

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

ŠUMARSKI FAKULTET

OZREN MAMULA

ŽIVA – KEMIJSKA I TOKSIKOLOŠKA SVOJSTVA

ZAVRŠNI RAD

ZAGREB, rujan 2018.

PODATCI O ZAVRŠNOM RADU

Zavod:	Zavod za ekologiju i uzgajanje šuma
Predmet:	Kemija s biokemijom
Mentor:	doc.dr.sc. Vibor Roje
Asistent – znanstveni novak:	-
Student (-ica):	Ozren Mamula
JMBAG:	0068224240
Akad. godina:	2017. / 2018.
Mjesto, datum obrane:	Zagreb,
Sadržaj rada:	Slika: 6 Tablica: 3 Navoda literature: 25
Sažetak:	<p>Živa je sveprisutni element koji se nalazi u ljudskom okolišu. Jedini je metal u tekućem stanju pri sobnoj temperaturi, no pojavljuje se i u ostalim agregacijskim stanjima. Živa u okoliš dospijeva na dva načina, a to su: prirodnim putem kao što su vulkanske erupcije i otapanje mineralnih naslaga, te antropogenim utjecajem kada se koristi u raznim proizvodnim procesima. U prošlosti se primjenjivala u raznim preparatima kao što su herbicidi i fungicidi zbog svoje toksičnosti, no u današnje vrijeme se sve manje primjenjuje zbog onečišćenja okoliša i štetnog utjecaja na ljudsko zdravlje. Zagađenost područja gdje se živa rudarila ili se još uvijek rudari i koristi značajna je. Živa predstavlja opasan element i prilikom rukovanja s njim potrebno je koristiti propisanu zaštitnu opremu i pridržavati se pravila struke, a u slučaju prolijevanja žive prostoriju je potrebno detaljno očistiti i provjetriti.</p>



IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

OB ŠF 05 07

Revizija: 1

Datum: 28.6.2017.

„Izjavljujem da je moj *završni rad* izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam *koristio* drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

Ozren Mamula

U Zagrebu, 14. rujna 2018.

SADRŽAJ

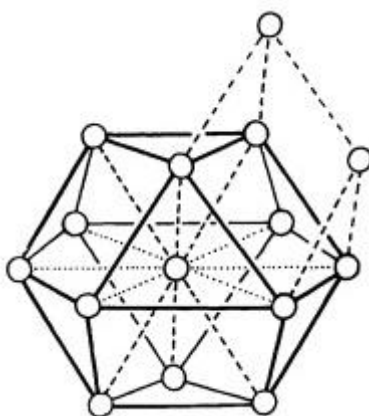
1. UVOD	1
1.1. Općenito o elementu	1
2.1. Kemijska svojstva žive.....	4
2.2 Fizikalna svojstva žive	4
2.3. Spojevi žive	5
3. TOKSIČNOST ŽIVE	6
3.1. Anorganski toksični spojevi	6
3.2. Organski toksični spojevi žive	6
3.2.1. Metilživa.....	6
3.2.2. Dimetilživa	7
3.3. Terapija.....	8
4. ŽIVA U OKOLIŠU.....	10
4.1. Sanacija.....	11
5. SLUČAJEVI KRONIČNE IZLOŽENOSTI ŽIVI I NJENIM SPOJEVIMA	13
5.1. Okolica rudnika	13
5.2. Ekološki incidenti.....	14
5.3. Živa u zubarskoj ordinaciji.....	15
5.4. Unos žive konzumacijom ribe	16
5.5. Živa u kompaktnim fluorescentnim lampama	16
6. ZAKLJUČAK	18
7. LITERATURA	19

1. UVOD

1.1. Općenito o elementu

Živa je metal koji nosi oznaku Hg (lat. *Hydrargyrum*) poznata još i kao tekuće srebro zbog svoje srebrno bijele boje i tekućeg stanja u kojem se nalazi pri sobnoj temperaturi. Ona je element 12. skupine periodnog sustava, relativne atomske mase 200,59 te atomskog broja 80. Elektronska konfiguracija atoma žive je $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2$ (Grdenić, 1987).

Elementarna živa pri sobnoj temperaturi ima oblik tekućine te je to jedini tekući i hlapljivi metal, uz tekuće stanje za živu je karakteristična velika površinska napetost i fluidnost zbog koje poprima oblik kuglastih kapi sa konveksnim rubom na površini. Osim tekućeg stanja živa posjeduje i kruto stanje u kojem poprima romboedarsku kristalnu strukturu (slika 1). U čvrstom stanju živa je svjetlije boje i nalikuje više na kositar nego na srebro sa kojim se uspoređuje u tekućem stanju. Većina spojeva žive je jednovalentna ili dvovalentna, predstavlja najtežu tekućinu, a osim toga otapa mnoge metale sa kojima ima mogućnost stvaranja legura takozvanih amalgama izuzev željeza, platine, tantala te još nekolicine prijelaznih metala. Zbog toga se željezo koristi za izradu spremnika u kojima se pohranjuje živa. U prirodi se živa pojavljuje samorodno te tvori veliki broj spojeva, kao i 7 stabilnih izotopa. Prosječni udio žive u Zemljinoj kori iznosi 0,083 ppm i samim time se nalazi na 65. mjestu zastupljenosti s obzirom na ostale kemijske elemente (Pavlović & Siketić, 2011).



Slika 1. Prikaz romboedarske strukture žive u elementarnom stanju (Grdenić, 1965)

Kao što je već navedeno elementarna živa je pri sobnim uvjetima hlapljiva tekućina (slika 2), a živine pare su bezbojne i monoatomne te ne provode elektricitet, točnije, elektricitet će provoditi u slučaju da se nalaze u blizini izrazito jakog električnog polja, polje će utjecati na živu na način da će se ona ionizirati te samim time će postati vodljiva. Ovaj proces ioniziranja će uzrokovati pobuđivanje živinih atoma na intenzivnu emisiju UV zračenja.

Najveća nalazišta živine rude cinabarita (slika 3), HgS su: Almaden koji se nalazi u južnoj Španjolskoj i Idrija koja se nalazi u Sloveniji. Ovaj potonji rudnik smatrao se jednim od najvećih nalazišta cinabarita, a više godina je zatvoren, no o tome će više biti u daljnjem tekstu. Metalna živa je svoju primjenu pronašla u elektrokemiji, elektrotehnici i kemijskoj industriji, osim toga koristi se u proizvodnji pesticida, te je sastavni dio mjernih instrumenata u laboratorijima. Zanimljivo je i da s obzirom na svoju toksičnost se koristila u obliku amalgama odnosno živinih legura, u zubarstvu no s vremenom je postupno zamijenjena kompozitnim polimernim materijalima (Pavlović & Siketić, 2011).

Živa u prirodi možemo pronaći kao rezultat vulkanskih erupcija, erozijskih procesa, ali i kao produkt bakterijske razgradnje organskih živinih spojeva. Osim prirodnih čimbenika koji utječu na brojnost i pojavu žive u prirodi, antropogeni utjecaj također zauzima važno mjesto. Antropogeni izvori akumulacije žive su izgaranje fosilnih goriva, plinovi, prerađivanje nafte, otpad nuklearnih reaktora, medicinski otpad te odlaganje baterija i fluorescentnih lampi (Pavlović & Siketić, 2011).



Slika 2. Elementarna živa
(izvor: www.chemistryworld.com)



Slika 3. Cinabarit
(izvor: www.kiddle.co)

2. PREGLED OSNOVNIH KEMIJSKIH I FIZIKALNIH SVOJTAVA ŽIVE

2.1. Kemijska svojstva žive

Kemijska svojstva žive ovise o elektronima koji se nalaze u zadnjoj i predzadnjoj ljusci. Energija ionizacije žive viša je negoli u drugih metala, te jedino ona u svojoj skupini metala tvori dva niza spojeva, jedne sa oksidacijskim brojem +I i one sa oksidacijskim brojem +II. Za razliku od metala iste skupine, a to su cink i kadmij, za živu je značajno da ne reagira s neoksidirajućim kiselinama uz razvijanje vodika. Živa reagira isključivo u oksidirajućim kiselinama poput sumporne koja može biti koncentrirana ili vruća, te s dušičnom kiselinom koja može biti razrijeđena ili koncentrirana (Pavlović & Siketić, 2011).

2.2 Fizikalna svojstva žive

Radi bolje preglednosti, fizikalna svojstva bit će prikazana u tabličnom obliku (tablica 1).

Tablica 1. Prikaz fizikalnih svojstava žive (Pavlović & Siketić, 2011)

Svojstva	Vrijednost
Kritična temperatura	≈1480 °C
Kritični tlak	1150 bar
Kritična gustoća	4,60 g/cm ³
Talište	-38,87 °C
Vrelište	356,57 °C
Gustoća (25 °C)	13,534 g/cm ³
Entalpija taljenja	2,367 kJ/mol
Entalpija isparavanja (pri vrelištu)	59,455 kJ/mol
Specifični toplinski kapacitet, c_p (0 °C)	0,1397 J/g K
Toplinska provodnost (17 °C)	0,082 J/cm s K
Električna otpornost (20 °C)	95,76 x 10 ⁸ Ω m
Površinska napetost (25 °C)	4,84 x 10 ⁻³ N/cm
Topljivost u vodi (25 °C)	0,6 µg/100g
Standardni elektrodni potencijal (E , Hg ²⁺ / Hg)	+0,854 V

2.3. Spojevi žive

Spojevi žive se osim podijele prema oksidacijskom broju mogu podijeliti i na: anorganske i organometalne.

Anorganski spojevi žive još se nazivaju i živinim solima, naziv se upotrebljava zbog izgleda anorganskih spojeva koji su nalik kristalićima soli. Neki od jednostavnih anorganskih živinih spojeva su: živin(II) sulfid (HgS), živin(II) oksid (HgO) i živin(II) klorid (HgCl_2). Treba napomenuti kako su pojedine soli žive kao što je živin(II) klorid (HgCl_2) dovoljno hlapljive da odlaze u plinovitom stanju u atmosferu te samim time povećavaju svoju brojnost, no zbog njihove kemijske reaktivnosti i topljivosti u vodi dolazi do vrlo brzog uklanjanja iz atmosfere. Stoga se ne zadržavaju dugo u atmosferi pa tako ni njihov udio nije naročito značajan za razliku od elementarne žive koja se teže uklanja iz atmosfere i okoliša (Pavlović & Siketić, 2011).

Organski ili organometalni spojevi žive nastaju kada živa reagira sa ugljikom. Brojnost ovih spojeva je velika, a neki od njih su: dimetilživa [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$] odnosno dimetilživin kation, metilživa (CH_3Hg^+), odnosno metil živin kation, fenilživa ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$), etilživa ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$). U okolišu je zastupljenost metil žive najveća u odnosu na druge organske spojeve žive. Poput anorganskih spojeva, metilživa i fenil živa egzistiraju u obliku kristalića soli, ukoliko se nalaze u čistom stanju kristalići su bijele boje, a dimetil živa egzistira u obliku bezbojne tekućine (Pavlović & Siketić, 2011).

Neki procesi u prirodi kao i mikroorganizmi mogu kemijski transformirati živu iz okoliša iz jednog njezina oblika u drugi.

Tablica 2. Tablični prikaz najjednostavnijih primjera anorganskih i organometalnih spojeva žive

Anorganski spojevi žive		Organski spojevi žive	
Živin(II) sulfid	HgS	Dimetilživa	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$
Živin(II) oksid	HgO	Metilživa	CH_3Hg^+
Živin(II) klorid	HgCl_2	Fenilživa	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$
		Etilživa	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$

3. TOKSIČNOST ŽIVE

Toksičnost žive izrazito ovisi o njenom kemijskom obliku, ali i načinu izloženosti. Upravo zbog toga spojevi koji sadrže živu u oksidacijskom stanju +I općenito su toksični od spojeva koji u sebi sadrže živu u oksidacijskom stanju +II. Razlog tome jest slabija topljivost u vodi spojeva žive(I) od spojeva žive(II). No, prilikom usporedbe važno je uspoređivati analogne spojeve poput HgCl_2 i Hg_2Cl_2 . Što se tiče podijele na organske i anorganske treba napomenuti kako su organski spojevi toksičniji od anorganskih (Baird, 2000).

3.1. Anorganski toksični spojevi

Od anorganskih toksičnih spojeva jedan od značajnijih je živin(II) klorid (HgCl_2). Poznat je i pod imenom sublimat, a nastaje reakcijom žive s klorom u suvišku ili zagrijavanjem živina(II) sulfata s natrijevim kloridom. Taj spoj ima tendenciju sublimiranja, te se koristi prilikom stvaranja amalgama s nekim metalima poput aluminija, no može poslužiti i kao katalizator pri sintetiziranju drugih živinih spojeva. Spada u skupinu izrazito otrovnih spojeva koji su se koristili kao baktericidi i fungicidi. Suvremena upotreba ovog spoja je izrazito smanjena jer se izbjegava zbog njegove velike otrovnosti (Pavlović & Siketić, 2011).

Treba napomenuti kako su mnoge anorganske živine soli korozivne i učestala i konstantna izloženost njihovom utjecaju može dovesti hemoragijskog gastroenteritisa pa čak i do smrti (Bradberry et al., 2009.).

3.2. Organski toksični spojevi žive

3.2.1. Metilživa

Kada se govori o organskim toksičnim spojevima, metilživa je jedan od spojeva kojem je izložena ljudska populacija, ali i fauna, te samim time zauzima posebno mjesto. Toksičnost metilžive je značajno veća ukoliko se usporedi sa anorganskim spojevima. Kao izraziti neurotoksin sa metilživom treba postupati oprezno, treba napomenuti kako može

nastati iz raznih oblika žive djelovanjem bakterija (Pavlović & Siketić, 2011). U prirodi, naročito u vodenom okolišu metilživa pronađena je prvenstveno u ribama i morskim sisavcima. Navedeni riblji proizvodi, ali i sama riba su glavni, ukoliko ne i jedini izvor metilžive koja je prisutna u ljudskom tijelu. Najveće količine su pronađene u velikim grabežljivim ribama poput morskih pasa, velike tune i sabljarki. Određena količina metilžive također je prisutna i u riječnim ribama poput štika, brancina i jegulja, no osim u ribama metilživa se nalazi i u tijelima morskih sisavaca, tuljanima i kitovima (Springer et al., 2008).

Prolaskom kroz prehrambeni lanac, koncentracija metilžive se izrazito povećava, ovaj proces je poznat pod nazivom bioakumulacija. Upravo zbog ove pojave količina metilžive u velikim grabežljivim ribama može dosegnuti razinu milijun puta veću od razine koja je bila prisutna dok je riba boravila u svom prirodnom okruženju. Razlog zbog kojega se koncentracija metilžive povećava zasniva se na tome da se metilživa brže akumulira u organizmu nego što se uspije izlučiti. Apsorpcija se odvija u probavnom traktu, gdje se kompleksira s aminokiselinom cisteinom, kao i sa proteinima koji u sebi sadrže cistein. Cistein je ključan jer sadrži sulfhidrilne, odnosno tiolne –SH skupine s kojima živa stvara jake kovalentne veze. Proteini koji su zaduženi za transport tvari, ovaj kompleks prepoznaju kao metionin, upravo zbog ove mimikrije živin spoje prolazi tijelom i krvotokom dospijeva do mozga, u slučaju fetusa izrazito lako prolazi kroz placentu (Plavšić, 2010).

Simptomi trovanja metilživom manifestiraju se u obliku ataksije odnosno poremećaja ravnoteže, utrnulosti ruku i stopala, smetnjama i poremećajima govora, mišićnoj slabosti, prilikom ekstremnih slučajeva i trovanja može doći do ludila, paralize, nakon toga zaražena osoba pada u komu nakon koje najčešće nastupa smrt. U slučaju fetusa prilikom trovanja može doći do malformacija i nepravilnog razvoja (Pavlović & Siketić, 2011).

3.2.2. Dimetilživa

Poput metilžive, dimetilživa spada u jake neurotoksine. Ovaj spoj ima oblik zapaljive bezbojne tekućine sa slatkastim mirisom, miris nije intenzivan, osjećanje mirisa predstavlja značajnu izloženost. Fatalna doza dimetilžive iznosi 0,001 ml, upravo zbog male količine koja može rezultirati smrtnim ishodom ovaj organski spoj žive spada u

ekstremno opasne supstance, poznato je da čak i male kapljice svojim isparavanjem mogu stvoriti toksičnu količinu pare (Pavlović & Siketić, 2011).

Molekularna struktura dimetilžive je linearna i vrlo brzo prolazi kroz moždane barijere, suprotno od njena brza prolaska, eliminacija iz organizma je izrazito spora zbog tendencije bioakumulacije. Simptomi se pojavljuju nakon dužeg vremenskog perioda, najčešće je u tom stadiju otrovanje već uznapredovalo te je kasno za pravilno tretiranje. Liofilnost odnosno stvaranje spojeva sa cisteinom značajno pridonosi brzom širenju krvotokom kroz tijelo (Pavlović & Siketić, 2011).

Zaštitu od dimetilžive treba shvatiti izrazito ozbiljno, jer ima sposobnost u izrazito kratkom vremenskom periodu od nekoliko sekundi prodrijeti kroz lateks, PVC i neopren te se apsorbirati kroz kožu u organizam. Zbog navedenog većina laboratorijskih rukavica ne pruža adekvatnu zaštitu prilikom rukovanja ovim spojem. Ukoliko se rukuje sa dimetilživom preporučljivo je koristiti visokootoporne, višeslojne rukavice u kombinaciji sa neoprenskim rukavicama (Pavlović & Siketić, 2011).

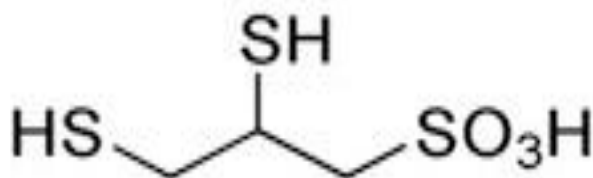
3.3. Terapija

U slučaju trovanja sublimatom, odnosno živinim(II) kloridom potrebno je osigurati pacijentov dišni sustav. Ako je potrebno treba i primijeniti sukciju kako bi se dišni sustav u slučaju zastoja pokrenuo. Nakon osiguranja dišnog sustava provodi se nadzor kako bi se se u slučaju komplikacija osigurao pomoćni ili umjetni sustav disanja. Pošto je dišni sustav osiguran pacijentu se daje kisik putem maske, a količina koja se ispušta je od 10 do 15 litara po minuti. Pacijent mora biti pod nadzorom jer se može očekivati stanje šoka, ali i napadaj te ukoliko dođe do takvog stanja potrebno je pravovremeno reagirati i tretirati novonastalo stanje. Ako spoj dođe u kontakt sa okom potrebno je oko isprati velikom količinom vode, te ga konstantno držati vlažnim i ispirati tijekom transporta do obližnje medicinske ustanove, ako se zaraza ostvari oralnim putem potrebno je usta isprati vodom, a nakon ispiranja konzumirati oko 200 ml vode kako bi se spoj razrijedio. Potrebno je posvetiti pažnju i tome da li je pacijent u mogućnosti konzumirati vodu te da ne slini, nakon toga se pristupa primjeni aktivnog ugljena (Vaidya & Mehendale, 2014).

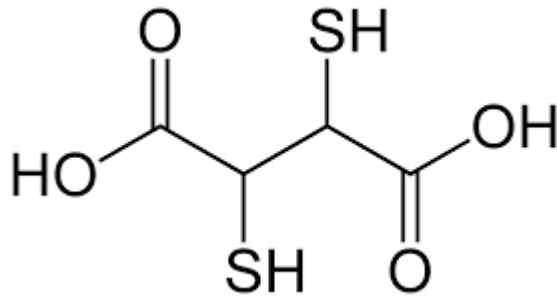
Osim već spomenutih načina tretiranja trovanja živom, provodi se i kelatacijska terapija koja se zasniva na sklonosti iona Hg^{2+} kao i alkilživinih i arilživinih kationa da

stvore kompleksne spojeve (Filipović et al., 1995). U tom se slučaju u organizam unose tvari koje će vezati ion Hg^{2+} , da bi se taj proces realizirao potrebno je da spojevi koji se unose zadovolje kriterij tiofilnosti. To su takozvani ligandi odnosno molekule ili ioni koji se vežu za katione metala poput klijesta i daju koordinacijske komplekse odnosno spojeve koji se zatim izbacuju putem urina, no izbacivanje putem urina može dovesti do nepovoljnih nefroloških učinaka odnosno oštećenja bubrega. Provođenje kelatacijske terapije odvija se infuzijom ili hemodijalizom (Filipović et al., 1995).

Neki od liganada koji kelatiraju živu su: d-penicilamin, dimerkaprol (BAL), dimerkaptopropan sulfonat (DMPS) i dimerkaptosukcinska kiselina (DMSA). Strukture molekula DMPS i DMSA prikazane su na slikama 4 i 5. Ovi spojevi se odlikuju velikom stabilnošću. DMPS je u Sjedinjenim Američkim Državama prema njihovoj agenciji za hranu i lijekove 1992. godine smatran eksperimentalnim i potencijalno opasnim lijekom, dodatnim istraživanjima dokazano je da može uzrokovati Stevens-Johnson sindrom odnosno SJS sindrom koji je definiran kao bolest kože i sluznice prilikom oslabljenja organizma. (Plavšić, 2010.). Za razliku od prethodno navedenog DMSA ili dimerkaptosukcinska kiselina je pokazala najbolje rezultate prilikom kod akutnog trovanja živom, a izlučivanje se povećavalo s vremenom u urinu putem kojeg se živa izbacivala iz organizma. Njena učinkovitost je dokazana na eksperimentima koji su se provodili na laboratorijskim miševima gdje je dokazano da DMSA predstavlja najučinkovitiji ligand kada se radi o izbacivanju žive iz jetre, kostiju, mozga, pluća, slezene te ponajviše iz bubrega. Od 1992. godine je klasificiran kao lijek koji se može kupiti u ljekarnama bez recepta, a primjena je olakšana jer se prodaje u obliku kapsula (Pavlović & Siketić, 2011).



Slika 4. Strukturalna formula dimerkaptopropan sulfonata (DMPS)
(izvor: www.dmps-mercury.blogspot.com)



Slika 5. Strukturna formula dimerkaptosukcinske kiseline (DMSA)
(izvor: www.sigmaaldrich.com)

4. ŽIVA U OKOLIŠU

Živa se pojavljuje u prirodi samorodno, koji u okoliš može doći putem prirodnih reakcija poput vulkanskih erupcija ili erozija mineralnih nalazišta. Procjenjuje se da se između 2700 i 6000 tona elementarne žive oslobodi u prirodu putem isparavanja iz zemljine kore i oceana, no osim prirodnih reakcija živa se u okoliš u velikoj mjeri ispušta od strane čovjeka. Razne antropogene aktivnosti poput rudarenja, proizvodnje i taljenja metala, proizvodnje ugljena, proizvodnje papira, spalionice otpada samo su neke od aktivnosti koje pridonose povećavanju žive u okolišu (Jean-Philippe et al., 2011).

Velika količina žive u tlo dospijeva putem gnojiva koja se koriste u poljoprivrednoj proizvodnji kako bi tlo bilo plodno za proizvodnju no osim gnojiva živa se koristi u pesticidima i fungicidima koji se koriste za zaštitu usjeva, odnosno za suzbijanje štetočina i gljivica koje se pojavljuju kao prijetnja uspijevanju uroda. Upravo ti spojevi koji su u primijeni su opasni i štetni za ljudsko zdravlje (Jean-Philippe et al., 2011).

Živa se pojavljuje u raznim životinjama, najveća koncentracija se nalazi u velikim grabežljivim ribama koje se konzumiraju svakodnevno.

Voda također sadrži živu u malim koncentracijama, procjenjuje se da je količina žive u oceanima 1 ng/l, a u površinskim kopnenim vodama 20 ng/l (Hirner, 2006). Dominantne forme žive u slanoj vodi su HgCl_4^{2-} a u slatkoj vodi HgCl_3^- , u slatkovodnim staništima spajanje sa humusnim supstancama je često, zbog njihova prisustva (Hirner, 2006). Distribucija žive u vodama okarakterizirana je velikom stabilnošću spojeva u

kojima se živa spaja sa sumporom i ugljikom, te sklonošću prema česticama, koloidima, i organskoj tvari, samo mali udio elementa je u potpuno otopljenoj formi. Dimetil živa je zabilježena u dubokim oceanskim vodama, ali se njen veliki dio gubi isparavanjem i fotolitičkom razgradnjom, te se samim time smatra kako nije dostupna vodenim organizmima (Hirner, 2006).

Tablica 3. Živa u okolišu (Pavlović & Siketić, 2011).

Okoliš	Količina
Zemljina kora	0,08 ppm
Tlo	0,1-0,5 ppb, onečišćena tla do 0,2ppm
Morska voda	40 ppt
Atmosfera	2-10 ng/m ³ , nalazišta rude do 1500 ng/m ³

4.1. Sanacija

Javnost, industrije i vlade svjesne su potencijalnih opasnosti koje živa predstavlja za okoliš. Zbog toga, posljednjih godina su različiti međunarodni forumi donijeli niz mjera za redukciju, odnosno zabranu upotrebe žive u svrhe u kojima se dugo vremena, ranije uobičajeno primjenjivala (Nordic Council of Ministers, 2007; European Environmental Bureau (EEB), 2009).

Također, u posljednje se vrijeme poduzimaju razne mjere poboljšanja sanacije tala koja su kontaminirana živom. Ove mjere podrazumijevaju laboratorijski rad popraćen terenskim radom kako bi se postigla veća učinkovitost. Zahtjeva se da mjere sanacije uklone živu iz otpada u količinama većim od 260 miligrama po kilogramu, u slučaju da otpad sadrži manje od 260 mg/kg mogu se primijeniti mjere stabilizacije. Uz navedene postupke sanacije žive iz okoliša još se mogu primijeniti: imobilizacija, vitrifikacija, toplinska disorpcija, nano-tehnologija, ispiranje tla, elektro- sanacija, fitostabilizacija i fito-ekstrakcija koja može biti prirodna ili kemijski poboljšana (Wang et al., 2012).

Posljednjih godina sve se više razvija i koristi ekološki prihvatljiva kemija, te se velika važnost daje detoksikaciji zagađenja teškim metalima. Ova zagađenja se istražuju kako bi se pronašlo ekološki prihvatljivo i obnovljivo rješenje za odstranjivanje teških

metala poput žive i olova iz tla. Jedno od takvih rješenja je korištenje biljaka i njihova otpada. Smatra se da otpad biljaka predstavlja idealnog kandidata za odstranjivanje teških metala iz tla jer se talože u biljnim dijelovima te samim time njihova koncentracija u tlu opada. Apsorpcija putem biljaka obuhvaća niz kompleksnih mehanizama, uglavnom se radi o izmjeni iona, adsorpciji fizikalnim silama i zarobljavanja iona u unutarnjim i vanjskim fibroznim kapilarama i prostoru polisaharida (Kumar et al., 2017). Ovaj proces fitoekstrakcije predstavlja za prirodu i okoliš izrazito povoljan način rješavanja zagađenja tla teškim metalima. Teški metali se crpe iz korijenja van i pohranjuju se u nadzemnim dijelovima biljke. Nakon što se pohrane u gornjim dijelovima biljke lako ih se riješiti putem odstranjivanja nadzemnih dijelova biljke. Ovaj proces se može odvijati prirodno uz pomoć biljaka i gljiva koje imaju izraženu sposobnost prirodne akumulacije teških metala ili pak dodavanjem kemijskih supstanci u tlo kako bi ciljani teški metali postali lakši za apsorpciju (Wang et al, 2012).

5. SLUČAJEVI KRONIČNE IZLOŽENOSTI ŽIVI I NJENIM SPOJEVIMA

5.1. Okolica rudnika

Zagađenje okoliša u blizini rudnika žive predstavlja izrazito veliki problem zagađenja okoliša. Jedan od takvih rudnika se nalazi u Idriji, gradu koji se nalazi na rijeci Idrijici, a udaljen 50 kilometara od Slovenskog glavnog grada Ljubljane. (Na slici 6 prikazan je jedan kadar iz rudnika u Idriji.) Ovaj rudnik je bio jedan od najvećih rudnika žive u svijetu, a 1995. godine je zatvoren nakon što je za svog radnog vijeka proizveo oko 105000 tona žive. U periodu od 500 godina se na području Idrije rudarilo živom, ovakav dugi vremenski period rudarenja žive doveo do sveopće zagađenosti okoliša. Uz emisiju žive putem topionica rude, smatra se kako su ipak ostatci rude najveći zagađivači riječnih sedimenta jer su se tokom navedenog vremenskog perioda nakupljali u sedimentima okolnih rijeka. Zabilježeno je da dok je rudnik radio iz dimnjaka topionice se ispuštalo 20 kilograma žive na dnevnoj bazi (Biester et al., 1999). Nakon provedenog istraživanja okolice rudnika utvrđena je velika zagađenost i zasićenost okoliša živom. Velike količine žive u tlu, oborinama i biljkama zabilježili su Byrne i Kosta 1970. godine. Koncentracije u tlu su varirale od 0,005 – 0,1 mg/kg pa sve do visokih koncentracija koje su iznosile 100 mg/kg (Biester et al., 1999). Gosar i suradnici bilježe izrazito velike koncentracije žive u talogu na dnu i rubu rijeke Idrijice, čije su količine sezale i do 1000 mg/kg (Biester et al., 1999). Za vrijeme rada rudnika većina materijala koji se rudario bio je uskladišten uz obale rijeke ili je bio direktno proljevan u rijeku, zbog toga su visoko onečišćeni ostatci rude bili nošeni vodom tijekom poplava na veće udaljenosti i samim time onečišćenje širilo (Biester et al., 1999). Provedene su autopsije na umirovljenim radnicima rudnika, stanovnicima grada koji su živjeli u zagađenoj okolini rudnika, te na osobama koje nisu bile izložene živi, a predstavljali su kontrolnu grupu. Najveće koncentracije žive pronađene su u endokrinim žlijezdama i bubrežnoj kori (Falnoga et al., 2000).



Slika 6. Rudnik žive u Idriji
(izvor: www.zurnal24.si)

5.2. Ekološki incidenti

Jedan od ekoloških incidenata dogodio se u Japanu 50-ih godina dvadesetog stoljeća, naime riječ je o Minamata zaljevu gdje je došlo do velikog ekološkog onečišćenja metilživom. Tvrtna koja se bavila proizvodnjom acetalaldehida i polivinilklorida branila je svoju proizvodnju iako je bila svjesna činjenice da su to spojevi koji su štetni za okoliš i ljudsku populaciju. Samim postupkom proizvodnje dugotrajno i konstantno se zagađivala morska voda metilživom u koncentracijama koje su bile iznad razine dopuštenog, živa se u postupku proizvodnje koristila kao membrana za odvajanje klora i natrijeve lužine. Organski spojevi žive iz morske vode zaljeva Minamata su konzumacijom ribe iz navedenog područja uneseni u ljudski organizam, što je rezultiralo nakupljanjem organskih spojeva žive u mozgu (Pavlović & Siketić, 2011). Proces unosa žive u ribe, a zatim u ljude odvijao se na način da su fitoplanktoni u blizini Minamata zaljeva akumulirali živine spojeve, a nakon njih zooplanktoni, potom ribe i na posljetku ljudi. Koncentracije žive u ljudima nakon konzumiranja živom zagađenih riba bile su veće nego koncentracije u zagađenoj vodi (Pavlović & Siketić, 2011.). Prvi oboljeli otkriveni su 1956. godine. Bolesnici su bili u stadiju u kojem su gotovo izgubili vid, sluh te mogućnost govora, dugo vremena se nije znao uzrok oboljenju, te su na posljetku obitelji oboljelih posumnjali su na

tvornicu koja se nalazila u zaljevu. 1968. godine Japanska vlada otkriva uzrok trovanja i proglašuje tvrtku koja je koristila živu u svojem proizvodnom procesu krivom. Zabilježeno je 2265 žrtava od kojih je 1435 umrlo od posljedica trovanja, s vremenom se količina žive u zaljevu vratila u normalu (Pavlović & Siketić, 2011).

Drugi ekološki incident zabilježen je u Iraku 1960. godine i 1971. godine, gdje se dogodilo jedno od najvećih trovanja metilživom u prošlosti. Naime usjevi pšenice su se tretirali fungicidima kako bi se spriječile gljivične infekcije, fungicidi su u sebi sadržavali metilživu, a nakon tretiranja ista pšenica se koristila za prehranu (Pavlović & Siketić, 2011).

5.3. Živa u zubarskoj ordinaciji

Živa se koristi više od 2000 godina prilikom izrade diuretika, laksativa, antiseptika i ostalih tvari. Zubarske ordinacije živu u amalgamima koriste još od 19. stoljeća. 1984. godine je bilo procijenjeno da su u 85 % ispuna zuba u SAD-u bili amalgami, dok prethodna istraživanja procjenjuju da su 75 % svih zamijenjenih zubi bili amalgami, te da se taj postotak zadržao dugi niz godina. Sigurnost amalgama za pacijenta, ali i zubara se procjenjivala od početka uporabe. Izloženost živi i njenim parama je prepoznata kao potencijalna opasnost za zubarske tehničare. Kontakt se može ostvariti direktnim doticajem žive i njezinih spojeva sa kožom ili udisanjem živinih para. Udisanje para predstavlja primarni put ostvarivanja kontakta, samim time se dolazi do zaključka da je osim pacijenata otrovanju podložno i osoblje zubarske ordinacije. Problem je sa nepravilnim skladištenjem amalgama, ostataka ili pak prolivene žive koje svakodnevno zagađuje prostor u kojem obitava osoblje ordinacije i pacijenti. Da bi se to spriječilo potrebno je pridržavati se pravilnog skladištenja amalgama i žive (Langan, et al., 1987). Nedavna istraživanja pokazala su da amalgami u ustima predstavljaju potencijalni rizik za ljude zbog ispuštanja žive tijekom ugradnje i vađenja zuba, ali i svakodnevnih aktivnosti te njene apsorpcije u organizmu (Eley & Cox, 1988). Živa koja se oslobađa iz amalgama je u obliku živinih para ili živinih iona (Eley & Cox, 1988). Na posljetku za zubarske ordinacije i zaposlene koji rade u njima bitno je shvatiti kako pravilno skladištenje žive i higijena prostora mogu značajno smanjiti mogućnosti dugotrajne izloženosti štetnim utjecajima, a sama svijest zubara o ovome problemu treba se temeljiti na moralnoj odgovornosti zubara

kako bi zaštitio sebe i svoje zaposlenike od bilo kojeg izvora koji bi mogao štetno utjecati na njihovo zdravlje (Mantyla & Wright, 1976).

5.4. Unos žive konzumacijom ribe

Vodene vrste su izrazito osjetljive zbog sposobnosti bioakumulacije metilžive, čineći tako krajnje predatore poput čovjeka podložnim zarazama metil živom. Više od 90 % žive u mišićima riba je u obliku metil žive (Jenssen et al., 2012.) te je uspostavljeno da je većina ljudske izloženosti metil živi nastala od konzumacije ribe i ostale morske hrane i plodova (Jenssen et al., 2012). Količine metil žive u ribama variraju, a najveće količine su zabilježene u velikim predatorskim vrstama poput sabljarke i sjeverne štuke. Glavna zabrinjavajuća činjenica u vezi kronične izloženosti niskoj koncentraciji metil žive je razvoj negativnih živčanih problema kod djece čije su majke za vrijeme trudnoće konzumirale velike količine ribe i ostalih morskih proizvoda sa visokom koncentracijom metil žive, osim zabrinutosti za djecu, raste zabrinutost i za odrasle zbog istraživanja koja ukazuju na negativne utjecaje metil žive na kardiovaskularni sustav, s druge strane ima onih koji zagovaraju da konzumacija ribe ima više pozitivnih koristi od negativnih iz razloga što je lov i konzumacija velikih predatorskih riba ograničena (Jenssen et al., 2012).

5.5. Živa u kompaktnim fluorescentnim lampama

Fluorescentne lampe su lampe koje u sebi sadrže živine pare pod povišenim tlakom, uz živine pare sadrže često i inertni plin, najčešće argon. Unutrašnjost lampe presvučena je slojem fluorescentnog sloja fosfora. Prilikom reakcije električne energije i živine pare između dvije elektrode dolazi do lučenja UV svjetla. Dobivena UV svjetlost potiče fosforni sloj na lučenje vidljive svjetlosti. Živa se u lampe može dodavati u raznim oblicima poput tekućine, krute tvari ili pak amalgama (Nance et al., 2012.). Tijekom korištenja lampe elementarna živa oksidira i adsorbira se na fosforni sloj, osim na fosforni sloj živa se adsorbira i na druge dijelove lampe poput stakla (Nance et al., 2012). Elementarna živa se rasprši kroz lampu tijekom njena rada, ti procesi smanjuju količinu žive koja isparava, te se samim time smanjuje vijek trajanja lampe (Aucott et al, 2003) . Kako bi produljili vijek trajanja lampe proizvođači u lampe stavljaju dodatne količine žive (Raposo et al, 2004). Postoji niz različitih fluorescentnih lampi no ovdje ćemo se fokusirati

na kompaktne fluorescentne lampe odnosno CFL. Kompaktne fluorescentne lampe se promoviraju kao energetska i ekološka učinkovitije od običnih lampi koje se svakodnevno koriste u kućanstvu. Fluorescentne lampe se sve više upotrebljavaju u kućanstvima diljem svijeta kako bi se zadovoljila potreba za energetska učinkovitosti, razne lokalne i državne vladine organizacije potiču građane da zamijene stare lampe fluorescentnim lampama. Jedna od ključnih prednosti kompaktnih fluorescentnih lampi je da se drastično smanji potrošnja energija kao i količina stakleničkih plinova koje kućanstvo ispušta ukoliko se električna energija proizvodi sagorijevanjem fosilnih goriva (Nance et al., 2012). Nedostatak CFL lampi je u tome što sadrže miligramske količine žive. Živa je jedan od ključnih elemenata fluorescentnih lampi i trenutno nije pronađen element koji bi mogao poslužiti kao zamjena za živu. U zadnje vrijeme se podiže svijest i zabrinutost zbog trovanja živom iz CFL lampi nakon njihova razbijanja (Nance et al., 2012). Kada se CFL lampa razbije, živine pare, tekućina ukoliko je prisutna kao i živa adsorbirana na fosforni sloj će se osloboditi. Mala je vjerojatnost da će tekuća živa biti uopće vidljiva s obzirom da je prisutna u malim količinama, fosforni prah se također može odlomiti od stjenke stakla. Količina žive koja će se ispustiti u obliku pare ovisi o fosfornom prahu, starosti lampe i ukupnoj količini žive koja se nalazila u lampi. Fluorescentne lampe u sebi mogu sadržavati razne oblike žive, to ovisi o vrsti žive koju proizvođač koristi prilikom proizvodnje i starosti lampe (UNEO, 2005). Tijekom vremena elementarna živa će oksidirati i stvoriti će anorganske spojeve (Aucott et al., 2003). Nove lampe će ispustiti veće količine živinih para u odnosu na stare gdje je živa oksidirala i adsorbirala se na razne dijelove lampe. Prilikom razbijanja dolazi do naglog ispuštanja žive u zračne struje, a potom slijedi sporije ispuštanje tekuće, krute ili žive u obliku amalgama. Prilikom razbijanja fluorescentnih lampi potrebno je provesti detaljno čišćenje prostorije, te ju provjetriti (Nance et al., 2012).

6. ZAKLJUČAK

Živa je element koji je prisutan u čovjekovom okolišu od vode, tla, atmosfere i namirnica koje konzumira pa sve do kućanskih aparata poput lampi. Trovanje živom predstavlja ozbiljan problem zbog posljedica koje ostavlja na čovjekovu zdravlju. Osim posljedica za zdravlje, intoksikacija živom može rezultirati i smrtnim ishodom. Smrtnih ishoda je kroz povijest bilo kroz razne ekološke katastrofe koje su uzrokovane nemarom, pohlepom i nepravilnim postupanjem sa navedenim elementom, a čovjek dolazi u kontakt sa zaraženim mesom ribe ili pak usjevima koji su tretirani preparatima na bazi žive. Preparati na bazi žive su pokazali izrazitu učinkovitost zbog svoje toksičnosti, no osim velike štetnosti na štetočine i gljivice pokazali su se i štetnim za zdravlje ljudi. Unosom namirnica zagađenih živom kod ljudi su se manifestirali razni simptomi otrovanja poput sljepila, gubitka sposobnosti govora i glavobolje što je na kraju dovelo do ludila. Velike posljedice se osjete i u područjima gdje se živa dugi niz godina rudarila; na tim područjima došlo je do zagađenosti tla, rijeka i zraka, a da bi se stanje u kojem se okoliš u okolini rudnika vratio u normalu potreban je dugi vremenski period. U posljednje vrijeme se razvijaju razne tehnologije za uklanjanje teških metala iz tla kako bi se skratio vremenski period oporavka okoliša od zagađenja. Korist šumarstva se može manifestirati kroz odabir vrsta pogodnih za fitoakumulaciju teških metala iz tla jer biljke predstavljaju obnovljivi i ekološki prihvatljiv mehanizam otklanjanja onečišćenja. Živom je potrebno pažljivo rukovati i ako se koristi u zatvorenim prostorima važno je održavati prostoriju ventiliranom, a svaku i najmanju količinu eventualno prolivene žive potrebno je ukloniti, odnosno temeljito očistiti.

7. LITERATURA

- Aucott, M., M. McLinden, M. Winka, 2003: Release of mercury from broken fluorescent lamps. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 53 (2): 143-151.
- Baird, C., 2000: *Environmental chemistry*, University of Western Ontario, W.H. Freeman and Company, New York.
- Biester, H., M. Gosar, G. Muller, 1999: Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration*, 65: 195-204.
- Bradberry, S.M., T.M.T. Sheehan, C.R. Barraclough, J.A. Vale, 2009: DMPS can reverse the features of severe mercury vapor-included neurological damage. *Clin Toxicol*, 47: 894-8.
- Eley, B.M. & S.W. Cox, 1988: Mercury poisoning from dental amalgam- an evaluation of the evidence. *J.Dent.* 16: 90-95.
- Falnoga, I., M. Tušek-Žnidarić, M. Horvat, P. Stegnar, 2000: Mercury, Selenium, and Cadmium in Human Autopsy Samples from Idrija Residents and Mercury Mine Workers. *Environmental Research Section A*, 84: 211-218.
- Filipović, I., S. Lipanović, 1995: *Opća i anorganska kemija. Školska knjiga*. Zagreb.
- Grdenić, D., 1965: The structural chemistry of mercury. *Quarterly Reviews*, 19: 303-328.
- Grdenić, D., 1987: *Živa, Tehnička enciklopedija*, ur. XXX.
- Hirner, A.V., 2006: Speciation of alkylated metals and metalloids in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385: 555-567.
- Jean-Philippe, S.R., J.A. Franklin, S.D. Buckley, K. Hughes, 2011: The effect of mercury on trees and their mycorrhizal fungi. *Environmental Pollution*, 159: 2733-2739.
- Jenssen, M.T.S., A.L. Brantsaer, M. Haugen, H.M. Meltzer, T. Larssen, H.E. Kvaalem, B.E. Birgisdottir, Y. Thomassen, D. Ellingsen, J. Alexander, H.K. Knutsen, 2012: Dietary mercury exposure in a population with a wide range of fish consumption- Self-capture of fish and regional differences are important determinants of mercury in blood. *Science of the Total Environment*. 439: 220-229.
- Kumar, B., K. Smita, L. C. Flores, 2017: Plant mediated detoxification of mercury and lead. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: 2335-234.
- Langan, C.D., P.L. Fan, A.A. Hoos, 1987: The use of mercury in dentistry: a critical review of the recent literature. *JADA*, Vol. 92: 867-880.
- Mantyla, D.G., O.D. Wright, 1976: Mercury toxicity in the dental office: a neglected problem. *JADA*, Vol 92: 1189-1194.

Nance, P., J. Patterson, A. Willis, N. Foronda, M. Douron, 2012: Human health risks from mercury exposure from broken compact fluorescent lamps (CFLs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 62: 542-552.

Pavlović, G., S. Siketić, 2011: Kemijski aspekti ekotoksikologije žive, *sigurnost* 53 (1) 17-28.

Plavšić, F., 2010: Knjiga o toksikologiji: Bojite li se otrova? Dostupno na: http://www.otrovno.com/book/_HZT_Source/Knjiga/magazin.html; Hrvatski institut za toksikologiju. (pristupljeno 10.09.2018.)

Raposo, C., C.C. Windmoller, W.A.D. Junior, 2004: Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal analysis. *Waste Manage.* 23: 879-886.

Springer, O.P., D. Springer, 2008: *Otrovni modrozeleni planet, priručnik iz ekologije*, Meridijani, Zagreb.

Vaidya, V.S., H.M. Mehendale, 2014: Mercuric Chloride (HgCl₂). *Encyclopedia of Toxicology*, Volume 3, 203-205.

Wang, J., X. Feng, C.W.N. Anderson, Y. Xing, L. Shang, 2012: Remediation of mercury contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials*, 221-222, str. 1-18.

*** European Environmental Bureau (EEB), 2009: *Eu Mercury phase out in Measuring and Control Equipment – Report from the Conference*, Brussels, June 2009. Dostupno na: https://saludsindanio.org/sites/default/files/documents-files/1002/2009-10_EU_Mercury_Phaseout.pdf (pristupljeno: 10.9.2018.)

***Nordic Council of Ministers, 2007: *Mercury substitution priority working list*. Nordic Council of Ministers,. Dostupno na: <http://archive.basel.int/techmatters/mercury/comments/240707hsweden-2.pdf> (pristupljeno: 10.9.2018.)

***UNEP, 2005: *Toolkit for identification and quantification of mercury release: Pilot Draft Inter- Organisation. Programme for the Sound Management of Chemicals*, United States Environmental Programme. Dostupno na: <http://www.chem.unep.ch/mercury/Toolkit/default.htm> (pristupljeno: 10.9.2018.)