konzervirana hrana. Pb se može pronaći i u moru i u morskim organizmima. Koncentracija Pb pronađena u ribama za 100 do 300 puta je veća od koncentracije Pb u moru (28).

Pb u organizmu čovjeka kao i drugi teški metali ima sposobnost nakupljanja. Tijelo Pb skladišti u zubima i kostima. Osim u kostima Pb se distribuira i u bubrezima, mozgu i jetri (33). Pb također uzrokuje poremećaj metabolizma kalcija. Osim toga, ometa rad nekih enzima te može dovesti do olovne anemije jer sprječava sintezu hemoglobina. Nadalje, može blokirati sinaptički prijenos jer djeluje i na središnji živčani sustav (34).

1.1.3. NIKAL (Ni)

Nikal (Ni) je široko rasprostranjeni metal u okolišu. Koristi se u industrijske i komercijalne svrhe. U industriji Ni se najčešće koristi za proizvodnju niklovog čelika, legure željeza i galvanizaciju. Ni je esencijalan element za biljke te mnoge vrste mikroorganizama. Iako je esencijalan za biljke za njih u većoj koncentraciji može biti i toksičan. Osim porasta koncentracije Ni u tlu, danas se suočavamo i s toksičnim koncentracijama Ni u vodi, kako kopenoj tako i morskoj. Ni u okoliš dopijeva iz prirodnih i iz antropogenih izvora. Prirodno Ni u okoliš dopijeva vulkanskom aktivnošću, šumskim požarima i meteorskom prašinom. Antropogeni izvori Ni su transport, teška industrija, potrošnja tekućih i krutih goriva te komunalni i industrijski otpad (20). Ljudi su najčešće izloženi Ni preko kontaminirane hrane i vode te preko dima cigareta (35). Osim u hrani i vodi Ni je prisutan u nakitu, ključevima, keramici, nekim sapunima i namještaju.

Ni je danas poznat kao vrlo čest alergen te može izazvati dermatitis. Sama toksičnost Ni ovisit će o ruti ekspozicije i topljivosti niklovog spoja. Ni u tijelu čovjeka vrlo često interferira s esencijalnim metalima kao što su željezo, mangan, kalcij, cink, bakar ili magnezij. Negativni učinci Ni na zdravlje čovjeka prvenstveno potječu od njegove sposobnosti da zamjenjuje metalne ione, enzime ili proteine ili da se veže za stanične spojeve koji sadržavaju O-, S- i N-atome te ih na taj način inhibira (20).

1.1.4. ALUMINIJ (Al)

Aluminij (Al) je metal koji je također prisutan u okolišu te čini 8.3 % Zemljine kore. No, zbog svoje reaktivne prirode Al u prirodi ne nalazimo u elementarnom stanju već u kombinaciji s kisikom, silicijem i fluorom (36). Al se od davnina koristio u tretmanu pročišćavanja vode (aluminijev sulfat) te u proizvodnji lijekova. Glavni izvor ljudske izloženosti Al je hrana jer se danas Al koristi u raznim aditivima koji se dodaju hrani. Osim toga aluminijevi spojevi koriste se i u bojilima za hranu te u sredstvima za povećanje volumena hrane na primjer tijesta. Osim u hrani i vodi Al je u današnje vrijeme visoko prisutan i u kozmetičkim proizvodima (antiperspirantima) što predstavlja još jedan put izloženosti. Al u organizam može ući oralnom apsorpcijom, nazalno, transdermalno i parenteralno. Apsorpciju Al povećava kiseli pH. Al unesen u organizam raspoređuje se po organima zbog sposobnost vezanja na protein koji prenosi željezo. Ciljani organ depozicije Al u našem tijelu je mozak. Al ima sposobnost prelaska krvno-moždane barijere te se iz

mozga uklanja najsporije od svih ostalih organa. Al kod ljudi izaziva i osteomalaciju, mikrocitnu anemiju bez nedostatka željeza i neurološki deficit. Opisana je i povezanost Al i Alzheimerove bolesti (21).

1.1.5. KADMIJ (Cd)

Kadmij (Cd) je teški metal kojeg također prirodno nalazimo u okolišu i ima štetan utjecaj na zdravlje čovjeka. Izloženost čovjeka Cd najčešća je preko kontaminirane hrane i vode te preko dima cigareta (37). Prirodni izvori Cd u okolišu su vulkanske aktivnosti, erozija i abrazija tla, te šumski požari (2). U okoliš dospijeva i kao rezultat antropogenog utjecaja putem industrije gdje se koristi kao korozivni reagens i stabilizator u PVC proizvodima. Cd se koristi i u bojama i pigmentima te Ni-Cd baterijama. Antropogeni izvor Cd u okolišu je i spaljivanje fosilnih goriva, rafinacija i taljenje Ni i Cu, kao i korištenje fosfatnih gnojiva. Svi ovi izvori doveli su do povećanih koncentracija Cd u vodi, zraku i tlu (37). Cd također ima sposobnost akumuliranja u životinjama i biljkama te mu je vrijeme poluživota 25 do 30 godina. Veće koncentracije Cd pronađene su u rakovima, školjkašima, kamenicama i glavonošcima. Koncentracije Cd češće su prisutne u biljnoj nego u životinjskoj hrani, stoga osobe koje preferiraju vegetarijansku i riblju prehranu mogu biti više izložene Cd od osoba koje konzumiraju raznovrsnu prehranu (38). Cd ima visoku pokretnost u podzemnoj vodi, stoga vode u blizini rudnika i tvornica mogu imati povećane koncentracije Cd. Jedan od značajnih izvora Cd za čovjeka su i cigarete. Inhalirani Cd iz cigareta povezivan je s mnogim plućnim bolestima (39).

Provedene epidemiološke studije ukazuju da profesionalna i ekološka izloženost Cd dovodi do razvoja karcinoma. Najveća apsorpcija Cd događa se respiratornim putem, dok se manja količina apsorbira iz probavnog trakta. Jednom kada Cd uđe u organizam eritrocitima se prenosi do bubrega, jetre i crijeva gdje dolazi do njegove akumulacije. Cd se iz tijela može eliminirati putem bubrega, urina, sline i mlijeka kod žena u laktaciji, međutim, ekskrecija je vrlo spora. Poznat je i štetan utjecaj Cd na kardiovaskularni sustav (37). Visoke razine Cd u ljudskom tijelu mogu izazvati hepatičku disfunkciju, pulomonarni edem, oštećenje testisa, osteomalaciju kao i oštećenje adrenalnog i hemopoetskog sustava (30).

1.1.6. KROM (VI) (Cr -VI)

Krom (Cr) je teški metal koji se u prirodi može pronaći u različitim oksidativnim stanjima odnosno u valencijama od -2 do +6. Najstabilnija stanja kroma su trovalentni i heksavalentni krom (40). Trovalentni krom Cr(III) ima pozitivne učinke na ljudski organizam dok heksavalentni krom Cr(VI) ima toksično djelovanje (41). Ljudski organizam je Cr(VI) izložen najviše preko emisije iz industrije, gdje se koristi i kao antikoroziv u mnogim sustavima za hlađenje. Prisutan je i u dimu cigarete te pepelu koji se ispušta iz elektrana. Više koncentracije Cr(VI) mogu se pronaći u slatkoj nego u slanoj vodi pa je čovjek i tim putem izložen štetnom djelovanju Cr(VI) (42), a može se pronaći i u hrani, kao što su mesni i riblji proizvodi.

Cr(VI) u ljudsko tijelo ulazi oralno, dermalno i inhalacijski. Jednom kada dospije u ljudski organizam ulazi u stanicu preko specifičnih anionskih kanala. Organi kao što su jetra, bubrezi, slezena i kosti jače koncentriraju Cr od drugih ljudskih organa. Cr može dovesti do pojavnosti ozbiljnih zdravstvenih stanja kao što su bronhalna astma, rak pluća, kožne alergije, reproduktivni problemi, a smatra se i humanim kancerogenom (40).

1.1.7. TITANIJ (Ti)

Titanij (Ti) je deveti najzastupljeniji metal u Zemljinoj kori. Iako je zastupljen u okolišu, najčešće ga ne nalazimo u elementarnom stanju već u različitim oksidnim spojevima.. Najčešći titanijev spoj koji možemo pronaći je titanijev dioksid (TiO_2). Ti je osim u Zemljinoj kori prisutan i u slatkim i slanim vodama, a može ga se pronaći i u vodenim organizmima (43). Čovjek je našao široku primjenu Ti u industrijskom i komercijalnom smislu. Koristi se pri rafiniranju nafte, u kirurškim implantatima, pri izradi celuloze i papira, zatim za obradu hrane, za skladištenje nuklearnog otpada (44). TiO_2 se koristi za konzervaciju voća i povrća(45). Također je čest sastojak kozmetičkih proizvoda namijenjenih za osobnu higijenu. U ljudski organizam ulazi inhalacijom, oralno i dermalno. Postoje saznanja da iako TiO_2 u industriji ima pozitivne učinke na ljudski organizam može djelovati kancerogeno. Nakon što TiO_2 uđe u ljudsko tijelo u istome može izazvati upalne reakcije, djeluje citotoksično, genotoksično, imunotoksično te neurotoksično. Iz tog razloga ima sposobnost da ošteti jetru, bubrege, pluća i kožu. No, iako postoje saznanja o njegovoj toksičnosti danas još uvijek nije pronađeno dovoljno dokaza te se iz toga razloga TiO_2 smatra potencijalnim humanim kancerogenom (23).

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Teški metali danas predstavljaju skupinu zagađivača okoliša te kruženjem tvari u prirodi utječu i na zdravlje čovjeka. Glavni cilj ovog istraživanja bio je utvrditi kako različiti parametri: dob, spol, podneblje življenja, prehrambene navike, život u blizini teške industrije te navike pušenja, mogu utjecati na udio teških metala (Cr, Cd, Ni, Pb, Al, Ti i Hg) u ljudskoj kosi. Stoga postavljene su i određene hipoteze.

1. Utjecaj spola je značajan za udio teških metala.
2. Život na različitom podneblju utječe na udio teških metala.
3. Udio teških metala razlikovat će se kod ispitanika ovisno o konzumaciji ribe.
4. Udio teških metala razlikovat će se u ispitanika koji borave i ne borave u blizini teške industrije.
5. Udio teških metala razlikovat će se kod pušača i nepušača.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. ISPITANICI I ANKETNI UPITNIK

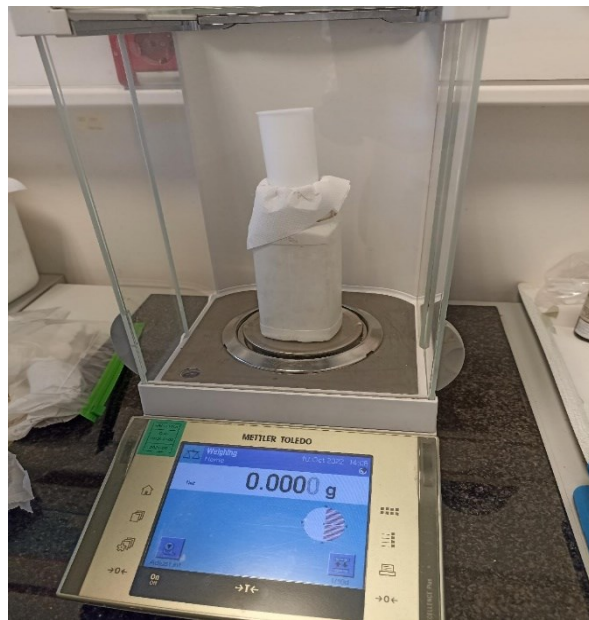
U istraživanje određivanja koncentracije teških metala u ljudskoj kosi uključen je 121 ispitanik otprilike podjednakog broja muškog i ženskog spola. Osim prema spolu ispitanici su podijeljeni u određene dobne skupine, i to: 15-25 godina, 26-35 godina, 36-45 godina, 46-55 godina, 56-65 godina i 65+ godina. Svi ispitanici ispunili su anketni upitnik kojim su opisali neke prehrambene i ostale navike uzete u evaluaciju ovog istraživanja. Parametri uzeti u obzir istraživanja su: podneblje na kojem žive (primorje ili kontinentalno), život u blizini teške industrije, konzumiraju li duhanske proizvode, te prehrambene navike. Primjer Anketnog upitnika nalazi se u prilogu ovog diplomskog rada.

3.2. PRIKUPLJANJE I PRIPREMA UZORAKA

Uzorci kose odrezani su keramičkim škarama. Uzorak se uzimao s okcipitalnog dijela glave u količini od oko 1 g kose, u pramenovima duljine 1-3 cm od tjemena glave. Nakon uzorkovanja, uzorak bi se pohranio u PVC vrećicu, pravilno označio te transportirao u laboratorij na pripremu za daljnju analizu. Analiza uzoraka kose provodila se na odjelu za Zdravstvenu ekologiju pri Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije. Pramenovi kose prethodno su očišćeni acetonom (Slika 3.), nakon čega su se vagali u odgovarajućim epruvetama. Za potrebe analize vagalo se 0,5 g kose koristeći analitičku vagu (Mettler Toledo, Kina) (Slika 4). Nakon odvage uzorka, istima se dodavalo 5 mL HNO₃ (65%), zatim 1 mL HCl (37%) visoke čistoće i 4 mL H₂O₂ (30%). Tako pripremljeni uzorci kose razarali su se u digestivnoj peći (Anton Paar – Multiwave 3000, SAD) kroz 1 sat (Slika 5).



Slika 3. Čišćenje uzorka kose sa acetonom (vlastita fotografija)



Slika 4. Analitička vaga na kojoj se vagao uzorak kose (vlastita fotografija)



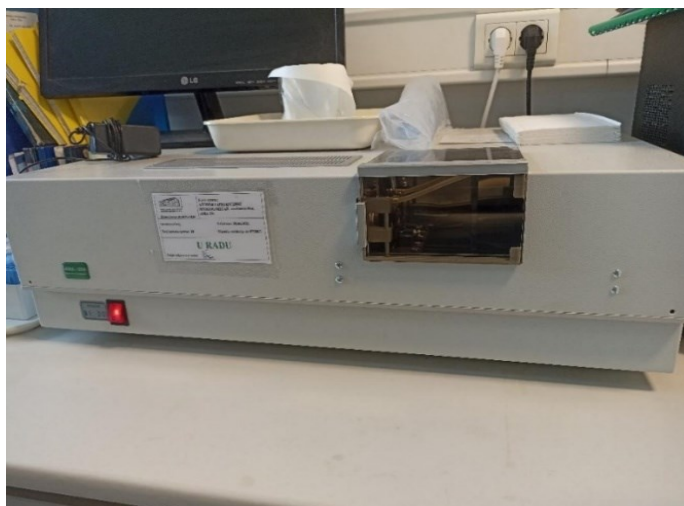
Slika 3. Digestivna peć u kojoj se razario uzorak kose (fotografija: Sara Ramljak)

3.3. ANALIZA TEŠKIH METALA

Razoreni uzorci kose zatim su se ispitivali na udio teških metala na dva uređaja. Uređajem Analizator žive (AMA 254, SAD) koji radi na principu atomske apsorpcijske spektrometrije utvrđivao se udio Hg u uzorcima kose dok se za analizu udjela Pb, Ni, Al, Cd, Cr(VI) i Ti koristio uređaj induktivno spregnute plazme s masenom spektrometrijom (ICP-MS).

Atomska apsorpcijska spektrometrija kao analitičku tehniku koristi elektromagnetske valove, koji dolaze od izvora svjetlosti (46). Pod visokim naponom atomi u katodi se pobude te pri tome emitiraju svjetlost karakteristične valne duljine. Uzorak koji se nalazi u prostoru za atomizaciju, atomizira se plamenom te kroz njega prolazi emitirana svjetlost. Kada analizirani metal primi točno određeni kvant energije, dospio iz svjetlosti karakteristične valne duljine, njegovi elektroni se pobude te odašilju energiju koju onda detektira detektor. Količina energije koja je u plamen ušla iz žarulje je poznata, a količinu energije koja je izašla iz plamena zabilježi detektor te je na osnovu toga moguće odrediti koncentraciju analiziranog metala preko računala (47).

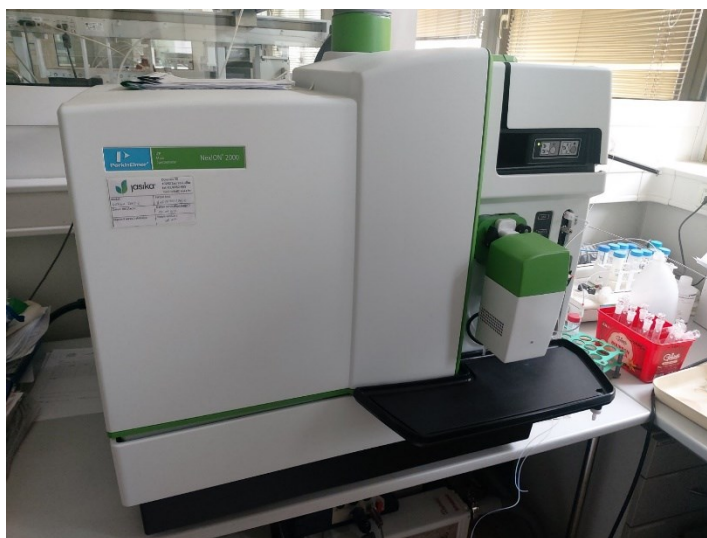
AMA 254 uređaj (Slika 6.) analizira Hg metodom atomske apsorpcijske spektrometrije u krutim i tekućim uzorcima. Uzorak se važe u lađicu koja se postavi u cijev za katalitičku razgradnju, a produkti razgradnje zatim bivaju nošeni strujom kisika u drugi dio cijevi te tamo nastaju halogeni, dušikovi i sumporni oksidi. Na kraju analize Hg se mjeri na način hvatanja u amalgam. Vrijeme analize je 5 minuta. Izvor svjetlosti je niskotlačna živina lampa valne duljine 253,7 nm.



Slika 4. Analizator žive ((AMA 254) LECO Corp., SAD) korišten za analizu udjela Hg u uzorku kose (vlastita fotografija)

Ostali navedeni teški metali analizirani su uređajem induktivno spregnute plazme s masenom spektrometrijom (ICP-MS). ICP-MS uređaj se sastoji od izvora svjetlosti induktivno spregnute plazme, sučelja i optičkog izvora, četvero stupanjske šipke, detektora i kolizijske regulatorske ćelije. Sučelje služi kako bi se prevladala razlika u tlakovima 2 dijela ovog uređaja. ICP dio uređaja koristi atmosferski tlak dok MS dio uređaja za rad zahtjeva vakuum. Kada se uzorak unese u uređaj on se u struji plemenitog plina uvodi u spektrometar masa. Nakon što prođe sučelje ioni uzorka se pomoću elektrostatskih leća i ionske optike razdvajaju na temelju omjera mase i naboja. Na Slici 7. prikazan je uređaj za analizu metala induktivno spregnutom plazmom s masenom spektroskopijom.

Rezultati analize udjela teških metala prikazani su u ppm (mg/kg).



Slika 5. ICP-MS uređaj (NexION 2000 (Perkin Elmer Instruments, Waltham, MA, SAD)(vlastita fotografija)

3.4. ETIČKI ASPEKTI ISTRAŽIVANJA

Ovo istraživanje se provodilo u skladu sa svim primjenjivim smjernicama, čiji je cilj osigurati pravilno provođenje istraživanja i sigurnost osoba koje sudjeluju u ovom istraživanju. U istraživanju osigurano je poštivanje temeljnih etičkih i bioetičkih principa, osobni integritet (autonomnost), pravednost, dobročinstvo i neškodljivost, a sve u skladu s Nürnberškim kodeksom.

Svaki ispitanik je ispunio i potpisao informirani pristanak kojim je pismeno dao privolu na sudjelovanje u istraživanju i uporabu podataka prikupljenih ovim istraživanjem. Istraživanje je odobrilo Etičko povjerenstvo Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije te Etičko povjerenstvo Medicinskog fakulteta u Rijeci. Odobrenja tijela za evaluaciju etičnosti nalaze se u prilogu ovog diplomskog rada.

3.5. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

Rezultati analiziranih teških metala obrađivani su u programu Statistica 14.0., SAD korištenjem deskriptivne statistike, Mann-Whitney U testa, Kendall-Tau korelacija i linearne višestruke regresije. Korištenjem deskriptivne statistike prikazana je srednja vrijednost udjela analiziranih metala \pm standardna pogreška, medijan, minimum i maksimum udjela, 95% raspon te koeficijent varijacije. Rezultati koji su dobiveni ovim testovima su usporedba udjela teških metala prema spolu, udjeli teških metala između ispitanika muškog spola i ispitanika ženskog spola različitih dobnih skupina, udjeli teških metala među ispitanicima koji žive na različitom podneblju, udio teških metala između ispitanika koji konzumiraju i ne konzumiraju ribu na različitom podneblju. Zatim, udio teških metala između ispitanika koji konzumiraju divlju ribu i ispitanika koji konzumiraju uzgojenu ribu, udio teških metala između ispitanika koji borave i ne borave u blizini teške industrije u ovisnosti o dobi, udio teških metala između ispitanika pušača i ispitanika ne pušača u ovisnosti o dobi. Osim ovih rezultata računao se i indeks opterećenja metalima (IOM) za svakog ispitanika kako bi se utvrdilo koji metal najviše utječe na ispitanike. Indeks opterećenja metalima računat je prema formuli (1)

$$IOM = \sqrt[7]{W(Cr) \times W(Cd) \times W(Ni) \times W(Pb) \times W(Al) \times W(Ti) \times W(Hg)} \quad (1)$$

Nakon što je izračunat IOM dobiveni su rezultati o utjecaju teških metala jedni na druge i na IOM te skupni utjecaj svih teških metala na IOM. Statistički značajne razlike udjela metala analizirane su na razini pouzdanosti $p < 0,05$.

4. REZULTATI

4.1. UDIO TEŠKIH METALA U KOSI ISPITANIKA PREMA SPOLU

Kako slijedi, uspoređivani su udjeli teških metala između ispitanika ženskog i muškog spola. U tablicama su prikazane srednje vrijednosti udjela teških metala sa standardnim pogreškama, medijan, minimum i maksimum, 95% raspon i koeficijent varijacije.

Tablica 1. Udjeli analiziranih metala prikazanih preko srednje vrijednosti \pm standardne pogreške, medijana, minimuma i maksimuma, 95% raspona i koeficijenta varijacije kod ispitanika ženskog spola

| | Cr /ppm | Cd /ppm | Ni /ppm | Pb /ppm | Al /ppm | Ti /ppm | Hg /ppm |
|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| srednja vrijednost \pm standardna pogreška | 0,84 \pm (0,66) | 0,32 \pm (1,04) | 4,78 \pm (17,67) | 0,37 \pm (0,48) | 8,62 \pm (11,97) | 5,93 \pm (6,52) | 0,68 \pm (0,92) |
| medijan | 0,67 | 0,03 | 0,58 | 0,15 | 4,96 | 4,18 | 0,42 |
| min-max | 0,05 – 3,72 | 0,025 – 4,94 | 0,05 – 112,76 | 0,05 -2,16 | 0,5 - 58,4 | 0,5 - 37,1 | 0,03 - 6,29 |
| 95% raspon | 0,68 - 0,99 | 0,07 - 0,57 | 0,50 - 9,05 | 0,26 - 0,49 | 5,73 - 11,5 | 4,35 - 7,51 | 0,48 - 0,92 |
| koeficijent varijacije (%) | 78,48 | 325,05 | 369,91 | 129,55 | 138,84 | 109,92 | 131,35 |

U Tablici 1. prikazani su rezultati udjela teških metala dobivenih deskriptivnom statistikom kod ispitanika ženskog spola. Srednje vrijednosti su različite kod različitih metala. Cd ima najmanju srednju vrijednost ($0,32 \pm 1,04$ ppm) dok Al ima najveću srednju vrijednost ($8,62 \pm 11,97$ ppm). Medijan udjela se kreće od 0,03 ppm za Cd pa do 4,96 ppm za Al. 95% raspon ima najveće vrijednosti za Ni te se kreće od 0,50 ppm do 9,05 ppm. Vrijednosti koeficijenta varijacije kreću se od 78,48 % do 369,91%.

Tablica 2. Udjeli analiziranih metala prikazanih preko srednje vrijednosti \pm standardne pogreške, medijana, minimuma i maksimuma, 95% raspona i koeficijenta varijacije kod ispitanika muškog spola

| | Cr /ppm | Cd /ppm | Ni /ppm | Pb /ppm | Al /ppm | Ti /ppm | Hg /ppm |
|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| srednja vrijednost \pm standardna pogreška | 0,86 \pm (0,64) | 0,27 \pm (1,02) | 4,01 \pm (10,09) | 1,11 \pm (2,66) | 15,97 \pm (18,12) | 4,94 \pm (4,81) | 0,65 \pm (0,75) |
| medijan | 0,70 | 0,03 | 0,60 | 0,39 | 9,82 | 3,53 | 0,38 |
| min-max | 0,05 – 3,87 | 0,025 – 6,65 | 0,05 – 53,46 | 0,05 – 18,82 | 0,50 – 80,55 | 0,50 – 27,67 | 0,04 – 2,93 |
| 95% raspon | 0,68 – 1,04 | -0,01 – 0,55 | 1,23 – 6,79 | 0,38 – 1,84 | 10,98 – 20,96 | 3,61 – 6,27 | 0,45 – 0,86 |
| koeficijent varijacije (%) | 74,86 | 382,91 | 251,54 | 239,96 | 113,45 | 97,39 | 113,22 |

U Tablici 2. prikazani su udjeli teških metala dobiveni deskriptivnom statistikom kod ispitanika muškog spola. Srednje vrijednosti su različite za različite metale. Cd i kod muških ispitanika ima najmanju srednju vrijednost ($0,27 \pm 1,02$ ppm) dok Al ima najveću ($15,97 \pm 18,12$ ppm). Medijan udjela se kreće od 0,03 ppm za Cd do 9,82 ppm za Al. 95% raspon najveći je za Al (10,98-20,96 ppm). Koeficijent varijacije kreće se od 74,86 % za Cr do 398,91 % za Cd.

Usporedbom Tablice 1. i Tablice 2. uočene su veće vrijednosti udjela Cr, Pb i Al kod muških ispitanika. Kod ženskih ispitanika uočene su veće vrijednosti udjela Cd, Ni, Ti i Hg.

4.2. UDJELI TEŠKIH METALA IZMEĐU ISPITANIKA MUŠKOG SPOLA I ISPITANIKA ŽENSKOG SPOLA RAZLIČITIH DOBNIH SKUPINA

U idućim tablicama prikazane su statističke usporedbe teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola prema dobnim skupinama. Usporedba je provedena korištenjem Mann-Whitney U testa. Statistički značajne razlike istaknute su crvenom bojom te je analiza provedena na razini pouzdanosti $p < 0,05$.

Tablica 3. Statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 26-35 godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$

| Varijable | Broj uzoraka N | | Rang zbroj | | p-vrijednost |
|----------------|----------------|----|------------|-------|---------------|
| | M | Ž | M | Ž | |
| Cr/ ppm | 10 | 10 | 110,5 | 99,5 | 0,7054 |
| Cd /ppm | 10 | 10 | 100,0 | 110,0 | 0,6548 |
| Ni /ppm | 10 | 10 | 125,0 | 85,0 | 0,1405 |
| Pb /ppm | 10 | 10 | 98,0 | 112,0 | 0,6185 |
| Al /ppm | 10 | 10 | 99,0 | 111,0 | 0,6776 |
| Ti /ppm | 10 | 10 | 75,0 | 135,0 | 0,0257 |
| Hg /ppm | 10 | 10 | 94,0 | 116,0 | 0,4274 |

U Tablici 3. prikazana je statistička usporedba udjela analiziranih teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 26-35 godina na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Broj uzoraka u ovoj dobnoj skupini je jednak, 10 uzoraka. U tablici se može uočiti da se u ovoj dobnoj skupini udio Ti statistički značajno razlikuje između muških i ženskih ispitanika ($p = 0,0257$).

Tablica 4. Statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 36-45 godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$

| Varijable | Broj uzoraka N | | Rang zbroj | | p-vrijednost |
|----------------|----------------|----|------------|-------|---------------|
| | M | Ž | M | Ž | |
| Cr /ppm | 10 | 13 | 116,0 | 160,0 | 0,8282 |
| Cd /ppm | 10 | 13 | 110,0 | 166,0 | 0,2283 |
| Ni /ppm | 10 | 13 | 109,5 | 166,5 | 0,5350 |
| Pb /ppm | 10 | 13 | 147,0 | 129,0 | 0,0956 |
| Al /ppm | 10 | 13 | 152,0 | 123,5 | 0,0466 |
| Ti /ppm | 10 | 13 | 125,0 | 151,0 | 0,7802 |
| Hg/ ppm | 10 | 13 | 131,0 | 145,0 | 0,5149 |

U Tablici 4. prikazana je statistička usporedba udjela analiziranih teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 36-45 godina na razini pouzdanosti $p < 0,05$. U ovoj

dobnoj skupini bilo je više ispitanika ženskog spola (13) nego ispitanika muškog spola (10). U tablici se može uočiti da se u ovoj dobnoj skupini udio Al statistički razlikuje između muških i ženskih ispitanika ($p=0,0466$).

Tablica 5. Statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 56-65 godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p<0,05$

| Varijable | Broj uzoraka N | | Rang zbroj | | p-vrijednost |
|----------------|----------------|----|------------|-------|---------------|
| | M | Ž | M | Ž | |
| Cr /ppm | 6 | 13 | 62,0 | 128,0 | 0,8953 |
| Cd/ ppm | 6 | 13 | 73,0 | 117,0 | 0,0397 |
| Ni /ppm | 6 | 13 | 81,0 | 109,0 | 0,0697 |
| Pb /ppm | 6 | 13 | 71,0 | 119,0 | 0,3450 |
| Al /ppm | 6 | 13 | 66,0 | 124,0 | 0,6280 |
| Ti /ppm | 6 | 13 | 40,0 | 150,0 | 0,0867 |
| Hg /ppm | 6 | 13 | 42,0 | 148,0 | 0,1248 |

U Tablici 5. prikazana je statistička usporedba udjela analiziranih teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 56-65 godina na razini pouzdanosti $p<0,05$. Broj uzoraka kose ispitanika muškog spola je 6 dok je ženskog spola 13. U tablici se može uočiti da se u ovoj dobnoj skupini udio Cd statistički značajno razlikuje između muških i ženskih ispitanika ($p=0,0397$).

Tablica 6. Statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 65+ godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$

| Varijable | Broj uzoraka N | | Rang zbroj | | p-vrijednost |
|----------------|----------------|----|------------|------|---------------|
| | M | Ž | M | Ž | |
| Cr/ ppm | 8 | 10 | 78,0 | 93,0 | 0,8940 |
| Cd /ppm | 8 | 10 | 77,5 | 93,5 | 0,8708 |
| Ni /ppm | 8 | 10 | 72,0 | 99,0 | 0,7558 |
| Pb /ppm | 8 | 10 | 91,0 | 80,0 | 0,1687 |
| Al /ppm | 8 | 10 | 102,5 | 68,5 | 0,0202 |
| Ti /ppm | 8 | 10 | 100,0 | 71,0 | 0,0364 |
| Hg/ ppm | 8 | 10 | 86,0 | 85,0 | 0,3986 |

U Tablici 6. prikazana je statistička usporedba udjela analiziranih teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 65+ godina na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Ova dobna skupina sastoji se od 8 uzoraka kose ispitanika muškog spola i 10 uzoraka kose ispitanika ženskog spola. U tablici se može uočiti da se u ovoj dobnoj skupini udio Al ($p=0,0202$) i Ti ($p=0,0364$) statistički razlikuju između muških i ženskih ispitanika.

4.3. UDIO TEŠKIH METALA IZMEĐU ISPITANIKA KOJI ŽIVE NA RAZLIČITOM PODNEBLJU

Nadalje, prikazana je statistička usporedba udjela analiziranih teških metala između ispitanika koji žive u Istri i Primorju i ispitanika koji žive na Kontinentu. Statistička usporedba je provedena korištenjem Mann-Whitney U testa na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Statistički značajne razlike u tablici označene su crvenom bojom.

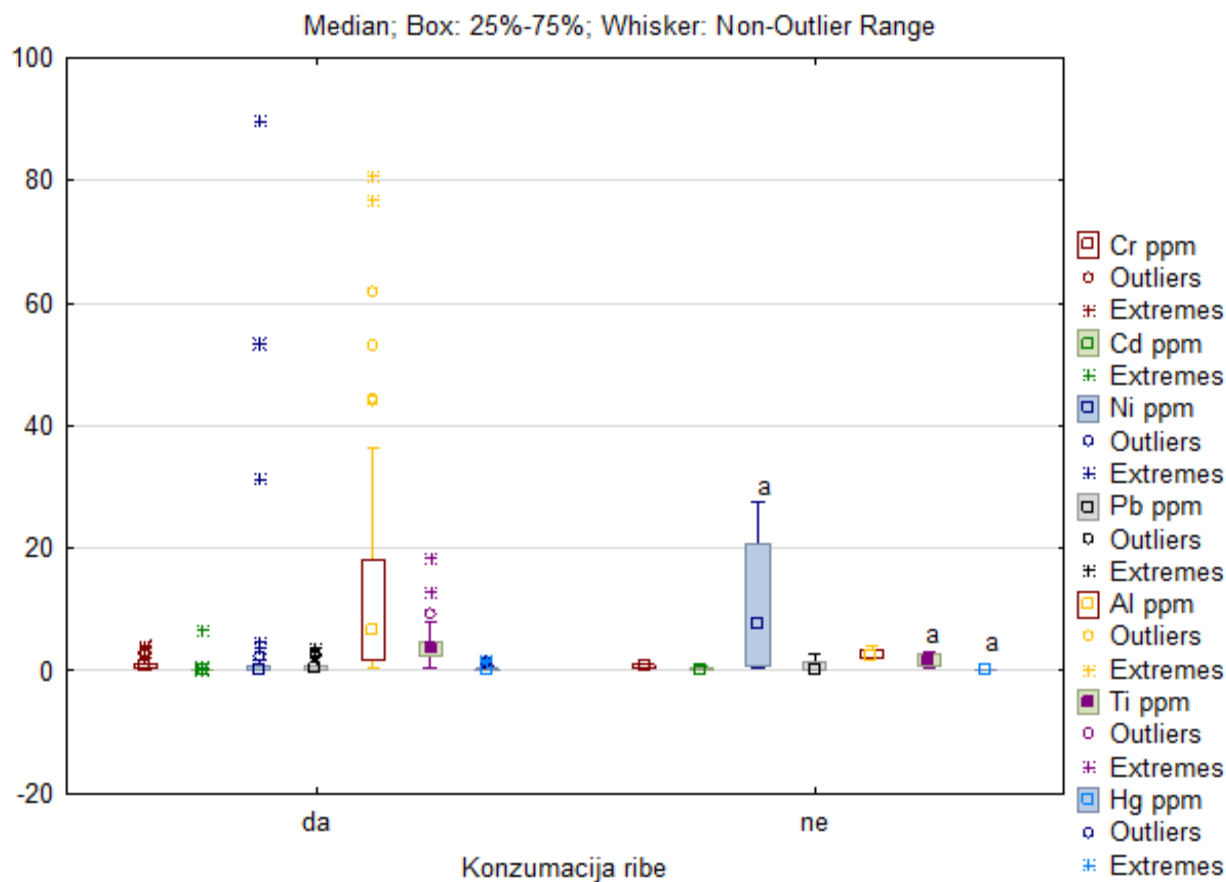
Tablica 7. Statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika koji žive u Istri i Primorju i na kontinentu provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$

| Varijable | Broj uzoraka N Istra i Primorje | Broj uzoraka N Kontinent | Rang zbroj Istra i Primorje | Rang zbroj Kontinent | p -vrijednost |
|----------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------|
| Cr /ppm | 67 | 54 | 3483,0 | 3898,0 | 0,0017 |
| Cd /ppm | 67 | 54 | 4168,0 | 3213,0 | 0,4498 |
| Ni /ppm | 67 | 54 | 4691,0 | 2690,0 | 0,0016 |
| Pb /ppm | 67 | 54 | 4002,0 | 3379,0 | 0,6510 |
| Al /ppm | 67 | 54 | 4117,0 | 3264,0 | 0,8774 |
| Ti /ppm | 67 | 54 | 4468,0 | 2913,0 | 0,0472 |
| Hg /ppm | 67 | 54 | 5223,0 | 2158,0 | <0,0001 |

U Tablici 7. prikazana je statistička usporedba udjela analiziranih teških metala između ispitanika koji žive u Istri i Primorju i ispitanika koji žive na kontinentu na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Broj uzoraka ispitanika koji žive na području Istre i Primorja je 67 dok je broj uzoraka s kontinenta 54. Iz tablice se može zaključiti da se udio Cr ($p=0,0017$), Ni ($p=0,0016$), Ti ($p=0,0472$) i Hg ($p < 0,0001$) statistički značajno razlikuju između ispitanika iz Istre i Primorja od ispitanika s kontinenta.

4.4. UDIO TEŠKIH METALA IZMEĐU ISPITANIKA KOJI KONZUMIRAJU I NE KONZUMIRAJU RIBU NA RAZLIČITOM PODNEBLJU

Idući podaci daju uvid u razlike udjela analiziranih teških metala između ispitanika koji konzumiraju i ne konzumiraju ribu, a žive na podneblju kontinenta ili podneblju Istre i Primorja. Statistička usporedba analiziranih vrijednosti provedena je Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$.

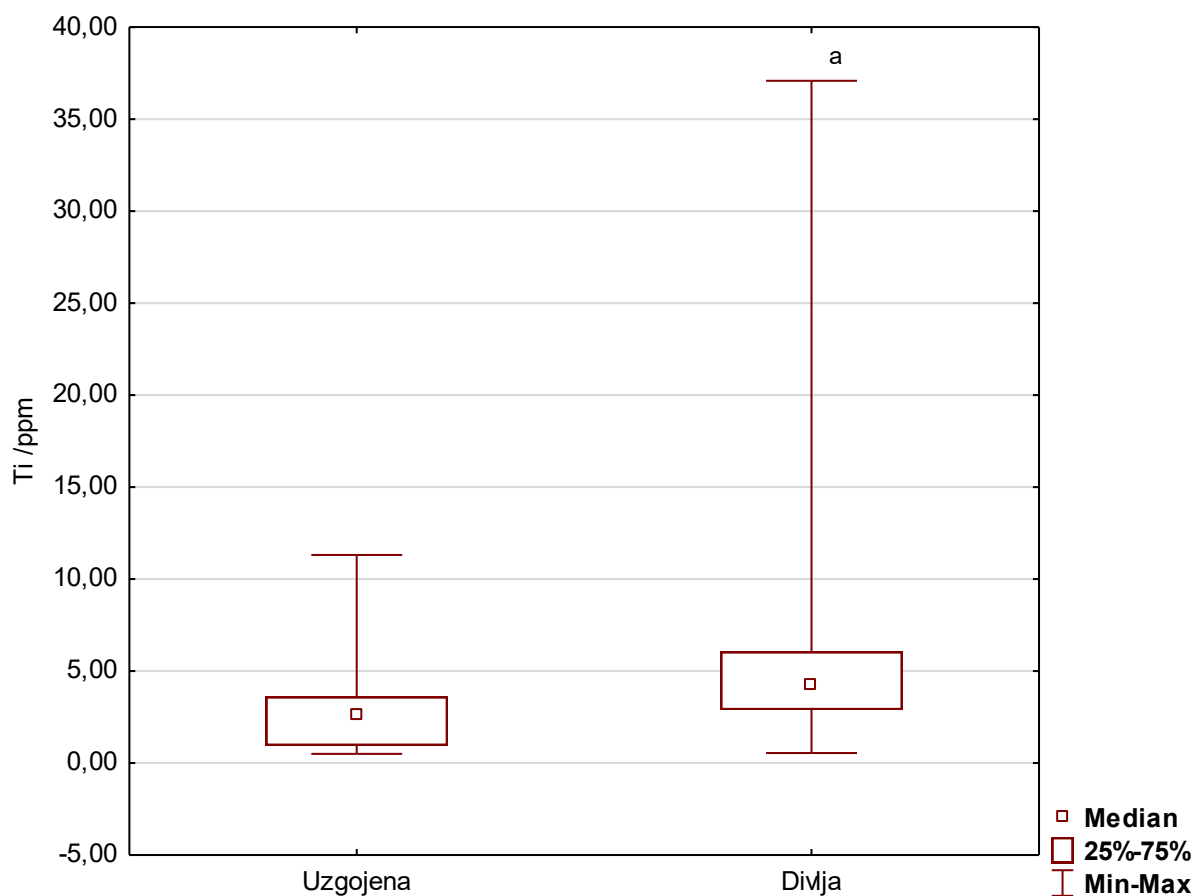


Slika 6. Usporedba teških metala između ispitanika koji konzumiraju i ne konzumiraju ribu, a žive na kontinentu provedena Mann-Whitney U testom. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$

Slika 8. prikazuje statističku usporedbu udjela teških metala između ispitanika koji konzumiraju i ne konzumiraju ribu, a žive na kontinentu na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Iz grafa se može iščitati da se udjeli metala Ni ($p=0,0299$), Ti ($p=0,0474$) i Hg ($p=0,0199$) statistički značajno razlikuju. Statistička usporedba istih podataka kod ispitanika koji žive na području Istre i Primorja nije pokazala statistički značajnu razliku na razini pouzdanosti $p < 0,05$.

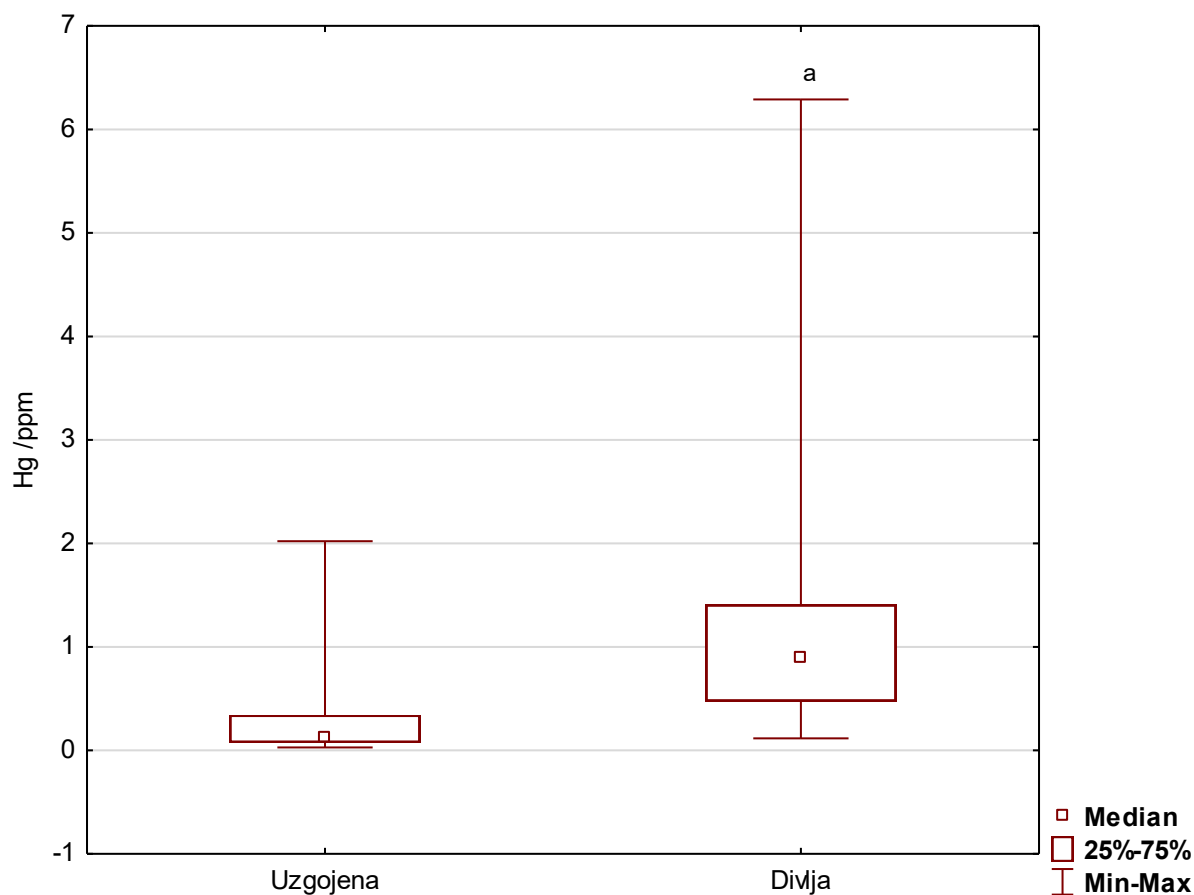
4.5. UDIO TEŠKIH METALA IZMEĐU ISPITANIKA KOJI KONZUMIRAJU UZGOJENU RIBU I ISPITANIKA KOJI KONZUMIRAJU DIVLJU RIBU

Ispitivanjem se također željelo utvrditi postoji li razlika u udjelu analiziranih teških metala između ispitanika koji češće konzumiraju uzgojenu ribu i ispitanika koji češće konzumiraju divlju ribu. Statistička usporedba provedena je korištenjem Mann-Whitney U testa. Statistička razlika pronađena je u udjelu dva metala, Ti i Hg, na razini pouzdanosti $p < 0,05$



Slika 7. Statistička usporedba udjela Ti između ispitanika koji konzumiraju uzgojenu ribu i divlju ribu provedena Mann-Whitney U testom. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$

Slika 9. prikazuje statističku usporedbu udjela Ti između ispitanika koji konzumiraju uzgojenu ribu i ispitanika koji konzumiraju divlju ribu na razini pouzdanosti $p < 0,05$ te se može uočiti statistički značajna razlika. Veći udjeli Ti prisutni su kod ispitanika koji konzumiraju divlju ribu. Kod ispitanika koji konzumiraju uzgojenu ribu uočava se udio Ti sa medijanom 2,65 ppm i rasponom 1,09 ppm do 3,53 ppm. Minimalni udio Ti za ispitanike koji konzumiraju uzgojenu ribu iznosi 0,50 ppm dok maksimalni iznose 11,31 ppm. Kod ispitanika koji konzumiraju divlju ribu uočava se udio Ti sa medijanom 4,21 ppm i rasponom 2,98 ppm do 5,97 ppm. Minimalni udio Ti za ispitanike koji konzumiraju divlju ribu iznosi 0,55 ppm dok maksimalni iznosi 37,08 ppm. Nadalje uočene su statistički značajne razlike između skupina ($p = 0,0161$).



Slika 8. Statistička usporedba Hg između ispitanika koji konzumiraju uzgojenu ribu i divlju ribu provedena Mann-Whitney U testom. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$

Slika 10. prikazuje statističku usporedbu udjela Hg između ispitanika koji konzumiraju uzgojenu ribu i ispitanika koji konzumiraju divlju ribu na razini pouzdanosti $p < 0,05$ te se može uočiti statistički značajna razlika. Veći udjeli Hg prisutni su kod ispitanika koji konzumiraju divlju ribu. Kod ispitanika koji konzumiraju uzgojenu ribu uočava se udio Hg sa medijanom 0,11 ppm i rasponom 0,12 ppm do 0,34 ppm. Minimalni udio iznosi 0,03 ppm dok maksimalni iznosi 2,02 ppm. Kod ispitanika koji konzumiraju divlju ribu uočava se udio Hg sa medijanom 0,90 ppm i rasponom 0,52 ppm do 1,38 ppm. Minimalni udio iznosi 0,12 ppm dok maksimalni iznosi 6,29 ppm. Nadalje uočene su statistički značajne razlike između skupina ($p = 0,0001$).

4.6. UDIO TEŠKIH METALA PREMA DOBI IZMEĐU ISPITANIKA U ODNOSU NA ŽIVOT U BLIZINI TEŠKE INDUSTRIJE

Ispitivanje se bavilo i problematikom života blizu teške industrije te utječe li teška industrija na povećanje udjela teških metala. Idući podaci prikazuju postoji li razlika između udjela metala kod ispitanika koji borave ili ne borave u blizini teške industrije u ovisnosti o njihovoj dobi. Statistička analiza provedena je na razini pouzdanosti $p < 0,05$ korištenjem Mann-Whitney U testa te su statistički značajne razlike istaknute crvenom bojom. Statistički značajne razlike pronađene su među dobnim skupinama 15-25 godina i 36-45 godina. Među ostalim dobnim skupinama nisu pronađene statistički značajne razlike na razini pouzdanosti $p < 0,05$ te iz tog razloga ti podaci nisu prikazani u rezultatima.

Tablica 8. Statistička usporedba teških metala između ispitanika koje borave i ne borave u blizini teške industrije u dobi od 15-25 godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$

| Varijable | Broj uzoraka N | | Rang zbroj | | p-vrijednost |
|----------------|----------------|----|------------|------|---------------|
| | Ne | Da | Ne | Da | |
| Cr /ppm | 19 | 5 | 270,0 | 30,0 | 0,0229 |
| Cd /ppm | 19 | 5 | 237,5 | 62,5 | 0,9716 |
| Ni /ppm | 19 | 5 | 206,0 | 94,0 | 0,0269 |
| Pb /ppm | 19 | 5 | 246,0 | 54,0 | 0,5550 |
| Al /ppm | 19 | 5 | 213,0 | 87,0 | 0,0856 |
| Ti /ppm | 19 | 5 | 249,0 | 51,0 | 0,4343 |
| Hg /ppm | 19 | 5 | 221,0 | 79,0 | 0,2554 |

U Tablici 8. prikazana je statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika koji borave u blizini teške industrije i ispitanika koji ne borave u blizini teške industrije u dobi od 15-25 godina na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Broj ispitanika koji ne borave u blizini teške industrije iznosi 19 dok je broj ispitanika koji borave u blizini teške industrije 5. Iz tablice se može uočiti statistički značajna razlika udjela Cr ($p=0,0229$) i Ni ($p=0,0269$).

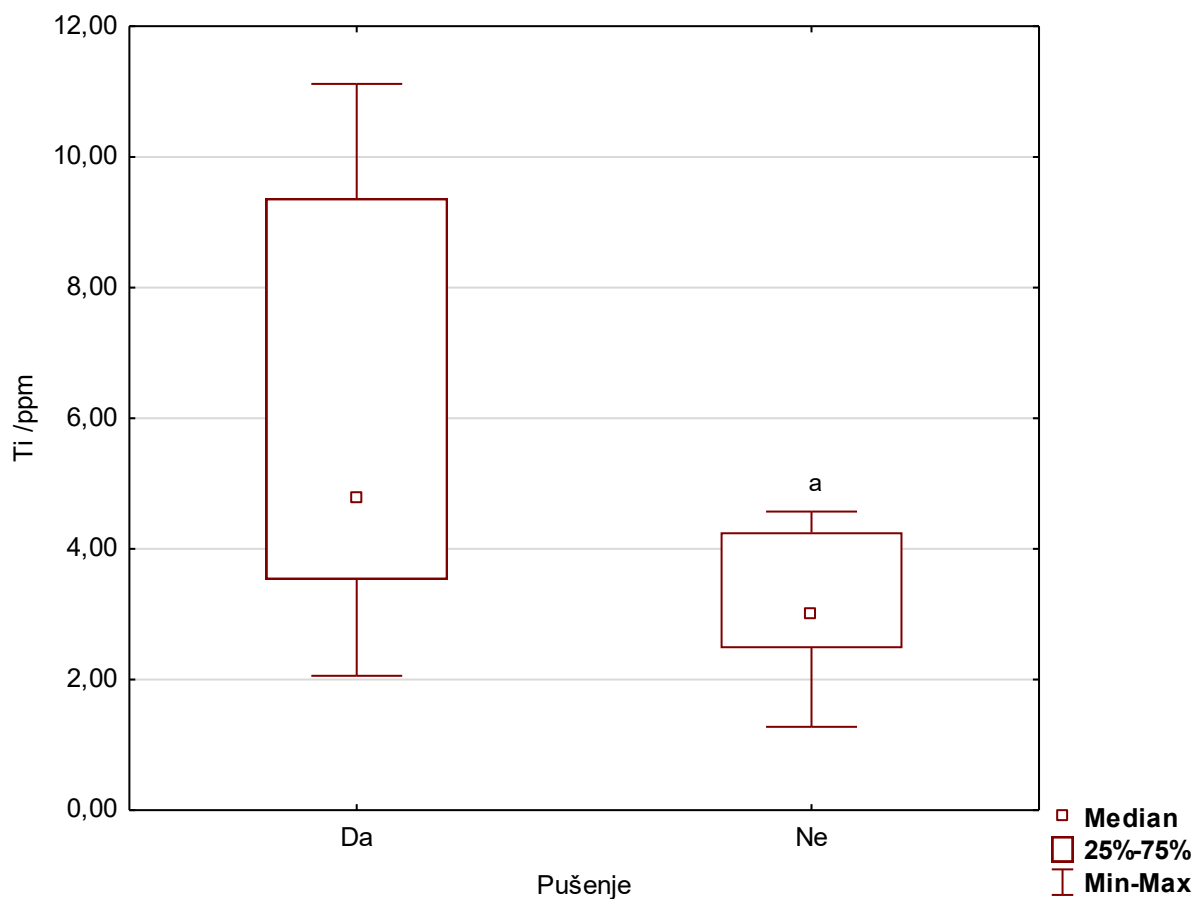
Tablica 9. Statistička usporedba teških metala između ispitanika koje borave i ne borave u blizini teške industrije u dobi od 36-45 godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$

| Varijable | Broj uzoraka N | | Rang zbroj | | p-vrijednost |
|----------------|----------------|----|------------|----------|---------------|
| | Ne | Da | Ne | Da | |
| Cr /ppm | 21 | 2 | 260,0000 | 16,00000 | 0,4132 |
| Cd /ppm | 21 | 2 | 254,0000 | 22,00000 | 0,7379 |
| Ni /ppm | 21 | 2 | 244,0000 | 32,00000 | 0,4131 |
| Pb /ppm | 21 | 2 | 268,0000 | 8,00000 | 0,0863 |
| Al /ppm | 21 | 2 | 237,0000 | 39,00000 | 0,1127 |
| Ti /ppm | 21 | 2 | 248,0000 | 28,00000 | 0,7025 |
| Hg /ppm | 21 | 2 | 231,0000 | 45,00000 | 0,0253 |

U Tablici 9. prikazana je statistička usporedbu udjela teških metala između ispitanika koji borave u blizini teške industrije i ispitanika koji ne borave u blizini teške industrije u dobi od 36-45 godina na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Ispitanika koji ne borave u blizini teške industrije je 21 dok je ispitanika koji borave u blizini teške industrije 2. Iz tablice se može uočiti statistički značajna razlika udjela Hg ($p = 0,0253$). Između ostalih dobnih skupina ispitanika koji borave i ne borave u blizini teške industrije nije uočena statistički značajna razlika na razini pouzdanosti $p < 0,05$.

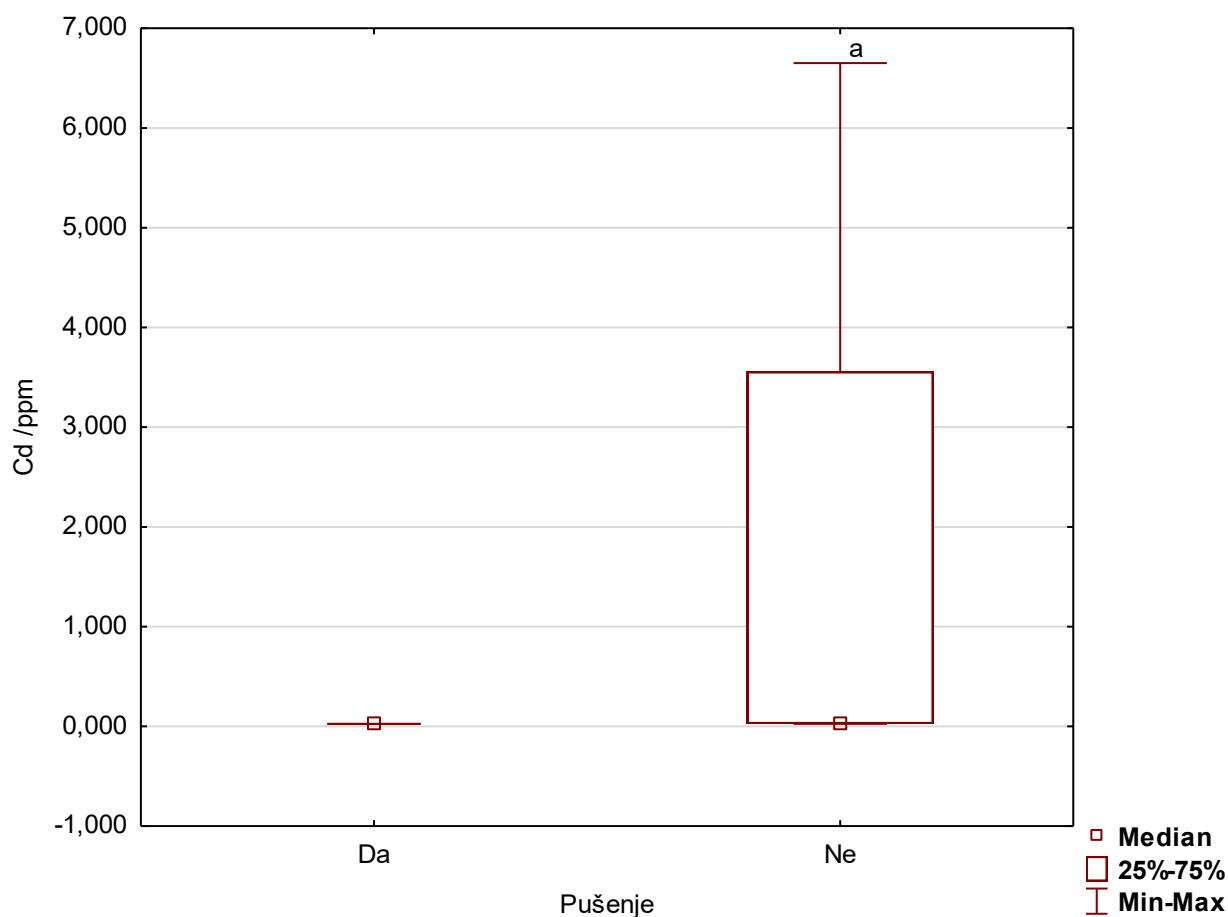
4.7. UDIO TEŠKIH METALA IZMEĐU ISPITANIH PUŠAČA I NE PUŠAČA PREMA DOBNIM SKUPINAMA

Nadalje, ispitivanjem se željela utvrditi povezanost pušenja sa povećanim udjelom određenih teških metala. Statistička analiza podataka provedena je korištenjem Mann-Whitney U testa. Statistički značajne razlike na razini pouzdanosti $p < 0,05$ pronađene su kod dobnih skupina 15-25 godina, 26-35 godina i 46-55 godina. Među ostalim dobnim skupinama nisu pronađene statistički značajne razlike na razini pouzdanosti $p < 0,05$, stoga ti rezultati nisu prikazani.



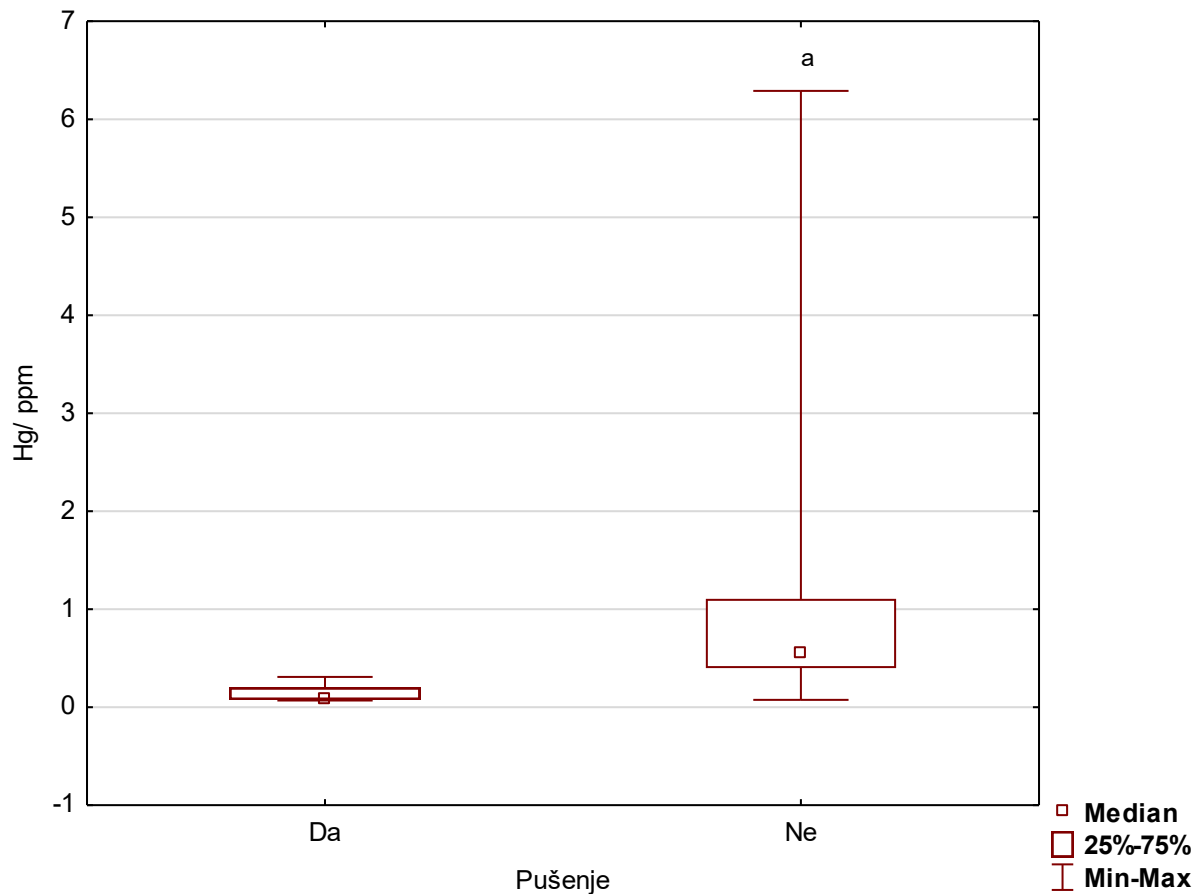
Slika 9. Statistička usporedba udjela Ti kod pušača i ne pušača u dobi od 15-25 godina provedena Mann-Whitney U testom.. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$

Slika 11. prikazuje statističku usporedbu udjela Ti između pušača i ne pušača u dobi od 15- 25 godina na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Na grafu je vidljiva statistički značajna razlika Ti između pušača i ne pušača ($p = 0,0318$). Kod pušača su uočene veće koncentracije Ti. Medijan udjela za ispitanike koji su pušači iznosi 4,75 ppm. Većini uzoraka pušača udio Ti kreće se u rasponu od 3,59 ppm do 9,26 ppm. Minimalne vrijednosti udjela Ti kod pušača iznose 2,08 ppm dok maksimalne iznose 11,15 ppm. Medijan udjela kod nepušača iznosi 3,02 ppm. Većina uzoraka ima udio Ti u rasponu od 2,55 ppm do 4,19 ppm. Minimalne vrijednosti udjela Ti kod nepušača iznose 1,29 ppm dok maksimalne iznose 4,54 ppm. U ovoj dobnoj skupini nije pronađena statistički značajna razlika udjela ostalih teških metala između pušača i ne pušača.



Slika 10. Statistička usporedba udjela Cd kod pušača i ne pušača u dobi od 26-35 godina provedena Mann-Whitney U testom. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$

Slika 12. prikazuje statističku usporedbu udjela Cd između pušača i ne pušača u dobi od 26-35 godina na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Na grafu je vidljiva statistički značajna razlika udjela Cd između pušača i ne pušača ($p = 0,0280$). Kod pušača su uočene niže koncentracije Cd. Medijan udjela za ispitanike koji su pušači iznosi 0,05 ppm. Većini uzoraka pušača udio Cd kreće se također u rasponu tih koncentracija. Minimalne i maksimalne vrijednosti udjela Cd su jednake za pušače. Kod nepušača medijan udjela Cd iznosi 0,05 ppm sa rasponom od 0,05 ppm do 3,54 ppm. Minimalne vrijednosti udjela Cd kod nepušača iznose 0,05 ppm dok maksimalne vrijednosti iznose 6,62 ppm. U ovoj dobnoj skupini nije pronađena statistički značajna razlika udjela ostalih teških metala između pušača i ne pušača.



Slika 11. Statistička usporedba udjela Hg kod pušača i ne pušača u dobi od 46-55 godina provedena Mann-Whitney U testom. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$.

Nadalje, Slika 13. prikazuje statističku usporedbu udjela Hg između pušača i ne pušača u dobi od 46-55 godina na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Na grafu je vidljiva statistički značajna razlika udjela Hg između pušača i ne pušača ($p = 0,0203$). Kod pušača su uočene niže koncentracije Hg. Medijan udjela Hg za ispitanike koji su pušači iznosi 0,11 ppm. Većina vrijednosti udjela Hg za pušače kreće se u rasponu od 0,09 ppm do 0,18 ppm. Minimalna vrijednost udjela Hg kod pušača iznosi 0,09 ppm dok maksimalna vrijednost udjela iznosi 0,30 ppm. Kod nepušača medijan udjela Hg iznosi 0,55 ppm sa rasponom od 0,43 ppm do 1,10 ppm. Minimalna vrijednost udjela Hg za nepušače iznosi 0,09 ppm, a maksimalna vrijednost iznosi 6,29 ppm. U ovoj dobnoj skupini nije pronađena statistički značajna razlika udjela ostalih teških metala između pušača i ne pušača.

Također statistički značajna razlika udjela metala nije uočena niti kod dobnih skupina pušača i ne pušača od 36-45 godina, 56-65 godina kao niti kod pušača i ne pušača u dobi od 65+ godina.

4.8. UTJECAJ TEŠKIH METALA JEDNI NA DRUGE I NA INDEKS OPTEREĆENOSTI METALIMA

Dalje se htjelo uvidjeti je li porast ili pad koncentracije jednog teškog metala značajan za porast ili pad koncentracije drugog teškog metala te indeksa opterećenosti metalima. Statistička analiza provedena je korištenjem Kendall Tau korelacija.

Tablica 10. Korelacija analiziranih teških metala i indeksa opterećenosti metalima provedena korištenjem Kendall Tau korelacija

| varijable | Cr ppm | Cd ppm | Ni ppm | Pb ppm | Al ppm | Ti ppm | Hg ppm | IOM |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| Cr ppm | 1,00 | | | | | | | |
| Cd ppm | 0,12 | 1,00 | | | | | | |
| Ni ppm | -0,16 | 0,10 | 1,00 | | | | | |
| Pb ppm | 0,01 | 0,01 | -0,03 | 1,00 | | | | |
| Al ppm | 0,03 | 0,04 | 0,08 | 0,15 | 1,00 | | | |
| Ti ppm | 0,13 | 0,09 | -0,10 | 0,04 | 0,28 | 1,00 | | |
| Hg ppm | -0,11 | 0,08 | 0,13 | -0,03 | 0,09 | 0,22 | 1,00 | |
| IOM | 0,08 | 0,30 | 0,33 | 0,33 | 0,46 | 0,33 | 0,31 | 1,00 |

U Tablici 10. prikazana je korelacija između analiziranih teških metala i indeksa opterećenosti metala jedne sa drugima. Crveno označene vrijednosti pokazuju statistički značajan utjecaj na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Pozitivne vrijednosti prikazuju kako porast udjela jednog metala izaziva porast udjela drugog metala dok negativne vrijednosti ukazuju da porast udjela jednog metala izaziva pad vrijednosti drugog metala. Oznakom IOM u tablici označen je indeks opterećenosti metalima kojim je vidljivo da na njega značajno utječu Cd, Ni, Pb, Al, Ti i Hg te da Al od svih metala najviše utječe na IOM. Spomenuti metali na IOM utječu na način da vrijednost IOM-a raste kako rastu udjeli tih metala. Što se tiče ostalih metala iz tablice je vidljivo da na udio Cr značajno utječu Cd, Ni i Ti. Udio Cr povećava se kako se povećavaju udjeli Cd i Ti, a smanjuje se kako se povećava udio Ni. Pošto Cd utječe na Cr tako i Cr utječe na Cd. Na udio Ni osim Cr utječe i Hg te je vidljivo da se udio Ni povećava kako se povećava i udio Hg. Na udio Pb utječe

samo Al te je utjecaj proporcionalan. Na Al osim Pb utječe i Ti te također dolazi do povećanja udjela Al sa povećanjem udjela Ti. Osim Al na Ti utječe već spomenuti Cr te Hg čiji se udio povećava sa povećanjem udjela Ti i obrnuto.

4.9. UTJECAJ ANALIZIRANIH TEŠKIH METALA NA INDEKS OPTEREĆENOSTI METALIMA

Kao zadnja varijabla ovog istraživanja gledao se utjecaj analiziranih teških metala na indeks opterećenja metalima (IOM). Rezultat je prikazan preko linearne regresije.

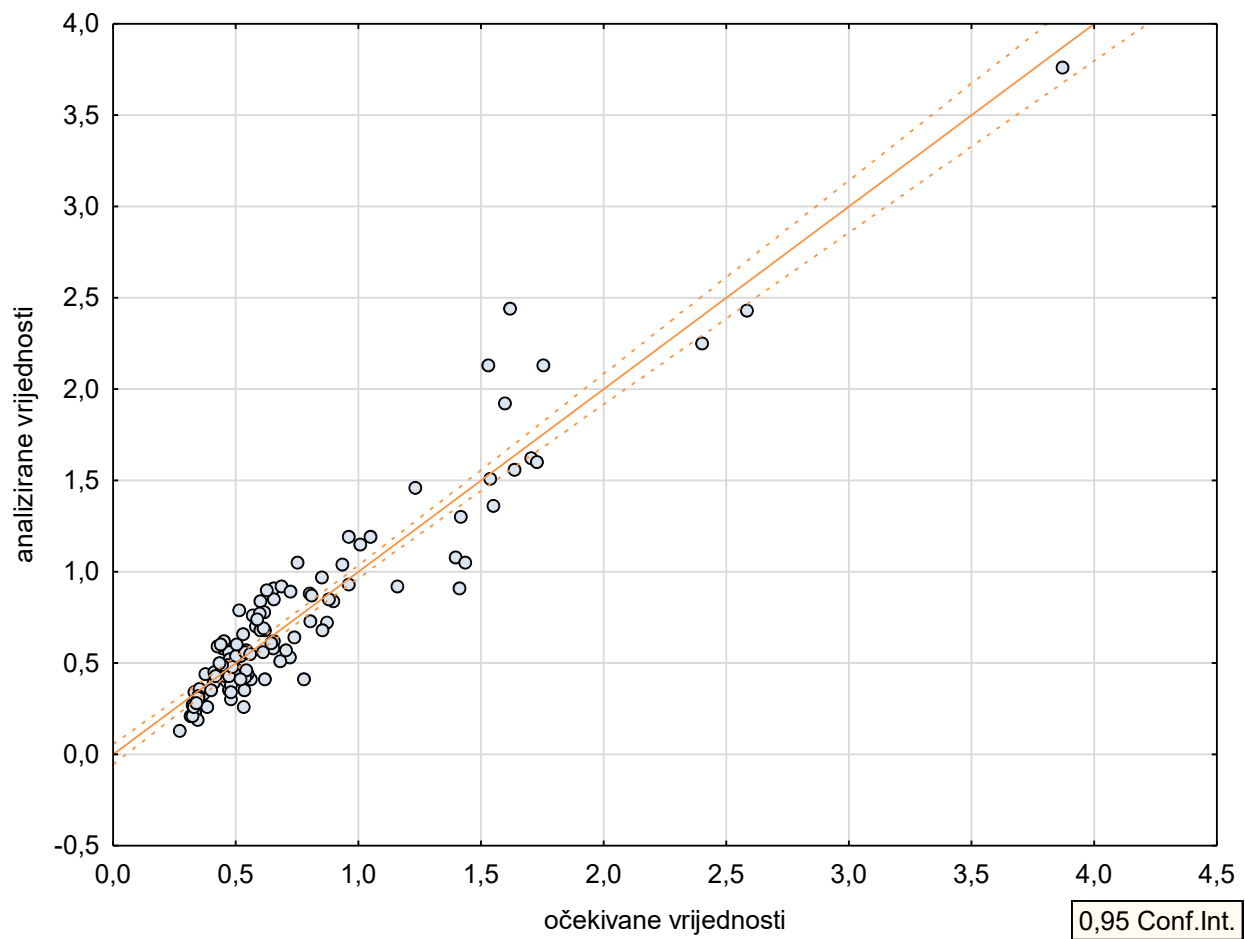
Tablica 11. Utjecaj analiziranih teških metala na indeks opterećenja metalima prikazan linearnom regresijom

| N=121 | IOM/b | p-vrijednost |
|---------------|--------|--------------|
| Cr ppm | 0,0230 | 0,3850 |
| Cd ppm | 0,2701 | <0,0001 |
| Ni ppm | 0,0084 | <0,0001 |
| Pb ppm | 0,1443 | <0,0001 |
| Al ppm | 0,0105 | <0,0001 |
| Ti ppm | 0,0093 | 0,0080 |
| Hg ppm | 0,1268 | <0,0001 |

U Tablici 11. prikazan je skupni utjecaj udjela svih analiziranih teških metala kod svih ispitanika na IOM. Crvenom bojom označene su vrijednosti metala koji imaju značajan utjecaj na indeks opterećenosti metala na razini pouzdanosti $p < 0,05$. Metali koji u kombinaciji sa drugim analiziranim teškim metalima imaju značajan utjecaj na IOM su Cd, Ni, Pb, Al, Ti i Hg. U srednjem stupcu prikazana je b vrijednost koja je prema jednadžbi (2):

$$IOM = b_1 \times Cd + b_2 \times Ni + b_3 \times Pb + b_4 \times Al + b_5 \times Ti + b_6 \times Hg \quad (2)$$

također značajna za indeks opterećenosti metalima. R^2 za ovaj model iznosi 0,89 što ukazuje na to da je model prihvatljiv. Od nabrojanih teških metala na IOM najviše utječe Cd.



Slika 12. ovisnost analiziranih vrijednosti i očekivanih vrijednosti IOM

Na Slici 14. prikazana je ovisnost analiziranih vrijednosti i očekivanih vrijednosti IOM. Prethodno naveden visoki koeficijent R^2 od 0,89 potvrđuje vrijednosti rezultata na grafici.

5. RASPRAVA

Analiza teških metala iz uzoraka ljudske kose je praktična i pouzdana metoda određivanja izloženosti okolišnim polutantima u nekom duljem vremenskom periodu, ali rijetko provedena. Teški metali su biološki nerazgradive komponente u okolišu te lako mogu ući u ljudsko tijelo različitim putevima. Ovim istraživanjem obuhvaćena je populacija različitih dobnih skupina (N=121) te su anketnim upitnikom dobivene informacije o podneblju življenja, prehrambenim navikama, životu ili radu u blizini industrije, pušačkim navikama, i slično. Odabrani teški metali (Cr, Cd, Ni, Pb, Al, Ti i Hg) analizirani su u kosi u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske Županije na Zdravstveno ekološkom odjelu.

Već na početku analize dobivenih rezultata htjelo se utvrditi postoji li razlika u udjelu teških metala između muških i ženskih ispitanika. Ispitanice ženskog spola imale su veće udjele Cd, Ni, Ti i Hg dok su kod ispitanika muškog spola uočeni veći udjeli Cr, Pb i Al. Pregledom dostupne literature udio ovih teških metala varira, Mikulewicz i sur. (2013.) također su uočili veće udjele Ni kod ženskih ispitanica te više udjele Cr kod muških ispitanika. Al je prema autorima imao veće udjele kod žena nego kod muškaraca (11). Suprotno tome, Liang i sur. (2017.) svojim su istraživanjem pronašli veće udjele Cr, Cd i Pb kod žena dok su kod muškaraca pronađene veće koncentracije Hg (49). Pregledom dostupne literature nije ustanovljena razlika u udjelima analiziranih teških metala u kosi u ovisnosti o spolu ispitanika.

Nadalje, kako bi se još bolje razumjela raspodjela udjela teških metala prema spolu, analiziran je udio teških metala prema spolu u ovisnosti o dobnim skupinama. Teški metali imaju sposobnost nakupljanja te je iz tog razloga razlika među dobnim skupinama bila očekivana. Očekivalo se da će osobe starije životne dobi imati najveći udio teških metala. U dobi od 26-35 godina pronađena je razlika, udjela Ti između ispitanika muškog i ženskog spola. U dobnj skupini 36- 45 godina Al se razlikovao među spolovima dok je za dobnj skupinu od 56-65 godina Cd činio razliku. U dobnj skupini od 65+ godina između spolova su se razlikovali udjeli Ti i Al. Razlog tome leži u različitim metaboličkim sposobnostima dobnih skupina to jest njihovoj generativnoj dobi kao i osobinama koje metali imaju kod različitih osoba prilikom deponiranja (50).

Osim spola i dobi, varijabla koja se uzimala u obzir pri analizi udjela teških metala je i podneblje. Pri ispitivanju postoji li razlika u udjelu teških metala između ispitanika iz Istre i

Primorja i ispitanika s područja kontinenta uočena je razlika u 4 metala, Cr, Ni, Ti i Hg. Naime, opće je poznato da ljudi koji žive na različitom podneblju imaju i drugačije životne navike od prehrane do stila života. Različito podneblje sa sobom donosi i različite okolišne čimbenike. Pošto su upravo teški metali veliki okolišni zagađivači te u čovjekov organizam dospijevaju upravo iz okoliša, razlike u udjelima teških metala gledanih prema podneblju na kojem ispitanici žive bile su očekivane. Teški metali u ljudski organizam mogu ući putem hrane te je prema nekim istraživanjima upravo hrana jedna od glavnih ruta ekspozicije teškim metalima. Teški metali, bili prirodnog ili antropogenog podrijetla sveprisutni su u vodenom okolišu te samim time i u životinjama koje žive u takvom okolišu (49). Pošto teški metali imaju sposobnost bioakumulacije u vodenim organizmima te se njihova koncentracija povećava kako raste hranidbeni lanac ovim ispitivanjem htjelo se uvidjeti postoji li razlika u udjelu teških metala između ispitanika koji konzumiraju i ne konzumiraju ribu na različitom podneblju. Dobiveni rezultati pokazali su da postoji razlika u udjelu Ni, Ti i Hg između ispitanika koji žive na području kontinenta, a konzumiraju, dok prema istoj kategoriji kod ispitanika koji žive na području Istre i Primorja nije pronađena razlika o udjelu metala. Takvi rezultati ne mogu se povezati sa podnebljem življenja dok prehrane navike svakako mogu imati utjecaj jer riba i riblji proizvodi dokazano imaju više koncentracije teških metala poput Ni, Ti i Hg. S obzirom da je u ovom istraživanju statistički značajno povišen udio ovih metala kod ispitanika kontinentalnog podneblja, objašnjenje možda dolazi u kvaliteti konzumirane ribe te putevima uvoza ili transporta. Riba je danas često korištena u programima biomonitoringa kao opis stanja nekog akvatičkog sustava i u ocjenjivanju biološke i biokemijske reakcije na zagađivače iz okoliša. Danas je riba priznata kao bioindikator kemijskog zagađenja (51). Pri ispitivanju postoji li razlika u udjelu metala između ispitanika koji konzumiraju divlju i uzgojenu ribu pokazalo se da postoji razlika u udjelu Ti i Hg te su više koncentracije bile kod ispitanika koji konzumiraju divlju ribu. Takvi rezultati ne iznenađuju pogotovo za Hg, pošto upravo taj metal može imati koncentraciju od 10 000 do 100 000 puta veću u predatorskoj ribi nego u samom vodenom okolišu u kojem ta riba boravi (52). Ti je dokazano jedan od čestih kontaminanata u vodenim organizmima (43). Divlja riba ulovljena je iz mora, rijeka ili jezera te je kao takva boravila veći dio svog života u nekontroliranim uvjetima, te migrira u različita potencijalno zagađena područja. Uzgojena riba dolazi iz velikih tankova uzgajivačnica te je veći dio života provela u kontroliranim uvjetima hranjena od strane uzgajivača. Iako je hranjena kontrolirano to ipak ne znači da takva hrana također nema teške metale te su neke studije pokazale

kako i divlja i uzgojena riba mogu imati visoke udjele određenih teških metala, pogotovo Hg (53). Istraživanje provedeno na divljoj i uzgojenoj kalifornijskoj pastrvi u udjelu teških metala pokazalo je da su udjeli određenih teških metala povećani kod divlje kalifornijske pastrve te je preporučeno konzumiranje uzgojene kalifornijske pastrve iz razloga što su uvjeti uzgoja lakši za kontrolirati te je stoga lakše spriječiti pojavu povišenih udjela određenih toksikanata (54).

Sljedeći značajan parametar koji se uzimao u analizu je život u blizini teške industrije. Dobiveni rezultati ukazuju da postoji razlika u udjelu Cr i Ni između ispitanika koji žive u blizini teške industrije u odnosu na one koji ne žive u blizini teške industrije. To se odnosi na dobnu skupinu 15-25 godina te za udjele Hg u dobi 36-45 godina. Glavni izvor Cr za ljudski organizam može biti upravo emisija iz teške industrije (40), a Ni u okoliš također dopijeva iz teške industrije (20). Hg može dospjeti u okoliš spaljivanjem fosilnih goriva (28). Suvarapu i Baek (2016.) izvještavaju kako se koncentracije upravo Cr i Hg sve više povećavaju u zraku. Također naglašavaju da su glavni izvori Ni u okolišu spalionice ulja i ugljena, te da teška industrija može biti značajan izvor teških metala u okolišu (55). Tian i suradnici. u svom radu govore o tome da se u periodu od 1949. do 2012. udio teških metala, među kojima su Cr, Ni i Hg, povećao 22 do 128 puta u analiziranom području. Jedan od razloga takvog povećanja je teška industrija (56).

Istraživanje je uspoređivalo i udio teških metala kod ispitanika koji konzumiraju duhanske proizvode odnosno kod pušača i nepušača različitih dobnih skupina. Iako literatura navodi da bi kod pušača trebali biti povećani udjeli teških metala, pogotovo Cd dobiveni rezultati u ovom istraživanju u suprotnosti su toj činjenici (37). Pronađena je razlika među ispitanim pušačima u dobi 15-25 godina u udjelu Ti te je u ovoj dobnoj skupini udio Ti statistički značajno veći kod pušača. No, u dobnoj skupini 26-35 godina pronađena je razlika u udjelu Cd koji je bio veći kod ispitanih nepušača. Udio Hg bio je različit u dobnoj skupini 46-55 godina te je također bio veći kod nepušača. Shakeri i sur. proveli su istraživanje u kojem su uspoređivali udio teških metala u pušača i nepušača i uvidjeli su kako je udio Ti također bio značajno veći kod pušača. Isto istraživanje također je u obzir uzelo i udio Cd i Hg, ali nisu dobili značajnu razliku između pušača i ne pušača (57).

Nadalje analizirani su i međusobni utjecaji metala te indeks opterećenosti metalima prema predloženoj formuli. Rezultati ukazuju na to da postoji međusobna korelacija između analiziranih teških metala u pozitivnom ali i negativnom smjeru, to jest da udjeli jednog metala utječu na

povećanje ili smanjenje udjela drugog metala. Ovi rezultati nam ukazuju da postoji opasnost sinergijskog negativnog učinka teških metala na ljudski organizam. Procjena indeksa opterećenja metalima ukazuje da postoji povećano opterećenje organizma Cd opisanog kao poznati toksikant u okolišu. Rasponi koncentracija teških elemenata kao i sama analiza teških elemenata u ljudskoj kosi se još uvijek istražuje te još uvijek nisu postavljene referentne vrijednosti kojima bi se mogli dodatno objasniti dobiveni rezultati.

6. ZAKLJUČAK

Teški metali danas predstavljaju velike zagađivače okoliša te su posljedično tome sva bića koja borave u takvom okolišu izložena teškim metalima. Čovjek kao najveća karika hranidbenog lanca osim kroz prehranu teškim metalima izložen je i onečišćenjem putem zraka, te stilom života i provođenjem različitih životnih navika. Dobiveni rezultati ukazali su da postoje razlike u udjelima određenih teških metala po spolu i dobi. Razlike prema spolu ne mogu se dovesti u direktnu korelaciju sa povišenim koncentracijama teških metala u kosi dok su razlike prema dobi očekivano prisutne zbog prirodne tendencije akumulacije teških metala kroz vremenski period života. Postavljena hipoteza da će se određeni teški metali razlikovati u udjelu kod ispitanika koji borave na različitom podneblju potvrđena je, jer su okoliš te životne i prehrambene navike kod takvih osoba drugačije. Potvrđena je i postavljena hipoteza da se udio teških metala razlikuje kod osoba koje konzumiraju ribu i riblje proizvode više od onih koji ju ne konzumiraju, iako za pojedine metale postoji i obrnuta korelacija prema podneblju življenja. Udio teških metala veći je kod ispitanika koji češće konzumiraju divlju ribu od skupine koja je češće konzumirala uzgojenu ribu. Život u blizini teške industrije također je pozitivno utjecao na udjele teških metala kod ispitanika koji su živjeli na takvom području. Postavljena hipoteza da će pušači imati povišene koncentracije teških metala u kosi nije potvrđena. Jedini teški metal čiji je udio povećan kod pušača je Ti. Istraživanje je potvrdilo da životne navike i okolina utječu na udio teških metala u kosi. Ljudska kosa kao medij za praćenje koncentracija teških metala predstavlja dobar medij za analizu zbog jednostavnosti, dostupnosti i neinvazivnosti prilikom prikupljanja uzorka. Ovakva istraživanja predstavljaju koristan alat za praćenje utjecaja okoliša na čovjeka i općenitog praćenja stanja zagađenosti nekog područja te ih je potrebno provoditi i u budućnosti.

7. LITERATURA

1. Sharma RK, Agrawal M. Biological effects of heavy metals: an overview. J Environ Biol. [Internet] 2005 [citirano 10.02.2023];26(2):301-13 Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/7435890_Biological_effects_of_heavy_metals_An_overview
2. Hazrat, A., Khan E., , Ilahi, I. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation, Journal of Chemistry, [Internet] 2019 [citirano 10.02.2023.] Dostupno na: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2019/6730305/>
3. Bukvić, V., Bogut, I., Galović, D. Teški metali u tkivima riba delte rijeke Neretve. 2010 U: Branko Glamuzina, J. (ur.)Ribe i ribarstvo Neretve.
4. Sardar, K., Ali, S, Hameed, S., et al.: Heavy Metals Contamination and what are the Impacts on Living Organisms, Greener Journal of Environmental Management and Public Safety. [Internet] 2013 [citirano 10.02. 2023.]; 2 (4):172-179 Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/306154642_Heavy_Metals_Contamination_and_what_are_the_Impacts_on_Living_Organisms
5. Afridi HI, Kazi TG, Jamali MK, et al. Evaluation of toxic metals in biological samples (scalp hair, blood and urine) of steel mill workers by electrothermal atomic absorption spectrometry. Toxicology and Industrial Health.[Internet] 2006 [citirano 10.02.2023.];22(9):381-393. Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/6301817_Evaluation_of_toxic_metals_in_biological_samples_scalp_hair_blood_and_urine_of_steel_mill_workers_by_electrothermal_atomic_absorption_spectrometry
6. Pozebon D, Scheffler GL, Dressler VL. Elemental hair analysis: A review of procedures and applications. Anal Chim Acta.[Internet] 2017[citirano 15.02.2023];992:1-23. Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29054142/>
7. Baran, A., Wiczorek J. Concentrations of heavy metals in hair as indicators of environmental pollution. E3S Web of Conferences 1 21005[Internet] 2013[citirano 15.02.2023] Dostupno na: https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2013/01/e3sconf_ichm13_21005/e3sconf_ichm13_21005.html

8. Wolfsperger, M., Hauser, G., Gössler, W., Schlagenhafen C. Heavy metals in human hair samples from Austria and Italy: influence of sex and smoking habits. *Sci Total Environ.*[Internet] 1994 [citirano 15.02.2023.] 1;156(3):235-42. Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/7801110/>
9. Sturaro A, Parvoli G, Doretti L, Allegri G, Costa C. The influence of color, age, and sex on the content of zinc, copper, nickel, manganese, and lead in human hair. *Biol Trace Elem Res.* [Internet] 1994[citirano 15.02.2023.];40(1):1-8. Dostupno na: <https://europepmc.org/article/med/7511917>
10. Dongarrà G, Lombardo M, Tamburo E, Varrica D, Cibella F, Cuttitta G. Concentration and reference interval of trace elements in human hair from students living in Palermo, Sicily (Italy). *Environ Toxicol Pharmacol.*[Internet] 2011[citirano 15.02.2023.] ;32(1):27-34 Dostupno na: https://www.researchgate.net/profile/Giuseppina-Cuttitta/publication/51519798_Concentration_and_reference_interval_of_trace_elements_in_human_hair_from_students_living_in_Palermo_Sicily_Italy/links/5fd8704a45851553a0ba27eb/Concentration-and-reference-interval-of-trace-elements-in-human-hair-from-students-living-in-Palermo-Sicily-Italy.pdf
11. Mikulewicz M, Chojnacka K, Gedrange T, Górecki H. Reference values of elements in human hair: a systematic review. *Environ Toxicol Pharmacol.*[Internet] 2013 [citirano 15.02.2023.];36(3):1077-86. Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24141206/>
12. Svijet-kose.hr.[Internet] Anatomska struktura kose.[ažurirano 22.03.2013.; citirano 15.02.2023.] Dostupno na: <https://svijet-kose.hr/anatomska-struktura-kose/>
13. Yang FC, Zhang Y, Rheinstädter MC. The structure of people's hair. *PeerJ.*[Internet] 2014 [citirano 15.02.2023.]14;2:e619. Dostupno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4201279/>
14. Crewther WG, Dowling LM, Steinert PM, Parry DAD. Structure of intermediate filaments. *International Journal of Biological Macromolecules.*[Internet] 1983[citirano 15.02.2023.];5:267–274. Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0141813083900405>
15. Fraser RDB, MacRae TP, Sparrow LG, Parry DAD. Disulphide bonding in α -keratin. *International Journal of Biological Macromolecules.* [Internet] 1988 [citirano

- 15.02.2023.];10:106–112 Dostupno na:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0141813088900177>
16. James V, Kearsley J, Irving T, Amemiya Y, Cookson D. Using hair to screen for breast cancer. *Nature*. [Internet] 1999 [citirano 15.02.2023.];398:33–34 Dostupno na:
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/10078527/>
17. Stephen J. Hawkes: What Is a “Heavy Metal”? *J. Chem. Educ.* [Internet] 1997 [citirano 2.03.2023.], 74, 11, 1374 Dostupno na: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed074p1374>
18. Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. Heavy metal toxicity and the environment. [Internet] 2012 [citirano 2.03.2023.] Dostupno na:
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22945569/>
19. Hong YS, Kim YM, Lee KE. Methylmercury exposure and health effects. *J Prev Med Public Health*. [Internet] 2012 [citirano 2.03.2023.] ;45(6):353-63 Dostupno na:
https://www.researchgate.net/publication/233892970_Methylmercury_Exposure_and_Health_Effects
20. Harasim P., Filipek T. Nickel in the environment. *J. Elem.*[Internet] 2015 [citirano 2.03.2023.]; 20(2): 525-534 Dostupno na:
https://agro.icm.edu.pl/agro/element/bwmeta1.element.agro-674ff535-9f8a-4e06-8daa-091fdf4aee02/c/Nickel_in_the_environment.pdf
21. Becaria A, Campbell A, Bondy SC. Aluminum as a toxicant. *Toxicol Ind Health*. [Internet] 2002 [citirano 2.03.2023.];18(7):309-20 Dostupno na:
https://escholarship.org/content/qt0sq384df/qt0sq384df_noSplash_127e92d48fd9508e1c20a0e1ea467920.pdf?t=nsvkvl
22. Sreemoyee, S. Chromium Toxicity and its Health Hazards. *International Journal of Advanced Research*. [Internet] 2015 [citirano 2.03.2023.]; 3, 167-172 Dostupno na:
https://www.researchgate.net/publication/284731466_Chromium_Toxicity_and_its_Health_Hazards
23. Rashid, M.M.; Forte Tavčer, P.; Tomšič, B. Influence of Titanium Dioxide Nanoparticles on Human Health and the Environment. *Nanomaterials* [Internet] 2021 [citirano 10.03.2023.], 11, 2354. Dostupno na:
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8465434/>

24. Gavis, J., Ferguson, J.F. The cycling of mercury through the environment, Water Research. [Internet] 1972 [citirano 10.03.2023.];6(9)989-1008 Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/004313547290053X>
25. Mamula O. Živa- kemijska i toksikološka svojstva [Završni rad]. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije. [Internet] 2018 [citirano 10.03.2023.] Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:712313>
26. Gudelj I. Stručni prikaz: Štetnost žive za okoliš i zdravlje ljudi. Hrvatske vode [Internet]. 2020 [citirano 10.03.2023.];28(111):39-42. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/237115>
27. Goldwater, Leonard J. "Mercury in the Environment." Scientific American 224.[Internet] 1971 [citirano 10.03.2023.] : (5)15–21. Dostupno na: <http://www.jstor.org/stable/24927791>
28. Bošnjir, J. Čulig, J. Metali i polumetali u okolišu. Priručnik: Zdravstveno veleučilište. Zagreb;2005
29. Risher JF, Murray HE, Prince GR. Organic mercury compounds: human exposure and its relevance to public health. Toxicology and Industrial Health.[Internet] 2002 [citirano 25.03.2023.];18(3):109-160 Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12974562/>
30. Fu Z, Xi S. The effects of heavy metals on human metabolism. Toxicol Mech Methods. [Internet] 2020 [citirano 25.03.2023.];30(3):167-176 Dostupno na: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15376516.2019.1701594?journalCode=itxm20>
31. Airey D. Mercury in human hair due to environment and diet: a review. Environ Health Perspect. [Internet] 1983 [citirano 25.03.2023.];52:303-16 Dostupno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1569325/>
32. Wani AL, Ara A, Usmani JA. Lead toxicity: a review. Interdiscip Toxicol. [Internet] 2015 [citirano 25.03.2023.] ;8(2):55-64 Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27486361/>
33. Who.int [Internet] .World Health Organization: Lead poisoning [ažurirano 31.08.2022.; citirano 25.03.2023.]. Dostupno na: <https://www.who.int/news-room/factsheets/detail/lead-poisoning-and-health>
34. Išgum-Vorgić, LJ. Medicinska biokemija, udžbenik za 4-godišnje strukovne škole za zdravstveno- laboratorijske tehničare. Zagreb: Medicinska naklada; 2005.

35. Marić M. Teški metali u vodi [Završni rad]. Sisak: Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet; [Internet] 2020 [citirano 25.03.2023.] Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:082297>
36. Klein GL. Aluminum toxicity to bone: A multisystem effect? Osteoporosis and Sarcopenia. [Internet] 2019 [citirano 25.03.2023]; 5(1):2-5 Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405525518301766>
37. Genchi G, Sinicropi MS, Lauria G, Carocci A, Catalano A. The Effects of Cadmium Toxicity. *Int J Environ Res Public Health*. [Internet] 2020 [citirano 3.04.2023.] 26;17(11):3782. Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32466586/>
38. Järup, L., Åkesson, A. Current status of cadmium as an environmental health problem, *Toxicology and Applied Pharmacology*. [Internet] 2009 [citirano 3.04.2023]; 238(3):201-208 Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0041008X09001690>
39. Michael P. Waalkes, Cadmium carcinogenesis, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. [Internet] 2003 [citirano 3.04.2023.]; 533, (1–2), 107-120 Dostupno na: <file:///D:/Downloads/article.pdf>
40. Chatterjee, S. Chromium toxicity and its health hazards. *International Journal of Advanced Research* [Internet] 2015. [citirano 15.04.2023.] 3(7), 167-172 Dostupno na: <https://www.journalijar.com/article/5151/chromium-toxicity-and-its-health-hazards/>
41. Epa.gov [Internet] Chromium Compounds Hazard Summary [ažurirano siječanj 2000; citirano 15.04.2023.] Dostupno na: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/chromium-compounds.pdf>
42. Costa M. Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. *Crit Rev Toxicol*. [Internet] 1997 [citirano 15.04.2023]; 27(5):431-42 Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9347224/>
43. Radošević A. Titanij, metal budućnosti: proizvodnja, resursi, rezerve, svojstva, primjena i recikličnost [Završni rad]. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje. [Internet] 2023 [citirano 20.4.2023..] Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:115538>
44. Ezugwu, O., Wang, Z.M. Titanium alloys and their machinability—a review, *Journal of Materials Processing Technology*. [Internet] 1997 [citirano 20.04.2023]; 68(3), 262-274

- Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/248249764_Titanium_alloys_and_their_machinability-a_review
45. Frazer L, Titanium dioxide: environmental white knight?. Environmental Health Perspectives. [Internet] 2001 [citirano 20.04.2023];109 (4)174-177 Dostupno na: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.109-a174>
46. Jukić T. Atomska apsorpcijska spektrometrija, instrumentacija i razvoj metode : završni rad [Završni rad]. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet. [Internet] 2019 [citirano 15.05.2023.] Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:274351>
47. Skoog DA Crouch SR Holler FJ. Principles of Instrumental Analysis. 6th ed. Belmont CA: Thomson Brooks/Cole;[Internet] 2007. [citirano 15.05.2023.] Dostupno na: <https://img1.wsimg.com/blobby/go/eda849b5-0706-4fa4-8bc1-c28aaff08b58/Principles%20of%20Instrumental%20Analysis%20sixth%20edit.pdf>
48. Liang G, Pan L, Liu X. Assessment of typical heavy metals in human hair of different age groups and foodstuffs in Beijing, China. International Journal of Environmental Research and Public Health.[Internet] 2017 [citirano 12.06.2023.];14(8):914. Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/319115363_Assessment_of_Typical_Heavy_Metals_in_Human_Hair_of_Different_Age_Groups_and_Foodstuffs_in_Beijing_China
49. Chojnacka K, Michalak I, Zielińska A, Górecka H, Górecki H. Inter-relationship between elements in human hair: The effect of gender. Ecotoxicol Environ Saf.[Internet] 2010 [citirano 12.06.203.];73(8):2022-8 Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20870290/>
50. Merola C., Bisegna A., Angelozzi G., Cont A., Abete M.C., Stella C.et al. Study of Heavy Metals Pollution and Vitellogenin Levels in Brown Trout (Salmo trutta trutta) Wild Fish Populations. Appl. Sci. [Internet] 2021[citirano 12.06.2023.], 11, 4965 Dostupno na: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/11/4965>
51. Risher JF, Murray HE, Prince GR. Organic mercury compounds: human exposure and its relevance to public health. Toxicol Ind Health. [Internet] 2002 [citirano 12.06.2023].;18(3):109-60 Dostupno na: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12974562/>

52. Tomić, M. Lucević, Z., Tomljanović, T., Matulić, D. WILD-CAUGHT VERSUS FARMED FISH – CONSUMER PERCEPTION. Croatian Journal of Fisheries. [Internet] 2017 [citirano 12.06.2023.]; 75(2):41-50 Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/clanak/269286>
53. Fallah, AA., Saei-Dehkordi, S.S., Nematollahi, A., Jafari, T. Comparative study of heavy metal and trace element accumulation in edible tissues of farmed and wild rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using ICP-OES technique, Microchemical Journal. [Internet] 2011 [citirano 12.06.2023.]; 98, 2:275-279 Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X11000300>
54. Suvarapu LN, Baek SO. Determination of heavy metals in the ambient atmosphere. Toxicol Ind Health.[Internet] 2017 [citirano 12.06.2023.];33(1):79-96 Dostupno na: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0748233716654827>
55. Tian, H. Z., Zhu, C. Y., Gao, J. J., Cheng, K., Hao, J. M., Wang, K., Hua, S. B., Wang, Y., and Zhou, J. R.: Quantitative assessment of atmospheric emissions of toxic heavy metals from anthropogenic sources in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and control policies, Atmos. Chem. Phys. [Internet] 2015 [citirano 12.06.2023.];15:10127–10147 Dostupno na: <https://acp.copernicus.org/articles/15/10127/2015/>
56. Shakeri MT., Nezami H., Nakhaee S., Aaseth J., Mehrpour O. Assessing Heavy Metal Burden Among Cigarette Smokers and Non-smoking Individuals in Iran: Cluster Analysis and Principal Component Analysis. Biological Trace Element Research. [Internet] 2021 [citirano 12.06.2023.] Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/348625347_Assessing_Heavy_Metal_Burden_Among_Cigarette_Smokers_and_Non-smoking_Individuals_in_Iran_Cluster_Analysis_and_Principal_Component_Analysis

ŽIVOTOPIS

Lea Perić je rođena dana 19.02.1998. u Rijeci. Državljanica Republike Hrvatske te prema narodnosti Hrvatica. Obrazovanje je započela u Osnovnoj školi Srdoči u Rijeci. Od 2013. do 2017. pohađala je Prvu Riječku hrvatsku gimnaziju u Rijeci te 2018. godine upisuje Sveučilišni prijediplomski studij Sanitarno inženjerstvo na Medicinskom fakultetu u Rijeci. Nakon stjecanja akademskog zvanja sveučilišne prvostupnice sanitarnog inženjerstva, univ. bacc. sanit. ing. 2021. upisuje Sveučilišni diplomski studij Sanitarno inženjerstvo. Aktivno sudjeluje u studentskim aktivnostima, voditeljica je projekta Nevidljivi život u vodi te je više puta sudjelovala u organizaciji Studentskog kongresa zaštite zdravlja Sanitas.

Popis tablica

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Udjeli analiziranih metala prikazanih preko srednje vrijednosti \pm standardne pogreške, medijana, minimuma i maksimuma, 95% raspona i koeficijenta varijacije kod ispitanika ženskog spola | 16 |
| Tablica 2 Udjeli analiziranih metala prikazanih preko srednje vrijednosti \pm standardne pogreške, medijana, minimuma i maksimuma, 95% raspona i koeficijenta varijacije kod ispitanika muškog spola | 17 |
| Tablica 3. Statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 26-35 godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 18 |
| Tablica 4. Statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 36-45 godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 18 |
| Tablica 5. Statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 56-65 godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 19 |
| Tablica 6. Statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika muškog i ženskog spola u dobi od 65+ godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 20 |
| Tablica 7. Statistička usporedba udjela teških metala između ispitanika koji žive u Istri i Primorju i na kontinentu provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 21 |
| Tablica 8. Statistička usporedba teških metala između ispitanika koje borave i ne borave u blizini teške industrije u dobi od 15-25 godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 26 |
| Tablica 9. Statistička usporedba teških metala između ispitanika koje borave i ne borave u blizini teške industrije u dobi od 36-45 godina provedena Mann-Whitney U testom na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 27 |
| Tablica 10. Korelacija analiziranih teških metala i indeksa opterećenosti metalima provedena korištenjem Kendall Tau korelacija | 31 |
| Tablica 11. Utjecaj analiziranih teških metala na indeks opterećenja metalima prikazan linearnom regresijom..... | 32 |

Popis slika

| | |
|--|----|
| Slika 1 Anatomska struktura kose (12) | 3 |
| Slika 2 Kruženje Hg u prirodi (26)..... | 5 |
| Slika 5. Digestivna peć u kojoj se razarao uzorak kose (fotografija: Sara Ramljak)..... | 12 |
| Slika 6. Analizator žive ((AMA 254) LECO Corp., SAD) korišten za analizu udjela Hg u uzorku kose..... | 13 |
| Slika 7. ICP-MS uređaj (NexION 2000 (Perkin Elmer Instruments, Waltham,MA,SAD) | 14 |
| Slika 8. Usporedba teških metala između ispitanika koji konzumiraju i ne konzumiraju ribu, a žive na kontinentu provedena Mann-Whitney U testom. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 22 |
| Slika 9. Statistička usporedba udjela Ti između ispitanika koji konzumiraju uzgojenu ribu i divlju ribu provedena Mann-Whitney U testom. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 23 |
| Slika 10. Statistička usporedba Hg između ispitanika koji konzumiraju uzgojenu ribu i divlju ribu provedena Mann-Whitney U testom. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 24 |
| Slika 11. Statistička usporedba udjela Ti kod pušača i ne pušača u dobi od 15-25 godina provedena Mann-Whitney U testom.. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 28 |
| Slika 12. Statistička usporedba udjela Cd kod pušača i ne pušača u dobi od 26-35 godina provedena Mann-Whitney U testom. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 29 |
| Slika 13. Statistička usporedba udjela Hg kod pušača i ne pušača u dobi od 46-55 godina provedena Mann-Whitney U testom. Malo slovo a označava statistički značajnu razliku između analiziranih skupina na razini pouzdanosti $p < 0,05$ | 30 |
| Slika 14. ovisnost analiziranih vrijednosti i očekivanih vrijednosti IOM..... | 33 |

POPIS PRILOGA

Prilog 1. Anketa korištena u istraživanju

Prilog 2. Zaključak Etičkog povjerenstva Medicinskog fakulteta u Rijeci

Prilog 3. Odluka Etičkog povjerenstva Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorko-goranske županije

SOCIODEMOGRAFSKE KARAKTERISTIKE ISPITANIKA

1. Spol

1. Muško 2. Žensko

2. Odaberite dobnu skupinu kojoj pripadate

1. 15-25 god 2. 26-35 god 3. 36-45 god 4. 46-55 god 5. 56-65 god 6. 65+god

3. Odaberite podneblje u kojem živite dulje vrijeme

1. U Istri i Primorju 2. U Dalmaciji 3. U kontinentalnom dijelu zemlje

4. Živate li možda u blizini pogona neke teške industrije?

1. Da - koje _____ 2. Ne

5. Koja od sljedećih kategorija najbolje opisuje Vaš trenutni radni status?

1. zaposlen/a na puno radno vrijeme (30 ili više sati tjedno) 4. učenik/ica 6. nezaposlen/a
2. zaposlen/a na pola radnog vremena (8 do 29 sati tjedno) 5. umirovljenik/ica 7. kućanica
3. student/ica

PREHRAMBENE I OSTALE NAVIKE ISPITANIKA, OPĆA PITANJA

6. Jeste li pušač? Koliko ste pušili cigareta u posljednjih nekoliko mjeseci?

1. ne pušim 2. da, 1-10 cigareta/dan 3. da, 11-20 cigareta/dan 4. da, > 20cigareta/dan
5. pušim ponekad _____ (koliko učestalo)

7. Koju vrstu cigareta pušite?

1. Duhanske cigarete 2. Elektroničke cigarete (e-cigarete itd.)

8. *Koja je vaša boja kose? (Boju kose odredite prema vašoj boji izrasta kose na korijenu!)*

9. *Bojite li kosu?*

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1. Bojim kosu skupa s korijenom | 2. Bojim kosu, ali ne bojim korijen kose |
| 3. Ne bojim kosu | 4. Nosim pramenove |

10. *Imate li ugrađene amalgamske plombe na zubima ? (Tamnija plomba na zubima. Ako DA koliko?)*

- | | |
|----------------------|-------|
| 1. Da - koliko _____ | 2. Ne |
|----------------------|-------|

11. *Kako biste opisali vrstu vaše prehrane?*

- | | |
|-----------------|------------------|
| 1. Mediteranska | 2. Kontinentalna |
|-----------------|------------------|

12. *Konzumirate li Vi proizvode ribarstva, a to su: slatkovodne / morske ribe, školjke, rakove, lignje, hobotnice i ostalo, bez obzira je li riječ o svježim, smrznutim, konzerviranim proizvodima ili proizvodima prerađenima na neki drugi način?*

- | | | |
|-------|-------|----------------------|
| 1. da | 2. ne | (samo jedan odgovor) |
|-------|-------|----------------------|

13. *Koje vrste proizvoda ribarstva najčešće konzumirate? (samo jedan odgovor)*

- | | | |
|-----------|-------------|--|
| 1. svježe | 2. smrznute | 3. konzervirane/prerađene (konzervirana tuna, pašteta, riblji štapići) |
|-----------|-------------|--|

14. *Koju vrstu ribe najčešće konzumirate? (jedan ili više odgovora)*

- | | | |
|-----------------------------------|--------------------------|----------------|
| 1. bijelu (orade, brancini i sl.) | 2. plavu (plavica i sl.) | 3. slatkovodna |
| 4. rakove (kozice, škampi) | 5. tuna | 6. školjkaši |
| 7. glavonošci | | |

15. Koliko često Vi osobno konzumirate proizvode ribarstva – svaki dan, 2–3 puta tjedno, jednom tjedno, 2–3 mjesečno, jednom mjesečno, ili nekoliko puta godišnje / rjeđe?

| | Svaki dan | 1 x tjedno | 2-3 x tjedno | 1 x mjesečno | 2-3 x mjesečno | Nekoliko x godišnje | Nikada |
|---------------------------------|-----------|------------|--------------|--------------|----------------|---------------------|--------|
| Konsumacija proizvoda ribarstva | | | | | | | |

16. Konzumirate li radije divlju ili uzgojenu ribu? (samo jedan odgovor)

1. divlju 2. uzgojenu 3. svedno mi je

17. Koliko obroka ribe konzumirate tjedno? (1 serviranje 100–150 g ribe)

- 1) < 1 serviranja 2) 1 serviranje 3) 2 serviranja 4) 3 serviranja
- 5) ≥ 3 serviranja

18. Koristite li ikakvu terapiju protiv kroničnih bolesti ili suplementarnu terapiju? Ako da za koji organski sustav koristite (bubrezi, štitnjača, gušterača, jetra, srce...)

1. ne 2. da _____

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
KLASA: 007-08/22-01/30
URBROJ: 2170-24-04-3/1-22-11
Rijeka, 31. svibnja 2022.

Etičko povjerenstvo za biomedicinska istraživanja, na svojoj IX. sjednici održanoj elektroničkim putem dana 31. svibnja 2022. godine, razmatralo je zamolbu studentica 1. godine integriranog preddiplomskog i diplomskog studija medicine ovog Fakulteta **Lee Perić i Sare Ramljak** za odobrenje provođenja istraživanja pod naslovom **“Određivanje koncentracija teških metala u ljudskoj kosi”**, pod mentorstvom doc. dr. sc. Dijane Tomić Linšak, te odobrenje za naknadne publikacije znanstvenih i stručnih radova.

ZAKLJUČAK

Predloženo istraživanje i metodologija rada u etičkom smislu **nisu upitni te se odobrava** njegovo izvođenje.

Predsjednik Etičkog povjerenstva za biomedicinska istraživanja



Prof. dr. sc. Dinko Vitezić, dr. med.

Dostaviti:

1. doc. dr. sc. Dijana Tomić Linšak
2. Studentice Lea Perić i Sara Ramljak
3. u spis, ovdje, 2x



**NASTAVNI ZAVOD ZA
JAVNO ZDRAVSTVO**
PRIMORSKO-GORANSKE ŽUPANIJE

adresa: Krešimir, va 52a, 51000 Rijeka - Hrvatska
tel: + 385 51 358 777, fax: + 385 51 213 948
e-mail: ravnatelj@zzjzpgz.hr, www.zzjzpgz.hr
MB: 3393565, OIB: 45613787772
žiro rn: 2402006-1.00369379, IBAN: HR9224020061100369379

Rijeka, 23.05.2022.

Broj: 08-820-40/43-22

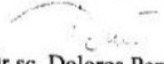
| | |
|--|-----------------|
| Nastavni ZAVOD ZA JAVNO ZDRAVSTVO PRIMORSKO-GORANSKE ŽUPANIJE | |
| Primljeno: | 25.05.2022 |
| Ur.br.: | 08-820-40/43-22 |

Temeljem članka 6. i 7. Poslovnika o radu Etičkog povjerenstva Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, na 27. sjednici Etičkog povjerenstva Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije Rijeka, održanoj elektronskim putem od utorka 10. svibnja 2022. do utorka 17. svibnja 2022. godine jednoglasno je donesena

ODLUKA o izdavanju suglasnosti

za provođenje znanstvenog istraživanja studentica 1. godine Diplomskog studija sanitarnog inženjerstva Medicinskog fakulteta u Rijeci Sare Ramljak, bacc.sanit.ing. i Lee Perić, bacc.sanit.ing. pod nazivom „Određivanje koncentracija teških metala u ljudskoj kosi“ pod mentorstvom doc.dr.sc. Dijane Tomić L. inšak, dipl.sanit.ing., a u svrhu pisanja diplomskih radova te eventualne publikacije u znanstvenim i stručnim radovima. Analize za istraživanje provodile bi se na Zdravstveno-ekološkom odjelu Nastavnog zavoda za javno zdravstvo PGŽ. Odluka je donesena uz prijedlog dva člana povjerenstva da u informiranom pristanku bude navedeno da se prilikom anketiranja i uzimanja uzorka kose, osim podataka iz ankete neće prikupljati niti bilježiti drugi osobni podaci te će se u radu raspolagati isključivo podacima iz ankete i analize uzoraka kose pod jedinstvenom šifrom (oznaka uzorka). U tom slučaju, nije potrebno nikoga posebno ovlastiti za uvid u osobne podatke.
Navedeno istraživanje nije u suprotnosti s načelima medicinske etike.

Predsjednica Etičkog povjerenstva:


Dr.sc. Dolores Peruč dr. med.



CRES: Turion 26, 51557 Cres, tel: 572 218 CRIKVENICA: Kotorska 13a, 51260 Crikvenica, tel: 241 055
DELNICE: I. G. Kovačića 1, 51300 Delnice, tel: 811 925 KRK: Vinogradska 2b, 51500 Krk, tel: 221 955
MALI LOŠINJ: D. Skoplina 4, 51550 Mali Lošinj, tel: 233 574 OPATIJA: Stubičke dr. V. Eki 1, 51410 Opatija, tel: 718 067
RAB: Palit 143a, 51280 Rab, tel: 776 924

KOSTRENA: Glavani 89a, 51221 Kostrena, tel: 505 921 MATULJI: Cesta dalm. brigada 30b, 51211 Matulji, tel: 554 123
VIŠKOVO: Marinići 9, 51216 Viškovo, tel: 499 515