Sadržaj žive u gujavicama (Eisenia fetida) i tlu u blizini centralne plinske stanice Molve u razdoblju od 1990. do 2020. godine

Šarko, Leon

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Veterinary Medicine / Sveučilište u Zagrebu, Veterinarski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:178:555296

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Veterinary Medicine - Repository of PHD, master's thesis

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

VETERINARSKI FAKULTET

LEON ŠARKO

Sadržaj žive u gujavicama (*Eisenia fetida*) i tlu u blizini centralne plinske stanice Molve u razdoblju od 1990. do 2020. godine

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2022.

ZAVOD ZA FARMAKOLOGIJU I TOKSIKOLOGIJU

Pročelnik:

Prof. dr. sc. Frane Božić

Mentori:

Prof. dr. sc. Andreja Prevendar Crnić

Izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec (Agronomski fakultet)

Članovi povjerenstva za obranu diplomskog rada:

1. Prof. dr. sc. Frane Božić
2. Izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec
3. Prof. dr. sc. Andreja Prevendar Crnić
4. Izv. prof. dr. sc. Jelena Šuran (zamjena)

ZAHVALA

Zahvaljujem mentoricama prof. dr. sc. Andreji Prevendar Crnić i izv. prof. dr. sc. Željki Zgorelec na pomoći, sugestijama, savjetima i strpljenju tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Također, zahvaljujem obitelji i svim prijateljima na pruženoj podršci prilikom studiranja.

POPIS PRILOGA

Slika 1. Puštanje u pogon (Izvor: MATIŠA, 1986.) 3
Slika 2. Područje istraživanja unutar plinsko - bušotinskog sustava Podravina, u Koprivničko - križevačkoj županiji (Izvor: PREVENDAR CRNIĆ i sur., 2019.) 6
Slika 3. Lokacije istraživanja: Molve 9, Molve 10, Molve 11 i Molve 12 u okolišu CPS Molve (Izvor: ZGORELEC i sur., 2009.) 7
Slika 4. Lokacija uz plinsku bušotinu Molve 9 (Autor: Željka Zgorelec) 9
Slika 5. Tip tla: glejno, amfiglejno, vertično tlo (Autor: Željka Zgorelec) 9
Slika 6. Lokacija uz plinsku bušotinu Molve 11 (Autor: Željka Zgorelec) 10
Slika 7. Tip tla: glejno, hipoglejno, mineralno tlo (Autor: Željka Zgorelec) 10
Slika 8. Živa (Hg°) (Izvor: https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%BDiva) 12
Slika 9. Foyeov uređaj za proizvodnju živine pare (Izvor: SWIDERSKI, 2008.) 14
Slika 10. Bioakumulacija žive u vrstama i biomagnifikacija u hranidbenom lancu (Izvor: EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2018.) 18
Slika 11 Eisenia fetida (Izvor: https://www.earthwormwatch.org/) 26
Slika 12. Životni ciklus vrste E. fetida (Izvor: VENTER i REINECKE, 1988.). 28
Slika 13. Na lokaciji Molve 9 nije pronađena statistički značajna korelacija pomoću Pearsonovog testa između vrijednosti žive u tlu i gujavicama tijekom istraživanog perioda (1990. - 2020.) 35
Slika 14. Na lokaciji Molve 10 nije pronađena statistički značajna korelacija pomoću Pearsonovog testa između vrijednosti žive u tlu i gujavicama tijekom istraživanog perioda (1990. - 2020.) 35
Slika 15. Na lokaciji Molve 11 nije pronađena statistički značajna korelacija pomoću Pearsonovog testa između vrijednosti žive u tlu i gujavicama tijekom perioda (1990. - 2020.) 35
Slika 16. Na lokaciji Molve 12 nije pronađena statistički značajna korelacija pomoću Pearsonovog testa između vrijednosti žive u tlu i gujavicama tijekom istraživanog perioda (1990. - 2020.) 35
Slika 17. Koncentracija žive u gujavicama i tlu na lokaciji Molve 9 tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine 36
Slika 18. Koncentracija žive u gujavicama i tlu na lokaciji Molve 10 tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine 37

Slika 19. Koncentracija žive u gujavicama i tlu na lokaciji Molve 11 tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine 38
Slika 20. Koncentracija žive u gujavicama i tlu na lokaciji Molve 12 tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine 39

Tablica 1. Kemijski sastav proizvodnog fluida plinsko-bušotinskog sustava Molve (Izvor: Preuzeto i prilagođeno prema HEMETEK POTROŠKO i sur., 2019.) 4
Tablica 2. Prostorne koordinate svih ispitivanih lokacija u okolišu CPS Molve (Izvor: KISIĆ i sur., 2021.)..... 7
Tablica 3. Procijenjeni prosječni dnevni unos žive (µg/dan) u odraslih ljudi (brojke u zagradama predstavljaju procijenjenu količinu zadržanu u tijelu odrasle osobe) (Izvor: Preuzeto i prilagođeno prema WHO, 1991.) 16
Tablica 4. Oblici žive i njihovi putevi apsorpcije, distribucije, izlučivanja te njezin utjecaj na metabolizam i uzrok toksičnosti (Preuzeto od SEDAK i sur., 2016.). 20
Tablica 5. Maksimalno dopuštene količine (MDK) žive u poljoprivrednom tlu (NN 71/19)..... 33
Tablica 6. MDK vrijednosti žive u mg/kg zrakosuhog tla grupirane po lokacijama istraživanja, a u ovisnosti o reakciji tla (pH) i propisanim Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) (Preuzeto i prilagođeno prema KISIĆ i sur., 2021.)..... 33
Tablica 7. Srednje vrijednosti koncentracije žive u gujavicama i tlu (mg/kg suhe mase), prosječni faktor bioakumulacije (FB) te minimalne i maksimalne vrijednosti FB na sve četiri istraživane lokacije, tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine 34
Tablica 8. Korelacija između koncentracija žive u tlu i gujavicama na sve četiri istraživane lokacije, tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine 34

Jednadžba 1. Živa (Hg°) reagira sa sumporom (S) stvarajući živin sulfid (HgS)..... 5

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. DOSADAŠNJE SPOZNAJE 3

2.1. Molve 3

2.1.1. Povijest 3

2.1.2. Prirodni plin 4

2.1.3. Izdvajanje žive iz prirodnog plina 5

2.1.4. Područje istraživanja 6

2.1.5. Litološka građa 8

2.1.6. Utjecaj čovjeka na područje istraživanja 11

2.2. Živa 12

2.2.1. Opće karakteristike 12

2.2.2. Povijest i upotreba 13

2.2.3. Živa u okolišu 14

2.2.4. Glavni izvori žive 15

2.2.5. Biogeokemijsko kruženje 15

2.2.6. Dnevna izloženost 16

2.2.7. Toksičnost žive 19

2.2.8. Slučajevi otrovanja 22

2.2.9. Klinička slika otrovanja kod ljudi 23

2.2.10. Klinička slika otrovanja kod domaćih životinja 24

2.2.11. Dijagnostika i liječenje 24

2.3. Gujavica (*Eisenia fetida*) 26

2.3.1. Klasifikacija 26

2.3.2. Morfologija i opis vrste 26

2.3.3. Ekološka kategorija 27

2.3.4. Reproduktivni ciklus 28
2.3.5. Uloga gujavica u ekotoksikološkim analizama 29
3. MATERIJALI I METODE 30
3.1. Uzorkovanje gujavica 30
3.2. Uzorkovanje tla 30
3.3. Analitičke metode 30
3.3.1. Tkivo gujavica 30
3.3.2. Uzorci tla 31
3.4. Obrada rezultata 31
4. REZULTATI 32
4.1. Molve 9 36
4.2. Molve 10 37
4.3. Molve 11 38
4.4. Molve 12 39
5. RASPRAVA 40
6. ZAKLJUČCI 43
7. LITERATURA 44
8. SAŽETAK 54
9. SUMMARY 55
10. ŽIVOTOPIS 56

1. UVOD

Jedan od glavnih događaja koji je obilježio i zauvijek promijenio ljudsku civilizaciju je industrijska revolucija. Glavno obilježje industrijske revolucije čini prijelaz s ručnih metoda proizvodnje na proizvodnju strojevima. Industrija je u 19. stoljeću postala najvažnija grana gospodarstva te je neposredno utjecala na ubrzani rast ostalih gospodarskih grana. Zahvaljujući razvoju gospodarstva, povećala se je i količina dostupnih sirovina te hrane što je za posljedicu imalo apsolutno povećanje broja stanovnika. Povećanje broja ljudi recipročno uzrokuje veće potrebe za energijom, hranom i sirovinama - što opet dovodi to razvoja gospodarstva i novih tehnologija.

S povećanjem broja stanovnika i razvojem gospodarstva mijenja se i okoliš u korist ljudskih potreba, što često sa sobom povlači štetne posljedice. Iskorištavanjem prirodnih resursa poput tla, vode, prirodnih plinova, biljaka i drugih, čovjek remeti prirodnu ravnotežu. Posljedica je onečišćenje okoliša različitim kemijskim, fizikalnim i biološkim tvarima koje mogu imati izravni i neizravni utjecaj na zdravlje čovjeka i drugih živih organizama. Jedan od takvih kontaminanata je i živa, koja se inače nalazi u sastavu minerala u bezopasnim količinama. Problem nastaje kada čovjek svojim djelovanjem ispušta značajne količine žive u okoliš, koja se potom zadržava u okolišu, a životinje ju tim putem mogu lako unijeti u svoj organizam i tako uvesti u ljudski hranidbeni lanac.

Potencijalni izvor kontaminacije okoliša živom je i postupak ekstrakcije prirodnog plina iz podzemlja. U Koprivničko - križevačkoj županiji nalazi se centralna plinska stanica Molve (CPS Molve) koja od 1980. godine prikuplja, obrađuje, pročišćava te isporučuje potrošačima prirodni plin. On se iz podzemlja dobiva u kritičnim uvjetima, a sadrži, osim ostalog, različite štetne tvari poput sumporovodika (H_2S) i žive (Hg°). Kako bi se spriječila kontaminacija okoliša živom, ugrađen je 1993. godine zatvoreni sustav za uklanjanje žive iz prirodnog plina. Nadziranje učinkovitosti sustava za uklanjanje žive provodi se opsežnim programom monitoringa okoliša. On uključuje mjerenje koncentracija žive u različitim uzorcima kao što su zrak, tlo, voda, biljke, šume, životinje (domaće i divlje), koji se prikupljaju na odabranim lokalitetima oko CPS-a u razdoblju od 1990. do danas.

U ovom radu će se objediniti i obraditi rezultati tridesetogodišnjeg istraživanja koncentracija žive u tlu i gujavicama u blizini CPS Molve sa svrhom da se ustanovi - utječe li proizvodnja i prerada sirovog plina od 1980. godine u blizini CPS Molve na povećanje koncentracije žive u okolišu i živim bićima koja žive na tom području.

Rezultati ovog opsežnog istraživanja bit će statistički obrađeni i prikazani u obliku linijskih grafikona za pojedine lokacije te za istraživane ekološke pokazatelje, tijekom istraživanog razdoblja od 1990. do 2020. godine. Izračunati će se faktor bioakumulacije žive u gujavicama, te će se procijeniti rizik za zdravlje ljudi i životinja koje žive na ovom području. Naime, zdravlje životinja na višem stupnju hranidbenog lanca, koje se hrane gujavicama, može biti ugroženo zbog prijenosa žive kroz hranidbeni lanac. Također, praćenje kakvoće tla kao najosjetljivije karike u lancu ishrane i najvažnije sastavnice agroeko - sustava vrlo je bitno za suživot poljoprivrede i eksploataciju plina u ovom tradicionalno poljoprivrednom kraju sjeverne Hrvatske.

2. DOSADAŠNJE SPOZNAJE

2.1. Molve

2.1.1. Povijest

Početak proizvodnje prirodnog plina iz polja Duboke Podravine odvijao se u nekoliko faza, a sve je počelo 1973. godine kada je određena lokacija prve istražne bušotine, Molve 1, čije je bušenje završeno u svibnju 1974. godine. Ispitivanjem bušotine utvrđeno je da se radi o najvećem do tada otkrivenom plinskom polju kod nas. Zbog nepovoljnih prirodnih uvjeta: velike dubine zalijeganja (preko 3700 m), visokih slojnih tlakova (preko 500 bara), visoke temperature (preko 200 °C) i korozivnih primjesa bilo je nemoguće dalje bušiti, ispitivati i proizvoditi plin s tehnologijom koja je do tada bila dostupna (MATIŠA, 1986.). Nakon razvoja tehnologije, započela je proizvodnja plina iz dvije bušotine kroz centralnu plinsku stanicu Molve 1 (CPS 1), kapaciteta 1×10^6 m^3/d plina na ulazu u postrojenje (**Slika 1**.). Time je završena prva faza. U drugoj fazi, u proizvodnju je pušteno još desetak proizvodnih bušotina na polje Molve uz izgradnju centralne plinske stanice Molve 2 (CPS 2), kapaciteta 3×10^6 m^3/d ulaznog plina. Konačno, Projektom Podravina, od 1983. do 1993. godine, ostvaren je puni potencijal područja bušenjem dodatnih dvadesetak bušotina. Sagrađena je centralna plinska stanica Molve 3 (CPS 3), kapaciteta 5×10^6 m^3/dan ulaznog plina (HEMETEK POTROŠKO i sur., 2019.).

Danas, sa 70 % ukupne proizvodnje plina u Hrvatskoj, CPS Molve predstavlja najveće postrojenje za obradu prirodnog plina u našoj zemlji (ŽUŽUL i sur., 2011.).



***Slika 1**. Puštanje u pogon (Izvor: MATIŠA, 1986.)*

2.1.2. Prirodni plin

Prirodni plin (ili zemni plin) je najmlađe fosilno gorivo koje se u prirodi nalazi većinom samostalno (95 %) ili dolazi zajedno s naftom (5 %). Njegova upotreba je raznovrsna. Upotrebljava se u kućanstvima za grijanje prostorija, pripremu tople vode i termičku obradu hrane. U industriji se koristi kao sirovina ili gorivo za različite tehnološke procese. U posljednje se vrijeme sve više rabi i kao alternativno gorivo u automobilima, jer u potpunosti izgara i ne emitira štetne tvari kao benzin ili dizel. Sastav prirodnog plina varira, ovisno o ležištu iz kojeg se dobiva. Prirodni plin iz plinsko - bušotinskog sustava Molve sadrži smjesu ugljikovodika, čijom se obradom izdvajaju teže frakcije kao što su propan, butan te viši ugljikovodici kako bi ostao krajnji proizvod - metan. Osim ugljikovodika, sastav prirodnog plina sadrži štetne primjese ugljikovog dioksida, sumporovodika, merkaptana i elementarne žive (**Tablica 1**.). Takav se plin prije puštanja u promet prema potrošačima treba „očistiti“ od tekuće faze i štetnih primjesa (MATIŠA, 1986.), a iste se trebaju zbrinuti bez štetnog utjecaja na okoliš.

Tablica 1. *Kemijski sastav proizvodnog fluida plinsko-bušotinskog sustava Molve (Izvor: Preuzeto i prilagođeno prema HEMETEK POTROŠKO i sur., 2019.)*

metan (%)	69,22
etan (%)	3,26
propan (%)	1,02
i-butan (%)	0,20
i-pentan (%)	0,09
n-pentan (%)	0,06
heksan + (%)	0,53
dušik (%)	1,64
ugljični dioksid (%)	23,75
sumporovodik (mg/m^3)	170
živa (mg/m^3)	**1,50**
merkaptani (mg/m^3)	10

2.1.3. Izdvajanje žive iz prirodnog plina

Plinske bušotine su od centralnih plinskih stanica udaljene 500 do 4000 metara. Iz plinskih bušotina izlazi prirodni plin pod visokim tlakom i temperaturom te se cjevovodom položenim pod zemljom, mješavina plina, kondenzata i vode otprema do postrojenja CPS. Unutar CPS-a kreće proces obrade prirodnog plina (MATIŠA, 1986.). Postupci obrade sastoje se od:

- uklanjanja kiselih plinova (CO_2, H_2S i COS) i žive,
- pretvorbe sumporovodika u elementarni sumpor,
- uklanjanja vlage (H_2O) i
- odvajanja viših ugljikovodika s dva i više atoma ugljika (C_{2+}) postupkom degazolinaže.

U početku eksploatacije plina, na postrojenjima CPS Molve 1 i 2 do 1992. godine, štetne primjese u plinu se nisu izdvajale, a živa je u znatnim koncentracijama također ispuštana u okoliš (ZGORELEC i sur., 2009.). Procjenjuje se da je u periodu 1990./91. godine, uz godišnju proizvodnju od $1{,}500 \times 10^6$ m^3 plina, u atmosferu ispušteno 0,089 kg/dan žive (ANONIMUS, 2008.). Zbog sve strožih i zahtjevnijih naših i europskih standarda, bilo je potrebno prilagoditi tehnologiju kako bi se nove bušotine mogle priključiti u sustav. Stoga, kako bi se spriječilo otpuštanje žive u atmosferu, ugrađen je 1993. godine adsorber žive. Riječ je o posebnim filterima, ispunjenim aktivnim ugljenom impregniranim sa sumporom (oko 15 %) (ZGORELEC i sur., 2012.).

Elementarna živa iz plina kemisorpcijom reagira sa sumporom stvarajući stabilan i netopiv živin sulfid (**Kemijska jednadžba 1**.) koji se iz filtracijskog uređaja povremeno odvaja, zajedno s adsorbensom. Ovaj se proces odvija na CPS-u 2, a osobito na CPS-u 3 (ŠIMUNIĆ, 2005.).

$$\underset{5\ \mu g\ m^{-3}}{Hg^{\circ}} \xrightarrow{\text{aktivni ugljen impregniran sa S}} \underset{< 0{,}01\ \mu g\ m^{-3}}{HgS + Hg^{\circ}\ (\text{ostatak})}$$

***Jednadžba 1**. Živa (Hg°) reagira sa sumporom (S) stvarajući živin sulfid (HgS)*

2.1.4. Područje istraživanja

Istraživano područje je smješteno unutar plinsko - bušotinskog sustava Podravina, u blizini postrojenja za prikupljanje i pročišćavanje prirodnog plina, polje Molve u Koprivničko - križevačkoj županiji (**Slika 2**.). Gujavice i uzorci tla prikupljani su na četiri lokacije: Molve 9, Molve 10, Molve 11 i Molve 12 (**Slika 3**.; **Tablica 2**.), 20 puta gujavice i 41 puta tlo u razdoblju od 1990. do 2020. godine.

Područje istraživanja nalazi se na povišenoj, drugoj aluvijalnoj terasi rijeke Drave i većinom je ravno s blagim padom prema sjeveroistoku. Na krajnjem sjeveroistočnom dijelu nalazi se najniža točka od 117,2 mnv. Unutar područja nalazi se veći broj manjih uzvisina, koje predstavljaju pješčane dine nastale u pleistocenu. Najviša točka (121,9 mnv) smještena je sjeveroistočno od postrojenja CPS. U blizini se nalazi i selo Molve (KISIĆ i sur., 2021.).



***Slika 2**. Područje istraživanja unutar plinsko - bušotinskog sustava Podravina, u Koprivničko - križevačkoj županiji (Izvor: PREVENDAR CRNIĆ i sur., 2019.)*



***Slika 3**. Lokacije istraživanja: Molve 9, Molve 10, Molve 11 i Molve 12 u okolišu CPS Molve (Izvor: ZGORELEC i sur., 2009.)*

***Tablica 2.** Prostorne koordinate svih ispitivanih lokacija u okolišu CPS Molve (Izvor: KISIĆ i sur., 2021.)*

Lokacija	Zemljopisna širina i dužina GPSmap 60C, Garmin, 2006. g.		Gauss-Kruger-ove koordinate (zone 5 for whole Croatia) software ILWIS Academic 3.2		Nadmorska visina / m
	širina	dužina	Y	X	
CPS Molve	N 46°6,539'	E 17°0,183'	6422941,92	5107653,26	121
Molve 9	N 46°6,643'	E 17°0,627'	6423516,29	5107838,73	120
Molve 10	N 46°6,085'	E 17°0,134'	6422868,24	5106813,17	118
Molve 11	N 46°6,541'	E 16°59,496'	6499350,73	5107173,84	117
Molve 12	N 46°6,047'	E 17°1,142'	6424166,08	5106726,63	120

2.1.5. Litološka građa

Litološka građa istraživanog područja je dosta heterogena. Razlikuje se istočni dio, u kojemu prevladavaju pretaloženi, teksturno teži materijali - gline. Na krajnjem jugozapadnom dijelu nalazi se les, i to njegova siltozna varijanta. Na pojasu između te dvije cjeline gornji sloj građen je od siltoznog lesa, koji je položen na aluvijalni pijesak i gline (KISIĆ i sur., 2021.).

Plinske bušotine Molve 9 (**Slika 4**.) i Molve 12 karakterizirane su glejnim, amfiglejnim i vertičnim tlom (**Slika 5**.). Ovaj tip tla rasprostranjen je na cijelom sjeverozapadnom dijelu, odnosno na najnižim dijelovima istraživanog područja. Na površini tla uočljivi su znakovi vertičnosti - teren s izraženim mikroreljefom - manjim uzvišicama (tzv. gilgaj reljef), odnosno u sušnom razdoblju s velikim pukotinama u tlu. Režim hidromorfizma je tipičan amfiglejni, prouzročen pojavom nepropusnog horizonta u gornjem sloju profila, na kojemu stagnira gornja poplavna ili oborinska voda i u donjem dijelu profila, na kojemu se zadržava donja - podzemna voda (KISIĆ i sur., 2021.).

Na lokaciji Molve 10 nalazimo semiglejno i pseudoglejno tlo koje se prostire na povišenijim pozicijama starije dravske terase na jugozapadnom dijelu istraživanog područja. Stratigrafija profila je: A - Eg - Bg, a režim hidromorfizma semiglej - pseudoglejni. Tla se pretežito koriste kao oranične površine ili livade (KISIĆ i sur., 2021.).

Lokacija uz plinsku bušotinu Molve 11 (**Slika 6**.) je glejnog, hipoglejnog i mineralnog tla (**Slika 7**.) koje je rasprostranjeno na nižim topografskim položajima najmlađe, recentne dravske terase, odnosno njezinim rubnim dijelovima. Područje se uglavnom koristi kao nizinska livada dosta dobrog botaničkog sastava. Različitim zahvatima regulacije vodnog režima, izgradnjom cestovne mreže i ugradnjom cjevovoda za dopremu i otpremu plina i kondenzata aktualni vodni režim znatno je izmijenjen u odnosu na prvotno stanje. Aktualni režim hidromorfizma je hipoglejni, s podzemnom vodom čija se dubina u najvećem dijelu godine, pogotovo u vlažnom, nalazi do 1 m dubine. Ova tla su prirodna staništa jako močvarnih, redovito plavljenih livada (KISIĆ i sur., 2021.).



***Slika 4**. Lokacija uz plinsku bušotinu Molve 9 (Autor: Željka Zgorelec)*



***Slika 5**. Tip tla: glejno, amfiglejno, vertično tlo (Autor: Željka Zgorelec)*



***Slika 6**. Lokacija uz plinsku bušotinu Molve 11 (Autor: Željka Zgorelec)*



***Slika 7**. Tip tla: glejno, hipoglejno, mineralno tlo (Autor: Željka Zgorelec)*

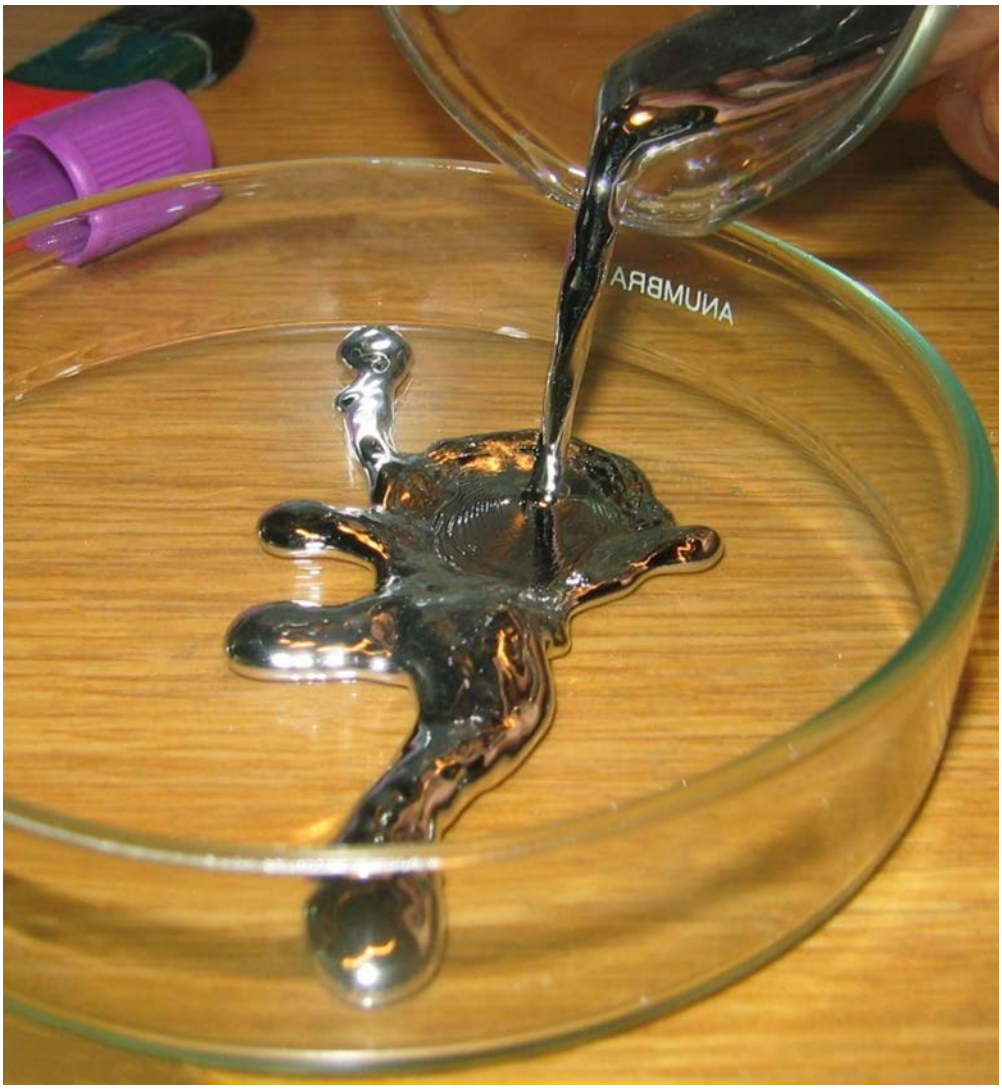
2.1.6. Utjecaj čovjeka na područje istraživanja

Antropogeni utjecaj na tvorbu i osobine tala ovog područja je dugotrajan, a po vrsti, smjeru i intenzitetu utjecaja dosta raznovrstan. Osim promjene namjene načina korištenja, čovjek je utjecao i na hidrološki režim cijelog područja istraživanja. Zahvati ispravljanja (rektifikacije) i produbljenja korita vodotoka Komarnica i Čivičevac su prouzročili prekid izlijeva vode i poplave, ali i sniženje razine podzemne vode. Slični su efekti postignuti iskopom kolektorske kanalske mreže, koja presijeca cijelo područje istraživanja. To se odnosi i na cjelokupni sustav ukopanih cjevovoda za dopremu prirodnog plina do CPS-a, kao i za otpremu plina i kondenzata. Svi su ti utjecaji išli uglavnom u smjeru isušivanja terena, to jest eliminacije poplava i sniženja razine podzemne vode. Veći dio površina obuhvaćenih ovim istraživanjem se koristi kao košena livada, a manji dio kao oranice i to uglavnom na zapadnom i južnom, povišenom dijelu (KISIĆ i sur., 2021.).

2.2. Živa

2.2.1. Opće karakteristike

Živa (Hg, lat: *hydrargyrum*) je kemijski element 12. skupine periodnog sustava elemenata. Pripada teškim metalima, kemijskim elementima čija je relativna gustoća veća od 5 g/cm^3. U svom elementarnom obliku živa je sjajna, srebrnobijele boje (**Slika 8**.) te je jedini metal koji je pri sobnoj temperaturi tekuć i hlapljiv. Loše provodi toplinu i električnu struju, ne reagira s lužinama i većinom kiselina, a u dodiru s drugim metalima ih otapa i tvori amalgame odnosno legure. Zbog svog izgleda poznata je još i kao tekuće srebro.



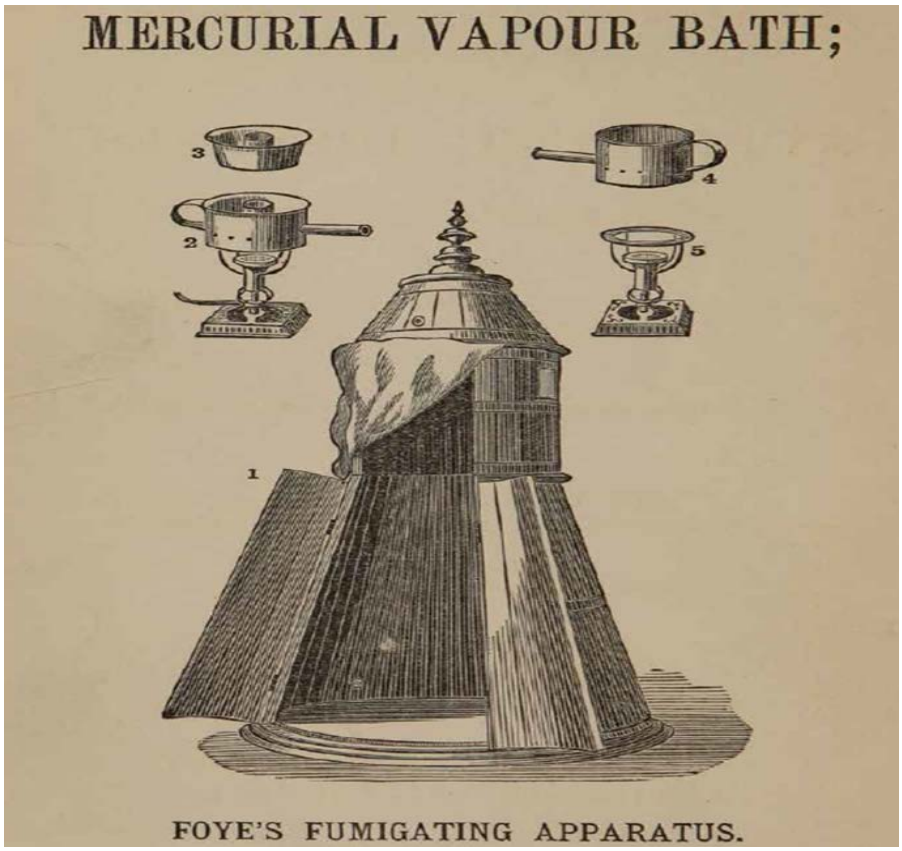
***Slika 8**. Živa (Hg°) (Izvor: https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%BDiva)*

2.2.2. Povijest i upotreba

Zbog svojih kemijskih i fizikalnih svojstava kojima se razlikuje od ostalih metala, živa i njezini spojevi primjenjuju se od davnine u praksi i znanosti za različite svrhe. Intrigantna zbog svoje srebrne boje i tekućeg stanja na sobnoj temperaturi, elementarna živa bila je poznata starim Grcima, Rimljanima, Kinezima i Hindusima. Najraniji poznati pisani zapis o živi potječe iz davnog 4. stoljeća prije Krista, a napisao ga je poznati grčki filozof, Aristotel. U to vrijeme, živa se je koristila u ceremonijama i za liječenje kožnih oboljenja. Utemeljitelj suvremene toksikologije Paracelsus je u 16. stoljeću napisao klinički opis sifilisa, u kojem je tvrdio da se bolest može uspješno liječiti uzimanjem niskih doza živinih spojeva. Stoga se je prije otkrića antibiotika živa koristila kao lijek protiv sifilisa te je poznato kako su brojne poznate osobe poput Beethovena, Mozarta i Schuberta (FRANZEN, 2008.) bile liječene živom. Jedan od načina administracije žive bio je i pomoću posebnog uređaja (**Slika 9**.), kojim se proizvodila velika količina živine pare. Liječnici su smatrali kako je dovoljno 5 do 10 minuta unutar uređaja kako bi se postigli uspješni rezultati. Uspješnost liječenja su zamijenili sa simptomima trovanja, jer su mislili da su simptomi posljedica izlaska virusa iz zaraženog pacijenta (SWIDERSKI, 2008.). Mnogi smatraju da je upravo liječenje živom i posljedično otrovanje glavni uzrok Mozartove smrti. Osim toga, živa se koristila i kao purgativ (kalomel - Hg_2Cl_2), dezinficijens ($HgCl_2$), kao sredstvo protiv začeća (PAVLOVIĆ i SIKETIĆ, 2011.), za izradu krema za izbjeljivanje kože, kao sastojak dječjih pudera i paste za zube, kao antiseptik te kao antihelmintik (KRŽELJ i sur., 2011.). Spojevi žive su služili i kao insekticidi i herbicidi. Tako su primjerice, u Hrvatskoj najčešće upotrebljavani fenil živin acetat i metoksietil živin acetat za tretiranje sjemena žitarica, kukuruza, lana, šećerne repe, graška, graha i soje protiv parazitarnih gljivica, snijeti, fuzarioze i antrakoze (SREBOČAN V. i E. SREBOČAN, 2009.).

Danas se njezina uporaba razlikuje diljem svijeta, a u Europi je sve više ograničena i strogo kontrolirana zbog spoznaja o njezinoj toksičnosti i štetnosti za ljudsko zdravlje (GUDELJ, 2020.). Do nedavno je korištena za proizvodnju toplomjera i drugih mjernih uređaja, no 2007. godine Europska unija je potpuno zabranila proizvodnju toplomjera i barometara koji sadrže živu (Uredba 1907/2006), a 2017. godine je izdala Uredbu 2017/852, kojom je dodatno ograničila upotrebu žive, njezin uvoz i skladištenje.

Još uvijek se upotrebljava u stomatologiji za izradu amalgamskih plombi, u rudarstvu za odvajanje zlata iz ruda, u gumarskoj industriji te za izradu fluorescentnih žarulja, baterija, boja i električnih naprava (KRŽELJ i sur., 2011.).



***Slika 9**. Foyeov uređaj za proizvodnju živine pare (Izvor: SWIDERSKI, 2008.)*

2.2.3. Živa u okolišu

Široko je rasprostranjena u okolišu i može se pronaći u tlu, vodi, atmosferi i biosferi. Normalno je prisutna u Zemljinoj kori u prosječnom udjelu od 0,5 ppm-a što ju čini 65. kemijskim elementom po zastupljenosti u Zemljinoj kori. U tlu se najčešće pojavljuje kao elementarna živa, dispergirana u obliku sitnih kapljica u kamenu i stijenama. Male količine žive redovito se pronalaze u sastavu granita (0,25 ppm), bazalta (0,11 ppm) i pijeska (0,03 ppm). Najveće koncentracije žive se nalaze u obliku spojeva s drugim elementima. Nalazi se u sastavu minerala cinabarit (HgS) i u rudi livingstonit ($Hg[Sb_4S_7]$) (GUDELJ, 2020.). Najvažnija nalazišta cinabarita su u Južnoj Španjolskoj u gradu Almadenu i nama bližoj Sloveniji, u Idriji. Danas su ta nalazišta žive upisana u UNESCO-v popis mjesta svjetske baštine u Europi pod nazivom „Baština žive“.

Prema procjenama u oceanima je uskladišteno do 350 000 tona žive, oko 60 puta više od ukupne količine pohranjene u atmosferi. Smatra se da su ljudi svojim emisijama odgovorni za dvije trećine toga iznosa (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2018.).

2.2.4. Glavni izvori žive

Živa iz tla dospijeva u atmosferu putem prirodnih i antropogenih izvora. Prirodni izvori ispuštanja žive su erupcije vulkana, oslobađanje iz stijena koje sadrže živu, erozije tla i bakterijska razgradnja organskih živinih spojeva. Ispuštena prirodnim izvorima ne predstavlja značajan rizik jer se ispuštaju niske količine u usporedbi s antropogenim izvorima (SELIN, 2009.).

Prema LINDBERG i sur. (1987.), godišnje prirodne emisije žive procjenjuju se na između 2700 i 6000 tona, od kojih neke potječu od prethodnih antropogenih aktivnosti. Problemi nastaju kada čovjek svojim djelovanjem ispušta znatne količine žive u okoliš zbog čega je u nekim krajevima onečišćivač - nalazi se u količinama koje su još uvijek ispod najveće moguće dopuštene granice ili zagađivač - nalazi se u okolišu u koncentracijama većim od dopuštenih (PAVLOVIĆ i SIKETIĆ, 2011.).

Glavni antropogeni uzroci nakupljanja žive u prirodi su izgaranje fosilnih goriva, rudarenje i dobivanje žive iz živine rude, otpad iz nuklearnih reaktora, industrije koje koriste živu u tehnološkim procesima, odlaganje baterija i fluorescentnih lampi, medicinski otpad, prerađivanje nafte, spaljivanje otpada i termoelektrane. Ispuštanje žive je obično direktno u obliku izlijevanja otpadnih voda, ispuštanja plinova ili odlaganja krutog otpada koji sadrži živu (KRŽELJ i sur., 2011.).

Tek je u posljednjih 60 godina shvaćeno globalno značenje i razmjer onečišćenja živom koju izazivaju ljudi. Pretpostavlja se da je u posljednjih 500 godina ljudska aktivnost rezultirala oslobađanjem između 1 - 3 milijuna tona žive u okoliš (STREETS i sur., 2017.).

2.2.5. Biogeokemijsko kruženje

Nakon otpuštanja žive u atmosferu započinje njeno biogeokemijsko kruženje koje uključuje transport atmosferom i depoziciju u tlo i vodu. Zatim se ugrađuje u žive organizme u obliku organske žive, te se ponovno s vremenom deponira u duboke sedimente, ponajviše one u oceanu. Taj proces je iznimno spor. Smatra se da je biogeokemijski ciklus, odnosno kruženje žive između okoliša i živih bića dug oko 3000 godina (SELIN, 2009.). Ljudi su narušili ciklus žive s industrijskim aktivnostima koje unose živu iz dugotrajnog sedimentacijskog skladištenja u atmosferu. Zbog prošlih i sadašnjih ljudskih aktivnosti, povećana količina žive cirkulira i nastavit će cirkulirati stoljećima i tisućljećima između atmosfere, oceana i tla, pri čemu može utjecati na okoliš i zdravlje ljudi i životinja.

2.2.6. Dnevna izloženost

Prema podatcima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 1991.), čovjek je najčešće izložen živi koja potječe iz amalgamskih plombi, zatim prilikom konzumiranja kontaminirane ribe i u slučaju profesionalne izloženosti (**Tablica 3**.).

Tablica 3. Procijenjeni prosječni dnevni unos žive (µg/dan) u odraslih ljudi (brojke u zagradama predstavljaju procijenjenu količinu zadržanu u tijelu odrasle osobe) (Izvor: Preuzeto i prilagođeno prema WHO, 1991.)

Izvori izloženosti	Živina para	Anorganski živini spojevi	Metil-živa
Zrak	0,030 (0,024)	0,002 (0,001)	0,008 (0,0064)
Hrana			
- Riba	∅ *	0,600 (0,042)	2,4 (2,3)
- Ostala hrana	∅	3,6 (0,25)	∅
Voda za piće	∅	0,050 (0,0035)	∅
Amalgamska plomba	3,8 - 21 (3 - 17)	∅	∅
Ukupno	**3,9 - 21 (3 - 17)**	**4,3 (0,3)**	**2,41 (2,31)**

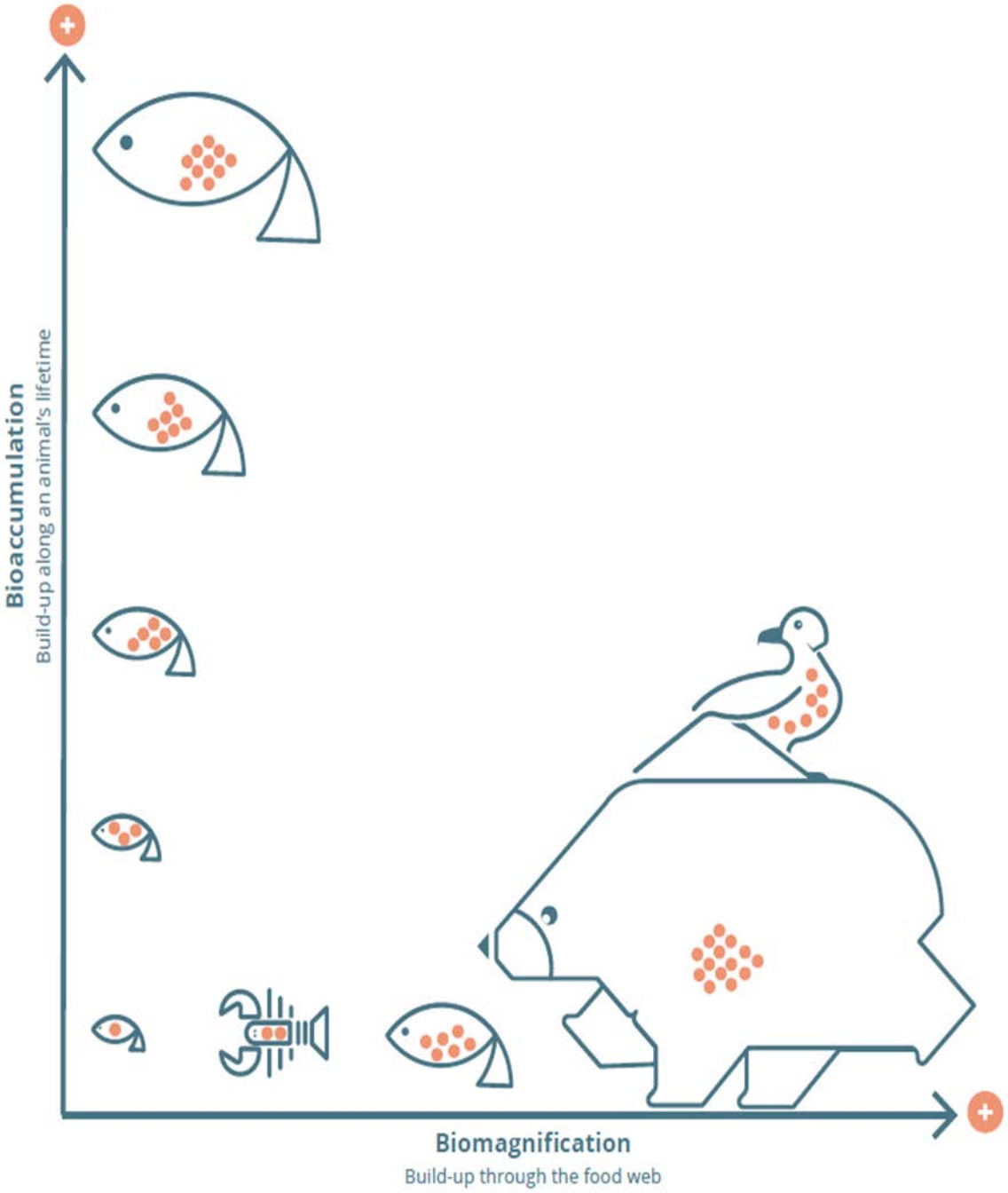
* ∅ označava vrijednosti koje su zanemarive

Amalgamska plomba postavlja se više od 150 godina i unatoč dugogodišnjem korištenju, u novije vrijeme postavljaju se pitanja o toksičnosti žive u materijalu i njezinom utjecaju na ljudsko zdravlje. Dentalni amalgam sadrži visoki postotak elementarne žive (oko 50 %), koja se prilikom žvakanja i pranja zubi pretvara u živinu paru te se inhalacijom unosi u organizam. Ipak, podaci brojnih istraživanja navode kako ugrađeni dentalni amalgam ne predstavlja značajan rizik za ljudsko zdravlje. Najveći je rizik prilikom postavljanja i skidanja amalgama, pri čemu je stomatolog izloženiji živi nego pacijent (RATHORE i sur., 2012.). Kao mjeru opreza, Europska unija je uredbom 2017/852 ograničila primjenu žive u stomatologiji te je zabranila korištenje dentalnih amalgama kod trudnica, dojilja ili djece mlađe od 15 godina. Kako bi se dodatno smanjila izloženost prilikom postavljanja, zabranjeno je korištenje žive u prahu i danas se koristi samo u kapsuliranom obliku.

Osim elementarnoj, čovjek je izložen i organskoj živi. Najopasnija je metil-živa koja se najviše unosi tijekom konzumacije morskih plodova. Mikroorganizmi u morskim sedimentima pretvaraju anorgansku živu u metil-živu, a ona se procesima bioakumulacije i biomagnifikacije (**Slika 10**.) nakuplja u sve većim koncentracijama u ribama. Bioakumulacija se može definirati kao proces nakupljanja različitih toksičnih tvari u živom organizmu, koje potječu iz okoliša, a do kojeg dolazi kada organizam gomila više toksičnih tvari nego što ih gubi te se tvari zadržavaju u organizmu. Biomagnifikacijom se toksične tvari prenose kroz hranidbeni lanac i akumuliraju u većim koncentracijama u organizmima koji se nalaze na vrhu lanca (ZENKER i sur., 2014.). Zbog toga se najviše žive pronalazi u većim i starijim jedinkama koje pripadaju grabežljivim vrstama kao što su morski pas, tuna, skuša i iglun. Prema istraživanju BILANDŽIĆ i sur. (2017.), koje je objedinjavalo više predatorskih grabežljivih vrsta ribe, najveće koncentracije žive pronađene su u tuni (srednja vrijednost iznosila je 141,3 µg/kg žive, vlažne težine).

Dozvoljene koncentracije teških metala u hrani utvrđene su Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 154/08). U svrhu zaštite zdravlja potrošača, najveće dopuštene količine žive u mišićnom mesu ribe su 500 (µg/kg mokre težine), s iznimkom kod nekih vrsta kao što su tune, morski psi, sabljarke i slično gdje je najveća dopuštena količina 1000 (µg/kg mokre težine). Proizvodi koji promašuju navedene vrijednosti se ne smiju stavljati na tržište.

Još uvijek se ne zna točno koliki je podnošljivi dnevni unos (TDI - *Tolerable daily intake*) žive koju čovjek dnevno može unositi, a da pri tome nema štetnih posljedica za dugoročno zdravlje (obično cijeli životni vijek). Svakih nekoliko godina Svjetska zdravstvena organizacija (WHO - *World Health Organization*) donosi nove procijene koje se temelje na aktualnim saznanjima. Trenutno se smatra da je podnošljivi dnevni unos ukupne žive 2 µg/kg tjelesne težine, a dugotrajno inhaliranje 0.2 µg/m^3 živinih para se smatra neštetljivim (WHO, 2003.).



Slika 10. *Bioakumulacija žive u vrstama i biomagnifikacija u hranidbenom lancu (Izvor: EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2018.)*

2.2.7. Toksičnost žive

Živa se u okolišu pojavljuje u nekoliko kemijskih oblika, a osnovna podjela je na anorgansku, organsku i elementarnu živu. Anorganska živa uključuje živine soli ili anorganske spojeve, a organska živa obuhvaća spojeve u kojima je živa povezana s ugljikovim atomima (najčešće s metilnom, etilnom i fenilnom skupinom).

Svi oblici žive i živinih spojeva su potencijalno toksični i štetni za ljudsko zdravlje, a toksičnost najviše ovisi o kemijskom obliku žive (njezinim fizikalno - kemijskim osobinama), dozi kojoj je organizam izložen i mjestu ulaska u organizam (GUPTA, 2007.).

U elementarnom stanju živa je otrovna u obliku pare ili u obliku veoma sitnih kapljica (PAVLOVIĆ i SIKETIĆ, 2011.), te zbog izrazito brze i učinkovite resorpcije kroz sluznicu dišnog sustava predstavlja veliku opasnost u slučaju inhalacije. Između 70 i 80 % inhaliranih živinih para se resorbira iz pluća u krv (CLARKSON i MAGOS 2006.). Unutar eritrocita i tkiva elementarna živa oksidira u Hg^{2+} oblik te se prvenstveno akumulira u mozgu, jer lako prolazi kroz krvno - moždanu barijeru te djeluje izrazito neurotoksično. Oralna ingestija elementarne žive ne uzrokuje toksičnost zbog slabe resorpcije (< 0,01 %) kroz sluznicu probavnog sustava (WHO, 1991.).

Spojevi koji sadrže živu u oksidacijskom stanju Hg^{+} manje su toksični od spojeva žive u oksidacijskom stanju Hg^{2+} zbog slabije topivosti u vodi (PAVLOVIĆ i SIKETIĆ, 2011.). Oko 7 - 15 % anorganskih živinih spojeva se resorbira kroz sluznicu probavnog sustava, a nakon apsorpcije se najviše koncentracije anorganske žive pronalaze u bubregu (PARK i ZHENG, 2012.). Najveći problem prilikom ingestije anorganskih živinih spojeva je njihovo korozivno djelovanje na sluznicu probavnog sustava i nefrotoksičnost koja se očituje akutnom tubularnom nekrozom (KRŽELJ i sur., 2011.).

Anorganski spojevi žive su manje toksični od organskih spojeva jer se slabije apsorbiraju iz sluznice probavnog sustava zbog ioniziranog oblika (GALIĆ i sur., 1997.). Zbog toga, najveću ekotoksikološku opasnost ima organski oblik žive, posebno metil-živa. Metil-živa se učinkovito apsorbira kroz sluznicu probavnog sustava (95 - 100 %) te se zatim bioakumulira u različitim tkivima i organima poput: živčanog i mišićnog tkiva, bubrega, jetre, pluća, štitnjače, nadbubrežne žlijezde, slezene, gušterače i limfnih čvorova (GUPTA, 2007.). Metil-živa može proći kroz posteljicu te se u višim koncentracijama nakuplja u mozgu fetusa uzrokujući nekrozu neurona i glija stanica. Posljedice su neurodegenerativne bolesti, sljepoća i gluhoća. Relativno blagi simptomi kod majke ukazuju na povećanu osjetljivost fetusa na

izlaganje metil-živi (BROUSSARD i sur., 2002.). U **Tablici 4.** navedeni su oblici žive i njihovi putevi apsorpcije, distribucije i izlučivanja te njezin metabolizam i uzrok toksičnosti (SEDAK i sur., 2016.).

Tablica 4. *Oblici žive i njihovi putevi apsorpcije, distribucije, izlučivanja te njezin utjecaj na metabolizam i uzrok toksičnosti (Preuzeto od SEDAK i sur., 2016.).*

	Metil-živa	Elementarna živa	Anorganska živa
Izvor	Riba, perad, pesticidi	Zubni amalgami, fosilna goriva, lateks boje, termometri	Demetiliranje metil - žive pomoću crijevne mikroflore; biološka oksidacija elementarne žive
Apsorpcija	95 - 100 % u probavnom sustavu	75 - 85 % apsorbiranjem para	7 - 15 % gutanjem; 2 - 3 % apsorpcijom putem kože kod životinja
Distribucija	Distribucija po cijelom tijelu; lako prolazi krvno-moždanu i placentalnu barijeru; nakuplja se u mozgu i bubrezima	Distribucija po cijelom tijelu; lako prolazi krvno - moždanu i placentalnu barijeru; nakuplja se u mozgu i bubrezima	Ne prolazi krvno - moždanu i placentalnu barijeru; pronađena u mozgu novorođenčeta, nakuplja se u bubrezima
Metabolizam	Kompleks cisteina potreban za unutarstaničnu apsorpciju; polako se demetilira u anorgansku živu u mozgu pomoću makrofaga	Oksidira unutar stanice u anorgansku živu pomoću katalaze i vodikovog peroksida	Metiliranje pomoću crijevne mikroflore; veže se i prouzroči biosintezu metalotioneina
Izlučivanje	90 % žuči i fecesom; 10 % urinom	Urin, feces, znoj i slina	Urin, žuč, feces, znoj i slina
Uzrok toksičnosti	Demetiliranje u anorgansku (dvovalentnu) živu; vezanje na tiolne skupine u enzimima i strukturnim proteinima	Oksidacija u anorgansku (dvovalentnu) živu	Vezanje na tiolne skupine u enzimima i strukturnim proteinima

Mehanizam toksičnog djelovanja je sličan kod organskog i anorganskog oblika žive. Živa se u najvećoj koncentraciji akumulira u bubrezima i mozgu te pokazuje izuzetan afinitet prema sulfhidrilnim grupama (-SH). Posljedica vezanja žive na -SH skupine je inaktivacija brojnih enzima, strukturalnih proteina, transportnih proteina te promjena u permeabilnosti stanične membrane. Osim toga, živa može uzrokovati pojačano stvaranje slobodnih radikala (oksidativni stres), poremećaj funkcije mitohondrija, depleciju glutationa, povećanu propusnost krvno - moždane barijere i poremećaje u sintezi proteina, replikaciji DNA te aktivnosti DNA polimeraze. Također, može poremetiti i homeostazu kalcija, sinaptički prijenos i imunološki odgovor (GUPTA, 2007.). Stoga, živa ima sposobnost narušiti funkciju bilo kojeg organa ili bilo koje substanične strukture.

2.2.8. Slučajevi otrovanja

Tijekom povijesti zabilježeni su brojni štetni učinci prekomjernog izlaganja živom. U 19. stoljeću, radnici su u proizvodnji filcanih šešira koristili živin nitrat kako bi ukrutili dlake te su obično bili smješteni u malim i zatvorenim prostorijama, zbog čega su inhalirali velike količine živinih para. Posljedično tomu, radnici su pokazivali neurološke simptome pa je otrovanje dobilo ime *Mad Hatter disease* ili bolest „ludog šeširdžije“. Oboljeli radnik postaje nervozan, sramežljiv i plašljiv, izbjegava ljude i sklon je naglim promjenama raspoloženja. Osim toga, simptomi su obično bili popraćeni malaksalošću, drhtavicom, ataksijom i oštećenjem intelektualnih sposobnosti (O'CARROL i sur., 1995.). Ovaj sindrom se spominje i u poznatom djelu - Alisa u zemlji čudesa, autora Lewisa Carolla, u obliku izmišljenog lika Šeširdžije. Njegovo ludo ponašanje klasičan je primjer otrovanja i predstavlja utjelovljenje svih onih koji su u svom poslu koristili živu i njome se trovali.

Tragični slučajevi otrovanja metil-živom zabilježeni su 1956. godine u gradu Minamata, jugozapadnoj regiji japanskog otoka Kyushu. Kontaminacija živom nastala je zbog ispuštanja otpadnih voda elektrokemijske industrije (*Chisso Corporation*) kontaminiranih živom u zaljev. Metil-živa se postepeno akumulirala u ribama i morskim plodovima, a mještani su iste jeli i kronično se trovali. Simptomi su bili različiti, ovisno o količini unesene žive. Teški slučajevi otrovanja bili su karakterizirani Hunter - Russellovim sindromom koji uključuje paresteziju, ataksiju i oštećenje govora i vida. Mnogi su postali invalidi, a i smrtnost nije bila neznatna (HACHIYA, 2006.). Do ožujka 2001., službeno je potvrđeno 2,265 žrtava, od kojih je 1,784 umrlo.

U Hrvatskoj je najozbiljnije ispuštanje žive zabilježeno nakon Drugog svjetskog rata, za vrijeme rada tvornice plastičnih masa i kemijskih proizvoda - Jugovinil od 1950. do 1990. godine. Živa je korištena kao katoda prilikom proizvodnje natrijeve lužine i klora te je putem otpadnih voda dospijevala u more ispred tvornice. Procjenjuje se da je u more ispušteno između 22 - 56 tona žive. Olakotna okolnost je činjenica da je u more ispuštena elementarna živa, a ne metil-živa kao u Japanu. Naknadna istraživanja su utvrdila da je na području Kaštelskog zaljeva povećana koncentracija žive u sedimentu. Prosječna koncentracija žive u sedimentu Jadranskog mora iznosi 0,1 mg/kg, a u Kaštelskom zaljevu se kreće između 0,1 - 10 mg/kg (MIKAC i sur., 2006.). Posljedice ispuštanja žive bile su vidljive i u koncentracijama žive u ribama, ulovljenih na području Srednjeg Jadrana.

Naime, ČULIN i ZVONARIĆ (1995.) su otkrili da ribe u blizini Kaštelskog zaljeva sadrže najveći maseni udio ukupne žive i metil-žive. Kao riblja vrsta arbun je sadržavao najveće koncentracije i to dvostruko veće od dopuštenih vrijednosti (0,40 mg/kg), određenih prema tadašnjem Pravilniku o količinama pesticida, toksina, mikotoksina, metala i histamina i sličnih tvari koje se mogu nalaziti u namirnicama (NN 46/94).

2.2.9. Klinička slika otrovanja kod ljudi

Otrovanje živom se naziva merkurijalizam. Osobitosti otrovanja živom su različite ovisno o tome da li je trovanje izazvano elementarnom, anorganskom ili organskom živom, o količini unesene žive te o tome da li je izlaganje otrovu akutno ili kronično (KRŽELJ i sur., 2011.).

Akutno otrovanje nastupa najčešće inhalacijom živinih para, a kao glavni simptomi se navode: kašalj, dispneja, bol u prsima, tremor, povišena temperatura, emocionalne promjene (promjene u raspoloženju, iritabilnost, nervoza), nesanica, glavobolja, poremećaji perifernih refleksa, poremećaji vida, polineuropatija i kožne promjene poput eritema. U slučaju teške intoksikacije plućni simptomi mogu progredirati u nekrotizirajući bronhiolitis, intersticijsku pneumoniju, plućni edem i smrt zbog respiratornog kolapsa (KRŽELJ i sur., 2011.).

Oralna ingestija živinih soli ima relativno veće akutne zdravstvene učinke od ingestije elementarne žive. Približno 1 do 4 g živinog klorida ($HgCl_2$), unesenog oralno, se smatra smrtonosnom dozom za odrasle osobe (VON BURG, 1995). Zbog korozivnog djelovanja živinih soli na probavni sustav, simptomi se prije svega očituju kao: gingivostomatitis, pojačano slinjenje, parageuzija (metalni okus u ustima), bol u abdomenu, povraćanje i krvava dijareja. Kod kroničnog unošenja manjih količina živinih soli dolazi do oštećenja bubrega. Klinički simptomi su poliurija i proteinurija, koji u težem slučaju mogu napredovati u nefrotski sindrom s hematurijom i anurijom (CLARKSON i MAGOS 2006.).

Kronična intoksikacija živom najčešće nastaje kao posljedica dugotrajnog unosa manjih količina žive i to najčešće u obliku metil-žive. Simptomi kroničnog otrovanja metil-živom uključuju parestezijU, perifernu neuropatiju, cerebelarnu ataksiju, akatiziju, spastičnost, gubitak pamćenja, demenciju, dizartriju, oslabljen sluh, miris i okus, tremor, depresiju i suženje vidnog polja (PATRICK, 2002.). Prenatalna izloženost metil-živi je povezana s neurorazvojnim poremećajima i kognitivnim deficitima kod djece (BERNHOFT, 2012.).

2.2.10. Klinička slika otrovanja kod domaćih životinja

Klinička slika kod životinja, kao i kod ljudi, najviše ovisi o kemijskoj prirodi spoja, o mjestu ulaska spoja u organizam, te o dozi i duljini izloženosti životinje tom metalu.

Akutno otrovana goveda (arilnim živinim spojevima) gube apetit, ukočeno hodaju, teško dišu, suze, tjelesna temperatura im poraste, a mliječnost padne. Na koži se razviju egzem i oteklina, dlaka im difuzno opada, a često se pojavljuje i svrbež. Uz to, pojačano sline, imaju proljev i krvavi izmet, a na blijedim sluznicama se, u vrlo teškim slučajevima, pojavljuju petehijalna krvarenja. Ako se životinje ne liječe, redovito uginu za nekoliko dana (SREBOČAN V. i E. SREBOČAN, 2009.).

Svinje (n = 12) su u istraživanju DAVIES i sur., (1976.) oralno dobivale različite doze metil-živinog hidroksida (0,43; 0,64; 0,86; 1,29 mg žive/kg tjelesne težine), a simptomi su u prosjeku bili vidljivi sedamnaestog dana. Subakutno otrovanje metil-živom kod svinja uzrokuje prvenstveno simptome oštećenja središnjeg živčanog sustava: ataksija, pareza, sljepoća, konvulzivni grčevi i dismetrija (nejednaka snaga kontrakcije) mišićja.

Konji koji su u pokusu kronično trovani fenil živinim acetatom (0,4 mg/kg Hg u hrani), prve znakove trovanja pokazuju tek nakon 4 mjeseca. Njihovi submandibularni limfni čvorovi postaju bolni, vidljive sluznice su blijede, a njihova žvačna muskulatura vidljivo atrofira. Zbog toga životinja teško otvara usta i slabije jede i pije zbog čega postaje slaba i dehidrirana. Na kraju pokusa (6 mjeseci) životinja otupavi, slabo se kreće te je izrazito kahektična, s krvavim iscjedtkom iz nosa, otečena lica i izvaljena jezika (SREBOČAN V. i E. SREBOČAN, 2009.).

2.2.11. Dijagnostika i liječenje

Dijagnoza otrovanja živom postavlja se na temelju anamneze, kliničke slike, kliničkog pregleda i laboratorijskog mjerenja koncentracije žive u krvi, urinu i kosi. Treba napomenuti da razina žive u krvi, urinu i kosi odražava nedavnu izloženost i nije u korelaciji s ukupnim opterećenjem tijela (BERNHOFT, 2012.). Razine u krvi i mokraći prilično dobro koreliraju jedna s drugom, ali ne i s ukupnim opterećenjem tijela, a razlog tomu je kratko zadržavanje žive u krvi. Naime, procjenjuje se da je poluvrijeme eliminacije žive iz krvi tri do pet dana (CDC, 2009.), za vrijeme kojeg dolazi do izlučivanja žive ili akumulacije u organima. Zbog toga su visoke vrijednosti u urinu (50 μg/L urina) obično znak otrovanja, a niske vrijednosti ne potvrđuju negativan nalaz.

U tom slučaju, potrebno je preciznije odrediti opterećenje tijela uz pomoć provokacije kelatorom, koji će u slučaju otrovanja uzrokovati pojačano izlučivanje žive urinom.

Kod domaćih životinja sumnja na otrovanje se može postaviti na temelju anamneze, kliničke slike, patomorfološkog i histopatološkog nalaza za vrijeme razudbe. U kliničkoj slici, pri otrovanju alkilnim spojevima prevladavaju znakovi oštećenja živčanog sustava i promjene na koži, dok otrovanje anorganskim spojevima uzrokuje promjene u probavnom, dišnom i mokraćnom sustavu. Sigurna dijagnoza može se postaviti samo na osnovi kemijskog dokaza prisutnosti žive u tkivu organa, poglavito u bubregu, jetri, živčanom sustavu i mišićju (SREBOČAN V. i E. SREBOČAN, 2009.).

Liječenje otrovanja živom ovisi o obliku u kojem se nalazi, a uglavnom je potporno i simptomatsko. Temelji se na smanjivanju koncentracije žive na mjestu djelovanja u organizmu i uklanjanjem živinog spoja iz organizma. S površine tijela, živini spojevi se mogu odstraniti vodom i sapunom. Kod unosa anorganskih soli žive, obično se provodi ispiranje želudca i primjenjuje se aktivni ugljen (1 - 3 g/kg, p.o) kako bi se spriječilo njihovo korozivno djelovanje na probavni sustav. Specifično liječenje trovanja živom temelji se na upotrebi kelatora, odnosno molekula koje imaju sposobnost vezati ion Hg^{2+}. Najpoznatiji kelatori žive su: dimerkaprol (BAL), dimerkaptopropan sulfonat (DMPS), dimerkaptosukcinska kiselina (DMSA) i d-penicilamin (metalkaptaza). Prije provođenja protokola liječenja od iznimne je važnosti pravilno dijagnosticirati koji oblik žive uzrokuje trovanje. Naime, davanje dimerkaprola (BAL) kod otrovanja metil-živom je kontraindicirano, jer povećava njezinu redistribuciju u mozak (KOSNETT, 2013). Nakon vezanja žive sa kelatorom, nastali kompleks izlučuje se iz organizma urinom.

Studije na životinjama su pokazale kako selen i vitamin E štite organizam od toksičnog učinka metil-žive. Dokazan je i zaštitni učinak cinka koji smanjuje peroksidaciju lipida i povećava aktivnost glutation peroksidaze (SREBOČAN V. i E. SREBOČAN, 2009.).

2.3. Gujavica (*Eisenia fetida*)

2.3.1. Klasifikacija

Eisenia fetida se ubraja u koljeno kolutićavaca (*Annelida*), razred maločetinaša (*Oligochaeta*) i red *Lumbriculida* (REISH, 2020.).

2.3.2. Morfologija i opis vrste

Eisenia fetida lako se prepoznaje po tigrastom izgledu - izmjenjuju se šire tamnocrveno - smeđe pruge s užim blijedoružičastim prugama (**Slika 11**.). Ime je dobila prema žućkastoj tekućini, neugodna mirisa, koju može izlučivati. Široka je između 2 - 6 mm, a dugačka 26 - 130 mm.



Slika 11. *Eisenia fetida (Izvor: https://www.earthwormwatch.org/)*

Tijelo gujavica je bilateralno simetrično i podijeljeno na kolutiće. U prvom kolutiću nalaze se gangliji iz kojih se dužinom tijela protežu dvije živčane vrpce. Zadnji kolutić sadrži crijevni otvor. Svaki kolutić ima nekoliko četina koje olakšavaju kretanje i ukopavanje. Površina gujavice obavijena je kutikulom ispod koje se nalazi jednoslojni epidermis građen od cilindričnih epitelnih stanica. Osim zaštitne i pokrovne uloge, epidermis služi i za izmjenu plinova. Između epitelnih stanica epidermisa smještene su žljezdane stanice (klitelum) koje luče sluz, koja vlaži površinu tijela i tako olakšava izmjenu plinova. Ispod kože, nalazi se mišićni sustav koji je prstenasto razdijeljen, što gujavici olakšava kretanje. Kreću se ritmičkim stezanjem i opuštanjem mišića kolutića koji se time skraćuju i izdužuju.

Probavni sustav im je otvoren, a sastoji se od: usta, ždrijela, jednjaka, volje, želuca, crijeva i analnog otvora. Gujavice se hrane detritusom u zemlji, a zahvaljujući svojem kretanju pod zemljom stvaraju kanale čineći tlo rahlijim i prozračnim. One tako razgrađuju organsku tvar u jednostavnije spojeve koji zatim postaju hranjiva tvar za biljke. Gujavice su zbog toga važne komponente tla. Također, pridonose pedogenezi i profilu tla, utječu na fizikalna, kemijska i mikrobiološka svojstva tla (BARLETT i sur., 2010.).

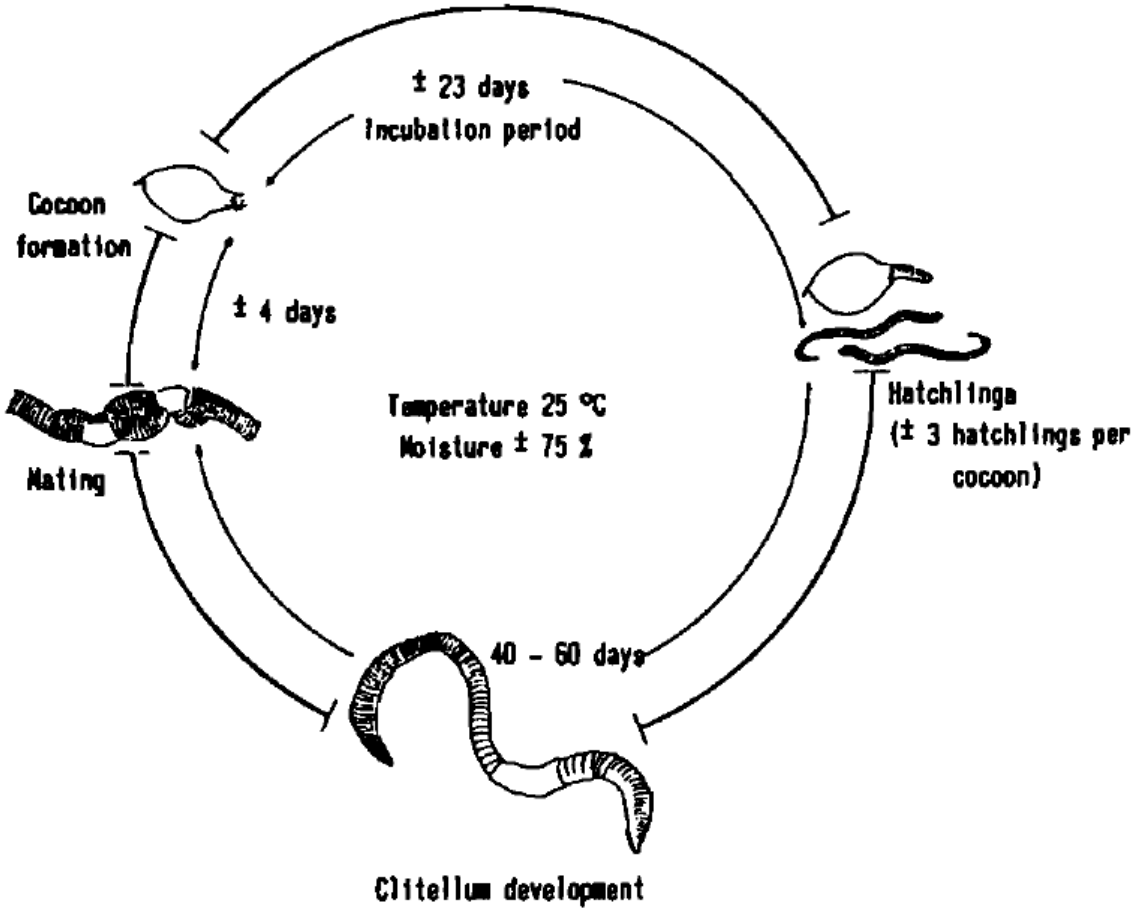
2.3.3. Ekološka kategorija

S obzirom na morfološke karakteristike i način života gujavice se prema BOUCHÉOVOJ klasifikaciji (1977.) mogu podijeliti u tri ekološke kategorije: epigejne (nalaze se na površini tla, hrane se biljnim ostacima i drugim organskim tvarima na površini, izrazito su pigmentirane), endogejne (nalaze se 10 - 15 cm ispod tla, hrane se zemljom, nisu pigmentirane) i anecične (stvaraju vertikalne hodnike koji dostižu dubine od 1 - 2 m, relativno su velike, anterodorzalno su pigmentirane).

Eisenia fetida pripada epigejnim vrstama pa se zbog toga pronalazi u površinskim slojevima tla (preferira gornjih 10 cm tla), bogatim organskom tvari.

2.3.4. Reproduktivni ciklus

Gujavice pripadaju dvospolcima, što znači da imaju muški i ženski spolni otvor. *Eisenia fetida* ima visoku reproduktivnu stopu i kratak životni ciklus (**Slika 12**.). Dvije se jedinke tijekom parenja vežu preko trbušne strane tijela i izmijene spermatozoide. Nakon odvajanja, klitelum stvara kokon u kojoj se pohranjuju oplođene jajne stanice. Inkubacija prosječno traje od tri do četiri tjedna. Nakon toga, iz kokona prosječno izlaze tri gujavice (VENTER i REINECKE, 1988.).



***Slika 12**. Životni ciklus vrste E. fetida (Izvor: VENTER i REINECKE, 1988.).*

2.3.5. Uloga gujavica u ekotoksikološkim analizama

LANNO i sur. (2004.) navode da su gujavice idealni organizmi za ispitivanje toksičnosti tla i za procjenu bioraspoloživosti brojnih kemikalija u tlu, jer gujavice obitavaju u tlu i gotovo su uvijek u stalnom kontaktu s nekim dijelom tla, nalaze se u različitim vrstama tala te žive na kontaminiranim mjestima. Osim toga, vanjska epidermalna površina gujavice je vaskularizirana i bez kutikule, što omogućuje upijanje kontaminanata izravno iz tla. Gujavice gutaju tlo ili određene frakcije tla čime unose kontaminante hranom te imaju veliku masu, pa se koncentracije kontaminanata mogu odrediti u individualnim organizmima.

Osim toga, manipulacija gujavicama je relativno jednostavna, što olakšava mjerenje različitih parametara njihovog životnog ciklusa, npr. rast i reprodukciju, kao i nakupljanje i izlučivanje kontaminanata te biokemijske reakcije. Navedene činjenice dovode do zaključka da su gujavice prikladni organizmi za ekotoksikološka istraživanja tla (LIONETTO i sur., 2012.)

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Uzorkovanje gujavica

Gujavice iskopane (prikupljene) na svakoj lokaciji su pakirane u plastične vrećice s malom količinom tla, označene i odnesene u laboratorij. Prije uzorkovanja, gujavice su ostavljene u staklenim bazenima na sobnoj temperaturi (oko 18 ^{o}C) tijekom 24 sata, radi pražnjenja sadržaja crijeva. Gujavice su prihvaćene forcepsom, temeljito isprane destiliranom vodom, a ostaci tla su odstranjeni nakon rezanja mišićnice. Nakon toga tkivo gujavica je osušeno na filter papiru. Zajednički uzorak tkiva (jedne lokacije) je izvagan i pohranjen na -20 ^{o}C do analize.

3.2. Uzorkovanje tla

Uzimanje uzoraka tla obavljano je dva puta godišnje, u proljeće i u jesen svake godine na dubinama od 0 cm - 3 cm i 3 cm - 8 cm, a u ovom radu su obrađeni podaci za dubinu od 3 cm - 8 cm i to u skladu s protokolima o uzorkovanju tala ISO 10381:1-8 (2001:2006).

3.3. Analitičke metode

3.3.1. Tkivo gujavica

Tkivo gujavica analizirano je na Veterinarskom fakultetu u Zagrebu.

Uzorci su analizirani na sadržaj ukupne žive metodom atomske apsorpcijske spektrometrije hladnim parama (CV- AAS, *Cold vapour atomic absorption spectrometry*) na *Perkin - Elmer Mercury Analyzer System - Coleman MAS 50* instrumentu nakon vlažne digestije na 60 °C. Rezultati su izraženi u μg/g suhe mase uzorka. Granica detekcije ove metode bila je 0,001 μg/g.

Nakon 2008. godine određivanje žive u svim uzorcima obavljeno je metodom atomske apsorpcijske spektrometrije po BOYLAN i sur. (2001.), primjenom uređaja LECO AMA254 (*Advanced Mercury Analyzer*) (Leco Corp. St. Joseph, SAD) koji je imao veću granicu detekcije (0,0005 μg/g). Koncentracija ukupne žive izražena je u μg/g suhe težine uzorka.

Točnost mjerenja potvrđena je analizom standardnih referentnih uzoraka: DORM - 2 (*Dogfish Muscle; from the National Research Council, Canada*) i BCR 186 (*Pig Kidney; from the Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium*) na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI).

3.3.2. Uzorci tla

Analiza tla provedena je na Agronomskom Fakultetu u Zagrebu.

Zrakosuho osušeni uzorci tla bili su samljeveni, prosijani (< 2 mm) i homogenizirani te pripremljeni u skladu s protokolom o pripremi uzoraka tla za fizikalne i kemijske analize (HRN ISO 11464: 2009). Ekstrakti uzoraka u kojima se određivao ukupan sadržaj žive pripremljeni su spaljivanjem uzoraka u zlatotopki u skladu s normom HRN ISO 11466:2004: 0,5 g tla otopi se u 10 ml zlatotopke ($HCl : HNO_3 = 3 : 1$; v/v) te se zagrijava 4 h na 55°C.

Tijekom vremena (od 1991. do 2020. godine) živa je analizirana različitim metodama kao što su: atomska apsorpcijska spektrometrija (CV-AAS, *Cold vapour atomic absorption spectrometry*), atomska apsorpcijska tehnika hladne pare (FIMS - *Flow Injection Mercury Hydride System 400* s autosamplerom AS-91, Parkin Elmer, 2006.) u skladu s normom HRN ISO 16772:2009 i/ili masena spektroskopija s induktivno spregnutom plazmom (ICP - MS, *Inductively coupled plasma mass spectroscopy*). Točnost analiza kontrolirana je pomoću referentnog materijala (za tlo: ISE 882, ISE 910) i bila je zadovoljavajuća (RSD < 5 %). Preciznost analiza kontrolirana je ponavljanjem analiza pojedinih uzorka (minimalno tri puta) i bila je zadovoljavajuća (RSD < 5 %).

3.4. Obrada rezultata

Srednje vrijednosti koncentracija žive u gujavicama i tlu su izračunate i prikazane grafički pomoću programa Excel (programski paket za Microsoft Office 2007), a utvrđivanje normalnosti raspodjele podataka i korelacija pomoću računalnog programa *Statistica v.14* (TIBCO Software Inc., 2020.). Faktor bioakumulacije izračunat je pomoću formule:

$$FB = Cg/Ct$$

Cg – koncentracija žive u gujavicama

Ct – koncentracija žive u tlu

4. REZULTATI

Na **Slikama 17., 18., 19. i 20**. prikazane su srednje godišnje vrijednosti koncentracije žive u gujavicama i tlu s četiri lokacije - Molve 9, 10, 11 i 12 u blizini CPS Molve tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine.

Monitoring tla traje od 1991. g. i od tada se promijenilo 4 Pravilnika prema kojima je potrebno interpretirati vrijednosti ispitivanih metala, ali i njihove MDK vrijednosti (KISIĆ i sur., 2021.):

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima NN 15/92,

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja NN 32/10,

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja NN 09/14,

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja NN 71/19.

U Republici Hrvatskoj su maksimalno dopuštene količine (MDK) teških metala (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Mo, As i Co) u poljoprivrednom tlu određene Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/2019), prema kriterijima iz članka 4. (**Tablica 5**.).

U **Tablici 6**. prikazan je sumarni pregled vrijednosti prema kojima se radi interpretacija elemenata (Hg) na ispitivanim lokacijama (Molve 9, , Molve 10, Molve 11 i Molve 12), a u ovisnosti o pH tla prema propisanoj legislativi i dostupnoj literaturi.

U **Tablici 7**. navedene su srednje vrijednosti koncentracije žive u gujavicama i tlu (mg/kg suhe mase), zatim najniže i najviše vrijednosti faktora bioakumulacije te prosječna vrijednost FB-a na sve četiri lokacije, tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine.

Za utvrđivanje povezanosti između varijabli korištena je korelacija. Nakon provjere normalnosti raspodjele Kolomogorov - Smirnovim testom, budući da su svi podatci pratili normalnu raspodjelu korišten je Pearsonov koeficijent korelacije (r). Korelacija između koncentracije žive u gujavicama i tlu prikazana je u **Tablici 8**. i **Slikama 13., 14., 15. i 16.**

***Tablica 5**. Maksimalno dopuštene količine (MDK) žive u poljoprivrednom tlu (NN 71/19).*

	pH tla u 1 M otopini KCl-a		
Element	< 5	5 - 6	> 6
Ukupni sadržaj u mg/kg zrakosuhog tla			
Hg	0,5	1	1,5

***Tablica 6**. MDK vrijednosti žive u mg/kg zrakosuhog tla grupirane po lokacijama istraživanja, a u ovisnosti o reakciji tla (pH) i propisanim Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) (Preuzeto i prilagođeno prema KISIĆ i sur., 2021.)*

Lokacija	Molve 9	Molve 10	Molve 11	Molve 12
tekstura tla	glinasto (~ 55 % gline)	praš.-ilov. tlo (~ 11 % gline)	praš.-ilov. tlo (~ 33 % gline)	glinasto (~ 65 % gline)
sadržaj humusa (OM), %	*9,78 %	*4,39 %	*6,69 %	*10,87 %
	OM > 3 %	OM > 3 %	OM > 3 %	OM > 3 %
pH_{KCl} tla	***4,64**	***5,78**	***4,51**	***4,88**
	pH < 5	**5 < pH < 6**	**pH < 5**	**pH < 5**
Maksimalno dopuštene količine (MDK) u mg/kg u zrakosuhom poljoprivrednom tlu				
Živa (Hg)	**0,5**	**1**	**0,5**	**0,5**

* srednja vrijednost svih mjerenja (n = 41)

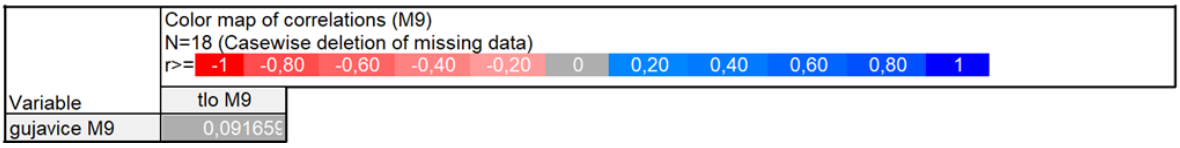
***Tablica 7**. Srednje vrijednosti koncentracije žive u gujavicama i tlu (mg/kg suhe mase), prosječni faktor bioakumulacije (FB) te minimalne i maksimalne vrijednosti FB na sve četiri istraživane lokacije, tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine*

	Molve 9	Molve 10	Molve 11	Molve 12
Gujavice	0,349	0,476	0,420	0,347
Tlo	0,145	0,093	0,090	0,207
FB	2,8	7,2	6,1	2,4
FB (min-max)	0,3-8,1	0,6-17,5	0,4-16,5	0,3-9,5

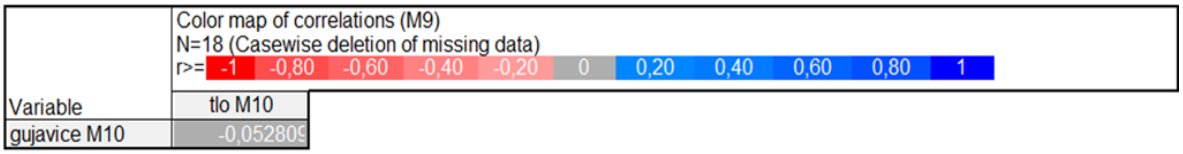
***Tablica 8**. Korelacija između koncentracija žive u tlu i gujavicama na sve četiri istraživane lokacije, tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine*

Lokacija/ parametri korelacije	Pearsonov koeficijent korelacije (r)	Spearmanov koeficijent korelacije (ρ) *
Molve 9	0,09166	0,718
Molve 10	- 0,0528	0,835
Molve 11	- 0,1198	0,636
Molve 12	- 0,0955	0,706

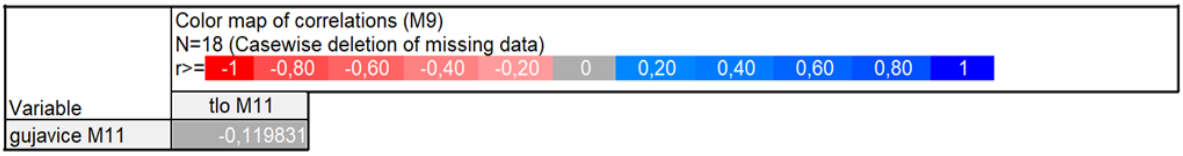
****** izražene korelacije su značajne na p < ,05000*



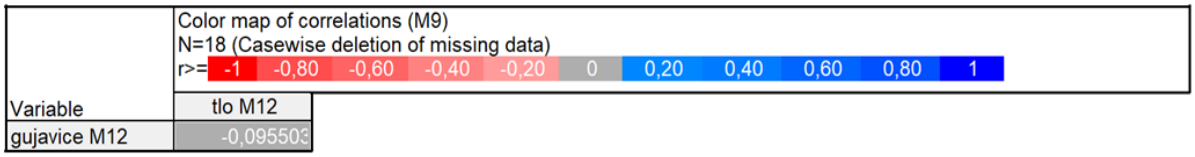
Slika 13. *Na lokaciji Molve 9 nije pronađena statistički značajna korelacija pomoću Pearsonovog testa između vrijednosti žive u tlu i gujavicama tijekom istraživanog perioda (1990. - 2020.)*



Slika 14. *Na lokaciji Molve 10 nije pronađena statistički značajna korelacija pomoću Pearsonovog testa između vrijednosti žive u tlu i gujavicama tijekom istraživanog perioda (1990. - 2020.)*



Slika 15. *Na lokaciji Molve 11 nije pronađena statistički značajna korelacija pomoću Pearsonovog testa između vrijednosti žive u tlu i gujavicama tijekom perioda (1990. - 2020.)*



Slika 16. *Na lokaciji Molve 12 nije pronađena statistički značajna korelacija pomoću Pearsonovog testa između vrijednosti žive u tlu i gujavicama tijekom istraživanog perioda (1990. - 2020.)*

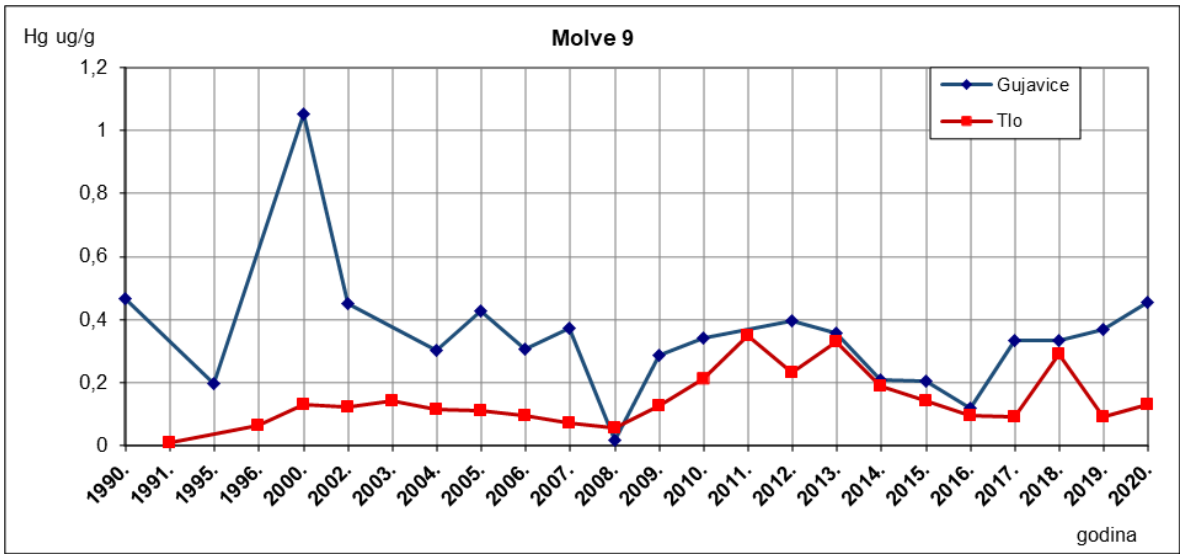
4.1. Molve 9

Na lokaciji Molve 9 koncentracija žive u gujavicama, tijekom promatranog perioda, je bila relativno stabilna i bez većih promjena, osim 2000. godine i 2008. godine. Ako izuzmemo te dvije godine, gujavice na lokaciji Molve 9 sadržavale su živu u rasponu od 0,119 do 0,466 µg/g (**Slika 17**.). Nagli porast koncentracije žive zabilježen je 2000. godine kada je koncentracija žive bila 1,050 µg/g. Narednih godina koncentracija se postepeno snižavala te je 2008. godine dosegnula najnižu vrijednost - 0,017 µg/g.

Koncentracija žive u tlu kretala se u rasponu od 0,008 do 0,350 µg/g. Od 2008. do 2011. zabilježen je pozitivan trend rasta koncentracije žive (**Slika 17**.). Godine 2011. koncentracija dosiže svoj maksimum i iznosi 0,350 µg/g, zatim se dvije godine zadržava na visokim vrijednostima i onda počinje opadati. Najviša izmjerena koncentracija žive u tlu (0,350 µg/g) maksimalno je dosegnula 70 **%** vrijednosti MDK (**Tablica 6**.).

Vrijednosti žive u gujavicama bile su prosječno 2,8 puta veće nego u tlu (FB je bio u rasponu od 0.3 - 8.1) (**Tablica 7**.).

Izračunata je korelacija između vrijednosti koncentracija žive u tlu i gujavicama između kojih nije pronađena povezanost (r = 0,0916; p = 0,718 / **Tablica 8**.).



***Slika 17**. Koncentracija žive u gujavicama i tlu na lokaciji Molve 9 tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine*

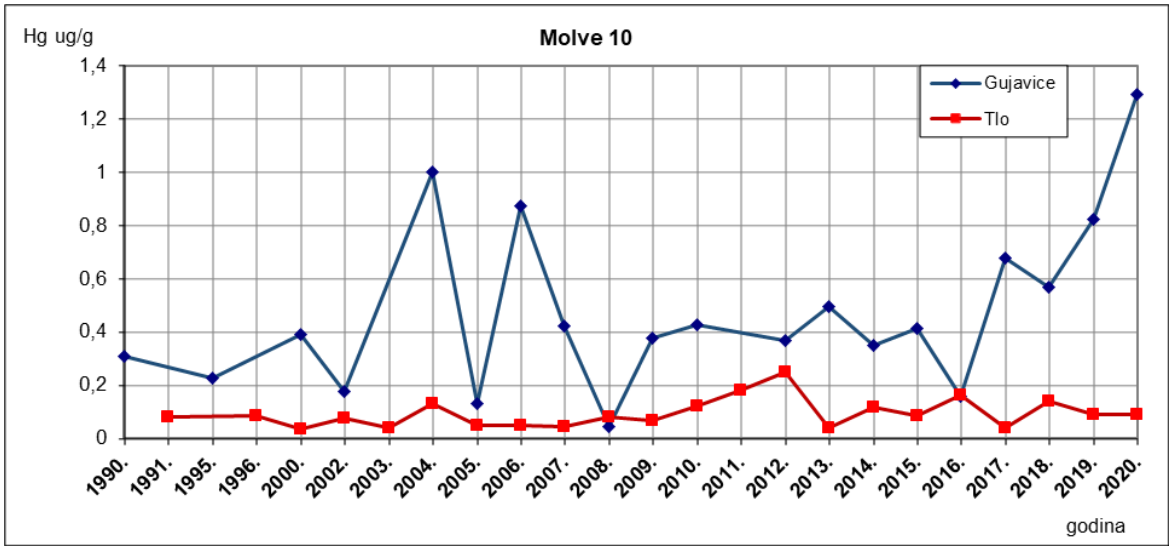
4.2. Molve 10

Srednje vrijednosti koncentracija žive na lokaciji Molve 10 kretale su se u rasponu od 0,045 do 1,292 µg/g (**Slika 18**.). Razlog širokoga raspona u koncentracijama je porast žive tijekom zadnjih nekoliko godina istraživanja. Od 2017. do 2020. godine koncentracija žive u gujavicama raste, a 2020. godine doseže najvišu vrijednost. Točan uzrok porasta se trenutno ne zna, no pretpostavka je da je ovakav nagli rast moguća posljedica terenskih uvjeta rada i različitih čimbenika koji mogu povećati biodostupnost žive za gujavice.

Koncentracije žive u tlu s lokacije Molve 10 su homogene, a raspon se kreće od 0,035 do 0,250 µg/g (**Slika 18**.). Blagi trend porasta uočen je između 2009. i 2012. godine. MDK za navedenu lokaciju iznosi 1 µg/g (**Tablica 6**.), što znači da je najviša izmjerena vrijednost jednaka 25,0 % vrijednosti MDK.

Vrijednosti žive u gujavicama bile su prosječno 7,2 puta veće nego u tlu te je to najveća vrijednost faktora bioakumulacije na sve četiri lokacije. (FB je bio u rasponu od 0,4 - 16,5**)** (**Tablica 7**.).

Na lokalitetu Molve 10 nije pronađena statistički značajna korelacija između vrijednosti žive u tlu i gujavicama kroz promatrani period od 30 godina (r = - 0,0528; p = 0,835 / **Tablica 8**.).



***Slika 18**. Koncentracija žive u gujavicama i tlu na lokaciji Molve 10 tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine*

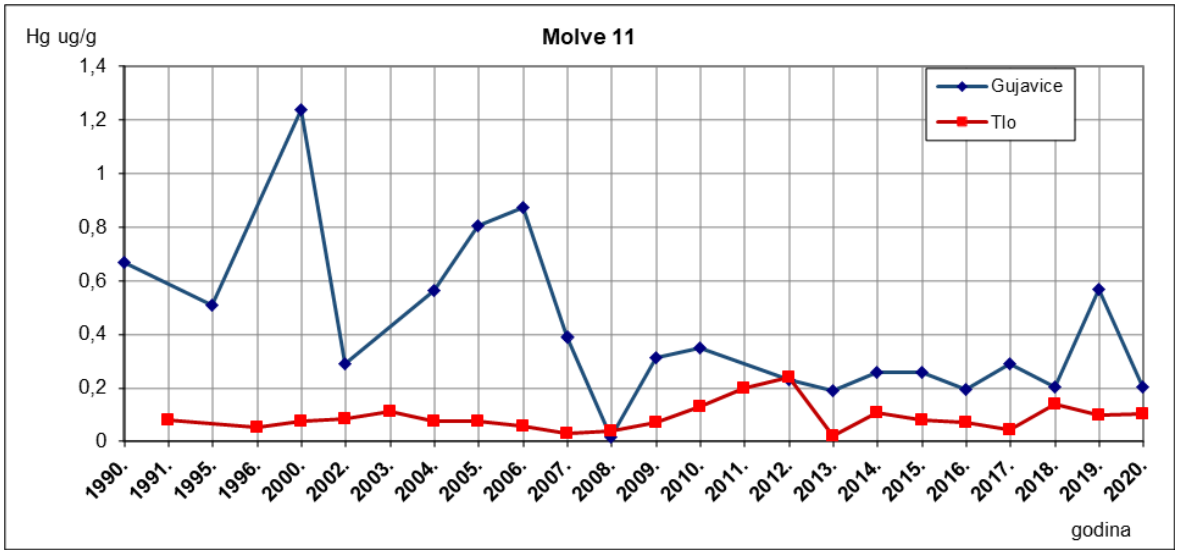
4.3. Molve 11

Raspon koncentracija žive u gujavicama na lokaciji Molve 11 bio je od 0,018 do 1,236 µg/g (**Slika 19**.). Na ovoj su lokaciji koncentracije žive u gujavicama bile najveće tijekom prve polovice istraživanja. Najniža vrijednost zabilježena je opet 2008. godine.

Koncentracije žive u tlu na lokaciji Molve 11 bile su od 0,020 do 0,240 µg/g (**Slika 19**.). Opet je zabilježen i trend porasta između perioda od 2009. do 2012 godine. Najviša izmjerena koncentracija žive u tlu (0,240 µg/g) iznosila je 48 % vrijednosti MDK za navedenu lokaciju (**Tablica 6**.).

Vrijednosti žive u gujavicama bile su prosječno 6,1 puta veće nego u tlu. (FB je bio u rasponu od 0.4 - 16.5) (**Tablica 7**.).

Između vrijednosti žive u tlu i žive u gujavicama, kroz promatrani period, nije pronađena korelacija na lokaciji Molve 11 (r = - 0,1198; p = 0,636 / **Tablica 8**.).



***Slika 19**. Koncentracija žive u gujavicama i tlu na lokaciji Molve 11 tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine*

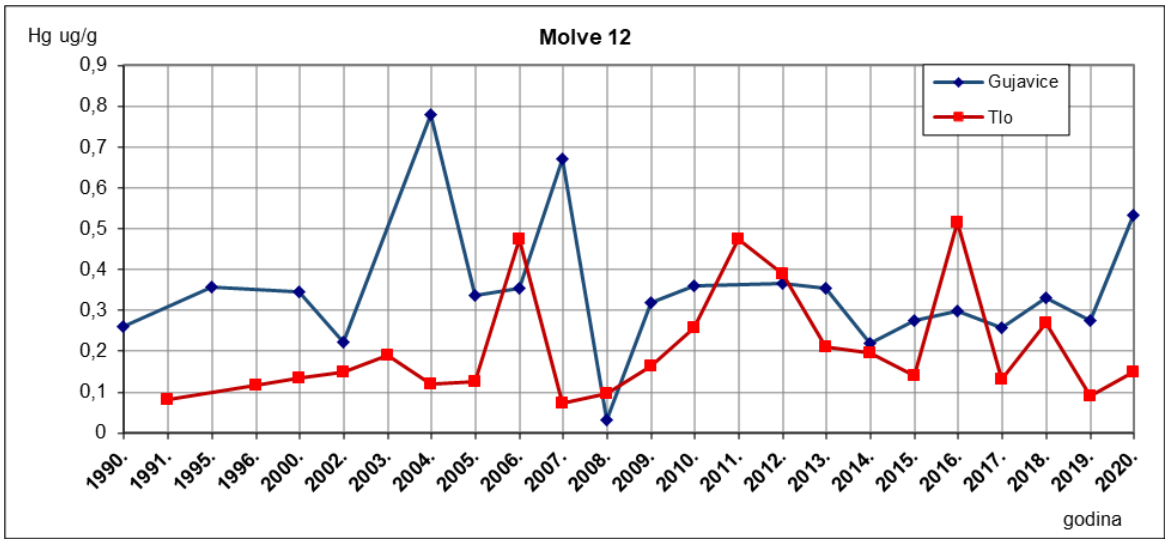
4.4. Molve 12

Na lokaciji Molve 12 raspon koncentracija žive u gujavicama bio je od 0,031 do 0,779 µg/g (**Slika 20**.). Najniža vrijednost je također zabilježena 2008. godine, a najviša 2004. godine.

Raspon žive u tlu kretao se od 0,071 do 0,515 µg/g (**Slika 20**.). Široki raspon posljedica je naglog porasta koncentracije žive 2006., 2011. i 2016. godine kada je koncentracija iznosila 0,475 µg/g; 0,475 µg/g i 0,515 µg/g. Upravo je zbog navedenog ekstrema 2016. godine najviša zabilježena vrijednost iznosila 103 % MDK (**Tablica 6**.), odnosno koncentracija žive u tlu je bila 3 % veća od dopuštene za lokaciju Molve 12. Treba napomenuti da je viša koncentracija od dopuštene zabilježena samo jednom u cijelom 30 god. periodu.

Vrijednosti žive u gujavicama bile su prosječno 2,4 puta veće nego u tlu. (FB je bio u rasponu od 0,3 - 9,5) (**Tablica 7**.).

Kao i na prethodne 3 lokacije, na lokaciji Molve 12 nije pronađena statistički značajna korelacija pomoću Pearsonovog testa između vrijednosti žive u tlu i gujavicama tijekom istraživanog perioda perioda (r = - 0,0955; p = 0,706 / **Tablica 8.**).



***Slika 20**. Koncentracija žive u gujavicama i tlu na lokaciji Molve 12 tijekom razdoblja od 1990. do 2020. godine*

5. RASPRAVA

Tijekom istraživanog razdoblja od 1990. do 2020. godine, srednja vrijednost ukupne koncentracije žive na različitim vrstama tala na lokacijama Molve 9, 10, 11 i 12 kretala se u rasponu vrijednosti od 0,09 do 0,207 μg/g s vrijednošću medijana od 0,1 μg/g. Najniža srednja vrijednost zabilježena je na lokaciji Molve 11 (0,09 μg/g), a najviša na lokaciji Molve 12 (0,207 μg/g). Na svim lokacijama se uočava blagi porast vrijednosti nakon 2008. godine, što je vjerojatno rezultat korištenja novog analitičkog instrumenta. Najvarijabilniji rezultati su svakako oni na lokaciji Molve 12. U prvim godinama istraživanja, koncentracije žive na glejnom, amfiglejnom i vertičnom tlu s lokacije Molve 12, bile su vrlo ujednačene i u skladu s vrijednostima na ostalim lokacijama. Godine 2006., zabilježen je prvi nagli porast vrijednosti (0,475 μg/g), 2011. i 2012. godine drugi (0,475 i 0,390 μg/g), a 2016. treći i ujedno i najviši porast (0,515 μg/g). Zanimljivo je što je svaki nagli porast popraćen padom vrijednosti naredne godine.

Prema objavljenim podacima u geokemijskom atlasu, područje Podravine ima relativno male koncentracije žive u tlu. Raspon koncentracija kreće se od 0,005 do 0,640 μg/g s vrijednošću medijana od 0,350 μg/g, što je ujedno i najmanja vrijednost na području Republike Hrvatske (HALAMIĆ i MIKO, 2009.). Prema tim podacima, koncentracije žive na istraživanim lokacijama Molve 9, 10, 11 i 12 se ne razlikuju od ostatka regije. Također, ako izuzmemo 2016. godinu s naglim porastom na lokaciji Molve 12, sve izmjerene koncentracije žive u tlu bile su ispod propisanih maksimalnih dopuštenih koncentracija za poljoprivredna tla s obzirom na njihova svojstva (**Tablica 6**.) (NN 71/19). Na svjetskoj razini, prirodne koncentracije žive u tlu rijetko prelaze preko 1 μg/g (KABATA-PENDIAS i MUKHERJEE, 2007.). Primjerice, u referentnim tlima Kine koncentracija žive varira u rasponu od 0,015 do 0,294 μg/g (GOVINDARAJU, 1994.). Najviše vrijednosti se gotovo uvijek pronalaze u organskim tlima (histostolima), a najmanje u pjeskovitim i ilovastim tlima (BAŠIĆ i sur., 2009.). Nadalje, visoke vrijednosti se većinom nalaze u sastavu površinskog sloja tla i u blizini područja rudarenja. Tako su na području oko napuštenog Pb - Ag - Zn rudnika „Zrinski“ na Medvednici, JUG i sur. (2008.) utvrdili srednju vrijednost od 0,423 μg/g (n = 61), a u zoni oko ulaza u rudnik koncentracije se nalaze u rasponu od 0,5 do 1,4 μg/g.

Imajući na umu navedene podatke, i podjelu tala od BURTON i sur. (2006.) na tlo s visokim sadržajem ukupne žive (11,542 μg/g), srednjim (2,825 μg/g), niskim sadržajem ukupne žive (0,156 μg/g) i tlo s vrlo niskim sadržajem (kontrolno tlo - 0,084 μg/g), može se zaključiti da je područje istraživanja u okolici Centralne plinske stanice plinsko - bušotinskog sustava Podravina kategorizirano niskim sadržajem ukupne žive (0,125 μg/g).

Zbog toga što su anorganski spojevi žive činili gotovo 99 % ukupnog sadržaja žive u tlu, dostupnost organske žive, na lokacijama istraživanog područja koja bi se mogla biomagnificirati u gujavicama, je zanemariva (PREVENDAR CRNIĆ i sur., 2016.).

Srednje vrijednosti koncentracija žive u gujavicama bile su 0,349; 0,476; 0,420; 0,347 μg/g suhe mase uzoraka, za lokacije Molve 9, Molve 10, Molve 11 i Molve 12. Tijekom istraživanog perioda, gujavice na lokaciji Molve 9 sadržavale su živu u rasponu od 0,119 do 0,466 μg/g, osim 2000. godine kada je koncentracija žive bila 1,050 μg/g. Najširi raspon zabilježen je na lokaciji Molve 10 - 0,045 do 1,292 μg/g, zatim slijedi lokacija Molve 11 - 0,018 do 1,236 μg/g, dok je na lokaciji Molve 12 raspon bio 0,031 do 0,779 μg/g.

Najviše se ističe 2008. godina kada je došlo do naglog pada koncentracije žive u gujavicama na svim lokacijama, što se može objasniti korištenjem druge analitičke metode i različitom pripremom uzorka. Ono što je teže za objasniti je porast žive u gujavicama u posljednje četiri godine na lokaciji Molve 10. Svakako u obzir treba uzeti da se uzorci prikupljaju u prirodi, u terenskim uvjetima te da postoji niz različitih čimbenika koji mogu utjecati na rezultate istraživanja. Tako je utvrđeno da određene karakteristike tla poput; pH, količine organske tvari, koncentracije kalcija u tlu i kapaciteta izmjene kationa imaju učinak na biodostupnost žive za gujavice (SAMPLE i sur., 1999.). Biodostupnost žive je i pod utjecajem temperature tla, odnosno postoje sezonske varijacije u koncentracijama žive u gujavica (BRAUNSCHWEILER, 1995). Nadalje, LOCK i JANSSEN (2003.) su utvrdili kako je u starijem tlu, kao rezultat dugotrajnih kemijskih procesa, biodostupnost metala manja. Na koncentraciju žive u tkivu gujavica utječe i dužina izloženosti (NICHOLS i STEFFY, 2009.), težina i dob gujavice (HONDA i sur., 1984.), kao i vrsta (ZHANG i sur., 2009; ERNST i sur., 2008.). Zbog navedenih varijabli i nedostatka kontroliranih eksperimentalnih uvjeta rada, moguće je opravdati široki raspon u vrijednostima koncentracije žive, uključujući i porast na lokaciji Molve 10.

Na svjetskoj razini, rađena su brojna istraživanja o količini žive u gujavicama sa svrhom utvrđivanja stupnja onečišćenja okoliša teškim metalima i radi procjene rizika za okoliš. Tako su na nekontaminiranim područjima šumskih tala Finske i Švicarske BRAUNSCHWEILER (1995.) i RIEDER i sur., (2011.) utvrdili koncentracije od 0,27 - 0,51 μg/g te 1,04 μg/g. S industrijski kontaminiranih područja, ZHANG i sur., (2009.) i BURTON i sur., (2006.) su ustanovili koncentracije od 2,8 μg/g i 1,5 - 14,0 μg/g.

U Hrvatskoj ne postoji puno podataka o količini žive u gujavicama. OLUJIĆ (1992.), u doktorskoj disertaciji utvrđivao je sadržaj kadmija, olova i žive u flori, fauni i tlu bazena Kupčine. Gujavice toga kraja su sadržavale 0,11 - 0,95 μg/g žive. Prema navedenim istraživanjima, gujavice s lokacija Molve 9, 10, 11 i 12 su sadržavale usporedive koncentracije žive s gujavicama koje potječu iz nekontaminiranih područja, neznatno više koncentracije od onih zabilježenih u Hrvatskoj te višestruko manje koncentracije od gujavica s kontaminiranih područja.

Jednostavan marker za procjenu opterećenja kontaminantima, u gujavicama, je faktor bioakumulacije (FB). On predstavlja omjer koncentracija žive u gujavicama i onih u tlu. U ovom istraživanju faktor bioakumulacije kretao se u rasponu od 0,3 do 17,5, što je usporedivo s podacima drugih istraživanja. Iako je uobičajena vrijednost faktora bioakumulacije u gujavicama 1 ili manje, postoje istraživanja u kojima je izmjeren i više od 10 (COCKING i sur., 1991.; COCKING i sur., 1994.; SAMPLE i sur., 1999.; BURTON i sur., 2006.). Zbog toga što se organska živa efikasnije i brže ugrađuje u tkivo gujavica, faktor bioakumulacije u područjima kontaminiranim organskom živom kretao se u rasponu vrijednosti od 84 - 91 i 175 - 232 (BEYER i sur., 1985.; HSU i sur., 2006.; BURTON i sur., 2006.). To nam ukazuje da je na područjima istraživanja Molve 9, 10, 11 i 12 uglavnom prisutan anorganski oblik žive i da gujavice toga područja nisu opterećene živom. Treba napomenuti da je u većini navedenih istraživanja utvrđena pozitivna korelacija između koncentracija žive u gujavicama i tlu, dok u našem istraživanju statistički značajna korelacija na lokalitetima Molve 9, 10, 11 i 12 nije pronađena. Mogući razlozi za to su relativno male količine žive u gujavicama i tlu i terenski uvjeti rada.

6. ZAKLJUČCI

- Tijekom tridesetogodišnjeg monitoringa, koncentracije žive u tlu su bile uglavnom ujednačene i, s izuzetkom 2016. godine na lokaciji Molve 12 (0,515 μg/g), ispod propisanih MDK za poljoprivredna tla s obzirom na fizikalne i kemijske karakteristike (0,5 μg/g). Također, rezultati su bili usporedivi s podacima drugih istraživanja - provedenim na nekontaminiranim područjima.

- FB žive kretao se u rasponu od 0,3 do 17,5. Vrijednosti su usporedive s onima koje se navode u literaturi. Obzirom na vrijednosti FB-a, može se zaključiti da gujavice istraživanog područja žive na tlu koje nije značajno kontaminirano živom.

- Na lokacijama Molve 9, 10, 11 i 12 nije pronađena statistički značajna korelacija između vrijednosti žive u tlu i gujavicama kroz period od 30 godina.

- Proizvodnja i prerada sirovog plina od 1980. - 2020. godine, u blizini centralne plinske stanice Molve, nije utjecala na povećanje koncentracije žive u okolišu i živim bićima koja žive na tom području.

- Iz svega navedenog, proizlazi zaključak da ovo područje sadrži nisku koncentraciju anorganske žive, što znači da je sustav za odstranjivanje žive iz sirovog plina plinsko-bušotinskog sustava Podravina učinkovit i samim tim rizik za zdravlje ljudi i životinja nizak.

- Potrebno je i dalje provoditi monitoring u područjima u kojima se nalazi potencijalni izvor kontaminacije živom, upravo kako bi rizik za zdravlje ljudi i životinja ostao minimalan te da bi se u slučaju kontaminacije moglo pravodobno intervenirati i spriječiti neželjene toksične učinke žive.

7. LITERATURA

1. ANONIMUS (1992): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. NN 15/92. (nevažeći)

2. ANONIMUS (1994): Pravilnik o količinama pesticida, toksina, mikotoksina, metala i histamina i sličnih tvari koje se mogu nalaziti u namirnicama. NN 46/94. (nevažeći)

3. ANONIMUS (2008): Program zaštite i poboljšanja kakvoće zraka na području Koprivničko-križevačke županije za razdoblje od 2008. do 2012.g.

4. ANONIMUS (2009): Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. NN 154/08.

5. ANONIMUS (2010): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. NN 32/10. (nevažeći)

6. ANONIMUS (2014): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. NN 09/14. (nevažeći)

7. ANONIMUS (2019): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, NN 71/19.

8. BARTLETT, M. D., M. J. I. BRIONES, R. NEILSON, O. SCHMIDT, D. SPURGEON, R. E. CREAMER (2010): A critical review of current methods in earthworm ecology: From individuals to populations. European Journal of Soil Biology, 46 (2), 67 - 73. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2009.11.006

9. BAŠIĆ, F., Ž. ZGORELEC, I. KISIĆ, M. MESIĆ, K. SAJKO, I. VUKOVIĆ, A. JURIŠIĆ (2009): Dinamika sadržaja žive u poljoprivrednim tlima Podravine u višegodišnjem razdoblju (1991 - 2008.). Tehnologije zbrinjavanja otpada i zaštite tla (Vasić-Rački, Đ. ur.), Kutina, 234 - 248.

10. BERNHOFT, R. A. (2012): Mercury toxicity and treatment: a review of the literature. Journal of environmental and public health, 2012:460508. DOI: https://doi.org/10.1155/2012/460508

11. BEYER, W. N., E. CROMARTIE, G. B. MOMENT (1985): Accumulation of methylmercury in the earthworm (Eisenia foetida), and its effects on regeneration. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 35, 157 - 162. DOI: https://doi.org/10.1007/BF01636494

12. BILANDŽIĆ, N., M. SEDAK, B. ČALOPEK, M. ĐOKIĆ, B. SOLOMUN KOLANOVIĆ, I. VARENINA, Đ. BOŽIĆ, I. VARGA (2017): Koncentracije žive u različitim vrstama riba. Veterinarska stanica, 48 (4), 267 - 276. Preuzeto s https://hrcak.srce.hr/222379

13. BOUCHE, M. B. (1977): Strategies lombriciennes. U: Soil organisms as components of ecosystems. Ecological Bulletin, Stockholm, 122 - 132. DOI: https://doi.org/10.1002/jobm.19790190826

14. BOYLAND, H. M., R. C. RICHTER, H. M. KINGSTON, A. C. RICOTTA (2001): Rapid analysis for the field: Method development and application to natural gas utility sites. Water Air Soil Poll. 127, 255 - 270. DOI: https://doi.org/10.1023/A:1005223121931

15. BRAUNSCHWEILER, H. (1995): Seasonal variation in content of metals in the earthworm *Dendrobaena octaedra* (Sav.) in Finnish forest soils. Acta Zool. Fennica 196, 314 - 317. DOI: https://doi.org/10.1144/1467-787302-031

16. BROUSSARD, L. A., C. A. HAMMET - STABLER, R. E. WINECKER, J. D. ROPERO - MILLER (2002): The Toxicology of Mercury, Laboratory Medicine, 33 (8) 614 -625. DOI: https://doi.org/10.1309/5HY1-V3NE-2LFL-P9MT

17. BURTON, D. T., S. D. TURLEY, D. J. FISHER, D. J. GREEN, T. R. SHEDD (2006): Bioaccumulation of total mercury and monomethylmercury in the earthworm Eisenia fetida. Water Air Soil Poll. 170, 37 - 54. DOI: https://doi.org/10.1186/s40064-016-2282-6

18. CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION (CDC) (2009): Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Tech. Rep. 218 - 227.

19. CLARKSON, T. W., L. MAGOS (2006): The toxicology of mercury and its chemical compounds. Critical reviews in toxicology, 36 (8), 609 - 662. DOI: https://doi.org/10.1080/10408440600845619

20. COCKING, D., R. HAYES, M. L. KING, M. J. ROHRER, R. THOMAS, D. WARD (1991): Compartmentalization of mercury in biotic components of terrestrial food plain ecosystems adjacent to the South River at Waynesboro, Va. Water Air Soil Pollut. 57 - 58, 159 - 170.

21. COCKING, D., M. L. KING, L. RITCHIE, R. HAYES (1994): Earthworm Bioaccumulation of Mercury from Contaminated Food Plain Soils U: Mercury Pollution Integration and Synthesis. (Watras, C. J., J. W. Huckabee, ur.), Lewis Publishers (CRC Press), Boca Raton, FL. Chapt. IV. 2, 381 - 395.

22. ČULIN, S., T. ZVONARIĆ (1995): Content of Total Mercury and Methylmercury in some Commercial Fish Species of the Middle Adriatic Area. Prehrambeno-tehnol.biotehnol.rev., 33 (4), 133 - 137.

23. DAVIES, T.S., S.W. NIELSEN, C.H. KIRCHER (1976): The pathology of subacute methylmerculialism in swine. Cornell Vet. 66, 32 - 35. PMID: 1253608

24. ERNST, G., S. ZIMMERMANN, P. CHRISTIE, B. FREY (2008): Mercury, cadmium and lead concentrations in different ecophysiological groups of earthworms in forest soils. Environ. Pollut., 156 (3), 1304 - 1313. DOI: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.03.002

25. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY (2018): Mercury in Europe's environment - A priority for European and global action. European Environment Agency Report No 11/2018.

26. FRANZEN, C. (2008): Syphilis in composers and musicians - Mozart, Beethoven, Paganini, Schubert, Schumann, Smetana. European journal of clinical microbiology and infectious diseases: official publication of the European Society of Clinical Microbiology, 27 (12), 1151 - 1157. DOI: https://doi.org/10.1007/s10096-008-0571-x

27. GALIĆ, N., K. PRSKALO, G. PRPIĆ-MEHIČIĆ, J. ŠUTALO, I. ANIĆ, LJ. PRESTER (1997): Toksičnost dentalnog amalgama I, Acta stomatologica Croatica, 31 (3), 243 - 251. Preuzeto s: https://hrcak.srce.hr/99401

28. GOVINDARAJU, K. (1994): Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. Geostand Newsletters, Special Issue, 18:1 - 158 DOI: https://doi.org/10.1046/j.1365-2494.1998.53202081.x-i1

29. GUDELJ, I. (2020): Stručni prikaz: Štetnost žive za okoliš i zdravlje ljudi. Hrvatske vode, 28 (111), 39 - 42. Preuzeto s https://hrcak.srce.hr/237115

30. GUPTA, R. C. (2007): Mercury. U: Veterinary toxicology: basic and clinical principles. (Gupta, R. C. ur.) Academic Press, London, Chapt. 32, 442 - 448.

31. HACHIYA, N. (2006): The History and the Present of Minamata Disease - Entering the second half a century. Japan Medical Association Journal, 49 (3), 112 - 118.

32. HALAMIĆ, J., S. MIKO (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske, Hrvatski geološki institut, Zagreb.

33. HEMETEK POTROŠKO, I., L. KUPSJAK, M. LUKIĆ, V. TIŠLJAR (2019): Projekt Podravina - okosnica proizvodnje plina u Republici Hrvatskoj. Nafta i Plin, 39 (159. - 160.), 57 - 64. Preuzeto s https://hrcak.srce.hr/227194 (Datum pristupa: 19.10.2021.)

34. HONDA, K., T. NASU, R. TATSUKAWA (1984): Metal distribution in the earthworm, Pheretima hilgendorfi, and their variations with growth. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13, 427 - 432.

35. HRN ISO 11464 (2004): Kakvoća tla - priprema uzoraka tla za fizikalne i kemijske analize.

36. HRN ISO 11466 (2004) Kakvoća tla - Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci.

37. HRN ISO 16772 (2009) Kvaliteta tla - Određivanje žive iz filtrata dobivenog ekstrakcijom.

38. HSU, M. J., K. SELVARAJ, G. AGORAMOORTHY (2006): Taiwan's industrial heavy metal pollution threatens terrestrial biota. Environ. Pollut. 143, 327 - 334.

39. ISO 10381-1 (2002): Soil quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes.

40. ISO 10381-2 (2002): Soil quality - Sampling - Part 2: Guidance on sampling techniques.

41. ISO 10381-3 (2001): Soil quality - Sampling - Part 3: Guidance on safety.

42. ISO 10381-4 (2003): Soil quality - Sampling - Part 4: Guidance on the procedure for investigation of natural, near-natural and cultivated sites.

43. ISO 10381-5 (2005): Soil quality - Sampling - Part 5: Guidance on the procedure for the investigation of urban and industrial sites with regard to soil contamination.

44. ISO 10381-6 (1993): Soil quality - Sampling - Part 6: Guidance on the collection, handling and storage of soil for the assessment of aerobic microbial processes in the laboratory.

45. ISO 10381-7 (2005): Soil quality - Sampling - Part 7: Guidance on sampling of soil gas.

46. ISO 10381-8 (2006): Soil quality - Sampling - Part 8: Guidance on sampling of stockpiles.

47. JUG, N., U. BARUDŽIJA, G. DURN (2008): Distribucije Hg u zraku tla i Hg u tlu oko napuštenog rudnika „Zrinski" na Medvednici. Rudarsko - geološko-naftni zbornik 20, 1 - 11.

48. KABATA PENDIAS, A., A. B. MUKHERJEE (2007): Trace Elements from Soil to Human, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, Njemačka, 308 - 318.

49. KISIĆ, I., Ž. ZGORELEC, F. BAŠIĆ, A. PERČIN, I. HRELJA, M. GALIĆ (2021): Monitoring okoliša na pogonu Molve, CPS III. Agronomski fakultet Zavod za opću proizvodnju bilja, Zagreb, Izvješće.

50. KOSNETT, M. J. (2013): The role of chelation in the treatment of arsenic and mercury poisoning. J Med Toxicol. 9 (4), 347 - 354. DOI: https://doi.org/10.1007/s13181-013-0344-5

51. KRŽELJ, M., R. KUZMANIĆ-ŠAMIJA, V. LAKOŠ, V. ŠIMAT, V. KRŽELJ (2011): Problem unosa žive u organizam prehranom namirnicama iz mora. U: Nasljedne metaboličke bolesti 2011 (Djeca, metali i nove bolesti) (Barić, I., ur.), Medicinska naklada, Zagreb, 92 - 101.

52. LANNO, R., J. WELLS, J. CONDER, K. BRADHAM, N. BASTA (2004): The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. Ecotoxicology and environmental safety, 57 (1), 39 - 47. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2003.08.014

53. LINDBERG, S., P. STOKES, E. GOLDBERG, C. WREN (1987): Mercury. U: Mercury, cadmium and arsenic in the environment. (Hutchinson T.C., K. M. Meema, ur.), Toronto, John Wiley and Sons, 17 - 34.

54. LIONETTO, M.G., A. CALISI, T. I. SCHETTINO (2012): Earthworm Biomarkers as Tools for Soil Pollution Assessment. DOI: https://doi.org/10.5772/28265

55. LOCK, K., C. R. JANSSEN (2003): Influence of aging on metal availability in soils. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 178, 1 - 21. DOI: https://doi.org/10.1007/0-387-21728-2_1

56. MATIŠA, Ž. (1986): Plinsko polje Molve - razvoj energetike u Podravini. Podravski zbornik, (12), 69 - 73. Preuzeto s https://hrcak.srce.hr/232745 (Datum pristupa: 19.10.2021.)

57. MIKAC N., D. FOUCHER, Ž. KWOKAL, D. BARIŠIĆ (2006): Mercury and Radionuclides in Sediments of the Kaštela Bay (Croatia) - Evaluation of the Sediment Pollution History. Croatica Chemica Acta, 79 (1), 85 - 93. Preuzeto s https://hrcak.srce.hr/2608

58. NICHOLS, ALFRED C., DAVID A. STEFFY, (2009): Mercury uptake by earthworms with a subacute exsposure. Journal of the Alabama Academy of Science, April 1, 2009.

59. O'CARROL, R. E., G. MASTERTON, N. DOUGALL, K. P. EBMEIER, G. M. GOODWIN (1995): The neuropsychiatric sequelae of mercury poisoning. The Mad Hatter's disease revisited. British Journal of Psychiatry, 167 (1), 95 - 98. DOI: https://doi.org/10.1192/bjp.167.1.95

60. OLUJIĆ, Z. (1992): Sadržaj kadmija, olova i žive u flori, fauni i tlu bazena Kupčine. Disertacija, Veterinarski fakultet, Zagreb.

61. PARK, J. D., W. ZHENG (2012): Human exposure and health effects of inorganic and elemental mercury. Journal of preventive medicine and public health, 45(6), 344 - 352. DOI: https://doi.org/10.3961/jpmph.2012.45.6.344

62. PATRICK, L. (2002): Mercury toxicity and antioxidants: Part 1: role of glutathione and alpha - lipoic acid in the treatment of mercury toxicity. Alternative medicine review: a journal of clinical therapeutic, 7 (6), 456 - 471.

63. PAVLOVIĆ, G., S. SIKETIĆ (2011). Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva. Sigurnost, 53 (1), 17 - 28. Preuzeto s https://hrcak.srce.hr/67035 (Datum pristupa: 22.10.2021.)

64. PREVENDAR CRNIĆ, A., Ž. ZGORELEC, J. ŠURAN, J. JURASOVIĆ, Z. ŠPIRIĆ, S. LEVAK, F. BAŠIĆ, I. KISIĆ, E. SREBOČAN (2016): Mercury in Eisenia fetida and soil in the vicinity of a natural gas treatment plant in northern Croatia, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 51 (2), 114 - 120. DOI: https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1087735

65. PREVENDAR CRNIĆ, A., ZGORELEC, Ž., SREBOČAN, E., KISIĆ, I. (2019): Mercury in Eisenia fetida and soil in the vicinity of a natural gas treatment plant in northern Croatia during the last ten years. U: 16th International Conference on Environmental Science and Technology CEST2019.

66. RATHORE, M., A. SINGH, V. A. PANT (2012): The dental amalgam toxicity fear: a myth or actuality. Toxicology international, 19 (2), 81 - 88. DOI: https://doi.org/10.4103/0971-6580.97191

67. REISH, D. J. (2020.): *annelid*. Encyclopedia Britannica. https://www.britannica.com/animal/annelid

68. RIEDER, S. R., I. BRUNNER, M. HORVAT, A. JACOBS, B. FREY (2011): Accumulation of mercury and methylmercury by mushrooms and earthworms from forest soils. Environ. Pollut. 159, 2861 - 2869. DOI: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.040

69. SAMPLE, B. E., G. W. SUTER, J. J. BEAUCHAMP II, R. A. EFROYMSON (1999): Literature - derived bioaccumulation models for earthworms: Development and validation. Environ. Toxicol. Chem. 18, 2110 - 2120.

70. SEDAK, M., N. BILANDŽIĆ, B. ČALOPEK, M. ĐOKIĆ, B. SOLOMUN KOLANOVIĆ, I. VARENINA, Đ. BOŽIĆ, I. VARGA, B. ŠIMIĆ, M. ĐURAS, T. GOMERČIĆ (2016): Toksični metali - bioindikatori zagađenja u morskom okolišu - II. dio: arsen i živa. Veterinarska stanica, 47 (1), 40 - 46. Preuzeto s: http://www.veinst.hr/casopis-veterinarska-stanica

71. SELIN, N.E. (2009): Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. Annual Review of Environment and Resources, 34: 43 - 63. DOI: https://doi.org/10.1146/annurev.environ.051308.084314

72. SREBOČAN, V., E. SREBOČAN (2009): Metali - Živa. U: Veterinarska toksikologija. Medicinska naklada, Zagreb, 232 – 251.

73. STREETS, D. G., H. M. HOROWITZ, D. J. JACOB, Z. LU, L. LEVIN, A. TER SCHURE, E. M. SUNDERLAND (2017): Total Mercury Released to the Environment by Human Activities. Environmental science and technology, 51 (11), 5969 - 5977. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00451

74. SWIDERSKI, R. M. (2008): Syphilis, Mercury, Syphilis. U: Quicksilver: A History of the Use, Lore and Effects of Mercury. (Swiderski, R. M. ur.), McFarland, North Carolina, Chapt. 5, 94 - 120.

75. ŠIMUNIĆ, Z. (2005): Ekološka zaštita na području centralnih plinskih stanica pogona Molve. Podravski zbornik, (31), 19 - 22. Preuzeto s https://hrcak.srce.hr/228670 (Datum pristupa: 22.10.2021.)

76. TIBCO SOFTWARE INC. (2020): Statistica (data analysis software system), version 14.

77. UREDBA (EU) 1907/2006 Europskog parlamenta i Vijeća od 18. prosinca 2006. o registraciji, evaluaciji, autorizaciji i ograničavanju kemikalija (REACH) i osnivanju Europske agencije za kemikalije te o izmjeni Direktive 1999/45/EZ i stavljanju izvan snage Uredbe Vijeća (EEZ) br. 793/93 i Uredbe Komisije (EZ) br. 1488/94 kao i Direktive Vijeća 76/769/EEZ i direktiva Komisije 91/155/EEZ, 93/67/EEZ, 93/105/EZ i 2000/21/EZ.

78. UREDBA (EU) 2017/852 Europskog parlamenta i Vijeća od 17. svibnja 2017. o živi i stavljanju izvan snage Uredbe (EZ) br. 1102/2008.

79. VENTER, J. M., A. J. REINECKE (1988): The life-cycle of the compost worm Eisenia fetida (Oligochaeta), South African Journal of Zoology, 23:3, 161 - 165. DOI: https://doi.org/10.1080/02541858.1988.11448096

80. VON BURG, R. (1995): Inorganic mercury. Journal of applied toxicology, 15 (6), 483 - 493. DOI: https://doi.org/10.1002/jat.2550150610

81. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) (1991): Inorganic mercury: environmental health criteria 118. International Programme on Chemical Safety, Geneva, Switzerland.

82. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) (2003): Concise International Chemical Assessment Document 50 - Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. International Programme on Chemical Safety. Geneva. 29 - 31.

83. ZENKER, A., M. R. CICERO, F. PRESTINACI, P. BOTTONI, M. CARERE (2014): Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment. Journal of environmental management, 133, 378 - 387. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.017

84. ZGORELEC, Ž., F. BAŠIĆ, I.KISIĆ, M. MESIĆ, K. SAJKO, I. VUKOVIĆ, A. JURIŠIĆ (2009): Arsenic and mercury in agricultural and natural gas rich environment in Croatia. Research frontiers in trace element biogeochemistry (Alarcon - Herrera, M. i Lombi, Enzo i Pierzynski, Gary ur.), Chihuahua, Mexico, 386 - 387.

85. ZGORELEC, Ž., G. PEHNEC, F. BAŠIĆ, I. KISIĆ, M. MESIĆ, S. ŽUŽUL, A. JURIŠIĆ, I. ŠESTAK, V. VAĐIĆ, M. ČAČKOVIĆ (2012): Sulphur Cycling Between Terrestrial Agroecosystem and Atmosphere. Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, 63 (3), 301 - 309. DOI: https://doi.org/10.2478/10004-1254-63-2012-2252

86. ZHANG, Z. S., D. M. ZHENG, Q. C. WANG, X. G. L. V (2009): Bioaccumulation of Total and Methyl Mercury in Three Earthworm Species (Drawida sp., Allolobophora sp., and Limnodrilus sp.). Bull. Environ. Contam. Toxicol. 83, 937 - 942. DOI: https://doi.org/10.1007/s00128-009-9872-8

87. ŽUŽUL, S., Ž. ZGORELEC, F. BAŠIĆ, I. KISIĆ, M. MESIĆ, V. VAĐIĆ, T. ORCT (2011): Arsenic in Air and Soil in the Vicinity of the Central Gas Station Molve. Bull Environ Contam Toxicol 86, Croatia, 501 - 505. DOI: https://doi.org/10.1007/s00128-011-0260-9

8. SAŽETAK

U posljednjih tridesetak godina (1990. - 2020.), u okviru programa monitoringa okoliša, provodi se mjerenje koncentracije žive u gujavicama i tlu na četiri lokacije u blizini centralne plinske stanice Molve sa svrhom određivanja učinkovitosti sustava za uklanjanje žive. Naime, sastav prirodnog plina sadrži elementarnu živu, koja se mora ukloniti prije puštanja plina prema konačnim potrošačima. U prošlosti se većina žive ispuštala u okoliš, no razvojem svijesti o štetnosti žive ugrađen je 1993. godine adsorber žive kojim se uređajem nastoji smanjiti štetni utjecaj čovjeka na okoliš. Živa je dobro poznati toksični metal koji se tijekom prošlosti široko upotrebljavao, a čija se upotreba danas sve više ograničava zbog njezine toksičnosti i sposobnosti biomagnifikacije duž hranidbenog lanca. Gujavice se smatraju idealnim organizmima za ispitivanje toksičnosti tla i za procjenu bioraspoloživosti brojnih kontaminanata u tlu. One imaju najveću biomasu među beskralješnjacima tla i predstavljaju hranu za mnoge životinje. Zbog toga, ako se u njihovom tkivu pronađe živa, mogu izravno utjecati na zdravlje životinja koje se nalaze na višem stupnju hranidbenog lanca. Gujavice su skupljane jednom godišnje, a uzorci tala dva puta godišnje, u proljeće i jesen, te su korištenjem standardiziranih protokola analizirani na ukupni sadržaj žive. Vrijednosti koncentracija žive u gujavicama bile su u rasponu 0,119 - 0,466; 0,045 - 1,292; 0,018 - 1,236 i 0,031 - 0,779 μg/g suhe mase uzorka, za lokacije Molve 9, Molve 10, Molve 11 i Molve 12. Koncentracije ukupne žive u različitim tipovima tala na istim lokacijama bile su 0,008 - 0,350; 0,035 - 0,250; 0,020 - 0,240 i 0,071 - 0,515 μg Hg/g uzorka tla. Na temelju tih podataka, izračunat je faktor bioakumulacije koji je bio u rasponu od 0,3 do 17,5. Na lokacijama Molve 9, 10, 11 i 12 nije pronađena statistički značajna korelacija između vrijednosti žive u tlu i gujavicama kroz period od 30 godina. Sve srednje vrijednosti koncentracija žive u tlu, s izuzetkom 2016. godine na lokaciji Molve 12 (0,515 μg/g), bile su ispod propisanih MDK za poljoprivredna tla s obzirom na njihove fizikalne i kemijske karakteristike (0,5 μg/g). Raspon vrijednosti faktora bioakumulacije bio je u skladu s navodima iz literature. Zbog toga se može zaključiti da je sustav za odstranjivanje žive iz plina učinkovit i da je područje u blizini plinsko - bušotinskog sustava Podravina karakterizirano niskim sadržajem žive i zbog toga predstavlja nizak rizik za zdravlje životinja i ljudi.

Ključne riječi: živa, gujavice, bioakumulacija, monitoring okoliša, kakvoća tla

9. SUMMARY

Mercury content in earthworms (*Eisenia fetida*) and soil near the central gas station Molve in the period from 1990 to 2020

In the last thirty years (1990 – 2020), as part of the environmental monitoring program, mercury concentrations in earthworms and soil were measured at four locations near the Molve central gas station to determine the effectiveness of the mercury removal system. Namely, the composition of natural gas contains elemental mercury, which must be removed, before distributing the gas to final consumers. In the past, mercury was released into the environment, but with the worldwide recognition of mercury toxicity, a mercury absorber was installed in 1993. Such device is used to reduce the harmful effects of man on the environment. Mercury is a well - known toxic metal, that has been widely used in the past, and its use is being increasingly reduced today due to its toxicity and biomagnification ability along the food chain. Earthworms are the standard soil toxicity test organism and are ideally suited for assessing the bioavailability of many chemicals in soil. They have the highest biomass among soil invertebrates and are consumed by many other animals. Therefore, if organic mercury is found in their tissue, it can affect the health of other animals that are higher on the food chain. Earthworms were collected once a year, and soil samples twice a year, in spring and autumn, and were analyzed for total mercury content using standardized protocols. Mercury concentrations in earthworms were in range 0.119 - 0.466; 0.045 - 1.292; 0.018 - 1.236 i 0.031 - 0.779 μg/g dry weight for locations Molve 9, Molve 10, Molve 11 and Molve 12, respectively. Total mercury concentrations in different soil types on the same locations were 0.008 - 0.35; 0.0350 - 0.250; 0.020 - 0.240 and 0.071 - 0.515 μg Hg/g of soil sample. Based on these data, a bioaccumulation factor ranging from 0.3 to 17.5 was calculated. At locations Molve 9, 10, 11 and 12, no statistically significant correlation was found between mercury values in soil and earthworms over a period of 30 years. All mean mercury concentrations in soil, with the exception of 2016 at Molve 12 (0.515 μg/g), were below the prescribed MAC (maximal acceptable content) for agricultural soils considering their properties (0.5 μg/g). The range of bioaccumulation factor values was consistent with the literature. Therefore, it can be concluded that the mercury removal system is efficient and that the area near the gas - well system Podravina is characterized by low mercury content, and consequently presents a low risk to wildlife and human health.

Keywords: mercury, earthworms, bioaccumulation, environmental monitoring, soil quality

10. ŽIVOTOPIS

Rođen sam 17.5. 1996. godine u Virovitici, Republici Hrvatskoj.

Školovanje započinjem u Osnovnoj školi Josip Kozarac Slatina. Godine 2011. upisujem srednju školu Marka Marulića Slatina, smjer opća gimnazija. Studiranje na Veterinarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu započinjem 2015. godine. Apsolvent postajem 2021. godine.

Služim se njemačkim i engleskim jezikom u govoru i pismu.

Tijekom školovanja aktivno treniram stolni tenis i bavim se trčanjem.