

BIOMONITORING METALA U OKOLIŠU I PČELINJIM ZAJEDNICAMA (*Apis mellifera* L.)

Zavrtnik, Saša

Doctoral thesis / Doktorski rad

2025

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:491398>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-30**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)





Sveučilište u Zagrebu

GEOTEHNIČKI FAKULTET

SAŠA ZAVRTNIK

**BIOMONITORING METALA U OKOLIŠU I
PČELINJIM ZAJEDNICAMA
(*Apis mellifera* L.)**

DOKTORSKI RAD

Varaždin, 2024.



Sveučilište u Zagrebu

GEOTEHNIČKI FAKULTET

SAŠA ZAVRTNIK

**BIOMONITORING METALA U OKOLIŠU I
PČELINJIM ZAJEDNICAMA
(*Apis mellifera* L.)**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

doc. dr. sc. Jelena Loborec

prof. dr. sc. Ivana Tlak Gajger

Varaždin, 2024.



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF GEOTECHNICAL ENGINEERING

SAŠA ZAVRTNIK

**BIOMONITORING OF METALS IN
ENVIRONMENT AND HONEY BEE
COLONIES (*Apis mellifera* L.)**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

Assist. Prof. Jelena Loborec, Ph.D.

Full Prof. Ivana Tlak Gajger, Ph.D.

Varaždin, 2024

INFORMACIJE O MENTORICAMA

Doc. dr. sc. Jelena Loborec rođena je 2. kolovoza 1983. u Varaždinu. Diplomirala je na Geotehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu 2007. godine stjecanjem akademskog naziva diplomirani inženjer geotehnike, smjer hidrotehnički. Na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, doktorirala je 2013. godine stekavši akademski stupanj doktora znanosti u području Tehničkih znanosti. Od 2007. zaposlena je na Geotehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u Zavodu za hidrotehniku, najprije kao znanstvena novakinja (2007. – 2014.), zatim kao poslijedoktorandica (2014. – 2016.) te od 2016. docentica u području Tehničkih znanosti, polje rudarstvo, nafta i geološko inženjerstvo. S nastavnim radom započela je ak. god. 2007./2008., najprije kao asistentica na vježbama iz kolegija Hidrogeologija, Inženjerska geologija i GIS-Geografski informacijski sustavi, na prijediplomskom studiju te Upravljanje kakvoćom voda i Upravljanje vodnim resursima na diplomskom studiju Geoinženjerstva. Od ak. god. 2016./2017., kada dobiva znanstveno-nastavno zvanje, nositeljica je kolegija Sanitarni problemi okoliša na prijediplomskom studiju Inženjerstvo okoliša te kolegija Analiza rizika podzemnih voda i Monitoring podzemnih voda na diplomskom studiju Inženjerstvo okoliša. Na doktorskom studiju Inženjerstvo okoliša osmislila je i od ak. god. 2018./2019. drži kolegij Kakvoća vode u okolišu. Također, održava vježbe u praktikumu iz kolegija GIS na prijediplomskom te GIS u inženjerstvu okoliša na diplomskom studiju te auditorne vježbe iz Hidrogeologije. Docentica Loborec bila je mentorica brojnih završnih (25) i diplomskih (21) radova. Objavila je više znanstvenih i stručnih radova u koautorstvu sa studentima. Redovito održava popularno-znanstvena predavanja te radionice za djecu i mlade. Znanstveni interesi docentice Loborec obuhvaćaju primjenu hidrogeoloških istraživanja u svrhu zaštite podzemnih voda, upravljanje rezultatima laboratorijskih ispitivanja kvalitete vode i tla, korištenje GIS-a u provedbi prostornih analiza ranjivosti i rizika od onečišćenja, utjecaj onečišćenja na okoliš i zdravlje. Aktivno je sudjelovala u provedbi više međunarodnih i domaćih znanstvenih projekata te dva projekta koje je financira Europska unija, a izravno su povezani s unaprjeđenjem kvalitete na visokom učilištu na kojem radi. Od institucionalnih dužnosti, bila je predstojnica Zavoda za hidrotehniku (2018. – 2020.), voditeljica doktorskog studija (2020. – 2024.) i voditeljica STEM centra za djecu i mlade na Geotehničkom fakultetu (2023. – danas). Članica je Hrvatskog društva za zaštitu voda i potpredsjednica Hrvatskog društva inženjera geotehnike. Dvije godine bila je predsjednica alumni udruge Geotehničkog fakulteta AMAC-GFV.

Prof. dr. sc. Ivana Tlak Gajger rođena je 1981. godine u Zagrebu. Diplomirala je (2005.) i doktorirala (2010.) na Veterinarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Godine 2006. zaposlena je u svojstvu asistenta u Zavodu za biologiju i patologiju riba i pčela Veterinarskog fakulteta. U znanstveno-nastavno zvanje docentice izabrana je 2011., izvanredne profesorice 2015. i redovite profesorice 2019. te redovite profesorice u trajnom zvanju 2024. godine. Aktivna je nastavnica na obveznim i izbornim predmetima iz područja biologije i patologije korisnih kukaca na hrvatskom i engleskom jeziku, a za integrirani prijediplomski i diplomski studij veterinarske medicine, postdiplomske specijalističke studije (4) te postdiplomski doktorski studij Veterinarske znanosti. U svojstvu voditeljice studija, uspostavila je novi poslijediplomski specijalistički studij na engleskom jeziku pod nazivom Honeybee Health Protection (2021.). U svrhu podizanja kvalitete i inovativnosti u nastavi na području pčelarstva prof. dr. sc. Tlak Gajger osmislila je i uspostavila Edukativno-arhivsku postaju za pčelarstvo (2021.) koja uređenjem i opremljenošću zadovoljava zahtjeve laboratorija za stjecanje kliničkih vještina, a u vidu posebne učionice u kojoj student prakticira vještine i tehnike te samovrednuje svoje znanje prije rada na živim pčelinjim zajednicama u okruženju proizvodnog pčelinjaka. Dosad je bila mentorica pri izradi 45 diplomskih radova i šest disertacija. Uže područje znanstvenog rada prof. dr. sc. Tlak Gajger čine biologija i patologija korisnih kukaca. Aktivno je sudjelovala u realizaciji 20 znanstveno istraživačkih projekata na međunarodnoj i domaćoj razini. Tijekom dosadašnjeg rada u matičnoj ustanovi bila je predstojnica Zavoda za biologiju i patologiju riba i pčela (2014. – 2019.) te prodekanica za financijsko poslovanje i investicije (2019. – 2022.). Od 2014. godine obavlja zadatke voditeljice nacionalnog službenog i referentnog Laboratorija za bolesti pčela APISlab koji je akreditiran sukladno normi HR EN ISO/IEC 17025. Aktivno sudjeluje u popularizaciji znanosti veterinarske medicine u području pčelarstva. Za svoj dosadašnji rad primila je nagradu Hrvatskog pčelarskog saveza Akademik Ivo Tomašec za znanstveno – stručna postignuća u pčelarstvu (2011.), priznanje Grada Križevaca za znanstveni i stručni doprinos te kontinuirani rad na popularizaciji znanosti i veterinarske struke na području pčelarstva (2019.) i Priznanje Veterinarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu za znanstvenu izvrsnost i prepoznatljivost u domaćoj i međunarodnoj znanstvenoj zajednici (2023.). Kao najveće priznanje njezinom dosadašnjem radu primila je Nagradu Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti za najviša znanstvena i umjetnička dostignuća u Republici Hrvatskoj u području medicinskih znanosti (2022.). 2023. izabrana je za redovitog člana Kolegija veterinarskih znanosti Hrvatske akademije medicinskih znanosti. Prema istraživanjima Sveučilišta Stanford u SAD-u nalazi se na listi 2 % najutjecajnijih znanstvenika u 2022. i 2023. godini.



Sveučilište u Zagrebu
GEOTEHNIČKI FAKULTET

IZJAVA O AUTENTIČNOSTI

Ja, Saša Zavrtnik, dr. med. vet. potvrđujem da je ovaj doktorski rad rezultat mog originalnog rada i izvornog istraživanja te da se pri njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima do onih navedenih u radu i popisu literature.

(potpis doktoranda)

Varaždin, 2024.

„Kao i na drugim područjima, što više učimo, to više uviđamo da mnogo toga ne znamo. Dapače, što više znamo, više spoznajemo svoju ograničenost te činjenicu kako ima mnogo toga što ne možemo znati.“

Gregory Boyd

ZAHVALE

Svjestan sam da bez pomoći drugih, iskusnijih, pametnijih i mudrijih, ovo ne bih mogao ostvariti. Iz tog razloga posebnu zahvalnost iskazujem mentoricama doc. dr. sc. Jeleni Loborec i prof. dr. sc. Ivani Tlak Gajger. Hvala Vam na iskazanom interesu i inicijalnom prihvaćanju, prijateljskoj susretljivosti, stručnom vodstvu, konkretnoj pomoći, dobrodošlim savjetima i korekcijama.

Hvala svim članovima povjerenstva za ocjenu i obranu ovoga doktorskoga rada: prof. dr. sc. Draganu Bubalu, prof. dr. sc. Sanji Kapelj i izv. prof. dr. sc. Ivani Grčić za dobru volju, nesebičnu pomoć i korisne osvrtne na sadržaj rada.

Zahvaljujem na suradnji dr. sc. Adeli Krivohlavek iz Nastavnog zavoda za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar u Zagrebu kao i Darinki Hajduk-Vučić u ime Zaklade solidarnosti Grada Varaždina te Gradu Zagrebu na njihovoj potpori. Zahvalan sam i Varaždinskoj biskupiji, kancelaru Ivanu Raku i biskupu Boži Radošu, na pruženoj potpori.

Hvala pčelarima koji su otvarajući svoje pčelinjake bili voljni pružiti podršku ovome istraživanju i bili susretljivi u suradnji. Navedeni su prema redu upoznavanja. Hvala Namjesnik Mladenu, Draganić Gabrijelu, Imbriša Darku, Firšt Tomislavu, Gorišek Vanji, Mužić Antonu i Antonii, Kefelja Barbari, Bosanac Zvonimiru, Nemačić Marijanu i Silvi, Dužaić Goranu, Možanić Hrvoju, Dukarić Ivanu i Ivani, Zrnić Danijelu i Vladimiru, Kovačević Darku, Tomašić Zlatku i Šajnović Damiru.

Izuzetno sam zahvalan svojoj obitelji bez koje ne bih bio to što jesam, a bez njihove podrške vrlo vjerojatno ne bih došao do ovoga stupnja. Od srca Vam hvala na tome što jeste i što ste unatoč svemu uvijek uz mene. Ne mogu dovoljno puta izreći hvala za sve materijalno i duhovno što ste mi pružili, pritom se sjećajući mame Ranke i dede Jože koji čekaju s druge strane. Ovdje moram i želim istaknuti posebnu zahvalnost majci Ranki koja je svojom dugogodišnjom žrtvom uvijek i iznova omogućavala moja ostvarenja, što i nastavlja činiti, kroz svoj primjer životnoga borca u raznoraznim okolnostima. Veliko hvala upućujem svojoj supruzi Jeleni i našim biserima: Tashi, Robinu, Evi, Dini i Ili, posebno je biti dio cjeline s vama.

Hvala i mom prijatelju, kolegi i kumu prof. dr. sc. Damiru Žubčiću koji mi je čitavo vrijeme iskazivao neupitnu podršku i ukazivao na ono što je u meni pozitivno, dobro i vrijedno.

Zahvalan sam i dragom Predragu Tepešu† koji me davnih dana samoinicijativno upućivao i poticao na analize meda, iako mu to nije bilo u opisu radnog mjesta, a na neki je način predskazao djelić moje budućnosti.

Životno sam zahvalan što sam od malena imao prilike čitati, učiti i iskustveno spoznavati o svijetu životinja, a što se pčela tiče posebno me se dojmilo djelo Josipa Belčića „Od početnika do naprednog pčelara“ kao i „Pčelarstvo“ Josipa Katalinića. Hvala i gospodinu pčelaru Ivanu Breškom iz Varaždina na poklonjenoj prvoj AŽ košnici pčela i svim naknadnim savjetima i poduzim telefonskim razgovorima.

Hvala i pčelama, jednostavno što jesu.

U sebi, ali iz potrebe da to prenesem ovdje, zahvalan sam i Bogu na mogućnostima koje su mi darovane, na životu kao takvome, na samim pčelama koje dugo i jako volim pa i na ovome istraživanju kojim sam još više mogao proniknuti u Stvorenje.

Apes donum sunt.



Mami.

Sažetak

Ovo znanstveno istraživanje obuhvaća ispitivanje specifičnih pokazatelja onečišćenja, konkretno teških i toksičnih metala i metaloida, prisutnih u sastavnicama okoliša (u vodi i tlu) te njihovu prisutnost u biljnom materijalu kao i u pčelinjim zajednicama *Apis mellifera* L. (u odraslim pčelama i medu). Medonosne pčele su vrlo osjetljivi organizmi i pouzdani bioindikatori onečišćenja. Uzorci su uzimani s 20 lokacija na području triju regija Republike Hrvatske, u kontinentalnom nizinskom dijelu, primorskom dijelu i gorskom dijelu. Lokacije su vezane uz intenzivnu poljoprivrednu proizvodnju, urbano područje i prometnu gustoću, industrijsko područje te šumsko područje i područje uz more. Određivani su metali i metaloidi: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Ni, Pb, Se i Zn. Navedeni elementi analizirani su na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS) odnosno induktivno spregnutom plazmom s masenom spektrometrijom (ICP-MS). Dobiveni rezultati uspoređeni su s postojećim propisima o kvaliteti vode, tla i meda, a izrađena je i korelacijska analiza prisutnih onečišćivala u okolišu i pčelinjim zajednicama. Antropogeni otisak odnosno pritisak na okoliš i pčele izražen je u vidu faktora bioakumulacije, indeksa kvalitete i ukupnog pokazatelja antropogenog utjecaja.

Ključne riječi: *Apis mellifera* L., okoliš, biomonitoring, metali, voda, tlo, medonosne biljke, med

Abstract

This scientific research includes analysis of specific indicators of contamination, heavy and toxic metals and metalloids, present in the components of the environment (water and soil) and their presence in plant material as well as in honey bee colonies *Apis mellifera* L. (in adult honey bees and honey). Honey bees are very sensitive organisms and reliable bioindicators of environmental contamination. Samples were taken from 20 locations in three regions of the Republic of Croatia, in the continental lowland region, the coastal region and the mountain region. The locations are related to intensive agricultural production, urban area and transport activity, industrial area, forest area and near the sea coast. The following metals and metalloids were determined: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn. These elements were analysed on atomic absorption spectrometer (AAS) and inductively coupled plasma with mass spectrometry (ICP-MS). A correlation analysis of the present contaminants in the environment and honey bee colonies was made. The obtained results were compared with the existing regulations on the quality of water, soil and honey, and a correlation analysis of the contaminants present in the environment and honey bee colonies was made. The anthropogenic footprint, i.e. anthropogenic pressure on the environment and honey bees, is expressed in the form of bioaccumulation factors, quality index and total indicator of anthropogenic impact.

Key words: *Apis mellifera* L., environment, biomonitoring, metals, water, soil, melliferous plants, honey

Prošireni sažetak

Ovo znanstveno istraživanje bavi se određivanjem 12 teških i toksičnih metala i metaloida u sastavnicama okoliša vodi i tlu te u medonosnim biljkama, medonosnim pčelama (*Apis mellifera* L.) i medu. Odabrano je 20 lokacija diljem Republike Hrvatske (RH), u tri geografske regije, za koje se pretpostavlja antropogeni utjecaj u vidu urbanih sredina i prometnica, intenzivne poljoprivredne proizvodnje i izvanurbanih područja bez očekivanog opterećenja. Uzorci pet različitih materijala analizirani su atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) kao i induktivno spregnutom plazmom s masenom spektrometrijom (ICP-MS) na metale i metaloide: As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se i Zn.

Na početku doktorskog rada u Uvodu daje se širi uvid u razmatranu tematiku kroz prikaz povezanosti medonosnih pčela i čovjeka kao i istaknute uloge pčela u oprašivanju, očuvanju biološke raznolikosti, proizvodnji nezamjenjivih prirodnih proizvoda i njihove važnosti kao bioloških pokazatelja stanja odnosno onečišćenja u pčelinjem i ljudskom zajedničkom okolišu. Ovdje su navedeni objavljeni znanstveni radovi relevantni za temu te su istaknute hipoteze postavljene u znanstvenom istraživanju kao i cilj rada.

Teorijski dio predstavlja drugu cjelinu koja započinje osnovama biologije medonosne pčele *Apis mellifera* L. Ovdje se navodi klasifikacija medonosne pčele, život u zajednici koji uključuje opise triju njenih članova, radilica, matice i trutova te građu i ulogu saća. Pružen je i osvrt na razvoj i razmnožavanje medonosne pčele odnosno njen životni ciklus kao i godišnji ciklus pčelinje zajednice uz opis zimskoga klupka. Slijedi potpoglavlje o anatomiji medonosne pčele koje pojašnjava kako je prilagođena biljnoj prehrani i kako dolazi u kontakt s okolišem što je iznimno važno u biomonitoringu. Posebno je opisana važnost pčela kao oprašivača u ekosustavima, u proizvodnji hrane za ljude i životinje te opstanku drugih biljnih i životinjskih vrsta obzirom da su one u trodimenzionalnoj mreži života povezane s drugim organizmima, a u okolišu se nalaze na preklapanju utjecaja onečišćenja hidrosfere, litosfere, atmosfere i biosfere. To nadopunjuje društveno-kulturna uloga pčela gdje se govori o povezanosti medonosnih pčela i čovjeka kroz povijest i gdje je vidljiv značaj pčela u različitim kulturama koje bi bez njih bile uskraćene u literarnim, umjetničkim, humanim i religioznim sadržajima. Nastavlja se cjelinom o mogućim posljedicama gubitka pčela na globalnoj razini i posljedičnom utjecaju na čovječanstvo. Potonje je nadovezano na prikaz konkretnih prijetnji opstanku pčela koje uključuju upotrebu pesticida, utjecaj teških i toksičnih metala, bolesti medonosne pčele, negativan utjecaj čovjeka na staništa kao i onaj na

promjene u klimi koje se očituju kroz sve izraženije vremenske ekstreme vidljive posljednjih godina i na području RH.

Poglavlje o metalima u okolišu donosi definicije okoliša, tla i vode kao i pojma teških odnosno toksičnih metala. Ono daje prikaz odabranih teških i toksičnih metala i metaloida, a to su: arsen, kadmij, kobalt, krom, bakar, željezo, živa, mangan, nikal, olovo, selen i cink. Opisana su određena svojstva metala, njihova upotreba, izvori, navedene su i njihove koncentracije u vodi i tlu te eventualna toksičnost. Na kraju poglavlja pružen je osvrt pojedinačnih teških i toksičnih metala na ljudsko zdravlje uz spomenute izvore istih u hrani.

U poglavlju o medonosnim biljkama, kao potencijalnim bioakumulatorima teških i toksičnih metala, navedene su biljne vrste korištene u istraživanju. Opisane su biljke: uljana repica (*Brassica napus* L. ssp. *oleifera* (DC.) Janch.), bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.), lipa (*Tilia* spp. L.), kesten (*Castanea sativa* Mill.), trušljika (*Frangula alnus* Mill.) i suncokret (*Helianthus annuus* L.). U opisima se nalaze i podaci o uvjetima i vremenu cvatnje te medenju i samom medu kao proizvodu dotične paše.

Obzirom da se ispituju prisutna onečišćenja određenim metalima i metaloida u medu, koji jest pčelinji proizvod, opisani su i drugi pčelinji proizvodi u kojima se oni mogu utvrditi. To su uz med i vosak, propolis, pelud, matična mliječ te pčelinji otrov. Naveden je njihov kemijski sastav kao i način proizvodnje od strane pčela te njihova upotreba.

Dosadašnja istraživanja pružaju pregled znanstvenih radova u protekla gotovo tri desetljeća. Radovi primarno govore o medonosnim pčelama kao dobrim biološkim pokazateljima prisutnosti različitih onečišćivala u okolišu ponajviše teških i toksičnih metala, no ima i onih koja spominju pčele kao bioindikatore prisutnosti pesticida. Važan čimbenik pomora pčela istaknut je kod akutnih trovanja pesticidima, ali bitan je i onaj bioakumulacijski vezan uz teške i toksične metale. Navedeni znanstveni radovi pružaju podatke o koncentraciji metala u medu koji pčele koriste u prehrani, a kojemu je krajnji konzument čovjek. Spominje se i onečišćenje voska spomenutim metalima te mogućnost njegova pročišćavanja. U pregledu radova istaknuti su izvori onečišćenja i važnost razlikovanja mogućnosti onečišćenja pčela i pčelinjih proizvoda iz okoliša ili uslijed načina pčelarenja. Ovako sumiran pregled znanstvenih istraživanja pruža dobru teorijsku podlogu za usmjerenje i nadogradnju u istraživanjima.

Eksperimentalni dio doktorskoga rada obuhvaća terenska istraživanja te laboratorijske analize. U terenskom dijelu nalazi se tablični prikaz odabranih mjesta uzorkovanja,

uzorkovanog materijala, pčelinje paše i datuma uzimanja uzoraka, a tu je i prikaz lokacija na karti. Uz nazive lokaliteta uzorkovanja vode, tla, medonosnih biljaka, medonosnih pčela i meda, pruženi su podaci o datumu i vremenu uzorkovanja, o vremenskim prilikama na lokaciji, oni o temperaturi i vlazi te fotografije tamo postavljenih pčelinjaka i prisutnih medonosnih biljaka u cvatu. Opisan je način uzorkovanja vode, tla, medonosnih biljaka, pčela i meda. Laboratorijske analize uključuju pripremu uzoraka kroz filtriranje i konzerviranje uzoraka vode, sušenje uzoraka tla i medonosnih biljaka, smrzavanje uzoraka pčela te spremanje uzoraka meda. Mjerenje pH vrijednosti uzoraka vode i tla provedeno je prijenosnim multimetrom Sension156 proizvođača Hach Lange, a postotak humusa u tlu određivan je bikromatnom metodom na spektrofotometru DR500 proizvođača Hach Lange. Uzorci tla razlagani su zlatotopkom u sustavu za mikrovalnu digestiju Speedwave Xpert proizvođača Berghof iz Njemačke. Odabrani metali i metaloidi u vodi i tlu pripremljeni su za analizu na atomskom apsorpcijskom spektrometru AAnalyst 800 proizvođača PerkinElmer iz SAD-a te su analizirani na tri različite tehnike: plamena tehnika (FAAS), tehnika s grafitnom peći (GFAAS) i hidridna tehnika (FIAS) u Laboratoriju za geokemiju okoliša Geotehničkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Isti metali i metaloidi u uzorcima medonosnih biljaka, pčela i meda analizirani su na uređaju za induktivno spregnutu plazmu sa spektrometrom masa kao detektorom ICP-MS 7900 proizvođača Agilent iz SAD-a u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Dr. Andrija Štampar u Zagrebu.

Cjelina o rezultatima i raspravi donosi tablični prikaz 12 teških i toksičnih metala i metaloida na 20 lokacija zasebno u vodi, tlu, medonosnom bilju, pčelama i medu. Zatim slijedi pojedinačni tablični prikaz metala u svim ispitivanim matriksima vezano uz određenu lokaciju te grafički prikazi rezultata po metalu u odgovarajućem matriksu na određenoj lokaciji. U poglavlju o raspravi nalaze se rezultati obrađeni obzirom na važeću legislativu u RH i Europskoj Uniji (EU). Tako su koncentracije određivanih metala u vodi uspoređene s Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju NN 64/2023 i vrijednostima koje donosi Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Koncentracije određivanih metala u tlu uspoređene su s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja NN 71/2019 kao i vrijednostima iz Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske. Vrijednosti koncentracija metala u ispitivanim medonosnim biljkama kao i one u medonosnim pčelama nije moguće usporediti ni s jednim propisom jer ne postoje. Ponešto je bolja situacija s medom za koji postoje propisi o maksimalno dopuštenim koncentracijama, no oni se tiču samo maksimalno dopuštene količine Pb i Hg u

direktivama EU vezanim za onečišćivala u hrani, dok za As, ali i Hg te Pb u nedostatku legislative za med usporedno mogu poslužiti propisi o istim metalima u vosku kao aditivu u hrani. Postoji i preporuka Svjetske zdravstvene organizacije o koncentraciji As, Cd, Hg i Pb u medu, ali ona nije obvezujuća. Prema navedenim dokumentima, postoje uzorci vode, tla i meda u kojima je prekoračena maksimalno dopuštena koncentracija određenih metala. Stoga je u svrhu kvantifikacije antropogenog opterećenja teškim i toksičnim metalima i metaloidima izračunat indeks kvalitete vode i tla, bioakumulacijski faktor za medonosne biljke, pčele i med te ukupni pokazatelj antropogenog utjecaja.

Zaključci sažimlju rezultate ovoga znanstvenoga istraživanja uz prikaz ostvarenih ciljeva odnosno potvrđenih hipoteza. Tu se ogledaju i razlozi koji govore u prilog važnosti zaštite medonosnih pčela temeljem njihove uloge oprašivača i čuvara biološke raznolikosti u ekosustavima, onoj u opstanku ljudske vrste kroz oprašivanje u proizvodnji hrane, kroz utjecaj koji imaju u ljudskom društvu i kulturi kao i onoj u vidu dobrih bioloških pokazatelja prisutnih onečišćivala u okolišu, što se i u ovom istraživanju potvrdilo.

Na kraju rad donosi popis korištenih i citiranih literaturnih izvora, njih 188, zatim popis 75 slika, koje su dio disertacije, s njihovim izvorima i popis 33 tablica dobivenih rezultata. Slijede prilozi s Odlukom Fakultetskog vijeća Veterinarskoga fakulteta na zahtjev Povjerenstvu za etiku u veterinarstvu te životopis autora disertacije s popisom dosad objavljenih djela.

Ključne riječi: *Apis mellifera* L., okoliš, biomonitoring, metali, voda, tlo, medonosne biljke, med

Extended abstract

This scientific research deals with the determination of 12 heavy and toxic metals and metalloids in the environmental components of water and soil as well as in melliferous plants, honey bees (*Apis mellifera* L.) and honey. The 20 locations across the Republic of Croatia have been selected, in three geographical regions, where anthropogenic influence is assumed in the form of urban areas and roads, intense agricultural production and nonurban areas without expected human pressure. Five different materials were analyzed by means of atomic absorption spectrometry (AAS) as well as inductively coupled plasma with mass spectrometry (ICP-MS) on metals and metalloids: As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se and Zn.

At the beginning of the doctoral thesis, in the introduction, there is a broader insight into the considered theme through the display of the connection between honey bees and man, as well as the prominent roles of bees in pollination, preserving biodiversity, production of irreplaceable natural products and their importance as biological indicators of a state or contamination in honeybees and human common environment. The specified scientific papers on the topic were listed here and the prominent hypotheses were set up in scientific research as well as the aim of this work.

The theoretical part represents the second unit, which begins with the basics of the biology of the honey bee *Apis mellifera* L. Here is the classification of a honey bee, a life in the colony that includes descriptions of its members, queen, workers and drones as well as the structure and role of the honeycomb. The development and procreation of the honey bee, or its life cycle, as well as the annual cycle of the honey bee colony with a description of the winter cluster, was also provided. This is followed and supported by the anatomy of the honey bee, which explains how it is adapted to the plant diet and how it comes into contact with the environment which is particularly important in biomonitoring. Specially described is the importance of bees as a pollinators in ecosystems, food production for humans and animals, and the survival of other plant and animal species. They are in a three-dimensional network of life associated with other organisms, and in the environment are on the overlap of the influence of hydrosphere, lithosphere, atmosphere, and biosphere. This is complemented by the social and cultural role of bees that speaks of the connection between honey bees and man throughout history and where the importance of bees in various cultures is visible. This would be depraved in literary, artistic, humane and religious senses without them. It continues with the chapter about the possible consequences of the loss of bees globally and the consequent

impact on humanity. The latter has been added to a representation of concrete threats to the survival of the bees that include the use of pesticides, the influence of heavy and toxic metals, diseases that attack honey bees, and the negative impact of man on habitats, as well as the one on climate changes that are manifested through increasingly pronounced weather extremes.

The chapter on the metals in the environment brings definitions of environment, soil and water as well as the concept of heavy and toxic metals. It gives a representation of selected heavy and toxic metals and metalloids, namely: arsenic, cadmium, cobalt, chromium, copper, iron, mercury, manganese, nickel, lead, selenium and zinc. Certain metal properties, their use, and sources in the environment are described, their concentrations in water and soil, and possible toxicity. At the end of the chapter, a review in influences of individual metals to human health was provided with the aforementioned sources in food.

In the chapter on melliferous plants, as potential bioaccumulators of heavy and toxic metals, the plant species used in research are listed. Plants described are: rapeseed (*Brassica napus* L. ssp. *oleifera* (DC.) Janch.), black locust (*Robinia pseudoacacia* L.), lime (*Tilia* spp. L.), chestnut (*Castanea sativa* Mill.), alder buckthorn (*Frangula alnus* Mill.) and the sunflower (*Helianthus annuus* L.). The descriptions also contain data on the conditions and time of flowering and properties of as a final product of a given pasture.

Considering that the contamination of certain metals and metalloids in the honey, which is a bee product, is examined, other bee products are described in which these metals can also be detected. These are honey, wax, propolis, pollen, royal jelly and bee venom. Their chemical composition as well as the production by honey bees and their use are listed.

Scientific studies give an overview of scientific papers over the past nearly three decades. The papers primarily talk about honey bees as good biological indicators of the presence of different contaminants in the environment, mostly heavy and toxic metals, but mention honey bees as bioindicators of the presence of pesticides. An important factor in bee mortality is highlighted in acute pesticide poisoning, but it is also important not to neglect the one bioaccumulative related to heavy and toxic metals. The aforementioned scientific papers provide information on the metal concentration in honey that bees use in their diet, to which the ultimate consumers are humans. Metal contamination of wax is also mentioned and the possibility of its purification. In an examination of these works, the sources of contamination and the importance of distinguishing the possibility of contamination of honey bees and bee products from the environment or the beekeeping practice are highlighted. This summed

overview of scientific studies offers a good theoretical basis for orientation and upgrade in research on which this work is based.

The experimental part of the doctoral thesis includes field research and laboratory analysis. In the field section there is a table display of selected sampling sites, sampled material, melliferous plants and sampling date, and there is a representation of locations on the map. In addition to the names of the site of water sampling, soil, melliferous plants, bees and honey, data on the date and time of sampling were provided, the weather at the given location, those on temperature and moisture, and photos of the apiaries as well as the ones of present melliferous plants. The way of sampling water, soil, melliferous plants, bees and honey is described. Laboratory analyzes include the preparation of materials through filtering and preserving water samples, drying soil samples and melliferous plants, freezing bee samples, and storing honey samples. The measurement of the pH of water and soil samples was carried out by the portable multimeter Sensation156 manufactured by Hach Lange, and the percentage of humus was determined by a bichromate method on the DR500 Hach Lange spectrophotometer. Soil samples have been digested with *aqua regia* in the Speedwave Xpert Berghof microwave system manufactured in Germany. Selected metals and metalloids in water and soil have been prepared for analysis on atomic absorption spectrometer Aanalyst 800 manufactured by PerkinElmer from the USA and were analyzed on three different techniques: flame technique (FAAS), graphite furnace technique (GFAAS) and hydride technique (FIAS) in Laboratory for Environmental Geochemistry in Faculty of Geotechnical Engineering, University of Zagreb. The same metals and metalloids in the samples of melliferous plants, bees and honey were analyzed on an inductively coupled plasma with mass spectrometer ICP-MS 7900 Agilent USA at the Public Health Teaching Institute Dr. Andrija Štampar in Zagreb.

The results unit brings a tabellar representation of 12 heavy and toxic metals and metalloids at 20 locations separately in water, soil, melliferous plants, honey bees and honey. This is followed by an individual tabular display of metal in all examined matrixes related to a particular location and graphical displays of results per metal in the appropriate matrix at a specific location. In the discussion chapter there are results processed by the valid legislation in the Republic of Croatia and the European Union. Thus, the concentrations of determined metals in the water are compared to the Regulations on the parameters of compliance, the methods of analysis and monitoring of water intended for human consumption NN 64/2023 and the values that the Geochemical Atlas of the Republic of Croatia brings. The

concentrations of certain metals in the soil were compared to the Ordinance on the protection of agricultural land from the pollution NN 71/2019 as well as the values from the Geochemical Atlas of the Republic of Croatia. Metal concentration values in tested melliferous plants as well as those in bees cannot be compared to any regulation because they do not exist. There is a slightly better situation with honey for which there are regulations on maximally allowed concentrations, but they only concern the maximum permitted quantities of Pb and Hg in the EU Directives related to the contamination in food, while for As, as well as for Hg, and Pb in the absence of legislative for honey, regulations on the same metals in wax as a food additive can be used comparatively. There is also a recommendation of the World Health Organization about the concentration of As, Cd, Hg and Pb in honey, but it is not obligatory. According to the above documents, there are samples of water, soil and honey in which the maximum permissible concentration of certain metals is exceeded. Therefore, for the purpose of quantifying the anthropogenic load with heavy and toxic metals, the water and soil quality index, the bioaccumulation factor for honey plants, bees and honey, and the total indicator of anthropogenic influence were calculated.

Conclusions summarize the results of this scientific research with the display of the achieved aim or confirmed hypotheses. There are also reasons that speak in favor of the importance of protecting honey bees based on their role as the guardians of biodiversity in ecosystems, the one in the survival of the human species through the pollination of crops, through the influence they have in human society and culture as well as in the form of good biological indicators of present environmental contamination, which was confirmed in this thesis.

This doctoral thesis brings a list of used and quoted 188 literary sources, then a list of 75 figures, which are part of the dissertation, together with their sources, and a list of 33 tables of the results obtained. The following is Appendix with the Decision of the Faculty Council of the Faculty of Veterinary Medicine at the request of the Commission for Ethics in Veterinary Medicine, and the Curriculum Vitae of the author of the dissertation with the list of published papers and books.

Keywords: *Apis mellifera* L., environment, biomonitoring, metals, water, soil, melliferous plants, honey

SADRŽAJ

INFORMACIJE O MENTORICAMA	I
ZAHVALE	V
Sažetak	VII
Abstract	VIII
Prošireni sažetak.....	IX
Extended abstract	XIII
1. UVOD	2
2. OSNOVE BIOLOGIJE MEDONOSNE PČELE <i>APIS MELLIFERA</i> L.	5
2.1. Klasifikacija	5
2.2. Život u zajednici	6
2.2.1. Radilice	7
2.2.2. Matica	9
2.2.3. Trutovi	10
2.2.4. Razvoj i razmnožavanje	11
2.3. Anatomija medonosne pčele	14
2.4. Važnost medonosne pčele	17
2.5. Društveno-kulturna uloga pčela	22
2.6. Posljedice gubitka pčela – bioetički kontekst	24
2.7. Prijetnje opstanku pčela	27
2.7.1. Bolesti pčela	27
2.7.2. Pesticidi	29
2.7.3. Teški metali	31
2.7.4. Klimatske promjene	31
2.7.5. Promjene staništa	33
3. METALI U OKOLIŠU	35
3.1. Arsen (As)	38
3.2. Kadmij (Cd)	39
3.3. Kobalt (Co)	39
3.4. Krom (Cr)	40
3.5. Bakar (Cu)	40
3.6. Željezo (Fe)	41
3.7. Živa (Hg)	41
3.8. Mangan (Mn)	42
3.9. Nikal (Ni)	43

3.10. Olovo (Pb)	43
3.11. Selen (Se)	44
3.12. Cink (Zn)	45
3.13. Utjecaj teških i toksičnih metala na zdravlje čovjeka	46
4. MEDONOSNE BILJKE – MOGUĆI BIOAKUMULATORI TEŠKIH METALA	49
4.1. Uljana repica (<i>Brassica napus ssp. oleifera</i> (DC.) Janch.)	50
4.2. Bagrem (<i>Robinia pseudoacacia</i> L.)	51
4.3. Lipa (<i>Tilia</i> spp. L.)	52
4.4. Pitomi kesten (<i>Castanea sativa</i> Mill.)	53
4.5. Trušljika (<i>Frangula alnus</i> Mill.)	54
4.6. Suncokret (<i>Helianthus annuus</i> L.)	55
5. PČELINJI PROIZVODI	57
5.1. Med	57
5.2. Pelud	59
5.3. Propolis	60
5.4. Pčelinji vosak	61
5.5. Matična mliječ	61
5.6. Pčelinji otrov	62
6. PREGLED ZNANSTVENIH ISTRAŽIVANJA	64
7. MATERIJALI I METODE U ISTRAŽIVANJU	75
7.1. Terenski dio istraživanja	75
7.2. Uzorkovanje	89
7.3. Laboratorijska ispitivanja	91
7.3.1. Sušenje uzoraka u laboratoriju	91
7.3.2. Analize uzoraka vode i tla	95
7.3.3. Analize uzoraka medonosnih biljaka, pčela i meda	98
7.4. Obrada dobivenih rezultata	100
7.4.1. Klasterska analiza	100
7.4.2. Korelacijska analiza	101
7.4.3. Izračun bioakumulacijskih faktora, indeksa kvalitete i antropogenog utjecaja	101
8. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA	105
8.1. Sadržaj metala u uzorcima vode	124
8.2. Sadržaj metala u uzorcima tla	127
8.3. Sadržaj metala u medonosnim biljkama	132
8.4. Sadržaj metala u medonosnim pčelama	136
8.5. Sadržaj metala u medu	138
8.6. Klasterska analiza	143

8.7. Korelacijska analiza	144
8.8. Bioakumulacijski faktori	145
8.9. Kvantifikacija antropogenog opterećenja	148
9. ZAKLJUČAK	154
10. POPIS LITERATURE	158
11. Popis slika	176
12. Popis tablica	180
PRILOG	183
ŽIVOTOPIS AUTORA	184
Popis objavljenih djela	185

„Pčela je dijete prirode, proizvod svoje okoline, kao i svako drugo biće. Ona se ne može razumjeti izolirana, sama, bez svojih polja i šuma, bez svojih gora i voda.“

Ivo Tomašec

UVOD

1. UVOD

Najstariji prikaz pčela i čovjeka datira u doba od prije 12 000 godina, a nalazi se u špilji Cueva de la Arana u Španjolskoj i prikazuje čovjeka koje se penje uza stijenu do pčelinje zajednice iz koje uzima med sa saćem (Spürgin, 2018.). Pčele su sa čovjekom povezane od davnih dana. U prirodi i okolišu svaki organizam i njegov dom predstavljaju zrcalni par i nemoguće ih je sagledavati odvojeno. Upravo ta zrcalna slika omogućuje nam da određena živa bića u svezi s njihovim biotopom upotrijebimo kao biološke pokazatelje odnosno bioindikatore stanja i zbivanja u okolišu (Celli i Maccagnani, 2003.). Spomenuto se odnosi na pčele, posebice na medonosnu pčelu (*Apis mellifera* Linnaeus, 1758.).

Pčele su kukci iz reda opnokrilaca (Hymenoptera) koje broje oko 20 000 vrsta. U ovim krajevima najpoznatija i najbliža je medonosna pčela odnosno na našem području prisutna siva ili kranjska pčela (*A. mellifera carnica* Pollmann, 1879.). Pčele prednjače u oprašivanju biljaka koje razmnožavanje duguju kukcima (Brown i Paxton, 2009.). To je nadasve izraženo u poljoprivrednoj proizvodnji gdje su one primarni oprašivači kultura koje ne oprašuje vjetar, a pri čemu pčele oprašuju oko 70 % nasada i usjeva (European Food Safety Authority, 2022.). Izravna korist od medonosnih pčela očituje se i u pčelinjim proizvodima kao što su med, vosak, propolis, pelud, otrov i matična mlijječ. Zbog svoje iznimno važne uloge oprašivača biljaka i proizvođača nezamjenjivih prirodnih proizvoda pčele su poveznica onoga što je kroz vodu i tlo dospjelo u biljku i navedene pčelinje proizvode. Time su pčele nezamjenjivi biološki pokazatelji stanja u okolišu i prisutnog onečišćenja (Leita *et al.*, 1996.; Celli i Maccagnani, 2003.; Tuzen *et al.*, 2007.; Pohl, 2009.; Bilandžić *et al.*, 2013.; Madras-Majewska *et al.*, 2014.; Tlak Gajger *et al.*, 2016.; Zavrtnik *et al.*, 2021a.; Zavrtnik i Loborec, 2024.). Od 1985. godine u središnjoj Europi zabilježen je gubitak zajednica medonosnih pčela od 25 %, a u SAD-u on je od 2006. iznosio čak do 40 %, što je rezultiralo najmanjim brojem ovih oprašivača u Sjevernoj Americi u posljednjih pola stoljeća (Jovetić *et al.*, 2018.; Tirado *et al.*, 2013.).

Stoga se ističe važnost praćenja stanja i zaštite vode i tla od raznih onečišćivala, poput teških i toksičnih metala te metaloida, kako ona ne bi dospjela u biljke i pčele te njihove proizvode. Shvaćajući tu povezanost i međudnos može se učinkovitije spriječiti potencijalne gubitke pčela, onečišćenje njihovih proizvoda koje koriste ljudi te gubitak bioraznolikosti kojoj su pčele određeni jamac. Znanstvenim istraživanjem u ovome radu cilj je utvrditi prisutnost

elemenata: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Ni, Pb, Se i Zn u vodi, tlu, medonosnim biljkama i pčelinjim zajednicama (*Apis mellifera* L.) na lokacijama s različitim utjecajem ljudske djelatnosti, a na kojima medonosne pčele skupljaju vodu, nektar i pelud, odnosno stvaraju svoje proizvode. Isti su utvrđeni analizom uzoraka na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS) te induktivno spregnutom plazmom s masenom spektrometrijom (ICP-MS). Rezultati istraživanja daju uvid u stanje na odabranim geografskim lokacijama ovisno o stupnju antropogenog opterećenja.

Hipoteze istraživanja su: antropogeni otisak na sastavnice okoliša (voda, tlo i medonosne biljke) vidljiv je kroz pronos metala i metaloida pomoću medonosnih pčela koje predstavljaju biološke pokazatelje onečišćenja. I, antropogeni pritisak na okoliš vidljiv praćenjem metala i metaloida različit je na lokacijama ovisno o ljudskoj aktivnosti i evidentan je u pčelama i medu. Moguća je kvantifikacija antropogenog utjecaja izražena pokazateljima kao što su faktori bioakumulacije odnosno indeksi kvalitete.

Ovaj rad ima za svrhu pružiti interdisciplinarno razumijevanje povezanosti onečišćenja u okolišu kroz neživu komponentu (sastavnice okoliša tlo i voda), preko žive komponente (biljka i pčela) do čovjeka (konzumacija pčelinjih proizvoda - med). Daje izravni uvid u stanje potencijalnih onečišćivala na određenim lokacijama različito opterećenih ljudskim djelatnostima. Također, doprinosi boljem razumijevanju procesa koji nastupaju u okolišu zbog pretjerane prisutnosti teških i toksičnih metala antropogenog porijekla te njihovog utjecaja na živi svijet.

TEORIJSKI DIO

2. OSNOVE BIOLOGIJE MEDONOSNE PČELE *APIS MELLIFERA* L.

Životinje su uz biljke, gljive, praživotinje i moneru jedno od pet carstava živih bića na planetu Zemlji. Postoji oko 1 800 000 opisanih vrsta životinja dok im se stvarni broj procjenjuje na pet do čak 50 milijuna vrsta. Ipak, to je samo 0,01 % raznolikosti vrsta svog pretpostavljenog živoga svijeta koji je u povijesti nastanjivao Zemlju. Među životinjama najbrojniji su kukci, na njih otpada 80 % vrsta. Pripadnici su najbrojnijeg koljena – člankonožaca (Arthropoda). Razred kukaca (Insecta) broji oko 1 000 000 poznatih vrsta, a red opnokrilaca (Hymenoptera), kojemu uz mrave i ose pripadaju pčele te tropske pčele bez žalca, broji 198 000 opisanih vrsta. Što pak se pojedinačnog broja kukaca na Zemlji tiče, postoji podatak koji kaže „da u svako doba kukaca ima tisuću tisuća milijuna“ i da „na svako živo ljudsko biće dolazi oko milijun kukaca, a svi ti kukci zajedno teže oko dvanaest puta više nego to živo ljudsko biće“. Navodi se i kako vrsta kukaca ima tri puta više od svih drugih životinja zajedno (Attenborough, 1980.). Medonosna pčela je zadružni kukac i kao takva pripada među najnaprednije kukce i ljudima najkorisnije (Borovac, 2001.; Lui, 1995.), odnosno najpotpunije i najrazvijenije zadružne kukce cvjetare (Matoničkin *et. al.*, 1999.).

2.1. Klasifikacija

Medonosna pčela je beskralježnjak, člankonožac i kukac kojega se klasificira kako slijedi:

regnum: *Animalia*

phylum: *Arthropoda*

classis: *Insecta*

ordo: *Hymenoptera*

familia: *Apidae*

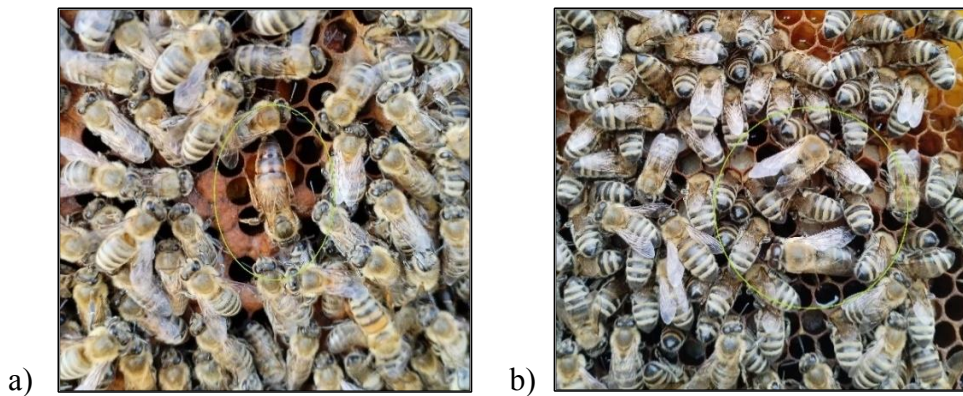
genus: *Apis*

species: *Apis mellifera* Linnaeus 1758.

Na području Republike Hrvatske autohtona je siva ili kranjska pčela (*A. mellifera carnica* Pollmann 1879.), još zvana i sivka zbog sivkasto obojenih dlačica koje joj prekrivaju tijelo (Tucaković *et al.* 2009.; Maceljki, 2002.; Katalinić *et al.*, 1973.).

2.2. Život u zajednici

Medonosna pčela ili zapadna pčela (*Apis mellifera* L.) je samo jedna od oko milijun poznatih vrsta kukaca. Također je jedna od oko 20 000 opisanih vrsta pčela na našem planetu od kojih je oko 500 socijalnih vrsta, a među kojima su uz medonosnu pčelu dobro poznati bumbari i pčele bez žalca. Ubraja ju se u podred žalčara (Aculeata), a s ostalim skupljačima nogama – podilegina dio je nadporodice cvjetara (Apiodea). Porodici pčela (Apidae) pripada oko 1 000 opisanih vrsta. Tu spadaju potporodice Apinae, Bombinae i Meliponinae. *A. mellifera* kozmopolitska je vrsta što znači da je rasprostranjena diljem svijeta i vezana je uz područja bogata biljnim pokrovom. Potječe iz JI Azije gdje na području Indije obitavaju još tri vrste iz roda *Apis*. To su *A. cerana*, *A. florea* i *A. dorsata*. Živi u zajednicama, zadružni je kukac čija zajednica predstavlja jedan „organizam“, a one broje i po više desetaka tisuća članova te su na okupu kroz čitavu godinu, uključujući i zimu koju provodi u takozvanom zimskom klupku. Članovi pčelinje zajednice su radilice i matica prikazani na slici 1a te trutovi prikazani na slici 1b. Pčelinju zajednicu u pčelarstvu se naziva i pčelac, a čine ga sve pčele zajedno sa saćem, leglom, medom i peludi. Pčele svoju zajednicu mogu smjestiti u nekoj rupi u zemlji pod korijenjem, u pukotini u stijeni, u duplji stabla, u rupi u zidu. Medonosnu se pčelu smatra udomaćenom životinjom iako nikad nije u potpunosti domesticirana te je zadržala svoje izvorne nagone. No, od davnina je privukla pažnju čovjeka zbog svoje sklonosti stvaranja velikih zaliha hrane, većih od vlastitih potreba. Za razliku od njih, azijske vrste pčela nisu proizvodne poput podvrsta ili pasmina medonosne ili zapadne pčele (*A. mellifera*), pošto žive u blagoj tropskoj klimi, gdje pašu nalaze kroz čitavu godinu, dok podvrste zapadne pčele moraju skupiti zalihe kako bi mogle prezimiti (Spürgin, 2018.; Nieto *et al.*, 2014.; Taylor *et al.*, 2010.; Le Conte i Navajas, 2008.; Forenbacher, 2002.; Matoničkin *et al.*, 1999.; Borovac, 2001.; Zahradnik, 2000.; Potočić, 1983.; Belčić, 1978.; Katalinić *et al.*, 1973.).



Slika 1. Članovi pčelinje zajednice a) matica okružena radilicama b) trutovi među radilicama (autorske fotografije, 2024.)

2.2.1. Radilice su najbrojniji članovi pčelinje zajednice. Veličine su od 12 do 15 mm. U kasno proljeće i ljeti u jednoj zajednici može ih biti više desetaka tisuća, između 30 000 i 70 000. One su spolno nezrele ženke koje obavljaju većinu poslova u košnici. Tako su radilice, zavisno o svojoj dobi, zadužene za obavljanje pojedinih zadataka. Kad izađu iz stanica saća, u dobi od 1. do 3. dana pomažu čistiti stanice saća, a nakon 3. dana hrane starije ličinke mješavinom peludi i meda. Sa šest do 12 dana hrane mlađe leglo do tri dana starosti i maticu matičnom mliječi koja je proizvod mliječne, odnosno podždrijelne žlijezde koja se nalazi u gornjem dijelu glave. U dobi od 12. do 18. dana primaju nektar i pelud od skupljačica te ih pohranjuju u stanice saća, nektar povrate, dok pelud guraju glavom. Također u toj dobi grade saće. To im omogućuju četiri para voskovnih žlijezda koje se nalaze s donje strane četiri zadnja kolutića zatka, odnosno između sedme i desete trbušne ljuskice zatka (Flottum, 2006.; Mihelić *et al.*, 1984.; Belčić, 1978.; Katalinić *et al.*, 1973.).

Saće koje iz njega grade pravilne je šesterokutne strukture pri čemu je svaka stranica šesterokuta jedna nova stranica susjedne stanice saća (Slika 2). Tako pojedinu stanicu saća okružuje šest, a uključujući i dno triju stanica ukupno devet stanica. Debljina saća u kojem se nalazi leglo obostrano iznosi oko 21,50 do 25,50 mm, a debljina saća s medom od 27,00 do 35,00 mm. Dubina pojedine stanice je od 10 do 12 mm. Radiličke stanice su manje od trutovskih, dok su stanice u kojima se razvijaju matice najveće i cilindričnog, bačvastog, žirastog su oblika. Ovo je iznimno učinkovit i ekonomičan način gradnje koji osigurava minimalni utrošak materijala i energije uz izuzetnu čvrstoću. Takvom obostranom gradnjom dobije se na najmanjoj površini najveći broj stanica. Promjer radiličke stanice saća iznosi 5,37 mm, a trutovske 6,91 mm. Na 1 dm² saća s obje strane nalazi se 800 radiličkih stanica,

odnosno 550 trutovskih. Čvrstoća saća očituje se i u činjenici da 3 dm² mogu nositi 1 kg meda. Odnosno, saće koje teži 40 g može držati dva do tri kilograma meda. Također radilice izrađuju voštane poklopce kojima poklapaju uspravne ličinke kao i zreli med. Poklopci kojima se poklapaju stanice saća s radiličkim leglom su gotovo ravni, dok su oni na trutovskim stanicama vidno ispupčeni. Razmak između saća iznosi 11 mm, a on omogućuje pčelama nesmetano kretanje između dva nasuprotna saća. Postoje još i vezne stanice, tj. prihvatne polustanice kojima radilice započinju saće na gornjoj strani gdje se ono prihvaća za strop, i prijelazne stanice koje su nešto između radiličkih i trutovskih (Spürgin, 2018.; Taylor *et al.*, 2010.; Laktić i Šekulja, 2008.; Flottum, 2006.; Forenbacher, 2002.; Matoničkin *et al.*, 1999.; Lui, 1995.; Mihelič *et al.*, 1984.; Visscher i Seeley, 1982.; Katalinić *et al.*, 1973.).



Slika 2. Pčele na mladome (divljem) saću šesterokutne strukture (autorska fotografija, 2022.)

Skupina radilica konstantno prati maticu, brine o njoj i hrani ju usta na usta. Radilice također izbacuju uginule pčele i leglo te ostale otpatke od voska i slično. Polako počinju izlaziti na orijentacijske letove, glavom okrenutom prema košnici, pa između 18. i 20. dana postaju stražarice na letu gdje tjeraju nepoželjne pridošlice. Upoznavaju se s bliskim okruženjem košnice te s navršnim 21. danom života kreću po vodu, nektar, mednu rosu, pelud te smolaste i balzamske tvari. Tu prestaju biti kućne pčele i postaju skupljačice. Skupljačicama izvan košnice prijete mnoge opasnosti kao što su stršljeni, bogomoljke, paukovi, ptice, vjetar, pljusak, automobili, insekticidi. Podjela rada nije striktna nego ovisi o okolišnim uvjetima pa tako mlade radilice mogu ranije postati skupljačice, a starije se mogu vratiti ulogama hraniteljica i graditi saće. Izvan košnice pčele se orijentiraju prateći položaj Sunca, a međusobno se sporazumijevaju pčelinjim plesom kojeg izvode na saću. Tako kružni ples označava da se paša nalazi na udaljenosti oko 50 m od košnice, a ples spljoštene osmice da je

ona udaljena više od 150 m od košnice. U plesu je važan nagib osi pod kojim se izvodi određeni oblik, jer on govori o kutu između košnice, Sunca i paše upućujući skupljačice na smjer u kojem trebaju ići. Primjerice, ako radilica prelazi središnju crtu osmice odozdo prema gore to je znak da se paša nalazi u smjeru Sunca. Iz broja okretaja na lijevu ili desnu stranu, tj. plesnih pokreta u određenoj jedinici vremena, radilice saznaju udaljenost paše od košnice. Uz to, radilice (izvidnice) s paše donesu i uzorak nektara kako bi druge skupljačice lakše mogle pronaći pašu. Ovako radilice prenose obavijesti o izvoru hrane udaljenom i do 10 km. Najčešće lete u radijusu od 800 metara od košnice, prosjek letenja im je dva do tri kilometra, no lete i u polumjeru od šest kilometara. Razvoj radilice od jajašca do odraslog oblika traje tri tjedna odnosno 21 dan, a za taj razvoj potrebna im je temperatura od 34 do 35 °C. Životni vijek joj je 4 do 6 tjedana u sezoni intenzivnog razvoja i paša. Podatak govori da ljeti dnevno umire oko 1000 radilica. Pčela umire van košnice, premorena, oslabljenih mišića, oštećenih krila i bez dlačica. Kasno ljetne pčele žive po šest i više mjeseci, od kolovoza do veljače. Starija radilica teži između 75 i 85 mg (Spürgin, 2018.; Taylor *et al.*, 2010.; Laktić i Šekulja, 2008.; Tautz, 2008.; Flottum, 2006.; Forenbacher, 2002.; Matoničkin *et al.*, 1999.; Lui, 1995.; Mihelič *et al.*, 1984.; Visscher i Seeley, 1982.; Katalinić *et al.*, 1973.; Tomašec, 1949.).

2.2.2. Matica je jedina spolno zrela ženka u pčelinjoj zajednici sposobna za polaganje oplodjenih i neoplodjenih jajašaca. Iz oplodjenih jajašaca razvijaju se radilice, a iz neoplodjenih trutovi. Njezina se dva jajnika oblika kruške sastoje od po 120 do 200 jajnih cjevčica u kojima se razvijaju jajašca. Radilice imaju dvije do 12 takvih cjevčica. Matica ima i spermateku (sjemenu vrećicu), promjera oko 1,5 mm, u kojoj se nalazi pet do sedam milijuna spermija koji se slijevaju iz jajovoda, a isti su u maticu dospjeli nakon parenja s trutovima. Matica je veličine od 20 do 25 mm. Ona, kao i radilice, posjeduje žalac koji u pravilu koristi samo u borbi s drugim maticama. U doba intenzivnog razvoja zajednice može dnevno položiti od 1500 do 3000 jajašaca. Masa snesenih jajašaca u jednome danu dva je puta veća od njezine mase. Prije nego li položi jajašce u stanicu saća, matica provjerava je li ona slobodna i čista. Kod matice jajnici su u potpunosti razvijeni uslijed kontinuirane prehrane matičnom mliječi. Za razliku od nje, radiličko je leglo s matičnom mliječi hranjeno samo prva tri dana. Jajnici joj zauzimaju oko 2/3 zapremnine zatka. Parenje matice i trutova odvija se u zraku u njenom prvom tjednu starosti tijekom takozvanog svadbenoga leta. Prije njega odlazi na kraće izlaske kako bi upoznala okolinu i zapamtila položaj košnice. Tri do šest dana po izlasku iz matičnjaka ona se može pariti i u tom je stanju sljedećih desetak ili nešto više dana. Svadbeni let se obično odvija u ranim poslijepodnevnim satima. U prosjeku se može spariti s osam do

devet ili 12 trutova, dok drugi spominju i veći broj trutova, a svadbeni let traje 15 do 20 minuta na visini od 9 do 40 metara. Trebala bi se spariti u roku od tri tjedna po izlijevanju. Razvoj matice od polaganja jajašca do izlaska iz stanice traje 16 dana. Ona s ostalim pripadnicima zajednice komunicira pomoću feromona. Njih proizvodi prednjočeljusna žlijezda, a imaju ulogu spolnog stimulansa te utječu na aktivnosti, ponašanje i sporazumijevanje članova zajednice. Matice se izlegu iz najvećih stanica saća koje se obično nalaze uz njegov rub i cilindričnog su oblika, poput bačvica, žira odnosno kikirikija. Pri izlasku iz stanice matica ubija druge konkurentice prije njihova izlijevanja progrižajući njihov matičnjak i zadajući im smrtonosan ubod ili, ako se izlegu istovremeno na različitim dijelovima košnice, one se bore za prevlast. U intenzivnom pčelarstvu mijenja ju se svake godine, dok bez izmjene može preživjeti do pet godina. Maticu mogu zamijeniti i radilice zbog njezine starosti i pada nesivosti, zbog slučajne ozljede primjerice pri rukovanju okvirima, ili uzgoje novu kada mladu maticu pojede ptica na svadbenom letu ili se ona ne spari (Spürgin, 2018.; Tucaković *et al.*, 2009.; Laktić i Šekulja, 2008.; Flottum, 2006.; Forenbacher, 2002.; Lui, 1995.; Belčić, 1978.; Katalinić *et al.*, 1973.). Do 17. stoljeća smatralo se da je matica zapravo kralj. Da je matica ženskoga roda, dokazao je proučavanjem anatomije pčela nizozemac Jan Swammerdam i na taj način otvorio vrata daljnjim otkrićima u građi pčela i ustrojstvu njihove zajednice (Mihelič *et al.*, 1984.).

2.2.3. Trutovi su mužjaci u pčelinjim zajednicama kojih ima po nekoliko stotina u proljeće i ljeti. Veličine su od 15 do 17 mm. Razvijaju se iz neoplođenih jajašaca, i stoga posjeduju gene samo s majčine strane, a takav se razvoj naziva partenogeneza (otkrio ga je Dzierzon 1835. godine). Njihov razvoj traje 24 dana, a stanice saća iz kojih se izlijeću većeg su promjera od radiličkih stanica i obično su smještene uz rub saća, u kutovima legla. Za parenje su spremni u dobi od 10. dana pa u naredna tri do četiri tjedna. Osim što su važni za oplodnju matice, njihova uloga u košnici je višestruka pa tako oni sudjeluju u termoregulaciji. Imaju ulogu u održavanju mikroklimе u košnici, kada je hladnije tada i oni griju leglo, a kada je pretoplo tada su aktivni u ventiliranju košnice. Na njima su posebno uočljive velike na tjemenu spojene složene oči kojima zamjećuju maticu u letu prilikom svadbenog leta. Prije parenja okupljaju se na mjestima okupljanja trutova iz drugih košnica, a to mogu biti otvorena polja, čistine u šumi ili uz rubove velikih šuma. Nažalost nakon parenja ugibaju jer se smrtno ozlijede prilikom odvajanja od matice. Trutovi nemaju žalac. U zajednici ih se nalazi od proljeća do pred jesen, od kraja ožujka do kraja kolovoza, kada ih radilice doslovno izbacuju van iz košnice pošto više nisu potrebni za parenje i kako bi se zajednica uz manje utroške

hrane i energije pripremila za zimsko mirovanje. Tada radilice čak znaju izbacivati i trutovsko leglo (Spürgin, 2018.; Laktić i Šekulja, 2008.; Tautz, 2008.; Flottum, 2006.; Forenbacher, 2002.; Lui, 1995.; Belčić, 1978.; Katalinić *et al.*, 1973.; Tomašec, 1949.).

2.2.4. Razvoj i razmnožavanje. Medonosna pčela jedna je od mnogobrojnih vrsta kukaca koji se razvijaju *potpunom preobrazbom* ili *metamorfozom*. To znači da u svojem razvoju prolazi stadij jajašca, ličinke (larve), kukuljice (pupe) i odraslog oblika (adulta). Prva tri dana nakon što ga matica snese, bjelkasto jajašce stoji uspravno na dnu stanice saća. Ono je dugo 1,3 do 1,5 mm. Zatim se polegne i u sljedeća tri dana iz njega izađe mala bijela ličinka, a nakon pet dana uslijed intenzivnog hranjenja i rasta više ne može biti savijena na dnu pa se ispruži duž stanice. Zdrave ličinke sjajne su i sedefasto bijele boje. Ličinke radilica hranjene su matičnom mliječi prva tri dana, i to tisuću i više puta u danu, a nakon toga smjesom peludi i meda, dok se ličinke budućih matica s mliječi hrane duže. Radilice zatvore stanicu saća s ličinkom taman uoči njenog ispruživanja, a kad ličinka prestane jesti isprazni svoje crijevo na dno stanice. Od jajeta pa do kukuljice u razdoblju od 6 dana masa se poveća više od tisuću puta. 15. dana nakon polaganja jajašca pčela u stadiju kukuljice poprima oblik odrasle pčele (imaga). Razvijena pčela 21. dana progrize voštani poklopac i izlazi iz svoje stanice saća. Radilice poklopac progrizaju od sredine, a matica ga otvara uz rub, kružno, poput otvaranja konzerve. Nakon razvoja u saću ostanu ovojnice od presvlačenja ličinki, njihov izmet kao i košuljica od kukuljice. Sažeto, radilica je u svom razvoju 3 dana u stadiju jajašca, 7 dana u stadiju ličinke i 11 dana u stadiju kukuljice. Matica je 3 dana u stadiju jajašca, 6 dana u stadiju ličinke i 7 dana u stadiju kukuljice, dok je trut 3 dana u stadiju jajašca, 7 dana u stadiju ličinke i 14 dana u stadiju kukuljice (Spürgin, 2018.; Tucaković *et al.*, 2009.; Laktić i Šekulja, 2008.; Flottum, 2006.; Forenbacher, 2002.; Lui, 1995.; Mihelić *et al.*, 1984.; Belčić, 1978.; Katalinić *et al.*, 1973.). Razvoj je prikazan na slici 3.



Slika 3. Potpuna preobrazba medonosne pčele

(<https://blog.dnevnik.hr/apikultura/2013/02/1631508163/zivotni-ciklus-pcele-medarice.html>)

U zajednici na saću postoji određeni *raspored legla i hrane*. Matica obično formira leglo bliže ulazu u košnicu, letu, radi pristupa svježem zraku. Hranu pčele pohranjuju pokraj i iznad legla kako bi bila odmah dostupna radi prehrane starijih ličinki mješavinom peludi i meda, odnosno mlađih ličinki matičnom mliječi. U središtu pčelinjeg gnijezda nalazimo poklopljeno leglo, pa otklopljeno leglo – ličinke, zatim jajašca, slijedi pelud i otklopljeni te poklopljeni med (Tucaković *et al.*, 2009.; Flottum, 2006.; Belčić, 1978.; Katalinić *et al.*, 1973.).

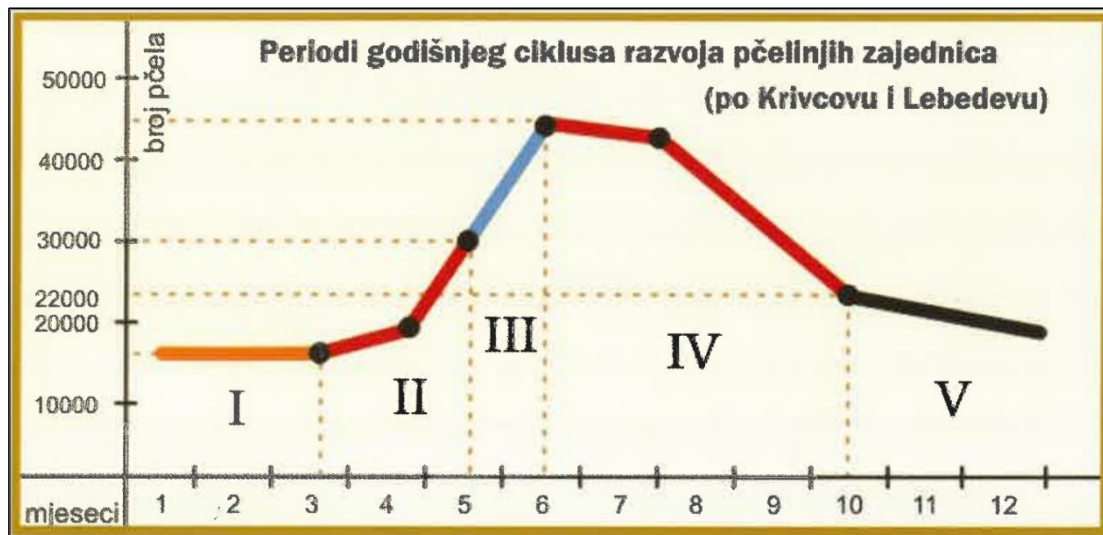
Medonosna pčela razmnožava se na ranije opisan način parenjem matice s trutovima i na način koji se naziva *rojenje*. U proljeće kada nastupe povoljne vremenske prilike, kada je unos hrane u pčelinju zajednicu velik i stvorene su znatne zalihe hrane, kada više nema ni mjesta za gradnju novoga saća, kada ima mnogo mladih radilica koje nemaju gdje iskoristiti svoje mliječne i voskovne žlijezde, a matica više nema mjesta za polaganje jajašaca, tada u zajednici nastupa rojevno raspoloženje. Naravno, postoje pasmine (podvrste) pčela koje su rojenju genetski sklonije pa i to treba uzeti u obzir. Prije rojenja u zajednici se pojavljuje trutovsko leglo i matičnjaci. Kada su oni poklopljeni, stara matica s dijelom pčela napušta košnicu i odlazi tražiti novi dom što prikazuje slika 4. Prije nego li može napustiti košnicu, matica prestaje s nesenjem jajašaca, jajnici joj se smanjuju te ona biva lakša radi čega može dobro letjeti. Pčele radilice u sebi ponesu hrane za oko tri dana. Roj koji je napustio svoju prvobitnu nastambu može se uhvatiti na neku granu, na ogradu, dimnjak, i od tamo pčele tragačice kreću u potragu za novim domom. U roju se starije pčele nalaze u vanjskom sloju, a mlađe u unutrašnjosti roja koji ima otvore za zrak i hodnike za prolaz. Različite dobne skupine pčela u roju omogućuju mu da pri pronalasku novoga doma odmah počnu sa svim aktivnostima koje su obavljale na staroj lokaciji. Podjela posla i početak aktivnosti moguć je već nakon nekoliko minuta od rojenja (Spürgin, 2018.; Vidal-Naquet, 2015.; Tucaković *et al.*, 2009.; Laktić i Šekulja, 2008.; Tautz, 2008.; Flottum, 2006.; Forenbacher, 2002.; Lui, 1995.; Mihelič *et al.*, 1984.; Katalinić *et al.*, 1973.; Tomašec, 1949.).



Slika 4. Dva roja medonosne pčele na grmu u vrtu (autorska fotografija, 2023.)

Prezimljava u *zimskom klupku* gdje pčele ne hiberniraju, ne spavaju zimski san, već ono predstavlja određeni vid mirovanja. Radilice se na saću okupljaju u oblik kugle kada vanjska temperatura u hladu padne ispod 10 do 12 °C. One se stisnu zajedno na saću, zavlačeći se u prazne stanice saća i u ulicama između njega. Matica se nalazi u sredini klupka. Ako je temperatura niža, klupko je zbijenije, i obrnuto, kada temperatura raste, klupko se širi. U njemu radilice stvaraju toplinu vibriranjem letnih mišića pa je tako u sredini klupka temperatura do 35 °C, a na njegovim rubovima do 7 °C. Radilice s površine klupka nakon određenog vremena ulaze u klupko da bi se zagrijale i mijenjaju ih radilice iz unutrašnjosti klupka. Za prezimljavanje radilice koje se izlegu pred jesen imaju masno-bjelančevinasto tijelo na leđnom i trbušnom području. Radilicama se prerađena hrana nakon probave nakuplja u stražnjem crijevu koje uslijed nemogućnosti pražnjenja zimi zauzima velik dio zatka koji je zbog toga proširen. Oblik kugle omogućuje pčelama najmanji utrošak energije za grijanje jer je kugli kao geometrijskom tijelu najveći volumen omeđen najmanjom površinom. Koliko će uspješno pčelinja zajednica prezimiti uvelike ovisi i o količini i kvaliteti spremljene hrane (Majoroš *et al.*, 2022.; Spürgin, 2018.; Flottum, 2006.; Katalinić *et al.*, 1973.).

Ciklus razvoja pčelinje zajednice kroz godinu može se podijeliti u pet faza iz kojih je vidljiva brojnost pčela u pojedinom dijelu godine kao što je prikazano na slici 5.



Slika 5. Razdoblja u razvoju pčelinje zajednice kroz godinu (Tucaković *et al.*, 2009.)

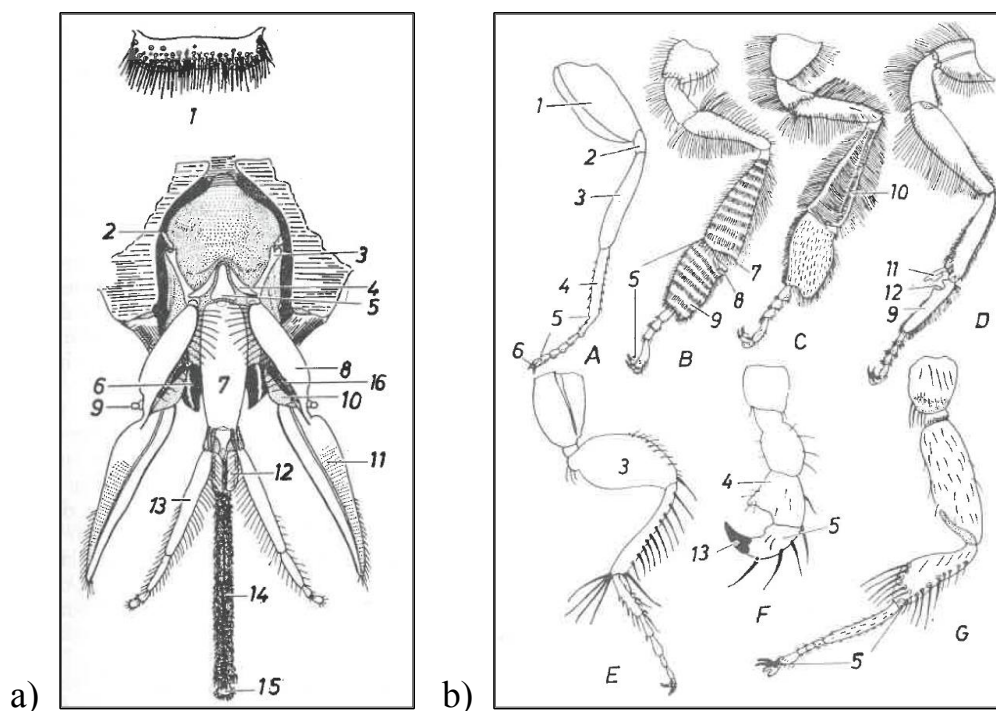
2.3. Anatomija medonosne pčele

Medonosna pčela je poikilotermna životinja. Ima osnovnu građu koja karakterizira svakoga kukca. Tijelo joj podupire i daje mu oblik čvrsti egzoskelet građen ponajviše od hitina koji je po strukturi sličan celulozi. Ono je podijeljeno na tri osnovna dijela, a to su glava, prsište i zadak. Na glavi se nalaze posebno prilagođeni usni aparat te osjetilni organi od kojih se ističu dva složena mrežasta oka i tri čeona jednostavna oka te ticala. Mrežaste oči sastavljene su od tisuća šesterokutnih okaca sa sitnim dlačicama, to jest pojedinačnih očnih jedinica koje zajedno daju sliku poput mozaika. Pčele za razliku od čovjeka vide i ultraljubičasti dio spektra boja, no zato ne raspoznaju crvenu boju, već nju vide kao tamnosivu ili crnu. Na većim udaljenostima orijentiraju se prema boji, a izbliza po mirisu. Koljenasta ticala, dvije hitinske cijevi, koriste za raspoznavanje mirisa i okusa te kao osjetilo opipa. Uz miris, preko ticala primaju se i podaci o temperaturi, vlazi i koncentraciji ugljikova dioksida. Zatim, tu je prsište koje nosi snažne letne mišiće dvaju para krila, kao i one koji podupiru tri para nogu te završavaju čaporcima i jastučićima za prianjanje. Prednja veća i stražnja manja krila pri mirovanju pčele su podužno smještena uz tijelo i razdvojena su, dok se pri letu prednja krila svojim utorom povežu s kukicama na stražnjima. Pčela napravi 200 do 250 zamaha krila u sekundi. Tako prijeđe šest do osam metara u sekundi, odnosno postiže brzinu od 20 do 40 kilometara na sat. U zatku su smješteni organi za probavu, veći dio cirkulacijskog i živčanog sustava, organi za razmnožavanje i obranu – žalac s otrovnom žlijezdom te s njegove donje strane četiri para voskovnih žlijezda. Žalac je nazubljene građe pa ga zato pčela ne može

izvući iz elastične kože ptica, sisavaca pa i čovjeka, već joj se pri naporu da to učini on otkine zajedno s otrovnom žlijezdom te ona ugiba (Spürgin, 2018.; Tucaković *et al.*, 2009.; Forenbacher, 2002.; Matoničkin *et al.*, 1999.; Mihelič *et al.*, 1984.; Attenborough, 1980.; Belčić, 1978.; Katalinić *et al.*, 1978.).

Građa tijela pčele upućuje na prilagođenost isključivo biljnoj prehrani koja uključuje sakupljanje slatkog biljnog soka – nektara i cvjetnog praha – peludi. Nektar služi kao izvor ugljikohidrata, a pelud je izvor bjelančevina i neprijeporno su potrebni za preživljavanje i pravilan razvoj pčelinje zajednice u dostatnim zalihama (Majoroš *et al.*, 2022.). Važan organ u tom kontekstu je medni mjehur. On je svojevrsni predželudac u koji radilice privremeno pohranjuju nektar i transportiraju ga u košnicu, a služi i za donošenje vode. Zapremnine je od 50 do 70 mm³ (Spürgin, 2018.; Tucaković *et al.*, 2009.; Forenbacher, 2002.; Katalinić *et al.*, 1973.). Tamo ga regurgitacijom predaju s rilca na rilce kućnim pčelama, a one ga dalje smještaju u stanice saća. Pošto je u toku tog procesa nektar primio određene enzime (invertazu), kemijskom promjenom tj. razgradnjom saharoze na glukozu i fruktozu te fizikalnom promjenom, izdvajanjem vode, nastaje med. Enzimska prerada zapravo započinje usisavanjem nektara i njegovom predajom s rilca na rilce pomoću enzima iz podždrijelne žlijezde. Da bi pčela usisala nektar, ona koristi rilce. Rilce se sastoji od jezika, usnih pipala i stražnje čeljusti. Jezik je dugi, tanak i valjkastog oblika te se prema kraju sužuje, a tvore ga hitinski prstenovi prekriveni sitnim dlačicama (Slika 6a). Košarica je isto tako važan dio pčelinje anatomije prilagođen biljnoj prehrani, a služi za prenošenje peludi. Goljenica (gnjat) trećeg para nogu u donjem dijelu s vanjske strane je udubljena i okružena dlačicama. A gornji dio prvog članka stopala sa stražnje je strane produžen u ostrugu kojom pčela gura pelud u košaricu. Prvi članak stopala zadnjeg para nogu s unutarnje strane nosi mnogobrojne dlačice kojima čisti tijelo od peludi (Slika 6b). Pčela svoja ticala od peludi čisti polukružnim otvorom koji se nalazi na prvom članku stopala prvoga para nogu. Tijelo pčele od izlaska iz stanice gusto je obraslo malenim dlačicama koje starenjem postupno otpadaju. Ta izražena dlakavost (Slika 7) vrlo je važna u prenošenju peludi pri oprašivanju kao i skupljanju peludi za prehranu pčela i njihova legla (Matoničkin *et al.*, 1999.; Katalinić *et al.*, 1973.). Važno je i radi zadržavanja onečišćenja na dlačicama preko kojih se ono može transportirati u košnicu.

Poznavanje anatomskih posebnosti medonosne pčele ukazuje na konstantan i neraskidiv doticaj s njenim i ljudskim okolišem te mnogim tvarima iz prirode i okoliša bilo putem probavnog sustava, dišnog sustava, kretanjem kroz zrak, dlačicama na tjelesnom pokrovu, kao i kroz tjelesne prilagodbe oprašivanju, odnosno skupljanju biljne hrane i vode.



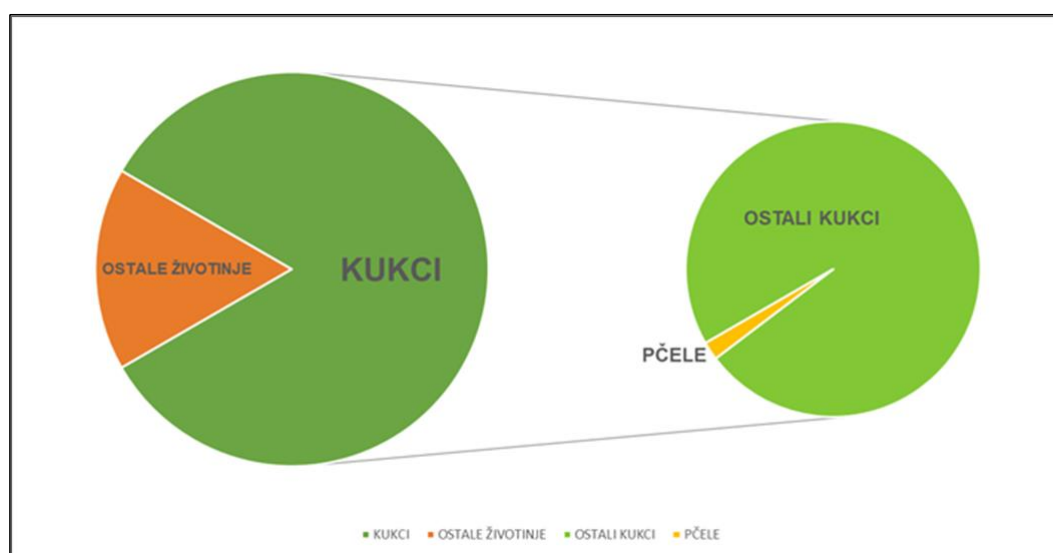
Slika 6. Prikaz građe usnog aparata medonosne pčele (a) s ključnim anatomskim dijelovima (rilce) prilagođenim za lizanje odnosno usisavanje nektara i prikaz građe noge medonosne pčele (b) s ključnim anatomskim dijelovima (peludna košarica - gornji red, treća) prilagođenim za skupljanje peludi (Matoničkin *et al.*, 1999.)



Slika 7. Tijelo medonosne pčele gusto je obraslo dlačicama čime je povećana dodirna površina s okolišem (<https://www.profil-klett.hr/microbitno-promatranje-pcela-i-oprasivanja>)

2.4. Važnost medonosne pčele

Iako je broj pčela u razmjeru s brojem kukaca, odnosno svih životinjskih vrsta na Zemlji malen (Slika 8), njihova važnost je obrnuto proporcionalna tome. Pčele su važni pripadnici pojedinih ekosustava u prilog čemu govori podatak da je 87,5 % biljaka cvjetnica (Angiospermae) prilagođeno oprašivanju od strane životinja, a među njima najviše su zaslužni kukci odnosno pčele (European Commission, 2019.; Brown i Paxton, 2009.). Christiana Conrada Sprengela (1750. – 1816.) smatra se prvim koji je uočio ulogu oprašivanja od strane pčela i drugih kukaca što je i objavio 1793. godine u Berlinu u djelu „Otkrivena tajna prirode u građi i oplođivanu cvijeća“. Usljed prepoznate važne funkcije oprašivača, on je uputio zahtjev kojim traži da država mora posjedovati stalni fond pčelinjih zajednica, no njegovo otkriće je ispočetka smatrano fanatičnim i nije mu se vjerovalo (Spürgin, 2018.).



Slika 8. Položaj pčela u carstvu životinja i među kukcima (Zavrtnik *et al.*, 2020.a)

Medonosna pčela je ekonomski najvažniji kukac oprašivač poljoprivrednih kultura diljem svijeta i ključna je za održanje bioraznolikosti (Le Conte i Navajas, 2008.) koja označava milijarde jedinstvenih živih bića na Zemlji u njihovim međusobnom djelovanju (EEA, 2024.). Što se izravno ljudske vrste tiče, pčele oprašuju oko 70 % poljodjelskih kultura. Food and Agriculture Organization Ujedinjenih Naroda (FAO) procjenjuje da od 100 vrsta usjeva, koji pružaju 90 % hrane u svijetu, 71 oprašuju pčele (European Food Safety Authority, 2022.). U oprašivanju voćaka zauzimaju 75 do 80 %. One kao oprašivači povećavaju prinose tih

kultura, ali i doprinose njihovoj kvaliteti poboljšavajući njihove karakteristike poput oblika i veličine ploda te količine šećera i kiselosti. Ono što je ovdje važno jest to da pčele u istom danu posjećuju cvijet jedne biljne vrste, a ovisno o pašnim uvjetima to čine i u narednim danima (Spürgin, 2018.; Katalinić *et al.*, 1973.). Ovo je još u antičko doba zamijetio i Aristotel (384. – 322. god. pr. Kr.). Pelud entomofilnih biljaka, onih koje oprašuju kukci, u usporedbi s peludom anemofilnih biljaka, onih koje oprašuje vjetar, nije prilagođen letenju već je teži i ljepljiviji. Istraživanje na sorti trešanja Hedelfinger, koje su na farmi Karlsruhe-Augustenberg proveli Müller i Degeran, pokazuje kako je od 422 cvijeta po metru dužine sazrelih plodova s pčelama kao oprašivačima bilo 156, a bez pčela samo tri, dok je kod sorte Sam od 311 cvjetova po metru dužine s pčelama bilo 103 ploda, a bez njih samo dva. Navodi se da je potrebno imati četiri pčelinje zajednice po hektaru kako bi se osiguralo adekvatno oprašivanje usjeva ili nasada (Spürgin, 2018.). Uz to, pčele proizvode: med, vosak, propolis, pelud, matičnu mliječ i otrov, čovječanstvu u prehrani i liječenju nezamjenjive prirodne proizvode. Međutim, korist od pčela kao oprašivača višestruko je veća od koristi koju donose pčelinji proizvodi i ta njihova biološka uloga praktički je nemjerljiva (Franić, 2019.; Forenbacher, 2002; Maceljki, 2002.; Katalinić *et al.*, 1973.). „Danas kad se u naprednim zemljama svijeta prinosi sjemena i plodova povećavaju za nekoliko puta uslijed oprašivačke djelatnosti pčela, stručnjaci tvrde da je ta korist 100 do 150 puta veća nego izravna korist pčelaru u medu i vosku.“ (Belčić, 1978.). Pčele kao oprašivači i aktivni održavatelji biološke raznolikosti više puta premašuju korist koju daju u obliku pčelinjih proizvoda, a ona je u EU izražena u vidu 1 280 eura po pčelinjoj zajednici (Franić, 2019.). Globalno godišnja vrijednost oprašivanja procjenjuje se na stotine milijardi eura (European Food Safety Authority, 2022.). Zbog toga nije dozvoljeno tretirati nasade u vrijeme cvatnje sredstvima koja su otrovna za pčele i njihovo leglo, a tretiranje u razdoblju blizu cvatnje treba provoditi u predvečerje odnosno kad pčele ne izlijeću. Opasnost im prijeti i kada se tretiraju poljoprivredni nasadi protiv korova čije cvjetove posjećuju pčele, kao i biljne uši, čiju mednu rosu pčele također skupljaju (Spürgin, 2018.; Maceljki, 2002.).

Razmatrajući važnost pčela u oprašivanju potrebno je spomenuti da je oko $\frac{1}{4}$ pčela u prosječno dobro razvijenoj zajednici, što predstavlja oko 10 000 radilica od ukupnih 40 000 radilica, aktivno u oprašivanju. Svaka od tih pčela skupljačica učini 12 do 15 letova na dan, a moraju obići primjerice oko 100 cvjetova jabuke da bi napunile svoj medni mjehur, odnosno oko 80-ak cvjetova kruške da bi natovarile svoju košaricu (Celli i Maccagnani, 2003.). Navode se i podatci od prosječno 10 000 skupljačica po zajednici koje na dan obiđu svaka

oko 1 000 cvjetova, što bi predstavljalo 10 000 000 uzorkovanih mjesta dnevno (Leita *et al.*, 1996.). Iako ima podataka koji spominju brojku od 3 000 000 cvjetova koje pčele dnevno obiđu (Katalinić *et al.*, 1973.), gore navedene brojke govore nam da one dnevno obiđu u prosjeku 13 500 000 cvjetova po zajednici, što je izuzetno značajan broj. Time su one nezamjenjive u održavanju bioraznolikosti biljnih vrsta te su biološki indikatori stanja u okolišu. Može ih se nazvati „besplatnim” samouzorkivačima pošto su dio prirode i okoliša, sve osnovno za život nalaze u njima, a ljudi ih drže te im one same donesu uzorke na kojima se mogu određivati mnogi pokazatelji stanja u okolišu (Zavrtnik, 2020c) (Slika 9).

Spomenuto je kako medni mjehur ima zapremninu oko 50 mm³, a navodi se da je za 1 kg nektara potrebno 15 000 punih mednih mjehura, odnosno isto toliko izleta, pa ispada da je za 1 kg meda potrebno 100 000 do 150 000 letova. Što se peludi tiče, u jednoj ga se košarici može naći 8 do 12 mg. Da bi se napunila jedna stanica saća potrebno je 18 tereta peludi. Na dobroj paši pčele lete na udaljenosti od 1,5 do 2 km, a za lošijih prilika i 3 do 4 km. Po vodu izlijeću oko 50 puta dnevno (Katalinić *et al.*, 1973.).

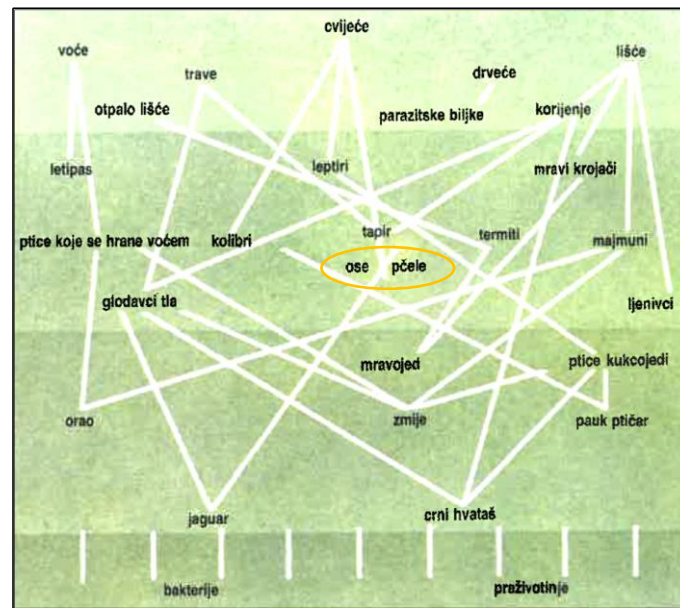


Slika 9. Shema preklapanja utjecaja onečišćenja kroz vodu, tlo i zrak preko biljaka do pčela i njihovih proizvoda (Zavrtnik *et al.*, 2021.)

Bilo kakva promjena u prirodi i okolišu na pčele se može odražavati promijenjenom, odnosno povećanom stopom mortaliteta i/ili tragovi onečišćenja mogu biti prisutni u pčelama, njihovom leglu kao i pčelinjim proizvodima (Madras-Majewska *et al.*, 2014.; Celli i Maccagnani, 2003.). Pčele „imaju osjetljive reakcije na utjecaje štetne za prirodu“ (Spürgin, 2018.).

Kada do onečišćenja okoliša dođe, prvo je potrebno dokazati ga. Zatim se dokazuje i njegov eventualno negativni utjecaj na ekosustav odnosno pojedine vrste. Navodi se da su tu „pčele najprimjereniji organizmi pomoću kojih je moguće dokazati onečišćenje i stupanj njegovog negativnog djelovanja“ (Cvitković, 2007.). Tome je tako jer pčele žive gotovo posvuda na zemlji uz ljude. Pčele pri skupljanju nektara, peludi, smolastih i balzamskih tvari (propolisa) te vode prekriju oko 7 km² područja s kojeg u košnicu donesu i potencijalna onečišćivala. Nadalje, osjetljive su na različite biocide poput pesticida. Naziva ih se „indikativnom vrstom prve kategorije“ pošto je njihovo nestajanje pokazatelj ozbiljnog narušavanja ekološkog stanja. Stoga su pčele skupljačice „pravi indikatori druge kategorije“, dok su pčelinje zajednice potencijalni „kolektori i akumulatori“ onečišćenja pa se na njih gleda kao na „indikatore treće kategorije“. Onečišćenja koja s nektarom, peludi, propolisom i vodom dospiju u košnicu mogu završiti u pčelinjim proizvodima (kolektori) te u ličinkama i odraslim pčelama (akumulatori) (Cvitković, 2007.).

Pčele imaju ključno mjesto u različitim ekosustavima. Razmnožavanje mnogih biljnih vrsta ovisi o oprašivanju od strane pčela. Zatim mnoge druge životinjske vrste, uz pčele, ovise o biljkama koje opstaju upravo zbog njih. Članovi hranidbenog lanca pak ovise o tim životinjama. Mikropopulacija tla ovisi o spomenutim biljkama. Tako da nestankom pčela iz ekosustava nastaje rupa koja se negativno odražava na ostale organizme u međusobnoj sprezi. To je nedostatak, u slikovito rečeno trodimenzionalnom tkanju života, koji se može nastaviti širiti i imati ozbiljne posljedice. Mjesto pčela u jednom takvom sustavu prikazano je na slici 10 i njihov doprinos održanju bioraznolikosti je neprijeporan.



Slika 10. Središnje mjesto pčela i njihova povezanost s drugim organizmima u ekosustavu (Vevers, 1990.)

Još je u 18. stoljeću, točnije 1775. godine, u Austrougarskoj izdan Pčelarski patent, kao tadašnji najsuvremeniji zakon, koji navodi: „Pčelarstvo se oslobađa tereta desetine, za prijevoz na pašu ne smije se naplaćivati putarina, odnosno mostarina; pčelarstvo je oslobođeno svih poreza; podanici smiju pčelariti s neograničenim brojem košnica; zabranjeno je ubijati pčele drugih pčelara; krađa pčela kažnjava se kao zločin; plemići treba da siromašnom seljaku pomognu da ima od pčelarskih škola mnogo koristi i da svatko može nabaviti sebi bar prvu košnicu.“ (Mihelič *et al.*, 1984.). I više je nego očito kako je to bio napredan propis iz kojega bi i danas trebalo nešto naučiti te isto primijeniti u legislativu vezanu za pčele i odnos prema njima i onima koji se njima bave. Važnost pčela i pčelarenja bila je prepoznata i zakonski regulirana na ovim područjima prije gotovo 250 godina pa je krajnje vrijeme da se uslijed stanja u kojem se nalaze pčele to isto osvijesti i danas.

Pčele kao kukci oprašivači imaju veliko značenje u opstanku rijetkih biljnih vrsta, a od zajednice pčela koja je zdrava korist imaju i mnogi drugi organizmi (Spürgin, 2018.). Istraživanja pokazuju da pčelinje zajednice koje obitavaju po šumama imaju pozitivan utjecaj u osiguravanju opstanka mnogobrojnim šumskim vrstama. Stoga postoje pojedini prijedlozi vraćanja medonosnih pčela u šume na način da im se uredi duplje u stablima ili postave košnice pletare. Također, zalaže se za povećanje broja vrsta medonosnih i ljekovitih biljaka po šumama. Spominju se rezultati koji govore kako povećan broj zajednica medonosnih pčela

u šumama pozitivno utječe na veći broj divljači, među kojima posebno ističu divlju svinju, u opsegu između 3 do 18 %. Rezolucija Europskog parlamenta iz 2018. godine potvrđuje da su pčele ujedno i važni pokazatelji kvalitete okoliša (Franić, 2019.).

2.5. Društveno-kulturna uloga pčela

Važnost medonosnih pčela, osim u biološkom i gospodarskom vidu, očituje se na poseban način kroz čitavu povijest ljudske civilizacije, odnosno kroz različite faze razvoja ljudskoga društva, njegove kulture i vjerovanja. Stoga je društveno-kulturna uloga pčela neizostavna u kontekstu njihova sveukupnog doprinosa čovječanstvu. Eventualnim gubitkom pčela došlo bi i do gubitka značajnog dijela bogatog i raznolikog kulturnog i duhovnog naslijeđa od čega je ovdje, u svrhu pružanja cjelokupnosti slike o razmjeru važnosti pčela za ljude, naveden samo jedan njegov manji dio.

Pčele su kroz ljudsku povijest smatrane svetim životinjama i Božjim glasnicima, poslanicima, slugama pa i malim Božjim pomoćnicama. Svojim vječitim zujanjem, prema narodnoj predaji, pjevaju nebeske ode, obožavaju Boga. U starom Egiptu hijeroglif za kralja, odnosno faraona, bio je prikaz pčele, odnosno matice. Simbolizirale su i „onoga tko daje život“, rođenje, smrt i uskrsnuće iz materijalnog svijeta. One su prema vjerovanju nastale iz suza boga Sunca – Raa. U kršćanstvu pčele su simbolizirale čistoću i nevinost te su u srednjem vijeku bile ikona Majke Božje i njezine nevinosti, odnosno djevičanstva, jer ih se smatralo djevicama pošto se vjerovalo da se razmnožavaju bespolno. Uz to, simbolizirale su i trud, radinost, red, razum, promišljenost, suradnju i štedljivost. Na pčele se gledalo kao na glasnike između ljudi i bogova. Tako indijanska legenda govori o postanku pčela u kozmičkoj košnici ispod zemlje, koja je zapravo raj, a iz koje su one poslone ljudima da ih izvedu iz ništavila, neznanja i barbarstva. U antici pčele prenose poruke na drugi svijet i znalo ih se uklesati u nadgrobni kamen kao simbol besmrtnosti duše. Uspoređivalo ih se s vještim govornicima i nadarenim pjevačima pa tako ima legenda koja govori o pčelama koje su donijele saće s medom i spustile ga na usta Platonu u njegovu djetinjstvu, ukazujući na njegov talent. Simbol su slatkorječivosti. Bog pastira, stada, pašnjaka i šuma, Pan, gajio je i čuvao pčele. Velika Majka, ona koja je majka svijetu i koja daje život, zvana je i Kraljica pčela, a njezine svećenice „Melissae“ – pčele. Navodi se i da je hebrejski naziv za pčelu „dbure“ kao izvedenica iz „dbur“ u prijevodu „riječ“. Kod Kelta one su predstavljale tajnu mudrost

duhovnoga svijeta. Kinezi na njih također gledaju kao na simbol radnosti i štedljivosti. Simbol pčele nalazio se i na kovanom novcu iz Efeza, a potječe iz 7. stoljeća prije Krista. Kod mnogih naroda pčela je sveto i blagoslovljeno biće te ju je grijeh ubiti. Zato se i govorilo da pčela ne ugiba već da ona umire (Mihelič *et al.*, 1984.).

Med je u različitim kulturama simbolizirao besmrtnost, ponovno rađanje, ali i plodnost, blagostanje i bogatstvo. Upotrebljavao se u različitim religijskim obredima kao i pri inicijacijama, odnosno uvođenjima. Stavljaio se na usta ili jezik, a stavljalo ga se u razne mionirise i masti. Smatralo ga se afrodizijakom i vjerovalo da daje snagu, plodnost i muževnost. Prinošen je kao dar i žrtva bogovima, duhovima i precima te je smatran hranom bogova. Mrtve se znalo sahranjivati s medom ili se izljevao na njihove grobove. Med je također korišten za balzamiranje. Za kraljeve se koristio svijetao, čist med. U kršćanstvu med simbolizira Božja djela i Kristovo služenje te Božju riječ. Prema jednom vjerovanju med je „nastao od jutarnje rose i rumenila zore, kao dar bogova koji ga razlijevaju po lišću i cvijeću, a pčele ga zatim prikupljaju“ (Mihelič *et al.*, 1984.). Naširoko poznata i čak kolokvijalno korištena fraza „zemlja kojom teče med i mlijeko“, koja se u povijesno-biblijskom zapisu odnosi na Hebrejima obećanu Kanaansku zemlju, označava obilje, između ostaloga meda, i očitu prisutnost pčela u tom društvu prije više od 3 000 godina (Zavrtnik i Žubčić, 2018.).

Pčela i njezin proizvod, u ovom kontekstu vosak, imaju jednu posebnu, toplu ulogu unutar crkvenih obreda. U povijesti je Crkva bila jedna od najvećih potrošača pčelinjeg voska u svojoj liturgiji. Ovdje se navodi obred unutar Velikoga tjedna, točnije na Veliki petak, kada se blagoslivlja oganj i uskršnja svijeća. Pri tom se pjeva hvalospjev u kojem stoji: „od pčelinjeg rada noćas ti Crkva, po rukama službenika, kao blagdanski poklon prinosi ovu svijeću. Mi znamo što ona govori, dok Bogu na čast gori i svijetli. Njezin je plamen podijeljen drugima ali ga ustupljeno svjetlo nije umanjilo, jer hrani ga mirisni vosak što ga skupljaju marljive pčelice.“ (OFS Kaptol, 2023.). Pošto se stanovništvo RH na zadnjem popisu stanovništva izjasnilo kao katolici 78,97 %, kao kršćani zbirno 87,38 % (DZS, 2022.), ovaj obred je naširoko rasprostranjen i poznat te je od značaja za veći dio populacije pa su time u ovim okvirima i pčele značajne, pošto ih se izravno navodi, a korištene svijeće bi se trebale proizvoditi upravo od pčelinjeg voska.

Pčele su od prapovijesti prisutne uz čovjeka. Nerazdvojno je s njima povezan i u odnosu međuovisnosti. Značenje pčela očitivalo se od onog egzistencijalnog do simboličnog. Danas više nego ikada prije u ljudskoj povijesti taj je međudnos ozbiljno narušen antropogenim

djelovanjem na prirodu i okoliš. Stoga je prijekopotrebno, uslijed agrumenata oko štetnih utjecaja na pčele (teški metali, pesticidi, bolesti pčela, promjene u okolišu, klimatske promjene) i istaknute važnosti pčela u mnogim ekosustavima i proizvodnji dovoljne količine kvalitetne hrane za čovječanstvo, prionuti daljnjim istraživanjima i zaštititi ove uistinu posebne i neponovljive kukce prateći preko njih promjene u zajedničkom okolišu.

2.6. Posljedice gubitka pčela – bioetički kontekst

Definicija bioetike govori nam o sveobuhvatnosti i opsegu međudjelovanja čovjeka i živoga svijeta gdje stoji: „Bioetika je otvoreno područje susreta i dijaloga različitih znanosti i djelatnosti, te različitih pristupa i pogleda na svijet, koji se okupljaju radi artikuliranja, diskutiranja i rješavanja etičkih pitanja vezanih za život, za život u cjelini i u svakom od dijelova te cjeline, za život u svim njegovim oblicima, stupnjevima, fazama i pojavnostima.“ (Jurić, 2007.). Čović (2004.) je to ovako formulirao: „Ona je naprosto novootvoreno područje istraživanja i razmišljanja u kojem se razmatraju moralni i civilizacijski aspekti onih problema koje je nametnuo moderni napredak znanosti i tehnologije“. Zato: „Kao novootvoreno područje razmišljanja bioetika mora integrirati raznorodne pristupe i doprinose u rješavanju široke lepeze problema, od onih posebnih koji nastaju u medicinskoj i istraživačkoj praksi do onih konačnih koji se tiču čovjekova opstanka.“ Zaključuje da bi ju: „sada, kada je u najširem rasponu zatvorila krug svoje predmetnosti, mogli definirati kao etiku života.“ (Čović, 2004.). Ono što odlikuje integrativni bioetički koncept jest inter-, trans- i multidisciplinarnost, gdje se određeni problem sagledava na istoj platformi s više perspektiva, što pridonosi njegovom sveobuhvatnijem rješenju. „Metodološki obrazac pluriperspektivizma, koji je razvijen u sklopu projekta integrativne bioetike, uvodi kulturne perspektive u novu paradigmu znanja te time, naspram tehnoznanstvene redukcije znanja, uspostavlja kulturu znanja ili znanje kao kulturu.“ (Čović, 2024.).

Na početku industrijske revolucije nalazi se upozorenje Friedricha Engelsa (1950.): „Ne laskajmo sebi odviše zbog naših ljudskih pobjeda nad prirodom. Za svaku takvu pobjedu ona nam se osvećuje. Istina, svaka od njih ima u prvom redu one posljedice na koje smo mi računali, ali u drugom i trećem redu ona ima posve druge, nepredviđene posljedice, koje često poništavaju one prve. Ljudi, koji su u Mezopotamiji, Grčkoj, Maloj Aziji i drugdje iskrčili šume da bi dobili zemlju, nisu ni sanjali da su time položili temelje sadašnjoj pustoši tih

zemalja, lišivši ih zajedno sa šumama i centara za skupljanje i zadržavanje vode. Kada su alpski Talijani na južnim padinama planina iskrčili jelove šume, tako brižljivo čuvane na sjevernim padinama, nisu ni slutili da su time podsjekli korijen planinskog stočarstva na svom području; još manje su slutili da su time svoje planinske izvore presušili najveći dio godine, da bi ti izvori za vrijeme kiša mogli izljevati na ravnice još bjesnije bujice. Ljudi koji su rasprostranili krumpir po Europi, nisu znali da s brašnastim gomoljikama ujedno rasprostranjuju i skrofulozu. I tako nas činjenice na svakom koraku podsjećaju na to da mi uopće ne vladamo prirodom kao što osvajač vlada tuđim narodom, kao netko tko stoji izvan prirode, nego da svojim mesom, krvlju i mozgom njoj pripadamo i usred nje stojimo, i da se sva naša vlast nad njom sastoji u tome što pred svim ostalim stvorovima imamo tu prednost da imamo sposobnost spoznavati i pravilno primjenjivati njene zakone.“

E. O. Wilson (2009.), kao poznati svjetski biolog i entomolog, glede uništavanja prirodnog okoliša i njegova onečišćenja koje dovodi do izumiranja vrsta zapisao je sljedeće: „Većina cvjetnjača koje su ostale bez oprašivača prestala bi se reproducirati. Većina vrsta zeljastih biljaka upala bi u spiralu izumiranja. Grmlje i drveće koje oprašuju kukci opstalo bi još nekoliko godina, u rijetkim slučajevima i nekoliko stoljeća. [...] Ratovi za kontrolu sve oskudnijih resursa, patnje i vratolomni pad u srednjevjekovno barbarstvo dosežu razine dotad neviđene u ljudskoj povijesti. [...] Eto što želim reći svojim scenarijem: budite oprezni s pesticidima. Ni ne pomišljajte na smanjivanje svijeta kukaca. Ozbiljno bismo pogriješili dopustivši čak i jednoj jedinoj od milijuna vrsta na Zemlji da izumre.“

Na navedeno lijepo se nadovezuje Spürgin (2018.) koji govori: „Gubitak ili smanjivanje populacije pčela, od čijeg rada i obilja puno ovih vrsta izravno ili neizravno ima koristi, ovakav bi razvoj događaja bez sumnje još znatno ubrzao.“ Uistinu, trodimenzionalna mreža povezanosti mikroorganizama, biljaka, životinja i čovjeka ne bi bila ista bez pčela. Bez njih u toj međuovisnosti ostalo bi prazno mjesto u nišama ekosustava. Uslijed gubitka pčela iz prirodnih lanaca prehrane i razmnožavanja, neposredno i posredno, stradali bi biljni i životinjski organizmi koji o njima ovise. S vremenom bi se taj nedostatak u prirodi na određeni način zasigurno kompenzirao, no dotle bi se pretrpjeli zamjetni gubitci koje čovječanstvo u cjelini teško da bi moglo prebroditi. To ističu i sažimaju Brown i Paxton (2009.) kada kažu: „pčele su ključne za zdravi planet, kao i za zdravu populaciju ljudi“.

Ljudi trebaju biti svjesni kako su pčele vrijedan i neponovljiv primjer prema kojem i ljudsko društvo uči i kojeg primjenjuje u svakodnevicu. Tako se šesterokutna struktura pčelinjeg saća

proučava i koristi u arhitekturi i građevini, u tehnici i tehnologiji, primjerice pri izradi toplinskih izolacija kao i pri izradi svemirskih letjelica. „Ako hoćemo dobro sebi i pčeli, ako hoćemo društvo solidarnosti i supsidijarnosti, pokušajmo ponešto naučiti od pčela i počnimo se ponašati (komunicirati) i raditi za dobro svih – upravo onako kao što to pčele rade. Pčela živi za zajednicu, pomaže a da ne traži ništa zauzvat, spremna je na žrtvu, odricanje i promjenu uloge. U sebi i u okviru svoje zajednice opredmetila je i povezala moral i etiku, komunikologiju, tehniku i tehnologiju, politiku, građevinarstvo, kemiju, biologiju, fiziku, medicinu, prehrambenu industriju itd. Pčela nema znanje niti razumije, ali na neki način interdisciplinarno i interaktivno pa i integrativno djeluje i povezuje.“ (Marinčić i Leš, 2018.).

Pčele su svojim ustrojstvom i građom te svojim proizvodima poslužile kao izvor znanja i konkretne koristi čovjeku. Ali, „Osim materijalne koristi pčelarenja, ono pruža čovjeku razonodu, duševno zadovoljstvo i sreću. [...] Bavljenje pčelama ne samo da čovjeku pričinja zadovoljstvo, već ono pozitivno djeluje na zdravlje čovjeka. Pčelari redovito dulje žive, što su pokazale mnoge ankete provedene u svijetu.“ (Belčić, 1978.).

Pčele se kroz pčelarenje očituju od koristi u terapiji, odnosno liječenju i pomaganju osoba s invaliditetom, starijih, kao i u educiranju djece. Pčelarenje tako pomaže kod fizičkih problema i bolesti, kao i psihičkih, ali i onih društvenih. Primjerice, pomaže kod uvježbavanja finih pokreta i motorike, kod multiple skleroze, osobama s posttraumatskim stresom. Pčelarenje u vidu ovakvih apiterapija također povezuje zdrave i oboljele, starije i mlađe, omogućuje volontiranje pa ima pozitivan učinak kod osamljenijih, izoliranijih i depresivnih osoba. Služi i pri izražavanju kreativnosti. Učinci apiterapije su pozitivan utjecaj na zdravlje, podizanje kvalitete života i otvaranje novih mogućnosti. Oni su u svojoj naravi fizikalno, psihološki, radni i društveni, često puta u sinergiji (Luketa-Marković, 2015.). Sam boravak u prirodi i rad s drugim bićima kroz učenje i empatiju donosi pozitivne učinke na cjelokupno zdravlje čovjeka i njegova okoliša (Loborec *et al.*, 2018.).

Posebni i svjetski poznati zaštitnik prirode i životinjskih vrsta na rubu izumiranja Gerard Durrell je istaknuo: „Svijet je osjetljiv i složen poput paukove mreže. Ako dodirnete jednu nit, šaljete drhtaje kroz sve ostale niti. Mi samo ne dodirujemo mrežu, mi kidamo velike rupe u njoj.“ (Durrell, 2022.). U skladu s izrečenim, očito se umovi, čija se razmišljanja i briga nalaze na istom tragu odgovornosti spram ljudske okoline i života u cjelini, nadopunjuju i međusobno potvrđuju pa tako Spürgin (2018.) kazuje: „Sve je usko povezano, a pčele

medarice imaju jako važnu ulogu u cjelokupnoj strukturi prirode.“ Ovo je slikovito i shematski ranije prikazano na slikama 9 i 10.

2.7. Prijetnje opstanku pčela

Danas opstanak pčela nije zajamčen. Prijeti mu više čimbenika koji često puta imaju kumulativni učinak. Među njima se posebno ističu bolesti pčelinje zajednice, sveprisutno korištenje pesticida, sve izraženije klimatske promjene i njima pripadajući vremenski ekstremi te s njima i uz ljudsku aktivnost povezane promjene u staništima (Zavrtnik *et al.*, 2021.b). Kao rezultat antropogene aktivnosti, i uz promjene u klimi i staništima, može doći do nedostatka prirodne hrane za pčele, smanjenja jačine njihovih zajednica, što globalno može itekako utjecati na povećane gubitke pčelinjih zajednica. U današnje vrijeme nedostatak hrane predstavlja jedan od najučestalijih uzroka propadanja pčelinjih zajednica (Majoroš *et al.*, 2022.).

2.7.1. Bolesti pčela

Kao u svakoj intenzivnijoj proizvodnji, gdje je prisutno mnogo jedinki iste vrste na manjem području, učestalije se javljaju i brže se šire zarazne bolesti. Po pitanju medonosnih pčela stanje je isto. U pčelarskoj proizvodnji bilo meda, voska, propolisa, peludi, matične mliječi, pčelinjeg otrova ili pak rojeva i matica, velika je vjerojatnost za pojavu nekih od poznatih i prisutnih bolesti pčela. Svakako je najrasprostranjenija nametniča bolest odraslih pčela i legla varooza, a uz nju su povezane bakterijske bolesti pčelinjeg legla američka i europska gnjiloća pčelinjeg legla. Od nametničkih bolesti odraslih pčela tu su još i vairimorfoza (prije znana kao nozemoza) te akaroza. Uzročnik vairimorfoze su mikrosporidije, unutarstanični nametnici i visokospecijelizirane gljivice *Vairimorpha* spp., ranije nazivane *Nosema apis* (uzrokuje nozemozu tipa A) i *Nosema ceranae* (uzrokuje nozemozu tipa C) koje se prenose fekalno-oralnim putem. Zaraznu nametničku bolest odraslih pčela akarozu uzrokuje grinja *Acarapis woodi*. Grinje žive, hrane se i razmnožavaju u prvom paru dušnika pčela gdje sišu hemolimfu. Također, svojim tijelima, uginulim jedinkama, izmetinama i oljuštenim epitelom dušnika mogu začepiti njegov lumen uzrokujući asfiksiju prsnog mišićja i mozga pčele. U nepovoljnim uvjetima leglo napadaju pljesni pa govorimo o vapnenastom i kamenitom leglu kao uvjetovanim zaraznim bolestima stresa. Spore uzročnika prisutne su u pčelinjim

zajednicama, no tek uslijed pogodovnih uvijeta uzrokuju pojavu kliničke slike bolesti. Vapnenasto leglo uzrokuje pljesan *Ascosphaera apis* zbog nepovoljnih okolišnih čimbenika, poput naglih zahladnjenja koja potraju, pa nezaštićene ličinke presvuku bijele pamučaste hife plijesni koje na kraju sušenjem postaju tvrde vapnenaste mumije. Na oslabljene pčele prijemčljive su i određene virusne bolesti pčela. Važno je spomenuti i etiniozu koju uzrokuje mali kornjaš košnice, autohton u području Južnoafričke Republike, *Aethinia tumida*. Hrani se pčelinjim leglom, medom i peludi te uništava saće. A tu je i tropileloza kao zarazna nametnička bolest pčelinjih ličinki kojima sišu hemolimfu (Tlak Gajger *et al.*, 2024.b; Tlak Gajger, 2019.; Tokarev *et al.*, 2019.).

Varroa se navodi s tri i pol retka u priručniku o pčelarenju (Belčić) 1978. godine sa samo jednim zabilježenim slučajem u ondašnjoj Jugoslaviji. Indijska pčela *Apis cerana* je domaćin parazitarnoj grinji *Varroa jacobsoni* (danas i *Varroa destructor*) na koje je razvila obrambene mehanizme (Spürgin, 2018.). Danas, nakon više od četiri desetljeća, varooza je zasigurno najpoznatija i najproširenija bolest odraslih pčela i pčelinjeg legla. Uzrokuje ju grinja *V. destructor* čije se ženke hrane tkivom masno-bjelančevinastog tijela i hemolimfom odraslih pčela i starijeg pčelinjeg legla, a jajašca polažu uz leglo na kojem se hrane i razvojni oblici grinje. Ova nametnička grinja je prvi puta opisana 1904. godine na indijskoj pčeli i nazvana *V. jacobsoni* po istraživaču Jacobsonu koji ju je našao, a 1958. godine uočeno je da je prešla i na europsku medonosnu pčelu. U bivšoj Jugoslaviji utvrđena je 1976. godine u Srbiji, a u Hrvatskoj je njezina pojava zabilježena 1978. godine. Danas se varoozu smatra prevladavajućim i determinirajućim čimbenikom koji utječe na populacije medonosne pčele diljem svijeta. Povećan mortalitet posebno je vidljiv pri zimskim gubitcima ukoliko je invazija *V. destructor* ujesen velika (Switanek *et al.*, 2017.). S obzirom na način života i prisutnost u svim pčelinjim zajednicama, ova grinja slabi imunosni sustav pčele pa tako i pčelinju zajednicu čineći je podložnom za različite virusne i bakterijske bolesti. Jedna od njih je američka gnjiloća pčelinjeg legla koju uzrokuje bakterija *Paenibacillus larvae*. Uslijed infekcije ovim uzročnikom ličinke pčela ugibaju i propadaju pretvarajući se u bezobličnu smeđu ljepljivu masu neugodna mirisa. Bolest se ne može liječiti i suzbija se uništavanjem zaraženih pčelinjih zajednica (Tlak Gajger *et al.*, 2024.b; Traynor *et al.*, 2020.; Ramsey *et al.*, 2019.; Tlak Gajger, 2019.; Sulimanović *et al.*, 1995.).

Do pojave bolesti može doći i zbog manjka hrane što predstavlja stresni čimbenik pčelama slabeći njihov imunitet i povećavajući osjetljivost na pesticide te invazije različitim nametnicima. Takozvani prehrambeni stres, a uz njega i infekcije uzročnicima zaraznih

bolesti, mogu za posljedicu imati neravnotežu u podjeli rada kućnih pčela pa čak i dovesti do napuštanja košnice. To potonje predstavlja poremećaj propadanja pčelinjih zajednica odnosno *Colony Collaps Disorder* – CCD. Njega karakterizira nespecifičan i nejedinstven uzrok, nema karakterističnih simptoma i pojavnost mu nije sezonski ograničena. Moguće je da se radi o negativnoj sinergiji više rizičnih čimbenika, kao što su raznoliki uzročnici bolesti, pesticidi, stresorski čimbenici vezani uz hranu, odnosno pašu, loša pčelarska praksa i slično (Majoroš *et al.*, 2022.; Tlak Gajger, 2019.).

2.7.2. Pesticidi

Još se od četrdesetih godina prošlog stoljeća navode mnogi slučajevi trovanja pčela pesticidima bilo kontaktno ili digestivno, odnosno inhalatorno pri tretiranju voćnjaka, uljane repice i korova (Maceljski, 1967.). Danas je intenzivna poljoprivredna proizvodnja gotovo nezamisliva bez primjene kemijskih zaštitnih sredstava. Vezano uz utjecaj na pčele, najviše se ističu pesticidi. To nije ni čudno jer se naširoko primjenjuju, topivi su u vodi i stoga prisutni u svim sastavnicama okoliša. Nalazi ih se u tlu i sedimentima, u površinskim i podzemnim vodama, u zraku, u životinjama i ljudskom tkivu. Istraživanja su pokazala da pesticidi koji su primijenjeni na određenog štetnika u poljoprivredi do njih dolaze u količini manjoj od 0,3 % iz čega proizlazi da 99,7 % primijenjenih pesticida završi u sastavnicama okoliša (Jurak, 2014.). Bitno je spomenuti da kad neka tvar biva unesena u košnicu, za četiri do šest sati dospjeva do svake pčele u njoj (Spürgin, 2018.), što je posebno opasno ako se radi o unosu pesticidima onečišćenom nektaru i/ili peludi. Toksičnost pesticida za pčele ovisi o njihovoj prisutnosti na mjestu koje se tretira, prisutnosti medonosnog cvijeća uzgajanih i samoniklih biljaka, o trajanju cvatnje, djelatnoj tvari i njezinoj toksičnosti za pčele, načinu i vremenu primjene te vjetru. Pčele koje dođu u izravan kontakt s određenim insekticidom ugibaju na mjestu kontakta ili pri povratku u košnicu, a ima i onih koje ugibaju u košnici pri čemu je broj uginulih pčela ispred košnice najpouzdaniji pokazatelj za postavljanje sumnje na otrovanja. One koje ne uginu, a u njima ostaju rezidue aktivne tvari, predstavljaju neizravne pokazatelje prisutnosti toksične tvari (Pavliček, 2023.; Zavrtnik i Cvitković, 2023.; Bargańska *et al.*, 2016.; Ruschioni *et al.*, 2013.; Porrini *et al.*, 2003.a).

Jedno od pionirskih istraživanja pesticida na uzorcima pčela napravljeno je između 1983. i 1986. godine u sjevernoj Italiji. Monitoring projekt proveden je koristeći mrežu od nekoliko stotina postaja s po dvije zdrave pčelinje zajednice postavljene u središtu područja veće ili

manje intenzivne poljoprivredne proizvodnje, većeg ili manjeg kemijskog pritiska, kao i na rubnim područjima smanjenog pritiska, radi usporedbe. Skupljene i analizirane su uginule pčele kada bi po postaji na tjedan njihov broj prešao 500 do 700. U 76 % slučajeva pomora utvrđena je prisutnost kemikalije odgovorne za uginanje pčela (Celli i Maccagnani, 2003.).

Još su početkom ovog tisućljeća razvijane multirezidualne metode analize pesticida u uzorcima meda, pa ja tako i kroz program monitoringa u Brazilu u 2003. i 2004. godini primjenom iste utvrđeno čak 48 različitih pesticida u uzorcima meda s pčelinjaka blizu ekološkog rezervata u Bauru koji pripadaju razredu organohalogenih, organofosfornih, organodušičnih i piretroidnih pesticida (Rissato *et al.*, 2007.).

Pčele su se pokazale dobrim bioindikatorima prisutnosti i distribuciji pesticida u okolišu koristeći nasumično uzete uzorke meda s pčelinjaka na određenom području te mogu poslužiti kao indikatori pogrešnog korištenja pesticida. Određivano je 10 organofosfornih insekticida korištenih naširoko u zaštiti usjeva na šest poljoprivrednih područja Grčke na kojima prevladavaju nasadi citrusa, pamuka i suncokreta. Tako su u 16 od 19 uzoraka meda od citrusa pronađene rezidue pesticida, u osam uzoraka od ukupnih 17 s nasada pamuka, te u 4 od 9 uzoraka sa suncokreta. U istraživanju je dokazan i kumafos kao aktivna tvar u Perizinu koji se koristi pri tretiranju zajednica protiv *V. destructor* (Balayiannis i Balayiannis, 2008.).

U svrhu razvoja što brže, jeftinije, osjetljivije i pouzdanije metode utvrđivanja kemijskih onečišćivala u okolišu, a uslijed pada broja pčelinjih zajednica u svijetu, provedeno je istraživanje na tri različita matriksa: na medu, peludi i odraslim pčelama, po više od 100 uzoraka svaki, gdje je utvrđivano prisustvo pesticida i veterinarskih lijekova. Svrha je bila dobiti globalni uvid o onečišćenjima prisutnima u pčelinjim zajednicama. Stoga je napravljena multirezidualna analiza 80 različitih spojeva s detekcijskim limitom od oko 10 ng/g (Wiest *et al.*, 2011.).

S obzirom sveprisutnu upotrebu pesticida i na raširenu upotrebu neonicotinoidea, ispitivan je učinak tiametoksama na matice medonosne pčele. Tiametoksam djeluje kao neurotoksin, ima dugi rezidualni učinak i akumulira se u pčelinjim proizvodima, posebice vosku, pri čemu je pčelinje leglo izloženo subletalnim dozama. Izaziva promjene u ponašanju pčela, njihovoj motorici i socijalne poremećaje. Ličinke pčelinjih matice u umjetnom uzgoju podvrgnute su dvjema različitim dozama tiametoksama koji ima utjecaj na njihov razvoj, fiziologiju i sustav za razmnožavanje. One su iz stanica saća izašle sa smanjenom tjelesnom masom, smanjenom masom jajnika i manjim brojem spermija u sjemenoj vrećici (Tlak Gajger *et al.*, 2017.).

Recentno istraživanje provedeno na 20 lokacija u različitim regijama RH ukazalo je na prisutnost neonikotinoidnih pesticida i njihovih metabolita u pčelama i njihovim proizvodima. Analizirane su odrasle pčele, med, vosak i pelud, sveukupno 664 uzorka prikupljenih u 2019. i 2020. godini. Analizirani pesticidi bili su prisutni u 17,6 % ispitivanih uzoraka u kojima je utvrđena i njihova koncentracija. Dobivene vrijednosti bile su ispod maksimalno dopuštenih koncentracija, s tim da je najveća vrijednost neonikotinoide bila utvrđena u uzorcima fermentirane peludi, a najmanja u uzorcima izvrcanog meda. Najviše uzoraka koji su pokazali prisutnost određivanih pesticida potjecali su iz panonskog dijela RH, a najmanje pozitivnih uzoraka bilo je u gorskom dijelu RH, što je i razumljivo s obzirom na tamo prisutnu poljoprivrednu proizvodnju. U pčelinjim zajednicama posljedično mogu uzrokovati smanjenje prinosa, povećanu smrtnost te opće slabljenje zajednice. Dovode se u svezu s pomorima pčela te štetno djeluju i na druge kukce oprašivače (Pavliček, 2023.).

2.7.3. Teški metali

Pčele kemijske poremećaje u okolišu signaliziraju na dva osnovna načina. Prvi je mortalitet, a drugi je pojava rezidua u njihovim tijelima i proizvodima (poput pesticida, teških metala i radioaktivnih elemenata). Za analize teških metala kao najpovoljniji uzorci navode se pčele, biljka, pelud i med. U košnicu mogu doći na dlačicama i peludi (ukoliko se radi o depoziciji iz atmosfere) te u nektaru, mednoj rosi i vodi. Najčešće analizirani su As, Cd, Cu, Hg, Pb i Zn (Bargańska *et al.*, 2016.). Bioakumulacija toksičnih elemenata u pčelama ovisi o njihovoj starosti, ulozi u pčelinjoj zajednici, osobnim karakteristikama, kao i o dijelu tijela pa se tako koncentracije primjerice u glavi, prsištu i zatku značajno razlikuju (Madras-Majewska *et al.*, 2014.). O teškim metalima поближе govori čitava naredna cjelina Pregled dosadašnjih istraživanja pa ovdje neće biti posebno obrađivani.

2.7.4. Klimatske promjene

Uslijed promjena u klimi vezanih za samo dvije varijable, temperaturu i padaline, do kraja 21. stoljeća i biljkama prijete promjene. One će se očitovati u njihovoj distribuciji, odnosno rasprostranjenosti te će postati ranjive, ugrožene ili im čak prijete izumiranje. Ranjivija će biti planinska područja, a manje ranjiva ona mediteranska i panonska. Doći će i do pojave takozvane tranzicijske zone, odnosno zone gdje će doći do miješanja vrsta. Prema projekcijama, rizik za biološku raznolikost je znan (Thuiller *et al.*, 2005.). Promjene u

okolišu imaju izravan utjecaj na razvoj medonosne pčele. Medonosno pčela je pokazala kako se može proširiti svijetom prilagođavajući se različitim okolišima pa bi se uz svoju gensku varijabilnost mogla prilagoditi i promjenama u klimi iako će one poremetiti ravnotežu između pčela, njihova biljnog okruženja i bolesti (Le Conte i Navajas, 2008.).

Sve izraženije i nepredvidivije klimatske promjene koje utječu na pojavu dužih razdoblja bez pčelinje paše djeluju na povećanje pothranjenosti pčelinjih zajednica, što može rezultirati ireverzibilnim gladovanjem i posljedičnim ugibanjem pčela (Zavrtnik *et al.*, 2023.; Majoroš *et al.*, 2022.). Promjene klime mogu utjecati na prijenos i širenje uzročnika bolesti na veća geografska područja. Do toga dolazi kada se promijene uvjeti za prijenosnike i uzročnike bolesti njima u prilog pri čemu se mijenja izloženost ljudi i životinja infekcijama (de La Rocque *et al.*, 2008.). Klimatske promjene u vidu porasta temperatura na Zemlji mogu utjecati na životne cikluse nametnika pčela poput *A. tumida* i *Vairimorpha* spp. Sve više temperature utjecat će na njihovu rasprostranjenost, sezonski karakter i na samu težinu infekcijskih bolesti, kao što je nozemoza, odnosno vairimorfoza (Martín-Hernández *et al.*, 2009.).

Bioraznolikost može stabilizirati ekosustave u odnosu na promjene u okolišu, odnosno ublažiti utjecaj klimatskih promjena. Kukci oprašivači doprinose proizvodnji 75 % vodećih svjetskih usjeva, a među životinjskim oprašivačima prednjače pčele. Istraživanje oprašivanja medonosnih pčela na lubenicama ukazuje da će porast globalne temperature utjecati na pčele u vidu smanjene oprašivačke aktivnosti, i to za 14,5 %, pošto su one najaktivnije na cvijeću pri temperaturi između 24 do 30 °C. No, u isto vrijeme taj će prostor popuniti druge divlje vrste čija je važnost tu također velika, a kod nekih drugih usjeva i veća, pa se predviđa da će ukupna promjena u oprašivanju do 2099. godine iznositi + 4,5 % (Rader *et al.*, 2013.).

U SAD-u, u državi Colorado, kraj Rocky Mountains-a provedeno je istraživanje utjecaja promjene klime kroz 33 godine na populaciju bumbara povezanih s njima značajnim biljnim vrstama. Pokazalo se da im je brojnost općenito manja nego polovicom sedamdesetih godina prošloga stoljeća, došlo je do pomaka u rasprostranjenosti s obzirom na nadmorsku visinu, kao i pomaka u ranijoj sezonskoj aktivnosti vezano uz cvatnju (Pyke, 2016.).

Klima, uz promjene u staništima, prehranu i bolesti pčela (uključujući nametnike i/ili pesticide), čimbenici su koji utječu na mortalitet pčelinjih zajednica. Temperatura, padaline i Sunčevo zračenje u svezi su s aktivnošću zadružnih kukaca time i medonosne pčele. U Austriji je praćen učinak promjena u klimi na zimski mortalitet kod pčela te je utvrđena

njihova međusobna povezanost. Praćene su temperatura i oborine te se pokazalo da je za toplije i suše zime mortalitet veći. Godine koje slijede s povećanom temperaturom mogle bi dovesti i do povećanja mortaliteta pčelinjih zajednica (Switanek *et al.*, 2017.).

Na području Republike Hrvatske već se određeni niz godina zapažaju promjene u klimi u vidu toplijih zima sa zamjetno manje snijega pri čemu medonosne pčele više puta izlaze iz zimskog klupka trošeći više hrane i pritom puneći svoje crijevo. Time se mijenja i mikroklima u košnici, povećava se postotak vlage, a uslijed nagle promjene temperature pčele mogu ostati izvan košnice, ukočiti se i uginuti. One unutar košnice, ako više jedu, a ne mogu se pročistiti, defeciraju jedna po drugoj pogodujući razvoju i prijenosu bolesti. U proljeće ranije dolazi do naglog zatopljenja pa je i početak polaganja jajašaca od strane matice te razvoj legla uranjeniji. Uz to, procvatu voćke, a zatim ponovo dolazi do nagloga zahladnjenja. Pri tom stradava leglo koje ostane izvan zimskog klupka, ali strada i pčelinja paša uslijed mrazeva koji unište cvjetove voćki. Ljeto pokazuje ekstremno visoke temperature i duža sušna razdoblja. Ovo također nepovoljno utječe na život pčelinje zajednice jer pri visokim temperaturama medonosno bilje ne medi, a kod duljih sušnih razdoblja paša ranije prođe i cvjetovi se osuše. U takvim prilikama ne samo da nema viška meda za vrcanje, već i pčele gladuju te ih je potrebno prihranjivati. Zbog manjka kvalitetne hrane, pada otpornost pčela prema bolestima i matica slabije polaže jajašca te čitava zajednica slabi umjesto da se kroz razvoj takozvanih zimskih pčela priprema za jesen i prezimljavanje.

2.7.5. Promjene staništa

Kao najodgovorniji čimbenik koji utječe na smanjenje brojnosti pčela u svijetu navodi se upravo promjena staništa pri čemu se oko 38 % površine zemlje koristi u poljoprivredne svrhe, većina za intenzivan uzgoj (Brown i Paxton, 2009.). Pojava sve većih površina tla zasijanih monokulturama, uz nagle okolišne promjene, također pridonose pothranjenosti pčela i mogućnosti ugibanja (Majoroš *et al.*, 2022.). Brown i Paxton (2009.) također spominju gubitak staništa i njegovu posljedičnu fragmentaciju i degradaciju kao glavnu prijetnju raznolikosti pčela, a kao prijetnje populaciji pčela navode i invazivne vrste, pojavu bolesti, upotrebu pesticida i klimatske promjene, za koje se smatra da će tek u budućnosti povećati svoj utjecaj, ističući da ovi čimbenici ne djeluju na pčele zasebno već svojim međudjelovanjem. Postoji velika rupa u znanju o brojnosti pojedinih vrsta pčela pa uz to što se ne zna gdje sve pčele žive i u kojem broju, to predstavlja problem u mjerenju pada njihove

brojnosti, kao i u osmišljavanju njihove zaštite. S druge strane, u RH postoji problem zapuštanja obradivog poljoprivrednog zemljišta i livada. Ona prestankom obrade obrastaju invazivnim korovnim vrstama i šikarom. Takve biljne vrste počesto oprašuje vjetar pa pčele od njih nemaju velike koristi, a brzo se šire i znaju gušiti one biljke na kojima bi pčele pronalazile pašu.

Osim već navedenih čimbenika, na zdravlje pčelinjih zajednica utjecaj ima i količina, kvaliteta i raznolikost dostupnog medonosnog bilja. Primjerice, divlje pčele uvelike ovise o staništu gdje se razmnožavaju, o krajobraznom sastavu, što jako utječe na njihovu ukupnu gustoću i bogatstvo vrsta. Istraživanje provedeno u Austriji potvrdilo je kako zemljišni pokrov utječe na zimske gubitke u zajednicama medonosne pčele, iako u pojedinim godinama i drugi čimbenici mogu utjecati na veći zimski mortalitet. Procijenjena vjerojatnost gubitaka bila je najniža na poluprirodnim područjima, šumama četinjača i pašnjacima u četiri od šest godina, a značajno manja procijenjena vjerojatnost gubitaka unutar tih područja u pet od šest godina bila je kad ih se usporedi s područjima pretežito umjetnih površina, širokolisnih šuma i šuma četinjača (Kuchling *et al.*, 2018.).

3. METALI U OKOLIŠU

Okoliš je prema definiciji Zakona o zaštiti okoliša „prirodno i svako drugo okruženje organizma i njihovih zajednica, uključivo i čovjeka koje omogućuje njihovo postojanje i njihov daljnji razvoj: zrak, more, vode, tlo, zemljina kamena kora, energija te materijalna dobra i kulturna baština kao dio okruženja koje je stvorio čovjek; svi u svojoj raznolikosti i ukupnosti uzajamnog djelovanja“ (Zakon NN 80/13, 153/13, 78/15, 12/18, 118/18). U okolišu čovjek, zajedno s drugim oblicima života, živi i radi. U njemu mogu biti prisutne različite tvari u obliku onečišćivala čija je koncentracija viša od one prirodno prisutne.

Tlo se definira kao „rastresit sloj na površini Zemlje, smješten između litosfere i atmosfere, nastao od matične stijene pod utjecajem čimbenika pedogeneze djelovanjem procesa pedogeneze. [...] Tako nastala masa može držati vodu, što omogućuje biotizaciju – naseljavanje trošine najprije bakterijama, gljivicama, algama i lišajima, a napokon i višim biljkama“ (Kisić, 2012.). U ekosustavima tlo predstavlja živu, složenu, dinamičnu i ovisno o godišnjim dobima promijenjivu sastavnicu (Rakesh Sharma i Raju, 2013.).

„Voda je ključna za život. [...] Ona je u središtu prirodnih ekosustava i reguliranja klime. Slobodan tok vode, neditnut onečišćenjem, važan je za održanje ekosustava koji o njoj ovise. Ona nije samo potrošački proizvod, nego dragocjen prirodni resurs neophodan budućim generacijama kao i nama samima. Bez vode nijedan život ne može opstati.“ (European Commission, 2011.). Stoga je danas posebno važna kvaliteta vode koju je općenito moguće izraziti u vidu koncentracija anorganskog i organskog materijala u vodi, a to uključuje fizikalne, kemijske i biološke pokazatelje. Praćenje kvalitete vode potrebno je radi procjene statusa njene kvalitete u odnosu na postojeće standarde kao i prikladnosti te vode za različite primjene (Wei *et al.*, 2018.).

Metali se od nemetala razlikuju po općenitim svojstvima tako da su oni elektropozitivni, a nemetali su elektronegativni elementi, izuzev vodika. Metali su u prirodnim uvjetima u čvrstom stanju, izuzev žive, sjajni su i reflektiraju svjetlost, tvrdi su i daju se kovati, dobri su vodiči električne struje i topline, a njihovi oksidi reagiraju kao baze (primjerice Cr, Cu, Fe, Ni, Zn). Nemetali su slabije čvrstoće, dolaze u različitim agregatnim stanjima, bez sjaja su, kruti i nisu kovni, loši su vodiči elektriciteta i topline, a njihovi oksidi reagiraju kao kiseline (primjerice C, O, S, F, I). Metaloidi, (poput As, Si i Ge), dijele svojstva metala i nemetala pri čemu su im fizikalna svojstva uglavnom metalna, dok su njihova kemijska svojstva uglavnom

nemetalna. Upotrebljavaju se u industriji poluvodiča i s drugim metalima mogu tvoriti legure (Ali i Khan, 2018.; Blaber i Shrestha, 2024.). Teške metale i metaloide, koji se nalaze u sastavnicama okoliša, u hidrosferi, litosferi i biosferi često se povezuje s onečišćenjem okoliša i imaju više klasifikacija. Tako da ih se definira kao one prisutne u prirodi, s velikim masenim brojem i gustoćom barem pet puta većom od vode, odnosno gustoćom većom od 5 g/cm^3 i atomskim brojem iznad 20. Osim njihove težine, uz ovaj naziv i klasifikaciju danas se povezuje i njihova toksičnost, stoga među njih spada i metaloid arsen te nemetal selen (Ali i Khan, 2018.; Briffa *et al.*, 2020.; Tchounwou *et al.*, 2012.). Ovdje važna klasifikacija je i ona biološka koja teške metale dijeli na one koje biljke trebaju za svoj rast i razvoj, a to su primjerice Cu, Fe, Mn, Mo, Ni i Zn, zatim na esencijalne za određene organizme poput Co, Cr, Fe, Mn, Mo, V, Zn, te na fitotoksične kao što su Cd, Hg i Pb. Za napomenuti je važno kako je granica između hraniva biljkama i fitotoksičnosti istih elemenata mala (Fisher i Gupta, 2024.; Jannetto i Cowl, 2023.; Asati *et al.*, 2016.; Kisić, 2012.).

Teški metali mogu se naći u vodi, tlu, sedimentima, zraku, biljkama. Desetci različitih elemenata i metala utvrđeni su u sastavu biljnih tkiva, ali nisu svi fiziološki potrebni biljci. Oni dolaze u interakciju s prirodnim spojevima, kemijske ili fizikalne prirode, pri čemu mijenjaju svoj oblik. Mogu se vezati ili sorbirati na prirodne tvari što može povećati ili smanjiti njihovu mobilnost. U tlu u povećanim koncentracijama predstavljaju opasnost okolišu, posebice biljkama, i jedan su od težih problema koji iziskuje rješenje. Razlog tome je što oni nisu podložni biodegradaciji, nego se u okolišu akumuliraju, a tu je i složenost te nehomogenost sastava tla. Kroz tlo, ispiranjem mogu dospjeti u vodu, a njihov transport ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima metala, no još više o fizikalnim i kemijskim svojstvima tla (Dube *et al.*, 2001.; Day, 1963.).

Teški su metali u širokoj upotrebi koja uključuje kemijsku i metalnu industriju, rudarstvo, rafinerije, poljoprivredu, navodnjavanje boćatom vodom, farmaciju i medicinu, tehnologiju, termoelektrane, sagorijevanje goriva, domaćinstva, otpadne vode, smetlišta, tako da su vrlo rasprostranjeni i predstavljaju potencijalnu prijetnju zdravlju ljudi i zdravlju okoliša. Naravno, postoje i prirodni izvori teških metala iz primjerice stijena ili sedimenata koje ih sadrže pa se ispiru, troše, erodiraju ili dolaze u okoliš vulkanskim erupcijama, odnosno evaporacijom iz tla i vode. Međutim, ljudska aktivnost primarno doprinosi onečišćenju okoliša teškim metalima, a tu se kao najveći onečišćivači ističu teški metali Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn i Pb (Asati *et al.*, 2016.; Kapelj *et al.*, 1993.). Neki od njih su esencijalna hraniva odnosno mikronutrijenti, dok su neki s obzirom na koncentraciju u kojoj se pojavljuju elementi u tragovima. Oni esencijalni

imaju važne biokemijske i fiziološke uloge kao dijelovi enzima ili pak u oksidacijskim i redukcijским reakcijama biljnih i životinjskih organizama. No, isto tako mogu imati štetne učinke na stanicu, odnosno na stanične organele poput stanične membrane, mitohondrija, endoplazmatskog retikuluma, lizosoma, stanične jezgre, kao i na enzime, jezgrene bjelančevine te samu DNK pri čemu uzrokuju poremećaje u funkcioniranju istih, u njihovom metabolizmu, pri detoksikaciji i popravku oštećenja. Najvažniji putevi ulaska teških metala u organizam su preko najvećeg organa kože, inhalacijom i ingestijom. Tako su mogući kratkoročni i dugoročni učinci na zdravlje koji uključuju abnormalnosti u razvoju ljudi, imunološke i hematološke poremećaje, kardiovaskularne bolesti, šećernu bolest te različite maligne bolesti. Istovremeno izlaganje više teških metala može imati aditivno, antagonističko ili sinergističko djelovanje. Sve to naravno ovisi o samom metalu, njegovom kemijskom obliku, dozi i vremenu izloženosti (Gekière *et al.*, 2023.; Ghuge *et al.*, 2023.; Briffa *et al.*, 2020.; Asati *et al.*, 2016.; Tchounwou *et al.*, 2012.).

Teški metali mogu oštetiti, odnosno opteretiti i onečistiti tlo na način da njihova koncentracija uzrokuje poremećaj/e u ulozi tla koji su vidljivi i mjerljivi, što se primarno odnosi na njegovu ulogu plodnosti u vidu normalnog rasta i razvoja prirodne ili kultivirane vegetacije. Ne smije se zaboraviti ni filtracijska uloga tla spram podzemnih i površinskih voda. Koncentracija teških metala u određenoj biljnoj vrsti ovisi o više čimbenika kao što su vrsta biljke, njeno dominantno tkivo, koncentracija metala i njegova dostupnost u tlu, vremenske prilike, odnosno godišnje doba, udaljenost od izvora koji emitira dotični element (Kisić, 2012.). Koncentracije teških i toksičnih metala u obradivom tlu niže su od onih zabilježenih na industrijskim mjestima, ali su i često puta dovoljno visoke da predstavljaju rizik za zdravlje okoliša i ljudi. Szczygłowska *et al.* (2011.) navode kako bi se u Njemačkoj moralo iz proizvodnje hrane isključiti oko 10 000 ha poljoprivrednog zemljišta i to uslijed onečišćenja teškim metalima. Također citiraju situaciju u Europi i SAD-u s vjerojatnih oko 100 000 ha zemljišta koje je isto tako onečišćeno teškim metalima.

Teški metali se kontinuirano ispuštaju u okoliš, bilo iz prirodnih (geološka aktivnost) ili antropogenih izvora te se ne razgrađuju, već ulaze u fizičke i biološke cikluse u kojima nastavljaju kružiti. Pčele s njima u doticaj dolaze svojim dlakavim tijelima u zraku ili ih unose posredstvom skupljene peludi, odnosno vodom, nektarom i mednom rosom. Koristeći pčele kao biološke indikatore teških metala potrebno je imati na umu primjerice botaničko podrijetlo meda – otvoreniji cvjetovi su izloženiji onečišćivalima, godišnje doba – u proljeće

je izlučivanje nektara obilnije nego ljeti i u jesen, vremenske uvjete – vjetar i kiša mogu onečišćenje iz atmosfere prenijeti u druge sastavnice okoliša (Porrini *et al.*, 2003.a).

Onečišćenje okoliša teškim metalima doprinosi slabljenju pčelinjih zajednica, smanjenju broja i nestanku pčela posljednjih godina. Što je onečišćenje veće, više se metala akumulira u radilicama, a to ovisi i o udaljenosti pčelinjaka od izvora onečišćenja (Madras-Majewska *et al.*, 2014). Teški i toksični metali štetno utječu na fiziologiju, razmnožavanje i ponašanje kukaca oprašivača, što se odražava na njihove zajednice i čitave populacije (Monchanin *et al.*, 2023.).

3.1. Arsen (As)

Arsen je metaloid sive boje. Po zastupljenosti u sastavu Zemljine kore on je na 53. mjestu. U okolišu se javlja kao arsenit As^{3+} ili arsenat As^{5+} . Iako su oba oblika toksična, arsenit je ipak toksičniji, dok je arsenat zastupljeniji u okolišu. Arsenat je sličan fosfatu pa se tako i ponaša u tlu te je relativno nepokretan. U tlu ga ima u malim koncentracijama, oko 6 mg/kg, a u slatkoj vodi oko 0,002 mg/L (Halamić i Miko, 2009.). S elementima poput kisika, klora i sumpora arsen stvara anorganske spojeve, dok s elementima vodikom i ugljikom stvara organske spojeve. Nalazi se u rudama bakra, kobalta, kositra, nikla, olova i srebra, a povećani sadržaj može se naći kod talionica pri depoziciji troske i uz metalurška postrojenja u prašini i šljaci. U okolinu dospijeva i sagorijevanjem fosilnih goriva, napose ugljena. Isto tako ima ga u mulju otpadnih voda te nekim pesticidima (herbicidi, fungicidi, insekticidi) i mineralnim gnojivima. Poput žive, nakuplja se u akvatičkim organizmima, kao što su školjkaši. Arsen je antagonist kalciju, kaliju, fosforu i manganu u biljnim dijelovima, a u pozitivnom je međuodnosu glede njegova sadržaja u tlu i u biljci. Arsen se vrlo lako veže za korijen, a teže se premješta u nadzemne dijelove biljke. On nema esencijalnog, odnosno povoljnog utjecaja na biljke i čovjeka, ima na životinje, ali posjeduje potencijalni toksični učinak i kancerogen je (Kisić, 2012.). Arsen, uz kadmij, krom, olovo i živu je visoko toksični element kojega prati poseban javni zdravstveni interes (Tchounwou *et al.*, 2012.). U okoliš, posebice onaj vezan uz pčelinju pašu, može doći otpadom s primjerice peradarskih farmi, gdje potječe iz roksarsona, koji se koristio kao promotor rasta (Loborec *et al.*, 2020.) ili gnojivom s farmi svinja pošto se u svinjogojstvu također rabi za pospješivanje rasta (Halamić i Miko, 2009.).

3.2. Kadmij (Cd)

Kadmij je mekani metal srebrnobijele boje. U prirodi je 65. u sastavu kore planeta Zemlje, po karakteristikama sličan je cinku kojeg prati u rudama, a u tlu dolazi kao elementarni oblik ili u otopini tla kao Cd^{2+} srednje koncentracije 0,5 mg/kg. Kao i nekih drugih elemenata, na području sjeverne Hrvatske ima ga u manjim koncentracijama nego li u gorskom i primorsom dijelu RH. Iz tla se ne ispire ukoliko je vezan za mineralne faze, odnosno organske spojeve. U okoliš dospijeva iz mnogih izvora kao što su akumulatori, eksplozivna sredstva, spaljivanje otpada, industrija legura, boja, plastike, iz fosilnih goriva, talionica ruda bakra, olova i cinka, otpadnog mulja i pesticida koji ga sadrže. Može ga se naći i u fosfatnim mineralnim gnojivima koja u svom sastavu imaju apatite, kao i u materijalu za kalcizaciju, pri čemu može predstavljati izvor onečišćenja poljoprivrednog zemljišta. Vrlo je biodostupan. U kiselim tlima s manjim sadržajem organske tvari slabije je vezan pa ga se više nalazi u otopini tla iz koje ga biljke lako unose u svoja tkiva. Više je vezan u neutralnim i alkalnim tlima s povećanim sadržajem organske tvari s kojom tvori helate, a apsorbira se i u minerale glina. Biljke poput celera, mrkve i pšenice ga akumuliraju, dok ga krumpir u sebi ne nakuplja. Navodi ga se kao najopasnijeg od teških metala jer je vrlo topiv, lagano i brzo prijeđe iz tla u biljku te je toksičan u vrlo malim koncentracijama. Kadmij nema esencijalnog niti povoljnog utjecaja na biljke, životinje i čovjeka, već ima potencijalni fitotoksični učinak, bioakumulativan je i kancerogen (Kisić, 2012.; Halamić i Miko, 2009.; Durn *et al.*, 1993.).

3.3. Kobalt (Co)

Kobalt je u svom elementarnom stanju metal sjajne plavkastobijele boje i vrlo je tvrd. Na 32. je mjestu po zastupljenosti u Zemljinoj kori, prateći je element nikla, u tlima ga ima u koncentraciji od 1 do 40 mg/kg, odnosno 13 mg/kg u prosjeku za RH. Pjeskovita tla ga sadrže od 0,5 do 3 mg/kg, dok ga u glinovitim tlima ima od 20 do 30 mg/kg. Slatke vode ga sadržavaju oko 0,0001 mg/L. Na područjima sjeverne Hrvatske ima ga manje negoli u gorskoj i primorskoj Hrvatskoj. Najveće koncentracije utvrđene su primjerice u Istri i na Cresu. U okoliš u povećanim koncentracijama može dospjeti iz opasnog otpada, izgaranjem ugljena i nafte, izgaranjem goriva u ispušnim plinovima automobila, iz topionica rudače i šljakom. U zraku se čestice kobalta zadržavaju nekoliko dana, dok se u tlu i vodi mogu zadržati godinama. Što su biljke starije to je koncentracija kobalta u njima veća. Trave i žitarice ga sadrže u manjim koncentracijama, no u lisnjačama poput salate, kupusa i špinata te leguminozama njegove su koncentracije više. Koncentracija kobalta u određenoj biljnoj vrsti

važna je zbog uloge kobalta koju ima u hranidbi životinja. Kobalt je element u tragovima i ima esencijalni, odnosno povoljni utjecaj na biljke, životinje i čovjeka. Središnji atom u vitaminu B12 je kobalt, sudjeluje u aktivaciji enzima i fiksaciji dušika u biljkama. U većim je koncentracijama potencijalno toksičan te kancerogen (Kisić, 2012.; Halamić i Miko, 2009.).

3.4. Krom (Cr)

Krom je srebrno sivi ili plavo bijeli sjajni metal. Ima ga u tlu, vulkanskoj prašini i dimu, na 21. je mjestu po zastupljenosti u Zemljinoj kori. Dolazi u dva odlika, a to su trovalentni i heksavalentni krom odnosno Cr^{3+} i Cr^{6+} . Izvori su mu kemijska industrija, industrija čelika, industrija kože i obrade drva. Koncentracije u tlima kreću mu se između 5 i 1000 mg/kg, odnosno čak više od 1 %, u prosjeku oko 40 mg/kg, a u slatkim vodama oko 0,001 mg/L. U Sjevernoj Hrvatskoj ima ga u manjoj koncentraciji u odnosu na one u tlima gorske i primorske regije, dok potonja u prosjeku ima najviše koncentracije kroma na području Hrvatske. Istraživanja navode veće koncentracije kroma u tlu uslijed korištenja fosfatnih mineralnih gnojiva. Krom se koristi u metalurškoj industriji pri proizvodnji nehrđajućih čelika kao i pri presvlačenju površina drugih metala poput aluminijske, bakra, cinka. U okoliš dolazi otpadnim vodama iz industrije tekstila i kože te galvanizacije. Toksičnost nastupa kada je koncentracija kroma u biljkama viša od 5 mg/kg. U tlu se nalazi kao teško topljiv spoj pa se slabije nakuplja i translocira u biljkama u kojima ga može biti između 0,02 i 1 mg/kg. Cr^{3+} , kao i Pb^{2+} te Cu^{2+} , a teže se izvlači iz tla od primjerice Cr^{6+} i Cd^{2+} . Krom je element bez esencijalnog odnosno povoljnog utjecaja na biljke, no takav je za životinje i čovjeka. Za biljke i čovjeka potencijalno je toksičan. Vrlo izražen toksični učinak ima Cr^{6+} , mobilan je u tlu, i kancerogen, dok je Cr^{3+} sisavcima relativno neotrovan (Kisić, 2012.; Halamić i Miko, 2009.; Mesec, 2009.).

3.5. Bakar (Cu)

Bakar je metal crvene boje, po zastupljenosti 26. element u sastavu Zemljine kore. Mikroelement je potreban u metabolizmu živih bića. Koncentracije u tlima kreću se od 2 do 250 mg/kg sa srednjom vrijednošću oko 30 mg/kg. Središnja Hrvatska, primjerice, ima koncentracije bakra manje od srednje vrijednosti s obzirom na čitavu državu. Topiv je u slatkoj vodi kao Cu^+ i Cu^{2+} gdje ga ima oko 0,003 mg/L. U tlu se lako veže, no mobilnost mu je mala, osim ispod pH reakcije tla od 4,0, odnosno iznad 7,0 te ovisi o količini organskog

ugljika. Čvršće od drugih mikronutrijenata veže se za organsku tvar. Bakar je nakon srebra najbolji vodič elektriciteta i topline pa se naširoko koristi u elektrici i elektrotehnici, ali i za grijače, cijevi, kotlove, pokrove na građevinama, u legurama. U okoliš najčešće dolazi primjenom sredstava za zaštitu biljaka na bazi bakra koja se često koriste u vinogradarstvu i voćarstvu (određeni fungicidi), a ima ga i u mulju otpadnih voda kao i u tekućoj fazi svinjskoga gnoja. Izvori bakra uključuju i talionice te industrijsku prašinu. Ima esencijalni, odnosno povoljni utjecaj na biljke, životinje i čovjeka, sastavni je dio metalnih enzima, ali potencijalno je toksičan biljkama i kralježnjacima. Veće koncentracije bakra podnose svinje i čovjek, dok su ovce i goveda puno osjetljivije na trovanje ovim elementom (Kisić, 2012.; Halamić i Miko, 2009.; Mesec, 2009.).

3.6. Željezo (Fe)

Željezo je glavni element i četvrti po zastupljenosti u sastavu Zemljine kore. Ono je najupotrebljavaniji metal i sivo bijele je boje. Koncentracija ovog metala u tlima iznosi oko 2,1 %. Nalazi se u sastavu mnogih oksida, hidroksida, karbonata, sulfida i silikata. Kao sastavni dio tla, važan je njegov oblik u feromagnezijskim alumosilikatima. U slatkim vodama u obliku Fe^{2+} koncentracija mu je oko 0,1 mg/L. U tom je obliku i migrabilan, dok kao Fe^{3+} nije mobilno. Topivo je u kiselom i reducirajućem okruženju. Sklono je vezanju za organsku tvar. Iako je željezo biološki važan element za mnoge organizme, neophodan je pri nastajanju klorofila i kao sastavni dio hemoglobina, u prevelikim koncentracijama je toksično. U njegovu nedostatku u tlu biljke imaju nepravilan rast. Dostupnost u tlu ovisi mu o pH vrijednosti, koncentraciji fosfata i drugih metala poput kobalta. Željezo se upotrebljava za izradu čelika kojih danas ima više od 1 000 vrsta. U okoliš dospijeva željeznim otpadom i hrđanjem, taljenjem kroz prašinu i pigmente, sagorijevanjem ugljena (Halamić i Miko, 2009.). Željezo je esencijalno i povoljno utječe na biljke, životinje i čovjeka. Potencijalno je toksično za ljude iako je nedostatak željeza u čovjeka svakodnevna pojava. Relativno je netoksično za sisavce, a fitotoksično je u tlima niske pH reakcije (Kisić, 2012.; Mesec, 2009.).

3.7. Živa (Hg)

Živa je jedini poznati metal u prirodi koji je pri standardnim uvjetima, atmosferskom tlaku i na sobnoj temperaturi u tekućem stanju. Njezin najpoznatiji organski spoj je takozvana metil-živa. U okolišnim uvjetima može prelaziti iz organskoga u anorganski oblik. Živa je otrovna u

svim oblicima, a u organizam ulazi izravno kroz kožu, udisanjem ili ingestijom. U okoliš dolazi ispiranjem iz rudnika, iz industrijskog i komunalnog otpada (baterije, proizvodnja papira i pigmenata), gnojiva i fungicida (Kisić, 2012.). Antropogeni izvori emisija žive u okoliš su proizvodnja NaOH, pigmenti za bojenje, katalizatori, proizvodnja cementa, izgaranje fosilnih goriva poput ugljena u termoelektranama, upotreba određenih pesticida (insekticidi), odlaganje otpada, itd. (Toth *et al.*, 2016.). U tlima je ima oko 0,05 mg/kg. Sjeverna Hrvatska bilježi manje koncentracije ovog elementa od gorske i primorske Hrvatske. Slabo je mobilna i slabo do srednje dobro se nakuplja u tlu, a takva joj je i pristupačnost biljci. U gornjim slojevima tla ona se veže za organske tvari, a u dubljim slojevima na minerale glina. Živa se lako sorbira u organsku tvar u tlu iz koje se vrlo teško desorbira. Prolazi kroz različite biološke barijere. Biomagnificira se u vodenim prehrambenim lancima i poznato je da se akumulira u školjkašima i ribama, također i u šampinjonima. Ona nema ni esencijalni ni pozitivni utjecaj na biljke, životinje i čovjeka, ali je potencijalno toksična za životinje i ljude (Kisić, 2012.; Halamić i Miko, 2009.).

3.8. Mangan (Mn)

Mangan je prijelazni element kojeg se može naći u mineralima ruda. U Zemljinoj kori je na 12. mjestu po zastupljenosti. U tlu se nalazi u koncentraciji od 20 mg/kg do 1 % odnosno u prosjeku oko 1 000 mg/kg. Područja sjeverne Hrvatske sadrže manje koncentracije mangana od južnijih regija. U slatkim vodama ima ga oko 0,015 mg/L. Mobilan je u kiselim i reducirajućim uvjetima, a dostupnost mu ovisi o pH i Eh uvjetima. Također je biogeni esencijalni element, kako za biljke, tako i za životinje. Kod biljaka zaslužan je pri sintezi enzima. Nedostatak je moguć u tlima čija je pH reakcija tla >6 , a on se u biljaka očituje kao poremećaj rasta. Kod životinja, odnosno sisavaca, manjak ovog elementa može biti uzrok neplodnosti. U većim se koncentracijama nakuplja u bubrezima i jetri. Pošto se upotrebljava u proizvodnji legura i za oplemenjivanje čelika, u proizvodnji baterija, boja, kemikalija, tu mogu biti i njegovi potencijalni izvori. Izvor onečišćenja manganom također je i šljaka (Halamić i Miko, 2009.). Esencijalan je, odnosno povoljno utječe na biljke, životinje i čovjeka, dok je potencijalno toksičan biljkama na tlu niske pH vrijednosti, a relativno netoksičan sisavcima (Kisić, 2012.).

3.9. Nikal (Ni)

Nikal je metal srebrenobijele boje. Element je u tragovima i stoga važan za metabolizam viših biljaka i životinja. Po zastupljenosti u Zemljinoj kori je na 23. mjestu. U većini tala nalazi se u koncentracijama manjim od 100 mg/kg, odnosno oko 40 mg/kg. U umjerenom pojasu u tlima ima ga između 20 i 30 mg/kg. Tla Sjeverne Hrvatske siromašnija su niklom od tala gorske Hrvatske, dok je u primorskoj regiji utvrđena najveća koncentracija tog elementa. U koncentraciji od oko 0,0015 mg/L nalazi se u slatkim vodama. Najčešći izvor nikla jest mulj iz kanalizacija. U okoliš dolazi otpadom, otpadnim vodama, industrijskom prašinom. Njegova povećana koncentracija, iznad 50 mg/kg, sprječava nitrifikaciju tla i toksična je za biljke. Različite biljne vrste, preko 70 biljaka, poput kelja, oraha, kakaa, različito ga nakupljaju, neke u tragovima, dok druge u većim koncentracijama, a previše ga se može naći u leguminozama i krstašicama. Mrkva, krumpir i žitarice ga ne uzimaju. Višak ovog metala može utjecati na nedostatak željeza u izbojima biljaka. Nikal je vrlo pokretan u tlu i biljkama, a važna je njegova sorpcija u humusne tvari. Esencijalnog to jest povoljnog je utjecaja na biljke, životinje i čovjeka, ali je ovisno o koncentraciji za njih i potencijalno toksičan, alergen te kancerogen (Kisić, 2012.; Halamić i Miko, 2009.).

3.10. Olovo (Pb)

Olovo je mekani metal plavosive boje. Kao element u tragovima prisutan je u svim sastavnicama okoliša – u tlu, vodi i zraku. U sastavu Zemljine kore je na 36. mjestu, a pronađeno je više od 200 minerala olova. U tlo dolazi onečišćenim poplavnim vodama, kao i mokrom te suhom depozicijom iz zraka, a ima ga u koncentraciji od 2,6 do 83 mg/kg, dok mu srednja koncentracija iznosi 14 mg/kg. Središnja Hrvatska i Posavina, naspram gorske i primorske regije, pokazuju manje koncentracije olova od srednje vrijednosti. Primorska regija najopterećenija je olovom u tlu, a najveće koncentracije ovog elementa u planinskom području Gorskog kotara i zaleđa Like ukazuju na onečišćenje iz zraka. Koncentracija u poljoprivrednom zemljištu je između 2 i 100 mg/kg. Na eventualno onečišćenje mogu ukazivati koncentracije veće od 100 mg/kg. Srednja koncentracija u slatkoj vodi mu je 0,003 mg/L. Olovo se upotrebljava u izradi akumulatora, električnih osigurača, kablova, cijevi, zaštiti od rentgenskog zračenja, u oblaganju posuda za korozivne tvari, za izradu legura tiskarskih slova, za lijevanje kipova. Ima ga najviše pri odlagalištima, odnosno reciklažnim mjestima olovnih baterija i akumulatora. Također je prisutno u gorivima kao antidetonacijsko sredstvo pa ga puno ima na mjestima intenzivnog prometa, odnosno uz prometnice. Povećani

udio olova u tlu utvrđen je i u okolini industrijskih postrojenja, rudnika, talionica olova, koksara i termoelektrana na ugljen. U okoliš dolazi i iz pigmentata, stabilizator je u plastici, iz muljeva s pročištača otpadnih voda, sačme. Jedan je od postojanijih metala u tlu na što ukazuje procijenjeno vrijeme zadržavanja u tlu od oko 150 do 5 000 godina (Szczygłowska *et al.*, 2011.). Akumulira se u površinskom dijelu tla, dok mu s dubinom koncentracija opada. Ima sklonost prema organskoj tvari pa ga u njoj može biti i tri puta više od prosjeka. Organski oblici olova su za biljke toksičniji od ionskog oblika, a posebno se apsorbira u tlima bogatima mineralima glina. Nema esencijalni, odnosno povoljni utjecaj na biljke, životinje i čovjeka, ali je za sve potencijalno otrovno. U tlu je slabo mobilno, odnosno nepokretno (Kisić, 2012.; Halamić i Miko, 2009.; Mesec, 2009.).

3.11. Selen (Se)

Selen je kemijski element čija boja zavisi o njegovoj alotropskoj modifikaciji pa može biti siv ili crven. Rijedak je u prirodi, a njegov sadržaj u tlu u pozitivnoj je sprezi sa sadržajem u biljci. Korijen ga lako prima što ovisi o pH reakciji tla, temperaturi, aeraciji, sadržaju gline, količini organske tvari, mikrobiološkoj aktivnosti, oborinama i drugim čimbenicima. Navodi se kako povezanost selena i organske tvari ograničava njegovu mobilnost u tlu, a time i dostupnost za biljke. Biodostupnost mu ovisi ne samo o ukupnoj količini u tlu već i o kemijskom obliku u kojem se u tlu nalazi pa se vodotopivu frakciju smatra najdostupnijom biljkama. Selen je ovisno o stupnju oksidacije u tlu prisutan kao elementarni selen, selenid Se^{2-} , selenit SeO_3^{2-} , selenat SeO_4^{2-} i organski selen. Biljke ga primaju u obliku selenata, selenita, odnosno organskog selena. Antagonist je dušiku, fosforu, sumporu, manganu, cinku, bakru, željezu, kadmiju i aminokiselinama u tlu. Primjerice, biljka ga bolje prima pri povišenim temperaturama i kada je sušno razdoblje. Srednja koncentracija selena je od 0,1 do 1,0 mg/kg. Povećane koncentracije ovog elementa u biljkama mogu se naći u priobalnim područjima kao i u aridnim sredinama. Tlo se može onečistiti ako se zalijeva otpadnom vodom termoelektrana na ugljen pošto je selen čest pratilac sumpora. Ipak, on je esencijalni element za biljke, životinje i ljude. Ima važnu ulogu u enzimu peroksidazi pri čemu štiti stanice od oksidativnog oštećenja. Antikancerogen je i ima ulogu u zaštiti od toksičnog učinka teških metala. U suvišku je i sam toksičan te smrtonosan (Tolu *et al.*, 2022.; Kisić, 2012.; Čuvardić, 2003.; Day, 1963.).

3.12. Cink (Zn)

Cink je metal plavobijele boje. U kori Zemlje je po zastupljenosti na 24. mjestu, nema ga u elementarnom stanju, a opisano je više od 80 njegovih minerala. Koristi se kao zaštitni sloj željeza i čelika od korozije. Dobra praksa u svijetu je ta što se oko 30 % cinka dobiva recikliranjem elektroničkih dijelova. Cinkovi spojevi su vrlo topivi pa ih kiša ispiri, a najviše je u onečišćenim tlima povezan s manganovim oksidom i željezom. U tlu se lako veže i najčešće ga se nalazi od 10 do 300 mg/kg na krutim česticama, ili na mjestu zamjene organske tvari i minerala glina, odnosno u koncentraciji od 1 do 900 mg/kg. U slatkim vodama dolazi kao dvovalentni ion, u kloridima i organskim kompleksima, u koncentraciji od 0,02 mg/L. Koncentracije ovog elementa u središnjoj su Hrvatskoj manje od srednjih koncentracija u čitavoj RH. Adsorbira se na željezo-mangan-oksi-hidrokside, minerale glina te na organske tvari i u tlu je pri nižim pH vrijednostima relativno mobilan. Vezano uz apsorpciju cinka, Pb i Cr u tlu imaju sinergijski učinak na njegovu apsorpciju u usjevima, dok As, Cu i Hg imaju antagonističke uloge u apsorpciji Zn u usjevima. Istraživanja pokazuju kako primjerice rajčica, kupus i zelena salata imaju veći kapacitet apsorpcije i akumuliranja Zn od Cd. Cink se koristi za izradu limova, cijevi, posuda, kablova, bijelog pigmenta, baterija, za pocinčavanje, izradu igračaka, u pirotehnici. Povećana koncentracija cinka može se naći u fosfatnim gnojivima, a u okoliš dolazi pocinčanim predmetima, baterijama, otpadnim vodama, pigmentima, iz rudnika i topionica. Biljke ga malo trebaju pa je i njegova razina u njima niska. Iako neke biljne vrste podnose visoke koncentracije cinka, toksičnom koncentracijom se smatra ona od 150 do 200 mg/kg biljne suhe tvari. Esencijalan je s povoljnim utjecajem na biljke, životinje i ljude te potencijalno toksičan za biljke i relativno netoksičan za sisavce. Sastavni je dio bjelančevina i enzima (Xiang *et al.*, 2021.; Kisić, 2012.; Halamić i Miko, 2009.; Mesec, 2009.).

Teški metali i metaloidi sastavni su dio vrlo toksičnih spojeva. Primjerice, priručnik iz toksikologije donosi listu karcinogena (Plavšić *et al.*, 2001.): arsenov pentoksid i trioksid, cinkov kromat, diniklov trioksid, kalijev kromat, kromov trioksid, niklov monoksid, niklov sulfid, kadmijev klorid, kadmijev oksid, kadmijev sulfat, kalcijev kromat, kromov kromat, stroncijev kromat. Na listi toksičnih tvari koje utječu na razmnožavanje nalaze se: niklov tetrakarbonil, olovov acetat, olovovi akrili, olovov azid, olovov heksafluorosilikat, olovov hidrogenarsenat, olovov kromat i drugi spojevi olova.

3.13. Utjecaj teških i toksičnih metala na zdravlje čovjeka

O onečišćenju okoliša teškim metalima i njihovom toksikološkom utjecaju na zdravlje ljudi opširno i povezano su pisali Briffa *et al.* (2020.) dajući detaljan prikaz za svaki metal.

Arsen (As) na ljudsko zdravlje utječe ovisno o tome radi li se o njegovom anorganskom ili organskom obliku. Anorganski oblik izaziva iritaciju pluća, promjene na koži, iritacije gastrointestinalnog sustava, probleme sa srcem, smanjenu proizvodnju crvenih i bijelih krvnih tjelešaca, neplodnost, pobačaj, oštećenje mozga, oštećenja DNK, a navodi se i povećani rizik od raka. Organski oblik može uzrokovati želučane tegobe i oštećenje živaca, ali ne oštećuje DNK i nije kancerogen. Arsena ima u hrani kao što su žitarice, školjkaši i ribe, mliječni proizvodi, perad i meso.

Kadmij (Cd) je osobito opasan za ljude i životinje jer se brzo apsorbira, akumulira i relativno dugo zadržava u tkivima. Ljudski ga organizam apsorbira više od životinjskoga. Nefrotoksičan je, može uzrokovati gastrointestinalne poremećaje, atrofiju testisa i jajnika, zatajenje reproduktivnog sustava i posljedičnu neplodnost, atrofiju bubrega i vena u slezeni, promjene u metabolizmu kalcija i s tim povezane lomove kostiju, osteoporozu, renalnu disfunkciju, oteknuće zglobova, otpadanje kose, suhoću kože, nedostatke u imunološkom sustavu, poremećaje vida, komplikacije u središnjem živčanom sustavu, psihološke poremećaje, oštećenja DNK, rak (Madras-Majewska *et al.*, 2014.). Navodi se da je genotoksičan i ekotoksičan. U organizam ga se može unijeti školjkašima kao što su dagnje, zatim škampima, sušenim algama, gljivama, jetrom. Navodi se da je prosječni biološki poluzivot kadmija u ljudskome tijelu 10 do 18 godina (Szczygłowska *et al.*, 2011.).

Krom (Cr) u tijelo čovjeka može dospjeti oralnim putem. Ukoliko se radi o Cr^{6+} , može doći do akutnog otrovanja i pojave simptoma kao što su vrtoglavica, mučnina i povraćanje, proljev, vrućica, gastrointestinalne ulceracije, oštećenje jetre, toksični nefritis, koma pa i smrt. U hrani može biti prisutan u voću i povrću, žitaricama, pljesnima, školjkašima, mesu. Kada se Cr^{6+} udiše ili postoji dugotrajniji kontakt s kožom, dolazi do kroničnog otrovanja. Pritom se može pojaviti alergijski dermatitis, ekcema, iritacija mukoznih sluznica, gingivitis, sinusitis, bronhitis, bolesti bubrega i jetre, upala pluća, rak pluća (krom je kancerogen samo pri inhalaciji), rupe od kroma na rukama, prstima i nosu.

Kobalt (Co) može biti uzrok dišnim problemima i onima s kožom. Akutni učinci na ljudski organizam su edem, kongestija, redukcija udaha, krvarenje prilikom udisaja. Kod kroničnog izlaganja dišnih organa dolazi do iritacija, otežanog disanja, smanjene funkcije pluća, astme,

upale pluća, fibroze, alergijskog dermatitisa, mučnina, povraćanja, proljevi, poremećaja u radu jetre i bubrega, učinka na srce poput kardiomiopatija. Hrana kojom se kobalt može unijeti u tijelo je maslac, sir, meso, čokolada.

Bakar (Cu) može uzrokovati vrtoglavicu, povraćanje i proljev, vrućicu sa simptomima poput onih u gripe, iritaciju oka, iritaciju usne šupljine. Akutna doza bakrovih soli može uzrokovati akutni gastroenteritis. Oralni unos također dovodi do bolesti jetre i bubrega. U suvišku uzrokuje uznemirenost, nemir, nesanicu, tjeskobu, Wilkonsonovu bolest (kada se bakar nakuplja u organima, a ne izlučuje sa žući), hepatocelularnu degeneraciju, nekrozu, citotoksičnost spram eritrocita i posljedičnu hemolizu te smrt. Bakra je moguće naći u shitake gljivama, spirulina algama, kamenicama, jastogu, jetri, orašastim plodovima i sjemenkama, lisnatom povrću, tamnoj čokoladi.

Željezo (Fe) se nalazi u mnogo multivitaminskih i mineralnih dodataka hrani dostupnih bez liječničkog recepta pa se njime lako može predozirati, odnosno može doći do trovanja što je posebno opasno za djecu. Do trovanja dolazi primjerice i zbog višekratnih transfuzija krvi kod kroničnih poremećaja, srpastih stanica, raka krvi. Pri trovanju ovim metalom ingestijom dolazi do oštećenja sluznice probavnog sustava za što su karakteristični simptomi poput mučnine, povraćanja, proljevi, bolova u truhu, a uslijed nekroze sluznice može doći do perforacija i peritonitisa. Od komplikacija tu su još i ezofagitis, nekroza jetre, disfunkcije miokarda, kardiogeni šok, napadaji, koma i druge (Yuen i Becker, 2023.).

Živa (Hg), nema poznatu ulogu u metabolizmu viših organizama, ali ima toksikološki učinak u ljudi i životinja. Ukoliko se udiše elementarna živa, uobičajeno 75 do 80 % doze zadrži se u organizmu. Drugi anorganski spojevi žive teže se inhibiraju inhalacijom, a lakše ingestijom. Tada ih se može naći u bubrezima, jetri, slezeni, krvi i mozgu. Iz tijela čovjeka izlučuje se fecesom, urinom, slinom, mlijekom, kroz kožu znojenjem i kosom (Madras-Majewska *et al.*, 2014.). Izaziva iritaciju pluća, iritacije oka, osipe, povraćanje i proljev. Ima genotoksični učinak, oštećuje kromosome i DNK, uzrokuje mongoloizam odnosno Downov sindrom. Na spolni sustav utječe tako da dovodi do pobačaja, urođenih nedostataka, oštećenja sperme, neuroloških poremetnji. Živa uzrokuje i Chisso-Minamata bolest koju karakteriziraju poteškoće u učenju, govorne mane, gubitak pamćenja, gluhoća, komplikacije vida, drhtavica, nekoordiniranost mišića, promjena osobnosti, ludilo, paraliza, koma i smrt. Također je teratogena. Veće količine žive u organizam mogu dospjeti morskom hranom i gljivama.

Mangan (Mn) može uzrokovati hipotenziju, manganizam koji očituje svoje štetne učinke na živčanom sustavu u vidu neosjetljivosti, slabosti, letargije, promjena u ponašanju, a može doći i do mimikrije Parkinsonove bolesti. Kada mangan u organizam dospije dišnim putem može doći do upale pluća, oštećena sperme i gubitka seksualnog nagona. Od hrane u kojoj se mangan nalazi navodi se peršin, špinat, zeleni grah, žitarice i riža, mekinje, soja, orašasti plodovi, maslinovo ulje, čajevi i kamenice.

Nikal (Ni) može uzrokovati alergijske reakcije, primjerice kod nošenja nakita, astmu, nesvjesticu, zatajenje disanja, emboliju pluća, poremećaje u radu srca, povećan rizik od raka. Radnici u industriji gdje udišu nikal izloženi su većem riziku od dobivanja raka nosa i pluća. Svi topivi spojevi nikla su kancerogeni. Hrana kao izvor nikla može biti grah, grašak, soja, zob, raž, proso, cjelovite žitarice, leća, slanutak, orašasti plodovi, čaj, kakao i čokolada te prašak za pecivo.

Olovo (Pb) je moguće naći u svim tkivima životinja. Može izazvati akutna trovanja (Madras-Majewska *et al.*, 2014.). Djeluje na ljudski organizam izazivajući hipertenziju, pobačaje, prerane porode, mrtvorodenčad, oštećenje bubrega, boli u trbuhu, oštećenje mozga, znakove encefalopatije, kognitivna oštećenja, oštećenja perifernih živaca, oštećenja sperme, poremećaj u sintezi hemoglobina i manjak željeza. Kod djece olovo može izazvati promjene u razvoju mozga i središnjeg živčanog sustava, smanjenu inteligenciju, smanjeni raspon pažnje, pad u obrazovnim postignućima i porast antisocijalnog ponašanja. Olova ima u namirnicama poput voća i povrća, žitarica, morske hrane, crvenog mesa, gaziranih pića i vina.

Selen (Se) koji u organizam dospije inhalatorno može uzrokovati vrtoglavicu, umor, iritaciju mukoznih sluznica. Značajna izloženost ovom elementu može za posljedice imati oštećenje i gubirak kose i noktiju, propadanje zubi, oštećenja kože i otekline na koži, osip, konjuktivitis, bronhitis, upalu pluća, glavobolju, vrućicu, jake boli, povraćanje, proljev i boli u želucu, zadah po češnjaku, hepatomegaliju, poremećaje u radu živčanog sustava, zatajenje reproduktivnog sustava, urođene nedostatke i kancerogen je. Ima ga u hrani poput žitarica, brazilskog oraha, mesa.

Cink (Zn) na zdravlje čovjeka utječe tako da izaziva mučninu i povraćanje, grčeve u želucu, umor, anemiju, neutropeniju, manjak bakra, smanjenje HDL kolesterola, komplikacije s gušteračom, epigastričnu bol, oslabljenu imunološku funkciju. Nalazi se u suncokretovim sjemenkama, haringama, siru, janjetini i govedini.

4. MEDONOSNE BILJKE – MOGUĆI BIOAKUMULATORI TEŠKIH METALA

Određene samonikle biljne vrste više ili manje uspješno uklanjaju, odnosno u sebe apsorbiraju teške i toksične metale iz tla, što se izražava fitoakumulacijskim faktorom (Stančić *et al.*, 2015.). Toksičnost pojedinih metala na biljke ovisi o samoj biljnoj vrsti i određenom metalu, njegovom kemijskom obliku i koncentraciji, a također i o svojstvima tla poput pH vrijednosti (Asati *et al.*, 2016.). Primjerice, metali Cd i Zn imaju visoke koeficijente prijenosa i biljke ih lako preuzimaju, dok drugi poput Cu, Cr, Co i Pb imaju niske koeficijente prijenosa (Kumar *et al.*, 2017.). Pokretljivost teških i toksičnih metala u tlu može se mijenjati promjenom pH vrijednosti tako da se kod $\text{pH} > 6,5$ značajno smanjuje koncentracija lako topivih oblika metala u tlu te se ograničava njihov unos i akumulacija u biljkama (Szczygłowska *et al.*, 2011.). Hiperakumulatori su različite biljne vrste koje podnose visoke koncentracije toksičnih tvari u svom korijenu i nadzemnom dijelu biljke te mogu brzo prenositi elemente iz korijenskog sustava u nadzemni dio. Oni u suhoj tvari nadzemnog dijela biljke imaju minimalno 0,001 % Hg, 0,01 % Cd i Se, 0,1 % As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se i Tl to jest 1 % Mn i Zn, a sama povećana koncentracija teških metala u biljci ne smije uzrokovati promjene u njoj (Kisić, 2012.). Identificirano je preko 400 biljnih vrsta koje su prirodni hiperakumulatori metala, što predstavlja oko 0,2 % svih angiospermi (Szczygłowska *et al.*, 2011.), a među njima su i ljekovite te medonosne biljke poput kadulje i lavande (Çolak *et al.*, 2023.).

Fitoremedijacija predstavlja upotrebu biljaka i njihovih korijenskih mikroorganizama za uklanjanje, degradaciju ili zadržavanje štetnih kemijskih tvari u tlu, površinskim i podzemnim vodama kao i atmosferi. Pri fitoremedijaciji uspjeh ovisi o razgranatosti korijenske mreže i veličini nadzemnog dijela biljke jer je za fitoekstrakciju poželjnija veća korijenska masa kao i veća nadzemna masa biljke (Asati *et al.*, 2016.; Kisić, 2012.).

Za fitoremedijaciju kod onečišćenja Cd mogu služiti neke vrste vrba i breza, konoplja, smeđa (indijska) gorušica, etiopijska gorušica, poljska čestika. Kod Cr^{6+} smeđa (indijska) gorušica. Za Cu neke vrste vrba, konoplja, uljana repica, smeđa (indijska) gorušica, trputac. Za Hg neke vrste vrba, hibridne topole, smeđa (indijska) gorušica, suncokret. Ni u sebe pohranjuju konoplja, smeđa (indijska) gorušica, poljska čestika, ricinus, ječam, grašak, bob, kupus, špinat. Pb apsorbiraju hibridne topole, smeđa (indijska) gorušica, crna gorušica, neke vrste kukuruza, heljda, suncokret, okrugolisna čestika, grašak. As vrbe, jasike, hibridne topole,

neke vrste joha, uljana repica, paprati. Se pohranjuju smeđa gorušica, kanola, kenaf. Zn neke vrste vrba, konoplja, smeđa (indijska) gorušica, poljska čestika, ječam, uljana repica, trputac (Kisić, 2012.).

Bioakumulacija teških metala i toksičnih elemenata vrlo je važan pokazatelj stanja organizma koji se analizira kao i njegovog okoliša (Kisić, 2012.). Teški metali utječu na biokemijske procese u biljkama kao i na njihove fiziološke aktivnosti. Utjecaj je vidljiv na rastu biljke i na fotosintetske pigmente. Biljke se na dva načina nose s teškim metalima u svome tkivu. Prvi način je da teški metali jednostavno imaju toksičan učinak na biljku, a drugi je način taj da biljka posjeduje određene mehanizme otpornosti spram otrovnih učinaka teških metala (Asati *et al.*, 2016.).

Za potrebe ovoga istraživanja uzorkovane su sljedeće medonosne biljke koje su opisane redosljedom kojim su cvale i po kojem su uzorkovane.

4.1. Uljana repica (*Brassica napus* ssp. *oleifera* (DC.) Janch.)

Uljana repica je jednogodišnja ili dvogodišnja biljka iz porodice Brassicaceae. Poljodjelska je kultura koja se sije u kolovozu, a naraste oko 60 i više centimetara. Koristi se u proizvodnji ulja, za stočnu hranu i kao gnojivo zaoravanjem. Cvjeta u travnju i svibnju, cvijet je žute boje, a cvatnja joj traje 20-ak dana (Slika 11). Na ovoj paši pčele ostvaruju svoj proljetni razvoj, unos nektara i peludi koristi se za gradnju saća, a moguće je rojenje te vrcanje viškova meda pošto jake zajednice dnevno mogu skupiti i do 5 kg nektara. Daje svijetložuti do žuti med, koji se brzo kristalizira pa je isprva mutan odnosno neproziran, a u kristalnom stanju je bež do sivkaste boje. Srednje je intenzivnog mirisa po repici ili kupusu i srednje je sladak (Bubalo, 2020.; Bubalo i Prnjak, 2018.; Laktić i Šekulja, 2008.; Katalinić *et al.*, 1973.). Uljana repica je dobar akumulator As, Cu i Zn (Kisić, 2012.). Prema Szczygłowska *et al.* (2011.) najčešće citirana vrsta u istraživanjima fitoremedijacije bila je *Brassica juncea* (L.), zatim *Helianthus annuus* L., pa *Brassica napus* L. i *Zea mays* L. Vrste iz ovog roda smatra se hiperakumulatorima teških metala (Kumar *et al.*, 2017.).



Slika 11. Medonosna pčela na cvjetu uljane repice, 26.4.2023. (autorska fotografija)

4.2. Bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.)

Bagrem je drvenasta biljka iz porodice Fabaceae koja potječe iz Sjeverne Amerike, nezahtjevna je spram tipa tla pa je široko rasprostranjena i može rasti na pjeskovitim tlima. Daje dosta slatkoga nektara, ali malo peludi. Cvate uglavnom u svibnju, obično prije listanja, a cvatnja traje oko 10 do 12 dana, no ovisno o nadmorskoj visini, ako se pčele sele s nižih na više terene, cvate od 15 do 18 dana. Bijeli cvjetovi su skupljeni u viseće grozdove (Slika 12). U prošlom stoljeću na području Varaždina cvijet bagrema jeo se sirov ili termički obrađen. U nas predstavlja glavnu i obilnu pčelinju pašu ukoliko cvjetove ne uništi kasni mraz. Pojedinačna stabla mede bolje od onih zgusnutih u šumi. Medenju pogoduju topli dani s toplim noćima uz dosta rose, dok vjetar i magla ometaju izlučivanje nektara. Dnevni unos nektara može biti 10 kg pa i do 20 kg. Jake pčelinje zajednice mogu ostvariti prinose od 20 kg meda, a u posebno povoljnim uvjetima i do 40 kg meda. Med od bagrema je staklasto proziran, gotovo bezbojan ili svjetlo žute boje, blagog mirisa po cvjetu biljke, mladome saću ili vosku i ugodnog okusa te srednje do jako sladak. Zbog svog omjera fruktoze i glukoze dugo ostaje u tekućem stanju, više od godine dana, i sporo kristalizira. Vrlo je dobar za prezimljenje pčelinjih zajednica (Bubalo, 2020.; Bubalo i Prnjak, 2018.; Laktić i Šekulja, 2008.; Katalinić *et al.*, 1973.).



Slika 12. Medonosna pčela na cvjetu bagrema, 23.5.2023. (autorska fotografija)

4.3. Lipa (*Tilia* spp. L.)

Lipa je drvenasta biljka iz porodice Tiliaceae, koja naraste 30-ak metara i široko je rasprostranjena u Republici Hrvatskoj. Postoji više vrsta od kojih na našem području prisutna srebrenolisna lipa, sitnolisna lipa i krupnolisna lipa, a često je prisutna u parkovima i drvodredima (Slika 13a). Cvjetovi lipe koriste se u narodnoj medicini i čajevima. Lipa cvate u lipnju pa do polovice srpnja, oko dva do tri tjedna, no cvjetovi su joj plitki pa je medenje dosta nestalno. Pogoduju joj zaštićene lokacije s manjim strujanjima zraka te topliji dani s dosta vlage u zraku, a dobro dođu i lagane kišice u doba cvatnje. Cvjetovi su žute boje i skupljeni u cvatove koji vise (Slika 13b). Pčele na lipi mogu skupiti veće količine nektara, a nešto manje količine peludi. Daje svijetao i bistar med, blago žute do zelenkaste boje, karakteristična mirisa po cvjetu lipe ili drvu, okusa po cvijetu biljke, srednje slatkoće i gorčine, koji kristalizira za jedan do tri mjeseca (Bubalo, 2020.; Bubalo i Prnjak, 2018.; Laktić i Šekulja, 2008.; Katalinić *et al.*, 1973.). Lipa se koristi kao biološki pokazatelj prisutnosti onečišćenja metalima ovisno o akumuliranju istih bilo u listovima ili cvjetovima, u biogeokemijskim istraživanjima i dendroekološkom monitoringu urbanih ekosustava te fitoremedijaciji (Shchukin *et al.*, 2022.a,b; Çolak Esetlili, 2021.).



Slika 13. a) Drvored lipa u cvatu na Varaždinskom groblju, b) Medonosna pčela na cvijetu lipe, 14.6.2023. (autorske fotografije)

4.4. Pitomi kesten (*Castanea sativa* Mill.)

Pitomi kesten je stablo koje pripada porodici Fagaceae i može narasti do 30 m u visinu. Cvjeta u lipnju, pojedino stablo cvate oko 10-ak dana, a cvatnja mu se može produžiti i u srpnju pošto sva stabla ne cvatu u isto vrijeme te se cvatnja produži do 20 dana. Cvjetovi su mu u obliku izduženih bjelkastih resa (Slika 14). Daje dosta peludi, ali i nektara, a da bi medio vrijeme mora biti toplo i vlažno. Plod kestena je smeđe boje i više ih se nalazi zajedno u prepoznatljivoj bodljikavoj šišarici, a koriste ga ljudi pa osim što je šumsko stablo smatra ga se i voćkom. U početku daje pelud pa kasnije zamedu. Ova paša daje najviše peludi i pčele mogu unijeti tolike količine da zaustave maticu u nesenju jajašaca. Prinosi meda po pčelinjoj zajednici mogu biti 15 do 25 kg. Med je intenzivnog mirisa po cvjetu biljke ili orahovom lišću, karakterističnog trpkog i gorkog okusa, jantarne boje i tamnije bakrenocrvene nijanse, slabije slatkoće, a kristalizira kroz nekoliko mjeseci. Ne preporuča se za uzimljenje pčelinjih zajednica jer je moguće da za jačih zima na njemu stradaju (Bubalo, 2020.; Bubalo i Prnjak, 2018.; Laktić i Šekulja, 2008.; Katalinić *et al.*, 1973.). Prema Kumar *et al.* (2017.) ovu se biljku smatra hiperakumulatorom teških metala.



Slika 14. Cvat pitomog kestena, 2024. (autorska fotografija)

4.5. Trušljika (*Frangula alnus* Mill.)

Rod *Rhamnus* pripada porodici Rhamnaceae te broji više od stotinjak vrsta i hibrida. Trušljika je grmolika biljka visine 1 do 3 m ili niže drvo visine od 5 do 7 m. Cvjetovi su bjelkaste, odnosno iznura žućkaste boje, bilo pojedinačni ili u paštastim cvatovima od 2 do 6 cvjetova zajedno u pazušcima listova (Slika 15). Cvate u svibnju i lipnju na vlažnim mjestima u šumi ili izvan šuma uz vodene tokove. Plod sazrijeva u rujnu, isprva je zelenkast, pa crvene boje, da bi na kraju bio ljubičastocrn. Inače se koristi kao purgativ i u narodnoj medicini odavna je poznat laksativni učinak spojeva iz sasušene kore ove biljke (Salopek *et al.*, 2016.; Gelenčir i Gelenčir, 1991.; Potočić, 1983.).



Slika 15. Cvijet trušljike (<https://www.euforgen.org/species/frangula-alnus/>)

4.6. Suncokret (*Helianthus annuus* L.)

Suncokret je jednogodišnja biljka iz porodice Asteraceae. Poznata i raširena je uljarica koja potječe iz Meksika i Perua, a u visinu naraste do 2 m (Slika 16a). Oko 1 500 malenih cvjetova skupljeno je u koncentrične krugove na jednoj cvjetnoj glavi (Slika 16b). Cvate od završetka lipnja, kroz srpanj pa i u kolovožu, u trajanju 20-ak dana. Medenje ovisi o lokaciji. Pogoduje mu sunčano i toplo vrijeme te kiša, odnosno vlažno tlo i dosta vlage u zraku uoči cvatnje. Prvo se otvaraju rubni cvjetovi, koji i više mede, dok se oni u središtu otvaraju za 5 do 6 dana i mede upola manje. Najviše medu u jutarnjim satima, poslijepodne slabije, a uvečer opet više. Prinos meda po zajednici može biti 25 do 35 kg. Suncokretov med je jantarnožut, miriše po starom vosku ili vlažnoj slami, srednje je slatkog do trpkog okusa. Brzo kristalizira, a kristali su mu srednje krupni, odnosno krupnozrnati i čvrsti. Ne preporuča se za zimovanje pčela (Bubalo, 2020.; Bubalo i Prnjak, 2018.; Laktić i Šekulja, 2008.; Katalinić *et al.*, 1973.). Suncokret se koristi u sanaciji tla onečišćenog Pb, a dobro apsorbira i Hg (Kisić, 2012.) te ga se navodi kao hiperakumulatora teških metala (Kumar *et al.*, 2017.).



Slika 16. a) Polja suncokreta u cvatu u blizini Đakova, b) Medonosne pčele na cvijetu suncokreta, 17.7.2023. (autorske fotografije)

S obzirom da pčele posjećuju mnogovrsno bilje, a posljedično tome njihov nektar i pelud završe u košnici, kao bioakumulatore teških i toksičnih metala dobro je navesti i sljedeće:

Trputac (*Plantago lanceolata*) u istraživanjima se pokazao kao hiperakumulacijska biljka. Otporan je na povećane koncentracije Cd, Cu, Ni i Zn. **Djeteline** i **lucerna** koriste se u

rješavanju hlapljivih i poluhlapljivih organskih onečišćenja i onečišćenja od eksploziva. Korijen im dopire 1 do 2 m u tlu, a seže i do 3 m. Travama korijen dopire 0,30 do 0,50 m u tlu, a seže i do 0,75 m. **Bazga** je dobra za sanaciju tla onečišćenog hlapljivim i poluhlapljivim onečišćivalima. Za izvlačenje Pb iz tla dobar je i **kukuruz**. Za fitoremedijaciju anorganskim i organskim onečišćenjima tla pogodne su **vrbe** i **topole**, dok su vrbe dobri fitostabilizatori (Kisić, 2012.).

5. PČELINJI PROIZVODI

Pčele iz biljnog soka (nektara) proizvode med, na cvjetovima skupljaju pelud, s pupova biljaka skupljaju smolaste i balzamske tvari za stvaranje propolisa te proizvode matičnu mlijječ i otrov. To čine nerazdvojno od zbivanja u okolišu. Tvari koje dospiju u tlo i vodu potencijalno u određenim koncentracijama uđu u biljku na koju također mogu dospjeti i putem vlažne i suhe depozicije iz zraka. Stoga je moguće da onečišćivala dospjela u okoliš dođu u izravan kontakt s pčelama ili posredstvom tvari koje one skupljaju i unose u košnicu. Tako je u jednoj pčelinjoj zajednici moguće naći materijal skupljen s područja od približno 25 km² (Madras-Majewska *et al.*, 2014.). Time se onečišćenja mogu nakupljati u zajednicama medonosne pčele te završiti u finalnim pčelinjim proizvodima čiji je krajnji konzument čovjek i tako mogu negativno utjecati na ljudsko zdravlje. Iz tog razloga važno je razmotriti osnovno o pčelinjim proizvodima.

5.1. Med

Med je proizvod medonosnih pčela, prirodna slatka tvar, nastaje iz nektara koji pčele skupljaju kao slatki biljni sok, a kojeg izlučuju cvjetovi različitih biljaka, drugi živi biljni dijelovi, ili iz medne rose koju luče biljne uši na listovima bjelogoričnih i crnogoričnih stabala pa ga pčele prerađuju dodatkom njima svojstvenih tvari i pohranjuju na dozrijevanje (Pravilnik NN 53/2015; European Commission, 2002.; Mihelič *et al.*, 1984.). Donose ga u košnicu i predaju kućnim pčelama na daljnju obradu i pohranu u saće. Sama kvaliteta nektara, ali i peludi, zavisi o uvjetima paše, geografskim prilikama i klimatskim uvjetima u kojima se pčele nalaze (Majoroš *et al.*, 2022.). Pčele radije skupljaju nektar u kojem je veći postotak šećera. U košnicu ga transportiraju u svom mednom mjehuru pa ga rilcem na rilce predaju drugim radilicama. One zatim ispuštaju kapljice rijetkog nektara, odnosno budućeg meda u saće pa ih opet uvlače i ponovo oblikuju kapljice, što se ponavlja svakih 15 do 20 minuta kako bi smanjile udio vode u njemu (Spürgin, 2018.). U procesu prolaska kroz prednji dio probavnog sustava pčele, posebice usni aparat, dodaju mu se različiti enzimi koji omogućavaju pretvorbu nektara u med. Kada vode u medu ima oko 18 do 20 %, on je sazrio i radilice ga poklapaju voštanim poklopcima koji su za razliku od onih kojima se poklapa leglo nepropusni i svijetlije boje. Med u svom sastavu najviše ima ugljikohidrata u obliku jednostavnih šećera poput glukoze i fruktoze, a ima i složenijih poput saharoze, maltoze i

drugih. Tu je i spomenuti postotak vode te mineralne tvari čija koncentracija ovisi o geografskom podrijetlu i onom botaničkom što znači da mineralni sastav ovisi o sastavu podloge odnosno tla i svojstvima same medonosne biljke. U medu se još nalaze aminokiseline, vitamini, enzimi, inhibini, eterična ulja. Boja mu se kreće, ovisno o vrsti, od najsvjetlijih i gotovo bezbojnih, poput bagremovog meda, do tamnih, kao što je med od kestena ili medne rose, primjerice jelov medljikovac. Voda čini med tekućim, šećeri ga čine slatkim, a sve ostale tvari u njegovu sastavu čine razlike među vrstama meda, uvjetujući njegovu boju, miris i okus. Med kristalizira, što je njegovo prirodno svojstvo, gdje dolazi do stvaranja kristala glukoze. Kristalizacija ovisi o omjeru fruktoze i glukoze, što je više glukoze med prije kristalizira. Pritom on više nije u tekućem stanju i nije proziran. Najbrže kristalizira med od uljane repice i suncokreta, a najsporije bagremov i kaduljin med. Med je higroskopan pa u uvjetima povećane vlažnosti može doći do njegova razrijeđivanja i kvarenja pod djelovanjem mikroorganizama (Tlak Gajger *et al.*, 2024.a; Mihelič *et al.*, 1984.).

Med sadrži u prosjeku 75 % jednostavnih šećera, monosaharida, kao što su fruktoza i glukoza, oko 20 % vode, 3 do 10 % disaharida poput saharoze, složenih šećera, tj. polisaharida, niskog je sadržaja bjelančevina, a sadrži i enzime, vitamine, minerale (0,04 % kod svjetlijih vrsta odnosno 0,2 % kod tamnijih vrsta), organske kiseline i antioksidanse (Toth *et al.*, 2016.; Bilandžić *et al.*, 2014). U svom sastavu ima 200 različitih tvari uključujući fenolne kiseline, flavonoide, organske kiseline, slobodne aminokiseline, različite vitamine i minerale. Njegov sastav i svojstva ovise o nektaru i peludi, geografskom porijeklu i sastavu tla, vremenskim prilikama poput temperature zraka, broja sunčanih sati i relativnoj vlažnosti zraka, pčelinjoj vrsti, godišnjem dobu, načinu pohranjivanja, uvjetima pčelarenja i tehnologiji (Bilandžić *et al.*, 2017.). Kako na njegov sastav utječu prirodni i antropogeni čimbenici, u njemu se nalaze teški metali koji, iako su prisutni u vrlo malim količinama, imaju važan utjecaj na kvalitetu. U medu su određivana 54 različita elementa bilo kao makroelementi (Na, K, Ca, Mg, P, S, Cl), mikroelementi ili elementi u tragovima (Al, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Tl, Co, Ni, Rb, Ba, Be, Bi, U, V, Fe, Pt, Pd, Te, Hf, Mo, Sn, Sb, La, I, Sm, Tb, Dy, Sd, Th, Pr, Nd, Tm, Yb, Lu, Gd, Ho, Er, Ce, Cr, As, B, Br, Cd, Hg, Se, Sr) i teški metali (gustoće pet puta veće od vode i anorganskog porijekla) (Solayman *et al.*, 2015.; Bilandžić *et al.*, 2015.).

Inhibitori rasta i razmnožavanja mikroorganizama u medu su visoka koncentracija šećera, mali postotak vode, niska pH vrijednost, prisutnost vodikova peroksida, kao i druge specifične tvari. Med ima dva osnovna načina antimikrobnog (antibakterijskog, antigljivičnog i antivirusnog) djelovanja, a to su fizikalno-kemijska svojstva poput viskoziteta, osmolalnosti

i pH vrijednosti te prisutnost kemijskih spojeva poput vodikova peroksida, metilglioksala i antimikrobnog peptida pčelinjeg defensina-1.

Med ima izraženo antimikrobno djelovanje, dobar je za jačanje otpornosti organizma, brzo nadoknađuje izgubljenu energiju (Mihelič *et al.*, 1984.). Koristi se pri gastrointestinalnim poremećajima, kod respiratornih bolesti, astme, opekotina, infekcija rana i kožnih ulceroza (Bilandžić *et al.*, 2017.) Ljekovita svojstva pčelinjih proizvoda i pripravaka u kojima se oni koriste uključuju pomoć pri oporavku od bolesti, nakon kemoterapije, kod upale pluća, reumatoidnog artritisa, parodontoze, bolesti krvožilnog sustava, alergijske astme, zatvora, hemeroida, ginekoloških problema, psorijaze (Marinčić i Leš, 2018.). Nažalost, na razini EU svake se godine u medu utvrde ostaci pojedinih antibiotika poput makrolida, sulfonamida, tetraciklina i aminoglikozida, što je od velike važnosti jer se med kontinuirano koristi u prehrambene i ljekovite svrhe (Bilandžić *et al.*, 2018.).

5.2. Pelud

Pelud ili cvjetni prah je rasplodno sjeme biljaka cvjetnica koje oprašuje vjetar ili ih oprašuju životinje (šišmiši, ptice poput kolibrića, kukci kao što su pčele, leptiri, mravi, kornjaši, muhe cvjetare i drugi). Zato se i razlikuje pelud prilagođen prenošenju zrakom od peludi koja se lovi za određenog prijenosnika. Tako, primjerice, pelud nosi minimalni negativni naboj, a pčele minimalni pozitivni naboj pa se on prima za dlačice tijela pčele (Flottum, 2006.). Slatkog je do gorkastog okusa, boja peludi tipična je za određenu biljnu vrstu, veličina zrnaca peludi kreće se od 2,5 do 250 μm , dok im oblik može biti okrugao, ovalan, nepravilan, a površina glatka, naborana, nazubljena te s izdancima različitog oblika. Pelud koji skupljačice skupe unose u košnicu i pohranjuju ga u saće do pčelinjeg legla (Slika 17) gdje služi za prehranu ličinki starijih od tri dana kao i za proizvodnju matične mliječi (Majoroš *et al.*, 2022.). Pčelinja zajednica u sezoni unese i potroši oko 30 kg peludi. Radilice koje ga skupljaju izlijeću četiri do šest puta na dan. Da bi se natovarile potrebno im je 30 do 40 minuta. Pritom običu, primjerice, oko 580 cvjetova bijele djeteline. Jedan teret peludi važe otprilike desetinu mase same radilice, odnosno 16 do 24 mg, što čini oko 3 do 4 milijuna peludnih zrnaca. U svom životu radilica skuplja pelud 14 do 17 dana, pri čemu ga u košnicu donese oko 60 puta. Kvalitetan pelud je pelud vrba, voćki, uljane repice, djeteline, heljde, divljeg i pitomog kestena (Mihelič *et al.*, 1984.). Kao što nektar predstavlja izvor energije, odnosno ugljikohidrata pčelinjoj zajednici, tako pelud predstavlja izvor bjelančevina. U svom

sastavu osim njih sadrži i vitamine i minerale. Ukoliko pčelama nije dostupna kvalitetna peludna paša, još od zaliha spremljenih za zimu, pa preko ranog proljetnog razvoja s prvim leglom, kao i kroz razdoblje intenzivnog razvoja pčelinje zajednice i njene pripreme za zimu, one su slabijeg imuniteta, manje mase, podložnije su nametničkim, virusnim, bakterijskim i gljivičnim bolestima (Majoroš *et al.*, 2022.). Izuzetno je dobar dodatak prehrani kao dopuna biljnim bjelančevinama, vitaminima i mineralima. Pelud sadrži oko 35 % bjelančevina od čega je polovica u formi aminokiselina (Toth *et al.*, 2016.), a vode u prosjeku sadrži oko 18,5 % (Lambert *et al.*, 2012.a). U sastavu se još mogu naći ugljikohidrati, masti, enzimi, flavonoidi, hormonima slične tvari. Hranjiva vrijednost peludi ovisi o udjelu bjelančevina. Ona se razlikuje kod peludi biljaka koje oprašuje vjetar od one u biljaka koje oprašuju kukci jer potonji sadrži više ugljikohidrata i masnoća (Mihelič *et al.*, 1984.). Za pelud se tvrdi da pomaže kod anemičnosti, regulira crijevnu mikrofloru, rad hormonalnih žlijezda i prostate, pomaže u klimakteriju, kod osteoporoze, u probavi, poboljšava apetit, jača imunost, koristi se u dijetalnoj prehrani (Marinčić i Leš, 2018.; Mihelič *et al.*, 1984.).



Slika 17. Pčele na saću u LR okviru u gornjoj polovici ispunjenim poklopljenim medom, a u donjoj polovici ispunjenim šarenom peludi (autorska fotografija, 2023.)

5.3. Propolis

Propolis pčele izrađuju od skupljene biljne smole koju izlučuju lisni i cvjetni pupoljci štiteći se od virusa, bakterija i gljivica. Od tuda i propolisu njegova antimikrobna: antivirusna, antibakterijska, bakteriostatska i antigljivična svojstva. Zeleno žute do tamnosmeđe je boje. Tu smolastu tvar pčele skupljaju za toplog vremena, između 10 i 15 sati, kada je mekanija pa se lakše oblikuje i prenosi. Pčela ju skuplja, gnječi i prenosi do košarica na stražnjim nogama.

U tu smolu pčele umiješaju izlučevinu svojih žljezda i vosak te pelud. U košnici ga radilice koriste kako bi njime zatvorile razne pukotine i rupe, da dezinficiraju stijenke košnice pa i saća presvlačeći ih tankim slojem propolisa, ili pak njime sužavaju ulaz u košnicu. Propolis koriste i za balzamiranje neprijatelja poput miševa, voluharica, rovki i drugih koji uđu u košnicu i radilice ih usmrte, ali ih ne mogu iznijeti van. Na ovaj način spriječe njihovo raspadanje i širenje smrada te eventualno onečišćenje patogenim mikroorganizmima. Propolis se sastoji od oko 55 % smola i balzama, do 30 % voska, oko 10 % eteričnih ulja i do 5 % peludi. Pri nižim temperaturama puca i mrvi se, a na višim je temperaturama rastezljiv i ljepljiv. Kao pročišćeni propolis široko se koristi u medicinske svrhe bilo kao alkoholna, vodena ili uljna otopina. Primjenjuje se za dezinfekciju rana, upala u grlu ili usnoj šupljini, u profilaksi bolesti i za jačanje imuniteta te u kozmetici (Mihelič *et al.*, 1984.).

5.4. Pčelinji vosak

Pčelinji vosak je proizvod medonosnih pčela, a po sastavu je smjesa estera, masnih kiselina i alkohola, odnosno ugljikovodika velike molekularne mase, no sadrži i boje, minerale te provitamin A. Ne topi se u vodi, djelomično je topiv u alkoholu, a dobro je topiv u eteru i benzenu. Ugodnog je mirisa, tvrd, na prijelomu zrnate strukture. Radilice proizvode vosak u svojim voskovnim žlijezdama ponajviše u dobi između 12. i 18. dana. Osnovni je gradivi materijal iz kojeg radilice oblikuju saće u kojem uzgajaju leglo i u kojeg spremaju pelud i nektar to jest med. Prije pronalaska električne struje, kao i derivata nafte, poput parafina, vosak je bio itekako jako tražen u proizvodnji svijeća, gdje je posebno izražena bila upotreba u crkvama. Danas se također koristi u proizvodnji svijeća, iako više dekorativne naravi, ali i u kozmetici te farmaciji za pripremu različitih krema, masti i melema. Kao delikatesa posebno se cijeni med u djevičanskom saću u kojem se još nije razvijalo leglo i koji je sasvim sazrio te je u potpunosti poklopljen. Najviše se pak upotrebljava za proizvodnju satnih osnova iz kojih pčele u košnici, uz uštedu vremena, energije i materijala, izvlače saće prema točno otisnutom modelu šesterokutnih stanica (Mihelič *et al.*, 1984.).

5.5. Matična mliječ

Matična mliječ je gusta tekućina bijele do blijedožute boje, karakterističnog mirisa i kiselkastog okusa. Sadrži vodu, bjelančevine do 18 %, 10 do 17 % ugljikohidrata kao što su fruktoza, glukoza, saharoza, 5,5 % masti, vitamine A, B, D, E, mineralne tvari poput

mangana, željeza, kroma, kobalta, silicija i drugih. Proizvode ju pčele u dobi od 5 do 12 dana. Nastaje u mliječnoj žlijezdi smještenoj u gornjem dijelu glave. Izuzetno je hranjiva, bogata bjelančevinama (za čiju je proizvodnju potreban kvalitetan pelud), vitaminima i mineralima pa se njome hrane sve pčelinje ličinke u prva tri dana života. Nakon tri dana, jedino ju nastavljaju dobivati ličinke iz kojih će se razviti matice pošto sastav matične mliječi uvjetuje razvitak sustava za razmnožavanje, odnosno jajnika u budućih matica, dok ličinke radilica i trutova nadalje dobivaju mješavinu peludi i meda. Matičnu mliječ također jede matica kojoj je potrebna za proizvodnju jajašaca, posebno izraženu za vrijeme naglog proljetnog razvoja. Izrazito je hvaljena namirnica kao dodatak ljudskoj prehrani i koristi se u terapijske svrhe u humanoj i veterinarskoj medicini. Osjetljiva je na povišenu temperaturu, svjetlost i vlagu, stoga se mora čuvati u hladnjaku ili na duže razdoblje pohranjivanja u zamrzivaču (Mihelič *et al.*, 1984.).

5.6. Pčelinji otrov

Pčelinji otrov je prozirna i gusta tekuća tvar jakog mirisa i gorkog okusa, niske pH vrijednosti, dok je osušen u obliku sitnih kristalića dobro topivih u vodi. Pčele ga proizvode u svojoj otrovnoj žlijezdi, koja se nalazi u stražnjem dijelu zatka ispod crijeva. Nastali otrov nakuplja se u otrovnoj vrećici, a izbacuje se putem žalca. Mlade pčele ga proizvode u otrovnoj žlijezdi do 20. dana života. Pčele ga koriste kako bi se zaštitile i obranile od neprijatelja kao što su ose, glodavci, sisavci pa i ljudi. Primjenjuje se pročišćen u farmaceutskoj industriji. Pčelinji otrov koji se aplicira pčelinjim ubodom koristi se kod liječenja kralježnice i zglobova, pri bolestima poput reumatizma, multiple skleroze, proširenih vena, tromboze, ekcema, psorijaze, bronhijalne astme, migrene, steriliteta i drugih (Marinčić i Leš, 2018.; Mihelič *et al.*, 1984.). Odavna se pčelinji otrov upotrebljava u medicinske svrhe gdje autori navode da: „Pčelinji ubodi doprinose otpornosti organizma protiv reume i išijasa.“ (Belčić, 1978.).

Pčelinji proizvodi, uslijed onečišćenja prirode i okoliša te zbog načina pčelarenja, mogu sadržavati različita već nabrojena i pojašnjena onečišćivala, u većoj ili manjoj koncentraciji, što se može štetno odražavati na zdravlje pčelinje zajednice, ali neizostavno i na zdravlje krajnjeg konzumenta – čovjeka (Madrás-Majewska *et al.*, 2014.). Stoga je neprijeporno važno kontinuirano praćenje i dijagnostika prisutnosti točno određenih onečišćivala u njima.

DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

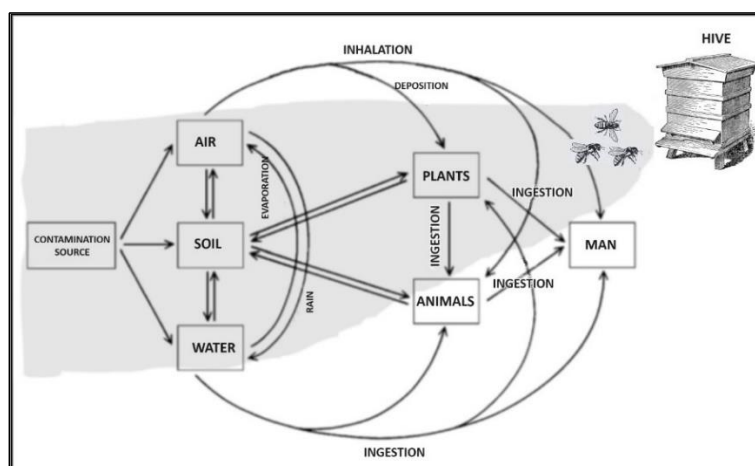
6. PREGLED ZNANSTVENIH ISTRAŽIVANJA

Medonosne su pčele još u prošlom stoljeću, točnije 1935. godine, prepoznate kao biološki pokazatelji onečišćenja u okolišu, 1970. godine korištene su za praćenje onečišćenja teškim metalima, a 1980. godine su uz pčelinje proizvode korištene za procjenu onečišćenja pesticidima (Bargańska *et al.*, 2016.). Svoboda je 1962. godine objavio prvi znanstveni rad o mogućnosti primjene pčela u monitoringu okoliša gdje je s kolegama pomoću pčela pratio povećane koncentracije radionuklida ^{90}Sr do kojeg je moguće došlo uslijed provođenja nuklearnih testova u atmosferi. Kresak (1975.) spominje otrovanje pčela 1938. godine u Slovačkoj te iznosi da su u pčelama pronađeni arsen, berilij, bakar, olovo, cink, magnezijev fluorid, silicijev dioksid, klorovodična i sumporna kiselina. Početkom ovog milenija započinje porast u istraživanjima pčela i njihovih proizvoda kao biomarkera onečišćenja okoliša (Celli i Maccagnani, 2003.), a čak se koriste i pri detekciji mjesta na kojima se nalaze mine (Marinčić i Leš, 2018.). U recentnom razdoblju med kao proizvod neponovljive aktivnosti pčela skupljačica koristi se pri utvrđivanju i praćenju onečišćenja okoliša radioaktivnim elementima kao što je ^{137}Cs (Barišić *et al.*, 2018.).

Istraživanje Leite i suradnika provedeno je na 12 pčelinjih zajednica smještenih uz izvangradsko prometno raskrižje s prometom od 10 000 vozila na dan. Pokazalo je da pčelinji proizvodi mogu biti korisni u procjeni prisutnosti onečišćenja okoliša, dok određivanje teških metala u uginulim pčelama može biti prikladno za potvrđivanje dinamike akumulacije onečišćivala. Praćene su koncentracije Cd, Pb i Zn pri čemu su Cd i Zn utvrđeni na tijelu pčela, a Pb se očito zadržava u tijelu pčele. Med i matična mliječ sadržavali su veće koncentracije teških metala. Utvrđen je i linearni odnos koncentracije Cd u medu i u cvjetovima crvene djeteline (*Trifolium pratense* L.). Spominje se šest skupina izvora onečišćenja teškim metalima koje uključuju prirodne izvore, poljoprivredne dodatke, otpad iz rudnika i mlinova, industrijske emisije, emisije iz komunalnih usluga te emisije iz pokretnih izvora primarno automobila. Naftna goriva kao aditiv imaju Pb, dok se Cd, Pb i Zn mogu naći u mazivima (Leita *et al.*, 1996.).

Pčele ukazuju na prisutno onečišćenje u okolišu na dva načina, a to je kroz povećani mortalitet i ostatke (rezidue) određenih toksičnih tvari u medu, peludi i ličinkama kao što su teški metali, herbicidi i fungicidi te radionuklidi. S obzirom da kao biološki pokazatelji posjeduju nekoliko važnih morfoloških, ekoloških i ponašajnih karakteristika, od pomoći su

pri izradi takozvanih okolišnih zdravstvenih karti (*environmental health maps*), vezano uz primjerice pesticide, koristeći upravo stope mortaliteta, apicidni broj, vrstu i razinu rizika utvrđenih spojeva, itd. Visoko su učinkovite i precizne pri detekciji prostornog raspona i kvalitete onečišćenja različitim spojevima (Celli i Maccagnani, 2003.). Sveprisutne su, lako ih je uzgajati, umjerene su u zahtjevima za hranom, tijelo im je obraslo dlačicama, osjetljive su na većinu sredstava za zaštitu bilja, stopa razmnožavanja im je vrlo visoka, a životni vijek relativno kratak, vrlo su pokretne i letenjem pokrivaju široko područje gdje uzorkuju gotovo sve segmente okoliša – tlo, vodu, biljke i zrak, što je detaljno opisano u ranijim poglavljima. Prikaz sastavnica okoliša u kojima i na koji način pčele djeluju i dolaze u kontakt s onečišćenjem dat je na slici 18. Istraživanje je pokazalo da je veća koncentracija Pb u organizmu pčela u urbanim i industrijskim sredinama, dok su veće koncentracije Ni i Cr utvrđene kod pčela u prirodnom okruženju, kao i koncentracija Pb, ako se transportira i deponira zrakom iz udaljenog izvora. (Porrini *et al.*, 2003.a).



Slika 18. Prikaz širenja onečišćivala u okolišu uz označene sastavnice okoliša gdje djeluju pčele (prema Porrini *et al.*, 2003.a)

Medonosne pčele su izvrsni biološki pokazatelji onečišćenja okoliša sredstvima za zaštitu bilja kada se ona zloupotrebljavaju, koriste na pogrešan način (bilo kvalitativne ili kvantitativne naravi) ili se upotrebljavaju zabranjeni pesticidi, koje se ne bi moglo drugačije utvrditi već upravo pomoću pčela. Na taj način dokazani su spojevi koji se koriste, ali i oni koji nisu dozvoljeni, odnosno zabranjeni su. Utvrđeni su korišteni pesticidi, tretirani usjevi uz karakterizaciju područja i vremenskog razdoblja glavnoga rizika za pčele. Opsežno i

dugotrajno istraživanje provedeno je također na sjeveru Italije, u provinciji Forlì, od 1982. do 1993. godine gdje je prisutna intenzivna voćarska proizvodnja. Ono što se kroz istraživanje očitovao jest poboljšanje u onečišćenju pesticidima agro- i ekosustava što se pripisuje porastu svijesti uzgajivača pri upotrebi pesticida uslijed provedenih obuka. Počeli su koristiti pesticide na pravilniji način te birati one koji ne štete okolišu, posebice korisnim kukcima. Naime, prosječni broj incidenata trovanja pčela od osam do devet na godinu u osamdesetima pao je na prosječnih tri incidenta godišnje u devedesetima (Porrini *et al.*, 2003.b).

Bogdanov navodi dva izvora onečišćivala pčelinjih proizvoda, a to su pčelarenje (pčelarska praksa) i okoliš (Slika 19). Iz okoliša u pčelinje proizvode mogu dospjeti teški metali (poput Cd, Hg i Pb, ponajviše iz industrije i prometa), pesticidi (baktericidi, fungicidi, herbicidi, insekticidi), radioaktivni elementi (primarno ^{40}K i ^{137}Cs), patogene bakterije i genetski modificirani organizmi. Pčelarenje može biti izvor onečišćenja akaricidima, organskim kiselinama, eteričnim uljima, antibioticima, para-diklorobenzenom i kemijskim repelentima. Lazarus *et al.*, (2021.a, 2021.b) konkretno navode istaknute razlike u koncentracijama onečišćivala u medu koja potječu iz pčelarske prakse, a odnose se na ekološku proizvodnju naspram one konvencionalne. Bogdanov zaključuje da veću opasnost od izvora onečišćenja pčelinjih proizvoda iz okoliša ipak predstavlja pčelarska praksa. Tako za med najveći rizik predstavljaju antibiotici, za vosak akaricidi, za propolis također akaricidi, ali i Pb, za pelud pesticidi, a za matičnu mliječ antibiotici. Olovo se širi zrakom na područjima intenzivnog motornog prometa te tako završi u nektaru i mednoj rosi. Ne prenosi se biljkama. Kadmij koji potječe iz metalne industrije i spalionica završi u tlu i transportira se biljkama do nektara i medne rose. No navodi se kako su pčele uslijed filtracije nektara ipak bolji indikatori Pb i Cd od njihovih proizvoda (Bogdanov, 2006.).



Slika 19. Dva osnovna izvora onečišćenja pčelinjih proizvoda (autorske fotografije)

Ozbiljni okolišni problemi posljedica su industrijskog razvoja tako da u blizini industrijskih postrojenja postoji onečišćenje okoliša teškim metalima o čemu svjedoči i istraživanje provedeno u južnoj Kini. To predstavlja potencijalnu opasnost za biljke koje upijaju teške metale, a onda i za životinje te čovjeka putem hranidbenog lanca. Stoga postoji zabrinutost vezana za biomagnifikaciju teških metala u organizmima s obzirom da beskralježnjaci predstavljaju važnu vezu između biljaka i viših životinja, odnosno čovjeka, gdje se primjerice teški metali akumuliraju u puževima i kukcima. Istraživana je bioakumulacija i prijenos Pb, Zn, Cu i Cd. Pronos teških metala od biljke do mesojeda ovisi o više čimbenika od kojih su važne karakteristike tla, biljna vrsta, bioakumulacijska svojstva metala te hranidbeni lanac. Zanimljivo, istraživanje pronosa četiri teška metala iz tla, u biljke, kukce i piliće pokazalo je da se bioakumuliranih metala u određenoj količini ličinke kukaca i pilići rješavaju putem fecesa (Zhuang *et al.*, 2009.).

Na 18 pčelinjaka u zapadnoj Francuskoj tijekom četiri različita razdoblja kroz dvije pčelarske sezone 2008. i 2009. godine uzorkovani su med, pelud i pčele te je u njima određivan sadržaj Pb. Pokazalo se da je najveća koncentracija Pb u pčelama skupljačicama, a manja u peludi te najmanja u medu. Indikativno je to što je više Pb utvrđeno u uzorcima s lokacija urbanog dijela i živica, dok ga je manje bilo u uzorcima s kultiviranog područja i otoka. Veći sadržaj Pb u uzorcima potvrđen je za vrijeme sušnijeg razdoblja. Tumači se da su skupljačice najviše izložene onečišćenju Pb iz zraka, putem hrane (nektar i pelud) i vode (Lambert *et al.*, 2012.a). U tom su razdoblju i na tom području uzimani uzorci pčela skupljačica, peludi i meda koji su analizirani na prisutnost i koncentraciju policikličkih aromatskih ugljikovodika koja očito ovisi o krajobraznim karakteristikama (Lambert *et al.*, 2012.b).

U četiri okruga provincije Kurdistan u zapadnom Iranu provedeno je istraživanje elemenata Hg, Ba, Ca, Fe, Mn, Li, As, Na i K u odraslim pčelama. Onečišćenje iz tla može se akumulirati u biljkama gdje ga nektarom i peludi pčele skupe te se određeni dio može nakupljati u tijelu pčele. U pčelama su i pronađene najveće koncentracije metala, dok su one u medu bile manje, što može upućivati kako pčele na određeni način pročišćavaju nektar, odnosno med. Kroz istraživanje diferencirane su tri skupine elemenata: vrlo zastupljeni (K i Na), elementi u srednjim koncentracijama (Ca, Hg, Ba i Fe) i elementi u tragovima (Mn, Li i As). Pčele su pokazale da mogu već u ranom stadiju upozoriti na promjene u okolišnim uvjetima te poslužiti u procjeni antropogenog utjecaja kroz duže razdoblje, primjerice pri onečišćenju teškim metalima, gdje oni ne uzrokuju mortalitet, već se bioakumuliraju (Sadeghi *et al.*, 2012.).

Pčele brzo reagiraju na utjecaje vanjskih uvjeta pa se stoga mogu koristiti za praćenje kvalitete okoliša. Isto se može pratiti putem razvoja pčelinje zajednice, ponašanja pčela i stope smrtnosti ili usporednim analizama određenih pokazatelja: teških metala, pesticida, radionuklida. Biomonitoring teških metala u tlu, zraku i biljkama moguć je pomoću pčela što je opetovano potvrdilo istraživanje u blizini grada Stara Zagora, na vojnom tehničko pokusnom poligonu Zmeyerovo, u Bugarskoj. Uzorci pčela i njihovih izlučevina uzeti kao sadržaj stražnjeg crijeva (56) sakupljeni su tijekom pčelarske sezone 2010. i 2011. godine te analizirani na elemente: Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Mn i Fe atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Utvrđena je povišena koncentracija spomenutih metala u fekalnim izlučevinama pčela u usporedbi s njihovim tijelom, što govori da ono djeluje kao određena biološka barijera. U pčelinjim fekalijama najviše je bilo Ni, Cd, Co i Pb. Elementi Cu, Fe i Zn očito su deponirani u drugim dijelovima tijela pčele te se učinkovito ne izlučuju fecesom. Primjerice Fe se odlaze u trofocite, ispod hipoderme zatka, a Cu i Zn se nakupljaju u hemolimfi i prsnim mišićima (Zhelyazkova, 2012.). Nedavna istraživanja u Poljskoj, na području gradova Lublina i Poznańa, također pokazuju da pčele na određeni način filtriraju nektar od teških metala pretvarajući ga u med te ih transportiraju u druge dijelove tijela ili izlučuju putem fecesa (Grzegorz *et al.*, 2021.).

Atomskom apsorpcijskom spektrometrijom određivano je 12 elementa u 59 uzoraka multifloralnog meda voćki, livadnog meda te meda od kestena, bagrema, lipe i kadulje. Ca, Fe, K, Mg, Na i Zn određivani su plamenom tehnikom, a As, Cd, Cu, Pd i Se grafitnom tehnikom te Hg na analizatoru žive. Najviše koncentracije K, Ca, Mg i Hg utvrđene su u kestenovom medu u kojem je bilo najmanje As i Cd. Najveće koncentracije Cu, Zn, Cd i Pb utvrđene su u lipovom medu. Najmanje Fe, K, Mg i Hg bilo je u bagremovom medu. U kaduljinom medu bilo je najmanje Ca i Na. Koncentracija Se svugdje je bila ispod detekcijskog limita. U multifloralnom medu voćki bilo je najviše Fe i As, a najmanje Pb, dok je u livadnom medu bilo najviše Na i najmanje Cu (Bilandžić *et al.*, 2014.).

Pčele i njihovo leglo izloženi su onečišćenju iz okoliša. Postoji dokazana povezanost između koncentracije metala u tlu i biljkama te njihovog sadržaja u pčelama i pčelinjim proizvodima koji utječe na zdravlje i mortalitet pčela. Spomenuta bioakumulacija i štetnost odnosi se na najčešće proučavane toksične elemente: Cd, Hg i Pb kojima su pčele izložene na područjima razvijanja industrije i ubrzanog povećanja cestovnog prometa, što potvrđuju i Madras-Majewska *et al.* (2014.) Oni također navode istraživanje Romanova vezano uz blizinu postrojenja za preradu bakra i onih za proizvodnju cementnog vapna koje zaključuje da što je

veće onečišćenje teškim metalima As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb i Zn, veća je i njihova akumulacija u radilicama.

Bargańska i suradnici potvrđuju pčele i njihove proizvode kao dobre indikatore onečišćenja okoliša toksičnim tvarima, kao što su teški metali, pesticidi i radioaktivni elementi. Pčele smatraju dobrim biomarkerima, odnosno izvrsnim bioindikatorima zbog njihove morfologije koja omogućava da onečišćenje određenog područja površine nekoliko kvadratnih kilometara oko košnice može biti praćeno uz njihovu pomoć. Tako pčele mogu poslužiti za praćenje stupnja onečišćenja živih sredina teškim metalima, pesticidima i radioaktivnim elementima pokrivajući velike površine i obilazeći mnoštvo korisnih biljaka hvatajući i nakupljajući onečišćivala. No, pri analizi tako složenih matriksa kao što su tijelo pčele, med, vosak, pelud i pčelinji kruh, propolis, potrebno je imati na umu moguće interferencije i utjecaj istih na rezultate analiza, kao i činjenicu da onečišćivala mogu osim iz okoliša u pčele i njihove proizvode dospjeti načinom pčelarenja (Bargańska *et al.*, 2016.).

Od teških metala u okolišu zasigurno je zanimljiva Hg koja dolazi iz prirodnih i antropogenih izvora bilo u anorganskom obliku, kao elementarna živa i živin kation, odnosno u organskom obliku, kao metilživa. Istraživanje provedeno u istočnoj Slovačkoj imalo je za cilj utvrditi ukupni sadržaj žive u tijelima pčela i njihovim proizvodima, medu i peludi. Uzorkovanje je obavljeno na pčelinjacima Sveučilišta veterinarske medicine i farmacije u Košicama te pčelinjaku u mjestu Rozhanovce. Uzorci za određivanje žive mineralizirani su primjenom zlatotopke i razlagani mikrovalnom digestijom te analizirani na AAS analizatoru. Koncentracija Hg utvrđena u uzorcima meda i peludi je niska i ne predstavlja opasnost za hranidbeni lanac i ljudsko zdravlje. Statistički značajna povezanost utvrđena je između lokacije i pčela te lokaliteta i peludi (Toth *et al.*, 2016.).

Na sedam vrsta meda određivane su koncentracije 24 elemenata upotrebom ICP-MS analizatora, a rezultati idu u prilog dokaza botaničkog porijekla vezanog uz značajne razlike u elementarnom sastavu meda. I u ovom istraživanju zaključak potvrđuje tezu da je med izvrstan bioindikator onečišćenja okoliša teškim metalima (Bilandžić *et al.*, 2017.).

Zbog svojstva bioakumulacije teških metala pčele su postale važne pri ekotoksikološkim procjenama stanja kontaminacije tla, vode i zraka pa su stoga i korištene za pružanje uvida u stanje onečišćenja grada Trsta na sjeveroistoku Italije koji je velika luka i industrijsko središte. Stanje je praćeno na dvije lokacije, u urbanom dijelu grada u gradskom vrtu te u industrijskom predgrađu. Određivani su elementi: As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V i Zn

kako bi se s obzirom na udaljenost od industrijskog središta utvrdila njihova kvalitativna i kvantitativna narav u uzorcima tkiva pčela. Kao izvore teških metala navodi se sustave grijanja, spalionice, promet, industrijske emisije, odlaganje otpada, sagorijevanje goriva i aditiva te ugljena, proizvodnja željeza i čelika. Isti u organizam mogu doći inhalacijom i ingestijom te izazvati infekcije dišnog sustava, rak pluća, bolesti srca, iritacije i oksidativni stres. Istraživanje je pokazalo povišene koncentracije Cr i Cu u tijelima pčela u urbanoj sredini što se može povezati s onečišćenjem iz prometa i sustava grijanja, dok je povišena koncentracija Cd utvrđena u uzorcima iz industrijskog područja (Giglio *et al.*, 2017.).

U Srbiji je provedeno istraživanje na uzorcima meda (23), peludi (13) i nektara (6) skupljenih 2015. i 2016. godine pri čemu su u njima analizirani toksični, odnosno teški metali, pesticidi i PAH-ovi. Uzorci su uzimani u centru Zemuna gdje se nalazi pokusni stacionarni pčelinjak Poljoprivrednog fakulteta Beogradskog sveučilišta. Od metala određivani su: Pb, Cd, As, Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Cr i Hg. Rezultati istraživanja pokazali su da je njihova koncentracija u uzorcima općenito unutar granica europske i srpske regulative, iako je povišena koncentracija Cr i Hg te PAH-ova u uzorcima peludi ukazivala na onečišćenje zraka. Ovime je pokazano da u navedenom slučaju gradska sredina ne predstavlja prijetnju onečišćenjem meda ukoliko se drži dobre pčelarske prakse. U njihovom se radu navodi podatak (koji potječe iz 2013. godine) da je gubitak pčela u Europi od 1985. godine iznosio 25 %, a samo u Ujedinjenom Kraljevstvu od 2010. godine on je bio 45 %. Gubitak pčela u SAD-u od 2006. godine iznosio je 30 do 40 % (Jovetić *et al.*, 2018.).

Teški se metali akumuliraju u vosku tijekom niza godina takozvanog recikliranja, odnosno višestruke prerade saća u satne osnove, bez mogućnosti razgradnje, te tako mogu utjecati na fiziologiju pčelinje zajednice. Stoga je i pčelinji vosak dobar pokazatelj onečišćenja prisutnog u pčelinjem okolišu ili je ono rezultat pčelarske prakse. U tu svrhu provedeno je istraživanje u kojem su analizirani esencijalni i toksični elementi: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V i Zn u uzorcima voska prilikom izrade satnih osnova. Postupak uključuje lijevanje na valjke koji su ohlađeni i imaju otisnutu Maraldijevu piramidu nakon dvostruke faze produljene sedimentacije i hlađenja. Došlo se do rezultata koji ukazuju da je razlika u koncentraciji većine analiziranih elemenata statistički značajna u različitim slojevima voska te onom posljednjem, tamnom, sedimentiranom otpadnom materijalu. Koncentracije analiziranih elemenata manje su od maksimalno dopuštenih europskim propisima, a izdvajanje sedimenta još u prvoj fazi prerade voska predstavlja učinkovit način njegova čišćenja od toksičnih elemenata (Kosanović, 2024.; Kosanović *et al.*, 2019.).

Na 18 uzoraka saća s tri pčelinjaka kontinentalne Hrvatske određivane su koncentracije metala: Cr, Cu, Ni, Pb, Ca, Fe, Mn, Rb, Sr i Zn. Pokazalo se da starost saća, kao i/ili geografsko porijeklo uz izloženost određenom onečišćenju okoliša, ima utjecaj na njihovu količinu. To je vidljivo na toksičnim elementima Cr, Cu, Ni i Pb kao i na esencijalnim elementima Fe, Mn, Sr i Zn, ali ne i na Rb. Pčelinji vosak u obliku saća izvrstan je bioindikator i pogodan za praćenje razine toksičnih metala u okolišu kako bi se utvrdio stupanj onečišćenja nekog područja. Navodi se štetan utjecaj Cd, Cu i Pb na čitavu pčelinju zajednicu u vidu usporenog razvoja legla sa smanjenom težinom u prepupalnom i pupalnom stadiju, ovisno o dozi smanjen stupanj preživljavanja te smanjena razina energije kod odraslih pčela. Al može imati negativan učinak na ponašanje pčela skupljačica u vidu smanjenja broja pčela koje se vraćaju s paše te ograničene sposobnosti da nađu pašu bogatu ugljikohidratima (Tlak Gajger *et al.*, 2019.). Elementi As, Cd, Pb i Hg određivani su u različitim slojevima voska tehnikom s grafitnom peći na atomskom apsorpcijskom spektrometru pri preradi u satne osnove tehnologijom produženog hlađenja i faze sedimentacije. Najniže koncentracije utvrđene su u dva gornja sloja iz kojih se izrađuju satne osnove, a najviše koncentracije ispitivanih elemenata bile su u donjem sloju koji predstavlja otpadni materijal. Time je ukazano na to da ova metoda može biti korištena u čišćenju voska od određene količine teških i toksičnih metala (Tlak Gajger *et al.*, 2016.).

Bioakumulacija teških metala u pčelinjim zajednicama talijanske pčele (*Apis mellifera ligustica*) istražena je na 35 lokaliteta područja Umbria u središnjoj Italiji. Temeljem toga razvijen je indeks kontaminacije pčele (*Honeybee Contamination Indeks* – HCI) koji je na 16 lokacija pokazao nisku onečišćenost metalima, na 18 lokacija srednju i na jednoj lokaciji visoku razinu onečišćenja. Uz to, utvrđena je i koncentracija metala u česticama u zraku na tri regionalne postaje. Obogaćivanje metalima poput Cd, Cu, Mn i Zn u pčelama očito ovisi o lokalnim uvjetima i vjerojatno su povezani s upotrebom pesticida i gnojiva te resuspenzijom onečišćenih tala i poljoprivrednih rezidua (Goretti *et al.*, 2020.).

Kako je onečišćenje zraka Pb, Ni i Cd povezano s koncentracijom tih istih teških metala na pčelama, potvrđuje istraživanje koje su u urbanom području Milana u Italiji proveli Costa *et al.* (2018.). Rezultati su pokazali kvantitativnu povezanost između koncentracije spomenutih metala u zraku u obliku atmosferskih čestica i njihove koncentracije na mrtvim pčelama prikupljenim iz košnice smještene u muzeju Triennale, u Milanu. Sličan zaključak daju i istraživanja varijabilnosti teških i toksičnih metala kroz vrijeme i prostor s ciljem procjene zdravstvenog stanja regije Molise u Italiji, koje su proveli Di Fiore *et al.* (2022.), temeljem

čega predlažu pčele kao dobre bioindikatore onečišćenja teškim metalima prisutnima u zraku, ističući njihovu praktičnost kroz manja novčana ulaganja nego što je to slučaj kod sofisticiranih uređaja.

U Turskoj, na različitim lokacijama u provinciji Konya, provedena su istraživanja teških metala Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn. Uzorci pčela, meda i peludi prikupljeni su s osam različitih lokacija, četiri u urbanim područjima u blizini centra grada i četiri u ruralnim dijelovima ove pokrajine, gdje je bilo smješteno 40 pčelinjih zajednica, pet na jednoj lokaciji. Napravljena je usporedba između dvije vrste multifloernih lokaliteta. Rezultati su pokazali da nema značajnih varijacija za Cd i Pb u uzorcima meda i za Cd u uzorcima peludi, ali je za ostale teške metale Cr, Cu, Fe, Mn, Ni i Zn utvrđena statistički značajna razlika. Urbana područja općenito su imala veće koncentracije spomenutih metala nego ruralna područja. Koncentracije Cd i Pb na svim lokacijama bile su u skladu s međunarodnim prehrambenim standardom (Bayir i Aygun, 2022.).

Što se tiče mikroorganizama u medu, u susjednoj Bosni i Hercegovini provedena je analiza 33 uzorka različitih vrsta meda radi utvrđivanja fizikalno-kemijskih i mikrobioloških svojstava. Uzorci su potjecali od registriranih pčelara s područja koje obuhvaća više od 60 % površine BiH, odnosno njezin kontinentalni, submediteranski i mediteranski dio. Istraživanje nije potvrdilo koleraciju fizikalno-kemijskih pokazatelja i mikrobioloških svojstava u onim uzorcima koji nisu zadovoljili kriterije kvalitete (Landeka *et al.*, 2022.).

Indikativno je i recentno istraživanje koncentracije teških metala Cd, Cr, Cu, Ni i Pb u medu iz Litve. Uzorci meda uzimani su s 12 potencijalno onečišćenih lokacija u blizini industrijskih postrojenja, odlagališta otpada, željeznice i autoputa. Med je spaljivan do pepela koji je razlagan zlatotopkom u sustavu za mikrovalnu digestiju uzoraka. Koncentracija pojedinih metala određivana je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom plamenom tehnikom s acetilenom i tehnikom grafitne peći (Pintarić *et al.*, 2021.). Dobivene su niske vrijednosti koncentracije metala u ispitivanim uzorcima meda i zaključeno je da ona ne predstavlja prijetnju zdravlju ljudi. Iako je istaknuto da je teško uspoređivati dobivene rezultate s onima iz drugih zemalja jer se oni razlikuju uslijed sastava tla, botaničkog podrijetla, vremenskih prilika za vrijeme cvatnje i stupnja antropogenog onečišćenja. Ovo istraživanje ide u prilog medu kao dobrom biološkom pokazatelju razine određenih štetnih tvari u okolišu kao što su primjerice teški metali. Pokazana je jaka negativna korelacija između koncentracije teških metala i udaljenosti od izvora onečišćenja (Šerevičiene *et al.*, 2022.).

S obzirom da je broj pčela u Europi i Sjevernoj Americi svojedobno zabilježio zamjetan pad (Tirado *et al.*, 2013.), u svrhu uvida u stanje provedeno je istraživanje stanja u Istočnoj Africi, odnosno Keniji. Tamo je pčela od ključne važnosti kao oprašivač i izvor prihoda malim farmerima i seoskim domaćinstvima. Stoga je 2010. na 24 lokacije istražen broj i veličina zajednica medonosne pčele, kao i stanje invadiranosti nametnicima, odnosno infekcije virusima, te prisutnost pesticida i stupanj higijene. Vezano uz *Varrou*, prisutnost je bila dokazana diljem zemlje, osim na njenom sjeveru, no ona čini se nije imala utjecaja na veličinu zajednica. *N. apis* je nađena na četiri lokacije, od sedam najčešćih virusa u Europi i Sjevernoj Americi utvrđena su tri, a pesticida je nađen mali broj u niskim koncentracijama. Zaključuje se da kemijska kontrola protiv varooze i nozemoze nije bila potrebna pošto su očito, uz viruse, nedavno introducirani i ne utječu na zdravlje populacije pčelinjih zajednica u Keniji koje pokazuju određenu otpornost ili toleranciju naspram njih. Ističu veliku važnost kukaca oprašivača u $\frac{3}{4}$ svjetske proizvodnje hrane te sve veću ovisnost o oprašivačima u razvijenim zemljama, kao i u onima u razvoju (Muli *et al.*, 2014.).

U zadnje vrijeme intenziviraju se istraživanja na pčelama, pogotovo utjecaj pesticida jer oni nažalost nerijetko izazivaju trenutni pomor pčela, ali teški metali ne smiju se ignorirati. Određena istraživanja pokazala su da teški metali ne uzrokuju smrtnost pčela već se oni u njihovim tijelima akumuliraju. Zapaža se da je njihova koncentracija veća u tijelu pčela nego li u medu, što može značiti da pčele na neki način pročišćavaju krajnji proizvod u svom organizmu (Madras-Majewska *et al.*, 2014.; Sadeghi *et al.*, 2012.). Kao mjesto pročišćavanja navodi se medni mjehur, što uz procese u njemu, kao i nesavršenosti sustava za izlučivanje u kukaca, uvjetuje akumulaciju onečišćivala u organizmu pčele, posebice radilica (Grzegorz *et al.*, 2021.; Roman, 2002.; Jabłoński *et al.*, 1995). Nadalje, nameće se zaključak da je određivanje prisutnosti teških i toksičnih metala u medu vrlo važno, ne samo iz aspekta monitoringa stanja u okolišu, već i zbog odražavanja na zdravlje ljudi (Briffa *et al.*, 2020.; Pohl, 2009.).

EKSPERIMENTALNI DIO

7. MATERIJALI I METODE U ISTRAŽIVANJU

7.1. Terenski dio istraživanja

Istraživanje je provedeno u razdoblju od travnja do srpnja 2023. godine u različitim dijelovima Hrvatske, na pčelinjacima iz registra Hrvatskog pčelarskog saveza, ovisno o pretpostavljenom antropogenom opterećenju područja. Uzorkovanje je obavljeno u doba cvatnje dominantne pčelinje paše na 20 planiranih lokacija u Republici Hrvatskoj (Slika 20):

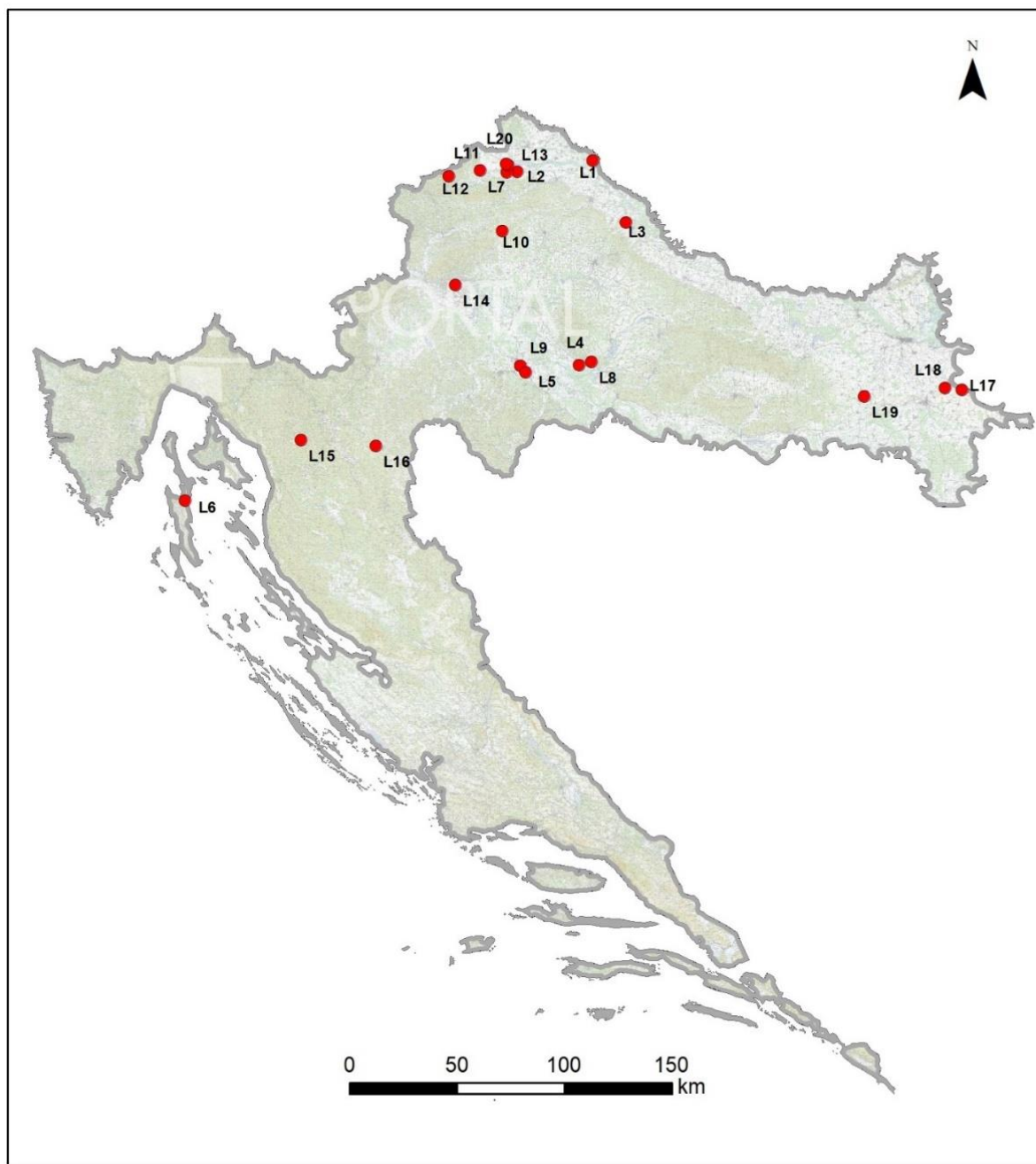
Lokacije usko vezane uz područja pod utjecajem teške industrije – blizina rafinerije u Sisku, blizina Petrokemije u Kutini.

Lokacije vezane uz poljoprivredna područja – Donja Dubrava, Đurđevac, Đakovo, Vukovar.

Lokacije uz prometna i urbana područja – Zagreb, Bisag, Varaždin, Gornji Kučan, Jalkovec.

Lokacije na područjima bez očitog antropogenog onečišćenja – Cres, Drežničko polje, Slunj, Korenjak, Trakošćan.

Na navedenim lokacijama uzorkovano je tlo na kojemu raste medonosna biljka, voda koja je možebitno povezana s medonosnom pašom i dostupna je pčelama za napajanje, određena medonosna biljka u cvatu, uzorci odraslih pčela te na posljetku med kao završni pčelinji proizvod s određenog područja što je prikazano u Tablici 1.



Slika 20. Prikaz lokacija na području RH na kojima je obavljeno uzorkovanje vode, tla, medonosnih biljaka, pčela i meda

Tablica 1. Popis lokacija, datum uzorkovanja, pčelinja paša i uzorkovani materijal

OZNAKA LOKACIJE	LOKACIJA	DATUM UZORKOVANJA	PČELINJA PAŠA	UZORKOVANI MATERIJAL
L1	Donja Dubrava	26.4.2023.	uljana repica	voda, tlo, biljka, pčele, med
L2	Gornji Kučan	5.5.2023.	uljana repica	voda, tlo, biljka, pčele, med
L3	Leščinci - Đurđevac	9.5.2023.	uljana repica	voda, tlo, biljka, pčele, med
L4	Kutina	9.5.2023.	uljana repica	voda, tlo, biljka, pčele, med
L5	Preloščica – Sisak	9.5.2023.	uljana repica	voda, tlo, biljka, pčele, med
L6	Orlec - Cres	16.5.2023.	bagrem + kadulja	voda, tlo, biljka, pčele, med
L7	Jalkovec - Varaždin	23.5.2023.	bagrem	voda, tlo, biljka, pčele, med
L8	Kutina	29.5.2023.	bagrem	voda, tlo, biljka, pčele, med
L9	Sisak	29.5.2023.	bagrem	voda, tlo, biljka, pčele, med
L10	Bisag	29.5.2023.	bagrem	voda, tlo, biljka, pčele, med
L11	Korenjak	2.6.2023.	bagrem	voda, tlo, biljka, pčele, med
L12	Trakošćan	3.6.2023.	bagrem	voda, tlo, biljka, pčele, med
L13	Varaždin	14.6.2023.	lipa	voda, tlo, biljka, pčele, med
L14	Zagreb	22.6.2023.	lipa	voda, tlo, biljka, pčele, med
L15	Drežnica	29.6.2023.	trušljika	voda, tlo, biljka, pčele, med
L16	Zečev Varoš – Slunj	29.6.2023.	kesten	voda, tlo, biljka, pčele, med
L17	Vukovar	29.6.2023.	lipa	tlo, biljka, pčele, med
L18	Trstenik - Vukovar	15.7.2023.	suncokret	voda, tlo, biljka, pčele, med
L19	Viškovci - Đakovo	17.7.2023.	suncokret	voda, tlo, biljka, pčele, med
L20	Varaždin	21.7.2023.	suncokret	voda, tlo, biljka, pčele, med

- 1) Donja Dubrava – uzorkovanje: 26.4.2023., 11:30 sati, paša: uljana repica, vrijeme: pretežno sunčano uz mjestimičnu naoblaku i vjetrovito, temperatura oko 15 °C, vlaga 57 %



Slika 21. Polja uljane repice pri Donjoj Dubravi, 26.4.2023. (autorska fotografija)



Slika 22. Seleći pčelinjak na paši uljane repice kod Donje Dubrave, 26.4.2023. (autorska fotografija)

- 2) Gornji Kučan (Varaždin) – uzorkovanje: 5.5.2023., 11:30 sati, paša: uljana repica, vrijeme: sunčano, temperatura oko 20 °C, vlaga 43 %



Slika 23. Stacionarni pčelinjak u Kučanu Gornjem kraj Varaždina, 5.5.2023. (autorska fotografija)

- 3) Leščinci (Đurđevac) – uzorkovanje: 9.5.2023., 11:30 sati, paša: uljana repica, vrijeme: djelomice sunčano s oblačnim razdobljima, temperatura 17° C, vlaga 56 %



Slika 24. Polja uljane repice i seleći pčelinjak kod mjesta Leščinci, Đurđevac, 9.5.2023. (autorska fotografija)

- 4) Kutina – uzorkovanje: 9.5.2023., 15:00 sati, paša: uljana repica, vrijeme: djelomice sunčano s oblačnim razdobljima, jako vlažno, temperatura oko 16 °C, vlaga 64 %



Slika 25. Stacionarni pčelinjak, paša uljane repice, Kutina, 9.5.2023. (autorska fotografija)

- 5) Preloščica (Sisak) – uzorkovanje: 9.5.2023., 16:45 sati, paša: uljana repica, vrijeme: pretežno sunčano, suho, temperatura oko 17 °C, vlaga 59 %



Slika 26. Polja uljane repice u mjestu Preloščica, Sisak, 9.5.2023. (autorska fotografija)



Slika 27. Stacionarni pčelinjak uz polja uljane repice, Preloščica, Sisak, 9.5.2023. (autorska fotografija)

- 6) Orlec (Cres) – uzorkovanje: 16.5.2023., 15:30 sati, paša: bagrem i kadulja, vrijeme: pretežno oblačno i kišovito s kratkotrajnim sunčanim razdobljima, temperatura oko 17 °C, vlaga 74 %



Slika 28. Stacionarni pčelinjak uz mjesto Orlec, otok Cres, 16.5.2023. (autorska fotografija)

- 7) Jalkovec (Varaždin) – uzorkovanje: 23.5.2023., 12:30 sati, paša: bagrem, vrijeme: sunčano i mirno, temperatura oko 26 °C, vlaga 50 %



Slika 29. Stacionarni pčelinjak u Jalkovcu kraj Varaždina, 23.5.2023. (autorska fotografija)

- 8) Husein (Kutina) – uzorkovanje: 29.5.2023., 10:30 sati, paša: bagrem, vrijeme: djelomice sunčano, prethodio pljusak, dosta vlage u zraku, temperatura oko 23 °C, vlaga 69 %



Slika 30. Stacionarni pčelinjak u mjestu Husein uz Kutinu, 29.5.2023. (autorska fotografija)

- 9) Sisak – uzorkovanje: 29.5.2023., 12:00 sati, paša: bagrem, vrijeme: djelomice sunčano, naknadni pljuskovi, temperatura oko 23 °C, vlaga 59 %



Slika 31. Stacionarni pčelinjak u Sisku uz nasip, 29.5.2023. (autorska fotografija)

- 10) Bisag – uzorkovanje: 29.5.2023., 15:30 sati, paša: bagrem, vrijeme: oblačno, naknadno kiša, temperatura oko 22 °C, vlaga 77 %



Slika 32. Stacionarni pčelinjak u Bisagu, 29.5.2023. (autorska fotografija)

11) Korenjak (Maruševec) – uzorkovanje: 2.6.2023., 16:30 sati, paša: bagrem, vrijeme: pretežno sunčano uz lokalni pljusak, temperatura oko 27 °C, vlaga 36 %



Slika 33. Stacionarni pčelinjak u Korenjaku, 2.6.2023. (autorska fotografija)

12) Trakošćan – uzorkovanje: 3.6.2023., 10:30 sati, paša: bagrem, vrijeme: djelomice sunčano, temperatura oko 21 °C, vlaga 56 %



Slika 34. Stacionarni pčelinjak u Bednjici kod Trakošćana, 3.6.2023. (autorska fotografija)

13) Varaždin – uzorkovanje: 14. i 15.6.2023., 11:00 sati, paša: lipa, vrijeme: pretežno sunčano uz slabi povjetarac, temperatura oko 22 °C, vlaga 55 %



Slika 35. Drvoredi lipe uz parkirnu površinu, Varaždin, 26.6.2023. (autorska fotografija)



Slika 36. Stacionarni pčelinjak u Varaždinu, 15.6.2023. (autorska fotografija)

14) Zagreb, Veterinarski fakultet – uzorkovanje: 22.6.2023., 12:30 sati, paša: lipa, vrijeme: sunčano i toplo, temperatura oko 32 °C, vlaga 50 %



Slika 37. Stacionarni pčelinjak uz Veterinarski fakultet u Zagrebu, 10.7.2023. (autorska fotografija)

15) Drežničko polje (Drežnica) – uzorkovanje: 29.6.2023., 12:30 sati, paša: krkavina, vrijeme: sunčano i toplo uz blagi povjetarac, temperatura oko 25 °C, vlaga 41 %



Slika 38. Stacionarni pčelinjak u Drežničkom polju, 29.6.2023. (autorska fotografija)

16) Zečev Varoš (Slunj) – uzorkovanje: 29.6.2023., 15:30 sati, paša: kesten, vrijeme: sunčano i toplo, temperatura oko 25 °C, vlaga 50 %



Slika 39. Stacionarni pčelinjak kraj Slunja, Zečev Varoš, 29.6.2023. (autorska fotografija)

17) Principovac Ilok (Vukovar) – uzorkovanje: 29.6.2023., 15:00 sati, paša: lipa, vrijeme: sunčano i toplo, temperatura oko 28 °C, vlaga 43 %



Slika 40. Seleći pčelinjak u Principovcu Ilok, 4.7.2023. (autorska fotografija)

18) Vukovar – uzorkovanje: 15.7.2023., 16:00 sati, paša: suncokret, vrijeme: sunčano i vruće, temperatura oko 34 °C, vlaga 47 %



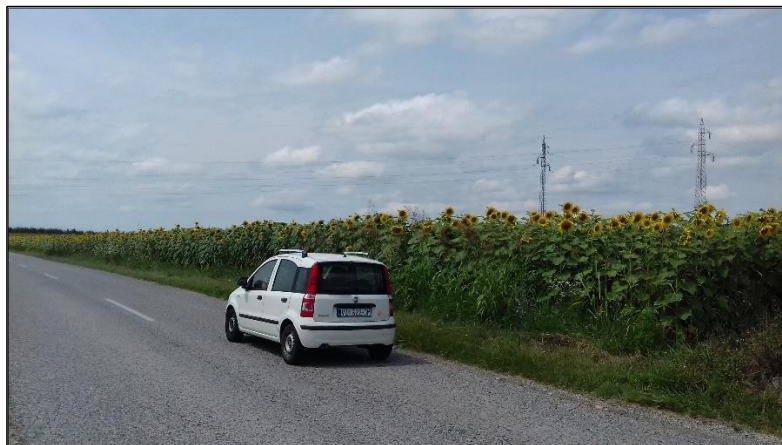
Slika 41. Stacionarni pčelinjak u Trsteniku kod Vukovara, 15.7.2023. (autorska fotografija)

19) Viškovci (Đakovo) – uzorkovanje: 17.7.2023., 17:15 sati, paša: suncokret, vrijeme: sunčno i vrlo vruće, temperatura oko 37 °C, vlaga 57 %



Slika 42. Seleći pčelinjak u Viškovecima kod Đakova, 17.7.2023. (autorska fotografija)

20) Varaždin – uzorkovanje: 21.7.2023., 14:00 sati, paša: suncokret, vrijeme: sunčano i toplo, temperatura oko 27 °C, vlaga 64 %



Slika 43. Polje suncokreta neposredno uz Varaždin, 21.7.2023. (autorska fotografija)



Slika 44. Stacionarni pčelinjak u Varaždinu, 27.7.2023. (autorska fotografija)

7.2. Uzorkovanje

Tlo je uzorkovano s površinskog sloja do dubine 30 cm. Uzorci su uzimani s mjesta gdje raste određena medonosna biljka koja u tom razdoblju cvate i predstavlja pčelinju pašu (Slika 45). Uzorci tla su stavljani u plastične vrećice od 2 kg i označavani nazivom, lokacijom i vremenom uzorkovanja. Po dolasku u laboratorij stavljani su u isto tako označene plastične plitice na sušenje (Slika 53).



Slika 45. Uzorkovanje površinskog sloja tla u blizini mjesta Donja Dubrava, 26.4.2023.
(autorska fotografija)

Voda je uzorkovana ispod površine, u plastične boce od 1 L, na mjestu površinskih tokova ili akumulacija koje su dostupne medonosnim biljkama i pčelama (Slika 46). Uzorci u bocama označavani su nazivom, lokacijom i vremenom uzorkovanja. Po dolasku u laboratorij voda je filtrirana, zakiseljena i stavljena u hladnjak (Slika 54).



Slika 46. Uzorkovanje površinskog toka vode u blizini mjesta Donja Dubrava, 26.4.2023.
(autorska fotografija)

Medonosne biljke uzorkovane su u vrijeme uzimanja uzoraka tla i vode na mjestu gdje predstavljaju obilniju pčelinju pašu. Uzorci biljaka prenošeni su u papirnatim vrećicama označenima nazivom, lokacijom i vremenom uzorkovanja. Po dolasku u laboratorij cvjetovi su stavljeni na sušenje na isto tako označene papirnate podloge (Slike 47 - 52).

Pčele su uzorkovane u košnicama postavljenima na određenu pčelinju pašu za vrijeme unosa nektara i peludi. Uzorci pčela uzimani su u sterilne plastične čašice od 150 mL. One su označene nazivom, lokacijom i vremenom uzorkovanja (Slika 59). Stavljane su u prijenosni hladnjak, a po dolasku u laboratorij u zamrzivač. Bargańska *et al.* (2016.) navode kako je potrebno da mrtve pčele, njihove ličinke ili pčelinji kruh budu što prije dopremljene u laboratorij s obzirom da su podložne raspadanju gdje moraju biti zamrznute.

Med je uzorkovan nakon prestanka pčelinje paše i po njegovu dozrijevanju u saću. Uzorkovan je u staklene bočice, oko 100 do 300 g. S obzirom da su pčele prilikom uzorkovanja bile stacionirane ili preseljene na dominantnu pašu, smatra se da je tada unos nektara bio upravo s određene medonosne biljke te je uzorkovani med također porijeklom s iste biljne vrste. Uzorci su pohranjeni pri sobnoj temperaturi na tamnome mjestu (Slika 60).

7.3. Laboratorijska ispitivanja

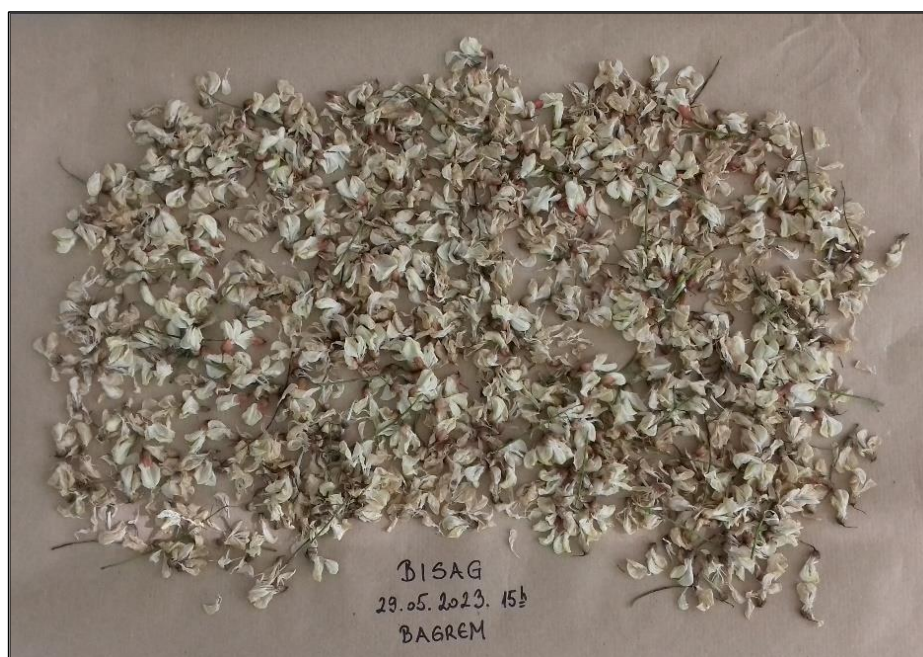
Prikupljeni uzorci tla, vode, medonosnih biljaka, pčela i meda donijeti su u Laboratorij za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta u Varaždinu odnosno u Nastavni zavod za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar u Zagrebu.

7.3.1. Sušenje uzoraka u laboratoriju

Uzorci ubranih cvjetova medonosnih biljnih vrsta prirodno su sušeni u Laboratoriju za geokemiju okoliša na zraku i pri sobnoj temperaturi.



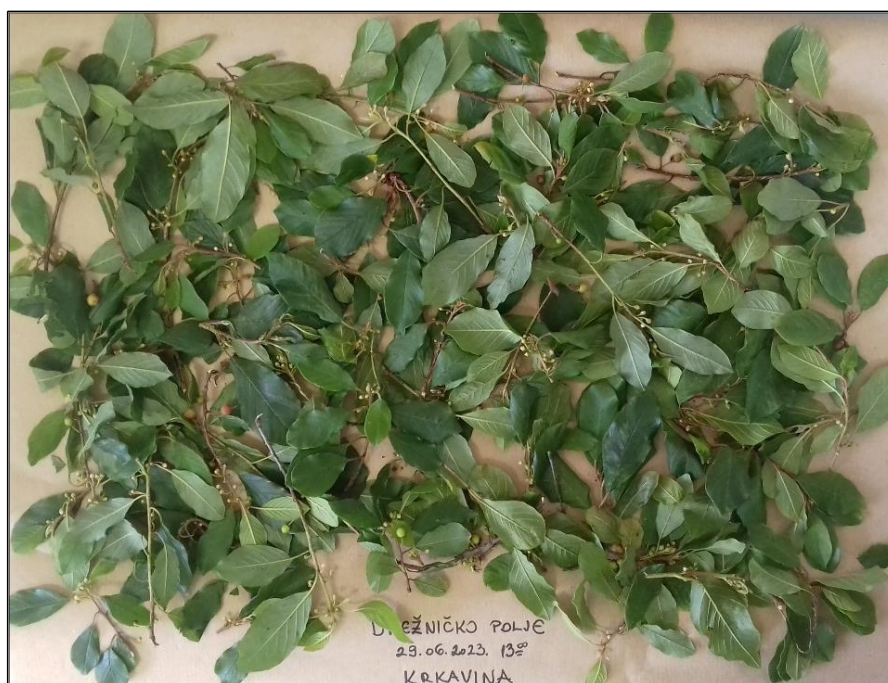
Slika 47. Sušenje cvijeta uljane repice, svibanj 2023. (autorska fotografija)



Slika 48. Sušenje cvijeta bagrema, svibanj 2023. (autorska fotografija)



Slika 49. Sušenje cvijeta lipe, lipanj 2023. (autorska fotografija)



Slika 50. Sušenje cvijeta trušljike, lipanj 2023. (autorska fotografija)



Slika 51. Sušenje cvijeta kestena, lipanj 2023. (autorska fotografija)



Slika 52. Sušenje cvijeta suncokreta, srpanj 2023. (autorska fotografija)

7.3.2. Analize uzoraka vode i tla

U Laboratoriju za geokemiju okoliša uzorci tla sušeni su na zraku, pri sobnoj temperaturi, u raspoznatljivo označenim plastičnim posudama (slika 53). Nakon što su osušeni, ručno su usitnjeni u ahatnom tarioniku. Zatim su prosijani kroz sito od nehrđajućeg čelika s veličinom okaca od 2 mm i spremljeni u plastičnu vrećicu koja je također označena. Tako pripremljeni uzorci razlagani su otopinom zlatotopke. Zlatotopka je pripremljena miješanjem klorovodične i dušične kiseline u omjeru 3:1. Korištena je klorovodična kiselina 37 %, ultrapure čistoće, proizvođača Merck. Dušična kiselina je 67 – 69 % i ultračista, proizvođača Honeywell Fluka. Digestija uzoraka vršena je u mikrovalnoj pećnici Speedwave proizvođača Berghof iz Njemačke.

Uzorci vode u Laboratoriju za geokemiju okoliša profiltrirani su kroz ReliaDisc sterilne membranske filtre veličine pora 0,45 µm proizvođača Ahlstrom u plastične bočice od 250 mL. Zatim su zakiseljeni dodatkom 1 mL ultračiste dušične kiseline 67 – 69 % proizvođača Honeywell Fluka (Slika 54).



Slika 53. Oznaceni i osušeni uzorci tla



Slika 54. Oznaceni, profiltrirani i zakiseljeni uzorci vode (autorske fotografije, 2023.)

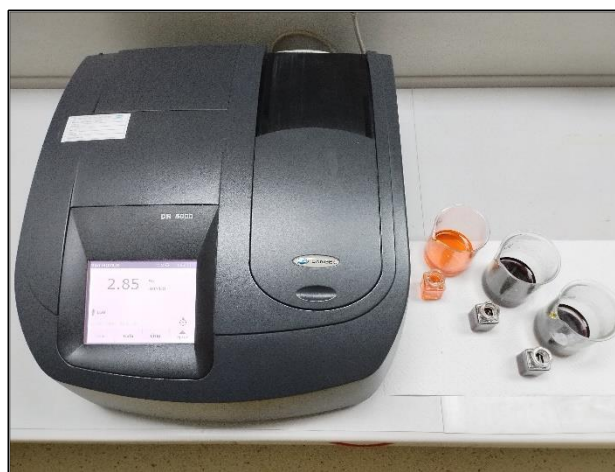
Uzorcima vode i tla izmjerena je pH vrijednost multimetrom Sension156 proizvođača HACH (Slika 55). Uzorcima tla pH vrijednost izmjerena je u 1 M otopini kalijeva klorida. U staklene čaše od 100 mL na elektronskoj vagi KERN EV600-2M odvađeno je 10 g prethodno usitnjenog zrakosuhog uzorka tla na koji je dodano 25 mL 1M otopine KCl-a. Na rotacijskoj mješalici IKA KS 130 basic uzorci su miješani pri nižem broju okretaja 15 do 20 minuta. Nakon toga pH vrijednost je mjerena u eluatu tla multimetrom Sension156. Uređaj je

prethodno kalibriran pH standardina od 4,005 i 7,000 pH jedinica proizvođača HACH LANGE GMBH s IUPAC i CRM sljedivosti.

Udio humusa u tlima određivan je dikromatnom metodom koja predstavlja takozvano mokro spaljivanje organske tvari iz tla kalijevim dikromatom. U staklene čaše od 250 mL na elektronskoj vagi KERN EV600-2M odvagnut je 1 g prethodno usitnjenog zrakosuhog uzorka tla koji je menzurom prelijan s odmjerenih 30 mL 0,33 M otopine kalijeva dikromata. Na to je pipetom dodano 20 mL koncentrirane sumporne kiseline 95 %. Na isti način, samo bez odvagnutog uzorka, pripravljena je i slijepa proba. Čaše sa slijepom probom i uzorcima stavljene su na zagrijavanje u termostat StabiliTherm proizvođača Thermo electron corporation na 98 do 100 °C / 90 min. Po isteku reakcijskog vremena, u slijepu probu i uzorke menzurom se dodalo 80 mL destilirane vode i ostavilo ih se stajati na sobnoj temperaturi kroz 24 sata. Zatim se spektrofotometrijski, pri valnoj duljini od 585 nm, mjerila koncentracija humusa izražena u %. Korišten je spektrofotometar HACH DR 5000 proizvođača HACH LANGE GmbH (Slika 56).



Slika 55. Mjerenje pH vrijednosti tla

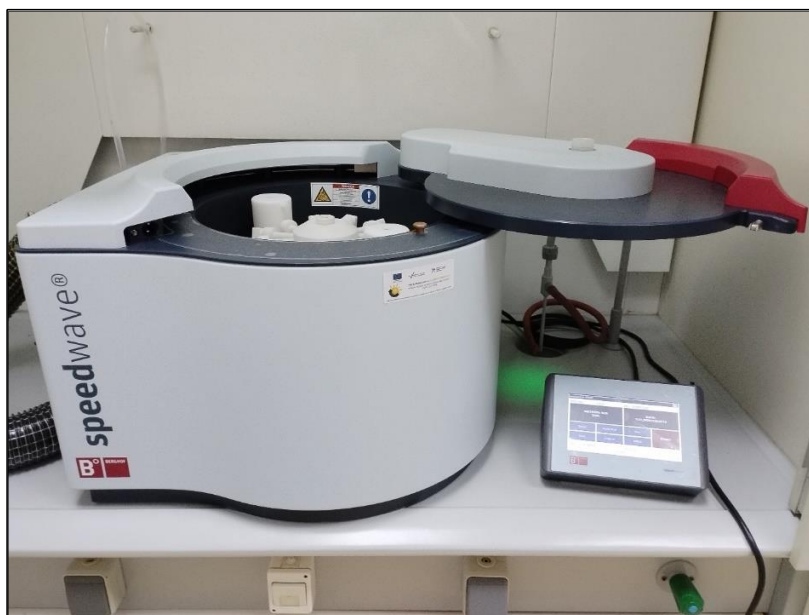


Slika 56. Mjerenje koncentracije humusa u tlu (autorske fotografije, 2023.)

Na uzorcima određivani su teški i toksični metali i metaloidi: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Ni, Pb, Se i Zn. Navedeni elementi određivani su analizom na Atomskom apsorpcijskom spektrometru PerkinElmer AAnalyst 800, SAD. Korištena je plamena tehnika (FAAS), tehnika s grafitnom peći (GFAAS) i hidridna tehnika za određivanje žive (FIAS). Uređaj je za

svaki metal prethodno kalibriran sa certificiranim referentnim standardima, a rezultat je dobiven kao srednja vrijednost triju mjerenja koncentracija određenog elementa.

Tome je prethodila priprema uzoraka tla razgradnjom u sustavu za mikrovalnu digestiju Speedwave Xpert proizvođača Berghof iz Njemačke (Slika 57). U teflonske posude odvagano je 3 g ranije usitnjenog zrakosuhog uzorka tla. Uzorak je prelijan s 7,5 mL ultračiste dušične kiseline 67 – 69 % proizvođača Honeywell Fluka i 22,5 mL ultračiste klorovodične kiseline 30 % proizvođača Merck. Posude s uzorcima podvrgnute su mikrovalnoj digestiji prema metodi za tla na temperaturi od 180 °C i tlaku do 40 bara kroz 30 minuta. Nakon reakcijskog vremena metode slijedilo je hlađenje i vađenje teflonskih posuda s uzorcima.



Slika 57. Sustav za mikrovalnu digestiju uzoraka Speedwave Xpert Berghof (autorska fotografija, 2024.)

Uzorci tla nakon digestije sa zlatotopkom filtrirani su kroz filter papir plava vrpca, proizvođača Munktell u staklene odmjerne tikvice od 50 odnosno 100 mL. Po završetku filtracije sadržaj tikvica je nadopunjen do oznake deioniziranom (ultračistom) vodom provodljivosti 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (tip 1) proizvedene Millipore Direct-Q3 UV sustavom za proizvodnju ultračiste vode.

Tako pripremljeni kiseli eluati uzoraka tla prema potrebi razrjeđivani su deioniziranom vodom. Mjerenja koncentracija ispitivanih kemijskih elemenata u kiselom eluatu tla vršena su na Atomic Absorption Spectrometer AAnalyst 800 proizvođača Perkin Elmer iz SAD-a (Slika 58). Korištene su tehnike: FAAS – plamena tehnika kojom su mjerene koncentracije elemenata u ppm odnosno u mg/L, GFAAS – grafitna tehnika to jest tehnika s grafitnom peći kojom su mjerene koncentracije u ppb odnosno $\mu\text{g/L}$. Za određivanje koncentracije Hg korištena je FIAS tehnika s natrijevim bor hidridom pri čemu je dobivena koncentracija u ppb odnosno $\mu\text{g/L}$. Za svaki pojedini element uređaj je prethodno kalibriran sa certificiranim referentnim standardima. Dobiveni rezultati predstavljaju srednju vrijednost triju mjerenja koncentracija određenog metala.



Slika 58. Određivanje elemenata u uzorcima vode i tla na atomskom apsorpcijskom spektrometru PerkinElmer AAnalyst 800, plamena tehnika – FAAS (autorska fotografija, 2023.)

7.3.3. Analize uzoraka medonosnih biljaka, pčela i meda

Analiza ispitivanih elemenata na uzorcima biljnog materijala (Slike 47 – 52), pčela i meda (Slike 59 i 60) provedene su induktivno spregnutom plazmom sa spektrometrom masa kao detektorom (ICP-MS 7900), proizvođača Agilent, SAD (Slika 61) uz prethodnu pripremu uzoraka mikrovalnom digestijom u mikrovalnoj pećnici.

Uzorci su pripremani na način da je 0,1 g uzorka odvađnuto u teflonsku kivetu mikrovalnog uređaja, dispenzorom je dodano 2,5 mL koncentrirane dušične kiseline i 0,5 mL vodikovog peroksida. Kiveta je zatvorena i stavljena u bubanj za mikrovalnu digestiju. Nakon razgradnje i hlađenja, kiveta je otvorena, a bistra otopina je preko staklenog lijevka uz ispiranje deioniziranom vodom kvantitativno prenesena u staklenu odmjernu tikvicu od 10 mL. Tikvica je zatim deioniziranom vodom nadopunjena do oznake.

ICP-MS uređaj radi na način da se otopina uzorka pomoću peristaltičke pumpe uvodi u raspršivač. Tamo se raspršuje u struji plina argona koji služi kao plin nosioc (*carier gas*). Formira se aerosol koji prolazi kroz *spray chamber* u kojem se kolizijom uklanjaju veće kapljice uzorka. Aerosol dalje ulazi izravno u cijev horizontalno postavljenog ICP *torcha*. U središtu plazme kinetička temperatura varira od 4500 do 6500 K, ovisno o protoku plina nosioca i jačini struje kojom se plazma opskrbljuje. Aerosol uzorka je trenutno desolvatiziran i ioniziran. Plazma je izvor pojedinačnih pozitivno nabijenih iona, koji omogućuju većini elemenata ionizaciju s efikasnošću većom od 90 %. Kvadropol (analizator masa) sastoji se od četiri metalna štapića koji služe kao filter masa. Dozvoljavaju ulaz u središte kvadropola isključivo ionima specifičnog omjera mase i naboja m/z . Nakon prolaza kroz kvadropol, signali iona mjere se pomoću detektora.

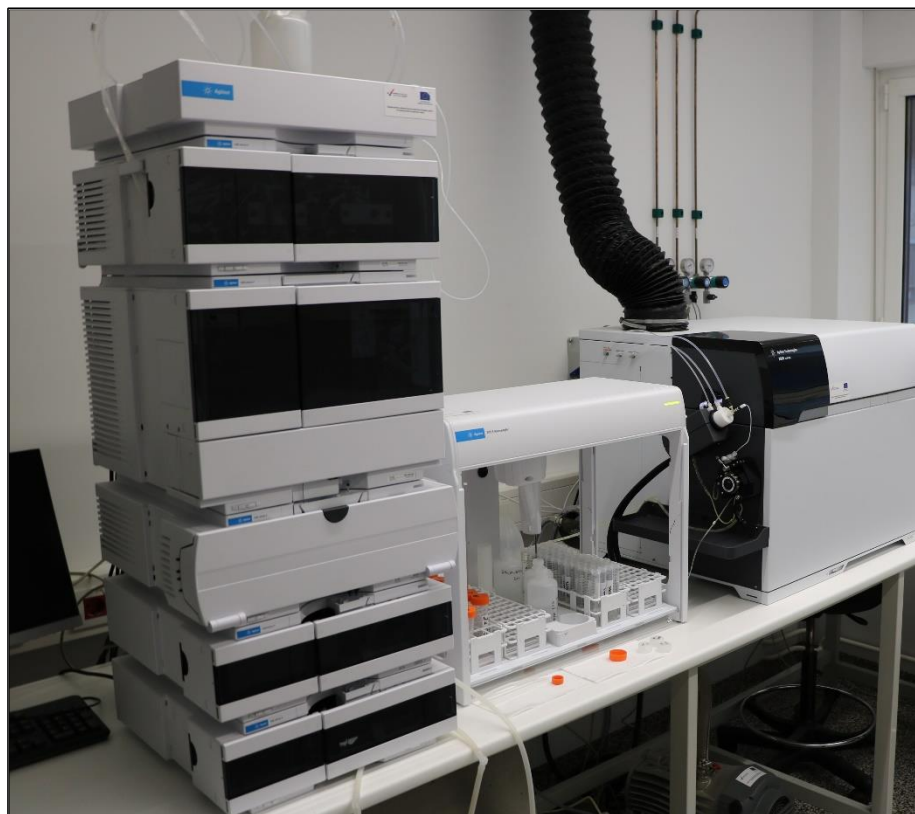
Za rad uređaja koristi se plin argon čistoće 99,9995 % i helij čistoće 6.0. Kemikalije koje se koriste u ovoj analizi su: deionizirana odnosno ultra čista voda, dušična kiselina min. 65 % proizvođača Scharlau, vodikov peroksid 30% proizvođača Alkaloid i certificirani referentni materijali za pojedine kemijske elemente.



Slika 59. Uzorci smrznutih pčela



Slika 60. Uzorci meda (autorske fotografije, 2023.)



Slika 61. Određivanje elemenata u uzorcima medonosnih biljaka, pčela i meda induktivno spregnutom plazmom sa spektrometrom masa kao detektorom ICP-MS 7900 (autorska fotografija, 2023.)

7.4. Obrada dobivenih rezultata

Rezultati provedenih laboratorijskih analiza uzorkovanog materijala obrađeni su na više načina. Najprije je izvršeno grupiranje s obzirom na matriks i lokaciju uzorovanja. Zatim su primijenjene osnovne statističke analize poput klsterske i korelacijske analize. Slijedi izračun bioakumulacijskih faktora i indeksa kvalitete. Na kraju je izveden izračun numeričkih pokazatelja antropogenog opterećenja.

7.4.1. Klsterska analiza

Klsterska analiza, kao istraživački alat za analizu podataka, je multivarijantna statistička metoda koja se koristi za identifikaciju skupina ili klastera sličnih mjesta na temelju sličnosti unutar klase i razlika između različitih razreda, a dobiveni rezultat je predstavljen u dvodimenzionalnom dendrogramu. Može se koristiti za grupiranje uzoraka i pregled skupova podataka s mnogo opažanja i varijabli te njihovo strukturiranje i grupiranje. Svrha joj je sažeti

informacije sadržane u većim skupovima podataka radi njihovog boljeg razumijevanja i tumačenja. Hijerarhijske klaster analize sve su više zastupljene u okolišnim studijama, primjerice onima određivanja i praćenja teških metala (Mishra *et al.*, 2018.; Rakesh Sharma i Raju, 2013.; Templ *et al.*, 2008.). Rezultati ovog istraživanja prikazani su klusterskom analizom pomoću programa DATAtab, 2024.

7.4.2. Korelacijska analiza

Korelacijska analiza je statistička tehnika koja se koristi za određivanje jačine povezanosti dviju varijabli. Služi za otkrivanje obrazaca i trendova u podacima i za predviđanje budućih pojava. Najčešće se koristi Pearsonov koeficijent korelacije koji numerički izražava linearni odnos između dva pokazatelja. Općenito govoreći, korelacija može biti pozitivna, pri čemu povećanje jednog pokazatelja uvjetuje povećanje drugoga, ili negativna, gdje povećanje jednog pokazatelja uzrokuje smanjenje drugoga, a kao jedna od mogućnosti izračuna numeričke mjere korelacije podatka koristi se koeficijent korelacije „r“. Prema Papić (2008.) korelacija može biti:

$$|r| = 1 \Rightarrow \text{potpuna korelacija}$$

$$0,8 \leq |r| < 1 \Rightarrow \text{jaka korelacija}$$

$$0,5 \leq |r| < 0,8 \Rightarrow \text{srednje jaka korelacija}$$

$$0,2 \leq |r| < 0,5 \Rightarrow \text{slaba korelacija}$$

$$0 < |r| < 0,2 \Rightarrow \text{neznatna korelacija}$$

$$|r| = 0 \Rightarrow \text{potpuna odsutnost korelacije}$$

Rezultati ovog istraživanja predočeni su korelacijski uz pomoć excel programa.

7.4.3. Izračun bioakumulacijskih faktora, indeksa kvalitete i antropogenog utjecaja

Određeni živi organizmi imaju veću sposobnost akumulacije pojedinih onečišćivala u svojim tkivima od drugih, što se odnosi i na teške te toksične metale i metaloide. Faktori kojima se bioakumulacija može izraziti jesu oni koji predstavljaju omjer koncentracije ispitivanog metala u, primjerice, biljci i njegove koncentracije u tlu (Kisić, 2012.). Osnovna ideja, odnosno svrha izračuna bioakumulacijskih faktora je numerički izraziti utjecaj onečišćenja koji određeni živi organizam podnosi i koji na njemu ostavlja trag u vidu antropogenog otiska. Pri tome se u odnos stavljaju matriksi za koje se smatra da imaju izravni kontakt.

Stoga je u ovom istraživanju izražen odnos medonosna biljka-tlo, medonosna pčela-biljka/tlo/voda te med-pčela. Razlog zbog kojeg za biljku uz utjecaj tla nije uziman i utjecaj vode jest taj što uzorkovana voda nije na svim lokacijama nužno povezana s rastom ispitivanih medonosnih biljaka, ali je izravno povezana s pčelama koje ju koriste za piće. Tako je bioakumulacijski faktor (BAF) za medonosne biljke dobiven i prikazan kao suma odnosa određene koncentracije pojedinog metala u cvijetu biljke i koncentracije pojedinog metala u tlu što prikazuje jednadžba (1):

$$BAF_{biljka} = \sum \frac{[metal_{biljka}]}{[metal_{tlo}]} \quad (1)$$

Bioakumulacijski faktor za pčele dobiven je i prikazan kao suma odnosa određene koncentracije pojedinog metala u tijelu pčele i zbroja koncentracija tog istog metala u tlu, vodi te medonosnoj biljci što prikazuje jednadžba (2):

$$BAF_{pčela} = \sum \frac{[metal_{pčela}]}{[metal_{tlo}] + [metal_{voda}] + [metal_{biljka}]} \quad (2)$$

Bioakumulacijski faktor za med dobiven je i prikazan kao suma odnosa određene koncentracije pojedinog metala u medu i koncentracija pojedinog metala u pčeli što prikazuje jednadžba (3):

$$BAF_{med} = \sum \frac{[metal_{med}]}{[metal_{pčela}]} \quad (3)$$

Antropogeni otisak može biti evidentan na sastavnicama okoliša vodi i tlu te medonosnim biljkama. Antropogeni pritisak vidljiv je posredstvom medonosnih pčela i meda. U svrhu kvantifikacije antropogenog utjecaja na sastavnice okoliša izračunati su indeks kvalitete vode (IKV) i indeks kvalitete tla (IKT). Indeksi kvalitete vode i tla za pojedini određivani metal dobiveni i prikazani su u obliku odnosa koncentracije pojedinog metala i njegove maksimalno dopuštene koncentracije propisane pravilnicima što prikazuju jednadžbe (4) i (5):

$$IKV_{metal} = \frac{[koncentracija\ metala]}{[MDK_{voda}]} \quad (4)$$

$$IKT_{metal} = \frac{[koncentracija\ metala]}{[MDK_{tlo}]} \quad (5)$$

Ukupni indeks kvalitete vode odnosno tla za određenu lokaciju, dobiven i prikazan je kao srednja vrijednost utjecaja svakog pojedinog metala, to jest kao odnos sume indeksa za pojedini metal i broja jedanaest, odnosno devet koji predstavljaju broj metala propisanih Pravilnikom o vodi za ljudsku potrošnju (NN 64/2023) i Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (NN 71/2019) što je prikazano jednadžbama (6) i (7):

$$IKV_{L1-L20} = \frac{\sum IKV_{metal}}{11} \quad (6)$$

$$IKT_{L1-L20} = \frac{\sum IKT_{metal}}{9} \quad (7)$$

Ukoliko je:

$IK(V,T) = 0 - 1 \rightarrow$ ocjena: zadovoljavajuće

$IK(V,T) = >1 \rightarrow$ ocjena: nije zadovoljavajuće

Ukupni antropogeni utjecaj na sastavnice okoliša vodu i tlo, zajedno s utjecajem na medonosne biljke, medonosne pčele i med prikazan je kao kumulativni pokazatelj antropogenog utjecaja (PAUk), a dobiven je sumiranjem indeksa kvalitete vode, indeksa kvalitete tla te bioakumulacijskog faktora medonosnih biljaka, pčela i meda što je prikazano u jednadžbi (8):

$$PAUk = IKV + IKT + BAF_{biljka} + BAF_{pčela} + BAF_{med} \quad (8)$$

REZULTATI I RASPRAVA

8. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

Rezultati analiza 12 teških metala i toksičnih elemenata u pet različitim uzorkovanih materijala prikazani su u tablicama 2 do 6.

Tablica 2. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata te pH vrijednosti u uzorcima voda s istraživanih lokacija

UZORKOVANI MATERIJAL	POKAZATELJ	LOKACIJE UZORKOVANJA									
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
VODA	pH	8,06	7,91	7,39	6,74	8,08	7,25	7,90	7,56	7,87	8,00
	As µg/L	<0,05	0,594	3,656	1,470	3,927	1,065	0,694	1,072	0,271	0,756
	Cd µg/L	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
	Co µg/L	0,103	0,179	0,275	0,195	0,344	0,529	<0,15	0,112	0,118	<0,15
	Cr mg/L	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
	Cu mg/L	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015
	Fe mg/L	<0,005	<0,005	0,027	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Hg µg/L	0,022	0,015	0,021	0,035	0,012	0,024	0,012	0,028	0,020	0,041
	Mn mg/L	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	0,018	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015
	Ni µg/L	0,428	0,804	3,383	3,918	2,453	0,303	1,118	1,628	0,382	0,780
	Pb µg/L	<0,05	<0,05	0,082	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Se µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Zn mg/L	0,031	0,023	0,019	0,007	0,034	0,012	0,028	0,011	0,005	<0,0015

- nastavak tablice 2.

UZORKOVANI MATERIJAL	POKAZATELJ	LOKACIJE UZORKOVANJA									
		L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20
VODA	pH	7,26	8,11	7,29	5,72	7,00	7,63	-	8,19	8,92	6,00
	As µg/L	0,990	0,288	0,287	<0,05	<0,05	0,242	-	1,298	12,28	0,108
	Cd µg/L	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	-	<0,002	<0,002	<0,002
	Co µg/L	<0,15	<0,15	1,672	0,262	0,032	0,172	-	<0,15	0,194	7,206
	Cr mg/L	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	-	<0,003	<0,003	<0,003
	Cu mg/L	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	-	<0,0015	<0,0015	<0,0015
	Fe mg/L	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	-	<0,005	<0,005	<0,005
	Hg µg/L	0,018	0,003	0,015	0,017	0,011	0,009	-	0,021	0,027	0,015
	Mn mg/L	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	-	<0,0015	<0,0015	<0,0015
	Ni µg/L	1,151	0,342	0,372	0,407	<0,07	0,623	-	0,554	0,834	0,549
	Pb µg/L	<0,05	<0,05	20,91	0,205	0,275	0,050	-	<0,05	<0,05	27,75
	Se µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05
	Zn mg/L	<0,0015	0,015	0,733	0,079	0,026	0,003	-	<0,0015	0,004	0,135

Tablica 3. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata te pH vrijednosti i humusa u uzorcima tla s istraživanih lokacija

UZORKOVANI MATERIJAL	POKAZATELJ	LOKACIJE UZORKOVANJA									
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
TLO	pH	5,62	4,25	3,59	4,24	6,48	6,90	7,26	4,87	7,01	6,82
	As mg/kg	15,018	9,058	5,703	6,323	13,840	19,238	8,244	8,291	7,498	12,117
	Cd mg/kg	0,191	0,133	0,097	0,134	0,337	0,609	0,130	0,133	0,266	0,138
	Co mg/kg	13,303	7,964	6,637	9,537	13,466	12,513	5,109	10,373	6,305	10,061
	Cr mg/kg	42,638	31,262	20,500	25,182	45,276	67,523	16,463	32,517	16,607	40,860
	Cu mg/kg	38,528	23,107	13,188	14,620	26,350	51,870	14,619	186,258	20,770	26,834
	Fe mg/kg	30475,46	19093,85	16675,00	19099,01	29309,82	28644,86	13315,55	19079,47	15663,93	28896,10
	Hg mg/kg	0,057	0,043	0,037	0,035	0,072	0,215	0,407	0,044	0,106	0,086
	Mn mg/kg	596,933	604,207	397,813	530,693	1017,178	743,925	329,116	514,901	342,951	470,130
	Ni mg/kg	45,460	25,110	16,850	23,832	50,307	64,019	17,226	24,533	24,279	35,032
	Pb mg/kg	29,782	17,236	11,187	13,069	30,853	82,747	13,582	17,447	23,711	21,312
	Se mg/kg	0,431	0,238	0,091	0,085	0,566	0,768	0,304	0,110	0,300	0,371
	Zn mg/kg	116,258	80,906	177,500	133,663	106,442	248,131	121,341	126,821	93,279	147,240
HUMUS %	3,44	2,44	2,08	1,97	2,84	14,10	2,66	5,36	4,02	4,73	

- nastavak tablice 3.

UZORKOVANI MATERIJAL	POKAZATELJ	LOKACIJE UZORKOVANJA									
		L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20
TLO	pH	3,30	4,67	5,85	7,04	5,82	5,71	7,02	8,19	5,04	6,32
	As mg/kg	9,050	9,945	11,188	10,609	11,346	17,168	10,508	9,631	8,326	7,508
	Cd mg/kg	0,064	0,167	0,149	0,302	0,347	0,220	0,167	0,338	0,332	0,166
	Co mg/kg	8,824	11,263	8,358	7,844	10,948	22,167	8,262	7,714	9,999	6,216
	Cr mg/kg	26,894	45,793	33,092	25,801	44,871	49,917	27,957	25,482	35,814	28,370
	Cu mg/kg	18,538	23,657	22,566	37,837	23,107	22,110	17,940	58,073	17,342	23,887
	Fe mg/kg	27151,16	32427,18	20947,37	20392,63	26359,22	30722,59	21088,04	20265,78	20332,23	15573,67
	Hg mg/kg	0,038	0,095	0,162	0,205	0,113	0,077	0,019	0,022	0,023	0,571
	Mn mg/kg	306,312	331,715	637,171	426,282	541,424	493,355	561,794	426,910	677,741	618,182
	Ni mg/kg	30,409	49,968	28,609	32,660	46,699	50,033	33,854	36,130	40,797	27,235
	Pb mg/kg	16,641	23,472	33,513	50,157	35,822	36,101	15,566	14,242	15,674	39,655
	Se mg/kg	0,207	0,455	0,260	0,438	0,465	0,492	0,242	0,310	0,167	0,158
	Zn mg/kg	58,970	107,767	91,118	124,679	109,061	90,864	64,618	54,817	161,794	109,718
HUMUS %	2,22	5,20	5,23	3,97	9,50	4,65	2,33	2,23	1,72	2,61	

Tablica 4. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima medonosnih biljaka s istraživanih lokacija

UZORKOVANI MATERIJAL	POKAZATELJ	LOKACIJE UZORKOVANJA									
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
MEDONOSNE BILJKE	As mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,03	0,05
	Cd mg/kg	0,09	0,08	0,09	0,02	0,09	<0,01	0,02	0,15	0,03	<0,01
	Co mg/kg	0,19	0,07	0,42	0,10	0,31	0,07	0,07	0,87	0,08	0,14
	Cr mg/kg	0,25	0,36	0,27	0,31	0,20	0,28	0,27	0,21	0,59	0,45
	Cu mg/kg	6,37	6,11	9,13	19,83	8,58	13,57	15,68	8,84	13,57	15,68
	Fe mg/kg	87,91	102,51	147,16	139,19	116,59	24,74	91,45	105,02	152,81	160,66
	Hg mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01
	Mn mg/kg	35,15	31,34	109,72	44,45	47,44	30,62	22,52	152,15	32,23	22,86
	Ni mg/kg	1,78	1,16	8,68	30,80	1,16	0,57	5,32	10,06	12,03	13,81
	Pb mg/kg	0,05	0,17	0,09	0,12	0,08	0,08	0,11	0,08	0,22	0,17
	Se mg/kg	0,22	1,82	2,82	0,44	0,27	<0,05	0,60	0,33	0,39	0,16
Zn mg/kg	81,85	82,07	86,89	60,06	84,93	46,35	49,64	75,91	51,97	43,96	

- nastavak tablice 4.

UZORKOVANI MATERIJAL	POKAZATELJ	LOKACIJE UZORKOVANJA									
		L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20
MEDONOSNE BILJKE	As mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03	0,05	<0,03	<0,03	0,04	0,12	0,07	<0,03
	Cd mg/kg	<0,01	<0,01	0,05	0,02	0,07	0,13	0,07	0,05	0,15	0,04
	Co mg/kg	0,07	0,06	<0,05	0,07	0,06	0,25	0,08	0,19	0,09	0,08
	Cr mg/kg	0,25	0,29	0,17	0,33	0,22	0,40	0,27	0,93	0,56	0,36
	Cu mg/kg	17,50	13,49	7,59	7,21	7,31	11,23	11,68	22,75	17,56	15,08
	Fe mg/kg	130,25	103,86	64,19	143,51	44,63	57,13	59,50	183,33	167,13	76,62
	Hg mg/kg	0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01
	Mn mg/kg	35,64	37,63	28,36	28,24	46,26	414,70	95,16	34,23	14,58	16,07
	Ni mg/kg	23,46	12,19	0,43	0,62	1,18	2,04	1,26	1,49	3,42	0,43
	Pb mg/kg	0,09	0,07	0,07	0,13	0,07	0,08	0,07	0,39	0,09	0,10
	Se mg/kg	0,07	0,06	<0,05	0,09	0,07	<0,05	<0,05	0,11	<0,05	<0,05
Zn mg/kg	87,40	44,49	22,33	22,19	30,77	20,63	18,34	36,00	44,01	32,21	

Tablica 5. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima pčela s istraživanih lokacija

UZORKOVANI MATERIJAL	POKAZATELJ	LOKACIJE UZORKOVANJA									
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
PČELE	As mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd mg/kg	0,25	<0,01	0,10	0,05	0,04	<0,01	0,02	0,05	0,06	0,03
	Co mg/kg	<0,05	<0,05	0,07	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Cr mg/kg	0,09	0,07	0,11	0,08	0,10	0,08	0,07	0,06	0,11	0,08
	Cu mg/kg	3,74	3,55	4,21	3,99	5,28	4,22	5,68	4,57	3,63	4,58
	Fe mg/kg	41,26	21,49	34,68	31,11	36,14	28,20	31,40	31,00	42,15	36,37
	Hg mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/kg	15,40	2,43	37,18	12,40	6,11	8,61	12,13	35,30	30,27	17,22
	Ni mg/kg	<0,3	<0,3	0,40	0,35	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	Pb mg/kg	0,08	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	<0,05
	Se mg/kg	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,17	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	<0,05
Zn mg/kg	30,94	25,50	30,66	22,44	32,11	24,94	29,76	26,54	37,57	32,86	

- nastavak tablice 5.

UZORKOVANI MATERIJAL	POKAZATELJ	LOKACIJE UZORKOVANJA									
		L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20
PČELE	As mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd mg/kg	<0,01	0,01	0,04	0,05	0,04	0,06	0,06	0,04	0,02	0,04
	Co mg/kg	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	<0,05	0,10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Cr mg/kg	0,21	0,09	0,11	0,14	0,14	0,09	0,16	0,08	0,07	0,09
	Cu mg/kg	3,80	3,68	4,70	4,26	5,16	5,45	5,46	3,20	4,25	6,41
	Fe mg/kg	48,18	27,18	39,94	64,81	22,02	44,57	54,20	58,99	25,00	33,18
	Hg mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/kg	3,11	8,12	26,54	21,31	7,31	81,08	31,19	32,73	5,30	9,68
	Ni mg/kg	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,44	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	Pb mg/kg	0,06	<0,05	<0,05	0,16	<0,05	0,05	0,12	<0,05	<0,05	<0,05
	Se mg/kg	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	<0,05	<0,05	0,05	0,06	<0,05	<0,05
Zn mg/kg	21,53	26,60	32,80	28,91	25,84	35,96	38,33	60,85	24,49	31,76	

Tablica 6. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima meda s istraživanih lokacija

UZORKOVANI MATERIJAL	POKAZATELJ	LOKACIJE UZORKOVANJA									
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
MED	As mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,11	<0,01
	Co mg/kg	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,13	<0,05
	Cr mg/kg	0,13	0,10	0,08	0,15	0,11	0,10	0,06	0,18	0,30	0,17
	Cu mg/kg	0,22	0,30	0,16	0,44	0,27	0,29	0,24	0,54	13,31	0,32
	Fe mg/kg	1,53	2,32	8,60	40,02	6,56	1,37	0,91	6,86	53,28	7,91
	Hg mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/kg	0,45	0,70	0,53	0,82	0,47	0,36	1,00	0,88	40,44	1,52
	Ni mg/kg	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	2,06	0,30
	Pb mg/kg	<0,05	<0,05	0,06	0,08	0,05	<0,05	<0,05	0,09	0,39	0,13
	Se mg/kg	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Zn mg/kg	1,69	3,30	6,91	17,03	5,02	1,68	0,89	8,64	89,57	5,58

- nastavak tablice 6.

UZORKOVANI MATERIJAL	POKAZATELJ	LOKACIJE UZORKOVANJA									
		L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20
MED	As mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd mg/kg	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01
	Co mg/kg	<0,05	0,06	<0,05	0,06	0,83	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,14
	Cr mg/kg	0,09	0,16	0,09	0,12	0,20	0,07	0,18	0,07	0,20	0,42
	Cu mg/kg	0,30	2,80	0,30	0,31	0,73	0,22	0,19	0,25	1,30	1,02
	Fe mg/kg	2,23	20,76	3,88	4,43	10,36	3,65	1,33	1,84	1,84	21,23
	Hg mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/kg	0,76	20,65	0,65	0,51	2,74	3,70	0,55	0,29	0,90	2,88
	Ni mg/kg	<0,3	0,90	<0,3	<0,3	5,36	<0,3	<0,3	<0,3	0,37	0,36
	Pb mg/kg	0,16	0,12	0,08	0,07	0,20	0,07	0,06	<0,05	0,11	0,25
	Se mg/kg	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Zn mg/kg	1,02	43,83	1,23	0,93	33,85	1,35	1,32	1,02	9,42	7,23

Rezultati analiza 12 teških metala i toksičnih elemenata prikazani su po pojedinim lokacijama u tablicama 7 do 26 s istaknutim povišenim koncentracijama pojedinih elemenata.

Tablica 7. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 1

LOKACIJA 1	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	<0,05	15,018	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,191	0,09	0,25	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	0,103	13,303	0,19	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	42,638	0,25	0,09	0,13
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	38,528	6,37	3,74	0,22
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	30475,46	87,91	41,26	1,53
	Hg µg/L, mg/kg	0,022	0,057	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	596,933	35,15	15,40	0,45
	Ni µg/L, mg/kg	0,428	45,460	1,78	<0,3	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	29,782	0,05	0,08	<0,05
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,431	0,22	0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,031	116,258	81,85	30,94	1,69

Tablica 8. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 2

LOKACIJA 2	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	0,594	9,058	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,133	0,08	<0,01	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	0,179	7,964	0,07	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	31,262	0,36	0,07	0,10
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	23,107	6,11	3,55	0,30
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	19093,85	102,51	21,49	2,32
	Hg µg/L, mg/kg	0,015	0,043	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	604,207	31,34	2,43	0,70
	Ni µg/L, mg/kg	0,804	25,110	1,16	<0,3	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	17,236	0,17	<0,05	<0,05
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,238	1,82	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,023	80,906	82,07	25,50	3,30

Tablica 9. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 3

LOKACIJA 3	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	3,656	5,703	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,097	0,09	0,10	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	0,275	6,637	0,42	0,07	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	20,500	0,27	0,11	0,08
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	13,188	9,13	4,21	0,16
	Fe mg/L, mg/kg	0,027	16675,00	147,16	34,68	8,60
	Hg µg/L, mg/kg	0,021	0,037	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	397,813	109,72	37,18	0,53
	Ni µg/L, mg/kg	3,383	16,850	8,68	0,40	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	0,082	11,187	0,09	<0,05	0,06
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,091	2,82	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,019	177,500	86,89	30,66	6,91

Tablica 10. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 4

LOKACIJA 4	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	1,470	6,323	0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,134	0,02	0,05	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	0,195	9,537	0,10	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	25,182	0,31	0,08	0,15
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	14,620	19,83	3,99	0,44
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	19099,01	139,19	31,11	40,02
	Hg µg/L, mg/kg	0,035	0,035	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	530,693	44,45	12,40	0,82
	Ni µg/L, mg/kg	3,918	23,832	30,80	0,35	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	13,069	0,12	<0,05	0,08
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,085	0,44	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,007	133,663	60,06	22,44	17,03

Tablica 11. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 5

LOKACIJA 5	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	3,927	13,840	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,337	0,09	0,04	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	0,344	13,466	0,31	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	45,276	0,20	0,10	0,11
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	26,350	8,58	5,28	0,27
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	29309,82	116,59	36,14	6,56
	Hg µg/L, mg/kg	0,012	0,072	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	0,018	1017,178	47,44	6,11	0,47
	Ni µg/L, mg/kg	2,453	50,307	1,16	<0,3	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	30,853	0,08	<0,05	0,05
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,566	0,27	0,17	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,034	106,442	84,93	32,11	5,02

Tablica 12. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 6

LOKACIJA 6	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	1,065	19,238	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,609	<0,01	<0,01	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	0,529	12,513	0,07	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	67,523	0,28	0,08	0,10
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	51,870	13,57	4,22	0,29
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	28644,86	24,74	28,20	1,37
	Hg µg/L, mg/kg	0,024	0,215	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	743,925	30,62	8,61	0,36
	Ni µg/L, mg/kg	0,303	64,019	0,57	<0,3	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	82,747	0,08	<0,05	<0,05
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,768	<0,05	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,012	248,131	46,35	24,94	1,68

Tablica 13. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 7

LOKACIJA 7	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	0,694	8,244	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,130	0,02	0,02	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	<0,15	5,109	0,07	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	16,463	0,27	0,07	0,06
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	14,619	15,68	5,68	0,24
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	13315,55	91,45	31,40	0,91
	Hg µg/L, mg/kg	0,012	0,407	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	329,116	22,52	12,13	1,00
	Ni µg/L, mg/kg	1,118	17,226	5,32	<0,3	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	13,582	0,11	<0,05	<0,05
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,304	0,60	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,028	121,341	49,64	29,76	0,89

Tablica 14. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 8

LOKACIJA 8	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	1,072	8,291	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,133	0,15	0,05	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	0,112	10,373	0,87	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	32,517	0,21	0,06	0,18
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	186,258	8,84	4,57	0,54
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	19079,47	105,02	31,00	6,86
	Hg µg/L, mg/kg	0,028	0,044	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	514,901	152,15	35,30	0,88
	Ni µg/L, mg/kg	1,628	24,533	10,06	<0,3	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	17,447	0,08	<0,05	0,09
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,110	0,33	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,011	126,821	75,91	26,54	8,64

Tablica 15. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 9

LOKACIJA 9	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	0,271	7,498	0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,266	0,03	0,06	0,11
	Co µg/L, mg/kg	0,118	6,305	0,08	<0,05	0,13
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	16,607	0,59	0,11	0,30
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	20,770	13,57	3,63	13,31
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	15663,93	152,81	42,15	53,28
	Hg µg/L, mg/kg	0,020	0,106	0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	342,951	32,23	30,27	40,44
	Ni µg/L, mg/kg	0,382	24,279	12,03	<0,3	2,06
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	23,711	0,22	0,06	0,39
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,300	0,39	0,06	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,005	93,279	51,97	37,57	89,57

Tablica 16. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 10

LOKACIJA 10	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	0,756	12,117	0,05	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,138	<0,01	0,03	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	<0,15	10,061	0,14	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	40,860	0,45	0,08	0,17
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	26,834	15,68	4,58	0,32
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	28896,10	160,66	36,37	7,91
	Hg µg/L, mg/kg	0,041	0,086	0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	470,130	22,86	17,22	1,52
	Ni µg/L, mg/kg	0,780	35,032	13,81	<0,3	0,30
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	21,312	0,17	<0,05	0,13
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,371	0,16	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	<0,0015	147,240	43,96	32,86	5,58

Tablica 17. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 11

LOKACIJA 11	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,990	9,050	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,002	0,064	<0,01	<0,01	<0,01
	Co $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,15	8,824	0,07	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	26,894	0,25	0,21	0,09
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	18,538	17,50	3,80	0,30
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	27151,16	130,25	48,18	2,23
	Hg $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,018	0,038	0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	306,312	35,64	3,11	0,76
	Ni $\mu\text{g/L}$, mg/kg	1,151	30,409	23,46	<0,3	<0,3
	Pb $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,05	16,641	0,09	0,06	0,16
	Se $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,05	0,207	0,07	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	<0,0015	58,970	87,40	21,53	1,02

Tablica 18. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 12

LOKACIJA 12	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,288	9,945	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,002	0,167	<0,01	0,01	0,03
	Co $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,15	11,263	0,06	<0,05	0,06
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	45,793	0,29	0,09	0,16
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	23,657	13,49	3,68	2,80
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	32427,18	103,86	27,18	20,76
	Hg $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,003	0,095	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	331,715	37,63	8,12	20,65
	Ni $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,342	49,968	12,19	<0,3	0,90
	Pb $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,05	23,472	0,07	<0,05	0,12
	Se $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,05	0,455	0,06	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,015	107,767	44,49	26,60	43,83

Tablica 19. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 13

LOKACIJA 13	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	0,287	11,188	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,149	0,05	0,04	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	1,672	8,358	<0,05	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	33,092	0,17	0,11	0,09
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	22,566	7,59	4,70	0,30
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	20947,37	64,19	39,94	3,88
	Hg µg/L, mg/kg	0,015	0,162	0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	637,171	28,36	26,54	0,65
	Ni µg/L, mg/kg	0,372	28,609	0,43	<0,3	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	20,91	33,513	0,07	<0,05	0,08
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,260	<0,05	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,733	91,118	22,33	32,80	1,23

Tablica 20. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 14

LOKACIJA 14	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	<0,05	10,609	0,05	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,302	0,02	0,05	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	0,262	7,844	0,07	0,06	0,06
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	25,801	0,33	0,14	0,12
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	37,837	7,21	4,26	0,31
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	20392,63	143,51	64,81	4,43
	Hg µg/L, mg/kg	0,017	0,205	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	426,282	28,24	21,31	0,51
	Ni µg/L, mg/kg	0,407	32,660	0,62	<0,3	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	0,205	50,157	0,13	0,16	0,07
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,438	0,09	0,06	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,079	124,679	22,19	28,91	0,93

Tablica 21. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 15

LOKACIJA 15	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,05	11,346	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,002	0,347	0,07	0,04	0,02
	Co $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,032	10,948	0,06	<0,05	0,83
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	44,871	0,22	0,14	0,20
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	23,107	7,31	5,16	0,73
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	26359,22	44,63	22,02	10,36
	Hg $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,011	0,113	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	541,424	46,26	7,31	2,74
	Ni $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,07	46,699	1,18	<0,3	5,36
	Pb $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,275	35,822	0,07	<0,05	0,20
	Se $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,05	0,465	0,07	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,026	109,061	30,77	25,84	33,85

Tablica 22. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 16

LOKACIJA 16	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,242	17,168	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,002	0,220	0,13	0,06	<0,01
	Co $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,172	22,167	0,25	0,10	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	49,917	0,40	0,09	0,07
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	22,110	11,23	5,45	0,22
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	30722,59	57,13	44,57	3,65
	Hg $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,009	0,077	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	493,355	414,70	81,08	3,70
	Ni $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,623	50,033	2,04	0,44	<0,3
	Pb $\mu\text{g/L}$, mg/kg	0,050	36,101	0,08	0,05	0,07
	Se $\mu\text{g/L}$, mg/kg	<0,05	0,492	<0,05	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,003	90,864	20,63	35,96	1,35

Tablica 23. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 17

LOKACIJA 17	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	-	10,508	0,04	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	-	0,167	0,07	0,06	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	-	8,262	0,08	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	-	27,957	0,27	0,16	0,18
	Cu mg/L, mg/kg	-	17,940	11,68	5,46	0,19
	Fe mg/L, mg/kg	-	21088,04	59,50	54,20	1,33
	Hg µg/L, mg/kg	-	0,019	<0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	-	561,794	95,16	31,19	0,55
	Ni µg/L, mg/kg	-	33,854	1,26	<0,3	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	-	15,566	0,07	0,12	0,06
	Se µg/L, mg/kg	-	0,242	<0,05	0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	-	64,618	18,34	38,33	1,32

Tablica 24. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 18

LOKACIJA 18	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	1,298	9,631	0,12	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,338	0,05	0,04	<0,01
	Co µg/L, mg/kg	<0,15	7,714	0,19	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	25,482	0,93	0,08	0,07
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	58,073	22,75	3,20	0,25
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	20265,78	183,33	58,99	1,84
	Hg µg/L, mg/kg	0,021	0,022	0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	426,910	34,23	32,73	0,29
	Ni µg/L, mg/kg	0,554	36,130	1,49	<0,3	<0,3
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	14,242	0,39	<0,05	<0,05
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,310	0,11	0,06	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	<0,0015	54,817	36,00	60,85	1,02

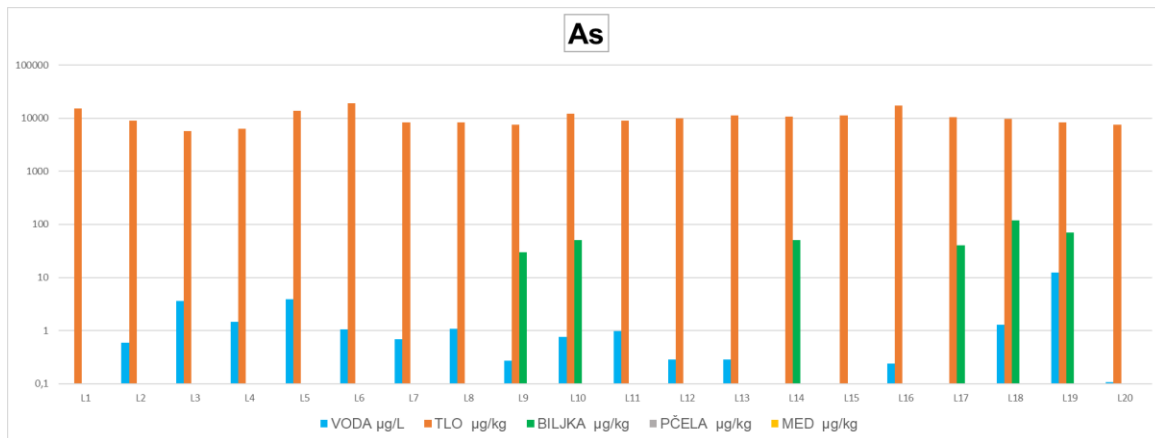
Tablica 25. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 19

LOKACIJA 19	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	12,28	8,326	0,07	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,332	0,15	0,02	0,01
	Co µg/L, mg/kg	0,194	9,999	0,09	<0,05	<0,05
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	35,814	0,56	0,07	0,20
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	17,342	17,56	4,25	1,30
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	20332,23	167,13	25,00	1,84
	Hg µg/L, mg/kg	0,027	0,023	0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	677,741	14,58	5,30	0,90
	Ni µg/L, mg/kg	0,834	40,797	3,42	<0,3	0,37
	Pb µg/L, mg/kg	<0,05	15,674	0,09	<0,05	0,11
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,167	<0,05	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,004	161,794	44,01	24,49	9,42

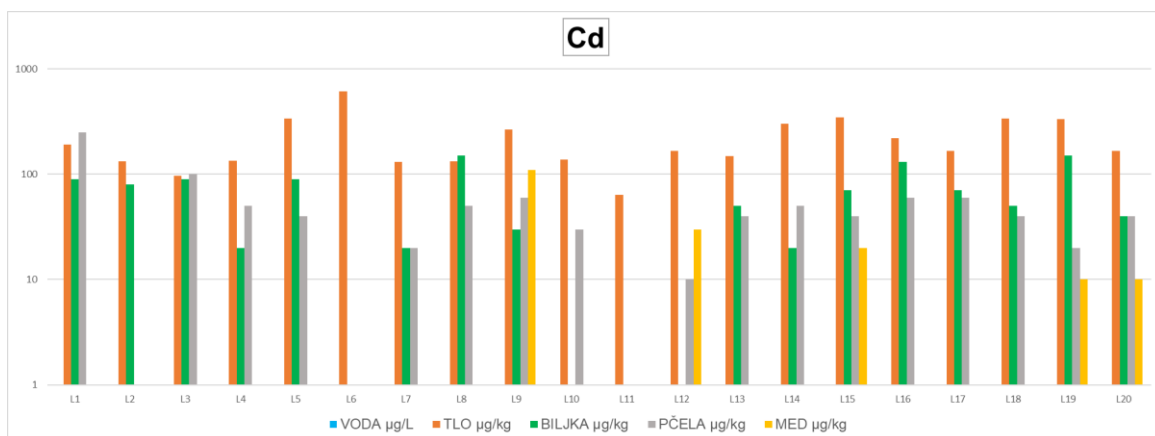
Tablica 26. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 20

LOKACIJA 20	POKAZATELJ	UZORKOVANI MATERIJAL				
		VODA	TLO	BILJKA	PČELE	MED
	As µg/L, mg/kg	0,108	7,508	<0,03	<0,03	<0,03
	Cd µg/L, mg/kg	<0,002	0,166	0,04	0,04	0,01
	Co µg/L, mg/kg	7,206	6,216	0,08	<0,05	0,14
	Cr mg/L, mg/kg	<0,003	28,370	0,36	0,09	0,42
	Cu mg/L, mg/kg	<0,0015	23,887	15,08	6,41	1,02
	Fe mg/L, mg/kg	<0,005	15573,67	76,62	33,18	21,23
	Hg µg/L, mg/kg	0,015	0,571	0,01	<0,01	<0,01
	Mn mg/L, mg/kg	<0,0015	618,182	16,07	9,68	2,88
	Ni µg/L, mg/kg	0,549	27,235	0,43	<0,3	0,36
	Pb µg/L, mg/kg	27,75	39,655	0,10	<0,05	0,25
	Se µg/L, mg/kg	<0,05	0,158	<0,05	<0,05	<0,05
	Zn mg/L, mg/kg	0,135	109,718	32,21	31,76	7,23

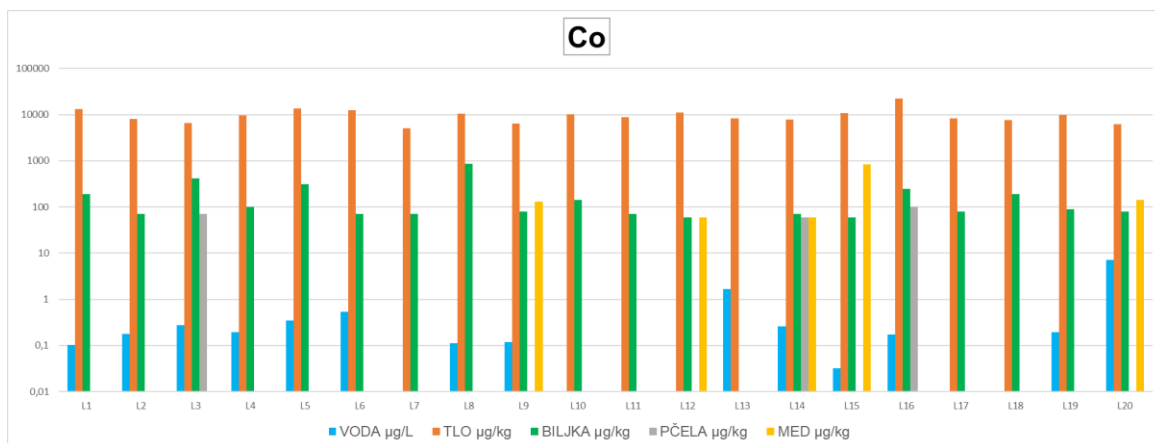
Rezultati analiza pojedinih teških metala i toksičnih elemenata prikazani su i grafički na slikama 62 do 73, po lokacijama, grupirano za svih pet matriksa. Zbog velikih razlika u vrijednostima za pojedine matrikse, vertikalno mjerilo je u logaritamskoj skali.



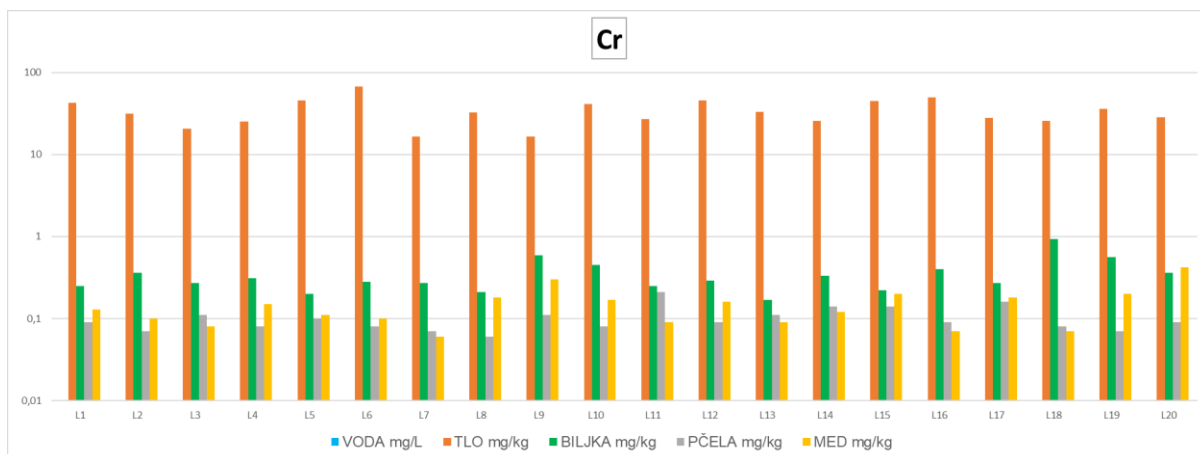
Slika 62. Grafički prikaz koncentracija As u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



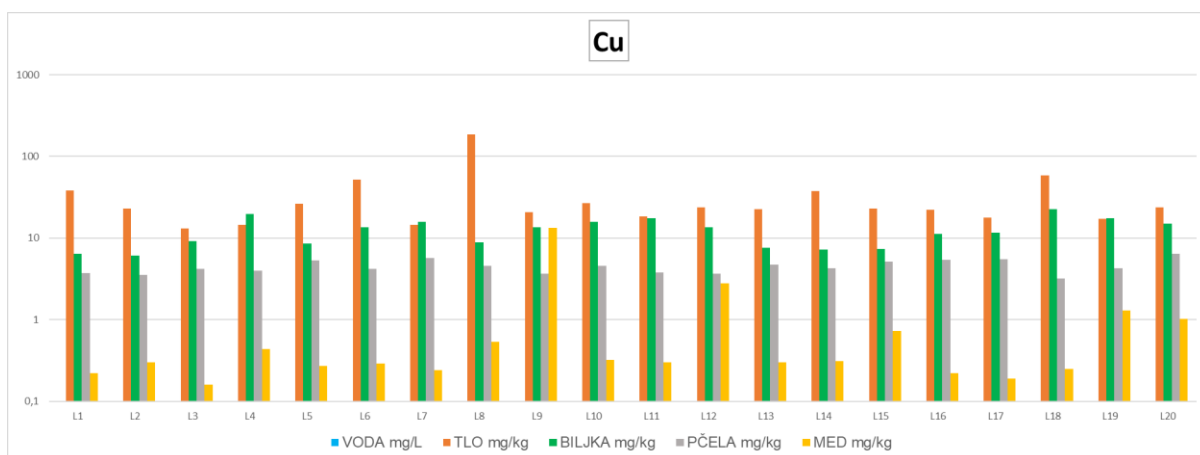
Slika 63. Grafički prikaz koncentracija Cd u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



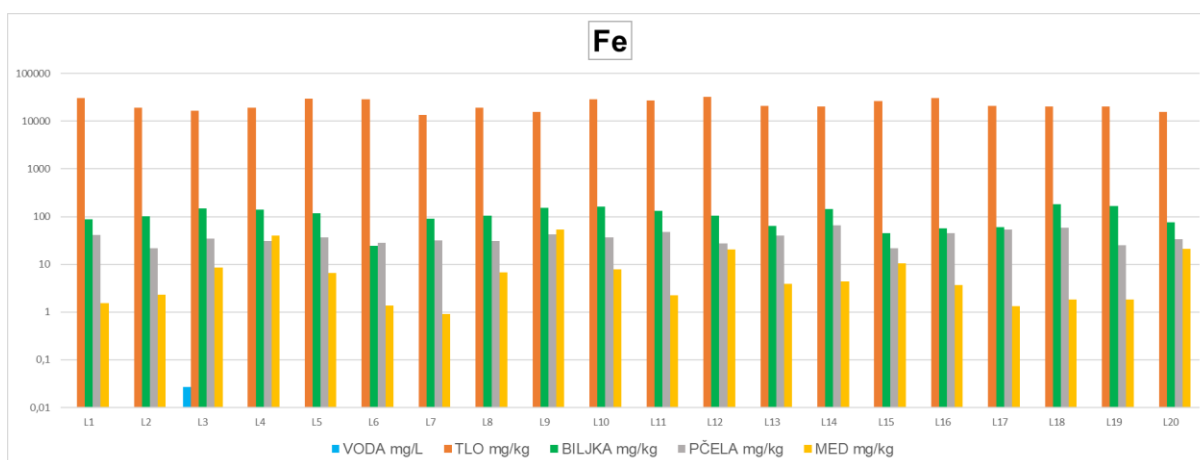
Slika 64. Grafički prikaz koncentracija Co u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



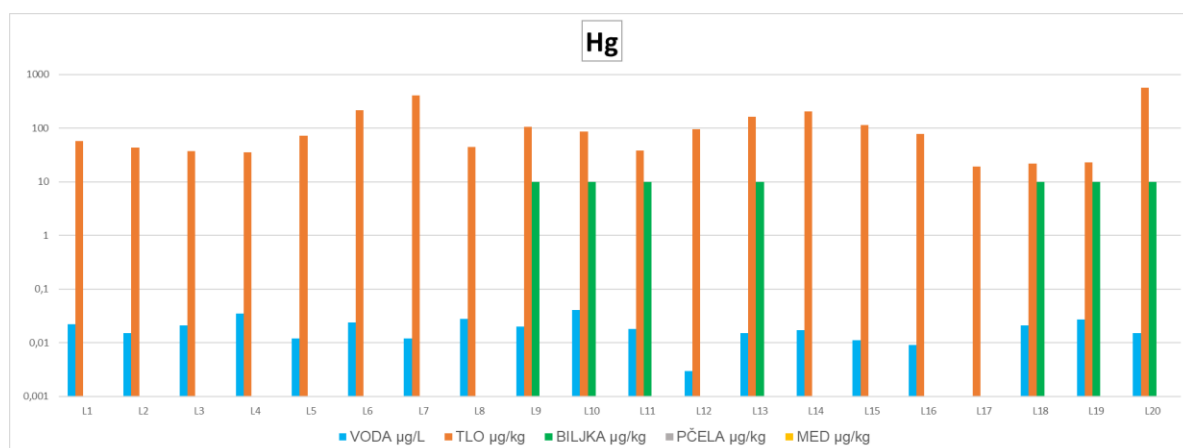
Slika 65. Grafički prikaz koncentracija Cr u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



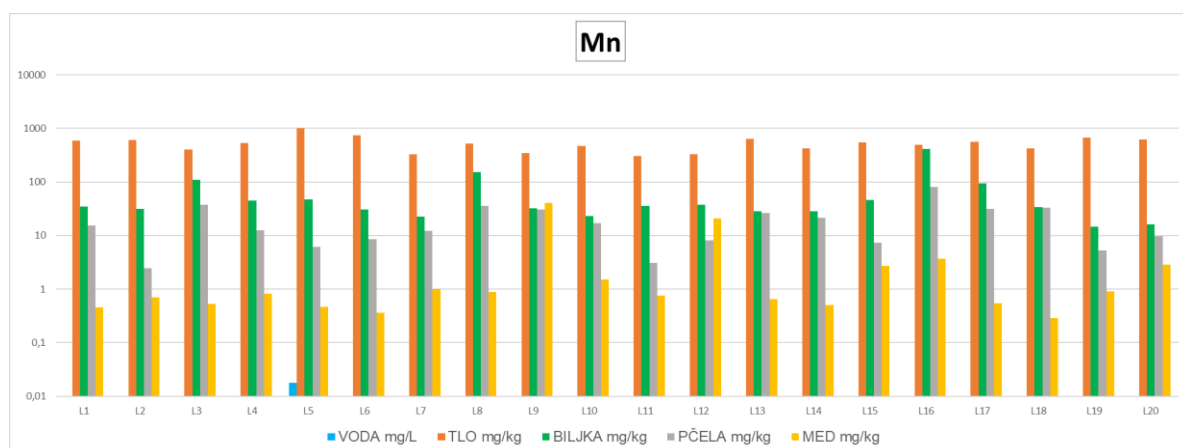
Slika 66. Grafički prikaz koncentracija Cu u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



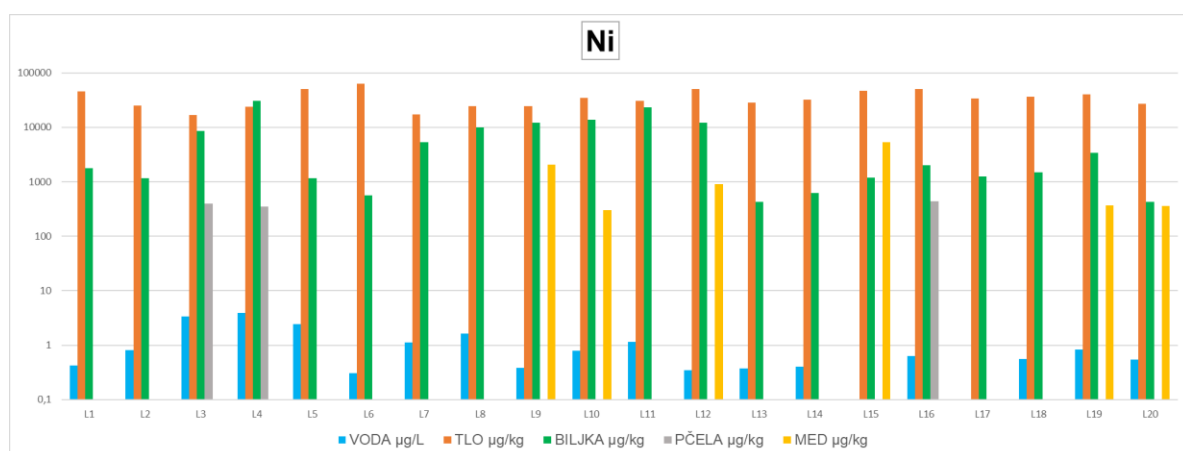
Slika 67. Grafički prikaz koncentracija Fe u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



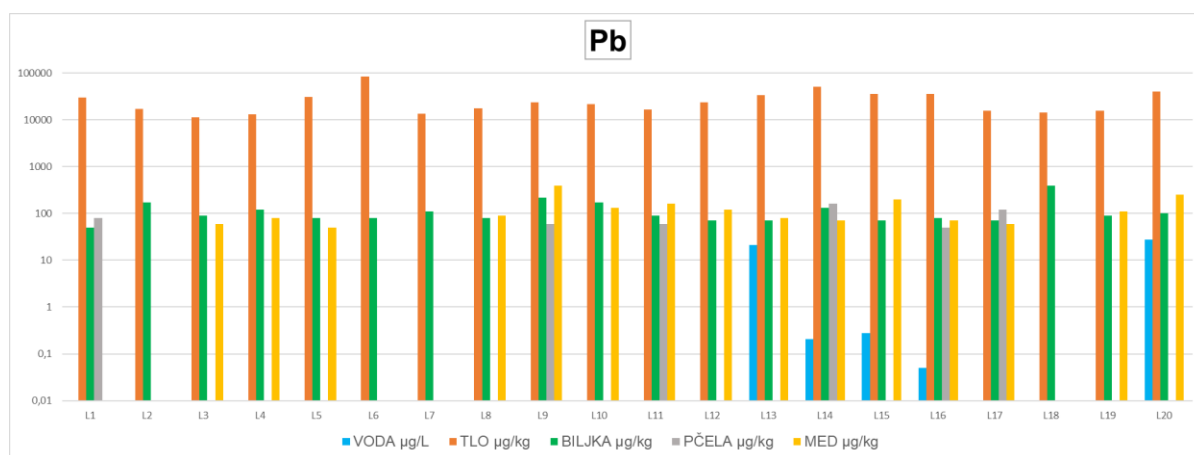
Slika 68. Grafički prikaz koncentracija Hg u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



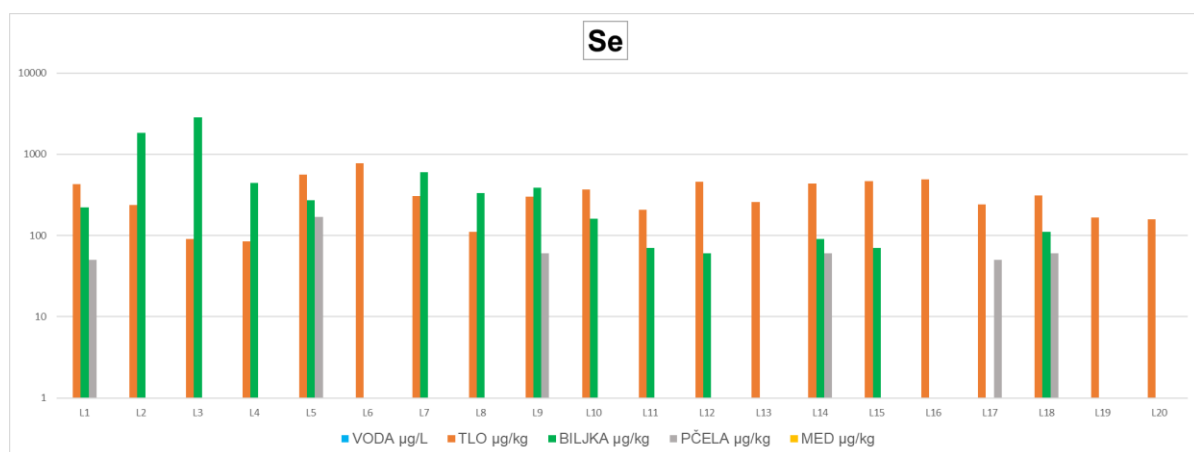
Slika 69. Grafički prikaz koncentracija Mn u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



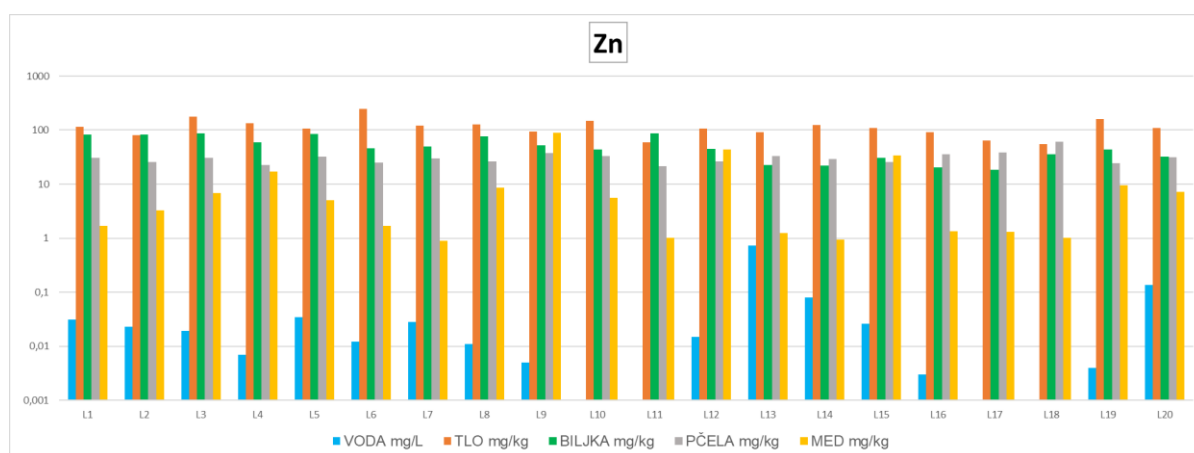
Slika 70. Grafički prikaz koncentracija Ni u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



Slika 71. Grafički prikaz koncentracija Pb u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



Slika 72. Grafički prikaz koncentracija Se u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama



Slika 73. Grafički prikaz koncentracija Zn u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Obzirom na broj lokacija, broj uzoraka i broj određivanih metala i toksičnih elemenata te brojnost dobivenih rezultata kemijskih analiza, rasprava je vođena prema pojedinom uzorkovanom materijalu nakon čega slijede statističke analize i izračuni određenih faktora odnosno prikazi njihovih kvantifikacija.

8.1. Sadržaj metala u uzorcima vode

Kako bi vrijednosti koncentracija određivanih metala u uzorcima voda stavili u određene okvire kvalitete, korišten je Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju NN 64/2023. Prema tom Pravilniku (2023.) koncentracije vodikovih iona, odnosno **pH vrijednost vode** namijenjene ljudskoj potrošnji iznosi između 6,5 i 9,5, iz čega je vidljivo da pH vrijednosti uzoraka vode s gotovo svih istraživanih lokacija udovoljavaju propisanom rasponu. Pri tom je iznimka uzorak L14 s najnižom izmjerenom pH vrijednosti od 5,72, za kojim slijedi uzorak L20 čija je pH vrijednost 6,00. Oba uzorka vode, L14 iz Zagreba kod Veterinarskoga fakulteta i L20 iz javnog voćnjaka u Varaždinu jesu uzorci oborinske vode, odnosno kišnice, uzeti iz plastičnih spremnika u kojima se voda nakupila, što pojašnjava njihovu relativno nisku pH vrijednost. Najviša izmjerena pH vrijednost jest u uzorku L19 koja iznosi 8,92. S lokacije L17 u vremenu uzorkovanja nije bio dostupan ni jedan prirodni izvor vode pa ona tada nije uzorkovana.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **As** je 10 µg/L. Koncentracije As u uzorcima voda niže su od propisane vrijednosti, osim one najviše u L19 gdje ona iznosi 12,28 µg/L. Najniža izmjerena koncentracija je u uzorku L20 i iznosi 0,108 µg/L, dok je ona u uzorcima L1, L14 i L15 ispod detekcijskog limita uređaja i metode, odnosno manja od 0,05 µg/L. Zanimljivo, uzorci L3, L18 i L19 u odnosu na uzorke s drugih lokacija pokazuju povišene koncentracije As što je u skladu s geološkim značajkama mjesta njihova uzorkovanja koja imaju prirodno povišen udio As u tlu i vodama (Halamić i Miko, 2009.). Uzorak s mjesta L19, osim prirodnog podrijetla, povišenu koncentraciju As vjerojatno ima i zbog utjecaja okolne intenzivne poljoprivrede u kojoj se koriste sredstva za zaštitu bilja s As u sastavu, a prisutan je i u mineralnim gnojivima. Uzorci L4, L5 i L8 u usporedbi s drugim uzorcima imaju višu koncentraciju As, možebitno jer su uzorkovani uz industrijske gradove poput Kutine i Siska. Geokemijski atlas Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) daje srednju vrijednost za As u slatkim vodama od 0,002 mg/L, što uglavnom odgovara dobivenim rezultatima za ovaj element, izuzev onog u uzorku L19 (Tablica 2).

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Cd** je 5 µg/L. Svi uzorci voda pokazali su koncentracije Cd ispod detekcijskoga limita uređaja i metode odnosno manje od 0,002 µg/L. Geokemijski atlas (Halamić i Miko, 2009.) ne donosi srednju vrijednost koncentracije ovog elementa u slatkim vodama.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Co** nije naznačena, a određuje se samo na izvorištima. Izmjerene vrijednosti koncentracija Co u uzorcima voda su u rasponu od one najmanje koja za L15 iznosi 0,032 µg/L, do one najviše koja za L20 iznosi 7,206 µg/L. U uzorcima L7, L10, L11, L12 i L18 koncentracija Co je ispod detekcijskog limita uređaja i metode odnosno manja je od 0,15 µg/L. U Geokemijskom atlasu (Halamić i Miko, 2009.) stoji srednja vrijednost za Co u slatkim vodama od 0,0001 mg/L odnosno 0,1 µg/L što općenito odgovara izmjerenim vrijednostima za ovaj element.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Cr** je 25 µg/L. Analize uzoraka vode sa svih istraživanih lokacija pokazuju koncentracije Cr ispod detekcijskog limita uređaja i metode odnosno manje od 0,003 mg/L. Geokemijski atlas Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) navodi koncentraciju Cr od 0,001 mg/L u slatkim vodama i ovdje nema odstupanja od tog podatka.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Cu** je 2 mg/L. Analize uzoraka vode sa svih istraživanih lokacija pokazuju koncentracije Cu ispod detekcijskog limita uređaja i metode odnosno manje od 0,0015 mg/L. Srednja koncentracija prema podacima Geokemijskog atlasa (Halamić i Miko, 2009.) za Cu u slatkim vodama je 0,003 mg/L pa usporedno s time dobiveni podatci spadaju u manje koncentracije ovog metala u vodi.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Fe** je 200 µg/L. Svi uzorci vode, osim uzorka L3, pokazuju koncentraciju Fe manju od detekcijskog limita uređaja i metode odnosno manju od 0,005 mg/L. Koncentracija Fe u uzorku vode L3 je ispod propisane granice i iznosi 0,027 mg/L. Vrijednost navedena u Geokemijskom atlasu Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) za Fe u slatkim vodama iznosi 0,1 mg/L što dobivene rezultate svrstava u ponešto niže vrijednosti.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Hg** je 1,0 µg/L. Svi uzorci sadrže određenu koncentraciju Hg, no ona je u svakom uzorku ispod maksimalno dozvoljene koncentracije. Najmanja izmjerena koncentracija je u uzorku L12 i iznosi 0,003 µg/L, a najviša u uzorku L10 gdje iznosi 0,041 µg/L. Geokemijski atlas

Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) ne donosi srednju vrijednost za koncentraciju Hg u slatkim vodama.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Mn** je 50 µg/L. U svim uzorcima voda koncentracija Mn je ispod detekcijskog limita uređaja i metode, odnosno ispod 0,0015 mg/L osim u uzorku L5 gdje ona iznosi 0,018 mg/L. Geokemijski atlas (Halamić i Miko, 2009.) navodi srednju vrijednost Mn u slatkim vodama 0,015 mg/L pa se u ovom istraživanju izmjerena vrijednost u L5 poklapa s navedenim podatkom dok su one u ostalim uzorcima niže od prosječne vrijednosti.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Ni** je 20 µg/L. Koncentracije Ni u svim uzorcima voda niže su od propisane vrijednosti s tim da je najniža izmjerena koncentracija u uzorku L6 i iznosi 0,303 µg/L, a najviša u L4 gdje iznosi 3,918 µg/L, dok je ona u uzorku L15 ispod detekcijskog limita uređaja i metode odnosno manja od 0,07 µg/L. Ni u slatkim vodama prema navodu Geokemijskog atlasa (Halamić i Miko, 2009.) ima 0,0015 mg/L, a dobiveni rezultati kreću se oko te vrijednosti.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Pb** je 5 µg/L. Najniža izmjerena koncentracija je na L16 i iznosi 0,050 µg/L, a najviša na L20 gdje iznosi 27,75 µg/L koja ujedno peterostruko premašuje MDK. Potonja se može objasniti time što je oborinska voda, kisele pH reakcije, na L20 uzorkovana iz udubljenja na plastičnom toboganu u javnom voćnjaku, a Pb se koristi u pigmentima i kao stabilizator u plastici. S obzirom na kiselu pH vrijednost vode te činjenicu da je plastična masa duže vrijeme (godinama) izložena konstantnom dnevnom zagrijavanju i širenju, noćnom hlađenju i skupljanju, kao i smrzavanju tokom hladnijeg dijela godine, moguće je očekivati veće koncentracije Pb iz obojanog plastičnog materijala u vodi koja se u njemu nakupljala. U uzorcima L1, L2, L4 do L12, L18 i L19 koncentracije Pb su ispod detekcijskog limita uređaja i metode odnosno manje su od 0,05 µg/L. Geokemijski atlas (Halamić i Miko, 2009.) donosi koncentraciju Pb u slatkim vodama od 0,003 mg/L pri čemu izmjerene vrijednosti spadaju ispod ovdje navedene, osim u uzorku L20 kako je i pojašnjeno.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Se** je 20 µg/L. Uzorci sa svih lokacija pokazuju koncentraciju Se manju od detekcijskog limita uređaja i metoda odnosno manju od 0,05 µg/L. U Geokemijskom atlasu Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) nema podataka za Se u tlima i vodama.

Prema (NN 64/2023) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za element **Zn** je 3 mg/L. Najniža izmjerena koncentracija je na L16 i iznosi 0,003 mg/L, a najviša na L13 te iznosi 0,733 mg/L. U uzorcima L10, L11 i L18 koncentracija Zn je ispod detekcijskog limita uređaja i metode odnosno manja je od 0,0015 mg/L. Koncentracija ovog elementa u slatkim vodama prema Geokemijskom atlasu (Halamić i Miko, 2009.) iznosi 0,02 mg/L. To je u skladu s dobivenim rezultatima analiza uzoraka vode, s iznimkom uzorka L13 gdje je koncentracija Zn ipak nekoliko puta viša od prirodnog prosjeka, ali i dalje dosta ispod MDK.

8.2. Sadržaj metala u uzorcima tla

Kiselost tla odnosno njegova **pH vrijednost** za istraživane lokacije kreće se od 3,30 do 8,19. Tlo na L1 s 5,62 prema kategorizaciji (Ćosić *et al.*, 2007.) pokazuje slabo kiselu reakciju, ono na L2 s 4,25 pokazuje jako kiselu reakciju. Isto takvo je i tlo na L3 s 3,59 kao i ono na L4 s vrijednošću od 4,24. L5 pokazuje slabo kiselu reakciju tla s pH od 6,48. L6 jest neutralno tlo s izmjerenih 6,90 pH jedinica. L7 je alkalno tlo s vrijednošću pH od 7,26. L8 je tlo kisele reakcije s 4,87. Neutralno tlo je i ono na L9 s izmjerenim pH od 7,01, kao i na L10 s 6,82. Jako kiselo tlo, ono s najnižim izmjerenim pH na istraživanim lokacijama, je na L11 koje ima pH vrijednost od 3,30. L12 pokazuje pH 4,67 i kisele je reakcije. L13 je slabo kiselo tlo s 5,85 pH jedinica. L14 je neutralno s pH od 7,04. L15 je slabo kisele reakcije s izmjerenim pH od 5,82, baš kao i L16 s 5,71. L17 je po pH vrijednosti od 7,02 neutralno tlo, a L18 s 7,22 nalazi se na samoj granici neutralnoga i alkalnoga tla. L19 je tlo kisele reakcije čiji je pH 5,04. Tlo sa zadnje lokacije L20 pokazuje slabo kiselu reakciju od 6,32 pH jedinice (Tablica 3).

Koncentracija **humusa** u ispitivanim tlima kreće se od 1,72 do 14,10 što prema kategorizaciji (Ćosić *et al.*, 2007.) ispada kako slijedi. Količina humusa u tlu L1 iznosi 5,62 što je jako humusno tlo. U L2 ona iznosi 2,44 % što je slabo humusno tlo. L3 s 2,08 % također je slabo humusno tlo, kao i L4 s 1,97 % te L5 s 2,84 % humusa. L6 pokazuje tlo vrlo bogato humusom s 14,10 %. L7 sadrži 2,66 % humusa stoga je slabo humusno tlo. L8 ima humusa u količini od 5,36 % što je jako humusno tlo. L9 po sadržaju humusa od 4,02 % odgovara dosta humusnom tlu, baš kao i L10 s 4,73 % humusa. L11 sadrži 2,22 % humusa što ga svrstava u slabo humusna tla, dok je L12 s 5,20 % humusa jako humusno tlo. Jako humusno tlo je i L13 s 5,23 % humusa, a L14 je na samoj granici između dosta i jako humusnog tla s 3,97 %. L15 je jako humusno tlo koje ga sadrži 9,50 % baš kao i L16 s 4,65 % humusa. L17 ima 2,33 % humusa, L18 2,23%, L19 1,72 %, a L20 2,61 % što tla s tih lokacija svrstava u slabo humusna tla.

Zemljište korišteno za potrebe poljoprivredne proizvodnje je onečišćeno kada u svom sastavu sadrži koncentraciju teških metala i drugih potencijalno onečišćujućih elemenata iznad maksimalno dopuštenih količina (MDK) u mg/kg zrakosuhog tla (Tablica 27) (Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, NN 71/2019).

Tablica 27. Maksimalno dopuštene koncentracije metala u poljoprivrednom zemljištu mg/kg

element mg/kg	pH vrijednost tla		
	<5	5 - 6	>6
Cd	1	1,5	2
Cr	40	80	120
Cu	60	90	120
Hg	0,5	1	1,5
Ni	30	50	75
Pb	50	100	150
Zn	60	150	200
Mo	15	15	15
As	15	25	30
Co	30	50	60

Arsena (As) u ispitivanim uzorcima tla prema Pravilniku (NN 71/2019), ovisno o pH vrijednosti tla, ne smije biti više od 15, 25 odnosno 30 mg/kg suhe tvari. Svi uzorci sadrže određenu koncentraciju As, no ona je u svakom pojedinom uzorku ispod maksimalno dozvoljene koncentracije propisane Pravilnikom pa se stoga može smatrati da ispitivana tla nisu onečišćena arsenom. Najmanja izmjerena koncentracija bila je u uzorku L3 te je iznosila 5,703 mg/kg, a najviša u uzorku L6 kod mjesta Orlec na Cresu, gdje je iznosila 19,238 mg/kg (Tablica 3). U Geokemijskom se atlasu Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) navodi da je srednja koncentracija As u tlima oko 6 mg/kg. Ispitivani uzorci, primjerice L1 kod Donje Dubrave s 15,018 mg/kg i L5 Preloščica kod Siska s 13,840 mg/kg pokazali su ipak dvostruko veće vrijednosti za As od prosjeka, što se onda može pripisati i antropogenom utjecaju putem poljoprivredne proizvodnje u kojoj se koriste zaštitna sredstva koja sadržavaju As baš kao i neka mineralna gnojiva.

Kadmija (Cd) u ispitivanim uzorcima tla prema Pravilniku (NN 71/2019), ovisno o pH vrijednosti tla, ne smije biti više od 1, 1,5, odnosno 2 mg/kg suhe tvari. Svi uzorci sadrže određenu koncentraciju Cd koja je u svakom pojedinom uzorku ispod maksimalno dozvoljene

koncentracije pa se stoga ispitivana tla mogu smatrati neonečišćena kadmijem. Najmanja izmjerena koncentracija je u uzorku L11 te iznosi 0,064 mg/kg, a najviša u uzorku L6 sa otoka Cresa gdje iznosi 0,609 mg/kg. Prema podacima iz Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) srednja je vrijednost koncentracije Cd u tlima od 0,5 mg/kg. Vrijednosti u ispitivanim uzorcima niže su od prosjeka za tla u Hrvatskoj, osim u spomenutim uzorku L6, gdje je moguća prirodno povećana koncentracija uslijed sastava tla primorske Hrvatske.

Kobalta (Co) u ispitivanim uzorcima tla prema Pravilniku (NN 71/2019), ovisno o pH vrijednosti tla, ne smije biti više od 30, 50, odnosno 60 mg/kg suhe tvari. Svi uzorci sadrže određenu koncentraciju Co, no ona je u svakom pojedinom uzorku ispod maksimalno dozvoljene koncentracije pa se stoga ispitivana tla mogu smatrati neonečišćena kobaltom. Najmanja izmjerena koncentracija je u uzorku L7 te iznosi 5,109 mg/kg, a najviša u L16 kod Slunja gdje iznosi 22,167 mg/kg. U Geokemijskom atlasu Republike Hrvatske navodi se raspon koncentracije Co u tlima od 1 do 40 mg/kg sa srednjom vrijednošću za Hrvatsku od 13 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.). Svi su ispitivani uzorci spadali u spomenuti raspon.

Kroma (Cr) u ispitivanim uzorcima tla prema Pravilniku (NN 71/2019), ovisno o pH vrijednosti tla, ne smije biti više od 40, 80, odnosno 120 mg/kg suhe tvari. Svi uzorci sadrže određenu koncentraciju Cu, no ona je u svakom pojedinom uzorku ispod maksimalno dozvoljene koncentracije, osim u uzorku L12 u kojem iznosi 45,793 mg/kg (Tablica 18), što ostala ispitivana tla kategorizira kao neonečišćena kromom. Najmanja izmjerena koncentracija je u uzorku L7 te iznosi 16,463 mg/kg, a najviša u uzorku L6 gdje iznosi 67,523 mg/kg. Geokemijski atlas Republike Hrvatske donosi raspon koncentracije Cr u tlima od 5 do 1 000 mg/kg ili čak više od 1 %. Svi ispitivani uzorci spadaju u spomenuti raspon. Geokemijski atlas također donosi srednju vrijednost od 40 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.), što i potvrđuje dobar dio rezultata analiza elementa Cr.

Bakra (Cu) u ispitivanim uzorcima tla prema Pravilniku (NN 71/2019), ovisno o pH vrijednosti tla, ne smije biti više od 60, 90, odnosno 120 mg/kg suhe tvari. Svi uzorci sadrže određenu koncentraciju Cu, no ona je u svakom pojedinom uzorku ispod maksimalno dozvoljene koncentracije, osim u uzorku L8, tako da se ostala tla mogu smatrati neonečišćenima bakrom. Najmanja izmjerena koncentracija je u uzorku L3 te iznosi 13,188 mg/kg, a najviša u uzorku L8 s područja Kutine gdje iznosi 186,258 mg/kg pri određenoj pH vrijednosti (Tablice 3 i 14) trostruko prelazeći MDK. Prema podacima iz Geokemijskog

atlasa Republike Hrvatske raspon koncentracije Cu u tlima kreće se od 2 do 250 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.). Svi ispitivani uzorci spadaju u spomenuti raspon. Međutim, atlas također donosi srednju vrijednost od 30 mg/kg Cu u tlima uz napomenu da ga u središnjoj Hrvatskoj ima manje od srednje vrijednosti. Prema tome, višestruko povišena koncentracija bakra u uzorku s područja Kutine može biti tumačena blizinom pčelinjaka i industrijskih postrojenja te njihove dugogodišnje aktivnosti, ali i potencijalnim korištenjem zaštitnih sredstava na bazi bakra, poput bakrova sulfata, odnosno modre galice, koja se koriste u voćnjacima i vinogradima u okolici pčelinjaka.

Željeza (Fe) u ispitivanim uzorcima tla ima u rasponu od najmanje izmjerene koncentracije u uzorku L7 iz Jalkovca koja iznosi 13315,55 mg/kg, dok je najviša izmjerena koncentracija u uzorku L12 iz Trakošćana gdje iznosi 32427,18 mg/kg. Prema Geokemijskom atlasu Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) srednja vrijednost za željezo u tlima iznosi oko 2,1 %, što i odgovara prosječnoj koncentraciji tog metala u ispitivanim uzorcima. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (2019.) ne donosi MDK za željezo.

Žive (Hg) u ispitivanim uzorcima tla prema Pravilniku (NN 71/2019), ovisno o pH vrijednosti tla, ne smije biti više od 0,5, 1,0, odnosno 1,5 mg/kg suhe tvari. Svi uzorci sadrže određenu koncentraciju Hg, no ona je u svakom pojedinom uzorku ispod maksimalno dozvoljene koncentracije pa se sva analizirana tla mogu smatrati neonečišćenima živom. Najmanja izmjerena koncentracija je u uzorku L18 te iznosi 0,022 mg/kg, a najviša u uzorku L20 gdje iznosi 0,571 mg/kg. Potonja vrijednost može se pripisati antropogenom utjecaju varaždinskoga gradskog područja gdje je uzorkovana poljoprivredna parcela smještena uz samu prometnicu intenzivnog prometanja na izlazu iz grada, a uz nju se nalazi i parkiralište za teretna vozila. Doprinos većoj koncentraciji žive ovdje mogu doprinijeti mineralna gnojiva i zaštitna sredstva korištena u poljoprivrednoj proizvodnji koja u svom sastavu sadrže živu. Slična je situacija s uzorkom L7 koji sadrži 0,407 mg/kg žive, a koji je uzet uz parcelu na kojoj je smještena automehaničarska radiona, gdje su smješteni dotrajali osobni automobili, autobus, brodice i pripadajući otpadni materijal. Ovdje se druga po redu najviša koncentracija žive može pripisati i pigmentima koji su korišteni za bojenje automobila, a sada su podložni raspadanju. Zanimljiva je i koncentracija Hg na L14 (Veterinarski fakultet, Zagreb), koja iznosi 0,205 mg/kg, a objašnjiva je antropogenim utjecajem urbane i vrlo prometne sredine. Prema Geokemijskom atlasu Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) srednja vrijednost za živu u tlima iznosi 0,05 mg/kg, što odgovara koncentraciji u većini ispitivanih uzoraka. Autori

navode da je u gorskoj i primorskoj Hrvatskoj ima više nego li na području sjeverne Hrvatske, čemu u prilog ide izmjerena koncentracija od 0,215 mg/kg na L6 (Orlec, Cres).

Mangana (Mn) u ispitivanim uzorcima tla ima u rasponu od najmanje izmjerene koncentracije u uzorku L11 iz Korenjaka, koja iznosi 306,312 mg/kg, dok je najviša izmjerena koncentracija u uzorku L5 iz Prelošćice kod Siska gdje iznosi 1017,178 mg/kg. Prema Geokemijskom atlasu Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) srednja vrijednost za mangan u tlima iznosi oko 1 000 mg/kg, dok mu je raspon od 20 do 10 000 mg/kg. To i odgovara prosječnoj koncentraciji ovog metala u ispitivanim uzorcima. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (2019.) ne donosi MDK za mangan.

Nikla (Ni) u ispitivanim uzorcima tla prema Pravilniku (NN 71/2019), ovisno o pH vrijednosti tla, ne smije biti više od 30, 50, odnosno 75 mg/kg suhe tvari. Svi uzorci sadrže određenu koncentraciju Ni, no ona je u pojedinim uzorcima ispod maksimalno dozvoljene koncentracije osim u onima s lokacija L11 s 30,409 mg/kg i L12 s područja Trakošćana sa 49,968 mg/kg čime je on najonečišćeniji niklom, dok L16 pokazuje graničnu vrijednost od 50,033 (Tablice 17, 18 i 22). Najmanja koncentracija je u uzorku L3 te iznosi 16,850 mg/kg, a najviša u uzorku L6 sa Cresa gdje iznosi 64,019 mg/kg (Tablica 3). Navodi se kako nikla u većini tala ima ispod 100 mg/kg, odnosno u tlima umjerenog pojasa njegova je koncentracija između 20 i 30 mg/kg (Kisić, 2012; Halamić i Miko, 2009.). U prosjeku svi ispitivani uzorci spadaju u navedeni raspon.

Olova (Pb) u ispitivanim uzorcima tla prema Pravilniku (NN 71/2019), ovisno o pH vrijednosti tla, ne smije biti više od 50, 100, odnosno 150 mg/kg suhe tvari. Svi uzorci sadrže određenu koncentraciju Pb, no ona je u njima ispod maksimalno dozvoljene koncentracije pa se sva ispitivana tla mogu smatrati neonečišćenima olovom. Najmanja izmjerena koncentracija je u uzorku L3 te iznosi 11,187 mg/kg, a najviša u uzorku L6 sa Cresa gdje iznosi 82,747 mg/kg. Navodi se kako olova u tlima ima u rasponu od 2,6 do 83 mg/kg, odnosno njegova je srednja koncentracija oko 14 mg/kg (Kisić, 2012; Halamić i Miko, 2009.). U prosjeku svi ispitivani uzorci spadaju u navedeni raspon.

Selena (Se) u ispitivanim uzorcima tla ima i to u rasponu od najmanje izmjerene koncentracije u uzorku L4 koja iznosi 0,085 mg/kg i najviše izmjerene u uzorku L6 kod mjesta Orlec na otoku Cresu koja iznosi 0,768 mg/kg. Kisić (2012.) navodi raspon koncentracije Se u tlima od 0,1 do 1,0 mg/kg. Svi ispitivani uzorci spadaju u spomenuti

raspon. U Geokemijskom atlasu Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) i u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (2019.) ne navodi se MDK za selen.

Cinka (Zn) u ispitivanim uzorcima tla prema Pravilniku (NN 71/2019), ovisno o pH vrijednosti tla, ne smije biti više od 60, 150 odnosno 200 mg/kg suhe tvari. Najmanja izmjerena koncentracija je u uzorku L18 te iznosi 54,817 mg/kg, a najviša u uzorku L6 gdje iznosi 248,131 mg/kg (Tablica 3). Prema Geokemijskom atlasu Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) srednja vrijednost za cink u tlima iznosi između 10 i 300 mg/kg, što odgovara koncentraciji u svim ispitivanim uzorcima. Kada dobivene vrijednosti koncentracija cinka u pojedinim uzorcima usporedimo s Pravilnikom (71/2019), uviđamo da prema MDK pri određenoj pH vrijednosti za pojedina tla pokazuju onečišćenje. Prekoračenje MDK sukladno Tablici 7. pokazuju uzorci: L2 s vrijednošću od 80,906 mg/kg, L3 sa 177,500 mg/kg, L4 sa 133,663 mg/kg, L6 s 248,131 mg/kg, L8 sa 126,821 mg/kg, L12 sa 107,767 mg/kg i L19 sa 161,794 mg/kg (Tablice 8, 9, 10, 12, 14, 18 i 25) pa ih se prema tome može smatrati onečišćenima cinkom. Tu prednjači tlo s lokacije L3 s gotovo trostruko većom koncentracijom od propisane. Lokacije uzoraka L2, L3, L4 i L19 vezane su uz intenzivnu poljoprivrednu proizvodnju i onečišćenje može povezati s upotrebom mineralnih fosfatnih gnojiva, dok se lokaciji L4 pridodaje i blizina industrijskih postrojenja u Kutini. Uzorak tla s lokacije L6 najbogatiji je organskom, odnosno humusnom tvari za koju se Zn može vezati. Uzorak L8, iako nije u intenzivno poljoprivrednom kraju, također je u području blizu industrijskih postrojenja u Kutini i bogat je organskom tvari. L12 je lokalitet u naselju kod Trakošćana gdje nije bilo očekivanog onečišćenja, no ono je moguće kao posljedica vezanja Zn u glinama i organskoj tvari te utjecaja metalne ograde koja se tamo nalazila. L19 predstavlja desetke hektara poljoprivrednih površina na kojima se uzgajao suncokret i gdje su zasigurno intenzivno korištena mineralna gnojiva i zaštitna sredstva.

8.3. Sadržaj metala u medonosnim biljkama

Maksimalno dopuštene **koncentracije teških i toksičnih metala u medonosnim biljkama** nisu propisane ni regulirane zakonom, odnosno pravilnikom. Rezultati analiza ispitivanih metala u cvjetovima medonosnih biljaka (Tablica 4) prikazani su od onih s najmanje utvrđenim koncentracijama prema onima s najvišim koncentracijama pojedinih elemenata. Oni pokazuju da u njima ima najmanje **Hg**. Njena je koncentracija ispod detekcijskog limita uređaja i metode, odnosno <0,01 mg/kg u 13 uzoraka, a to su uzorci L1 do L8, L12, L14 do

L18. U ostalim uzorcima, a to su uzorci L9 do L11, L13, L18 do L20, koncentracija žive iznosi 0,01 mg/kg. Koncentracija **As** je <0,03 mg/kg u uzorcima L1 do L3, L5 do L8, L11 do L13, L15, L16 i L20. Najviša izmjerena koncentracija je u uzorku L18 te iznosi 0,12 mg/kg, a najniža u uzorcima L4 i L9 gdje iznosi 0,03 mg/kg. U ostalim uzorcima koncentracije arsena se kreću između 0,04 mg/kg u L17 i 0,07 mg/kg u L19. **Cd** ima <0,01 mg/kg u uzorcima L6, L10 do L12. Najviše koncentracije kadmija izmjerene su u uzorcima L8 i L19 od 0,15 mg/kg, dok su one najniže izmjerene u L4, L7 i L14 od 0,02 mg/kg. Ostale koncentracije su od 0,03 mg/kg u L9 do 0,13 mg/kg u L16. **Co** je ispod detekcijskog limita odnosno <0,05 mg/kg u uzorku L13. Najviša koncentracija ovog metala izmjerena je u uzorku L8, gdje iznosi 0,87 mg/kg. Najnižu koncentraciju kobalta imaju uzorci cvjeta medonosne biljke L12 i L15, gdje ona iznosi 0,06 mg/kg. Cvjetovi ostalih uzoraka L2, L6, L7, L11, L14 sadrže koncentracije od 0,07 mg/kg do one od 0,42 mg/kg u uzorku L3. **Pb** je prisutno u uzorcima sa svih lokacija. Najviše ga ima u uzorku L18 0,39 mg/kg, a najmanje u L1 0,05 mg/kg. Ostali uzorci su u rasponu koncentracija olova od 0,07 mg/kg u L12, L13, L15 i L17 do 0,22 mg/kg u L9. **Cr** ima u svim uzorcima, a najveća mu je koncentracija u uzorku L18 te iznosi 0,93 mg/kg. S druge strane, najniža je ona u L13 i iznosi 0,17 mg/kg. Raspon ostalih vrijednosti je između 0,20 mg/kg u L5 do 0,59 mg/kg u L9. **Se** nije prisutan u svim biljnim uzorcima pa ga tako nema u L6, L13, L16, L17, L19 i L20 u kojima ga je <0,05 mg/kg. Najviše ga ima u uzorku L3 2,82 mg/kg. Najniža izmjerena koncentracija selena je u uzorku L12 0,06 mg/kg. Ostale izmjerene vrijednosti su od 0,07 mg/kg u L11 i L15 do one od 1,82 mg/kg u L2. **Cu** se također nalazi u biljnom materijalu sa svih lokacija. Najveća koncentracija je u uzorku L18 od 22,75 mg/kg, a najniža u L2 od 6,11 mg/kg. Koncentracije u ostalim uzorcima kreću se od 6,37 mg/kg u L1 do 19,83 mg/kg u L4. I **Ni** sadrže svi uzorci. Najviše uzorak L4 s 30,80 mg/kg, najmanje pak L13 i L20 s 0,43 mg/kg. Raspon izmjerenih koncentracija u preostalim uzorcima je između 0,62 mg/kg u L14 i 23,46 mg/kg u L11. **Mn** je prisutan u svih dvadeset analiziranih uzoraka. U najvećoj koncentraciji sadrži ga uzorak L16 sa 414,70 mg/kg. Najmanja koncentracija je u L19 od 14,58 mg/kg. Koncentracije ostalih uzoraka spadaju u raspon od 16,07 mg/kg u L20 do 152,15 mg/kg u L8. **Zn** imaju svi uzorci, a ponajviše uzorak L11 87,40 mg/kg, dok ga je najmanje u uzorku L17 18,34 mg/kg. Raspon ostalih uzoraka je između 20,63 mg/kg u L16 i 86,89 mg/kg u L3. Ni u jednom uzorku cvjeta medonosnih biljaka nema ga u koncentraciji od 150 do 200 mg/kg koju se smatra toksičnom za biljke. **Fe** ima u najvećim koncentracijama u ispitivanim uzorcima. Tako ga u L18 ima 183,33 mg/kg. L6 ga sadrži najmanje 24,74 mg/kg. Ostali ga uzorci sadrže između 44,63 mg/kg u L15 i 167,13 mg/kg u L19.

Kumar *et al.* (2017.) navode iscrpnu tablicu koncentracija teških metala u različitim biljnim vrstama, ovisno o dijelu biljke koji je analiziran. Za smeđu gorušicu (*Brassica juncea*) s područja Victoria u Australiji i Amritsara, u mladome lišću utvrđene su koncentracije za Cu od 1,30 $\mu\text{g/g}$ i za Ni 62 $\mu\text{g/g}$. U zreлом sjemenu vrste *B. napus* (Konya u Turskoj) Cu je bilo u koncentraciji od 2,17 $\mu\text{g/g}$, a Mn 22,8 $\mu\text{g/g}$. U listovima *B. oleracea* (Amritsar) utvrđena je koncentracija Co 8,10 $\mu\text{g/g}$, Cr 5,0 $\mu\text{g/g}$, Cu 3,00 $\mu\text{g/g}$, Mn 2,50 $\mu\text{g/g}$, Ni 6,10 $\mu\text{g/g}$ i Zn od 33,6 $\mu\text{g/g}$. Lišće *B. nigra* (Amritsar) sadržavalo je Co 2,80 $\mu\text{g/g}$, Cr 5,10 $\mu\text{g/g}$, Cu 7,50 $\mu\text{g/g}$, Mn 2,70 $\mu\text{g/g}$, Ni 4,60 $\mu\text{g/g}$ i Zn 39,0 $\mu\text{g/g}$. Rezultate dobivene na uzorcima cvjetova uljane repice s lokacija u RH može se usporediti s navedenima za zrelo sjeme repice iz Turske. Sjemenke nastaju iz oplodjenih cvjetova, što ovdje predstavlja poveznicu u usporedbi. Uviđa se razlika u koncentraciji Cu koja je u uzorcima L1 do L5 i do pet puta manja od citiranih vrijednosti. Slučaj s Mn je suprotnog karaktera pa da je njegova koncentracija u navedenim uzorcima i do pet puta povećana u odnosu na one u Turskoj. Nadalje, pelud širokolisne lipe (*Tilia platyphyllos*) s područja u Rumunjskoj sadržavala je Cd 0,07 $\mu\text{g/g}$, Cr 1,50 $\mu\text{g/g}$, Cu 9,22 $\mu\text{g/g}$, Mn 71,9 $\mu\text{g/g}$, Ni 0,63 $\mu\text{g/g}$, Pb 0,44 $\mu\text{g/g}$ i Zn 18,8 $\mu\text{g/g}$ (Kumar *et al.*, 2017.). Kod obične lipe (*T. vulgaris*) s područja Katowice u Poljskoj u listovima je određen Cu u koncentraciji od 1,58 $\mu\text{g/g}$, Mn 6,36 $\mu\text{g/g}$ i Zn 55,1 $\mu\text{g/g}$ (Kumar *et al.*, 2017.). Analize peludi bliske su analizama cvjetova lipe pa je zanimljivo usporediti dobivene podatke. Tako je koncentracija Cd u cvjetovima u odnosu na onu u peludi gotovo identična u uzorcima L13 i L17, dok je u uzorku L14 nešto niža. Cr ima u cvjetovima lipe i do sedam puta manje. Koncentracija Cu je manja u L13 i L14, a viša u L17 od ovdje citirane, a slično je i s koncentracijom Mn. Vrijednost za Ni je gotovo identična onoj u uzorku L14, nešto je niža u L13, odnosno viša u L17. Pb pokazuje značajno manje koncentracije u uzorcima cvjetova nego u peludi. Zn ima u istoj koncentraciji u uzorku peludi i L17, dok je ona u L13 i L14 ponešto povećana. Najveća odstupanja u koncentracijama pokazuju metali Cr i Pb kojih je višestruko manje u cvjetovima lipa. U uzorcima cijele biljke pitomog kestena (*C. sativa*) s područja Bozdag Izmir u Turskoj utvrđena je koncentraciju Mn od 1,12 $\mu\text{g/g}$, Ni 0,05 $\mu\text{g/g}$, Pb 0,38 $\mu\text{g/g}$ i Zn 0,40 $\mu\text{g/g}$, dok je suncokret (*H. annuus*) s područja Konya u Turskoj u zreлом sjemenu sadržavao Cu 18,1 $\mu\text{g/g}$ i Mn 6,95 $\mu\text{g/g}$ (Kumar *et al.*, 2017.). Usporedimo li koncentracije Mn, Ni, Pb i Zn u uzorcima pitomog kestena iz Turske s dobivenima u ovome radu vidljivo je da Mn ima oko 370 puta više u uzorku cvjeta kestena L16 kod Slunja, Ni ima 40 puta više, Pb ima gotovo pet puta manje, a Zn preko 50 puta više nego li u biljci kestena iz Izmira. Što se tiče sadržaja Cu i Mn u zrelim sjemenkama suncokreta iz Turske, uspoređen sa

sadržajem istih metala u cvjetovima suncokreta s lokacija L18, L19 i L20, vidi se da Cu ima kao i u citiranim podacima, a Mn tri do šest puta više ovisno o pojedinom uzorku.

Pokazalo se da smeđa gorušica (*B. juncea*) ima visoki potencijal akumulacije Cd, većinom u izbojima, s razinama od 1450 µg/g suhe tvari, dok je kod vrste *B. napus* ta razina 555 µg/g suhe tvari. Također, visoko je učinkovita u otklanjanju Pb iz tla sa smanjenjem od 28 %, a koncentraciju Se smanjuje za 13 do 48 % (Szczygłowska *et al.*, 2011.). Dobivene koncentracije za Cd u uzorcima cvjetova uljane repice na lokacijama L1 do L5 izrazito su manje od ovdje navedenih u vidu bioakumulacije Cd.

Glede lipe (*Tilia* spp.), Georgieva *et al.* (2021.) u svom istraživanju elemenata u tragovima u često korištenom ljekovitom bilju u Bugarskoj donose rezultate analiza teških metala. Cd u uzorcima lipe iz urbane regije je bilo u koncentraciji od 0,06 mg/kg suhe tvari, dok ga je u ruralnome kraju bilo manje od detekcijskog limita. Cr je u urbanom području bilo 0,136 mg/kg, a u ruralnome također ispod detekcijskog limita. Cu je bilo 8,90 mg/kg u urbanoj sredini i 7,09 mg/kg u ruralnoj. Fe je bilo 58,93 mg/kg, odnosno 26,77 mg/kg. Mn 19,61 mg/kg i 18,51 mg/kg. Ni 0,485 mg/kg urbano i 0,235 mg/kg ruralno. Pb 0,561 mg/kg i 0,341 mg/kg, a Zn 8,60 mg/kg, odnosno 7,27 mg/kg. Vrijednosti dobivene za Cd u cvjetovima lipa u uzorcima L13, L14 i L17 s lokacija Varaždin, Zagreb i Vukovar odgovaraju onima za isti metal s urbane lokacije u Bugarskoj. Koncentracija Cr nekoliko je puta manja u cvjetovima lipa s navedenih lokacija nego što je utvrđeno u istraživanju s područja bugarske urbane regije. Rezultati za Cu u uzorcima L13 i L14 više odgovaraju onima s ruralnog područja, dok onaj za uzorak L17 premašuje vrijednost urbanog područja Bugarske. Sadržaj Fe u uzorku L20 odgovara onome iz urbane regije Bugarske, ali ga u uzorcima L13 i L14 ima više nego što je navedeno u spomenutom području. Koncentracija Mn je veća u ispitivanim uzorcima, a posebno u uzorku L17 gdje je to povećanje gotovo peterostruko. Ni ima u sličnoj koncentraciji kao i u spomenutoj urbanoj regiji, iako je u L20 povećanje ipak vidljivo. Koncentracije Pb u svim uzorcima cvjetova lipa više su puta manje nego one citirane. Zn pak ima u količinama dva do tri puta većim nego u navodima istraživanja u Bugarskoj.

Dobivene rezultate koncentracija teških i toksičnih elemenata u cvijetu pitomog kestena može se usporediti s istraživanjem koncentracija određenih teških i toksičnih metala koje su proveli Wu *et al.* (2019.). Istraživanjem su ispitivani metali Pb, As, Cr, Cd i Hg u pitomom kestenu te tlima u Kini. Najvišu sposobnost akumulacije pokazao je Cd koji je uz As najviše detektiran. Tri glavna pokazatelja u tlu vezana uz formiranje i nakupljanje teških metala u kestenu bila su

sadržaj Cr, pH vrijednost i sadržaj organskog ugljika. U svrhu usporedbe može se navesti i istraživanje provedeno u Turskoj od strane Turhan *et al.* (2022.) koje je obuhvaćalo određivanje teških metala i metaloida u 28 uzoraka plodova pitomog kestena. Plodovi predstavljaju nastavak oplodjenog cvijeta kestena, za koje dosad nisu nađene analize teških i toksičnih meta, što onda daje poveznicu pri uspoređivanju rezultata istraživanja. Određivani su Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni i Zn. Koncentracije Cd i Pb bile su iznad onih maksimalnih koje dopušta turski kodeks za hranu. Rezultati su se bili redom u rasponu između 537 i 635, 608 i 5333, 347 i 972, 207 i 8619, 12739 i 86310, 278 i 7549, 8676 i 67622, 1068 i 18661 te 3625 i 12876 µg/kg suhe tvari. Usporedno s analizama provedenima u ovom istraživanju uviđa se da je koncentracija Cd u cvijetu kestena gotovo pet puta manja, koncentracija Cr također je manja, baš kao i Co, koncentracija Cu je ipak veća, ona za Fe se uklapa u citirani raspon, Pb ima mnogostruko manje, Mn ima nekoliko puta više, koncentracija Ni poklapa se s donjim dijelom citiranog raspona, a koncentracija Zn je veća od navedene.

Petrović *et al.* (2023.) proveli su istraživanje teških i toksičnih metala As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, i Zn u korijenu, stabljici, listovima i sjemenkama suncokreta (*H. annuus* L.) u Republici Srbiji. Vrijednosti koje će se koristiti su one za sjemenke pošto one nastaju iz oplodjenih cvjetova. As nije utvrđen. Cd je bilo u koncentraciji od 0,082 mg/kg suhe tvari, Co 0,055 mg/kg, Cr 0,025 mg/kg, Cu 14,3 mg/kg, Fe 33 mg/kg, Mn 10,9 mg/kg, Ni 1,30 mg/kg, Pb 0,20 mg/kg i Zn 22,7 mg/kg. Rezultati istraživanja ovoga doktorskoga rada pokazuju da As nije utvrđen samo u uzorku L20 kod Varaždina, dok ga u uzorcima L18 i L19 kod Đakova i Vukovara ima, iako u niskoj koncentraciji (Tablica 4). Koncentracija Cd je niža u cvjetovima suncokreta s lokacija L18 i L20, no ipak je nešto viša u uzorku L19. Koncentracije Co više su u uzorcima cvijeta nego li sjemenkama suncokreta. Cr ima u višestruko većim koncentracijama u cvjetovima, a povećane su i koncentracije Cu u njima. Isto tako su značajno više koncentracije Fe i Mn u uzorcima cvjetova suncokreta. Ni ima u prosjeku u uzorcima cvjetova kao i u sjemenkama, a isto vrijedi i za Pb. Zn ima u gotovo dvostruko većim koncentracijama u cvjetovima nego što je to slučaj u sjemenkama suncokreta.

8.4. Sadržaj metala u medonosnim pčelama

Za maksimalno dopuštene **koncentracije teških i toksičnih elemenata u tijelu medonosnih pčela** nema propisanih vrijednosti, odnosno pravilnika, kao i u slučaju s medonosnim biljkama. Od ispitivanih metala (Tablica 5), jedino **Hg** nije utvrđena ni u jednom od uzoraka

pčela. Njena je vrijednost u svim uzorcima ispod detekcijskog limita uređaja odnosno metode, što je $<0,01$ mg/kg. **As** je sljedeći element koji nije detektiran ni u jednom od uzoraka, a njegova je koncentracija iznosila $<0,03$ mg/kg. Koncentracija **Ni** je u svim uzorcima bilo $<0,3$ mg/kg, osim u uzorcima L3 gdje ga je bilo u koncentraciji od 0,40 mg/kg, L4 s 0,35 mg/kg i L16 s 0,44 mg/kg. Najviša koncentracija Ni baš s mjesta L16 zanimljiva je obzirom da i Zhelyaskova (2012.) ukazuje na povećane koncentracije teških i toksičnih metala u tijelu i fecesu medonosnih pčela u blizini vojnog kompleksa, navodeći potvrdu toga u istraživanjima tla, zraka i biljaka. Također, na lokaciji L16 kod Slunja, u blizini vojnog poligona na isto može ukazivati ranije utvrđena granična koncentracija Ni u tlu, koja prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, sukladno kiselosti tla, ukazuje na mogućnost onečišćenja tim metalom. **Co** je prisutan u tri uzorka pčela i to s najvišom koncentracijom u uzorku L16 od 0,10 mg/kg, zatim u L3 s 0,07 mg/kg i L14 s 0,06 mg/kg, dok u preostalim uzorcima iznosi $<0,05$ mg/kg. **Pb** ima najviše u uzorku pčela L14 u koncentraciji od 0,16 mg/kg, u uzorku L17 iznosi 0,12 mg/kg, u L1 0,08 mg/kg, u L9 i L11 njegova koncentracija je 0,06 mg/kg, u L16 0,05 mg/kg, dok je u ostalim uzorcima ona $<0,05$ mg/kg. **Se** je detektiran u uzorku L5 0,17 mg/kg, što mu je najviša određena koncentracija, zatim ga ima u uzorcima L9, L14 i L18 u koncentraciji od 0,06 mg/kg te u uzorku L17 u koncentraciji od 0,05 mg/kg. U drugim uzorcima koncentracija mu je $<0,05$ mg/kg. **Cd** je u odnosu na navedene metale ipak zastupljeniji u uzorcima medonosnih pčela pa ga u najvišoj koncentraciji ima u uzorku L1 s 0,25 mg/kg. Isto bi se moglo povezati s istraživanjem Leita *et al.* (1996.) u kojem se navodi kako Cd ima više na tijelu pčela nego li u tijelu pčela. Možda objašnjenje leži u tome što je L1 uzorak s područja intenzivne poljoprivredne proizvodnje uljane repice, a koja je zasigurno svojedobno tretirana pesticidima u kojima se Cd može nalaziti kao dio aktivne tvari. Moguće su pčele u subletalnim dozama došle u kontakt s tvari putem svojih dlačica. Najmanja utvrđena koncentracija mu je u uzorku L12 te iznosi 0,01 mg/kg. U uzorcima L3 do L5, L7 do L10, L13 do L20 njegova se koncentracija kreće u rasponu od 0,02 do 0,10 mg/kg. Uzorci L2, L6 i L11 pokazali su koncentracije Cd $<0,01$ mg/kg. **Cr** je prisutan u svim uzorcima pčela. Ima ga najviše u uzorku L11 u koncentraciji od 0,21 mg/kg, a najmanje u uzorku L8 gdje ona iznosi 0,06 mg/kg. U ostalim uzorcima koncentracija mu se kreće između 0,07 mg/kg u uzorcima L2, L7 i L19 te 0,16 mg/kg u uzorku L17. Zanimljivo je što Cr u tijelu pčela, za razliku od većine drugih ispitivanih metala, ima u manjoj koncentraciji nego što ga ima u medu na 13 ispitivanih lokacija, a to su L1, L2, L4 do 6, L8 do 10, L12, L15, L17, L19 i L20. **Cu** također ima u svim ispitivanim uzorcima, najviše u uzorku L20 u koncentraciji od 6,41 mg/kg, najmanje pak u uzorku L18 gdje iznosi

3,20 mg/kg. Ostali uzorci pokazali su raspon koncentracija od 3,55 mg/kg u L2 do 5,68 mg/kg u L7. I **Mn** je prisutan u svim dvadeset uzoraka medonosnih pčela. U uzorku L16 ima ga u koncentraciji od 81,08 mg/kg što je ujedno i najviša koncentracija, opet moguće u svezi s blizinom vojnog poligona. Uzorak L2 pokazuje najmanju koncentraciju od 2,43 mg/kg. Ostale određene koncentracije kreću se između 3,11 mg/kg u L11 do one od 37,18 mg/kg u L3. **Fe** je određeno u svim ispitivanim uzorcima. Najviše ga ima u uzorku L14 64,81 mg/kg, a najmanje u uzorku L2 21,49 mg/kg. Ostali uzorci pokazuju koncentracije od 22,02 mg/kg u L15 sve do 58,99 mg/kg u L18. **Zn**, koji je prisutan u svim uzorcima, najviše ima u L18 u koncentraciji od 60,85 mg/kg. Najmanja mu je koncentracija u uzorku L11 gdje iznosi 21,53 mg/kg. Raspon koncentracija između najmanje i najviše vrijednosti u ostalim uzorcima kreće se od 22,44 mg/kg u uzorku L4 do one od 38,33 mg/kg u uzorku L17. Općenito teških i toksičnih metala i metaloida u tijelu medonosnih pčela ima više nego li u medu, što je i u skladu s ranije spomenutim istraživanjima. Izuzetak je navedeni Cr, a odstupanja su vidljiva i za dobar dio metala na tri lokacije L9, L12 i L15.

8.5. Sadržaj metala u medu

Analize uzoraka meda (Tablica 6) pokazale su da je koncentracija **Hg** ispod detekcijskog limita uređaja i metode te je $<0,01$ mg/kg u svim uzorcima. Isto pokazuju rezultati analize **As** u ispitivanim uzorcima gdje mu je koncentracija $<0,03$ mg/kg. Koncentracije **Se** također su ispod detekcijskog limita, odnosno $<0,05$ mg/kg. Potonje potvrđuje deset godina ranije objavljene analize od strane Bilandžić *et al.* (2014.) koji su isto tako dobili koncentracije **Se** manje od detekcijskog limita u uzorcima multiflornog i uniflornog meda. **Cd** u uzorcima meda ima $<0,01$ mg/kg, osim u uzorcima L9, L12, L15, L19 i L20. Najveća koncentracija je u uzorku L9 0,11 mg/kg, a najmanja u uzorcima L19 i L20 0,01 mg/kg. U preostala dva uzorka koncentracije kadmija iznose 0,02 mg/kg u L15 i 0,03 mg/kg u L12. **Co** je slijedeći po zastupljenosti u uzorcima meda. Koncentracija mu je $<0,05$ mg/kg u svim uzorcima osim u L9, L12, L15 i L20. Najviše ga ima u L15, gdje mu koncentracija iznosi 0,83 mg/kg, a najmanja je u uzorcima L12 i L14 0,06 mg/kg. Ostale koncentracije ovog metala su u rasponu od 0,13 mg/kg u L9 do 0,14 mg/kg u L20. **Ni** je u koncentraciji $<0,3$ mg/kg u uzorcima L1 do L8, L11, L13, L14, L16 do L18. Uzorak najbogatiji niklom je L15 s koncentracijom 5,36 mg/kg, dok je najniža koncentracija ovog metala u uzorku L10 s 0,30 mg/kg. Koncentracije u ostalim uzorcima su između 0,36 mg/kg u L20 do 2,06 mg/kg u L9. **Pb** je sljedeći u nizu prisutnih metala u uzorcima meda. Detektirano je u 15 uzoraka, gdje je najviša koncentracija

od 0,39 mg/kg u uzorku L9. Najniža vrijednost je u uzorku L5 i iznosi 0,05 mg/kg. Ostale vrijednosti olova kreću se između 0,06 mg/kg u L3 i L17 te 0,25 mg/kg u L20. **Cr** je prisutan u svim ispitivanim uzorcima. Najviše ga se nalazi u uzorku L20 0,42 mg/kg, dok ga je najmanje u uzorku L7 0,06 mg/kg. Ostale vrijednosti ovog metala su u rasponu od 0,07 mg/kg u uzorcima L16 i L18 do 0,30 mg/kg u L9. **Cu** također ima u svim uzorcima. Uzorak L9 pokazuje najvišu koncentraciju bakra od 13,31 mg/kg, a uzorak L3 najmanju od 0,16 mg/kg. Raspon od 0,19 mg/kg u L17 do 2,80 mg/kg u L12 karakterizira ostale uzorke meda. Prisustvo **Mn** utvrđeno je u svim uzorcima među kojima prednjači L9 s 40,44 mg/kg, a na zadnjem mjestu je L18 s 0,29 mg/kg. Mangana u ostalim uzorcima meda ima između 0,36 mg/kg u L6 i 20,65 mg/kg u L12. **Zn** je nađen u svakom uzorku, a najvišu koncentraciju ima u L9 89,57 mg/kg. Najniža koncentracija mu je u L7 0,89 mg/kg. Ostale vrijednosti su od 0,93 mg/kg u L14 do 43,83 mg/kg u L12. Najzastupljeniji od analiziranih metala jest **Fe**. Ima ga najviše 53,28 mg/kg u uzorku L9, odnosno najmanje 0,91 mg/kg u uzorku L7. Željeza u preostalim uzorcima ima između 1,33 mg/kg u uzorku L17 i 40,02 mg/kg u uzorku L4.

Po pitanju maksimalno dozvoljenih koncentracija teških i toksičnih metala u medu postoji regulativa na razini Europske unije (EU 2023/915), koja propisuje maksimalne razine određenih onečišćivala u hrani pa tako i maksimalnu razinu za Pb u medu, a ona iznosi 0,10 mg/kg. Uz to, zanimljivo je navesti Pravilnik o maksimalnim koncentracijama određenih kontaminanta u hrani susjedne Republike Srbije koji propisuje da Pb u medu smije biti najviše 0,10 mg/kg vlažne mase (Sl. glasnik RS, br. 81/2019, 126/2020, 90/2021, 118/2021, 127/2022 i 110/2023) koji je možebitno preuzet iz regulative EU. Kada bi usporedili koncentracije Pb u ispitivanim uzorcima meda s danom EU regulativom, došli bi do povišenih količina u uzorcima meda L9 do L12, L15, L19 i L20 (Tablice 15, 16, 17, 18, 21, 25 i 26). Uzorci L9, L10 i L20 potječu iz Siska, Bisaga i Varaždina čime bi se povećana koncentracija Pb mogla objasniti utjecajem industrije i urbane gradske sredine te utjecajem intenzivnog prometa obzirom da olovo služi kao stabilizator u gorivima odnosno kao antidetonacijsko sredstvo, nalazi se u sastavima maziva, a ima ga i u plastici te pigmentima. Uzorak L19 potječe iz Viškovaca kod Đakova, s područja intenzivne poljoprivrede, pa bi se povećana koncentracija Pb u ovom uzorku meda mogla pojasniti prisutnošću teške poljoprivredne mehanizacije, gdje se Pb nalazi u sastavu goriva i maziva (Leita *et al.*, 1996.), a suncokret ga je kao bioakumulator prenio u nektar pa pčele u med ili je depozicijom iz zraka završilo na cvjetu koji ima veliku površinu. Povišena koncentracija ovog metala u uzorcima L11, L12 i L15, koji potječu iz Korenjaka, Trakošćana i Drežničkog polja, može ukazivati na pronos

onečišćenja zračnim putem, kao što Halamić i Miko (2009.) navode za Gorski kotar i zaleđe Like, mjesta gdje samo po sebi prisustvo ovakvog onečišćivala ne bi bilo očekivano, a pronos Pb zrakom za vrijeme sušnih razdoblja potvrđuju i Lambert *et al.* (2012.a). Ne može se isključiti eventualno onečišćenje koje bi u košnici, odnosno medu, završilo načinom pčelarenja i pri tome korištenim materijalima. Maksimalnu razinu ostataka (MRO) živinih spojeva u odnosu na hrani i proizvodima propisuju Europska Uredba (EZ) 396/2005 i Uredba Komisije (EU) 2018/73, gdje MRO za zbroj živinih spojeva izražen kao Hg iznosi 0,01 mg/kg. Prema toj regulativi, ispitivani uzorci meda nisu onečišćeni Hg pošto je u njima utvrđena koncentracija ispod detekcijskog limita, odnosno manja od 0,01 mg/kg (Tablica 6).

Propisa za maksimalno dozvoljene koncentracije teških i toksičnih metala u medu na razini Republike Hrvatske u vidu određenog pravilnika nema. Međutim, postoje još i propisi koji reguliraju određene kriterije čistoće za aditive u hrani. Ovdje se u obliku dodatka hrani ubraja pčelinji vosak, a koji se koristi i u kozmetičke svrhe. Za njega su propisane vrijednosti koje se odnose na tri teška i toksična metala, a to su arsen, olovo i živa. Tako Hg u vosku kao dodatku hrani ne smije biti više od 1 mg/kg, As ne više od 3 mg/kg, dok Pb ne smije biti više od 5 mg/kg. Uz to, od strane stručnog povjerenstva FAO/WHO za aditive u hrani stoji da olova treba biti što je moguće manje (European Food Safety Authority, 2007.; The Commission of the European Communities, 1996.) U nedostatku propisa za med, kojeg se koristi kao dodatak hrani, zanimljivo je usporediti koncentracije navedenih teških i toksičnih metala iz analiziranih uzoraka meda s maksimalno dopuštenim koncentracijama za vosak, koji kao proizvod životinjskog podrijetla također može završiti kao dodatak hrani, pa uz preporuku navedenog povjerenstva vidimo da su one daleko ispod dozvoljenih granica. To bi prema spomenutim kriterijima ispitivane uzorke meda sa svih istraživanih lokacija činilo ispravnim.

Med bi trebao biti bez teških metala ili u količinama koje ne štete ljudskom zdravlju mada nema utvrđenih granica za sve potencijalno toksične elemente. Bicudo de Almeida-Muradian *et al.* (2020.) navode prijedlog Svjetske zdravstvene organizacije iz 1996. godine za prihvatljive količine od 15 µg/kg za arsen, 5 µg/kg za živu, 7 µg/kg za kadmij i 25 µg/kg za olovo. Prema tom prijedlogu koncentracije As u ispitivanim uzorcima meda su ispod predložene vrijednosti, baš kao i za Hg. Međutim, koncentracije Cd bi prema navedenoj preporuci bile povišene u uzorcima L9, L12, L15, L19 i L20. Koncentracije Pb su u usporedbi s predloženim vrijednostima povišene u većini pretraženih uzoraka, osim u uzorcima L1, L2, L6, L7 i L18 (Tablica 6).

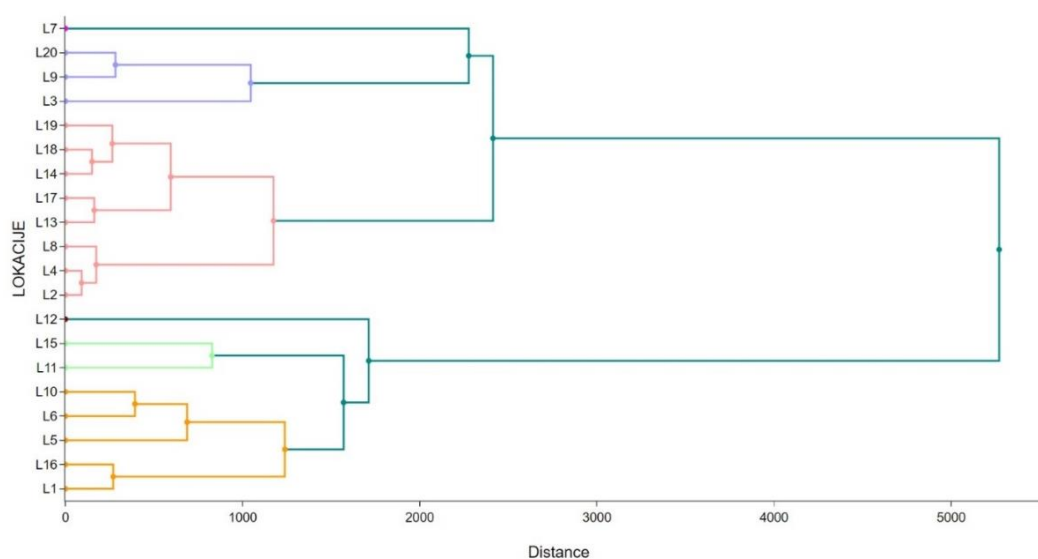
Usporedbe s rezultatima analiza meda dobivenih na drugim područjima mogu biti nezahvalne zbog razlika u klimi, odnosno u geološkim podlogama različitih lokaliteta. S njima su povezane i razlike u mikroklimatskim uvjetima pojedinih područja. Uz njih, tu su i razlike u botaničkom podrijetlu meda, jer iste vrste medonosnih biljaka ne rastu na svakoj lokaciji niti je omjer među vrstama isti te njihovo medenje također nije jednako. Međutim, postoje istraživanja određenih metala u pčelama i medu ovisno o stupnju onečišćenja okoliša. Pa tako Madras-Majewska *et al.* (2014.) navode istraživanje Höffela (1985.) koji ukazuje na to da su koncentracije Cd i Pb veće kod pčela skupljačica nego u kućnih pčela. Navode i eksperimentalno istraživanje Szymanowska-Bielawska (1981.) koje potvrđuje kako se koncentracije određenih elemenata u pčelama razlikuju ovisno o tome koji se dio tijela analizira pa je ona različita u glavi, prsištu i zatku. Koncentracija Pb u glavi pčele iznosi 0,00091 mg/kg, u prsištu 0,0025 mg/kg, a u zatku 0,003 mg/kg. Bacilek (1983.) daje izvještaj o onečišćenju prisutnom u pčelama pa navodi koncentraciju Pb od 12 do 185 mg/kg tjelesne težine, dok je ista u kontrolnoj skupini iznosila 0,9 do 1,5 mg/kg. Pratt i Sikorski (1985.) pronašli su kod pčela skupljačica uz intenzivne prometnice koncentraciju Pb od 28,1 mg/kg. Prema podacima koje iznosi Migula (1990.) za južnu Poljsku koncentracije Pb u medu bile su između 0 i 0,155 mg/kg, a koncentracije Cd bile su između limita detekcije i 0,043 mg/kg. Terzic *et al.* (1984.) iznosi da su koncentracije As u tijelima uginulih pčela prikupljenih u blizini talionica bakra u rasponu od 0,45 to 1,62 mg/kg njihove tjelesne mase. Na udaljenosti od 25 km prosječna koncentracija u klinički zdravim pčelama bila je vidno manja i iznosila je 0,109 mg/kg, a na 170 km od talionice iznosila je višestruko manje 0,048 mg/kg. Madras-Majewska *et al.* (2014.) iznosi koncentracije Hg u tijelu pčela između 0,00009 i 0,0232 mg/kg, dok je prosjek za Poljsku bio 0,0013 mg/kg. Istraživanje koncentracije teških metala u uzorcima meda lipe s lokacija podalje od izvora onečišćenja i onih uz određeni izvor onečišćenja u Rumunjskoj pokazali su sljedeće: Pb je bilo u rasponu od 0,62 do 0,86 mg/kg, Ni 0 do 0,07 mg/kg, Cr 0,33 do 1,21 mg/kg, Fe 8,47 do 15,61 mg/kg, Cd 0,32 do 0,72 mg/kg, Mn 2,36 do 2,87 mg/kg, Zn 5,66 do 6,93 mg/kg (Ciobanu i Rădulescu, 2018.).

Pri uspoređivanju rezultata dobivenih u ovome istraživanju s onima gore navedenim potrebno je uz spomenute razlike uzeti u obzir i onu vremensku dimenziju, prostornu udaljenost kao i pojedinačne razlike u izvorima emisija konkretnih onečišćivala u okoliš. Vrijednosti rezultata u ovome radu za koncentraciju Hg u uzorcima pčela su ispod detekcijskog limita uređaja, odnosno metode, što je <0,01 mg/kg, a samim time su vrijednosti Hg na istraživanim lokacijama u RH manje od onih koje Madras-Majewska *et al.* (2014.) navodi za Poljsku. S

druge strane, Toth *et al.* (2016.) u Slovačkoj navodi niske koncentracije Hg u medu neopasne za ljudsko zdravlje što se podudara s rezultatima ovog istraživanja na 20 lokacija u RH. Vrijednosti koncentracija As dobivene ovim istraživanjem su u uzorcima L3 i L4 0,40 mg/kg i 0,35 mg/kg, a u ostalim uzorcima ona je <0,03 mg/kg. Koncentracije u uzorku L3 i L4 blizu su poklapanja s onom koju donosi Terzic (1984.) kao donju granicu blizu talionica bakra od 0,45 mg/kg. Vrijednosti za As na navedenim lokacijama vežu se uz intenzivnu poljoprivredu kod Durđevca i industrijsku proizvodnju Kutine. Što se koncentracija Pb u ovdje ispitivanim uzorcima tiče, najviše ga ima u uzorku pčela L14 u koncentraciji od 0,16 mg/kg, što je značajno jer je višestruko manje od koncentracija ovog elementa u izvještajima Bacileka (1983.) te Pratta i Sikorskog (1985.). Pb je ovdje utvrđeno u 15 uzoraka meda gdje je najviša koncentracija od 0,39 mg/kg u uzorku L9, a najniža vrijednost u uzorku L5 koja iznosi 0,05 mg/kg. Dobivene koncentracije Pb u analiziranim uzorcima meda s područja RH ipak su veće od onih koje iznosi Migula (1990.). Dapače, koncentracija Pb u uzorku L9 više je nego dvostruko veća od gornje granice raspona kojeg navodi Migula (1990.), a iznosi 0,155 mg/kg. Uzorak L9 potječe s gradskog područja Siska gdje se tako povišena koncentracija Pb može pripisati utjecaju industrijskog središta i prometne, urbane sredine. Zanimljivo je osvrnuti se na najvišu koncentraciju Pb od strane Migule od 0,155 mg/kg koja je izmjerena još 1990. godine, a već tada je premašila MDK regulative EU 2023/915 u kojoj ona za Pb iznosi 0,10 mg/kg. Cd u ovdje analiziranim uzorcima meda ima u rasponu od <0,01 mg/kg do najveće koncentracije u L9 koja iznosi 0,11 mg/kg. Migula (1990.) iznosi najveću koncentraciju Cd od 0,043 mg/kg koja je u usporedbi s onom na lokaciji L9 gotovo tri puta manja. Vrijednost za Cd pri spomenutoj lokaciji u Sisku također se može pripisati utjecaju na okoliš koji ostavljaju industrijska postrojenja zajedno s gradskim područjem intenzivnog prometa. Glede rezultata Ciobanu i Rădulescu (2018.) koncentracija Pb u medu lipe je izuzetno veća od rezultata za isti metal u ovdje provedenom istraživanju. Koncentracija Ni se pokazuje bliskom navedenoj s obzirom da se radi o onoj ispod detekcijskog limita, odnosno odmah iznad njega. Slično je i s Cr kojeg ima nekoliko puta manje, a koncentracija Fe je također izraženije manja u uzorcima iz RH. Cd je ispod detekcijskog limita na uzorcima iz RH, dok ga navedeni uzorci iz Rumunjske sadrže znatno više. Mn i Zn prate navedeni obrazac pa je i njihova koncentracija niža od izmjerenih koncentracija za iste metale s lokacija u Rumunjskoj.

8.6. Klusterska analiza

Korištena je klusterska analiza za identifikaciju klastera lokacija uzorkovanja na temelju prepoznavanja sličnih karakteristika onečišćenja, odnosno za prikaz sličnosti opterećenja onečišćenjem u svakoj grupi na određenim mjestima uzorkovanja. Prikazana je klusterska analiza s obzirom na izmjerene vrijednosti pokazatelja kvalitete tla (Slika 74), iz razloga što su u svim drugim matriksima koncentracije određivanih metala i metaloida vrlo niske i neujednačene, to jest oni nisu prisutni u svim analiziranim uzorcima. Pretpostavlja se da je razlog tome vrijeme zadržavanja materijala u okolišu, a budući da je tlo najdulje izloženo akumuliranim utjecajima lokalnih izvora potencijalnog onečišćenja, upravo u njemu se mogu pouzdanije identificirati poveznice grupiranih klastera. Napravljena je hijerarhijska analiza spajanja klastera na način da je svaka jedinica najprije sama u grupi od jednog člana (*single-linkage method*). Zatim se slične skupine postupno spajaju korištenjem određene udaljenosti (ovdje je korištena euklidska udaljenost) dok se ne grupiraju sve jedinice sličnih svojstava.



Slika 74. Rezultat klusterske analize pokazatelja tla

Hijerarhijska klusterska analiza rezultirala je grupiranjem pokazatelja po lokacijama u šest klasa razlikovanih bojom. Udaljenost među klasama, odnosno klasterima obrnuto je proporcionalna sličnostima među njima, što znači da veća udaljenost označava manju međusobnu sličnost. Općenito se ističe podjela u dvije osnovne skupine prepoznatljive po antropogenom opterećenju. U gornjoj se grupi nalaze gotovo sve lokacije vezane uz urbana područja, poput L7, L20, L9, L14, L17, L13, L8, L4 i L2, te one vezane na intenzivnu

poljoprivrednu proizvodnju, a to su L7, L3, L19 i L18. Ovaj klaster karakterizira antropogeni utjecaj vidljiv u gradskim sredinama i intenzivnoj poljoprivredi. Donja grupa okuplja lokacije koje također karakterizira poljoprivredna proizvodnja, moguće manjega intenziteta, odnosno opterećenja, to su lokacije L5 i L1, no tu je poljoprivredno šumoviti kraj s tranzitnom prometnicom na lokaciji L10. Ovdje spadaju i lokacije s područja pretpostavljenog manjeg opterećenja, kao što su L12, L15, L11 i L16. Uz njih, tu je i otočna lokacija L6. Detaljnija raščlamba ukazuje kako antropogeno opterećenje ipak nije jedini uvjet sličnosti, već utjecaj na podjele ima i vrsta medonosne paše, kao i prirodne razlike u sastavu tla.

8.7. Korelacijska analiza

Tla onečišćena teškim metalima mogu predstavljati potencijalni ekološki rizik, a posljedično tome onečišćenje biljaka teškim metalima može predstavljati rizik za ljudsko zdravlje. U svrhu istraživanja tih rizika provedena su istraživanja i načinjene korelacijske analize (Xiang *et al.*, 2021.). Različite multivariabilne analize primjenjuju se i na podatke o kvaliteti vode čime se stječe uvid u potencijalne čimbenike identifikacije izvora onečišćenja i određivanja dinamičkog skupa fizikalno-kemijskih interakcija i ravnoteže. Tako su korelacijske analize rađene poradi utvrđivanja različitosti, odnosno sličnosti među mjestima uzorkovanja, a teški metali ne samo da pokazuju međusobnu korelaciju, već i korelaciju s drugim pokazateljima u vodi (Wei *et al.*, 2018.). Kao što je ranije pojašnjeno, rezultati ovog istraživanja predočeni su i korelacijski kako bi se stekao uvid u eventualnu povezanost među ispitivanim pokazateljima, odnosno kako bi se uvidjele sličnosti među lokacijama i analiziranim metalima i metaloidima. Rezultati analize prikazani su na slici 75.

TLO	pH	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Se [mg/kg]	Zn [mg/kg]	HUMUS [%]
pH	1													
As [mg/kg]	0,3252669	1												
Cd [mg/kg]	0,5035331	0,5880962	1											
Co [mg/kg]	-0,08411	0,7470742	0,2620844	1										
Cr [mg/kg]	0,0348099	0,8452179	0,5877138	0,730607397	1									
Cu [mg/kg]	0,0148565	0,0240755	0,0509524	0,077688328	0,0970348	1								
Fe [mg/kg]	-0,092392	0,7402456	0,2573417	0,757397094	0,813282	-0,0497359	1							
Hg [mg/kg]	0,3500514	-0,044728	0,0472697	-0,30745484	-0,096034	-0,1233007	-0,3515851	1						
Mn [mg/kg]	0,1286001	0,4463928	0,4703589	0,324232841	0,5090007	0,0385666	0,2395755	-0,0023851	1					
Ni [mg/kg]	0,2093799	0,8409611	0,7133171	0,707766799	0,9179598	-0,0281968	0,8272338	-0,1432902	0,4675629	1				
Pb [mg/kg]	0,3345681	0,7114819	0,7320782	0,321248849	0,6664962	0,0427737	0,3463327	0,3817559	0,3795279	0,6394601	1			
Se [mg/kg]	0,4460671	0,8712131	0,7228508	0,534133039	0,7704135	-0,0924379	0,67761	0,0678304	0,3404369	0,8453266	0,75305627	1		
Zn [mg/kg]	-0,045555	0,2547659	0,4744019	0,077193667	0,4317027	0,097868	0,0626621	0,1567925	0,2555276	0,2696379	0,51125125	0,283377	1	
HUMUS [%]	0,2080861	0,6319323	0,6713767	0,307934405	0,7267143	0,2254594	0,4030381	0,1286315	0,1996497	0,6197504	0,79462293	0,695596	0,549166	1

Slika 75. Rezultati korelacijske analize pokazatelja tla

Potpune korelacije među određivanim teškim i toksičnim metalima u tlu nema. Jaka pozitivna korelacija najizraženija je između Cr i Ni te iznosi 0,91. Također, provedenom analizom utvrđena je jaka korelacija između As i Se 0,87; zatim između Ni i Se, As i Cr te As i Ni s vrijednosti 0,84. Tu je još i jaka korelacija između Fe i Ni vrijednosti 0,82, kao i ona između Cr i Fe od 0,81. Na granici srednje jake i jake korelacije od 0,79 nalazi se Pb u odnosu na udio humusa u tlu. Slabu ili neznatnu korelaciju pokazuje većina preostalih odnosa metala, humusa i pH vrijednosti. Trinaest vrijednosti korelacijske analize među metalima pokazuje potpunu odsutnost korelacije.

8.8. Bioakumulacijski faktori

U poglavlju 7.4.3. pojašnjen je izračun bioakumulacijskih faktora za medonosne biljke, odnosno njihove cvjetove. Isti su izračunati prema jednadžbi (1). Rezultati bioakumulacijskih faktora za određivane teške i toksične metale u cvjetovima medonosnih biljaka prikazani su u tablici 28.

Tablica 28. Rezultati bioakumulacijskih faktora za metale u medonosnim biljkama

MATERIJAL	LOKACIJA	As mg/kg		Cd mg/kg		Co mg/kg		Cr mg/kg		Cu mg/kg		Fe mg/kg	
		mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF
BILJKA	L1	0	0	0,09	0,471204	0,19	0,014259	0,25	0,005863	6,37	0,165334	87,91	0,002885
	L2	0	0	0,08	0,601504	0,07	0,008764	0,36	0,011516	6,11	0,264422	102,51	0,005369
	L3	0	0	0,09	0,927835	0,42	0,063073	0,27	0,013171	9,13	0,692401	147,16	0,008825
	L4	0	0	0,02	0,149254	0,1	0,010459	0,31	0,01231	19,83	1,356361	139,19	0,007288
	L5	0	0	0,09	0,267062	0,31	0,022983	0,2	0,004417	8,58	0,325617	116,59	0,003978
	L6	0	0	0	0	0,07	0,005579	0,28	0,004147	13,57	0,261616	24,74	0,000864
	L7	0	0	0,02	0,153846	0,07	0,013672	0,27	0,0164	15,68	1,072577	91,45	0,006868
	L8	0	0	0,15	1,12782	0,87	0,083678	0,21	0,006458	8,84	0,047461	105,02	0,005504
	L9	0,03	0,004001	0,03	0,112782	0,08	0,012666	0,59	0,035527	13,57	0,653346	152,81	0,009774
	L10	0,05	0,004126	0	0	0,14	0,013899	0,45	0,011013	15,68	0,584333	160,66	0,00556
	L11	0	0	0	0	0,07	0,007922	0,25	0,009296	17,5	0,944007	130,25	0,004797
	L12	0	0	0	0	0,06	0,005322	0,29	0,006068	13,49	0,570233	103,86	0,003203
	L13	0	0	0,05	0,33557	0	0	0,17	0,005137	7,59	0,336347	64,19	0,003064
	L14	0,05	0,004713	0,02	0,066225	0,07	0,00891	0,33	0,01279	7,21	0,190554	143,51	0,007037
	L15	0	0	0,07	0,201729	0,06	0,005474	0,22	0,004903	7,31	0,316354	44,63	0,001693
	L16	0	0	0,13	0,590909	0,25	0,011272	0,4	0,008013	11,23	0,507915	57,13	0,00186
	L17	0,04	0,003807	0,07	0,419162	0,08	0,009669	0,27	0,009658	11,68	0,651059	59,5	0,002822
	L18	0,12	0,01246	0,05	0,147929	0,19	0,024592	0,93	0,036496	22,75	0,391748	183,33	0,009046
	L19	0,07	0,008407	0,15	0,451807	0,09	0,008979	0,56	0,015636	17,56	1,012571	167,13	0,00822
	L20	0	0	0,04	0,240964	0,08	0,012825	0,36	0,012689	15,08	0,631306	76,62	0,00492

- nastavak tablice 28.

MATERIJAL	LOKACIJA	Hg mg/kg		Mn mg/kg		Ni mg/kg		Pb mg/kg		Se mg/kg		Zn mg/kg		BAFb lok
		mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	
BILJKA	L1	0	0	35,15	0,058884	1,78	0,039155	0,05	0,001679	0,22	0,510441	81,85	0,704038	1,9737422
	L2	0	0	31,34	0,05187	1,16	0,046197	0,17	0,009863	1,82	7,647059	82,07	1,014387	9,6609497
	L3	0	0	109,72	0,275808	8,68	0,515134	0,09	0,008045	2,82	30,98901	86,89	0,489521	33,982823
	L4	0	0	44,45	0,083758	30,8	1,29238	0,12	0,009182	0,44	5,176471	60,06	0,449339	8,5468023
	L5	0	0	47,44	0,046639	1,16	0,023058	0,08	0,002593	0,27	0,477032	84,93	0,797899	1,9712789
	L6	0	0	30,62	0,04116	0,57	0,008904	0,08	0,000967	0	0	46,35	0,186796	0,510032
	L7	0	0	22,52	0,068426	5,32	0,308835	0,11	0,008099	0,6	2,033898	49,64	0,409095	4,0917166
	L8	0	0	152,15	0,295494	10,06	0,41006	0,08	0,004585	0,33	3	75,91	0,59856	5,5796202
	L9	0,01	0,09434	32,23	0,093978	12,03	0,49549	0,22	0,009278	0,39	1,3	51,97	0,557146	3,378329
	L10	0,01	0,116279	22,86	0,048625	13,81	0,394211	0,17	0,007977	0,16	0,431267	43,96	0,29856	1,9158501
	L11	0,01	0,263158	35,64	0,116352	23,46	0,771482	0,09	0,005408	0,07	0,338164	87,4	1,48211	3,9426961
	L12	0	0	37,63	0,113441	12,19	0,243956	0,07	0,002982	0,06	0,131868	44,49	0,412835	1,4899075
	L13	0,01	0,061728	28,36	0,044509	0,43	0,01503	0,07	0,002089	0	0	22,33	0,245067	1,0485422
	L14	0	0	28,24	0,066247	0,62	0,018983	0,13	0,002592	0,09	0,205479	22,19	0,177977	0,7615094
	L15	0	0	46,26	0,085441	1,18	0,025268	0,07	0,001954	0,07	0,150538	30,77	0,282136	1,075491
	L16	0	0	414,7	0,840571	2,04	0,040773	0,08	0,002216	0	0	20,63	0,227043	2,2305717
	L17	0	0	95,16	0,169386	1,26	0,037219	0,07	0,004497	0	0	18,34	0,283822	1,5910988
	L18	0,01	0,454545	34,23	0,080181	1,49	0,04124	0,39	0,027384	0,11	0,354839	36	0,656731	2,2371913
	L19	0,01	0,434783	14,58	0,021513	3,42	0,08383	0,09	0,005742	0	0	44,01	0,272013	2,3235004
	L20	0,01	0,017513	16,07	0,025996	0,43	0,015789	0,1	0,002522	0	0	32,21	0,293571	1,2580933

Na isti način, prema jednadžbi (2) izračunat je i bioakumulacijski faktor za pčele. Rezultati bioakumulacijskih faktora za određivane teške i toksične metale u tijelu pčela prikazani su u tablici 29.

Tablica 29. Rezultati bioakumulacijskih faktora za metale u medonosnim pčelama

MATERIJAL	LOKACIJA	As mg/kg		Cd mg/kg		Co mg/kg		Cr mg/kg		Cu mg/kg		Fe mg/kg	
		mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF
PČELE	L1	0	0	0,25	0,88968	0	0	0,09	0,002098	3,74	0,0833	41,26	0,00135
	L2	0	0	0	0	0	0	0,07	0,002214	3,55	0,121505	21,49	0,001119
	L3	0,4	0,04274	0,1	0,534759	0,07	0,009519	0,11	0,005296	4,21	0,188637	34,68	0,002062
	L4	0,35	0,044912	0,05	0,324675	0	0	0,08	0,003138	3,99	0,11582	31,11	0,001617
	L5	0	0	0,04	0,093677	0	0	0,1	0,002199	5,28	0,151159	36,14	0,001228
	L6	0	0	0	0	0	0	0,08	0,00118	4,22	0,064487	28,2	0,000984
	L7	0	0	0,02	0,133333	0	0	0,07	0,004183	5,68	0,187465	31,4	0,002342
	L8	0	0	0,05	0,176678	0	0	0,06	0,001833	4,57	0,023424	31	0,001616
	L9	0	0	0,06	0,202703	0	0	0,11	0,006396	3,63	0,105708	42,15	0,00267
	L10	0	0	0,03	0,217391	0	0	0,08	0,001937	4,58	0,107729	36,37	0,001252
	L11	0	0	0	0	0	0	0,21	0,007737	3,8	0,105444	48,18	0,001766
	L12	0	0	0,01	0,05988	0	0	0,09	0,001872	3,68	0,099066	27,18	0,000836
	L13	0	0	0,04	0,201005	0	0	0,11	0,003307	4,7	0,155856	39,94	0,001901
	L14	0	0	0,05	0,15528	0,06	0,007328	0,14	0,005358	4,26	0,094568	64,81	0,003156
	L15	0	0	0,04	0,095923	0	0	0,14	0,003105	5,16	0,169642	22,02	0,000834
	L16	0	0	0,06	0,171429	0,1	0,004425	0,09	0,001789	5,45	0,163467	44,57	0,001448
	L17	0	0	0,06	0,253165	0	0	0,16	0,005668	5,46	0,184335	54,2	0,002563
	L18	0	0	0,04	0,103093	0	0	0,08	0,003029	3,2	0,039593	58,99	0,002885
	L19	0	0	0,02	0,041494	0	0	0,07	0,001924	4,25	0,12177	25	0,00122
	L20	0	0	0,04	0,194175	0	0	0,09	0,003133	6,41	0,164498	33,18	0,00212

- nastavak tablice 29.

MATERIJAL	LOKACIJA	Hg mg/kg		Mn mg/kg		Ni mg/kg		Pb mg/kg		Se mg/kg		Zn mg/kg		BAFp lok
		mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	
PČELE	L1	0	0	15,4	0,024364	0	0	0,08	0,002682	0,05	0,076805	30,94	0,156153	1,2364316
	L2	0	0	2,43	0,003823	0	0	0	0	0	0	25,5	0,156443	0,2851039
	L3	0	0	37,18	0,073256	0	0	0	0	0	0	30,66	0,115965	0,9722336
	L4	0	0	12,4	0,02156	0	0	0	0	0	0	22,44	0,115831	0,627554
	L5	0	0	6,11	0,005739	0	0	0	0	0,17	0,203349	32,11	0,167759	0,6251103
	L6	0	0	8,61	0,011116	0	0	0	0	0	0	24,94	0,084688	0,1624542
	L7	0	0	12,13	0,034496	0	0	0	0	0	0	29,76	0,174026	0,5358455
	L8	0	0	35,3	0,052919	0	0	0	0	0	0	26,54	0,130905	0,3873766
	L9	0	0	30,27	0,080681	0	0	0,06	0,002507	0,06	0,086957	37,57	0,25865	0,7462719
	L10	0	0	17,22	0,03493	0	0	0	0	0	0	32,86	0,171862	0,5351004
	L11	0	0	3,11	0,009095	0	0	0,06	0,003586	0	0	21,53	0,147093	0,2747208
	L12	0	0	8,12	0,021985	0	0	0	0	0	0	26,6	0,174687	0,3583257
	L13	0	0	26,54	0,039878	0	0	0	0	0	0	32,8	0,287263	0,6892103
	L14	0	0	21,31	0,046884	0	0	0,16	0,003169	0,06	0,113636	28,91	0,196736	0,6261146
	L15	0	0	7,31	0,012439	0	0	0	0	0	0	25,84	0,18476	0,4667028
	L16	0	0	81,08	0,08929	0,44	0,00835	0,05	0,00138	0	0	35,96	0,32252	0,7640966
	L17	0	0	31,19	0,047477	0	0	0,12	0,007675	0,05	0,206612	38,33	0,462041	1,1695346
	L18	0	0	32,73	0,070976	0	0	0	0	0,06	0,142857	60,85	0,670029	1,0324613
	L19	0	0	5,3	0,007655	0	0	0	0	0	0	24,49	0,118994	0,2930571
	L20	0	0	9,68	0,015262	0	0	0	0	0	0	31,76	0,223563	0,6027505

Isto tako dobiveni su rezultati bioakumulacijskih faktora za određivane teške i toksične metale u medu izračunati prema jednadžbi (3) i prikazani u tablici 30.

Tablica 30. Rezultati bioakumulacijskih faktora za metale u medu

MATERIJAL	LOKACIJA	As mg/kg		Cd mg/kg		Co mg/kg		Cr mg/kg		Cu mg/kg		Fe mg/kg	
		mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF
MED	L1	0	0	0	0	0	0	0,13	1,444444	0,22	0,058824	1,53	0,037082
	L2	0	0	0	0	0	0	0,1	1,428571	0,3	0,084507	2,32	0,107957
	L3	0	0	0	0	0	0	0,08	0,727273	0,16	0,038005	8,6	0,247982
	L4	0	0	0	0	0	0	0,15	1,875	0,44	0,110276	40,02	1,286403
	L5	0	0	0	0	0	0	0,11	1,1	0,27	0,051136	6,56	0,181516
	L6	0	0	0	0	0	0	0,1	1,25	0,29	0,06872	1,37	0,048582
	L7	0	0	0	0	0	0	0,06	0,857143	0,24	0,042254	0,91	0,028981
	L8	0	0	0	0	0	0	0,18	3	0,54	0,118162	6,86	0,22129
	L9	0	0	0,11	1,833333	0,13	0	0,3	2,727273	13,31	3,666667	53,28	1,264057
	L10	0	0	0	0	0	0	0,17	2,125	0,32	0,069869	7,91	0,217487
	L11	0	0	0	0	0	0	0,09	0,428571	0,3	0,078947	2,23	0,046285
	L12	0	0	0,03	3	0,06	0	0,16	1,777778	2,8	0,76087	20,76	0,763797
	L13	0	0	0	0	0	0	0,09	0,818182	0,3	0,06383	3,88	0,097146
	L14	0	0	0	0	0,06	0	0,12	0,857143	0,31	0,07277	4,43	0,068354
	L15	0	0	0,02	0,5	0,83	0	0,2	1,428571	0,73	0,141473	10,36	0,470481
	L16	0	0	0	0	0	0	0,07	0,777778	0,22	0,040367	3,65	0,081894
	L17	0	0	0	0	0	0	0,18	1,125	0,19	0,034799	1,33	0,024539
	L18	0	0	0	0	0	0	0,07	0,875	0,25	0,078125	1,84	0,031192
	L19	0	0	0,01	0,5	0	0	0,2	2,857143	1,3	0,305882	1,84	0,0736
	L20	0	0	0,01	0,25	0,14	0	0,42	4,666667	1,02	0,159126	21,23	0,639843

- nastavak tablice 30.

MATERIJAL	LOKACIJA	Hg mg/kg		Mn mg/kg		Ni mg/kg		Pb mg/kg		Se mg/kg		Zn mg/kg		BAFm lok
		mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	mjereno	BAF	
MED	L1	0	0	0,45	0,029221	0	0	0	0	0	0	1,69	0,054622	1,6241925
	L2	0	0	0,7	0,288066	0	0	0	0	0	0	3,3	0,129412	2,0385133
	L3	0	0	0,53	0,014255	0	0	0,06	0	0	0	6,91	0,225375	1,2528891
	L4	0	0	0,82	0,066129	0	0	0,08	0	0	0	17,03	0,758913	4,0967205
	L5	0	0	0,47	0,076923	0	0	0,05	0	0	0	5,02	0,156338	1,5659134
	L6	0	0	36	4,181185	0	0	0	0	0	0	1,68	0,067362	5,6158483
	L7	0	0	1	0,08244	0	0	0	0	0	0	0,89	0,029906	1,0407234
	L8	0	0	0,88	0,024929	0	0	0,09	0	0	0	8,64	0,325546	3,6899278
	L9	0	0	40,44	1,335976	2,06	0,39	6,5	0	0	0	89,57	2,384083	19,711389
	L10	0	0	1,52	0,088269	0,3	0,13	0,13	0	0	0	5,58	0,169811	2,6704367
	L11	0	0	0,76	0,244373	0	0	0,16	2,666667	0	0	1,02	0,047376	3,512219
	L12	0	0	20,65	2,543103	0,9	0,12	0,12	0	0	0	43,83	1,647744	10,493292
	L13	0	0	0,65	0,024491	0	0	0,08	0	0	0	1,23	0,0375	1,0411487
	L14	0	0	0,51	0,023932	0	0	0,07	0,4375	0	0	0,93	0,032169	1,4918677
	L15	0	0	2,74	0,374829	5,36	0,2	0,2	0	0	0	33,85	1,309985	4,2253392
	L16	0	0	3,7	0,045634	0	0	0,07	1,4	0	0	1,35	0,037542	2,3832141
	L17	0	0	0,55	0,017634	0	0	0,06	0,5	0	0	1,32	0,034438	1,7364089
	L18	0	0	0,29	0,00886	0	0	0	0	0	0	1,02	0,016763	1,0099396
	L19	0	0	0,9	0,169811	0,37	0,11	0,11	0	0	0	9,42	0,384647	4,2910833
	L20	0	0	2,88	0,297521	0,36	0,25	0,25	0	0	0	7,23	0,227645	6,2408018

8.9. Kvantifikacija antropogenog opterećenja

Posljedice antropogenog djelovanja danas su neupitne i bez presedana u mjeri u kojoj se očituju kao ekokatastrofe, bilo one trenutne i očigledne ili pak neprimjetne i dugotrajne. Kakve god bile, one su štetne i ne smije ih se ignorirati niti negirati, iako veliki problem može predstavljati njihovo kvantificiranje na odgovarajući način. Antropogeni pritisak rezultira značajnom ekološkom degradacijom diljem svijeta negativnim i trajnim promjenama u okolišu koje zahvaćaju velika područja (Ashraf *et al.*, 2017.). Koristeći modele antropogenog otiska, mogu se planirati korištenja zemljišta i identificirati područja posebne vrijednosti očuvanja u lokalnim krajolicima unutar regionalnog konteksta. Takvi modeli mogu poslužiti kao alat za studije istraživanja odgovora flore i faune na gradijente intenziteta ljudskih poremećaja. Antropogeni otisak može izravno utjecati na ekosustave ljudskom djelatnošću koja može dovesti do promjene zemljišnog pokrova ili neizravno radnjama koje degradiraju pojedine funkcije ekosustava (Leu *et al.*, 2008.). Chmielewski *et al.* (2018.). kazuju kako su navedene katastrofe posljedice nepromišljenosti, pohlepe i neograničene proizvodnje. Primjere degradacije ekosustava smatraju svjedočanstvom niske ekološke svijesti koji trebaju biti upozorenje prilikom postavljanja uputa za racionalno upravljanje i korištenje okoliša.

Antropogeni otisak može biti jasno identificiran u sastavnici okoliša, u ovom slučaju u vodi i tlu. U svrhu kvantifikacije tog antropogenog utjecaja na spomenute sastavnice u ovom je istraživanju korišten izračun indeksa kvalitete vode (IKV) i indeksa kvalitete tla (IKT), kao

što je i pojašnjeno u poglavlju 7.4.3. Indeksi kvalitete vode i indeksa kvalitete tla izračunati su prema jednadžbama (4) do (7), a rezultati izračuna prikazani su u tablici 31. i tablici 32.

Tablica 31. Rezultati indeksa kvalitete vode

MATERIJAL	LOKACIJA	pH	As µg/L		Cd µg/L		Co µg/L		Cr mg/L		Cu mg/L		Fe mg/L	
			MDK = 10		MDK = 5		/		MDK = 0,025		MDK = 2		MDK = 0,2	
			MJERENO	IKV	MJERENO	IKV	MJERENO	IKV	MJERENO	IKV	MJERENO	IKV	MJERENO	IKV
VODA	L1	8,06	0	0,000	0	0	0,103		0	0	0	0	0	0
	L2	7,91	0,594	0,059	0	0	0,179		0	0	0	0	0	0
	L3	7,39	3,656	0,366	0	0	0,275		0	0	0,002	0,001	0,027	0,135
	L4	6,74	1,47	0,147	0	0	0,195		0	0	0	0	0	0
	L5	8,08	3,927	0,393	0	0	0,344		0	0	0	0	0	0
	L6	7,25	1,065	0,107	0	0	0,529		0	0	0	0	0	0
	L7	7,9	0,694	0,069	0	0	0		0	0	0	0	0	0
	L8	7,56	1,072	0,107	0	0	0,112		0	0	0	0	0	0
	L9	7,87	0,271	0,027	0	0	0,118		0	0	0	0	0	0
	L10	8	0,756	0,076	0	0	0		0	0	0	0	0	0
	L11	7,26	0,99	0,099	0	0	0		0	0	0	0	0	0
	L12	8,11	0,288	0,029	0	0	0		0	0	0	0	0	0
	L13	7,29	0,287	0,029	0	0	1,672		0	0	0	0	0	0
	L14	5,72	0	0,000	0	0	0,262		0	0	0	0	0	0
	L15	7	0	0,000	0	0	0,032		0	0	0	0	0	0
	L16	7,63	0,242	0,024	0	0	0,172		0	0	0	0	0	0
	L17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	L18	8,19	1,298	0,130	0	0	0		0	0	0	0	0	0
	L19	8,92	12,28	1,228	0	0	0,194		0	0	0	0	0	0
	L20	6	0,108	0,011	0	0	7,206		0	0	0	0	0	0

- nastavak tablice 31.

MATERIJAL	LOKACIJA	pH	Hg µg/L		Mn mg/L		Ni µg/L		Pb µg/L		Se µg/L		Zn mg/L		IKV lok
			MDK = 1		MDK = 0,05		MDK = 20		MDK = 5		MDK = 20		MDK = 2		
			MJERENO	IKV	MJERENO	IKV	MJERENO	IKV	MJERENO	IKV	MJERENO	IKV	MJERENO	IKV	
VODA	L1	8,06	0,022	0,022	0	0	0,428	0,021	0	0	0	0	0,031	0,016	0,005
	L2	7,91	0,015	0,015	0	0	0,804	0,040	0	0	0	0	0,023	0,012	0,011
	L3	7,39	0,021	0,021	0	0	3,383	0,169	0	0	0	0	0	0,000	0,063
	L4	6,74	0,035	0,035	0	0	3,918	0,196	0	0	0	0	0,007	0,004	0,035
	L5	8,08	0,012	0,012	0,018	0,36	2,453	0,123	0	0	0	0	0,034	0,017	0,082
	L6	7,25	0,024	0,024	0	0	0,303	0,015	0	0	0	0	0,012	0,006	0,014
	L7	7,9	0,012	0,012	0	0	1,118	0,056	0	0	0	0	0,028	0,014	0,014
	L8	7,56	0,028	0,028	0	0	1,628	0,081	0	0	0	0	0,011	0,006	0,020
	L9	7,87	0,02	0,02	0	0	0,382	0,019	0	0	0	0	0,005	0,003	0,006
	L10	8	0,041	0,041	0	0	0,78	0,039	0	0	0	0	0	0,000	0,014
	L11	7,26	0,018	0,018	0	0	1,151	0,058	0	0	0	0	0	0,000	0,016
	L12	8,11	0,003	0,003	0	0	0,342	0,017	0	0	0	0	0,015	0,008	0,005
	L13	7,29	0,015	0,015	0	0	0,372	0,019	20,91	4,182	0	0	0,733	0,367	0,419
	L14	5,72	0,017	0,017	0	0	0,407	0,020	0,205	0,041	0	0	0,079	0,040	0,011
	L15	7	0,011	0,011	0	0	0	0,000	0,275	0,055	0	0	0,026	0,013	0,007
	L16	7,63	0,009	0,009	0	0	0,623	0,031	0,05	0,01	0	0	0,003	0,002	0,007
	L17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	L18	8,19	0,021	0,021	0	0	0,554	0,028	0	0	0	0	0	0,000	0,016
	L19	8,92	0,027	0,027	0	0	0,834	0,042	0	0	0	0	0,004	0,002	0,118
	L20	6	0,015	0,015	0	0	0,549	0,027	27,75	5,55	0	0	0,135	0,068	0,516

Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako je indeks kvalitete vode po pojedinom teškom metalu i toksičnom elementu veći od 1 za As na lokaciji L19 za koju on iznosi 1,228. Također je izražen za Pb na lokaciji L13 gdje iznosi 4,182 te na lokaciji L20, gdje je 5,55. Međutim, indeks kvalitete vode za sve metale po lokaciji nigdje ne prelazi vrijednost 1, a najveći je za lokaciju L20, s iznosom od 0,516 (Tablica 31).

Tablica 32. Rezultati indeksa kvalitete tla

MATERIJAL	LOKACIJA	pH	As [mg/kg]			Cd [mg/kg]			Co [mg/kg]			Cr [mg/kg]			Cu [mg/kg]			Fe [mg/kg]	
			MJERENO	MDK	IKT	MJERENO	MDK	IKT	MJERENO	MDK	IKT	MJERENO	MDK	IKT	MJERENO	MDK	IKT	MJERENO	MDK
TLO	L1	5,82	15,018	25	0,601	0,191	1,5	0,127	13,325	50	0,267	42,638	80	0,533	38,528	90	0,428	30475,46	
	L2	4,25	9,058	15	0,604	0,133	1	0,133	7,987	30	0,266	31,262	40	0,782	23,107	60	0,385	19093,85	
	L3	3,59	5,703	15	0,380	0,097	1	0,097	6,659	30	0,222	20,5	40	0,513	13,186	60	0,220	16675	
	L4	4,24	6,323	15	0,422	0,134	1	0,134	9,561	30	0,319	25,182	40	0,630	14,62	60	0,244	19099,01	
	L5	6,48	13,84	30	0,461	0,337	2	0,169	13,488	60	0,225	45,276	120	0,377	26,35	120	0,220	29309,82	
	L6	6,9	19,238	30	0,641	0,609	2	0,305	12,547	60	0,209	67,523	120	0,563	51,87	120	0,432	28644,86	
	L7	7,26	8,244	30	0,275	0,13	2	0,065	5,12	60	0,085	16,463	120	0,137	14,619	120	0,122	13315,55	
	L8	4,87	8,291	15	0,563	0,133	1	0,133	10,397	30	0,347	32,517	40	0,813	186,258	60	3,104	19079,47	
	L9	7,01	7,498	30	0,250	0,266	2	0,133	6,316	60	0,105	16,607	120	0,138	20,77	120	0,173	15633,93	
	L10	6,82	12,117	30	0,404	0,138	2	0,069	10,073	60	0,168	40,86	120	0,341	26,834	120	0,224	28896,1	
	L11	3,3	9,05	15	0,603	0,064	1	0,064	8,836	30	0,295	26,894	40	0,672	18,538	60	0,309	27151,16	
	L12	4,67	9,945	15	0,663	0,167	1	0,167	11,275	30	0,376	47,793	40	1,195	23,657	60	0,394	32427,18	
	L13	5,85	11,188	25	0,448	0,149	1,5	0,099	8,382	50	0,168	33,092	80	0,414	22,566	90	0,251	20947,37	
	L14	7,04	10,609	30	0,354	0,302	2	0,151	7,856	60	0,131	25,801	120	0,215	37,837	120	0,315	20392,63	
	L15	5,82	11,346	25	0,454	0,347	1,5	0,231	10,96	50	0,219	44,871	80	0,561	23,107	90	0,257	26359,22	
	L16	5,71	17,168	25	0,687	0,22	1,5	0,147	22,179	50	0,444	49,917	80	0,624	22,11	90	0,246	30722,59	
	L17	7,02	10,508	30	0,350	0,167	2	0,084	8,274	60	0,138	27,957	120	0,233	17,94	120	0,150	21088,04	
	L18	8,19	9,631	30	0,321	0,338	2	0,169	7,726	60	0,129	25,482	120	0,212	58,073	120	0,484	20265,78	
	L19	5,04	8,326	25	0,333	0,332	1,5	0,221	10,023	50	0,200	35,814	80	0,448	17,342	90	0,193	20332,23	
	L20	6,32	7,508	30	0,250	0,166	2	0,083	6,238	60	0,104	28,37	120	0,236	23,887	120	0,199	15573,67	

- nastavak tablice 32.

MATERIJAL	LOKACIJA	pH	Hg [mg/kg]			Mn [mg/kg]		Ni [mg/kg]			Pb [mg/kg]			Se [mg/kg]		Zn [mg/kg]			IKT lok
			MJERENO	MDK	IKT	MJERENO	MDK	MJERENO	MDK	IKT	MJERENO	MDK	IKT	MJERENO	MDK	MJERENO	MDK	IKT	
TLO	L1	5,62	0,057	1	0,057	596,933		45,46	50	0,909	29,782	100	0,298	0,431	116,258	150	0,775	0,444	
	L2	4,25	0,043	0,5	0,086	604,207		25,11	30	0,837	17,236	50	0,345	0,238	80,906	60	1,348	0,532	
	L3	3,59	0,037	0,5	0,074	397,813		16,85	30	0,562	11,187	50	0,224	0,091	177,5	60	2,958	0,583	
	L4	4,24	0,035	0,5	0,070	530,693		23,832	30	0,794	13,069	50	0,261	0,085	133,663	60	2,228	0,567	
	L5	6,48	0,072	1,5	0,048	1017,178		50,307	75	0,671	30,853	150	0,206	0,566	106,442	200	0,532	0,323	
	L6	6,9	0,215	1,5	0,143	743,925		64,019	75	0,854	82,747	150	0,552	0,768	248,131	200	1,241	0,549	
	L7	7,26	0,407	1,5	0,271	329,116		17,226	75	0,230	13,582	150	0,091	0,295	121,341	200	0,607	0,209	
	L8	4,87	0,044	0,5	0,088	514,901		24,533	30	0,818	17,447	50	0,349	0,11	126,821	60	2,114	0,924	
	L9	7,01	0,106	1,5	0,071	342,951		24,279	75	0,324	23,711	150	0,158	0,3	93,279	200	0,466	0,202	
	L10	6,82	0,086	1,5	0,057	470,13		35,032	75	0,467	21,312	150	0,142	0,371	147,24	200	0,736	0,290	
	L11	3,3	0,038	0,5	0,076	306,312		30,409	30	1,014	16,641	50	0,333	0,207	58,97	60	0,983	0,483	
	L12	4,67	0,095	0,5	0,190	331,715		49,968	30	1,666	23,472	50	0,469	0,455	107,767	60	1,796	0,768	
	L13	5,85	0,162	1	0,162	637,171		28,609	50	0,572	33,512	100	0,335	0,26	91,118	150	0,607	0,340	
	L14	7,04	0,205	1,5	0,137	426,282		32,66	75	0,435	50,157	150	0,334	0,438	124,679	200	0,623	0,300	
	L15	5,82	0,113	1	0,113	541,424		46,699	50	0,934	35,822	100	0,358	0,465	109,061	150	0,727	0,428	
	L16	5,71	0,077	1	0,077	493,355		50,033	50	1,001	36,101	100	0,361	0,492	90,864	150	0,606	0,466	
	L17	7,02	0,019	1,5	0,013	561,794		33,854	75	0,451	15,566	150	0,104	0,242	64,618	200	0,323	0,205	
	L18	8,19	0,022	1,5	0,015	426,91		36,13	75	0,482	14,242	150	0,095	0,31	54,817	200	0,274	0,242	
	L19	5,04	0,023	1	0,023	677,741		40,797	50	0,816	15,674	100	0,157	0,167	161,794	150	1,079	0,386	
	L20	6,32	0,571	1,5	0,381	618,182		27,235	75	0,363	39,655	150	0,264	0,158	109,718	200	0,549	0,270	

Iz dobivenih rezultata za indeks kvalitete tla po pojedinom teškom metalu i toksičnom elementu vidljivo je da je on veći od 1 za Cr na lokaciji L12, za koju on iznosi 1,195. Također je izražen za Cu na lokaciji L8, gdje iznosi 3,104. Za Ni na lokaciji L11 iznosi 1,014, na L12 je 1,666, a na L16 vrijednost mu je 1,001. S većom vrijednosti indeksa je i Zn na lokaciji L2, gdje iznosi 1,348, na L3 s 2,958, na L4 s 2,228, na L6 s 1,241, na L8 s 2,114, na L12 s 1,796

te na L19 s 1,079. Unatoč tome, indeks kvalitete tla za sve metale zbirno po lokaciji nigdje ne prelazi vrijednost 1, a najveći je za lokaciju L8 s iznosom od 0,924 (Tablica 32).

Rezultati izračuna pokazatelja antropogenog utjecaja kumulativno prikazani su u tablici 33.

Tablica 33. Pokazatelji antropogenog utjecaja kumulativno po pojedinim lokacijama

R.br.	LOKACIJA	PAUk	R.br.	LOKACIJA	PAUk
1.	L3	36,854	11.	L15	6,202
2.	L9	24,044	12.	L7	5,891
3.	L4	13,872	13.	L16	5,850
4.	L12	13,115	14.	L10	5,425
5.	L2	12,527	15.	L1	5,283
6.	L8	10,601	16.	L17	4,702
7.	L20	8,887	17.	L5	4,567
8.	L11	8,228	18.	L18	4,538
9.	L19	7,411	19.	L13	3,537
10.	L6	6,850	20.	L14	3,189

Pokazatelji antropogenog utjecaja kumulativno s vidno najvećim vrijednostima jesu oni s lokacija L3 za koju PAUk iznosi 36,854 i L9 gdje on iznosi 24,044 (Tablica 33). To su mjesta Leščinci kod Đurđevca i grad Sisak. Kod Đurđevca postoji intenzivna poljoprivredna proizvodnja, u ovom slučaju bila je u cvatu uljana repica, a u urbanoj sredini grada Siska postojao je utjecaj rafinerije, industrije te prometa, što se očito odrazilo kroz antropogeno opterećenje životne sredine medonosnih pčela i ljudi.

Pokazatelji antropogenog utjecaja kumulativno s najmanjim vrijednostima jesu oni s lokacija L14 za koju PAUk iznosi 3,189, odnosno onaj za lokaciju L13 koji iznosi 3,537 (Tablica 33). Oni se odnose na mjesta uzorkovanja s područja grada Zagreba i grada Varaždina za vrijeme cvatnje lipove paše. Sudeći prema ovom pokazatelju, spomenute urbane sredine kod mjesta uzorkovanja nisu podvrgnute toliko značajnom antropogenom opterećenju koje bi bilo vidljivo u vodi i tlu, a koje bi se putem medonosnih biljaka i medonosnih pčela prenijelo u med.

Rezultati provedenog znanstvenog istraživanja s 20 lokacija u RH temeljenih na laboratorijskim kemijskim analizama pet vrsta različitih materijala, uzorkovanih na svakoj pojedinoj točki, ukazuju na prisutnost teških metala i toksičnih elementa u ljudskom i

pčelinjem okolišu, ali i na određen stupanj njegove čistoće, odnosno neonečišćenosti. Ovo pionirsko znanstveno istraživanje moći će poslužiti kao temelj za usporedbu rezultata u narednim takvim ili sličnim istraživanjima koja bi uključivala ispitivane teške metale i toksične elemente u sastavnicama okoliša, kao što su voda i tlo, zatim u analiziranim medonosnim biljkama, pčelama i medu, kao njihovom količinski najkorištenijem proizvodu u ljudskoj potrošnji, što predstavlja nedjeljivu cjelinu kako života, tako i zdravlja te djelovanja pčela i ljudi.

ZAKLJUČCI

9. ZAKLJUČAK

Znanstvenim istraživanjem u ovome radu bio je cilj utvrditi prisutnost elemenata: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Ni, Pb, Se i Zn u vodi, tlu, biljkama i pčelinjim zajednicama (*A. mellifera* L.) na lokacijama s različitim utjecajem ljudske djelatnosti, a na kojima rastu medonosne biljne vrste i pčele skupljaju vodu, nektar i pelud odnosno stvaraju svoje proizvode. Svrha je bila pružiti uvid u stanje na odabranim lokacijama ovisno o stupnju antropogenog opterećenja. Antropogeni otisak na sastavnice okoliša (voda, tlo i biljke) očituje se kroz pronos metala posredstvom pčela koje predstavljaju biološke pokazatelje onečišćenja. Antropogeni pritisak na okoliš vidljiv praćenjem koncentracije ispitivanih metala različit je na lokacijama ovisno o ljudskoj aktivnosti i evidentan je u pčelama i medu.

Rezultati istraživanja u sklopu ove disertacije, gdje su izvršene analize pet različitih vrsta uzorkovanog materijala (voda, tlo, medonosna biljka, medonosna pčela, med), na 20 lokacija diljem RH, pokazuju da su uzorci vode s obzirom na propisane vrijednosti ispitivanih 12 teških metala i metaloida te pH vrijednosti iz Pravilnika (2023.) uglavnom slobodni od onečišćenja. Iznimka su niske pH vrijednosti za uzorke oborinske vode s lokacija L14 i L20. Vežano na analize teških metala i toksičnih elemenata, iznimka su odstupanja u vidu prekoračenja MDK koje pokazuje koncentracija As u uzorku L19 te Pb u uzorku L20. Koncentracije nebiogenih teških i posebno toksičnih metala i metaloida As, Cd, Hg i Pb u vodama sasvim su zadovoljavajuće uz u raspravi pojašnjene dvije iznimke.

Analize uzoraka tla također su pokazale uvelike zadovoljavajuće stanje po pitanju onečišćenja ispitivanim teškim metalima i toksičnim elementima. Ipak, ističe se uzorak tla L6 koji je vrlo bogato opskrbljen humusom. Po koncentraciji višoj od MDK za Cr ističe se uzorak L12, za Cu uzorak L8, za Ni uzorci L11 i L12, dok ih je sa Zn sukladno Pravilniku (2019.) najviše onečišćeno, a to su uzorci L2, L3, L4, L6, L8, L12 i L19. Rezultati analiza nebiogenih teških i posebno toksičnih metala As, Cd, Hg i Pb pokazali su kako ispitivana tla na području urbanih, prometnih, poljoprivrednih i uglavnom šumovitih predjela RH njima nisu opterećena, odnosno nisu onečišćena.

Za koncentracije metala i metaloida u ispitivanim medonosnim biljkama i pčelama ne postoji određeni propis ni zakonska regulativa. Ipak, koncentracije nebiogenih teških i toksičnih metala Hg, As, Cd i Pb u cvjetovima medonosnih biljaka su među prvih pet po najslabijoj zastupljenosti. Slično tome, koncentracije nebiogenih teških i toksičnih metala Hg, As i Pb u

tijelima medonosnih pčela također su među najnižima, uz iznimku Cd kojeg ipak ima nešto više u odnosu na ova tri elementa.

Koncentracije analiziranih teških metala i toksičnih elemenata u medu uspoređene su s postojećim regulatornim propisima pri čemu se rezultati mogu različito svrstati. Tako prema važećoj regulativi EU 2023/915 povišenu koncentraciju olova imaju uzorci L9 do L12, L15, L19 i L20. Koncentracije ostala tri nebiogena teška i toksična metala Hg, As i Cd su među najmanje zastupljenima od svih ispitivanih metala, što je zasigurno ohrabrujući podatak dobiven ovim istraživanjem. Prema Europskoj Uredbi (EZ) 396/2005 i Uredbi Komisije (EU) 2018/73 propisanu maksimalnu razinu ostataka Hg i njenih spojeva ne premašuje ni jedan uzorak meda. Za Cd količine bi prema prijedlogu Svjetske zdravstvene organizacije (1996.) bile povišene u uzorcima L9, L12, L15, L19 i L20. Koncentracije Pb su u usporedbi s istim prijedlogom povišene u svim uzorcima meda, osim u uzorcima L1, L2, L6, L7 i L18.

Doprinos ovoga znanstvenoga rada očituje se i u interdisciplinarnom pristupu identifikacije i povezanosti konkretnih onečišćivala u okolišu kroz neživu komponentu (sastavnice okoliša tlo i voda), preko žive komponente (biljka i pčela) do čovjeka (konzumacija pčelinjih proizvoda – med). Istraživanje je dalo izravni uvid u stanje koncentracija teških metala i toksičnih elemenata na određenim lokacijama različito opterećenih ljudskim djelatnostima. Temeljem toga izračunat je bioakumulacijski faktor (BAF) za cvijet ispitivanih medonosnih biljaka, kao i uvedeni bioakumulacijski faktor za pčele i med, zatim indeks kvalitete (IK) vode i tla te naposljetku kumulativni pokazatelj antropogenog utjecaja (PAUk). On je najveći za lokacije L3 i L8, mjesto s intenzivnom poljoprivredom i urbanu industrijsku sredinu. Od ukupno 20 ispitivanih lokacija, osam njih ne pokazuje prekoračenje ni u jednom pokazatelju, a sukladno važećim propisima. Provedeno znanstveno istraživanje očituje svoj doprinos u direktnom povezivanju utvrđenih onečišćivala u pet različitih uzorkovanih materijala sa stanjem okoliša na točno određenim lokacijama. Stoga može poslužiti kao temelj budućim znanstvenim istraživanjima dajući smjernice i mogućnost usporedbe ispitivanih pokazatelja u ovoj i sličnoj tematici pritom potičući održivi razvoj kroz zaštitu životnih sredina od onečišćenja, sigurno pčelarenje i održavanje zdravlja pčela.

Važnost koju pčele pružaju i potrebno ju je naglašavati jest u višestrukoj koristi kojoj nije uvijek moguće pripisati materijalnu/novčanu vrijednost:

- ❖ održanje bioraznolikosti oprašivanjem
- ❖ proizvodnja velikih količina kvalitetne hrane za ljude i životinje

- ❖ proizvodnja nezamjenjivih pčelinjih proizvoda
- ❖ praćenje stanja i promjena u okolišu uslijed antropogenog djelovanja
- ❖ pozitivan utjecaj na tjelesno zdravlje konzumacijom pčelinjih proizvoda
- ❖ pozitivan utjecaj na tjelesno zdravlje pčelarenjem
- ❖ pozitivan utjecaj na duševno zdravlje kroz radnu i društvenu (api)terapiju
- ❖ pozitivan utjecaj na cjelokupno zdravlje boravkom na otvorenom i u prirodi
- ❖ proširenje spoznaja u području inženjerstva, struktura i materijala
- ❖ proširenje spoznaje o povezanosti i složenosti procesa u živome svijetu

Navedenog ne bi bilo ukoliko pčele postanu ekstremno ugrožene ili bi izumrle, što je i više nego izravan apel i dovoljan razlog za njihovu planiranu zaštitu.

Obzirom da ljudi svjesno onečišćuju svoj i pčelinji okoliš, mijenjaju i uništavaju mnoga njihova staništa, pozvani su na odgovornost čuvanja bogate raznolikosti pčela. Određena istraživanja koja su usmjerena i na edukaciju odgovornih u javnosti, primjerice poljoprivrednika, pokazuju poboljšanja glede konkretno onečišćenja agrosustava pesticidima. Važnost takvog educiranja vidljiva je u porastu njihove osviještenosti pa su počeli pravilno upotrebljavati pesticide, odabirati one koji ne štete okolišu, odnosno korisnim kukcima. Isto je moguće primijeniti u edukaciji o štetnosti teških i toksičnih metala pošto su neki od njih nalaze upravo u sastavu tvari za zaštitu bilja.

Na koncu, ljudima je povjereno zdravlje ili bolest budućih generacija. Čovjek odlučuje na koji će se način odnositi spram zdravlja svih ljudi koje je neraskidivo povezano sa zdravljem okoliša i njegovih pojedinih sastavnica, a u ovom kontekstu i sa zdravljem pčela čemu svjedoči cjeloviti integrativni, interdisciplinarni i multidisciplinarni (bio)etički kontekst. U prilog tome bilo bi važno propisati maksimalno dopuštene količine više različitih teških i toksičnih metala, barem u medu, kao najkonzumiranijem pčelinjem proizvodu na europskoj i nacionalnoj razini.

POPIS LITERATURE, SLIKA I TABLICA

10. POPIS LITERATURE

1. Ali, H.; Khan, E. (2018) What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term 'heavy metals' – proposal of a comprehensive definition, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 100:1, 6-19, DOI: 10.1080/02772248.2017.1413652
2. Apikultura. 1.2.2013. Životni ciklus pčele medarice. Dostupno na: <https://blog.dnevnik.hr/apikultura/2013/02/1631508163/zivotni-ciklus-pcele-medarice.html> Pristupljeno: 26.7.2022.
3. Asati, A.; Pichhode, M.; Nikhil, K. (2016) Effect of Heavy Metals on Plants: An Overview. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management* 5 (3), 56-66
4. Ashraf, B.; Kouchak, A. A.; Alizadeh, A.; Baygi, M. M.; Moftakhari, H. R.; Mirchi, A.; Anjileli, H.; Madani, K. (2017) Quantifying Anthropogenic Stress on Groundwater Resources. *Scientific Reports* 7:12910. DOI:10.1038/s41598-017-12877-4
5. Attenborough, D. (1980) Život na Zemlji. Zagreb: Prosvjeta
6. Bacilek, J. (1983) Otravy včel. *Vcellarstvi*, 36 (117), 158-160
7. Balayiannis, G.; Balayiannis, P. (2008) Bee Honey as an Environmental Bioindicator of Pesticides' Occurrence in Six Agricultural Areas of Greece, *Arch Environ Contam Toxicol* 55:462–470
8. Bargańska, Ż.; Ślebioda, M.; Namieśnik, J. (2016) Honey bees and their products: Bioindicators of environmental contamination, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46:3, 235-248
9. Barišić, D.; Kezić, N.; Bubalo, D.; Dražić, M.; Svečnjak, L.; Seletković, I.; Zgorelec, Ž.; Popijač, M.; Barišić, D.; Tucaković, I. (2018) Mogućnost detekcije onečišćenja okoliša putem meda. *Civitas Crisiensis*, 3, 71-86. doi: 10.21857/yk3jwhr0v9
10. Bayir, H.; Aygun, A. (2022) Heavy metal in honey bees, honey, and pollen produced in rural and urban areas of Konya province in Turkey. *Environ Sci Pollut Res* 29, 74569–74578. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21017-z>
11. Belčić, J. (1978) Od početnika do naprednog pčelara. Peteranec: Vlastita naklada

12. Bicudo de Almeida-Muradian, L.; Barth, O. M.; Dietemann, V.; Eyer, M.; da Silva de Freitas, A.; Martel, A-C.; Marcazzan, G. L.; Marchese, C. M.; Mucignat-Caretta, C.; Pascual-Maté, A.; Reybroeck, W.; Sancho, M. T.; Gasparotto Sattler; J. A. (2020) Standard methods for *Apis mellifera* honey research, Journal of Apicultural Research, 59:3, 1-62, DOI:10.1080/00218839.2020.1738135 U: COLOSS honey bee research association. Beebook, Volume III – Standard Methods for *Apis mellifera* Hive Product Research, Dostupno na: <https://coloss.org/activities/coreprojects/beebook/volume-3/> Pristupljeno: 6.5.2024.
13. Bilandžić, N.; Solomun Kolanović, B.; Tlak Gajger, I.; Buljan, P.; Krpan, M.; Hruškar, M. (2018) Kontrola antimikrobnih lijekova u medu. Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition 13 (3-4), 107-119
14. Bilandžić, N.; Tlak Gajger, I.; Kosanović, M.; Čalopek, B.; Sedak, M.; Solomun Kolanović, B.; Varenina, I.; Božić Luburić, Đ.; Varga, I.; Đokić, M. (2017) Essential and toxic element concentrations in monofloral honeys from southern Croatia. Food Chemistry 234, 245–253
15. Bilandžić, N.; Tlak Gajger, I.; Čalopek, B.; Sedak, M.; Solomun Kolanović, B.; Varenina, I.; Božić Luburić, Đ.; Varga, I.; Đokić, M. (2015) Sadržaj teških metala i elemenata u tragovima u različitim vrstama meda iz Dubrovačke županije. Veterinarska stanica 46 (5), 349-358
16. Bilandžić, N.; Gačić, M.; Đokić, M.; Sedak, M.; Ivanec Šipušić, Đ.; Končurat, A.; Tlak Gajger, I. (2014) Major and trace elements levels in multifloral and unifloral honeys in Croatia. Journal of Food Composition and Analysis. 33, 132-138
17. Blaber, M.; Shrestha, B. Metals, nonmetals, and metalloids. LibreTexts, Chemistry. Dostupno na: https://chem.libretexts.org/Courses/Lansing_Community_College/LCC%3A_Chem_151_-_General_Chemistry_I/Text/08%3A_Periodic_Properties_of_the_Elements/8.06%3A_Metals%2C_Nonmetals%2C_and_Metalloids Pristupljeno: 22.9.2024.
18. Bogdanov, S. (2006) Contaminants of bee products. Apidologie 37, 1–18
19. Borovac, I. (2001) Životinje – Velika ilustrirana enciklopedija. Zagreb: Mozaik knjiga
20. Briffa, J.; Sinagra, E.; Blundell, R. (2020) Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. Heliyon 6 e04691.

Elsevier Ltd. Dostupno na:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844020315346>

Pristupljeno: 4.10.2022.

21. Brown, M. J. F.; Paxton, R. J. (2009) The conservation of bees: a global perspective. *Apidologie* 40, 410–416
22. Bubalo, D. (2020) Senzorska svojstva najčešćih sorti meda u Republici Hrvatskoj. Nacionalna staklenka s hrvatskim medom. *Med hrvatskih pčelinjaka*. Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu
23. Bubalo, D.; Prnjak, T. (2018) Medonosne paše na području Hrvatske. U *Civitas Crisiensis*, Tomić, F. (ur.). 43-58
24. Celli, G.; Maccagnani, B. (2003) Honeybees as bioindicators of environmental pollution. *Bulletin of Insectology*. 56 (1): 137-139
25. Chmielewski, J.; Kusztal, P.; Żeber-Dzikowska, I. (2018) Anthropogenic impact on the environment (case study). *Environmental Protection and Natural Resources*. Vol. 29 No 1(75): 30-37. DOI 10.2478/oszn-2018-0006
26. Ciobanu, O.; Rădulescu, H. (2018) Results concerning the content of heavy metals in linden tree and mixed flower honey, in Timiș county. *Research Journal of Agricultural Science*, 50 (1), 16-20
27. Cipriš Madunić, H. (2017/2018) Uzgoj domaćih životinja – pčele. Skripta. Veterinarska škola. Zagreb. Dostupno na: http://ss-arboretumopeka-marcan.skole.hr/upload/ss-arboretumopeka-marcan/newsattach/565/UZGOJ_DOMACIH_ZIVOTINJA-_PCELE_-_SKRIPTA_2017._-2018._.pdf Pristupljeno: 26.7.2022.
28. Çolak, S.; Yilmaz, Ş. B. A.; Öztekin, E. (2023) Bioaccumulation Factors of Heavy Metal(loid)s in Some Medicinal and Aromatic Plants Species: Example of Zonguldak/Türkiye. *Water Air Soil Pollut* 234, 522. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06536-w>
29. Çolak Esetlili, B. (2021) Micro Nutrient and Heavy Metal Contents of Linden Leaves and Flowers. *ISPEC Journal of Agricultural Sciences*, 5(3), 697–703. <https://doi.org/10.46291/ISPECJASvol5iss3pp697-703>
30. Costa, A.; Veca, M.; Barberis, M.; Tosti, A.; Notaro, G.; Nava, S.; Lazzari, M.; Agazzi, A.; Tangorra, F. M. (2018) Heavy metals on honeybees indicate their concentration in the atmosphere. a proof of concept. *Italian Journal of Animal Science*, 18(1), 309–315. <https://doi.org/10.1080/1828051X.2018.1520052>

31. Cvitković, D. (2007) Gospodarstvena obilježja pčelarstva u Hrvatskoj. Disertacija. Veterinarski fakultet Sveučilište u Zagrebu, 39-40
32. Čović, A. (2024) Knjiga sažetaka 22. Lošinjski dani bioetike, Uvod. Jurić, H.; Defrančeski, J. (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo
33. Čović, A. (2004) Etika i bioetika. Zagreb: Pergamena
34. Čuvarđić, M. S. (2003) Selenium in soil. Proceedings for Natural Sciences, Matica Srpska Novi Sad, 104, 23—37
35. Čosić, T.; Čoga, L.; Pavlović, I.; Patek, M.; Slunjski, S. (2007) Interni materijali za vježbe iz ishrane bilja. Zagreb: Zavod za ishranu bilja, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
36. DATAtab Team (2024). DATAtab: Online Statistics Calculator. DATAtab e.U. Graz, Austria. Dostupno na: <https://datatab.net> Pristupljeno: 15.7.2024.
37. Day, F. H. (1963) The Chemical Elements in Nature. Great Britain, London: George G. Harrap & Co. LTD
38. de La Rocque, S.; Rioux, J. A.; Slingenbergh, J. (2008) Climate change: effects on animal disease systems and implications for surveillance and control. Rev. sci. tech. Off. int. Epiz., 27 (2), 339-354
39. Di Fiore, C.; Nuzzo, A.; Torino, V.; De Cristofaro, A.; Notardonato, I.; Passarella, S.; Giorgi, S.; Avino, P. (2022) Honeybees as Bioindicators of Heavy Metal Pollution in Urban and Rural Areas in the South of Italy. Atmosphere. 13. 624. 10.3390/atmos13040624
40. Državni zavod za statistiku (2022) Popis stanovništva 2021. – konačni rezultati. Dostupno na: https://dzs.gov.hr/UserDocsImages/Press%20Corner/Prezentacije/Popis%202021._kona%C4%8Dni%20rezultati.pdf Pristupljeno: 14.4.2023.
41. Dube, A.; Zbytniewski, R.; Kowalkowski, T.; Cukrowska, E.; Buszewski, B. (2001) Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 10, No. 1, 1-10
42. Durn, G.; Palinkaš, L. A.; Miko, S.; Bašić, F.; Grgić-Kapelj, S. (1993) Heavy Metals in Liming Materials from NW Croatia: Possible Effect of Liming on Permissible Contents of Heavy Metal sin Arabe Soil. Geol. Croat. 46/1, 145-155
43. Durrell, G. About Durrell Wildlife Conservation Trust – Our Mission. Dostupno na: <https://www.durrell.org/about-durrell/our-mission/> Pristupljeno: 24.8.2022.

44. European Commission. Directorate-General for Environment. (2011) Water is for life: how the Water Framework Directive helps safeguard Europe's resources. Publications Office, Dostupno na: <https://data.europa.eu/doi/10.2779/83017> Pristupljeno: 19.9.2022.
45. European Commission. European Red List – Introduction to Bees. Dostupno na: <https://ec.europa.eu/environment/nature/conservation/species/redlist/bees/introduction.htm> Pristupljeno: 4.1.2021.
46. European Commission (2002) Health & Consumer Protection Directorate-General. Directorate C - Scientific Opinions. Opinion of the scientific committee on veterinary measures relating to public health on honey and microbiological hazards. Dostupno na: https://food.ec.europa.eu/system/files/2020-12/sci-com_scv_out53_en.pdf Pristupljeno: 19.4.2024.
47. European Environment Agency. Što je bioraznolikost i zašto ju je važno očuvati? Dostupno na: <https://www.eea.europa.eu/hr/pomoc/cesto-postavljana-pitanja-faq/sto-je-bioraznolikost-i-zasto> Pristupljeno: 30.4.2024.
48. European Food Safety Authority – Bee Health. Dostupno na: <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bee-health>. Pristupljeno: 27.9.2022.
49. European Food Safety Authority (2007) Beeswax (E 901) as a glazing agent and as carrier for flavours. Scientific Opinion of the Panel on Food additives, Flavourings, Processing aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission on the safety in use of beeswax. The EFSA Journal 615, 1-28
50. Engels, F. (1950) Dijalektika prirode. Zagreb: Kultura. 138 – 139
51. Fisher, R. M.; Gupta V. Heavy Metals. StatPearls Publishing. Dostupno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557806/> Pristupljeno: 27.6.2024.
52. Flottum, K. (2006) Pčelarstvo – ilustrirani priručnik za uzgoj pčela. Zagreb: Veble commerce
53. Forenbacher, S. (2002) Kompendij velebitske faune II. Zagreb: Veterinarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
54. Franić, Z. (2019) Apišumarstvo – pčelarstvo i šumarstvo. Šumarski list, 3–4, 171–178
55. Gelenčir, J.; Gelenčir, J. (1991) Atlas ljekovitog bilja. Zagreb: Prosvjeta

56. Gekière, A.; Vanderplanck, M.; Michez, D. Trace metals with heavy consequences on bees: A comprehensive review. (2023) *Science of The Total Environment*, 895, 165084, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165084>
57. Georgieva, S. K.; Georgieva, A.; Peteva, Z. (2021) Trace elements in commonly used medicinal plants from Varna region, Bulgaria. *Environ Sci Pollut Res* 28, 59277–59283. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10463-2>
58. Ghuge, S. A.; Nikalje, G. C.; Kadam, U. S.; Suprasanna, P.; Hong, J. C. (2023.) Comprehensive mechanisms of heavy metal toxicity in plants, detoxification, and remediation. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 450, 131039, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131039>
59. Giglio, A.; Ammendola, A.; Battistella, S.; Naccarato, S.; Pallavicini, A.; Simeon, E.; Tagarelli, A.; Giulianini, P. G. (2017) *Apis mellifera ligustica*, Spinola 1806 as bioindicator for detecting environmental contamination: a preliminary study of heavymetal pollution in Trieste, Italy. *Environ Sci Pollut Res* 24:659–665
60. Goretti, E.; Pallottini, M.; Rossi, R.; La Porta, G.; Gardi, T.; Cenci Goga, B. T.; Elia, A. C.; Galletti, M.; Moroni, B.; Petroselli, C.; Selvaggi, R.; Cappelletti, D. (2020) Heavy metal bioaccumulation in honey bee matrix, an indicator to assess the contamination level in terrestrial environments. *Environ Pollut.* 2020 Jan;256:113388
61. Grzegorz, B.; Sulborska, A.; Stawiarz, E.; Olszewski, K.; Wiącek, D.; Ramzi, N.; Nawrocka, A.; Jedryczka, M. (2021) Capacity of honeybees to remove heavy metals from nectar and excrete the contaminants from their bodies. *Apidologie*. 52. [10.1007/s13592-021-00890-6](https://doi.org/10.1007/s13592-021-00890-6)
62. Halamić, J.; Miko, S. (2009) *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Zagreb: Hrvatski geološki institut
63. Höffel, I. (1985) Schwermetall in Bienen und Bienenprodukten. *Apidologie* 1985, 16 (3), 196-197
64. Jabłoński, B.; Koltowski, Z.; Marcinkowski, J.; Rybak-Chmielewska, H.; Szczęsna, T. (1995) Zawartości metali ciężkich (Pb, Cd iCu) w nektarze miodzie i pyłku pochodzącym z roślin rosnących przy szlakach komunikacyjnych. *Pszczel. Zesz. Nauk.* 2, 129-144
65. Jannetto, P. J.; Cowl, C. T. (2023) Elementary Overview of Heavy Metals. *Clinical Chemistry*. 69 (4), 336–349. <https://doi.org/10.1093/clinchem/hvad022>

66. Jovetić, M. S.; Redžepović, A. S.; Nedić, N. M.; Vojt, D.; Đurđić, S. Z.; Brčeski, I. D.; Milojković-Opsenica, D. M. (2018) Urban honey - the aspects of its safety. *Arh Hig Rada Toksikol* 2018; 69: 264-274
67. Jurak, G. (2014) Med i pčele kao bioindikatori zagađenja okoliša pesticidima u Varaždinskoj županiji. Doktorska disertacija. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Institut Ruđer Bošković, Zagreb
68. Jurić, H. (2007) Uporišta za integrativnu bioetiku u djelu Van Rensselaera Pottera. *Integrativna bioetika i izazovi suvremene civilizacije*. Sarajevo: Bioetičko društvo u BiH, 77-99
69. Kapelj, S.; Palinkaš, L.; Miko, S. (1993) Heavy metals distribution in the Eastern Slavonia aquifer as a consequence of diagenetic evolution and agricultural activity. *Abstracts of papers*. Erdelyi, G. (ur.). Budimpešta, 64
70. Katalinić, J.; Loc, D.; Lončarević, S.; Peradin, L.; Šimić, F.; Tomašec, I. (1973) *Pčelarstvo*. Zagreb: Nakladni zavod Znanje
71. Kisić, I. (2012) Sanacija onečišćenoga tla. Zagreb: Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
72. Kosanović, M. (2024) Koncentracije esencijalnih i toksičnih elemenata u vosku medonosne pčele (*Apis mellifera*) tijekom prerade saća u satnu osnovu. Doktorski rad. Zagreb: Veterinarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
73. Kosanović, M.; Bilandžić, N.; Sedak, M.; Kos, S.; Tlak Gajger, I. (2019) Koncentracije arsena, kadmija i žive u pčelinjem vosku (*Apis mellifera*) tijekom njegove prerade iz saća u satne osnove. *Veterinarska stanica* 50 (1) 19-25
74. Kresak, M. (1975) Poisoning of bees with industrial emanations in the Slovak Socialist Republic. Grenoble: XXV International Apimondia Congress, 147
75. Kuchling, S.; Kopacka, I.; Kalcher-Sommersguter, E.; Schwarz, M.; Crailsheim, K.; Brodschneider, R. (2018) Investigating the role of landscape composition on honey bee colony winter mortality: A long-term analysis. *Scientific Reports* 8:12263 DOI:10.1038/s41598-018-30891-y
76. Kumar, V.; Sharma, A.; Dhunna, G. (2017) A tabulated review on distribution of heavy metals in various plants. *Environ Sci Pollut Res* 24, 2210–2260. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7747-1>
77. Laktić, Z.; Šekulja, D. (2008) *Suvremeno pčelarstvo*. Zagreb: Nakladni zavod Globus

78. Lambert, O.; Veyrand, B.; Durand, S.; Marchand, P.; Le Bizec, B.; Piroux, M.; Puyo, S.; Thorin, C.; Delbac, F.; Pouliquen, H. (2012b) Polycyclic aromatic hydrocarbons: Bees, honey and pollen as sentinels for environmental chemical contaminants. *Chemosphere* 86, 98–104
79. Lambert, O.; Piroux, M.; Puyo, S.; Thorin, C.; Larhantec, M.; Delbac, F.; Pouliquen, H. (2012a) Bees, honey and pollen as sentinels for lead environmental contamination. *Environmental Pollution* 170 254-259
80. Landeka, V.; Cvrtila, Ž.; Kozačinski, L.; Drmać, M.; Sesar, A.; Aljičević, M. (2022) Microbiological and physico-chemical quality of honey in Bosnia and Herzegovina. *Veterinarska stanica* 53 (5), 561-571
81. Lazarus, M.; Sekovanić, A.; Orct, T.; Bilandžić, N.; Đokić, M.; Tariba Lovaković, B.; Jurič, A.; Bubalo, D. (2021b) Trace metal(loid)s and synthetic acaricides in organic vs. conventional chestnut honey. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*. Lyons, D. M. (ur.). 2021. 58-58
82. Lazarus, M.; Tariba Lovaković, B.; Orct, Tatjana ; Sekovanić, A.; Bilandžić, N.; Đokić, M.; Solomun Kolanović, B.; Varenina, I.; Jurič, A.; Denžić Lugomer, M. et al. (2021a) Difference in pesticides, trace metal(loid)s and drug residues between certified organic and conventional honeys from Croatia. *Chemosphere*, 266, 128954, 11. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128954
83. Leita, L.; Muhlbachova, G.; Cesco, S.; Barbattini, R.; Mondini, C. (1996) Investigation of the use of honey bees and honey bee products to assess heavy metals contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*. 43: 1-9
84. Le Conte, Y.; Navajas. M. (2008) Climate change: impact on honey bee populations and diseases. *Rev. sci. tech. Off. int. Epiz.*, 27 (2), 499-510
85. Leu, M.; Hanser, S. E.; Knick, S. T. (2008) The human footprint in the west: a large-scale analysis of anthropogenic impacts. *Ecological Applications*, 18 (5), 1119–1139
86. Loborec, J.; Zavrtnik, S.; Dogančić, D.; Herega, V. (2020) Arsenic Soil Contamination from Poultry Farm Waste Material. *EC Veterinary Science*. 5.3: 01-12
87. Loborec, J.; Zavrtnik, S.; Žubčić, D. (2019) Uloga bioetike u obrazovanju inženjera okoliša. *Jahr – European Journal of Bioethics*. Vol 10 No 2, 425-435
88. Loborec, J.; Zavrtnik, S.; Žubčić, D.; Sivonjić, M. (2018) Briga za okoliš i zdravlje u bioetičkom kontekstu. *Proceedings Book of 1st International*

- Conference The Holistic Approach to Environment. Štrkalj, A.; Glavaš, Z.; Kalambura, S. (ur.). Sisak: September 13-14, 2018, 402-407
89. Lui, A. (1995) Zoologija. Zagreb: Školska knjiga
90. Luketa-Marković, J. (2015) Pčelarenje kao (api)terapija. Zagreb: Udruga za promicanje istih mogućnosti
91. Maceljski, M. (2002) Poljoprivredna entomologija. Čakovec: Zrinski
92. Maceljski, M. (1967) Opasnost trovanja pčela kod provedbe mjera zaštita bilja. Zagreb: Poljoprivredni fakultet
93. Madras-Majewska, B.; Ochnio, L.; Ochnio, M. (2014) Impact of the bioaccumulation of selected toxic elements on the condition of bees and other organisms. *Med. Weter.* 70 (12), 715-718
94. Majoroš, A.; Tlak Gajger, I.; Smodiš Škerl M. I. (2022) Prehrambeni stres pčelinjih zajednica (*Apis mellifera* L.): uzroci, učinci i mjere sprječavanja gubitaka. *Veterinarska stanica.* 53 (4), 461-474
95. Marinčić, M.; Leš, J. B. (2018) Pčele – vrlo važne za prirodu i ljude. *J. appl. health sci.* 4(1): 91-99
96. Martín-Hernández, R.; Meana, A.; García-Palencia, P.; Marín, P.; Botías, C.; Garrido-Bailón, E.; Barrios, L.; Higes, M. (2009) Effect of Temperature on the Biotic Potential of Honeybee Microsporidia. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 75, No. 8, 2554–2557
97. Matoničkin, I.; Habdija, I.; Primc-Habdija, B. (1999) Beskralježnjaci – biologija viših avertebrata. Sveučilišni udžbenik. Zagreb: Školska knjiga
98. Mesec, J. (2009) Mineralne sirovine – vrste i načini dobivanja. Sveučilišni udžbenik. Varaždin: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
99. Migula, P. (1990) Wskazania dla hodowli pszczół w warunkach zanieczyszczonego środowiska. Praca zbiorowa, Katowice
100. Mihelič, S.; Ovsec, D.; Benedičič, V.; Senegačnik, E.; Adamič, A. O.; Vukmirović, V.; Koch, V.; Kromar, J.; Senegačnik, J.; Bahar, O.; Levstek, P. (1984) Med – izvor zdravlja i ljepote. Ljubljana: Centralni zavod za napredek gospodinjstva i Jugoslavenska medicinska naklada
101. Mishra, S.; Kumar, A.; Yadav, S.; Singhal, M. K. (2018) Assessment of heavy metal contamination in water of Kali River using principle component and cluster analysis, India. *Sustain. Water Resour. Manag.* 4:573–581.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s40899-017-0141-4>

102. Monchanin, C.; Burden, C.; Barron, A. B.; Smith, B. H. (2023) Chapter Four - Heavy metal pollutants: The hidden pervasive threat to honey bees and other pollinators, Harrison, Advances in Insect Physiology, J. F. (ur.). Academic Press 64, 255-288, <https://doi.org/10.1016/bs.aiip.2023.01.005>
103. Muli, E.; Patch, H.; Frazier, M.; Frazier, J.; Torto, B.; Baumgarten, T.; Kilonzo, J.; Kimani, J. N.; Mumoki, F.; Masiga, D.; Tumlinson, J.; Grozinger, C. (2014) Evaluation of the Distribution and Impacts of Parasites, Pathogens, and Pesticides on Honey Bee (*Apis mellifera*) Populations in East Africa. PLoS ONE 9(4): e94459. doi:10.1371/journal.pone.0094459
104. Nieto, A.; Roberts, S. P. M.; Kemp, J.; Rasmont, P.; Kuhlmann, M.; García Criado, M.; Biesmeijer, J. C.; Bogusch, P.; Dathe, H. H.; De la Rúa, P.; De Meulemeester, T.; Dehon, M.; Dewulf, A.; Ortiz-Sánchez, F. J.; Lhomme, P.; Pauly, A.; Potts, S. G.; Praz, C.; Quaranta, M.; Radchenko, V. G.; Scheuchl, E.; Smit, J.; Straka, J.; Terzo, M.; Tomozii, B.; Window, J.; Michez, D. (2014) European Red List of bees. Luxembourg: Publication Office of the European Union
105. OFS Kaptol (2023) Vazmeni hvalospjev. Dostupno na: <http://kaptol.ofs.hr/vazmeni-hvalospjev/> Pristupljeno: 14.4.2023.
106. Papić, M. (2008) Primijenjena statistika u MS excelu. Zagreb: Naklada Zoro
107. Pavliček, D. (2023) Kvantitativno određivanje neonikotinoida i njihovih metabolita u pčelama i pčelinjim proizvodima vezanim sustavom tekućinska kromatografija - tandemna spektrometrija masa. Doktorski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
108. Petrović, S.; Mrmošanin, J.; Arsic, B.; Pavlovic, A.; Tošić, S. (2023) Uptake of some heavy metal(oid)s by sunflower. *Chemia Naissensis*. 5. 73-84. 0.46793/ChemN5.2.73P.
109. Pintarić, L.; Varga, A.; Žvorc, D.; Purić Hranjec, M. (2021) Instrumentacija u analitici održivoga razvoja – Atomski apsorpcijski spektrometar. Čakovec: Zbornik radova Međimurskog veleučilišta u Čakovcu 12 (1), 123-133
110. Plavšić, F.; Wolf-Čoporda, A.; Lovrić, Z.; Capak, K. (2001) Osnove toksikologije. Priručnik. Zagreb: O-tisak d.o.o.
111. Pohl, P. (2009) Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 1, 117-128

112. Porrini, C.; Sabatini, A. G.; Girotti, S.; Fini, F.; Monaco, L.; Celli, G.; Bortolotti, L.; Ghini, S. (2003b) The death of honey bees and environmental pollution by pesticides: the honey bees as biological indicators. *Bulletin of Insectology* 56 (1): 147-152
113. Porrini, C.; Sabatini, A. G.; Girotti, S.; Ghini, S.; Medrzycki, P.; Grillenzoni, F.; Bortolotti, L.; Gattavecchia, E.; Celli, G. (2003a) Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination. *Apiacta* 38, 63-70
114. Potočić, Z. (1983) *Šumarska enciklopedija*. Zagreb: Jugoslavenski leksikografski zavod
115. Pravilnik o maksimalnim koncentracijama određenih kontaminanata u hrani. Sl. glasnik RS, br. 81/2019, 126/2020, 90/2021, 118/2021, 127/2022 i 110/2023. Dostupno na: <http://demo.paragraf.rs/WebParagrafDemo/?actid=136650>
Pristupljeno: 20.04.2024.
116. Pravilnik o medu NN 53/2015. Ministarstvo poljoprivrede. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_05_53_1029.html Pristupljeno: 20.4.2024.
117. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju NN 64/2023. Ministarstvo zdravstva. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_06_64_1057.html
Pristupljeno: 24.8.2023.
118. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja NN 71/2019. Ministarstvo poljoprivrede. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html Pristupljeno: 11.5.2023.
119. Pratt, C. R.; Sikorski, R. S. (1985) Lead content of wildflowers and honey bees (*Apis mellifera*) along a roadway: possible contamination of a simple food chain. *Proceedings of the Pennsylvania Academy of Science*, 562, 151-152
120. Pyke, G. H.; Thomson, J. D.; Inouye, D. W.; Miller, T. J. (2016) Effects of climate change on phenologies and distributions of bumble bees and the plants they visit. *E cosphere* 7(3):e01267. 10.1002/ecs2.1267
121. Rader, R.; Reilly, J.; Bartomeus, I.; Winfree, R. (2013) Native bees buffer the negative impact of climate warming on honey bee pollination of watermelon crops. *Global Change Biology* 19, 3103–3110, doi: 10.1111/gcb.12264
122. Rakesh Sharma, M. S.; Raju, N. S. (2013) Correlation of Heavy Metal contamination with Soil properties of Industrial areas of Mysore, Karnataka, India

- by Cluster analysis International Research Journal of Environment Sciences. Vol. 2(10), 22-27
123. Ramsey, S. D.; Ochoa, R.; Bauchan, G.; Gulbranson, C.; Mowery, J. D.; Cohen, A.; Lim, D.; Joklik, J.; Cicero, J. M.; Ellis, J. D.; Hawthorne, D.; D. van Engelsdorp (2019) *Varroa destructor* feeds primarily on honey bee fat body tissue and not hemolymph. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2, 116, 1792-1801. doi: 10.1073/pnas.1818371116.
124. Rissato, S. R.; Galhiane, M. S.; de Almeida, M. V.; Gerenutti, M.; Apon, B. M. (2007) Multiresidue determination of pesticides in honey samples by gas chromatography–mass spectrometry and application in environmental contamination. Food Chemistry 101 1719–1726
125. Roman, A. (2002) Badania porównawcze nad poziomem biokumulacji niektórych pierwiastków toksycznych w organizmach pszczół robotnic i trutni. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu 2002, 1-10
126. Ruschioni, S.; Riolo, P.; Minuz, R. L.; Stefano, M.; Cannella, M.; Porrini, C.; Isidoro, N. (2013) Biomonitoring with Honeybees of Heavy Metals and Pesticides in Nature Reserves of the Marche Region (Italy). Biol Trace Elem Res. DOI 10.1007/s12011-013-9732-6
127. Sadeghi, A.; Mozafari, A. A.; Bahmani, R.; Shokri, K. (2012) Use of Honeybees as Bio-Indicators of Environmental Pollution in the Kurdistan Province of Iran. Journal of Apicultural Science. Vol. 56, No. 2
128. Salopek, M.; Sušan, I.; Bival Štefan, M.; Jablan, J. (2016) Krkavina (*Frangula alnus* Mill.) - botanički podaci, fitokemijski sastav i biološki učinci. Farmaceutski glasnik 72, 10/2016
129. Shchukin, V. M.; Kuz'mina, N. E.; Blinkova, E. A.; Erina, A. A.; Zhigilei, E. S.; Luttseva, A. I. (2022b) Accumulation Capacity of Linden Flowers and Leaves for Elemental Toxicants in Urban Areas Assessed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Pharm Chem J 55, 1196–1200. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02558-6>
130. Shchukin, V. M.; Blinkova, E. A.; Shvetsova, Y. N.; Kuz'mina, N. E.; Luttseva, A. I. (2022a) Analysis of trans-environment transitions of elemental toxicants in linden flowers. Hygiene and sanitation. 101, 2. doi:10.47470/0016-9900-2022-101-2-159-166

131. Solayman, Md.; Islam, A. Md.; Paul, S.; Ali, Y.; Khalil, I. Md.; Alam, N.; Huang, S. (2015) Physicochemical Properties, Minerals, Trace Elements, and Heavy Metals in Honey of Different Origins. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 15(1):219–233
132. Spürgin, A. (2018) *Pčele – od košnice do pčelarstva*. Zagreb: Večernji list d.o.o.
133. Stančić, Z.; Vujević, D.; Dogančić, D.; Zavrtnik, S.; Dobrotić, I.; Bajsić, Z.; Dukši, I.; Vinček, D. (2015) Sposobnost akumulacije teških metala kod različitih samoniklih biljnih vrsta. *Inženjerstvo okoliša*. 2, 1; 7-18
134. Sulimanović, Đ.; Zeba, Lj.; Marković, J. (1995) *Prepoznavanje i suzbijanje pčelinjih bolesti*. Zagreb: PIP
135. Switanek, M.; Crailsheim, K.; Truhetz, H.; Brodschneider, R. (2017) Modelling seasonal effects of temperature and precipitation on honey bee winter mortality in a temperate climate. *Science of the Total Environment* 579, 1581–1587
136. Svoboda, J. (1962) Teneur en strontium 90 dans les abeilles et dans leurs produits. *Bull. Apicole*, 5, 101
137. Szczygłowska, M.; Piekarska, A.; Konieczka, P.; Namieśnik, J. (2011) Use of Brassica Plants in the Phytoremediation and Biofumigation Processes. *Int. J. Mol. Sci.* 12(11):7760-71. doi: 10.3390/ijms12117760
138. Szymanowska-Bielawska, K. (1981) Zawartość związków mineralnych w ciele pszczoły miodnej (*Apis mellifica* L.) *Pszczel. Zesz. Nauk.* XXV, 43-49
139. Šreivičiene, V.; Žigmontiene, A.; Paliulis, D. (2022) Heavy Metals in Honey Collected from Contaminated Locations: A Case of Lithuania. *Sustainability* 2022, 14, 9196. <https://doi.org/10.3390/su14159196>
140. Tadić, D. (2018) *Micro:bitno promatranje pčela i oprašivanja*. Profil Klett Učitelji na prvom mjestu. Dostupno na: <https://www.profil-klett.hr/microbitno-promatranje-pcela-i-oprasivanja> Pristupljeno: 29.7.2022.
141. Tautz, J. (2008) *The Buzz about Bees – Biology of a Superorganism*. Berlin, Germany: Springer Verlag
142. Taylor, B.; Green, J.; Farndon, J. (2010) *The Big Bug Book*. London: Hermes House
143. Tchounwou, P. B.; Yedjou, C. G.; Patlolla, A. K.; Sutton, D. J. (2012) Heavy Metals Toxicity and the Environment. *National Library of Medicine. National Centre for Biotechnology Information*. 2012; 101: 133–164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6 Dostupno na:

- <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/> Pristupljeno: 22.8.2022.
144. Templ, M.; Filzmoser, P.; Reimann, C. (2008) Cluster analysis applied to regional geochemical data: Problems and possibilities. *Applied Geochemistry* 23, 2198–2213
 145. Terzic, L.; Terzic V., Krunić, M.; Bajković, M. (1984) Honey bee poisoning caused by arsenic from copper smelter smoke. *Acta veterinaria*, 34(1), 57-62
 146. The Commission of the European Communities. (1996) Commission directive 96/77/EC laying down specific purity criteria on food additives other than colours and sweeteners. *Official Journal of the European Communities* No L 339/1
Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31996L0077> Pristupljeno: 20.4.2024.
 147. The European Commission. Commission regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006. *Official Journal of the European Union* L 119/103
 148. Thuiller, W.; Lavorel, S.; Araújo, M. B.; Sykes, M. T.; Prentice, I. C. (2005) Climate change threats to plant diversity in Europe. *PNAS* vol. 102, no. 23, 8245–8250
 149. Tirado, R., Simon, G., Johnston, P. (2013) Bees in Decline – A review of factors that put pollinators and agriculture in Europe at risk. Greenpeace Research Laboratories Technical Report (Review) 01/2013, Greenpeace International
 150. Tlak Gajger, I.; Bakarić, K.; Toplak, I.; Šimenc, L.; Zajc, U.; Pislak Očepek, M. (2024b) Winter hive debris analysis is significant for assessing the health status of honeybee colonies (*Apis mellifera*). *Insects* 15, 350.
doi.org/10.3390/insects15050350
 151. Tlak Gajger, I.; Pavliček, D.; Oreščanin, V.; Varenina, I.; Sedak, M.; Bilandžić, N. (2024a) Mineral Concentrations in Different Types of Honey Originating from Three Regions of Continental Croatia. *Foods* 13, 17, 2754.
<https://doi.org/10.3390/foods13172754>
 152. Tlak Gajger, I. (2019) Bolesti pčela u suvremenoj proizvodnji. Zagreb: Veterinarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
 153. Tlak Gajger, I.; Kosanović, M.; Oreščanin, V.; Kos, S.; Bilandžić, N. (2019) Mineral Content in Honeybee Wax Combs as a Measurement of the Impact of

- Environmental Factors. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 103 (5) 697-703
154. Tlak Gajger, I.; Sakač, M.; Gregorc, A. (2017) Impact of Thiamethoxam on Honeybee Queen (*Apis mellifera carnica*) Reproductive Morphology and Physiology. Bull Environ Contam Toxicol
155. Tlak Gajger, I.; Kosanović, M.; Bilandžić, N.; Sedak, M.; Čalopek, B. (2016) Variations in lead, cadmium, arsenic, and mercury concentrations during honeybee wax processing using casting technology. Arh Hig Rada Toksikol 2016;67:223-228
156. Tokarev, Y. i Huang, Wei-Fone i Solter, Leellen i Malysh, Julia & Becnel, James i Vossbrinck, C. (2019) A formal redefinition of the genera Nosema and Vairimorpha (Microsporidia: Nosematidae) and reassignment of species based on molecular phylogenetics. Journal of Invertebrate Pathology. 169. 107279. 10.1016/j.jip.2019.107279.
157. Tolu, J.; Bouchet, S.; Helfenstein, J.; Hausheer, O.; Chékifi, S.; Frossard, E.; Tamburini, F.; Chadwick, O. A.; Winkel, L. H. E. (2022) Understanding soil selenium accumulation and bioavailability through size resolved and elemental characterization of soil extracts. Nat Commun 13, 6974. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34731-6>
158. Tomašec, I. (1949) Biologija pčela. Zagreb: Nakladni zavod Hrvatske
159. Toth, T.; Kopernicka, M.; Sabo, R.; Kopernicka, T. (2016) The Evaluation of Mercury in Honey Bees and their Products from Eastern Slovakia. Animal Science and Biotechnologies, 49 (1)
160. Traynor, K. S.; Mondet, F.; De Miranda Jr., Techer, M.; Kowallik, V.; Oddie M., Chantawannakul, P.; McAfee, A. (2020) *Varroa destructor*: A Complex Parasite, Crippling Honey Bees Worldwide. Trends Parasitol. 36, 592-606. doi: 10.1016/j.pt.2020.04.004.
161. Tucaković, I.; Križ, J.; Barać, M. (2009) Pčelarski radovi po mjesecima. Zagreb: Pčelarsko društvo „Lipa“ Zagreb
162. Turhan, Ş.; Turfan, N.; Kurnaz, A. (2022) Heavy metal contamination and health risk evaluation of chestnut (*Castanea sativa* Miller) consumed in Turkey. International Journal of Environmental Health Research, 33(11), 1091–1101. <https://doi.org/10.1080/09603123.2022.2073984>

163. Tuzen, M.; Silici, S.; Mendil, D.; Soylak, M. (2006) Trace element levels in honeys from different regions of Turkey. *Science Direct. Food Chemistry* 103 (2007) 325-330
164. Uredba Komisije (EU) 2018/73 od 16. siječnja 2018. o izmjeni priloga II. i III. Uredbi (EZ) br. 396/2005 Europskog parlamenta i Vijeća u pogledu maksimalnih razina ostataka za živine spojeve u ili na određenim proizvodima
165. Uredba (EZ) br. 396/2005 Europskog parlamenta i vijeća od 23. veljače 2005. o maksimalnim razinama ostataka pesticida u ili na hrani i hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla i o izmjeni Direktive Vijeća 91/414/EEZ
166. Vevers, G. (1990) Veliki atlas životinja – Jedinstven prikaz života na Zemlji. Zagreb: Mladinska knjiga
167. Vidal-Naquet, N. (2015) Honeybee Veterinary Medicine: *Apis mellifera* L. Sheffield, UK: 5m Publishing Benchmark House
168. Visscher, P. K.; Seeley, T. D. (1982) Foraging strategy of honeybee colonies in a temperate deciduous forest. *Ecology* 63, 1781-1790
169. Wei, H.; Yu, H.; Zhang, G.; Pan, H.; Lv, C.; Meng, F. (2018) Revealing the correlations between heavy metals and water quality, with insight into the potential factors and variations through canonical correlation analysis in an upstream tributary, *Ecological Indicators*, Volume 90, 485-493, <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.03.037>
170. Wiest, L.; Buleté, A.; Giroud, B.; Fratta, C.; Amic, S.; Lambert, O.; Pouliquen, H.; Arnaudguilhem, C. (2011) Multi-residue analysis of 80 environmental contaminants in honeys, honeybees and pollens by one extraction procedure followed by liquid and gas chromatography coupled with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1218, 5743– 5756
171. Wilson, E. O. (2009) *Stvorenje – Poziv za spas života na Zemlji*. Zagreb: Naklada Jesenski i Turk
172. World Health Organization (1996) Trace elements in human nutrition and health. 1–360
173. Wu, S.; Zheng, Y.; Li, X.; Han, Y.; Qu, M.; Ni, Z.; Tang, F.; Liu, Y. (2019) Risk assessment and prediction for toxic heavy metals in chestnut and growth soil from China. *J Sci Food Agric*. 99(8):4114-4122. doi: 10.1002/jsfa.9641
174. Xiang, M.; Li, Y.; Yang, J.; Lei, K.; Li, Y.; Li, F.; Zheng, D.; Fang, X.; Cao, Y. (2021) Heavy metal contamination risk assessment and correlation analysis of

- heavy metal contents in soil and crops, *Environmental Pollution*, Volume 278, 116911, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116911>
175. Yuen, H-W.; Becker, W. *Iron Toxicity*. StatPearls Publishing: 2024. Dostupno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK459224/> Pristupljeno: 28.4.2024.
176. Zahradnik, J. (2000) *Insects*. Prague: Silverdale Books
177. Zakon o zaštiti okoliša NN 80/13, 153/13, 78/15, 12/ 18, 118/18 Dostupno na: <https://www.zakon.hr/z/194/Zakon-o-za%C5%A1titi-okoli%C5%A1a> Pristupljeno: 31.7.2022.
178. Zavrtnik, S.; Loborec, J. (2024) Stanje onečišćenja metalima različitih sastavnica okoliša i uloga medonosnih pčela kao bioloških pokazatelja. Zbornik sažetaka 22. Lošinjski dani bioetike. Jurić, H.; Defrančeski, J. (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 98-99
179. Zavrtnik, S.; Cvitković, D. (2023) Impact of contaminated environment with heavy metals and pesticides on bees. Safe and sustainable food production in Croatia. Zagreb: Veterinarski fakultet, 28.4.2023.
180. Zavrtnik, S.; Loborec, J.; Žubčić, D. (2023) Velike klimatske promjene i malene medonosne pčele. Knjiga sažetaka 21. Lošinjski dani bioetike. Jurić, H.; Defrančeski, J. (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 117-118
181. Zavrtnik, S.; Loborec, J.; Žubčić, D. (2021b) Nestanak pčela - zadiranje u tkanje života na Zemlji. 19. Lošinjski dani bioetike. Jurić, H.; Defrančeski, J. (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 82-83
182. Zavrtnik, S.; Loborec, J.; Žubčić, D., Grčić, I. (2021a) Pčele (*Apis mellifera*) kao biološki pokazatelj onečišćenja u okolišu. Proceedings book of the 2nd international conference the holistic approach to environment. Štrkalj, A.; Glavaš, Z. (ur.). Sisak: Association for Promotion of Holistic Approach to Environment, 653-659
183. Zavrtnik, S. (2020c) Identifikacija pčela *Apis mellifera* kao bioindikatora onečišćenja okoliša ispitivanjem prisutnosti specifičnih onečišćivala u tlu, vodi i medu. Treći simpozij poslijediplomskih doktorskih studija Dijalozi III. Zagreb: Fakultet filozofije i religijskih znanosti, 9.10.2020.
184. Zavrtnik, S.; Žubčić, D.; Loborec, J.; (2020b) Zdrav međuođnos ljudi i životinja – važnost obrazovanja o pozitivnom međuođjelovanju. *Jahr*. Vol. 11/2, No. 22, 531-546

185. Zavrtnik, S.; Loborec, J.; Grčić, I.; Žubčić, D. (2020a) Medonosna pčela (*Apis mellifera*) u biomonitoringu onečišćenja okoliša. Veterinarska stanica, 51, 4; 441-453
186. Zavrtnik, S.; Žubčić, D. (2018) Zdravi međuodnos ljudi i životinja – mudrost starih Hebreja. Split: Redak
187. Zhelyaskova, I. (2012) Honeybees – Bioindicators for Environmental Quality. Bulgarian Journal of Agricultural Science. 18 (3) 435-442
188. Zhuang, P.; Zou, H.; Shu, W. (2009) Biotransfer of heavy metals along a soil-plant-insect-chicken food chain: field study. Journal of Environmental Sciences 21(6):849-53

11. Popis slika

Slika 1. Članovi pčelinje zajednice a) matica okružena radilicama b) trutovi među radilicama
Izvor: Zavrtnik, 2024.

Slika 2. Pčele na mladome (divljem) saću šesterokutne strukture. Izvor: Zavrtnik, 2022.

Slika 3. Potpuna preobrazba medonosne pčele. Izvor:
<https://blog.dnevnik.hr/apikultura/2013/02/1631508163/zivotni-ciklus-pcele-medarice.html>

Slika 4. Dva roja medonosne pčele na grmu u vrtu. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 5. Razdoblja u razvoju pčelinje zajednice kroz godinu. Izvor: Tucaković *et al.*, 2009.

Slika 6. Prikaz građe usnog aparata medonosne pčele (a) s ključnim anatomskim dijelovima (rilce) prilagođenim za lizanje odnosno usisavanje nektara i prikaz građe noge medonosne pčele (b) s ključnim anatomskim dijelovima (peludna košarica - gornji red, treća) prilagođenim za skupljanje peludi. Izvor: Matoničkin *et al.*, 1999.

Slika 7. Tijelo medonosne pčele gusto je obraslo dlačicama čime je povećana dodirna površina s okolišem. Izvor: <https://www.profil-klett.hr/microbitno-promatranje-pcela-i-oprasivanja>

Slika 8. Položaj pčela u carstvu životinja i među kukcima. Izvor: Zavrtnik *et al.*, 2020a.

Slika 9. Shema preklapanja utjecaja onečišćenja kroz vodu, tlo i zrak preko biljaka do pčela i njihovih proizvoda. Izvor: Zavrtnik *et al.*, 2020a.

Slika 10. Središnje mjesto pčela i njihova povezanost s drugim organizmima u ekosustavu. Izvor: Vevers, 1990.

Slika 11. Medonosna pčela na cvjetu uljane repice, 26.4.2023. Izvor: Loborec, 2023.

Slika 12. Medonosna pčela na cvjetu bagrema, 23.5.2023. Izvor: Loborec, 2023.

Slika 13. a) Drvored lipa u cvatu na Varaždinskom groblju, b) Medonosna pčela na cvijetu lipe, 14.6.2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 14. Cvat pitomog kestena, 2024. Izvor: Zavrtnik, 2024.

Slika 15. Cvijet trušljike. Izvor: European forest genetic resources programme. Frangula alnus Glossy buckthorn. <https://www.euforgen.org/species/frangula-alnus/>

Slika 16. a) Polja suncokreta u cvatu u blizini Đakova, b) Medonosne pčele na cvijetu suncokreta, 17.7.2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 17. Pčele na saću u LR okviru u gornjoj polovici ispunjenim poklopljenim medom, a u donjoj polovici ispunjenim šarenom peludi. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 18. Prikaz širenja onečišćivala u okolišu uz označene sastavnice okoliša gdje djeluju pčele. Izvor: prema Porrini *et al.*, 2003.a

Slika 19. Dva osnovna izvora onečišćenja pčelinjih proizvoda. Izvor: Zavrtnik i Loborec, 2024.

Slika 20. Prikaz lokacija na području RH na kojima je obavljeno uzorkovnje vode, tla, medonosnih biljaka, pčela i meda

Slika. 21. Polja uljane repice pri Donjoj Dubravi, 26.4.2023. Izvor: Loborec, 2023.

Slika 22. Seleći pčelinjak na paši uljane repice kod Donje Dubrave, 26.4.2023. Izvor: Loborec, 2023.

Slika 23. Stacionarni pčelinjak u Kučanu Gornjem kraj Varaždina, 5.5.2023. Izvor: Draganić, 2023.

Slika 24. Polja uljane repice i seleći pčelinjak kod mjesta Leščinci, Đurđevac, 9.5.2023. Izvor: Loborec, 2023.

Slika 25. Stacionarni pčelinjak, paša uljane repice, Kutina, 9.5.2023. Izvor: Loborec, 2023.

Slika 26. Polja uljane repice u mjesta Preloščica, Sisak, 9.5.2023. Izvor: Gorišek, 2023.

Slika 27. Stacionarni pčelinjak uz polja uljane repice, Preloščica, Sisak, 9.5.2023. Izvor: Loborec, 2023.

Slika 28. Stacionarni pčelinjak uz mjesto Orlec, otok Cres, 16.5.2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 29. Stacionarni pčelinjak u Jalkovcu kraj Varaždina, 23.5.2023. Izvor: Loborec, 2023.

Slika 30. Stacionarni pčelinjak u mjestu Husein uz Kutinu, 29.5.2023. Izvor: Loborec, 2023.

Slika 31 Stacionarni pčelinjak u Sisku uz nasip, 29.5.2023. Izvor: Loborec, 2023.

- Slika 32. Stacionarni pčelinjak u Bisagu, 29.5.2023. Izvor: Loborec, 2023.
- Slika 33. Stacionarni pčelinjak u Korenjaku, 2.6.2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 34. Stacionarni pčelinjak u Bednjici kod Trakošćana, 3.6.2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 35. Drvoredi lipe uz parkirnu površinu, Varaždin, 26.6.2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 36. Stacionarni pčelinjak u Varaždinu, 15.6.2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 37. Stacionarni pčelinjak uz Veterinarski fakultet u Zagrebu, 10.07.2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 38. Stacionarni pčelinjak u Drežničkom polju, 29.6.2023. Izvor: Loborec, 2023.
- Slika 39. Stacionarni pčelinjak kraj Slunja, Zečev Varoš, 29.6.2023. Izvor: Loborec, 2023.
- Slika 40. Seleći pčelinjaku u Principovcu Ilok, 4.7.2023. Izvor: Tomašić, 2023.
- Slika 41. Stacionarni pčelinjak u Vukovaru, 15.7.2023. Izvor: Tomašić, 2023.
- Slika 42. Seleći pčelinjak u Viškovcima kod Đakova, 17.7.2023. Izvor: Loborec, 2023.
- Slika 43. Polja suncokreta neposredno uz Varaždin, 21.7.2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 44. Stacionarni pčelinjak u Varaždinu, 21.7.2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 45. Uzorkovanje površinskog sloja tla u blizini mjesta Donja Dubrava, 26.4.2023. Izvor: Loborec, 2023.
- Slika 46. Uzorkovanje površinskog toka vode u blizini mjesta Donja Dubrava, 26.4.2023. Izvor: Loborec, 2023.
- Slika 47. Sušenje cvijeta uljane repice, svibanj 2023. Izvor: Zavrtnik 2023.
- Slika 48. Sušenje cvijeta bagrema, svibanj 2023. Izvor: Zavrtnik 2023.
- Slika 49. Sušenje cvijeta lipe, lipanj 2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 50. Sušenje cvijeta trušljike, lipanj 2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 51. Sušenje cvijeta kestena, lipanj 2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 52. Sušenje cvijeta suncokreta, srpanj 2023. Izvor: Zavrtnik, 2023.
- Slika 53. Označeni i osušeni uzorci tla. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 54. Označeni, profiltrirani i zakiseljeni uzorci vode. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 55. Mjerenje pH vrijednosti tla. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 56. Mjerenje koncentracije humusa u tlu. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 57. Sustav za mikrovalnu digestiju uzoraka Speedwave Xpert Berghof. Izvor: Zavrtnik, 2024.

Slika 58. Određivanje elemenata u uzorcima vode i tla na atomskom apsorpcijskom spektrometru PerkinElmer AAnalyst 800, plamena tehnika – FAAS. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 59. Uzorci smrznutih pčela. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 60. Uzorci meda. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 61. Određivanje elemenata u uzorcima medonosnih biljaka, pčela i meda induktivno spregnutom plazmom sa spektrometrom masa kao detektorom ICP-MS 7900. Izvor: Zavrtnik, 2023.

Slika 62. Grafički prikaz koncentracija As u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 63. Grafički prikaz koncentracija Cd u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 64. Grafički prikaz koncentracija Co u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 65. Grafički prikaz koncentracija Cr u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 66. Grafički prikaz koncentracija Cu u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 67. Grafički prikaz koncentracija Fe u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 68. Grafički prikaz koncentracija Hg u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 69. Grafički prikaz koncentracija Mn u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 70. Grafički prikaz koncentracija Ni u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 71. Grafički prikaz koncentracija Pb u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 72. Grafički prikaz koncentracija Se u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 73. Grafički prikaz koncentracija Zn u uzorkovanim materijalima na svim lokacijama

Slika 74. Rezultat klusterske analize pokazatelja tla

Slika 75. Rezultati korelacijske analize pokazatelja tla

12. Popis tablica

Tablica 1. Popis lokacija, datum uzorkovanja, pčelinja paša i uzorkovani materijal

Tablica 2. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata te pH vrijednosti u uzorcima voda s istraživanih lokacija

Tablica 3. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata te pH vrijednosti i humusa u uzorcima tla s istraživanih lokacija

Tablica 4. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima medonosnih biljaka s istraživanih lokacija

Tablica 5. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima pčela s istraživanih lokacija

Tablica 6. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima meda s istraživanih lokacija

Tablica 7. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 1

Tablica 8. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 2

Tablica 9. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 3

Tablica 10. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 4

Tablica 11. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 5

Tablica 12. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 6

Tablica 13. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 7

Tablica 14. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 8

Tablica 15. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 9

Tablica 16. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 10

Tablica 17. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 11

Tablica 18. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 12

Tablica 19. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 13

Tablica 20. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 14

Tablica 21. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 15

Tablica 22. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 16

Tablica 23. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 17

Tablica 24. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 18

Tablica 25. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 19

Tablica 26. Koncentracije teških metala i toksičnih elemenata u uzorcima s lokacije 20

Tablica 27. Maksimalno dopuštene koncentracije metala u poljoprivrednom zemljištu mg/kg

Tablica 28. Rezultati bioakumulacijskih faktora za metale u medonosnim biljkama

Tablica 29. Rezultati bioakumulacijskih faktora za metale u medonosnim pčelama

Tablica 30. Rezultati bioakumulacijskih faktora za metale u medu

Tablica 31. Rezultati indeksa kvalitete vode

Tablica 32. Rezultati indeksa kvalitete tla

Tablica 33. Pokazatelji antropogenog utjecaja kumulativno po pojedinim lokacijama

PRILOZI I ŽIVOTOPIS AUTORA

PRILOG

Odluka Fakultetskog vijeća Veterinarskoga fakulteta na zahtjev Povjerenstvu za etiku u veterinarstvu



Sveučilište u Zagrebu
Veterinarski fakultet
Klasa: 640-01/22-02/08
Ur. broj: 251-61-01/139-22-20
Zagreb, 23. lipnja 2022.

Fakultetsko vijeće Veterinarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu temeljem članka 40. Statuta Veterinarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, a na prijedlog Povjerenstva za etiku u veterinarstvu, na 11. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća u akademskoj godini 2021./2022. održanoj dana 15. lipnja 2022. godine donijelo je sljedeću

ODLUKU

I. Prihvaća se molba Saše Zavrtnika, dr. med. vet. od 26. svibnja 2022. godine (klasa: 640-01/22-17/61; ur. br.: 15-22-01) kojom od Povjerenstva traži suglasnost o etičkoj prihvatljivosti za istraživanja na životinjama koje nisu pokusne prema Zakonu o zaštiti životinja (NN 102/2017) pod naslovom „Biomonitoring metala u okolišu i pčelinjim zajednicama (*Apis mellifera*)” u svrhu izrade disertacije.

II. Naslov rada iz točke I. ove odluke podložan je promjeni sukladno odluci Vijeća doktorskog studija o prihvaćanju ocjene teme disertacije.

III. Ova odluka stupa na snagu danom njenog donošenja.

Dekan



Prof. dr. sc. Nenad Turk

Dostaviti:

1. Doc. dr. sc. Jelena Loborec
2. Prof. dr. sc. Ivana Tlak Gajger
3. Saša Zavrtnik, dr. med. vet.
4. Referada za poslijediplomske studije
5. Fakultetsko vijeće
6. Povjerenstvo za etiku o veterinarstvu



ŽIVOTOPIS AUTORA



Saša Zavrtnik je rođen 04.12.1982. godine u Varaždinu. U Varaždinu je završio osnovnoškolsko i srednjoškolsko obrazovanje maturiravši kao kemijski tehničar na Rudarskoj i kemijskoj školi Varaždin. Nakon srednje škole upisuje diplomski studij na Veterinarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu gdje je diplomirao kao doktor veterinarske medicine. Usporedno sa studijem veterinarske medicine, studira i teologiju te na Trinity Graduate School of Apologetics and Theology, Kerala, Indija, gdje stječe naziv magistra teologije. Već više od 15 godina radi na Geotehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, u Laboratoriju za geokemiju okoliša, najprije kao laborant, a kasnije kao stručni suradnik. Njegov laboratorijski rad uključuje aktivnosti tehničkog voditelja, analitičara, operatera na specijaliziranim uređajima, pripremu praktikuma i sudjelovanje u održavanju praktične nastave te asistenciju pri izradi završnih i diplomskih radova. Tu upisuje sveučilišni poslijediplomski doktorski studij Inženjerstvo okoliša. U međuvremenu je objavio sedam djela, poglavlje u knjizi te više znanstvenih, stručnih i popularnih članaka. Suradivao je na više stručnih i znanstvenih projekata i izlagao na mnogim konferencijama na temu vode, zaštite okoliša, inženjerstva okoliša, međuodnosa životinja i ljudi te bioetike. Vodio je projekte u suradnji s lokalnom zajednicom „Pčele spasi da se život na Zemlji ne ugasi“ i „Pčele čuvarice života na Zemlji“. Suradnik je u nastavi na engleskom jeziku iz kolegija „Positive impact of animals to human health“ na Veterinarskom fakultetu. Naslovni je predavač iz polja interdisciplinarnih tehničkih znanosti. Član je Hrvatskog bioetičkog društva. Oženjen je i ponosan otac petero djece.

Jedan on najdražih citata poznatih znanstvenika:

„Ne znam kako izgledam drugima, ali o sebi često mislim kao o dječaćiću koji se igra na obali mora, i sakuplja školjke i kamenčiće, oduševljavajući se svako malo nad onim što je našao, dok pred njim leži ocean istine prepun neotkrivenih tajni.“

Isaac Newton

Popis objavljenih djela

Autorska knjiga

Monografija

1. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Zdravi međuodnos ljudi i životinja - mudrost starih Hebreja. Split: Redak, 2018

2. Zavrtnik, Saša

Laboratorij za geokemiju okoliša – povijesni pregled prvih 10 godina postojanja i djelovanja.

Beau Bassin: GlobeEdit ; OmniScriptum Publishing, 2018

3. Zavrtnik, Saša

Laboratorij za geokemiju okoliša – povijesni pregled prvih 10 godina postojanja i djelovanja.

Split: Varaždin: Redak, 2018

4. Zavrtnik, Saša

U početku bijaše Život - razmatranje izvorišta svega postojećeg: svemira, Zemlje, života i vlastitog podrijetla. Zagreb: Biblijski institut, 2012

Književno djelo

1. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir. Titraji Života - Pjesme. Split: Redak, 2019

Ostalo (teološko-biblijska razmatranja)

1. Zavrtnik, Saša

Stvoriteljeva ostavština - Božja objava u Knjizi Prirode // Stvoriteljeva ostavština - Božja objava u Knjizi Prirode. 2013.

Urednička knjiga

Priručnik

1. Dostojanstvo do samoga kraja života / Dumbović, Nataša; Stančić Soldatek, Ivana;

Martinec, Ivana; Zavrtnik, Saša (ur.). Varaždin: Dom zdravlja Varaždinske županije, 2024

Zbornik sažetaka s konferencije

1. Zbornik sažetaka 1. znanstvene doktorske konferencije Geotehničkoga fakulteta "Istraživanja u inženjerstvu okoliša" / Loborec, Jelena; Zavrtnik, Saša (ur.)
Varaždin: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2021

Ostalo (duhovnost)

1. Zavrtnik, Saša (ur. i jedan od autora)

Učenici i učitelji – obiteljska duhovna promišljanja i čitanja. Brodarovec, Split: Pastir Dobri Brodarovec; Redak, 2020

Prilog u knjizi

Izvorni znanstveni rad

1. Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena; Žubčić, Damir
Applied Bioethics - Historical and Contemporary Environmental Examples // Advances in Environmental Research / Daniels, Justin A. (ur.). New York (NY): Nova Science Publishers, 2022. str. 1-63

Prilog u časopisu

Izvorni znanstveni rad

1. Oskoruš, Dijana; Kapelj, Sanja; Zavrtnik, Saša; Leskovar, Karlo
Suspended Sediment Metal and Metalloid Composition in the Danube River Basin, Croatia // Water, 14 (2022), 21; 3552-3572. doi: 10.3390/w14213552
2. Stančić, Zvezdana; Vujević, Dinko; Dogančić, Dragana; Zavrtnik, Saša; Dobrotić, Ines; Bajsić, Zoran; Dukši, Ivana; Vincek, Dragutin
Sposobnost akumulacije teških metala kod različitih samoniklih biljnih vrsta // Environmental engineering = Inženjerstvo okoliša, 2 (2015), 1; 7-18
3. Vujević, Dinko; Mikić, Aleksandra; Lenček, Sandra; Dogančić, Dragana; Zavrtnik, Saša; Premur, Vitomir; Anić Vučinić, Aleksandra
Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda // Environmental engineering = Inženjerstvo okoliša, 1 (2014), 1; 25-32

Ostalo (članak)

1. Zavrtnik, Saša

Laboratorij za geokemiju okoliša - pregled 10 godina postojanja i djelovanja // *Environmental engineering = Inženjerstvo okoliša*, 4 (2017), 1; 65-75

Pregledni rad (stručni)

1. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Povijesno - biblijski kulturni i društveni temelji hebrejske veterinarske i humane medicine // *Veterinarska stanica*, 48 (2017), 3; 235-247

2. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Etički principi odnosa čovjeka, životinja i prirode u društvu starih Hebreja // *Veterinarska stanica*, 48 (2017), 6; 477-480

3. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Starozavjetni profilaktički propisi hebrejske veterinarske i humane medicine // *Veterinarska stanica*, 48 (2017), 4; 327-335

4. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Čiste i nečiste životinje i životinje za žrtvovanje i klanje u starih Hebreja // *Veterinarska stanica*, 48 (2017), 5; 399-409

Pregledni rad (znanstveni)

1. Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena; Kapelj, Sanja; Grčić, Ivana

Environmental Biomonitoring of Heavy and Toxic Metals Using Honeybees and Their Products – An Overview of Previous Research // *Sustainability*, 16 (19) (2024), 8526; 1-14. doi: 10.3390/su16198526

2. Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena; Žubčić, Damir; Sabol, Goran

Memory of water - water as a medium of information transfer // *The holistic approach to environment*, 11 (2021), 1; 23-29. doi: 10.33765/thate.11.1.4

3. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir; Loborec, Jelena

Zdrav međudnos ljudi i životinja – važnost obrazovanja o pozitivnom međudjelovanju // *Jahr - European journal of bioethics*, 11/2 (2020), 22; 531-546. doi: 10.21860/j.11.2.12

4. Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena; Grčić, Ivana; Žubčić, Damir

Medonosna pčela (*Apis mellifera*) u biomonitoringu onečišćenja okoliša // Veterinarska stanica, 51 (2020), 4; 441-453. doi: 10.46419/vs.51.4.5

5. Loborec, Jelena; Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Uloga bioetike u obrazovanju inženjera okoliša // Jahr - European journal of bioethics, 10 (2019), 20; 425-435

6. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Povijesno-biblijski počeci veterinarske i humane medicine u kulturi i društvu starih Hebreja // Veterinarska stanica, 49 (2018), 3; 203-219

Stručni rad

1. Zavrtnik, Saša; Meaški, Hrvoje; Loborec, Jelena

Okolišni problem otpadnih voda u kršu na primjeru vrtače Rastovače u Nacionalnom parku Plitvička jezera // Zbornik radova Međimurskog veleučilišta, XIV (2023), 2; 151-165

Prilog sa skupa (u zborniku)

Izvorni znanstveni rad

1. Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena; Žubčić, Damir; Grčić, Ivana

Pčele (*Apis mellifera*) kao biološki pokazatelj onečišćenja u okolišu // Proceedings book (International Conference "The Holistic Approach to Environment") / Štrkalj, Anita ; Glavaš, Zoran (ur.). 2021. str. 653-659

Prošireni sažetak izlaganja sa skupa

1. Oskoruš, Dijana; Kapelj, Sanja; Ptiček Siročić, Anita; Zavrtnik, Saša; Biondić, Danko
Modernizacija monitoringa pronosa suspendiranog nanosa na primjeru hidrološke postaje Sava-Slavonski Brod // 8. Hrvatska konferencija o vodama s međunarodnim sudjelovanjem - Hrvatske vode u proizvodnji hrane i energije - Zbornik Radova. Zagreb: Hrvatske vode, 2023. str. 235-245

2. Kapelj, Sanja; Dogančić, Dragana; Loborec, Jelena; Zavrtnik, Saša

Porijeklo nanosa u hidrogeološkim sustavima // Nanos u vodnim sustavima - stanje i trendovi

/ Oskoruš, Dijana ; Rubinić, Josip (ur.). Varaždin: Hrvatsko hidrološko društvo, 2020. str. 277-280

Sažetak izlaganja sa skupa

1. Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena

Stanje onečišćenja metalima različitih sastavnica okoliša i uloga medonosnih pčela kao bioloških pokazatelja // Zbornik sažetaka 22. Lošinjski dani bioetike. Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2024. str. 98-99

2. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Ispraznost postojanja // Zbornik sažetaka 22. Lošinjski dani bioetike. Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2024. str. 100-101

3. Zavrtnik, Saša

Smisao u prolaznosti // Knjiga sažetaka međunarodnog kongresa "Važnost multidisciplinarnog pristupa pri donošenju odluka u palijativnoj skrbi". Varaždin: Hrvatsko društvo medicinskih sestara u palijativnoj skrbi, 2023. str. 20-20

4. Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena; Žubčić, Damir

Velike klimatske promjene i malene medonosne pčele // Knjiga sažetaka 21. Lošinjski dani bioetike / Jurić, Hrvoje ; Defrančeski, Jan (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2023. str. 117-118

5. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Crtice bioetičkog koncepta zaštite prirode i okoliša u djelima J. R. R. Tolkiena // Knjiga sažetaka 20. lošinjski dani bioetike / Jurić, Hrvoje ; Defrančeski, Jan (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2022. str. 122-123

6. Žubčić, Damir; Zavrtnik, Saša; Cvitković, Denis; Šimunić, Ivan; Cvitković, Noa Ram
Od plemenskog vrača do vrača u cipelama // 30. dani Frane Petrića / Barišić, Pavo ; Ćurko, Bruno ; Guć, Josip et al. (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2022. str. 139-140

7. Cvitković, Denis; Žubčić, Damir; Zavrtnik, Saša; Zec Gossain, Danijela; Šimunić, Ivan; Cvitković, Noa Ram

Tko je sretan? // 30.dani Frane Petrića / Barišić, Pavo ; Ćurko, Bruno ; Guć, Josip et al. (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2022. str. 84-86

8. Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena; Žubčić, Damir

Nestanak pčela - zadiranje u tkanje života na Zemlji // 19. lošinjski dani bioetike / Jurić, Hrvoje ; Defrančeski, Jan (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2021. str. 82-83

9. Zavrtnik, Saša

Identifikacija pčela *Apis mellifera* kao bioindikatora onečišćenja okoliša ispitivanjem prisutnosti specifičnih onečišćivala u tlu, vodi i medu. 2020

10. Zavrtnik, Saša

Zdrav međudnos ljudi i životinja – važnost obrazovanja o pozitivnom međudjelovanju // Međunarodna znanstvena i umjetnička konferencija Suvremene teme u odgoju i obrazovanju – STOO / Martina Kolar Billege (ur.). Zagreb: Učiteljski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2019. str. 98-99

11. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir; Loborec, Jelena

Oživljavanje izumrlih vrsta // 18. Lošinjski dani bioetike / Jurić, Hrvoje (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2019. str. 147-148

12. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Bioetički principi odnosa čovjeka i okoliša – primjer Sjevernoameričkih Indijanaca // Knjiga sažetaka 17.lošinjski dani bioetike / Jurić, Hrvoje (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2018. str. 131-132

13. Žubčić, Damir; Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena

Ruralni metabolizam - od blaga do stroja i natrag // 27. Dani Frane Petrića / Knorr, Lidija ; Selak, Marija ; Ćurko, Bruno (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2018. str. 131-132

14. Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena; Žubčić, Damir

Memorija vode – voda kao medij prijenosa informacija // Knjiga sažetaka 17. lošinjski dani bioetike / Jurić, Hrvoje (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2018. str. 127-128

15. Zavrtnik, Saša; Loborec, Jelena; Žubčić, Damir

Od mikroplastike do makroproblema // 27. Dani Frane Petrića / Knorr, Lidija ; Selak, Marija ; Ćurko, Bruno et al. (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2018. str. 127-128

16. Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Bioetički principi odnosa čovjeka i okoliša – primjer starih Hebreja // Knjiga sažetaka 16. lošinjski dani bioetike / Jurić, Hrvoje (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2017. str. 136-137

17. Loborec, Jelena; Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir

Uloga bioetike u obrazovanju inženjera okoliša // 1. Osječki dani bioetike / Jurić, Hrvoje ; Kelam, Ivica (ur.). Zagreb: Hrvatsko bioetičko društvo, 2017. str. 52-53

18. Žubčić, Damir; Zavrtnik, Saša

Industrija kućnih ljubimaca // Knjiga sažetaka 26. Dani Frane Petrića / Jurić, Hrvoje ; Krznar, Tomislav ; Ćurko, Bruno et al. (ur.). Zagreb: Hrvatsko filozofsko društvo, 2017. str. 127-128

19. Loborec, Jelena; Kapelj, Sanja; Zavrtnik, Saša

Groundwater vulnerability and risk assessment for protection of water for human consumption // Book of abstracts from 2nd International and 6th Croatian Scientific and Professional Conference "Water for all" / Mirna Habuda-Stanić (ur.). Osijek: Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2016. str. 91-92

Stručni rad

1. Loborec, Jelena; Zavrtnik, Saša; Žubčić, Damir; Sivonjić, Marija

Briga za okoliš i zdravlje u bioetičkom kontekstu // Proceedings book (International Conference "The Holistic Approach to Environment") / Štrkalj, Anita ; Glavaš, Zoran ; Kalambura, Sanja (ur.). 2018. str. 402-407

Prilog sa skupa (u časopisu)

Ostalo (prikaz skupa)

1. Zavrtnik, Saša

21st Lošinj Days of Bioethics or how Mali Lošinj once again captured many hearts and minds // Jahr - European journal of bioethics, 14, 1. 2023. str. 213-217

Prilog sa skupa (neobjavljen)

Neobjavljeni prilog sa skupa

1. Zavrtnik, Saša; Cvitković, Denis

Impact of contaminated environment with heavy metals and pesticides on bees // Safe and sustainable food production in Croatia

Zagreb, Hrvatska, 28.04.2023-28.04.2023

2. Žubčić, Damir; Zavrtnik, Saša

Susret djeteta i životinje – zahtjevi suvremenog društva // Prvi znanstveni kolokvij: filozofija i odgojiteljska profesija

Zagreb, Hrvatska, 16.02.2018-16.02.2018

Druge vrste radova

Ostali članci

1. Loborec, Jelena; Zavrtnik, Saša; Dogančić, Dragana; Herega, Valentina

Arsenic Soil Contamination from Poultry Farm Waste Material // EC Veterinary Science, 5, 3, 1-12. 2020.

Sudjelovanja na projektima

1. Studija upravljanja vodama izvora Jadra i Žrnovnice – IV. faza istraživanja, 2012., suradnik

2. Verifikacija ocjene specifične ranjivosti krških podzemnih voda geokemijskim modeliranjem – primjer sliva izvora Jadra, 2016., suradnik

3. Hidrodinamičko modeliranje sustava Plitvičkih jezera (8344/16), 2016.-2020., suradnik

4. Reciklirana guma & solarna fotokataliza: Ekološka inovacija za pasivnu zaštitu zraka i zdravlja (KK.01.1.1.07.0058), 2020.-2023., suradnik

5. Pčele spasi da se život na Zemlji ne ugasi (147/21), 2021.-2022., voditelj

6. Pčele - čuvarice života na Zemlji, 2023., izvoditelj