

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Ana R. Perošević-Bajčeta

**ELEMENTI U TRAGOVIMA U MEDITERANSKOJ
DAGNJI SA ASPEKTA LJUDSKOG ZDRAVLJA I
UTICAJA FIZIČKO-HEMIJSKIH PARAMETARA
MORSKE SREDINE**

doktorska disertacija

Beograd, 2020

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ana R. Perošević-Bajčeta

**TRACE ELEMENTS IN THE MEDITERRANEAN
MUSSEL FROM THE ASPECT OF HUMAN
HEALTH AND IMPACT OF PHYSICOCHEMICAL
PARAMETERS OF MARINE ENVIRONMENT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020

Mentor:

Dr Slavka Stanković, redovni profesor u penziji,
Univerzitet u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Antonije Onjia, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Mihajlo Jović, viši naučni saradnik,
Institut za nuklearne nauke „Vinča”

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je realizovana u okviru prvog centra izvrsnosti u Crnoj Gori, „Centar izvrsnosti u bioinformatiki (BIO-ICT)”. Iskreno se zahvaljujem na prilici da budem dio tog projekta, čijim sredstvima su pokriveni i troškovi mojih doktorskih studija.

Od samog početka doktorskih studija imala sam bezrezervnu pomoć i podršku prof. dr Slavke Stanković, redovnog profesora TMF-a, svog mentora. Sada, kada sam stigla do cilja, želim da joj uputim riječi poštovanja i zahvalnosti za usmjeravanje tokom studija, dragocjene savjete i izuzetnu posvećenost tokom višegodišnje saradnje.

Dr Aleksandri Perić-Grujić, redovnom profesoru TMF-a, dr Antoniju Onjii, vanrednom profesoru TMF-a i dr Mihajlu Joviću, višem naučnom saradniku Instituta „Vinča”, se zahvaljujem za stručnu pomoć i savjete, zahvaljujući kojima je ova disertacija dobila konačan oblik.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Danijeli Joksimović, višem naučnom saradniku, rukovodicu Laboratorije za hemiju mora i okeanografiju Instituta za biologiju mora, za korisne savjete tokom sprovedenog naučno-istraživačkog rada, kao i za razumijevanje i podršku od početka doktorskih studija pa do danas. Zahvaljujem se i koleginicama iz Laboratorije za hemiju mora i okeanografiju, Jasni Dragomanović i Milici Peković, za pomoć prilikom laboratorijskih analiza, kao i mr Ani Castelli, na ukazanoj kolegijalnosti i nesebičnim savjetima tokom naučno-istraživačkog rada, zbog kojih sam joj posebno zahvalna.

Koleginicama iz Instituta za javno zdravlje Crne Gore, dr Dijani Đurović, mr Ivani Milašević i mr Đini Perić, koje su omogućile sprovođenje značajnog dijela laboratorijskih analiza, od sveg srca se zahvaljujem. Takođe, za nezamjenljivu pomoć prilikom statističke obrade rezultata, iskreno se zahvaljujem dr Latu Pezu iz Instituta za opštu i fizičku hemiju u Beogradu. Veliko hvala i dr Jeleni Lušić iz Instituta za oceanografiju i ribarstvo, Split, koja me je uvela u metode analize metala u uzorcima iz morske sredine i pružala stručne savjete tokom višegodišnje saradnje.

Dragoj drugarici, Lani Putić, koja je u velikoj mjeri olakšala brojne obaveze koje sam imala tokom studija, neizmjereno sam zahvalna.

Najiskrenije se zahvaljujem i Branu Lazareviću, tehničaru Instituta za biologiju mora, zahvaljujući kojem je svaki terenski zadatak na moru prošao bezbrižno i efikasno. Zahvaljujem se i svima koji su pomogli prilikom uzorkovanja ili koji su na bilo koji način doprinijeli da ova doktorska disertacija ugleda svijetlo dana, a čija sam imena nehotice izostavila.

Nijedan uspjeh u životu ne bi bio isti kada pored sebe ne bismo imali osobe s kojima možemo da podijelimo sreću povodom postignutog cilja, ali i teške trenutke na putu do njega. Zato više od zahvalnosti dugujem svom suprugu, koji je sve poteškoće na ovom putu učinio lakšim, pružajući mi ogromno razumijevanje, pažnju i ljubav. Svojim roditeljima i bratu, koji su mi cijelog života davali vjetar u leđa i bez kojih danas ne bih bila ono što jesam, dugujem sve što sam postigla. Njihova podrška, ljubav i požrtvovanje bili su pokretačka snaga mojih snova.

Ana Perošević-Bajčeta

Elementi u tragovima u mediteranskoj dagnji sa aspekta ljudskog zdravlja i uticaja fizičko-hemijskih parametara morske sredine

REZIME

Cilj ove doktorske disertacije, pored ispitivanja sadržaja elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji iz Bokokotorskog zaliva, bio je da se ispita uticaj pojedinih fizičko-hemijskih parametara morske sredine na sadržaj elemenata u tragovima u mekom tkivu mediteranske dagnje, *Mytilus galloprovincialis*, kao i da se izvrši procjena rizika po ljudsko zdravlje, izazvanog konzumiranjem tih dagnji. U tu svrhu određene su koncentracije Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn i Hg u uzorcima dagnji i površinskog sedimenta, sakupljenih sa tri hidrogeološki i geografski različito pozicionirane lokacije u Bokokotorskom zalivu (IBMK, COGI i Žanjice) tokom dvogodišnjeg perioda (jesen 2014. – jesen 2016. godine). Za jednu od ispitivanih lokacija izabrano je komercijalno uzgajalište dagnji (COGI).

Uzorkovanje dagnji je vršeno sezonski, tokom svih devet sezona istraživanog perioda, dok je uzorkovanje površinskog sedimenta vršeno na godišnjem nivou, u jesen 2014, 2015. i 2016. godine. Morska voda je uzorkovana na mjesečnom nivou tokom cijelog perioda istraživanja, kako bi se stekao što bolji uvid u stanje morske sredine na ispitivanim lokacijama sa aspekta međusobnih razlika i promjena fizičko-hemijskih parametara. U uzorcima morske vode određivani su temperatura, salinitet, rastvoreni O₂, ukupan organski ugljenik (TOC) i nutrijenti (nitriti, nitrati, fosfati i silikati).

Za obradu rezultata mjerenja upotrijebljene su hemometrijske metode, i to Pearson-ov koeficijent korelacije, klusterska analiza i analiza glavnih komponenti (PCA). Koeficijenti korelacije poslužili su kao značajno sredstvo pri procjeni uticaja različitih parametara morske vode, kao i sadržaja elemenata u sedimentu, na koncentraciju elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji. Osim toga, klusterskom i PCA analizom je izvršena karakterizacija uzoraka, tj. identifikovano je grupisanje uzoraka u odnosu na sezone i lokacije, kao i u odnosu na ispitivane promjenljive.

U cilju što boljeg određivanja mogućnosti štetnih efekata ispitivanih elemenata iz tkiva dagnji na potencijalne potrošače, za proračune prilikom procjene zdravstvenog rizika izložene populacije (HHRA) primijenjena su dva pristupa. Prvi je obuhvatio primjenu oralnih referentnih doza, propisanih od strane Agencije za zaštitu životne sredine SAD (US EPA), dok je drugi pristup uključio najviše dozvoljene unose (PTI vrijednosti), propisane od strane Zajedničkog stručnog odbora FAO/WHO za prehrambene aditive (JECFA). Pokazalo se da iako koncentracije elemenata u tragovima u tkivu dagnji ne prelaze definisane granične vrijednosti za dagnje, ipak mogu predstavljati faktor ograničenja za konzumiranje dagnji. Preciznije, zabilježeno je da Co, Pb, Cd i Li mogu biti faktori ograničenja za konzumiranje dagnji iz Bokokotorskog zaliva. Pokazalo se i da nije preporučljivo konzumirati više od jednog obroka dagnji (250 g) u toku dvije sedmice. Takođe, imajući u vidu značajnu razliku u koncentracijama između različitih sezona, ovo istraživanje je potvrdilo početnu pretpostavku da je u proračunima za HHRA neophodno koristiti prosječne koncentracije elemenata u tkivu dagnji, uzorkovanih u različitim sezonama tokom dužeg perioda.

Osim toga, ovo istraživanje je sprovedeno u prirodi, što mu daje poseban značaj u odnosu na ostale studije iz ove oblasti. Naime, dosadašnja istraživanja su vršena u laboratorijskim uslovima, kada su dagnje izložene uglavnom jednom faktoru stresa u zadatom vremenskom intervalu, što u prirodi nikada nije slučaj. Analize u okviru ove doktorske disertacije su ukazale na značaj razmatranja većeg broja parametara životne sredine koji istovremeno djeluju u prirodnim uslovima. Međutim, uočeno je i da ovakav pristup umnogome otežava određivanje pojedinačnog uticaja svakog izabranog parametra na sadržaj elemenata u tragovima u tkivu dagnji. Pokazalo se i da se prilikom analize moraju uzeti u obzir sezonske i fiziološke promjene, kao i ostali parametri koji istovremeno utiču na akumulaciju elemenata

u tkivu dagnji, a time i na njihov toksični sadržaj koji može imati uticaja na zdravlje ljudi koji ih redovno konzumiraju.

Dakle, naučni doprinos ove doktorske disertacije se ogleda kroz dva najznačajnija razloga. Prvi je činjenica da zbog istraživanja u prirodnim uslovima, kada su dagnje istovremeno izložene višestrukom dejstvu brojnih parametara životne sredine, predstavlja značajan korak naprijed u istraživanjima ovog tipa. Drugi razlog se ogleda u saznanju da neki elementi mogu predstavljati faktore ograničenja za konzumiranje dagnji čak i kada nisu prisutni u koncentracijama iznad dozvoljenih. Ovo zapažanje je naročito značajno kada je u pitanju Li, za koji u literaturi nisu nađeni podaci koji se odnose na dagnju *Mytilus galloprovincialis*. Osim toga, Al i Li su prvi put ispitivani u dagnjama iz Jadranskog mora.

Ključne riječi: elementi u tragovima, *Mytilus galloprovincialis*, sediment, parametri morske vode, višestruko dejstvo, izloženost čovjeka, procjena zdravstvenog rizika

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Trace elements in the Mediterranean mussel from the aspect of human health and impact of physicochemical parameters of marine environment

ABSTRACT

The aim of this PhD thesis, in addition to determination of trace element contents in soft tissues of mussels from Boka Kotorska Bay, was to investigate the impact of some physico-chemical parameters of marine environment on the trace element contents in soft tissues of the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, as well as to assess the human health risks via consumption of these mussels. For this purpose, the concentrations of Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn and Hg were determined in mussel and surface sediment samples, collected from three hydrogeologically and geographically different locations in Boka Kotorska Bay (IBMK, COGI and Žanjice) during the period of two years (autumn 2014 – autumn 2016). A commercial mussel farm (COGI) was chosen as one of the investigated locations.

Sampling of mussels was performed seasonally, during all nine seasons of the research period, while surface sediment samples were taken on an annual basis, in autumn 2014, 2015 and 2016. Seawater was sampled on a monthly basis throughout the research period, in order to obtain the best possible insight into the state of the marine environment at the investigated locations from the aspect of mutual differences and changes in physico-chemical parameters. Temperature, salinity, dissolved O₂, total organic carbon (TOC) and nutrients (nitrites, nitrates, phosphates and silicates) were determined in seawater samples.

For data analysis the chemometric methods were used, i.e. Pearson's correlation coefficient, cluster analysis and principal components analysis (PCA). Correlation coefficients served as a significant tool in assessing the impact of different seawater parameters, as well as the sediment metal contents, on the trace element concentrations in mussels soft tissues. In addition, the characterization of samples was performed by cluster and PCA analysis, i.e. grouping of samples in relation to seasons and locations, as well as in relation to the examined variables, was identified.

In order to determine the possibility of adverse effects of the examined elements from mussel tissues on potential consumers, two approaches of the health risk assessment (HHRA) were considered. The first one involved the use of oral reference doses, prescribed by the US Environmental Protection Agency (US EPA), while the second one included the provisional tolerable intakes (PTI) prescribed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). It was revealed that even though trace element levels do not exceed the defined limits for mussels, they can be limiting factors for their consumption. Specifically, it was recorded that levels of Co, Pb, Cd and Li could be the limiting factors for the consumption of mussels from Boka Kotorska. It was also shown that it is not recommended to consume more than one meal of mussels (250 g) during the period of two weeks. Additionally, taking into account the significant differences in concentrations of elements between different seasons, this study confirmed the starting assumption that in the calculations for the HHRA the average concentrations of elements in mussels taken in different seasons during a longer period should be used.

Furthermore, this study was conducted in nature, which gives it a particular significance in relation to other studies in this field. In fact, previous studies were performed under laboratory conditions, where mussels often undergo only one stress at a time, which is not the case in nature. The analyses within this PhD thesis indicated the importance of considering numerous simultaneously acting environmental parameters. However, it was noticed that this approach makes determining of separate impacts of each selected factor on the trace element contents in mussel tissues much more difficult. It was also shown that these analyses must take into account seasonal and physiological changes, as well as other parameters

that simultaneously affect the accumulation of elements in mussel tissues, and, consequently, their toxic contents that may affect the health of mussel consumers.

Therefore, the scientific contribution of this PhD thesis includes two most important reasons. The first one is the fact that due to the research in natural conditions, where mussels are simultaneously exposed to multiple effects of numerous environmental parameters, it represents an important step forward in this type of research studies. The second reason is reflected in the knowledge that some elements may be limiting factors for mussel consumption even though they are not present in concentrations above the permitted levels. This observation is particularly significant in the case of Li, for which no data have been found in the literature relating to the mussel *Mytilus galloprovincialis*. In addition, Al and Li were examined in mussels from the Adriatic Sea for the first time.

Keywords: trace elements, *Mytilus galloprovincialis*, sediment, seawater parameters, multiple impacts, human exposure, health risk assessment

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Chemical Engineering

SADRŽAJ

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA.....	i
UVOD	1
TEORIJSKI DIO	3
1. ELEMENTI U TRAGOVIMA	4
1.1. DEFINICIJA I PODJELA.....	4
1.2. PORIJEKLO.....	4
1.3. ULOGA I TOKSIČNO DEJSTVO.....	6
1.3.1. Živa (Hg).....	7
1.3.2. Olovo (Pb).....	8
1.3.3. Kadmijum (Cd).....	9
1.3.4. Aluminiyum (Al).....	9
1.3.5. Barijum (Ba).....	10
1.3.6. Kobalt (Co).....	10
1.3.7. Hrom (Cr).....	11
1.3.8. Bakar (Cu).....	11
1.3.9. Gvožđe (Fe).....	12
1.3.10. Litijum (Li).....	13
1.3.11. Mangan (Mn).....	13
1.3.12. Nikl (Ni).....	14
1.3.13. Stroncijum (Sr).....	14
1.3.14. Cink (Zn).....	15
2. ELEMENTI U TRAGOVIMA U MORSKOJ SREDINI	16
2.1. BIODOSTUPNOST I TOKSIČNOST ELEMENATA U TRAGOVIMA.....	17
2.2. ELEMENTI U TRAGOVIMA U SEDIMENTU.....	18
2.3. MORSKI ORGANIZMI KAO BIOINDIKATORI ZAGAĐENJA MORSKE SREDINE.....	19
2.4. MEDITERANSKA DAGNJA (<i>Mytilus galloprovincialis</i>).....	20
2.4.1. Rasprostranjenost i opis vrste.....	20
2.4.2. Dagnja kao bioindikator zagađenja morske sredine elementima u tragovima.....	23
2.4.3. Konzumiranje dagnji – koristi i rizici.....	24
2.4.4. Faktori koji utiču na sadržaj elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji.....	25
EKSPERIMENTALNI DIO	27
3. MATERIJAL I METODE RADA	28
3.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA.....	28
3.2. UZORKOVANJE I PRIPREMA UZORAKA ZA ANALIZU.....	30

3.2.1. Morska voda.....	30
3.2.2. Dagnje.....	31
3.2.3. Sediment	32
3.2.4. Razaranje uzoraka dagnji i sedimenta za analizu metala	33
3.3. HEMIJSKE ANALIZE	35
3.3.1. Određivanje sadržaja nutrijenata u morskoj vodi	35
3.3.2. Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) u morskoj vodi i sedimentu	36
3.3.3. Određivanje sadržaja elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji i sedimentu	37
3.3.4. Analitičke metode za određivanje elemenata u tragovima.....	38
3.3.4.1. Optička emisiona spektrometrija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES).....	38
3.3.4.2. Grafitna tehnika atomske apsorpcione spektrofotometrije (GF-AAS).....	38
3.3.4.3. Direktni analizator žive (DMA).....	39
3.4. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA.....	40
3.4.1. Korelaciona analiza	40
3.4.2. Analiza glavnih komponenti (PCA)	41
3.4.3. Klusterska analiza (CA)	42
3.5. PROCJENA RIZIKA PO ZDRAVLJE ČOVJEKA (HHRA)	42
REZULTATI I DISKUSIJA.....	44
4. ELEMENTI U TRAGOVIMA U MORSKOJ SREDINI BOKOKOTORSKOG ZALIVA.....	45
4.1. SADRŽAJ ELEMENATA U TRAGOVIMA U SEDIMENTU.....	45
4.1.1. Granulometrijski sastav sedimenta i uticaj na sadržaj elemenata u tragovima	47
4.1.2. Poređenje koncentracija elemenata u tragovima u sedimentu sa podacima iz literature	48
4.1.3. Poređenje koncentracije elemenata u sedimentu sa dozvoljenim vrijednostima	54
4.1.4. Korelaciona analiza podataka za sediment.....	55
4.1.5. Klusterska analiza (CA) podataka za sediment	58
4.1.6. Analiza glavnih komponenti (PCA) podataka za sediment.....	59
4.2. ELEMENTI U TRAGOVIMA U UZORCIMA DAGNJI.....	62
4.2.1. Razlike u koncentracijama elemenata u tkivu dagnji između lokacija tokom ispitivanog perioda ...	64
4.2.2. Sezonska varijabilnost	68
4.2.3. Poređenje koncentracija elemenata u tragovima u tkivu dagnji sa podacima iz literature.....	71
5. FIZIČKO-HEMIJSKI PARAMETRI MORSKE SREDINE I NJIHOV UTICAJ NA KONCENTRACIJU ELEMENATA U TRAGOVIMA	77
5.1. FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE MORSKE VODE	77
5.2. ELEMENTI U TRAGOVIMA U DAGNJI SA ASPEKTA UTICAJA FIZIČKO-HEMIJSKIH PARAMETARA MORSKE SREDINE.....	80
5.2.1. Fizičko-hemijske karakteristike morske vode od značaja za analizu	80
5.2.2. Uticaj fizičko-hemijskih parametara morske vode – korelaciona analiza.....	82

5.2.3. Klusterska analiza	91
5.2.4. Analiza glavnih komponenti	96
5.2.5. Uticaj elemenata u tragovima i TOC-a iz sedimenta na sadržaj ispitivanih elemenata u tkivu dagnji	103
6. KONZUMIRANJE DAGNJI I PROCJENA ZDRAVSTVENOG RIZIKA ČOVJEKA (HHRA).....	105
6.1. KOEFICIJENT RIZIKA (THQ)	108
6.2. DOZVOLJENO SEDMIČNO KONZUMIRANJE DAGNJI IZ BOKOKOTORSKOG ZALIVA	111
7. ZAKLJUČAK.....	116
LITERATURA	118
PRILOG	138
BIOGRAFIJA AUTORA	146
Izjava o autorstvu.....	147
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	148
Izjava o korišćenju.....	149
Ocena izveštaja o proveri originalnosti doktorske disertacije	151

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

ANZECC – Savjet za zaštitu životne sredine i očuvanje prirode Australije i Novog Zelanda (engl. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council)

ATSDR – Agencija za toksične supstance i registar bolesti (engl. Agency for Toxic Substances and Disease Registry)

CA – klusterska analiza (engl. cluster analysis)

CCME – Kanadski savjet ministara životne sredine (engl. Canadian Council of Ministers of the Environment)

CEFAS – Centar za zaštitu životne sredine, ribarstvo i akvakulturu (engl. Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science)

CIESM – Međunarodna komisija za naučno istraživanje Mediterana (franc. Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Méditerranée)

DMA – direktni živin analizator (engl. direct mercury analyzer)

DOC – rastvoreni organski ugljenik (engl. dissolved organic carbon)

EC – Evropska komisija (engl. European Commission)

FAO – Organizacija za hranu i poljoprivredu (engl. Food and Agriculture Organization)

GF-AAS – grafitna tehnika atomske apsorpcione spektrofotometrije (eng. graphite furnace atomic absorption spectrometry)

HHRA – procjena zdravstvenog rizika čovjeka (engl. human health risk assessment)

HI – indeks opasnosti (engl. hazard index)

IAEA – Međunarodna agencija za atomsku energiju (engl. International Atomic Energy Agency)

IARC – Međunarodna agencija za istraživanje karcinoma (engl. International Agency for Research on Cancer)

IBMK – Institut za biologiju mora, Kotor

ICP-OES – indukovano kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (engl. Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry)

ISQG – privremena smjernica za kvalitet sedimenta (engl. Interim sediment quality guidelines)

JECFA – Zajednički stručni odbor FAO/WHO za prehrambene aditive (engl. The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)

MSFD – Okvirna direktiva o morskoj strategiji (engl. The Marine Strategy Framework Directive)

NIST – Nacionalni institut za standarde i tehnologiju, SAD (engl. National Institute of Standards and Technology)

OP – opšta populacija

PAH – policiklični aromatični ugljovodonici (engl. Polycyclic aromatic hydrocarbons)

PCA – analiza glavnih komponenti (engl. principal component analysis)

PEL – nivo vjerovatnog štetnog efekta (engl. probable effect level)

PMTDI – najviši dozvoljeni dnevni unosi (engl. provisional maximum tolerable daily intake)

PP – populacija iz primorske oblasti

PTI – najviši dozvoljeni unos (engl. provisional tolerable intake)

PTMI – dozvoljeni mjesečni unos (engl. provisional tolerable monthly intake)

PTWI – dozvoljeni nedjeljni unos (engl. provisional tolerable weekly intake)

SD – standardna devijacija

SRM – standardni referentni materijal

THQ – koeficijent rizika (engl. target hazard quotient)

TOC – ukupan organski ugljenik (engl. total organic carbon)

U – proširena mjerna nesigurnost (engl. expanded uncertainty)

UNEP/MAP – Program zaštite životne sredine Ujedinjenih nacija/Akcioni plan za Mediteran (engl. United Nations Environment Programme/Mediterranean Action Plan)

US EPA - Agencija za zaštitu životne sredine SAD (engl. United States Environmental Protection Agency)

US FDA - Uprava za hranu i lijekove SAD (engl. United States Food and Drug Administration)

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (engl. World Health Organization)

UVOD

Metali su vjerovatno najstariji toksini poznati čovjeku. Olovo je dobijano kao sporedni proizvod iz ruda prilikom topljenja Ag još prije 2000. godine p.n.e. [1]. U početku se Pb koristilo u građevini, zatim za glaziranje keramike, kao i za vodovodne cijevi. U drevnom Rimu se čak staro vino zaslađivalo Pb-acetatom i pretpostavlja se da su neki Rimljani konzumirali i do 1g Pb dnevno [2]. Pored Pb, i As i Hg su poznati od davnina. Pominju se još u zapisima Teofrasta (370. – 287. god. p.n.e.) [1]. Rimljani su navodno koristili Hg kao melem za ublažavanje bolova prilikom izbijanja zuba kod odojčadi, a kasnije je (između XIV i gotovo kraja XIX vijeka) korišćena u liječenju sifilisa [2]. Ipak, nisu svi toksični metali poznati ljudima od davnina. Kadmijum se prvi put pominje početkom XIX vijeka, kada je pronađen u rudama koje sadrže $ZnCO_3$ [1]. Već sredinom XIX vijeka su ga neki slikari intenzivno koristili kao pigment za boje, a ta primjena se zadržala sve do danas [2].

Metali se razlikuju od ostalih toksina jer ih čovjek ne može ni stvoriti ni uništiti [1]. Drugim riječima, nisu biorazgradivi, a imaju sposobnost akumuliranja u živim organizmima, pa zbog toga, kao i zbog svoje toksičnosti [3–5], predstavljaju potencijalnu opasnost za živi svijet, kako za biljke i životinje, tako i za čovjeka. Najveći problemi izazvani ovim zagađujućim materijama su kontaminacija ekosistema i zdravstveni problemi ljudi koji su izloženi tom zagađenju. Živim organizmima neki metali u tragovima služe za stabilizaciju proteinske strukture, olakšavanje reakcija prenosa elektrona i za katalizu enzimskih reakcija [3]. U organizmu čovjeka ti tzv. esencijalni elementi imaju ključnu ulogu u postizanju uravnotežene biološke funkcije ćelije, dok neesencijalni mogu imati toksično i kancerogeno dejstvo [6]. Međutim, čak i metali koji su biološki esencijalni i čiji nedostatak loše utiče na žive organizme, mogu biti štetni ako su prisutni u visokim koncentracijama.

Toksični metali u vazduhu, zemlji i vodi su postali globalni problem [3]. Iako se prirodno nalaze u Zemljinoj kori, zagađenje životne sredine i izloženost čovjeka ovim elementima rezultat su uglavnom antropogenih aktivnosti, kao što su iskopavanje i eksploatacija ruda i njihova prerada u topionicama, industrijska proizvodnja i upotreba, kao i upotreba metala i metalnih jedinjenja u domaćinstvima i poljoprivredi [7]. Pošto su poslednjih nekoliko decenija aktivnosti urbane populacije sve intenzivnije, antropogena emisija toksičnih metala je značajno uvećana. To dovodi do znatnog zagađenja vazduha, vode i zemljišta. Kada su jednom dospjeli u životnu sredinu, teški metali se akumuliraju u zemljištu, sedimentu i bioti [3].

Poslednjih decenija ljudske aktivnosti su dovele do povećane koncentracije metala i u morskoj sredini [8–12]. Hemijska analiza morske vode teško može pružiti informacije o biološkoj dostupnosti ovih elemenata [13]. Osim toga, validne, prostorno i vremenski reprezentativne uzorke vode za analizu metala je jako teško sakupiti, pa se monitoring morske sredine češće bazira na sistemu biota-sediment [9, 14]. Sedimenti predstavljaju pogodnu sredinu za taloženje i akumulaciju metala, ali takođe su i sekundarni izvor ovih zagađujućih supstanci, kako za vodu, tako i za žive organizme [15–18]. Važan aspekt sa ekotoksikološke tačke gledišta, ali i sa aspekta zdravlja čovjeka, je procjena biodostupnosti tragova elemenata iz morskih sedimenata, pošto oni mogu biti apsorbirani i akumulirani od strane morskih organizama. Zbog toga se živi organizmi sve više koriste kao bioindikator zagađenja morske sredine metalima [19–22].

Školjke, naročito dagnje, su veoma značajni bioindikator, i to zbog geografske rasprostranjenosti, sjedjelačkog načina života i lakog uzorkovanja. Kako žive u zonama plime i oseke i hrane se filtrirajući morsku vodu, dagnje su dobri bioakumulatori. One akumuliraju metale iz zagađene sredine [3, 9, 11, 23] često u koncentracijama koje su znatno više od onih nađenih u morskoj sredini [9, 24]. Lanac ishrane, a naročito konzumiranje plodova mora, je jedan od glavnih izvora izloženosti čovjeka metalima [25]. Zbog toga, ali i zbog činjenice da proizvodnja i udio školjki u ishrani ljudi sve više raste, redovna kontrola koncentracije metala u mekom tkivu dagnji je od javnog interesa [25, 26]. Iako se ovi

elementi nalaze u prirodi i neki od njih su esencijalni u niskim koncentracijama, kada su prisutni u višim koncentracijama mogu postati toksični za organizme. S druge strane, neki od njih su štetni i pri jako niskim koncentracijama [12, 15]. U cilju smanjenja potencijalno štetnih efekata koje metali mogu imati po zdravlje, od naročitog značaja je procjena zdravstvenog rizika čovjeka (engl. human health risk assessment, HHRA) [25, 27].

Na bioakumulaciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji, osim njihovih koncentracija u morskoj sredini, utiče i veliki broj bioloških faktora i faktora sredine [28]. Organizmi koji žive u priobalnim vodama, a naročito u zonama plime i oseke, su izloženi velikom broju faktora stresa vezanih za morsku sredinu [29], među kojima su zagađenje morske vode i sedimenta, ali i prirodna variranja temperature, kiseonika, ukupnog organskog ugljenika itd. [30], a svi oni pojedinačno ili udruženi mogu uticati na koncentraciju elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnje. Značajan je i sezonski uticaj na koncentraciju elemenata, kao i faze reprodukcije, veličina i polna zrelost [26, 31].

Cilj ovog rada bio je da se ispita uticaj različitih fizičko-hemijskih faktora morske sredine na sadržaj elemenata u tragovima u mekom tkivu mediteranske dagnje, *Mytilus galloprovincialis*, kao i da se izvrši procjena rizika po ljudsko zdravlje, izazvanog konzumiranjem istih. U tu svrhu, određene su koncentracije Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn i Hg u uzorcima dagnji i površinskog sedimenta uzetih sa istih lokacija, kao i temperatura, salinitet, ukupan organski ugljenik (engl. total organic carbon, TOC), rastvoreni kiseonik i nutrijenti u morskoj vodi, a takođe i TOC u sedimentu. Ovi parametri su praćeni na tri lokacije u Bokokotorskom zalivu tokom dvogodišnjeg perioda. Jedna lokacija nalazila se neposredno na izlazu iz zaliva, a druge dvije lokacije duboko u unutrašnjosti samog zaliva, pri čemu su sa jedne lokacije u zalivu bile uzorkovane školjke sa komercijalnog uzgajališta. Koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima dagnji su određivane sezonski, i to tokom devet sezona, od jeseni 2014. do jeseni 2016. godine, dok su parametri morske vode određivani na mjesečnom nivou. Koncentracije elemenata u uzorcima površinskog sedimenta su određivane na godišnjem nivou, tj. u jesen 2014, 2015. i 2016. godine. Neki od ovih elemenata, kao što su Al i Li, su rijetko ispitivani u dagnjama generalno [32, 33], iako je u Francuskoj nađeno da su među glavnim namirnicama koje sadrže Li upravo školjke [32]. Za razliku od Al, Li nije definisan kao zagađujuća supstanca u hrani od strane Zajedničkog stručnog odbora FAO/WHO za prehrambene aditive (engl. The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA) [34]. Ipak, poznato je da Li može imati toksično dejstvo na čovjeka, koje, iako je uglavnom nisko, može uticati na centralni nervni sistem [35]. To znači da su i Al, kao definisana zagađujuća supstanca u hrani, i Li, kao potencijalno toksičan element, značajni u procjeni rizika po ljudsko zdravlje. Međutim, u literaturi nisu nađeni podaci koji se odnose na koncentracije Li u dagnji *M. galloprovincialis*, a za Al su nađeni samo za iste iz Ligurskog mora [36] i sa obale Turske [37]. Ovim istraživanjem prvi put su ispitivane koncentracije Li u ovoj vrsti dagnji, a oba elementa, Al i Li, su prvi put ispitivani u dagnjama Jadranskog mora [11, 24, 27, 38–44]. Osim toga, istraživanje koje se odnosi na uticaj parametara morske sredine na koncentraciju elemenata u tragovima u mesu dagnji je spovedeno u prirodi, što u velikoj mjeri otežava određivanje uticaja pojedinačnih fizičko-hemijskih parametara, ali je zbog realnih uslova rada korak naprijed u istraživanjima ovog tipa [45], koja se uglavnom izvode u laboratorijskim uslovima.

TEORIJSKI DIO

1. ELEMENTI U TRAGOVIMA

1.1. DEFINICIJA I PODJELA

Elementi u tragovima je čest naziv za teške metale u životnoj sredini, s obzirom da su oni u raznim uzorcima iz životne sredine prisutni u tragovima (reda veličine ppb do manje od 10 ppm) [7]. Ipak, termin „teški metali” se u hemiji koristi preko 60 godina, ali nije nikad definisan od strane nekog autoritativnog tijela kao što je IUPAC. Ne može se naći veza između gustine (specifične težine) i bilo kojeg od različitih fizičko-hemijskih pojmova koji se koriste za definisanje teških metala, i toksičnosti ili ekotoksičnosti, koji se pripisuju teškim metalima [46].

Iako ne postoji jasna definicija šta su to teški metali, gustina je najčešći faktor po kojem ih definišemo. Teški metali se, prema tome, najčešće definišu kao metali sa specifičnom gustinom iznad 5 g/cm^3 [2], odnosno pod teškim metalima podrazumijevaju se oni elementi koji imaju specifičnu gustinu 5 puta veću od vode [6]. S pretpostavkom da su „težina” i toksičnost međusobno povezani, ovoj grupi metala pripadaju i neki metaloidi, kao što je As, koji mogu izazvati toksične efekte pri niskom nivou izloženosti [7]. Prema nekim autorima, teški metali su svi elementi koji su u Periodnom sistemu oivičeni Ti, Hf, As i Bi, zajedno sa dva nemetala, Se i Te [47]. Međutim, ova grupa metala može da podrazumijeva većinu metala sa atomskim brojem višim od 20, a isključuje alkalne i zamnoalkalne metale, lantanide i aktinide [48]. Slično tome, definicija koja je možda najbliža današnjoj upotrebi ovog termina je da su to svi metali poslije Ca [8]. Tako se u teške metale ubraja niz fiziološki važnih elemenata kao što su: Fe, Cu, Zn, Mn [11], zatim vrlo toksičnih (Pb, As, Hg, Ni, Cd, Sb, Sn) i manje toksičnih (Au, Ag, Mo, Cr i Co), ali i nekoliko radioaktivnih (U, Pu i Po) [48, 49].

Elementi se dijele na esencijalne makro i mikro nutrijente i na neesencijalne. Poznato je da su brojni metali, kao što su Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Se i Zn, esencijalni mikronutrijenti [3], neophodni za niz biohemijskih i fizioloških funkcija. Nedovoljan unos ovih mikronutrijenata može izazvati različita oboljenja kod čovjeka, jer oni ulaze u sastav ključnih enzima i igraju važnu ulogu u brojnim oksido-redukcionim reakcijama u organizmu. Međutim, ako su prisutni u povišenim koncentracijama može doći do oštećenja ćelija i tkiva, što vodi do razvoja različitih bolesti. Za neke od njih, kao što su Cr i Cu, postoji veoma uzak opseg koncentracija između onih sa korisnim i onih sa toksičnim dejstvom. U esencijalne metale neki autori ubrajaju i Ni [7, 50]. Međutim, iako postoje dokazi da je Ni esencijalan metal kod nekih biljaka i životinja [51–54], nisu opisane određene biohemijske uloge kod viših životinja i čovjeka i ljudske nutritivne potrebe za njegovim unosom nisu utvrđene [1, 52]. Drugi metali, kao što su Al, Sb, As, Bi, Cd, Ga, Ge, Au, In, Pb, Hg, Ni, Pt, Ag, Te, Tl, Sn, Ti, V i U, su bez poznatih bioloških funkcija i smatraju se neesencijalnim, toksičnim metalima po živi svijet [7].

1.2. PORIJEKLO

Metali su prirodne komponente Zemljine kore. Najstariji su toksini poznati čovjeku i, pošto se koriste hiljadama godina [1, 6], njihovi izvori u životnoj sredini mogu biti i prirodni i antropogeni [3]. Dakle, potencijalni izvori mogu biti npr. podzemne vode i rude metala (prirodni izvori), ali i industrijski procesi, komercijalni proizvodi, kontaminirana hrana, kao i biljni proizvodi [6].

U posljednje vrijeme zagađenje životne sredine metalima izaziva sve veću zabrinutost kako sa ekotoksikološke tačke gledišta, tako i sa aspekta ljudskog zdravlja [3, 5, 7]. Sve intenzivnije aktivnosti urbane populacije dovele su do značajnog uvećanja antropogene emisije toksičnih metala [3]. Prema

tome, i izloženost čovjeka je dramatično porasla kao rezultat ekspanzionizma porasta upotrebe metala u različitim industrijskim, poljoprivrednim i tehnološkim djelatnostima, kao i u domaćinstvima [7].

U prirodi potencijalno toksični elementi u tragovima potiču uglavnom iz stijena i mineralnih ruda, a oslobađaju se vulkanskim i eluvijalnim procesima (fizičko-hemijskim raspadanjem stijena pod dejstvom klimatskih faktora, temperaturnih promjena i atmosferske vode). Elementi kao što su Cd, Cu, Zn, Ni i Pb su u niskim koncentracijama prisutni u zemljištu, stijenama i vodi, ali proces iskopavanja ruda, kao i drugi procesi, kao što je proizvodnja električne energije i primarna metalna industrija, mogu osloboditi značajne količine ovih metala. Metali se iz ovih izvora raspršuju u životnu sredinu i zagađuju vazduh, vodu i zemlju. Oni, direktno ili indirektno, kroz vazduh, vodu, biljke i životinje dopijevaju i u ljudski organizam [3]. Međutim, u zagađenju životne sredine naročito se ističu tzv. tačkasti izvori zagađenja, kao što su rudnici, livnice, topionice i druga industrijska postrojenja u kojima se prerađuju ili upotrebljavaju metali. Industrijski izvori uključuju procese obrade metala, sagorijevanje uglja u termoelektranama, sagorijevanje nafte, nuklearne elektrane, postrojenja za proizvodnju plastike, tekstila, mikroelektronike, papira...[7].

Raspodjela metala u životnoj sredini se vrši kako kroz geološke, tako i kroz biološke cikluse. Kiša rastvara stijene i rude i fizički vrši transport materijala do potoka i rijeka, odnosno do mora i okeana, gdje će se nataložiti kao sediment. Tada biološki ciklus podrazumijeva biokoncentraciju dostupnih elemenata od strane nižih biljaka i životinja i njihov ulazak u lanac ishrane preko viših organizama do čovjeka. Međutim, industrijske aktivnosti mogu značajno skratiti vrijeme biološkog ciklusa različitih elemenata, i u velikoj mjeri povećati distribuciju širom svijeta, ne samo ispuštanjem u vodu i zemljište, nego i u atmosferu, kao što je to slučaj kod Hg i As prilikom sagorijevanja uglja. Kada su oslobođeni u gasovitom stanju ili u obliku finih čestica, metali preko atmosfere mogu biti transportovani na ogromne udaljenosti (globalne razmjere). Uloga industrijske aktivnosti u redistribuciji metala se najbolje ogleda u povećanju količine Pb u ledu Grenlanda za 200 puta. Počevši od prirodno niskog nivoa (oko 800. god. p.n.e.) i nastavljaajući sa postepenim rastom tokom industrijske revolucije u XX vijeku, u periodu kada se Pb kao katalizator dodavalo benzinu, dolazi do gotovo strmoglavog rasta njegove koncentracije u ledu Grenlanda. Prema tome, zagađenje životne sredine metalima reflektuje oba izvora, prirodne i doprinos od industrijskih aktivnosti [1].

Emisija metala u životnu sredinu se, dakle, dešava kroz širok opseg procesa i puteva, uključujući tu i emisiju u vazduh (npr. tokom sagorijevanja, ekstrakcije i obrade), u površinske vode (kroz razna oticanja i ispuštanja otpadnih voda) i zemljište, i stoga, i u podzemne vode i usjeve. Sa aspekta ljudskog zdravlja atmosferska emisija je možda najopasnija, kako zbog prisutnih količina, tako i zbog široke disperzije i potencijala izloženosti ljudi. Što se tiče emisije toksičnih elemenata, Hg, Pb i Cd, u životnoj sredini je najpravnomjernija emisija Pb, jer je do nedavno uglavnom bila vezana za saobraćaj. Emisija Cd je primarno vezana za obojenu metalurgiju i sagorijevanje goriva, dok prostorna raspodjela Hg uglavnom pokazuje nivo potrošnje uglja u različitim regionima [2].

Iako su odavno poznati različiti štetni uticaji metala po ljudsko zdravlje, izloženost ovim elementima je nastavljena ili čak raste u pojedinim djelovima svijeta, naročito u manje razvijenim zemljama. Npr. Hg se i dalje koristi prilikom iskopavanja rude Au u mnogim oblastima Latinske Amerike i Afrike. Od sredine XIX vijeka, više od 100 godina, proizvodnja teških metala je stalno rasla, sa pratećom emisijom u životnu sredinu. Ipak, na kraju XX vijeka, emisija teških metala je počela da opada u razvijenim zemljama [2].

1.3. ULOGA I TOKSIČNO DEJSTVO

Još Paracelzus (Teofrastus Filipus Aureolus Bombastus fon Hoenajm) je rekao da je svaka supstanca otrov i da je jedino doza ono po čemu se otrov razlikuje od lijeka [8]. Ova definicija se može direktno primijeniti na metale. Naime, joni metala regulišu niz fizioloških mehanizama, krucijalnih za funkcionisanje i razvoj organa kod čovjeka [55]. To su tzv. esencijalni metali ili mikronutrijenti i, pošto su neophodni za normalno funkcionisanje bioloških i biohemijskih procesa u organizmu, njihov nedostatak može naškoditi pojedinim organima i uzrokovati bolesti. Međutim, mikronutrijenti su uglavnom prisutni u tragovima, a njihove neophodne količine su definisane za svaku vrstu. Za razliku od makronutrijenata, kao što su Ca, Mg, Si, Na, K, P i S, koji su čovjeku potrebni u višim koncentracijama (100 mg dnevno ili više), dnevne potrebe za mikronutrijentima iznose nekoliko miligrama ili mikrograma [3]. To znači da čak i biološki esencijalni elementi negativno utiču na psihofizički razvoj organizma ako su prisutni u povišenim koncentracijama, jer kroz povišenu akumulaciju u organizmu mogu postati toksični [3, 55].

S druge strane, neesencijalni, toksični metali nemaju poznatu biološku funkciju i mogu metabolički ometati nutritivno esencijalne metale, kao što su Fe, Ca, Cu i Zn. Neesencijalni metali ispoljavaju svoju toksičnost zamjenjivanjem esencijalnih metala u aktivnim enzimima ili membranskim proteinima [3, 7]. Dakle, negativne efekte po ljudsko zdravlje mogu prouzrokovati ne samo disbalans ili nedostatak esencijalnih metala, već i višak kako esencijalnih, tako i neesencijalnih metala [55]. Drugim riječima, praktično svi metali su toksični ako su prisutni u koncentraciji koja prelazi određene granične vrijednosti [6]. Metali se smatraju simulatorima ili inhibirajućim faktorima mnogih životnih procesa. To zavisi od njihove koncentracije, sposobnosti da grade komplekse i stepena oksidacije. Najveću toksičnost ispoljavaju neorganska jedinjenja metala, koja se lako rastvaraju i lako mogu proći kroz ćelijsku membranu i dospjeti u organizam. Ipak, toksičnost metala više zavisi od aktivnosti njihovih slobodnih jona nego od ukupne koncentracije metala [3].

Najčešće zagađujuće supstance među metalima su Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, As, i Hg, a najopasnijim, naročito sa aspekta ljudskog zdravlja, se smatraju elementi iz grupe neesencijalnih metala, Hg, Pb i Cd [3, 56–58]. Oni su intenzivno proučavani i njihov uticaj na ljudsko zdravlje je redovno ispitivan od strane Svjetske zdravstvene organizacije (engl. World Health Organization, WHO) [2]. Ovi izuzetno toksični elementi dospijevaju u ljudski organizam preko hrane, vode ili vazduha i izazivaju toksične efekte gradeći komplekse sa ćelijskim jedinjenjima koja sadrže S, O ili N. Kompleksi inaktivišu enzimske sisteme ili modifikuju kritične proteinske strukture, što može dovesti do ćelijske disfunkcije ili čak i smrti [6]. Osim što usporavaju aktivnost enzima i sintezu proteina, mehanizmi toksičnosti metala uključuju i promjene u funkciji nukleinskih kiselina i u propustljivosti ćelijske membrane [55]. Najugroženiji sistemi organa su centralni nervni, gastrointestinalni, kardiovaskularni, hematopoetski, renalni i periferni nervni sistem, ali praktično svi organi su ugroženi. Priroda i stepen toksičnosti variraju u zavisnosti od toga koji je metal u pitanju, od stepena izloženosti, hemijskog (organsko ili neorgansko) i valentnog stanja, načina izlaganja (akutno ili hronično) [6, 7], kao i pola i starosti, raspodjele u tkivima, koncentracije i stepena izlučivanja [55]. Specijacija igra ključnu ulogu u toksikokinetici i toksikodinamici i u velikoj mjeri zavisi od valentnog stanja, veličine čestica, rastvorljivosti, biotransformacije i hemijske forme metala [7].

Djeca, pošto im je nervni sistem u razvoju, su posebno osjetljiva na trovanje metalima, naročito olovom [6], zbog čega osobe izložene emisiji Pb u djetinjstvu mogu imati nižu IQ vrijednost [1]. Bilo koji toksični efekat metala u kritičnom periodu razvoja će vjerovatno ostaviti dugotrajne posledice u vidu nepovratnih oštećenja strukture i funkcije pojedinih organa. Takođe, kada postoje povećane potrebe za unosom hrane (trudnoća, laktacija, perinatalni period i adolescencija) može doći do nedostatka esencijalnih elemenata, čime se povećava sklonost ka akumulaciji toksičnih elemenata [55]. Zbog toga

je sadržaj elemenata u tragovima potrebno znati ne samo u vodi, vazduhu, zemlji i sedimentu, već i u biološkim uzorcima kao što su biljke, životinje i, na kraju, čovjek [3].

Pojam toksikologije metala se i dalje širi. Istorijski gledano, toksikologija metala se odnosila na akutne ili očite efekte, kao što su abdominalni grčevi izazvani trovanjem olovom ili krvava dijareja izazvana unosom HgCl_2 preko hrane. Ovakvi efekti su u današnje vrijeme rijetki, a sve više se istražuju suptilni, hronični ili dugoročni efekti, kod kojih uzročno-posledične veze nisu očigledne ili mogu biti subkliničke. Jako je teško, a ponekad i nemoguće, odrediti koja je supstanca odgovorna za takve toksične efekte, jer su često izazvani većim brojem agenasa ili kombinacijom više supstanci [1]. Iako su za neke metale poznati akutni i hronični efekti, u literaturi se rijetko mogu naći podaci o kombinovanoj toksičnosti ovih elemenata [7]. Zavisno od doze, većina metala utiče na različite sisteme organa, ali pri najmanjoj dozi koja izaziva štetne efekte, svaki metal prvo utiče na specifičan organ ili tkivo [1]. Ipak, simultana izloženost većem broju metala može da izazove sinergetske ili antagonističke efekte [7].

1.3.1. Živa (Hg)

Živa je prirodno prisutna u životnoj sredini i to u nekoliko hemijskih i fizičkih oblika. Na sobnoj temperaturi elementarna ili metalna Hg je tečnost sjajne srebrno-bijele boje. Njene pare imaju visok pritisak i stoga se Hg oslobađa u životnu sredinu u obliku svojih para. Živa se takođe javlja u obliku merkuro (+1) i merkuri (+2) jona. Od organskih oblika Hg, u prirodi se najčešće sreće metil-živa (CH_3Hg^+ , skraćeno MeHg) i to u obliku soli [57–59]. Metil-živa uglavnom nastaje u vodenim ekosistemima, kao rezultat metilacije neorganskih merkuri oblika Hg, koju vrše mikroorganizmi [59].

U prirodi se Hg rijetko sreće u elementarnom obliku. Uglavnom je prisutna u obliku različitih jedinjenja i neorganskih soli [57, 58]. Ulazi u sastav brojnih ruda, kao što je cinabarit, iz koje se primarno dobija Hg. Živa je takođe prisutna kao nečistoća u mnogim ekonomski vrijednim mineralima, naročito u obojenim metalima i fosilnim gorivima, posebno uglju. Ljudska aktivnost, kao npr. rudarstvo i sagorijevanje uglja, su povećali rasprostranjenost Hg u životnoj sredini, što je dovelo do povećanih koncentracija u atmosferi, zemljištu, slatkoj vodi i okeanima. Današnje potrebe za Hg uglavnom se mogu pokriti iz industrijskih izvora i zaliha, prije nego iskopavanjem ruda [60]. Metalna Hg se koristi u termometrima, barometrima i instrumentima za mjerenje krvnog pritiska. Najvažnija upotreba Hg u industrijske svrhe je možda u elektrohemijskim procesima dobijanja Cl_2 i NaOH iz soli, gdje se Hg koristi kao katoda [60, 61].

Svi oblici Hg imaju toksične karakteristike, uključujući neurotoksičnost, nefrotoksičnost i gastrointestinalnu toksičnost. Organska jedinjenja Hg imaju manji stepen nefrotoksičnosti [59]. Ipak, MeHg se smatra najtoksičnijim oblikom Hg, a kako nastaje u vodenoj sredini i akumulira se kroz lanac ishrane, glavni izvor ljudske izloženosti ovom obliku Hg je konzumiranje krupne ribe [62]. Opšta populacija uglavnom akumulira Hg preko hrane, ali je i zubni amalgam njen bitan izvor [2]. U centralnom nervnom sistemu Hg može oštetiti krvno-moždanu barijeru i tako olakšati prodor drugih toksičnih metala i supstanci [63]. Elementarna Hg, odnosno njene pare, mogu dovesti do blažih reverzibilnih oštećenja bubrega i neuroloških efekata [57, 61], kao što su promjene kognitivnih funkcija i gubitak pamćenja [61]. Međutim, gutanje ili udisanje visokih koncentracija mogu dovesti i do smrti [57]. S druge strane, relativno niske koncentracije MeHg mogu ozbiljno oštetiti nervni sistem, naročito kada je u razvoju [57, 58, 64]. Oko 95 % oralno unesene MeHg se apsorbuje u gastrointestinalnom traktu, gdje onda prodire u crvena krvna zrnca i dopijeva do mozga nakon vezivanja sa glutationom i cisteinom [63]. Unos Hg u ovom obliku je posebno rizičan za fetus [2, 57, 61], jer usporava diobu nervnih ćelija i ometa razvoj mozga [61], pa je i najmanja izloženost tokom trudnoće razlog za zabrinutost [57]. Posledice mogu biti različite, od nešto niže IQ vrijednosti, pa do ozbiljne mentalne zaostalosti i fizičkih invaliditeta, kao što su slabost mišića i nemogućnost kretanja [65]. U nekim slučajevima trovanja ovim elementom, može doći i do gubitka sluha i vida. Takođe, mnoga istraživanja povezuju izloženost Hg sa autizmom [63]. U

odnosu na MeHg, toksičnost neorganske Hg u hrani je znatno niža [64], iako nijedan oblik Hg nije bezopasan. Na ćelijskom nivou, Hg dovodi do promjena u propustljivosti ćelijske membrane i strukturi makromolekula zbog interakcija sa sulfhidrilnim i tiolnim grupama, kao i do oštećenja DNK [63].

Živa se našla na trećem mjestu Liste prioritetnih supstanci Agencije za toksične supstance i registar bolesti (engl. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR) [66]. Takođe, po klasifikaciji Međunarodne agencije za istraživanje karcinoma (engl. International Agency for Research on Cancer, IARC), MeHg pripada grupi moguće kancerogenih agenasa (2B) [67].

1.3.2. Olovo (Pb)

Olovo je sveprisutan toksični metal [6, 68]. U malim količinama se može naći u Zemljinj kori, ali se rijetko nalazi u elementarnom stanju u prirodi. Glavna oksidaciona stanja su +2 i +4. Javlja se i u organskom i u neorganskom obliku, ali u životnoj sredini preovladava u neorganskom obliku, i to u +2 oksidacionom stanju [68].

Iako se javlja u prirodi, Pb u većoj mjeri potiče iz antropogenih izvora, kao što su rudarsko-topioničarski procesi, proizvodnja metalnih proizvoda, npr. cijevi i lemova za cijevi, i proizvodnja baterija [6, 68]. Često se koristi i u proizvodnji municije i uređaja za zaštitu od X-zraka, pa su ljudi zaposleni u ovim industrijama izloženi visokim koncentracijama Pb. Ipak, uzimanje kontaminirane hrane ili vode je najčešći izvor Pb kada je u pitanju izloženost ljudi. Osim toga, ljudi dolaze u kontakt sa Pb i preko zagađene prašine i Pb boja [6]. Proizvodi od žitarica su glavni izvor Pb unesenog preko hrane, dok prašina i zemljište mogu biti važan izvor kod djece, pored hrane [68]. Tokom prošlog vijeka, emisija Pb u vazduh je izazvala značajna zagađenja, uglavnom zbog emisije Pb iz benzina. Opšta populacija je, prema tome, izložena i Pb iz vazduha [2]. Industrijski sintetisana alkil-olovna jedinjenja, kao što su tetraetil-olovo i tetrametil-olovo su najčešće korišćena kao aditivi benzina kod motora sa unutrašnjim sagorijevanjem. Oba su jako isparljive i u mastima rastvorljive tečnosti, tako da u ljudski organizam mogu dospjeti udisanjem ili kontaktom takvog benzina sa kožom [69]. Međutim, usled obavezne proizvodnje bezolovnog benzina, emisija Pb je opala u poslednjih nekoliko decenija, posebno u razvijenim zemljama [2].

U životnoj sredini Pb je otrovno i za biljke, životinje i mikroorganizme. Većina ovih organizama ga akumulira. Iako nije mnogo pokretljivo u zemljištu, može dospjeti u površinske vode kao rezultat erozije čestica zemljišta koje sadrže Pb i odlaganja otpada koji sadrži proizvode Pb. Olovo oslobođeno u atmosferu se deponuje na zemljištu, kao i u vodenu sredinu, a tokom vremena se i sa zemljišta takođe spira u vodene sredine [70]. Tim putem, kroz lanac ishrane, može dospjeti i do čovjeka [2]. Jednom emitovano u vazduh, Pb postaje predmet transporta kroz atmosferu [70].

Organska i neorganska jedinjenja Pb se umnogome razlikuju po pitanju toksikokinetike i toksikodinamike. Organo-olovna jedinjenja su toksičnija od neorganskih jedinjenja Pb [70, 71]. U određenoj mjeri, organska jedinjenja Pb se u organizmu čovjeka i životinja metabolišu u neorgansko Pb [72]. Do 50 % udahnutog neorganskog Pb se može apsorbovati u plućima. Organsko Pb prodire lako kroz kožu i ćelijske membrane. Ova jedinjenja takođe mogu preći krvno-moždanu barijeru kod odraslih ljudi i zato ljudi mogu oboljeti od encefalopatije uzrokovane akutnim trovanjem organskim jedinjenjima Pb [2].

Olovo se više apsorbuje u dječjem nego u odraslom organizmu i akumulira se u mekim tkivima, a tokom vremena i u kostima [68]. Toksično je pri veoma niskom stepenu izloženosti i ima akutne i hronične efekte po ljudsko zdravlje. Zbog dugog vremena poluraspada u tijelu (čak 10-30 godina u kostima, u krvi oko 30 dana) i sporog izlučivanja, Pb može izazvati neurološke, kardiovaskularne, renalne, gastrointestinalne, hematološke i reproduktivne probleme [70]. Kod ljudi je centralni nervni sistem najugroženiji [68]. Olovo se nalazi na drugom mjestu Liste prioritetnih supstanci ATSDR [66]. Po

IARC klasifikaciji, neorgansko Pb pripada grupi 2A (vjerovatno kancerogeno za ljude), dok organsko Pb nije klasifikovano kao kancerogeno za ljude (grupa 3) [72].

1.3.3. Kadmijum (Cd)

Kadmijum je neesencijalan i toksičan metal, čije je najčešće oksidaciono stanje +2 [59]. U prirodi se rijetko može naći u elementarnom stanju. Češće je prisutan u obliku različitih jedinjenja u rudama Zn, Pb i Cu, odakle se i dobija kao nusprodukt, naročito iz ruda Zn. Iako se prirodno nalazi u Zemljinoj kori, relativno je rijedak element. U prirodne izvore Cd ubrajaju se i vulkanske aktivnosti, a najčešći antropogeni izvori su odvajanje nečistoća Cd iz sirovih materijala kao što su fosfatni minerali, fosilna goriva i neki prerađeni ili reciklirani metali, naročito Zn i Cu. Kadmijum oslobođen u atmosferu se može deponovati na zemljište i u vodenu sredinu i jedan dio Cd oslobođenog u zemljište tokom vremena će biti ispran u vodene ekosisteme. Dugoročna taložišta Cd su sedimenti dubokih mora i, u izvjesnoj mjeri, kontrolisane deponije. U životnoj sredini je toksičan za biljke, životinje i mikroorganizme. U elementarnom stanju je postojan, ne može se razgraditi u manje toksične supstance u prirodi [73]. Metalni Cd i čvrsti CdO su manje štetni za životnu sredinu nego rastvorljive soli Cd²⁺, ali se ipak u životnoj sredini transformišu u biodostupni Cd²⁺ [74].

Emisija Cd se dramatično povećala tokom XX vijeka [2]. Svake godine se u svijetu proizvede približno 13000 tona Cd za Ni-Cd baterije, pigmente, hemijske stabilizatore, metalne premaze i legure [59]. Kod čovjeka, pušenje je glavni izvor Cd, dok je kod nepušača glavni izvor hrana. Noviji podaci pokazuju da se efekti štetni po ljudsko zdravlje mogu desiti pri nižem stepenu izloženosti, nego što je to ranije predviđano [2]. Kada se unesu u organizam, rastvorljive Cd soli bivaju akumulirane i toksične su za bubrege, jetru, pluća, mozak, testise, srce i centralni nervni sistem [59]. Međutim, toksični efekti se najčešće ispoljavaju u obliku oštećenja bubrega, a moguće je i oštećenje kostiju [2, 75]. Kadmijum se akumulira u kostima, što tokom života može biti njegov sekundarni izvor. Vegetarijanci i ljudi koji konzumiraju žitarice u velikim količinama unose veće količine Cd od opšte populacije. Rizična grupa su i osobe koje često konzumiraju školjke i druge morske plodove. Ljudi sa nižim zalihama Fe, naročito trudnice, kao i sa niskim unosom Zn, pokazuju veći stepen resorpcije Cd [73].

Agencija za zaštitu životne sredine SAD (engl. United States Environmental Protection Agency, US EPA) je svrstala Cd na listu 126 prioritetnih polutanata. U većini studija je procijenjeno da je vrijeme poluraspada kod čovjeka između 15 i 20 godina [59]. Kadmijum je jak karcinogen i povezan je sa kancerom pluća, prostate, pankreasa i bubrega [76]. Zbog kancerogenih osobina, svrstan je u prvu grupu kancerogena od strane IARC-a [67], dok se na Listi prioritetnih supstanci ATSDR nalazi na sedmom mjestu [66].

Elemente iz grupe izuzetno toksičnih metala, Hg, Pb i Cd, JECFA definiše kao zagađujuće supstance u hrani [34]. Ostali elementi koji su ispitivani tokom ovog istraživanja, po toksičnosti ne pripadaju istoj kategoriji elemenata, ali su, kao i svi metali, potencijalni toksini i neke od njih JECFA ubraja u zagađujuće supstance u hrani. Stoga je poznavanje njihovih toksičnih efekata i koncentracije u hrani od izuzetnog značaja za zaštitu ljudskog zdravlja.

1.3.4. Aluminijum (Al)

Aluminijum je najzastupljeniji metal i ujedno treći najčešći element u Zemljinoj kori [1, 77]. U prirodi se javlja u obliku različitih jedinjenja (silikata, oksida, organskih kompleksa) [62]. Najzastupljenija ruda Al je boksit, iz koje se ovaj element najčešće i dobija [77]. Primjenjuje se kao materijal u građevini, u proizvodnji automobila i aviona, za različite posude i materijale za pakovanje, ali ulazi i u sastav farmaceutskih proizvoda. Ipak, u životnu sredinu se primarno osloboda prirodnim

procesima. Visoke koncentracije se nalaze u prašini nastaloj prirodnim procesima (npr. vulkanskim aktivnostima), zatim sagorijevanjem uglja, kao i iskopavanjem ruda i poljoprivrednim djelatnostima [62]. Hrana je najveći izvor Al u ljudskoj upotrebi, ali mogući izvori su i voda [62, 78] i upotreba farmaceutskih proizvoda koji sadrže Al [62]. U ljudskom organizmu uloga ovog elementa nije poznata [79], ali generalno, Al ima nižu toksičnost nego većina metala. Apsorpcija iz gastrointestinalnog trakta je jako slaba. Ipak, kao i drugi metali, postojan je u organizmu i ima jako dugo vrijeme poluraspada [78].

Glavni štetni efekat izloženosti Al je neurotoksičnost, naročito kada je nervni sistem još u razvoju [78]. Neke studije povezuju izloženost Al sa Alchajmerovom bolešću [78, 80, 81], kao i sa autizmom. S tim u vezi, postoje preporuke za smanjenje koncentracije Al u dječijim vakcinama, u kojima se koristi kao pomoćna supstanca za poboljšavanje imunogenosti [82]. Aluminiyum se kao zaseban element ne nalazi na IARC listi kancerogenih agenasa [67]. Međutim, smatra se da njegova proizvodnja ima kancerogeno dejstvo na ljude koji su zaposleni u takvim industrijama, uglavnom zbog oslobađanja policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH-ovi) [77]. Takođe, JECFA definiše Al kao jednu od zagađujućih supstanci u hrani [34].

1.3.5. Barijum (Ba)

Barijum je relativno čest element u prirodi [1]. Prisutan je i u vulkanskim i u sedimentnim stijenama. Jako je reaktivan, pa se u prirodi ne javlja u slobodnom stanju, već u obliku različitih jedinjenja, i to najčešće u vidu $BaSO_4$ (barit) i $BaCO_3$ (viterit) [83–85]. Oduvijek je kao mikroelement bio prisutan u hrani i vodi za piće, ali njegova upotreba u industriji i medicini se poslednjih decenija više nego udvostručila [85]. Tako se jedinjenja Ba koriste u naftnoj industriji, zatim za izradu cigle, stakla, gume, keramike [83, 84], papira, u tekstilnoj industriji, kao i u industriji farmaceutskih proizvoda i kozmetike [83]. Barijum može dospjeti u ljudski organizam oralnim putem, udisanjem ili preko kože, ali opšta populacija najčešće unosi Ba preko hrane i vode [85]. Visoke koncentracije ovog elementa mogu se naći u nekim vrstama oraha, naročito u brazilskim orasima [83, 85], ali i u morskim algama, ribi [84] i mahunarkama [85].

Barijum se ne smatra esencijalnim elementom u ljudskoj ishrani [83] i većim dijelom se izluči iz ljudskog organizma u periodu od jedne do dvije sedmice. Ostatak se uglavnom akumulira u kostima i zubima [84]. Jako visoke koncentracije Ba mogu dovesti do promjena u srčanom ritmu, paralize ili čak do smrti [83, 84]. S druge strane, štetni efekti hronične izloženosti nisu dovoljno ispitani, ali su pojedine studije pokazale da su bubrezi najugroženiji [85]. Barijum se ne nalazi na IARC listi kancerogenih agenasa [67] i JECFA ga ne definiše kao zagađujuću supstancu u hrani [34].

1.3.6. Kobalt (Co)

I kobalt je jedan od prirodnih elemenata Zemljine kore i ne javlja u elementarnom stanju, već u obliku različitih jedinjenja [59, 86, 87]. Nalazi se u više od 70 prirodnih minerala. U životnu sredinu dospijeva kako prirodnim procesima (erozija tla, erupcije vulkana, šumski požari, raspršivanje morske vode itd.), tako i iz antropogenih izvora (iskopavanje i topljenje ruda Co, industrije prerade metala, upotreba mulja i fosfatnih đubriva u poljoprivredi, sagorijevanje fosilnih goriva itd.) [86]. U kombinaciji sa drugim metalima se koristi za dobijanje legura, kojima daje tvrdoću i otpornost na habanje i koroziju. Osim velike primjene u vojsci i industriji, ove legure imaju primjenu i u medicini, i to za proizvodnju vještačkih kukova i koljena. Jedinjenja Co se koriste kao boje, hemijski katalizatori, ali i u poljoprivredi [87]. Kobalt se može koristiti i za liječenje anemije, jer podstiče proizvodnju crvenih krvnih zrnaca [59, 88].

Kobalt se smatra esencijalnim elementom [7, 59]. Ulazi u sastav vitamina B12 [59, 86] i igra jako bitnu ulogu u formiranju nekih proteina u nervnim ćelijama i stvaranju neurotransmitera [88]. Međutim, izloženost visokim koncentracijama ovog elementa može izazvati toksične i kancerogene efekte kod čovjeka [59]. U organizam najčešće dopijeva preko hrane ili vode, ali izloženost je moguća i preko kože ili udisanjem zagađenog vazduha [87]. Povišene koncentracije ovog elementa mogu pojačati dejstvo štitne žlijezde i koštane srži, što može biti uzrok prekomjerne proizvodnje eritrocita, oštećenja pluća i astme. Radnici u fabrikama prerade metala, koji svakodnevno udišu Co, često obolijevaju od težih bolesti pluća, među kojima je i karcinom [88]. Posljedice nekadašnje upotrebe Co u proizvodnji piva, bila su i srčana oboljenja kod nekih ljudi koji su konzumirali velike količine tog pića [87, 88].

Kobalt se našao na Listi prioriternih supstanci ATSDR [66], a IARC svrstava Co i njegova jedinjenja u grupu 2B (mogući kancerogeni agensi) [67]. Međutim, JECFA ga ne definiše kao zagađujuću supstancu u hrani [34].

1.3.7. Hrom (Cr)

Hrom je prirodni element Zemljine kore [7, 89] i javlja se u različitim oksidacionim stanjima (od -2 do +6) [7, 59, 90]. Ipak, najstabilnija i najčešća oksidaciona stanja su 0, +3 i +6 [59, 89, 90]. Jedinjenja Cr su često prisutna u rudama, dok se elementarni Cr ne javlja u prirodi [7], već se dobija industrijski [89, 90]. Tako dobijen metalni Cr se dalje koristi za proizvodnju čelika i drugih legura [89] i, uopšte, Cr se koristi u brojnim industrijama, kao što su metalurgija, industrija boja i pigmenata, kožna, elektrohemijaska industrija, industrija papira itd [7, 91]. Takođe, brojna jedinjenja Cr, naročito Cr(VI), se dobijaju industrijski [90]. Zbog toga najveće količine Cr koje dospiju u životnu sredinu potiču iz industrijskih postrojenja [7]. Međutim, značajni su i prirodni izvori, kao što je spiranje zemljišta i dejstvo atmosferskih padavina na stijene koje sadrže Cr [89].

Hrom u trovalentnom stanju, pri umjerenom unosu, se smatra esencijalnim elementom za životinje i čovjeka, jer ima značajnu ulogu u metabolizmu glukoze i lipida, pojačavajući aktivnost insulina [7, 59, 89]. S druge strane, jedinjenja Cr (VI) su toksične industrijske supstance, čije je kancerogeno dejstvo identifikovano prije više od jednog vijeka i među prvim su supstancama klasifikovanim u grupu kancerogena. Svakodnevna izloženost ovim jedinjenjima, naročito kod ljudi zaposlenih u industrijama u kojima se koristi Cr, djeluje tokično na različite organe, prvenstveno pluća, i može dovesti do alergija, astme, pa i do karcinoma respiratornih organa [7, 59]. Iako je udisanje glavni vid izloženosti, hrana i voda su najčešći izvori Cr kod opšte populacije [7]. Ipak, i kada se unese Cr (VI), želudačni sokovi ga brzo redukuju u Cr (III). Redukcija je vjerovatno potpuna, tako da se Cr (VI) nakon unošenja hranom ne može detektovati ni u gastrointestinalnom traktu ni u krvi, zbog čega se izloženost na ovaj način ne smatra opasnom po zdravlje čovjeka [92].

Zbog kancerogenih osobina, IARC svrstava Cr (VI) u prvu grupu kancerogena, dok se metalni Cr i Cr (III) ne mogu klasifikovati u pogledu kancerogenog dejstva na ljude (grupa 3) [67]. Šestovalentni Cr se nalazi i na Listi prioriternih supstanci ATSDR, i to na 17. mjestu [66]. Međutim, JECFA ne definiše Cr kao zagađujuću supstancu u hrani [34].

1.3.8. Bakar (Cu)

Bakar je široko rasprostranjen u prirodi i može se naći u stijenama, zemljištu, vodi, sedimentu, a u niskim koncentracijama i u vazduhu. Prosječna koncentracija Cu u Zemljinoj kori je oko 50 ppm. Takođe se nalazi prirodno u svim biljkama i životinjama [93]. S obzirom da se javlja u dva oksidaciona stanja (+1 i +2) ima značajnu ulogu u biološkim sistemima, gdje učestvuje u procesima prenosa energije. Centralna je komponenta brojnih enzima, među kojima su enzimi uključeni u sintezu neurotransmitera,

kolagena, elastina itd [94]. Prema tome, Cu je esencijalan element za sve žive organizme, ali ga je neophodno unositi u nižim koncentracijama. Visoke koncentracije ovog elementa mogu izazvati toksične efekte [95].

Pošto se metalni Cu lako oblikuje, našao je široku primjenu u izradi žice, naročito za električne instalacije, zatim u izradi cijevi, ventila, a ulazi i u sastav brojnih legura i premaza [62, 93]. Bakar sulfat pentahidrat se ponekad dodaje u površinske vode, da bi se kontrolisao rast algi [62]. U životnu sredinu najčešće dopijeva iz antropogenih izvora, iskopavanjem ruda koje sadrže Cu, zatim iz fabričkih ispusta, deponija otpada, otpadnih voda iz domaćinstva, sagorijevanjem fosilnih goriva itd. Međutim, kako je široko rasprostranjen u prirodi, može se osloboditi i iz prirodnih izvora (vulkani, šumski požari, spiranje tla, raspršivanje prašine i morske vode) [93].

Bakar u ljudski organizam dopijeva iz vazduha, udisanjem prašine koja sadrži Cu, zatim preko hrane i vode ili preko kože [93]. Što se tiče hrane, najviše ga ima u džigerici, morskim plodovima, naročito školjkama i rakovima, žitaricama i krompiru [62]. Rastvorljiva jedinjenja Cu, koja se koriste u poljoprivredi, najčešće mogu ugroziti zdravlje opšte populacije [93]. Akutno trovanje ovim elementom, kada se unese u visokim koncentracijama, može dovesti do različitih simptoma, među kojima su mučnina, povraćanje, dijareja, žutica, nizak krvni pritisak, oštećenje jetre i bubrega, koma, pa čak i smrt [1, 62, 93]. S druge strane, Cu se ne smatra hronično toksičnim za čovjeka, osim kod osoba oboljelih od Vilsonove bolesti. Ova bolest nastaje usled genetske mutacije, čija je posledica povećana akumulacija Cu u jetri, mozgu, srcu, bubrezima i rožnjači [1, 94]. Smatra se da Cu nema mutageno ni kancerogeno dejstvo, niti da utiče na reprodukciju [62]. Bakar se ne nalazi na IARC listi kancerogenih supstanci [67], ali ga JECFA definiše kao jednu od zagađujućih supstanci u hrani [34].

1.3.9. Gvožđe (Fe)

Gvožđe je četvrti najzastupljeniji element u Zemljinoj kori [96]. Takođe je prisutan i u prirodnim slatkim vodama [62]. Javlja se u više oksidacionih stanja, od -2 do +6 [96], ali su biološki najzastupljeniji fero (Fe^{2+}) i feri (Fe^{3+}) oblik [59, 96]. U tlu je najvećim dijelom prisutan u sastavu feromagnezijum minerala. Eluvijalnim procesima, dejstvom klimatskih faktora i atmosferskih padavina, ovi minerali se rastvaraju i oslobođeno Fe se uglavnom taloži u obliku feri oksida i hidroksida. Prema tome, oksidi Fe su sveprisutni u prirodi [97] i u širokoj su upotrebi jer su jeftini. Koriste se kao katalizatori, trajni pigmenti (za premaze, boje, obojeni beton), a ulaze i u sastav termita [98]. Takođe, zahvaljujući specifičnim svojstvima, kao što su magnetizam i niska biotoksičnost, nanočestice ovih oksida nalaze primjenu u biomedicini [97, 98]. Tri najčešća oblika oksida Fe u prirodi su magnetit (Fe_3O_4), magemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Gvožđe (III) oksid se u prirodi sreće i u vidu rđe [98]. Ipak, većina proizvedenog Fe se koristi za proizvodnju čelika, koji je najrasprostranjeniji metalni materijal.

Gvožđe je prirodni sastojak svih prehrambenih proizvoda biljnog i životinjskog porijekla. Ima ga i u vodi za piće, kako prirodno, tako i kao posledica primjene koagulanata na bazi Fe ili korozije vodovodnih cijevi od čelika ili livenog gvožđa [62]. Kao esencijalan element za gotovo sve žive organizme [59, 62], Fe je neophodno za transport kiseonika, transfer elektrona, aktivnost oksidaze i energetski metabolizam [96]. Oko 65 % Fe u ljudskom organizmu ulazi u sastav hemoglobina, dok se ostatak nalazi u proteinima koji ga skladište i različitim enzimima [59, 96]. Nedostatak Fe je široko rasprostranjeno stanje koje pogađa milione ljudi širom svijeta. Posledice mogu biti od anemije do mentalne zaostalosti kod djece u razvoju [59]. S druge strane, kod zdravih ljudi akutno trovanje gvožđem uobičajenim unosom hrane nije poznato. Rizična grupa su osobe koje imaju smanjenu sposobnost regulacije Fe (boluju od hemohromatoze), kod kojih njegov visok unos može dovesti do nagomilavanja u jetri, pankreasu, štitnoj i nadbubrežnoj žlijezdi i srcu. Kod tih pacijenata može doći do ciroze jetre, bolesti srca, dijabetesa [62], poremećaja imunog sistema i hormonskog poremećaja [59].

Studije su pokazale da neki Fe oblici mogu imati mutageno dejstvo. Međutim, smatra se da Fe nema teratogeno dejstvo niti da utiče na reprodukciju [62]. Pojedina jedinjenja Fe, kao što je Fe (III) dekstran kompleks, koji se daje u vidu injekcija anemičnim pacijentima, IARC svrstava u 2B grupu (potencijalno kancerogeni). Istoj grupi pripadaju i metalni implantati u tijelu čovjeka koji sadrže Fe. S druge strane, profesionalna izloženost (prilikom topljenja gvožđa i čelika) pripada grupi 1 [67] i može dovesti do karcinoma pluća [99]. Gvožđe je takođe definisano kao jedna od zagađujućih supstanci u hrani, za koju su propisane dozvoljene vrijednosti prilikom oralnog unosa [34].

1.3.10. Litijum (Li)

Litijum je najlakši alkalni metal, koji je u tragovima prisutan u gotovo svim stijenama. Pod dejstvom različitih klimatskih faktora može se osloboditi iz stijena. Tako pokretljiv Li dospijeva u zemljište, odakle ga uzimaju biljke i na taj način ulazi u lanac ishrane. U hrani se može naći u različitim količinama, a najviše ga ima u žitaricama i povrću [100]. Litijum može biti prisutan i u vodi za piće [35].

U literaturi sa jedne strane postoje tvrdnje da Li nema poznatu biološku funkciju i ne smatra se esencijalnim za život [35], a sa druge strane postoje eksperimentalni podaci koji pokazuju ispravnost suprotne tvrdnje, da je Li esencijalni element [100]. U svakom slučaju, pokazalo se da utiče na metabolizam [35] i da među muškom populacijom može smanjiti rizik od samoubistva [101]. Iako se koristi u industriji, nisu poznati slučajevi trovanja usled profesionalne izloženosti. Najčešći oblik izloženosti sa mogućnošću toksičnih posledica je njegova upotreba u medicini, prije svega zbog uskog intervala između terapijske i toksične doze, ali i zbog čestih neželjenih efekata [35]. Litijum-karbonat se od sredine XX vijeka koristi za liječenje manične depresije [35, 100, 102], a kasnije je počela primjena i u onkologiji i dermatologiji [100]. Litijum prvenstveno utiče na centralni nervni sistem, a prijavljena su i oštećenja bubrega kod unosa terapijskih doza. Pretjerana upotreba u terapiji, kao i upotreba bez nadzora, može dovesti i do toksičnih efekata u neuromišićnom, kardiovaskularnom i gastrointestinalnom sistemu [1, 35]. Kada se koristi kao lijek u toku trudnoće, može da ima teratogeno dejstvo, odnosno da dovede do anomalija kod fetusa u razvoju, najčešće u kardiovaskularnom sistemu [35]. Međutim, u literaturi postoje podaci da su koncentracije Li kod embriona u razvoju najviše u prvom gestacijskom periodu iz čega bi se moglo zaključiti da ovaj element igra bitnu ulogu u ranom razvoju fetusa [100].

Litijum se ne nalazi na IARC listi kancerogenih supstanci [67]. Osim toga, ni JECFA ga ne definiše kao zagađujuću supstancu u hrani [34].

1.3.11. Mangan (Mn)

Mangan je jedan od najzastupljenijih elemenata u Zemljinoj kori i obično se javlja zajedno sa gvožđem [103]. U prirodi se ne može naći u elementarnom stanju, nego u obliku različitih jedinjenja ulazi u sastav brojnih minerala [103, 104]. Javlja se u više oksidacionih stanja, od -3 do +7, a u biološkim sistemima je najzastupljeniji u +2 i +3 oblicima [1, 105]. Mangan se najviše koristi u proizvodnji čelika, a pojedina jedinjenja Mn se koriste u proizvodima kao što su baterije, đubriva, boje, aditivi za benzin itd [103, 104]. Prirodno se nalazi u vazduhu, zemljištu, vodi i hrani, ali u područjima gdje se upotrebljavaju, izrađuju ili odlažu proizvodi na bazi Mn, mogu se naći njegove povišene koncentracije u vazduhu, zemljištu i vodi [104].

Kao esencijalan element kod sisara, ulazi u sastav metaloenzima i uključen je u metabolizam aminokiselina, lipida i ugljenih hidrata. Ipak, njegov nedostatak kod čovjeka i simptomi koji se javljaju zbog toga nisu opisani. S druge strane, kod ljudi koji su izloženi povišenim koncentracijama ovog elementa su primijećeni štetni efekti, koji su najčešće povezani sa udisanjem kod profesionalne izloženosti. Takav vid izloženosti može dovesti do hroničnog neurološkog poremećaja, koji se naziva

manganizam [105]. Ovaj sindrom je sličan Parkinsonovoj bolesti i uključuje slabost, anoreksiju, bolove u mišićima, usporen govor, usporeno i nespretno kretanje udova itd [103]. Iako visok oralni unos Mn, iz kontaminirane vode, hrane ili iz suplemenata, takođe može da uzrokuje slične efekte [103, 105], neurotoksičnost kao posledica oralnog unosa ovog elementa je manje karakteristična. Kada je u pitanju oralni unos, Mn se smatra jednim od najmanje toksičnih elemenata [103]. Međutim, granične vrijednosti unosa Mn, pri kojima dolazi do neuroloških poremećaja nisu utvrđene [105].

Mangan se ne nalazi na IARC listi kancerogenih supstanci [67] i JECFA ga ne definiše kao zagađujuću supstancu u hrani [34].

1.3.12. Nikl (Ni)

Nikl je prirodni sastojak Zemljine kore, pa se može naći u svim tipovima zemljišta, a oslobađa se i vulkanskim erupcijama. Ulazi u sastav različitih minerala i u prirodi se najčešće sreće u obliku oksida i sulfida [52]. Javlja se u različitim oksidacionim stanjima (od -1 do +4), od kojih je u biološkim sistemima dominantan Ni^{2+} [53, 106]. Pored prirodnih, u životnu sredinu dospijeva i iz različitih antropogenih izvora, kao što su iskopavanje ruda koje sadrže Ni, industrijski procesi u kojima se koriste ili proizvode jedinjenja i legure Ni, zatim sagorijevanje uglja ili nafte u elektranama i slično [52, 53, 107]. Nikl iz industrijskih postrojenja može biti ispušten i u otpadne vode, pa dospijeva u vodene ekosisteme. Jedinjenja Ni se koriste za proizvodnju nerđajućeg čelika, niklovanje, za bojenje keramike, u izradi nekih baterija, kao katalizatori [52, 107]. Kako je sveprisutan u prirodi, naročito u zemljištu, lako dospijeva u organizam biljaka i ulazi u lanac ishrane [53].

Iako ga neki autori ubrajaju u esencijalne elemente [7, 50], Ni se generalno ne smatra esencijalnim za više životinje i čovjeka [52, 106]. Ipak, esencijalan je za biljke i pojedine životinje [51, 53, 54, 107], zbog čega je često zastupljen u prehrambenim proizvodima [107]. Prema tome, opšta populacija najčešće i unosi Ni putem hrane, a najviše ga ima u čokoladi, soji, orašastim plodovima i ovsenim pahuljicama [52]. Povišenim koncentracijama Ni su najviše izloženi ljudi u industrijama gdje se upotrebljavaju ili izrađuju proizvodi na bazi ovog elementa. Izloženost je moguća i preko kože i udisanjem prašine ili dima koji sadrži Ni, kao prilikom zavarivanja [1, 52]. Najčešća posledica kontakta sa Ni preko kože ili oralnim unosom je alergijska reakcija. Udisanje prašine koja sadrži Ni, što se najčešće dešava pri profesionalnoj izloženosti, može dovesti do hroničnog bronhitisa, smanjene funkcije pluća i do karcinoma pluća i nazalnih sinusa [52].

IARC svrstava jedinjenja Ni u prvu grupu kancerogenih agenasa, dok metalni Ni, njegove legure, kao i implantati na bazi Ni pripadaju grupi 2B (potencijalni kancerogeni) [67]. S druge strane, JECFA ne definiše Ni kao zagađujuću supstancu u hrani [34].

1.3.13. Stroncijum (Sr)

Stroncijum je zemnoalkalni metal, koji se javlja u dva oksidaciona stanja, 0 i +2, ali kako elementarni Sr brzo reaguje sa vodom i O_2 , u prirodi se može naći samo u obliku Sr(II) jedinjenja [108], uglavnom u sastavu minerala [109]. Jedinjenja Sr se koriste prilikom izrade keramike i staklenih proizvoda, pirotehnike, pigmenata za boje, fluorescentng svjetla, nekih lijekova, legura itd [108, 109]. Ovaj element može dospjeti u vazduh prirodnim procesima (eluvijalni procesi, vjetrovi, raspršivanje morske vode) ili kao rezultat ljudske aktivnosti (obrada jedinjenja Sr, sagorijevanje uglja, upotreba fosfatnih đubriva i pirotehnike). U površinske i podzemne vode uglavnom dospijeva prirodnim procesima, spiranjem sa tla i raspadanjem stijena [108].

Izloženost visokim koncentracijama Sr je najčešća kod ljudi zaposlenih u industrijama gdje se ovaj element koristi, dok ga opšta populacija najčešće unosi preko vode i hrane [108, 109]. Žitarice,

lisnato povrće i mliječni proizvodi najviše doprinose oralnom unosu Sr. Generalno, soli Sr nisu štetne ako se udišu ili dođu u kontakt sa kožom. Jedini hemijski oblik stabilnog Sr koji negativno utiče na zdravlje je stroncijum-hromat, ali i to je zbog toksičnog Cr. Međutim, kod djece u razvoju koja unose povišene koncentracije Sr, on može ometati mineralizaciju kostiju [109]. Neke studije čak pokazuju povezanost dječijeg rahitisa sa visokim unosom ovog elementa. S druge strane, Sr se koristi u liječenju osteoporoze ili drugih bolesti kostiju [108]. Međutim, neka istraživanja osporavaju opravdanost njegove primjene pošto nije esencijalan element i zamjenjuje Ca u kostima [110]. Upravo zbog sličnosti sa Ca, kod viših organizama može doći do biakumulacije ovog elementa u kostima [108].

IARC ne definiše stabilni Sr kao kancerogeni agens, ali se Sr^{90} kao jedan od radioaktivnih izotopa Sr, koji nastaju kao proizvodi fisije u nuklearnim reaktorima, nalazi u grupi 1 kancerogenih supstanci [67]. Međutim, JECFA ne definiše Sr kao jednu od zagađujućih supstanci u hrani [34].

1.3.14. Cink (Zn)

Cink je jedan od najzastupljenijih elemenata u Zemljinoj kori [111]. Ulazi u sastav većine stijena i brojnih minerala [62], tako da je sveprisutan u prirodi. Nalazi se u vazduhu, zemlji, vodi i u hrani [1, 111]. Uglavnom se javlja u obliku stabilnog dvovalentnog katjona (Zn^{2+}) [59, 112]. Metalni Zn se koristi u procesu galvanizacije, za zaštitu čelika ili nekih metala od korozije, zatim za izradu legura i baterija, dok se jedinjenja Zn koriste u proizvodnji bijele boje, keremike, gume, proizvodnji i bojenju tkanine, u kozmetici, medicini itd. Ovaj element se može osloboditi u životnu sredinu kao rezultat prirodnih procesa, ali ljudska aktivnost najviše doprinosi koncentraciji Zn u životnoj sredini [111]. Prirodni izvori su erozija tla i šumski požari [62], dok antropogeni izvori uključuju iskopavanje i preradu ruda, proizvodnju čelika, sagorijevanje uglja i otpada, odlaganje otpada i upotreba đubriva i pesticida koji sadrže Zn, kao i prethodno navedeni proizvodi [62, 111].

Kao esencijalan element, Zn ima veliki broj vitalnih fizioloških funkcija i prisutan je u svakoj ćeliji u organizmu [112]. Neophodan je za razvoj i održavanje imunog sistema čovjeka [59]. U svakoj od šest klasa enzima, ovaj element ima strukturnu ili katalitičku ulogu. Osim toga, učestvuje u regulaciji ekspresije gena i signalizacije unutar ćelija [112]. Zbog toga nedostatak Zn uzrokuje niz poremećaja, među kojima su slab rast i razvoj, gubitak apetita, dermatitis, alopecija, slabljenje čula ukusa, sporije zarastanje rana, poremećaj reprodukcije i slabljenje imuniteta [59]. S druge strane, izloženost visokim koncentracijama Zn, može izazvati različite toksične efekte. Akutno trovanje ovim elementom je rijetko, ali se može desiti unosom hrane ili pića koji su zagađeni cinkom iz galvanizovanih posuda. Simptomi su metalni ukus, mučnina, povraćanje, umor, letargija, dijareja, bol u mišićima i groznica. Hronično trovanje je češće i može usporiti imunološku funkciju. Do toga može doći zbog pretjerane upotrebe suplemenata koji sadrže Zn. Hronični unos viših koncentracija Zn može uticati i na nivo Fe i Cu u organizmu [59], što dalje može dovesti do ozbiljnih neuroloških oboljenja koja nastaju zbog nedostatka Cu [112]. Osim preko hrane i vode, ljudi mogu unositi Zn u organizam i preko zagađenog vazduha, duvanskih proizvoda i tokom profesionalne izloženosti, ali je hrana primarni vid izloženosti kod opšte populacije [111].

Cink je definisan kao jedna od zagađujućih supstanci u hrani [34], ali ga IARC ne ubraja u kancerogene agense [67].

2. ELEMENTI U TRAGOVIMA U MORSKOJ SREDINI

Metali se u nižim koncentracijama prirodno javljaju u morskoj sredini. Međutim, sve intenzivnija ljudska aktivnost u priobalnom području, uključujući urbanizaciju i industrijalizaciju, je posljednjih decenija dovela do značajnog porasta koncentracije ovih elemenata. Ubrajaju se u glavne zagađujuće supstance antropogenog porijekla u priobalnoj i, generalno, morskoj sredini širom svijeta [11, 113, 114]. Veliki je broj izvora iz kojih elementi u tragovima dospijevaju u morski ekosistem, a među najvećim su: eksploatacija rude, nafte i gasa u blizini obale, njihova prerada i sagorijevanje, balastne vode sa brodova, industrijske otpadne vode (naročito iz hemijske industrije, metalurgije, industrije boja, kože, tekstila itd.), komunalni i poljoprivredni otpad, kao i bilo kakvo deponovanje ili ispuštanje materijala na bazi metala u životnu sredinu [8, 115–117]. Različite turističke i rekreativne aktivnosti, koje se u ljetnjim mjesecima odvijaju u blizini obale, mogu takođe doprinijeti koncentraciji ovih elemenata u morskoj sredini [118]. Osim toga, elementi u tragovima dospijevaju u morsku sredinu i prirodnim procesima kao što su: raspadanje stijena, erozija tla, upliv iz rijeka, prašina nošena vjetrom iz sušnih krajeva, atmosferske padavine itd [115, 119].

Mnogi od ovih elemenata su u niskim koncentracijama esencijalni za morski svijet. Ipak, svi elementi u tragovima, i neesencijalni i esencijalni, su potencijalni toksini, tako da njihove povišene koncentracije predstavljaju ozbiljnu prijetnju za živi svijet mora [11, 115]. Opasnost od ovih zagađujućih supstanci, pored toksičnosti, leži i u njihovoj postojanosti u prirodi, tj. činjenici da nisu biološki razgradljivi, kao i u sposobnosti da se akumuliraju u živim organizmima. Koncentracija elemenata u tragovima raste u lancu ishrane od nižih ka višim vrstama [120–123]. To je naročito dokazano za Hg u morskom lancu ishrane, gdje predatorske vrste poput ajkule, sabljarko i tune imaju najviše koncentracije ovog toksičnog elementa. Koncentracija Hg u različitim vrstama varira pod dejstvom brojnih faktora, ali, kada je u pitanju izloženost čovjeka, potrošnja ribe u ishrani se danas smatra jednim od najvećih izvora metil-Hg [123]. Prema tome, elementi u tragovima akumulirani u morskim organizmima kroz lanac ishrane dospijevaju i do čovjeka, i mogu izazvati različite štetne efekte [124, 125].

Problem zagađenja morske sredine metalima prepoznat je i od strane autoritativnih tijela, kao što je Evropska komisija. Okvirna direktiva o morskoj strategiji (MSFD) kroz 11 opisnih stavki uspostavlja okvir u sklopu kojeg bi države članice trebalo da preduzmu potrebne mjere za postizanje i održavanje dobrog stanja životne sredine u morskom okruženju najkasnije do kraja 2020. godine. Između ostalog se navodi da zagađujuće supstance, uključujući i teške metale, moraju biti na nivou koji ne izaziva efekte zagađenja u moru. Takođe, koncentracije ovih supstanci ne smiju prelaziti zakonom utvrđene granične vrijednosti u ribi i ostalim plodovima mora koji se koristi u ljudskoj ishrani [126].

Dakle, pošto elementi u tragovima u morskoj sredini predstavljaju opasnost i sa ekotoksikološke tačke gledišta i sa aspekta ljudskog zdravlja, redovna kontrola njihove koncentracije je od izuzetnog značaja. Direktno pristup za procjenu stepena zagađenja morske sredine ovim elementima je svakako određivanje njihove koncentracije u vodi i sedimentu. Međutim, na taj način se ne mogu dobiti podaci o biološkoj dostupnosti elemenata, kao ni o uticaju i štetnim efektima koje mogu izazvati kod morskih organizama. Zapravo, ne može se znati ni da li su nađene koncentracije opasne po ljudsko zdravlje [121] [127], jer ukupna koncentracija elementa često ne odgovara biodostupnoj frakciji [128].

Zbog toga se, osim određivanja koncentracije elemenata u tragovima u morskoj vodi i sedimentu, posljednjih decenija sve više koriste živi organizmi kao biološki indikatori zagađenja morske sredine tim elementima [3, 14, 20, 22, 114–116, 129–133]. Bioindikatorom se, generalno, smatra bilo koji živi organizam koji može poslužiti za donošenje zaključaka o uslovima životne sredine kojima je izložen u kontinuitetu. Drugim riječima, to je vrsta koja odražava nivo zagađenja u svom okruženju [3]. Može se koristiti cijeli organizam ili samo jedan njegov dio, ili čak tkivo, za koje se zna da akumulira elemente u tragovima i iz ostatka organizma [134, 135]. Kao bioindikator zagađenja morske sredine se najčešće

koriste razne vrste školjkaša, naročito dagnje, ali i alge, puževi, rakovi, ribe i morske ptice [3, 133 – 140].

2.1. BIODOSTUPNOST I TOKSIČNOST ELEMENATA U TRAGOVIMA

Biodostupnost, odnosno biodostupna frakcija, predstavlja dio od ukupne koncentracije određene supstance prisutne u životnoj sredini, koji organizam može da apsorbira, bilo iz okruženja ili preko hrane [141, 142]. Kada je organizam izložen nekoj zagađujućoj supstanci, upravo je biodostupnost parametar koji određuje da li će ta supstanca štetno djelovati na njega [142]. Veoma je važan parametar prilikom proučavanja zagađenja morske sredine metalima, pošto jedan njihov dio apsorbiraju morski organizmi [8].

Teško je procijeniti moguće ekološke rizike izazvane elementima u tragovima zbog njihovog složenih osobina i brojnih međusobnih interakcija, naročito u vodenim ekosistemima. Štaviše, iz vodenih ekosistema obično ne mogu biti uklonjeni prirodnim procesima. Iako to zavisi od različitih faktora, kao što je koncentracija u kojoj se javljaju i sposobnost oksidacije i građenja kompleksa, elementi u tragovima se generalno smatraju inhibitorima životnih procesa [120, 143].

Da bi se dobila jasnija slika o biodostupnosti, bioakumulaciji i toksičnosti nekog elementa, neophodni su podaci o hemijskoj specijaciji tog elementa [144], koju nije lako odrediti. Naročito je komplikovano odrediti specijaciju u morskoj vodi, u kojoj su metali prisutni u jako niskim koncentracijama, često ispod limita detekcije, a tokom uzorkovanja i skladištenja uzorka može doći i do promjena u specijaciji elementa [128]. Prirodni vodeni sistemi su gotovo neprekidno pod dejstvom promjenljivih uslova sredine [144], što stvara poteškoće u sakupljanju validnih uzoraka vode za analizu metala u tragovima [9]. Takođe, niska koncentracija elemenata u tragovima u morskoj vodi ne odgovara koncentraciji istih elemenata u morskim organizmima. Oni mogu akumulirati elemente u tragovima tokom dužeg vremenskog perioda, pa je koncentracija u organizmima obično znatno viša nego u vodi [125, 145].

Metali koji se u vodenoj fazi nalaze u obliku slobodnih jona imaju mnogo veću biodostupnost nego kada se nalaze u obliku čestica ili u vidu kompleksa i helata [146]. Neki elementi, kao što su lantanidi ili Al, se mogu vezati i za koloidne čestice. Mehanizmom asocijacije nastaju velike čestice, koje se teško transportuju kroz ćelijsku membranu [147].

Jedna od pogodnih *in-situ* tehnika za procjenu potencijalno biodostupne ili toksične frakcije elementa je difuzioni gradijent u tankom sloju (DGT). Ova tehnika se često koristi za procjenu labilnih oblika metala, tj. slobodnih jona i labilnih kompleksa, u vodenim sredinama [128, 144, 148], ali i u zemljištu i sedimentu [149]. Princip rada se sastoji u tome da kompleksi metala difunduju kroz sloj difuznog gela i vežu se na vezujuću fazu, tj. kompleksirajuću smolu. Ovi uređaji se ostave u ispitivanoj sredini, npr. morskoj vodi, tokom određenog vremenskog perioda, pa je dobijena koncentracija prosječna koncentracija tokom tog perioda. Na taj način je moguće prevazići brojne nedostatke klasičnih metoda za određivanje specijacije [128, 144, 148]. Međutim, koloidi, veliki metalni kompleksi i veoma stabilni kompleksi ne mogu se odrediti ovom tehnikom, a neki organizmi ih mogu akumulirati [128]. Takođe, organizmi koji žive u vodi ne akumuliraju elemente u tragovima samo iz vode, već i iz hrane [148].

Prema tome, imajući u vidu sve poteškoće koje se javljaju prilikom analize elemenata u tragovima u morskoj vodi, preporučljivo je da se praćenje stanja morskog ekosistema bazira na sistemu biota-sediment [9, 14]. Sedimenti predstavljaju taložište i potencijalni izvor brojnih zagađujućih supstanci, uključujući i metale, a koncentracija tih supstanci u sedimentu može biti nekoliko puta viša nego u vodenom stubu. Ipak, kao što je to slučaj i za morsku vodu, na osnovu praćenja isključivo ukupnih koncentracija elemenata u tragovima u sedimentu, ne mogu se donijeti zaključci o koncentraciji

dostupnoj morskim organizmima [8, 150]. S druge strane, bioakumulacija elemenata u tragovima u tkivima morskih organizama je indirektan pokazatelj zastupljenosti i dostupnosti ovih elemenata u morskoj sredini [124].

Na biodostupnost elemenata u tragovima u morskoj sredini, pored specijacije, utiču i brojni fizičko-hemijski parametri sredine i fiziologija samog organizma [8]. Osim toga, toksičnost ovih elemenata u velikoj mjeri zavisi od prisustva drugih elemenata koji mogu djelovati antagonistički ili sinergetski, kao i od adaptacije organizma na apsorpciju elemenata u tragovima. Morski organizmi imaju razvijene mehanizme detoksikacije, koji ograničavaju efekte hronične izloženosti elementima u tragovima. Tako ovi elementi mogu biti: 1) skladišteni u posebnim ćelijama, kao što je slučaj sa Cu i Zn skladištenim u nekim ćelijama ostriga, 2) blokirani kompleksiranjem sa tio-proteinima male molekulske mase (metalotioneini) čiju biosintezu podstiču, kao što je slučaj sa B, Cu, Ag, Au, Zn, Cd i Hg u školjkama, rakovima i sisarima, i 3) imobilisani formiranjem stabilnih jedinjenja zahvaljujući antagonističkim elementima, kao što je slučaj za Hg i Se u tuni [151]. Međutim, to što morski organizmi mogu biti adaptirani na relativno visoke koncentracije toksičnih elemenata ne znači da su ti plodovi mora bezbjedni za ljudsku ishranu [26].

2.2. ELEMENTI U TRAGOVIMA U SEDIMENTU

Kada dospiju u morsku sredinu, elementi u tragovima, kao i mnoge druge zagađujuće supstance, teže taloženju na dnu mora, u sedimentu. Dakle, sedimenti predstavljaju primarnu sredinu u kojoj se metali akumuliraju, ali istovremeno mogu biti i njihov sekundarni izvor. Ovi elementi iz sedimenta mogu biti direktno dostupni organizmima koji žive u neposrednoj blizini, a preko njih ili vode mogu dospjeti i do drugih morskih organizama [15, 18]. Koncentracije metala u sedimentu su znatno više nego u vodenom stubu [152, 153], pa se na osnovu podataka o zagađenju sedimenta dobija slika o preovlađujućem kvalitetu morskog ekosistema [118, 146, 154]. Takođe, raspodjela elemenata u tragovima u sedimentu pruža dokaze o antropogenom uticaju na morski ekosistem [5, 155].

Radi poređenja očekivanih koncentracija elemenata u tragovima u morskoj vodi u odnosu na sediment, u Tabeli 2.1 su predstavljene najviše dozvoljene koncentracije pojedinih elemenata, koje su preuzete iz Kanadskog pravilnika o kvalitetu životne sredine (engl. Canadian Environment Quality Guidelines). Vrijednosti za sediment su granične koncentracije iznad kojih vjerovatno dolazi do štetnih efekata (engl. probable effect level, PEL), dok koncentracije navedene za vodu označavaju najviše dozvoljene dugoročne koncentracije [156].

Tabela 2.1. Poređenje najviših dozvoljenih koncentracija elemenata u tragovima u morskoj vodi i sedimentu ^[156]

Element	Voda – dugoročna vrijednost (µg/L)	Sediment - PEL (mg/kg)
Cd	0,12	4,20
Cr	1,5 (VI), 56 (III)	160 (ukupni)
Cu	-	108
Pb	-	112
Hg	0,016	0,70
Zn	-	271

Priobalna područja, naročito luke i brodogradilišta, koji imaju stalan priliv elemenata u tragovima, imaju visoko kontaminirane sedimente, što predstavlja opasnost za živi svijet u toj oblasti [117, 157]. Ipak, visoka koncentracija tih elemenata ne mora biti posljedica samo antropogenog uticaja. Na primjer, Mediteranski basen je bogat naslagama Hg. Oko 65 % svjetskih izvora Hg nalazi se u ovom području [158, 159], i to između južne Španije i Toskane u Italiji, pa sve do Slovenije [158]. Prema tome, prirodni upliv Hg u ovom regionu može biti od većeg značaja u odnosu na antropogene izvore [160].

U cilju razumijevanja raspodjele zagađujućih supstanci i ekološke uloge sedimenata određenog područja, neophodno je poznavati granulometrijski i mineraloški sastav sedimenta, kao i sadržaj organske materije u njemu. Koncentracija elemenata u sedimentu ne zavisi samo od njihovih prirodnih i antropogenih izvora, već i od ovih faktora [152, 153, 161, 162]. Granulometrijski sastav daje podatke o udjelu šljunka ($> 2 \text{ mm}$) [8], pijeska ($63 \mu\text{m} - 2000 \mu\text{m}$), mulja ($2 \mu\text{m} - 63 \mu\text{m}$) i gline ($< 2 \mu\text{m}$) [163, 164] u sedimentu i veoma je važan faktor prilikom praćenja zagađenja morskog sedimenta metalima [165]. Najveći dio ovih elemenata, bez obzira da li su prirodnog ili antropogenog porijekla, pokazuje veći afinitet prema finom čestičnom materijalu u sedimentu u odnosu na grubu frakciju. Taj afinitet pojačavaju sastojci kao što su organska materija i minerali glina [162]. Dakle, što je manja frakcija sedimenta, koncentracija elemenata će biti viša. Tako su elementi u tragovima uglavnom vezani za čestice gline i mulja, prečnika $< 63 \mu\text{m}$ [152, 161, 165].

Za kvalitativnu i kvantitativnu analizu zagađujućih supstanci u sedimentu najčešće se koriste hemijske analize. Međutim, ukupna koncentracija elemenata u tragovima ne daje informacije o njihovoj biodostupnosti, interakciji između hemijskih jedinjenja ili potencijalnim štetnim efektima [157, 166]. Veza između koncentracije zagađujućih supstanci u sedimentu i njihove biodostupnosti još uvijek nije definisana. Ukupan sediment je uglavnom heterogen, i to ne samo po fizičkim, već i po hemijskim i biološkim svojstvima. Može sadržati organsku materiju u različitim stepenima razgradnje ili sinteze, mineralne materije u vidu čestica i neorganske materije biogenog porijekla [167]. Generalno, sediment se sastoji od četiri glavne komponente: intersticijalne vode, koja okružuje čestice sedimenta i čini 50 % njegove zapremine, neorganske faze, koju čine djelovi stijena i minerala, organske materije, koja se nalazi u malom udjelu u sedimentu, i materijala dobijenih antropogenim putem, uključujući i zagađujuće supstance. Neorganska faza u sedimentu kontrolise biodostupnost mnogih dvovalentnih metala. Organska materija kontrolise sorpciju i biodostupnost mnogih nejonskih organskih supstanci [8].

Kada se nalaze u obliku čestica, zagađujuće supstance su manje biodostupne. Tako i elementi u tragovima mogu biti vezani za sediment ili čestice u vodi u tolikoj mjeri da se smatraju inertnim. Prema tome, visoka koncentracija određenih elemenata u sedimentu, iako može djelovati zastrašujuće, često nije zabrinjavajuća [8]. Uobičajeno je da povišene koncentracije elemenata u tragovima u sedimentu ne budu dostupne živim organizmima. S druge strane, neočekivani biološki efekti mogu biti uzrokovani elementima koji su prisutni u niskoj koncentraciji, ali djeluju udruženo jedni sa drugima ili sa nekim drugim zagađujućim supstancama. Štaviše, biodostupnost zavisi i od uslova sredine i prisustva bentosnih populacija [157]. Zahvaljujući tome, neka jedinjenja koja su čvrsto vezana za sediment, i dalje mogu biti dostupna bioti [8]. Zbog toga se procjena kvaliteta i praćenje zagađenja sedimenta sprovede u cilju određivanja u kojoj mjeri je sediment rezervoar i sekundarni izvor zagađujućih supstanci [49].

2.3. MORSKI ORGANIZMI KAO BIOINDIKATORI ZAGAĐENJA MORSKE SREDINE

Dostupnost elemenata u tragovima iz morskih sedimenata zavisi od velikog broja složenih faktora i interakcija, koji se ne mogu lako predvidjeti i mogu se razlikovati na različitim lokacijama [168]. Jedan od najbitnijih faktora je kompleksiranje sa rastvorljivim neorganskim i organskim ligandima u vodi [169], odnosno prisustvo drugih hemijskih jedinjenja koja mogu smanjiti ili stimulisati unos elemenata

u tragovima od strane morskih organizama. Od velikog značaja su i spoljašnji faktori, npr. temperatura koja utiče na brzinu biološke ili hemijske reakcije [170]. To znači da koncentracija elemenata u tragovima u sedimentu ne predstavlja biološki dostupnu frakciju [148, 171], pa se živi organizmi poslednjih decenija sve više koriste kao bioindikatori zagađenja morske sredine [129–133, 138–140].

S obzirom da je bioakumulacija proces koji traje nekoliko mjeseci ili godina, živi organizmi, za razliku od klasičnih metoda analize zagađujućih supstanci, omogućavaju određivanje biološki dostupnih elemenata u morskoj sredini, kao i njihovu koncentraciju tokom dužeg vremenskog perioda [172]. Ti elementi mogu uzrokovati dugotrajne štetne efekte po morske organizme, ali i po čovjeka [11]. Tehnika koja se bazira na uzorkovanju i analizi odgovarajućih živih organizama u cilju procjene stanja životne sredine, uključujući izloženost čovjeka određenim štetnim supstancama, naziva se biomonitoring [136].

Metali imaju sposobnost vezivanja za kratke ugljenične lance, što predstavlja potencijalnu opasnost za žive organizme, koji ih u kontinuitetu akumuliraju i koncentrišu u svojim tkivima. Zbog toga nacionalni i regionalni biomonitoring programi predstavljaju korisno sredstvo prilikom određivanja stanja i promjena u životnoj sredini. Biomonitoring igra ključnu ulogu u formiranju kontrolnih i zaštitnih mjera za specifične i osjetljive morske ekosisteme, kao što su priobalne oblasti i oblasti estuara, koje su pod uticajem mnogobrojnih ljudskih aktivnosti [11].

Različiti biomonitoring programi koriste veliki broj bioindikatora za detekciju vremenske i prostorne varijacije zagađujućih supstanci i radi doprinosa boljem poznavanju zagađenja morske sredine [11]. Da bi se određeni morski organizam koristio kao bioindikator zagađenja morske sredine, treba da zadovolji sledeće uslove:

- da ima sposobnost akumuliranja i tolerisanja visokih koncentracija zagađujućih supstanci,
- da je stalno vezan za jedno mjesto (tzv. sesilni način života), kako bi bio stvarni „predstavnik” za dato područje,
- da je široko rasprostranjena vrsta, kako bi se omogućilo uzorkovanje i upoređivanje na različitim lokacijama,
- da je lako dostupan (za sakupljanje, identifikaciju i rukovanje),
- da ima dovoljno dug životni vijek, kako bi se osiguralo uzorkovanje kroz duži vremenski period,
- da su jedinke dovoljno velike (na raspolaganju je dovoljna količina tkiva za hemijsku analizu),
- da može tolerisati velike promjene temperature i saliniteta vode [136, 172].

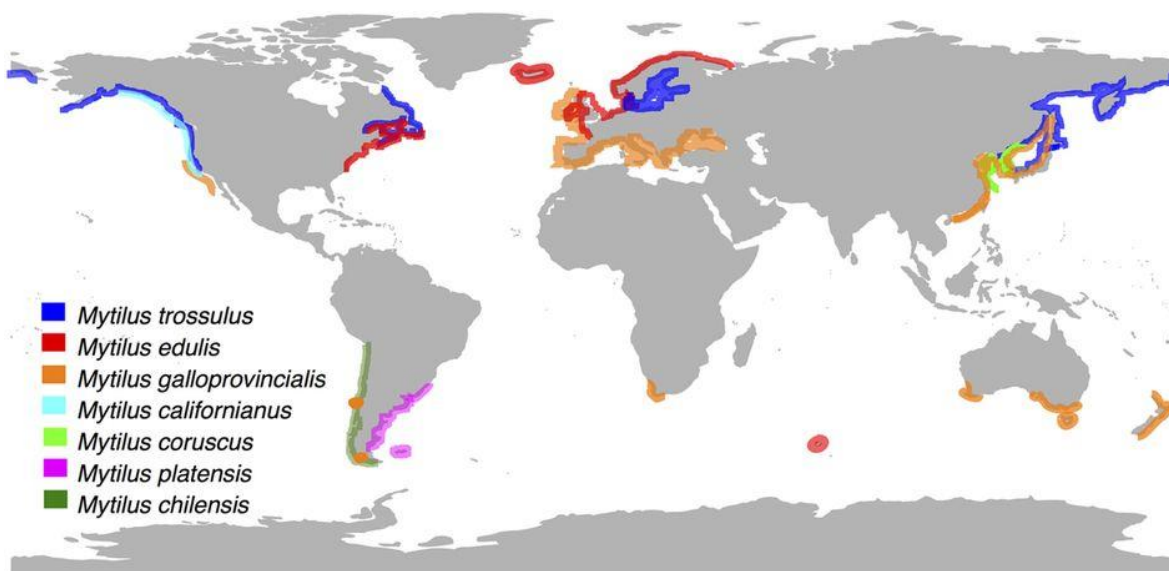
Osim toga, trebalo bi poznavati i međusobni odnos sadržaja metala u organizmu i u okolnoj vodi, kao i način na koji promjene temperature, saliniteta i drugih spoljnih faktora utiču na organizam. Brojni organizmi, kako biljne, tako i životinjske vrste, su predloženi kao bioindikatori. Ipak, u tu svrhu se najviše koriste školjke, naročito dagnje (u Mediteranu mediteranska dagnja, *M. galloprovincialis*), i to zbog geografske rasprostranjenosti, jednostavnog uzorkovanja, nepokretljivosti, sposobnosti akumuliranja velikog broja zagađujućih supstanci i otpornosti na stres [173–176].

2.4. MEDITERANSKA DAGNJA (*Mytilus galloprovincialis*)

2.4.1. Rasprostranjenost i opis vrste

Dagnje roda *Mytilus* (porodica *Mytilidae*) su vrsta školjki, koje žive na čvrstoj podlozi u zonama plime i oseke, u umjereno toplim morima širom svijeta. Dok su na srednjim i višim geografskim širinama široko rasprostranjene, u tropskoj regiji ih nema. Na sjevernoj polulopti se uglavnom javlja pet vrsta (*M. trossulus*, *M. edulis*, *M. galloprovincialis*, *M. californianus* i *M. coruscus*), a na južnoj polulopti su najrasprostranjenije tri vrste ovih dagnji (*M. chilensis*, *M. galloprovincialis* i *M. platensis*), Slika 2.1, s tim što se sada smatra da je čileanska dagnja (*M. chilensis*) varijanta *M. platensis* [177]. U Evropi su zastupljene *M. edulis* Linnaeus 1758 (plava dagnja), *M. trossulus* Gould 1850 (baltička dagnja) i *M.*

galloprovincialis Lamarck 1819 (mediteranska dagnja) [26, 177]. Sve tri vrste su rasprostranjene širom svijeta, a u područjima u kojima se javljaju dvije ili više različitih vrsta, može doći do njihove hibridizacije [178–180].



Slika 2.1. Rasprostranjenost dagnji roda *Mytilus*^[177]

Mediteranska dagnja (*Mytilus galloprovincialis* L.) je nativna vrsta Mediterana, ali i Atlantskog okeana u pojasu od Maroka do Irske. Najrasprostranjenija je od svih vrsta roda *Mytilus*. Zbog razvoja marikulture, tj. sve većeg uzgoja dagnji, i porasta pomorskog saobraćaja na svjetskom nivou, različite vrste dagnji su se proširile u oblastima daleko od svojih nativnih staništa. Njihov transport na udaljena područja se odvija kako u balastnim vodama brodova (faza larve), tako i preko trupa brodova, zahvaljujući sposobnosti mladih i odraslih jedinki da se bisusnim nitima vežu za čvrste podloge. Tako se mediteranska dagnja javlja u Južnoj Americi, Južnoj Africi, Kaliforniji, Japanu, Australiji i Novom Zelandu [178, 180].

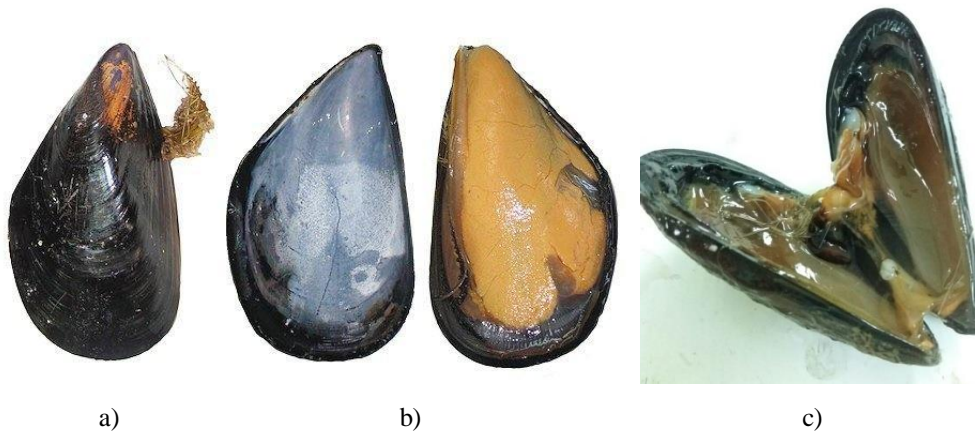
Prostorna raspodjela dagnji zavisi i od njihove sposobnosti tolerisanja promjena raznih parametara životne sredine, naročito temperature i saliniteta [180]. Za *M. galloprovincialis* je karakteristična sposobnost tolerisanja različitih stresnih uslova u životnoj sredini, kao i visoka stopa razmnožavanja, brz rast, otpornost na parazite i bolesti, što ovu vrstu čini pogodnom za uzgoj. Navedene osobine je istovremeno čine invazivnom vrstom, sa sposobnošću potiskivanja nativnih vrsta [181–183]. Najsljednija vrsta joj je *M. edulis*, ali dok se ona najčešće može naći u zaklonjenim oblastima estuara, *M. galloprovincialis* se u velikoj mjeri javlja i u područjima izloženim talasima [179]. Takođe, za razliku od *M. edulis* koja se pretežno javlja u hladnijim morima, *M. galloprovincialis* je fiziološki prilagođena toplijoj vodenoj sredini [184].

Dagnje *M. galloprovincialis* žive u gustim kolonijama pričvršćene za čvrstu podlogu, uglavnom kamenu ili pješčanu, Slika 2.2. Prirodna staništa su joj stjenovite obale, čak i na otvorenom moru, kao i pjeskovito dno u plitkim vodama [185]. Mogu se naći pričvršćene i za različite predmete, kao što su stubovi, konopci, plutače, brodovi itd. Najčešće se javljaju na dubini od 0 do 5 m, ali na nekim mjestima se mogu javiti i na dubini od 40 m, u blizini podzemnih izvora. Odgovaraju im područja sa umjerenim dotokom slatke vode, bogata planktonom i suspendovanim česticama organskog porijekla. Prema tome, mogu se naći u blizini riječnih ušća, ali i u zagađenim vodama luka i oko kanalizacionih otvora [48, 49].



Slika 2.2. Mediteranska dagnja *Mytilus galloprovincialis* L. u svom prirodnom staništu ^[186]

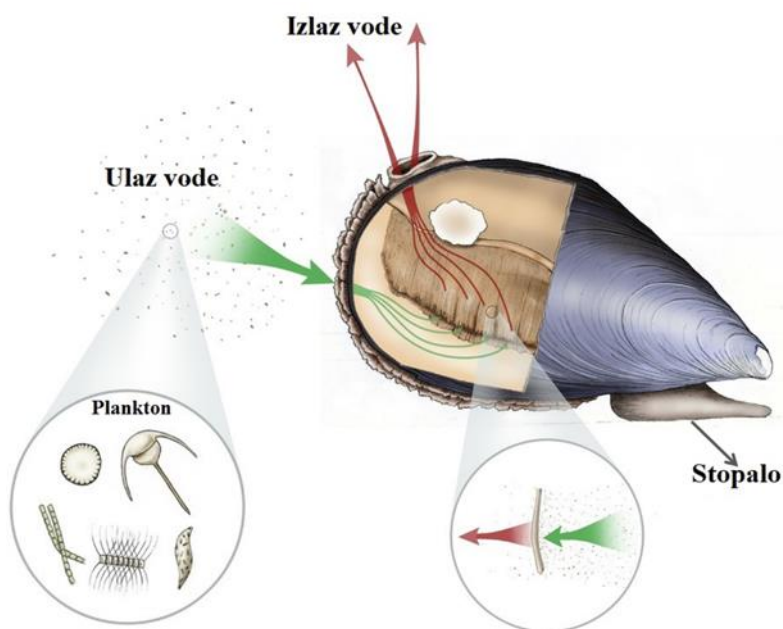
Mediteranska dagnja je lepezastog, trouglastog ili jajolikog oblika. Posjeduje dvije jednake tanke ljuštore koje su spolja tamno plave ili crno-ljubičaste, a u nekim slučajevima mogu biti i smeđe boje, dok su iznutra sedefasto bijele boje [48, 49, 185]. Obod ljuštore se na jednoj strani završava šiljastim i blago savijenim vrhom, dok je druga strana zaobljena, Slika 2.3. Međutim, oblik ljuštore može da varira u zavisnosti od regiona [185]. Ljuštore dagnji se zatvaraju zahvaljujući aktivnosti dva mišića zatvarača.



Slika 2.3. Izgled dagnje (*Mytilus galloprovincialis*): a) spoljašnji i b) unutrašnji izgled ljuštore ^[187], c) unutrašnji izgled dagnje

Za razliku od srodnih vrsta, mediteranska dagnja pod optimalnim uslovima može dostići dužinu do čak 15 cm i masu do 200 g [188], ali najčešća dužina koju dostižu odrasle jedinke je od 5 do 8 cm [185]. Najveća biomasa, dužina ljuštore i najveće kolonije se javljaju na mjestima umjerene izloženosti talasima [181].

Tijelo dagnje se sastoji od trupa, prstenastog stopala i plašta, koji sa svih strana prijanja uz ljušturu. Iz stopala se pružaju bisusne niti, koje luči bisusna žlijezda i pomoću kojih se dagnje pričvršćuju za podlogu. Iako su dagnje sesilne vrste, njihovo kretanje je donekle moguće pomoću stopala. Takođe, mogu lučiti bisusne niti neograničen broj puta i tako mijenjati položaj. Ipak, mijenjanje položaja je više karakteristika mladih jedinki. U plaštu i u malom nastavku za stopalo nalazi se gonada, tj. polna žlijezda. Dagnje se obično mrijeste dva puta godišnje, i to u proljeće i jesen [188]. Lisnate škrge dagnji služe za disanje, ali i za ishranu. Kroz njih se vrši filtriranje vode, sa kojom dagnje unose hranljive materije i suspendovane čestice, Slika 2.4.



Slika 2.4. Ishrana dagnje filtriranjem morske vode ^[189]

Dagnje se uglavnom hrane fitoplanktonom, a dijelom i zooplanktonom [190], bakterijama i organskim detritusom (suspendovane čestice organskog porijekla) [115], filtrirajući velike količine morske vode [11, 191], desetine ili čak stotine litara dnevno [192, 193]. Procjenjuje se da dagnje u toku jednog časa profiltriraju između 0,2 i 5 litara vode [116]. Prema tome, tkivo škrge ima ključnu ulogu i pri unosu različitih zagađujućih supstanci iz vode, uključujući metale [115].

2.4.2. Dagnja kao bioindikator zagađenja morske sredine elementima u tragovima

Od 1975. godine, kada je Goldberg [194] predložio primjenu *M. edulis* ili srodnih vrsta u praćenju nivoa zagađenja mora različitim zagađujućim supstancama („US Mussel Watch” program), dagnje se sve više koriste kao bioindikator zagađenja morske vode elementima u tragovima. Tako se većina nacionalnih i međunarodnih biomonitoring programa širom svijeta bazira upravo na konceptu zasnovanom na podobnosti dagnje kao bioindikatora zagađenja [146, 180, 195, 196]. Međutim, na nivou Mediterana je tek 2002. godine uspostavljen regionalni biomonitoring program („Mediterranean Mussel Watch”, MMW), razvijen od strane Međunarodne komisije za naučno istraživanje Mediterana (franc. Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Méditerranée – CIESM). Ovaj program se bazira na primjeni native mediteranske dagnje, *Mytilus galloprovincialis*, kao bioindikatorske vrste

[195, 196]. Primjena nativnih populacija divljih dagnji, tzv. pasivni biomonitoring, pokazala je dobru osjetljivost, odnosno visok stepen akumulacije, i to zahvaljujući dugotrajnoj izloženosti [197].

Više je razloga zbog kojih se dagnje smatraju najboljim bioindikatorima zagađenja morske sredine elementima u tragovima. Jedan od najvažnijih je činjenica da su jako dobri bioakumulatori niza elemenata u tragovima [9, 23, 116, 122, 146, 198]. Apsorbiraju ih iz vodenog stuba, sedimenta, suspendovanih čestica i preko hrane [10, 114, 191]. Kako filtriraju velike količine morske vode na dnevnom nivou, jako su izložene uticaju brojnih hemijskih supstanci prisutnih u vodi, uključujući i elemente u tragovima [121, 191, 192].

Do bioakumulacije u tkivu dagnje dolazi ako je stepen apsorpcije viši od stepena izlučivanja [125]. Proces apsorpcije elemenata u tragovima u živi organizam je svakako mnogo brži od procesa izlučivanja [199]. Štaviše, dagnje dobro tolerišu visoke koncentracije toksičnih elemenata [3, 176], jer imaju razvijen mehanizam detoksikacije (sintetišu metalotioneine, proteine koji vežu metale) [200] i mogu da prežive u područjima u kojima većina ostalih organizama ugine [201]. S druge strane, nemaju sposobnost da regulišu koncentracije pojedinih elemenata, pa su poznate i po sposobnosti biokoncentracije [116]. Tako je koncentracija elemenata u tragovima u njihovom tkivu mnogo viša nego u okruženju, od 1000 do 100000 puta [201], i daje dugoročnu sliku o zagađenju morske sredine, kao i o biodostupnim vrstama [115, 116, 122]. Visoke koncentracije, u odnosu na morsku vodu, u velikoj mjeri olakšavaju hemijsku analizu [201]. Osim toga, dagnje su široko rasprostranjene, sesilne su vrste, lako se uzorkuju [121, 146, 174], imaju relativno dug životni vijek (mogu da žive i do osam godina [188]) i dovoljno tkiva za analizu [200]. Štaviše, javljaju se u velikim populacijama, zahvaljujući čemu ponovljena uzorkovanja ne ugrožavaju njihov opstanak. Mogućnost čestog uzorkovanja obezbjeđuje dobijanje informacija o kratkoročnim i dugoročnim promjenama u koncentraciji zagađujućih supstanci [201, 202]. Dagnje su, zahvaljujući svojoj izdržljivosti, pogodne i za premještanje iz jedne oblasti u drugu, npr. iz čiste u kontaminiranu oblast i obrnuto, kao i za naučna istraživanja kako na terenu, tako i u laboratorijskim uslovima [173, 201].

2.4.3. Konzumiranje dagnji – koristi i rizici

Pored svih karakteristika koje dagnje čine veoma dobrim bioindikatorima zagađenja morske sredine, od velike važnosti je i činjenica da se one koriste u ishrani, zbog čega su značajne i sa aspekta ljudskog zdravlja. Zapravo, opšta populacija širom svijeta sve češće konzumira hranu iz mora [38]. Morski plodovi, uključujući i dagnje, su bogat izvor proteina, nezasićenih masnih kiselina, minerala i vitamina, korisnih za ljudsko zdravlje [26, 43, 192, 203–205]. Gotovo svi elementi koji se smatraju esencijalnim i koji su neophodni u brojnim fiziološkim procesima, mogu se naći u plodovima mora [27, 206].

Međutim, zbog visokog stepena akumulacije elemenata u tragovima, konzumiranje dagnji nosi sa sobom i potencijalne opasnosti. Iako su neki od ovih elemenata esencijalni u niskim koncentracijama, kada su prisutni u povišenim koncentracijama, mogu biti toksični za organizme [5, 207]. Opseg koncentracija između korisnog i štetnog dejstva pojedinih elemenata može biti prilično uzak [7]. Takođe, neki elementi su jako štetni čak i kada su prisutni u jako niskim koncentracijama [5, 205, 207]. Metali su zagađujuće materije dugog biološkog poluživota u ovim organizmima, pa ih nije moguće brzo i potpuno odstraniti autopurifikacijom [208]. Kako nisu biodegradabilni, ne razlažu se metaboličkim putem i ne razgrađuju se do bezopasnih jedinjenja [39, 209], dolazi do njihove bioakumulacije i koncentrisanja kroz lanac ishrane [26, 43, 210].

Iako dagnje svojim dobro razvijenim mehanizmom detoksikacije tolerišu mnogo više koncentracije metala u organizmu u odnosu na druge žive organizme, kod ljudi veoma niska koncentracija metala može izazvati ozbiljne poremećaje, kao što su mutageno i kancerogeno dejstvo [26, 211]. Pošto su ljudi najčešće izloženi ovim elementima kroz lanac ishrane, naročito konzumiranjem

plodova mora, redovna kontrola njihove koncentracije u mekom tkivu dagnji dobija sve veći javni značaj [25, 26, 39].

U cilju prevencije potencijalnih štetnih efekata koje metali mogu imati po zdravlje čovjeka, od izuzetne važnosti je i korišćenje različitih pristupa za procjenu zdravstvenog rizika čovjeka (HHRA) [25, 27]. Nije dovoljno uporediti koncentracije elemenata u tkivu dagnji sa dozvoljenim graničnim vrijednostima, jer u nekim slučajevima iako koncentracije ne prelaze dozvoljene vrijednosti, one mogu predstavljati rizik po zdravlje ljudi [44]. Postoji više metoda koje se koriste za procjenu rizika zdravstvenog stanja čovjeka. U novije vrijeme se najčešće koristi tzv. koeficijent ili količnik rizika (engl. hazard quotient, HQ, ili target hazard quotient, THQ) [122], ali i upoređivanje sa dozvoljenim nedjeljnim unosom (engl. provisional tolerable weekly intake, PTWI), koje propisuje JECFA [34]. U suštini, koja god metoda da se koristi, na kraju je cilj da se odredi količina hrane, u ovom slučaju dagnji, koja se smije konzumirati bez štetnog uticaja na ljudsko zdravlje.

2.4.4. Faktori koji utiču na sadržaj elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji

Bioakumulacija elemenata u tragovima u tkivu dagnji ne zavisi samo od koncentracije istih elemenata u morskoj sredini, već i od niza bioloških faktora i faktora životne sredine [28, 31, 121, 212]. U biološke faktore, koji su posledica fiziologije samog organizma, ubrajaju se: veličina, pol, polna zrelost, reproduktivne faze i ciklusi sezonskog rasta. Faktori sredine uključuju: temperaturu, salinitet, pH, organski ugljenik, dostupnost hrane [19], prisustvo nutrijenata [20], rastvoreni kiseonik, granulaciju sedimenta i hidrološke karakteristike morskog vodenog sistema [21]. Kako žive u plitkim priobalnim vodama, u zonama plime i oseke, dagnje su izložene brojnim stresnim promjenama u životnoj sredini, kao što su prirodna variranja temperature, kiseonika, ukupnog organskog ugljenika, ali i dejstvu antropogenih faktora, uključujući zagađenje vode i sedimenta [29, 30]. Koncentracija metala u tkivu dagnji može zavisiti i od geoloških karakteristika, pa tako oslikavati geografske razlike između pojedinih područja [212].

Fizičko-hemijski parametri određuju fizičke i hemijske karakteristike, kao i specijaciju elemenata u tragovima unutar i između različitih medijuma [213]. Tako imaju osnovnu ulogu u biodostupnosti i unosu ovih elemenata u organizam dagnji [176]. Temperatura utiče na metaboličke aktivnosti vodenih organizama, na rast, ishranu, disanje i reprodukciju [214], kao i na hemijsku aktivnost metala u morskoj vodi, mijenjajući hemijsku specijaciju, pH, rastvorljivost i brzinu reakcija [28]. Generalno se smatra da sa porastom temperature raste i unos elemenata u organizam [215] kao posledica porasta brzine metaboličkih procesa ili ishrane. Slični efekti se javljaju kod brojnih organizama, mada mogu varirati [216]. Tako je primijećeno da na temperaturama iznad optimalnih vrijednosti rast organizama može biti usporen [217].

Salinitet takođe u velikoj mjeri utiče na akumulaciju elemenata u tkivu dagnji. Više autora je pokazalo da je pri nižem salinitetu akumulacija Cd u školjkama viša [217–219], a smatra se i da je toksičnost metala viša pri nižem sadržaju soli. Kada je salinitet niži, Cd koji je bio vezan za hloridni jon se oslobađa i na taj način postaje toksičniji. Prema tome, i salinitet utiče na specijaciju metala, od čega zavise i toksični efekti [138].

Kada je u pitanju pokretljivost i biodostupnost metala, organska materija i pH vrijednost imaju značajnu ulogu. Od prisustva organske materije direktno zavisi stvaranje metalo-organskih kompleksa u morskoj vodi. U isto vrijeme, na nižoj pH vrijednosti metali uglavnom postoje u obliku slobodnih katjona, dok se pri višim vrijednostima pH, u alkalnoj sredini, obično nalaze u obliku nerastvorljivih hidroksida, oksida, karbonata ili fosfata. Prema tome, sa porastom organskog ugljenika i pH vrijednosti, biodostupnost metala opada, a time i bioakumulacija u tkivu dagnji [138, 220].

Dostupnost hrane takođe utiče na akumulaciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji. Azizi i saradnici [176] su našli visoke koncentracije nutrijenata u morskoj vodi (PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^-) u isto vrijeme

kada je sadržaj elemenata u tragovima u tkivu dagnji bio povišen. Kada su u morskoj vodi prisutne visoke količine nitrata i fosfata, to može dovesti do cvjetanja algi. U tim uslovima raste i koncentracija nitrita, jer su oni često proizvodi izlučivanja fitoplanktona. Silikati, odnosno jedinjenja Si, su takođe jedan od proizvoda izlučivanja dijatomeja (vrsta fitoplanktona) [221]. Kako se dagnje hrane fitoplanktonom, iz kojeg apsorbuju elemente u tragovima, to znači da pri povišenim koncentracijama nutrijenata može doći i do povećane akumulacije prisutnih elemenata.

Sadržaj rastvorenog kiseonika utiče na raspodjelu i fiziološko stanje biote u vodenom ekosistemu [176]. Sa porastom temperature, rastvorljivost kiseonika značajno opada [222]. Pri smanjenoj rastvorljivosti kiseonika je primijećen usporen rast mladih jedinki dagnji, a u poluzatvorenim zalivima nedostatak kiseonika je redovna sezonska pojava [217].

Osim određivanja fizičko-hemijskih karakteristika morske vode, veoma je značajno odrediti i sadržaj ukupnog organskog ugljenika u sedimentu [220]. I hemijski i biološki procesi koje se dešavaju u sedimentu su pod velikim uticajem koncentracije organskog ugljenika. Kroz direktan uticaj na redoks potencijal sedimenta, TOC reguliše interakcije drugih hemijskih vrsta, uključujući metale [223, 224]. Granulometrijski sastav sedimenta ima, takođe, važnu ulogu u raspodjeli elemenata u tragovima u morskoj sredini. Kako su ovi elementi uglavnom vezani za čestice gline i mulja [150, 159, 163], lako se zaključuje da će u oblastima bogatim sitnozrnim sedimentima njihova koncentracija u vodi biti niža, što dalje utiče na niži sadržaj elemenata u tragovima u tkivu dagnji. Međutim, usled resuspenzije sedimenta u vodenu kolonu, dagnje ih mogu lako akumulirati sa sitnim nanočesticama [146].

U zonama plime i oseke često dolazi do promjene fizičko-hemijskih parametara. Zbog toga položaj dagnji u vodenoj koloni i u odnosu na zonu plime i oseke u velikoj mjeri utiče na varijaciju sadržaja metala u njihovom tkivu [138]. Takođe, strujanjem vode dolazi do izmjene gasova, temperature i planktona, kao i do promjene hemijskog sastava hranljivih materija. Na taj način, hidrološke karakteristike sistema, blizina pritoka i položaj obale u odnosu na otvoreno more, utiču i na dostupnost i akumulaciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji.

Što se tiče bioloških faktora koji mogu uticati na akumulaciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji, na prvom mjestu su veličina i starost organizma. Mlade jedinke brzo rastu, imaju veću metaboličku aktivnost i filtriraju veće količine vode po jedinici tjelesne mase. Zbog toga apsorbuju i veće količine elemenata u tragovima [138]. Rast tkiva dagnje je obično brži nego akumulacija elemenata u organizmu, što predstavlja drugi razlog zašto je koncentracija metala kod većih jedinki niža [172]. S druge strane, sezonske varijacije u koncentraciji elemenata u tragovima mogu biti posledica sezonskih promjena u masi ukupnog tkiva organizma, a ne posledica promjene ukupne količine elemenata u organizmu [8, 122]. Minimalan sadržaj metala u tkivu dagnje se javlja prije mrijesta, kada je masa mekog tkiva najveća, dok je najveći sadržaj ovih elemenata u mekom tkivu dagnji za vrijeme mirovanja, tj. kada je masa mekog tkiva najmanja [225, 226]. U nekim slučajevima je nađeno da jedinke različitog pola dagnji različito akumuliraju elemente u tragovima, ali ta razlika nije značajna [227].

EKSPERIMENTALNI DIO

3. MATERIJAL I METODE RADA

3.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

U južnom dijelu istočne obale Jadranskog mora smješten je jedan od najljepših zaliva na cijelom Jadranu, ali i Mediteranu, a svakako najpoznatiji dio crnogorske obale, Bokokotorski zaliv [228]. Prepoznatljivošću ovog zaliva među brojnim zalivima Mediterana doprinijele su specifične geomorfološke karakteristike, kao i historijska, geografska i geostrateška uloga i značaj [229]. Ovdje je more duboko zašlo u kopno, pa je cijela oblast pod snažnim uticajem kopna. Dakle, predstavlja zasebnu cjelinu u južnom dijelu Jadranskog mora, sa specifičnim klimatskim, hidrološkim i biotičkim karakteristikama [228]. Ovaj poluzatvoreni zaliv okružuju visoke planine, koje su dio Dinarskog planinskog vijenca, zbog čega Boku Kotorsku često nazivaju najjužnijim fjordom Evrope. Međutim, njen nastanak se najčešće pripisuje fluvijalnoj eroziji ili kombinaciji tektonskih pokreta i fluvijalne erozije. Sastoji se od četiri manja zaliva, Hercegovskog, Tivatskog, Risanskog i Kotorskog, koje međusobno povezuju dva tjesnaca, Kumbor i Verige. Preko tjesnaca Kumbor spoljašnji, Hercegovski zaliv je povezan sa Tivatskim zalivom, koji čini centralni dio Boke Kotorske. Tjesnac Verige, kao najuži dio Bokokotorskog zaliva, povezuje Tivatski zaliv sa unutrašnjim djelovima, Risanskim i Kotorskim zalivom [228, 230].

Površina akvatorijuma Boke Kotorske iznosi 87,33 km² (0,06 % Jadranskog mora), od čega 22,16 km² pripada Kotorsko-risanskom zalivu, a 65,17 km² Hercegovsko-tivatskom zalivu. Ukupna dužina obale je 105,7 km. Od toga 37,6 km pripada Kotorsko-risanskom zalivu, a 68,1 km Hercegovsko-tivatskom zalivu. Prosječna dubina u Kotorskom zalivu iznosi 27 m, u Risanskom 25,7 m, u Tivatskom 25,5 m, a u Hercegovskom zalivu 31 m [231]. Ipak, pojedina istraživanja su otkrila da se najdublja tačka u cijelom zalivu nalazi u blizini Perasta i iznosi 64 m [228], dok drugi autori tvrde da je najviša dubina u zalivu 67 m [230].

Ovu krašku oblast karakteriše veliki broj slatkovodnih pritoka, naročito podvodnih izvora, tzv. vrulja, pogotovo u Kotorskom i Risanskom zalivu. Takođe, za ovaj predio je karakteristična i velika količina padavina, sa najvećom količinom padavina u Evropi (mjesto Crkvice iznad Risna) [228, 231]. Prema tome, Bokokotorski zaliv se ubraja u područja sa najvećim prilivom slatke vode u južnom Jadranu, što u velikoj mjeri utiče na hidrografska svojstva morske vode u ovoj oblasti [232]. S druge strane, otpadne vode koje često netretirane dospiju u morsku vodu takođe značajno utiču na njena svojstva i doprinose zagađenju [233].

Imajući u vidu sve navedene karakteristike Bokokotorskog zaliva, za naše istraživanje su odabrane tri karakteristične lokacije: Institut za biologiju mora (IBMK), Cogimar (COGI) i Žanjice. Prve dvije lokacije su smještene u Kotorskom zalivu, kao najudaljenijem od otvorenog mora i pod velikim su uticajem slatkovodnih pritoka i potencijalnog zagađenja iz brojnih izvora u okolini. Prva lokacija, IBMK, se nalazi u Dobroti, blizu grada Kotora i njegove luke. COGI je uzgajalište ribe i školjki u blizini Orahovca. Treća lokacija, Žanjice, se nalazi na samom izlazu iz zaliva prema otvorenom moru, u Hercegovskom zalivu. U Tabeli 3.1 su predstavljene geografske koordinate, kao i dubina mora na ispitivanim lokacijama.

Obje lokacije u Kotorskom zalivu, osim slatkovodnih pritoka, karakteriše i blizina gustih naselja uz samu obalu, kao i veliki uticaj kopna, s obzirom da je ovaj dio zaliva gotovo zatvoren sistem, zaštićen od morskih struja. Treća lokacija, Žanjice, je pod većim uticajem otvorenog mora. Ipak, na samoj plaži je smješteno više restorana, a u neposrednoj blizini se nalaze i brojne vikendice, što može doprinijeti zagađenju morske sredine, i to uglavnom preko otpadnih voda.

Tabela 3.1. Geografske koordinate i dubina mora na ispitivanim lokacijama

Lokacija	Geografska dužina	Geografska širina	Morsko dno (m)
IBMK	18.7639	42.4369	30
COGI	18.7463	42.4849	9
Žanjice	18.5790	42.3970	9

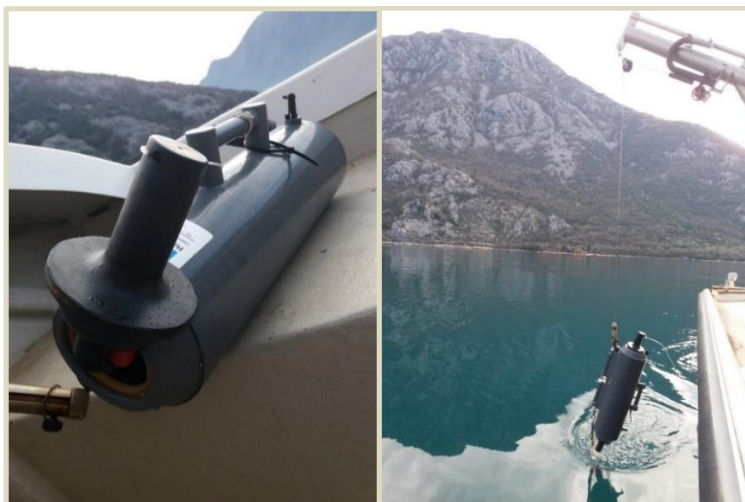
Istraživanje je spovedeno tokom dvogodišnjeg perioda, od jeseni 2014. do jeseni 2016. godine na sve tri ispitivane lokacije. Uzorkovanje dagnji (*Mytillus galloprovincialis*) je vršeno sezonski, tokom devet sezona (jesen 2014, zima, proljeće, ljeto i jesen 2015, kao i zima, proljeće, ljeto i jesen 2016. godine), sa razmakom od po tri mjeseca. Površinski sediment je uzorkovan na godišnjem nivou, u jesen 2014, 2015. i 2016. godine, dok je morska voda uzorkovana na mjesečnom nivou tokom cijelog perioda istraživanja. Mapa Bokokotorskog zaliva sa lokacijama uzorkovanja je predstavljena na Slici 3.1.

**Slika 3.1.** Mapa ispitivanog područja

3.2. UZORKOVANJE I PRIPREMA UZORAKA ZA ANALIZU

3.2.1. Morska voda

Morska voda je uzorkovana svakog mjeseca tokom perioda jesen 2014. – jesen 2016. godine na sve tri lokacije, i to na četiri dubine: površina (0,5 m), 2 m, 4 m i dno (2 m iznad morskog dna). Za uzorkovanje je korišćen Niskin-ov crpac od 5 l, Slika 3.2.



Slika 3.2. Uzorkovanje morske vode Niskin-ovim crpcem

Na licu mjesta, odmah nakon uzorkovanja, su određeni temperatura i salinitet morske vode, korišćenjem multiparametarske sonde (WTW Multi 350i), koja je prikazana na Slici 3.3.

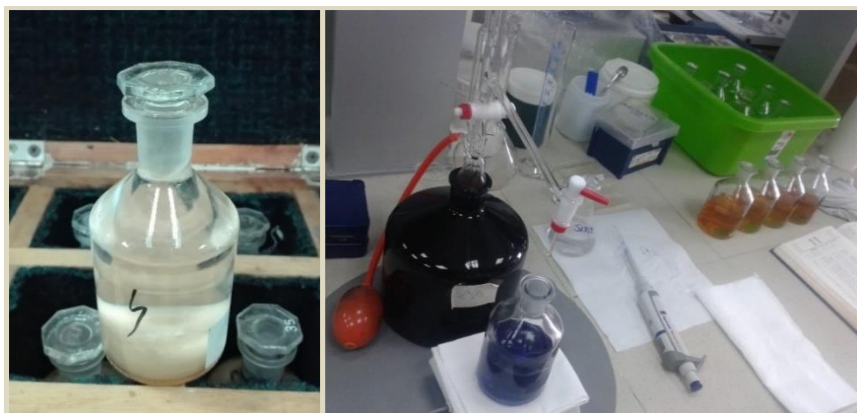


Slika 3.3. Multiparametarska sonda (WTW Multi 350i)

Morska voda za analizu nutrijenata je iz crpca uzorkovana u polietilenske boce od 500 ml [234], a za analizu ukupnog organskog ugljenika (TOC) u polietilenske boce od 100 ml. Uzorci za analizu TOC-a su potom zakiseljeni upotrebom 0,5 M fosfatne kiseline (H_3PO_4 , $\geq 85\%$, Sigma-Aldrich, p.a.) i čuvani na hladnom ($4\text{ }^\circ\text{C}$) do dolaska u laboratoriju. Prije analize, koja je sprovedena u roku od sedam dana od uzorkovanja, ovi uzorci su čuvani na temperaturi između $2\text{ }^\circ\text{C}$ i $5\text{ }^\circ\text{C}$ [235], dok su uzorci za analizu nutrijenata zamrzavani do analize, koja je vršena u roku od sedam do deset dana od dana uzorkovanja.

Za razliku od svih ostalih parametara, koji su određivani u uzorcima morske vode uzetih sa četiri dubine, TOC je određivan na tri dubine (0 m, 2 m i dno).

Za određivanje sadržaja rastvorenog kiseonika, morska voda je iz crpca uzorkovana u staklene boce zapremine od 120 ml do 150 ml (tzv. Vinkler boce). Rastvoreni O_2 u uzorcima morske vode je zatim fiksiran dodavanjem 1 ml 40 % rastvora mangan-hlorida tetrahidrata ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, p.a.) i 1 ml alkali-jodidnog rastvora, dobijenog rastvaranjem 36 g natrijum-hidroksida ($NaOH$, p.a.) i 15 g kalijum-jodida (KI , p.a.) u 100 ml destilovane vode. Nakon toga, uzorci su čuvani na tamnom mjestu do analize, koja je vršena po dolasku u laboratoriju primjenom volumetrijske Vinklerove metode, tj. titracijom sa 0,02 M natrijum-tiosulfatom ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, p.a), uz dodatak 1 ml 1 % rastvora skroba kao indikatora [236]. Priprema uzoraka za analizu i analiza rastvorenog O_2 je predstavljena na Slici 3.4. Analiza rastvorenog O_2 obavljena je u Laboratoriji za hemiju mora i okeanografiju, Instituta za biologiju mora Univerziteta Crne Gore.



Slika 3.4. Određivanje sadržaja rastvorenog kiseonika u morskoj vodi

3.2.2. Dagnje

Uzorci dagnji (*M. galloprovincialis*) su tokom ispitivanog perioda sakupljeni u svakoj sezoni (jesen 2014, i zima, proljeće, ljeto i jesen 2015. i 2016. godine) i na svakoj ispitivanoj lokaciji. Uzorkovanje je vršeno u isto vrijeme kad i uzorkovanje vode na datim lokacijama u određenom mjesecu. Na svakoj pojedinačnoj lokaciji je svake sezone uzorkovano oko 2 kg dagnji približno iste dužine ljuštore. Za potrebe transportovanja do laboratorije, sakupljene dagnje su odmah po uzorkovanju pakovane u polietilenske kese zajedno sa morskom vodom. U laboratoriji su uzorci očišćeni i isprani dejonizovanom vodom (Milli-Q), a zatim je meki dio dagnji odvojen od ljuštore, procijeđen i zamrznut na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zamrznuti uzorci su podvrgnuti postupku liofilizacije, tj. hladnom sušenju pod vakuumom, prilikom kojeg se sublimacijom uklanja zamrznuta voda iz uzoraka. Liofilizacija je vršena na $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 48 h, Slika 3.5.



Slika 3.5. Liofilizator (CHRIST, Alpha 2–4 LD plus) i izgled liofilizovanih uzoraka dagnji

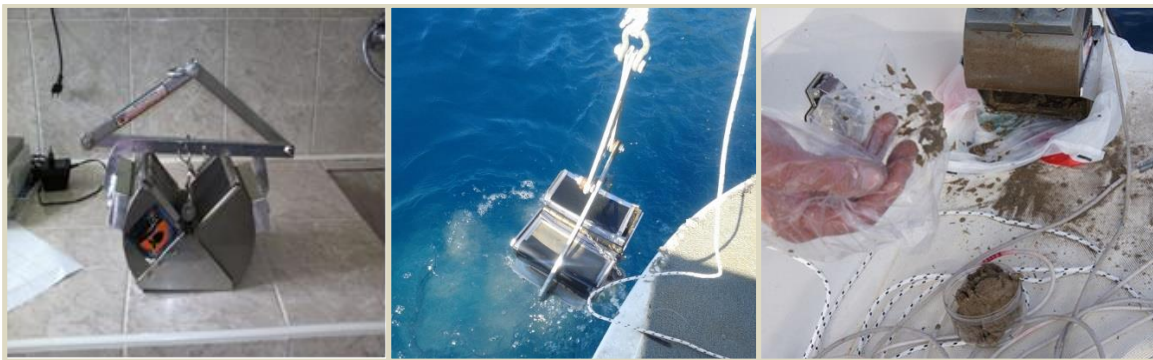
Liofilizovani uzorci dagnji su sprášeni upotrebom vibracione tresilice sa kugličnim mlinom (Retsch, AS 200 digit), koja je prikazana na Slici 3.6. Nakon toga, uzorci su homogenizovani i čuvani u polietilenskim bočicama obloženim teflonskom trakom.



Slika 3.6. Vibraciona tresilica (Retsch, AS 200 digit) sa kugličnim mlinom

3.2.3. Sediment

Morski sediment je uzorkovan na godišnjem nivou (u jesen 2014, 2015. i 2016. god.), i to svake godine u isto vrijeme kada su sakupljani jesenji uzorci dagnji i morske vode na svim lokacijama. Površinski sediment je uzorkovan pomoću Ponarovog graba (Petite ponar grab, Wildco), zapremine lopatica oko 2,4 l. Pomoću ovog graba moguće je uzorkovati sediment do dubine zahvata od 70 mm. Uzorci su prenijeti u polipropilenske kutije i čuvani na hladnom (4 °C) do dolaska u laboratoriju. Ponarov grab i postupak uzorkovanja sedimenta su predstavljeni na Slici 3.7.



Slika 3.7. Ponarov grab (Wildco) i uzorkovanje površinskog sedimenta

Za potrebe analize elemenata u tragovima, poduzorci sedimenta su zamrznuti na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatim podvrgnuti postupku liofilizacije na $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 48 h, a onda homogenizovani i prosijani. Prije prosijavanja iz uzoraka su plastičnim pincetama uklonjeni ostaci školjki, lišća i grančica, da bi se smanjila mogućnost dodatne kontaminacije uzoraka. Prosijavanje je vršeno upotrebom vibracione tresilice (Retsch, AS 200 digit) sa setom standardizovanih sita od nerđajućeg čelika (ISO 3310-1), Slika 3.8. Frakcija manja od $63\text{ }\mu\text{m}$ je korišćena za analizu. Tako pripremljeni uzorci su čuvani u polietilenskim bočicama obloženim teflonskom trakom. Cjelokupan postupak uzorkovanja i pripreme uzoraka sedimenta urađeni su u skladu sa preporukama navedenim u UNEP/MAP Priručniku za uzorkovanje i analizu sedimenta [237].



Slika 3.8. Liofilizovani uzorci sedimenta i njihovo prosijavanje (vibraciona tresilica sa sitima – Retsch, AS 200 digit)

Što se tiče uzoraka sedimenta koji su korišćeni za analizu ukupnog organskog ugljenika, oni su osušeni na $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatim usitnjeni i homogenizovani u avanu, a onda prosijani kroz sito promjera okaca $250\text{ }\mu\text{m}$.

3.2.4. Razaranje uzoraka dagnji i sedimenta za analizu metala

Razaranje pripremljenih suvih uzoraka dagnji i sedimenta vršeno je u zatvorenom mikrotalasnom sistemu pod povišenom temperaturom i pritiskom (Anton Paar, Multiwave PRO), Slika 3.9. Da bi se razgradili uzorci i rastvorili svi metali, dagnje su tretirane koncentrovanom nitratnom kiselinom (HNO_3) u kombinaciji sa vodonik-peroksidom (H_2O_2) u zatvorenim teflonskim kivetama. Za razaranje uzoraka

sedimenta, pored HNO_3 i H_2O_2 , korišćena je i fluoridna kiselina (HF), radi rastvaranja silikata. Svaki uzorak dagnji i sedimenta je odmjeren i pripremljen u tri replike.

U teflonske posudice za razaranje odmjeren je oko 0,5 g suvog uzorka dagnji. Uzorcima je zatim dodato 5 ml koncentrovane HNO_3 visoke čistoće (> 68 %, PrimarPlus – Trace analysis grade, Fisher Chemical) i ostavljeni su na sobnoj temperaturi preko noći. Nakon toga, uzorcima je dodato 2 ml H_2O_2 (> 30 %, Analytical reagent grade, Fisher Chemical) i podvrgnuti su postupku mikrotalasnog razaranja uz postepeno zagrijavanje (u trajanju od 15 min) do temperature od 190 °C, pri snazi od 1300 W. Narednih 15 minuta po postizanju temperature, nastavljeno je sa zagrijavanjem uzoraka na 190 °C.

Što se tiče razaranja uzoraka sedimenta, približno 0,2 g suvog uzorka je odmjeren u teflonske posudice za razaranje. Uzorcima je dodato 5 ml koncentrovane HNO_3 (> 68 %, PrimarPlus – Trace analysis grade, Fisher Chemical) i 2 ml koncentrovane HF (47–51 %, Superpure for trace analysis, Carlo Erba), i ostavljeni su na sobnoj temperaturi preko noći. Uzorcima je onda dodato još 2 ml H_2O_2 (> 30 %, Analytical reagent grade, Fisher Chemical), nakon čega su podvrgnuti postupku mikrotalasnog razaranja uz postepeno zagrijavanje (u trajanju od 10 min) do temperature od 190 °C, pri snazi od 1300 W. Nakon postizanja zadate temperature, razaranje uzoraka je nastavljeno na temperaturi od 190 °C narednih 12 minuta. Poslije hlađenja uzoraka, dodato im je 10 ml 4 % (w/v) rastvora borne kiseline (H_3BO_3 , 99,97 %, Trace metals basis, Sigma-Aldrich) i podvrgnuti su drugom koraku mikrotalasnog razaranja. U ovom koraku se uzorci zagrijavaju do temperature od 170 °C, a vrijeme zagrijavanja i zadržavanja uzoraka na zadatoj temperaturi je isto kao kod prvog koraka. Na kraju je uzorcima dodato još 10 ml 4 % H_3BO_3 . Borna kiselina se dodaje da bi se uklonio višak HF (stvaranjem kompleksa) i izbjeglo prisustvo nekih teško rastvorljivih fluorida.

Rastvoreni uzorci su, nakon hlađenja, presuti u polipropilenske bočice i razblaženi dejonizovanom vodom. Uz svaku seriju uzoraka su pripremljene dvije slijepe probe na isti način kao i uzorci. Jedina razlika je što se kod slijepe probe ne dodaje uzorak u reakcione posudice. Takođe, u cilju provjere tačnosti primijenjenih metoda, uz svaku seriju uzoraka po jedan standardni referentni materijal (SRM) je u tri replike pripremljen na isti način kao i uzorci. Korišćeni SRM su bili: za tkivo dagnji NIST 2976 – Nacionalni institut za standarde i tehnologiju, SAD (engl. National Institute of Standards and Technology), a za morski sediment IAEA 158 – Međunarodna agencija za atomsku energiju, Monako (engl. International Atomic Energy Agency).



Slika 3.9. Priprema uzoraka za mikrotalasno razaranje i mikrotalasna peć (Anton Paar, Multiwave PRO)

Priprema uzoraka dagnji i sedimenta, kao i mikrotalasno razaranje, obavljani su u Laboratoriji za hemiju mora i okeanografiju, Instituta za biologiju mora, u Kotoru. Cjelokupan postupak mikrotalasnog

razaranja je obavljen po uputstvu Međunarodne agencije za atomsku energiju, Laboratorije za morsku sredinu iz Monaka [238].

3.3. HEMIJSKE ANALIZE

3.3.1. Određivanje sadržaja nutrijenata u morskoj vodi

Za određivanje koncentracije nitrita (NO_2^-), nitrata (NO_3^-), fosfata (PO_4^{3-}) i silikata (SiO_4^-) u morskoj vodi korišćene su kolorimetrijske, odnosno spektrofotometrijske metode. Odmrznutim uzorcima se dodaju odgovarajući reagensi u cilju razvijanja boje i poslije izvjesnog vremena se mjeri apsorbancija na odgovarajućoj talasnoj dužini [239].

Metode za određivanje koncentracije NO_2^- i NO_3^- se zasnivaju na istom principu, reakciji NO_2^- sa sulfanilamidom ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$), pri čemu nastaje diazonijum jon. Daljom reakcijom sa N-(1-naftil)-etilendiamin dihidrohloridom ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$) dolazi do stvaranja ljubičastog kompleksa azo jedinjenja. Jedina razlika je u tome što se NO_3^- joni prethodno moraju redukovati u NO_2^- jone. To se postiže prolaskom uzorka kroz redukcionu kolonu napunjenu strugotinama Cd, koje su prevučene Cu, Slika 3.10. Apsorbancija nastale boje se mjeri nakon 5 do 10 minuta na talasnoj dužini od 543 nm. Iz razlike u koncentraciji NO_2^- , dobijenoj prije i nakon redukcije, izračunava se koncentracija NO_3^- . Dobijena koncentracija se izražava u $\mu\text{g/l N-NO}_2^-$, odnosno $\mu\text{g/l N-NO}_3^-$.



Slika 3.10. Priprema uzoraka morske vode za analizu nitrata (redukcione kolone)

Princip metode za određivanje sadržaja PO_4^{3-} u morskoj vodi se zasniva na reakciji stvaranja fosfomolibdatnog kompleksa, dodatkom amonijum-heptamolibdata-tetrahidrata ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) u kiseloj sredini. Ovaj kompleks redukcijom sa askorbinskom kiselinom ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), u prisustvu jona Sb kao katalizatora (kalijum-antimonil-tartarata, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), daje plavo obojeni kompleks, čija se apsorbancija mjeri nakon 10 minuta na talasnoj dužini od 889 nm. Koncentracija se izražava u $\mu\text{g/l P-PO}_4^{3-}$.

Određivanje koncentracije SiO_4^- u morskoj vodi zasniva se na formiranju silikomolibdatnog kompleksa, kada se uzorku doda rastvor $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u kiseloj sredini. Nastala silikomolibdatna kiselina redukcijom sa metol-sulfitnim reagensom (dobijenim rastvaranjem natrijum-sulfita (Na_2SO_3) i p-metilamino-fenol-sulfata ($(\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) daje intenzivno obojeni plavi kompleks. Da bi se

izbjegla redukcija molibdatnog reagensa u višku i eliminisao uticaj prisutnih fosfata, dodaje se i oksalna kiselina $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Apsoorbancija se mjeri u roku od tri sata na talasnoj dužini od 810 nm. Koncentracija se izražava u $\mu\text{g/l Si-SiO}_4^-$.

Koncentracije svih navedenih nutrijenata su određene upotrebom UV/VIS spektrofotometra (Analytik Jena, Specord 250 Plus), u Laboratoriji za hemiju mora i okeanografiju, Instituta za biologiju mora. Korišćeni UV/VIS spektrofotometar je predstavljen na Slici 3.11. Sve hemikalije koje su korišćene prilikom analiza su bile p.a. čistoće.



Slika 3.11. Određivanje koncentracije nutrijenata na UV/VIS spektrofotometru (Analytik Jena, Specord 250 Plus)

3.3.2. Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) u morskoj vodi i sedimentu

Ukupan organski ugljenik u morskoj vodi i sedimentu određen je primjenom metode visokotemperaturne katalitičke oksidacije sa nedisperznom infracrvenom detekcijom, na TOC/TN analizatoru (Analytik Jena, Multi N/C 3100), Slika 3.12.



Slika 3.12. TOC/TN analizator (Analytik Jena, Multi N/C 3100)

Neorganski C se iz morske vode uklanja dodavanjem 2 M HCl, a zatim se uzorci podvrgnu postupku mjerenja [235]. U slučaju uzoraka sedimenta, uklanjanje neorganske karbonatne frakcije prije

analize se, takođe, postiže dodavanjem 2 M HCl (dok pjenu) i sušenjem na 105 °C u trajanju od 2 h [240]. Sadržaj TOC-a određen je u Laboratoriji za ispitivanje kvaliteta zemljišta, Odjeljenja za sanitarnu hemiju i ekotoksikologiju, Instituta za javno zdravlje Crne Gore, u Podgorici.

3.3.3. Određivanje sadržaja elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji i sedimentu

Koncentracija elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji i sedimentu određena je upotrebom indukovano kuplovane plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (engl. Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry, ICP-OES). Samo je Hg izmjerena primjenom direktnog živinog analizatora (engl. direct mercury analyzer, DMA) i Cd u uzorcima sedimenta primjenom grafitne tehnike atomske apsorpcione spektrofotometrije (engl. graphite furnace atomic absorption spectrometry, GF-AAS).

Da bi se smanjila mogućnost kontaminacije, svo upotrijebljeno laboratorijsko posuđe je prethodno isprano 10 % (v/v) HNO₃. Standardni rastvori za kalibracije kod ICP-OES i GF-AAS su pripremani razblaživanjem standardnih rastvora pojedinačnih elemenata koncentracije od po 1000 mg/l u 2 % HNO₃ (Sigma-Aldrich, TraceSelect). U cilju provjere kontaminacije instrumenta, slijepa proba je mjerena nakon svake serije od po pet uzoraka. Uz svaku seriju uzoraka određivana je i koncentracija u pripremljenim uzorcima SRM. Svi rezultati (prosječne vrijednosti dobijene analizom tri replike pojedinačnih uzoraka) su preračunati u odnosu na vrijednosti faktora R (engl. recovery), koje su dobijene analizom SRM, Tabela 3.2. Dobijeni rezultati su izraženi u mg/kg suve mase uzorka.

Tabela 3.2. Poređenje sertifikovanih i izmjerenih koncentracija (prosjeak tokom cijelog perioda istraživanja) elemenata u tragovima (mg/kg suve mase) u standardnim referentnim materijalima (NIST 2976 i IAEA 158)

Element	NIST 2976			IAEA 158		
	Sertifikovana vrijednost ± U	Izmjerena vrijednost ± SD	R (%)	Sertifikovana vrijednost ± SD	Izmjerena vrijednost ± SD	R (%)
Al	134 ± 34,0	126,8 ± 12,9	94,6	50800 ± 3650	41433 ± 1623	81,6
Fe	171 ± 4,90	153,4 ± 7,70	89,7	25800 ± 2580	21957 ± 910	85,1
Zn	137 ± 13,0	133,3 ± 2,63	97,3	138 ± 13,2	128 ± 6,90	92,7
Sr	93,0 ± 2,00	65,4 ± 4,51	70,3	/	/	/
Mn	33,0 ± 2,00	34,2 ± 2,09	103,6	350 ± 3,80	296 ± 5,65	84,6
Cu	4,02 ± 0,33	4,09 ± 0,136	101,7	47,9 ± 5,27	52,1 ± 3,34	108,8
Ni	0,93 ± 0,12	0,76 ± 0,052	81,7	29,4 ± 4,12	22,4 ± 0,37	76,2
Pb	1,19 ± 0,18	1,03 ± 0,098	86,6	38,0 ± 7,70	35,2 ± 0,79	92,6
Cr	0,50 ± 0,16	0,47 ± 0,060	94,0	71,0 ± 12,0	60,3 ± 1,99	84,9
Cd	0,82 ± 0,16	0,87 ± 0,064	106,1	0,37 ± 0,09	0,34 ± 0,01	91,9
Co	0,61 ± 0,02	0,56 ± 0,079	91,8	9,00 ± 1,35	6,56 ± 0,25	72,9
Hg	0,061 ± 0,0036	0,057 ± 0,0022	93,4	0,132 ± 0,017	0,122 ± 0,006	92,4

U – proširena mjerna nesigurnost, SD – standardna devijacija

Mjerenje koncentracije elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji i sedimentu je obavljeno u Laboratoriji za spektrometriju, Odjeljenja za sanitranu hemiju i ekotoksikologiju, Instituta za javno zdravlje Crne Gore.

3.3.4. Analitičke metode za određivanje elemenata u tragovima

3.3.4.1. Optička emisiona spektrometrija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES)

Optička emisiona spektrometrija sa indukovano kuplovanom (spregnutom) plazmom je analitička tehnika koja koristi plazmu stvorenu elektro-indukcijom za atomizaciju i pobuđivanje, dok optički emisioni spektrofotometar vrši analizu. Plazma je elektro-neutralan, visoko jonizovan gas Ar koji se sastoji od jona, elektrona i atoma. Tečni uzorci se pomoću raspršivača prevode u aerosol i kao takvi uvode u plazmu. Zahvaljujući visokoj temperaturi plazme (obično između 6000 K i 8000 K), aerosol biva desolvatisan, preveden u gasnu fazu, a zatim atomizovan [241]. Primanjem energije od indukovano kuplovane plazme, atomi prelaze u pobuđeno stanje. Povratkom u osnovno stanje, oni emituju elektromagnetno zračenje, čije su talasne dužine karakteristične za svaki element pojedinačno. Spektrometar razlaže emitovano zračenje prema talasnim dužinama, a intenzitet zračenja, koji je proporcionalan koncentraciji, mjere poluprovodnički detektori [242].

U okviru ove doktorske disertacije koncentracija većine elemenata (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr i Zn u uzorcima dagnji i sedimenta, kao i Cd u dagnjama), je izmjerena na instrumentu ICP-OES (Spectro Arcos FHE12), koji je opremljen CCD detektorima (engl. charge-coupled device). Ove instrumente karakteriše visoka preciznost i osjetljivost, a velika prednost je i mali broj interferenci. Osim toga, omogućavaju simultano određivanje svih ispitivanih elemenata. Instrument upotrijebljen za naša mjerenja je predstavljen na Slici 3.13.



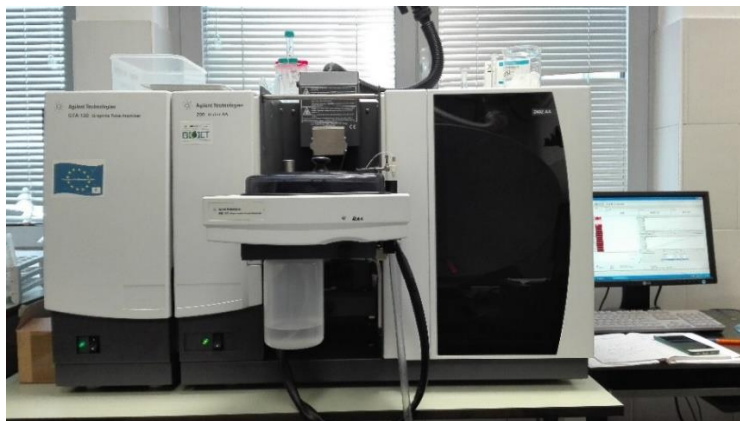
Slika 3.13. ICP-OES (Spectro Arcos FHE12)

3.3.4.2. Grafitna tehnika atomske apsorpcione spektrofotometrije (GF-AAS)

Koncentracija Cd u uzorcima sedimenta je određena upotrebom atomskog apsorpcionog spektrofotometra sa grafitnom kivetom, GF-AAS (Agilent Technologies 240Z AA, GTA 120 – Graphite tube atomizer), sa Zemanovom korekcijom pozadinskog signala, Slika 3.14.

U grafitnoj atomskoj apsorpcionoj spektrofotometriji za atomizaciju uzoraka se koristi elektrotermalni atomizer. Ova vrsta atomizera predstavlja mini peć, najčešće u obliku cijevi ili kivete, napravljenu od grafita prevučenog pirolitičkim grafitom, koji se zagrijava pomoću električne struje.

Uzorak se ručno ili automatski injektira u atomizer, gdje se prvo suši na temperaturi od 100 °C. Zatim se zagrijavanje nastavlja na višim temperaturama u cilju spaljivanja uzoraka, čime se razaraju organske supstance, a neorganske pirolizuju. Dim koji pri tome nastaje odvodi se strujom inertnog gasa (Ar) da bi se spriječilo rasipanje svjetlosti. Na kraju se uzorak brzo termički atomizuje na visokoj temperaturi (do 3000 °C). Efikasnost atomizacije je oko 100 %, što značajno povećava osjetljivost [243].



Slika 3.14. GF-AAS (Agilent Technologies 240Z AA, GTA 120)

Da bi se umanjio efekat interferenci, prilikom upotrebe grafitne tehnike za određivanje sadržaja Cd u uzorcima sedimenta, kao modifikator matrice je korišćen 10 g/l \pm 0,2 g/l Pd ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$, Sigma Aldrich, za GF AAS). Zagrijavanje grafitne kivete u cilju sušenja, spaljivanja i atomizacije uzoraka sedimenta vršeno je postepeno. U cilju sušenja uzoraka, kiveta je zagrijana u tri koraka do krajnje temperature od 120 °C. Spaljivanje uzoraka je vršeno na temperaturi od 250 °C, a atomizacija na 1800 °C.

3.3.4.3. Direktni analizator žive (DMA)

Koncentracija Hg u uzorcima dagnji i sedimenta određena je primjenom direktnog Hg analizatora (Milestone, DMA-80) u suvim uzorcima dagnji i sedimenta (nakon liofilizacije i usitnjavanja kod dagnji, odnosno liofilizacije i prosijavanja kod sedimenta).

Ova metoda se zasniva na termičkoj razgradnji, amalgamaciji i atomskoj apsorpcionoj spektrometriji, a omogućava određivanje Hg i u tečnim i u čvrstim uzorcima praktično bez ikakve prethodne pripreme. Opisana je u EPA 7473 metodi. Suština je da se Hg iz uzoraka oslobađa termičkim razlaganjem u peći ispunjenoj kiseonikom, u kojoj su prethodno ti uzorci osušeni. Zatim jedan dio proizvoda sagorijevanja biva elimisan u kataličkom dijelu peći, a ostatak se prenosi do amalgamatora. Tu se Hg odvaja zahvaljujući procesu amalgamacije sa Au. Onda se sistem ispira kiseonikom da bi se uklonili zaostali gasovi i proizvodi razlaganja, nakon čega se amalgamator brzo zagrijava, oslobađajući pare Hg. Oslobođena Hg se strujom O_2 prenosi do atomskog apsorpcionog spektrofotometra, gdje se vrši kvantitativna analiza [244]. Instrument korišćen za naša mjerenja je prikazan na Slici 3.15. Najveće prednosti metode i ovog instrumenta su jednostavnost upotrebe i jako niska granica detekcije (do 0,0015 ng Hg).



Slika 3.15. Direktni Hg analizator (Milestone, DMA-80)

3.4. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

Za obradu rezultata mjerenja, pri procjeni uticaja različitih parametara morske sredine na koncentraciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji, ali i za karakterizaciju ispitivanih uzoraka sedimenta i dagnji, korišćene su sledeće hemometrijske metode:

- korelaciona analiza (Pearson-ov koeficijent korelacije, r),
- analiza glavnih komponenti (engl. principal component analysis, PCA) i
- klsterska analiza (engl. cluster analysis, CA).

Hemometrijskim metodama (multivarijantne statističke tehnike) je identifikovano grupisanje uzoraka u odnosu na sezone i lokacije, kao i u odnosu na ispitivane promjenljive. Osim toga, određeni su i koeficijenti korelacije između različitih parametara, što je naročito značajno pri procjeni uticaja parametara iz morske sredine na koncentraciju elemenata u tkivu dagnji. Statistička analiza prikazana u ovom radu urađena je primjenom StatSoft Statistica 10 programa (Data Analysis Software System, v.10.0, StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA).

3.4.1. Korelaciona analiza

Stepen intenziteta povezanosti promjenljivih koje su u linearnom odnosu može se mjeriti kovarijansom, kao apsolutnom mjerom intenziteta korelacije, i koeficijentom proste linearne korelacije, kao relativnom mjerom intenziteta korelacije. Kovarijansa predstavlja mjeru jačine veze između dvije promjenljive, dok je varijansa poseban slučaj kovarijanse, kada se radi o jednoj istoj promjenljivoj, ali o različitim rezultatima. Koeficijent proste linearne korelacije ili Pearson-ov (Pirsonov) koeficijent se izračunava kao količnik između kovarijanse i proizvoda standardnih devijacija proučavanih promjenljivih preko jednačine:

$$r_{xy} = \frac{C_{xy}}{SD_x \cdot SD_y} \quad (1)$$

gdje je: C_{xy} – kovarijansa datih promjenljivih, a SD_x i SD_y su standardne devijacije dvaju promjenljivih.

Dakle, koeficijent proste linearne korelacije pokazuje stepen zavisnosti između dvije promjenljive i on određuje veličinu disperzije (rasipanja) podataka oko regresione linije. Ova analiza

opisuje linearnu zavisnost ispitivanih promjenljivih, odnosno dobijeni korelacioni koeficijenti predstavljaju kvadrat euklidskog odstojanja tačaka od prave linije. Važi opšte pravilo: što je vrijednost koeficijenta proste linearne korelacije bliža jedinici, to je zavisnost među posmatranim pojavama jača [245].

Koeficijenti korelacije u ovom istraživanju korišćeni su za procjenu uticaja parametara morske sredine na koncentraciju elemenata u tkivu dagnji, zatim za samu karakterizaciju uzoraka dagnji i površinskog sedimenta (odnos između koncentracija različitih elemenata), kao i za procjenu uticaja koncentracije elemenata i TOC-a u sedimentu na koncentracije istih elemenata i TOC-a u tkivu dagnji. Ovom analizom su svi parametri testirani i međusobno upoređeni, prije nego što se pristupilo matematičkom modelovanju.

3.4.2. Analiza glavnih komponenti (PCA)

Analiza glavnih komponenti je najzastupljenija multivarijantna metoda za analizu podataka koja omogućava da se značajno smanji broj podataka, odnosno promjenljivih koje učestvuju u analizi. Istovremeno se detektuju i analiziraju skrivene strukture između mjernih veličina i odzivnih promjenljivih, koje se ispituju na način koji najbolje objašnjava njihovu varijansu. Drugim riječima, PCA linearno kombinuje dvije ili više korelisanih promjenljivih u jednu promjenljivu. Na taj način se broj promjenljivih smanjuje i određuju se nove, faktorske koordinate, čime se olakšava analiza složenog seta podataka [246, 247].

Pošto ni jedinice ni skale različitih promjenljivih koje opisuju ispitivane uzorke nisu iste, potrebno je normalizovati sve podatke, odnosno transformisati ih u bezdimenzionalne vrijednosti. One se dobijaju tako što se od pojedinačne vrijednosti oduzme srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti određene veličine za dati uzorak i podijeli sa standardnom devijacijom. Ovaj postupak se naziva „auto-skaliranje”. Cjelokupan skup podataka se uvodi u PCA analizu u obliku „auto-skalirane” matrice. PCA ortogonalno transformiše eventualno korelisane podatke u skup linearnonekorelisanih promjenljivih (glavne komponente). Faktorske koordinate nastaju linearnim transformacijama originalnih promjenljivih, tako da prvih nekoliko osnovnih komponenti sadrži veći dio varijabilnosti originalnog seta podataka.

Najjednostavnija vrsta PCA dijeli kovarijansne, odnosno korelacione matrice na tzv. svojstvene vrijednosti (engl. eigenvalues), obično poslije normalizacije. Svojstvena ili sopstvena vrijednost mjeri količinu varijacije koja je opisana pomoću faktorskih koordinata, pri čemu najveći uticaj ima prva osnovna komponenta, a svaka sledeća manji [247]. U obzir se uglavnom uzimaju samo one glavne komponente sa svojstvenom vrijednošću višom od jedinice [248], jer to znači da objašnjavaju više varijanse nego originalne promjenljive. Rezultati PCA analize se najčešće tumače na osnovu doprinosa ili ocjene (engl. score) promjenljivih u komponentama [247].

Analiza glavnih komponenti je korišćena za ispitivanje sličnosti između različitih lokacija i sezona na osnovu izmjerenih vrijednosti ispitivanih parametara, kao i u cilju identifikacije izvora i raspodjele elemenata u tragovima u uzorcima sedimenta i dagnji. Primijenjena je tehnika prepoznavanja sličnosti na osnovu eksperimentalnih vrijednosti, da bi se izvršilo odvajanje uzoraka u faktorskoj ravni. Prve dvije glavne komponente (PC1 i PC2) su izdvojene i korišćene za dvodimenzionalni grafički prikaz PCA.

3.4.3. Klasterska analiza (CA)

Klasterska analiza je multivarijantna statistička metoda, koja se intenzivno koristi za analize velikog broja podataka. Ovom metodom se podaci na osnovu sličnosti razdvajaju u grupe (klustere), a stepen udruživanja je najviši ukoliko se nalaze u okviru istog klastera [249]. Prvi korak klusterske analize, obično nakon normalizacije, odnosno „auto-skaliranja” podataka, je određivanje sličnosti između objekata (uzoraka sedimenta ili dagnji), na osnovu promjenljivih od interesa. Najčešće korišćene metode za određivanje sličnosti su mjere korelacije, mjere udruživanja i mjere udaljenosti. Mjere udruživanja su predviđene za nemetričke podatke, dok su za mjere korelacije i udaljenosti neophodni metrički podaci [250].

U drugom koraku klusterske analize se vrši grupisanje podataka u homogene grupe, tj. klustere. Postupak klasterizacije može biti hijerarhijski i nehijerarhijski. Hijerarhijski postupci započinju sa zasebnim klasterom za svaku grupu podataka. Zatim se klasteri kombinuju da bi konstruisali hijerarhiju klastera, smanjujući njihov broj na svakom koraku, dok se svi podaci ne spoje u jedan klaster. Tek nakon toga se određuje broj klastera koji su od značaja za istraživanje. S druge strane, nehijerarhijski algoritmi su prikladni kada postoji teoretska ili empirijska osnova za predviđanje broja klastera [249].

U ovom istraživanju je primijenjena klasterska analiza da bi se razdvojili uzorci po grupama u odnosu na sezone i lokacije (na osnovu razlika u sadržaju elemenata u tragovima i izmjerenih fizičko-hemijskih parametara morske sredine), kao i u odnosu na ispitivane parametre. Eksperimentalno izmjereni podaci su poslužili kao koordinatne vrijednosti za svaki uzorak u n-dimenzionalnom prostoru. Posmatrane promjenljive za sedimente su bile koncentracije elemenata u tragovima i TOC-a, a za dagnje takođe koncentracije elemenata u tragovima, kao i vrijednosti fizičko-hemijskih parametara morske vode (temperatura, salinitet, O₂, TOC, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ i SiO₄⁻). Na osnovu položaja promjenljivih u faktorskoj ravni nacrtano je 10 dendograma. Pri tome je korišćena metoda potpunog povezivanja (engl. complete linkage), a rastojanja između tačaka u n-dimenzionalnom koordinatnom prostoru su mjerena korišćenjem 1-Pearson-ove udaljenosti. Metoda potpunog (ukupnog) povezivanja je hijerarhijska metoda, koja kao mjeru rastojanja između dva klastera koristi udaljenost između dva najudaljenija člana.

Prije PCA i CA analize, podaci su „auto-skalirani”, a zatim ispitane nestandardne opservacije, tj. netipične tačke ili ekstremne vrijednosti (engl. outliers) [251].

3.5. PROCJENA RIZIKA PO ZDRAVLJE ČOVJEKA (HHRA)

Rizik po ljudsko zdravlje, izazvan unošenjem elemenata u tragovima kroz konzumiranje dagnji sa ispitivanih lokacija, je procijenjen upotrebom koeficijenta rizika, odnosno opasnosti (THQ). Ovaj koeficijent predstavlja količnik između stepena izloženosti i referentne doze (RfD) [252]. Referentna doza daje procjenu dnevne izloženosti ljudske populacije, pri kojoj vjerovatno ne postoji značajan rizik od štetnih efekata tokom života [253]. Kada je stepen izloženosti veći od RfD, onda je THQ iznad jedinice, što ukazuje na mogućnost pojave rizika po zdravlje izložene populacije [252]. Prema tome, THQ se izračunava preko jednačine [252, 254]:

$$\text{THQ} = \frac{\text{EF} \cdot \text{ED} \cdot \text{MS} \cdot \text{C}}{\text{RfD}_0 \cdot \text{BW} \cdot \text{AT}} \cdot 10^{-3}, \quad (2)$$

gdje je EF učestalost izloženosti, engl. exposure frequency (350 dana godišnje); ED je trajanje izloženosti, engl. exposure duration (prosječan ljudski životni vijek – 70 godina) [255]; MS je veličina porcije dagnji, engl. meal size (17,86 g/dan i 35,7 g/dan, za osobe koje prosječno, odnosno često konzumiraju dagnje); C je koncentracija određenog elementa u porciji dagnji (mg/kg vlažne mase); RfD₀

je oralna referentna doza (mg/kg tjelesne mase dnevno), propisana od strane US EPA [256]; BW je tjelesna masa odraslog čovjeka, engl. body weight (70 kg) i AT je prosječno vrijeme izloženosti, engl. averaging time (ED x 365 dana godišnje). Za učestalost izlaganja od 350 dana godišnje [254, 255] se očekuje da će se opravdano dogoditi na mjestu izlaganja, uz dvije sedmice odmora ili putovanja [254]. Što se tiče veličine obroka, određene su dvije vrijednosti: 125 g sedmično za populaciju koja prosječno konzumira dagnje (porcija dagnji od 250 g svake druge sedmice) i 250 g sedmično za populaciju koja vrlo često konzumira dagnje, tj. za stanovništvo koje živi u primorskim područjima [38]. Vrijednost od 125 g, koja se odnosi na nedjeljnu potrošnju dagnji od strane opšte populacije, je dobijena kombinacijom podataka US EPA i Agencije za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih nacija (engl. Food and Agriculture Organization, FAO). Na osnovu izvještaja US EPA, opšta populacija dnevno konzumira 17,5 g mesa dagnji [257], dok prema FAO godišnja potrošnja hrane iz mora u Evropi iznosi 22 kg po glavi stanovnika, a od ukupne konzumirane hrane iz mora od 25 do 30 % su dagnje [258]. Vrijednost uzeta za populaciju koja često konzumira dagnje (250 g sedmično) je dobijena kao dvostruka vrijednost opšte potrošnje [38].

Pošto nema dokaza o pragu ispod kojeg bi mogao biti dozvoljen neškodljiv unos Pb, US EPA nije definisala RfD_o za Pb [259]. Zato je THQ za Pb izračunat pomoću sledeće jednačine [25, 38, 41, 260]:

$$THQ = \frac{C}{ML} , \quad (3)$$

gdje je C koncentracija metala u porciji dagnji (mg/kg vlažne mase) i ML je najviši dozvoljeni nivo zagađujuće supstance (engl. maximum regulation limit), koji je propisan Uredbom Evropske unije (EC) br. 1881/2006 [261].

Za procjenu rizika po zdravlje ljudi korišćen je i tzv. indeks opasnosti ili rizika (engl. hazard index, HI), kojim se ocjenjuje zajednički uticaj većeg broja elemenata iz tkiva dagnji. Indeks opasnosti se izračunava sabiranjem THQ vrijednosti za sve pojedinačne elemente [25, 27, 38, 41, 254]:

$$HI = \sum_{i=1}^n THQ_i , \quad (4)$$

gdje je THQ_i koeficijent rizika pojedinačnog elementa, a n je broj ispitivanih elemenata (u našim istraživanjima n = 14). Kada je HI iznad jedinice, može postojati opasnost od mogućih štetnih efekata po ljudsko zdravlje [252].

Najviši dozvoljeni unosi (engl. provisional tolerable intake, PTI), koje propisuje JECFA, su takođe upotrijebljeni za procjenu rizika po zdravlje ljudi usled izlaganja pojedinačnim metalima koji se nalaze u tkivu dagnji. Te vrijednosti su definisane kao procijenjene količine neke supstance u vazduhu, hrani, zemljištu ili vodi za piće, koje se mogu uzimati dnevno, nedjeljno ili mjesečno tokom cijelog života po jedinici tjelesne mase, bez opasnosti od značajnog zdravstvenog rizika [262]. Sedmične izloženosti metalima kroz konzumiranje dagnji su upoređene sa PTI vrijednostima svih elemenata za koje su definisane.

REZULTATI I DISKUSIJA

4. ELEMENTI U TRAGOVIMA U MORSKOJ SREDINI BOKOKOTORSKOG ZALIVA

4.1. SADRŽAJ ELEMENATA U TRAGOVIMA U SEDIMENTU

Koncentracije elemenata u tragovima u sedimentu, koji je u toku istraživanja uzorkovan svake jeseni od 2014. do 2016. godine na tri lokacije u Bokokotorskom zalivu, date su u Tabeli 4.1, dok su na Slici 4.1 grafički predstavljeni ti isti rezultati.

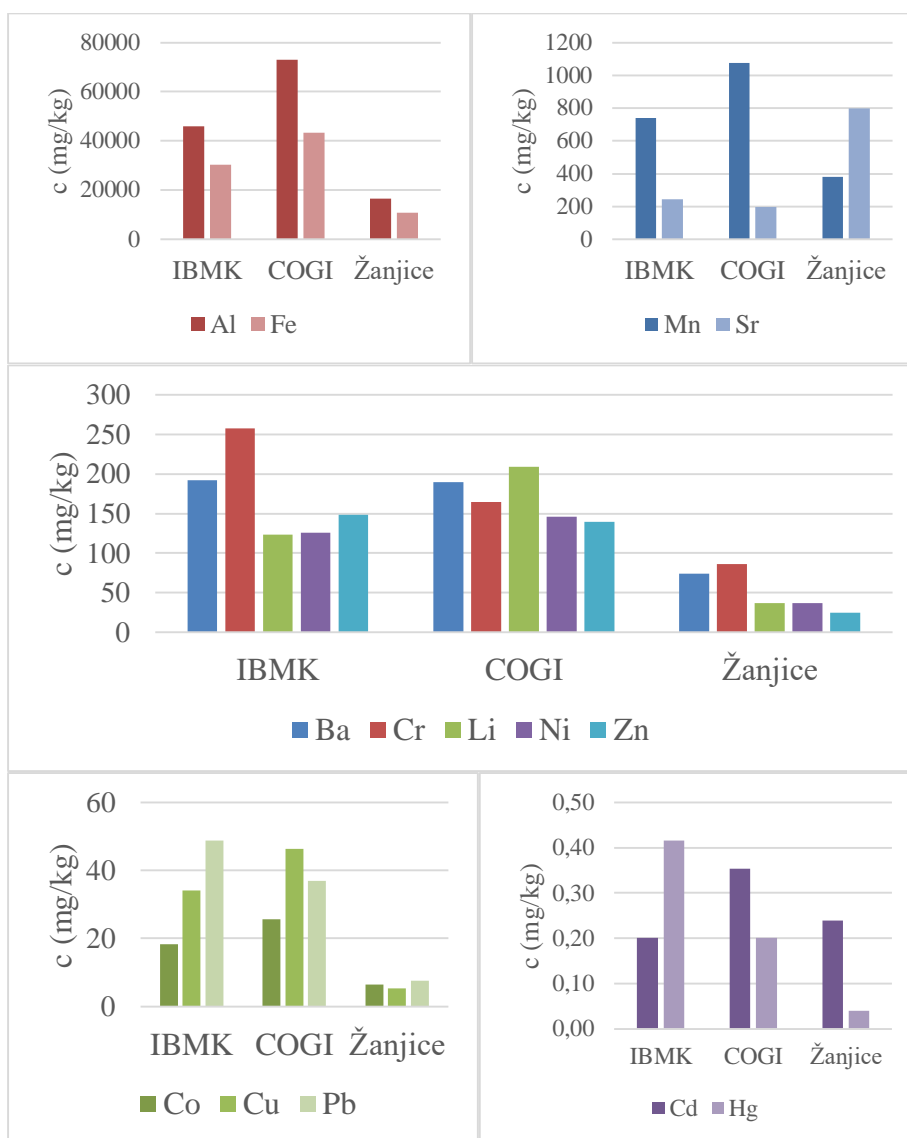
Tabela 4.1. Koncentracija elemenata u tragovima (mg/kg suvog uzorka) i ukupnog organskog ugljenika, TOC (g/kg), u sedimentu

	Jesen 2014			Jesen 2015			Jesen 2016			Srednja vrijednost ± SD
	IBMK	COGI	Žanjice	IBMK	COGI	Žanjice	IBMK	COGI	Žanjice	
Al	45102	76835	15427	49266	73169	19263	43276	68984	15111	45159±24580
Fe	29258	45498	10317	32292	42950	12558	29682	41287	9635	28164±14218
Mn	807	1066	412	716	1028	387	697	1139	347	733±304
Sr	298	199	830	220	197	823	219	193	737	413±291
Cr	317	171	94,5	225	159	93,1	229	162	71,9	169±78,7
Ba	171	196	71,1	201	185	81,5	204	187	69,4	152±59,2
Li	117	220	33,9	124	201	44,6	129	206	31,0	123±75,0
Zn	111	132	22,0	158	142	30,8	178	143	22,0	104±62,2
Ni	116	147	32,4	128	142	47,1	133	148	30,4	103±50,7
Pb	30,8	33,3	7,02	49,8	38,3	8,49	65,9	39,4	6,91	31,1±20,5
Cu	25,9	48,2	4,32	37,1	45,0	7,82	39,4	46,0	3,80	28,6±18,7
Co	17,2	25,7	6,37	18,6	25,1	7,49	19,1	26,0	5,45	16,8±8,41
Cd	0,16	0,39	0,23	0,20	0,35	0,22	0,25	0,32	0,26	0,26±0,07
Hg	0,33	0,18	0,04	0,50	0,20	0,05	0,42	0,22	0,04	0,22±0,17
TOC	7,73	12,0	7,84	20,6	16,9	9,39	16,9	14,9	8,01	12,7±4,80

Prosječna koncentracija elemenata u uzorcima sedimenta sa tri lokacije u toku ispitivanog perioda kretala se u sledećem opadajućem nizu:

Al > Fe > Mn > Sr > Cr > Ba > Li > Zn > Ni > Pb > Cu > Co > Cd > Hg.

Kao što je bilo i očekivano, na samom početku niza se nalaze Al i Fe, najzastupljeniji metali u Zemljinoj kori, pa tako i u sedimentu [77, 96]. Ovi elementi se, prema tome, ne smatraju elementima u tragovima kada je u pitanju sediment, tzv. makroelementi. Odmah iza njih je Mn, koji se takođe ubraja u najzastupljenije elemente u Zemljinoj kori i često se javlja zajedno sa Fe [103].



Slika 4.1. Prosječne koncentracije elemenata u tragovima u sedimentu Bokokotorskog zaliva tokom ispitivanog perioda

Iz Tabele 4.1, kao i sa Slike 4.1, je uočljivo da su uzorci sedimenta sa lokacije COGI imali najviše prosječne koncentracije većine ispitivanih elemenata (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni). Jedino je koncentracija Sr na ovoj lokaciji (prosječna vrijednost u toku ispitivanog perioda 196 mg/kg) bila niža nego na druge dvije lokacije, a najviša je bila na Žanjicama (prosječna vrijednost 797 mg/kg). Količina ukupnog organskog ugljenika je, u prosjeku, bila približna u sedimentima sa lokacija COGI i IBMK i iznosila je 14,6 g/kg i 15,1 g/kg, redom. Međutim, na lokaciji IBMK je prve godine izmjerena ekstremno niska vrijednost u odnosu na prosječnu (7,73 g/kg), a druge godine je izmjerena prilično visoka vrijednost (20,6 g/kg). Za razliku od IBMK, na lokaciji COGI je sadržaj TOC-a bio relativno ujednačen i visok tokom sve tri godine, Tabela 4.1. Imajući u vidu da je COGI farma ribe i školjki u malom Kotorskom zalivu, gdje na dnevnom nivou dolazi do unosa hrane u obliku organske materije, visoke koncentracije TOC-a u sedimentu sa ove lokacije nisu iznenađujuće.

Što se tiče ostalih elemenata, Ba, Cr, Pb, Zn i Hg, najviše koncentracije su izmjerene u sedimentu sa lokacije IBMK. S druge strane, najniže koncentracije svih elemenata, osim Cd i Sr, po nekoliko puta

niže nego na ostalim lokacijama, izmjerene su u sedimentu sa Žanjica. Takođe, na ovoj lokaciji su nađene i najniže vrijednosti TOC-a (prosječna vrijednost 8,41 g/kg). U sedimentu sa lokacije IBMK nađen je najniži sadržaj Cd, čija je prosječna vrijednost iznosila 0,2 g/kg, ali je koncentracija Cd i na lokaciji Žanjice u prosjeku bila 0,24 g/kg, Tabela 4.1 i Slika 4.1.

Sve ove vrijednosti se mogu objasniti blizinom otvorenog mora na lokaciji Žanjice, ali i specifičnom hidrologijom malog Kotorskog zaliva [27] u slučaju površinskog sedimenta na lokacijama IBMK i COGI. Blizina otvorenog mora na Žanjicama je od velikog značaja, jer morske struje i talasi mogu uticati na raspodjelu površinskog sedimenta, naročito u plitkim vodama. To može biti uzrok prostornog i vremenskog variranja u koncentraciji metala, kao i razlika u njihovoj apsorpciji od strane organizama [263]. S druge strane, Kotorski zaliv je gotovo zatvoren sistem, zaštićen od morskih struja, bez mogućnosti prirodnog odnošenja već natoloženog sedimenta. Takođe, Boka Kotorska, a naročito Kotorski zaliv, se ubraja u područja sa najvećim prilivom slatke vode u južnom Jadranu [232]. Osim blizine slatkovodnih pritoka, obje zalivske lokacije karakterišu i gusta naselja uz samu obalu, posebno na lokaciji IBMK, što povećava opasnost od zagađenja putem komunalnih voda i otpada iz domaćinstava. Takođe, u blizini lokacije IBMK je i Luka Kotor, a COGI je uzgajalište ribe i školjki, pa sve to doprinosi stalnom prilivu zagađujućih supstanci i suspendovanih čestica u ovo područje [264]. Zbog toga se sediment na lokaciji Žanjice, koji je pretežno pjeskovit, u velikoj mjeri razlikuje od sitnozrnog sedimenta sa druge dvije lokacije.

Tokom ispitivanog perioda koncentracije elemenata u sedimentu su bile prilično ujednačene na svim lokacijama, što svjedoči o tome da upliv novih zagađujućih supstanci i njihovo taloženje u sedimentu u ovom periodu nije bilo značajno. Primijećen je čak i blagi pad prosječne koncentracije pojedinih elemenata, kao što su Al, Cr, Fe, Mn i Sr, u jesen 2016. godine u odnosu na prethodna uzorkovanja obuhvaćena ovim dvogodišnjim istraživanjem. Ipak, prosječna koncentracija Mn je u jesen 2016. (727 mg/kg) bila nešto viša od koncentracije zabilježene u jesen 2015. (710 mg/kg), ali su obje vrijednosti bile niže od koncentracije izmjerene u jesen 2014. godine (761 mg/kg), Tabela 4.1. S druge strane, jedino je za Pb zabilježen značajan porast prosječne koncentracije. To je naročito bilo izraženo na lokaciji IBMK, gdje je u jesen 2016. godine izmjerena koncentracija ovog elementa (65,9 mg/kg) bila znatno viša nego u jesen 2014. godine (30,8 mg/kg). Blagi porast koncentracije Pb u drugoj (38,3 mg/kg) i trećoj ispitivanoj godini (39,4 mg/kg) u odnosu na prvu (33,3 mg/kg) zabilježen je i na lokaciji COGI, Tabela 4.1. Promjene u koncentraciji Pb, pored već navedenih faktora (slatkovodne pritoke, gusta naselja), mogu se objasniti i blizinom luke, kada je u pitanju lokacija IBMK, kao i intenzivnim pomorskim saobraćajem koji se tokom cijele godine svakodnevno odvija na ovom području [264]. Ipak, kao što je već navedeno, variranje koncentracije metala u sedimentu, naročito na Žanjicama, može biti posledica morskih struja i talasa, a donekle i preciznosti tokom uzorkovanja.

4.1.1. Granulometrijski sastav sedimenta i uticaj na sadržaj elemenata u tragovima

Granulometrijski sastav sedimenta u Bokokotorskom zalivu je određen u toku opsežnog istraživanja, koje je u periodu od 2008. do 2011. godine obuhvatilo primorje Crne Gore i sjevera Albanije i predstavlja prvi opis geomorfoloških karakteristika morskog dna na ovom području [265]. Ovom studijom je ustanovljeno da se sediment na lokaciji Žanjice sastoji od 54,83 % pijeska, 20,97 % mulja i 24,2 % gline, dok sediment u blizini Orahovca (lokacija COGI) i u Dobroti kod IBMK ima mnogo niži procenat pijeska. Tačnije, na lokaciji COGI sediment se sastoji od 5,9 % pijeska, 28,08 % mulja i 66,02 % gline, a na lokaciji IBMK od 10,2 % pijeska, 33,59 % mulja i 56,21 % gline [265].

Kako su metali u sedimentu uglavnom prisutni u česticama gline i mulja [161], granulometrijskim sastavom sedimenta na ovim lokacijama se mogu objasniti i znatno više koncentracije metala u sedimentu na lokacijama COGI i IBMK u odnosu na Žanjice. Međutim, u sedimentu sa Žanjica je nađena

jako visoka koncentracija Sr u poređenju sa ostalim lokacijama. Prosječna koncentracija Sr u sedimentu sa lokacije Žanjice je iznosila 797 mg/kg, dok su prosječne vrijednosti u sedimentu na lokacijama COGI i IBMK iznosile 196 mg/kg i 246 mg/kg, Tabela 4.1. To takođe može biti povezano sa strukturom i sastavom sedimenta, pošto Sr u obliku minerala ulazi u sastav Zemljine kore, pa tako i sedimentnih stijena, krečnjaka, dolomita, kamene soli, ali i škriljaca, laporca i pješčara. S druge strane, pokretljivost Sr u zemljištu i sedimentima i mogućnost sorpcije na oksidima metala i česticama gline i drugih minerala je umjerena. Međutim, zahvaljujući elektrostatičkom privlačenju, na kalcitu može doći do sorpcije nižih koncentracija Sr^{2+} , dok više koncentracije mogu biti istaložene u vidu $SrCO_3$, čime se ujedno smanjuje pokretljivost ovog elementa [108]. Tako su karbonatne stijene i sedimenti znatno bogatiji ovim elementom nego dominantno glinoviti sedimenti [266], a u sastavu stijena u okolini Žanjica dominiraju krečnjak i dolomit [229]. Osim toga, Tanaskovski i saradnici [267] su pokazali da sedimente sa višim sadržajem karbonata karakteriše visok sadržaj Sr, a nizak sadržaj većine ostalih elemenata (alumosilikatni elementi glina). To je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za Žanjice, ali i za druge dvije lokacije, pošto je najniža koncentracija Sr nađena u sedimentu koji je imao najviši sadržaj gline (lokacija COGI). Ipak, Sr može poticati i od razloženih ostataka ljuštura morskih organizama akumuliranih u površinskom sedimentu tokom vremena [18], što je zajednički izvor za sve tri lokacije. Sve to dalje upućuje na zaključak da su visoke koncentracije Sr u sedimentu sa lokacije Žanjice dominantno prirodnog porijekla.

Što se tiče sadržaja ukupnog organskog ugljenika, analize frakcija različitih veličina zrna su pokazale da su manje čestice bogatije organskom materijom [268]. Prema tome, granulometrijski sastav je istovremeno i objašnjenje najniže koncentracije TOC-a u pjeskovitom sedimentu Žanjica (prosječna koncentracija – 8,41 g/kg), za razliku od sitnozrnih sedimenata sa druge dvije lokacije (14,6 g/kg na lokaciji COGI i 15,1 g/kg na lokaciji IBMK), Tabela 4.1.

4.1.2. Poređenje koncentracija elemenata u tragovima u sedimentu sa podacima iz literature

Koncentracije elemenata u tragovima, nađene u sedimentu iz različitih oblasti Jadranskog i Sredozemnog mora, i u Zemljinoj kori, kao i opseg koncentracija dobijen našim istraživanjem, predstavljeni su u Tabeli 4.2. Iz tabele se može uočiti da su koncentracije većine elemenata, izmjerene u sedimentu Bokokotorskog zaliva tokom ispitivanog perioda, bile slične ili niže nego koncentracije nađene u sedimentu iz drugih djelova Jadranskog i Sredozemnog mora [118, 168, 269–277].

Prosječna koncentracija Al u sedimentu Bokokotorskog zaliva izmjerena tokom ovog istraživanja (45159 mg/kg) je bila u opsegu vrijednosti zabilježenih duž obala Jadranskog mora, u Sloveniji (11900 mg/kg – 64200 mg/kg) [269] i Albaniji (43603 mg/kg – 73159 mg/kg) [274], kao i Jonskog (13800 mg/kg – 48700 mg/kg) [168] i Egejskog mora (4270 mg/kg – 48589 mg/kg) [275]. Najviša izmjerena vrijednost Al (76835 mg/kg – lokacija COGI) je bila iznad većine vrijednosti nađenih u ovim oblastima, ali u saglasnosti sa najvišim vrijednostima u sedimentu sa obale Albanije (73159 mg/kg). Štaviše, prosječna koncentracija Al izmjerena tokom našeg istraživanja je bila približna najnižoj izmjerenoj koncentraciji u sedimentu sa obale Albanije (43603 mg/kg) [274], Tabela 4.1 i Tabela 4.2

Tabela 4.2. Koncentracije elemenata u tragovima u sedimentu iz različitih oblasti Jadranskog i Sredozemnog mora (mg/kg suvog uzorka)

Lokacija	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg
Slovenija, sjeverni Jadran [269]	11900-64200	/	0,07-0,13	2,50-12,1	66,0-188	15,6-87,0	/	/	340-860	11,9-83,0	8,00-18,3	/	35,0-140	/
Hrvatska, sjeverni Jadran [270][271]	/	34,0-185	0,07-4,66	9,00-16,8	42,7-119	30,6-429	/	/	/	54,8-143	15,9-637	/	50,0-1260	0,03-5,30
Hrvatska, srednji Jadran [272]	/	/	0,06-0,12	/	/	21,1-51,9	/	/	/	27,8-40,2	28,5-67,3	/	17,0-65,4	/
Albanija, Drački zaliv [273]	/	/	0,09-0,37	/	193-326	25,5-65,7	20500-29190	/	537-598	167-292	19,0-82,2	/	56,7-67,2	0,09-0,20
Albanija, Valonski zaliv [274]	43603-73159	/	0,05-0,29	/	132-311	22,3-46,1	25260-49833	/	421-1102	117-326	9,65-20,1	/	59,3-109	0,02-3,06
Italija, južni Jadran [118]	/	/	0,05-0,48	/	0,05-15,5	3,73-74,0	/	/	/	10,8-21,3	5,41-49,0	/	11,6-86,9	0,05-0,15
Južna Italija, Jonsko more [168]	13800-48700	/	0,23-0,91	/	17,2-85,0	10,9-91,0	10600-39900	/	234-545	25,1-63,6	12,7-167	/	29,0-449	0,01-11,1
Turska, Egejsko more [275]	4270-48589	/	0,01-0,05	/	27,7-555	10,1-42,4	13302-40463	/	351-4718	54,3-703	3,9-48,2	/	47,9-121	0,06-0,19
Crna Gora, cijela obala (2005–2016. god.), opseg i srednja vrijednost [276]	/	/	0,10-5,43 (0,65)	/	2,50-369 (97,6)	3,8-2719 (154)	1990-45500 (23400)	/	135-1139 (634)	2,94-267 (83,3)	0,10-756 (70,3)	/	10,1-1596 (234)	0,01-14,2 (0,77)
Crna Gora, Boka Kotorska, naši podaci, opseg i srednja vrijednost	15111-76835 (45159)	69,4-204 (152)	0,16-0,39 (0,26)	5,45-26,0 (16,8)	71,9-317 (169)	3,80-48,2 (28,6)	9635-45498 (28164)	31,0-220 (123)	347-1139 (733)	30,4-148 (103)	6,91-65,9 (31,1)	193-830 (413)	22,0-178 (104)	0,04-0,50 (0,219)
Južni Jadran – otvoreno more, 1975. god. [277]	39600-63100	153-336	/	10-25	53-246	21,8-44,9	20400-41800	/	572-2050	49-264	5-18	290-664	58-101	0,069-0,42
Zemljina kora (karbonatne stijene – škriljci) [266]	4200-80000	10-580	0,035-0,30	0,10-19	11-90	4-45	3800-47200	5-66	1100-850	20-68	9-20	610-300	20-95	0,04-0,40

U nedostatku informacija o prirodnim (engl. background) koncentracijama metala u sedimentu Jadranskog mora, Dolenc i saradnici [277] su 1975. godine sprovedi opsežnu studiju koja je obuhvatila cijeli Jadran, a umnogome se razlikovala od većine studija, koje ispituju samo uzorke sa priobalnih lokacija. Tako je tokom tog istraživanja uzorkovan sediment sa većih dubina, odnosno sa oblasti na otvorenom moru. Što se tiče sadržaja Al nađenog u sedimentu Boke Kotorske, samo su vrijednosti na lokaciji COGI (prosječna koncentracija 72996 mg/kg) bile iznad vrijednosti nađenih u sedimentu dubljeg mora u južnom Jadranu, koje su se kretale u opsegu od 39600 mg/kg do 63100 mg/kg. Ipak, prosječna koncentracija Al u sedimentu Boke Kotorske (45159 mg/kg) je bila u okviru vrijednosti za južni Jadran [277], Tabela 4.1 i Tabela 4.2. Kada se koncentracije Al uporede sa prirodnim vrijednostima u Zemljinoj kori, odnosno u sedimentnim stijinama, primjećujemo da koncentracije nađene u sedimentu Bokokotorskog zaliva (najviša izmjerena vrijednost 76835 mg/kg – lokacija COGI, jesen 2014. god.) nisu prelazile vrijednosti koje se javljaju u škriljcima (80000 mg/kg) [266], Tabela 4.2.

Što se tiče Ba, mali broj istraživača se bavio ispitivanjem ovog elementa u morskom sedimentu. Ipak, poređenjem sa podacima koji se odnose na sjever Hrvatskog primorja, očigledno je da su u Bokokotorskom zalivu dobijene slične vrijednosti. Prosječna koncentracija Ba (152 mg/kg) bila je u opsegu koncentracija zabilježenih u sedimentu sa obale Hrvatske (34 mg/kg – 186 mg/kg), iako su koncentracije u sedimentu sa lokacija IMBK (prosječna vrijednost 192 mg/kg) i COGI (189 mg/kg) bile nešto iznad najviših koncentracija nađenih u sedimentu sa obale Hrvatske [270, 271], Tabela 4.1 i Tabela 4.2. Koncentracije Ba u sedimentu Boke Kotorske su se kretale u opsegu od 69,4 mg/kg do 204 mg/kg i bile su niže ili u okviru vrijednosti dobijenih za sediment dubljeg mora u cijelom južnom Jadranu (153 mg/kg – 336 mg/kg). Prema tome, srednja vrijednost za Bokokotorski zaliv (152 mg/kg) poklapa se sa najnižim izmjerenim vrijednostima u sedimentu južnog Jadrana [277]. Takođe, koncentracije Ba su bile u okviru vrijednosti koje se prirodno javljaju u sedimentnim stijinama (10 mg/kg – 580 mg/kg) [266], Tabela 4.2.

Izmjerene koncentracije Cd (0,16 mg/kg – 0,39 mg/kg), sa prosječnom vrijednošću od 0,26 mg/kg, su bile uglavnom u okviru ili niže od vrijednosti nađenih u sedimentima sjevernog Jadrana, sa obale Hrvatske (0,07 mg/kg – 4,66 mg/kg) [270, 271], južnog Jadrana, sa obala Albanije, u Dračkom zalivu (0,09 mg/kg – 0,37 mg/kg) [273], i Italije (0,05 mg/kg – 0,48 mg/kg) [118], kao i Jonskog mora, na jugu Italije (0,23 mg/kg – 0,91 mg/kg) [168]. Prosječna koncentracije Cd (0,26 mg/kg) bila je i u okviru vrijednosti zabilježenih za obalu Valonskog zaliva, u Albaniji (0,05 mg/kg – 0,29 mg/kg) [274], ali viša od vrijednosti izmjerenih u sedimentu sa obale Slovenije (0,07 mg/kg – 0,13 mg/kg) [269], Hrvatske u dijelu srednjeg Jadrana (0,06 mg/kg – 0,12 mg/kg) [272] i Turske, na Egejskom moru (0,01 mg/kg – 0,05 mg/kg) [275]. Međutim, prosječna koncentracija zabilježena našim istraživanjem je bila u skladu sa vrijednostima koje se prirodno javljaju u škriljcima (0,3 mg/kg) i samo je koncentracija u sedimentu sa lokacije COGI (prosječna koncentracija 0,35 mg/kg) bila nešto iznad vrijednosti u škriljcima [266]. U okviru jedanaestogodišnjeg istraživanja (od 2005. do 2016. godine), koje je obuhvatilo Bokokotorski zaliv i pojedine priobalne lokacije na otvorenom dijelu crnogorske obale, uključujući i lokacije ispitivane tokom našeg istraživanja, dobijen je širok opseg koncentracija Cd (0,10 mg/kg – 5,43 mg/kg), sa prosječnom vrijednošću od 0,65 mg/kg [276]. Kako su vrijednosti nađene našim istraživanjem bile niže od srednje vrijednosti dobijene tokom ovog dugogodišnjeg perioda, može se zaključiti da tri ispitivane lokacije u zalivu generalno ne pripadaju lokacijama sa visokim koncentracijama Cd, Tabela 4.1 i Tabela 4.2.

Sadržaj Co je u prosjeku (16,8 mg/kg) bio u saglasnosti sa najvišim vrijednostima izmjerenim u sedimentu sa obale Hrvatske, sjeverni Jadran (9 mg/kg – 16,8 mg/kg) [270] [271], a iznad vrijednosti nađenih u sedimentu sa obale Slovenije (2,5 mg/kg – 12,1 mg/kg) [269]. Međutim, naše vrijednosti (5,45 mg/kg – 26 mg/kg) su bile u okviru ili niže od vrijednosti nađenih u sedimentu većih dubina južnog Jadrana (10 mg/kg – 25 mg/kg). Jedino je koncentracija na lokaciji COGI (srednja vrijednost 25,6 mg/kg) bila neznatno viša od koncentracija nađenih u sedimentu južnog Jadrana [277]. Koncentracija Co na

lokaciji COGI je bila viša i od vrijednosti koje se prirodno javljaju u škrljicama (19 mg/kg) [266], Tabela 4.1 i Tabela 4.2.

Kada se uporede koncentracije Cr (71,9 mg/kg – 317 mg/kg) sa literaturnim podacima, nalazimo da su najviše vrijednosti u sedimentu Bokokotorskog zaliva, izmjerene u sedimentu sa lokacije IBMK (prosječna vrijednost 257 mg/kg, Tabela 4.1), bile u saglasnosti sa sadržajem Cr u sedimentu duž obale Albanije, u Dračkom (193 mg/kg – 326 mg/kg) [273] i Valonskom zalivu (132 mg/kg – 311 mg/kg) [274]. Izmjerene vrijednosti su bile u okviru, a dijelom i niže od vrijednosti nađenih u sedimentu sa turske obale Egejskog mora (27,7 mg/kg – 555 mg/kg) [275]. Prosječni sadržaj Cr (169 mg/kg) je, takođe, bio u okviru vrijednosti za obalu Slovenije (66 mg/kg – 188 mg/kg) [269]. S druge strane, koncentracije Cr u sedimentu Bokokotorskog zaliva su većinom bile iznad vrijednosti nađenih u sedimentu sa obala Hrvatske, u sjevernom dijelu Jadrana (42,7 mg/kg – 119 mg/kg) [270, 271], južne Italije, na obalama Jadranskog (0,05 mg/kg – 15,5 mg/kg) [118] i Jonskog mora (17,2 mg/kg – 85 mg/kg) [168], kao i od vrijednosti koje se prirodno javljaju u sedimentnim stijenama (11 mg/kg – 90 mg/kg) [266]. Ipak, vrijednosti izmjerene u okviru naših istraživanja su uglavnom bile u okviru vrijednosti zabilježenih u sedimentu sa otvorenog dijela južnog Jadrana (53 mg/kg – 246 mg/kg) [277], kao i u okviru vrijednosti izmjerenih u sedimentima sa obale Crne Gore u periodu od 2005. do 2016. godine (2,5 mg/kg – 369 mg/kg) [276]. Jedino je koncentracija u sedimentu sa lokacije IBMK u jesen 2014. godine (317 mg/kg) bila iznad opsega vrijednosti koje su našli Dolenc i saradnici [277] u južnom Jadranu, Tabela 4.1 i Tabela 4.2.

Sadržaj Cu (3,8 mg/kg – 48,2 mg/kg), sa prosječnom vrijednošću od 28,6 mg/kg je bio u okviru ili niži od svih vrijednosti nađenih u sedimentu duž obala Jadranskog mora, u Sloveniji (15,6 mg/kg – 87 mg/kg) [269], Hrvatskoj, u sjevernom (30,6 mg/kg – 429 mg/kg) [270, 271] i srednjem dijelu Jadrana (21,1 mg/kg – 51,9 mg/kg) [272], Albaniji (22,3 mg/kg – 65,7 mg/kg) [273, 274] i Italiji (3,73 mg/kg – 74 mg/kg) [118], kao i na obalama Jonskog (10,9 mg/kg – 91 mg/kg) [168] i Egejskog mora (10,1 mg/kg – 42,4 mg/kg) [275]. Prosječna koncentracija Cu je takođe bila u okviru vrijednosti nađenih u sedimentu većih dubina južnog Jadrana (21,8 mg/kg – 44,9 mg/kg), iako je koncentracija u sedimentu sa lokacije COGI (srednja vrijednost 46,4 mg/kg, Tabela 4.1) bila nešto iznad opsega koncentracija izmjerenih u južnom Jadranu [277]. Kada se koncentracija Cu u sedimentu Bokokotorskog zaliva upoređi sa prirodnim vrijednostima za sedimentne stijene, uočava se da su najniže koncentracije nađene u ovom istraživanju (lokacija Žanjice – prosječna vrijednost 5,31 mg/kg) bile na nivou očekivanih koncentracija u karbonatnim stijenama (4 mg/kg), dok je najviša izmjerena koncentracija (48,2 mg/kg – lokacija COGI, jesen 2014. godine) bila na nivou koncentracija u škrljicama (45 mg/kg) [266]. Koncentracije Cu za tri lokacije u Bokokotorskom zalivu su bile u okviru vrijednosti zabilježenih za cijelu obalu Crne Gore u periodu od 2005. do 2016. godine (3,8 mg/kg – 2719 mg/kg), ali su sve naše vrijednosti bile niže od prosječne koncentracije dobijene tim istraživanjem (154 mg/kg) [276], Tabela 4.1 i Tabela 4.2.

Koncentracije Fe (9635 mg/kg – 45498 mg/kg) su bile u okviru ili niže od vrijednosti izmjerenih u sedimentu sa obale Albanije (20500 mg/kg – 49833 mg/kg) [273, 274], a većim dijelom (prosječna koncentracija 28164 mg/kg) i u okviru vrijednosti prijavljenih za sediment sa obale južne Italije, na Jonskom moru (10600 mg/kg – 39900 mg/kg) [168], i Turske, na Egejskom moru (13302 mg/kg – 40463 mg/kg) [275]. Takođe, sadržaj Fe je bio u okviru ili niži od vrijednosti nađenih za sedimente otvorenog mora u južnom Jadranu (20400 mg/kg – 41800 mg/kg) [277]. Samo je u sedimentu sa lokacije COGI, koncentracija Fe (srednja vrijednost 43245 mg/kg) bila na granici ili nešto iznad opsega vrijednosti datih za južni Jadran, kao i nešto iznad opsega vrijednosti nađenih za navedene obale Jonskog [168] i Egejskog mora [275]. Nađene koncentracije Fe su bile u okviru vrijednosti zabilježenih u sedimentu sa obale Crne Gore od 2005. pa sve do 2016. godine (1990 mg/kg – 45500 mg/kg) [276], a nisu prelazile ni vrijednosti koje se prirodno javljaju u škrljicama (47200 mg/kg) [266], Tabela 4.1 i Tabela 4.2.

U literaturi se rijetko sreću radovi u kojima su se autori bavili analizom Li i Sr u sedimentu, posebno iz Jadranskog i Sredozemnog mora. Međutim, kada koncentracije Li, dobijene za sediment sa

tri ispitivane lokacije u Bokokotorskom zalivu, uporedimo sa vrijednostima koje se prirodno javljaju u sedimentnim stijenama (5 mg/kg – 66 mg/kg) [266], uočava se da su samo koncentracije za lokaciju Žanjice (srednja vrijednost 36,5 mg/kg) bile u okviru ovih vrijednosti, dok su vrijednosti za druge dvije lokacije (IBMK – 123 mg/kg i COGI – 209 mg/kg) značajno prelazile očekivane vrijednosti, Tabela 4.1 i Tabela 4.2. Što se tiče Sr, njegova prosječna koncentracija (413 mg/kg) je bila u okviru vrijednosti koje su Tanaskovski i saradnici zabilježili tokom ranijih ispitivanja sedimenta Bokokotorskog zaliva (58,8 mg/kg – 482 mg/kg) [267], kao i u okviru vrijednosti nađenih u sedimentu na obali Tihog okeana, u Meksiku (211 mg/kg – 485 mg/kg) [278], i vrijednosti u sedimentu sa otvorenog mora južnog Jadrana (290 mg/kg – 664 mg/kg) [277]. Ipak, najviše koncentracije Sr, izmjerene u sedimentu sa lokacije Žanjice (prosječna vrijednost 797 mg/kg), su bile više od vrijednosti nađenih za južni Jadran, Tabela 4.1 i Tabela 4.2, ali u okviru vrijednosti nađenih u sedimentu otvorenog mora u centralnom Jadranu (411 mg/kg – 888 mg/kg) [277]. Za razliku od većine ostalih elemenata, Sr u prirodi ima više u karbonatnim stijenama nego u škriljcima, pa tako i u karbonatnim sedimentima u odnosu na glinu. Tako su najviše vrijednosti nađene u ovom istraživanju (lokacija Žanjice, sa najvišom izmjerenom vrijednošću od 830 mg/kg u jesen 2014. god.) bile više od prirodnih vrijednosti u karbonatnim stijenama (610 mg/kg), ali niže od vrijednosti koje se javljaju u karbonatnim sedimentima dubokih mora (2000 mg/kg) [266]. Sve ostale vrijednosti (lokacija COGI – srednja vrijednost 196 mg/kg i lokacija IBMK – 246 mg/kg) nisu prelazile prirodne koncentracije u škriljcima (300 mg/kg) [266], Tabela 4.1 i Tabela 4.2.

Sadržaj Mn u sedimentu Bokokotorskog zaliva (srednja vrijednost 733 mg/kg) je u prosjeku bio u okviru vrijednosti nađenih u sedimentu sa obala Slovenije (340 mg/kg – 860 mg/kg) [269], Albanije (421 mg/kg – 1102 mg/kg) [274] i Turske, na Egejskom moru (351 mg/kg – 4718 mg/kg) [275], a viši od koncentracija zabilježenih u sedimentu sa obale južne Italije, na Jonskom moru (234 mg/kg – 545 mg/kg) [168]. Izmjerene vrijednosti (347 mg/kg – 1139 mg/kg) su, takođe, bile u okviru koncentracija zabilježenih za sediment cijele crnogorske obale (135 mg/kg – 1139 mg/kg) [276], kao i u okviru ili niže od koncentracija zabilježenih za sediment južnog Jadrana (572 mg/kg – 2050 mg/kg) [277] i koncentracija koje se prirodno javljaju u sedimentnim stijenama (850 mg/kg – 1100 mg/kg) [266], Tabela 4.2.

Koncentracije Ni u sedimentu Bokokotorskog zaliva su se kretale u opsegu od 30,4 mg/kg do 148 mg/kg, sa prosječnom vrijednošću od 103 mg/kg, što je u okviru vrijednosti nađenih za obalu Hrvatske, sjeverni Jadran (54,8 mg/kg – 143 mg/kg) [270, 271], i obalu Turske, na Egejskom moru (54,3 mg/kg – 703 mg/kg) [275], a niže od vrijednosti zabilježenih u sedimentu sa obale Albanije, u Dračkom (167 mg/kg – 292 mg/kg) [273] i Valonskom zalivu (117 mg/kg – 326 mg/kg) [274]. Međutim, koncentracije Ni su bile više od vrijednosti nađenih u sedimentima sa obale Slovenije (11,9 mg/kg – 83 mg/kg) [269], Hrvatske, u dijelu srednjeg Jadrana (27,8 mg/kg – 40,2 mg/kg) [272], i južne Italije, na Jadranskom (10,8 mg/kg – 21,3 mg/kg) [118] i Jonskom moru (25,1 mg/kg – 63,6 mg/kg) [168]. Prosječna koncentracija Ni je prelazila i vrijednosti koje se prirodno javljaju u sedimentnim stijenama (20 mg/kg – 68 mg/kg) [266]. Ipak, koncentracije u sedimentu sa Žanjica (prosječna vrijednost 36,6 mg/kg) bile su u okviru tih vrijednosti, kao i na nivou vrijednosti za karbonatne sedimente dubokih mora (30 mg/kg). Takođe, koncentracije u sedimentu sa druge dvije lokacije (IBMK – prosječna vrijednost 126 mg/kg i COGI – 146 mg/kg) nisu prelazile vrijednosti koje se javljaju u dominantno glinovitim sedimentima dubokih mora (250 mg/kg) [266]. Sadržaj Ni je bio i u okviru vrijednosti nađenih u sedimentu sa cijele crnogorske obale u periodu od 2005. do 2016. godine (2,94 mg/kg – 267 mg/kg) [276]. Što se tiče vrijednosti nađenih u sedimentu otvorenog mora, pojedinačne koncentracije Ni sa sve tri lokacije su bile u okviru ili niže od vrijednosti za južni Jadran (49 mg/kg – 264 mg/kg) [277], Tabela 4.1 i Tabela 4.2.

Koncentracije Pb (6,91 mg/kg – 65,9 mg/kg) su bile u okviru, a dijelom i niže od vrijednosti zabilježenih u sedimentu sa obale Hrvatske, u dijelu sjevernog (15,9 mg/kg – 637 mg/kg) [270, 271] i srednjeg Jadrana (28,5 mg/kg – 67,3 mg/kg) [272], Albanije, u Dračkom zalivu (19 mg/kg – 82,2 mg/kg) [273] i Italije, na Jonskom moru (12,7 mg/kg – 167 mg/kg) [168]. Prosječna koncentracija zabilježena

tokom našeg istraživanja (31,1 mg/kg) je bila i u okviru vrijednosti nađenih za sediment sa obale južnog Jadrana, u Italiji (5,41 mg/kg – 49 mg/kg) [118] i Egejskog mora, u Turskoj (3,9 mg/kg – 48,2 mg/kg) [275], ali viša od vrijednosti zabilježenih za obalu Slovenije (8 mg/kg – 18,3 mg/kg) [269] i Albanije, u Valonskom zalivu (9,65 mg/kg – 20,1 mg/kg) [274]. Koncentracije Pb, izuzev na lokaciji Žanjice (srednja vrijednost 7,48 mg/kg), su bile više i od vrijednosti nađenih u sedimentu sa otvorenog dijela južnog Jadrana (5 mg – 18 mg/kg) [277]. Međutim, sve izmjerene koncentracije su bile u okviru vrijednosti nađenih u sedimentima sa crnogorske obale (0,1 mg/kg – 756 mg/kg). Čak je i prosječna vrijednost nađena tokom tog jedanaestogodišnjeg ispitivanja sedimenata sa obale Crne Gore (70,3 mg/kg) [276] bila iznad najviše koncentracije izmjerene tokom našeg istraživanja (65,9 mg/kg – lokacija IBMK, jesen 2016. godine). Sadržaj Pb u sedimentu sa Žanjica je bio na nivou očekivanih vrijednosti za karbonatne stijene (9 mg/kg), ali je sadržaj na ostalim lokacijama (IBMK – srednja vrijednost 48,8 mg/kg i COGI – 37 mg/kg) prelazio očekivane vrijednosti u sedimentnim stijenama (9 mg/kg – 20 mg/kg), Tabela 4.1 i Tabela 4.2. Ipak, nađene vrijednosti nisu prelazile nivo Pb koji se javlja u glinovitim sedimentima dubokih mora (80 mg/kg) [266].

Sadržaj Zn u sedimentu Bokokotorskog zaliva se kretao od 22 mg/kg do 178 mg/kg i bio je u okviru vrijednosti nađenih u sedimentu sa obala Hrvatske, sjeverni Jadran (50 mg/kg – 1260 mg/kg) [269] i Italije, Jonsko more (29 mg/kg – 449 mg/kg) [168]. Prosječna koncentracija Zn (104 mg/kg) je bila i u okviru vrijednosti izmjerenih u sedimentu sa obale Slovenije (35 mg/kg – 140 mg/kg) [269], Valonskog zaliva u Albaniji (59,3 mg/kg – 109 mg/kg) [274] i Turske, na obali Egejskog mora (47,9 mg/kg – 121 mg/kg) [275]. Ipak, u sedimentu Boke Kotorske je bilo više Zn nego u sedimentu sa obale Hrvatske, u središnjem dijelu Jadranskog mora (17 mg/kg – 65,4 mg/kg) [272], zatim sa obale Albanije, u Dračkom zalivu (56,7 mg/kg – 67,2 mg/kg) [273], i Italije, u južnom dijelu Jadrana (11,6 mg/kg – 86,9 mg/kg) [118]. Prosječna koncentracija Zn (104 mg/kg) je, zbog koncentracija na lokacijama IBMK (srednja vrijednost 149 mg/kg) i COGI (139 mg/kg), bila nešto iznad vrijednosti nađenih za sediment otvorenog mora u južnom Jadranu (58 mg/kg – 101 mg/kg) [277], kao i iznad koncentracija koje se prirodno javljaju u škriljcima (95 mg/kg) [266]. Ipak, sve izmjerene vrijednosti Zn su bile u okviru vrijednosti nađenih za cijelu obalu Crne Gore (10,1 mg/kg – 1596 mg/kg) i čak su bile niže od srednje vrijednosti nađene tokom tog višegodišnjeg perioda (234 mg/kg) [276]. Najviša vrijednost (178 mg/kg) izmjerena za Zn na lokaciji IBMK u jesen 2016. godine je bila na nivou vrijednosti koje se javljaju u glinovitim sedimentima dubokih mora (165 mg/kg) [266], Tabela 4.1 i Tabela 4.2.

Što se tiče Hg, koncentracije izmjerene u sedimentu sa tri lokacije iz Bokokotorskog zaliva tokom našeg istraživanja (0,04 mg/kg – 0,5 mg/kg) su bile u okviru ili niže od vrijednosti nađenih u sedimentu sa obala Jadranskog mora, u Hrvatskoj, na sjeveru (0,03 mg/kg – 5,3 mg/kg) [270, 271] i Valonskom zalivu u Albaniji, na jugu (0,02 mg/kg – 3,06 mg/kg) [274], kao i u sedimentu sa obale Jonskog mora, na jugu Italije (0,01 mg/kg – 11,1 mg/kg) [168]. Prosječna koncentracija Hg (0,22 mg/kg) je bila na približnom nivou, tj. nešto iznad najviših vrijednosti izmjerenih u sedimentu sa obale Albanije, u Dračkom zalivu (0,09 mg/kg – 0,2 mg/kg) [273] i Turske, na Egejskom moru (0,06 mg/kg – 0,19 mg/kg) [275], ali iznad vrijednosti nađenih na obali Italije u južnom dijelu Jadranskog mora (0,05 mg/kg – 0,15 mg/kg) [118]. Ipak, prosječni sadržaj Hg je bio u okviru vrijednosti zabilježenih za sediment sa većih dubina južnog Jadrana (0,069 mg/kg – 0,42 mg/kg) [277], kao i u okviru očekivanih prirodnih vrijednosti za sedimentne stijene (0,04 mg/kg – 0,4 mg/kg) [266]. Sve vrijednosti zabilježene za koncentraciju Hg u sedimentu su bile i u okviru vrijednosti nađenih za sediment crnogorske obale u periodu od 2005. do 2016. godine (0,01 mg/kg – 14,2 mg/kg) i bile su čak i niže od prosječne koncentracije (0,77 mg/kg) dobijene u ovom jedanaestogodišnjem istraživanju [276]. Kao što je to bio slučaj za većinu elemenata (Al, Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Ni), i za Hg su najniže vrijednosti (lokacija Žanjice – prosječna koncentracija 0,04 mg/kg) bile niže od najnižih vrijednosti nađenih u sedimentu dubljeg mora iz južnog Jadrana (0,069 mg/kg) [277], Tabela 4.1 i Tabela 4.2, što još jednom ukazuje na razlike u sastavu sedimenta na ovoj lokaciji u odnosu na druge dvije.

4.1.3. Poređenje koncentracije elemenata u sedimentu sa dozvoljenim vrijednostima

Tabela 4.3 daje pregled dozvoljenih vrijednosti elemenata u tragovima u sedimentu, propisanih od strane različitih zemalja i svjetskih autoritativnih tijela, kao što su Kanadski savjet ministara životne sredine (Canadian Council of Ministers of the Environment, CCME) [156], Savjet za zaštitu životne sredine i očuvanje prirode Australije i Novog Zelanda (engl. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, ANZECC) [279] i Centar za zaštitu životne sredine, ribarstvo i akvakulturu, Ujedinjeno Kraljevstvo (The Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science, CEFAS) [280]. Osim toga, dati su i podaci o koncentracijama elemenata u sedimentu Bokokotorskog zaliva tokom ispitivanog perioda (2014–2016. godina).

Tabela 4.3. Propisi različitih zemalja o graničnim vrijednostima elemenata u tragovima u sedimentu i koncentracije elemenata u tragovima u sedimentu Bokokotorskog zaliva u periodu 2014–2016. godina (mg/kg suvog uzorka)

Pravilnik	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
Kanada – CCME (ISQG–PEL) ^[156]	0,7-4,2	52,3-160	18,7-108	/	30,2-112	124-271	0,13-0,7
Australija – ANZECC (ISQG low – ISQG high) ^[279]	1,5-10	80-370	65-270	21-52	50-220	200-410	0,15-1
Velika Britanija – CEFAS (nivo akcije 1 – nivo akcije 2) ^[280]	0,4-5	40-400	40-400	20-200	50-500	130-800	0,3-3
Naši podaci							
Opseg	0,16-0,39	71,9-317	3,80-48,2	30,4-148	6,91-65,9	22,0-178	0,04-0,50
Srednja vrijednost	0,26±0,07	169±78,7	28,6±18,7	103±50,7	31,1±20,5	104±62,2	0,22±0,17

Iz Tabele 4.3 se vidi da su koncentracije elemenata u tragovima u površinskom sedimentu sa ispitivanih lokacija u Bokokotorskom zalivu rijetko prelazile granične vrijednosti, iznad kojih se očekuje učestalo negativno dejstvo na vodene organizme. Zapravo, sva tri pravilnika korišćena za poređenje sa našim rezultatima daju dva nivoa procjene kvaliteta sedimenta. Prva dva, Kanadski pravilnik o kvalitetu sedimenta u cilju zaštite vodenog svijeta [156] i Pravilnik o kvalitetu sedimenta iz Pravilnika Australije i Novog Zelanda o kvalitetu slatke i morske vode [279], daju niži nivo kao vrijednost koncentracije određene supstance ispod koje će rijetko doći do negativnih bioloških efekata. Ova vrijednost se obilježava kao ISQG (engl. Interim sediment quality guidelines) ili ISQG low, što označava privremenu smjernicu za kvalitet sedimenta, odnosno njenu nižu vrijednost. Viši nivo, obilježen skraćenicom PEL (engl. Probable effect level) u pravilniku Kanade ili ISQG high u pravilniku Australije i Novog Zelanda, označava koncentraciju iznad koje gotovo uvijek dolazi do štetnog uticaja na vodene organizme. Vrijednosti između ova dva nivoa ukazuju na mogućnost povremenog štetnog dejstva na žive organizme [279, 281]. Treći pravilnik, CEFAS smjernice za odlaganje bagerovanog materijala, takođe koriste dva nivoa procjene. Kada je koncentracija određene supstance u materijalu niža od nivoa akcije 1, smatra se da sadržaj date supstance ne predstavlja opasnost za morski ekosistem i takve vrijednosti obično ne utiču na odluku o odlaganju materijala u more. Kada je sadržaj zagađujuće supstance viši od nivoa 2, takav materijal se smatra nepogodnim za odlaganje u more. Vrijednosti između ova dva nivoa zahtijevaju dalje analize i razmatranja, prije donošenja konačne odluke [280]. Sve ove preporuke se koriste uz druge metode procjene, kao što su biološki testovi, prirodne koncentracije ispitivanih supstanci, istorijski podaci za dato područje i specifične karakteristike ispitivanih lokacija. Tako su dati propisi obično

razvijeni za specifične ekosisteme, što znači da ih možemo koristiti samo u svrhu poređenja [279, 280, 281].

Od svih elemenata ispitivanih u sedimentu Bokokotorskog zaliva, samo je sadržaj Cr na lokaciji IBMK (prosječna vrijednost – 257 mg/kg) bio znatno iznad višeg nivoa vrijednosti po preporuci CCME (PEL = 160 mg/kg) [156], dok je koncentracija Cr na lokaciji COGI bila na samoj granici, odnosno nešto iznad nje (prosječna vrijednost na lokaciji COGI – 164 mg/kg). Međutim, koncentracija Cr u sedimentu sa Žanjica (86,5 mg/kg) je bila daleko ispod gornje granične vrijednosti, pa ni prosječna koncentracija tokom ispitivanog perioda (169 mg/kg) nije bila znatno viša od te vrijednosti, Tabela 4.1 i Tabela 4.3. Imajući u vidu da tlo Evrope sadrži visoke koncentracije ovog elementa, uglavnom geogenog porijekla [282], izmjerene koncentracije Cr u sedimentu Boke Kotorske nisu iznenađujuće. Ipak, nađene koncentracije nisu prelazile gornje granične vrijednosti iz pravilnika Australije (370 mg/kg) [279] i Velike Britanije (400 mg/kg) [280] i u prosjeku su bile između donjeg i gornjeg nivoa, Tabela 4.3.

Pored Cr, i prosječna koncentracija Ni (103 mg/kg) je bila iznad gornje granične vrijednosti pravilnika Australije i Novog Zelanda, ali je na Žanjicama sadržaj ovog elementa (prosječna koncentracija 36,6 mg/kg) bio između propisanih graničnih vrijednosti (21 mg/kg – 52 mg/kg) [279]. Izmjerene koncentracije Ni (30,4 mg/kg – 148 mg/kg) su takođe bile između dva nivoa definisana od strane CEFAS-a (20 mg/kg – 200 mg/kg) [280], dok Kanadski pravilnik o kvalitetu sedimenta [156] ne uključuje Ni, Tabela 4.1 i Tabela 4.3.

Što se tiče ostalih elemenata, sve izmjerene koncentracije Cd (0,16 mg/kg – 0,39 mg/kg) su bile ispod donjih graničnih vrijednosti datih u svim navedenim pravilnicima, i prosječna koncentracija Zn (104 mg/kg) je bila niža od donjih vrijednosti [156, 279, 280]. Ipak, koncentracije Zn u sedimentu sa lokacija IBMK (srednja vrijednost 149 mg/kg) i COGI (139 mg/kg) su bile između donjeg i gornjeg nivoa vrijednosti definisanih od strane CCME (124 mg/kg – 271 mg/kg) [156] i CEFAS-a (130 mg/kg – 800 mg/kg) [280]. Prosječna koncentracija Cu (28,6 mg/kg) je bila između dva nivoa vrijednosti preporučena kanadskim pravilnikom (18,7 mg/kg – 108 mg/kg) [156], a ispod donjeg nivoa po preporuci druga dva pravilnika (65 mg/kg – ANZECC, 40 mg/kg – CEFAS) [279, 280]. Sadržaj Pb je u prosjeku (31,1 mg/kg) bio između dva nivoa vrijednosti data pravilnikom Kanade (30,2 mg/kg – 112 mg/kg) [156], a ispod donjeg nivoa definisanog u druga dva pravilnika [279, 280]. Međutim, najviša zabilježena koncentracija Pb (65,9 mg/kg – lokacija IBMK, jesen 2016. god.) je bila između dva nivoa vrijednosti i po ANZECC (50 mg/kg – 200 mg/kg) [279] i po CEFAS preporuci (50 mg/kg – 500 mg/kg) [280], ali prosječna vrijednost za lokaciju IBMK (48,8 mg/kg), nije prelazila donji nivo vrijednosti iz ova dva pravilnika, Tabela 4.1 i Tabela 4.3. Prosječna koncentracija Hg (0,22 mg/kg) je takođe bila između dva nivoa definisana pravilnicima Kanade (0,13 mg/kg – 0,7 mg/kg) [156] i Australije (0,15 mg/kg – 1 mg/kg) [279], ali ispod donjeg nivoa po CEFAS-u (0,3 mg/kg – 3mg/kg) [280], Tabela 4.3. Osim toga, uočljivo je da su koncentracije svih elemenata za koje su date granične vrijednosti, osim Cr i Ni, u sedimentu sa Žanjica, Tabela 4.1, bile ispod donjih nivoa vrijednosti definisanih u pravilnicima navedenim u Tabeli 4.3 [156, 279, 280].

4.1.4. Korelaciona analiza podataka za sediment

U većini slučajeva, uticaj i sinergetsko dejstvo elemenata u tragovima u morskim sistemima nisu dobro razjašnjeni [13]. Iako se sedimenti smatraju važnim izvorom metala [12], Bat i saradnici su pokazali da prisustvo sedimenta u blizini staništa mediteranske dagnje utiče na smanjenje toksičnosti metala. To je vjerovatno posledica akumulacije metala u sedimentu, što dalje uzrokuje smanjenje njihove koncentracije u morskoj vodi iznad tog sedimenta [283]. Takođe, na grupisanje i agregaciju suspendovanih čestica utiče salinitet morske vode, tako da pri porastu saliniteta dolazi do bržeg taloženja metala u sedimentu [5].

U Tabeli 4.4 date su vrijednosti Pearson-ovog koeficijenta korelacije za koncentracije elemenata u tragovima i TOC-a u sedimentu.

Tabela 4.4. Matrica korelacije sadržaja elemenata u tragovima i ukupnog organskog ugljenika u uzorcima sedimenta

	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg	TOC
Al	0.855 ⁺	0.644 ^{**}	0.985 ⁺	0.442	0.958 ⁺	0.995 ⁺	0.995 ⁺	0.979 ⁺	0.936 ⁺	0.623 ^{**}	-0.897 ⁺	0.799 ⁺	0.436	0.575
Ba		0.278	0.914 ⁺	0.742 [*]	0.951 ⁺	0.903 ⁺	0.852 ⁺	0.828 ⁺	0.977 ⁺	0.915 ⁺	-0.983 ⁺	0.985 ⁺	0.826 ⁺	0.751 [*]
Cd			0.569	-0.333	0.543	0.585 ^{**}	0.671 [*]	0.595 ^{**}	0.410	0.116	-0.349	0.253	-0.249	0.219
Co				0.522	0.986 ⁺	0.994 ⁺	0.989 ⁺	0.977 ⁺	0.977 ⁺	0.730 [*]	-0.942 ⁺	0.876 ⁺	0.540	0.635
Cr					0.534	0.514	0.421	0.472	0.662 ^{**}	0.684 [*]	-0.710 [*]	0.702 [*]	0.828 ⁺	0.322
Cu						0.978 ⁺	0.963 ⁺	0.929 ⁺	0.985 ⁺	0.815 ⁺	-0.960 ⁺	0.930 ⁺	0.626 ^{**}	0.727 [*]
Fe							0.990 ⁺	0.973 ⁺	0.966 ⁺	0.693 [*]	-0.933 ⁺	0.853 ⁺	0.521	0.618 ^{**}
Li								0.983 ⁺	0.937 ⁺	0.636 ^{**}	-0.892 ⁺	0.803 ⁺	0.418	0.564
Mn									0.923 ⁺	0.592 ^{**}	-0.881 ⁺	0.771 [*]	0.407	0.492
Ni										0.839 ⁺	-0.983 ⁺	0.950 ⁺	0.701 [*]	0.698 [*]
Pb											-0.867 ⁺	0.965 ⁺	0.894 ⁺	0.822 ⁺
Sr												-0.962 ⁺	-0.764 [*]	-0.708 [*]
Zn													0.852 ⁺	0.817 ⁺
Hg														0.738 [*]

⁺Korelacije statistički značajne na $p < 0,01$ nivou; ^{*}Korelacije statistički značajne na $p < 0,05$ nivou; ^{**}Korelacije statistički značajne na $p < 0,1$ nivou; Neobilježene korelacije nisu statistički značajne

Sadržaj Sr je bio u negativnoj korelaciji sa svim ostalim elementima i to sa većinom elemenata na nivou $p < 0,01$, a samo sa Cr na nivou $p < 0,05$. Stroncijum je jedino sa Cd bio u negativnoj korelaciji koja nije statistički značajna. Što se tiče ostalih elemenata, primijećene su pozitivne korelacije između gotovo svih parova elemenata i to najvećim dijelom na nivou $p < 0,01$ ili $p < 0,05$, a samo u rijetkim slučajevima na $p < 0,1$ nivou. Jedini izuzeci su Cd, Cr i Hg, čije korelacije sa ostalim elementima u velikom broju slučajeva nisu bile statistički značajne. To se naročito odnosi na Cd i Cr, dok je sadržaj Hg sa polovinom ispitivanih elemenata bio u statistički značajnoj korelaciji. Sadržaj Cd je bio pozitivno korelisan jedino sa sadržajem Li na $p < 0,05$ nivou, a pozitivna korelacija Cd na $p < 0,1$ nivou je primijećena sa Al, Fe i Mn. Osim sa Sr, Cd je bio u negativnoj korelaciji i sa Cr i Hg, ali ne na statistički značajnom nivou. Hrom je bio u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa Ba, Hg, Pb i Zn ($p < 0,01$ ili $p < 0,05$), kao i sa Ni ($p < 0,1$), dok je Hg bila u pozitivnoj korelaciji i sa Ba, Ni, Pb, Zn ($p < 0,01$ ili $p < 0,05$) i Cu ($p < 0,1$). Ostale korelacije Cd, Cr i Hg sa drugim elementima su bile pozitivne, ali statistički beznačajne.

Takođe, iz Tabele 4.4 se uočava da je TOC bio u negativnoj korelaciji samo sa koncentracijom Sr i to na nivou $p < 0,05$. Sa druge strane, značajne pozitivne korelacije TOC-a su primijećene sa Pb i Zn na $p < 0,01$ nivou, zatim sa Ba, Cu, Ni i Hg na $p < 0,05$, kao i sa Fe na $p < 0,1$ nivou. Ukupan organski ugljenik je bio u pozitivnoj korelaciji i sa svim ostalim elementima, ali te korelacije nisu statistički značajne.

Svi ovi podaci govore o povezanosti izvora elemenata i potvrđuju već iznijete pretpostavke o prirodnom porijeklu Sr u sedimentu Bokokotorskog zaliva, čiji izvori očigledno nisu povezani sa ostalim elementima, ali ni sa organskom materijom. Karbonatne stijene i sedimenti su znatno bogatiji ovim elementom nego dominantno glinoviti sedimenti [266], zbog čega su u sitnozrnim sedimentima sa

lokacija IBMK i COGI nađene znatno niže koncentracije Sr nego što je to bio slučaj za pjeskoviti sediment sa Žanjica, Tabela 4.1. Prema tome, Sr u morskom sedimentu zaliva potiče od krečnjačkih stijena, usled njihovog raspadanja pod dejstvom temperaturnih promjena i atmosferskih padavina (eluvijalni procesi) [284], ali i od razloženih ostataka ljuštura morskih organizama akumuliranih u površinskom sedimentu tokom vremena [18].

Veoma značajne pozitivne korelacije ($p < 0,01$) gotovo svih elemenata sa Al, Tabela 4.4, upućuju na povezanost sa alumosilikatnim mineralima glina, tj. sa litogenom komponentom sedimenta, i time ukazuju na prirodno porijeklo ovih elemenata. Od svih tih elemenata, jedino Cr, Hg, Pb i Cd nisu bili u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa Al. To ukazuje na uticaj drugih faktora na koncentracije ovih elemenata u sedimentu, koji su u slučaju toksičnih elemenata, Hg, Pb i Cd, vjerovatno antropogenog porijekla. Antropogeni uticaj je očigledno najizraženiji kada je u pitanju doprinos koncentraciji Hg u sedimentu, s obzirom na najslabije pozitivne korelacije sa Al, ali i sa Li i Fe [285].

Što se tiče Cr, uočene su statistički beznačajne korelacije sa velikim brojem elemenata, kao i sa TOC-om. Ipak, ne može se govoriti o antropogenim izvorima Cr u ispitivanom području. Visoke koncentracije ovog elementa u tlu Evrope su uglavnom litogenog porijekla [282]. Čak se i beznačajna korelacija između Cr i TOC-a u ispitivanim uzorcima površinskog sedimenta može objasniti prirodnim faktorima. Naime, zaliv karakterišu kraške rijeke i podzemni izvori kratkog toka, koji nisu pod značajnim antropogenim uticajem. Tako je visok sadržaj Cr u sedimentu ispitivanog područja uglavnom posledica mineralološkog sastava stijena Bokokotorskog zaliva i, generalno, obalnog područja jugoistočnog Jadrana [274, 277].

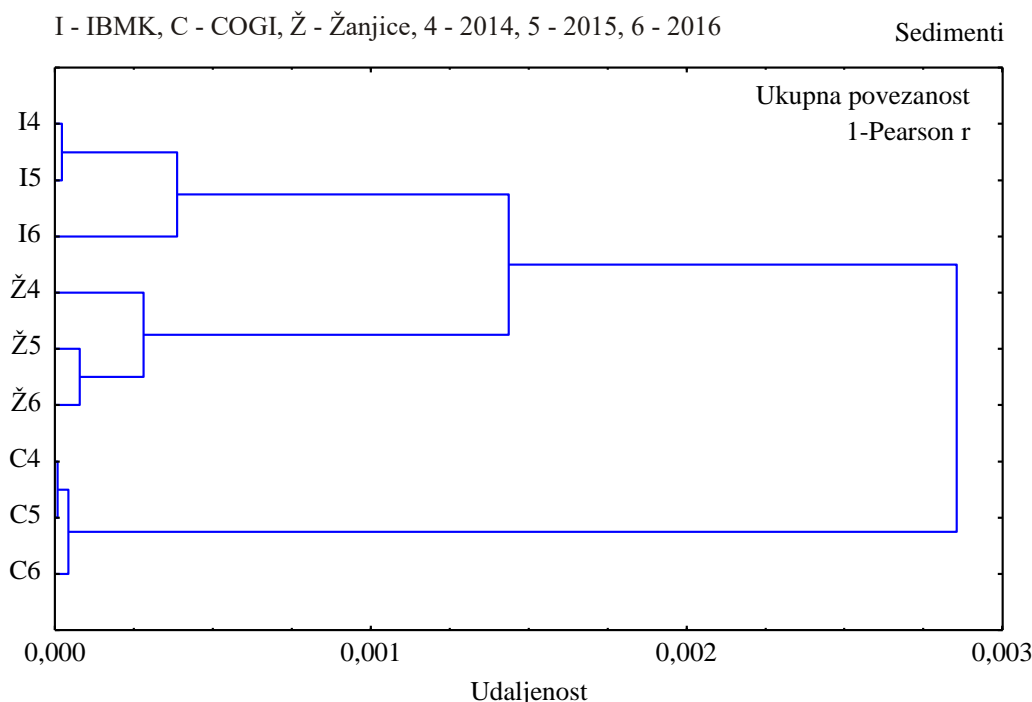
Organska materija je veoma važna za kontrolu koncentracije i pokretljivosti metala u površinskom sedimentu, kao i za njihovo izlučivanje u vodeni stub iznad istih, a sve to zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika sedimenta [286]. Iz Tabele 4.4 se primjećuje da, osim Sr i Cr, ni izvori Al, Co, Fe, Li i Mn vjerovatno nisu povezani sa organskom materijom. Iako je sadržaj Fe bio pozitivno korelisan sa sadržajem TOC-a na $p < 0,1$ nivou, ova korelacija se ne može smatrati statistički značajnom. To se može objasniti činjenicom da je zaleđe zaliva izgrađeno od karbonatnih stijena prekrivenih flišom, koji je nastao ponavljanjem sedimentnih ciklusa i evoluirao u pješčare ili škriljce/glinovite stijene. Grublji pješčari često sadrže frakcije liskuna (grupa silikatnih minerala različitog sastava). Hemijski, opšta formula liskuna može da sadrži $(Ca, Na, K)_2 (Mg, Fe, Mn, Cr, Ti)_6 (Si, Al)_8 O_{20} (OH, F)_4$, pa predstavlja jedan od zajedničkih izvora Cr, Al, Fe i Mn. To dijelom može da objasni visok nivo Cr, ali i Al, Fe i Mn na dnu zaliva [18].

Međutim, svi elementi koji su bili pozitivno korelisani sa Hg na statistički značajnom nivou, osim Cr, bili su u značajnoj pozitivnoj korelaciji i sa ukupnim organskim ugljenikom. To upućuje na dijelom zajedničke izvore Hg, Ba, Cu, Ni, Pb i Zn, koji mogu biti u vezi sa organskom materijom, Tabela 4.4.

Poređenjem vrijednosti dobijenih ovom korelacionom analizom sa prvobitno dobijenim podacima za prvu godinu istraživanja, kada je za analizu elemenata u tragovima korišćena frakcija sedimenta $< 250 \mu m$, a sediment prethodno sušen na $105 \text{ }^\circ C$ [45], uočavaju se razlike koje su očigledno povezane sa načinom pripreme sedimenta. Zapravo, podaci iz Tabele 4.1, korišćeni i za korelacionu analizu, Tabela 4.4, odnose se na sediment koji je prvobitno liofilizovan i prosijan, a frakcija $< 63 \mu m$ upotrijebljena za analizu elemenata u tragovima. Ovakav način pripreme uzoraka sedimenta, kao široko prihvaćena procedura [237], je dao bolje rezultate, tj. bolje korelacije među elementima u odnosu na korelacionu analizu podataka izmjerenih u frakciji $< 250 \mu m$. Imajući u vidu činjenicu da granulometrijski sastav sedimenta utiče na koncentraciju metala, jasno je da prosijavanje do sitnijih frakcija predstavlja jedan način normalizacije sedimenta, zahvaljujući čemu se dobijaju pouzdaniji rezultati. Osim toga, način prosijavanja sedimenta utiče i na njegovo rastvaranje, što takođe može dovesti do razlika u rezultatima. Ono što se u oba slučaja nije razlikovalo je negativna korelacija između Sr i ostalih elemenata, kao i TOC-a [45], što još jednom potvrđuje pretpostavku o izvorima Sr koji se razlikuju od izvora ostalih elemenata i organske materije.

4.1.5. Klasterska analiza (CA) podataka za sediment

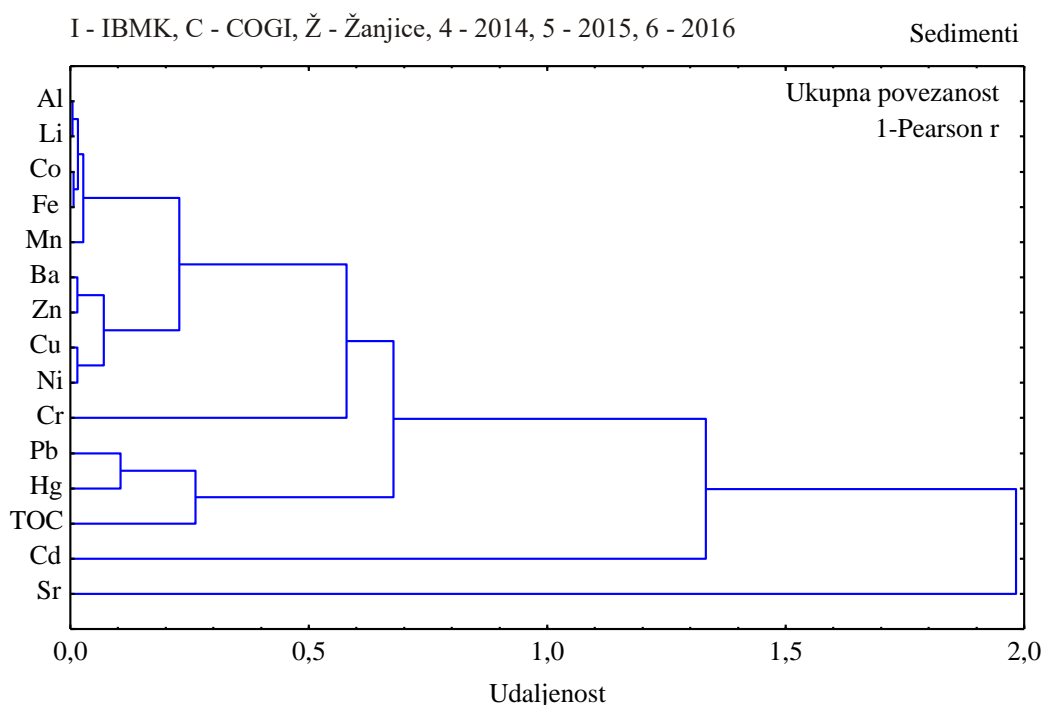
Klusterskom analizom je izvršeno grupisanje uzoraka sedimenta prema sličnosti, na osnovu izmjerenih koncentracija elemenata u tragovima i TOC-a, kao i grupisanje ispitanih parametara. Dendogram na Slici 4.2 prikazuje CA analizu za ispitivane uzorke sedimenta tokom cijelog perioda istraživanja, u odnosu na lokaciju i godinu uzorkovanja. Korišćena je metoda ukupnog povezivanja, a rastojanja između tačaka u n-dimenzionalnom koordinatnom prostoru su mjerena korišćenjem 1-Pearson-ove udaljenosti. Manja udaljenost ukazuje na bolju povezanost između promjenljivih, dok veća udaljenost označava slabiju povezanost.



Slika 4.2. Dendogram za ispitivane uzorke sedimenta tokom cjelokupnog perioda istraživanja

Na dendogramu se primjećuju tri odvojena klastera, prvi koji obuhvata uzorke sedimenta sa lokacije IBMK, drugi obuhvata uzorke sedimenta sa Žanjica, dok treći klaster obuhvata uzorke sedimenta sa lokacije COGI za isti vremenski period. Očigledno je da postoje razlike u sastavu između uzoraka sedimenta uzetih sa različitih lokacija, a da su razlike između uzoraka na istim lokacijama tokom godina minimalne, naročito na lokaciji COGI, Slika 4.2. Uočene razlike između uzoraka sedimenta sa ispitivanih lokacija su prvenstveno posledica geografskog položaja i hidrogeoloških razlika između samih lokacija, ali i različitog antropogenog uticaja, kao što je već objašnjeno. Sve to je doprinijelo i razlikama u granulometrijskom sastavu sedimenta na ovim lokacijama, kao i u koncentraciji metala.

Dendogram na Slici 4.3 prikazuje CA analizu koncentracije elemenata u tragovima i TOC-a za ispitivane uzorke sedimenta. Na dendogramu se primjećuju tri klastera. Prvi klaster obuhvata Al, Li, Co, Fe i Mn, drugi obuhvata Ba, Zn, Cu i Ni, dok treća grupa obuhvata elemente Pb i Hg, kao i TOC. Elementi Cr, Cd i Sr se javljaju pojedinačno, odvojeni od ova tri klastera.



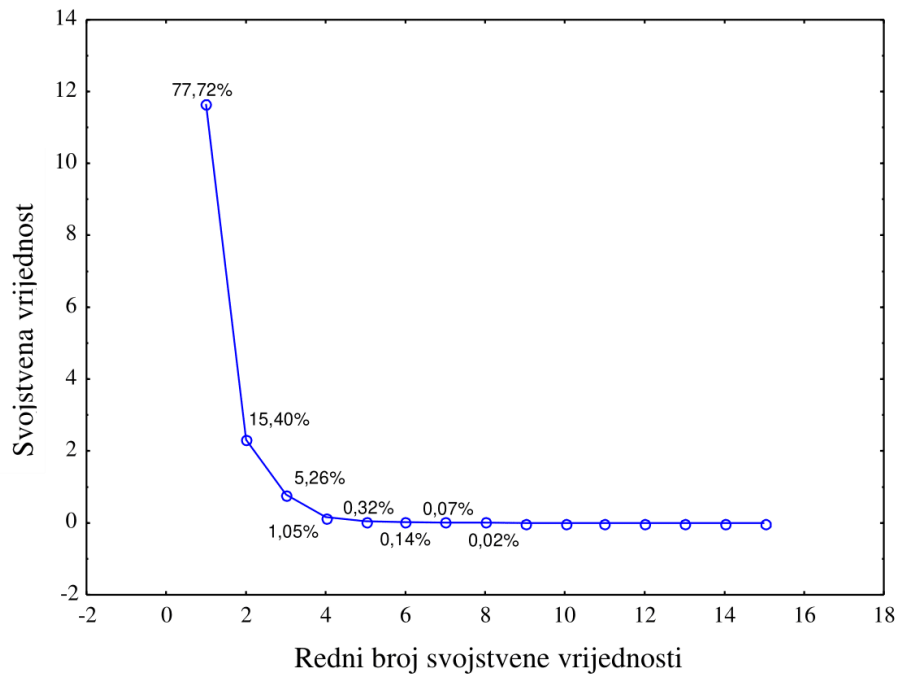
Slika 4.3. Dendrogram koncentracije elemenata u ispitivanim uzorcima sedimenta tokom perioda istraživanja

Najveća sličnost, tj. najznačajnije korelacije, su nađene između elemenata u prvom klasteru, što još jednom upućuje na njihovo zajedničko, litogeno porijeklo. Takođe, značajna sličnost uočena je i između elemenata u drugom klasteru, koji je bio povezan sa prvim klasterom, a svi oni sa klasterom Cr. To znači da su ovi elementi u površinskom sedimentu ispitivanih lokacija prvenstveno prirodnog porijekla. U trećem klasteru, koji, osim TOC-a, čine toksični elementi, Pb i Hg, korelacije su bile nešto slabije. Slična raspodjela elemenata uočena je i u korelacionoj analizi. Svi elementi koji se na dendrogramu javljaju u okviru pojedinačnih klastera su jedan sa drugim bili u značajnoj pozitivnoj korelaciji. Takođe, Cd, Cr i Sr su se razlikovali od svih ostalih elemenata, s obzirom na većinu korelacija koje nisu statistički značajne, u slučaju Cd i Cr, i na negativne korelacije između Sr i svih ostalih elemenata. Ovim elementima se donekle mogu priključiti i Hg i Pb zbog manjeg broja statistički značajnih korelacija sa ostalim elementima, Tabela 4.4. Ipak, može se reći da je Cr povezan sa elementima iz prva dva klastera, a dijelom i Hg, Pb i TOC, dok je povezanost Cd sa ovim elementima znatno slabija. S druge strane, Sr je potpuno nezavisan od svih ostalih elemenata, Slika 4.3.

4.1.6. Analiza glavnih komponenti (PCA) podataka za sediment

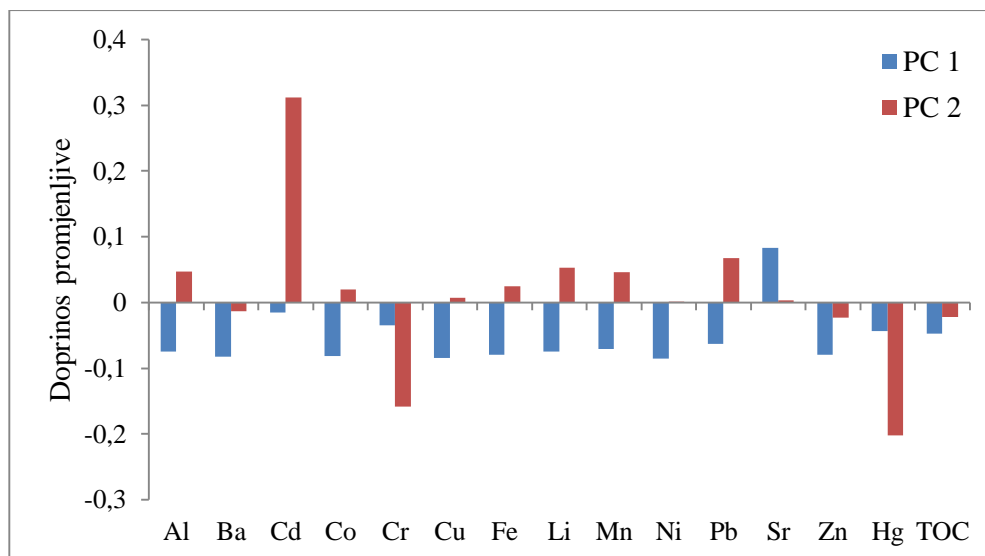
Analizom glavnih komponenti je ispitana sličnost između uzoraka sedimenta sa različitih lokacija i iz različitih godina na osnovu izmjerenih vrijednosti ispitivanih parametara, kao i raspodjela elemenata u tragovima u različitim uzorcima sedimenta. Na Slici 4.4 prikazan je tzv. dijagram prevoja (engl. Scree plot) faktorskih koordinata, koji na ordinatnoj osi prikazuje svojstvene vrijednosti, a na apscisi redne brojeve glavnih komponenti. Na dijagramu se može vidjeti i procenat varijanse koji je opisan pomoću ovih faktorskih koordinata.

Sa Slike 4.4 se uočava da prve dvije faktorske koordinate (glavne komponente) zajedno prikazuju 93,1 % ukupne varijanse, što se može smatrati dovoljnim za prikazivanje cjelokupnog seta eksperimentalnih podataka.



Slika 4.4. Dijagram prevoja faktorskih koordinata

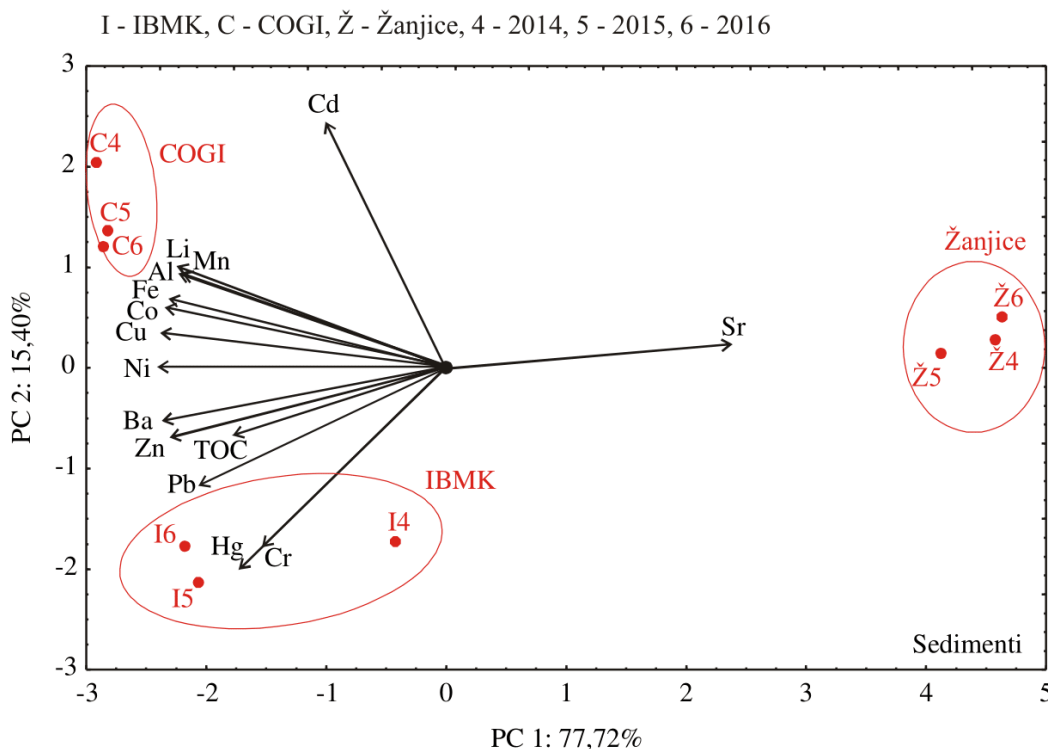
Na Slici 4.5 prikazan je doprinos promjenljivih na izračunavanje prve (plava boja) i druge faktorske koordinate (crvena boja) u PCA analizi. Doprinos promjenljive može da bude pozitivan ili negativan, što se određuje položajem u odnosu na ordinatnu osu na grafiku.



Slika 4.5. Doprinos promjenljivih na izračunavanje prve i druge faktorske koordinate

Sadržaji Al (koji prikazuje 7,4 % ukupne varijanse, na osnovu korelacije), Ba (prikazuje 8,3 %), Co (8,1 %), Cu (8,4 %), Fe (8,0 %), Li (7,4 %), Mn (7,1 %), Ni (8,5 %) i Zn (7,9 %) imali su najznačajniji negativni uticaj na računanje prve glavne komponente, dok je najznačajniji pozitivni doprinos imala koncentracija Sr (8,4%). Najznačajniji pozitivni uticaj na izračunavanje druge glavne koordinate ostvaren je preko koncentracije Cd (prikazuje 31,2 % ukupne varijanse, na osnovu korelacije), dok su najznačajniji negativni uticaj imale koncentracije Cr (15,8 %) i Hg (20,2 %), Slika 4.5.

Rezultati ispitivanih promjenljivih (sadržaj elemenata u tragovima i TOC) za uzorke sedimenta, odnosno njihova raspodjela, grafički su prikazani na PCA grafiku, Slika 4.6, korišćenjem prve dvije glavne komponente koje su dobijene iz PCA analize. Ovaj grafik daje prikaz rasporeda promjenljivih (polova) i uzoraka u faktorskoj ravni. U smjeru rasta polova rastu i mjerene vrijednosti datih promjenljivih za određene uzorke.



Slika 4.6. Grafički prikaz rasporeda promjenljivih (polova) i uzoraka sedimenta tokom perioda istraživanja

Na Slici 4.6 se, slično kao i pomoću klasterne analize, Slika 4.2, uočava jasna razdvojenost uzoraka sa različitih lokacija. Tako uzorci sa Žanjica imaju viši sadržaj Sr i locirani su na desnoj strani grafika, dok su uzorci sa druge dvije lokacije locirani na lijevoj strani grafika. Sa grafika se vidi i da su povišene koncentracije Cd, Li, Mn, Al, Fe, Co i Cu nađene u uzorcima sedimenta sa lokacije COGI, a nešto viši sadržaj Ba, Zn, TOC, Pb, Hg i Cr je izmjeren u uzorcima sedimenta sa lokacije IBMK. Koncentracije Ni je takođe bila nešto viša u uzorcima sedimenta sa lokacije COGI (prosječna vrijednost 146 mg/kg), u odnosu na IBMK (126 mg/kg), Tabela 4.1, ali to nije jasno prikazano na PCA grafiku.

4.2. ELEMENTI U TRAGOVIMA U UZORCIMA DAGNJI

Koncentracije ispitivanih elemenata u mekom tkivu dagnji *M.galloprovincialis*, uzorkovanih na sezonskom nivou (jesen, zima, proljeće, ljeto) u toku dvogodišnjeg perioda istraživanja (jesen 2014. – jesen 2016. godine), predstavljeni su u Tabeli 4.5 i Tabeli 4.6.

Tabela 4.5. Koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima dagnji sakupljenih u periodu jesen 2014. – jesen 2015. godine (mg/kg suvog uzorka)

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg
Jesen 2014														
IBMK	82,3	0,40	1,15	0,40	0,78	6,08	110	1,92	7,38	1,34	2,41	37,3	105	0,105
COGI	66,3	0,51	1,80	0,63	0,72	6,10	107	2,43	6,36	1,84	1,57	44,4	90,5	0,098
Žanjice	145	1,47	2,76	1,98	1,70	6,31	199	3,62	9,40	3,20	1,37	71,7	198	0,177
Zima 2015														
IBMK	471	1,32	1,01	0,74	1,28	8,61	318	2,08	9,21	2,07	2,67	29,8	86,4	0,145
COGI	830	2,11	1,36	1,14	1,66	8,57	509	3,90	14,3	3,20	1,99	40,1	85,6	0,176
Žanjice	527	2,40	2,87	2,88	3,10	8,55	466	6,57	13,1	5,06	1,71	75,4	241	0,243
Proljeće 2015														
IBMK	260	1,78	0,77	0,77	1,28	8,33	219	2,36	8,98	2,29	2,32	53,4	88,2	0,107
COGI	164	0,87	0,96	1,03	0,77	6,16	141	2,14	7,70	2,35	1,41	46,1	103	0,135
Žanjice	160	2,44	1,81	2,10	1,53	11,2	177	2,68	19,5	4,39	2,41	127	128	0,263
Ljeto 2015														
IBMK	61,1	2,09	1,28	0,66	0,81	7,06	122	1,66	8,53	1,27	1,80	54,8	110	0,083
COGI	48,0	3,42	1,84	0,98	0,99	6,45	108	2,16	12,2	3,11	2,50	92,5	203	0,138
Žanjice	74,6	6,76	2,05	2,24	1,38	9,61	138	2,71	22,2	6,57	2,67	162	218	0,226
Jesen 2015														
IBMK	376	2,67	1,73	0,85	1,96	9,05	363	2,50	14,0	2,46	3,50	75,8	139	0,163
COGI	189	1,50	2,15	0,80	1,41	6,67	194	1,54	9,65	1,94	1,86	61,8	173	0,122
Žanjice	756	5,30	2,08	1,44	4,05	6,63	659	4,49	17,1	6,24	1,57	68,6	126	0,157
Srednja vr.	281	2,34	1,71	1,24	1,56	7,69	255	2,85	12,0	3,16	2,12	69,4	140	0,156
Najniža vr.	48,0	0,40	0,77	0,40	0,72	6,08	107	1,54	6,36	1,27	1,37	29,8	85,6	0,083
Najviša vr.	830	6,76	2,87	2,88	4,05	11,2	659	6,57	22,2	6,57	3,50	162	241	0,263

vr. – vrijednost

Tabela 4.6. Koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima dagnji sakupljenih tokom 2016. godine (mg/kg suvog uzorka)

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg
Zima 2016														
IBMK	547	5,07	2,20	1,00	2,89	13,2	521	2,68	14,7	3,67	3,55	95,0	133	0,221
COGI	395	2,39	2,32	1,24	1,59	7,81	333	3,16	11,0	3,29	2,13	60,7	124	0,234
Žanjice	547	2,85	2,62	1,67	3,15	7,36	499	4,30	11,2	4,84	2,17	58,4	127	0,269
Proljeće 2016														
IBMK	241	3,45	1,09	0,65	1,35	8,86	239	1,23	15,8	2,10	2,76	160	66,4	0,100
COGI	392	2,11	1,24	1,13	1,38	7,54	318	2,70	14,6	3,87	1,81	38,6	87,4	0,148
Žanjice	208	2,55	1,38	1,23	1,28	6,76	230	1,92	8,16	3,57	1,55	60,8	95,1	0,138
Ljeto 2016														
IBMK	102	1,80	1,13	0,53	0,98	6,04	137	1,36	9,04	1,07	1,48	56,4	89,8	0,099
COGI	109	2,84	1,37	0,77	0,81	5,22	121	2,52	9,55	1,76	1,41	55,8	124	0,121
Žanjice	78,6	0,99	1,48	0,72	0,97	4,23	123	1,94	6,14	1,79	1,30	46,4	137	0,111
Jesen 2016														
IBMK	242	4,02	2,02	0,72	1,99	11,6	292	1,51	14,3	2,09	2,92	58,1	132	0,123
COGI	82,2	1,34	1,16	0,56	0,67	5,75	105	1,74	6,26	1,59	1,15	35,9	84,1	0,100
Žanjice	132	11,2	1,72	1,48	1,50	6,57	165	2,43	6,32	3,40	1,33	43,1	153	0,137
Srednja vr.	256	3,38	1,65	0,98	1,55	7,57	257	2,29	10,6	2,75	1,96	64,1	113	0,150
Najniža vr.	78,6	0,99	1,09	0,53	0,67	4,23	105	1,23	6,14	1,07	1,15	35,9	66,4	0,099
Najviša vr.	547	11,2	2,62	1,67	3,15	13,2	521	4,30	15,8	4,84	3,55	160	153	0,269

vr. - vrijednost

Prosječne koncentracije elemenata u uzorcima dagnji sa tri lokacije kretale su se u sledećem opadajućem nizu:

- Al > Fe > Zn > Sr > Mn > Cu > Ni > Li > Ba > Pb > Cd > Cr > Co > Hg, za period jesen 2014. – jesen 2015. godine,
- Fe > Al > Zn > Sr > Mn > Cu > Ba > Ni > Li > Pb > Cd > Cr > Co > Hg, za 2016. godinu,
- Al > Fe > Zn > Sr > Mn > Cu > Ni > Ba > Li > Pb > Cd > Cr > Co > Hg, za cijeli period istraživanja.

Primjećuje se da su razlike u redosledu elemenata između prve i druge godine, kao i u odnosu na generalni redosled u toku cjelokupnog perioda istraživanja, bile neznatne i u najvećoj mjeri se odnose na razlike u koncentraciji Ba, Li i Ni. Tako je prosječna koncentracija Ba u toku prvog perioda istraživanja (jesen 2015. – jesen 2016. godine) iznosila 2,34 mg/kg, a tokom drugog perioda (2016. godina) je bila 3,38 mg/kg. Srednje vrijednosti koncentracija Li i Ni u prvom periodu su bile 2,85 mg/kg i 3,16 mg/kg, dok su u drugom periodu iznosile 2,29 mg/kg i 2,75 mg/kg, redom. Između prvog i drugog ispitivanog

perioda postojala je razlika i u koncentracijama Al i Fe, pa tako i u njihovom rasporedu u nizu elemenata. U prvom periodu je prosječna koncentracija Al iznosila 281 mg/kg, dok je prosječna koncentracija Fe bila 255 mg/kg. Međutim, u tkivu dagnji uzorkovanih 2016. godine prosječna koncentracija Al (256 mg/kg) bila je gotovo identična kao i prosječna koncentracija Fe (257 mg/kg), zbog čega je redosled ova dva elementa na ukupnom nivou bio isti kao u toku prvog dijela istraživanja, Tabela 4.5 i Tabela 4.6.

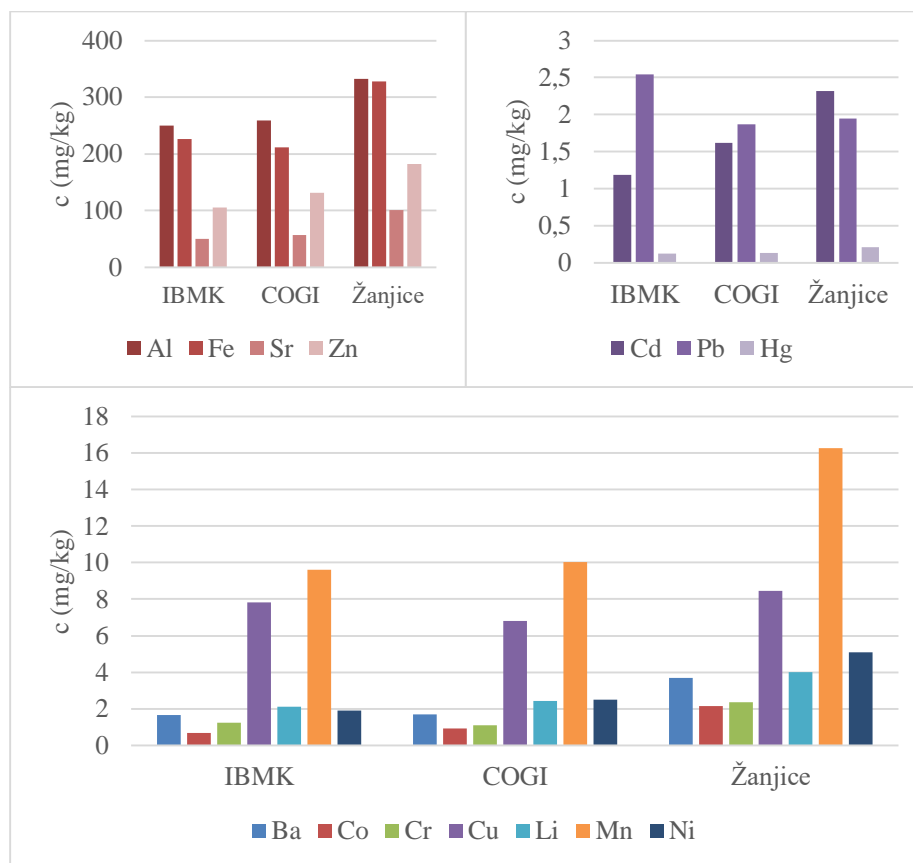
Elementi kao što su Fe, Zn, Mn i Cu su esencijalni; Pb, Cd i Hg su toksični, dok npr. Li i Sr nisu kritični sa aspekta njihovog toksičnog dejstva na dagnje [3]. Litijum i Sr vjerovatno bivaju ugrađeni u aragonitske ljuštore školjki kao Li_2CO_3 i SrCO_3 , tj. Li^+ i Sr^{2+} mogu biti zamjena za Ca^{2+} na mjestu kalcifikacije [287].

Kada se opadajući niz elemenata u uzorcima dagnji uporedi sa nizom elemenata u sedimentu ($\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Ba} > \text{Li} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Hg}$ – Poglavlje 4.1), uočava se da se, za razliku od sedimenta, Cu i Zn, kao esencijalni elementi, kod dagnji javljaju u prvom dijelu niza. Značajna je i razlika u položaju Cr, koji je kod dagnji u posljednjem dijelu niza, dok je kod sedimenta peti u nizu. Od svih elemenata ispitivanih u sedimentu, samo je sadržaj Cr bio iznad gornje granične vrijednosti po preporuci CCME (Kandski pravilnik) [156], i to na dvije od tri ispitivane lokacije, IBMK i COGI. Evropsko tlo generalno sadrži visoke koncentracije Cr [282], a korelaciona analiza je pokazala da su porastu njegove koncentracije u sedimentu sa ovih lokacija vjerovatno doprinijeli i drugi izvori, nezavisni od izvora ostalih elemenata koji se prirodno javljaju, Tabela 4.4. Sediment na lokacijama IBMK (56,21 %) i COGI (66,02 %) ima mnogo viši sadržaj gline u odnosu na pjeskoviti sediment sa Žanjica (24,2 % gline), a glinoviti sedimenti bolje adsorbuju elemente. Zbog toga je njihova koncentracija u vodenom stubu iznad površinskog sedimenta niža, što uzrokuje i nižu koncentraciju u tkivu dagnji [283]. Sličan obrazac je nađen i za druge elemente. Koncentracije većine elemenata su generalno bile više u sedimentima sa lokacija IBMK i COGI, Tabela 4.1, a niže u dagnjama sa ovih lokacija, u poređenju sa Žanjicama, Tabela 4.5 i Tabela 4.6.

4.2.1. Razlike u koncentracijama elemenata u tkivu dagnji između lokacija tokom ispitivanog perioda

Grafici na Slikama 4.7, 4.8 i 4.9 predstavljaju prosječne koncentracije ispitivanih elemenata u tkivu dagnji na pojedinim lokacijama u periodu jesen 2014. – jesen 2015. godine, Slika 4.7, tokom 2016. godine, Slika 4.8, i tokom cijelog perioda istraživanja, jesen 2014. – jesen 2016. godine, Slika 4.9. Sa ovih slika, kao i iz Tabela 4.5 i 4.6, se može vidjeti da su prosječne koncentracije većine elemenata bile najviše u uzorcima dagnji sa Žanjica. To naročito važi za prvi dio ispitivanog perioda, kada su prosječne koncentracije gotovo svih elemenata u tkivu dagnji sa Žanjica bile znatno više nego u uzorcima sa drugih lokacija, što se oslikava i na prosječne koncentracije za cjelokupan period istraživanja, Slika 4.7 i 4.9.

U prvom periodu istraživanja, koji obuhvata jesen 2014, i zimu, proljeće, ljeto i jesen 2015. godine, Slika 4.7, najviše prosječne koncentracije svih elemenata, izuzev Pb, su izmjerene u uzorcima iz divljih populacija dagnji sa Žanjica. Osim Cu, čije su prosječne koncentracije u uzorcima sa drugih lokacija (IBMK – 7,82 mg/kg, COGI – 6,79 mg/kg) bile približne prosječnoj koncentraciji u tkivu dagnji sa Žanjica (8,46 mg/kg), koncentracije svih ostalih elemenata su bile značajno više u uzorcima sa Žanjica. Najniže prosječne koncentracije Al, Ba, Cd, Co, Li, Mn, Ni, Sr, Zn i Hg su izmjerene u uzorcima sa lokacije IBMK, dok su najniže prosječne koncentracije Cr, Cu, Fe i Pb izmjerene u tkivu dagnji sa lokacije COGI. Ipak, koncentracije u uzorcima dagnji sa ove dvije lokacije su u prosjeku bile jako slične. Samo je u uzorcima sa lokacije IBMK nađen najviši sadržaj Pb, koji je u prosjeku iznosio 2,54 mg/kg, dok je u uzorcima dagnji sa lokacija COGI i Žanjice prosječna koncentracija Pb u toku prvog dijela istraživanja bila 1,87 mg/kg i 1,95 mg/kg, redom, Tabela 4.5 i Slika 4.7.

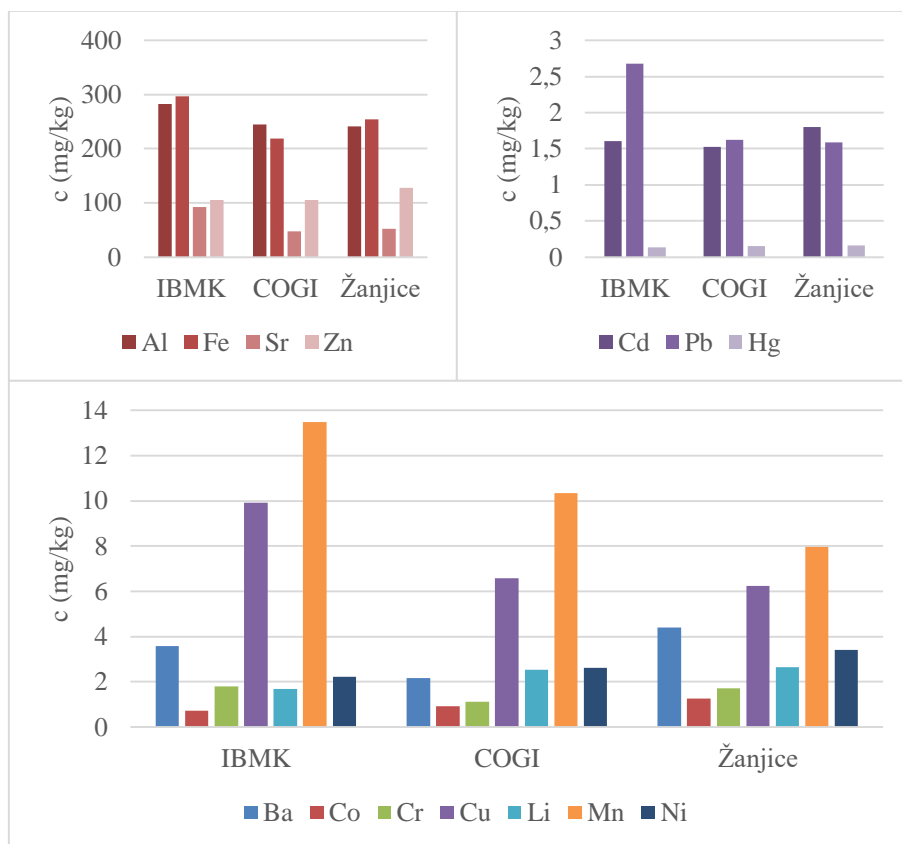


Slika 4.7. Prosječne koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima dagnji sakupljenih u periodu jesen 2014. – jesen 2015. godine

Imajući u vidu granulometrijski sastav sedimenta na ispitivanim lokacijama, kao što je već objašnjeno, ovakva raspodjela elemenata u uzorcima dagnji je bila očekivana. Iako se nalazi u blizini otvorenog mora, na plaži Žanjice je smješteno više restorana i vikendica, sa ispuštima otpadne vode direktno u more. To je posebno izraženo tokom ljetnje turističke sezone [13]. Ipak, pjeskoviti sediment na ovoj lokaciji u manjoj mjeri akumulira elemente u tragovima u odnosu na glinovite sedimente sa lokacija IBMK i COGI. Zbog toga se u morskoj vodi na Žanjicama može očekivati veći sadržaj elemenata u tragovima u odnosu na druge dvije lokacije, a tako i u tkivu dagnji. Među svim elementima koji su nađeni u povišenim koncentracijama u tkivu dagnji sa lokacije Žanjice, izdvaja se Sr. Sadržaj ovog elementa je i u uzorcima sedimenta sa ove lokacije, kao i u uzorcima dagnji iz prvog dijela istraživačkog perioda, bio znatno viši nego na ostalim lokacijama, Tabela 4.1 i Tabela 4.5. Naime, prosječna koncentracija Sr u tkivu dagnji sa Žanjica je iznosila 101 mg/kg, dok je u uzorcima dagnji sa lokacija IBMK i COGI prosječan sadržaj ovog elementa tokom prvog dijela istraživanja bio 50,2 mg/kg i 57 mg/kg, redom, Tabela 4.5. To još jednom pokazuje da je Sr sveprisutan na Žanjicama i upućuje na njegovo prirodno porijeklo.

Što se tiče drugog dijela istraživačkog perioda, Slika 4.8, od zime do jeseni 2016. godine, najviše prosječne koncentracije polovine elemenata, i to Ba, Cd, Co, Li, Ni, Zn i Hg, izmjerene su u uzorcima dagnji sa Žanjica, dok su najviše prosječne koncentracije ostalih elemenata, Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb i Sr, nađene u tkivu dagnji sa lokacije IBMK. Najniže prosječne koncentracije Co, Li, Ni i Hg su bile u uzorcima dagnji sa lokacije IBMK, dok su koncentracije Ba, Cd, Cr, Fe, Sr i Zn u prosjeku bile najniže u uzorcima sa uzgajališta školjki, COGI. Prosječan sadržaj Al, Cu, Mn i Pb je bio najniži u tkivu dagnji sa Žanjica, Tabela 4.6 i Slika 4.8.

Generalno gledano, razlike između koncentracija na pojedinim lokacijama u drugom periodu istraživanja su bile znatno manje nego u prvom dijelu istraživačkog perioda, Tabele 4.5 i 4.6 i Slike 4.7 i 4.8. Čak ni najviša prosječna koncentracija u velikom broju slučajeva nije upadljiva na grafiku, dok su vrijednosti za druge dvije lokacije uglavnom slične. Najveća razlika između prosječnih koncentracija u dagnjama sa ispitivanih lokacija je nađena za Ba, Slika 4.8, za koji je u uzorcima sa Žanjica izmjereno 4,39 mg/kg, što je dva puta viša vrijednost od prosječne koncentracije u mekom tkivu dagnji sa lokacije COGI (2,17 mg/kg), Tabela 4.6.

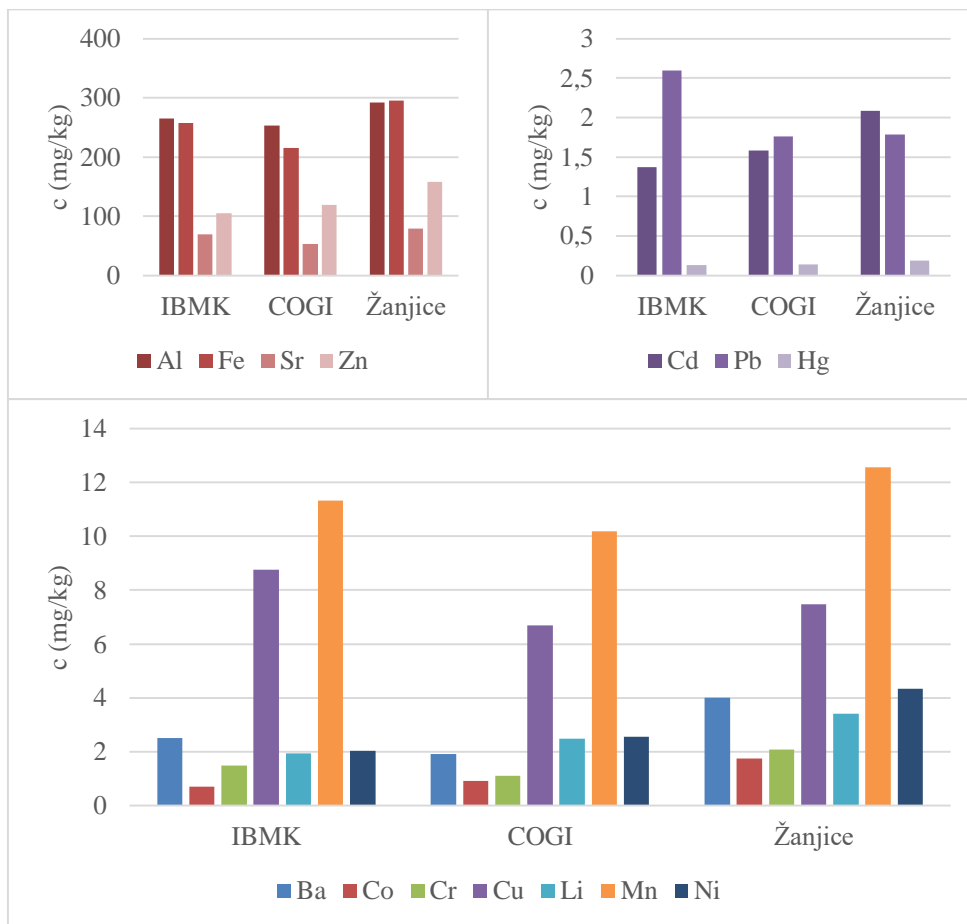


Slika 4.8. Prosječne koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima dagnji sakupljenih tokom 2016. godine

Kada se vrijednosti dobijene za 2016. godinu uporede sa prvim dijelom istraživanja, uočava se razlika u raspodjeli elemenata između dva perioda. To se prvenstveno odnosi na uzorke sa lokacije Žanjice. Iako je i u drugom periodu u uzorcima sa ove lokacije nađena najviša prosječna koncentracija polovine ispitivanih elemenata, izmjerene vrijednosti nisu bile značajno više nego na drugim lokacijama, kao što je to bio slučaj u prvom dijelu istraživačkog perioda. S druge strane, kod uzoraka sa druge dvije lokacije nije nađena značajna razlika među koncentracijama iz dva perioda istraživanja, Slike 4.7 i 4.8 i Tabele 4.5 i 4.6. Ova pojava se može objasniti različitim porijeklom uzoraka sa Žanjica, tj. različitom vrstom biomonitoringa na ovoj lokaciji. Naime, kako su od početka istraživanja pa sve do jeseni 2015. godine na Žanjicama uzorkovane dagnje iz divljih populacija, može se reći da rezultati iz tog perioda oslikavaju pravo stanje morske sredine tog područja. Usled nedostatka uzoraka divljih dagnji na Žanjicama, u jesen 2015. godine su na ovu lokaciju donijete jedinice dagnji sa druge dvije lokacije i „nasađene” u neposrednoj blizini mjesta odakle su do tada sakupljane divlje dagnje. U narednom periodu su uzorkovane dagnje koje su prethodno kao odrasle jedinice donijete na ovu lokaciju, odnosno na

Žanjcama je primjenjivan aktivni biomonitoring *in situ*. Kako mlade jedinke najbrže akumuliraju elemente u tragovima [138], jasno je zašto su koncentracije u uzorcima iz divljih populacija dagnji sa Žanjica bile toliko različite u odnosu na vrijednosti izmjerene u dagnjama donesenim na ovu lokaciju iz drugih oblasti.

Sa Slike 4.9, koja prikazuje cjelokupan period istraživanja, se vidi da su prosječne koncentracije većine elemenata u tragovima u toku cijelog perioda istraživanja bile najviše u mekom tkivu dagnji sa lokacije Žanjice, bez obzira na to što su tokom 2016. godine koncentracije elemenata u uzorcima dagnji sa ove lokacije bile niže nego u prvom dijelu istraživačkog perioda. Na ukupnom nivou su samo prosječne koncentracije Cu (8,75 mg/kg) i Pb (2,6 mg/kg) bile više u uzorcima dagnji sa lokacije IBMK nego u dagnjama sa lokacije Žanjice (Cu: 7,47 mg/kg i Pb: 1,79 mg/kg), Tabela 4.5 i Tabela 4.6.



Slika 4.9. Prosječne koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima dagnji za cijeli period istraživanja

Slično kao za sediment, i u dagnjama sa lokacije IBMK je uočen porast koncentracije Pb tokom vremena, sa najvišim vrijednostima izmjerenim u jesen 2015. godine (3,5 mg/kg) i zimu 2016. godine (3,55 mg/kg). Posmatrajući cjelokupan period istraživanja, uočava se da su u prosjeku najniže vrijednosti Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb i Sr izmjerene u uzorcima dagnji sa lokacije COGI, dok su najniže koncentracije svih ostalih elemenata bile u mekom tkivu dagnji sa lokacije IBMK, Tabele 4.5 i 4.6, Slika 4.9. Ipak, najviša pojedinačna koncentracija Al je izmjerena u zimskim uzorcima sa lokacije COGI 2015.

godine (830 mg/kg), ali ova vrijednost nije uticala na prosječne koncentracije, jer je u ljetnjim uzorcima sa iste lokacije i u istoj godini izmjerena najniža vrijednost ovog elementa (48 mg/kg), Tabela 4.5.

4.2.2. Sezonska varijabilnost

Na osnovu dobijenih koncentracija elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji, uzorkovanih na tri lokacije tokom devet sezona u periodu jesen 2014. – jesen 2016. godine, izvršena je analiza sezonskog variranja sadržaja pojedinih elemenata, a poređenje po sezonama predstavljeno na Slici 4.10, za prvi period (jesen 2014. – jesen 2015. godine), i na Slici 4.11, za drugi period istraživanja (2016. godina). Vidljiva je prilična razlika u koncentracijama većine elemenata između različitih sezona tokom cijelog perioda istraživanja.

U prvom dijelu istraživačkog perioda, jesen 2014. – jesen 2015. godine, koncentracije Al, Cr, Fe i Li su bile povišene u zimskim uzorcima u odnosu na jesenje, pa su opadale idući od zime ka ljetu, da bi u jesen 2015. godine opet došlo do porasta koncentracija. S druge strane, koncentracije Ba, Mn, Ni, Pb, Sr i Zn su u prosjeku bile najviše u ljetnjim uzorcima, Slika 4.10, iako to nije bio slučaj za svaku lokaciju. Naime, najviše koncentracije svih tih elemenata u uzorcima sa lokacije IBMK zabilježene su u jesen 2015. godine. Koncentracije Mn, Ni i Pb u dagnjama sa lokacije IBMK su bile više u zimskim (9,21 mg/kg, 2,07 mg/kg i 2,67 mg/kg, redom) nego u ljetnjim uzorcima (8,53 mg/kg, 1,27 mg/kg, 1,8 mg/kg) i opadale su idući od zime prema ljetu, a zatim opet rasle u jesen (14 mg/kg, 2,46 mg/kg, 3,5 mg/kg). Samo je za Ni zabilježena nešto viša koncentracija u proljeće (2,29 mg/kg), u odnosu na zimsko uzorkovanje. Sadržaj Sr i Zn u uzorcima sa lokacije IBMK je konstantno rastao od zime (29,8 mg/kg i 86,4 mg/kg, redom), preko proljeća (53,4 mg/kg i 88,2 mg/kg) i ljeta (54,8 mg/kg, 110 mg/kg), pa sve do jeseni 2015. (75,8 mg/kg, 139 mg/kg), a primijećen je i pad koncentracije u zimskim uzorcima u odnosu na jesen 2014. godine (37,3 mg/kg i 105 mg/kg). Koncentracije Mn (14,3 mg/kg) i Ni (3,2 mg/kg) za lokaciju COGI bile su više u zimskim nego u ljetnjim uzorcima (12,2 mg/kg, 3,11 mg/kg), mada ta razlika nije bila značajna, Tabela 4.5. Najviša koncentracija Zn u uzorcima sa lokacije Žanjice je nađena takođe u zimskom periodu (241 mg/kg), ali sadržaj ovog elementa se ni u ljetnjim uzorcima sa Žanjica nije značajno razlikovao (218 mg/kg). Što se tiče sezonskih promjena u koncentraciji Zn, u uzorcima dagnji sa ove lokacije je primijećen pad koncentracije u proljeće (128 mg/kg), u odnosu na zimsku sezonu, zatim je tokom ljeta došlo do porasta koncentracije, a onda opet do pada u jesen 2015. godine (126 mg/kg), Tabela 4.5.

Tako je generalno, uzimajući u obzir sve tri lokacije, u zimskoj sezoni došlo do porasta sadržaja Ba, Mn, Ni, Pb i Zn u odnosu na jesen 2014, zatim je zabilježen pad koncentracije u proljećnim uzorcima, da bi opet došlo do porasta koncentracije sva četiri elementa u ljetnjoj sezoni i blagog pada u jesen 2015. godine. Za Sr je, pak, primijećen porast koncentracije idući od zime ka ljetu, da bi u jesen došlo do pada koncentracije, Slika 4.10.

Najviša prosječna koncentracija Cd zabilježena je u jesen 2015. (1,99 mg/kg) i sadržaj ovog elementa je opadao od jeseni (1,9 mg/kg) preko zime (1,75 mg/kg) i proljeća (1,18 mg/kg), pa je od ljeta (1,73 mg/kg) opet rastao. Što se tiče Co, Cu i Hg, njihove prosječne koncentracije su, slično kao kod Al, Cr, Fe i Li, porasle tokom zime 2015. (Co: 1,59 mg/kg, Cu: 8,58 mg/kg, Hg: 0,188 mg/kg), u odnosu na jesen (1 mg/kg, 6,16 mg/kg, 0,127 mg/kg), a zatim su blago opadale idući prema toplijem dijelu godine. Tako je u ljetnjim uzorcima dagnji prosječna koncentracija ova tri elementa iznosila: 1,29 mg/kg, 7,71 mg/kg i 0,149 mg/kg, redom, Tabela 4.5 i Slika 4.10. Ipak, u jesen 2015. godine nije došlo do očekivanog porasta koncentracije, već je na Žanjicama došlo do pada koncentracije sva tri elementa (Co: 1,44 mg/kg, Cu: 6,63 mg/kg, Hg: 0,157 mg/kg), u odnosu na ljeto (2,24 mg/kg, 9,61 mg/kg i 0,226 mg/kg), a sadržaj Co je bio niži i na lokaciji COGI (ljeto 2015. god: 0,98 mg/kg, jesen: 0,8 mg/kg), zbog čega su prosječne koncentracije ovih elemenata bilježile blagi pad u jesen 2015. godine, u poređenju sa ljetnjom sezonom, Tabela 4.5 i Slika 4.10.

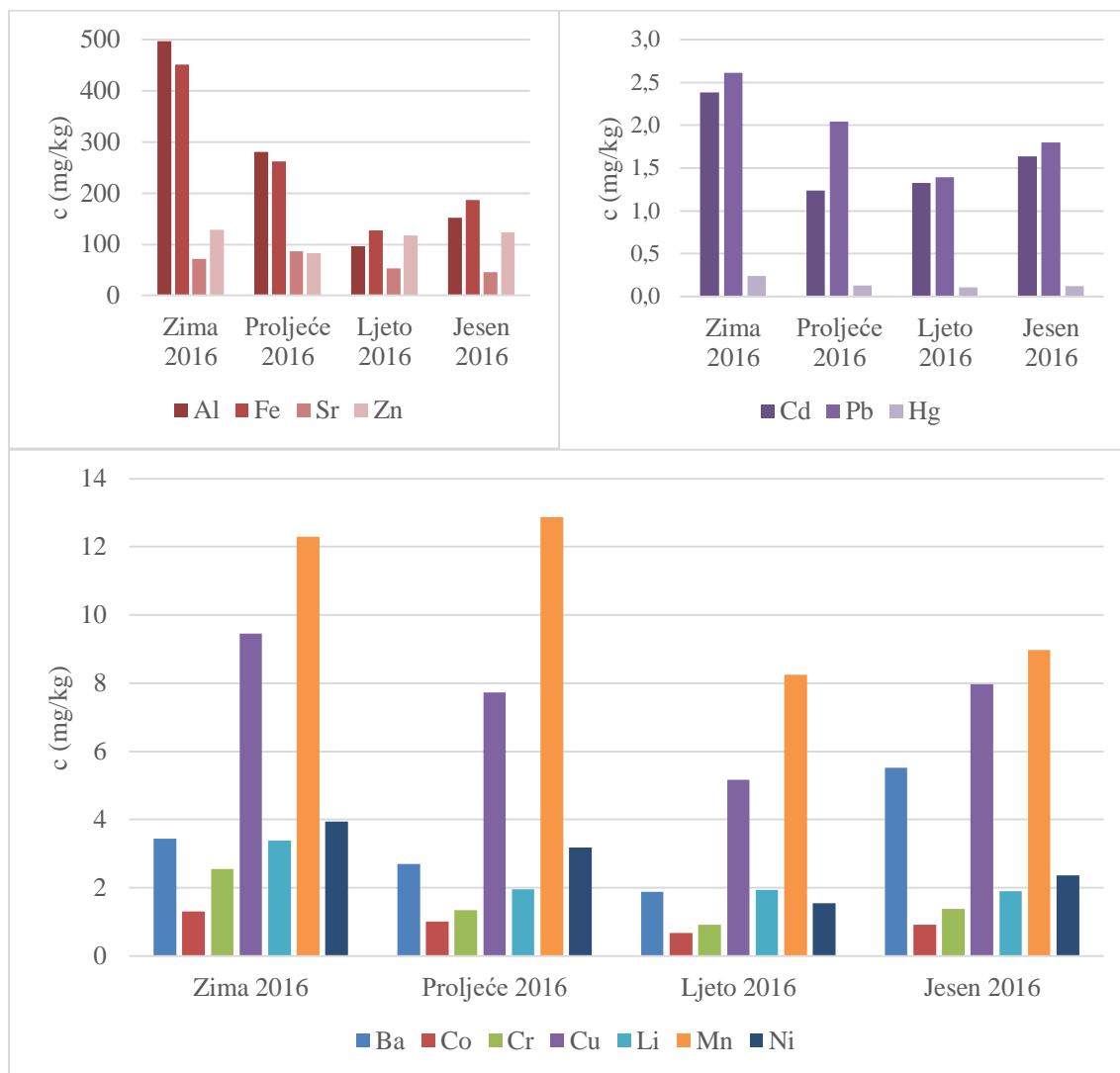


Slika 4.10. Sezonsko poređenje prosječnih koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima dagnji u periodu jesen 2014. – jesen 2015. godine

U drugom dijelu ispitivanog perioda, koji je uključivao zimu, proljeće, ljeto i jesen 2016. godine, Slika 4.11, dobijena je pravilnija raspodjela elemenata po sezonama nego što je to bio slučaj za prvi period istraživanja. Zapravo, tokom 2016. godine prosječne koncentracije Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb i Hg su opadale idući od zime prema ljetu i onda opet rasle u jesen, Slika 4.11. Jedino su koncentracije u jesenjim uzorcima sa lokacije COGI za većinu elemenata odstupale od ovog obrasca, Tabela 4.6. Osim toga, i koncentracija Ba je u dagnjama sa ove lokacije bila viša u ljetnjoj (2,84 mg/kg) nego u proljećnoj sezoni (2,11 mg/kg), a u jesenjoj je došlo do pada koncentracije (1,34 mg/kg). Takođe, koncentracija Ni za lokaciju COGI je bila viša u proljećnim (3,87 mg/kg) nego u zimskim uzorcima dagnji (3,29 mg/kg), ali ništa od toga nije uticalo na cjelokupnu sliku o sezonskom variranju, Tabela 4.6 i Slika 4.11.

Koncentracije Cd, Li i Zn su u proljećnim (1,24 mg/kg, 1,95 mg/kg i 83 mg/kg, redom) i ljetnjim uzorcima (1,33 mg/kg, 1,94 mg/kg, 117 mg/kg) u drugom dijelu ispitivanog perioda bile niže nego u zimskim (2,38 mg/kg, 3,38 mg/kg i 128 mg/kg). U jesenjim uzorcima su, na prosječnom nivou, koncentracije Cd (1,63 mg/kg) i Zn (123 mg/kg) opet porasle, dok je koncentracija Li blago opala (1,89 mg/kg), Tabela 4.6 i Slika 4.11. Ipak, jesenji pad koncentracije Li zabilježen je samo u dagnjama sa lokacije COGI (ljeto: 2,52 mg/kg, jesen: 1,74 mg/kg). U jesenjim uzorcima sa lokacije COGI zabilježen je i pad koncentracije Cd (1,16 mg/kg) i Zn (84,1 mg/kg), u odnosu na ljetnju sezonu (1,37 mg/kg i 124

mg/kg), zbog čega prosječne jesenje koncentracije nisu bile značajno više od ljetnjih. Takođe, za razliku od raspodjele Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb i Hg, prosječan sadržaj Cd i Li je bio vrlo sličan u proljećnim (1,24 mg/kg i 1,95 mg/kg, redom) i ljetnjim uzorcima (1,33 mg/kg i 1,94 mg/kg), dok je sadržaj Zn u ljetnjim uzorcima (117 mg/kg) bio povišen u odnosu na proljeće (83 mg/kg), Tabela 4.6.



Slika 4.11. Sezonsko poređenje prosječnih koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima dagnji tokom 2016. godine

Što se tiče Mn, njegove koncentracije su generalno bile slične u zimskim (12,3 mg/kg) i proljećnim uzorcima (12,9 mg/kg), sa blagim porastom u proljeće. U ljetnjoj sezoni je došlo do pada prosječne koncentracije Mn (8,24 mg/kg), a u jesen opet do blagog porasta (8,97 mg/kg), Tabela 4.6 i Slika 4.11. Promjena koncentracije Mn po sezonama se dijelom razlikovala u uzorcima sa Žanjica, u kojima je u proljeće izmjerena niža koncentracija (8,2 mg/kg) nego u zimskim uzorcima (11,2 mg/kg), ali je i u jesenjim uzorcima sa lokacije COGI izmjerena niža koncentracija (6,26 mg/kg) nego u ljetnjim uzorcima (9,55 mg/kg). Zahvaljujući tome, prosječna jesenja koncentracija Mn nije bila značajno viša od ljetnje. Sadržaj Sr je, u prosjeku, bio nešto viši u proljećnim (86,4 mg/kg) nego u zimskim uzorcima (71,4 mg/kg), a zatim je opadao, pa su u ljetnjim (52,9 mg/kg) i jesenjim uzorcima (45,7 mg/kg)

zabilježene približne koncentracije. Izuzetak je bila lokacija COGI, gdje je u zimskim (60,7 mg/kg) i ljetnjim uzorcima (55,8 mg/kg) nađena slična koncentracija Sr, viša nego u prolječnim (38,6 mg/kg) i jesenjim uzorcima (35,9 mg/kg), koje su takođe bile vrlo slične, Tabela 4.6.

Generalno gledano, uočene su značajne razlike u koncentracijama elemenata u tragovima između različitih sezona, a naročito između zimske i ljetnje sezone. Iako u prvom dijelu istraživanog perioda nije ustanovljena ravnomjerna raspodjela koncentracije velikog broja elemenata po sezonama, naročito kada su u pitanju Ba, Mn, Ni, Pb, Sr i Zn, u drugom dijelu, tokom 2016. godine, dobijena je značajno jasnija slika o sezonskom variranju koncentracije ispitanih elemenata. Tako je u drugom dijelu ispitivanog perioda većina elemenata, uključujući čak i Ba, Ni i Pb, imala približno sličnu raspodjelu, sa najvišim koncentracijama u zimskim uzorcima, Tabele 4.5 i 4.6 i Slike 4.10 i 4.11. Na višim temperaturama raste metabolička aktivnost, što može doprinijeti većem stepenu akumulacije metala u ovim organizmima, usled većih energetske potreba organizma [288]. Zbog toga su nađene razlike u koncentracijama elemenata u uzorcima dagnji iz različitih sezona bile očekivane. Međutim, porast koncentracije pojedinih elemenata u hladnom dijelu godine, koji je bio naročito izražen u drugoj godini istraživanja, odgovara periodu kada organizam u većoj mjeri skladišti energetske rezerve, prije perioda reprodukcije [289]. S druge strane, visoke koncentracije nekih elemenata tokom zime se mogu objasniti i niskim nutritivnim statusom, odnosno manjom masom mekog tkiva dagnji tokom perioda mirovanja. Dok se masa tkiva smanjuje, sadržaj metala ostaje isti, pa koncentracija izražena u odnosu na masu raste [290].

4.2.3. Poređenje koncentracija elemenata u tragovima u tkivu dagnji sa podacima iz literature

Koncentracije elemenata u tragovima, nađene u tkivu dagnji iz različitih oblasti Jadranskog i Sredozemnog mora, kao i koncentracije nađene tokom naših istraživanja u tkivu dagnji iz Boke Kotorske predstavljene su u Tabeli 4.7. U cilju upoređivanja i izvođenja zaključaka o promjenama u stanju morske sredine Bokokotorskog zaliva tokom desetogodišnjeg perioda, pored podataka za koncentracije elemenata u tkivu dagnji tokom perioda 2014–2016. godina, dat je i pregled podataka dobijenih ranijim istraživanjima u zalivu (2005–2009. godina) [48, 49].

Poređenjem naših rezultata sa podacima iz literature, uočava se da se vrlo mali broj autora bavio ispitivanjem Al i Ba u tkivu dagnji, a ispitivanjem Li i Sr se nije bavio niko od autora čiji su rezultati navedeni u Tabeli 4.7. Dok su koncentracije Al nađene našim istraživanjem u mekom tkivu dagnji iz Bokokotorskog zaliva (48 mg/kg – 830 mg/kg) bile u okviru vrijednosti nađenih u tkivu dagnji sa cijele obale Turske, tj. na obalama Crnog, Mramornog, Egejskog i Levantskog mora (7 mg/kg – 850 mg/kg) [37], najviše koncentracije su bile iznad vrijednosti nađenih u tkivu dagnji sa obale Italije, na Ligurskom moru (100 mg/kg – 264 mg/kg). Ipak, prosječna koncentracija izmjerena tokom cijelog ispitivanog perioda u tkivu dagnji iz Boke Kotorske (270 mg/kg) je bila bliska vrijednostima nađenim u dagnjama sa obale Ligurskog mora [36], Tabela 4.7. Sadržaj Ba (prosječna vrijednost 2,8 mg/kg), osim jedne ekstremne vrijednosti (11,2 mg/kg) nađene u dagnjama sa lokacije Žanjice u jesen 2016. godine, Tabele 4.5 i 4.6, je takođe bio u okviru vrijednosti nađenih u mekom tkivu dagnji sa obale Italije, sjeverni Jadran (1,14 mg/kg – 7,64 mg/kg) [212], Tabela 4.7.

Što se tiče Sr, u literaturi su nađeni podaci za dagnje sa obale Južne Afrike, na Atlantskom okeanu, a izmjerene vrijednosti su se kretale u opsegu od 18,5 mg/kg do 88 mg/kg [23]. Prosječna koncentracija Sr u dagnjama iz Bokokotorskog zaliva (67 mg/kg) je bila u okviru vrijednosti nađenih u tkivu dagnji sa obale Južne Afrike, ali najviše vrijednosti izmjerene tokom našeg istraživanja (najviša izmjerena vrijednost 162 mg/kg) bile su iznad vrijednosti nađenih za obalu Južne Afrike, Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Koncentracije elemenata u tragovima u tkivu dagnji iz različitih oblasti Jadranskog i Sredozemnog mora (mg/kg suvog uzorka)

Lokacija	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg
Slovenija, Tršćanski zaliv, sjeverni Jadran [291]	/	/	0,51-1,24	/	/	3,46-11,3	/	/	/	/	0,76-2,16	/	73,4-172	/
Slovenija, sjeverni Jadran [269]	/	/	0,44-1,09	0,31-2,09	2,70-10,3	6,50-49,0	/	/	9,60-29,8	2,80-8,00	0,79-11,5	/	73,0-249	/
Italija, sjeverni Jadran [212]	/	1,14-7,64	0,41-1,60	/	0,39-2,31	1,08-8,12	58,6-469	/	4,38-16,4	1,43-6,53	0,29-2,95	/	23,2-153	0,022-0,186
Hrvatska, Istra, sjeverni Jadran [24]	/	/	0,11-0,30	/	/	1,25-12,4	/	/	/	/	0,46-1,12	/	10,0-47,3	0,00-0,04
Hrvatska, Malostonski zaliv, južni Jadran [292]	/	/	0,39-2,40	/	0,41-4,61	1,98-11,0	/	/	/	/	0,24-3,69	/	49,0-418	0,08-0,28
Italija, obala Apulije, južni Jadran [11]	/	/	0,38-1,84	/	0,96-9,46	4,66-19,2	/	/	/	1,02-15,1	0,37-3,25	/	/	0,10-0,81
Albanija, Jonsko more [12]	/	/	0,06-0,39	/	0,11-0,51	0,97-5,03	/	/	/	/	0,04-0,16	/	/	0,012-0,046
Italija, Ligursko more [36]	100-264	/	0,045-0,06	0,09-0,16	0,14-0,65	0,57-1,32	1,02-117	/	0,05-4,38	0,35-0,59	0,12-1,05	/	0,55-42,8	0,01-0,014
Alžir, Sredozemno more [289]	/	/	0,50-0,82	/	/	1,00-15,7	/	/	/	/	3,10-15,5	/	71,6-154	/
Turska, Crno, Mramorno, Egejsko, Levantsko more [37]	7,00-850	/	0,09-3,32	0,54-1,91	0,17-6,88	3,90-172	38,0-1090	/	2,00-34,9	1,30-17,0	<LD-22,9	/	16,0-441	/
Crna Gora, Boka Kotorska, naši podaci (opseg i srednja vrijednost)	48,0-830 (270)	0,40-11,2 (2,80)	0,77-2,87 (1,68)	0,40-2,88 (1,12)	0,67-4,05 (1,55)	4,23-13,2 (7,64)	105-659 (256)	1,23-6,57 (2,60)	6,14-22,2 (11,4)	1,07-6,57 (2,98)	1,15-3,55 (2,05)	29,8-162 (67,0)	66,4-241 (128)	0,083-0,269 (0,153)
Crna Gora, Boka Kotorska, 2005-2007. [49]	/	/	1,40-3,00 (2,20)	1,10-9,10 (4,45)	2,00-5,50 (3,71)	4,60-12,4 (8,07)	86,7-364 (178)	/	1,50-49,6 (12,5)	3,40-18,9 (9,08)	3,10-17,7 (8,43)	/	82,0-245 (161)	0,025-1,04 (0,402)
Crna Gora, Boka Kotorska, 2007-2009. [48]	/	/	0,90-5,05 (1,98)	2,40-14,6 (6,31)	/	1,65-15,6 (5,92)	54,4-752 (259)	/	3,40-28,7 (10,3)	1,35-11,0 (4,87)	1,50-14,5 (4,43)	/	34,4-566 (171)	0,12-2,65 (0,52)

Prosječna koncentracija Cd (1,68 mg/kg) u dagnjama iz Bokokotorskog zaliva je bila viša od vrijednosti nađenih u tkivu dagnji sa obala sjevernog Jadrana, i to u Italiji (0,41 mg/kg – 1,6 mg/kg) [212], Sloveniji (0,44 mg/kg – 1,24 mg/kg) [269, 291] i Hrvatskoj (0,11 mg/kg – 0,3 mg/kg) [24], kao i od onih sa obala Jonskog mora, u Albaniji (0,06 mg/kg – 0,39 mg/kg) [12], Ligurskog mora, u Italiji (0,045 mg/kg – 0,06 mg/kg) [36] i Sredozemnog mora, u Alžiru (0,5 mg/kg – 0,82 mg/kg) [289]. Međutim, nađene koncentracije Cd (0,77 mg/kg – 2,87 mg/kg) su bile u okviru ili niže od vrijednosti nađenih za obalu Turske, i to na Crnom, Mramornom, Egejskom i Levantskom moru (0,09 mg/kg – 3,32 mg/kg) [37]. Takođe, zabilježene vrijednosti su bile bliske vrijednostima nađenim u dagnjama sa južne obale Hrvatske, u Malostonskom zalivu (0,39 mg/kg – 2,4 mg/kg) [292]. Prosječna koncentracija Cd je bila i u okviru vrijednosti izmjerenih u dagnjama sa obale Apulije, u Italiji, na južnom Jadranu (0,38 mg/kg – 1,84 mg/kg) [11], iako su najviše vrijednosti za Boku Kotorsku, izmjerene uglavnom tokom zime ili jeseni, bile iznad najviših vrijednosti sa obale Apulije. Te visoke koncentracije se najvećim dijelom odnose na lokaciju Žanjice, gdje je u zimskim uzorcima iz 2015. godine izmjerena najviša koncentracija od 2,87 mg/kg, Tabele 4.5, 4.6 i 4.7.

Što se tiče sadržaja Co, srednja vrijednost nađena u tkivu dagnji iz Boke Kotorske (1,12 mg/kg) tokom ispitivanog perioda je bila u okviru vrijednosti nađenih za obalu Slovenije (0,31 mg/kg – 2,09 mg/kg) [269] i cijelu obalu Turske, na Crnom, Mramornom, Egejskom i Levantskom moru (0,54 mg/kg – 1,91 mg/kg) [37]. Jedino je koncentracija u pojedinim uzorcima sa lokacije Žanjice (najviša izmjerena vrijednost – 2,88 mg/kg, zima 2015. god.) prelazila najviše vrijednosti nađene u tim oblastima. S druge strane, koncentracije nađene u tkivu dagnji na obali Ligurskog mora (0,09 mg/kg – 0,16 mg/kg) [36] su bile daleko niže od vrijednosti nađenih u Boki Kotorskoj (0,4 mg/kg – 2,88 mg/kg), Tabele 4.5, 4.6 i 4.7.

Koncentracije Cr u mekom tkivu dagnji iz Bokokotorskog zaliva (0,67 mg/kg – 4,05 mg/kg) su bile niže ili u okviru vrijednosti nađenih u dagnjama sa obala sjevernog Jadrana, u Sloveniji (2,7 mg/kg – 10,3 mg/kg) [269], južnog Jadrana, u Malostonskom zalivu u Hrvatskoj (0,41 mg/kg – 4,61 mg/kg) [292], i na obali Apulije u Italiji (0,96 mg/kg – 9,46 mg/kg) [11], kao i duž cijele obale Turske (0,17 mg/kg – 6,88 mg/kg) [37]. Prosječna koncentracija Cr u dagnjama iz Boke Kotorske (1,55 mg/kg) je bila i u okviru vrijednosti nađenih za obalu Italije, u sjevernom dijelu Jadranskog mora (0,39 mg/kg – 2,31 mg/kg) [212]. Ipak, koncentracije nađene u tkivu dagnji sa obala Jonskog mora, u Albaniji (0,11 mg/kg – 0,51 mg/kg) [12], i Ligurskog mora (0,14 mg/kg – 0,65 mg/kg) [36] bile su znatno niže od koncentracija Cr zabilježenih tokom naših istraživanja, Tabela 4.7.

Što se tiče sadržaja Cu, srednja vrijednost za dagnje iz Bokokotorskog zaliva (7,64 mg/kg) je bila u okviru vrijednosti nađenih za sjeverni Jadran, tj. za obale Slovenije (3,46 mg/kg – 49 mg/kg) [269, 291], Italije (1,08 mg/kg – 8,12 mg/kg) [212] i Istre u Hrvatskoj (1,25 mg/kg – 12,4 mg/kg) [24], i južni Jadran, za Malostonski zaliv u Hrvatskoj (1,98 mg/kg – 11 mg/kg) [292], i obalu Apulije u Italiji (4,66 mg/kg – 19,2 mg/kg) [11], kao i za Sredozemno more, u Alžiru (1 mg/kg – 15,7 mg/kg) [289]. S druge strane, najviše vrijednosti nađene u dagnjama duž cijele obale Turske (3,9 mg/kg – 172 mg/kg) [37], kao i sa obale Slovenije (6,5 mg/kg – 49 mg/kg) [269], su bile znatno više od rezultata dobijenih našim istraživanjima (4,23 mg/kg – 13,2 mg/kg). Kao što je to bio slučaj sa Cr, i za Cu su koncentracije nađene u tkivu dagnji sa obala Jonskog mora, u Albaniji (0,97 mg/kg – 5,03 mg/kg) [12], i Ligurskog mora (0,57 mg/kg – 1,32 mg/kg) [36], bile niže od koncentracija Cu izmjerenih tokom naših istraživanja, Tabela 4.7.

Koncentracije Fe (105 mg/kg – 659 mg/kg) su bile u okviru vrijednosti zabilježenih za cijelu obalu Turske (38 mg/kg – 1090 mg/kg) [37]. Takođe, prosječna koncentracija izmjerena tokom našeg istraživanja (256 mg/kg) je bila u okviru vrijednosti nađenih za obalu Italije, na sjevernom Jadranu (58,6 mg/kg – 469 mg/kg) [212], ali viša od vrijednosti nađenih za obalu Ligurskog mora (1,02 mg/kg – 117 mg/kg) [36], Tabela 4.7.

Sadržaj Mn u mekom tkivu dagnji iz Bokokotorskog zaliva (6,14 mg/kg – 22,2 mg/kg) je, takođe, bio iznad opsega vrijednosti nađenih na obali Ligurskog mora (0,05 mg/kg – 4,38 mg/kg) [36]. Ipak, koncentracije zabilježene tokom naših istraživanja, sa prosječnom vrijednošću od 11,4 mg/kg, su bile u

okviru vrijednosti nađenih na obalama sjevernog Jadrana, u Sloveniji (9,6 mg/kg – 29,8 mg/kg) [269] i Italiji (4,38 mg/kg – 16,4 mg/kg) [212], kao i u okviru vrijednosti nađenih duž cijele obale Turske (2 mg/kg – 34,9 mg/kg) [37]. Jedino su koncentracije u nekoliko uzoraka sa lokacije Žanjice (proljeće – 19,5 mg/kg, ljeto – 22,2 mg/kg i jesen 2015. godine – 17,1 mg/kg) bile nešto iznad vrijednosti nađenih na obali Italije, u sjevernom dijelu Jadrana (16,4 mg/kg) [212], Tabele 4.5, 4.6 i 4.7. I koncentracije Ni (1,07 mg/kg – 6,57 mg/kg) su uglavnom bile u okviru ili niže od vrijednosti nađenih na obalama sjevernog Jadrana, u Italiji (1,43 mg/kg – 6,53 mg/kg) [212] i Sloveniji (2,8 mg/kg – 8 mg/kg) [269], na obali južnog Jadrana, u Italiji, obala Apulije (1,02 mg/kg – 15,1 mg/kg) [11], i na cijeloj obali Turske (1,3 mg/kg – 17 mg/kg) [37]. Međutim, sadržaj Ni izmjeren tokom naših istraživanja je bio iznad vrijednosti nađenih na obali Ligurskog mora (0,35 mg/kg – 0,59 mg/kg) [36], Tabela 4.7.

Sadržaj Pb (1,15 mg/kg – 3,55 mg/kg) je bio u okviru ili niži od vrijednosti izmjerenih u mekom tkivu dagnji sa obala Slovenije (0,76 mg/kg – 11,5 mg/kg) [269, 291], Hrvatske, u južnom dijelu Jadrana (0,24 mg/kg – 3,69 mg/kg) [292] i cijele obale Turske (<LD – 22,9 mg/kg) [37]. Prosječna koncentracija Pb (2,05 mg/kg) je bila i u okviru vrijednosti nađenih za obalu Italije, u sjevernom (0,29 mg/kg – 2,95 mg/kg) [212] i južnom dijelu Jadrana (0,37 mg/kg – 3,25 mg/kg) [11]. Takođe, koncentracije Pb su, osim dvije vrijednosti izmjerene u dagnjama sa lokacije IBMK u jesen 2015. i zimu 2016. godine (3,5 mg/kg i 3,55 mg/kg, redom), bile niže od vrijednosti zabilježenih za obalu Alžira, na Sredozemnom moru (3,1 mg/kg – 15, 5 mg/kg) [289]. S druge strane, vrijednosti dobijene za sjevernu obalu Hrvatske, u Istri (0,46 mg/kg – 1,12 mg/kg) [24], obalu Jonskog mora, u Albaniji (0,04 mg/kg – 0,16 mg/kg) [12] i Ligurskog mora (0,12 mg/kg – 1,05 mg/kg) [36] su bile niže od naših rezultata, Tabela 4.7.

Što se tiče sadržaja Zn, sve naše vrijednosti (66,4 mg/kg – 241 mg/kg) su bile u okviru ili niže od vrijednosti nađenih na obali Slovenije (73 mg/kg – 249 mg/kg) [269, 291], Hrvatske, u južnom dijelu Jadrana (49 mg/kg – 418 mg/kg) [292] i cijele obale Turske (16 mg/kg – 441 mg/kg) [37]. Ovdje se uočava da su najviše vrijednosti dobijene našim ispitivanjima bile prilično niže od najviših vrijednosti sa južne obale Hrvatske [292] i obale Turske [37]. Prosječna koncentracija Zn u mekom tkivu dagnji iz Boke Kotorske (128 mg/kg) je, takođe, bila u okviru koncentracija zabilježenih za obalu Italije, u sjevernom dijelu Jadrana (23,2 mg/kg – 153 mg/kg) [212] i obalu Alžira, na Sredozemnom moru (71,6 mg/kg – 154 mg/kg) [289]. Ipak, sadržaj Zn u našim uzorcima je bio viši od koncentracija izmjerenih u tkivu dagnji sa obale Istre u sjevernom dijelu Hrvatske (10 mg/kg – 47,3 mg/kg) [24] i sa obale Ligurskog mora (0,55 mg/kg – 42,8 mg/kg) [36], Tabela 4.7.

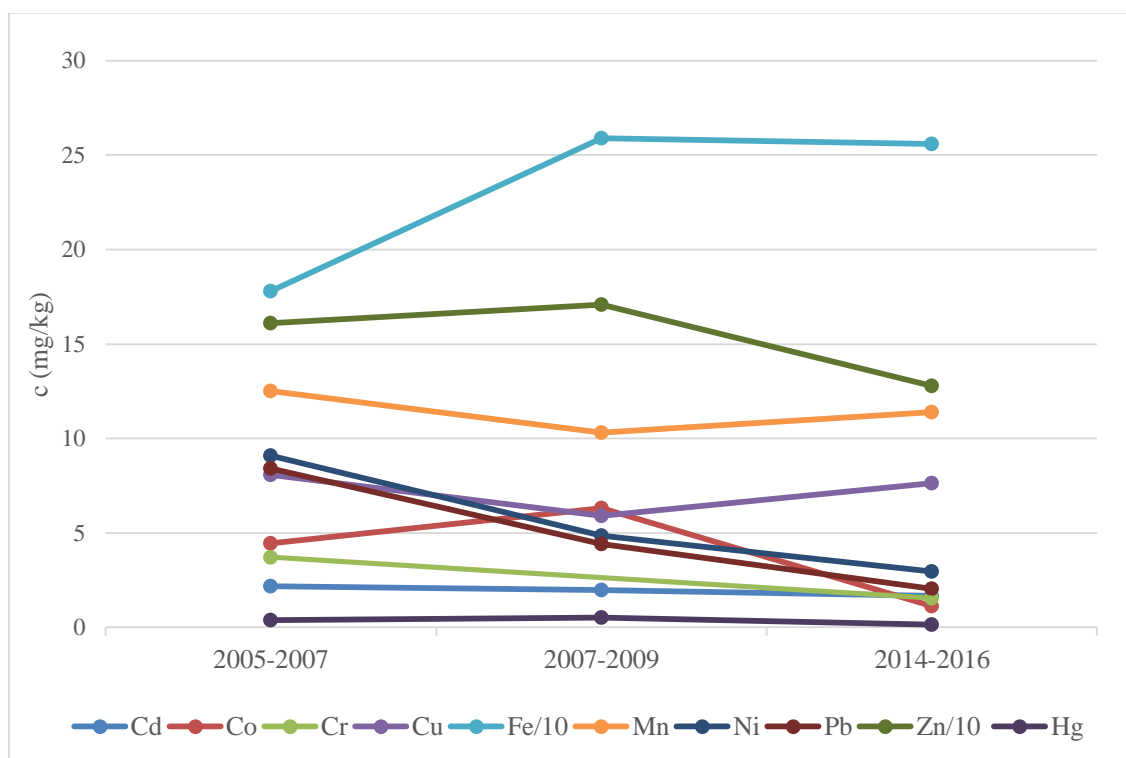
Koncentracije Hg (0,083 mg/kg – 0,269 mg/kg) su bile u okviru vrijednosti nađenih na obalama južnog Jadrana, u Malostonskom zalivu u Hrvatskoj (0,08 mg/kg – 0,28 mg/kg) [292], i na obali Apulije u Italiji (0,1 mg/kg – 0,81 mg/kg) [11], s tim što je opseg rezultata dobijenih našim istraživanjem bio gotovo identičan kao opseg vrijednosti za Malostonski zaliv [292]. Prosječna koncentracija Hg (0,153 mg/kg) je bila i u okviru vrijednosti nađenih na obali Italije, u sjevernom dijelu Jadrana (0,022 mg/kg – 0,186 mg/kg) [212], ali viša od vrijednosti zabilježenih za obalu Hrvatske, u Istri (0 – 0,04 mg/kg) [24], obalu Jonskog mora, u Albaniji (0,012 mg/kg – 0,046 mg/kg) [12] i Ligurskog mora, u Italiji (0,01 mg/kg – 0,014 mg/kg) [36], Tabela 4.7.

Generalno posmatrano, koncentracije elemenata u tragovima u tkivu dagnji iz Bokokotorskog zaliva u periodu jesen 2014. – jesen 2016. godine su bile više od koncentracija nađenih na obali Ligurskog mora (Italija) [36], a u velikom broju slučajeva i od onih nađenih na obali Jonskog mora (Albanija) [12]. Koncentracije izmjerene u ostalim oblastima su samo u rijetkim slučajevima bile niže od vrijednosti izmjerenih tokom ovog istraživanja. U navedenim slučajevima su razlike u koncentraciji između literaturnih i podataka dobijenih našim istraživanjima na prvi pogled znatne. Međutim, na osnovu sezona uzorkovanja i sezonske varijabilnosti koncentracije metala u mekom tkivu dagnji utvrđene našim istraživanjem, može se pretpostaviti da bi te razlike bile manje da su sva istraživanja vršena tokom cijele godine. Dok se naši podaci odnose na sve sezone tokom dvogodišnjeg perioda, ostali istraživači su najčešće vršili uzorkovanje tokom jedne ili dvije sezone. Od svih literaturnih podataka s kojima su

upoređene dobijene vrijednosti, samo se rezultati za obalu Italije (sjeverni Jadran) [212], Hrvatske (južni Jadran) [292] i Alžira (Sredozemno more) [289] odnose na sve četiri sezone u godini. Ostali autori su najčešće vršili ispitivanja tokom proljeća i/ili jeseni [11, 24, 37, 291], a najveća variranja u koncentracijama u našim istraživanjima su zabilježena između ljetnje i zimske sezone, Slike 4.10 i 4.11 i Tabele 4.5 i 4.6. Rezultati za obalu Slovenije (sjeverni Jadran) [269] odnose se na ljetnju i zimsku sezonu, za Ligursko more na zimsku [36], dok se rezultati za obalu Albanije [12] odnose na ljetnju sezonu.

Poređenjem koncentracija metala u mekom tkivu dagnji iz Bokokotorskog zaliva tokom jedanaestogodišnjeg perioda (od jeseni 2005. do jeseni 2016. godine), koji uključuje tri nezavisna istraživanja, sprovedena u periodu 2005–2007. godina [49], zatim 2007–2009. godina [48], kao i naše istraživanje, sprovedeno u periodu jesen 2014. – jesen 2016. godine, uočava se pad koncentracije većine elemenata tokom vremena, Tabela 4.7. Pad prosječne koncentracije se naročito odnosi na period 2014–2016. u odnosu na period 2005–2007. godina [49]. To se može vidjeti i na Slici 4.12, koja daje prikaz promjene prosječnih koncentracija pojedinih elemenata u mekom tkivu dagnji iz Bokokotorskog zaliva tokom vremena.

Iako je prosječna koncentracija pojedinih elemenata (Co, Zn, Hg) bila viša u periodu 2007–2009. [48] u odnosu na period 2005–2007. godina [49], u toku najnovijih istraživanja (2014–2016. godina), koncentracija tih elemenata bila je niža od koncentracija iz oba ranija perioda istraživanja, Slika 4.12. Naime, prosječne koncentracije Co, Zn i Hg, izmjerene u periodu od 2005. do 2007. godine, su iznosile 4,45 mg/kg, 161 mg/kg i 0,402 mg/kg, redom [49]. Tokom perioda od 2007. do 2009. godine srednje vrijednosti za Co, Zn i Hg su bile 6,31 mg/kg, 171 mg/kg i 0,52 mg/kg [48], dok su prosječne koncentracije izmjerene tokom naših istraživanja iznosile 1,12 mg/kg, 128 mg/kg i 0,153 mg/kg, redom, Tabela 4.7.



Slika 4.12. Promjena prosječne koncentracije elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji iz Bokokotorskog zaliva tokom jedanaestogodišnjeg perioda

S druge strane, u periodu 2007–2009. godina prosječne koncentracije Cu (5,92 mg/kg) i Mn (10,3 mg/kg) [48] su bile niže nego tokom prethodnog perioda (8,07 mg/kg za Cu i 12,5 mg/kg za Mn) [49], da bi u periodu od 2014. do 2016. godine koncentracije ova dva elementa porasle (7,64 mg/kg i 11,4 mg/kg), ali su ostale niže nego tokom perioda 2005–2007. godina [49], Tabela 4.7 i Slika 4.12. Međutim, može se reći da je opseg koncentracija Cu u prvom (4,6 mg/kg – 12,4 mg/kg) [49] i posljednjem periodu istraživanja (4,23 mg/kg – 13,2 mg/kg) bio gotovo identičan. Takođe, prosječne koncentracije Mn tokom sva tri perioda su bile prilično slične, iako su opsezi nađenih koncentracija različiti. Tako se u prvom periodu (2005–2007.) koncentracija Mn kretala u opsegu od 1,5 mg/kg do 49,6 mg/kg [49], u drugom periodu (2007–2009. god.) od 3,4 mg/kg do 28,7 mg/kg [48], a u najnovijem periodu, u toku naših istraživanja (2014–2016), opseg koncentracija se kretao od 6,14 mg/kg do 22,2 mg/kg, Tabela 4.7.

Prosječna koncentracija Cd je opadala tokom vremena, pa je u prvom periodu iznosila 2,2 mg/kg [49], u drugom 1,98 mg/kg [48], a u toku naših istraživanja 1,68 mg/kg. Ipak, u drugom periodu, između 2007. i 2009. godine, je zabilježen najširi opseg koncentracija ovog elementa (0,9 mg/kg – 5,05 mg/kg) [48]. Tokom perioda 2005–2007. godina koncentracije Cd su se kretale od 1,4 mg/kg do 3 mg/kg [49], a tokom najnovijeg perioda od 0,77 mg/kg do 2,87 mg/kg. Prema tome, najviše pojedinačne vrijednosti ovog elementa su zabilježene tokom perioda 2007–2009. godina [48], Tabela 4.7.

Osjetan pad koncentracije (dva i više puta) u najnovijem periodu u odnosu na prethodne, je, osim za Co i Hg, primijećen i za Cr, Ni i Pb, Tabela 4.7 i Slika 4.12. Prosječne koncentracije Ni i Pb tokom prvog perioda su iznosile 9,08 mg/kg i 8,43 mg/kg [49], tokom drugog su bile 4,87 mg/kg i 4,43 mg/kg [48], dok su u najnovijem periodu istraživanja prosječne koncentracije ova dva elementa iznosile 2,98 mg/kg i 2,05 mg/kg, redom. Koncentracija Cr nije ispitivana tokom drugog perioda istraživanja, ali u prvom je prosječna vrijednost iznosila 3,71 mg/kg [49], što je značajno više od prosječne koncentracije zabilježene tokom naših istraživanja (1,55 mg/kg), Tabela 4.7.

Od svih ispitivanih elemenata, jedino je koncentracija Fe porasla tokom perioda 2014–2016. godina (105 mg/kg – 659 mg/kg) u odnosu na period između 2005. i 2007. godine (86,7 mg/kg – 364 mg/kg) [49], ali je prosječna koncentracija tokom najnovijeg perioda (256 mg/kg) bila gotovo identična sa prosječnom koncentracijom tokom perioda 2007–2009. godina (259 mg/kg). Najviša vrijednost izmjerena tokom perioda od 2007. do 2009. godine (752 mg/kg) [48] je, pak, bila viša od vrijednosti nađenih tokom naših istraživanja.

Na osnovu ovih poređenja da se zaključiti da se stanje morske sredine zaliva tokom godina popravilo, iako u različitim periodima istraživanja uzorci nisu uzimani sa identičnih lokacija. Neophodno je naglasiti i bitan uticaj sezonskih variranja koncentracije metala i činjenicu da su tokom perioda 2005–2007. godina, uzorkovanja vršena samo u proljeće i jesen [49], a tokom perioda 2007–2009. godina u proljeće, jesen i zimu [48]. Kako su tokom naših istraživanja najveća variranja u koncentracijama primijećena između ljetnje i zimske sezone (Slike 4.10 i 4.11 i Tabele 4.5 i 4.6), možemo pretpostaviti da bi prosječne koncentracije dobijene ranijim istraživanjima mogle donekle biti drugačije. To se naročito odnosi na istraživanje u periodu od 2005. do 2007. godine, koje nije uključivalo ni zimsko ni ljetnje uzorkovanje [49].

5. FIZIČKO-HEMIJSKI PARAMETRI MORSKE SREDINE I NJIHOV UTICAJ NA KONCENTRACIJU ELEMENATA U TRAGOVIMA

5.1. FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE MORSKE VODE

Morska voda je u toku ispitivanog perioda na sve tri lokacije uzorkovana na mjesečnom nivou i to na četiri dubine (površina, 2 m, 4 m i morsko dno). U tim uzorcima vode na licu mjesta su određivani temperatura i salinitet, a ostali fizičko-hemijski parametri, rastvoreni O₂, TOC, kao i sadržaj nutrijenata (NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ i SiO₄⁻), određivani su u laboratoriji. Od svih parametara, samo je TOC određivan na tri dubine (0m, 2m i dno), a od ljeta 2016. godine umjesto na mjesečnom, određivan je na sezonskom nivou, Prilog 1. Zbog velikog broja podataka koji se odnose na fizičko-hemijske parametre morske vode, u Tabeli 5.1 su predstavljene samo srednje vrijednosti i opsezi za svaki pojedinačni parametar na ispitivanim lokacijama tokom oba dijela ispitivanog perioda (jesen 2014. – jesen 2015. i zima 2015/2016. – jesen 2016. godine).

Tabela 5.1. Fizičko-hemijski parametri morske vode tokom ispitivanog perioda (jesen 2014. – jesen 2016. godine)

	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
Novembar 2014. – novembar 2015. (opseg)								
IBMK	9,80-28,2	2,00-36,7	4,41-11,1	0,36-6,71	0,79-253	0,55-18,4	13,0-649	0,56-3,38
COGI	10,4-28,4	8,10-38,0	4,21-11,3	0,19-10,5	0,23-258	0,41-715	5,95-524	0,60-4,01
Žanjice	13,2-28,4	11,3-38,3	4,50-9,66	0,06-5,54	1,50-98,3	0,41-48,1	5,68-213	0,56-4,15
Novembar 2014. – novembar 2015. (srednja vrijednost)								
IBMK	18,4	27,8	7,88	2,37	57,7	5,02	187	1,79
COGI	18,1	29,6	7,41	2,61	55,4	29,2	158	1,72
Žanjice	19,5	36,0	6,77	1,89	20,9	6,32	85,4	1,90
Decembar 2015. – novembar 2016. (opseg)								
IBMK	6,00-27,8	3,15-37,9	4,89-11,0	0,06-8,07	5,24-293	0,55-81,8	9,33-681	0,65-2,44
COGI	9,00-26,1	1,18-37,3	3,80-13,3	0,14-12,1	0,15-338	0,69-55,5	11,1-556	0,71-1,79
Žanjice	13,9-25,8	30,8-37,8	4,91-8,92	0,03-2,72	6,71-51,7	0,11-226	16,1-295	0,73-1,82
Decembar 2015. – novembar 2016. (srednja vrijednost)								
IBMK	18,0	26,8	7,55	1,72	57,6	7,42	192	1,28
COGI	17,8	27,7	7,27	2,42	58,6	10,8	205	1,09
Žanjice	19,2	35,3	6,66	0,97	25,6	17,3	139	1,13

Prilog 1

Iz Tabele 5.1 se jasno uočava razlika između ispitivanih lokacija, tj. lokacija Žanjice se prilično izdvaja u odnosu na druge dvije lokacije. To je naročito očigledno kada su u pitanju temperatura i salinitet, za koje su na ovoj lokaciji primijećene najviše prosječne vrijednosti, kao i uži opseg vrijednosti

tokom ispitivanog perioda. Naime, tokom prvog dijela ispitivanja (novembar 2014. – novembar 2015. godine) vrijednosti temperature na ovoj lokaciji su se kretale od 13,2 °C do 28,4 °C (prosjeak 19,5 °C), a saliniteta od 11,3 ‰ do 38,3 ‰ (prosjeak 36,0 ‰). U drugom dijelu ispitivanja (decembar 2015. – novembar 2016. godine) temperatura morske vode na lokaciji Žanjice se kretala od 13,9 °C do 29,8 °C (prosjeak 19,2 °C), dok su vrijednosti saliniteta bile u opsegu od 30,8 ‰ do 37,8 ‰ (prosjeak 35,3 ‰). Srednje vrijednosti temperature morske vode na lokacijama IBMK i COGI u prvom periodu su iznosile 18,4 °C i 18,1 °C, redom, dok je prosječan salinitet iznosio 27,8 ‰ i 29,6 ‰. U drugom periodu su vrijednosti ovih parametara bile nešto niže, pa je u morskoj vodi sa lokacije IBMK prosječna temperatura iznosila 18 °C, a salinitet 26,8 ‰, dok je u morskoj vodi sa lokacije COGI temperatura, u prosjeku, iznosila 17,8 °C, a salinitet 27,7 ‰, Tabela 5.1.

Kada se uzme u obzir blizina otvorenog mora na lokaciji Žanjice i činjenica da se druge dvije lokacije nalaze u zatvorenom dijelu zaliva, i to u blizini pritoka slatke vode, ovakve razlike su bile i očekivane. U vezi sa tim, prosječan sadržaj rastvorenog O₂ u morskoj vodi na lokaciji Žanjice je bio niži nego na druge dvije lokacije. Tako je za lokaciju Žanjice sadržaj O₂ u prosjeku iznosio 6,77 mg/l, za prvi, i 6,66 mg/l, za drugi period. Na preostalim lokacijama sadržaj O₂ u prvom periodu je iznosio 7,88 mg/l (IBMK), odnosno 7,41 mg/l (COGI), dok je u drugom periodu prosječan sadržaj bio nešto niži, 7,55 mg/l i 7,27 mg/l, za IBMK i COGI redom, Tabela 5.1. To, takođe, može biti posledica blizine otvorenog mora, tj. temperature morske vode, s obzirom da s porastom temperature opada rastvorljivost O₂ [222].

Što se tiče koncentracije nutrijenata, dok su srednje vrijednosti NO₂⁻, NO₃⁻ i SiO₄⁻ na lokacijama IBMK i COGI bile prilično slične, i to u oba dijela ispitivanog perioda, na Žanjicama su uglavnom zabilježene znatno niže vrijednosti. Tokom prvog perioda prosječne koncentracije NO₂⁻, NO₃⁻ i SiO₄⁻ na lokaciji IBMK iznosile su 2,37 µg/l, 57,7 µg/l i 187 µg/l, a na lokaciji COGI 2,61 µg/l, 55,4 µg/l i 158 µg/l, redom. U drugom periodu na lokaciji IBMK prosječan sadržaj je bio 1,72 µg/l, 57,6 µg/l i 192 µg/l, a na lokaciji COGI 2,42 µg/l, 58,6 µg/l i 205 µg/l, za NO₂⁻, NO₃⁻ i SiO₄⁻ redom. S druge strane, prosječne vrijednosti ovih nutrijenata zabilježene na Žanjicama u prvom periodu su iznosile 1,89 µg/l, 20,9 µg/l i 85,4 µg/l, a u drugom 0,97 µg/l, 25,6 µg/l i 139 µg/l, redom, Tabela 5.1. Za koncentraciju PO₄³⁻ nije nađena ravnomjerna raspodjela, Tabela 5.1, zbog nekoliko ekstremnih vrijednosti izmjerenih na lokaciji COGI (477 µg/l, jul 2015, i 715 µg/l, septembar 2015. godine, obje na dubini od 2 m), ali i na Žanjicama (226 µg/l, dubina od 4 m, novembar 2016. godine). Kada se zanemare te vrijednosti, dobija se prosječna koncentracija od 6,18 µg/l za IBMK, 8,37 µg/l za COGI i 9,46 µg/l za Žanjice u toku cijelog ispitivanog perioda, Prilog 1.

Visoke vrijednosti većine nutrijenata na lokacijama IBMK i COGI, u odnosu na Žanjice, se mogu objasniti blizinom pritoka slatke vode, kao i činjenicom da je COGIMAR uzgajalište ribe i školjki. To je naročito značajno kada su u pitanju jedinjenja fosfora, koja su u velikoj mjeri proizvodi izlučivanja, ali i razgradnje različitih organizama [221]. S druge strane, povišene koncentracije PO₄³⁻ koje su se sporadično javljale na lokaciji Žanjice, mogu donekle biti i posledica kanalizacionih otpadnih voda koje se ispuštaju u more [293]. U suštini, i NO₂⁻ i PO₄³⁻ mogu dospjeti u more iz industrijskih i komunalnih otpadnih voda, ali i spiranjem sa poljoprivrednih površina. Lokacije COGI i IBMK su bliže urbanim sredinama, pa je veća vjerovatnoća češćeg upliva nutrijenata tim putem.

Nitriti nastaju kao intermedijerni proizvodi procesa denitrifikacije, pri niskom sadržaju O₂, pa je pri povišenoj koncentraciji NO₃⁻, očekivana i nešto viša koncentracija NO₂⁻. Osim toga, kada su u morskoj vodi prisutne velike količine NO₃⁻ i PO₄³⁻, to može dovesti do cvjetanja algi. U tim uslovima raste i koncentracija NO₂⁻, s obzirom da su oni često proizvodi izlučivanja fitoplanktona. Kako se i O₂ oslobađa prilikom primarne produkcije, njegov sadržaj takođe raste sa porastom produkcije fitoplanktona [221].

Iako silicijum-dioksid (SiO₂) uglavnom nastaje tzv. eluvijalnim procesima, raspadanjem stijena, odnosno minerala koji sadrže silikate, rastvoreni SiO₄⁻ u morskoj sredini najčešće potiču iz rijeka i podzemnih izvora. Ostatak silikata u morsku vodu dopijeva iz atmosfere ili sa morskog dna [294, 295].

Dakle, Si se u morskoj vodi javlja i u obliku suspendovanih čestica, koje u velikoj mjeri potiču iz gline. Imajući u vidu blizinu pritoka slatke vode na lokacijama COGI i IBMK, kao i sastav sedimenta, tj. visok sadržaj gline [265], visoke koncentracije SiO_4^- u morskoj vodi na ovim lokacijama, u odnosu na Žanjice, su bile očekivane. Osim toga, Si ulazi u sastav dijatomeja, ali i drugih algi, gljiva, kao i sunđera, a takođe je i jedan od proizvoda izlučivanja dijatomeja [221].

Što se tiče sadržaja TOC-a, iako je u sedimentu na lokacijama IBMK (prosječan sadržaj 15,1 g/kg) i COGI (14,6 g/kg) primijećena značajno viša koncentracija nego u sedimentu sa Žanjica (8,41 g/kg), Tabela 4.1, to nije bio slučaj kada je morska voda u pitanju. Naime, u morskoj vodi na sve tri lokacije zabilježen je sličan sadržaj TOC-a, koji je u prvom periodu iznosio 1,79 mg/l, 1,72 mg/l i 1,9 mg/l, a u drugom 1,28 mg/l, 1,09 mg/l i 1,13 mg/l, za IBMK, COGI i Žanjice redom, Tabela 5.1. Morski sedimenti su krajnje skladište organske materije koja se proizvede u moru, a koja velikim dijelom potiče od fitoplanktona. Manje čestice su bogatije organskom materijom [268], što je bio slučaj za sediment na lokacijama IBMK i COGI, u odnosu na Žanjice, Tabela 4.1. Prve dvije lokacije je karakterisao i viši sadržaj većine nutrijenata, Tabela 5.1, pa vjerovatno i veća produkcija fitoplanktona. Sve to je moglo da utiče na količinu organske materije i njenu raspodjelu između morske vode i sedimenta. Takođe, akumulacija u sedimentu zavisi i od brzine sedimentacije [296]. Kako se lokacije IBMK i COGI nalaze u mirnom dijelu zaliva, u ovom području vladaju drugačiji hidrodinamički uslovi nego na lokaciji Žanjice, koja se nalazi u blizini otvorenog mora. Područja u mirnom dijelu zaliva su zbog nisko-energetskih hidrodinamičkih uslova podložna taloženju finih čestica sedimenta [297], čime se dodatno objašnjava viša koncentracija organske materije u sedimentu sa prve dvije lokacije. Prema tome, visok udio gline i mulja u sedimentu na lokacijama IBMK i COGI, ali i brža sedimentacija u mirnijem dijelu zaliva, pospješuju akumulaciju organske materije u sedimentu na ovim lokacijama. Zbog toga na ovim lokacijama očigledno ne ostane značajna količina TOC-a u morskoj vodi. Kao posledica toga, nije vidljiva velika razlika u koncentracijama TOC-a u morskoj vodi sa lokacija IBMK i COGI, u odnosu na Žanjice, Tabela 5.1.

5.2. ELEMENTI U TRAGOVIMA U DAGNJI SA ASPEKTA UTICAJA FIZIČKO-HEMIJSKIH PARAMETARA MORSKE SREDINE

5.2.1. Fizičko-hemijske karakteristike morske vode od značaja za analizu

Za procjenu uticaja fizičko-hemijskih parametara morske vode na koncentraciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji, korišćeni su podaci sezonskih mjerenja u uzorcima vode, uzetim sa dubine od 2 m na istim lokacijama i u isto vrijeme kada su uzorkovane dagnje. Izabrana je dubina od 2 m, jer su se dagnje u prosjeku najčešće nalazile na toj dubini, a izmjereni podaci su predstavljeni u Tabeli 5.2 i Tabeli 5.3.

Tabela 5.2. Fizičko-hemijski parametri morske vode izmjereni na dubini od 2 m u vrijeme uzorkovanja dagnji tokom perioda jesen 2014. – jesen 2015. godine

	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
Jesen 2014								
IBMK	16,8	25,4	8,17	1,11	63,5	5,52	243	2,29
COGI	18,5	31,7	7,65	3,04	9,36	5,52	45,9	3,05
Žanjice	19,4	37,6	6,42	4,70	19,5	6,91	67,6	3,03
Zima 2015								
IBMK	12,4	21,3	8,38	1,69	75,5	2,21	299	2,07
COGI	11,6	13,8	9,94	1,58	154	4,69	324	4,01
Žanjice	13,8	21,4	8,15	2,08	28,6	7,59	177	3,93
Proljeće 2015								
IBMK	19,6	29,2	9,23	1,72	22,6	2,35	91,6	1,77
COGI	20,2	30,9	6,71	0,97	5,17	2,21	28,7	1,19
Žanjice	21,0	36,5	7,10	0,47	5,28	10,5	37,3	0,95
Ljeto 2015								
IBMK	26,5	35,1	6,21	2,55	5,73	1,66	13,0	1,65
COGI	26,7	35,1	5,45	3,49	12,29	1,8	11,4	1,39
Žanjice	26,9	37,0	5,00	0,75	5,28	1,93	5,95	1,71
Jesen 2015								
IBMK	15,1	20,7	7,41	4,33	213	4,56	273	0,97
COGI	15,7	21,4	7,68	3,38	107	3,87	225	0,94
Žanjice	18,8	36,9	6,78	1,19	31,1	9,53	112	1,27

Tabela 5.3. Fizičko-hemijski parametri morske vode izmjereni u vrijeme uzorkovanja dagnji tokom perioda zima-jesen 2016. godine

	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
Zima 2016								
IBMK	13,0	22,3	8,27	3,19	80,0	4,84	195	0,65
COGI	13,0	20,5	8,27	3,61	106	5,11	302	1,46
Žanjice	13,9	36,3	6,88	2,72	27,5	24,2	118	0,91
Proljeće 2016								
IBMK	16,3	14,7	9,53	1,41	65,1	49,2	302	1,02
COGI	19,2	15,5	9,80	1,50	25,5	39,8	180	0,92
Žanjice	19,5	31,6	7,60	0,47	51,4	46,8	174	0,87
Ljeto 2016								
IBMK	22,9	32,6	7,14	0,86	38,8	3,94	153	1,89
COGI	22,9	33,4	7,22	0,67	77,2	8,16	214	1,28
Žanjice	19,9	34,6	7,10	0,75	41,5	9,33	226	1,82
Jesen 2016								
IBMK	17,7	31,1	7,21	0,69	51,7	8,44	146	1,26
COGI	19,8	32,4	6,73	0,22	9,33	10,1	36,4	0,83
Žanjice	17,4	34,0	7,73	1,86	19,1	31,3	283	1,17

Posmatrajući vrijednosti parametara morske vode, uzete na dubini od 2m u isto vrijeme kada su uzorkovane dagnje i sediment na datim lokacijama, može se uočiti ravnomjerna promjena vrijednosti temperature, saliniteta i rastvorenog O₂ tokom različitih sezona. Naime, sa porastom temperature (idući od zime ka ljetu) raste i salinitet, dok O₂ opada, i obrnuto. Jedini izuzetak od ovog pravila desio se u proljeće 2016. godine, kada je vrijednost saliniteta (prosjeck 20,6 ‰) bila niža, a sadržaj rastvorenog O₂ (8,98 mg/l) viši u odnosu na zimsku sezonu (salinitet – 26,4 ‰, O₂ – 7,81 mg/l), iako je temperatura porasla. Prosječna vrijednost temperature morske vode uzete sa dubine od 2 m sa sve tri ispitivane lokacije istog dana kada je izvršeno zimsko uzorkovanje dagnji (februar 2016) je iznosila 13,3 °C, dok je tokom proljećnog uzorkovanja dagnji (maj 2016. godine) na dubini od 2 m izmjerena prosječna temperatura od 18,3 °C, Tabela 5.2 i Tabela 5.3. Sa porastom temperature morske vode dolazi i do porasta saliniteta u Bokokotorskom zalivu, i to u najvećoj mjeri iz razloga što je ovo područje gotovo zatvoren sistem. Zbog toga tokom jeseni i zime, usled priliva slatke vode, salinitet opada zajedno sa temperaturom [229]. U proljeće 2016. godine je očigledno došlo do većeg priliva slatke vode, što je izazvalo niži salinitet u odnosu na period kada je vršeno zimsko uzorkovanje. Što se tiče promjena u koncentracijama rastvorenog O₂, one su izazvane promjenama u vrijednosti i temperature i saliniteta. Iako neki autori navode da sa porastom temperature rastvorljivost O₂ vidno opada, bez obzira na vrijednost saliniteta [222], naša istraživanja su pokazala da u prirodnim uslovima rastvorljivost kiseonika u velikoj mjeri zavisi i od saliniteta, tj. očigledno i od priliva slatke vode.

Ako posmatramo cjelokupan period istraživanja, za ostale parametre se ne može uočiti značajna promjena vrijednosti u odnosu na sezone. Ipak, tokom prvog perioda (jesen 2015. – jesen 2016. godine) je primijećen porast koncentracije NO₃⁻ i SiO₄⁻ sa padom temperature, tj. njihov prosječni sadržaj je porastao u zimu 2015. godine (86 µg/l za NO₃⁻ i 267 µg/l za SiO₄⁻), u odnosu na jesen 2014. (30,8 µg/l i

119 $\mu\text{g/l}$), zatim je opadao idući od zime do ljeta (7,77 $\mu\text{g/l}$ i 10,1 $\mu\text{g/l}$), da bi u jesen 2015. godine (117 $\mu\text{g/l}$ i 203 $\mu\text{g/l}$) opet došlo do porasta vrijednosti, Tabela 5.2. Slična raspodjela je nađena i za koncentracije NO_2^- tokom 2016. god., pa su vrijednosti ovog parametra opadale idući od zime (prosječna vrijednost – 3,17 $\mu\text{g/l}$) ka ljetu (0,76 $\mu\text{g/l}$). Izuzetak je bila lokacije Žanjice, gdje je sadržaj NO_2^- bio viši u periodu ljetnjeg uzorkovanja (0,75 $\mu\text{g/l}$) nego u proljeće (0,47 $\mu\text{g/l}$). Međutim, u periodu jesenjeg uzorkovanja dagnji, koncentracija NO_2^- je, u odnosu na ljetu, porasla samo na Žanjicama i iznosila je 1,86 $\mu\text{g/l}$. Iako za NO_3^- i SiO_4^- u drugom periodu nije nađena pravilna raspodjela po sezonama, kao što je to bio slučaj u prvom dijelu istraživanja, prosječna koncentracija NO_3^- je ipak bila najviša u zimskim uzorcima morske vode (71,2 $\mu\text{g/l}$). Što se tiče sadržaja SiO_4^- , u drugom periodu je najviša prosječna vrijednost zabilježena u proljeće (219 $\mu\text{g/l}$), mada su približne prosječne koncentracije izmjerene i u zimskim i ljetnjim uzorcima (205 $\mu\text{g/l}$ i 198 $\mu\text{g/l}$, redom). I prosječna koncentracija PO_4^{3-} u drugom periodu je bila najviša u proljeće (45,3 $\mu\text{g/l}$), dok je u periodu zimskog uzorkovanja prosječan sadržaj PO_4^{3-} u morskoj vodi sa dubine od 2 m iznosio 11,4 $\mu\text{g/l}$. Nakon proljeća, koncentracija PO_4^{3-} je bila zavisna od temperature. Tako je najniža prosječna vrijednost, značajno niža nego u proljeće, zabilježena u ljetnjim uzorcima morske vode (7,14 $\mu\text{g/l}$), da bi u jesen opet došlo do porasta koncentracije (16,6 $\mu\text{g/l}$), Tabela 5.3.

Porast koncentracije nutrijenata tokom hladnijih sezona može biti posledica većeg priliva slatke vode u tom periodu, putem pritoka, ali i spiranja tla, usled veće količine padavina. To je, osim za niži salinitet i veću rastvorljivost O_2 , očigledno objašnjenje i za porast koncentracije PO_4^{3-} i donekle SiO_4^- u proljeće 2016. godine, u odnosu na zimsko uzorkovanje, Tabela 5.3.

5.2.2. Uticaj fizičko-hemijskih parametara morske vode – korelaciona analiza

U Tabeli 5.4 i Tabeli 5.5 date su vrijednosti Pearson-ovog koeficijenta korelacije između koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima dagnji i fizičko-hemijskih parametara morske vode u toku perioda jesen 2014. – jesen 2015. godine i tokom 2016. godine, respektivno. Korišćene vrijednosti fizičko-hemijskih parametara su izmjerene u uzorcima morske vode sa dubine od 2 m, uzetim u isto vrijeme kad i uzorci dagnji u odgovarajućoj sezoni, Tabela 5.2 i Tabela 5.3.

Kao posledica razlika u koncentracijama elemenata u tragovima, ali i vrijednosti izmjerenih fizičko-hemijskih parametara tokom dva uzastopna perioda istraživanja (Tabele 4.5, 4.6, 5.2 i 5.3), primijećene su razlike i u korelacijama između različitih parametara morske vode i sadržaja elemenata u tragovima u tkivu dagnji. U prvom dijelu ispitivanog perioda (jesen 2014. – jesen 2015. godine) samo je koncentracija Sr bila u pozitivnoj korelaciji sa temperaturom na statistički značajnom nivou ($p < 0,05$), ali izdvojila se i pozitivna korelacija Ba sa temperaturom ($p < 0,1$). Za Cd, Co, Mn, Ni i Zn nađene su takođe pozitivne korelacije sa temperaturom, ali nisu bile statistički značajne. S druge strane, koncentracije Al i Fe su bile negativno korelisane sa temperaturom, na $p < 0,01$ i $p < 0,05$ nivou, redom. Ostatak elemenata, Cr, Cu, Li, Pb i Hg, je takođe bio u negativnoj korelaciji sa temperaturom, ali te korelacije nisu bile na statistički značajnom nivou, Tabela 5.4.

Što se tiče drugog dijela ispitivanog perioda (2016. godina), temperatura je bila u negativnoj korelaciji sa koncentracijama svih elemenata, i to sa većinom na statistički značajnom nivou. Naročito su bile izražene korelacije sa Al, Cd, Cr, Fe i Hg ($p < 0,01$), ali i sa Cu, Ni i Pb ($p < 0,05$). Izdvojile su se i korelacije sa Co i Li, koje su bile značajne na $p < 0,1$ nivou, Tabela 5.5

Tabela 5.4. Matrica korelacije sadržaja elemenata u tragovima u uzorcima dagnji i fizičko-hemijskih parametara morske vode za period jesen 2014. – jesen 2015. godine

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg	Temp.	Sal.	O ₂	TOC	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	
Temp.	-0,664 ⁺	0,448 ^{**}	0,010	0,072	-0,298	-0,080	-0,565 [*]	-0,339	0,219	0,183	-0,021	0,575 [*]	0,282	-0,070								
Sal.	-0,529 [*]	0,381	0,188	0,226	-0,031	-0,131	-0,379	-0,133	0,214	0,327	-0,255	0,509 ^{**}	0,220	0,053	0,832 ⁺							
O₂	0,556 [*]	-0,533 [*]	-0,348	-0,255	0,063	0,125	0,396	0,181	-0,318	-0,345	0,009	-0,639 [*]	-0,538 [*]	-0,133	-0,821 ⁺	-0,773 ⁺						
TOC	0,356	-0,241	0,266	0,282	0,114	-0,078	0,272	0,605 [*]	-0,179	0,034	-0,359	-0,300	0,078	0,145	-0,436	-0,374	0,464 ^{**}					
NO₂⁻	-0,184	-0,233	0,402	-0,164	-0,060	-0,364	-0,109	-0,072	-0,369	-0,359	0,021	-0,168	0,293	-0,274	-0,050	-0,068	-0,131	0,071				
NO₃⁻	0,477 ^{**}	-0,118	-0,085	-0,293	0,132	0,182	0,412	-0,030	0,027	-0,231	0,516 [*]	-0,273	-0,180	-0,037	-0,648 ⁺	-0,778 ⁺	0,479 ^{**}	0,028	0,328			
PO₄³⁻	0,340	0,052	0,521 [*]	0,488 ^{**}	0,627 [*]	0,205	0,457 ^{**}	0,570 [*]	0,344	0,435	-0,240	0,159	0,104	0,525 [*]	-0,289	0,133	0,126	0,152	-0,123	-0,037		
SiO₄⁻	0,614 [*]	-0,287	-0,134	-0,243	0,195	0,124	0,505 ^{**}	0,127	-0,121	-0,241	0,334-0,497 ^{**}	-0,255	-0,028	-0,881 ⁺	-0,899 ⁺	0,724 ⁺	0,284	0,076	0,835 ⁺	0,056		

Tabela 5.5. Matrica korelacije sadržaja elemenata u tragovima u uzorcima dagnji i fizičko-hemijskih karakteristika morske vode za 2016. godinu

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg	Temp	Sal.	O ₂	TOC	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	
Temp.	-0,806 ⁺	-0,273	-0,778 ⁺	-0,554 ^{**}	-0,783 ⁺	-0,629 [*]	-0,816 ⁺	-0,541 ^{**}	-0,447	-0,673 [*]	-0,680 [*]	-0,363	-0,285	-0,793 ⁺								
Sal.	-0,417	0,083	0,132	0,079	-0,062	-0,449	-0,328	0,083	-0,735 ⁺	-0,171	-0,505 ^{**}	-0,566 ^{**}	0,472	-0,085	0,377							
O₂	0,367	0,095	-0,195	0,083	0,051	0,339	0,277	-0,044	0,672 [*]	0,284	0,387	0,512 ^{**}	-0,397	0,034	-0,288	-0,938 ⁺						
TOC	-0,522 ^{**}	-0,214	-0,175	-0,358	-0,442	-0,478	-0,518 ^{**}	-0,283	-0,361	-0,583 [*]	-0,387	-0,217	0,168	-0,330	0,435	0,290	-0,291					
NO₂⁻	0,805 ⁺	0,272	0,758 ⁺	0,600 [*]	0,701 [*]	0,457	0,769 ⁺	0,692 [*]	0,377	0,650 [*]	0,524 ^{**}	0,218	0,365	0,868 ⁺	-0,857 ⁺	-0,377	0,319	-0,194				
NO₃⁻	0,302	-0,113	0,315	-0,049	0,150	0,370	0,288	0,092	0,400	0,002	0,495	0,447	0,134	0,327	-0,358	-0,406	0,255	0,109	0,479			
PO₄³⁻	0,070	0,194	-0,314	0,333	-0,024	-0,052	0,032	-0,068	0,203	0,395	-0,035	0,355	-0,440	-0,132	-0,047	-0,356	0,566 ^{**}	-0,435	-0,130	-0,259		
SiO₄⁻	0,035	0,402	0,057	0,190	-0,040	0,053	-0,001	-0,004	0,187	0,088	0,174	0,456	0,215	0,063	-0,280	-0,441	0,539 ^{**}	0,257	0,417	0,571 ^{**}	0,240	

⁺Korelacije statistički značajne na p<0,01 nivou; ^{*}Korelacije statistički značajne na p<0,05 nivou; ^{**}Korelacije statistički značajne na p<0,1 nivou; Neobilježene korelacije nisu statistički značajne

Kada je u pitanju korelacija saliniteta sa koncentracijom metala u tkivu dagnji, situacija je slična kao kod temperature, naročito u prvom periodu. Naime, svi elementi koji su bili negativno korelisani sa temperaturom, bili su u negativnoj korelaciji i sa salinitetom, i obrnuto. Imajući u vidu pozitivnu korelaciju između temperature i saliniteta ($p < 0,01$ u prvom dijelu ispitavnog perioda), takva situacija je bila i očekivana. Jedini izuzetak u prvom periodu istraživanja je bila korelacija sa Hg, koja je bila pozitivna u slučaju saliniteta, a negativna u slučaju temperature, ali ove korelacije nisu imale statistički značaj, Tabela 5.4. U drugom periodu od ovog pravila su odstupali Ba, Cd, Co, Li i Zn, koji su bili negativno korelisani sa temperaturom, a pozitivno sa salinitetom, ali korelacije nijednog od navedenih elemenata sa salinitetom nisu bile statistički značajne. Kako u ovom periodu ni korelacija između temperature i saliniteta nije bila statistički značajna, jasno je zašto je došlo do navedenih odstupanja, Tabela 5.5. Iako je i u prvom dijelu istraživanja nađeno manje statistički značajnih korelacija između saliniteta i elemenata u tragovima nego između temperature i istih elemenata, u drugom dijelu je broj značajnih korelacija kod saliniteta bio znatno manji nego kod temperature, Tabela 5.4 i Tabela 5.5. Tako je u prvom periodu salinitet bio negativno korelisani na statistički značajnom nivou samo sa Al ($p < 0,05$), a pozitivno korelisani sa Sr, ali samo na $p < 0,1$ nivou, Tabela 5.4. Tokom 2016. godine situacija se promijenila pa su značajne negativne korelacije saliniteta zabilježene sa Mn ($p < 0,01$), ali i sa Pb i Sr na $p < 0,1$ nivou, dok je temperatura bila negativno korelisana na statistički značajnom nivou sa većinom elemenata, Tabela 5.5.

Sadržaj rastvorenog O_2 je bio u negativnoj korelaciji sa temperaturom i salinitetom u oba dijela ispitivanog perioda, s tim što je korelacija sa salinitetom u oba dijela bila statistički značajna na $p < 0,01$ nivou, dok je sa temperaturom u prvom periodu bila takođe na $p < 0,01$ nivou, a u drugom nije bila statistički značajna, Tabela 5.4 i Tabela 5.5. Manje značajna korelacija sa temperaturom u drugoj godini je posledica već objašnjenog pada saliniteta u proljeće 2016. godine (prosječna vrijednost – 20,6 ‰) u odnosu na zimu (26,4 ‰), što je uticalo i na porast rastvorljivosti O_2 (7,81 mg/l – zima, 8,98 mg/l – proljeće), Tabela 5.3. Bez obzira na to, elementi koji su bili negativno korelisani sa temperaturom i salinitetom, sa O_2 su uglavnom bili u pozitivnoj korelaciji, i obrnuto. Jedini izuzetak u prvom periodu su negativne korelacije i temperature i O_2 sa Hg. U drugom periodu izuzeci su bile pozitivne korelacije sa Ba i Co, kada upoređujemo O_2 i salinitet, kao i negativne korelacije O_2 i temperature sa Cd, Li i Zn. Međutim, ove korelacije O_2 nisu imale statistički značaj, Tabela 5.4 i Tabela 5.5. U prvom periodu je koncentracija Al bila pozitivno korelisana sa O_2 na statistički značajnom nivou ($p < 0,05$), dok su značajne negativne korelacije O_2 zabilježene sa Ba, Sr i Zn ($p < 0,05$), Tabela 5.4. U drugom periodu O_2 je bio u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa Mn ($p < 0,05$), a izdvojila se i pozitivna korelacija sa Sr ($p < 0,1$), Tabela 5.5.

Što se tiče TOC-a, njegov sadržaj je u prvom dijelu istraživanja bio pozitivno korelisani sa O_2 ($p < 0,1$) i negativno korelisani sa temperaturom i salinitetom, ali ove korelacije nisu bile statistički značajne. Sadržaj TOC-a je bio u pozitivnoj korelaciji sa većinom elemenata, ali je samo korelacija sa Li bila statistički značajna ($p < 0,05$), Tabela 5.4. Za razliku od prvog dijela, u drugom dijelu ispitivanog perioda TOC je bio pozitivno korelisani sa temperaturom i salinitetom, a negativno sa O_2 , ali navedene korelacije nisu bile na statistički značajnom nivou. Takođe, sadržaj TOC-a u drugom dijelu istraživanja je bio u negativnoj korelaciji sa svim elementima, izuzev Zn, ali je samo korelacija sa Ni bila statistički značajna ($p < 0,05$). Negativne korelacije TOC-a, koje se takođe izdvajaju, ali se ne mogu smatrati statistički naročito značajnim ($p < 0,1$) su nađene sa Al i Fe, Tabela 5.5.

Kada se uporede korelacije između različitih nutrijenata i koncentracija elemenata u tragovima, kao i ostalih parametara morske sredine, ne mogu se naći značajne sličnosti, naročito ne između dva perioda istraživanja. Ipak, u oba perioda je uočena pozitivna korelacija između sadržaja NO_3^- i SiO_4^- ($p < 0,01$ u prvom dijelu i $p < 0,1$ u drugom). Silikati su i sa ostalim nutrijentima bili pozitivni korelisani, kao i NO_3^- i NO_2^- međusobno, dok je sadržaj PO_4^{3-} bio u negativnoj korelaciji sa NO_3^- i NO_2^- . Međutim, ove korelacije nisu imale statistički značaj ni u prvom ni u drugom periodu, Tabela 5.4 i Tabela 5.5.

U prvom periodu istraživanja sadržaji NO_3^- i SiO_4^- su bili u negativnoj korelaciji sa temperaturom i salinitetom ($p < 0,01$), a pozitivno korelisani sa O_2 . Korelacija između O_2 i SiO_4^- je bila značajna na $p < 0,01$ nivou, dok je korelacija između sadržaja NO_3^- i O_2 bila značajna samo na $p < 0,1$ nivou. I sadržaji NO_2^- i PO_4^{3-} su bili negativno korelisani sa temperaturom, a primijećene su i pozitivne korelacije svih nutrijenata sa sadržajem TOC-a, ali ove korelacije nisu bile statistički značajne. Iako su za veći broj elemenata u tragovima korelacije sa NO_3^- i SiO_4^- bile negativne, one nisu bile statistički značajne. U tom smislu izdvojila se samo korelacija SiO_4^- sa Sr ($p < 0,1$). Međutim, uočene su značajne pozitivne korelacije, i to između Pb i NO_3^- , kao i Al sa SiO_4^- ($p < 0,05$), a izdvojile su se i pozitivne korelacije Al- NO_3^- i Fe- SiO_4^- ($p < 0,1$). Sadržaj PO_4^{3-} je sa svim metalima, osim Pb, bio u pozitivnoj korelaciji, iako su statistički značajne korelacije PO_4^{3-} ($p < 0,05$) primijećene samo sa Cd, Cr, Li i Hg. Osim toga, nađene su i korelacije na $p < 0,1$ nivou, i to kod PO_4^{3-} sa Co i Fe. Što se tiče sadržaja NO_2^- , korelacije sa svim elementima, izuzev Cd, Pb i Zn, su bile negativne, ali nisu bile statistički značajne, Tabela 5.4.

U drugom dijelu istraživačkog perioda je dobijena drugačija raspodjela, iako su odnosi među nutrijentima ostali gotovo nepromijenjeni. Nađene su negativne korelacije svih nutrijenata sa temperaturom i salinitetom, a pozitivne sa O_2 , dok su sa sadržajem TOC-a NO_2^- i PO_4^{3-} bili negativno, a NO_3^- i SiO_4^- pozitivno korelisani. Međutim, od svih navedenih korelacija izdvojila se samo negativna korelacija NO_2^- sa temperaturom ($p < 0,01$) i pozitivne korelacije PO_4^{3-} i SiO_4^- sa O_2 ($p < 0,1$). Za razliku od prvog perioda, korelacije između NO_2^- i svih elemenata u tragovima su bile pozitivne, a naročito su se izdvojile korelacije sa Al, Cd, Fe i Hg ($p < 0,01$), zatim sa Co, Cr, Li i Ni ($p < 0,05$), ali i sa Pb ($p < 0,1$). Što se tiče zavisnosti koncentracije elemenata u tragovima u tkivu dagnji od ostalih nutrijenata, i tu je došlo do promjena u drugom dijelu ispitivanog perioda. Preciznije, primijećene su pozitivne korelacije NO_3^- i SiO_4^- sa gotovo svim elementima, dok su za PO_4^{3-} nađene pozitivne korelacije sa Al, Ba, Co, Fe, Mn, Ni i Sr, a korelacije sa ostalim elementima su bile negativne. Ipak, nijedna od ovih korelacija nija bila statistički značajna, Tabela 5.5.

Različite studije su pokazale pozitivan odnos između temperature i unosa i akumulacije metala u živim organizmima [28, 288, 298], ali našim istraživanjem nije primijećena značajna pozitivna korelacija između temperature morske vode i koncentracije elemenata u tragovima u tkivu dagnji. To se, osim u Tabelama 5.4 i 5.5, može vidjeti i u Tabeli 5.6, koja daje prikaz vrijednosti Pearson-ovog koeficijenta korelacije između koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima dagnji i izmjerenih fizičko-hemijskih parametara morske vode u toku cijelog perioda istraživanja.

Uticaj temperature na bioakumulaciju elemenata u tragovima još uvijek nije najbolje razjašnjen [28, 288]. Ipak, promjena temperature životne sredine direktno utiče na sve fiziološke i biohemijske procese u poikilotermnim organizmima, uključujući dagnje, pošto se kod njih temperatura tijela mijenja sa temperaturom okoline [214, 288]. Tako se na povišenim temperaturama ubrzava metabolizam, što doprinosi akumulaciji, tj. nakupljanju metala u ovim organizmima. Drugim riječima, usled povećanih energetske potrebe dolazi do porasta stope disanja i ishrane, zbog čega su dagnje u većoj mjeri izložene metalima iz morske sredine [288]. Međutim, tokom dvogodišnjeg istraživanja sprovedenog u okviru ove doktorske disertacije, pozitivne korelacije temperature su nađene samo sa koncentracijama Ba, Mn, Sr i Zn, ali nisu bile statistički značajne. Od negativnih korelacija su se izdvojile korelacije sa Al i Fe ($p < 0,01$), ali i sa Cr ($p < 0,05$) i Li ($p < 0,1$), Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Matrica korelacije sadržaja elemenata u tragovima u uzorcima dagnji i fizičko-hemijskih karakteristika morske vode za cjelokupni period istraživanja

	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg	Temp.	Sal.	O ₂	TOC	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SiO ₄ ⁻	
Al	0,093	0,266	0,269	0,764 ⁺	0,380 ^{**}	0,962 ⁺	0,636 ⁺	0,383 [*]	0,476 [*]	0,249	-0,097	-0,083	0,476 [*]	-0,691 ⁺	-0,477 [*]	0,482 [*]	0,207	0,135	0,437 [*]	0,042	0,419 [*]	
Ba		0,247	0,335 ^{**}	0,349 ^{**}	0,283	0,188	0,107	0,336 ^{**}	0,494 ⁺	0,139	0,333 ^{**}	0,325 ^{**}	0,228	0,078	0,194	-0,163	-0,273	-0,044	-0,098	0,262	0,097	
Cd			0,682 ⁺	0,648 ⁺	0,235	0,423 [*]	0,647 ⁺	0,308	0,574 ⁺	0,086	0,250	0,743 ⁺	0,685 ⁺	-0,227	0,167	-0,302	0,177	0,523 ⁺	0,007	-0,120	-0,088	
Co				0,528 ⁺	0,265	0,338 ^{**}	0,769 ⁺	0,495 ⁺	0,821 ⁺	-0,058	0,403 [*]	0,687 ⁺	0,794 ⁺	-0,039	0,181	-0,208	0,274	0,094	-0,245	0,049	-0,207	
Cr					0,416 [*]	0,898 ⁺	0,716 ⁺	0,482 [*]	0,698 ⁺	0,253	0,174	0,317	0,609 ⁺	-0,446 [*]	-0,043	0,056	0,007	0,210	0,132	0,059	0,112	
Cu						0,438 [*]	0,103	0,681 ⁺	0,338 ^{**}	0,795 ⁺	0,486 [*]	0,085	0,507 ⁺	-0,306	-0,300	0,205	-0,133	0,070	0,209	-0,034	0,069	
Fe							0,665 ⁺	0,439 [*]	0,563 ⁺	0,305	0,004	0,035	0,534 ⁺	-0,638 ⁺	-0,357 ^{**}	0,351 ^{**}	0,096	0,195	0,372 ^{**}	0,074	0,332 ^{**}	
Li								0,290	0,684 ⁺	-0,109	0,009	0,477 [*]	0,676 ⁺	-0,352 ^{**}	-0,045	0,067	0,501 ⁺	0,219	-0,003	-0,092	0,010	
Mn									0,690 ⁺	0,553 ⁺	0,748 ⁺	0,282	0,573 ⁺	0,041	-0,133	-0,041	-0,101	-0,064	0,105	0,042	-0,081	
Ni										0,118	0,454 [*]	0,496 ⁺	0,757 ⁺	-0,036	0,153	-0,184	0,006	0,002	-0,179	0,143	-0,186	
Pb											0,464 [*]	0,051	0,295	-0,264	-0,370 ^{**}	0,140	-0,221	0,271	0,452 [*]	-0,113	0,204	
Sr												0,349 ^{**}	0,375 ^{**}	0,258	0,051	-0,233	-0,194	0,005	-0,085	0,160	-0,188	
Zn													0,464 [*]	0,182	0,279	-0,523 ⁺	0,217	0,363 ^{**}	-0,123	-0,296	-0,234	
Hg														-0,322	-0,008	-0,076	0,049	0,211	0,060	-0,047	-0,012	
Temp															0,660 ⁺	-0,670 ⁺	-0,196	-0,260	-0,577 ⁺	-0,118	-0,712 ⁺	
Sal.																-0,819 ⁺	-0,159	-0,171	-0,638 ⁺	-0,203	-0,704 ⁺	
O₂																	0,187	-0,034	0,413 [*]	0,371 ^{**}	0,684 ⁺	
TOC																		0,146	0,039	-0,343 ^{**}	0,083	
NO₂⁻																			0,340 ^{**}	-0,235	0,078	
NO₃⁻																				-0,090	0,731 ⁺	
PO₄³⁻																						0,278

⁺Korelacije statistički značajne na p<0,01 nivou; ^{*}Korelacije statistički značajne na p<0,05 nivou; ^{**}Korelacije statistički značajne na p<0,1 nivou; Neobilježene korelacije nisu statistički značajne

Iako su neki autori [28] pokazali pozitivan odnos između unosa metala i temperature u izolovanim škrgama i zaključili da više temperature pogoduju većem unosu metala zahvaljujući hemijskim promjenama u rastvoru, tj. u morskoj vodi, ukazali su i na to da uopšteno, na nivou cijelog organizma, ovaj odnos može biti maskiran složenim fiziološkim reakcijama, naročito za biološki esencijalne elemente kao što je Cu. To jednim dijelom može objasniti negativne korelacije nađene tokom našeg istraživanja. Međutim, kao što je već objašnjeno (poglavlje 4.2.2.), porast koncentracije pojedinih elemenata u tkivu dagnji tokom hladnog dijela godine je u najvećoj mjeri posledica manje mase tkiva dagnji u periodu mirovanja. Iako se masa tkiva smanjuje, sadržaj akumuliranih elemenata ostaje, tako da koncentracija izražena u odnosu na masu raste. Osim toga, organizam prije perioda reprodukcije, koji uglavnom počinje u proljeće, u većoj mjeri skladišti energetske rezerve [289, 290], što odgovara zimskom periodu uzorkovanja dagnji, koje je oba puta vršeno krajem februara.

Prema tome, uprkos mogućem pozitivnom odnosu između temperature i unosa metala u tkivo dagnji, taj odnos se ne može posmatrati odvojeno od sezonskih i fizioloških aspekata, koji očigledno imaju značajan uticaj na koncentraciju elemenata u tragovima. U periodu nakon mrijesta (ljet-jesen) dagnje se oporavljaju od izrazite potrošnje enegretnih zaliha i počinju da prikupljaju nove rezerve. Zbog toga su tada naročito zavisne od različitih parametara morske sredine (kao npr. od temperature, saliniteta i dostupnosti hrane), koji, između ostalog, utiču i na biodostupnost metala. Drugim riječima, dagnje su podložnije bioakumulaciji metala u hladnijem periodu godine, u skladu sa ciklusom reprodukcije [176].

Salinitet je takođe važan parametar morske sredine, koji može da utiče na fiziološke procese u morskim organizmima [214], kao i na dostupnost zagađujućih supstanci [220]. Na primjer, veća biodostupnost i toksičnost Cd su zabilježene sa opadanjem saliniteta [217, 299]. Porast saliniteta u vodenom stubu podstiče stvaranje hloridnih kompleksa Cd, koji su manje biodostupni nego slobodni Cd^{2+} joni [299]. Međutim, naša istraživanja nisu pokazala takav uticaj saliniteta na koncentraciju Cd, iako je najviša pojedinačna koncentracija Cd, kao i najviša prosječna koncentracija na svim lokacijama, zabilježena u zimskom periodu, tj. pri sniženom salinitetu. Najviša koncentracija Cd izmjerena je u uzorcima dagnji uzetim na Žanjicama u zimu 2015. godine (2,87 mg/kg), a u zimskim uzorcima iz 2016. godine je izmjerena najviša prosječna koncentracija ovog elementa i iznosila je 2,38 mg/kg, Tabela 4.5 i Tabela 4.6. Naime, primijenjena analiza je pokazala pozitivnu korelaciju Cd sa salinitetom u oba perioda istraživanja, pa tako i na ukupnom nivou, ali ove korelacije nisu bile statistički značajne, Tabele 5.4, 5.5 i 5.6.

S druge strane, eksperimenti sprovedeni pri različitim vrijednostima temperature i saliniteta, ali sa jednakom izloženošću metalima u tragovima, su pokazali da je akumulacija metala znatno veća pri nižem salinitetu, nezavisno od temperature. Isti eksperimenti su pokazali da je akumulacija Hg na višoj temperaturi veća pri niskom nego pri visokom salinitetu, dok na nižoj temperaturi nije zabilježena značajna razlika [300]. Ove tvrdnje takođe idu u prilog činjenici da je u našim istraživanjima zabilježen porast koncentracije određenih elemenata tokom hladnijeg dijela godine, što je naročito bilo izraženo u drugom periodu istraživanja. Shodno tome, u oba ispitivana perioda najviše koncentracije Hg su bile u zimskim uzorcima (zima 2015. – prosječna koncentracija 0,188 mg/kg, zima 2016. – 0,241 mg/kg), kada su i temperatura i salinitet bili sniženi, mada je u 2016. godini najniži salinitet zabilježen u proljeće (20,6 ‰), Tabele 4.5, 4.6 i 5.3. Ipak, u prvom periodu je korelacija između saliniteta i Hg bila pozitivna, Tabela 5.4, a u drugom negativna, Tabela 5.5, dok je na ukupnom nivou korelacija Hg i sa salinitetom i sa temperaturom bila negativna, ali ove korelacije nisu imale statistički značaj, Tabela 5.6.

Novija istraživanja od navedenih su pokazala da je unos Cd najviši pri niskom salinitetu i visokoj temperaturi, dok pri visokom salinitetu temperatura vjerovatno ne utiče na stepen unosa metala. Ipak, za unos Zn nije bilo očigledne veze između temperature i saliniteta, tj. unos Zn je bio viši pri niskom salinitetu, a uticaj temperature je bio beznačajan [215]. Iako je najviša pojedinačna vrijednost Zn tokom našeg istraživanja izmjerena u zimskim uzorcima dagnji sa Žanjica iz 2015. godine (241 mg/kg), najviša prosječna koncentracija ovog elementa u dagnjama sa sve tri lokacije je nađena u ljeto 2015. godine i

iznosila je 177 mg/kg, Tabela 4.5. U svakom slučaju, u toku drugog dijela istraživanog perioda, najviša prosječna koncentracija Zn je zabilježena u zimskim uzorcima (128 mg/kg), pri najnižoj prosječnoj temperaturi (13,3 °C) i umjerenom salinitetu (26,4 ‰), dok je najniža prosječna koncentracija Zn (83 mg/kg) izmjerena u uzorcima iz proljeća 2016. godine, pri nešto višoj temperaturi (18,3 °C), i najnižem salinitetu (20,6 ‰), Tabela 4.6 i Tabela 5.3. Tako su korelacije Zn sa salinitetom bile pozitivne u oba perioda, kao i na ukupnom nivou, ali nisu bile statistički značajne, Tabele 5.4, 5.5 i 5.6.

Kombinovano dejstvo temperature i saliniteta na metabolizam školjkaša još uvijek nije dovoljno ispitano, ali pojedina istraživanja [214] ukazuju na to da ne postoji sinergetsko dejstvo temperature i saliniteta na metaboličke aktivnosti dagnji. Tako je i u našem istraživanju uočeno da temperatura i salinitet zajedno nemaju isti uticaj na unosenje različitih elemenata od strane dagnji. Uočen je pozitivan odnos između saliniteta i temperature u oba perioda istraživanja (na $p < 0,01$ nivou u prvom periodu, ali bez statističkog značaja u drugom periodu), kao i generalno, na dvogodišnjem nivou ($p < 0,01$), Tabele 5.4, 5.5 i 5.6. Međutim, iako je na ukupnom nivou većina elemenata bila negativno korelisana i sa temperaturom i sa salinitetom, kod saliniteta je nađeno manje značajnih korelacija. Od negativnih korelacija saliniteta izdvojile su se korelacije sa Al ($p < 0,05$), kao i sa Pb i Fe ($p < 0,1$). Pozitivne korelacije saliniteta, osim sa Zn, nađene su i sa Ba, Cd, Co, Ni i Sr, ali nisu bile statistički značajne, Tabela 5.6. Salinitet može znatno varirati, naročito u zonama plime i oseke, kao i u estuarima, blizu podmorskih izvora slatke vode, i tokom kišnih dana [29]. Sa povećanjem broja promjenljivih, odnosi između ovih faktora postaju sve složeniji [288]. Dakle, razmatranje više faktora koji istovremeno utiču na akumulaciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji je od ključnog značaja.

Sadržaj rastvorenog O₂ na dvogodišnjem nivou je bio negativno korelisana i sa temperaturom i sa salinitetom ($p < 0,01$), Tabela 5.6 Najniži sadržaj rastvorenog O₂ (5,55 mg/l – prvi period, 7,15 mg/l – drugi period) u ljetnjim uzorcima morske vode, Tabela 5.2 i Tabela 5.3, pri najvišoj temperaturi i salinitetu, je bio očekivan s obzirom na to da na rastvorljivost i koncentraciju rastvorenog O₂ u prvom redu utiču temperatura, pritisak i salinitet. Što je viša temperatura i salinitet, manja je rastvorljivost O₂. Takođe, kada je vazdušni pritisak snižen i parcijalni pritisak O₂ iznad površine morske vode je niži, pa se smanjuje i rastvorljivost O₂. Do toga obično dolazi u toku ljetnjih mjeseci kada je temperatura najviša [301]. Pored toga, najniži sadržaj O₂ tokom ljeta može se djelimično objasniti i većom potrebom za O₂ na povišenim temperaturama i, samim tim, smanjenom rastvorljivošću O₂ u vodi [302].

Zahvaljujući uticaju temperature i saliniteta na sadržaj O₂ u morskoj vodi, svi elementi koji su bili pozitivno korelisani i sa temperaturom i sa salinitetom, bili su u negativnoj korelaciji sa O₂, i obrnuto. Elementi kod kojih nije nađena navedena zavisnost nisu bili značajno korelisani ni sa jednim od ova tri parametra, a to su Cd, Co, Mn i Ni (svi oni čije korelacije sa temperaturom i salinitetom nisu bile istog predznaka), kao i Hg, za koju je nađena negativna korelacija u sva tri slučaja. Što se tiče uticaja O₂ na sadržaj elemenata u tragovima u tkivu dagnji, značajna pozitivna korelacija zabilježena je sa Al ($p < 0,05$), ali se izdvojila i pozitivna korelacija sa Fe ($p < 0,1$). Pozitivne korelacije su nađene i sa Cr, Cu, Li i Pb, ali nisu bile statistički značajne. Sa ostalim elementima su nađene negativne korelacije, od kojih je samo korelacija sa Zn bila statistički značajna, i to na $p < 0,01$ nivou, Tabela 5.6. Uzimajući u obzir rezultate studija o raznim parametrima, može se takođe pretpostaviti da se o rastvorenom O₂ ne može raspravljati nezavisno od ostalih parametara, kako onih iz životne sredine, tako i fizioloških [303].

Kada se uporede dva perioda istraživanja, u smislu korelacija temperature, saliniteta i rastvorenog kiseonika sa koncentracijama različitih elemenata u tkivu dagnji, najuočljivija razlika se primjećuje za Sr. Dok su u prvom periodu korelacije Sr i sa temperaturom ($p < 0,05$) i sa salinitetom ($p < 0,1$) bile pozitivne, u drugom periodu su bile negativne. Korelacija temperatura–Sr u drugom periodu nije bila statistički značajna, a korelacija salinitet–Sr je bila na $p < 0,1$ nivou. Što se tiče O₂, situacija je bila obrnuta, tj. korelacija između O₂ i Sr je u prvom periodu bila negativna ($p < 0,05$), a u drugom pozitivna ($p < 0,1$). Do sličnih razlika je došlo i kada su u pitanju korelacije Mn i Ni sa temperaturom, salinitetom i O₂. Ova dva elementa su tokom prvog perioda bila u pozitivnoj korelaciji sa temperaturom i salinitetom, a sa O₂

u negativnoj korelaciji. Međutim, nijedna od tih korelacija nije imala statistički značaj. U drugom periodu su Mn i Ni bili negativno korelisani i sa temperaturom i sa salinitetom, a izdvojile su se korelacije salinitet–Mn ($p < 0,01$) i temperatura–Ni ($p < 0,05$). Što se tiče korelacije sa O_2 , kod oba elementa je primijećena pozitivna korelacija, s tim što je korelacija O_2 –Mn bila značajna na $p < 0,05$ nivou, a korelacija O_2 –Ni nije bila statistički značajna, Tabela 5.4 i Tabela 5.5. Navedene razlike su dovele do toga da, posmatrano na dvogodišnjem nivou, korelacije Sr sa temperaturom i salinitetom, iako pozitivne, nisu bile na statistički značajnom nivou. Takođe, korelacija Sr sa O_2 je bila negativna, ali bez statističkog značaja. Na ukupnom nivou, ni korelacije Mn i Ni sa navedenim parametrima nisu bile statistički značajne, ali je primijećeno da su oba elementa bila negativno korelisana sa O_2 , Tabela 5.6.

Razlike u korelacijama temperature, saliniteta i rastvorenog O_2 sa sadržajem pojedinih elemenata u tragovima, prvenstveno Sr, između prvog i drugog perioda, mogu se pripisati razlikama u koncentraciji elemenata u tkivu dagnji između dva perioda. To je bilo naročito izraženo na lokaciji Žanjice, kao posledica različite vrste biomonitoringa na toj lokaciji u prvom i drugom dijelu istraživanja, Tabela 4.5 i Tabela 4.6. Naime, kao što je već objašnjeno (poglavlje 4.2.1.), usled nedostatka uzoraka divljih dagnji sa ove lokacije, u jesen 2015. godine su donijete odrasle jedinke dagnji sa druge dvije lokacije, koje su u narednom periodu služile za uzorkovanje. Zahvaljujući tome je tokom 2016. godine u značajnoj mjeri došlo do promjene u raspodjeli koncentracije elemenata između sezona.

Važan faktor koji utiče na smanjenje bioakumulacije metala u tragovima je visok sadržaj organske materije u morskoj vodi [220]. Organski C ima važnu ulogu u određivanju stepena biodostupnosti metala dagnjama, jer njegova vrsta i količina utiču na kompleksiranje sa metalima [304]. Takođe, teško organsko zagađenje uzrokuje nedostatak O_2 , usled razlaganja organske materije [305]. Zbog toga je sa porastom sadržaja TOC-a, bio očekivan niži sadržaj rastvorenog O_2 . To je i bio slučaj u drugom periodu, kada je zabilježena negativna korelacije između ova dva parametra, ali nije bila statistički značajna, Tabela 5.5. Međutim, u prvom periodu, Tabela 5.4, kao i na ukupnom nivou, su primijećene pozitivne korelacije TOC-a sa O_2 . Ove korelacije se ne mogu smatrati naročito statistički značajnim, ali mogu ukazati na to da na ispitivanim lokacijama nije bilo organskog zagađenja. Ako se posmatra cjelokupan period istraživanja, može se uočiti i to da je TOC bio pozitivno korelisano sa većinom elemenata, ali je samo korelacija sa Li bila statistički značajna ($p < 0,01$). Negativne korelacije su nađene između TOC-a i Ba, Cu, Mn, Pb i Sr. Osim toga, dobijene su i negativne korelacije temperature i saliniteta sa sadržajem TOC-a, ali nijedna od ovih korelacija nije bila statistički značajna, Tabela 5.6.

Različite studije su pokazale da ne postoji dosledan uticaj TOC-a na unošenje metala od strane dagnji, tj. relativno dejstvo organskog C je specifično za svaki element [304, 306, 307]. Na primjer, rastvorena organska materija ima dvostruko i suprotno dejstvo na biodostupnost Pb. Biološka raspoloživost ovog elementa se smanjuje prilikom njegovog kompleksiranja sa rastvorenom organskom materijom. Sa druge strane, rastvorena organska materija, vjerovatno usled adsorpcije na ćelijskoj membrani, može povećati biodostupnost Pb. Koji efekat će prevladati zavisi od različitih fizičko-hemijskih parametara životne sredine i fizioloških osobina ispitivane vrste [307]. Organski C može takođe doprinijeti povećanom unosu Hg [306]. U našim istraživanjima je zabilježena niska negativna korelacija (statistički nije značajna) između Pb i TOC-a, kao i niska pozitivna korelacija između koncentracije Hg i sadržaja TOC-a, Tabela 5.6.

Posmatrano na dvogodišnjem nivou, nije nađen dosledan uticaj TOC-a na koncentracije elemenata u tragovima u tkivu dagnji, naročito ne između dva perioda istraživanja. U prvom dijelu ispitivanog perioda sadržaj TOC-a je bio vidno povišen tokom jeseni 2014. (prosječna vrijednost – 2,79 mg/l) i zime 2015. (3,34 mg/l) u odnosu na proljeće (1,3 mg/l) i ljeto (1,58 mg/l) iste godine, Tabela 5.3, što bi se, na prvi pogled, u određenoj mjeri moglo povezati sa povišenom koncentracijom nekih elemenata tokom hladnijeg perioda godine. Međutim, iako je u prvom periodu korelacija sa temperaturom bila blago negativna, a većina elemenata pozitivno korelisana sa sadržajem TOC-a, u drugom periodu istraživanja je bila obrnuta situacija, Tabela 5.4 i Tabela 5.5. Ipak, rezultati dobijeni za

ukupan period istraživanja pokazuju da je prvi period imao veći uticaj na konačne rezultate, Tabela 5.6. Najmanje 90 % TOC-a u morskoj vodi je rastvoreni organski ugljenik (eng. dissolved organic carbon, DOC), koji se javlja u različitim oblicima. Pokazalo se da oko 15 % DOC-a čine ugljeni hidrati i aminokiseline, najmanje 1 do 2 % čine lipidi, a od 20 % do 25 % relativno nereaktivne huminske kiseline. Rastvoreni organski ugljenik i organski ugljenik u obliku čestica u površinskoj morskoj vodi učestvuju u fotohemijским reakcijama i mogu uticati na hemiju esencijalnih elemenata u tragovima, kao što je npr. Fe [308]. To može objasniti nađene pozitivne korelacije određenih elemenata sa sadržajem TOC-a.

Što se tiče nutrijenata, na dvogodišnjem nivou su primijećene negativne korelacije svih nutrijenata sa temperaturom i salinitetom, od kojih su korelacije NO_3^- i SiO_4^- sa ovim parametrima bile značajne na $p < 0,01$ nivou. Sa rastvorenim O_2 je samo sadržaj NO_2^- bio u niskoj negativnoj korelaciji, dok je za SiO_4^- ($p < 0,01$), NO_3^- ($p < 0,05$) i PO_4^{3-} ($p < 0,1$) nađena pozitivna korelacija sa O_2 . Ovi rezultati potvrđuju sezonski uticaj i na koncentraciju nutrijenata. Zapravo, veći priliv slatke vode tokom hladnijeg perioda godine (kada su temperatura i salinitet niži, a sadržaj rastvorenog O_2 viši), ali i veća količina padavina i spiranje tla, doprinose i porastu koncentracije nutrijenata. Koncentracije NO_2^- , NO_3^- i SiO_4^- su bile blago pozitivno korelisane sa sadržajem TOC-a (korelacije bez statističkog značaja), dok je za PO_4^{3-} i TOC nađena negativna korelacija na $p < 0,1$ nivou, Tabela 5.6. Iako bez statističkog značaja, pozitivne korelacije sa sadržajem TOC-a ukazuju na mogućnost porasta koncentracije nutrijenata usled razgradnje organske materije.

Ako razmatramo uticaj sadržaja nutrijenata na koncentracije elemenata u tragovima u tkivu dagnji, ne može se naći izražena povezanost, naročito ne između različitih nutrijenata. Ipak, svi nutrijenti su bili u pozitivnoj korelaciji sa većinom elemenata (najmanje pozitivnih korelacija je zapaženo kod SiO_4^-), a naročito su uočljive pozitivne korelacije NO_3^- i SiO_4^- sa Al ($p < 0,05$) i Fe ($p < 0,1$). Takođe, značajne su bile i pozitivne korelacije NO_3^- –Pb ($p < 0,05$) i NO_2^- –Cd ($p < 0,01$), a izdvojila se i korelacija NO_2^- –Zn ($p < 0,1$), Tabela 5.6. I druga istraživanja koja su se bavila sezonskim promjenama u koncentraciji metala u tkivu dagnje, otkrila su visoke koncentracije nutrijenata u morskoj vodi u toku zimskog perioda, kada je i sadržaj metala u tkivu dagnji bio povišen [176]. Od koncentracije nutrijenata direktno zavisi produkcija fitoplanktona, iz kojeg dagnje mogu apsorbovati elemente u tragovima [309]. To dalje upućuje na mogućnost porasta koncentracije elemenata u tragovima u tkivu dagnji u periodu kada je sadržaj nutrijenata povišen.

Imajući u vidu pozitivnu korelaciju SiO_4^- sa NO_3^- ($p < 0,01$), njihove značajne korelacije sa pojedinim istim elementima su bile i očekivane, naročito zbog toga što su i Al i Fe bili negativno korelisani sa temperaturom i salinitetom, a pozitivno sa O_2 . Osim toga, sadržaj SiO_4^- je bio u pozitivnoj korelaciji i sa svim ostalim nutrijentima, ali te korelacije nisu bile statistički značajne. Sadržaj PO_4^{3-} je bio blago negativno korelisan sa NO_2^- i NO_3^- , dok je između NO_2^- i NO_3^- nađena pozitivna korelacija na $p < 0,1$ nivou, Tabela 5.6. Kako se s porastom koncentracije NO_3^- može očekivati i porast koncentracije NO_2^- , njihova pozitivna korelacija nije iznenađujuća [221]

Što se tiče korelacija između različitih elemenata, većina korelacija je bila pozitivna i statistički značajna. Negativne korelacije su nađene samo između Al i Sr, Al i Zn, Pb i Co, kao i Pb i Li, ali nisu bile statistički značajne. Najviše značajnih korelacija je nađeno za Ni, kao i za Hg. Nikl samo sa Cu ($p < 0,1$) i sa Pb nije bio značajno korelisan, dok kod Hg nije nađena značajna korelacija jedino sa Ba, Pb i Sr ($p < 0,1$), iako su sve ove korelacije bile pozitivne. Međutim, ni Ni ni Hg nisu bili značajno korelisani sa fizičko-hemijским parametrima. Najmanje značajnih korelacija sa drugim elementima je zabilježeno kod Ba i Pb, a zatim i kod Sr i Zn, Tabela 5.6.

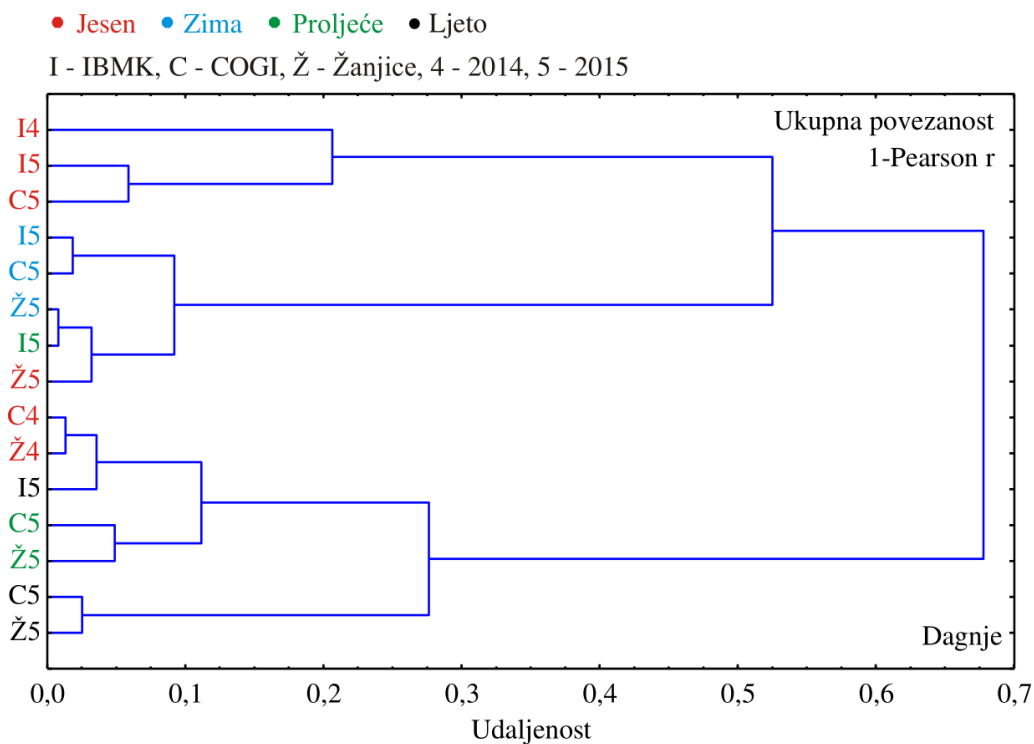
Većina studija, koje su sprovedene sa ciljem procjene uticaja različitih parametara na koncentraciju elemenata u tragovima u dagnjama, a koje su već citirane u ovom istraživanju, otkrile su značaj analize višestrukih fizičko-hemijških parametara morske sredine. U većini laboratorijskih eksperimenata dagnje se izlažu jednom izolovanom faktoru stresa tokom određenog vremenskog perioda, što u prirodi nikada nije slučaj [29]. Još uvijek nema dovoljno objavljenih radova iz oblasti

kombinovanog istovremenog uticaja više faktora morske sredine, njihovih međusobnih uticaja i sezonskih variranja, što je u prirodi uobičajeno [29, 214, 303]. Zbog toga je neophodno raditi na boljem razumijevanju načina reagovanja dagnji na složene kombinacije uticaja brojnih parametara životne sredine [29].

5.2.3. Klasterska analiza

Klasterska analiza je ovdje primijenjena za razdvajanje uzoraka dagnji prema sezonama i lokacijama, a na osnovu razlika u sadržaju elemenata u tragovima i izmjerenih fizičko-hemijskih parametara morske vode, kao i za grupisanje ispitivanih elemenata u tragovima i fizičko-hemijskih parametara morske vode. Analiza je obavljena pojedinačno za oba perioda istraživanja, kao i na ukupnom nivou, za cjelokupan period istraživanja (jesen 2014. – jesen 2016. godine).

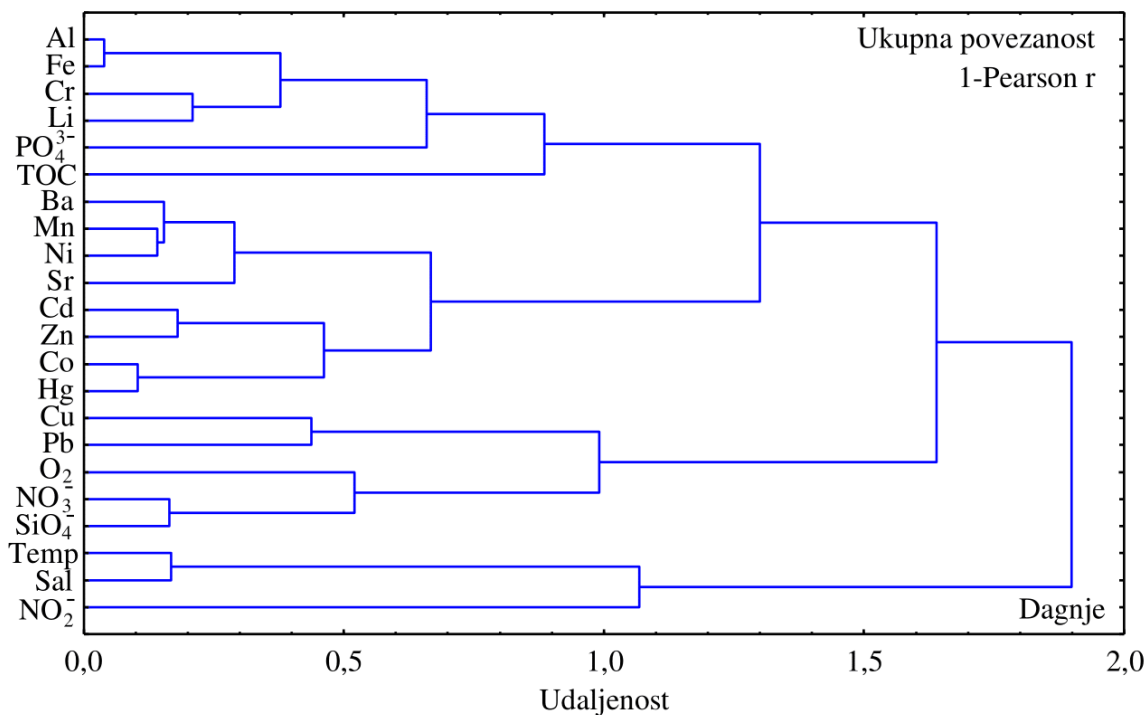
Dendrogram na Slici 5.1 prikazuje CA analizu za ispitivane uzorke dagnji u periodu jesen 2014. – jesen 2015. godine, u odnosu na sezonu uzorkovanja i lokaciju.



Slika 5.1. Dendrogram za ispitivane uzorke dagnji tokom perioda jesen 2014. – jesen 2015. godine

Na dendrogramu se primjećuju tri odvojena klastera. Prvi klaster obuhvata jesenje uzorke sa lokacije IBMK za 2014. i 2015. godinu, kao i jesenje uzorke sa lokacije COGI iz 2015. godine. Drugi klaster obuhvata zimske uzorke dagnji sa sve tri lokacije, zatim proljećne uzorke sa lokacije IBMK, kao i uzorke dagnji sa Žanjica iz jeseni 2015. godine. Treći i najveći klaster obuhvata uzorke sa lokacija COGI i Žanjice iz jeseni 2014. godine, ljetnje uzorke sa sve tri lokacije i proljećne uzorke sa lokacija COGI i Žanjice. Sa dendograma se uočava jasno razdvajanje između zimskih i ljetnjih uzoraka, za razliku od proljećnih i jesenjih, kod kojih nije uočena pravilna raspodjela elemenata u tragovima, Slika 5.1 i Tabela 4.5.

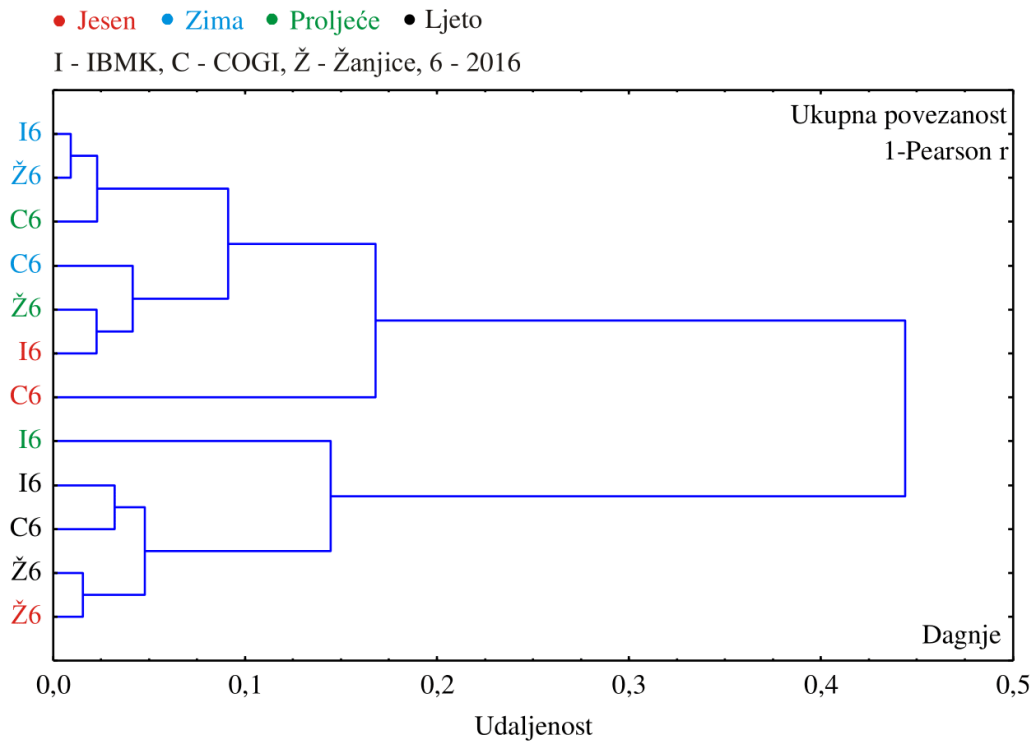
Dendrogram na Slici 5.2 prikazuje CA analizu koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima dagnji i ispitivanih fizičko-hemijskih parametara morske vode za period jesen 2014. – jesen 2015. godine.



Slika 5.2. Dendrogram koncentracije elemenata u tragovima u ispitivanim uzorcima dagnji i fizičko-hemijskih parametara morske vode za period jesen 2014. – jesen 2015. godine

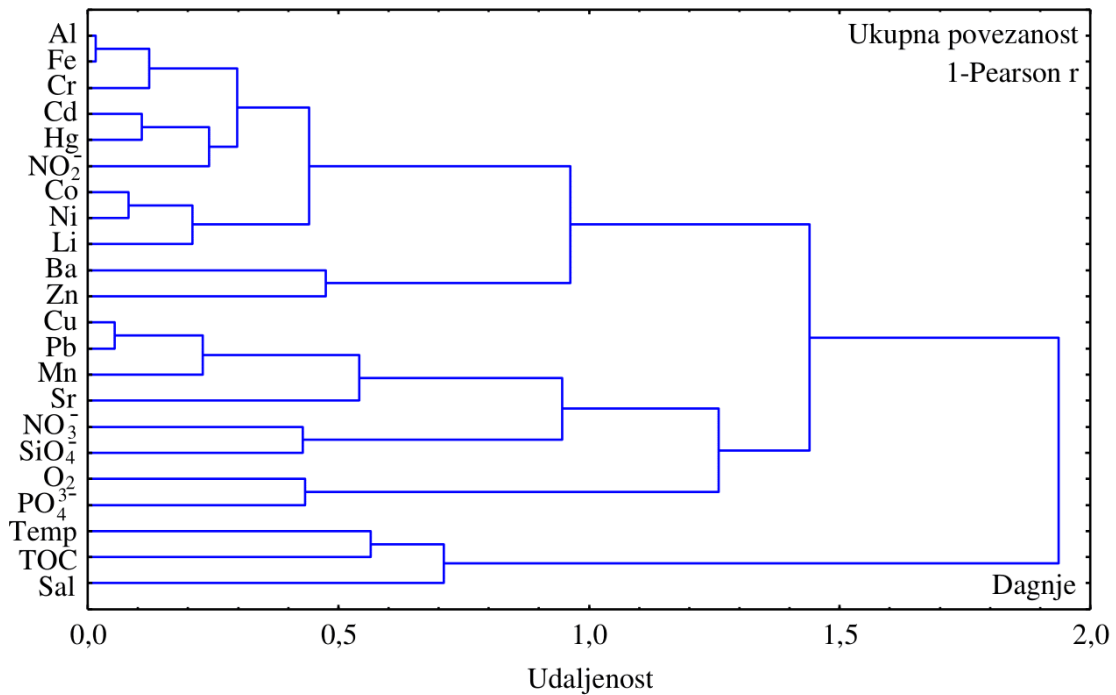
Na dendrogramu se primjećuju četiri odvojena klastera, prvi obuhvata Al, Fe, Cr, Li, PO_4^{3-} i TOC, drugi obuhvata Ba, Mn, Ni, Sr, Cd, Zn, Co i Hg, treći klaster se sastoji od Cu, Pb, O_2 , NO_3^- i SiO_4^- , dok četvrti klaster obuhvata temperaturu, salinitet i NO_2^- . Poređenjem sa korelacionom analizom, Tabela 5.4, može se uočiti da su svi fizičko-hemijski parametri bili u pozitivnoj korelaciji sa elementima sa kojima su se našli u okviru istog klastera. Samo je sadržaj NO_2^- bio u niskoj negativnoj korelaciji sa temperaturom i salinitetom, ali i klastera analiza pokazuje značajnu udaljenost NO_2^- u odnosu na temperaturu i salinitet. Zapravo, može se reći i da se NO_2^- javlja pojedinačno, odvojeno od ostalih klastera, što nije iznenađujuće imajući u vidu da u prvom periodu nisu zabilježene značajne korelacije NO_2^- sa ostalim parametrima morske vode, kao ni sa koncentracijama elemenata u tragovima, Slika 5.2 i Tabela 5.4.

Klastera analiza za ispitivane uzorke dagnji tokom 2016. godine, u odnosu na sezonu uzorkovanja i lokaciju, prikazana je dendrogramom na Slici 5.3. Na dendrogramu se jasno uočavaju dva odvojena klastera. Prvi klaster obuhvata zimske uzorke sa sve tri lokacije, zatim prolječne uzorke sa lokacija COGI i Žanjice, kao i jesenje uzorke sa lokacija IBMK i COGI. Drugi klaster obuhvata ljetnje uzorke sa sve tri lokacije, prolječni uzorak sa lokacije IBMK i jesenji uzorak sa lokacije Žanjice. Kao što je to zabilježeno razmatrajući sezonsku varijabilnost koncentracija elemenata u tragovima, i ovom analizom se uočava bolje razdvajanje između sezona, tj. pravilnija raspodjela elemenata tokom sezona u 2016. godini, nego što je to bio slučaj za prvi period istraživanja. Ipak, i tokom 2016. godine je najjasnije razdvajanje primijećeno između zimskih i ljetnjih uzoraka, slično kao i u prvom periodu, dok su prolječni i jesenji uzorci bili sličniji zimskim uzorcima, Slika 5.1 i Slika 5.3.



Slika 5.3. Dendrogram za ispitivane uzorke dagnji tokom 2016. godine

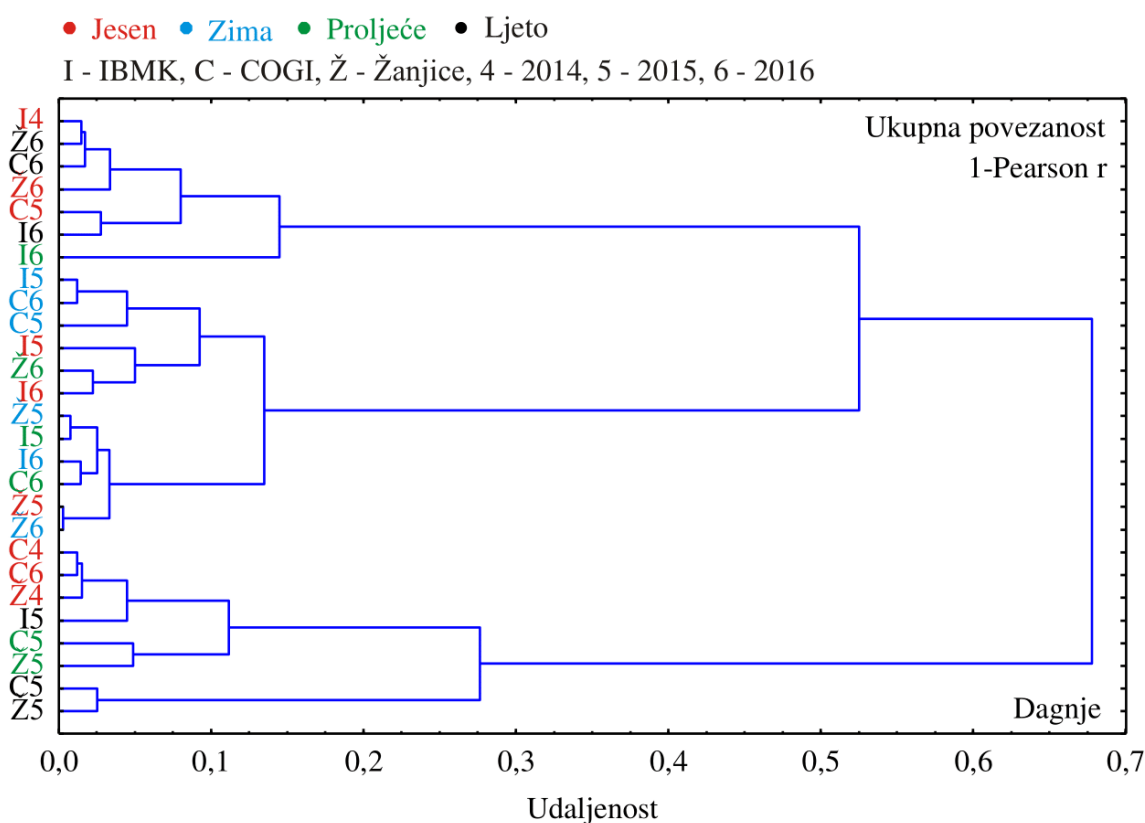
Dendrogram na Slici 5.4 prikazuje CA analizu koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima dagnji i ispitivanih fizičko-hemijskih parametara morske vode tokom 2016. godine.



Slika 5.4. Dendrogram koncentracije elemenata u tragovima u ispitivanim uzorcima dagnji i fizičko-hemijskih parametara morske vode tokom 2016. godine

Na dendrogramu se primećuju tri odvojena klastera. Prvi klaster obuhvata Al, Fe, Cr, Cd, Hg, NO_2^- , Co, Ni, Li, Ba i Zn. Drugi klaster obuhvata elemente Cu, Pb, Mn, Sr, kao i više parametara morske vode, NO_3^- , SiO_4^- , O_2 i PO_4^{3-} , dok treći klaster obuhvata temperaturu, TOC i salinitet. Sa Slike 5.4 je jasno da je najveća sličnost postojala između elemenata u prvom klasteru. Svi ti elementi su bili pozitivno korelisani sa NO_2^- , i to većim dijelom na statistički značajnom nivou, Tabela 5.5. Očigledno je i da je TOC uslovljen temperaturom, a oba ova parametra su vezana za salinitet.

Klasterka analiza za ispitivane uzorke dagnji tokom cjelokupnog perioda istraživanja (jesen 2014. – jesen 2016. godine) prikazana je dendrogramima na Slici 5.5 i Slici 5.6. Dendrogram na Slici 5.5 prikazuje CA analizu za ispitivane uzorke dagnji, u odnosu na sezonu i lokaciju, a na osnovu razlika u sadržaju elemenata u tragovima i izmjerenih fizičko-hemijskih parametara morske vode, za cjelokupan period istraživanja.

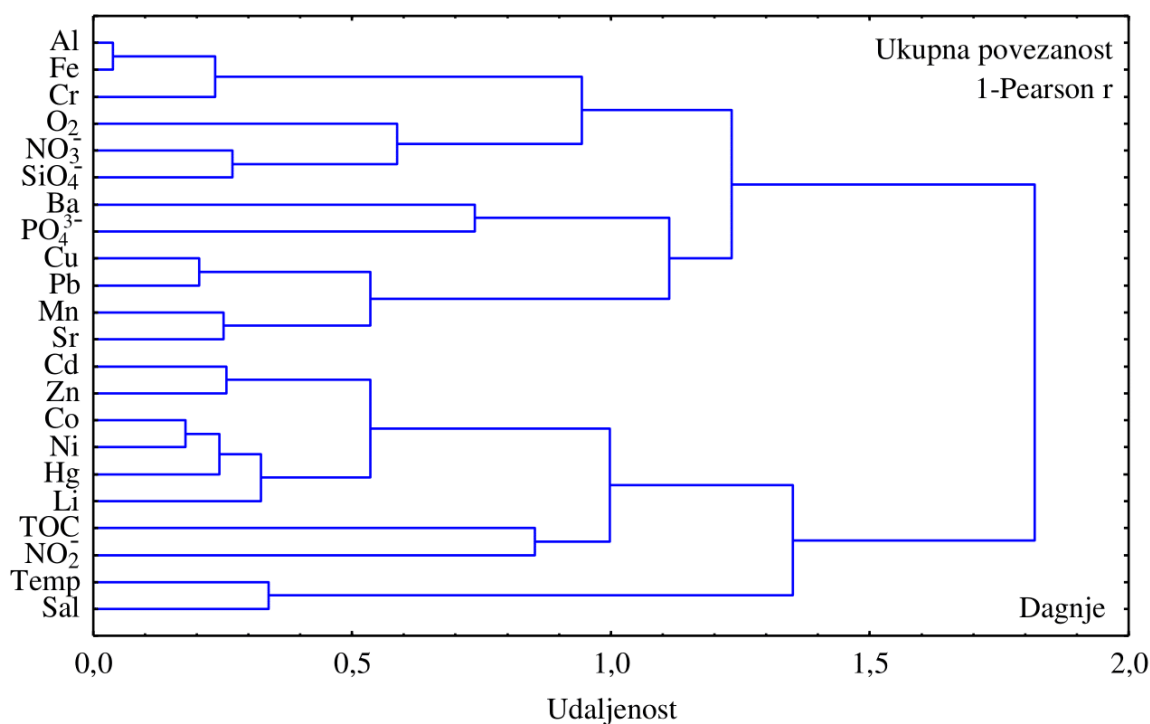


Slika 5.5. Dendrogram za ispitivane uzorke dagnji tokom perioda jesen 2014. – jesen 2016. godine

Na dendrogramu se jasno uočavaju tri odvojena klastera. Prvi klaster se sastoji od ljetnjih uzoraka sa sve tri lokacije iz 2016. godine, zatim jesenjih uzoraka sa IBMK (2014. god.), sa lokacije COGI (2015. god.) i sa Žanjica (2016. god.), kao i od uzorka sa IBMK iz proljeća 2016. godine. Drugi klaster obuhvata zimske uzorke sa sve tri lokacije i iz obje godine (2015. i 2016. god.), proljećne uzorke sa IBMK (2015. god.), kao i sa lokacija COGI i Žanjice iz 2016. godine, i jesenje uzorke sa IBMK (iz 2015. i 2016. god.) i sa Žanjica (2015. god.). Treći klaster se sastoji od jesenjih uzoraka sa lokacije COGI (2014. i 2016. god.) i sa Žanjica (2014. god.), ljetnjih uzoraka sa sve tri lokacije iz 2015. godine, kao i proljećnih uzoraka sa lokacija COGI i Žanjice iz 2015. godine. Na osnovu grupisanja uzoraka u različite klasterne, može se zaključiti da su zimski uzorci iz različitih godina bili najsličniji jedni sa drugima, pošto su se svi našli u okviru istog klastera. Primijećeno je jasno razdvajanje i ljetnjih uzoraka, ali su se uzorci iz različitih godina našli u odvojenim klasterima. Sa Slike 5.5 se takođe uočava da su na ukupnom nivou

jesenji uzorci većinom bili sličniji ljetnjim uzorcima, mada je postojala sličnost pojedinih jesenjih uzoraka i sa zimskim uzorcima, što je i u jednom i u drugom slučaju logično.

Klasterska analiza koncentracije elemenata u tragovima u ispitivanim uzorcima dagnji i fizičko-hemijskih parametara morske vode za cjelokupan period istraživanja prikazana je dendogramom na Slici 5.6. Na dendogramu se mogu primijetiti dva odvojena klastera, koji su predstavljeni sa dvije, u slučaju prvog, odnosno sa tri grane u dendogramu, u slučaju drugog klastera. Prvi klaster obuhvata elemente Al, Fe i Cr, uključujući i granu NO_3^- i SiO_4^- , koja je vezana sa pojedinačnom granom O_2 , kao i potklaster od Ba do Sr. Jednu granu ovog potklastera čine Ba i PO_4^{3-} , a u drugoj grani su vezani elementi, Cu sa Pb i Mn sa Sr. To navodi na zaključak o eventualnom načinu uzajamne i uslovljene dostupnosti ovih elemenata kod dagnji. Najveća sličnost je nađena između koncentracija Al i Fe, ali je i Cr bio povezan sa njima. Koncentracija sva tri elementa je bila povezana i sa sadržajem O_2 , NO_3^- i SiO_4^- , što je nađeno i u korelacionoj analizi, mada korelacije Cr sa ovim parametrima, iako pozitivne, nisu bile na statistički značajnom nivou. Pozitivne korelacije su bile naročito značajne između Al i navedenih parametara morske vode, Tabela 5.6. Sve to još jednom ukazuje na zajedničko porijeklo Al i Fe u morskoj sredini, a time i u dagnjama, ali dijelom i Cr, što je povezano i sa SiO_4^- u morskoj vodi, a sve zajedno sa glinovitim sedimentima, odnosno alumosilikatnim mineralima [267]. Iako je Sr kod sedimenta bio negativno korelisan sa svim ostalim elementima, Tabela 4.4, i na osnovu toga izvučen zaključak o njegovom prirodnom porijeklu, koje uključuje izvore nezavisne od većine ostalih elemenata, kod dagnji je korelaciona analiza dala drugačije rezultate, Tabela 5.6. Međutim, povezanost Sr sa Mn, ali i sa drugim različitim elementima u pojedinačnim periodima istraživanja, Slika 5.2 i Slika 5.4, je na ukupnom nivou rezultirala povezanošću sa Mn, Cu i Pb, Slika 5.6, što ukazuje na njegovo vezivanje sa litogenim elementima, odnosno na prirodno porijeklo Sr.



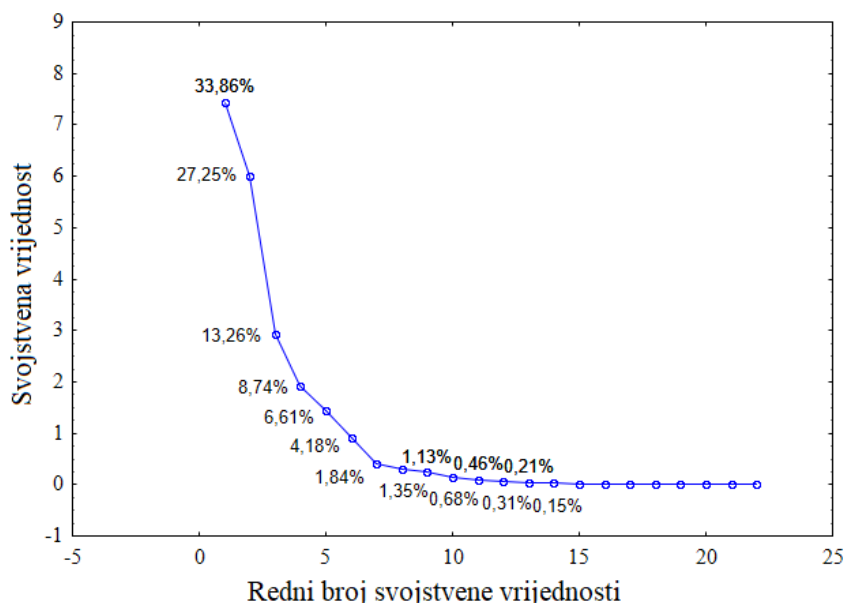
Slika 5.6. Dendrogram koncentracije elemenata u tragovima u ispitivanim uzorcima dagnji i fizičko-hemijskih parametara morske vode za period jesen 2014. – jesen 2016. godine

Drugi klaster obuhvata elemente Cd, Zn, Co, Ni, Hg i Li, kao i grane TOC–NO₂⁻ i temperatura–salinitet, Slika 5.6. Iz ovog klastera je očigledno da su dagnjama na isti ili sličan način dostupni Cd i Zn iz morske vode, kao i Co i Ni, što se vidi i na osnovu njihovih pozitivnih korelacija, statistički značajnih na p<0,01 nivou, Tabela 5.6. Posebne grane ovog klastera, Hg i Li, su vezane za Co–Ni granu, što je pokazano i korelacionom analizom, imajući u vidu međusobne korelacije ovih elemenata koje su bile statistički značajne na p<0,01 nivou, Tabela 5.6. To nas može navesti na zaključak da dagnje apsorbiraju Hg i Li zajedno ili na isti način kao Co i Ni, ili iz istog izvora. Sledeća grana, TOC–NO₂⁻, ukazuje na povezanost nitrita sa organskom materijom, a dijelom i na to da elementi iz ovog klastera, od Cd do Li, mogu biti u obliku organske materije ili nitrita. Istovremeno, grana temperatura–salinitet povezuje sve grane ovog klastera, što, i pored beznačajnih korelacija, Tabela 5.6, upućuje na zaključak da sadržaj Cd, Zn, Co, Ni, Hg i Li u dagnji, kao i TOC-a i NO₂⁻ u morskoj vodi, može zavisiti od temperature i saliniteta morske vode, za razliku od Al, Fe, Cr, Ba, Cu, Pb, Mn i Sr, koji u tkivo dagnji mogu dospjeti sa suspendovanim česticama površinskog sedimenta iz vodenog stuba iznad sedimenta.

5.2.4. Analiza glavnih komponenti

Analizom glavnih komponenti je još jednom ispitana sličnost između uzoraka sa različitih lokacija i iz različitih sezona, na osnovu izmjerenih vrijednosti ispitivanih parametara. Osim toga, ispitana je i raspodjela elemenata u tragovima u različitim uzorcima dagnji, ali i raspodjela fizičko-hemijskih parametara morske vode. Kao i u dosadašnjim analizama, dvogodišnji period istraživanja je podijeljen na dva dijela i PCA izvršena prvo za oba perioda pojedinačno, a onda i za cjelokupni period.

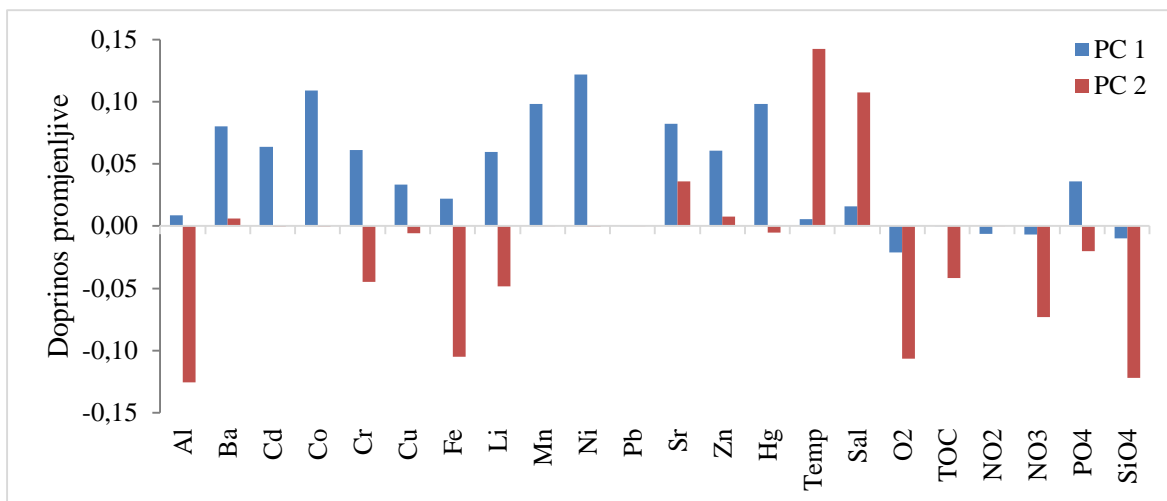
Na Slici 5.7 prikazan je dijagram prevoja (engl. Scree plot) faktorskih koordinata za prvi period istraživanja. Sa slike se vidi da prve dvije faktorske koordinate (glavne komponente) prikazuju 61,1 % ukupne varijanse, što se može smatrati dovoljnim za prikazivanje cjelokupnog seta eksperimentalnih podataka za prvi period istraživanja (jesen 2014. – jesen 2015. godine).



Slika 5.7. Dijagram prevoja faktorskih koordinata za period jesen 2014. – jesen 2015. godine

Doprinos promjenljivih na izračunavanje prve (plava boja) i druge faktorske koordinate (crvena boja) u PCA analizi primijenjenoj na prvi period istraživanja je prikazan na Slici 5.8. Doprinos svake

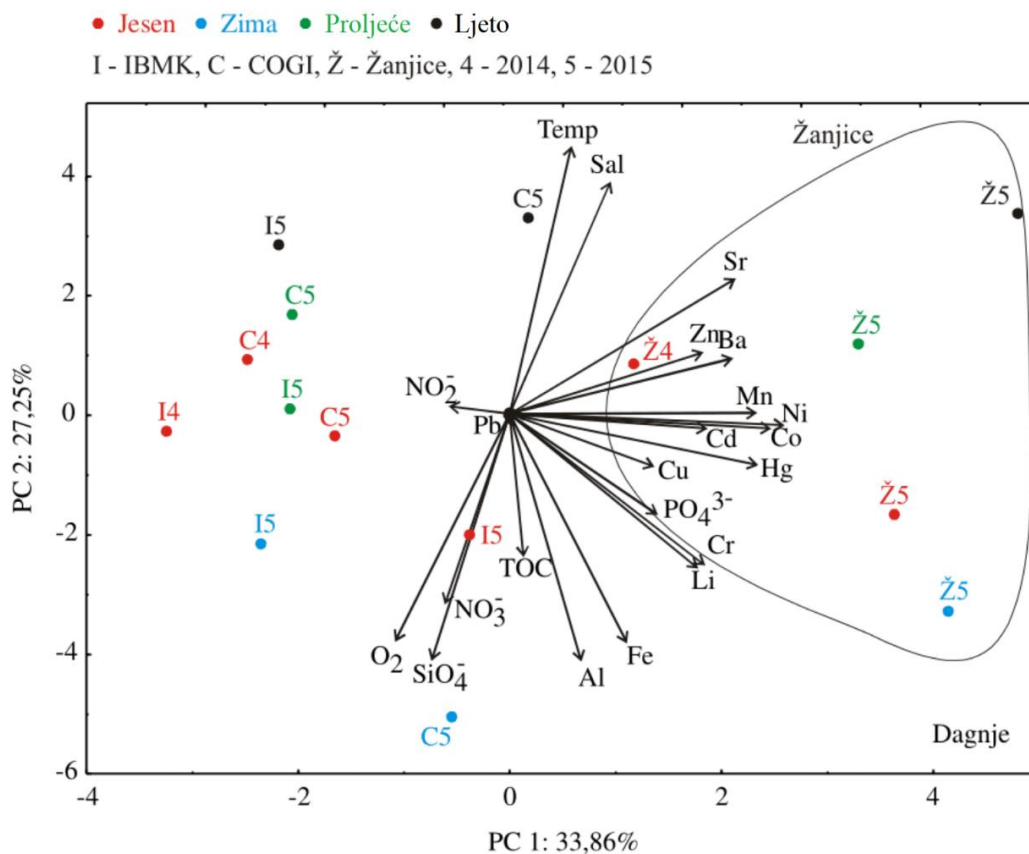
promjenljive može da bude pozitivan ili negativan, što se određuje njenim položajem u odnosu na ordinatnu osu na grafiku.



Slika 5.8. Doprinos promjenljivih na izračunavanje prve i druge faktorske koordinate za period jesen 2014. – jesen 2015. godine

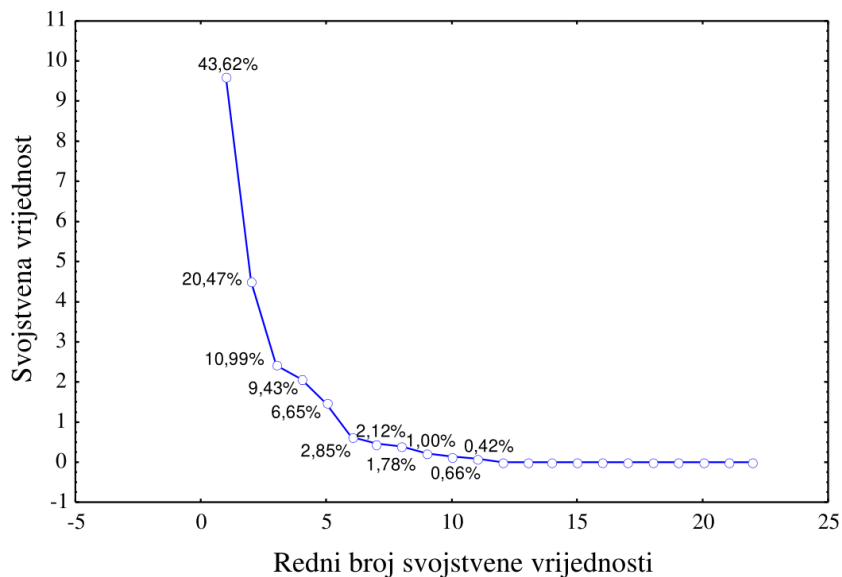
Sadržaji Ba (koji prikazuje 8,04 % ukupne varijanse, na osnovu korelacije), Co (10,9 %), Mn (9,8 %), Ni (12,2 %), Sr (8,2 %) i Hg (9,8 %) imali su najznačajniji pozitivni uticaj na računanje prve glavne komponente. Na grafiku se mogu primijetiti i negativni uticaji sadržaja O₂, NO₂⁻, NO₃⁻ i SiO₄⁻, ali oni nisu bili naročito značajni. Najznačajniji pozitivni uticaji na izračunavanje druge glavne koordinate ostvareni su preko temperature (14,2 % ukupne varijanse) i saliniteta (10,7 %), dok su najznačajniji negativni uticaj imale koncentracije Al (12,6 %), Fe (10,5 %), O₂ (10,6 %), NO₃⁻ (7,3 %) i SiO₄⁻ (12,2 %), Slika 5.8.

Rezultati ispitivanih elemenata u uzorcima dagnji i parametara morske vode (temperatura, salinitet, O₂, TOC, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ i SiO₄⁻) u prvom periodu istraživanja prikazani su na PCA grafiku, Slika 5.9, korišćenjem prve dvije glavne komponente koje su dobijene iz PCA analize. Sa slike se, za razliku od klusterske analize, Slika 5.1 i 5.2, jasno uočava da su uzorci dagnji sa Žanjica, koji se nalaze na desnoj strani grafika, imali povišene koncentracije Sr, Zn, Ba, Mn, Ni, Cd, Co, Hg, Cu, Cr i Li, a u morskoj vodi sa Žanjica je takođe bio povišen sadržaj PO₄³⁻. Svi uzorci sa lokacija IBMK i COGI su locirani na lijevoj strani grafika, što potvrđuje uočene razlike u koncentracijama elemenata u uzorcima dagnji sa ove dvije lokacije, u odnosu na Žanjice. Što se tiče sezonskih razlika između uzoraka, one se najbolje uočavaju po položaju temperature i saliniteta u faktorskoj ravni. Tako su uzorci koji se nalaze u gornjem dijelu grafika, odnosno ljetnji uzorci morske vode, imali najviše vrijednosti temperature i saliniteta, dok su uzorci na donjem dijelu grafika imali povišen sadržaj O₂, SiO₄⁻, NO₃⁻ i TOC-a, a u dagnjama iz istog perioda je nađena povišena koncentracija Al i Fe (uzorci uzeti u zimskom periodu sa lokacije COGI). Na osnovu ovih rezultata uočava se da prva glavna koordinata opisuje razlike u sadržaju svih elemenata, osim Al i Fe, dok druga glavna koordinata opisuje razlike u sezonama i najzastupljenijim elementima, Al i Fe, kao i sadržaju O₂, SiO₄⁻, NO₃⁻ i TOC-a u morskoj vodi na ispitivanim lokacijama.



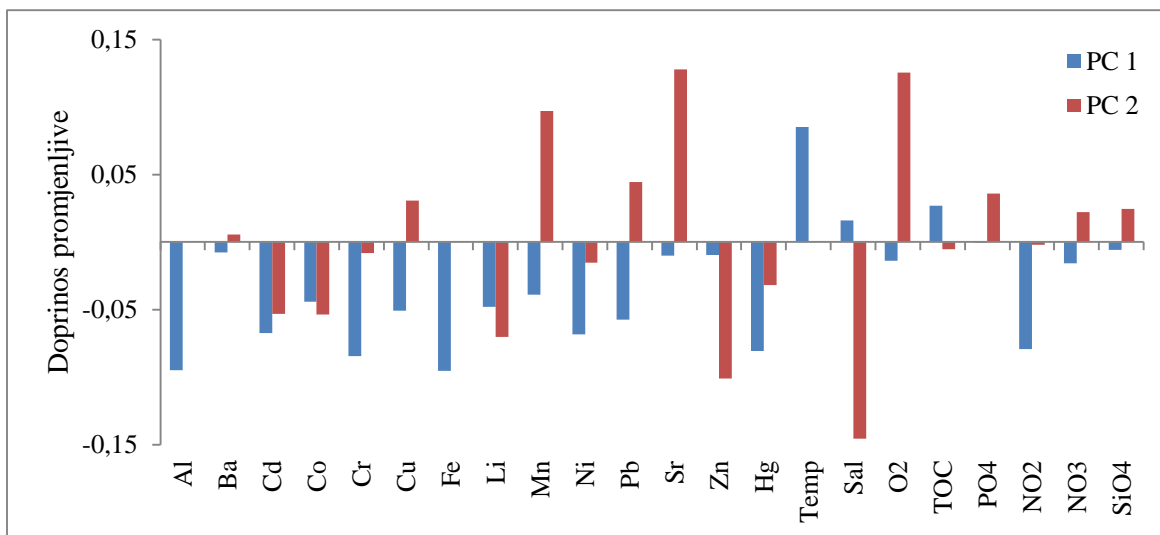
Slika 5.9. Grafički prikaz raspodjele elemenata u uzorcima dagnji i parametara morske vode tokom perioda jesen 2014. – jesen 2015. godine

Na Slici 5.10 prikazan je dijagram prevoja faktorskih koordinata za drugi period istraživanja (2016. godina). Sa slike se vidi da prve dvije faktorske koordinate prikazuju 64,1 % ukupne varijanse, što se može smatrati dovoljnim za prikazivanje cjelokupnog seta eksperimentalnih podataka za ovaj period istraživanja.



Slika 5.10. Dijagram prevoja faktorskih koordinata za 2016. godinu

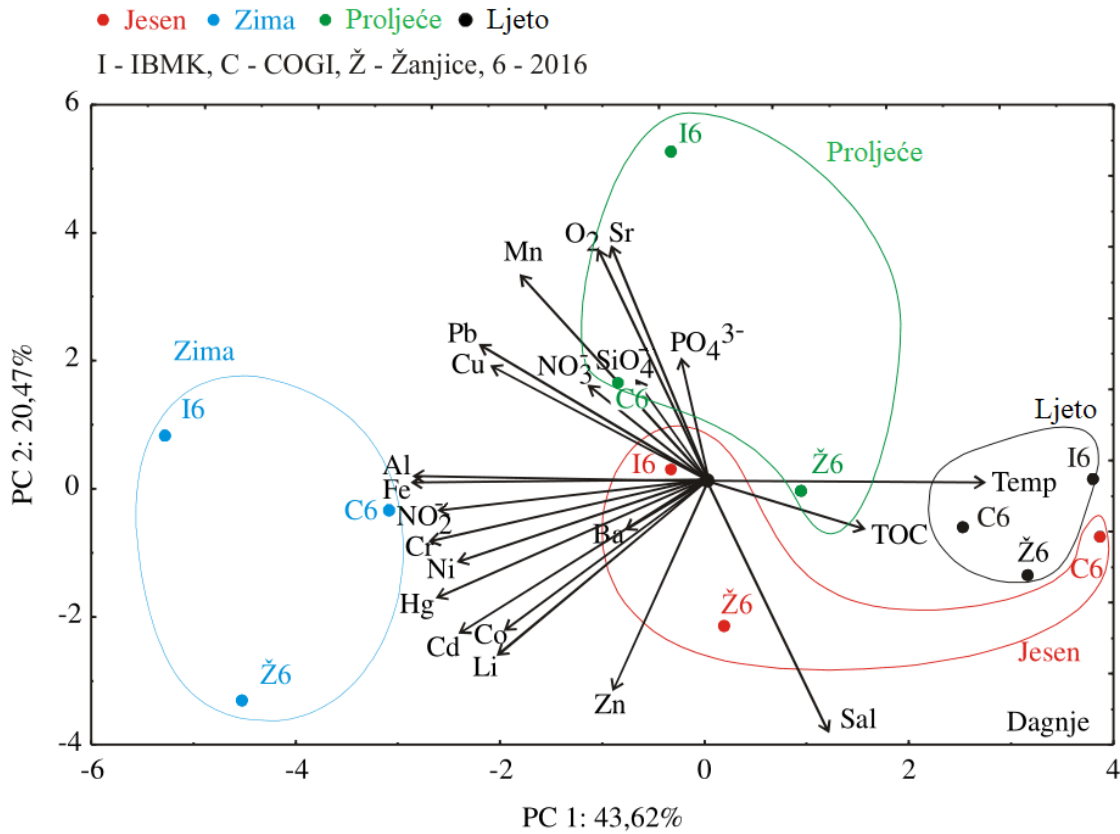
Slika 5.11 daje prikaz doprinosa promjenljivih na izračunavanje prve i druge faktorske koordinate u PCA analizi primijenjenoj na drugi period istraživanja.



Slika 5.11. Doprinos promjenljivih na izračunavanje prve i druge faktorske koordinate za 2016. godinu

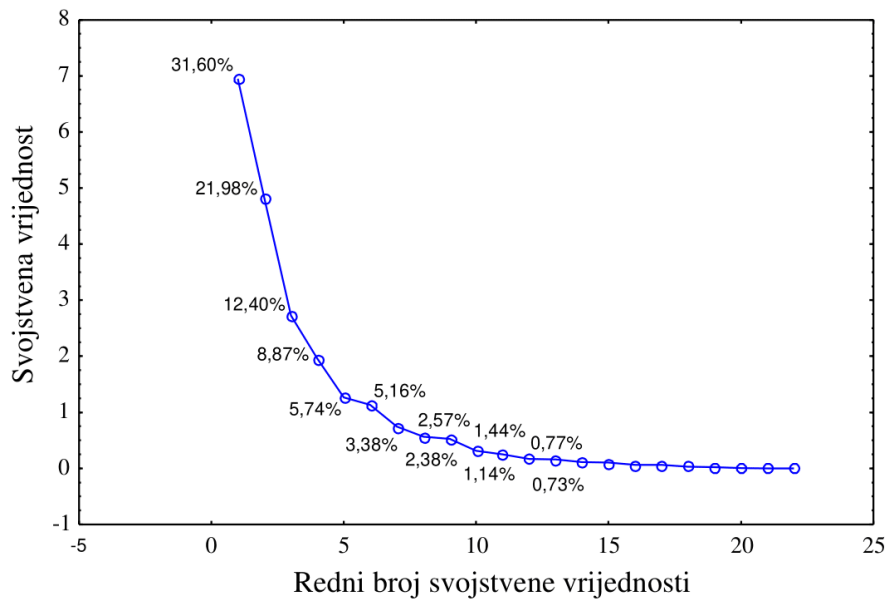
Sa Slike 5.11 se vidi da je temperatura, koja prikazuje 9 % ukupne varijanse, imala najznačajniji pozitivni uticaj na računanje prve glavne komponente, dok su najznačajniji negativni doprinos imale koncentracije Al (9,5 %), Cr (8,5 %), Fe (9,5 %), Hg (8,0 %) i NO_2^- (7,9 %). Najznačajniji pozitivni uticaj na izračunavanje druge glavne koordinate ostvaren je preko koncentracije Mn (9,7 % ukupne varijanse), Sr (12,8 %) i O_2 (12,6 %), dok su najznačajniji negativni uticaj imale koncentracije Li (7,0 %) i Zn (10,1 %), kao i salinitet (14,6 %).

Rezultati ispitivanih promjenljivih za uzorke dagnji i morske vode u drugom periodu istraživanja prikazani su na PCA grafiku, Slika 5.12, korišćenjem prve dvije glavne komponente koje su dobijene iz PCA analize. Ova analiza još jednom pokazuje jasniju raspodjelu elemenata u uzorcima dagnji po sezonama tokom 2016. godine, nego što je to bio slučaj za prvi period istraživanja. Sa Slike 5.12 se može primijetiti da su zimski uzorci dagnji sa sve tri lokacije imali povišene koncentracije Al, Fe, Cr, Ni, Hg, Cd, Co i Li, ali i Pb i Cu, iako to na grafiku nije uočljivo jasno kao za ostale elemente. Takođe, tokom zime je uočen i povišen sadržaj NO_2^- u morskoj vodi. Uzorci dagnji uzeti na proljeće 2016. godine imali su povišene koncentracije Sr, a dijelom i Mn, a u morskoj vodi je nađen visok sadržaj O_2 , PO_4^{3-} i SiO_4^- . Što se tiče ljetnje sezone, nju je karakterisala povišena temperatura, kao i sadržaj TOC-a. Sa grafika se može zaključiti da je jesenju sezonu karakterisao visok salinitet, mada su vrijednosti saliniteta u jesen (prosječna vrijednost 32,5 ‰) bile niže od onih izmjenjenih u ljetnjoj sezoni (33,5 ‰). Ipak, ta razlika je bila neznatna, Tabela 5.3. U prosjeku, sadržaj gotovo svih ispitivanih elemenata u uzorcima dagnji u 2016. godini je bio najviši u zimskim uzorcima, Tabela 4.6, što je uočljivo i na Slici 5.12



Slika 5.12. Grafički prikaz raspodjele elemenata u uzorcima dagnji i parametara morske vode tokom 2016. godine

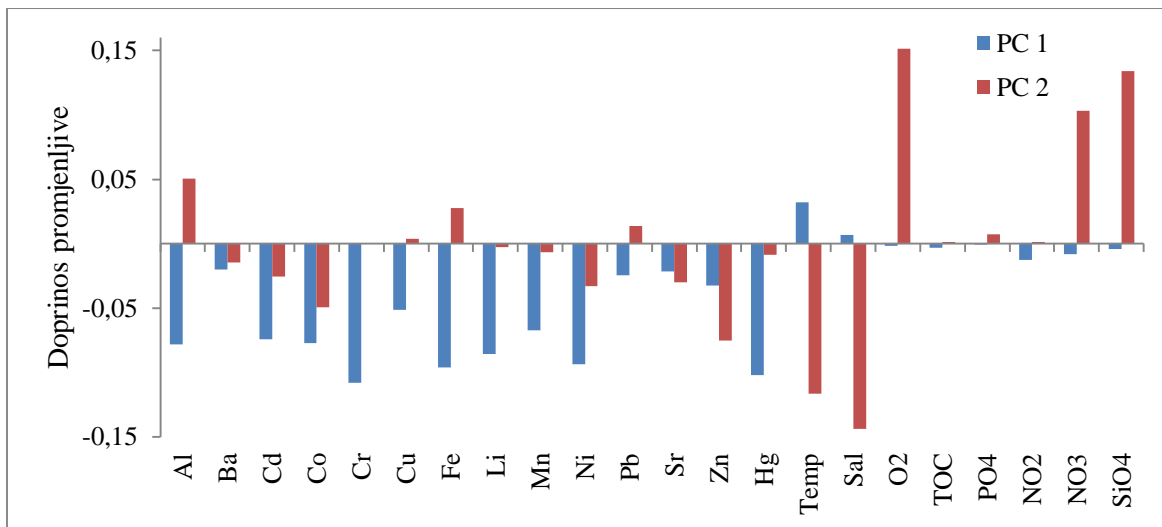
Nakon analize za oba perioda istraživanja pojedinačno, PCA je primijenjena i na cjelokupan period istraživanja. Dijagram prevoja faktorskih koordinata prikazan je na Slici 5.13.



Slika 5.13. Dijagram prevoja faktorskih koordinata za period jesen 2014. – jesen 2016. godine

Sa Slike 5.13 se uočava da prve dvije glavne komponente objašnjavaju 53,6 % ukupne varijanse, što se može smatrati dovoljnim za prikazivanje cjelokupnog seta eksperimentalnih podataka za period istraživanja jesen 2014. – jesen 2016. godine.

Na Slici 5.14 prikazan je doprinos promjenljivih na izračunavanje prve i druge faktorske koordinate u PCA analizi primijenjenoj na cjelokupan period istraživanja.



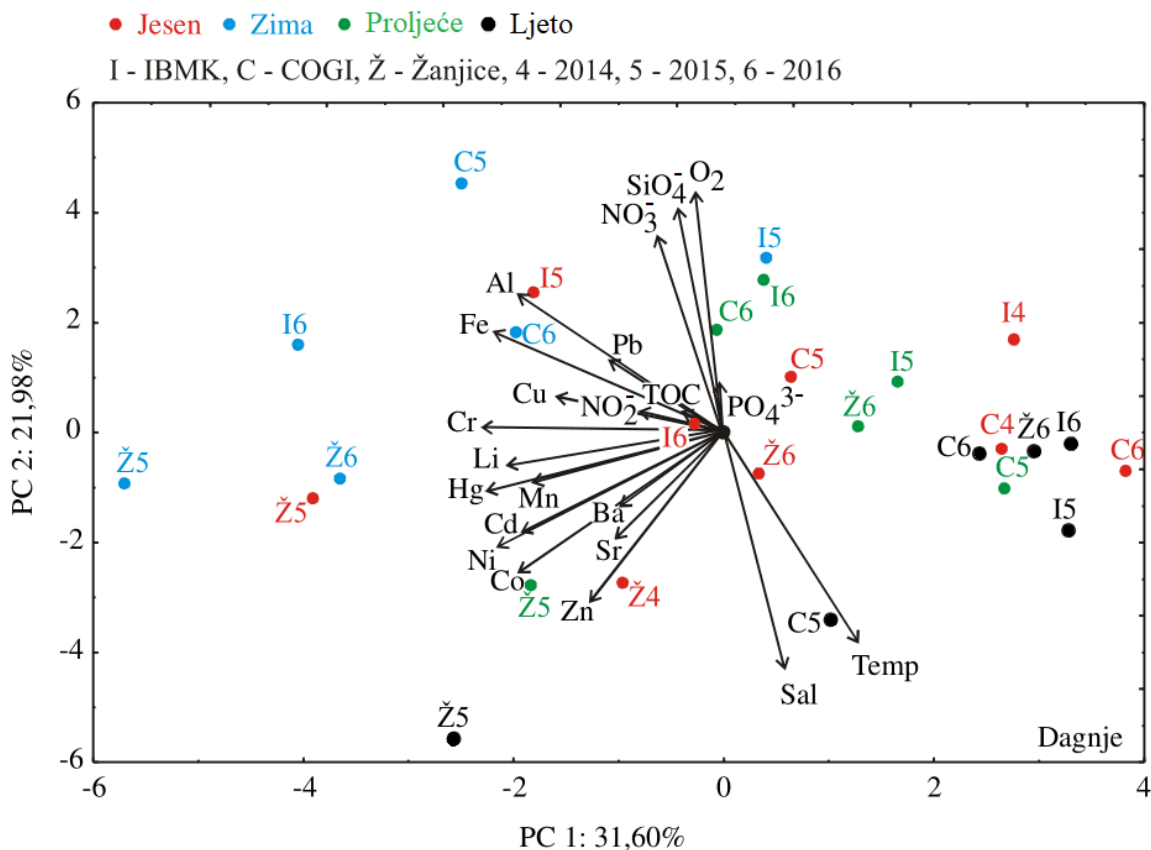
Slika 5.14. Doprinos promjenljivih na izračunavanje prve i druge faktorske koordinate za period jesen 2014. – jesen 2016. godine

Koncentracije Al (koja prikazuje 7,8 % ukupne varijanse), Cd (7,4 %), Co (7,7 %), Cr (10,8 %), Fe (9,6 %), Li (8,6 %), Ni (9,4 %) i Hg (10,2 %) imali su najznačajniji negativni doprinos na izračunavanje prve glavne komponente. Pozitivan doprinos su imali samo temperatura i salinitet, ali nisu bili značajni. Najznačajniji pozitivni uticaj na izračunavanje druge glavne koordinate ostvaren je preko sadržaja O₂ (15,2 % ukupne varijanse), NO₃⁻ (10,3 %) i SiO₄⁻ (13,4 %), dok su najznačajniji negativni uticaj imali koncentracija Zn (7,5 %), temperatura (11,6 %) i salinitet (14,4 %), Slika 5.14.

Rezultati ispitivanih promjenljivih za uzorke dagnji i morske vode za cjelokupan period istraživanja prikazani su na PCA grafiku na Slici 5.15, korišćenjem prve dvije glavne komponente koje su dobijene iz PCA analize. PCA grafik daje raspored promjenljivih i uzoraka u faktorskoj ravni, odnosno raspodjelu elemenata u tragovima u uzorcima dagnji, kao i raspodjelu fizičko-hemijskih parametara morske vode. Iako su postojale razlike u koncentracijama elemenata u tragovima između dva perioda istraživanja, Tabela 4.5 i Tabela 4.6, na grafiku je uočena dobra razdvojenost zimskih uzoraka od uzoraka uzetih u ljetnjoj sezoni. Tako se većina zimskih uzoraka nalazi u gornjem dijelu grafika, izuzev zimskih uzoraka sa Žanjica, koji su smješteni u donjem dijelu grafika. Ipak, sa većinom ostalih zimskih uzoraka im je zajedničko to što se nalaze na lijevoj strani grafika. Svi ljetnji uzorci iz 2016. godine, kao i ljetnji uzorci sa IBMK i COGI iz 2015. godine nalaze se na desnoj strani grafika, dok je ljetnji uzorak sa Žanjica iz 2016. godine lociran na lijevoj strani grafika. Međutim, ako bi se povukla dijagonala iz donjeg lijevog ugla do gornjeg desnog ugla grafika, svi zimski uzorci bi se nalazili iznad dijagonale, dok bi svi ljetnji uzorci ostali u dijelu grafika ispod dijagonale, što potvrđuje razlike između zimskih i ljetnjih uzoraka.

Proljećni i jesenji uzorci nisu jasno odvojeni jedni od drugih, kao ni od uzoraka iz ostalih sezona. Ipak, na desnoj strani grafika, Slika 5.15, je zajedno sa ljetnjim uzorcima grupisano više jesenjih uzoraka, kao i tri proljećna, koji su slični po elementarnom sastavu, i na njih je podjednak uticaj imala temperatura

i salinitet, što je bilo očekivano, kao i O_2 , NO_3^- i SiO_4^{2-} . Pod uticajem temperature i saliniteta, odnosno njihovim porastom u ljetnjem i jesenjem periodu, smanjivao se uticaj O_2 , NO_3^- i SiO_4^{2-} na ove uzorke. Tačnije, povišene koncentracije O_2 , NO_3^- i SiO_4^{2-} nađene su uglavnom na lokacijama IBMK i COGI u hladnijim sezonama (zima i proljeće). Na uzorke iz zime dijelom su uticali TOC i NO_2^- , jer se usled snižene temperature morske vode povećala rastvorljivost kiseonika, koji redukuje otpadne azotne materije i amonijak različitog porijekla do NO_2^- jona.



Slika 5.15. Grafički prikaz raspodjele elemenata u uzorcima dagnji i parametara morske vode tokom perioda jesen 2014. – jesen 2016. godine

Što se tiče raspodjele elemenata, prvo što se primjećuje je da je povišen sadržaj Al i Fe nađen u zimskim uzorcima iz obje godine, mada su grupi uzoraka sa povišenim sadržajem ovih elemenata pripadali i jesenji uzorci sa IBMK i Žanjica iz 2015. godine, a donekle i prolječni uzorci sa lokacija COGI i IBMK iz 2016. godine. Raspodjela koncentracija Pb i Cu nije najbolje prikazana na grafiku, ali se može pretpostaviti da je sadržaj ova dva elementa bio povišen u zimskim uzorcima. Zapravo, najviša koncentracija Cu zabilježena je u zimskim uzorcima dagnji sa IBMK iz 2016. godine (13,2 mg/kg), što se vidi i na grafiku. Kada je u pitanju Pb, njegova koncentracija je bila povišena i u jesenjim uzorcima dagnji sa lokacije IBMK iz 2015. god, ali je najviša koncentracija nađena u zimskim uzorcima sa IBMK iz 2016. godine (3,55 mg/kg), Tabele 4.5 i 4.6 i Slika 5.15. Sadržaj Cr i Li je bio povišen u zimskim uzorcima sa Žanjica iz obje godine i u uzorcima iz jeseni 2015. godine sa iste lokacije, ali je koncentracija Cr bila visoka i u tkivu dagnji sa lokacije IBMK uzorkovanih u zimu 2016. godine. Sa grafika se vidi da su u uzorcima sa Žanjica nađene i povišene koncentracije Hg, Mn, Cd, Ni, Co i Zn, i to najvećim dijelom u uzorcima uzetim tokom 2015, kao i u zimu 2016. godine. Koncentracije Ba i Sr su takođe bile povišene

u uzorcima sa Žanjica (naročito u jesen i ljeto 2015. za Ba, i proljeće i ljeto iste godine za Sr), iako se to za ova dva elementa ne vidi jasno na grafiku, Slika 5.15, Tabele 4.5 i 4.6.

5.2.5. Uticaj elemenata u tragovima i TOC-a iz sedimenta na sadržaj ispitivanih elemenata u tkivu dagnji

Tokom dvogodišnjeg perioda istraživanja najviše prosječne koncentracije svih ispitivanih elemenata, osim Cu i Pb, nađene su u tkivu dagnji sa lokacije Žanjice. Pored prosječnih, i najviše pojedinačne koncentracije svih tih elemenata izmjerene su u uzorcima dagnji sa iste lokacije, izuzev Al. Njegova najviša vrijednost je izmjerena u zimskim uzorcima dagnji sa lokacije COGI iz 2015. godine (830 mg/kg). Najviše prosječne koncentracije Cu (8,75 mg/kg) i Pb (2,6 mg/kg) za cjelokupan period istraživanja izmjerene su u uzorcima dagnji sa lokacije IBMK, Tabela 4.5 i Tabela 4.6. Što se tiče sedimenta, najviša prosječna koncentracija Pb (48,8 mg/kg) je nađena takođe u uzorcima sa lokacije IBMK. Pored toga, i sadržaj Sr tokom cijelog perioda je bio najviši u površinskom sedimentu na lokaciji Žanjice (797 mg/kg), kao i tkivu dagnji sa iste lokacije (79,3 mg/kg), ali za ostale elemente to nije bio slučaj. Dok su dagnje sa lokacije Žanjice imale najviše prosječne koncentracije većine elemenata, površinski sediment sa ove lokacije je imao najniže koncentracije gotovo svih elemenata Tabele 4.1, 4.5 i 4.6. Prema tome, očigledan je i uticaj vrste sedimenta i sadržaja elemenata u njemu na koncentraciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji. Naime, zbog slabijeg vezivanja metala od strane pjeskovitog sedimenta na lokaciji Žanjice, ti elementi ostaju u vodenom stubu iznad i u većoj mjeri su dostupni dagnjama u toku filtracije. S druge strane, lokacije IBMK i COGI je karakterisao finiji sediment, sa značajnim sadržajem gline, koji ima veću moć adsorpcije elemenata iz vodenog stuba [283].

U Tabeli 5.7 date su vrijednosti Pearson-ovog koeficijenta korelacije između koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima sedimenta i dagnji, kao i sadržaja TOC-a u sedimentu i morskoj vodi. S obzirom na različit broj uzoraka dagnji i sedimenta tokom dvogodišnjeg perioda, korišćeni su podaci dobijeni za dagnje koje su uzorkovane u isto vrijeme kad i sediment, tj. na jesen 2014, 2015. i 2016. godine. Na taj način je dobijena matrica korelacija za različite vrste uzoraka uzetih u isto vrijeme i na istim lokacijama. Takođe, ovakvim odabirom podataka je izbjegnuto mogući sezonski uticaj na izračunavanje koeficijenta korelacije, pošto su najveće razlike u sadržaju elemenata u tkivu dagnji otkrivene između ljetnje i zimske sezone.

Tabela 5.7. Korelacije između sadržaja elemenata u tragovima u sedimentu i tkivu dagnji i sadržaja TOC-a u sedimentu i morskoj vodi

Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg	TOC
-0,403	-0,583**	0,068	-0,846 ⁺	-0,390	0,209	-0,430	-0,660**	-0,412	-0,728*	0,693*	0,312	-0,428	-0,211	-0,555

⁺Korelacije statistički značajne na $p < 0,01$ nivou; *Korelacije statistički značajne na $p < 0,05$ nivou; **Korelacije statistički značajne na $p < 0,1$ nivou; Neobilježene korelacije nisu statistički značajne

Pozitivne korelacije za sadržaj elemenata u sedimentu i tkivu dagnji nađene su samo za Cd, Cu, Pb i Sr, a statistički značajna je bila samo korelacija za Pb ($p < 0,05$). Imajući u vidu najviše koncentracije Pb i u površinskom sedimentu i u dagnjama sa iste lokacije (IBMK), kao i porast tokom vremena, ovakav rezultat za Pb je bio i očekivan. Za preostala tri elementa pozitivne korelacije nisu bile statistički značajne, zbog čega se ne mogu potvrditi zapažanja za Sr u uzorcima sa Žanjica. Ipak, s obzirom na najviše koncentracije i u jednoj i u drugoj vrsti uzoraka sa lokacije Žanjice, a najniže u dagnjama (52,9 mg/kg) i u sedimentu (196 mg/kg) sa lokacije COGI, može se pretpostaviti da je visok sadržaj ovog elementa u sedimentu, a vjerovatno i generalno u morskoj sredini na Žanjicama, imao uticaja na

koncentraciju u tkivu dagnji. Najviše koncentracije Cd u različitim vrstama uzoraka nisu uočene na istoj lokaciji, ali su najniže koncentracije i u sedimentu (0,2 mg/kg) i u dagnjama (1,38 mg/kg) nađene za lokaciju IBMK. Što se tiče Cu, njegove najviše koncentracije nisu nađene u sedimentu sa IBMK, kao što je to bio slučaj za dagnje. Koncentracija Cu je bila najniža u dagnjama sa lokacije COGI (6,7 mg/kg), iako je u sedimentu sa te lokacije nađen najviši sadržaj ovog elementa (46,4 mg/kg), ali je i u sedimentu sa IBMK sadržaj Cu (34,1 mg/kg) bio jako visok u poređenju sa Žanjicama (5,31 mg/kg), Tabele 4.1, 4.5 i 4.6. Sva ova zapažanja su očigledno doprinijela pozitivnim korelacijama, ali nisu bila izražena u dovoljnoj mjeri da bi se smatrala naročito značajnim za statistiku.

S druge strane, statistički značajne negativne korelacije su nađene za Co ($p < 0,01$) i Ni ($p < 0,05$), a izdvojile su se i negativne korelacije Ba i Li ($p < 0,1$). Negativna korelacija je nađena i za sadržaj TOC-a u sedimentu i morskoj vodi, ali nije bila statistički značajna, Tabela 5.7. Ovakva korelacija za TOC može ukazati na to da sadržaj TOC-a u sedimentu ne utiče značajno na njegovu koncentraciju u morskoj vodi. Ipak, da bi se dobila potpuna slika o odnosu između sadržaja TOC-a u sedimentu i morskoj vodi, morali bi se razmotriti i rezultati dobijeni tokom ostalih sezona. Tako je za dvogodišnji period najviša prosječna koncentracija TOC-a nađena u uzorcima morske vode sa lokacije Žanjice (1,74 mg/l), ali su koncentracije i na preostalim lokacijama bile neznatno niže (1,51 mg/l – IBMK i 1,67 mg/l – COGI), Tabela 5.2 i Tabela 5.3. Pošto je sadržaj TOC-a u sedimentu sa lokacija IBMK (15,1 g/kg) i COGI (14,6 g/kg) bio drastično viši nego na Žanjicama (8,41 g/kg), Tabela 4.1, može se zaključiti da je na prvim dvijema lokacijama prisustvo sitnozrnog sedimenta imalo ključnu ulogu u akumulaciji organskog ugljenika iz morske sredine, zbog čega ga u morskoj vodi nije ostalo u značajnim količinama.

Većina negativnih korelacija između sadržaja metala u površinskom sedimentu i dagnjama je posledica adsorpcije metala od strane sedimenta. Zbog toga njihova koncentracija u morskoj vodi opada i, kao posledica, dolazi do manje akumulacije tih elemenata u tkivu dagnji. Ovdje je neohodno uzeti u obzir i stepen adsorpcije od strane sedimenta [283], koji je očigledno bio viši kada su u pitanju sitnozrni sedimenti na lokacijama COGI i IBMK, u poređenju sa pjeskovitim sedimentom na Žanjicama. Takođe, više studija je pokazalo da je Hg manje dostupna iz sedimenata bogatih organskom materijom [310]. Tako su i u našem istraživanju koncentracije Hg u dagnjama sa lokacija IBMK (0,13 mg/kg) i COGI (0,14 mg/kg) bile u prosjeku niže nego u uzorcima dagnji sa Žanjica (0,19 mg/kg), gdje je sediment imao najniže koncentracije i TOC-a i Hg (prosječan sadržaj 0,04 mg/kg), i to drastično niže u odnosu na druge dvije lokacije. Naime, prosječna koncentracija Hg u sedimentu sa lokacije IBMK tokom ispitivanog perioda je iznosila 0,416 mg/kg, a u sedimentu sa lokacije COGI 0,201 mg/kg, Tabele 4.1, 4.5 i 4.6.

6. KONZUMIRANJE DAGNJI I PROCJENA ZDRAVSTVENOG RIZIKA ČOVJEKA (HHRA)

Konzumiranjem dagnji, ljudi u organizam unose i metale koji su akumulirani u mekom tkivu dagnji, što sa sobom nosi potencijalne rizike po zdravlje. Da bi se pristupilo procjeni eventualnog rizika koje po zdravlje čovjeka može imati konzumiranje dagnji iz Bokokotorskog zaliva, koncentracije elemenata u tragovima su morale biti izražene u mg/kg vlažnog uzorka. Zbog toga su dobijeni rezultati, prethodno izraženi u mg/kg suvog uzorka, Tabela 4.5 i Tabela 4.6, preračunati na koncentracije u vlažnom uzorku koristeći indeks konverzije ($i=5,78$). Ovaj koeficijent je određen iz podataka više autora, kao srednja vrijednost sadržaja vode u uzorcima dagnji *Mytilus galloprovincialis* iz Jadranskog mora [38]. Dobijeni rezultati, koji se odnose na koncentracije elemenata u tragovima u vlažnim uzorcima dagnji, predstavljeni su u Tabeli 6.1 i Tabeli 6.2.

Tabela 6.1. Koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima dagnji sakupljenih u periodu jesen 2014. – jesen 2015. godine (mg/kg vlažnog uzorka)

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg
Jesen 2014														
IBMK	14,2	0,07	0,20	0,07	0,13	1,05	19,0	0,33	1,28	0,23	0,42	6,45	18,2	0,018
COGI	11,5	0,09	0,31	0,11	0,13	1,05	18,4	0,42	1,10	0,32	0,27	7,69	15,7	0,017
Žanjice	25,1	0,25	0,48	0,34	0,29	1,09	34,5	0,63	1,63	0,55	0,24	12,4	34,2	0,031
Zima 2015														
IBMK	81,5	0,23	0,17	0,13	0,22	1,49	55,0	0,36	1,59	0,36	0,46	5,16	14,9	0,025
COGI	144	0,36	0,24	0,20	0,29	1,48	88,1	0,67	2,48	0,55	0,34	6,93	14,8	0,030
Žanjice	91,2	0,42	0,50	0,50	0,54	1,48	80,6	1,14	2,26	0,88	0,30	13,0	41,8	0,042
Proljeće 2015														
IBMK	44,9	0,31	0,13	0,13	0,22	1,44	37,9	0,41	1,55	0,40	0,40	9,23	15,3	0,019
COGI	28,4	0,15	0,17	0,18	0,13	1,07	24,4	0,37	1,33	0,41	0,24	7,97	17,9	0,023
Žanjice	27,7	0,42	0,31	0,36	0,27	1,94	30,7	0,46	3,37	0,76	0,42	22,0	22,1	0,046
Ljeto 2015														
IBMK	10,6	0,36	0,22	0,11	0,14	1,22	21,1	0,29	1,48	0,22	0,31	9,48	19,1	0,014
COGI	8,31	0,59	0,32	0,17	0,17	1,12	18,6	0,37	2,11	0,54	0,43	16,0	35,1	0,024
Žanjice	12,9	1,17	0,36	0,39	0,24	1,66	23,8	0,47	3,85	1,14	0,46	28,0	37,8	0,039
Jesen 2015														
IBMK	65,1	0,46	0,30	0,15	0,34	1,57	62,7	0,43	2,42	0,43	0,61	13,1	24,0	0,028
COGI	32,6	0,26	0,37	0,14	0,24	1,15	33,6	0,27	1,67	0,34	0,32	10,7	29,9	0,021
Žanjice	131	0,92	0,36	0,25	0,70	1,15	114,1	0,78	2,96	1,08	0,27	11,9	21,8	0,027

Tabela 6.2. Koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima dagnji sakupljenih tokom 2016. godine (mg/kg vlažnog uzorka)

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Hg
Zima 2016														
IBMK	94,7	0,88	0,38	0,17	0,50	2,28	90,1	0,46	2,54	0,63	0,61	16,4	23,0	0,038
COGI	68,3	0,41	0,40	0,21	0,28	1,35	57,7	0,55	1,90	0,57	0,37	10,5	21,5	0,040
Žanjice	94,6	0,49	0,45	0,29	0,54	1,27	86,3	0,74	1,95	0,84	0,37	10,1	22,0	0,047
Proljeće 2016														
IBMK	41,7	0,60	0,19	0,11	0,23	1,53	41,4	0,21	2,74	0,36	0,48	27,7	11,5	0,017
COGI	67,9	0,36	0,22	0,20	0,24	1,31	55,1	0,47	2,53	0,67	0,31	6,67	15,1	0,026
Žanjice	36,0	0,44	0,24	0,21	0,22	1,17	39,7	0,33	1,41	0,62	0,27	10,5	16,4	0,024
Ljeto 2016														
IBMK	17,6	0,31	0,20	0,09	0,17	1,05	23,7	0,23	1,56	0,18	0,26	9,76	15,5	0,017
COGI	18,8	0,49	0,24	0,13	0,14	0,90	21,0	0,44	1,65	0,30	0,24	9,66	21,5	0,021
Žanjice	13,6	0,17	0,26	0,12	0,17	0,73	21,2	0,34	1,06	0,31	0,23	8,02	23,6	0,019
Jesen 2016														
IBMK	41,9	0,70	0,35	0,12	0,34	2,00	50,5	0,26	2,48	0,36	0,50	10,1	22,8	0,021
COGI	14,2	0,23	0,20	0,10	0,12	1,00	18,1	0,30	1,08	0,28	0,20	6,20	14,6	0,017
Žanjice	22,9	1,93	0,30	0,26	0,26	1,14	28,5	0,42	1,09	0,59	0,23	7,46	26,5	0,024

U ispitivanim uzorcima dagnji nađen je širok opseg koncentracija za pojedinačne elemente. To je najvećim dijelom posledica značajne sezonske varijabilnosti u koncentracijama većine elemenata, kao što je već pokazano. Prema tome, izloženost čovjeka metalima putem konzumiranja dagnji u različitim sezonama nije ista, čak ni ako se količina konzumiranja u tim sezonama ne mijenja. Na osnovu toga se može zaključiti da je u proračunima za procjenu zdravstvenog rizika čovjeka, HHRA, neophodno koristiti prosječne koncentracije elemenata u uzorcima dagnji, uzetim u različitim sezonama tokom dužeg perioda. To je bila i početna pretpostavka za ovaj dio istraživanja i jedan od razloga uzorkovanja dagnji u svakoj sezoni.

Tabela 6.3 daje pregled graničnih vrijednosti dozvoljenih koncentracija elemenata u tragovima u tkivu dagnji, propisanih od strane različitih organizacija i autoritativnih tijela, kao i opseg i srednje vrijednosti koncentracija dobijenih našim istraživanjem. Granične vrijednosti nisu propisane za sve elemente koji su ispitivani u okviru ove doktorske disertacije, već najčešće samo za neesencijalne, izuzetno toksične elemente, Cd, Pb i Hg. Iz Tabele 6.3 se uočava da su koncentracije ovih elemenata u mekom tkivu dagnji iz Bokokotorskog zaliva bile niže od vrijednosti propisanih regulativama Evropske unije [261], JECFA [62], US FDA [312] i Vlade Crne Gore [313]. Pošto u novijim JECFA preporukama nije data dozvoljena koncentracija Pb u školjkašima, već samo u ribi [62], bez naznake da navedena vrijednost važi i za ostalu hranu iz mora, u našim istraživanjima je za poređenje korišćena preporuka iz 2002. godine [311]. US FDA [312] daje granične vrijednosti i za Cr i Ni u školjkama, koje iznose 13 mg/kg i 80 mg/kg vlažnog uzorka. Sve koncentracije Cr (0,12 mg/kg – 0,7 mg/kg) i Ni (0,18 mg/kg – 1,14 mg/kg) izmjerene tokom naših istraživanja su bile niže od navedenih graničnih vrijednosti, Tabela 6.1 i Tabela 6.2.

Tabela 6.3. Propisi o graničnim vrijednostima elemenata u tragovima u mekom tkivu dagnji i koncentracije nađene u uzorcima dagnji iz Bokokotorskog zaliva u periodu jesen 2014. – jesen 2016. godine (mg/kg vlažnog uzorka)

Pravilnik	Cd	Pb	Hg	
Uredba Evropske unije ^[261]	1,0	1,5	0,5	
JECFA – Odbor za zagađujuće supstance u hrani ^[62]	2,0	1,0 ^[311]	0,5 (MeHg)	
Uprava za hranu i lijekove SAD (US FDA) ^[312]	4,0	1,7	1 (MeHg)	
Uredba Vlade Crne Gore ^[313]	1,0	1,5	0,5	
Naši podaci	Opseg	0,13-0,50	0,20-0,61	0,014-0,047
	Srednja vrijednost	0,29	0,35	0,027

engl. US FDA – United States Food and Drug Administration

6.1. KOEFICIJENT RIZIKA (THQ)

Izračunate vrijednosti koeficijenta rizika, tj. opasnosti (THQ), za pojedine elemente u pojedinačnim periodima istraživanja, kao i indeksa opasnosti (HI), kojim se procjenjuje zajednički uticaj svih ispitivanih elemenata, date su u Tabelama 6.4 i 6.5. Vrijednosti ovih koeficijenata na ukupnom nivou, za cjelokupan period istraživanja, prikazane su u Tabeli 6.6. Za izračunavanje THQ vrijednosti korišćene su prosječne koncentracije ispitivanih elemenata u datim periodima istraživanja, Tabele 6.1 i 6.2, kako uopšteno za Boku Kotorsku, uzimajući u vidu tri ispitivane lokacije, tako i pojedinačno za svaku lokaciju. Pošto je RfD_o (oralna referentna doza) za Hg procijenjena za njen metil oblik (MeHg), za izračunavanje THQ vrijednosti je korišćena koncentracija u iznosu od 36 % od ukupne koncentracije Hg. Ovaj procenat je dobijen kao prosjek vrijednosti prijavljenih za mediteransku dagnju *M.galloprovincialis* sa hrvatske (prosječni udio MeHg u ukupnoj Hg oko 40 %) [314] i italijanske obale (prosječni udio 32 %) [315].

Tabela 6.4. Koeficijenti rizika (THQ) za pojedine elemente na različitim lokacijama za opštu populaciju (OP) i populaciju iz primorske oblasti (PP) koja često konzumira dagnje, za period jesen 2014. – jesen 2015. godine

	RfD _o [256] (mg/kg dnevno)	Koeficijent rizika (THQ)							
		IBMK		COGI		Žanjice		Boka Kotorska	
		OP	PP	OP	PP	OP	PP	OP	PP
Al	1,000	0,011	0,021	0,011	0,022	0,014	0,028	0,012	0,024
Ba	0,200	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,002	0,000	0,001
Cd	0,001	0,050	0,101	0,069	0,137	0,098	0,196	0,072	0,145
Co	0,0003	0,096	0,192	0,129	0,258	0,301	0,601	0,175	0,350
Cr	0,003	0,017	0,034	0,016	0,031	0,033	0,066	0,022	0,044
Cu	0,040	0,008	0,017	0,007	0,014	0,009	0,018	0,008	0,016
Fe	0,700	0,014	0,027	0,013	0,026	0,020	0,040	0,015	0,031
Li	0,002	0,045	0,089	0,052	0,103	0,085	0,170	0,060	0,121
Mn	0,140	0,003	0,006	0,003	0,006	0,005	0,010	0,004	0,007
Ni	0,020	0,004	0,008	0,005	0,011	0,011	0,022	0,007	0,013
Pb	1,500*	0,293	0,293	0,215	0,215	0,225	0,225	0,244	0,244
Sr	0,600	0,004	0,007	0,004	0,008	0,007	0,014	0,005	0,010
Zn	0,300	0,015	0,030	0,018	0,037	0,026	0,051	0,020	0,039
MeHg	0,0001	0,018	0,037	0,020	0,041	0,033	0,065	0,024	0,048
Indeks opasnosti (HI)		0,578	0,863	0,563	0,910	0,866	1,507	0,669	1,093

*ML za Pb od 1,5 mg/kg vlažnog uzorka propisan Uredbom Evropske unije (EC) br. 1881/2006 [261], dopunjenom Uredbom (EU) 2015/1005 [316]

Tabela 6.5. Koeficijenti rizika (THQ) za pojedine elemente na različitim lokacijama za opštu populaciju (OP) i populaciju iz primorske oblasti (PP) koja često konzumira dagnje, za 2016. godinu

	Koeficijent rizika (THQ)							
	IBMK		COGI		Žanjice		Boka Kotorska	
	OP	PP	OP	PP	OP	PP	OP	PP
Al	0,012	0,024	0,010	0,021	0,010	0,020	0,011	0,022
Ba	0,001	0,002	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
Cd	0,068	0,136	0,065	0,129	0,076	0,152	0,070	0,139
Co	0,102	0,205	0,131	0,261	0,180	0,359	0,138	0,275
Cr	0,025	0,051	0,016	0,031	0,024	0,049	0,022	0,044
Cu	0,010	0,021	0,007	0,014	0,007	0,013	0,008	0,016
Fe	0,018	0,036	0,013	0,027	0,015	0,031	0,016	0,031
Li	0,036	0,072	0,054	0,107	0,056	0,112	0,048	0,097
Mn	0,004	0,008	0,003	0,006	0,002	0,005	0,003	0,006
Ni	0,005	0,009	0,006	0,011	0,007	0,014	0,006	0,012
Pb	0,309	0,309	0,187	0,187	0,183	0,183	0,226	0,226
Sr	0,007	0,013	0,003	0,007	0,004	0,007	0,005	0,009
Zn	0,015	0,030	0,015	0,030	0,018	0,036	0,016	0,032
MeHg	0,021	0,041	0,023	0,046	0,025	0,050	0,023	0,046
Indeks opasnosti (HI)	0,632	0,956	0,533	0,877	0,609	1,034	0,591	0,956

ML za Pb – 1,5 mg/kg vlažnog uzorka [261, 316]

Kada se uporede dva perioda, Tabela 6.4 i Tabela 6.5, uočava se da su THQ vrijednosti za većinu elemenata na nivou Bokokotorskog zaliva bile niže u drugom periodu istraživanja, što je najvećim dijelom posledica niže koncentracije elemenata u tragovima u dagnjama sa Žanjica tokom 2016. godine, u odnosu na prethodni period, Tabela 6.1 i Tabela 6.2. Tako su u mekom tkivu dagnji sa Žanjica THQ vrijednosti za sve elemente, izuzev Ba, bile niže u drugom periodu istraživanja. S tim u vezi, vrijednosti HI su i za Žanjice i generalno za cijeli zaliv bile niže tokom 2016. godine nego u prvom dijelu ispitivanja. Iako su sve THQ vrijednosti bile niže od jedinice, HI za populaciju koja često konzumira dagnje je za Žanjice u oba perioda istraživanja bio viši od jedinice (1,507 i 1,034, za prvi i drugi period istraživanja redom), kao i generalno za Boku Kotorsku u prvom periodu istraživanja (1,093). Što se tiče preostale dvije lokacije, THQ vrijednosti za IBMK su bile nešto više tokom 2016. godine (za sve elemente izuzev Li i Zn), zbog čega je i HI indeks za IBMK bio viši u drugom periodu istraživanja. Za lokaciju COGI su THQ vrijednosti bile približne za veliki broj elemenata, ali su u prvom periodu za Al, Cd, Pb, Sr i Zn bile nešto više nego u drugom periodu, pa je i HI vrijednost i za opštu i za populaciju koja često konzumira dagnje bila viša u prvom periodu. Ipak, HI vrijednosti za ove dvije lokacije nisu prelazile jedinicu, a za opštu populaciju su najniže vrijednosti ovog indeksa u oba perioda zabilježene za lokaciju COGI (0,563 i 0,533). S obzirom na način računanja THQ za Pb, koji se razlikuje od računanja za sve ostale elemente i uzima se da je isti za obje populacije obuhvaćene ispitivanjem, HI je u prvom periodu za opštu populaciju niži, a za populaciju koja često konzumira dagnje nešto viši za lokaciju COGI nego za IBMK. Iako ovakav način računanja utiče na krajnji rezultat, uočljivo je i da su THQ vrijednosti, pa

tako i HI za ove dvije lokacije jako slični, i to naročito u prvom dijelu istraživanja (HI za populaciju koja često konzumira dagnje: 0,863 – IBMK, 0,91 – COGI), Tabela 6.4 i Tabela 6.5.

Posmatrano na dvogodišnjem nivou, Tabela 6.6, THQ vrijednosti za sve elemente, osim Cu i Pb, su bile najviše kada su u pitanju dagnje sa lokacije Žanjice. Najviše THQ vrijednosti za Cu (0,009 i 0,019, za opštu populaciju i populaciju koja često konzumira dagnje, redom) i Pb (0,3 za obje kategorije stanovništva) su zabilježene za dagnje sa lokacije IBMK. Ipak, sve THQ vrijednosti tokom cjelokupnog perioda istraživanja su bile niže od jedinice. Na lokacijama IBMK i COGI su ove vrijednosti za većinu elemenata bile približne, zbog čega se i HI vrijednosti za ove dvije lokacije neznatno razlikuju. Tako je HI vrijednost za populaciju koja često konzumira dagnje za lokaciju IBMK iznosila 0,904, a za lokaciju COGI 0,896. Za višestruku izloženost različitim elementima u isto vrijeme, HI može biti viši od jedinice iako nijedna pojedinačna izloženost ne prelazi referentnu dozu [252]. Takav slučaj je, osim u pojedinačnim periodima, Tabele 6.4 i 6.5, primijećen i na dvogodišnjem nivou. Naime, ukupno posmatrano, vrijednosti HI pri konzumiranju dagnji sa lokacije Žanjice (1,296) i uopšteno iz Boke Kotorske (1,032) su prelazile jedinicu u slučaju populacije koja često konzumira dagnje, Tabela 6.6. To znači da može postojati opasnost od zdravstvenih problema, izazvana čestim konzumiranjem dagnji sa ovog područja, iako izmjerene koncentracije nisu prelazile granične vrijednosti propisane za pojedinačne elemente, Tabela 6.3.

Tabela 6.6. Koeficijenti rizika (THQ) za pojedine elemente na različitim lokacijama za opštu populaciju (OP) i populaciju iz primorske oblasti (PP) koja često konzumira dagnje, za period jesen 2014. – jesen 2016. godine

	Koeficijent rizika (THQ)							
	IBMK		COGI		Žanjice		Boka Kotorska	
	OP	PP	OP	PP	OP	PP	OP	PP
Al	0,011	0,022	0,011	0,021	0,012	0,025	0,011	0,023
Ba	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
Cd	0,058	0,116	0,067	0,134	0,088	0,177	0,071	0,142
Co	0,099	0,198	0,130	0,260	0,247	0,493	0,159	0,317
Cr	0,021	0,042	0,016	0,031	0,029	0,058	0,022	0,044
Cu	0,009	0,019	0,007	0,014	0,008	0,016	0,008	0,016
Fe	0,016	0,031	0,013	0,026	0,018	0,036	0,015	0,031
Li	0,041	0,081	0,052	0,105	0,072	0,144	0,055	0,110
Mn	0,003	0,007	0,003	0,006	0,004	0,008	0,003	0,007
Ni	0,004	0,009	0,005	0,011	0,009	0,018	0,006	0,013
Pb	0,300	0,300	0,203	0,203	0,206	0,206	0,236	0,236
Sr	0,005	0,010	0,004	0,007	0,006	0,011	0,005	0,009
Zn	0,015	0,030	0,017	0,034	0,022	0,045	0,018	0,036
MeHg	0,019	0,039	0,022	0,043	0,029	0,058	0,023	0,047
Indeks opasnosti (HI)	0,602	0,904	0,549	0,896	0,752	1,296	0,623	1,032

ML za Pb – 1,5 mg/kg vlažnog uzorka [261, 316]

6.2. DOZVOLJENO SEDMIČNO KONZUMIRANJE DAGNJI IZ BOKOKOTORSKOG ZALIVA

Koristeći vrijednosti koeficijenta rizika, THQ, može se izračunati količina dagnji koju je moguće konzumirati bez opasnosti od štetnog dejstva metala na čovjekov organizam tokom vremena. U Tabeli 6.7 je prikazana najviša dozvoljena stopa potrošnje dagnji tokom dva perioda uzorkovanja, jesen 2014. – jesen 2015. godine i cijela 2016. godina. Vrijednosti se odnose na broj obroka dagnji koji se može konzumirati sedmično, u odnosu na pojedinačne elemente. Dobijeni rezultati su predstavljeni za svaku lokaciju posebno, kao i generalno za Boku Kotorsku, uračunavajući prosječne koncentracije sa sve tri lokacije. Da bi se dobile prikazane vrijednosti uzimalo se u obzir da THQ za pojedinačne elemente ne smije biti veći od jedinice, pa je broj obroka dobijen dijeljenjem jedinice sa datom THQ vrijednošću.

Tabela 6.7. Najviša dozvoljena stopa potrošnje dagnji (broj obroka u toku jedne sedmice) kod odraslih (obrok = 250 g), za pojedinačne periode istraživanja

	IBMK		COGI		Žanjice		Boka Kotorska	
	2014–2015	2016	2014–2015	2016	2014–2015	2016	2014–2015	2016
Al	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Ba	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Cd	>7	>7 ^a	>7 ^b	>7 ^c	5,10	6,57	6,91	>7 ^d
Co	5,20	4,89	3,87	3,83	1,66	2,78	2,85	3,64
Cr	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Cu	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Fe	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Li	>7	>7	>7	>7	5,89	>7	>7	>7
Mn	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Ni	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Pb	3,41	3,24	4,65	5,35	4,45	5,46	4,09	4,42
Sr	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Zn	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
MeHg	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7

^a7,34; ^b7,28; ^c7,74; ^d7,18

Broj obroka dagnji je bio ograničen na svim lokacijama, i to prvenstveno zbog sadržaja Co i Pb u dagnjama, Tabela 6.7, pri čemu se uzimalo da obrok iznosi 250 g. Takođe, iz Tabele 6.7. se može uočiti da često konzumiranje dagnji može doprinijeti i visokom unosu Cd u organizam, što je posebno izraženo kada su u pitanju dagnje sa lokacije Žanjice. Često konzumiranje dagnji sa lokacije Žanjice u prvom periodu istraživanja je moglo izazvati i povišen unos Li. Tako je, uzimajući u obzir vrijednosti za Co, Cd i Li, dozvoljena stopa potrošnje dagnji sa ove lokacije bila najniža, Tabela 6.7. To je bilo naročito karakteristično za prvi period istraživanja, kada su i koncentracije gotovo svih elemenata u uzorcima dagnji sa Žanjica bile najviše, Tabela 4.5. Tako je u periodu 2014–2015. godina najniža vrijednost koja se odnosi na dozvoljeni broj obroka dagnji iznosila 1,66 i ticala se koncentracije Co u uzorcima sa

lokacije Žanjice. Za 2016. godinu je ta vrijednost bila nešto viša i iznosila je 2,78. Što se tiče THQ vrijednosti za Pb, najmanja količina dagnji koja se mogla konzumirati je dobijena za lokaciju IBMK (3,41 i 3,24 obroka, za prvi i drugi period redom), dok je za dagnje sa lokacija COGI (4,65 i 5,35) i Žanjice (4,45 i 5,46) dobijen gotovo identičan rezultat. Generalno posmatrano, kada se uzmu u obzir sve tri lokacije, uočava se da je tokom prvog perioda dozvoljena konzumacija dagnji na nivou cijelog zaliva bila niža nego u drugom periodu i da su faktori ograničenja u oba perioda bile koncentracije Co, Pb i Cd. Kada su u pitanju ostali elementi, dagnje sa sve tri lokacije bi se mogle konzumirati svakodnevno u količini od 250 g ili više, bez opasnosti od potencijalnih štetnih efekata izazvanih od strane tih pojedinačnih elemenata, Tabela 6.7.

Uticaj metala na ljudsko zdravlje usled konzumiranja dagnji tokom dvogodišnjeg perioda istraživanja, procijenjen je i korišćenjem PTI vrijednosti (najviši dozvoljeni unosi), za sve ispitivane elemente za koje su te vrijednosti propisane. Određena je količina dagnji koju je neophodno konzumirati da bi se dostigle PTI vrijednosti za pojedine elemente na ispitivanim lokacijama. JECFA nije propisala ove vrijednosti za sve elemente obuhvaćene našim istraživanjem [34, 317]. Zbog toga je na osnovu PTI vrijednosti procijenjen uticaj samo šest elemenata, i to: Al, Cd, Cu, Fe, Zn i Hg. Dozvoljeni nedjeljni unosi (engl. provisional tolerable weekly intake, PTWI) za Al i MeHg iznose 2 mg/kg tjelesne mase [318] i 1,6 µg/kg tjelesne mase, redom [319]. Za Cu, Zn i Fe propisane vrijednosti su date kao najviši dozvoljeni dnevni unosi (engl. provisional maximum tolerable daily intake – PMTDI), a iznose 0,5 mg/kg tjelesne mase, 1,0 mg/kg tjelesne mase [320] i 0,8 mg/kg tjelesne mase [321], redom. Procijenjena vrijednost za Cd je data kao dozvoljeni mjesečni unos (engl. provisional tolerable monthly intake – PTMI) i iznosi 25 µg/kg tjelesne mase [322].

U Tabeli 6.8 je predstavljen broj obroka dagnji koji se može konzumirati sedmično u odnosu na pojedinačne elemente, tj. najveća dozvoljena stopa potrošnje dagnji sa tri ispitivane lokacije iz Bokotorskog zaliva tokom cjelokupnog perioda istraživanja (jesen 2014. – jesen 2016. godine). Za proračun prilikom određivanja dozvoljenog broja obroka na osnovu PTI vrijednosti, uzeta je u obzir prosječna masa odraslog čovjeka (70 kg), kao i prosječna koncentracija u mesu dagnji sa ispitivanih lokacija i veličina obroka dagnji (250 g).

U toku dvogodišnjeg perioda istraživanja primijećeno je da su faktori ograničenja za konzumiranje dagnji sa sve tri ispitivane lokacije iz Boko Kotorske bile koncentracije Co, Pb i Cd, slično kao i u pojedinačnim periodima. Osim toga, i koncentracija Li je uticala na ograničenje stope potrošnje dagnji sa lokacije Žanjice. Kako je dozvoljena stopa potrošnje dagnji sa ove lokacije bila najniža za sve elemente, osim za Pb, može se zaključiti da često konzumiranje dagnji sa ovog područja, u dužem vremenskom periodu, može dovesti do zdravstvenih problema usled izloženosti metalima, i to u većem stepenu nego konzumiranje dagnji sa preostale dvije lokacije, Tabela 6.8.

Imajući u vidu THQ vrijednosti za Co i Pb u toku cijelog perioda istraživanja, stopa potrošnje dagnji sa ispitivanih lokacija se mora ograničiti. Dozvoljeni broj obroka dagnji, u odnosu na sadržaj ova dva elementa je bio niži od sedam za svaku lokaciju, pa je na ukupnom nivou, za cijelu Boku Kotorsku, iznosio 3,15 i 4,24 (za Co i Pb redom). Što se tiče pojedinačnih lokacija, najniža dozvoljena stopa potrošnje dagnji u odnosu na Co je određena za lokaciju Žanjice (2,03), a u odnosu na Pb za lokaciju IBMK (3,33), Tabela 6.8. Osim toga, i ostali izvori ovih elemenata se moraju uzeti u obzir. Kobalt nije razmatran sa aspekta PTI, jer ga JECFA nije procijenila kao zagađujuću supstancu u hrani i sigurni, dozvoljeni unos ovog elementa još uvijek nije propisan [34]. Ipak, Co može imati i pozitivno i negativno dejstvo na ljudsko zdravlje. Njegov povišen unos može izazvati srčane i probleme štitne žlijezde [87], kao i prekomjernu proizvodnju crvenih krvnih zrnaca [323]. Kako se Co u najvećoj mjeri unosi putem hrane, i to obično iz mliječnih proizvoda [324], neophodan je oprez prilikom češćeg konzumiranja dagnji, da ne bi došlo do prekomjernog unosa ovog elementa. Izloženost toksičnom Pb je povezana sa brojnim štetnim uticajima na ljudsko zdravlje, kao što je ometanje neurološkog razvoja, povišen krvni pritisak, oslabljena funkcija bubrega, smanjena plodnost, nepovoljni ishodi trudnoće, pa čak i smrt (uglavnom

usled kardiovaskularnih oboljenja). Za Pb nije propisana PTI vrijednost, pošto je JECFA povukla prethodno ustanovljenu PTWI vrijednost od 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tjelesne mase, za koju je zaključeno da se ne može smatrati bezbjednom za ljudsko zdravlje [317].

Tabela 6.8. Najviša dozvoljena stopa potrošnje dagnji (broj obroka u toku jedne sedmice) kod odraslih (obrok = 250 g), za cjelokupan period istraživanja

	IBMK		COGI		Žanjice		Boka Kotorska	
	THQ	PTI	THQ	PTI	THQ	PTI	THQ	PTI
Al	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Ba	>7	/	>7	/	>7	/	>7	/
Cd	>7	6,86	>7 ^a	5,98	5,66	4,52	≈7	5,62
Co	5,05	/	3,85	/	2,03	/	3,15	/
Cr	>7	/	>7	/	>7	/	>7	/
Cu	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Fe	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
Li	>7	/	>7	/	6,94	/	>7	/
Mn	>7	/	>7	/	>7	/	>7	/
Ni	>7	/	>7	/	>7	/	>7	/
Pb	3,33	/	4,93	/	4,85	/	4,24	/
Sr	>7	/	>7	/	>7	/	>7	/
Zn	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7
MeHg	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7

^a7,48

Iz Tabele 6.8 se uočava da od svih elemenata koji su se na osnovu proračuna preko THQ vrijednosti pokazali kao faktori ograničenja, samo se uticaj Cd mogao procijeniti i preko PTI vrijednosti. Kao sa THQ, i ovom metodom se pokazalo da je neesencijalni i toksični Cd ograničavajući faktor za konzumiranje dagnji sa ispitivanih lokacija iz Bokokotorskog zaliva. Zapravo, kada je u pitanju dozvoljena stopa potrošnje dagnji u odnosu na Cd, niža vrijednost je dobijena upotrebom PTI za svaku lokaciju. Tako je preko PTI za svaku lokaciju dobijena vrijednost <7, kao i uopšteno, za cijeli zaliv (5,62), dok su preko THQ, vrijednosti i za IBMK i za COGI bile iznad sedam obroka sedmično, a za cijeli zaliv ≈7. Za lokaciju Žanjice je primjenom obje metode dobijena najniža vrijednost i iznosila je 5,66 (preko THQ) i 4,52 (preko PTI). Kadmijum pripada prvoj grupi kancerogenih supstanci prema podjeli IARC-a [325]. S druge strane, US EPA ga definiše kao supstancu koja vjerovatno ima kancerogeno dejstvo ako se udiše, ali se ne smatra da je kancerogen ako se unosi putem hrane [326]. Ipak, izloženost ovom elementu može dovesti do različitih štetnih efekata po ljudsko zdravlje, i to u prvom redu do oštećenja bubrega i kostiju [75]. Akumulira se u kostima, što može biti sekundarni izvor izloženosti kasnije tokom života [73]. Pošto su školjke prirodni akumulatori Cd, njihovo često konzumiranje može dovesti do naročito visokog unosa ovog elementa [62], kao što je primijećeno i našim istraživanjem.

Što se tiče Li, stopa potrošnje niža od 7 obroka u sedmici je nađena samo za dagnje sa Žanjica (6,94), ali je očigledno da se zbog sadržaja i ovog elementa unos dagnji iz Boke Kotorske mora ograničiti, Tabela 6.8. Kada je prisutan u visokim koncentracijama, Li ometa različite biološke funkcije i uzrokuje

akutnu i/ili hroničnu toksičnost kod životinja i ljudi. S druge strane, Li se koristi u liječenju depresije [1, 323] i neka skorija istraživanja su pokazala da može uticati na smanjenje rizika od samoubistva kod muške populacije [101]. Međutim, terapijski indeks je jako uzak i ako se premaši može prouzrokovati toksične efekte. Najčešće dolazi do promjena u centralnom nervnom i kardiovaskularnom sistemu, zatim do neuromišićnih promjena, kao i do oštećenja bubrega [1]. Litijum nije procijenjen sa aspekta PTI vrijednosti, jer ga JECFA nije svrstala među zagađujuće supstance u hrani [34]. U svakom slučaju, rezultati dobijeni korišćenjem THQ vrijednosti su dovoljan pokazatelj mogućeg zagađenja dagnji ovim elementom. Pošto u literaturi nisu nađeni podaci o koncentracijama Li u dagnjama *M.galloprovincialis*, niti uopšte u dagnjama iz Jadranskog mora, ovi rezultati o mogućem zagađenju dagnji Li i potencijalnom štetnom dejstvu na ljudsko zdravlje su od posebnog značaja.

Iako se na osnovu dozvoljene stope potrošnje dagnji, određene za pojedinačne elemente, samo nekoliko elemenata pokazalo kao faktor ograničenja za konzumiranje dagnji, Tabela 6.8, jasno je da se o optimalnom broju obroka ne može suditi na osnovu koncentracija pojedinačnih elemenata. Zbog toga je mogućnost negativnih posledica istovremenog dejstva većeg broja elemenata, usled konzumiranja dagnji, procijenjena pomoću indeksa opasnosti, HI. Tabela 6.9 daje pregled vrijednosti HI indeksa za različite stope potrošnje dagnji u toku pojedinačnih perioda istraživanja, kao i za ukupan period. Pokazalo se da je HI indeks za svaku lokaciju u oba perioda bio niži od jedinice samo pri konzumiranju jednog obroka dagnji svake druge sedmice.

Tabela 6.9. Vrijednosti HI indeksa za različitu stopu potrošnje dagnji tokom perioda istraživanja

Period istraživanja	Broj obroka	Indeks opasnosti (HI)			
		IBMK	COGI	Žanjice	Boka Kotorska
Jesen 2014. – jesen 2015. god.	0,5	0,58	0,56	0,87	0,67
	1	0,86	0,91	1,51	1,09
	2	1,43	1,60	2,79	1,94
	4	2,57	2,99	5,35	3,64
	7	4,28	5,08	9,20	6,19
2016. godina	0,5	0,63	0,53	0,61	0,59
	1	0,96	0,88	1,03	0,96
	2	1,60	1,57	1,88	1,68
	4	2,90	2,95	3,59	3,14
	7	4,84	5,02	6,14	5,33
Jesen 2014. – jesen 2016. god.	0,5	0,60	0,55	0,75	0,63
	1	0,90	0,90	1,30	1,03
	2	1,51	1,59	2,39	1,83
	4	2,72	2,98	4,57	3,42
	7	4,53	5,05	7,84	5,81

Prilikom konzumiranja jednog obroka dagnji sa lokacije Žanjice svake sedmice, HI indeks je prešao jedinicu u oba perioda istraživanja (1,51 i 1,03 – za prvi i drugi period redom), što je u prosjeku uticalo i na krajnji rezultat za Boku Kotorsku. Tako je prilikom konzumiranja jednog obroka dagnji svake sedmice prosječan HI indeks za Boku Kotorsku, na osnovu tri ispitivane lokacije, bio iznad jedinice u prvom periodu istraživanja (1,09), kao i na ukupnom nivou (1,03). Već pri stopi potrošnje dagnji od dva obroka nedjeljno, HI indeks je bio viši od jedinice za sve lokacije u oba perioda istraživanja. To je na ukupnom nivou, za cjelokupan period istraživanja, rezultiralo HI vrijednošću od 1,83 (za stopu potrošnje od dva obroka nedjeljno u oblasti Boke Kotorske), Tabela 6.9. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da, uprkos visokoj hranljivoj vrijednosti dagnji i nizu pozitivnih uticaja na ljudsko zdravlje, njihova zastupljenost u ishrani mora biti umjerena da ne bi došlo do pretjeranog unosa određenih metala. Takođe, neophodno je voditi računa i o drugim izvorima istih elemenata, tako da bi granične vrijednosti dobijene našim istraživanjem morale biti čak i niže.

7. ZAKLJUČAK

U okviru istraživanja koje je obuhvatila ova doktorska disertacija, najniže koncentracije gotovo svih elemenata zabilježene su u sedimentu sa Žanjica, dok je u tkivu dagnji sa ove lokacije nađena najviša koncentracija većine elementa u tragovima. Analizom podataka je utvrđeno da je to najvećim dijelom posljedica vrste sedimenta na ovim lokacijama, odnosno dominantno pjeskovitog sedimenta na Žanjicama, za razliku od glinovitih sedimenata na druge dvije lokacije.

Od svih elemenata, najuočljivija razlika između ispitivanih lokacija je nađena za koncentraciju Sr, koja je, suprotno gotovo svim ostalim elementima, bila najviša u sedimentu sa Žanjica, kao i u dagnjama sa ove lokacije. Primjenom statističkih metoda analize podataka, kao i razmatranjem granulometrijskog sastava sedimenta na ovoj lokaciji i mogućih prirodnih i antropogenih izvora metala, došlo se do zaključka da je Sr u sedimentu i generalno morskoj sredini na lokaciji Žanjice dominantno prirodnog porijekla, koje se većim dijelom razlikuje od porijekla ostalih elemenata.

Zahvaljujući činjenici da je ovo istraživanje sprovedeno u prirodi, dio koji se odnosi na uticaj parametara morske sredine na koncentraciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji predstavlja važan korak naprijed u odnosu na dosadašnja istraživanja ovog tipa, koja su uglavnom izvedena u laboratorijskim uslovima. Rezultati su potvrdili da svi ispitivani parametri mogu uticati na koncentraciju elemenata u tkivu dagnji, a došlo se do sledećih pojedinačnih saznanja i zaključaka:

- Temperatura i salinitet su međusobno bili u visokoj pozitivnoj korelaciji i, prema tome, ova dva parametra su imala sličan uticaj na koncentraciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji. Ipak, suprotno pojedinim tvrdnjama da s porastom temperature rasta akumulacija metala u tkivu dagnji, u toku našeg istraživanja su uočene uglavnom jako niske ili negativne korelacije između koncentracija elemenata u tragovima i ova dva parametra morske vode. Opadanje temperature i saliniteta morske vode u zimskom periodu i, posledično, manja produkcija fitoplanktona, doprinose manjoj masi tkiva dagnji, a time i porastu koncentracije ispitivanih elemenata u hladnijem periodu. Kao posledica toga, ali i ciklusa reprodukcije, zbog čega organizam prije mrijesta, koji uglavnom počinje u proljeće, u većoj mjeri skladišti energetske rezerve, javljaju se navedene negativne korelacije. Jedino se u prvom dijelu istraživanja izdvojila pozitivna korelacija sadržaja Sr u tkivu dagnji sa temperaturom i salinitetom, kao i između sadržaja Ba i temperature, što može imati veze sa izgradnjom ljuštore dagnji.
- Rastvoreni O₂ je bio u značajnoj negativnoj korelaciji sa temperaturom i salinitetom, što je bilo i očekivano. U skladu sa tim, svi elementi koji si bili pozitivno korelisani i sa temperaturom i sa salinitetom, sa O₂ su bili u negativnoj korelaciji, i obrnuto.
- Nije nađen dosledan uticaj TOC-a na koncentraciju različitih elemenata u tragovima u tkivu dagnji, naročito ne između dva perioda istraživanja, što je donekle bilo očekivano, imajući u vidu činjenicu da je dejstvo organskog ugljenika specifično za svaki pojedinačni element.
- Pozitivne korelacije između koncentracija svih ispitivanih nutrijenata i sadržaja većine ispitivanih elemenata u tkivu dagnji, iako u najvećem broju nisu bile statistički značajne, ukazuju na mogućnost porasta koncentracije elemenata u tragovima u tkivu dagnji u periodu kada je sadržaj nutrijenata povišen, zbog činjenice da se dagnje hrane planktonom.
- Što se tiče uticaja koncentracije metala u sedimentu na koncentraciju tih istih elemenata u tkivu dagnji, za većinu je uočena negativna korelacija. Osim toga, i korelacija između sadržaja TOC-a u sedimentu i morskoj vodi je bila negativna, ali nije bila statistički značajna. Pošto sitnozrni sedimenti na lokacijama IBMK i COGI u većoj mjeri adsorbuju metale, ali i organsku materiju, njihova koncentracija u morskoj vodi opada, pa je i akumulacija metala u tkivu dagnji na ovim lokacijama manja.

Generalno gledano, pokazalo se da je određivanje pojedinačnih uticaja određenih parametara na sadržaj elemenata u tragovima u tkivu dagnji izuzetno složeno, posebno kada se istraživanje sprovodi u uslovima u kojima su dagnje istovremeno izložene višestrukom dejstvu brojnih parametara životne sredine, kao što je ovdje bio slučaj. Osim toga, uočeno je da se uticaj pojedinih parametara morske sredine na koncentraciju elemenata u tragovima u tkivu dagnji ne može razmatrati odvojeno od sezonskih i fizioloških aspekata. Zbog toga je ključno nastaviti sa istraživanjima u ovoj oblasti, uključujući što više parametara životne sredine, ali i bioloških parametara, koji djeluju simultano. Takođe, u cilju dobijanja jasnije slike o dejstvu različitih parametara na sadržaj pojedinačnih elemenata, poželjno je usredsrediti se na manji broj elemenata u datom periodu.

Što se tiče koncentracije elemenata u tragovima u tkivu dagnji i mogućeg uticaja na ljudsko zdravlje putem konzumiranja dagnji, razmotrena su dva pristupa za procjenu zdravstvenog rizika čovjeka i izvedeni sledeći zaključci:

- Čak i kada sadržaji elemenata u tragovima ne prelaze propisane granične vrijednosti za dagnje, oni mogu predstavljati faktore ograničenja za konzumiranje tih dagnji. Tačnije, zabilježeno je da koncentracije Co, Pb i Cd predstavljaju faktore ograničenja za konzumiranje dagnji sa tri ispitivane lokacije iz Bokokotorskog zaliva. Osim toga, i koncentracija Li u mekom tkivu dagnji sa lokacije Žanjice predstavlja ograničavajući faktor prilikom konzumiranja dagnji sa ove lokacije. Poseban naučni doprinos u ovom dijelu istraživanja predstavlja činjenica da u literaturi nisu nađeni podaci za Al i Li u dagnjama iz Jadranskog mora, kao ni za Li u ovoj vrsti dagnji generalno, a rezultati dobijeni našim istraživanjem ukazuju na mogućnost kontaminacije dagnji Li.
- Umjereno konzumiranje dagnji je od ključnog značaja za sprječavanje pretjeranog unosa pojedinih elemenata. Iako je indeks opasnosti u oba perioda prelazio kritičnu vrijednost, $HI > 1$, samo za populaciju koja često konzumira dagnje uzorkovane sa lokacije Žanjice, na osnovu HI vrijednosti za sve tri ispitivane lokacije na dvogodišnjem nivou pokazalo se da nije preporučljivo konzumirati više od jednog obroka dagnji od 250 g u toku dvije sedmice.
- Zbog značajne razlike u koncentracijama elemenata tokom pojedinačnih sezona, što je potvrđeno i klusterskom i PCA analizom, dolazi se do zaključka da prilikom procjene zdravstvenog rizika čovjeka treba koristiti prosječne koncentracije elemenata u uzorcima dagnji, uzetim u različitim sezonama tokom dužeg perioda. Izloženost čovjeka elementima u tragovima preko konzumiranja dagnji nije ista u svakoj sezoni, čak ni ako je stepen konzumiranja isti.

Na kraju je neophodno istaći da svi ispitivani elementi mogu dospjeti u organizam čovjeka i iz drugih izvora, tako da se granične vrijednosti o broju dozvoljenih obroka dagnji, dobijene našim istraživanjem, ne mogu uzeti kao generalna preporuka. Drugim riječima, te vrijednosti bi morale biti umanjene u skladu sa stepenom isloženosti populacije drugim izvorima istih elemenata. Ipak, na osnovu poređenja sa koncentracijama u tkivu dagnji Bokokotorskog zaliva tokom cijele jedne decenije (počev od 2005. godine), došlo se do zaključka da se stanje morske sredine zaliva tokom godina popravilo, što je umnogome značajno kada je u pitanju mogući uticaj na ljudsko zdravlje.

LITERATURA

- [1] Klaassen, D.C. (2001). Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons. Sixth edition. McGraw-Hill, New York, USA.
- [2] Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68, 167-182.
- [3] Stanković, S., Kalaba, P., & Stanković, A.R. (2014). Biota as toxic metal indicators. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 63–84.
- [4] Salah, E. A. M., Zaidan, T. A., & Al-Rawi, A. S. (2012). Assessment of heavy metals pollution in the sediments of Euphrates River, Iraq. *Journal of Water Resource and Protection*, 4, 1009-1023.
- [5] Salem, D.M.S.A., Khaled, A., El Nemr, A., & El-Sikaily, A. (2014). Comprehensive risk assessment of heavy metals in surface sediments along the Egyptian Red Sea coast. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 40(4), 349-362.
- [6] Sharma, B., Singh, S., & Siddiqi, N.J. (2014). Biomedical implications of heavy metals induced imbalances in redox systems. *BioMed research international*, 1-26.
- [7] Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., & Sutton, D.J. (2012). Heavy metals toxicity and the environment. In A. Luch (Ed.), *Molecular, clinical and environmental toxicology, Experientia Supplementum* (Vol. 101, pp. 133-164). Springer Basel.
- [8] Ansari, T. M., Marr, L., & Tariq, N. (2004). Heavy metals in marine pollution perspective – a mini review. *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1-20.
- [9] Abi-Ghanem, C., Khalaf, G., & Najjar, E. (2014). Distribution of lead, cadmium, and vanadium in Lebanese coastal sediments and mussels. *Journal of coastal research*, 30(5), 1074-1080.
- [10] Mol, S., & Alakavuk D. Ü. (2011). Heavy metals in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from Marmara Sea, Turkey. *biological trace element research*, 141(1-3), 184-191.
- [11] Spada, L., Annicchiarico, C., Cardellicchio, N., Giandomenico, S., & Di Leo, A. (2013). Heavy metals monitoring in the mussel *Mytilus galloprovincialis* from the Apulian coast (Southern Italy). *Mediterranean Marine Science*, 14(1), 99–108.
- [12] Topi, T., Bani, A., Malltezi, J., & Sulce, S. (2012). Heavy metals in soil, sediments, mussels, and water from Butrinti lagoon (Albania). *Fresenius Environmental Bulletin*, 21(10), 3042-3051.
- [13] Joksimović, D., & Stanković, S. (2012). Accumulation of trace metals in marine organisms of the southeastern Adriatic coast, Montenegro. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(1), 105-117.
- [14] Jović, M., & Stanković, S. (2014). Determination of marine pollution by comparative analysis of metal pollution indices. *Archives of biological sciences, Belgrade*, 66(3), 1205-1215.
- [15] Batayneh, A. T., Ghrefet, H., Zumlot, T., Elawadi, E., Mogren, S., Zaman, H., ... & Elwahaidi, M. (2015). Assessing of metals and metalloids in surface sediments along the Gulf of Aqaba coast, Northwestern Saudi Arabia. *Journal of Coastal Research*, 31(1), 163-176.
- [16] Joksimović, D., Castelli, A., Mitrić, M., Martinović, R., Perošević, A., Nikolić, M., & Stanković, S. (2017). Metal pollution and ecotoxicology of the Boka Kotorska Bay. In A. Joksimović et al. (Eds.), *The Boka Kotorska Bay Environment, The Handbook of Environmental Chemistry* (Vol. 54, pp. 129-150). Springer International Publishing Switzerland, Cham.
- [17] Shrivastava, V. (2014). Geochemical assessment of heavy metal pollution and toxicity of Kunda river sediment at Khargone District, Madhya Pradesh, India. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 3(2), 329-333.
- [18] Tanaskovski, B., Petrović, M., Kljajić, Z., Degetto, S., & Stanković, S. (2014). Analysis of major, minor and trace elements in surface sediments by X-ray fluorescence spectrometry for

- assessment of possible contamination of Boka Kotorska Bay, Montenegro. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33(1), 139-150.
- [19] Bezuidenhout, J., Dames, N., Botha, A., Frontasyeva, M. V., Goryainova, Z. I., & Pavlov, D. (2015). Trace elements in Mediterranean mussels *Mytilus galloprovincialis* from the South African west coast. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 22(4), 489-498.
- [20] Lu, G. Y., Ke, C. H., Zhu, A., & Wang, W. X. (2017). Oyster-based national mapping of trace metals pollution in the Chinese coastal waters. *Environmental Pollution*, 224, 658-669.
- [21] Stanković, S., & Stanković R. A. (2013). Bioindicators of Toxic Metals. In Lichtfouse, E. et al. (Eds.), *Green materials for energy, products and depollution* (pp. 151-228). Springer, Dordrecht.
- [22] Ujević, I., Vuletić, N., Lušić, J., Nazlić, N., & Kušpilić, G. (2015). Bioaccumulation of trace metals in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from Mali Ston Bay during DSP toxicity episodes. *Molecules*, 20(7), 13031-13040.
- [23] Pavlov, D., Bezuidenhout, J., Frontasyeva, M. V., & Goryainova, Z. I. (2015). Differences in trace element content between non-indigenous farmed and invasive bivalve mollusks of the South African coast. *American Journal of Analytical Chemistry*, 6(11), 886-897.
- [24] Bilandžić, N., Sedak, M., Čalopek, B., Džafić, N., Ostojić, D. M., & Potočnjak, D. (2015). Metal content in four shellfish species from the Istrian coast of Croatia. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 95(5), 611-617.
- [25] Yap, C.K., Cheng, W.H., Karami, A., & Ismail, A. (2016). Health risk assessments of heavy metal exposure via consumption of marine mussels collected from anthropogenic sites. *Science of the Total Environment*, 553, 285-296.
- [26] Stanković S., Jović M., Stanković A.R., & Katsikas L. (2012). Heavy metals in seafood mussels. Risks for human health. In Lichtfouse, E., et al. (Eds.) *Environmental chemistry for a sustainable world* (pp. 311-373). Springer, Dordrecht.
- [27] Tanaskovski, B., Jović, M., Mandić, M., Pezo, L., Degetto, S., & Stanković, S. (2016). Elemental analysis of mussels and possible health risk arising from their consumption as a food: the case of Boka Kotorska Bay, Adriatic Sea. *Ecotoxicology and environmental safety*, 130, 65-73.
- [28] Mubiana, V. K., & Blust, R. (2007). Effects of temperature on scope for growth and accumulation of Cd, Co, Cu and Pb by the marine bivalve *Mytilus edulis*. *Marine Environmental Research*, 63(3), 219-235.
- [29] Hamer, B., Jakšić, Ž., Pavičić-Hamer, D., Perić, L., Medaković, D., Ivanković, D., ... & Smoldaka, N. (2008). Effect of hypoosmotic stress by low salinity acclimation of Mediterranean mussels *Mytilus galloprovincialis* on biological parameters used for pollution assessment. *Aquatic Toxicology*, 89(3), 137-151.
- [30] Lannig, G., Flores, J. F., & Sokolova, I. M. (2006). Temperature dependent stress response in oysters, *Crassostrea virginica*: Pollution reduces temperature tolerance in oysters. *Aquatic Toxicology*, 79, 278-287.
- [31] Casas, S., & Bacher, C. (2006). Modelling trace metal (Hg and Pb) bioaccumulation in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, applied to environmental monitoring. *Journal of Sea Research*, 56(2), 168-181.
- [32] Leblanc, J. C., Guérin, T., Noël, L., Calamassi-Tran, G., Volatier, J. L., & Verger, P. (2005). Dietary exposure estimates of 18 elements from the 1st French Total Diet Study. *Food additives and contaminants*, 22(7), 624-641.
- [33] Pereira, É. R., Soares, B. M., Vieira, J. P., Mai, A. C., Picoloto, R. S., Muller, E. I., ... & Duarte, F. A. (2012). Assessment of inorganic contaminants in golden mussel (*Limnoperna fortunei*) in Southern Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(5), 846-853.

- [34] JECFA (2019). Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). [Online]. Dostupno na: <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/search.aspx?fc=47>, [poslednji put pristupljeno 3.02.2020].
- [35] Aral, H., & Vecchio-Sadus, A. (2008). Toxicity of lithium to humans and the environment – a literature review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70(3), 349-356.
- [36] Squadrone, S., Brizio, P., Stella, C., Prearo, M., Pastorino, P., Serracca, L., ... & Abete, M. C. (2016). Presence of trace metals in aquaculture marine ecosystems of the northwestern Mediterranean Sea (Italy). *Environmental Pollution*, 215, 77-83.
- [37] Belivermiş, M., Kılıç, Ö., & Çotuk, Y. (2016). Assessment of metal concentrations in indigenous and caged mussels (*Mytilus galloprovincialis*) on entire Turkish coastline. *Chemosphere*, 144, 1980-1987.
- [38] Jović, M., & Stanković, S. (2014). Human exposure to trace metals and possible public health risks via consumption of mussels *Mytilus galloprovincialis* from the Adriatic coastal area. *Food and Chemical Toxicology*, 70, 241-251.
- [39] Stanković, S., Jović, M., Milanov, R., & Joksimović, D. (2011). Trace elements concentrations (Zn, Cu, Pb, Cd, As and Hg) in the Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis*) and evaluation of mussel quality and possible human health risk from cultivated and wild sites of the southeastern Adriatic Sea, Montenegro. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76(12), 1725-1737.
- [40] Bilandžić, N., Sedak, M., Đokić, M., Varenina, I., Kolanović, B. S., Božić, Đ., Brstilo, M., & Šimić, B. (2014). Determination of zinc concentrations in foods of animal origin, fish and shellfish from Croatia and assessment of their contribution to dietary intake. *Journal of Food Composition and Analysis*, 35(2), 61-66.
- [41] Bogdanović, T., Ujević, I., Sedak, M., Listeš, E., Šimat, V., Petričević, S., & Poljak, V. (2014). As, Cd, Hg and Pb in four edible shellfish species from breeding and harvesting areas along the eastern Adriatic Coast, Croatia. *Food chemistry*, 146, 197-203.
- [42] Yigit, M., Celikkol, B., Yilmaz, S., Bulut, M., Ozalp, B., Dwyer, R. L., ... & Buyukates, Y. (2018). Bioaccumulation of trace metals in Mediterranean mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from a fish farm with copper-alloy mesh pens and potential risk assessment. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 24(2), 465-481.
- [43] Gedik, K. (2018). Bioaccessibility of Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn in Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819) along the southeastern Black Sea coast. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 24(3), 754-766.
- [44] Perošević, A., Joksimović, D., Đurović, D., Milašević, I., Radomirović, M., & Stanković, S. (2018). Human exposure to trace elements via consumption of mussels *Mytilus galloprovincialis* from Boka Kotorska Bay, Montenegro. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 50, 554-559.
- [45] Perošević, A., Pezo, L., Joksimović, D., Đurović, D., Milašević, I., Radomirović, M., & Stanković, S. (2018). The impacts of seawater physicochemical parameters and sediment metal contents on trace metal concentrations in mussels – a chemometric approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(28), 28248-28263.
- [46] Duffus, J. H. (2002). "Heavy metals" – a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 74(5), 793-807.
- [47] Burrell, D. C. (1974). Atomic spectrometric analysis of heavy-metal pollutants in water. 1st edition. Ann Arbor Science Publisher, Ann Arbor, Michigan, pp. 19-45.
- [48] Jović, M. (2013). Ispitivanje mogućnosti primene nekih morskih organizama kao bioindikatora zagađenja teškim metalima vode zaliva Boka Kotorska. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet.

- [49] Joksimović, D. (2012). Sadržaj teških metala u ekosistemu crnogorskog primorja kao posledica zagađenja životne sredine. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet.
- [50] Muysen, B. T., Brix, K. V., DeForest, D. K., & Janssen, C. R. (2004). Nickel essentiality and homeostasis in aquatic organisms. *Environmental reviews*, 12(2), 113-131.
- [51] Yusuf, M., Fariduddin, Q., Hayat, S., & Ahmad, A. (2011). Nickel: an overview of uptake, essentiality and toxicity in plants. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86(1), 1-17.
- [52] ATSDR (2005). Toxicological profile for Nickel. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia.
- [53] Bhalerao, S. A., Sharma, A. S., & Poojari, A. C. (2015). Toxicity of nickel in plants. *International Journal of Pure and Applied Bioscience*, 3(2), 345-355.
- [54] Sachan, P., & Lal, N. (2017). An overview of nickel (Ni²⁺) essentiality, toxicity and tolerance strategies in plants. *Asian Journal of Biology*, 2(4), 1-15.
- [55] Blanuša, M., Varnai, V.M., Piasek, M., & Kostial, K. (2005). Chelators as antidotes of metal toxicity: therapeutic and experimental aspects. *Current medicinal chemistry*, 12(23), 2771-2794.
- [56] UNEP (2008). Study on the possible effects on human health and the environment in Africa of the trade of products containing cadmium, lead and mercury. Version of December 2008. United Nations Environment Programme, Chemicals Branch, DTIE.
- [57] UNEP (2011). Study on the possible effects on human health and the environment in Asia and Pacific of the trade of products containing cadmium, lead and mercury. January 2011. United Nations Environment Programme, Chemicals Branch, DTIE.
- [58] UNEP (2010). Analysis of trade flows and review of environmentally sound management practices related to products containing cadmium, lead and mercury in Latin America and the Caribbean. United Nations Environment Programme.
- [59] Valko, M., Morris, H., & Cronin, M.T.D. (2005). Metals, toxicity and oxidative stress. *Current medicinal chemistry*, 12(10), 1161-1208.
- [60] UNEP (2013). Global mercury assessment 2013: sources, emissions, releases and environmental transport. United Nations Environment Programme, Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- [61] Clarkson, T.M., Magos, L., & Myers, G.J. (2003). The toxicology of mercury – current exposures and clinical manifestations. *New England Journal of Medicine*, 349(18), 1731-1737.
- [62] JECFA (2017). Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCTFF. Eleventh session of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Committee on contaminants in foods. Rio de Janeiro, Brazil, 3-7 April, 2017.
- [63] Rice, K.M., Walker Jr, E.M., Wu, M., Gillette, C., & Blough, E.R. (2014). Environmental mercury and its toxic effects. *Journal of preventive medicine and public health*, 47(2), 74-83.
- [64] EFSA (2004). Opinion on the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to mercury and methylmercury in food. *The EFSA Journal*, 34, 1-14
- [65] ATSDR (1999). Toxicological profile for mercury. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, March 1999.
- [66] ATSDR (2017). Substance Priority List. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. [Online]. Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/sp1/index.html>, [poslednji put pristupljeno 6.09.2019].

- [67] IARC (2018). List of classifications. International Agency for Research on Cancer. [Online]. Dostupno na: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php, [poslednji put pristupljeno 6.09.2019].
- [68] EFSA (2013). Scientific Opinion on Lead in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), European Food Safety Authority, Parma, Italy. *EFSA Journal*, 8(4), 1570.
- [69] USEPA (2011). Lead compounds. U.S. Environmental Protection Agency. [Online]. Dostupno na: <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants>, [poslednji put pristupljeno 14.05.2019].
- [70] UNEP (2010). Final review of scientific information on lead. Version of December 2010. United Nations Environment Programme, Chemicals Branch, DTIE.
- [71] ATSDR (2007). Toxicological profile for lead. United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, 1-582.
- [72] IARC (2006). Inorganic and organic lead compounds. In *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to human*, 87, 1. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
- [73] UNEP (2010). Final review of scientific information on cadmium. Version of December 2010. United Nations Environment Programme, Chemicals Branch, DTIE.
- [74] ECB (2005). Risk assessment: cadmium metal/cadmium oxide. Final, but not adopted version of December 2005. European Chemicals Bureau, Ispra, Italy.
- [75] Yu, G., Zheng, W., Wang, W., Dai, F., Zhang, Z., Yuan, Y., & Wang, Q. (2017). Health risk assessment of Chinese consumers to cadmium via dietary intake. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 44, 137-145.
- [76] IARC (1993). Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. In *International Agency for Research on Cancer Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* (Vol. 58, pp. 119-237). IARC Scientific Publications, Lyon, France.
- [77] IARC (2012). Occupational exposure during aluminium production. In *Chemical agents and related occupations, A review of human carcinogenic, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* (Vol. 100F, pp. 215-223). IARC, Lyon, France.
- [78] Food Safety Authority of Ireland (2016). Metals of toxicological importance in the Irish diet. Report of the Scientific Committee of the Food Safety Authority of Ireland. Dublin, Ireland.
- [79] Mitkus, R.J., King, D.B., Hess, M.A., Forshee, R.A., & Walderhaug, M.O. (2011). Updated aluminum pharmacokinetics following infant exposures through diet and vaccination. *Vaccine*, 29(51), 9538-9543.
- [80] Wang, Z., Wei, X., Yang, J., Suo, J., Chen, J., Liu, X., & Zhao, X. (2016). Chronic exposure to aluminum an risk of Alzheimer's disease: a meta-analysis. *Neuroscience letters*, 610, 200-206.
- [81] Mirza, A., King, A., Troakes, C., & Exley, C. (2017). Aluminium in brain tissue in familial Alzheimer's disease. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 40, 30-36.
- [82] Lyons-Weiler, J., & Ricketson, R. (2018). Reconsideration of the immunotherapeutic pediatric safe dose levels of aluminum. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 48, 67-73
- [83] WHO (2004). Barium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization.
- [84] ATSDR (2007). Barium CAS#: 7440-39-3. Public health statement. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. [Online]. Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp24-c1-b.pdf>, [poslednji put pristupljeno 24.05.2019].
- [85] Kravchenko, J., Darrah, T.H., Miller, R.K., Lyerly, H.K., & Vengosh, A. (2014). A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. *Environmental geochemistry and health*, 36(4), 797-814.

- [86] Kim, J. H., Gibb, H. J., & Howe, P. D (2006). Cobalt and inorganic cobalt compounds. Concise international chemical assessment document 69, World Health Organization.
- [87] ATSDR (2004). Cobalt CAS#: 7440-48-4. Public health statement. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. [Online]. Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp33-c1-b.pdf>, [poslednji put pristupljeno 6.06.2019].
- [88] Czarnek, K., Terpiłowska, S., & Siwicki, A. K. (2015). Selected aspects of the action of cobalt ions in the human body. *Central-European journal of immunology*, 40(2), 236-242.
- [89] Oliviera, H. (2012). Chromium as an environmental pollutant: insights on induced plant toxicity. *Journal of Botany*, 1-8.
- [90] ATSDR (2008). Chromium toxicity. Case studies in environmental medicine. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. [Online]. Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/chromium/docs/chromium.pdf>, [poslednji put pristupljeno 8.06.2019].
- [91] Zayed, A. M., & Terry, N. (2003). Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and soil*, 249(1), 139-156.
- [92] Guertin, J. (2004). Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states). *Chromium (VI) handbook*, 215-230.
- [93] ATSDR (2004). Toxicological profile for copper. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2004.
- [94] EFSA (2015). Scientific opinion on dietary reference values for copper. EFSA Panel on dietetic products, nutrition and allergies (NDA), European Food Safety Authority, Parma, Italy. *EFSA Journal*, 13(10), 4253.
- [95] Bost, M., Houdart, S., Oberli, M., Kalonji, E., Huneau, J. F., & Margaritis, I. (2016). Dietary copper and human health: current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 35, 107-115.
- [96] EFSA (2015). Scientific opinion on dietary reference values for iron. EFSA Panel on dietetic products, nutrition and allergies (NDA), European Food Safety Authority, Parma, Italy. *EFSA Journal*, 13(10), 4254.
- [97] Tartaj, P., Morales, M. P., Gonzalez-Carreño, T., Veintemillas-Verdaguer, S., & Serna, C. J. (2011). The iron oxides strike back: from biomedical applications to energy storage devices and photoelectrochemical water splitting. *Advanced Materials*, 23(44), 5243-5249.
- [98] Ali, A., Zafar, H., Zia, M., Ul Haq, I., Phull, A. R., Ali, J. S., & Hussain, A. (2016). Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, science and applications*, 9, 49-67.
- [99] IARC (2012). Occupational exposures during iron and steel founding. In *Chemical agents and related occupations. A review of human carcinogens* (Vol. 100F, pp. 497-507). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
- [100] Schrauzer, G. N. (2002). Lithium: occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. *Journal of the American College of Nutrition*, 21(1), 14-21.
- [101] Liaugaudaitea, V., Mickuvienea, N., Raskauskienea, N., Naginieneb, R., & Sherc, L. (2017). Lithium levels in the public drinking water supply and risk of suicide: a pilot study. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 43, 197-201.
- [102] Moore, G. J., Bebchuk, J. M., Wilds, I. B., Chen, G., & Menji, H. K. (2000). Lithium-induced increase in human brain grey matter. *The Lancet*, 356(9237), 1241-1242.
- [103] WHO (2011). Manganese in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

- [104] ATSDR (2012). Toxicological profile for manganese. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2012.
- [105] EFSA (2013). Scientific opinion on dietary reference values for manganese. EFSA Panel on dietetic products, nutrition and allergies (NDA), European Food Safety Authority, Parma, Italy. *EFSA Journal*, 11(11), 3419.
- [106] EFSA (2015). Scientific opinion on the risks to animal and public health and the environment related to the presence of nickel in feed. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), European Food Safety Authority, Parma, Italy. *EFSA Journal*, 13(4), 4074.
- [107] Haber, L. T., Bates, H. K., Allen, B. C., Vincent, M. J., & Oller, A. R. (2017). Derivation of an oral toxicity reference value for nickel. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 87, S1-S18.
- [108] WHO (2010). Strontium and strontium compounds. Concise international chemical assessment document 77, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- [109] ATSDR (2004). Strontium CAS#:7440-24-6. Public health statement. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. [Online]. Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp159-c1-b.pdf>, [poslednji put pristupljeno 21.07.2019].
- [110] Price, C. T., Langford, J. R., & Liporace, F. A. (2012). Essential nutrients for bone health and a review of their availability in the average North American diet. *The Open Orthopaedics Journal*, 6, 143-149.
- [111] ATSDR (2005). Toxicological profile for zinc. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, August 2005.
- [112] EFSA (2014). scientific opinion on dietary reference values for zinc. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA), European Food Safety Authority, Parma, Italy. *EFSA Journal*, 12(10), 3844.
- [113] Rafiei, B., Ahmadi-Ghomi, F., & Karimkhani, A. (2017). Assessment of the anthropogenic influx of metallic pollutants in the Sefidrud delta, Gilan Province, Iran. *Marine pollution bulletin*, 121(1-2), 381-389.
- [114] Buzzi, N. S., Oliva, A. L., Arias, A. H., & Marcovecchio, J. E. (2017). Assessment of trace metal accumulation in native mussels (*Brachidontes rodriguezii*) from a South American temperate estuary. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(18), 15781-15793.
- [115] Krishnakumar, P. K., Qurban, M. A., & Sasikumar, G. (2018). Biomonitoring of Trace Metals in the Coastal Waters Using Bivalve Molluscs. In *Trace Elements-Human Health and Environment*. IntechOpen.
- [116] Mejdoub, Z., Zaid, Y., Hmimid, F., & Kabine, M. (2018). Assessment of metals bioaccumulation and bioavailability in mussels *Mytilus galloprovincialis* exposed to outfalls pollution in coastal areas of Casablanca. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 48, 30-37.
- [117] Baldryghi, E., Semprucci, F., Franzo, A., Cvitković, I., Bogner, D., Despalatović, M., ... & Grego, M. (2018). Meiofaunal communities in four Adriatic ports: Baseline data for risk assessment in ballast water management. *Marine pollution bulletin*, 147, 171-184.
- [118] Mali, M., Malcangio, D., Dell'Anna, M. M., Damiani, L., & Mastroilli, P. (2018). Influence of hydrodynamic features in the transport and fate of hazard contaminants within touristic ports. Case study: Torre a Mare (Italy). *Heliyon*, 4(1), e00494.
- [119] Gedik, K., & Ozturk, R. C. (2018). Health risk perspectives of metal (loid) exposure via consumption of striped venus clam (*Chamelea gallina* Linnaeus, 1758). *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 25(5), 1176-1188.
- [120] Bonanno, G., & Borg, J. A. (2018). Comparative analysis of trace element accumulation in seagrasses *Posidonia oceanica* and *Cymodocea nodosa*: Biomonitoring applications and legislative issues. *Marine pollution bulletin*, 128, 24-31.

- [121] Buzzi, N. S., & Marcovecchio, J. E. (2018). Heavy metal concentrations in sediments and in mussels from Argentinean coastal environments, South America. *Environmental Earth Sciences*, 77, 1-13.
- [122] El Nemr, A., El-Said, G. F., Ragab, S., Khaled, A., & El-Sikaily, A. (2016). The distribution, contamination and risk assessment of heavy metals in sediment and shellfish from the Red Sea coast, Egypt. *Chemosphere*, 165, 369-380.
- [123] Bilandžić, N., Sedak, M., Čalopek, B., Đokić, M., Varenina, I., Kolanović, B. S., ... & Roncarati, A. (2018). Element contents in commercial fish species from the Croatian market. *Journal of Food Composition and Analysis*, 71, 77-86.
- [124] Al-Imarah, F. J., Amteghy, A. H., & Al-Najar, G. A. (2017). Seasonal variation of some heavy metals in the tissues of two important marine fish species *Epinephelus coioides* and *Euryglossa orientalis* from Iraqi marine waters, North West Arabian Gulf. *Mesopotamia Environmental Journal*, 3(3), 30-41
- [125] Bat, L., Arıcı, E., Öztekin, A., Yardım, Ö., & Üstün, F. (2018). Use of the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 from Sinop coasts of the Black Sea as bio-monitor. *International Journal of Marine Science*, 8, 44-47.
- [126] EC (2008). Directive 2008/56/EC of the European Parliament and of the Council of 17 June 2008 establishing a framework for community action in the field of marine environmental policy (Marine Strategy Framework Directive). *Official Journal of the European Union*, L164/19-40.
- [127] Chakraborty, P., Jayachandran, S., & Chakraborty, S. (2019). Chromium speciation in the sediments across the oxygen minimum zone, western continental margin of India. *Geological Journal* 54(3), 1132-1140.
- [128] Diviš, P., Machát, J., Szkandera, R., & Dočekalová, H. (2012). In situ measurement of bioavailable metal concentrations at the downstream on the Morava River using transplanted aquatic mosses and DGT technique. *International Journal of Environmental Research*, 6(1), 87-94.
- [129] Widdows, J., Donkin, P., Brinsley, M.D., Evans, S.V., Salkeld, P.N., Franklin, A., ... & Waldock, M.J. (1995). Scope for growth and contaminant levels in North Sea mussels *Mytilus edulis*. *Marine Ecology Progress Series*, 127, 131-148.
- [130] Campanella, L., Conti, M.E., Cubadda, F., & Sucapane, C. (2001). Trace metals in seagrass, algae and molluscs from an uncontaminated area in the Mediterranean. *Environmental Pollution*, 111(1), 117-126.
- [131] Usero, J., Morillo, J., & Gracia I. (2005). Heavy metal concentrations in mollusks from the Atlantic coast of southern Spain. *Chemosphere*, 59, 1175-1181.
- [132] Lafabrie, C., Pergent, G., Kantin, R., Pergent-Martini, C., & Gonzalez, J.L. (2007). Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species – Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere*, 68, 2033-2039
- [133] Bezuidenhout, J., Dames, N., Botha, A., Frontasyeva, M.V., Goryainova, Z.I., & Pavlov, D. (2015). Trace elements in Mediterranean mussels *Mytilus galloprovincialis* from the South African west coast. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 22(4), 489-498
- [134] Rinderhagen, M.J., Ritterhoff, & Zanke, G.P. (2000). Crustaceans as bioindicators. In Gerhardt, A. (Ed.) *Biomonitoring of polluted water – Reviews on Actual Topics*. Trans-Tech Publications, *Environmental Research Forum* (Vol. 9, pp.161-194), Uetikon-Zuerich.
- [135] Phillips, D.J.H. (1977). The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments – a review. *Environmental Pollution*, 13(4), 281-317.

- [136] Zhou, Q., Zhang, J., Fu, J., Shi, J., & Jiang, G. (2008). Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica chimica acta*, 606(2), 135-150.
- [137] Rabaoui, L., Balti, R., Zrelli, R., & Tlig-Zouari, S. (2014). Assessment of heavy metals pollution in the gulf of Gabes (Tunisia) using four mollusk species. *Mediterranean Marine Science*, 15(1), 45-58.
- [138] Azizi, G., Akodad, M., Baghour, M., Layachi, M., & Moumen, A. (2018). The use of *Mytilus* spp. mussels as bioindicators of heavy metal pollution in the coastal environment. A review. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 9(4), 1170-1181.
- [139] Stanković, S., Jović, M., Tanaskovski, B., Mihajlović, M. L., Joksimović, D., & Pezo, L. (2015). Can the origin of some metals in the seagrass *Posidonia oceanica* be determined by the indexes of metals pollutions? *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11), 8253-8263.
- [140] Birch, G. F., Cox, B. M., & Besley, C. H. (2018). The relationship between metal concentrations in seagrass (*Zostera capricorni*) tissue and ambient fine sediment in modified and near-pristine estuaries (Sydney estuaries, Australia). *Marine pollution bulletin*, 128, 72-81.
- [141] Rand, G.M. (1995). *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. 2nd Edition, Taylor and Francis, Washington D.C., USA
- [142] Peijnenburg, W. J. G. M., & Jager, T. (2003). Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. *Ecotoxicology and environmental safety*, 56(1), 63-77.
- [143] Bonanno, G., & Vymazal, J. (2017). Compartmentalization of potentially hazardous elements in macrophytes: insights into capacity and efficiency of accumulation. *Journal of Geochemical Exploration*, 181, 22-30.
- [144] Omanović, D., Pižeta, I., Vukosav, P., Kovács, E., Frančičković-Bilinski, S., & Tamás, J. (2015). Assessing element distribution and speciation in a stream at abandoned Pb–Zn mining site by combining classical, in-situ DGT and modelling approaches. *Science of The Total Environment*, 511, 423-434.
- [145] Pergent, G., Labeo, C., Lafabrie, C., Kantin, R., & Pergent-Martini, C. (2011). Organic and inorganic human induced contamination of *Posidonia oceanica* meadows. *Ecological Engineering*, 37(6), 999-1002.
- [146] Guendouzi, Y., Soualili, D. L., Boulahdid, M., & Boudjellal, B. (2017). Biological indices and monitoring of trace metals in the mussel from the Southwestern Mediterranean (Algeria): seasonal and geographical variations. *Thalassas: An International Journal of Marine Sciences*, 34(1), 103-112.
- [147] CIESM (2002). Metal and radionuclides bioaccumulation in marine organisms. CIESM Workshop Monographs, No. 19, (pp.128). Ancona, 27-30 October.
- [148] Schintu, M., Durante, L., Maccioni, A., Meloni, P., Degetto, S., & Contu, A. (2008). Measurement of environmental trace-metal levels in Mediterranean coastal areas with transplanted mussels and DGT techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 57(6-12), 832-837.
- [149] Wang, P., Wang, T., Yao, Y., Wang, C., Liu, C., & Yuan, Y. (2016). A diffusive gradient-in-thin-film technique for evaluation of the bioavailability of Cd in soil contaminated with Cd and Pb. *International journal of environmental research and public health*, 13(6), 556.
- [150] Gao, L., Wang, Z., Li, S., & Chen, J. (2018). Bioavailability and toxicity of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn) in sediment cores from the Shima River, South China. *Chemosphere*, 192, 31-42.
- [151] Alzieu, C. (1988). Heavy metals: environmental impact. In Newmann, P.J., & Agg, A.R. (Eds.) *Environmental protection of the North sea* (pp. 267). Heinemann Professional Publishing Ltd, Oxford, UK.

- [152] Ünlü, S., Topçuoğlu, S., Alpar, B., Kırbasoğlu, Ç., & Yılmaz, Y. Z. (2008). Heavy metal pollution in surface sediment and mussel samples in the Gulf of Gemlik. *Environmental monitoring and assessment*, 144, 169-178.
- [153] Salas, P. M., Sujatha, C. H., Kumar, C. R., & Cheriyan, E. (2017). Heavy metal distribution and contamination status in the sedimentary environment of Cochin estuary. *Marine pollution bulletin*, 119(2), 191-203.
- [154] Boran, M., & Altınok, I. (2010). A review of heavy metals in water, sediment and living organisms in the Black Sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10(4):565-572.
- [155] Ghani, S. A. A. (2015). Trace metals in seawater, sediments and some fish species from Marsa Matrouh Beaches in north-western Mediterranean coast, Egypt. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 41(2), 145-154.
- [156] CCME (2019). Canadian Environmental Quality Guidelines. Summary Tables. Canadian Council of Ministers of the Environment. [Online]. Dostupno na: <http://sts-ts.ccme.ca/en/index.html>, [poslednji put pristupljeno 15.11.2019].
- [157] Schintu, M., Buosi, C., Galgani, F., Marrucci, A., Marras, B., Ibba, A., & Cherchi, A. (2015). Interpretation of coastal sediment quality based on trace metal and PAH analysis, benthic foraminifera, and toxicity tests (Sardinia, Western Mediterranean). *Marine pollution bulletin*, 94(1-2), 72-83.
- [158] Sprovieri, F., Hedgecock, I. M., & Pirrone, N. (2013). Mercury studies around the Mediterranean Sea Basin: ten years of measurements and modeling results. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 1, pp. 03009). EDP Sciences.
- [159] Di Leo, A., Annicchiarico, C., Cardellicchio, N., Giandomenico, & S., Spada, L. (2011). Mercury distribution in deep-sea sediments of the Mediterranean Sea. Book of abstracts of the 4th International Conference on Medical Geology – Italy, GeoMed 2011, 20-25 September 2011, Bari, Italy, pp. 184.
- [160] Bernhard M. (1988). Mercury in the Meditterreanean. UNEP regional seas reports and studies, No. 98.
- [161] Parizanganeh, A. (2008). Grain size effect on trace metals in contaminated sediments along the Iranian coast of the Caspian Sea. In *Proceedings of Taal2007: The 12th World Lake Conference* (Vol. 329, p. 336).
- [162] ICES (2009). Report of the Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution (WGMS). ICES CM 2009/MHC:02. (pp. 59). 2-7 March, Galeway, Ireland.
- [163] Loring, D. H., & Rantala, R. T. T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-science reviews*, 32(4), 235-283.
- [164] Rodríguez-Barroso, M. R., García-Morales, J. L., Oviedo, M. C., & Alonso, J. Q. (2010). An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis. *Environmental monitoring and assessment*, 163(1-4), 489-501.
- [165] Mali, M., Dell'Anna, M. M., Notarnicola, M., Damiani, L., & Mastroilli, P. (2017). Combining chemometric tools for assessing hazard sources and factors acting simultaneously in contaminated areas. case study: "Mar piccolo" taranto (South Italy). *Chemosphere*, 184, 784-794.
- [166] Soliman, N. F., Younis, A. M., Elkady, E. M., & Mohamedein, L. I. (2018). Geochemical associations, risk assessment, and source identification of selected metals in sediments from the Suez Gulf, Egypt. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(3), 738-754.
- [167] Knezovich, J.P., Harrison, F.L., & Wilhelm, R.G. (1987). The bioavalibility of sediment-sorbed organic chemicals – a review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 32(1-2), 233-245.

- [168] Emili, A., Acquavita, A., Covelli, S., Spada, L., Di Leo, A., Giandomenico, S., & Cardellicchio, N. (2016). Mobility of heavy metals from polluted sediments of a semi-enclosed basin: in situ benthic chamber experiments in Taranto's Mar Piccolo (Ionian Sea, Southern Italy). *Environmental Science and Pollution Research*, 23(13), 12582-12595.
- [169] Chapman, P. M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G., & Allen, H. E. (1998). Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55(10), 2221-2243.
- [170] Eggleton, J., & Thomas, K. V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment international*, 30(7), 973-980.
- [171] Wang, W. X., Fisher, N. S., & Luoma, S. N. (1996). Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel *Mytilus edulis*. *Marine Ecology Progress Series*, 140, 91-113.
- [172] Phillips, D.J.H., Rainbow, P.S. (1998). Biomonitoring of trace aquatic contaminants (Vol. 37). Springer Science & Business Media.
- [173] Annicchiarico, C., Assennato, G., Blonda, B., Cardellicchio, N., Di Leo, A., Giandomenico, S., ... & Umgaro, N. (2010). Preliminary results of pollutants biomonitoring in coastal marine and transitional waters of Apulia Region (Southern Italy). *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(9), 1841-1847.
- [174] Bat, L., Arici, E., & Öztekin, A. (2018). Human health risk assessment of heavy metals in the Black Sea: evaluating mussels. *Current World Environment*, 13(1), 15-31.
- [175] Bråte, I. L. N., Blázquez, M., Brooks, S. J., & Thomas, K. V. (2018). Weathering impacts the uptake of polyethylene microparticles from toothpaste in Mediterranean mussels (*M. galloprovincialis*). *Science of the Total Environment*, 626, 1310-1318.
- [176] Azizi, G., Layachi, M., Akodad, M., Yáñez-Ruiz, D. R., Martín-García, A. I., Baghour, M., ... & Moumen, A. (2018). Seasonal variations of heavy metals content in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from Cala Iris offshore (Northern Morocco). *Marine pollution bulletin*, 137, 688-694.
- [177] Gaitán-Espitia, J. D., Quintero-Galvis, J. F., Mesas, A., & D'Elía, G. (2016). Mitogenomics of southern hemisphere blue mussels (Bivalvia: Pteriomorpha): Insights into the evolutionary characteristics of the *Mytilus edulis* complex. *Scientific reports*, 6, 26853.
- [178] Wonham, M. J. (2004). Mini-review: distribution of the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis* (Bivalvia: Mytilidae), and hybrids in the northeast Pacific. *Journal of Shellfish Research*, 23(2), 535-544.
- [179] Gosling, E., Doherty, S., & Howley, N. (2008). Genetic characterization of hybrid mussel (*Mytilus*) populations on Irish coasts. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 88(2), 341-346.
- [180] Beyer, J., Green, N. W., Brooks, S., Allan, I. J., Ruus, A., Gomes, T., Bråte, I.L.N & Schøyen, M. (2017). Blue mussels (*Mytilus edulis* spp.) as sentinel organisms in coastal pollution monitoring: a review. *Marine environmental research*, 130, 338-365.
- [181] Branch, G. M., & Steffani, C. N. (2004). Can we predict the effects of alien species? A case-history of the invasion of South Africa by *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 300(1-2), 189-215.
- [182] Zardi, G. I., Nicastro, K. R., McQuaid, C. D., Rius, M., & Porri, F. (2006). Hydrodynamic stress and habitat partitioning between indigenous (*Perna perna*) and invasive (*Mytilus galloprovincialis*) mussels: constraints of an evolutionary strategy. *Marine Biology*, 150(1), 79-88.

- [183] Branch, G. M., Odendaal, F., & Robinson, T. B. (2010). Competition and facilitation between the alien mussel *Mytilus galloprovincialis* and indigenous species: moderation by wave action. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 383(1), 65-78.
- [184] Gardner, J. P. A. (1992). *Mytilus galloprovincialis* (Lmk)(Bivalvia, Mollusca): the taxonomic status of the Mediterranean mussel. *Ophelia*, 35(3), 219-243.
- [185] Global Invasive Species Database (2019). Species profile: *Mytilus galloprovincialis*. [Online]. Dostupno na: <http://www.iucngisd.org/gisd/species.php?sc=102>, [poslednji put pristupljeno 30.07.2019].
- [186] Martinović, R. (2018). Promjenljivost srčanog ritma i oštećenje DNK u hemocitama kod mediteranske dagnje *Mytilus galloprovincialis* L. kao biomarkeri zagađenja mora. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Biološki fakultet.
- [187] http://www.aquacase.org/Mussels/mussels_chalastra/intro.html, [pristupljeno 30.07.2019].
- [188] Stjepčević, J. (1974). Ekologija dagnje (*Mytilus galloprovincialis*) i kamenice (*Ostrea edulis* L.) u gajilištima Bokokotorskog zaliva. *Studia Marina* 7, 5-164.
- [189] Kimberly Andrews (2013). Filter-feeding in a mussel - Illustrations and online animation. Connected, a science, technology, mathematics, and literacy journal, the New Zealand Ministry of Education. [Online]. Dostupno na: <https://www.kimberly-andrews.com/filter-feeding-in-a-mussel.html>, [poslednji put pristupljeno 7.08.2019].
- [190] Prato, E., Danieli, A., Maffia, M., & Biandolino, F. (2010). Lipid and fatty acid compositions of *Mytilus galloprovincialis* cultured in the Mar Grande of Taranto (Southern Italy): feeding strategies and trophic relationships. *Zoological Studies*, 49(2), 211-219.
- [191] Stratev, D., Popova, T., Zhelyazkov, G., Vashin, I., Dospatliev, L., & Valkova, E. (2017). Seasonal changes in quality and fatty acid composition of black mussel (*Mytilus galloprovincialis*). *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 26(7), 871-879.
- [192] Wang, W. X. (2009). Metals and organic contaminants in bivalve molluscs. In *Shellfish safety and quality* (pp. 228-247). Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition.
- [193] Prato, E., Biandolino, F., Parlapiano, I., Giandomenico, S., Denti, G., Calò, M., ... & Di Leo, A. (2019). Proximate, fatty acids and metals in edible marine bivalves from Italian market: Beneficial and risk for consumers health. *Science of the total environment*, 648, 153-163.
- [194] Goldberg, E. D. (1975). The mussel watch – A first step in global marine monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 6(7), 1.
- [195] Thebault, H., & Rodriguez y Baena, A. M. (2007). Mediterranean Mussel Watch: a regional program for detecting radionuclides, trace-and emerging contaminants. *Rapport et Procès-verbaux des Réunions de la Commission internationale de l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée*, 38, 41.
- [196] Rodriguez y Baena, A.M., & Thébault, H. (2007). CIESM Mediterranean Mussel Watch Program Phase II: towards an increased awareness of marine environment and seafood quality. In *CIESM Workshop Monographs* (No. 31, pp. 87-89).
- [197] Martínez-Gómez, C., Fernández, B., Robinson, C. D., Campillo, J. A., León, V. M., Benedicto, ... & Vethaak, A. D. (2017). Assessing environmental quality status by integrating chemical and biological effect data: The Cartagena coastal zone as a case. *Marine environmental research*, 124, 106-117.
- [198] Kanduč, T., Šlejkovec, Z., Falnoga, I., Mori, N., Budič, B., Kovačić, I., ... & Hamer, B. (2018). Environmental status of the NE Adriatic Sea, Istria, Croatia: Insights from mussel *Mytilus galloprovincialis* condition indices, stable isotopes and metal (loid) s. *Marine pollution bulletin*, 126, 525-534.

- [199] Simkiss, K., Taylor, M., Mason, A.Z. (1982). Bioaccumulation and detoxification of metals by marine mollusks – a review. *Marine Biology Letters* 3, 1887-2001.
- [200] Andersen, V., Maage, A., & Johannessen, P. J. (1996). Heavy metals in blue mussels (*Mytilus edulis*) in the Bergen Harbor area, western Norway. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 57(4), 589-596.
- [201] Goldberg, E. D. (1986). The mussel watch concept. *Environmental Monitoring and Assessment*, 7(1), 91-103.
- [202] Farrington, J. W., Goldberg, E. D., Risebrough, R. W., Martin, J. H., & Bowen, V. T. (1983). US" Mussel Watch" 1976-1978: an overview of the trace-metal, DDE, PCB, hydrocarbon and artificial radionuclide data. *Environmental Science & Technology*, 17(8), 490-496.
- [203] Popovic, A. R., Djinovic-Stojanovic, J. M., Djordjevic, D. S., Relic, D. J., Vranic, D. V., Milijasevic, M. P., & Pezo, L. L. (2018). Levels of toxic elements in canned fish from the Serbian markets and their health risks assessment. *Journal of Food Composition and Analysis*, 67, 70-76.
- [204] Yasmeen, K., Mirza, M. A., Khan, N. A., Kausar, N., Rehman, A. U., & Hanif, M. (2016). Trace metals health risk appraisal in fish species of Arabian Sea. *SpringerPlus*, 5(1), 859.
- [205] Zhang, W., Xu, Y., Tahir, H. E., Zou, X., & Wang, P. (2017). Rapid and wide-range determination of Cd (II), Pb (II), Cu (II) and Hg (II) in fish tissues using light addressable potentiometric sensor. *Food chemistry*, 221, 541-547.
- [206] Maulvault, A., & Marques, S. (2013). Mussels alive report- Ireland. SME associations project 243452, EU Seventh Framework Programme FP7.
- [207] Mok, J. S., Yoo, H. D., Kim, P. H., Yoon, H. D., Park, Y. C., Kim, J.H., ... & Lee, T. S. (2014). Bioaccumulation of heavy metals in mussel *Mytilus galloprovincialis* in the Changseon area, Korea, and assessment of potential risk to human health. *Fisheries and Aquatic Science*, 17, 313-318.
- [208] Gavrilović, A., Srebočan, E., Petrincec, Z. Pompe-Gotal, J., & Prevendar-Crnić, A. (2004). Teški metali u kamenicama i dagnjama Malostonskog zaljeva. *Naše more*, 51, 50-58
- [209] Peycheva, K., Panayotova, V., & Stancheva, M. (2017). Trace elements concentrations in Black Sea mussel (*Mytilus galloprovincialis*) and rapa whelks (*Rapana venosa*) from Bulgarian Black Sea coast and evaluation of possible health risks to consumers. *Chemistry Research Journal*, 2(6), 236-250.
- [210] Zaza, S., De Balogh, K., Palmery, M., Pastorelli, A. A., & Stacchini, P. (2015). Human exposure in Italy to lead, cadmium and mercury through fish and seafood product consumption from Eastern Central Atlantic Fishing Area. *Journal of Food Composition and Analysis*, 40, 148-153.
- [211] Us Saher, N., & Kanwal, N. (2018). Heavy metal contamination and human health risk indices assessment in Shellfish species from Karachi coast, Pakistan. *Academia Journal of Food Research*, 6(1), 12-20.
- [212] Fattorini, D., Notti, A., Di Mento, R., Cicero, A.M., Gabellini, M., Russo, A., & Regoli, F. (2008). Seasonal, spatial and inter-annual variations of trace metals in mussels from the Adriatic Sea: a regional gradient for arsenic and implications for monitoring the impact of off-shore activities. *Chemosphere*, 72(10), 1524-1533.
- [213] Mubiana, V.K., Qadah, D., Meys, J., & Blust, R. (2005). Temporal and spatial trends in heavy metal concentrations in the marine mussel *Mytilus edulis* from the Western Scheldt estuary (The Netherlands). *Hydrobiologia*, 540, 169-180.
- [214] Xiao, B., Li, E., Du, Z., Jiang, R., Chen, L., & Yu, N. (2014). Effects of temperature and salinity on metabolic rate of the Asiatic clam *Corbicula fluminea* (Müller, 1774). *SpringerPlus*, 3(1), 455.

- [215] Ali, M., & Taylor, A. (2010). The effect of salinity and temperature on the uptake of cadmium and zinc by the common blue mussel, *Mytilus edulis* with some notes on their survival. *Mesopotamian Journal of Marine Science*, 25(1), 11-30.
- [216] Baines, S. B., Fisher, N. S., & Kinney, E. L. (2005). Influence of temperature on dietary metal uptake in Arctic and temperate mussels. *Marine Ecology Progress Series*, 289, 201-213.
- [217] Fischer, H. (1986). Influence of temperature, salinity, and oxygen on the cadmium balance of mussels *Mytilus edulis*. *Marine Ecology - Progress Series*, 32(2-3), 265-278.
- [218] Jackim, E., Morrison, G., & Steele, R. (1977). Effects of environmental factors on radiocadmium uptake by four species of marine bivalves. *Marine Biology*, 40(4), 303-308.
- [219] George, S. G., Carpena, E., & Coombs, T. L. (1978). The effect of salinity on the uptake of cadmium by the common mussel, *Mytilus edulis* (L.). In *Physiology and behaviour of marine organisms* (pp. 189-193). Pergamon.
- [220] Boening, D. W. (1999). An evaluation of bivalves as biomonitors of heavy metals pollution in marine waters. *Environmental monitoring and assessment*, 55(3), 459-470.
- [221] Hansen, H.P., & Koroleff, F. (1999). Determination of nutrients. In Grasshoff, K. et al. (Eds.) *Methods of seawater analysis* (pp. 159-228). Wiley-VCH Germany.
- [222] Lawson, E. O. (2011). Physico-chemical parameters and heavy metal contents of water from the Mangrove Swamps of Lagos Lagoon, Lagos, Nigeria. *Advances in Biological Research*, 5(1), 8-21.
- [223] Lazăr, L., Gomoiu, M. T., Boicenco, L., & Vasiliu, D. (2012). Total organic carbon (TOC) of the surface layer sediments covering the seafloor of the Romanian Black Sea coast. *GeoEcoMarina*, 18, 121-132.
- [224] Laze, A., Lazo, P., & Arapi, V. (2011). Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Sediment of Mat River. *Journal of International Environmental Application and Science*, 11(5), 699-703.
- [225] Cossa, D., Bourget, E., & Piuze, J. (1979). Sexual maturation as a source of variation in the relationship between cadmium concentration and body weight of *Mytilus edulis* L. *Marine Pollution Bulletin*, 10(6), 174-176.
- [226] Martinčić, D., Stoepler, M., & Branica, M. (1987). Bioaccumulation of metals by bivalves from the limski kanal (North Adriatic Sea) IV. Zinc distribution between *Mytilus galloprovincialis*, *Ostrea edulis* and ambient water. *Science of the Total Environment*, 60, 143-172.
- [227] Latouche, Y.D., & Mix, M.C. (1982). The effects of depuration, size and sex on trace metal levels in bay mussels. *Marine Pollution Bulletin*, 13, 27-29.
- [228] Mandić, S., Radović, I., & Radović, D. (2017). Physical and Geographical Description of the Boka Kotorska Bay. In: Joksimović, A. et al. (Eds.) *The Boka Kotorska Bay Environment. The Handbook of Environmental Chemistry* (Vol. 54, pp. 43-67). Springer, Cham.
- [229] Magaš, D. (2002). Natural-geographic characteristics of the Boka Kotorska area as the basis of development. *Geoadria*, 7(1), 51-81.
- [230] Bortoluzzi, G., Giglio, F., Ligi, M., Del Bianco, F., Ferrante, V., Gasperini, L., & Ravaioli, M. (2017). The seafloor geomorphology of Boka Kotorska Bay. Proceedings of the IMEKO, International Conference on Metrology for The Sea, Naples, Italy, October 11-13, 2017.
- [231] Joksimović, A., Djurović, M., Semenov, A. V., Zonn, I. S., & Kostianoy, A. G. (Eds.) (2017). The Boka Kotorska Bay Environment, Introduction. *The Handbook of Environmental Chemistry* (Vol. 54). Springer, Cham.
- [232] Bellafiore, D., Guarnieri, A., Grilli, F., Penna, P., Bortoluzzi, G., Giglio, F., & Pinardi, N. (2011). Study of the hydrodynamical processes in the Boka Kotorska Bay with a finite element model. *Dynamics of atmospheres and oceans*, 52(1-2), 298-321.

- [233] Da Ros, L., Moschino, V., Macic, V., & Schintu, M. (2011). An ecotoxicological approach for the Boka Kotorska Bay (south-eastern Adriatic Sea): first evaluation of lysosomal responses and metallothionein induction in mussels. *Marine pollution bulletin*, 63(5-12), 326-333.
- [234] UNEP/MAP/MED POL (2005). Sampling and analysis techniques for the eutrophication monitoring strategy of MED POL. MAP Technical Reports Series No. 163. United Nations Environment Programme/Mediterranean Action Plan, Athens.
- [235] ISO 8245 (1999). Water quality – guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC), ISO 8245:1999. International Organization for Standardization, Geneva.
- [236] Strickland, J.D.H., & Parsons, T.R. (1972). A practical handbook of seawater analysis. Bulletin 167, 2nd edn. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa.
- [237] UNEP/MAP (2011). Manual on sediment sampling and analysis (UNEP(DEPI)/MED WG.365/Inf.9). United Nations Environment Programme/Mediterranean Action Plan, Athens.
- [238] IAEA (2015). Training workshop on the analysis of trace metals in biological and sediment samples. Laboratory procedure book. International Atomic Energy Agency, Marine Environment Laboratory, Monaco.
- [239] Parsons, T.R., Maita, Y., & Lalli, C.M. (1984). A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. Pergamon Press, Oxford.
- [240] EN 13137 (2001). Characterisation of waste. Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments (EN 13137:2001). European Committee for Standardization, Brussels.
- [241] Cazes, J. (2005). Ewing's Analytical Instrumentation Handbook. Marcel Dekker, New York
- [242] Stalović, B., & Đorđević, S. (2013). Optical emission spectrometry and inductively coupled plasma (ICP/OES) like an analytical technique for determination of heavy metals in biological samples. *Medical Data*, 5(1), 53-57.
- [243] Arora, S., & Banoth, D. (2014). Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy. Auriga Research, New Delhi, India.
- [244] U.S. EPA (1998). Method 7473 (SW-846): Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry. Revision 0. Washington, DC.
- [245] Đoković, A.M. (2013). Strukturna korelaciona analiza u interpretaciji vektorskih koeficijenata korelacije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Fakultet organizacionih nauka.
- [246] Arsenović, M., Radojević, Z., Stanković, S., Lalić, Ž., & Pezo, L. (2013). What to expect from heavy clay?. *Ceramics International*, 39(2), 1667-1675.
- [247] Abdi, H., & Williams, L. J. (2010). Principal component analysis. *Wiley interdisciplinary reviews: computational statistics*, 2(4), 433-459.
- [248] Kaiser, H.F. (1960). The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, 20, 141–151.
- [249] Antonenko, P. D., Toy, S., & Niederhauser, D. S. (2012). Using cluster analysis for data mining in educational technology research. *Educational Technology Research and Development*, 60(3), 383-398.
- [250] Živojinović, D. (2013). Razvoj i primena hemometrijskih metoda za klasifikaciju i procenu kvaliteta vode. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet.
- [251] Grubbs, F.E. (1969). Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics*, 11, 1-21.
- [252] USEPA (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I. Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final, EPA. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1989

- [253] USEPA (1993). Reference Dose (RfD): description and use in health risk assessments. Background Document 1A. [Online]. Dostupno na: <https://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments>, [poslednji pristupljeno 1.09.2019].
- [254] USEPA (2005). Human health risk assessment protocol for hazardous waste combustion facilities. Appendix C, Risk Characterization Equations, EPA530-R-05-006. U.S. Environmental Protection Agency.
- [255] USEPA (2014). OSWER Directive 9200. 1-120, Human health evaluation manual, Supplemental guidance: Update of standard default exposure factors. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- [256] USEPA (2019). Regional Screening Levels (RSLs) – Generic Tables, Summary Table, November 2019. [Online]. Dostupno na: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>, [poslednji put pristupljeno 2.02.2020].
- [257] USEPA (2000). Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories. Vol. 1: Fish sampling and analysis. 3rd Edition. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-823-B-00-007, Washington, DC.
- [258] FAO (2010). The state of world fisheries and aquaculture 2010. FAO Fisheries and Aquaculture Department, Food and agriculture organization of the United Nations, Rome.
- [259] USEPA (2004). Integrated Risk Information System (IRIS), Lead and compounds (inorganic); CASRN 7439-92-1. National Center for Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2004.
- [260] Liu, F., Ge, J., Hu, X., Fei, T., Li, Y., Jiang, Y., ... & Pan, J. (2009). Risk to humans of consuming metals in anchovy (*Coilia sp.*) from the Yangtze River Delta. *Environmental geochemistry and health*, 31(6), 727-740.
- [261] EC (2006). Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of European Union*, L364/5-24.
- [262] WHO (2010). Human health risk assessment toolkit: chemical hazards. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- [263] Mali, M., De Serio, F., Dell'Anna, M. M., Mastroianni, P., Damiani, L., & Mossa, M. (2017). Enhancing the performance of hazard indexes in assessing hot spots of harbour areas by considering hydrodynamic parameters. *Ecological Indicators*, 73, 38-45.
- [264] Joksimović, D., Castelli, A., Perošević, A., Djurović, D., & Stanković, S. (2018). Determination of trace metals in *Mytilus galloprovincialis* along the Boka Kotorska Bay, Montenegrin coast. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 50, 601-608.
- [265] Del Bianco, F., Gasperini, L., Giglio, F., Bortoluzzi, G., Kljajic, Z., & Ravaioli, M. (2014). Seafloor morphology of the Montenegro/N. Albania Continental Margin (Adriatic Sea—Central Mediterranean). *Geomorphology*, 226, 202-216.
- [266] Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2), 175-192.
- [267] Tanaskovski, B., Jović, M., Miličić, L., Pezo, L., Mandić, M., & Stanković, S. (2016). The geochemistry model of the surface sediment determined by using ED-XRF technique: a case study of the Boka Kotorska bay, Adriatic Sea. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(12), 11777-11789.
- [268] Ogrinc, N., Fontolan, G., Faganeli, J., & Covelli, S. (2005). Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation. *Marine chemistry*, 95(3-4), 163-181.
- [269] Ščančar, J., Zuliani, T., Turk, T., & Milačič, R. (2007). Organotin compounds and selected metals in the marine environment of Northern Adriatic Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 127(1-3), 271-282.

- [270] Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, S., Hlača, B., & Barišić, D. (2011). A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Marine pollution bulletin*, 62(1), 154-167.
- [271] Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, S., & Bogner, D. (2014). Metal contamination recorded in the sediment of the semi-closed Bakar Bay (Croatia). *Environmental geochemistry and health*, 36(2), 195-208.
- [272] Kljaković-Gašpić, Z., Bogner, D., & Ujević, I. (2009). Trace metals (Cd, Pb, Cu, Zn and Ni) in sediment of the submarine pit Dragon ear (Soline Bay, Rogoznica, Croatia). *Environmental geology*, 58(4), 751.
- [273] Lazo, P., Cullaj, A., & Baraj, B. (2003). An evaluation of Hg, Cr and heavy metals pollution in seawater and sediments of Durres Bay Adriatic Sea-Albania. In *Journal de Physique IV* (Proceedings) (Vol. 107, pp. 715-720). EDP sciences.
- [274] Rivaro, P., Çullaj, A., Frache, R., Lagomarsino, C., Massolo, S., De Mattia, M. C., & Ungaro, N. (2011). Heavy metals distribution in suspended particulate matter and sediment collected from Vlora Bay (Albania): a methodological approach for metal pollution evaluation. *Journal of Coastal Research*, 10058, 54-66.
- [275] Uluturhan, E. (2010). Heavy metal concentrations in surface sediments from two regions (Saros and Gökova Gulfs) of the Eastern Aegean Sea. *Environmental monitoring and assessment*, 165(1-4), 675-684.
- [276] Joksimović, D., Perošević, A., Castelli, A., Pestorić, B., Šuković, D., & Đurović, D. (2019). Assessment of heavy metal pollution in surface sediments of the Montenegrin coast: a 10-year review. *Journal of Soils and Sediments*, in press. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02480-7>.
- [277] Dolenc, T., Faganeli, J., & Pirc, S. (1998). Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic Sea: a regional geochemical study. *Geologia Croatica*, 51(1), 59-73
- [278] Marmolejo-Rodríguez, A. J., Morales-Blake, A. R., González-Chavarín, I., Hernández-Becerril, D., Alonso-Rodríguez, R., Rodríguez-Palacio, M. C., & Magallanes-Ordóñez, V. R. (2017). Trace elements from the Central Pacific Mexican Shelf: Geochemical associations and anthropogenic influences. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 198, 461-470.
- [279] ANZECC/ARMCANZ (2000). Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality, The Guidelines. National water quality management strategy. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council/Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand.
- [280] CEFAS (1994). CEFAS Guideline Action Levels for the Disposal of Dredged Material. [Online]. Dostupno na: <https://www.pla.co.uk/Environment/Cefas-Guideline-Action-Levels-for-the-Disposal-of-Dredged-Material>, [poslednji pristupljeno 3.10.2019.]
- [281] CCME (1999). Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment.
- [282] Plant, J. A., Whittaker, A., Demetriades, A., De Vivo, B., & Lexa, J. (2003). The geological and tectonic framework of Europe. In Salminen, R. (Ed.) *Geochemical Atlas of Europe. Part, 1*. Geological Survey of Finland.
- [283] Bat, L., Üstün, F., Baki, O. G., & Şahin, F. (2013). Effects of some heavy metals on the sizes of the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22(7), 1933-1938.
- [284] Turekian, K. K. (1964). The marine geochemistry of strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(9), 1479-1496.

- [285] Lušić, J. (2016). Akumulacija elemenata u tragovima u morskim cvjetnicama u hrvatskom dijelu Jadrana. Doktorski rad. Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za studije mora.
- [286] Toribio, M., & Romanyà, J. (2006). Leaching of heavy metals (Cu, Ni and Zn) and organic matter after sewage sludge application to Mediterranean forest soils. *Science of the Total Environment*, 363(1-3), 11-21.
- [287] Thébault, J., Schöne, B. R., Hallmann, N., Barth, M., & Nunn, E. V. (2009). Investigation of Li/Ca variations in aragonitic shells of the ocean quahog *Arctica islandica*, northeast Iceland. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(12).
- [288] Sokolova, I. M., & Lannig, G. (2008). Interactive effects of metal pollution and temperature on metabolism in aquatic ectotherms: implications of global climate change. *Climate Research*, 37(2-3), 181-201.
- [289] Rouane-Hacene, O., Boutiba, Z., Belhaouari, B., Guibbolini-Sabatier, M. E., Francour, P., & Risso-de Faverney, C. (2015). Seasonal assessment of biological indices, bioaccumulation and bioavailability of heavy metals in mussels *Mytilus galloprovincialis* from Algerian west coast, applied to environmental monitoring. *Oceanologia*, 57(4), 362-374.
- [290] Klarić, S., Pavičić-Hamer, D., & Lucu, Č. (2004). Seasonal variations of arsenic in mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Helgoland marine research*, 58(3), 216-220.
- [291] Kristan, U., Kanduč, T., Osterc, A., Šlejkovec, Z., Ramšak, A., & Stibilj, V. (2014). Assessment of pollution level using *Mytilus galloprovincialis* as a bioindicator species: The case of the Gulf of Trieste. *Marine pollution bulletin*, 89(1-2), 455-463.
- [292] Kljaković-Gašpić, Z., Ujević, I., Zvonarić, T., & Barić, A. (2007). Biomonitoring of trace metals (Cu, Cd, Cr, Hg, Pb, Zn) in Mali Ston Bay (eastern Adriatic) using the Mediterranean blue mussel (1998-2005). *Acta Adriatica*, 48(1), 73-88.
- [293] Kroiss, H., Rechberger, H., & Egle, L. (2011). Phosphorus in water quality and waste management. In *Integrated Waste Management-Volume II*. IntechOpen.
- [294] Papush, L., & Danielsson, Å. (2006). Silicon in the marine environment: dissolved silica trends in the Baltic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 67(1-2), 53-66.
- [295] Sospedra, J., Niencheski, L. F. H., Falco, S., Andrade, C. F., Attisano, K. K., & Rodilla, M. (2018). Identifying the main sources of silicate in coastal waters of the Southern Gulf of Valencia (Western Mediterranean Sea). *Oceanologia*, 60(1), 52-64.
- [296] Faganeli, J., Pezdic, J., Ogorelec, B., Misic, M., & Najdek, M. (1994). The origin of sedimentary organic matter in the Adriatic. *Continental Shelf Research*, 14(4), 365-384.
- [297] GIPME (2000). Guidance on assessment of Sediment Quality. Global investigation of pollution in the marine environment (GIPME) (IOC-UNEP-IMO). International Maritime Organization, London.
- [298] Wang, J., Chuang, C. Y., & Wang, W. X. (2005). Metal and oxygen uptake in the green mussel *Perna viridis* under different metabolic conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 24(10), 2657-2664.
- [299] Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., & Tack, F. M. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of the total environment*, 407(13), 3972-3985.
- [300] Denton, G. R. W., & Burdon-Jones, C. (1981). Influence of temperature and salinity on the uptake, distribution and depuration of mercury, cadmium and lead by the black-lip oyster *Saccostrea echinata*. *Marine biology*, 64(3), 317-326.
- [301] Fondriest Environmental, Inc (2013). Water quality, dissolved oxygen. In: Fundamentals of Environmental Measurements. [Online]. Dostupno na: <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/dissolved-oxygen/>, [poslednji put pristupljeno 8.01.2020].

- [302] Lannig, G., Cherkasov, A. S., Portner, H. O., Bock, C., & Sokolova, I. M. (2008). Cadmium-dependent oxygen limitation affects temperature tolerance in eastern oysters (*Crassostrea virginica* Gmelin). *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, 294(4), R1338-R1346.
- [303] Sokolova, I. M. (2004). Cadmium effects on mitochondrial function are enhanced by elevated temperatures in a marine poikilotherm, *Crassostrea virginica* Gmelin (Bivalvia: Ostreidae). *Journal of Experimental Biology*, 207(15), 2639-2648.
- [304] Pan, J. F., & Wang, W. X. (2004). Influences of dissolved and colloidal organic carbon on the uptake of Ag, Cd, and Cr by the marine mussel *Perna viridis*. *Environmental Pollution*, 129(3), 467-477.
- [305] Faragallah, H. M., Askar, A. I., Okbah, M. A., & Moustafa, H. M. (2009). Physico-chemical characteristics of the open Mediterranean sea water far about 60 km from Damietta harbor, Egypt. *Journal of Ecology and the Natural Environment*, 1(5), 106-119.
- [306] Pan, J. F., & Wang, W. X. (2004). Uptake of Hg (II) and methylmercury by the green mussel *Perna viridis* under different organic carbon conditions. *Marine Ecology Progress Series*, 276, 125-136.
- [307] Sánchez-Marín, P., Bellas, J., Mubiana, V. K., Lorenzo, J. I., Blust, R., & Beiras, R. (2011). Pb uptake by the marine mussel *Mytilus sp.* Interactions with dissolved organic matter. *Aquatic toxicology*, 102(1-2), 48-57.
- [308] Byrne, R.H., Duxbury, A.C., Mackenzie, F.T. (1998). Seawater. Dissolved organic substances. *Encyclopædia Britannica*. [Online]. Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/seawater/Dissolved-organic-substances>, [poslednji put pristupljeno 10.01.2020].
- [309] Schaanning, M. T., Hylland, K., Eriksen, D. Ø., Bergan, T. D., Gunnarson, J. S., & Skei, J. (1996). Interactions between eutrophication and contaminants. II. Mobilization and bioaccumulation of Hg and Cd from marine sediments. *Marine pollution bulletin*, 33(1-6), 71-79.
- [310] Luoma, S. N. (1989). Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements?. In Sly, P.G., & Hart, B.T. (Eds.) *Sediment/Water Interactions IV, Developments in Hydrobiology* (pp. 379-396). Springer, Dordrecht.
- [311] JECFA (2002). Information paper on establishment of codex maximum levels and residues limits for feedingstuffs and foods. Joint FAO/WHO food standards programme, AD HOC Intergovernmental codex task force on animal feeding, Third Session, Copenhagen, Denmark, 17-20 June 2002.
- [312] US FDA/CFSAN, ISSC (2007). National shellfish sanitation program. Guide for the control of molluscanshellfish. Section IV, Guidance documents, Chapter II, Growing areas. [Online]. Dostupno na: <http://www.issc.org/Data/Sites/1/media/2007%20nssp%20guide/section%20iv%20chap%20ii%20.04.pdf>, [poslednji put pristupljeno 19.01.2020].
- [313] Službeni list CG (2016). Uredba o maksimalno dozvoljenim količinama kontaminenata u hrani, Službeni list Crne Gore 48/2016.
- [314] Mikac, N., Kwokal, Ž., Martinčić, D., & Branica, M. (1996). Uptake of mercury species by transplanted mussels *Mytilus galloprovincialis* under estuarine conditions (Krka river estuary). *Science of the total environment*, 184(3), 173-182.
- [315] Di Leo, A., Cardellicchio, N., Giandomenico, S., & Spada, L. (2010). Mercury and methylmercury contamination in *Mytilus galloprovincialis* from Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy): risk evaluation for consumers. *Food and Chemical Toxicology*, 48(11), 3131-3136.

- [316] EU (2015). Commission Regulation (EU) 2015/1005 of 25 June 2015 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of lead in certain foodstuffs. Official Journal of the European Union, L161/9-13.
- [317] JECFA (2010). Summary and conclusions of the seventy-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive. JECFA/73/SC, Geneva, Switzerland, June, 2010.
- [318] JECFA (2011). Evaluation of certain food additives and contaminants. Seventy-fourth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 966, World Health Organization.
- [319] JECFA (2007). Evaluation of certain food additives and contaminants. Sixty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 940, World Health Organization.
- [320] JECFA (1982). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-sixth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 683, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- [321] JECFA (1983). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-seventh Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 696, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- [322] JECFA (2013). Evaluation of certain food additives and contaminants. Seventy-seventh Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 983, World Health Organization.
- [323] WHO (1996). Trace elements in human nutrition and health, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- [324] Noël, L., Leblanc, J. C., & Guérin, T. (2003). Determination of several elements in duplicate meals from catering establishments using closed vessel microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry detection: estimation of daily dietary intake. *Food Additives & Contaminants*, 20(1), 44-56.
- [325] IARC/WHO (2012). Cadmium and cadmium compounds. In: *Arsenic, metals, fibres, and dusts, A review of human carcinogenic* (Vol. 100C, pp. 121-145). IARC Monographs of the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, International Agency for research on Cancer, Lyon, France.
- [326] USEPA (1989). Integrated Risk Information System (IRIS), Cadmium; CASRN 7440-43-9. National Center for Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

PRILOG

Prilog 1. Vrijednosti fizičko-hemijskih parametara morske vode na svim ispitivanim dubinama tokom cijelog perioda istraživanja (jesen 2014. – jesen 2016. godine)

Lokacija	Datum	Dubina (m)	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
IBMK	25.11.2014.	0	11,1	5,60	9,39	1,38	161	6,90	503	3,02
IBMK	25.11.2014.	2	16,8	25,4	8,17	1,11	63,5	5,52	243	2,29
IBMK	25.11.2014.	dno	19,9	36,2	5,65	5,82	55,6	5,52	205	2,67
COGI	25.11.2014.	0	13,2	10,6	9,74	3,61	122	4,14	365	2,95
COGI	25.11.2014.	2	18,5	31,7	7,65	3,04	9,36	5,52	45,9	3,05
COGI	25.11.2014.	dno	19,1	37,8	5,52	3,59	47,6	5,52	103	1,89
Žanjice	25.11.2014.	0	19,1	37,6	6,09	2,77	26,7	5,52	149	3,06
Žanjice	25.11.2014.	2	19,4	37,6	6,42	4,70	19,5	6,91	67,6	3,03
Žanjice	25.11.2014.	dno	19,5	37,6	6,21	3,32	6,13	8,27	56,8	2,84
IBMK	25.12.2014.	0	11,2	10,4	11,1	3,61	164	11,0	649	2,09
IBMK	25.12.2014.	2	14,7	25,6	8,44	4,99	63,9	6,90	295	1,93
IBMK	25.12.2014.	4	18,2	33,4	7,99	2,49	10,1	5,52	130	/
IBMK	25.12.2014.	dno	18,6	36,2	6,27	4,99	56,3	5,52	181	2,39
COGI	25.12.2014.	0	10,4	10,8	10,5	2,22	157	23,5	524	1,69
COGI	25.12.2014.	2	16,2	29,2	6,46	2,22	34,6	2,76	238	1,74
COGI	25.12.2014.	4	17,6	33,7	8,81	1,38	37,9	1,38	141	/
COGI	25.12.2014.	dno	17,2	38,0	6,63	7,76	31,0	5,52	257	1,93
Žanjice	25.12.2014.	0	16,9	37,2	8,23	4,71	36,4	4,14	135	3,14
Žanjice	25.12.2014.	2	16,6	38,0	5,40	2,77	19,1	8,28	54,1	1,71
Žanjice	25.12.2014.	4	17,6	37,6	6,79	3,05	7,57	1,38	37,8	/
Žanjice	25.12.2014.	dno	16,4	38,1	8,54	1,11	32,1	5,52	111	2,45
IBMK	26.1.2015.	0	9,80	2,00	10,4	1,36	207	6,63	260	0,92
IBMK	26.1.2015.	2	11,6	12,4	9,00	1,41	115	4,00	283	1,42
IBMK	26.1.2015.	4	13,8	28,1	8,30	2,74	49,3	1,93	153	/
IBMK	26.1.2015.	dno	14,8	34,7	7,22	4,07	15,5	3,86	57,7	1,57
COGI	26.1.2015.	0	11,0	13,0	9,42	3,33	134	2,76	381	1,34
COGI	26.1.2015.	2	12,4	21,3	8,41	3,88	76,5	4,14	314	1,13
COGI	26.1.2015.	4	14,0	28,8	7,71	4,16	72,1	1,38	189	/
COGI	26.1.2015.	dno	14,7	36,8	6,98	7,21	28,5	8,28	105	1,54
Žanjice	26.1.2015.	0	13,8	35,4	6,72	5,54	58,5	4,14	91,9	1,30
Žanjice	26.1.2015.	2	13,8	35,8	6,98	5,26	51,9	2,76	141	1,20
Žanjice	26.1.2015.	4	14,0	36,2	6,77	3,33	12,3	5,52	64,9	/
Žanjice	26.1.2015.	dno	14,0	35,7	6,98	5,26	34,6	6,90	75,7	1,20
IBMK	24.2.2015.	0	11,9	6,20	11,0	1,69	143	4,55	533	0,56
IBMK	24.2.2015.	2	12,4	21,3	8,38	1,69	75,5	2,21	299	2,07
IBMK	24.2.2015.	4	13,3	26,5	9,09	1,53	59,0	4,27	190	/
IBMK	24.2.2015.	dno	14,9	34,7	8,65	1,75	20,4	4,14	98,9	2,26

Prilog 1 (nastavak)

Lokacija	Datum	Dubina (m)	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
COGI	24.2.2015.	0	11,2	8,10	11,3	1,44	220	6,76	379	3,16
COGI	24.2.2015.	2	11,6	13,8	9,94	1,58	154	4,69	324	4,01
COGI	24.2.2015.	4	13,1	28,7	8,55	1,91	28,9	2,48	86,2	/
COGI	24.2.2015.	dno	14,4	31,4	7,88	2,46	25,8	2,48	10,3	1,93
Žanjice	24.2.2015.	0	13,8	11,3	5,82	2,57	13,4	3,31	60,5	4,15
Žanjice	24.2.2015.	2	13,8	21,4	8,15	2,08	28,6	7,59	177	3,93
Žanjice	24.2.2015.	4	13,7	36,9	7,31	4,88	17,9	2,76	108	/
Žanjice	24.2.2015.	dno	13,8	36,8	8,55	2,22	32,5	7,86	182	3,00
IBMK	24.3.2015.	0	12,7	13,9	10,6	2,46	139	6,21	545	3,38
IBMK	24.3.2015.	2	14,0	24,8	8,73	1,77	53,4	5,38	256	1,71
IBMK	24.3.2015.	4	15,5	33,6	8,19	0,8	9,27	4,69	63,2	/
IBMK	24.3.2015.	dno	15,5	35,9	7,74	1,64	25,0	4,00	103	1,58
COGI	24.3.2015.	0	12,3	15,0	10,2	1,69	139	2,76	404	2,18
COGI	24.3.2015.	2	13,0	18,6	9,36	1,35	108	5,52	305	1,45
COGI	24.3.2015.	4	15,1	33,9	8,03	1,55	20,4	1,52	64,3	/
COGI	24.3.2015.	dno	14,7	37,7	7,54	6,51	21,8	9,25	61,1	1,87
Žanjice	24.3.2015.	0	13,2	34,9	8,46	1,58	37,0	2,62	213	2,75
Žanjice	24.3.2015.	2	13,2	35,7	8,97	1,64	24,5	1,10	137	2,67
Žanjice	24.3.2015.	4	13,4	34,4	8,04	1,71	16,4	2,89	122	/
Žanjice	24.3.2015.	dno	13,4	36,1	9,66	2,35	40,2	1,10	177	3,03
IBMK	21.4.2015.	0	16,2	28,6	8,65	0,56	23,7	2,90	195	0,95
IBMK	21.4.2015.	2	16,0	28,2	9,00	1,11	24,8	2,49	165	0,79
IBMK	21.4.2015.	4	16,4	27,9	8,88	0,36	19,5	5,39	178	/
IBMK	21.4.2015.	dno	16,7	33,1	8,75	1,94	9,81	2,35	92,7	1,16
COGI	21.4.2015.	0	16,0	30,7	8,50	1,94	8,13	4,42	117	2,12
COGI	21.4.2015.	2	16,3	31,3	8,67	0,42	8,20	0,41	107	1,18
COGI	21.4.2015.	4	16,6	33,8	8,45	0,33	4,68	1,11	75,7	/
COGI	21.4.2015.	dno	16,3	37,4	7,70	1,75	3,18	5,67	58,1	0,81
Žanjice	21.4.2015.	0	16,2	36,5	7,81	1,30	20,1	1,38	136	0,76
Žanjice	21.4.2015.	2	15,8	37,0	8,26	0,72	13,1	0,41	105	0,71
Žanjice	21.4.2015.	4	15,7	37,2	7,22	0,53	11,1	5,25	78,4	/
Žanjice	21.4.2015.	dno	16,2	36,9	9,40	0,56	16,3	0,41	136	0,83
IBMK	26.5.2015.	0	18,8	25,6	7,64	1,91	62,7	5,66	184	1,06
IBMK	26.5.2015.	2	19,6	29,2	9,23	1,72	22,6	2,35	91,6	1,77
IBMK	26.5.2015.	4	19,3	32,7	8,35	0,67	12,6	4,42	80,8	/
IBMK	26.5.2015.	dno	18,8	34,6	8,65	1,25	0,79	2,76	30,8	2,97
COGI	26.5.2015.	0	20,4	27,9	6,82	1,44	37,3	24,8	116	1,09
COGI	26.5.2015.	2	20,2	30,9	6,71	0,97	5,17	2,21	28,7	1,19
COGI	26.5.2015.	4	19,4	33,9	5,82	1,22	0,94	1,66	30,8	/
COGI	26.5.2015.	dno	16,6	37,4	8,06	1,66	1,35	2,76	48,4	1,07

Prilog 1 (nastavak)

Lokacija	Datum	Dubina (m)	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
Žanjice	26.5.2015.	0	21,5	36,4	7,46	0,80	6,74	4,97	47,6	1,11
Žanjice	26.5.2015.	2	21,0	36,5	7,10	0,47	5,28	10,5	37,3	0,95
Žanjice	26.5.2015.	4	20,6	36,6	6,96	0,78	5,39	4,56	48,4	/
Žanjice	26.5.2015.	dno	20,6	36,6	7,56	0,33	1,50	1,38	34,1	0,80
IBMK	24.6.2015.	0	23,1	31,8	7,48	0,86	7,72	4,56	14,9	2,31
IBMK	24.6.2015.	2	22,6	32,6	8,30	2,08	19,1	7,74	55,7	2,29
IBMK	24.6.2015.	4	21,5	34,7	7,37	1,89	13,82	5,25	48,6	/
IBMK	24.6.2015.	dno	20,5	36,1	8,6	0,53	7,60	6,77	26,8	2,07
COGI	24.6.2015.	0	23,1	34,8	7,34	0,42	2,66	7,74	18,7	1,63
COGI	24.6.2015.	2	22,8	35,7	7,39	0,25	22,6	6,91	8,92	1,72
COGI	24.6.2015.	4	22,2	37,1	5,52	0,19	4,61	2,63	28,1	/
COGI	24.6.2015.	dno	16,8	37,8	5,79	0,69	0,71	3,73	177	1,66
Žanjice	24.6.2015.	0	22,3	36,9	7,31	0,33	6,44	2,21	45,7	2,22
Žanjice	24.6.2015.	2	22,0	37,0	7,23	0,83	8,95	2,62	45,7	1,91
Žanjice	24.6.2015.	4	22,0	37,1	5,83	0,17	2,21	2,21	42,4	/
Žanjice	24.6.2015.	dno	21,3	37,5	6,32	0,06	4,91	1,80	59,7	1,40
IBMK	21.7.2015.	0	28,2	34,4	7,31	3,41	8,45	18,4	54,6	2,39
IBMK	21.7.2015.	2	28,0	32,9	7,14	1,11	12,2	8,84	74,9	1,92
IBMK	21.7.2015.	4	27,6	34,8	8,78	0,64	8,17	9,12	31,6	/
IBMK	21.7.2015.	dno	24,0	36,7	7,88	1,55	7,91	10,5	81,4	1,81
COGI	21.7.2015.	0	28,4	34,6	7,31	1,14	11,6	18,8	39,5	2,32
COGI	21.7.2015.	2	27,9	34,8	7,14	0,33	18,1	477	13,2	2,99
COGI	21.7.2015.	4	24,1	35,3	7,55	1,66	4,87	9,95	7,84	/
COGI	21.7.2015.	dno	17,1	37,9	7,41	2,19	0,55	10,2	103	1,69
Žanjice	21.7.2015.	0	28,4	37,4	6,21	1,08	5,21	12,6	16,8	1,98
Žanjice	21.7.2015.	2	27,6	37,3	6,46	0,42	7,68	11,3	15,1	1,87
Žanjice	21.7.2015.	4	27,1	37,6	6,58	2,22	3,92	16,3	64,3	/
Žanjice	21.7.2015.	dno	24,2	37,8	5,65	1,05	4,13	6,77	38,6	1,83
IBMK	26.8.2015.	0	26,4	34,9	4,67	1,78	9,18	0,55	16,8	1,59
IBMK	26.8.2015.	2	26,5	35,1	6,21	2,55	5,73	1,66	13,0	1,65
IBMK	26.8.2015.	4	26,3	35,4	6,10	2,30	2,62	4,28	16,5	/
IBMK	26.8.2015.	dno	25,7	36,0	5,70	2,72	8,80	0,97	43,5	1,91
COGI	26.8.2015.	0	26,3	34,3	5,39	1,69	21,1	2,21	23,5	1,71
COGI	26.8.2015.	2	26,7	35,1	5,45	3,49	12,3	1,80	11,4	1,39
COGI	26.8.2015.	4	26,8	35,9	5,38	1,03	3,86	0,97	5,95	/
COGI	26.8.2015.	dno	19,5	37,8	4,74	2,11	0,23	0,55	89,7	1,20
Žanjice	26.8.2015.	0	27,1	36,2	4,88	1,94	3,90	12,0	21,9	1,60
Žanjice	26.8.2015.	2	26,9	37,0	5,00	0,75	5,28	1,93	5,95	1,71
Žanjice	26.8.2015.	4	26,8	37,2	4,95	0,86	4,76	5,12	5,95	/
Žanjice	26.8.2015.	dno	27,2	37,2	4,50	0,92	3,60	0,41	5,68	1,49

Prilog 1 (nastavak)

Lokacija	Datum	Dubina (m)	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
IBMK	23.9.2015.	0	24,0	31,8	4,41	2,36	33,2	4,01	148	2,14
IBMK	23.9.2015.	2	24,1	33,0	4,75	2,19	29,3	2,07	126	2,27
IBMK	23.9.2015.	4	23,9	33,6	6,74	2,02	12,8	2,49	70,0	/
IBMK	23.9.2015.	dno	23,9	33,9	5,78	1,83	31,4	2,49	161	2,88
COGI	23.9.2015.	0	24,5	33,6	5,3	1,86	26,5	14,2	73,5	2,29
COGI	23.9.2015.	2	24,3	34,3	6,61	1,89	31,3	715	107	1,99
COGI	23.9.2015.	4	23,5	34,9	4,21	1,58	24,0	4,97	93,5	/
COGI	23.9.2015.	dno	21,6	36,5	4,61	1,41	2,36	4,28	131	1,62
Žanjice	23.9.2015.	0	25,0	36,1	5,38	1,44	24,2	8,98	75,8	1,91
Žanjice	23.9.2015.	2	24,8	36,5	5,89	1,58	9,70	4,70	25,9	2,16
Žanjice	23.9.2015.	4	24,6	36,6	4,61	1,14	12,1	4,69	47,8	/
Žanjice	23.9.2015.	dno	24,3	36,8	4,76	1,08	25,4	5,39	103	3,06
IBMK	25.10.2015.	0	14,3	17,0	8,50	3,55	163	5,80	331	0,87
IBMK	25.10.2015.	2	15,1	20,7	7,41	4,33	213	4,56	273	0,97
IBMK	25.10.2015.	4	18,5	29,2	6,82	5,27	62,7	4,15	164	/
IBMK	25.10.2015.	dno	20,1	34,0	6,26	6,71	47,3	5,67	113	0,84
COGI	25.10.2015.	0	13,1	13,7	9,14	4,44	252	3,45	451	0,60
COGI	25.10.2015.	2	15,7	21,4	7,68	3,38	107	3,87	225	0,94
COGI	25.10.2015.	4	19,0	30,4	6,45	5,96	73,7	3,73	154,3	/
COGI	25.10.2015.	dno	21,7	37,6	4,90	6,74	39,7	9,53	132	0,63
Žanjice	25.10.2015.	0	20,4	35,7	7,06	2,41	4,68	4,42	70,8	0,56
Žanjice	25.10.2015.	2	20,5	35,6	5,57	2,50	34,4	4,14	138	1,09
Žanjice	25.10.2015.	4	20,5	35,6	5,46	2,36	18,2	4,01	73,0	/
Žanjice	25.10.2015.	dno	21,4	38,3	5,60	1,75	22,5	17,0	124	1,03
IBMK	25.11.2015.	0	12,6	8,90	9,62	2,08	253	4,15	581	1,12
IBMK	25.11.2015.	2	14,7	11,4	7,92	3,3	156	4,97	462	1,07
IBMK	25.11.2015.	4	16,0	25,9	7,71	3,69	122	6,91	337	/
IBMK	25.11.2015.	dno	18,2	35,3	6,95	5,38	45,1	3,18	205	1,21
COGI	25.11.2015.	0	12,7	8,3	9,54	2,33	258	5,11	491	1,27
COGI	25.11.2015.	2	15,6	20,8	7,79	3,69	228	4,28	375	0,92
COGI	25.11.2015.	4	17,1	27,4	7,34	3,55	121	26,3	310	/
COGI	25.11.2015.	dno	19,8	37,6	6,70	10,5	19,5	7,19	127	1,07
Žanjice	25.11.2015.	0	18,7	36,5	7,66	1,11	98,3	9,97	153	1,22
Žanjice	25.11.2015.	2	18,8	36,9	6,78	1,19	31,1	9,53	112	1,27
Žanjice	25.11.2015.	4	19,0	37,8	6,67	1,17	97,4	8,71	139	/
Žanjice	25.11.2015.	dno	18,9	36,9	7,13	1,66	32,1	48,1	142	1,21
IBMK	22.12.2015.	0	14,9	30,8	6,72	1,11	56,9	3,87	165	1,09
IBMK	22.12.2015.	2	17,6	35,2	6,98	1,17	28,2	9,67	114	1,12
IBMK	22.12.2015.	4	18,6	36,7	5,66	1,33	8,54	0,55	10,3	/
IBMK	22.12.2015.	dno	18,7	37,9	7,36	1,97	14,3	2,63	17,8	1,16

Prilog 1 (nastavak)

Lokacija	Datum	Dubina (m)	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
COGI	22.12.2015.	0	11,1	31,1	6,82	1,44	56,3	41,3	170	1,19
COGI	22.12.2015.	2	16,0	35,2	6,11	1,30	28,7	27,2	127	1,07
COGI	22.12.2015.	4	17,4	36,7	6,76	1,61	24,2	55,5	121	/
COGI	22.12.2015.	dno	17,1	36,9	6,83	1,22	5,24	14,0	49,5	0,95
Žanjice	22.12.2015.	0	16,6	37,8	6,02	1,14	19,7	11,1	127	1,11
Žanjice	22.12.2015.	2	16,7	37,7	5,57	0,97	14,08	5,53	26,8	1,08
Žanjice	22.12.2015.	4	16,8	37,7	6,13	0,36	20,2	5,25	26,2	/
Žanjice	22.12.2015.	dno	16,7	37,7	6,29	0,97	27,0	5,53	105	1,19
IBMK	26.1.2016.	0	6,00	8,10	11,0	2,99	199	5,39	513	1,18
IBMK	26.1.2016.	2	10,9	24,9	7,65	3,11	77,9	3,18	302	0,81
IBMK	26.1.2016.	4	14,4	32,4	7,16	3,22	37,6	0,55	94,9	/
IBMK	26.1.2016.	dno	15,5	34,6	7,81	4,83	21,2	2,07	59,2	0,87
COGI	26.1.2016.	0	9,00	20,7	7,90	3,19	98,9	3,59	345	1,08
COGI	26.1.2016.	2	12,2	28,9	8,80	3,83	61,7	9,67	234	1,11
COGI	26.1.2016.	4	14,9	33,5	8,57	3,83	48,4	9,26	167	/
COGI	26.1.2016.	dno	15,2	37,3	8,19	6,21	34,5	5,94	161	0,81
Žanjice	26.1.2016.	0	15,0	36,8	6,58	1,80	30,1	4,97	156	0,91
Žanjice	26.1.2016.	2	15,1	37,1	6,55	1,66	27,1	4,42	156	0,73
Žanjice	26.1.2016.	4	15,0	37,2	7,80	1,53	19,3	2,63	122	/
Žanjice	26.1.2016.	dno	15,1	37,7	7,94	2,03	18,8	16,2	114	0,84
IBMK	23.2.2016.	0	9,60	3,50	10,9	1,64	235	5,25	391	1,04
IBMK	23.2.2016.	2	13,0	22,3	8,27	3,19	80,0	4,84	195	0,65
IBMK	23.2.2016.	4	13,8	28,6	8,22	3,05	48,3	4,28	198	/
IBMK	23.2.2016.	dno	14,5	34,5	6,86	6,52	37,8	4,15	156	1,01
COGI	23.2.2016.	0	10,4	2,00	11,6	1,14	206	6,49	356	0,71
COGI	23.2.2016.	2	13,0	20,5	8,27	3,61	106	5,11	302	1,46
COGI	23.2.2016.	4	14,2	30,0	6,89	4,66	40,7	2,63	87,6	/
COGI	23.2.2016.	dno	14,5	37,3	7,30	8,35	35,1	7,05	197	0,99
Žanjice	23.2.2016.	0	14,2	35,6	8,00	2,08	20,6	8,15	109	1,38
Žanjice	23.2.2016.	2	13,9	36,3	6,88	2,72	27,5	24,2	118	0,91
Žanjice	23.2.2016.	4	14,1	36,6	8,28	2,16	25,8	11,2	103	/
Žanjice	23.2.2016.	dno	14,6	37,3	6,60	2,00	19,2	9,53	126	0,93
IBMK	21.3.2016.	0	12,6	10,7	13,2	1,50	98,2	3,32	415	1,45
IBMK	21.3.2016.	2	14,5	18,9	9,95	1,25	18,3	4,15	174	1,91
IBMK	21.3.2016.	4	15,3	29,9	7,90	0,31	7,04	1,80	36,5	/
IBMK	21.3.2016.	dno	14,8	36,0	6,75	1,83	4,46	1,93	19,5	1,33
COGI	21.3.2016.	0	12,7	6,90	11,0	1,36	88,9	17,4	385	1,50
COGI	21.3.2016.	2	14,9	22,4	7,87	0,83	29,1	4,01	196	1,12
COGI	21.3.2016.	4	15,1	32,6	6,60	0,69	5,24	1,93	36,2	/
COGI	21.3.2016.	dno	15,0	37,7	7,12	8,68	21,0	3,18	80,0	0,98

Prilog 1 (nastavak)

Lokacija	Datum	Dubina (m)	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
Žanjice	21.3.2016.	0	14,9	36,6	7,03	2,66	45,3	34,0	152	1,05
Žanjice	21.3.2016.	2	14,8	36,7	7,00	1,36	19,6	4,55	226	0,95
Žanjice	21.3.2016.	4	14,8	36,7	6,08	1,86	24,9	45,0	126	/
Žanjice	21.3.2016.	dno	14,8	36,6	6,38	0,86	10,8	6,22	92,2	1,04
IBMK	20.4.2016.	0	18,1	22,2	7,23	0,56	2,17	5,39	134	1,49
IBMK	20.4.2016.	2	18,3	22,5	8,30	0,55	0,15	2,21	126	1,43
IBMK	20.4.2016.	4	18,3	24,7	7,45	0,42	18,8	2,35	188	/
IBMK	20.4.2016.	dno	17,9	31,8	6,43	0,06	1,95	1,93	34,3	1,3
COGI	20.4.2016.	0	18,0	27,8	7,02	0,14	5,88	4,97	105	1,25
COGI	20.4.2016.	2	17,8	27,2	8,55	0,36	34,9	2,90	226	1,17
COGI	20.4.2016.	4	18,0	29,3	8,04	0,25	9,22	3,45	103	/
COGI	20.4.2016.	dno	15,5	31,0	5,42	2,64	53,4	6,77	261	1,23
Žanjice	20.4.2016.	0	17,1	37,2	8,30	0,72	48,9	9,95	295	1,08
Žanjice	20.4.2016.	2	17,0	37,1	6,69	0,25	17,6	4,01	148	0,83
Žanjice	20.4.2016.	4	16,9	37,0	6,86	0,03	12,7	7,05	121	/
Žanjice	20.4.2016.	dno	16,9	37,3	8,92	0,11	31,5	6,77	209	1,16
IBMK	26.5.2016.	0	14,5	5,86	10,8	1,14	76,4	3,73	375	2,44
IBMK	26.5.2016.	2	16,3	14,7	9,53	1,41	65,1	49,2	302	1,02
IBMK	26.5.2016.	4	16,9	23,2	7,44	1,39	67,2	3,87	258	/
IBMK	26.5.2016.	dno	16,7	31,1	8,49	0,94	23,1	81,8	92,2	0,98
COGI	26.5.2016.	0	19,2	1,18	13,3	0,64	152,8	5,25	440	0,87
COGI	26.5.2016.	2	19,2	15,5	9,80	1,50	25,5	39,8	180	0,92
COGI	26.5.2016.	4	17,3	11,8	7,84	0,92	47,9	8,29	173	/
COGI	26.5.2016.	dno	17,0	32,7	5,61	3,13	60,4	48,6	276	0,88
Žanjice	26.5.2016.	0	20,1	30,8	6,94	1,17	12,4	66,2	100	1,70
Žanjice	26.5.2016.	2	19,5	31,6	7,60	0,47	51,4	46,8	174	0,87
Žanjice	26.5.2016.	4	19,4	32,5	7,58	0,56	46,1	35,2	164	/
Žanjice	26.5.2016.	dno	19,1	33,5	8,34	0,42	42,1	50,6	135	0,90
IBMK	29.6.2016.	0	21,9	23,4	7,25	1,41	60,8	2,62	358	/
IBMK	29.6.2016.	2	21,7	25,2	7,69	1,39	39,6	1,66	307	/
IBMK	29.6.2016.	4	21,3	30,3	7,67	0,86	12,1	1,65	92,0	/
IBMK	29.6.2016.	dno	21,7	28,6	7,12	0,94	47,7	0,83	297	/
COGI	29.6.2016.	0	23,6	23,7	6,86	0,83	43,6	0,82	239	/
COGI	29.6.2016.	2	23,0	26,2	6,17	0,92	39,9	0,69	226	/
COGI	29.6.2016.	4	20,6	29,0	6,28	0,53	37,3	0,92	188	/
COGI	29.6.2016.	dno	19,3	32,7	6,03	1,77	31,3	1,01	212	/
Žanjice	29.6.2016.	0	24,8	31,9	6,01	0,8	37,1	2,35	199	/
Žanjice	29.6.2016.	2	24,8	31,6	5,42	0,75	40,5	0,11	173	/
Žanjice	29.6.2016.	4	24,5	32,4	5,15	0,74	34,7	2,30	208	/
Žanjice	29.6.2016.	dno	24,5	32,8	5,91	0,61	38,7	3,45	184	/

Prilog 1 (nastavak)

Lokacija	Datum	Dubina (m)	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
IBMK	26.7.2016.	0	27,8	30,2	4,89	2,14	55,4	2,35	20,1	/
IBMK	26.7.2016.	2	25,4	30,9	5,24	0,55	50,4	5,14	22,4	/
IBMK	26.7.2016.	4	24,4	32,5	5,23	0,72	24,9	5,02	9,33	/
IBMK	26.7.2016.	dno	22,0	33,8	4,93	1,12	27,4	4,79	15,3	/
COGI	26.7.2016.	0	26,1	31,3	4,91	0,25	23,3	4,13	11,1	/
COGI	26.7.2016.	2	25,5	32,5	4,85	0,42	47,7	6,92	73,8	/
COGI	26.7.2016.	4	24,4	33,6	4,30	0,17	15,6	4,65	13,7	/
COGI	26.7.2016.	dno	18,0	37,2	3,80	0,58	7,27	5,41	68,8	/
Žanjice	26.7.2016.	0	25,8	34,9	5,02	0,64	38,4	5,13	120	/
Žanjice	26.7.2016.	2	25,6	37,0	5,25	0,69	14,2	6,07	162	/
Žanjice	26.7.2016.	4	25,4	36,3	5,33	1,00	26,7	5,11	222	/
Žanjice	26.7.2016.	dno	24,5	36,1	5,57	0,11	11,7	4,55	16,1	/
IBMK	23.8.2016.	0	23,6	32,6	6,84	0,61	30,9	5,11	145	1,63
IBMK	23.8.2016.	2	22,9	32,6	7,14	0,86	38,8	3,94	153	1,89
IBMK	23.8.2016.	4	22,9	32,6	5,14	0,78	23,9	5,41	93,3	/
IBMK	23.8.2016.	dno	23,8	33,8	6,24	2,41	94,4	11,3	42,4	1,77
COGI	23.8.2016.	0	24,4	32,7	7,37	0,78	19,5	15,2	73,9	1,79
COGI	23.8.2016.	2	22,9	33,4	7,22	0,67	77,2	8,16	214	1,28
COGI	23.8.2016.	4	22,2	33,8	7,23	0,61	36,0	7,88	154	/
COGI	23.8.2016.	dno	18,6	34,0	6,58	5,88	71,6	12,2	407	1,44
Žanjice	23.8.2016.	0	20,5	34,2	7,09	1,61	37,2	10,8	165	1,50
Žanjice	23.8.2016.	2	19,9	34,6	7,10	0,75	41,5	9,33	226	1,82
Žanjice	23.8.2016.	4	20,1	34,8	6,83	0,53	11,8	10,2	35,9	/
Žanjice	23.8.2016.	dno	19,6	34,4	6,86	0,67	20,0	8,51	75,1	1,31
IBMK	20.9.2016.	0	17,4	30,7	7,28	0,78	53,0	4,80	167	/
IBMK	20.9.2016.	2	20,3	32,9	6,61	1,05	31,3	6,17	129	/
IBMK	20.9.2016.	4	21,8	33,7	6,36	0,77	26,0	5,47	143	/
IBMK	20.9.2016.	dno	22,8	33,4	6,35	1,44	145	12,1	319	/
COGI	20.9.2016.	0	16,4	16,6	9,02	0,39	161	6,50	431	/
COGI	20.9.2016.	2	19,7	33,2	6,77	0,17	49,4	5,95	105	/
COGI	20.9.2016.	4	22,5	34,3	6,49	0,28	31,4	5,63	95,8	/
COGI	20.9.2016.	dno	19,7	36,2	7,05	1,00	27,1	8,12	253	/
Žanjice	20.9.2016.	0	24,1	36,5	6,76	0,17	33,3	4,05	116	/
Žanjice	20.9.2016.	2	24,1	36,6	7,05	0,11	17,9	6,32	111	/
Žanjice	20.9.2016.	4	24,0	36,6	6,74	0,19	12,1	3,93	55,9	/
Žanjice	20.9.2016.	dno	24,1	36,6	5,55	0,12	6,71	4,66	48,2	/
IBMK	25.10.2016.	0	11,8	3,15	10,3	2,33	293	8,08	681	/
IBMK	25.10.2016.	2	17,0	15,5	9,02	1,72	137	6,81	439	/
IBMK	25.10.2016.	4	20,3	26,7	8,08	1,16	44,5	7,37	265	/
IBMK	25.10.2016.	dno	20,9	31,4	7,83	0,62	7,19	6,07	126	/

Prilog 1 (nastavak)

Lokacija	Datum	Dubina (m)	Temp. (°C)	Salinitet (‰)	O ₂ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (µg/l)	N-NO ₃ ⁻ (µg/l)	P-PO ₄ ³⁻ (µg/l)	Si-SiO ₄ ⁻ (µg/l)	TOC (mg/l)
COGI	25.10.2016.	0	11,7	2,73	10,7	1,41	338	5,87	485	/
COGI	25.10.2016.	2	18,4	24,7	9,25	4,21	124	5,82	349	/
COGI	25.10.2016.	4	18,9	27,8	6,21	3,44	97,5	6,06	197	/
COGI	25.10.2016.	dno	18,9	35,0	5,07	11,6	51,5	6,32	151	/
Žanjice	25.10.2016.	0	21,2	32,2	6,38	0,93	16,0	4,17	112	/
Žanjice	25.10.2016.	2	20,8	32,5	7,09	0,13	51,7	5,31	281	/
Žanjice	25.10.2016.	4	20,8	32,6	5,79	0,68	34,0	7,65	154	/
Žanjice	25.10.2016.	dno	21,0	32,5	6,39	0,66	9,78	4,85	28,4	/
IBMK	28.11.2016.	0	13,4	11,6	8,49	3,80	191	18,4	651	0,93
IBMK	28.11.2016.	2	17,7	31,1	7,21	0,69	51,7	8,44	146	1,26
IBMK	28.11.2016.	4	19,1	32,5	5,73	1,08	22,1	6,03	94,7	/
IBMK	28.11.2016.	dno	20,1	34,0	5,85	8,07	30,8	8,47	143	1,07
COGI	28.11.2016.	0	13,2	12,3	5,17	4,66	132	18,4	556	0,72
COGI	28.11.2016.	2	19,8	32,4	6,73	0,22	9,33	10,1	36,4	0,83
COGI	28.11.2016.	4	20,0	33,1	7,11	1,58	19,3	22,2	176	/
COGI	28.11.2016.	dno	20,1	36,1	5,50	12,1	42,8	12,8	358	0,89
Žanjice	28.11.2016.	0	17,3	33,6	5,95	0,50	9,81	16,3	122	1,20
Žanjice	28.11.2016.	2	17,4	34,0	7,73	1,86	19,1	31,3	283	1,17
Žanjice	28.11.2016.	4	17,7	34,2	7,61	1,75	22,8	226	255	/
Žanjice	28.11.2016.	dno	18,0	35,0	4,91	0,50	11,7	23,4	92,0	1,46

BIOGRAFIJA AUTORA

Ana R. Perošević-Bajčeta, master inženjer tehnologije, rođena je 23.7.1988. godine u Nikšiću, Crna Gora, gdje je završila osnovnu školu i gimnaziju. Diplomirala je 2011. godine na Metalurško-tehnološkom fakultetu Univerziteta Crne Gore, odsjek Hemijska tehnologija, sa prosječnom ocjenom 9,27. U toku studija bila je dobitnik više priznanja i nagrada za najboljeg studenta Metalurško-tehnološkog fakulteta. Master studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, odsjek Hemijsko inženjerstvo, završila je 2014. godine na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta (prosječna ocjena 9,13), gdje je iste godine upisala i doktorske studije pod mentorstvom prof. dr Slavke Stanković. U okviru doktorskih studija uspješno je položila sve ispite predviđene planom i programom sa prosječnom ocjenom 10,00.

Po završetku fakulteta kratko je radila kao nastavnik hemije i fizike u osnovnoj školi, nakon čega je pripravnički staž odradila u Institutu za crnu metalurgiju u Nikšiću, u Laboratoriji za hemijska ispitivanja. U periodu od 2015. do 2019. godine bila je angažovana kao istraživač doktorand na prvom centru izvrsnosti u Crnoj Gori (Centar izvrsnosti u bioinformatici, BIO-ICT), u Institutu za biologiju mora Univerziteta Crne Gore. Eksperimentalni dio doktorata, osim u Institutu za biologiju mora u Kotoru, obavljala je i u Institutu za javno zdravlje Crne Gore u Podgorici, partnerskoj instituciji u okviru BIO-ICT projekta. Od novembra 2019. godine zaposlena je u Institutu za biologiju mora, u Laboratoriji za hemiju mora i okeanografiju, u zvanju saradnik u istraživanju. Uža oblast istraživanja odnosi se na geochemiju i bioakumulaciju metala, u okviru čega obavlja laboratorijski i naučno-istraživački rad, a učestvuje i u pisanju projektnih aplikacija i predavanjima gostujućim studentima i učenicima.

Kao istraživač Instituta za biologiju mora, Ana Perošević-Bajčeta je angažovana na više međunarodnih i bilateralnih naučno-istraživačkih projekata, a učestvovala je na brojnim međunarodnim i nacionalnim obukama i kursevima. Autor je i koautor većeg broja naučnih radova publikovanih u međunarodnim časopisima, saopštenja na konferencijama i poglavlja u monografijama.

Tečno govori engleski jezik.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Ана Перошевић-Бајчета _____

Број индекса _____ 4022/2014 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Елементи у траговима у медитеранској дагњи са аспекта људског здравља и
утицаја физичко-хемијских параметара морске средине

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 10.06.2020.



Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Ана Перошевић-Бајчета _____
Број индекса _____ 4022/2014 _____
Студијски програм _____ Хемијско инжењерство _____
Наслов рада _____ Елементи у траговима у медитеранској дагњи са аспекта
_____ људског здравља и утицаја фичко-хемијских параметара морске средине _____
Ментор _____ Др Славка Станковић, редовни професор у пензији _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 10.06.2020.



Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Елементи у траговима у медитеранској дагњи са аспекта људског здравља и
утицаја физичко-хемијских параметара морске средине

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 10.06.2020.



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Елементи у траговима у медитеранској дагњи са аспекта људског здравља и утицаја физичко-хемијских параметара морске средине”, аутора Ане Перошевић-Бајчета, мастер инжењера технологије, констатујем да утврђено подударане текста износи 7%. Овај степен подударности последица је претежно употреба личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из њене дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Датум: 04. 06. 2020. године

Ментор


Др Славка Станковић редовни професор у пензији
Универзитет у Београду
Технолошко-металуршки факултет