

Gimnazija Jurija Vege Idrija

VSEBNOST ŽIVEGA SREBRA V VRTNINAH

Ekologija

Raziskovalna naloga

Avtorica: Lana Mohorič

Mentorji: mag. Valerija Šemrl Kosmač

doc. dr. Jože Kotnik

Somentorji: Tatjana Dizdarevič

Karmen Slak Leoni

Marjanca Poljanšek

Idrija, 2022

Izjava o avtorstvu

Podpisana Lana Mohorič, dijakinja 3. letnika Gimnazije Jurija Vege Idrija izjavljam, da je raziskovalna naloga z naslovom:

Vsebnost živega srebra v vrtninah

rezultat lastnega raziskovalnega dela, da so rezultati korektno navedeni in pri pisanju niso bile kršene avtorske pravice in intelektualna lastnina drugih. Slike v nalogi sem izdelala sama oziroma so prirejene po navedenih avtorjih.

Lana Mohorič



Gimnazija Jurija Vege Idrija
Študentovska ulica 16, 5280 Idrija, Slovenija

Inštitut Jožef Stefan
Oddelek za znanosti o okolju
Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Mentorja: - mag. Valerija Šemrl Kosmač, profesorica kemije na Gimnaziji Jurija Vege, Idrija, Slovenija
- doc. dr. Jože Kotnik Odsek za znanosti o okolju – O2 na Institutu "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija

Somentorji: -univ. dipl. inž. rud. Tatjana Dizdarevič, direktorica Centra za upravljanje z dediščino živega srebra, Idrija, Slovenija

-Karmen Slak Leoni, profesorica biologije na Gimnaziji Jurija Vege, Idrija, Slovenija

-Marjanca Poljanšek, profesorica fizike na Gimnaziji Jurija Vege, Idrija, Slovenija

Lektorirala: Nataša Bogataj, prof. slovenščine

ZAHVALA

Zahvaljujem se oddelku za znanosti o okolju O2 na Institutu Jožef Stefan, še posebej mentorju doc. dr. Jožetu Kotniku, ki je kljub epidemiološkim razmeram omogočil izpeljavo celotne raziskovalne naloge in izkušnjo praktičnega dela v laboratoriju ter pomagal pri obdelavi podatkov analize.

Zahvaljujem se vsem lastnikom vrtov, ki so bili pripravljeni pomagati in so prispevali vzorce za raziskavo.

Zahvaljujem se gospe Tatjani Dizdarevič, ki je zbrala in z mano delila literaturo ter podatke preteklih raziskav na Centru za upravljanje dediščine živega srebra, brez katerih primerjave raziskav ne bi bile mogoče.

Zahvaljujem se profesorici Valeriji Šemrl Kosmač, Karmen Slak Leoni in Marjanci Poljanšek, ki so me usmerjale in mi sploh omogočile raziskovanje teme znotraj okvira šole pri izbirnem tematskem sklopu NARMI - narava in mi ter kljub trenutnim razmeram z epidemijo podprle možnost raziskovanja in izvedbe naloge na Institutu Jožef Stefan.

Zahvala gre tudi profesorici Nataši Bogataj za jezikovni pregled naloge.

KAZALO

POVZETEK/ABSTRACT	5
1 UVOD.....	6
2 NAMEN DELA	6
3 TEORETIČNI DEL	
3.1 Živo srebro	6
3.2 Zgodovina živega srebra v Idriji	7
3.3 Onesnažena območja	
3.3.1 Viri živega srebra in svetovna onesnaženost	7
3.3.2 Onesnažena območja v Idriji	8
3.4 Vnos in kopičenje	9
3.5 Vpliv na človeka	
3.5.1 Princip delovanja	10
3.5.2 Strupenost in posledice delovanja	10
3.6 Pretekle raziskave	11
3.7 Priporočene vrednosti vnosa Hg	12
3.8 Piroliza	13
3.9 Atomska absorpcijska spektrometrija	13
4 EKSPERIMENTALNI DEL	
4.1 Kemikalije in materiali	13
4.2 Postopek priprave vzorcev	13
4.3 Metoda za določitev vrednosti živega srebra	14
5 REZULTATI IN RAZPRAVA	
5.1 Lokacije odvzemnih mest vzorcev	15
5.2 Analiza prsti	17
5.3 Analiza vrtnin	18
5.4 Primerjava surovih in prekuhanih vrtnin	21
6 SKLEPI	21
7 VIRI IN LITERATURA	22

KAZALO TABEL IN DIAGRAMOV

Tabela 1: Mejne in kritične imisijske vrednosti snovi v tleh	12
Tabela 2: Lokacije vzorčenih vrtov	15
Tabela 3: Rezultati analize vsebnosti Hg v prsti	17
Tabela 4: Primerjava rezultatov s preteklimi raziskavami	17
Tabela 5: Rezultati analize vsebnosti Hg v vrtninah	18
Tabela 6: Primerjava vsebnosti Hg v surovih in prekuhanih vrtninah	20
Diagram 1: Primerjava vsebnosti Hg v prsti ter koreninah in listih peteršilja	21

KAZALO SLIK

Slika 1: Karta z označenimi predeli Idrije (prirejeno po geopedia.si)	9
Slika 2: (a) dodajanje tekočega dušika v vzorec, (b) drobljenje vzorca v mešalniku	14
Slika 3: (a) tehtanje vzorca prsti, (b) priprava za izvajanje pirolize (Lumex RA 915+ s pirolizno enoto, krmilnikom in računalnikom za zajem podatkov)	15
Slika 4: Karta vzorčenih vrtov in onesnaženosti s Hg (prirejeno po Šajn, Gosar 2004)	16

SEZNAM KRATIC

MeHg: organske oblike metiliranega živega srebra

EU: Evropska unija

US EPA: United States Environmental Protection Agency – Agencija za zaščito okolja Združenih držav Amerike

WHO: World health organization – Svetovna zdravstvena organizacija

s. s.: suhe snovi

POVZETEK

Prst v Idriji je močno onesnažena z živim srebrom (Hg). Njegova vsebnost na več raziskanih vrtovih v Idriji presega kritično vrednost, določeno v Uradnem listu Republike Slovenije, ki znaša 10 000 µg Hg/kg suhe snovi prsti. Raziskali smo ali oziroma koliko se je vsebnost Hg v prsti spremenila v primerjavi s preteklimi raziskavami. Zanimalo nas je, kakšna je vsebnost Hg v vrtninah, pridelanih na idrijskih vrtovih. Izbrali smo vzorce zelenjave, ki so bili na voljo v jesenskem času. Rezultate smo primerjali tudi z nakupljeno zelenjavo, da se seznanimo z vsebnostjo v njej in razliko med domačimi in kupljenimi vrtninami. Tako smo analizirali vsebnost Hg v čebuli, ki se je izkazala za eno izmed najnižjih, v korenju, paradižniku, solati, ohrovту, radiču ter v korenini in listih peteršilja. Najvišje vsebnosti so dosegali prav slednji trije vzorci, zato odsvetujemo njihovo gojenje in uživanje na z Hg onesnaženih območjih. Zanimalo nas je tudi, ali lahko s termično obdelavo, torej prekuhavanjem v vodi, zmanjšamo vsebnost Hg v prehranskih vrtninah, vendar na to vprašanje z izvedenimi analizami nismo mogli odgovoriti.

Gljučne besede: živo srebro, onesnažena območja, vsebnost v zelenjavi, vpliv živega srebra, Idrija

ABSTRACT

The soil in Idrija is heavily contaminated with Mercury (Hg). Concentrations of Hg in many surveyed gardens in Idrija exceed the critical value determined in The Official Gazette of the Republic of Slovenia, which is 10 000 µg Hg/kg of dry matter of soil. We researched whether or how much has the concentration of Hg in soil changed compared to previous research. We were interested in Hg contents in garden crops in Idrija. We collected vegetable samples that were available in the autumn. The results were also compared to store purchased vegetables to get an idea of concentrations in it and to compare home-grown foodstuff with the store-bought. The concentration was analyzed in onions, which were found to be some of the lowest, in carrots, tomatoes, green salad, kale, chicory and both root and green parts of parsley. The highest concentrations were found in the latter three samples, therefore we advise against their cultivation and consumption in contaminated areas. We were interested in whether it is possible to reduce the Hg concentration with heat treatment i.e. cooking in water, but our analysis could not answer this question.

Key words: mercury, contaminated areas, concentration in vegetables, the effect of mercury, Idrija

1 UVOD

V nalogi sem raziskovala na področju biogeokemije, in sicer me je zanimala vsebnost Hg v zelenjavi ter prsti na idrijskih vrtovih. Dobljene rezultate sem primerjala tudi z vrednostmi na vrtovih iz okolice Idrije ter v zelenjavi, nakupljeni v trgovini.

Moja raziskovalna vprašanja so:

Kolikšna je vsebnost Hg v prsti in ali so se vrednosti spremenile v primerjavi s prejšnjimi raziskavami?

Kakšne so vsebnosti Hg v zelenjavi in koliko odstopajo od zakonsko določenih vrednosti?

V katerih rastlinah in delih rastlin je vsebnost Hg najvišja?

Ali se vsebnost Hg v zelenjavi spremeni s prekuhavanjem?

Skladno z vprašanji sem postavila 5 hipotez:

1. Vsebnosti Hg se v prsti glede na prejšnje raziskave niso bistveno spremenile.
2. Vsebnosti Hg v kupljeni zelenjavi in zelenjavi, ki ni iz Idrije, so nižje kot vsebnosti v zelenjavi iz Idrije.
3. V korenini so vsebnosti Hg višje kot v ostalem delu rastline.
4. Vrtnina z najvišjo vsebnostjo Hg je peteršilj.
5. Vsebnosti Hg v prekuhani zelenjavi so manjše kot v surovi.

2 NAMEN DELA

Želela sem ugotoviti, kakšne so vsebnosti Hg na idrijskih vrtovih in koliko Hg pravzaprav zaužijemo s prehrano z domačih vrtov. Želela sem preveriti morebitna odstopanja vsebnosti Hg v prsti zdaj v primerjavi z vrednostmi preteklih raziskav. Primerjave vsebnosti Hg v vrtninah s preteklimi rezultati v nalogi ni bilo mogoče vključiti, saj so v razpoložljivih raziskavah navedene le vrednosti za eno izmed oblik Hg in tako niso primerljive z mojo meritvijo.

Dosedanje raziskave, ki so služile kot teoretična podlaga in primerjalno gradivo, so predvsem delo raziskovalcev z Instituta Jožef Stefan ter rezultati meritev nekdanjega Rudnika živega srebra oziroma sedanjega Centra za upravljanje z dediščino živega srebra Idrija (CUDHg Idrija).

Naloga v teoretičnem delu predstavi osnovne značilnosti Hg ter zgodovino onesnaženja s Hg v Idriji, saj je prav Hg razlog za razvoj mesta in rudarstva na tem območju. Predstavljena so onesnažena območja v Idriji (vzorci smo pobirali predvsem na njih), nato pa naloga predstavi še vnos in kopičenje Hg ter njegove vplive na človeka. Eno izmed podpoglavij teoretičnega dela prikazuje pretekle raziskave, ki služijo kot podlaga in primerjava naši raziskavi, zadnji dve pa opišeta analizni postopek s pomočjo pirolize, ki smo jo uporabili za določanje vsebnosti Hg v suhih vzorcih. Eksperimentalni del naloge predstavi postopke in pripomočke zbiranja in priprave vzorcev, sledijo pa mu rezultati z razpravo in sklepi, ki smo jih povzeli na podlagi pridobljenih podatkov.

3 TEORETIČNI DEL

3.1 Živo srebro

Hg je pri sobni temperaturi hlapna, tekoča kovina, ki v telo vstopa preko zraka ter z uživanjem hrane in pijače. Strupeno je v vseh oblikah (3), njegova kemijska konfiguracija pa vpliva na njegovo nadaljnjo usodo in toksičnost v okolju (14). V preteklosti se je uporabljal v termometrih in v

amalgamskih zobnih zalivkah, danes pa predvsem v medicini, v varčnih žarnicah in za pridobivanje zlata, saj Hg z zlatom ter še nekaterimi drugimi kovinami tvori amalgame (3).

Najpomembnejše oblike Hg v naravi so:

- samorodno živo srebro Hg^0 v elementnem stanju, ki je tekoča in hlapna kovina,
- dvovalentno živo srebro $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg(II)}$ z veliko afiniteto do tvorbe vezi z mnogimi organskimi in anorganskimi ligandi, posebno z ligandi z vsebnostjo žvepla,
- enovalentno živo srebro $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^+/\text{Hg(I)}$, ki hitro oksidira v Hg^{2+} ,
- metil živosrebrov kation CH_3Hg^+ z veliko nagnjenostjo do vezave na različne biotsko aktivne makromolekule, ki se zato kopiči v organizmih,
- dimetil živo srebro $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, ki je hlapna inertna spojina in hitro razpade pod UV svetlobo.

Poznamo 3 načine nastanka enostavnih MeHg spojin:

- ob sodelovanju mikroorganizmov z biometilacijo iz ionskega Hg^{2+} nastaja MeHg^+ , le ta se zaradi prostega radikala takoj veže na Cl^- ali S^{2-} ion,
- abiotsko v manjši meri nastane MeHgCl iz Hg^{2+} ob vezavi Cl^- iz vode in sproščenem CH_4 iz vodnih sedimentov v anoksičnih pogojih, proces je od metanogenih bakterij odvisen le posredno,
- povsem abiotsko s prenosom metilne skupine iz naravno prisotnih organo-metalnih spojin pod določenimi pogoji (5).

3.2 Zgodovina živega srebra v Idriji

Idrijsko rudišče se razteza pod površjem Idrijske kotline od severovzhoda proti jugovzhodu. Dolgo je 1500 metrov in široko med 300 in 600 metrov (18). Je monometalno in hkrati monomineralno rudišče z najpogostejšim mineralom cinabaritom, v njem pa je tudi izredno velika prisotnost elementarnega Hg (20). V idrijskem rudišču se nahajajo bogate in posebne živosrebrove rude, s specifično geokemično in mineraloško sestavo (2). Pojavljajo se različne singenetske rude, ki so bile s strani rudarjev poimenovane jeklenka, opekovka, jetrenka in koralna ruda, poleg tega pa sta za Idrijsko rudišče značilni še dve mineraloški posebnosti in sicer idrialit in sekundarni mineral epsomit (20).

Začetek rudarjenja v Idriji sega v leto 1490. Takrat je po legendi škafar, izdelovalec lesenih posod, v studencu odkril težko svetlečo snov. Pozneje se je zanj izkazalo, da je pravzaprav Hg. Začeli so ga nabirati, a ker na površju samorodnega Hg ni bilo veliko, so pričeli s kopanjem rovin, kar pa je vodilo v razvoj rudarstva na Idrijskem (18). Tako velja, da je Idrijski rudnik eden izmed največjih zgodnjekapitalističnih obratov (19). Glede na količino pridobljenega Hg je bil idrijski rudnik drugi največji na svetu. V 500-letni zgodovini rudnika (1490-1995) so izkopali več kot 12 milijonov ton rude kar pomeni 13 % celotne svetovne proizvodnje Hg (2). Petstoletno rudarjenje v Idriji pa ni vplivalo le na zdravje rudarjev, temveč tudi na okolje in zdravje prebivalcev mesta. Idrijski rudnik je deloval do leta 1995, ko so opravili zadnje žganje s Hg kontaminiranih materialov. Po tem so se opravljala le še vzdrževalna dela, rudarjenje in predelava rude pa nista več potekala (1).

V celotnem obdobju delovanja rudnika je bilo v okolje izgubljenih okrog 38 000 ton Hg v obliki hlapov Hg^0 , žgalniških ostankov in v odpadnih vodah. Prebivalci v mestu in bližnji okolici so bili in so izpostavljeni Hg z vdihavanjem hlapov in zaužito hrano, pridelano v onesnaženem okolju. Po podatkih iz mrliških knjig je bila v letih od 1881 do 1890 povprečna umrljivost v Idriji višja kot na Kranjskem, kar lahko pripisujemo večji izpostavljenosti Hg. V tem obdobju je v Idriji znašala umrljivost povprečno 36,6 oseb/1000 prebivalcev letno, na Kranjskem pa 29,5 oseb/1000 prebivalcev letno (1).

3.3 Onesnažena območja

3.3.1 Viri živega srebra in svetovna onesnaženost

Hg se v naravi pojavlja v različnih oblikah, lahko je naravno prisoten ali pa je antropogenega izvora, torej je posledica človekove dejavnosti. Naravni viri Hg so geotektonska aktivnost, gozdni požari in naravno izhlapevanje ter izhajanje elementarnega Hg iz tal. Prav slednje je glavni naravni vir Hg na območju Idrije (3). V zadnjih 100 letih so antropogeni viri Hg predvsem z industrializacijo prispevali kar 70 % vseh emisij Hg, globalne emisije pa znašajo okoli 7000-8000 ton letno. Najpomembnejši izmed antropogenih virov so rudarjenje Hg in zlata, predelava rud, kurjenje fosilnih goriv, cementna industrija in visokotemperaturni industrijski postopki (22).

Onesnaženje s Hg je globalni problem. Več kot 70 % onesnaženih okolij je v industrializiranih državah Severne Amerike in Evrope, delež pa zaradi porasta uporabe v različnih produktih in nenamenskih izpustov narašča tudi v Afriki in Aziji (22). Problematiko se lahko rešuje z zmanjšanjem emisij, prepovedjo rudarjenja in trgovanja s Hg kot surovino, nadomestilom Hg v produktih z drugimi snovmi, trajnim odlaganjem Hg kot nevarnega odpadka in vzpostavitvijo monitoringa (3).

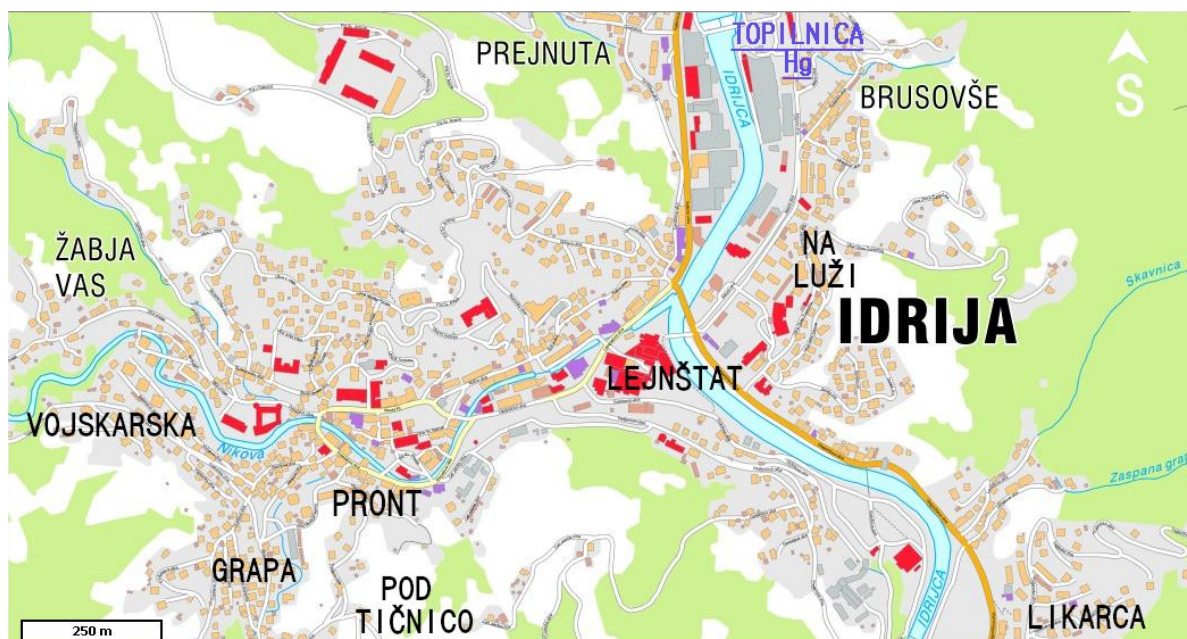
Množine Hg v tleh v Idriji in okolici so lokalno zelo različne. Odvisne so od bližine virov kontaminacije, reliefa, matične geološke podlage, geokemijskih in fizikalnih lastnosti tal ter raznih antropogenih dejavnikov (5). Prostorska porazdelitev Hg je odvisna tudi od rabe in morfologije ozemlja. Atmosferske emisije so med pomembnejšimi vplivi na lokalno in regionalno porazdelitev Hg (16). Pogosto je koncentracija Hg višja na sedimentnih nanosih rek in v organskih tleh, bogatih s humusom. Povišana koncentracija Hg v tleh je lahko geogenega izvora (cinabaritni in Hg⁰ izdanki), posledica zračne kontaminacije, odlaganja rudniških in žgalniških ostankov ali pa je kombinacija vseh dejavnikov (5).

Osnovni dejavniki, ki pogojujejo vezavo Hg na talne komponente in njegovo sproščanje, so (5):

- fizikalne lastnosti Hg; bolj izhlapeva pri višji temperaturi, za sprostitve iz tal je pomembno izpiranje Hg, pri vlažnih pogojih se vezava Hg na talne komponente učinkovito zmanjšuje s povišanjem temperature, v suhih pogojih pa pomembnejše soodvisnosti med Hg in temperaturo ni zaznati,
- kemijske oblike Hg in njihova topnost,
- biogeokemijske pretvorbe ob sodelovanju mikroorganizmov.

3.3.2 Onesnažena območja v Idriji

Primarni razlog onesnaženja v Idriji so predstavljali in predstavljajo hlapi Hg⁰ iz topilniškega dimnika, rudniških jaškov, žgalniških ostankov, izdankov rude in številnih retortnih žgalnic v gozdovih v okolici Idrije (5). Zaradi geogenetskih razmer so bile v Idriji naravno povišane količine Hg že pred rudarjenjem. V okolici Idrije so v gozdovih povišane koncentracije Hg, saj so žgalnice postavljali tja zaradi velike porabe lesa pri žganju rude (17). Ugotovljene so bile zelo visoke vsebnosti Hg v dolini reke Idrijce (5), saj so tja odlagali žgalniške odpadke (17). Območja v Idriji, kjer so še odlagali žgalniške ostanke, so ob levem in desnem bregu reke Idrijce, park Mejca, Lejnštat, Likarca, Prejnuta in Vojskarska (12). To se dolvodno od Idrije kaže na naplavnih ravnicah v obliki kontaminiranega rečnega sedimenta (15). Povišane vrednosti so v centru Idrije in ob vznožju vzpetin, nižje vsebnosti pa v višjih predelih in na obrobjih obravnavanega prostora. Še danes ugotavljajo občutno onesnaženje prsti še vsaj 10 kilometrov vzdolž reke. Izvor so poleg kontaminacije z žgalniškimi odpadki tudi plini iz žgalnic in topilnice, ki so se širili po dolini Idrijce s stalnimi vetrovi (13). Delež Hg, trdno vezanega v cinabaritu, z oddaljenostjo od Idrije upada, saj so se težji delci usedali v neposredni bližini žgalnic, manjši, necinabaritni delci pa se odlagajo tudi na bolj oddaljenih območjih (16).



Slika 1: Karta z označenimi predeli Idrije (prirejeno po geopedia.si)

Od obravnavanega območja v pretekli raziskavi 112 km² površja presega mejne vsebnosti Hg v tleh (800 µg Hg/kg prsti), 20 km² ozemlja pa je kritično onesnaženega (16) in presega kritično vrednost 10 000 µg Hg/kg prsti (21). Na območju topilnice vsebnosti Hg presegajo celo vrednost 2 000 000 µg Hg/kg prsti (16).

Na območjih v Idriji, najbolj obremenjenih z Hg, je ta vezan pretežno v obliki netopnega HgS (15). Posebnost v Prontu je, da na površino izdanja skrilavec, ki vsebuje kapljice samorodnega Hg (14).

3.4 Vnos in kopičenje Hg v živih organizmih

Hg se iz onesnaženih tal izpira v površinske vode in podtalnico, sprejemajo ga rastline, mikroorganizmi in talna mezofavna. Zaradi močne strupenosti, fizikalno-kemijskih lastnosti in kompleksnega biogeokemijskega kroženja, ki vključuje izjemno strupeno organsko obliko MeHg, se Hg razlikuje od ostalih kovin. Čeprav je večina Hg oblik močno strupenih za živali, so strupeni učinki na višje kopenske rastline redko opaženi, razen če so dolgotrajno izpostavljene visokim koncentracijam (5).

Privzem Hg v rastline je odvisen od pedoloških, biogeokemijskih in okoljskih parametrov, predvsem od obsega izpostavljenosti, značilnosti rastišča, metabolnega stanja in starosti rastline, kamninske podlage in razvitosti mikoriznih povezav. Privzem je najučinkovitejši pri mladih rastlinah (5).

Pedološki parametri, ki vplivajo na mobilnost Hg v tleh in sprejem kovine v rastline, so (5):

- osnovni kemizem tal (pH, električna prevodnost, vlaga itd.),
- količina organskih snovi,
- tekstura,
- kationska izmenjalna kapaciteta,
- spremembe redoks potenciala,
- metilacija,
- koncentracije organskih ligandov.

Koncentracije Hg v rastlinah so povišane tako zaradi privzema iz zraka kot iz tal. Prenos ionov v rastlino je odvisen od koncentracije ionov v tleh, lahko pa ga omejujejo še mikorizni partnerji in redoks mehanizmi. Pri normalnih talnih razmerah je Hg trdno vezan v kompleksih s huminsko kislino, zato rastline privzamejo le majhno topno frakcijo Hg. Zaradi njegove topnosti je za privzem iz tal skozi korenine pomemben predvsem Hg^{2+} in njegove spojine (5).

Rezultati nekaterih raziskav so pokazali, da dodatek HgCl_2 med bakterijsko eksponentno fazo takoj zmanjša delitev celic ter vpliva na razpad in zorenje tRNA, a toksičnost na molekularni ravni še ni pojasnjena (9).

MeHg v organizmih teži k dolgotrajnem kopičenju in ima v procesih presnove sesalcev drugačne poti, čas zadrževanja in mesta kopičenja kot anorganske oblike Hg (5). S prehrano se v telo vnaša MeHg in anorganske spojine Hg, zlasti z ribami, deloma pa tudi z domačimi vrtninami ter mesom in mlekom živali z onesnaženega območja (1). Višje vsebnosti MeHg so bile izmerjene pri ljudeh, ki uživajo veliko rib, predvsem tistih na koncu prehranjevalnih verig ali večje količine predatorskih organizmov, saj se v slednjih Hg najbolj akumulira (3). Največ Hg se zadrži v ledvicah, osrednjem živčevju in v jetrih (1).

Privzem anorganskih spojin Hg^{2+} s hrano in vodo skozi prebavila ter absorpcija iz prebavnega sistema vsejedi sesalcev je zelo majhna. V telesu se zadrži v povprečju 7 % anorganskega Hg, privzetega s hrano (5), saj se anorganske oblike po večini izločijo iz telesa (3). Primerjave dveh glavnih poti izpostavljenosti srnjadi Hg so pokazale, da je glavni vir s Hg onesnažena prehrana, medtem ko znaša doprinos z vdihanim zrakom le 0,2 % dnevne doze. Kljub njegovi nizki koncentraciji v rastlinski prehrani in deležu MeHg od celotnega Hg, ki po večini ni presegal 1 %, je akumulacija MeHg v srnjadi pomemben člen v prenosu MeHg na višje prehranske nivoje (4).

3.5 Vpliv na človeka

3.5.1 Princip delovanja

Učinki Hg na žive organizme so odvisni od njegove oblike oz. spojine, stopnje in trajanja izpostavljenosti viru Hg (1). V vseh organizmih več prehodnih elementov (Cu, Co, Fe, Mn, Zn) igra pomembno vlogo v nadzoru metabolnih in signalnih poti. Obstaja veliko dokazov, ki navajajo, da ti elementi zaradi tvorbe reaktivnih prostih radikalov v celici povzročajo razpad biopolimerov (beljakovin in nukleinskih kislin). Podobno velja tudi za Cd, V, Ni in Hg (9).

Za biotsko aktivnost Hg v tkivih je poleg MeHg odgovorna predvsem ionska oblika Hg^{2+} . Ta lahko predstavlja metabolit organskih in anorganskih spojin. V organizmih je pogostejši MeHg zaradi velike nagnjenosti do vezave v tkiva, saj je dobro topen v lipidih in hitro prehaja skozi biološke membrane (5).

Hrana rastlinskega izvora vsebuje predvsem anorganske oblike Hg, medtem ko organske Hg spojine oz. MeHg predstavljajo največ 2 % celotnih vsebnosti Hg. Vse oblike Hg imajo sicer škodljive vplive na življenjske procese in presnovo v živalskih organizmih, a obstajajo razlike glede učinkov posameznih oblik (5).

3.5.2 Strupenost in posledice delovanja

Hg se uvršča med ekstremno toksične elemente za kopenske živali. Strupenostni testi so pokazali, da je Hg ena izmed najnevarnejših kovin v okolju. Kopenski sesalci pri izpostavljenosti visokim koncentracijam anorganskih Hg spojin v prehrani niso kazali vidnih znakov zastrupitve. Učinki dodajanja MeHg pa so bili za živali pogubni, saj je absorpcija MeHg 100 % in je neodvisna od njihove starosti. MeHg se iz prebavnega sistema resorbira in prehaja v kri (veže se na eritrocite in deloma v

plazmo). Če se v nespremenjeni obliki veže na beljakovinske strukture in makro-biomolekule, v celicah povzroča strupene učinke in sekundarne posledice delovanja Hg. Na sesalce ima mutagene, kancerogene in teratogene vplive. Strupenost je odvisna tudi od topnosti v telesnih tekočinah in lipidih (5).

Hg je nefrotoksin - povzroča spremembe in odpovedi pomembnih funkcij ledvic. Lahko je tudi razlog neplodnosti in zmanjšane rodnosti, posebej v primerih dolgotrajne izpostavljenosti visokim koncentracijam, saj se kopiči v hipofizi in tako spreminja sintezo hormonov gonadotropinov (5). Bolezen ob zastrupitvi s Hg imenujemo merkurializem. Simptomi zastrupitve so tremor, slinjenje, kašelj, astma, driska in septična vročica (1).

Hg⁰ in MeHg sta nevarna živčna strupa. Znaki zastrupitve so morfološke spremembe v možganskem tkivu in dezintegracija nevronov, ob močni prizadetosti so poškodbe nepovratne (5). Hlapi Hg⁰ prizadenejo centralno živčevje, ledvice, dihalo, prebavila, krvožilje, povzročajo imunske spremembe in imajo genotoksične učinke. Najobčutljivejše je fetalno obdobje, ko lahko Hg vpliva na razvoj centralnega živčevja (1).

3.6 Pretekle raziskave

Raziskave koruze v San Joaquínu (Querétaro) v Mehiki med leti 2006 in 2010 so pokazale, da je največja koncentracija Hg v koreninah (pribl. 16 000 µg/kg), nato sledijo listi (pribl. 4000 µg/kg), steblo (pribl. 200 µg/kg) in nazadnje še seme (pribl. 100 µg/kg). Korenine imajo najvišje vsebnosti, kar je bilo pričakovano s strani raziskovalcev, saj so v tesnem stiku s Hg v tleh, ki ga absorbirajo (10).

V Idriji je v primerjavi s slovenskim povprečjem povečana pogostost pojavljanja rakavih obolenj na pljučih, trebušni slinavki, žolčniku, ledvicah in sečnem mehurju. Povezava s povečanim vplivom Hg je le domnevna. Pri moških je povečano pojavljanje raka na ledvicah in sečnem mehurju, kar je lahko posledica izpostavljenosti in kopičenju anorganskega Hg v teh organih, ki ta obolenja sproži. Povečano pojavnost raka na pljučih na tem območju pripisujejo izpostavljenosti radioaktivnemu plinu radonu (Rn) (5).

Raziskave Instituta Jožef Stefan so v zadnjih 40 letih pokazale izredno povišane koncentracije Hg v Idriji in okolici v zraku, rastlinah, prsti in vodah, pa tudi pri živalih (1). Povprečna vsebnost Hg v prsti je 20 000 µg/kg, kar je tridesetkrat več kot znaša slovensko povprečje (16). Ob privzemu Hg iz podlage so navadno koncentracije v plodovih, zrnju in listih nižje kot v ostalih delih rastlin, kar so pokazale tudi raziskave v tujini. Na območju Idrije je pogosta kombinacija privzema iz tal, mokre ali suhe depozicije iz atmosfere in privzema iz zraka. Rezultati raziskave so pokazali, da koncentracije Hg v zelenjavi niso zelo visoke, a vseeno višje kot tiste iz neonesnaženih območij, ki so naravno zelo nizke. Idrija je edino območje, kjer so vsebnosti Hg v tkivih višjih rastlin v okoljskih razmerah dosegale do 500 000 µg Hg/kg suhe snovi predvsem v obdobju delovanja rudnika (5).

Meritve iz leta 2009 so pokazale, da se med vrtninami Hg najbolj nalaga v radiču, izmerjene koncentracije v vrtninah pa so bile primerljive z vrednostmi raziskave iz leta 2001 na območju rudnika. To nakazuje, da se do leta, ko je bila raziskava izvedena, vrednosti Hg niso zmanjšale. Glede na to raziskavo strokovnjaki sklepajo, da se obremenjenost s Hg v 15 letih po zaprtju rudnika ni znatno zmanjšala (11).

Koncentracije Hg v zelenjavi na območju Idrije iz obdobja 2001-2013 so pokazale, da je manj kot 5 % Hg v obliki MeHg (3). Veliko Hg na območju Idrije je v obliki HgS, ki se zaradi nizke topnosti manj vključuje v biogeokemijsko kroženje. Koncentracija MeHg v rastlinskem materialu z vzorčnih mest z višjimi celotnimi vrednostmi Hg so bile navadno višje kot v tistih z nižjimi množinami elementa v bolj oddaljenih predelih (5).

3.7 Priporočene vrednosti vnosa Hg

Najboljši pokazatelji obremenjenosti s Hg so kri (MeHg, Hg^{2+} , Hg^0), urin (Hg^{2+} , Hg^0), lasje (MeHg) in izdihan zrak (Hg^0). Vpliv Hg je odvisen od časa izpostavljenosti (akutna, kronična), načina vnosa, vrste spojine, starosti in občutljivosti osebe. Priporočila o še varnem vnosu Hg za ljudi se med seboj razlikujejo, US EPA je določila mejo 0,7 μg Hg/kg telesne mase, WHO in EU pa 1,6 μg Hg/kg telesne mase. Raziskava vsebnosti Hg v laseh (2006-2013) je pokazala med testiranimi osebami v slovenski populaciji manj kot 5 % tistih, ki presegajo priporočila WHO (2,5 μg Hg/g las) in med 5 ter 10 % oseb, ki presegajo mejo, postavljeno s strani US EPA (1 μg Hg/g las) (3).

Za zelenjavo je po slovenski zakonodaji mejna vrednost 100 μg Hg/kg suhe snovi, opozorilne in kritične vrednosti pa niso določene. Številne raziskave so pokazale, da večina vzorcev iz Idrije to vrednost presega. Višji delež organske snovi v tleh pomeni varnejšo pridelavo prehranskih rastlin, saj organske snovi v gnojilu vežejo Hg v tleh in s tem omejijo privzem skozi korenine v rastline, zato je gnojenje koristno. Prav tako se z naraščanjem pH vrednosti v prsti zmanjšuje dostopnost MeHg za rastline (5).

Glede na še prisotno obremenjenost tal, torej zemlje in rečnih sedimentov reke Idrije s Hg, nosečnicam in otrokom priporočajo, naj ne uživajo rib iz reke Idrije dolvodno od kontaminiranih površin ter povrtnin, predvsem peteršilja, zelja, radiča, korenja, in krompirja, ki so pridelane na vrtovih v bližini topilnice, prezračevalnih rudniških jaškov in na območju Pronta, kjer na površje izdajajo karbonski skrilavci s samorodnim Hg (1). Kot kritične vrtnine so se izkazale solata, radič, korenje, gobe in peteršilj, kot manj kritične pa bučke, čebula, paprika in paradižnik, zato se priporoča gojenje manj kritičnih vrtnin (6).

Tabela 1: Mejne in kritične imisijske vrednosti snovi v tleh (21)

mejna vrednost (μg Hg/kg s. s.)	opozorilna vrednost (μg Hg/kg s. s.)	kritična vrednost (μg Hg/kg s. s.)
800	2000	10000

V tabeli 1 so prikazane mejne, opozorilne in kritične vrednosti Hg v tleh, določene v slovenski zakonodaji.

Mejna imisijska vrednost je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni takšno obremenitev tal, ki še zagotavlja življenjske razmere za rastline in živali, in pri kateri se kakovost podtalnice ter rodovitnost tal ne poslabšujeta. Pri mejni imisijski vrednosti so učinki ali vplivi na zdravje človeka ali okolje še sprejemljivi.

Opozorilna imisijska vrednost je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni pri določenih vrstah rabe tal verjetnost škodljivih učinkov ali vplivov na zdravje človeka ali okolje.

Kritična imisijska vrednost je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, pri kateri zaradi škodljivih učinkov ali vplivov na človeka in okolje onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali ter za zadrževanje ali filtriranje vode.

Mejne, opozorilne in kritične vrednosti nevarnih snovi v tleh veljajo za reprezentativen vzorec tal, posušen do konstantne teže pri temperaturi do 40 °C (21).

3.8 Piroliza

Piroliza je kemijski proces, pri katerem pretvorimo trde ali tekoče snovi v njihove plinske komponente. Postopek razkroja za analizo Hg poteka pri temperaturi 600 - 800 °C v atomskem absorpcijskem spektrometru. Lahko poteka v prisotnosti zraka ali brez njega. Brez zraka poteka, kadar je vzorec gorljiva snov, saj sicer pride do sežiga snovi. Po končani pirolizi nam ostanejo produkti, to so številne organske molekule z nižjo molsko maso kot prvotna snov, ki jo piroliziramo. Količina zogljenega produkta je odvisna tudi od temperature, pri kateri piroliza poteka, saj pri nižji temperaturi nastane več zogljenine kot pri višji. Poznamo več različnih vrst piroliz, ki se razlikujejo v temperaturi in porabljenem času: počasna, hitra in zelo hitra piroliza (8).

3.9 Atomska absorpcijska spektrometrija

Atomska absorpcijska spektrometrija je spektroskopska metoda, ki se uporablja za analizo elementov v analizni kemiji. Tehnika temelji na merjenju intenzitete svetlobe, ki jo prepuščajo atomi elementov v plinastem stanju. Ti absorbirajo svetlobo valovne dolžine, ki ustreza prehodu elektronov iz osnovnega na vzbujeno stanje. Vsak element ima značilen črtasti spekter, ki se razlikuje od drugih. Delež absorbirane svetlobe pri meritvi je sorazmeren koncentraciji absorbirajočega elementa (23).

Koncentracijo živega srebra v trdih vzorcih določamo z uporabo pirolize, kjer vezano Hg spremenimo v elementarno in plinasto stanje, ki ga zaznavamo s pomočjo atomske absorpcijske spektrometrije (AAS).

Za določitev vsebnosti Hg smo uporabili atomski absorpcijski spektrometer RA-915+ z Zeemanovo korekcijo ozadja. Primeren je za hitro določitev koncentracije Hg v različnih vzorcih iz okolja (zrak, voda, prst, hrana, olje...), ima nizko mejo zaznave, dobro selektivnost pri meritvah in hiter prikaz rezultata v digitalni obliki (8).

4 EKSPERIMENTALNI DEL

4.1 Kemikalije in materiali

- pitna in destilirana voda
- zaščitne rokavice
- zaščitna halja
- posodice za shranjevanje
- nož
- rezalna deska
- tehnica
- sušilnik
- terilnica
- kuhinjski sekljalnik
- tekoči dušik
- sita z električnim stresalnikom
- kroglični mlin
- programi GIMP, Word in Excel
- Zeeman atomski absorpcijski spektrometer RA-915+ s pirolizno enoto ter programom za zajem in obdelavo podatkov RAPID

4.2 Postopek priprave vzorcev

Pri postopku pirolize v atomskem absorpcijskem spektrometru je za natančno meritev vsebnosti Hg potrebno vzorce predhodno pripraviti. Vzorci morajo biti zmleti v prah in posušeni do konstantne mase, da vodna para ne ovira meritve.

Postopek priprave vzorcev:

- 1) Vrtnine smo oprali pod tekočo vodo in jih nato sprali z destilirano vodo.
- 2) Primerke korenja in čebule, ki smo jih prekuhali, smo kuhali, dokler jih ni bilo mogoče mehko napičiti na vilice ter jih ohladili.
- 3) Zelenjavo smo narezali na majhne kose, da se hitreje in bolje posuši. Vsak vzorec smo dali v posodico s svojo oznako. Med rezanjem vsakega posameznega vzorca smo sprali rezalno površino in rezilo, da ne pride do navzkrižne kontaminacije.
- 4) Vzorčeno zemljo smo nasuli v manjše posodice.
- 5) Vsak vzorec smo stekali skupaj s posodico in maso zabeležili.
- 6) Vse vzorce smo v odprtih posodicah sušili v sušilniku 6 dni na temperaturi do 30 °C.
- 7) Posušene vzorce prsti smo stekali, nato smo jih zdrobili in presejali, da je nastal prah. Površine in sita smo med vsako pripravo očistili.
- 8) Posušene vrtnine smo stekali in zmleli v prah. Mehkejši dele rastlin smo zmleli v kuhinjskem sekljalniku, trše v terilnici s tekočim dušikom, korenine in čebulo pa v krogljčnem mlinu. Med vsako pripravo vzorca smo vse pripomočke očistili.

4.3 Metoda za določitev vrednosti živega srebra

- 1) Posamezne vzorce smo nanesti na merilne čolničke oziroma posodice pri sobni temperaturi in jih stekali. Postavili smo jih v pirolizno enoto atomskega absorpcijskega spektrometra in počakali, da se meritev konča. Po meritvi smo merilni čolniček očistili.
- 2) Kjer so odstopanja vrednosti meritev pri posameznem vzorcu med prvima dvema meritvama presegala 10 %, smo meritev ponovili vsaj trikrat, v nasprotnem primeru pa sta zadostovali prvi dve.
- 3) Podatke smo zbrali, uredili, izračunali povprečne vrednosti Hg in vlago posameznih vzorcev ter standardne odklone meritev.

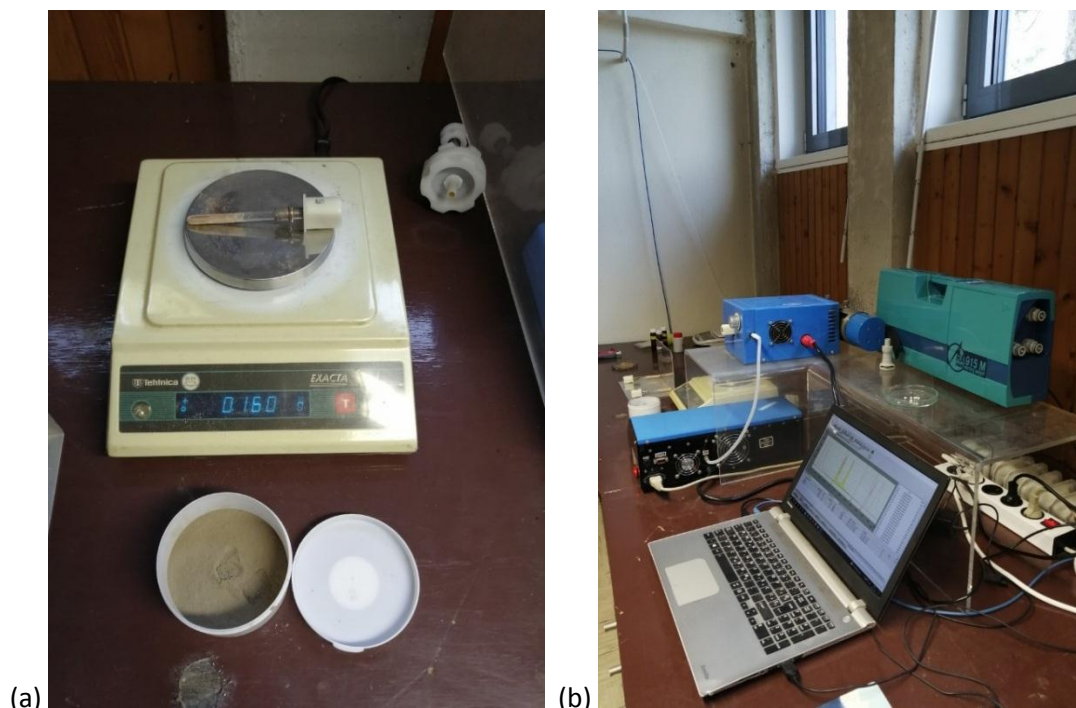


(a)



(b)

Slika 2: (a) dodajanje tekočega dušika v vzorec, (b) drobljenje vzorca v mešalniku



Slika 3: (a) tehtanje vzorca prsti, (b) priprava za izvajanje pirolize (Lumex RA 915+ s pirolizno enoto, krmilnikom in računalnikom za zajem podatkov)

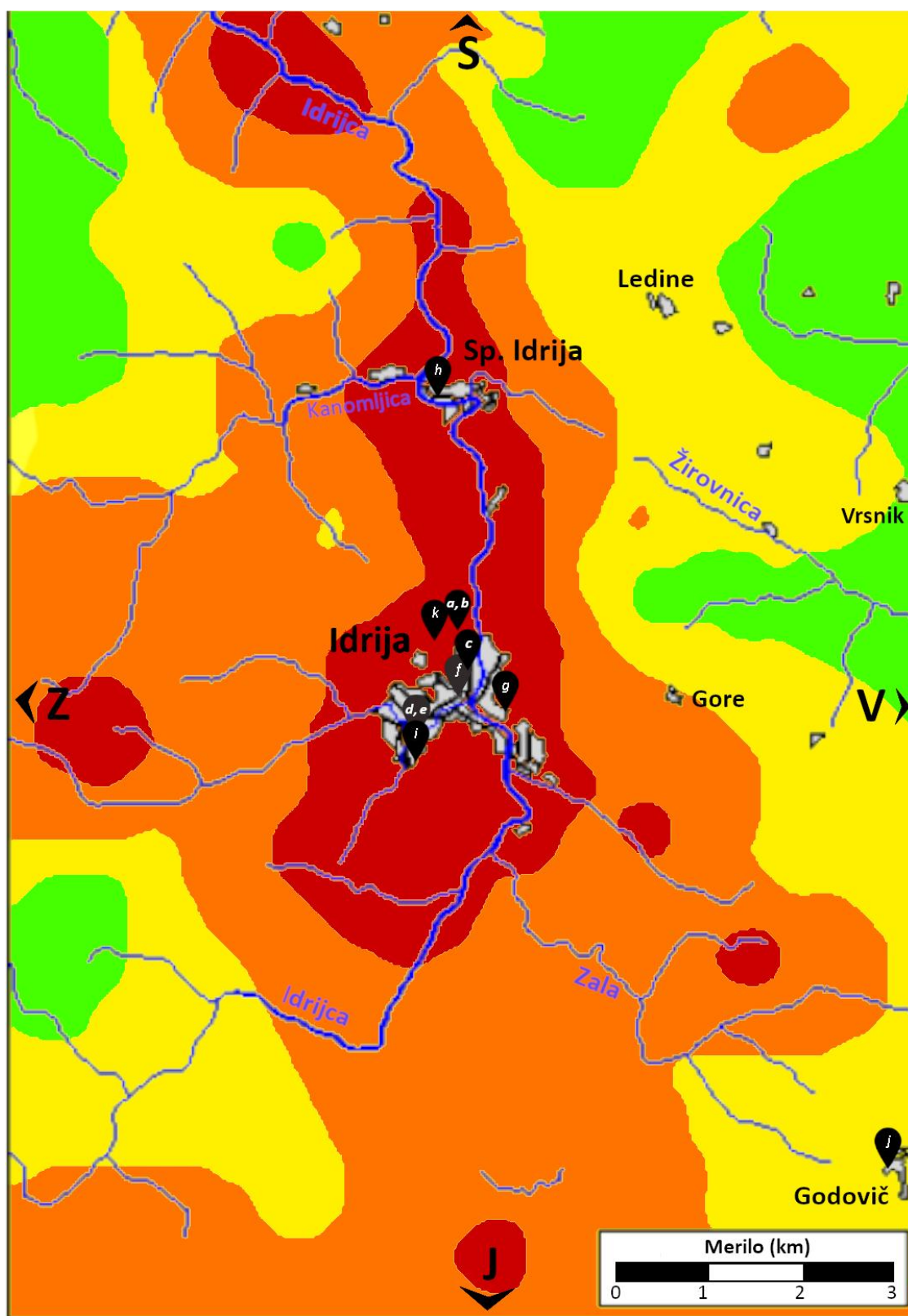
5 REZULTATI IN RAZPRAVA

5.1 Lokacije odvzemnih mest vzorcev

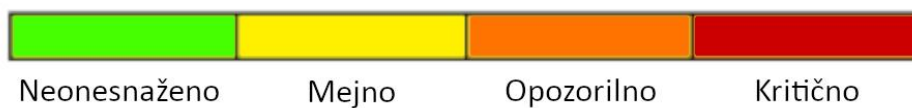
Tabela 2: Lokacije vzorčenih vrtov

Oznaka vzorca	Lokacija vrta
<i>a</i>	Prejnuta - Tomšičeva ulica 19, Idrija
<i>b</i>	Prejnuta - Tomšičeva ulica 19, Idrija
<i>c</i>	Prejnuta - Tomšičeva ulica 6, Idrija
<i>d</i>	Pront - Platiševa ulica, Idrija
<i>e</i>	Pront - Platiševa ulica 5, Idrija
<i>f</i>	Prejnuta - Tomšičeva ulica 9, Idrija
<i>g</i>	Na luži - Ulica sestre Efreme 9, Idrija
<i>h</i>	Slovenska cesta 36, Spodnja Idrija
<i>i</i>	Pod Tičnico – Kacinova ulica 20, Idrija
<i>j</i>	Godovič 159
<i>k</i>	Prejnuta – Gradnikova ulica 13, Idrija
<i>l</i>	Kupljeno v trgovini (Spar Idrija)

V tabeli 2 so prikazane oznake lokacij odvzemnih mest vzorcev prsti in vrtnin, ki jih uporabljamo skozi celotno poglavje rezultatov in razprave. Z enakimi oznakami so lokacije označene tudi na sliki 4.



Onesnaženost tal (Uradni list RS 68/96)



Slika 4: Karta vzorčenih vrtov in onesnaženosti s Hg (prirejeno po Šajn, Gosar 2004)

5.2 Analiza prsti

Tabela 3: Rezultati analize vsebnosti Hg v prsti

Vrt	Masa mokrega vzorca (g)	Masa suhega vzorca (g)	Povprečna koncentracija Hg ($\mu\text{g/kg s. s.}$)	Standardni odklon ($\mu\text{g/kg}$)	Odstotek vlage v vzorcu (%)
<i>a</i>	246	208	7700	537	15,4
<i>b</i>	234	191	24815	205	18,4
<i>c</i>	279	241	14480	735	13,6
<i>d</i>	258	208	13810	905	19,3
<i>e</i>	257	213	11835	1167	17,1
<i>f</i>	220	179	8630	240	18,6
<i>g</i>	229	180	14300	255	21,4
<i>h</i>	242	199	19070	1824	17,8
<i>i</i>	177	135	17275	544	23,7
<i>j</i>	171	124	375	7	27,5
<i>k</i>	216	170	13445	1351	21,3

dosegajo opozorilno vrednost 2000 $\mu\text{g Hg/kg s. s.}$

dosegajo kritično vrednost 10000 $\mu\text{g Hg/kg s. s.}$ (21)

V tabeli 3 so prikazane mase vzorcev, izmerjene vrednosti Hg v prsti z vzorčenih vrtov in izračunan odstotek vlage v posamezni prsti. Kot je razvidno iz tabele mejno vrednost 800 $\mu\text{g Hg/kg s. s.}$ presega 8 od 11 povprečnih vrednosti vzorcev prsti. Najvišja koncentracija je na vrtu *b*, najnižja pa na vrtu *j*, ki je edini, ki ne dosega mejne vrednosti koncentracije Hg v suhi snovi. Ker se vrt *j* nahaja na višji legi v nekoliko bolj oddaljenem Godoviču, je bila nižja vsebnost Hg pričakovana.

Tabela 4: Primerjava rezultatov s preteklimi raziskavami

Lokacija (vir)	Vsebnost v prsti v povprečju (mg Hg/kg suhe snovi) [leto meritve]	Vsebnost v prsti v povprečju 2021 (mg Hg/kg suhe snovi)
Pront-pri Karčniku (7)	721,71 [1999]	118,35-138,10
Pront 1 (7) Platiševa ul.	374 [2011]	
Pront 2 (7) Platiševa ul.	330 [2011]	
Pront 3 (7) Platiševa ul.	401 [2011]	
Pront 2 (7)	219,30 [2013]	
Pront 3 (7)	442,35 [2013]	
Smukovše-Pront (7)	89,88 [2012]	
Pront 1 (6)	235 [2008]	
Pront 2 (6)	798 [2008]	
Smukovše-Pront (6)	88 [2011]	
Pront (6) (neobdelana tla)	114 [2011]	
Vrh Pronta (6)	399 [2012]	172,75
Grapa (7)	37 [2011]	
Mrakova ul. (7)	486 [2011]	
Grapa (7)	191,52 [2013]	
Tomšičeva 19, neobdelana tla (6)	683 [2011]	248,15-770,0

V tabeli 4 so navedeni rezultati preteklih raziskav z območij, ki smo jih vključili tudi v našo raziskavo in vrednosti meritev v tej raziskavi. Prva hipoteza (»vsebnosti Hg glede na prejšnje raziskave niso bistveno spremenile«) temelji na dejstvih, da v Idriji rudnik ne obratuje več, tako ne ustvarja dodatnih emisij in dodatno ne onesnažuje tal z žgalniškimi ostanki. Prav tako je domneva postavljena v skladu z dejstvom, da v zadnjem času ni bilo večjih tektonskih dogajanj, ki bi sprostila v zrak in na površje več Hg. Hipotezo lahko z našo raziskavo potrdimo, saj so vsebnosti v večini naših primerov podobne in so v razponu preteklih raziskav. Odstopanja vrednosti so sicer mogoča zaradi različnih metod analize ter podajanja rezultatov, ki niso bili navedeni pri vseh virih in zaradi različnih mest vzorčenja. Seveda je možno tudi, da so na vrtovih zemljo zamenjali ali gnojili, kar lahko pripomore k drugačnim vrednostim vsebnosti Hg, a teh podatkov nimamo.

5.3 Analiza vrtnin

Tabela 5: Rezultati analize vsebnosti Hg v vrtninah

Vrt	Zelenjava	Masa vzorca (g)	Masa suhega vzorca (g)	Povprečna koncentracija Hg ($\mu\text{g/kg s. s.}$)	Standardni odklon vseh meritev ($\mu\text{g/kg s.s.}$)	Odstotek vlage v vzorcu (%)
a	Korenina peteršilja	35	32	14055	2708	8,6
	Peteršilj - listi	34	31	7158	822	8,8
	Korenje	37	31	3415	231	16,2
	Solata	40	31	3570	440	22,5
	Čebula	36	32	490	312	11,1
b	Korenina peteršilja	33	31	16560	113	6,1
	Peteršilj - listi	38	32	23500	438	15,8
	Radič	39	32	45845	502	17,9
c	Korenina peteršilja	32	30	16330	438	6,3
	Peteršilj - listi	33	31	18140	863	6,1
	Korenje	49	32	3546	41	34,7
	Solata	36	30	3251	327	16,7
	Radič	40	31	6011	9	22,5
	Paradižnik	57	33	211	1	42,1
	Ohrovt	42	32	2310	21	23,8
	Kodrolistni ohrovt	39	31	1662	52	20,5
d	Korenina peteršilja	36	32	6902	1159	11,1
	Peteršilj - listi	36	31	1273	52	13,9
	Radič	41	32	2273	209	21,9
e	Korenina peteršilja	36	32	3091	284	11,1
	Peteršilj - listi	33	31	6351	610	6,1
	Korenje	37	31	2044	169	16,2
	Radič	40	31	8495	322	22,5
	Čebula	68	35	32.2	5.6	48,5
	Kuhano korenje	42	32	1151	47	23,8
	Kuhana čebula	59	34	17.7	8.6	42,4
f	Korenina peteršilja	36	31	9837	61	13,9
	Peteršilj - listi	39	32	6389	41	17,9
	Radič	57	32	5580	585	43,9
g	Korenina peteršilja	36	32	742	164	11,1
	Peteršilj - listi	37	31	346	2	16,2
	Korenje	112	40	337	10	64,3

	Radič	45	32	2510	612	28,9
	Solata	47	31	1147	312	34,0
	Kuhano korenje	59	34	425	1	42,4
h	Korenina peteršilja	32	31	3202	62	3,1
	Peteršilj - listi	31	30	1643	211	3,2
	Solata	42	31	177	12	26,2
	Radič	40	31	314	13	22,5
	Korenje	45	32	745	72	28,9
i	Korenje	49	35	105	23	28,6
	Čebula	90	37	33.6	7.3	58,9
j	Korenina peteršilja	62	37	223	79	40,3
	Peteršilj - listi	37	32	292	86	13,5
	Solata	46	31	58.8	21.4	32,6
	Korenje	67	34	22.5	4.3	49,3
	Čebula	87	36	15.4	4.2	58,7
	Kuhano korenje	67	36	327	22	46,3
k	Korenina peteršilja	32	31	15505	64	3,1
	Peteršilj - listi	33	31	20150	5190	6,1
	Solata	47	31	10379	2010	34,0
	Čebula	48	33	28.6	4.8	31,3
	Korenje	42	32	4370	85	32,8
	Kuhano korenje	48	32	4650	1294	33,3
	Kuhana čebula	62	33	19.5	10.4	46,8
l	Peteršilj - listi	43	32	84.8	5.5	25,6
	Korenje	87	39	61.1	14.8	55,1
	Solata	57	31	130	7	45,6

V tabeli 5 so prikazane mase vzorcev vrtnin, iz njih izračunana vlaga ter rezultati analize vsebnosti Hg v vsakem vzorcu. Kot lahko razberemo iz tabele, mejne vrednosti (100 µg Hg/kg s.s.) presega 48 od 58 vzorcev zelenjave (v tabeli 5 obarvani **deče**). Najnižje primerljive vrednosti so v čebuli, ki le pri 1 od 5 vzorcev presegajo mejno vrednost. Najvišja vsebnost Hg med vsemi vzorci vrtnin je v radiču z vrta *b*, ki znaša 45845 µg Hg/kg suhe snovi, kar je kar 458-krat več kot mejna vrednost določena v slovenski zakonodaji.

Vsebnosti Hg v kupljeni zelenjavi in zelenjavi ter prsti iz bolj oddaljenega Godoviča so občutno nižje od vsebnosti v Idriji. Zelenjava iz bližnje Spodnje Idrije ima primerljive vsebnosti z območji Idrije. Najvišje vsebnosti Hg so bile izmerjene v radiču in tako v korenini kot v listih peteršilja. Najnižje povprečne vsebnosti Hg v zelenjavi so na vrtovih *j* – Godovič in *i* - Pod Tičnico ter v kupljeni zelenjavi - *l*.

Vrednosti vrtnin v Godoviču mejno vrednost presegajo 2-krat oziroma tudi 3-krat, a uspevajo v prsti, ki je pod mejno vrednostjo za vsebnost Hg v prsti. Iz tega lahko sklepamo, da je prisotna predvsem onesnaženost s Hg v zraku. Prav tako mejno vsebnost Hg presega vzorec kupljene solate. Na podlagi tega lahko sklepamo, da je mejna vrednost za vrtnine v slovenski zakonodaji precej nizka.

Iz literature smo razbrali, da se Hg najbolj kopiči v peteršilju in radiču. Domnevali smo, da so vsebnosti Hg najvišje v peteršilju, saj je dvoletnica in je tako dlje izpostavljen Hg. Druge raziskave so sicer že pokazale, da vrednosti Hg v radiču pogosto presegajo vrednosti v peteršilju, kar se sklada tudi z našimi rezultati. Koncentracije Hg so v peteršilju zelo visoke, a jih na 4 vrtovih od 7 z obema vrtninama presega radič, zato lahko sklepamo, da se Hg v večji meri kopiči v radiču. V kupljeni zelenjavi smo izmerili višjo vsebnost kot v peteršilju tudi v zeleni solati, vendar so vsebnosti med

seboj težko primerljive, saj ne poznamo geografskega porekla, proizvajalca, pogojev rasti in gojenja, ter drugih parametrov, ki lahko vplivajo na vsebnosti Hg.

Ker je znano, da je v Idriji vsebnost Hg povišana zaradi rudarjenja in geoloških značilnosti, je bila postavljena hipoteza, da so vsebnosti v kupljeni zelenjavi in zelenjavi izven kraja nižje. To drži za vrednosti zelenjave iz Godoviča in kupljenih vzorcev, zelenjava iz Spodnje Idrije pa ima prav tako povišane vsebnosti Hg, kar je bilo pričakovano zaradi toka reke Idrije skozi Spodnjo Idrijo in vetrov, ki so odnašali Hg dolvodno po dolini reke.

Najvišje vsebnosti tako v prsti kot v zelenjavi so bile izmerjene na vrtu *b*. Lokacija je sicer le nekaj metrov oddaljena od vrta *a*, a razliko lahko pripišemo gnojenju, menjavi prsti ali pa razliki v njeni izpranosti, a podatkov, ki bi to potrdili nimamo.

Tabela 6: Primerjava vsebnosti Hg v listih in korenini peteršilja

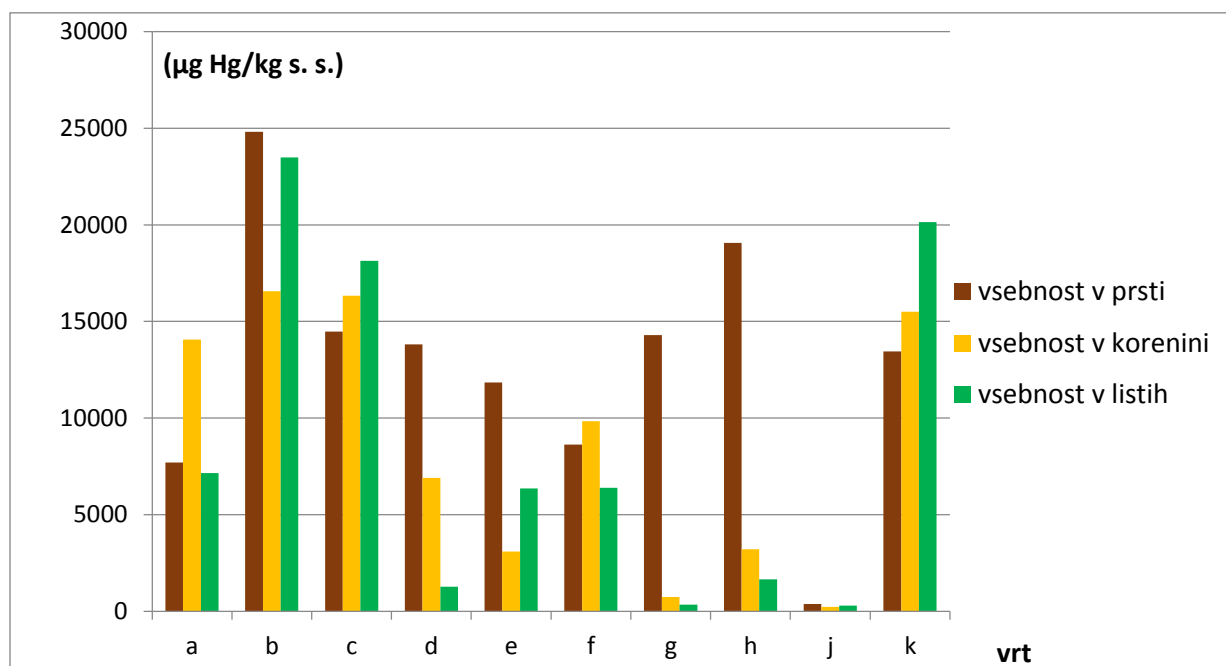
Vrt	Povprečna koncentracija Hg v korenini peteršilja ($\mu\text{g/kg}$ suhe snovi)	Povprečna koncentracija Hg v listih peteršilja ($\mu\text{g/kg}$ suhe snovi)
<i>a</i>	14055	7158
<i>b</i>	16560	23500
<i>c</i>	16330	18140
<i>d</i>	6902	1273
<i>e</i>	3091	6351
<i>f</i>	9837	6389
<i>g</i>	742	346
<i>h</i>	3202	1643
<i>i</i>	223	292
<i>k</i>	15505	20150

V tabeli 6 so zbrane vrednosti izmerjenih vsebnosti Hg v korenini in listih peteršilja. Za hitrejšo primerjavo so vzorci z višjo vsebnostjo v paru obarvani **deče**.

Hipoteza, da so vsebnosti Hg v koreninah višje kot v listih, je bila postavljena na podlagi preteklih raziskav omenjenih tudi v podpoglavju 3.6, saj je korenina v tesnejšem stiku s Hg v prsti in mu je posledično bolj izpostavljena. V polovici vzorcev je vsebnost Hg v korenini peteršilja nižja od vsebnosti v listih, zato hipoteze ne moremo potrditi. Privzem v liste rastline je odvisen tudi od mnogih drugih okoljskih dejavnikov, ki pa jih nismo spremljali in beležili, zato vzroka za višje koncentracije v nekaterih listih kot korenini peteršilja ne moremo podati. Možno je tudi, da je v omenjenih primerih bolj prisotno onesnaženje s Hg iz zraka, kar pomeni večjo izpostavljenost nadzemnih delov rastline in odlaganje Hg tudi na sami površini listov.

V diagramu 1 na naslednji strani lahko vidimo, da povišana vsebnost v prsti ne pomeni nujno, da je tudi vsebnost v korenini peteršilja višja. Lahko sklepamo, da so v prsti prisotne različne spojine Hg oziroma so talni pogoji med seboj različni (glej poglavje 3.4). Ker imajo vrtovi, ki so si blizu, zelo različne vsebnosti Hg v listih, na primer vrtova *a* in *b*, ne moremo trditi, da na višje vsebnosti v listih vpliva onesnaženje s Hg iz zraka. Največja odstopanja vsebnosti Hg v peteršilju od vsebnosti v prsti lahko vidimo pri vzorcih *g* in *h*, kjer prst presega kritične vrednosti, vrtnine pa imajo relativno nizko vsebnost. V tem primeru prav tako sklepam, da se v prsti nahajajo predvsem anorganske oblike Hg, ki se v rastlinah manj kopičijo oziroma talni pogoji omejujejo vnos Hg v samo rastlino.

Diagram 1: Primerjava vsebnosti Hg v prsti ter koreninah in listih peteršilja



5.4 Primerjava surovih in prekuhanih vrtnin

Tabela 7: Primerjava vsebnosti Hg v surovih in prekuhanih vrtninah

Zelenjava (vrt)	Povp. vsebnost v surovem vzorcu (µg Hg/kg s. s.)	Povp. vsebnost v prekuhanem vzorcu (µg Hg/kg s. s.)	Razlika vsebnosti v prekuhanem vzorcu (µg Hg/kg s. s.)	Razlika vsebnosti v prekuhanem vzorcu (%)
Korenje (e)	2044	1151	-893	-44
Čebula (e)	32.2	17.7	-14,5	-45
Korenje (g)	337	425	+88	+26
Korenje (j)	22.5	327	+304,5	+1353
Korenje (k)	4370	4650	+280	+64
Čebula (k)	28.6	19.5	-9,1	-32

Zadnje hipoteze, ki pravi, da je vsebnost Hg v prekuhani zelenjavi manjša od vsebnosti v surovi, v tej raziskavi ne moremo potrditi. Domneva je bila postavljena na podlagi fizikalnih lastnosti Hg, torej večjega izhlapevanja pri višji temperaturi. V obeh primerih čebule bi jo sicer lahko potrdili, a so se pri vzorcih korenja pojavila odstopanja, ki pa so lahko tudi posledica napak in negotovosti pri opravljanju meritev ali kontaminaciji vzorcev med kuhanjem oziroma pripravo, zato je pri interpretaciji rezultatov kuhanega korenja potrebna previdnost. Prav tako se tu odpira možnost za nadaljnje raziskovanje, saj bi lahko vsebnosti v prekuhani zelenjavi merili pri več različnih vrtninah in bili pri tem bolj pozorni, da ne pride do navzkrižne kontaminacije ali pa odstopanj zaradi uporabe 2 različnih vzorcev enake rastline z istega vrta.

6 SKLEPI

Vsebnosti Hg v Idriji se glede na prejšnje raziskave niso bistveno spremenile, naši rezultati so bili v razponu preteklih izmerjenih vrednosti v prsti. To dodatno potrjuje, da je glavni vir onesnaženja s Hg v Idriji bilo rudarjenje in žganje rud.

Vsebnosti Hg v kupljeni zelenjavi in zelenjavi ter prsti iz bolj oddaljenega Godoviča so občutno nižje od vsebnosti v Idriji. Zelenjava iz bližnje Spodnje Idrije ima primerljive vsebnosti z območji Idrije z manjšo stopnjo onesnaženosti, kar je bilo tudi pričakovano. Najvišja je bila vrednost v prsti in vrtninah *b* - na vrtu z že znano onesnaženega območja na Prejnuti.

V polovici vzorcev peteršilja je vsebnost Hg v korenini višja od vsebnosti v njegovih listih, v polovici pa je nižja. Hipoteze, da se nahaja višja vsebnost v koreninah, zato ne moremo potrditi. Sklepamo lahko, da je v Idriji prisotno onesnaženje s Hg tako v prsti kot tudi v zraku.

Koncentracije Hg so v peteršilju zelo visoke, a jih na 4 vrtovih od 7 z obema vrtninama presegajo vrednosti v radiču. V kupljeni zelenjavi smo izmerili večjo vsebnost kot v peteršilju v zeleni solati. Ker se največ Hg kopiči v radiču, priporočamo zmanjšan vnos le tega z onesnaženih območij.

Hipotezo, ki pravi, da je vsebnost Hg v prekuhani zelenjavi manjša od vsebnosti v surovi, smo v tej raziskavi ovrgli. Raziskovalno vprašanje daje možnost nadaljnega raziskovanja, a je potrebne več previdnosti pri prekuhavanju in pripravi vzorcev, da se izognemo morebitni kontaminaciji.

Glede na izmerjene vrednosti Hg v prsti, ki dosegajo tudi do 2,5-kratno vrednost od zakonsko določene kritične imisijske vrednosti Hg v tleh, gojenje vrtnin na onesnaženih območjih odsvetujemo. Za zmanjšan vnos Hg z vrtninami priporočamo zmeren vnos vrtnin z onesnaženih vrtov, gojenje manj kritičnih vrst, kot so čebula, bučke, paprika in paradižnik ter redno gnojenje z organskimi gnojili. Pri najbolj onesnaženih vrtovih priporočamo tudi menjavo prsti.

7 VIRI IN LITERATURA

- (1) Kobal, A. B. (2009). Pregled spoznanj o vplivu delovanja rudnika in živega srebra na zdravje prebivalcev v Idriji v preteklih stoletjih. V: Idrijski razgledi, 54, št. 2, Idrija, Mestni muzej, 2009, str. 21-34.
- (2) Dizdarevič, T., Režun, B., Repinc, U. (2012). Monitoring and assessment of mercury pollution in the Idrija mining area. V: Environmental influences of mercury ore processing - Case studies selected at Slovenian, Mexican, Hungarian group meeting in Idrija in July 2012, str. 1-7.
- (3) Znanost na cesti 14: Živo srebro v hrani in okolju. (obiskano 4. 2. 2022) Dostopno na url naslovu: <https://youtu.be/wmBm0Lu2y-s>
- (4) Horvat, M. (2009). Biomonitoring kot učinkovit sistem spremljanja prostorskih in časovnih trendov prisotnosti živega srebra na območju Idrije. V: Idrijski razgledi, 54, št. 2, Idrija, Mestni muzej, 2009, str. 74.
- (5) Gnamuš, A. (2002). Živo srebro v kopenski prehranski verigi: indikatorski organizmi, privzem in kopičenje. Ljubljana, Institut »Jožef Stefan«.
- (6) Dizdarevič, T., Majnik, R. (2016). Poročilo o monitoringu vplivnega območja rudnika živega srebra Idrija v letu 2015. Rudnik živega srebra Idrija.

- (7) Vsebnost živega srebra v zemlji na ožjem in širšem območju Idrije (povzeto iz različnih poročil RŽS Idrija) (2014). Idrija, Rudnik živega srebra Idrija, d.o.o., arhiv CUDHg Idrija.
- (8) Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., Stroganov, A. (2004). Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. V: Fuel processing technology, 85, str. 473-477.
- (9) Cruz-Hernández, A., Campos-Guillén, J. (2012). Understanding the mercury effects on RNA in *Bacillus subtilis*. V: Environmental influences of mercury ore processing - Case studies selected at Slovenian, Mexican, Hungarian group meeting in Idrija in July 2012, str. 60-61.
- (10) Solís-Valdez, S., Hernández-Silva, G., Pérez-Arvizu, O., Campos-Guillen, J., Mercado-Sotelo, I. (2012). Total mercury content in some crops, in San Joaquín, Querétaro, México. V: Environmental influences of mercury ore processing - Case studies selected at Slovenian, Mexican, Hungarian group meeting in Idrija in July 2012, str. 57-59.
- (11) Miklavčič, A., Mazej, D., Jaćimović, R., Dizdarević, T., Horvat, M. (2013). Mercury in food items from the Idrija Mercury Mine area. V: Environmental research, 125, str. 61-68.
- (12) Čar, J. (1992), Križman, M. in sod. (1993). Zunanje gama-sevanje nasutja primarnih žgalniških ostankov in koncentracije radona-222 v kletiščih in stanovanjih v Idriji. V: Idrijski razgledi, 54, št. 2, Idrija, Mestni muzej, 2009, str. 27.
- (13) Dizdarević, T., Čar, J. (2009). Zgodovinski opisi posledic pridobivanja in predelave živosrebrove rude na okolje v Idriji od 16. do prve polovice 20. stoletja. V: Idrijski razgledi, 54, št. 2, Idrija, Mestni muzej, 2009, str. 50.
- (14) Kotnik, J., Horvat, M. (2009). Živo srebro v Idriji in njeni okolici je lahko tudi naravnega izvora. V: Idrijski razgledi, 54, št. 2, Idrija, Mestni muzej, 2009, str. 58.
- (15) Horvat, M., Kocman, D. (2009). Okoljsko modeliranje živega srebra na širšem območju Idrije kot orodje za načrtovanje remediacijskih ukrepov. V: Idrijski razgledi, 54, št. 2, Idrija, Mestni muzej, 2009, str. 64.
- (16) Gosar, M., Šajn, R., Teršič, T. (2009). Obremenjenost okolja v Idriji in okolici - pregled raziskav geološkega zavoda Slovenije s področja geokemije okolja. V: Idrijski razgledi, 54, št. 2, Idrija, Mestni muzej, 2009, str. 81-82.
- (17) Gosar, M. (2012). Factors that influenced mercury dissemination in the Idrija environment. V: Environmental influences of mercury ore processing - Case studies selected at Slovenian, Mexican, Hungarian group meeting in Idrija in July 2012, str. 8-11.
- (18) Leskovec, I. (2009). Dediščina petstoletnega rudarjenja v Idriji. V: Idrijski razgledi, 54, št. 2, Idrija, Mestni muzej, 2009, str. 12-14.
- (19) Dizdarević, T., Čar, J. (2009). Zgodovinski opisi posledic pridobivanja in predelave živosrebrove rude na okolje v Idriji od 16. do prve polovice 20. Stoletja. V: Idrijski razgledi, 54, št. 2, Idrija, Mestni muzej, 2009, str. 45.
- (20) Rudniška geološka zbirka. CUDHg Idrija (Internet). (obiskano 18. 6. 2022). Dostopno na naslovu: <https://www.cudhg-idrija.si/dozivetja/rudniska-geoloska-zbirka>
- (21) Uradni list RS (1996). Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. V: Uradni list 68, str. 5773-5774.
- (22) Global Mercury Assesment (2018). Geneva, Switzerland, UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch.
- (23) Prosen, H., Kralj Cigić, I., Strlič, M. (2018). Praktikum iz analize kemije : za univerzitetni študij kemije. Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.