

ŽIVA U TKIVIMA RIBA DELTE RIJEKE NERETVE

Doc. Dr. VIŠNJA BUKVIĆ
JELENA KUZMAN KATICA, dipl. ing.

SAŽETAK:

Cilj istraživanja bio je utvrditi da li u konzumnim vrstama riba koje obitavaju u vodama delte rijeke Neretve postoji kontaminacija živom. Prisutnost žive utvrđivana je u mišićnom tkivu, bubrezima, jetrima i ikri. Slučajnim odabirom na šest lokacija za analizu su ulovljene sljedeće vrste riba: sunčanica (*Lepomis gibbosus*), srebrni karas (*Carassius auratus gibelio*), šaran (*Cyprinus carpio*), jegulja (*Anguilla anguilla*), somić (*Ameiurus nebulosus*), cipal glavaš (*Mugil cephalus*), sval (*Leuciscus svallize*), dužičasta pastrva (*Oncorhynchus mykiss*), potočna pastrva (*Salmo trutta fario*), linjak (*Tinca tinca*) i peškelj (*Scardinius erythrophthalmus scardafa*).

Rezultati analize koncentracije žive pokazuju različit stupanj povećanja u pojedinim ribljim vrstama na mjernim postajama. Međutim, može se zaključiti kako izmjerene koncentracije žive ne nadmašuju vrijednost o maksimalno dozvoljenim koncentracijama za konzumnju ribu a koje su propisane Pravilnikom o količinama pesticida, toksina, mikotoksina, metala i histamina i sličnih tvari koje se mogu nalaziti u namirnicama, (Narodne novine, 46/94).

Ključne riječi : živa (Hg), tkiva, delta Neretve

UVOD

Delta Neretve odlikuje se velikom raznolikošću biljnog i životinjskog svijeta, što ju je svrstalo na popis Barcelonske konvencije kao SPA područje posebne zaštite, a također je i na popisu značajnih ornitoloških područja, kao i na popisu močvara od međunarodnog značaja. Danas je područje Delte većim dijelom pretvoreno u obradive površine koje se i dalje tretiraju velikom količinom pesticida i umjetnih gnojiva.

Izvori tvari koje onečišćuju okoliš su različiti, a stupanj njihove prisutnosti ovisi o stupnju razvoja tehnologije u industrijskoj proizvodnji, poljoprivredi i prometu (6). Značajni polutanti i kontaminanti okoliša i hrane su teški metali, a to bi, prema definiciji, bili oni metali kojima je gustoća iznad 5 g/cm³. Teški metali toksično djeluju na organizam i imaju sposobnost bioakumulacije, kako u organizmu, tako i u ekosustavima, a mogu negativno utjecati i na kakvoću i prikladnost vode za život riba.

Toksičnost teških metala i metaloida za ribe ovisi o pH vrijednosti vode, koncentraciji otopljenog kisika, magnezijevih i kalijevih iona te načinu hranidbe i starosti riba (7;1), (2;215).

Živa je metal koji nalazimo u tri oblika: kao elementarni, organski i anorganski. Temelj njezina toksičnog djelovanja jest vezanje za SH grupe, zbog čega u organizmu inhibira čitav niz enzima i proteina. U površinske vode živa ulazi s industrijskim otpadom i taloženjem, iz zraka kišom u ionskom obliku, aerosolima u elementarnom obliku i kao dimetil živa ((CH₃)₂Hg) u plinovitom obliku.

U elementarnom obliku živa je ekstremno hlapljiva te se zrakom prenosi na velike udaljenosti. Elementarna je živa karika u nastajanju metil-žive, veoma toksičnog spoja koji je najveći kontaminant

riba i ostalih životinja u slatkim vodama. Zabilježeno je trovanje morskih organizama metil-živom u Japanu, u zaljevima Minimata i Nijagata (3;153)

Metil-živa nastaje biometiliranjem žive u vodenom stupcu pri sniženoj koncentraciji kisika uz bakterijsku aktivnost. Metiliranje se može odvijati i u podpovršinskom sedimentu gdje iz ionske žive nastaju plinoviti oblici žive i dimetil žive i odlaze u vodenu sredinu.

Najveće količine žive nalaze se u sedimentu u sulfidnom obliku (metil živa tiometil- $\text{CH}_3\text{S-HgCH}_3$). Jedan dio žive ugrađuje se u hranidbeni lanac riba preko zooplanktona, fitoplanktona i faune dna, a drugi dio izravno iz vode, kroz škrge i kožu.

Živini spojevi oštećuju tkiva vitalnih organa, a mogu imati štetne posljedice i na reprodukciju riba (4;173), jer već i njihova niska koncentracija smanjuje vitalnost spermija te negativno djeluje na preživljavanje ličinki i riblje mladi.

Veoma mala količina žive dovoljna je da izazove toksične učinke: primjerice, kod čovjeka koncentracija od 2,5 nmol/l metil-žive u krvi uzrokuje klinički manifestirana otrovanja (1;230). Živa u ljudski organizam može ući ingestijom, inhalacijom i preko kože. Elementarna se živa dobro apsorbira putem dišnog sustava, a bez velikih poteškoća prolazi i kroz krvno-moždanu i placentalnu barijeru. Anorganski spojevi žive ulaze kroz probavni sustav, a organski se spojevi unose iz vodenih organizama hranom. Metilizirani spojevi se gotovo potpuno apsorbiraju u ljudskom organizmu, čak 95% (5;8). Najdužu retenciju žive pokazuju mozak, bubrezi i testisi.

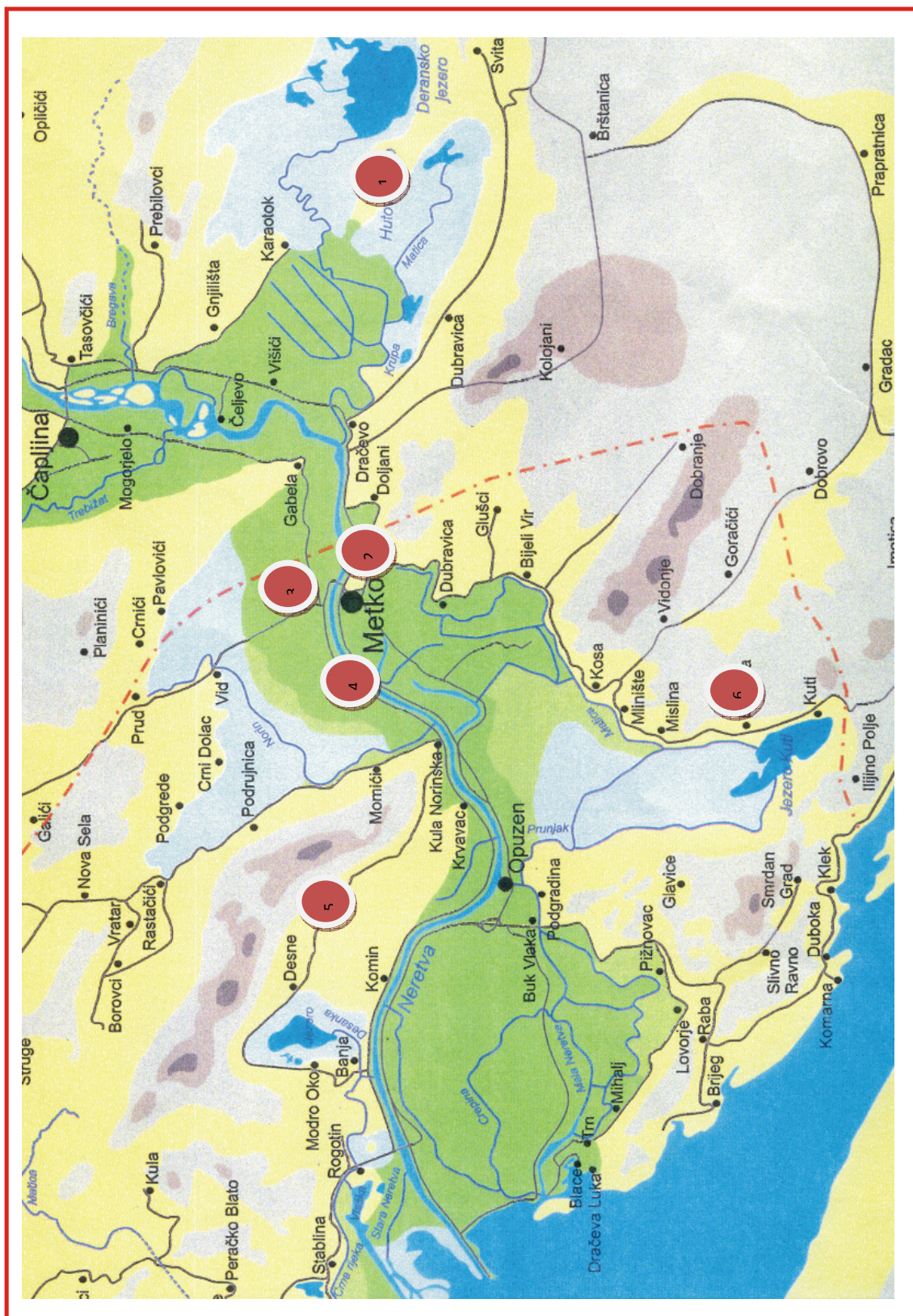
1. MATERIJAL I METODA

Tijekom 2002. godine, u delti Neretve je za istraživanje odabrano šest lokaliteta na kojima se riba najčešće lovi i upotrebljava u konzumne svrhe, a ujedno su to i područja izložena različitim vidovima onečišćenja. Odabarni lokaliteti su sljedeći:

1. Hutovo blato,
2. Neretva kod Metkovića,
3. Glibuša,
4. rijeka Norin,
5. jezero Desne,
6. jezero Kutu.

Svi lokaliteti nalaze se u delti Neretve: od Počitelja, koji se nalazi u Bosni i Hercegovini, na prijelazu srednjeg u donji tok rijeke Neretve, do ušća u koje se Neretva ulijeva u blizini mjesta Ploče u Republici Hrvatskoj. Istraživano područje i lokaliteti uzorkovanja predstavljeni su Slikom 1. Sve lokacije označene su crvenim točkama i rednim brojevima kao u gore navedenom tekstu.

Hutovo blato nalazi se na lijevoj strani Neretve u Bosni i Hercegovini. To je velika močvarna površina, od koje je 7411 ha proglašeno parkom prirode, a nizom manjih rječica i kanala podzemno i nadzemno je povezana s rijekom Neretvom. Rijeka Neretva u Hrvatskoj je duga 23km. Glibuša je močvarno područje, plitko i muljevito, a u blizini mjesta Vid vode Glibuše ulijevaju se u rijeku Norin. Ta rijeka protječe kroz mjesta Prud i Vid, a u blizini mjesta Momići ulijeva se u Neretvu. Jezero Kutu nalazi se na lijevoj strani rijeke Neretve. Osebusno je močvarno područje koje je u podzemnoj i nadzemnoj vezi s rijekom Neretvom. Jezero Desne je na desnoj strani rijeke Neretve. Plitko je i duguljastog oblika, a voda iz njega otječe rječicom Desankom u Crnu rijeku i Neretvu. Oko samog jezera nalaze se poljoprivredne površine najčešće zasađene povrćem. Ovi su lokaliteti odabrani zato što su međusobno vodama povezani s rijekom Neretvom te su svi okruženi poljoprivrednim površinama i izloženi različitim vidovima onečišćenja.



Slika 1. Istraživano područje delte rijeke Neretve s lokacijama uzorkovanja (crvene točke);
(Izvor: Istraživanje autora, 2002.)

Ulov ribe obavljen je kratkom povlačnom mrežom sačmaricom i križankom. Slučajnim izborom na navedenim su lokalitetima ulovljene sljedeće vrste riba: sunčanica (*Lepomis gibbosus*), srebrni karas (*Carassius auratus gibelio*), šaran (*Cyprinus carpio*), jegulja (*Anguilla anguilla*), somić (*Ameiurus nebulosus*), cipal glavaš (*Mugil cephalus*), sval (*Leuciscus svallize*), dužičasta pastrva (*Oncorhynchus mykiss*), potočna pastrva (*Salmo trutta fario*), linjak (*Tinca tinca*) i peškelj (*Scardinius erythrophthalmus scardafa*). Ulovljenim su ribama analizirani mišići, jetra, bubrezi i ikra kod ženki.

Izvagani su uzorci mišića, jetara, bubrega i ikre i od svakog uzorka uzeto je 0,5 g. Posudicama s uzorcima dodano je 10 ml nitratne kiseline. Korištena je smjesa nitratne kiseline (HNO_3) tvrtke Merc i 1 % vodikov peroksid (H_2O_2). Uzorci su u smjesi ostavljeni 15 minuta. Nakon ovoga obavljeno je spaljivanje uzorka u mikrovalnoj pećnici CEM-MDS 2000 na temperaturi od 180 °C. Nakon spaljivanja u trajanju od 25-30 minuta obavljeno je hlađenje i isparavanje dušičnih para. Dobiveni tekući uzorak filtriran je preko filter-papira ispranog s 0,1 ml HCl. Filtrirano je u tikvici od 50 ml predhodno tri puta ispranoj u nitratnoj kiselini (HNO_3) i dva puta u demineraliziranoj vodi, a tikvica je napunjena do oznake. Nakon ovih postupaka uzorke smo pripremili za daljnju analizu.

Određivanje žive izvršeno je hidridnom tehnikom na AAS Perkin-Elmer 2380 za MHS-10 sistem (Mercury-Hydrid Type 10). Kako bi se odredila živa koja je metal koji čini hlapljivi hidrid, otopina uzorka najprije se tretira kao da je metal prisutan u ionskoj formi u kiselom mediju. Zatim se u otopinu uvodi reducens, a to je najčešće 3% natrijev barhidrid (Na BH_4), koji prilikom redukcije u kiselom mediju oslobađa vodik. Struja kisika prenosi hidrid u zagrijanu kvarcnu jedinicu gdje se mjeri apsorpcija metala. Rezultati istraživanja obrađeni su računalnim programskim paketom Statistica 6.

2. REZULTATI I RASPRAVA

Analiza žive u tkivima riba obavljena je prema mjernim postajama, promatranim vrstama riba i prema ispitivanim organima u razdoblju od svibnja do listopada 2002. godine.

U Tablici 1 prikazane su minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti koncentracije žive u različitim tkivima prema pojedinim mjernim postajama. Prosječna vrijednost koncentracija žive u tkivima riba Delte Neretve iznosi 0,039602 mg/kg, minimalna 0,000200 mg/kg, a maksimalna 0,310000 mg/kg. Najveća koncentracija žive u tkivima izmjerena je na mjernoj postaji tok Neretve kod Metkovića i iznosi 0,310000 mg/kg. Najniža koncentracija žive u tkivima riba delte Neretve izmjerena je na mjernoj postaji Kutu i iznosila je 0,000200 mg/kg. Najveća prosječna koncentracija žive u tkivima je na mjernoj postaji Neretva kod Metkovića i iznosi 0,053363 mg/kg, a najniža prosječna vrijednost koncentracije žive je na mjernoj postaji Desne i iznosi 0,020994 mg/kg.

Tablica 1. Prikaz minimalnih, maksimalnih i prosječnih koncentracija žive u različitim tkivima ribe (Izvor: Istraživanje autora, 2002.)

Mjerna postaja	Koncentracija (mg/kg)				
	Mišići	Jetra	Bubrezi	Ikra	Ukupno
Hutovo blato	0,100000	0,022000	0,027000	0,005000	0,005000
	0,132500	0,029563	0,037875	0,010000	0,52484
	0,159000	0,03700	0,050000	0,025000	0,159000
Neretva kod Metkovića	0,020000	0,006000	0,010000	0,002000	0,002000
	0,12025	0,040600	0,043100	0,0095000	0,053363
	0,245000	0,310000	0,080000	0,019000	0,310000
Glibuša	0,021000	0,004000	0,004000	0,000300	0,000300
	0,070000	0,035125	0,021875	0,005394	0,33098
	0,192000	0,092000	0,062000	0,015000	0,192000

Norin	0,024000	0,005000	0,006000	0,002000	0,002000
	0,058500	0,012188	0,084563	0,003500	0,039687
	0,250000	0,024000	0,277000	0,006000	0,277000
Desne	0,004000	0,002000	0,002000	0,000600	0,000600
	0,045000	0,013750	0,020375	0,004850	0,02994
	0,093000	0,041000	0,042000	0,008000	0,093000
Kuti	0,002000	0,000600	0,001000	0,000200	0,000200
	0,077125	0,022569	0,030187	0,008306	0,0345487
	0,157000	0,041000	0,063000	0,030000	0,15700
Delta Neretve	0,002000	0,000600	0,001000	0,000200	0,000200
	0,085350	0,026231	0,039800	0,007028	0,039602
	0,250000	0,310000	0,277000	0,030000	0,310000

U Tablici 2 prikazana je koncentracija žive u mišićima, jetrima, bubrezima i ikri riba delte Neretve prema vrstama riba. Rezultati analize žive u tkivima riba iz akvatorija Neretve pokazuju najviše žive u jetrima, a što se ribljih vrsta tiče, najviše žive pronađeno je u jetrima sunčanice, cipala i pastrve. Najveća prosječna koncentracija žive u organima riba delte Neretve iznosi 0,085350 mg/kg.

Tablica 2. Prikaz minimalnih, maksimalnih i prosječnih koncentracija žive kod različitih vrsta ribe, (Izvor: Istraživanje autora, 2002.)

Vrste riba	Koncentracija (mg/kg)				Ukupno
	Mišići	Jetra	Bubrezi	Ikra	
Šaran	0,002000	0,000600	0,001000	0,000200	0,000200
	0,003000	0,002775	0,003500	0,002225	0,002375
	0,004000	0,009000	0,008000	0,000300	0,009000
Somić	0,025000	0,008000	0,011000	0,002000	0,002000
	0,057750	0,020500	0,017750	0,003750	0,026500
	0,091000	0,041000	0,089000	0,006000	0,091000
Srebrni karas	0,039000	0,019000	0,013000	0,000300	0,000300
	0,102125	0,042375	0,092125	0,009769	0,061598
	0,157000	0,092000	0,277000	0,030000	0,277000
Cipal	0,078000	0,006000	0,010000	0,002000	0,006000
	0,153375	0,006750	0,020250	0,003250	0,062531
	0,245000	0,008000	0,029000	0,004000	0,245000
Sval	0,002000	0,021000	0,030000	0,003758	0,002000
	0,025000	0,037125	0,495000	0,010125	0,013813
	0,030000	0,052000	0,072000	0,015000	0,030000
Dužičasta pastrva	0,062000	0,018000	0,027000	0,005000	0,005000
	0,073250	0,019250	0,029500	0,006250	0,032062
	0,830000	0,021000	0,032000	0,007000	0,083000
Potočna pastrva	0,142000	0,029000	0,052000	0,004272	0,010000
	0,151250	0,035250	0,069000	0,016250	0,067937
	0,160000	0,039000	0,080000	0,019000	0,160000
Linjak	0,004000	0,002000	0,0020000	0,000600	0,000600
	0,060188	0,009812	0,014500	0,004475	0,027510
	0,250000	0,028000	0,040000	0,008000	0,250000
Peškelj	0,021000	0,004000	0,004000	0,001000	0,001000
	0,023500	0,004500	0,005750	0,002500	0,009052
	0,027000	0,005000	0,007000	0,004000	0,027000
Jegulja	0,027000	0,007000	0,010000	0,002000	0,002000
	0,061500	0,017500	0,037583	0,004083	0,026886
	0,115000	0,037000	0,200000	0,006000	0,115000

ZAKLJUČAK

Rezultati analize žive pokazuju različiti stupanj povećanja u vodama delte Neretve i u pojedinim ribljim vrstama na mjernim postajama. Međutim, može se zaključiti kako izmjerene koncentracije žive ne nadmašuju vrijednost o maksimalno dozvoljenim koncentracijama za konzumnu ribu, a koje su propisane Pravilnikom o količinama pesticida, toksina, mikotoksina, metala i histamina i sličnih tvari koje se mogu nalaziti u namirnicama (Narodne novine, 46/94).

LITERATURA

1. Bakir F., Damalaji S.F., Amin-Zaki L., Murtadha M., Khalidi A., Al-Rawi N.Y., Tikniti S., Dhamar H.J., Clarkson T.W., Smith J.C., i Doherty R., (1973), Methylmercury poisoning in Iraq. *Science* 181(96)
2. Bogut I. (1997), Onečišćenje voda teškim metalima i njihovo štetno djelovanje na zdravlje riba i ljudi. *Hrvatske vode* 5 (20)
3. Irukayama K. (1996), The pollution of Minimata Bay Minimata disease. *Adr. Water. Poll. Res.* 3
4. Nenadić A., Springer O. (1993), *Histopatological Analysis of Lindan* in the Young Rainbow Trout Gills (*Salmo gairdneri* Richardson, 1836) *Bull. of Envir. Contamin and Toxicol.* 6
5. Prpić-Majić, D. (1994), Metali i metaloidi - stalni pratioci čovjeka, Zbornik radova Metali u hrani i okolišu
6. Springer O. P. (2001), *Osnove ekologije i ekotoksikologije*, Profil, Zagreb.
7. Svoboda Z., Vykusova B. J., (1991), Determining the maximum admissible concentrations of substance in water from the point of view of fish culture requirements. *Research Institute of Fish Culture and Hydrobiology, Vodny*.

Višnja Bukvić, PhD
Jelena Kuzman Katica

MERCURY TRENDS IN FISH TISSUES IN NERETVA RIVER DELTA

SUMMARY

The aim of the research was to establish the existence of mercury contamination in consumable fish species in the waters of the Neretva Delta. The presence of mercury was tested in muscle tissue, kidneys, liver and spawn of fish.

*At six localities, the following fish species were randomly caught and analysed: *Lepomis gibbosus*, *Carassius auratus gibelio*, *Cyprinus carpio*, *Anguilla anguilla*, *Ameiurus nebulosus*, *Mugil cephalu*, *Leuciscus svallize*, *Oncorhynchus mykiss*, *Salmo trutta fario*, *Tinca tinca* and *Scardinius erythrophthalmus scardafa*.*

The results of the analysis have shown various degrees of increase of mercury concentration in some fish species at the measuring stations. However, it can be concluded that the measured mercury concentrations do not exceed maximum permitted concentrations for consumable fish as prescribed by the

Ordinance on the amounts of pesticides, toxins, mycotoxins, metals and histamine and similar substances that can be found in foodstuffs (Official Gazette, 46/94).

Key words: mercury (Hg), tissues, Neretva Delta