

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mihajlo D. Jović

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMENE
NEKIH MORSKIH ORGANIZAMA KAO
BIOINDIKATORA ZAGAĐENJA TEŠKIM
METALIMA VODE ZALIVA
BOKA KOTORSKA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Mihajlo D. Jović

**POSSIBILITY OF APPLICATION OF
SOME MARINE ORGANISMS AS
BIOINDICATORS OF WATER
POLLUTION BY HEAVY METALS OF
THE BOKA KOTORSKA BAY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor:

Dr Slavka Stanković, van. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Ljubinka Rajaković, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Aleksandra Perić-Grujić, van. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Sreten Mandić, naučni savetnik
Institut za biologiju mora Kotor, Univerzitet u Podgorici

Dr Antonije Onjia, naučni savetnik
Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Veliki ljudi nikada ne umiru, sećanja na njih zauvek žive

Jedinom i najboljem ocu

Koristim ovu priliku da se najiskrenije zahvalim svom mentoru prof. dr Slavki Stanković na nesebičnoj podršci i svakodnevnim korisnim savetima koji su me pre svega učinili boljim čovekom, kao i na velikoj posvećenosti, pomoći i sugestijama pri izradi ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se dr Antoniju Onjii, dr Ljubinki Rajaković, dr Sretenu Mandiću i dr Aleksandri Perić-Grujić za stručnu pomoć i nesebično zalaganje tokom izrade ove doktorske disertacije.

Najsrdajnije se zahvaljujem i svim svojim kolegama iz Instituta za biologiju mora Kotor, laboratoriji Anahem, Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta TMF-a i kolegama iz Instituta za nuklearne nauke Vinča.

Za veliku podršku u teškim trenucima veliko hvala kolegici Katarini Trivunac.

Najveću zahvalnost dugujem mojim roditeljima, sestri i Ani koji su svakodnevno bili uz mene i bili moj najveći oslonac i podrška.

Ispitivanje mogućnosti primene nekih morskih organizama kao bioindikatora zagađenja teškim metalima vode zaliva Boka Kotorska

REZIME

Morska voda, kao i morski organizmi Mediterana, *P. oceanica* i *M. galloprovincialis*, uzorkovani su sezonski, proleće, jesen i zima, tokom dve godine, sa ciljem da se prati stanje morske sredine Bokokotorskog zaliva, tj. kvalitet morske vode i sadržaj teških metala (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg) u morskoj sredini. Ispitivani uzorci morske trave i morske vode sa dna uzorkovani su na četiri lokacije (Krašići, Kukuljina, Sv. Stasija i Herceg Novi), dok su uzorci dagnji i morske vode sa površine uzorkovani na sedam lokacija (Krašići, Kukuljina, Tivat, Opatovo, Sv. Stasija, Perast i Herceg Novi) Bokokotorskog zaliva. Određivanje koncentracija teških metala u ispitivanim uzorcima u svim sezonama izvršeno je metodama atomske apsorpcione spektroskopije (AAS), dok je u uzorcima biote u okviru jedne sezone izvršeno merenje koncentracija teških metala primenom indukovano kuplovane plazme sa optičkom emisijom spektrometrijom (ICP-OES) i energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF). Dobijene koncentracije teških metala u bioti Bokokotorskog zaliva AAS, ED-XRF i ICP-OES metodama nameću zaključak da su primenjene metode kompatibilne i pogodne u kombinaciji, pri istovremenom određivanju koncentracije većeg broja različitih elemenata.

Na osnovu izmerenih koncentracija teških metala izvršena je njihova uporedna analiza po lokacijama, sezonama i godini. U ovom radu određeni su i: biološki koncentracioni faktor (*BCF*), indeks zagađenja metalima (*MPI*) i maksimalno dozvoljeni nedeljni unos teških metala (*PTWI*), kao procena zdravstvenog rizika povezanog sa konzumiranjem gajenih/divljih dagnji iz ispitivanog zaliva, kao i statistička analiza uzoraka.

Na osnovu statističke obrade eksperimentalnih podataka može se zaključiti da nema značajnih razlika između srednjih koncentracija ispitivanih teških metala u 2008. i 2009. godini u sva tri ispitivana medijuma. Na osnovu klusterske analize (CA) ispitivanih uzoraka morske cvetnice uočena je značajna razlika u koncentraciji Fe i

preostalih elemenata, dok je kod uzoraka dagnji značajna razlika u koncentraciji Fe i Zn u odnosu na ostale ispitivane elemente. Takođe klsterskom analizom utvrđeno je da su uzorci iz malog tivatskog zaliva sa najvećom koncentracijom ispitivanih elemenata, uzorci dagnji iz jeseni 2007. i zime 2008. godine, a uzorci morske trave iz sve tri sezone 2008. godine. Kada su u pitanju uzorci dagnji, dobijene *MPI* i *BCF* vrednosti potvrđene su i statističkom analizom. Indeks zagađenja metalima, u slučaju uzoraka dagnji, jasan je pokazatelj stepena zagađenja morske vode u odnosu na druge posmatrane lokacije, dok je u slučaju uzoraka morske cvetnice indeks zagađenja metalima sveobuhvatni pokazatelj stepena zagađenja morske sredine, odnosno i morske vode i sedimenta.

U pogledu propisanih *PTWI* vrednosti za ispitivane teške metale, limitirajući faktor pri konzumiranju dagnji iz zaliva je Cd. Nedeljni unos od 0,6 do 1,2 kg divljih i/ili gajenih dagnji je granična količina iznad koje konzumiranje dagnji u nekom dužem vremenskom periodu može dovesti do rizičnog unosa Cd i negativnih posledica po ljudsko zdravlje. Uzimajući u obzir nedeljnu prosečnu porciju dagnji od 125 g, unos Cd, kao i preostalih ispitivanih teških metala, putem divljih i/ili gajenih dagnji Bokokotorskog zaliva ne predstavlja zdravstveni rizik za ljude koji ih konzumiraju.

Analizom *BCF* vrednosti došlo se do zaključka da se i morska cvetnica i dagnja podjednako dobro mogu koristiti kao bioindikatori zagađenja morske vode Bokokotorskog zaliva ispitivanim teškim metalima.

Ključne reči: teški metali, bioindikatori, *M. galloprovincialis*, *P. oceanica*, AAS, BCF, MPI, PTWI, PCA

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

UDK broj: 591.04:54-43:504.064:669-1/-9

Possibility of application of some marine organisms as bioindicators of water pollution by heavy metals of the Boka Kotorska Bay

ABSTRACT

Sea water, as well as the marine organisms of the Mediterranean sea: *P. oceanica* and *M. galloprovincialis*, were sampled seasonally, in spring, autumn and winter, during two years, in order to monitor the state of the marine environment of the Boka Kotorska Bay, *i.e.* the quality of sea water and the content of heavy metals (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb and Hg) in the marine environment. The tested samples of seagrass and sea water from the bottom were sampled at four sites (Krašići, Kukuljina, Sv. Stasija and Herceg Novi), while the samples of mussels and sea water from the surface were sampled at seven locations (Krašići, Kukuljina, Tivat, Opatovo, Sv. Stasija, Perast and Herceg Novi) in the Boka Kotorska Bay. The determination of heavy metals concentrations in the samples tested in all seasons was carried out by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), while in biota samples in a single season it was measured using Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) and Energy Dispersive X-ray Fluorescence (ED-XRF). The obtained concentrations of heavy metals in biota of the Boka Kotorska Bay using AAS, ED-XRF and ICP-OES methods, suggest that the applied methods are compatible and suitable in combination, when determining the concentration of a number of different elements simultaneously.

Comparative analysis of the measured concentrations of heavy metals in the samples was performed by taking into account their locations, seasons and years. The bioconcentration factor (*BCF*), metal pollution index (*MPI*) and provisional tolerable weekly intake (*PTWI*), as indicator of the health risks associated with the consumption of cultivated/wild mussels from the Bay, were determined. Statistical analysis of the samples was performed, as well.

Based on the statistical analysis of experimental data, it can be concluded that there is no significant difference among average concentrations of the tested heavy metals in 2008 and 2009 in all three media. The Cluster Analysis (CA) of seagrass

samples showed that there was a significant difference in the concentration of Fe in comparison with other heavy metals, whereas the CA of mussels samples showed that there was a significant difference in the concentration of Fe and Zn compared to other tested elements. The CA also showed that the samples from the small Tivat bay (mussel samples from the autumn 2007 and winter 2008, and seagrass samples from the year 2008 in all three seasons), had the highest concentrations of these elements. When it comes to mussel samples, their *MPI* and *BCF* values were confirmed by statistical analysis. Metal pollution index, obtained for mussel samples, is a clear indicator of the degree of sea water pollution in comparison with other observed locations, whereas, the index found in sea grass samples indicates the degree of pollution of both, sea water and sea sediment.

In terms of prescribed *PTWI* values for the tested heavy metals, the limiting factor in the consumption of mussels from the Bay, is Cd. Weekly intake of 0.6 to 1.2 kg of wild and/or cultivated mussels is a threshold value above which the consumption of mussels over a longer period of time can lead to a risky intake of Cd and can have adverse effects on human health. The intake of Cd and other tested heavy metals, through eating the average weekly portion of 125 g of cultivated and/or wild mussels from the Boka Kotorska Bay, does not present a health risk to people who consume them.

The analysis of *BCF* value led to a conclusion that both, mussels and sea grass, can equally be used as bioindicators of sea water pollution of the Boka Kotorska Bay, by determining the presence and content of heavy metals in them.

Keywords: heavy metals, bioindicators, *M. galloprovincialis*, *P. oceanica*, AAS, BCF, MPI, PTWI, PCA

Scientific field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Chemistry and Chemical Technology

UDK Number: 591.04:54-43:504.064:669-1/-9

SADRŽAJ

Spisak skraćenica i simbola	i
Spisak slika.....	iii
Spisak tabela	vi
UVOD	1
Teorijski deo.....	4
1. Voda u prirodi.....	5
1.1. Sastav morske vode	7
1.2. Karakteristike morske vode.....	8
1.3. Sadržaj metala u morskoj vodi	9
1.3.1. Teški metali	9
1.3.2. Poreklo teških metala	11
1.3.3. Toksičnost i biološka uloga teških metala.....	12
1.3.4. Sadržaj teških metala u morskoj vodi.....	18
1.3.5. Živi organizmi kao indikatori zagađenja mora teškim metalima	20
2. Opis vrste: Mediteranska školjka (<i>Mytilus galloprovincialis</i>), Dagnja.....	21
2.1. Rasprostranjenost	21
2.2. Biologija	23
2.3. Ekologija.....	25
2.4. Poreklo teških metala u školjkama	27
2.4.1. Faktori koji utiču na sadržaj metala u školjkama	29
2.4.1.1. Biološki faktori	29
2.4.1.2. Faktori okoline.....	30
2.4.2. Mehanizam apsorpcije i prenosa metala.....	32
2.4.3. Mehanizam deponovanja i izlučivanja metala.....	34
2.5. Sadržaj teških metala u mekom tkivu Mediteranske školjke	35
2.6. Mediteranska školjka kao hrana	40
2.6.1. Svetska proizvodnja školjki.....	40
2.6.2. Propisi / Regulative	41
2.6.3. Procena izloženosti teškim metalima konzumiranjem dagnji	42
2.6.4. Uticaj konzumiranja dagnji na zdravlje ljudi	43

2.6.4.1. Korisnost konzumiranja dagnji.....	43
2.6.4.2. Rizici konzumiranja dagnji.....	44
3. Opis vrste: Morska cvetnica (<i>Posidonia oceanica</i>)	46
3.1. Rasprostranjenost	46
3.2. Biologija	48
3.3. Ekologija.....	50
3.4. Teški metali u morskim cvetnicama.....	52
3.4.1. Faktori koji utiču na sadržaj metala u morskim cvetnicama	53
3.4.2. Mehanizam apsorpcije i prenosa metala.....	55
3.4.3. Mehanizam deponovanja i izlučivanja metala.....	56
3.5. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici <i>Posidonia oceanica</i>	58
3.6. Mere zaštite morske flore	61
Ekperimentalni deo.....	62
4. Metoda rada	63
4.1. Područje ispitivanja	63
4.1.1. Lokacije uzorkovanja	64
4.1.1.1. Opština Herceg Novi	64
4.1.1.2. Opština Kotor	65
4.1.1.3. Opština Tivat	65
4.2. Postupak uzorkovanja i priprema uzoraka za analizu	66
4.2.1. Morska voda	66
4.2.2. Biota (morska cvetnica i dagnja).....	67
4.2.2.1. Uzorkovanje i priprema uzoraka biote	67
4.2.2.1. Razaranje uzoraka biote za analizu	69
4.3. Korišćene analitičke metode za određivanje sadržaja teških metala.....	69
4.3.1. Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS)	70
4.3.2. Fluorescentna rendgenska spektrometrija (XRF).....	71
4.3.3. Indukovano kuplovana plazma (ICP).....	71
4.4. Biološki koncentracioni faktor (BCF)	72
4.5. Indeks zagađenja metalima (MPI).....	73
4.6. Maksimalno dozvoljeni nedeljni unos teških metala (PTWI)	73
4.7. Statistička analiza	74

4.7.1. Koeficijent korelacije (r)	74
Rezultati i diskusija	75
5.1. Sadržaj teških metala u morskoj vodi.....	76
5.1.1. Fizičke osobine morske vode	76
5.1.2. Sadržaj teških metala u morskoj vodi, jesen 2007 – jesen 2009. god.	77
5.1.3. Sezonska varijabilnost	83
5.1.4. Godišnja varijabilnost.....	87
5.1.5. Poređenje dobijenih vrednosti elemenata sa literaturnim podacima	89
5.2. Sadržaj teških metala u dagnji <i>Mytilus galloprovincialis</i>	91
5.2.1. Sezonska varijabilnost	97
5.2.2. Godišnja varijabilnost.....	100
5.2.3. Određivanje i analiza koeficijenta korelacije (r)	101
5.3. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici <i>Posidonia oceanica</i>	105
5.3.1. Sezonska varijabilnost	110
5.3.2. Godišnja varijabilnost.....	113
5.3.3. Određivanje i analiza koeficijenta korelacije (r)	113
5.4. Određivanje i analiza biološkog koncentracionog faktora (BCF).....	117
5.5. Indeks zagađenja metalima (MPI).....	123
5.6. Procena izloženosti teškim metalima konzumiranjem dagnji	125
5.7. Poređenje rezultata dobijenih AAS, ED-XRF i ICP-OES metodama	130
5.8. Statistička obrada podataka	133
5.8.1. Dagnja.....	133
5.8.2. Morska cvetnica.....	138
Zaključak.....	142
LITERATURA	144
Biografija autora.....	165
Izjava o autorstvu.....	166
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	167
Izjava o korišćenju.....	168

Spisak skraćenica i simbola

AAS – (engl. *Atomic Absorption Spectroscopy*) – Atomska apsorpciona spektroskopija

APDC – Amonijum pirolidin ditiokarbamat

ATP – Adenozin trifosfat

BCF – (engl. *Bioconcentration Factors*) – Biološki koncentracioni faktor

CA – (engl. *Cluster Analysis*) – Klasterska analiza

CH₃Hg (MeHg) – (engl. *Methylmercury*) – Metil živa

EC – (engl. *European Commission*) – Evropska komisija

ED-XRF – (engl. *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*) – Energetski disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometrija

EEC – (engl. *European Economic Community*) – Evropska ekonomska zajednica

EU – (engl. *European Union*) – Evropska unija

FA – (engl. *Factor Analysis*) – Faktorska analiza

F-AAS – (engl. *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*) – Atomska apsorpciona spektroskopija – plamena tehnika

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

FSANZ – (engl. *Food Standards Australia New Zealand*) – Standardi za prehrambene proizvode Australije i Novog Zelanda

GF-AAS – (engl. *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*) – Atomska apsorpciona spektroskopija – elektrotermalna tehnika

HG/CV-AAS – (engl. *Hydride Generation/Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy*) – Atomska apsorpciona spektroskopija – hidridna tehnika i tehnika hladne pare

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

ICP-OES – (engl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) – Indukovana kuplovana plazma - optički emisiona spektroskopija

MDK – Maksimalno dozvoljena koncentracija

MIBK – Metil izobutil keton

MPI – (engl. *Metal Pollution Index*) – Indeks zagađenja metalima

MT – Metalotionein

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

PCA – (**engl.** *Principal Component Analysis*) – Analiza glavnih komponenti

ppb – (**engl.** *parts-per-billion*) – bilioniti deo standardne koncentracije, 10^{-9} mol/dm³

ppm – (**engl.** *parts-per-million*) – milioniti deo standardne koncentracije, 10^{-6} mol/dm³

PTWI – (**engl.** *Provisional Tolerable Weekly Intake*) – Maksimalno dozvoljeni nedeljni unos

r – (**engl.** *Pearson correlation coefficient*) – Pearson-ov koeficijent korelacije

s.u. – Suvi uzorak

USFDA – (**engl.** *United States Food and Drug Administration*) – Agencija za hranu i lekove Sjedinjenih Američkih Država

v.u. – Vlažan uzorak

WHO – (**engl.** *World Health Organization*) – Svetska zdravstvena organizacija

Spisak slika

Slika 1. Raspodela svetskih rezervi vode.....	6
Slika 2. Prikaz saliniteta 1 kg morske vode	8
Slika 3. Distribucija <i>M. galloprovincialis</i> , <i>M. edulis</i> i <i>M. trossulus</i> u Evropi	22
Slika 4. Izgled dagnji <i>Mytilus galloprovincialis</i> u svom prirodnom staništu	23
Slika 5. Izgled ljušture dagnje <i>Mytilus galloprovincialis</i>	23
Slika 6. Unutrašnji izgled dagnje <i>Mytilus galloprovincialis</i>	24
Slika 7. Prikaz načina ishrane dagnje <i>Mytilus galloprovincialis</i>	25
Slika 8. Kriva apsorpcije i eliminacije metala	28
Slika 9. Rasprostranjenost Mediteranske školjke <i>M. galloprovincialis</i> : 1. Slovenija i Hrvatska; 2.Grčka; 3. Turska i Rumunija; 4. Južna Koreja; 5. Kina; 6. Francuska; 7. Maroko; 8. Španija i Portugal; 9. Italija	36
Slika 10. Rasprostranjenost vrste <i>Posidonia oceanica</i> (L.) Delile	47
Slika 11. Izgled i delovi biljke <i>Posidonia oceanica</i>	48
Slika 12. Cvetanje i izgled semena <i>Posidonia oceanica</i>	49
Slika 13. Morska cvetnica <i>Posidonia oceanica</i> u svom prirodnom okruženju.....	50
Slika 14. Rasprostranjenost vrste <i>Posidonia oceanica</i> u Bokokotorskom zalivu.....	52
Slika 15. Mogući mehanizam smanjenja koncentracije metala (Cu, Cd i Zn) u submerznim biljkama pri povišenom salinitetu.....	54
Slika 16. Mehanizam vezivanja metala za submerzne i slobodno flotacione biljke.....	57
Slika 17. Mesta uzorkovanja morske vode, morske cvetnice (<i>Posidonia oceanica</i>) i dagnje (<i>Mytilus galloprovincialis</i>); ■ – lokacije na kojima je uzorkovano od jeseni 2007. do jeseni 2009; ■ – lokacije na kojima je uzorkovano samo u jesen 2009.....	63
Slika 18. Uzorkovanje i priprema morskih dagnji	67
Slika 19. Uzorkovanje i priprema morske cvetnice	68
Slika 20. Liofilizator (Christ, Alpha 2-4 LD plus, Germany) i izgled liofilizovanih uzoraka (dole levo dagnja, dole desno morska cvetnica)	68
Slika 21. Priprema uzoraka za mikrotalasno razaranje	69
Slika 22. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokokotorskog zaliva u jesen 2007. godine	77

Slika 23. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokokotorskog zaliva u zimu 2008. godine.....	78
Slika 24. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokokotorskog zaliva u proleće 2008. godine.....	79
Slika 25. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokokotorskog zaliva u jesen 2008. godine	80
Slika 26. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokokotorskog zaliva u zimu 2009. godine.....	80
Slika 27. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokokotorskog zaliva u proleće 2009. godine.....	81
Slika 28. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokokotorskog zaliva u jesen 2009. godine	82
Slika 29. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa površine iz jesenjeg perioda	83
Slika 30. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa dna iz jesenjeg perioda	83
Slika 31. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa površine iz zimskog perioda.....	85
Slika 32. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa dna iz zimskog perioda.....	85
Slika 33. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa površine iz prolećnog perioda	86
Slika 34. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa dna iz prolećnog perioda	86
Slika 35. Godišnja varijabilnost elemenata u uzorcima morske vode sa površine	88
Slika 36. Godišnja varijabilnost elemenata u uzorcima morske vode sa dna	88
Slika 37. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima dagnji iz jeseni 2007, 2008. i 2009. godine.....	98
Slika 38. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima dagnji iz perida zima 2008. i 2009. godine	99
Slika 39. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima dagnji iz proleća 2008. i 2009. godine.	100

Slika 40. Godišnja varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u dagnjama ..	101
Slika 41. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima morske cvetnice iz jesenjeg perioda	111
Slika 42. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima morske cvetnice iz zimskog perioda.....	112
Slika 43. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima morske cvetnice iz prolećnog perioda	112
Slika 44. Godišnja varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u morskoj cvetnici (<i>P. oceanica</i>).....	113
Slika 45. Poređenje prosečnih <i>BCF</i> vrednosti za lokacije na kojima je uzorkovana i <i>M. galloprovincialis</i> i <i>P. oceanica</i> (1.Krašići, 2.Kukuljina, 3.Sv. Stasija i 4.H. Novi)	122
Slika 46. Poređenje prosečnih koncentracija teških metala dobijenih merenjem različitim analitičkim metodama	131
Slika 47. Grafički predstavljene svojstvene vektorske vrednosti – Scree Plot	135
Slika 48. Dendrogram klusterske analize za ispitivane teške metale u uzorcima dagnji.....	136
Slika 49. Dendrogram klusterske analize za ispitivane uzorke dagnji po lokacijama...	137
Slika 50. Grafički predstavljene svojstvene vektorske vrednosti – Scree Plot	139
Slika 51. Dendrogram klusterske analize za ispitivane elemente u uzorcima morske cvetnice.....	140
Slika 52. Dendrogram klusterske analize za ispitivane uzorke morske cvetnice po lokacijama.....	141

Spisak tabela

Tabela 1. Maksimalno dozvoljene koncentracije MDK teških metala u morskoj vodi...	12
Tabela 2. Koncentracija teških metala (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg) u $\mu\text{g/L}$ u morskoj vodi iz objavljenih podataka za Španiju, Italiju, Albaniju, Grčku, Egipat, Koreju, Čile, Tajland i Mediteransku obalu	19
Tabela 3. Koncentracija teških metala u školjci <i>M. galloprovincialis</i> (mg/kg suvog uzorka) iz objavljenih podataka za Sloveniju, Hrvatsku, Grčku, Tursku i Rumuniju....	37
Tabela 4. Koncentracija teških metala u školjci <i>M. galloprovincialis</i> (mg/kg suvog uzorka) iz objavljenih podataka za Južnu Koreju, Kinu, Francusku i Maroko	38
Tabela 5. Koncentracija teških metala u školjci <i>M. galloprovincialis</i> (mg/kg suvog uzorka) iz objavljenih podataka za Španiju, Portugal, Kaliforniju (SAD) i Italiju	39
Tabela 6. Propisi, regulative, uputstva različitih zemalja i udruženja o dozvoljenim koncentracijama teških metala (mg/kg) u morskim proizvodima (V–vlažan uzorak; S–suv uzorak)	42
Tabela 7. Koncentracija teških metala u morskoj cvetnici <i>P. oceanica</i> (mg/kg suvog uzorka): za Francusku i Italiju	59
Tabela 8. Koncentracija teških metala u morskoj cvetnici <i>P. oceanica</i> (mg/kg suvog uzorka): podaci za Grčku i Španiju	60
Tabela 9. Opseg fizičkih parametara morske vode za period jesen 2007 – jesen 2009. godine	76
Tabela 10. Sadržaj teških metala u dagnjama <i>M. galloprovincialis</i> – jesen 2007. god.	92
Tabela 11. Sadržaj teških metala u dagnjama <i>M. galloprovincialis</i> – 2008. god.....	92
Tabela 12. Sadržaj teških metala u dagnjama <i>M. galloprovincialis</i> – 2009. god.....	93
Tabela 13. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u dagnjama <i>M. galloprovincialis</i> , jesen 2007, 2008. i 2009. godine	102
Tabela 14. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u dagnjama <i>M. galloprovincialis</i> , zima 2008. i 2009. godine	103
Tabela 15. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u dagnjama <i>M. galloprovincialis</i> , proleće 2008. i 2009. godine.....	103
Tabela 16. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici <i>P. oceanica</i> – jesen 2007. god..	105
Tabela 17. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici <i>P. oceanica</i> – 2008. god.....	105

Tabela 18. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici <i>P. oceanica</i> – 2009. god.....	106
Tabela 19. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u morskoj cvetnici <i>P. oceanica</i> , jesen 2007, 2008. i 2009. godine.....	114
Tabela 20. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u morskoj cvetnici <i>P. oceanica</i> , zima 2008. i 2009. godine	115
Tabela 21. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u morskoj cvetnici <i>P. oceanica</i> , proleće 2008. i 2009. godine	115
Tabela 22. Vrednosti biološkog koncentracionog faktora (<i>BCF</i>) za dagnju (<i>M. galloprovincialis</i>) u ispitivanom periodu jesen 2007 – jesen 2009. godine	117
Tabela 23. Vrednosti biološkog koncentracionog faktora (<i>BCF</i>) za morsku cvetnicu (<i>P. oceanica</i>) u ispitivanom periodu jesen 2007 – jesen 2009. god.....	119
Tabela 24. Indeks zagađenja metalima (<i>MPI</i>) za sve ispitivane lokacije na kojima je uzorkovana dagnja (<i>M. g.</i>) u periodu jesen 2007 – jesen 2009. godine	123
Tabela 25. Indeks zagađenja metalima (<i>MPI</i>) za sve ispitivane lokacije na kojima je uzorkovana morska cvetnica (<i>P. o.</i>) u periodu jesen 2007 – jesen 2009. god.....	124
Tabela 26. Lokacije uzorkovanja, priroda uzoraka i sadržaj vode ispitivanih dagnji Bokokotorskog zaliva.....	125
Tabela 27. Koncentracije ispitivanih teških metala (mg/kg v.u.) u mekom tkivu divljih i uzgajanih dagnji Bokokotorskog zaliva uzorkovanih u jesen 2009. godine	126
Tabela 28. Količina divljih i uzgajanih dagnji koju je neophodno da konzumira odrasla osoba od 70 kg nedeljno da bi se dostigao <i>PTWI</i> limit	127
Tabela 29. Srednje vrednosti teških metala (mg/kg s.u.) u dagnjama i morskoj travi dobijenih merenjem različitim analitičkim metodama (AAS, ED-XRF, ICP-OES)....	131
Tabela 30. Deskriptivna statistika ispitivanih elemenata za sve uzorke dagnji iz Bokokotorskog zaliva u ispitivanom periodu.....	133
Tabela 31. Rezultati PC analize za mikroelemente u uzorcima dagnji iz zaliva.....	135
Tabela 32. Rezultati PCA za mikroelemente u uzorcima dagnji.....	136
Tabela 33. Deskriptivna statistika ispitivanih elemenata za sve uzorke morske cvetnice iz Bokokotorskog zaliva u ispitivanom periodu.....	138
Tabela 34. Rezultati PCA za mikroelemente u uzorcima morske cvetnice iz zaliva ..	139
Tabela 35. Rezultati PCA za mikroelemente u uzorcima morske cvetnice.....	140

UVOD

Značaj vode za ljude, za sav živi svet, za ekosistem, za planetu kao celinu, veoma je veliki i mnogostruk, počev od toga da je voda uslov života, medijum odakle je život potekao, neophodna namernica za kompletnu biocenozu uključujući i čoveka, sredina za mnoge žive organizme, izvor hrane i neophodnih minerala, predmet rada i sredstvo za rad, izvor energetskih resursa, mesto rekreacije pa do mnogih drugih funkcija. Kao izvor života i prenosno sredstvo, koje se ne javlja u čistom stanju već sadrži raznovrsne supstance, koje mogu biti korisne i hranjive, ali često i škodljive i zagađujuće, voda je postala "kontejner" za mnoge otpadne materije nastale čovekovom aktivnošću.

Zaliv Boke Kotorske (dužine obale 105,7 km, površine 87,3 km², zapremine 2,4·10⁶ km³, maksimalne dubine 60 m) nalazi se u jugoistočnom delu Jadranskog mora i jedan je od najlepših zaliva sveta. Uzak i dugačak zaliv koji se u kopno urezuje u dužini od 20 km ima oblik strele i sastoji se od četiri manja zaliva: hercegnovski, tivatski, risanski i kotorski zaliv. Svaki od ovih zaliva ima specifične hidrografske i reljefne karakteristike i u odnosu na otvoreni deo crnogorskog primorja ove vodene površine pokazuju veliku različitost, a samim tim poseduju i specifičan morski život.

Kao i ostala područja Mediterana i Jadranskog mora, Bokokotorski zaliv je pod velikim uticajem antropogenog faktora i aktivnosti koje se odvijaju na njegovoj obali. Poslednjih decenija evidentna je sve veća urbanizacija i industrijalizacija, koja je dovela do obimnog naseljavanja crnogorskog primorja, naročito Bokokotorskog zaliva, što je uslovalo zagađenje životne okoline zaliva, naročito morske vode za koju je karakteristično slabo strujanje i cirkulacija sa otvorenim morem. Različite vrste otpada koje potiču od čovekove aktivnosti na kopnu i samoj obali, bez ikakvog prethodnog tretmana izlivaju se i bacaju direktno u more. Najveća opasnost pretil od kanalizacionih sistema, jer je stanje postojeće mreže izuzetno loše. Otpad iz različitih industrija (metalna industrija, industrija sapuna, kiseline i kozmetike, itd.), brodogradilišta, hotela i bolnica stacioniranih unutar samog zaliva, ispuštaju se u more i predstavljaju konstantan izvor zagađenja vodene sredine.

Ova regija je poznata kao područje sa najvećom prosečnom količinom padavina u Evropi, pa udeo polutanata koji spiranjem zemljišta (vodena erozija, rastvaranje stena

i abiogene podloge) usled velikih količina atmosferskih padavina dospevaju u more nije zanemarljiv. Pored ovoga treba naglasiti i sve intezivniji pomorski i kopneni saobraćaj, kao i sve veći broj turista u poslednjoj deceniji u zalivu i na crnogorskoj obali. Na ovaj način morska sredina opterećena je različitom vrstom polutanata, među kojima su najopasniji teški metali, kao što su živa, olovo, kadmijum, arsen, itd. Teški metali predstavljaju ozbiljne zagađujuće materije morske sredine pre svega zbog svoje toksičnosti, teške biorazgradivosti i dugog zadržavanja u biogeochemijskom ciklusu.

Ispitivanje i praćenje prisustva i koncentracije štetnih supstanci, jedan je od prvih koraka ka rešavanju sve više prisutnog problema ekološkog zagađenja voda. Trend u svetu, u poslednjih 50 godina, je korišćenje živih organizama kao bioindikatora zagađenja životne sredine. Neki vodeni organizmi, zbog svoje sposobnosti da apsorbuju razne zagađujuće materije iz vode, predstavljaju veoma pogodan indikator za analizu zagađenja sredine teškim metalima. Složenim sistemima trofičkih odnosa, kao i apsorbovanjem iz vode, teški metali se unose i apsorbuju u žive organizme, pri čemu se njihova koncentracija povećava kod organizama na vrhu trofičke piramide, a njihovim truljenjem nakon uginuća i taloženjem iz vode na dno bivaju koncentrisani u sedimentu odakle mogu biti rastvoreni u vodeni stub ili ponovo mogu biti uneti u lanac ishrane nekih drugih organizama preko sedimenta kao hrane. Kako je čovek na vrhu trofičke piramide, tako on unosom hrane unosi i ove opasne materije i time direktno utiče na sopstveno zdravlje. Stoga je sadržaj teških metala neophodno poznavati ne samo u vodi nego i u biološkom materijalu.

Primena živih organizama ima niz prednosti u odnosu na standardne hemijske metode analize tragova metala u uzorcima vode: koncentracije metala u vodi često su ispod granice detekcije instrumenta kojima se određuju, koncentracija metala u živim organizmima su značajno veće ($10^2 - 10^6$ puta) u odnosu na vodu i omogućavaju određivanje koncentracije biološki dostupnih hemijskih elemenata i/ili jedinjenja metala u vodenoj sredini. Sadržaj metala u bioindikatorima ne zavisi samo od koncentracije metala u vodi, već zavisi i od fizičko-hemijskih karakteristika vode (temperatura, pH, O_2 , salinitet), njihovih bioloških faktora koji utiču na ugradnju teških metala u organizme (rast, biohemijski sastav, reproduktivni ciklus, metabolizam/eliminacija), kao i od geohidroloških uslova sredine. Zbog toga je neophodno pratiti uticaj svih navedenih faktora u ovom kompleksnom sistemu. Međutim da bi se organizam koristio kao

bioindikator zagađenja on mora da zadovolji i određene kriterijume. Pre svega organizam mora stalno akumulirati i tolerisati velike količine zagađujuće materije, mora biti vezan za jedno mesto (kako bi bio stvarni “predstavnik” za dato područje), mora biti lako dostupan (za sakupljanje, identifikaciju i rukovanje), mora imati dovoljno dug životni vek (kako bi se ispoljio fenomen bioakumulacije), da ima dovoljno raspoloživo tkiva za hemijsku analizu i mora tolerisati fizičko-hemijske promene parametara vode.

Predmet i naučni cilj ove doktorske disertacije bio je određivanje sadržaja teških metala u vodi i izabranim morskim organizmima sa određenih lokacija Bokokotorskog zaliva: esencijalnih, Fe, Mn, Cu, Zn i neesencijalnih, Pb, Cd, Hg, Co, Ni. Da bi dobili preciznije podatke o stanju ekosistema morske vode zaliva, na izabranim pozicijama Bokokotorskog zaliva, uzorkovane su morska voda i živi morski organizmi, dagnja (*Mytilus galloprovincialis*) i morska cvetnica (*Posidonia oceanica*), sezonski u toku dve godine, sa istih lokacija. Pored sadržaja teških metala u morskoj vodi, određivan je i biološki koncentracioni faktor (*BCF*), kao pokazatelj stanja ekosistema zaliva; koeficijent korelacije (*r*) ispitivanih teških metala u morskoj vodi i bioti, kao pokazatelj postojanja sinergetskog i antagonističkog efekta ispitivanih elemenata u ova tri različita matriksa; kao i indeks zagađenja metalima (*MPI*) ispitivanih vrsta. Takođe procenjen je zdravstveni rizik povezan sa konzumiranjem dagnji iz zaliva, odnosno dobijen je podatak o količini gajenih/divljih dagnji iz ovog zaliva koji se smatra bezbednim za ljudsku ishranu.

Na osnovu izvedenih parametara i merenih koncentracija teških metala po prvi put je praćeno stanje ispitivane morske sredine i morskih vrsta, imajući u vidu da ovakva istraživanja dosad nisu rađena za ovaj deo Jadranskog mora. Pored praćenja fizičkih parametara morske vode (pH, temperature, saliniteta, sadržaja O₂), razmatrani su i hidrogeološki i antropogeni uticaji na ispitivane koncentracije teških metala, kako u morskoj vodi, tako i u ispitivanim vrstama. U toku rada posebna pažnja je posvećena uzorkovanju, pripremi uzoraka za analizu, primeni referentnih materijala tokom analize uzoraka, kao i određivanju koncentracija ispitivanih elemenata različitim analitičkim metodama.

Teorijski deo

1. Voda u prirodi

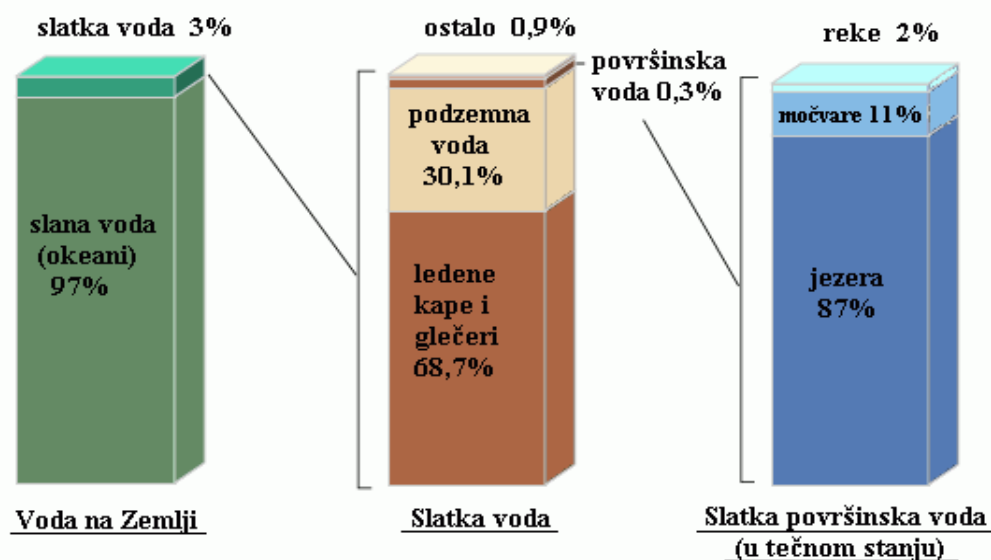
Voda je istovremeno uslov života, životna sredina i sredstvo za proizvodnju. Gradivna je materija živog sveta i u najvećem procentu je zastupljena u njemu. Fizičke, hemijske i meteorološke karakteristike vode zajedno sa istim osobinama O₂ i CO₂ doprinose stvaranju uslova koji favorizuju razvoj živih bića, a biološkim ciklusom kroz koji voda prolazi ostvaruje se niz razmena od vitalnog značaja za biosferu. Energija formiranja molekula H₂O (242 KJ/mol) omogućava veliku stabilnost vode u prirodi, što je u kombinaciji sa njenim molekulskim sastavom čini pogodnom za rastvaranje mnogih supstanci. Kalorijska vrednost vode, odnosno njen toplotni kapacitet (4,2 KJ/kg) jeste esencijalni faktor za termalnu stabilnost u biosferi, dok visok površinski napon uslovljava postojanje kapilarnih pojava i omogućava ishranu biljaka. Sve navedeno čini vodu važnim medijumom za prenos materija, kako organskog tako i neorganskog porekla, jer dok kruži u prirodi ona postaje opterećena suspendovanim materijalom (čestice gline, živi organizmi i dr.), raznim solima (sulfati, hloridi, Na ili Ca karbonati i dr.), kao i organskim materijama i gasovima.

Rastući obim industrijalizacije i urbanizacije postaje glavna pretnja po životnu sredinu i njeno održanje i očuvanje, a time i vode. Logično se javlja i nastojanje da se, u što je moguće većem stepenu, vode u prirodi zaštite od svih vrsta zagađenja pa se danas kvalitet voda prati u brojnim istraživačkim i akreditovanim laboratorijama, kao i zakonskim regulativama vezanim za ovu problematiku. Iako voda poseduje veliku moć samoprečišćavanja pojedini polutanti, naročito teški metali, dovode do promene njenog kvaliteta pa je u studijama zagađenja morske sredine neophodno poznavati njihov sadržaj u sedimentima, vodi i biološkom materijalu, koje se koriste za procenu nepovoljnog antropogenog uticaja. Jedan od prvih koraka ka rešavanju problema ekološkog zagađenja vode je istraživanje i praćenje prisustva i koncentracije štetnih supstanci. Cilj ovih istraživanja je smanjenje sadržaja zagađujućih materija u vodi. To smanjenje treba da bude do nivoa koji se smatra sigurnim u odnosu na nepoželjne uticaje koje izaziva zagađena voda u odnosu na živi svet.

Važnost vode za održavanje života izuzetno je velika. Štaviše, život kakav poznajemo na Zemlji bez vode je nemoguć. Koliko je danas poznato, u našem sunčanom sistemu jedino na Zemlji postoji voda u tečnom stanju. Međutim, uz činjenicu o rasprostranjenosti vode na planeti Zemlji, danas se sve više oseća nedostatak

kvalitetne, pitke vode. Vode koje pijemo i svakodnevno koristimo u različite druge svrhe, kao i vode od kojih zavisi opstanak biljnog i životinjskog sveta koji nas okružuje, sve je manje i sve su zagađenije.

Da je voda ograničen i izuzetno osetljiv prirodni resurs ukazuje i raspodela ukupnih svetskih rezervi vode koja je prikazana na **Slici 1**.



Slika 1. Raspodela svetskih rezervi vode¹

Od postojećih $1,4 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ vode, slana voda čini približno 97%, dok na slatku vodu otpada samo oko 3% ukupne količine (podzemne, površinske vode, ledene kape i glečeri). Vodena površina zauzima čak 70,8% površine Zemlje, a deli se na morske i kopnene vode. Kopnene spadaju u “mlade” vode nastale nakon ledenog doba, dok su morske poznate kao “stare” vode nastale mnogo pre svih oblika života. Morske vodene mase su povezane, iako je njihova površina izuzetno velika. Može se reći da su one u neprestanom pokretu putem morskih struja. Ti pokreti dešavaju se vertikalno i horizontalno, što uzrokuje vrlo specifične hemijske i fizičke osobine morske vode. Ako more posmatramo kao životni prostor tada ono obuhvata dva elementa: morsko dno i morsku vodu. I jedan i drugi prostor imaju svoje posebnosti u odnosu na živi svet.

Sa porastom svih vidova aktivnosti savremenog čoveka pojavljuju se i znaci upozorenja da izvori osnovnih komponenti čovekove okoline, vazduh i voda, nisu neograničeni. Pojavom sve većeg broja polutanata smanjuje se moć samoprečišćavanja ovih medija, a degradacija prirode i biosfere se stalno nastavlja. Povećano zagađenje

voda, predstavlja najstariji i najobimniji oblik zagađivanja čovekove okoline, koji je započeo još krajem XIX veka usled povećanja broja stanovnika u naseljima, kao i naglog industrijskog razvoja. Od tada se iz gradova, industrijskih pogona i poljoprivrednih dobara u vodene ekosisteme slivaju organske i neorganske otpadne materije, koje zagađuju vodu i uzrokuju promene njenih fizičkih, hemijskih i bioloških svojstava. Kao posledica, iz dana u dan s drastičnim povećanjem broja stanovnika, a time i porastom industrijske i poljoprivredne proizvodnje, sve je manje čistih voda. Teški metali zbog svoje toksičnosti, dugog opstajanja i akumulacije u prirodi i kruženja u biosferi, zauzimaju posebno mesto kao zagađujuće materije vode. Pojedini polutanati, među kojima je i većina teških metala, dovode do promene kvaliteta vode do te mere da ona postaje neupotrebljiva u mnoge svrhe. Fizičko-hemijske analize vode odražavaju trenutni kvalitet vode, dok su biološke analize pouzdanije za karakterisanje vremenski dužeg delovanja polutanata. Najveću opasnost za narušavanje kvaliteta voda teškim metalima predstavljaju otpadne vode. Tako dospеле zagađujuće materije preko vode utiču i na vodene organizme. Zbog svoje sposobnosti da apsorbuju zagađujuće materije iz vode, živi organizmi se već dugo vremena koriste kao biološki indikatori zagađenja vode. Analizom koncentracija pojedinih teških metala i određivanjem njihovih efekata na čoveka i okolinu, utvrđuju se procene rizika po zdravlje stanovništva.

1.1. Sastav morske vode

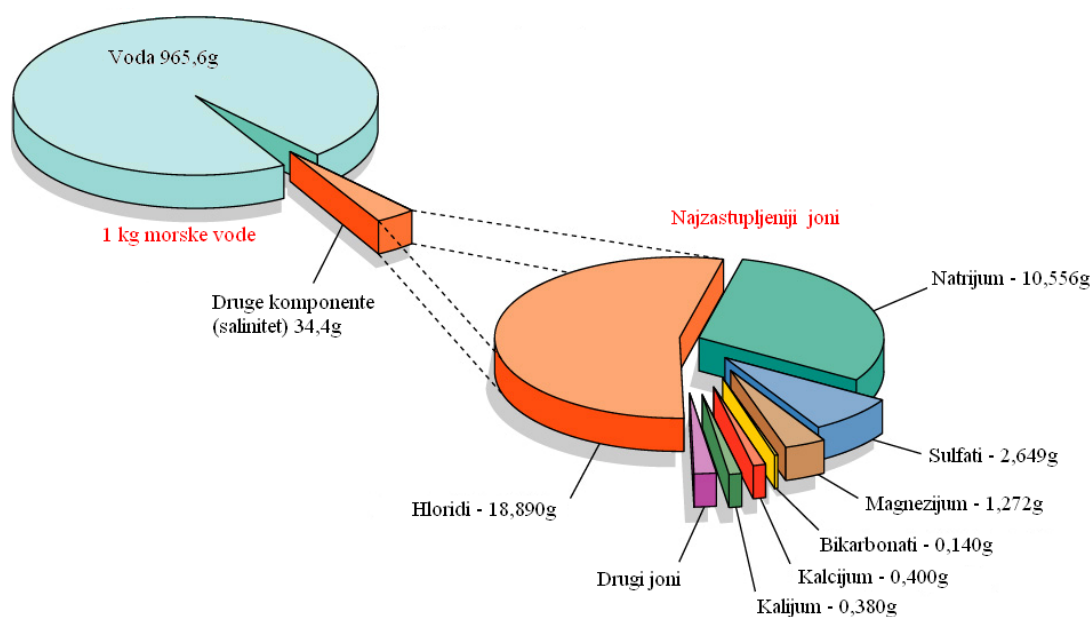
Morska voda je kompleksni rastvor koji sadrži raznovrsne komponente svrstane u sledeće grupe:²

1. glavni, odnosno bazični joni (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Br^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} i K^+),
2. biogeni elementi, kao što su mineralna jedinjenja azota, fosfora i silicijuma,
3. mikroelementi (Li, Rb, Ba, Al, Fe, Mo, Zn, Se, As, Cu, Sn, V, Mn, Ni, U, Ti, Co, Cs, Sb, Ag, La, Bi, Cd, Pb, W, Cr i Hg), i
4. gasovi (O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , H_2S).

Gotovo svaki poznati element je pronađen i u morskoj vodi. Neki su prisutni u veoma visokim koncentracijama, a nekih je veoma malo.

Četiri jona koja čine približno 97% težine svih prisutnih jona morske vode i dominiraju salinitetom su Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} i SO_4^{2-} , dok ostatak saliniteta čine HCO_3^- ,

Ca^{2+} , K^{+} i drugi manje zastupljeni joni. Raspodela saliniteta 1 kg morske vode prikazana je na **Slici 2**.



Slika 2. Prikaz saliniteta 1 kg morske vode³

U okeanima se konstantno odigravaju reakcije u kojima učestvuju bazalitne stene (stene vulkanskog porekla) pri čemu se najintenzivnije od ovih reakcija dešavaju u blizini vrelih izvora na okeanskom dnu. Celokupna zapremina vodene mase postepeno cirkuliše prema dnu gde reaguje sa vrelim bazalitim stenama i vraća se ka površini značajno izmenjenog sastava. Ovim putem, morska voda gubi sav kiseonik i magnezijum, a u isto vreme dobija kalcijum, silicijum, gvožđe i mangan. Kada dođe do mešanja zagrejane i hladne morske vode, Fe, Mn i Si precipitiraju uz izdvajanje pare, a čvrste čestice nastale ovom precipitacijom uklanjaju metale u tragovima iz vode. Teško je proceniti koliko brzo voda u okeanima i morima cirkuliše, ali procena da je u pitanju jedan ciklus u 10 miliona godina ukazuje na važnost ovih reakcija za ustanovljenje sastava morske vode.⁴

1.2. Karakteristike morske vode

Kako su fizičke osobine morske vode funkcija temperature, pritiska i saliniteta, karakteristični sadržaj omogućava da morska voda ima veću gustinu od čiste vode (1020 i 1030 kg/m³ u zavisnosti od temperature morske vode), bolju

provodljivost, da više refraktuje svetlost, ima višu vrednost osmotskog pritiska, nižu tačku mržnjenja ($-1,91^{\circ}\text{C}$), a višu tačku ključanja ($100,56^{\circ}\text{C}$), dok je napon pare vode viši iznad morske vode.⁵

Ukratko, voda teži rastvaranju jer joj prisutni joni povećavaju stabilnost tj. omogućavaju niži energetski sadržaj.

Morska voda obično ima pH vrednost $8,20 \pm 0,10$, ali se ona može menjati u zavisnosti od fotosintetske aktivnosti kojom se troši CO_2 ili respiracije kojom on nastaje. Takođe se menja sa geografskom širinom i funkcija je dubine iz nekoliko razloga: fotosinteze blizu površine, dekompozicije organskih materija u srednjim slojevima i rastvaranja CaCO_3 na veoma velikim dubinama. Kako raste prisutnost CO_2 u atmosferi, tako raste i u okeanima i morima što prouzrokuje pad pH vrednosti, a samim tim biva favorizovano oslobađanje metala iz minerala sa dna. Održavanje približno konstantne pH vrednosti omogućavaju faktori poput saliniteta, zasićenja vode kiseonikom i sadržaja hranjivih soli.⁴

1.3. Sadržaj metala u morskoj vodi

Prema prisutnoj koncentraciji elementi morske vode svrstavaju se u sledeće kategorije:⁶

- makroelementi (>1000 mg/kg),
- mikroelementi ($1-1000$ mg/kg), i
- ultramikroelementi (<1 mg/kg).

U ovom radu će u upotrebi biti izraz “teški metali” koji je pored izraza “elementi u tragovima” sinonim za mikroelemente.

1.3.1. Teški metali

Iako voda može da primi velike količine polutanata i ima izraženu moć samoprečišćavanja, pojedine zagađujuće materije, među kojima je i većina jona teških metala, dovode u velikoj meri do promene kvaliteta vode.

Izraz “teški metali” je neprecizan i široko definisan. Prema Barelu⁷ to su elementi koji su u Periodnom sistemu oivičeni sa Ti, Hf, As i Bi, zajedno sa još dva nemetala (Se i Te). Izraz teški metali bazira se na jednom fizičkom parametru, a ne na nekoj zajedničkoj hemijskoj osobini pa tako može da podrazumeva većinu metala sa

atomskim brojem višim od 20, a isključuje alkalne i zemnoalkalne metale, lantanide i aktinide; može obuhvatati grupu od oko 60 metala čija je specifična gustina veća od 5 g/cm^3 , itd.⁸ Prema nekim autorima,⁹ ovoj kategoriji pripadaju svi metali posle Ca, što je bliže današnjoj upotrebi ovog termina, pa se u teške metale ubraja niz fiziološki važnih elemenata (Fe, Cu, Zn, Mn), zatim vrlo toksični (Pb, As, Hg, Ni, Cd, Sb, Sn) i manje toksični elementi (Au, Ag, Mo, Cr i Co), kao i nekoliko radioaktivnih elemenata (U, Pu i Po).

Prisustvo ovih polutanata u vodi u koncentraciji iznad dozvoljene direktno ugrožava život biljaka, životinja i ljudi, kao značajnih karika u lancu ishrane.¹⁰ Zbog toga je neophodno kontinualno praćenje i razmatranje dozvoljenih koncentracija toksičnih metala u vodi i živim organizmima, jer neželjeni efekti ne moraju biti trenutni, mnogo češće su kumulativni, a kako većina njih deluje inhibitorno na enzime i enzimske sisteme koji su od životnog značaja, posledice njihovog dejstva mogu biti trajne i značajne. Dejstvo teških metala na ljudski organizam može biti embriogeno, mutageno, teratogeno i kancerogeno, a moguće su i naknadne reakcije između pojedinih, inače, samih po sebi bezopasnih metala (sinergizam).

Teški metali nisu biorazgradivi i ne mogu se ukloniti procesom sagorevanja. Trajne su zagađujuće materije i akumuliraju se kako u neživom tako i u živom svetu.¹¹

Svaki metal ima specifičan hemijski oblik koji određuje njegovu rastvorljivost u morskoj vodi i njegovu sposobnost da se inkorporira u biološki sistem.¹² Na rastvorljivost teških metala u morskoj vodi utiču brojni faktori kao što su pH, temperatura, salinitet, prisutnost organskih supstanci, priroda različitih anjona, rastvoreni kiseonik i dr.¹²

Temperatura morske vode najviše zavisi od sunčeve energije koja zagreva površinu mora, a apsorbovana toplota se kondukcijom prenosi ka dubini. Zbog uticaja temperature na hemijsku aktivnost supstanci, fiziološke i biohemijske procese u samom organizmu, povećanje temperature vode uslovljava intenzivniju akumulaciju metala. Ovo je posledica ubrzanja metabolizma, ali i povećane apsorpcije i toksičnosti zagađujućih materija. Sa druge strane, povišena temperatura u nekim slučajevima ubrzava detoksifikaciju.¹² Sadržaj rastvorenih teških metala u vodi opada u prisustvu organskih supstanci koje imaju tendenciju njihovog vezivanja za aktivne funkcionalne grupe.

Toksičnost teških metala umnogome zavisi od njihove hemijske forme. Jonski oblik metala je nepovoljniji jer ovi joni u reakciji sa drugim prisutnim komponentama mogu nagraditi toksična jedinjenja poput oksiradikala (prilikom reakcije prenosa elektrona sa kiseonikom) koji izazivaju ozbiljna oštećenja ćelija biote.¹² Bez obzira na ovu mogućnost sadržaj kiseonika predstavlja veoma važan faktor kvaliteta morske vode. Njegov sadržaj značajno se menja sa porastom temperature mora i saliniteta. U vodu dospeva putem planktonske aktivnosti, ali i apsorpcijom iz vazduha u površinskom sloju.

1.3.2. Poreklo teških metala

Teški metali koji se javljaju u akvatičnim sistemima potiču iz prirodnih izvora (spiranje zemljišta i stena, aerosoli vulkanskog porekla, vetrom nanete čestice zemljišta, kondenzovani prirodni gasovi, kao i specifični sastav čestica morskih soli),¹³ kao i od raznovrsnih aktivnosti čoveka.¹⁴

Antropogeni uticaj na obalne oblasti jeste mozaik sastavljen od različitih tipova unosa zagađujućih materija i mehanizama od kojih su neki predvidivi, a neki ne. Do fizičkog ugrožavanja vode dolazi ispuštanjem zagrejanog voda, radioaktivnih materija i neodgovarajućeg odlaganja smeća, dok industrijska postrojenja, prerada rude i nafte, poljoprivredna delatnost, kao i urbana sredina predstavljaju izvore hemijskog zagađenja.

Samo mali deo teških metala ostaje rastvoren u vodi u obliku jona, jer posle izvesnog vremena veliki deo teških metala se deponuje u sedimentima, gde ih mikroorganizmi transformišu u biološki aktivna ili toksična (organska ili neorganska) jedinjenja koja ulaze u biološke cikluse. Veliki izvor zagađenja mogu biti i različiti tipovi zemljišta u okolini mora, naročito poljoprivredno, sa kojih se kontaminanti unose uz pomoć reka i padavina. I same reke mogu sa sobom nositi određen nivo zagađenja.

Nivoi kontaminacije teškim metalima generalno su viši u zalivima nego u otvorenom delu mora, a kruženje metala u obalnoj zoni ima fundamentalni značaj na geohemijski balans mora. Rastvoreni ili u obliku čestica, teški metali, različitog porekla bivaju transportovani vodenom masom.

1.3.3. Toksičnost i biološka uloga teških metala

Na toksičnost teških metala, pored geohemijskog ponašanja i fiziologije posmatrane vrste živog organizma, utiču i brojni drugi faktori kao što su:

- parametri vode (temperatura, pH, salinitet i rastvoreni kiseonik) koji uslovljavaju fiziološku aktivnost i metabolizam vodenog sveta,
- oblik metala u morskoj vodi (slobodni joni ili čestice),
- prisustvo drugih elemenata (fenomen sinergizma/antagonizma),
- osetljivost organizama (funkcija starosti individue, pola, dostupnosti hrane, ciklusa reprodukcije itd.), i
- postojanje detoksifikacionih mehanizama – adaptacija organizma na prisustvo toksina.¹⁰

Kako je koncept o toksičnosti teških metala zasnovan na kvantitetu kome je organizam izložen, radi zaštite zdravlja ljudi preporučene su maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) teških metala u morskoj vodi, koje su prikazane u **Tabeli 1**.

Tabela 1. Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) teških metala u morskoj vodi¹⁵

Metal	Hemijski simbol	Koncentracija, µg/L
Živa	Hg	0,94
Olovo	Pb	8,1
Kadmijum	Cd	8,8
Nikl	Ni	8,2
Bakar	Cu	3,1
Cink	Zn	81
Gvožđe	Fe	–
Mangan	Mn	–
Kobalt	Co	–

Neki metali, kao što su Mn, Fe, Cu i Zn su esencijalni mikronutritenti kada su zastupljeni u određenim koncentracijama, ali u višku i oni mogu biti toksični. U isto vreme dugoročna izloženost niskim koncentracijama teških metala može imati ozbiljne posledice po zdravlje živih organizama.

Kratak opis bioloških uloga ispitivanih teških metala u organizmima sa mogućim uticajima na ljudsko zdravlje dati su u daljem tekstu.

Gvožđe (Fe)

Gvožđe je jedan od najzastupljenijih elemenata u prirodi. Njegova prosečna koncentracija u zemljinoj kori iznosi 54000 ppm, a u zemljištu 21000 ppm.¹⁶ Slatka voda sadrži 40–1500 ppb gvožđa, dok je njegova koncentracija u morskoj vodi oko 2 ppb. Po preporuci Svetske zdravstvene organizacije (WHO) koncentracija gvožđa u pijaćoj vodi trebalo bi da bude manja od 0,3 ppm.¹⁷ Preporučeni dnevni unos gvožđa ishranom kreće se u opsegu od 50–400 µg/dan. Dozvoljeni nivo Fe u ljudskoj krvi je 50–175 µg/dL i 90 µg/L u urinu.¹⁶

U morskoj vodi se primarno nalazi kao Fe^{3+} jer se svaki formirani katjon Fe^{2+} oksiduje. Koncentracija gvožđa značajno varira sa promenom lokacije i dubine i opada na površini usled korišćenja vode od strane morskih organizama. Kada nije vezano za neki organski molekul, gvožđe u morskoj vodi postoji kao hidroksid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koji je prilično nerastvoran na $\text{pH}=8,20$, odnosno Fe^{3+} predstavlja jedan od najmanje rastvornih katjona u morskoj vodi.⁴

Fe je element od vitalnog značaja za biljni i životinjski svet. Veći deo gvožđa (60–70%) u tkivima životinja je esencijalno ili funkcionalno, a 30–40% gvožđa je uskladišteno u organizmu. Esencijalno gvožđe je sastavni deo hemoglobina, mioglobina i respiratornih enzima koji su uključeni u intraćelijski oksido-redukcioni proces.⁴

Apsorbuje se samo ukoliko je u fero obliku (dvovalentno gvožđe), a prisustvo nekih metala (Cd, Cu i Pb) smanjuje njegovu apsorpciju u telo.⁴

Nedostatak gvožđa može izazvati infekcije, anoreksiju, upale, nefrozu, anemiju, bledilo, letargiju i nadutost, dok višak izaziva oštećenje jetre, srca i pankreasa, hipoglikemiju, cijanozu, povraćanje, dijareju i rak jetre.¹⁶

Cink (Zn)

Cink je relativno široko rasprostranjen u prirodi. U zemljinoj kori prosečna koncentracija cinka je 70 ppm, dok je u zemljištu 36 ppm. Najčešće se javlja u obliku minerala ZnS , ZnO i ZnCO_3 . Koncentracija Zn u slatkoj vodi iznosi 20 ppb, a u morskoj 4,9 ppb.¹⁶

Pored Zn^{2+} jona na visokoj vrednosti pH postoje ZnCO_3 i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ koji pri većoj koncentraciji cinka formiraju nerastvorne precipitate dok kompleksi višeg reda kao što

su $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ili $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ mogu biti formirani samo na pH vrednostima znatno višim od onih u morskoj vodi.¹⁸

Cink je neophodan element za život svih životinja i ljudi, ali njegova koncentracija mora da bude u dozvoljenim granicama. Dnevni unos kod čoveka limitiran je na 100–200 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Dozvoljeni nivo Zn u ljudskoj krvi je 500 $\mu\text{g}/\text{dL}$, dok je u urinu dozvoljeni nivo 300 $\mu\text{g}/\text{L}$. Cink igra važnu ulogu u biološkim i geohemijskim procesima. Kofaktor je enzima karbo-anhidraze, u telu je vitalni nutrijent koji stimuliše rast, jača imunitet i pomaže u zarastanju rana.¹⁶

Pored svih poželjnih efekata prisustva cinka, postoje i loši, izazvani njegovim nedostatkom, ali i preteranom koncentracijom u životnoj sredini. Bez obzira na to što je esencijalan element njegov sadržaj mora biti ograničen. Višak cinka može izazvati grčeve, pankreatitis, vrtoglavicu, paralizu i dermatitis, a nedostatak cinka uslovljava sporiji fizički razvoj, gubitak čula dodira i mirisa, slabije zarastanje rana, gubitak apetita itd. Cink je neophodan trudnicama jer olakšava porođaj i jača imunitet ploda.¹⁶

Mangan (Mn)

U prirodnom okruženju Mn se retko javlja u slobodnom stanju. Bitne manganove rude su MnO_2 , Mn_2O_3 i Mn_3O_4 . Široko je rasprostranjen u prirodi. Prisustvo Mn u vazduhu uglavnom je povezano sa malim česticama prašine. Prosečna koncentracija Mn u zemljinoj kori je 1000 ppm, u zemljištu 320 ppm, u slatkoj vodi 15 ppb i u morskoj vodi 0,2 ppb.¹⁶ Svetska zdravstvena organizacija preporučuje koncentraciju mangana u pijaćoj vodi manju od 0,1 ppm.¹⁷

Pokretljivost mangana je prilično niska, generalno je još niža u oksidacionim uslovima jer se nalazi kao Mn^{4+} (MnO_2). Inače, postaje pokretljiviji u kiseloj anaerobnoj sredini.¹⁶

Mangan je esencijalni element koji je prisutan u svim živim organizmima. Ulazi u sastav mnogih metaloenzima i ima funkciju da ublažava negativne posledice izazvane drugim metalima. Preporučeni dnevni unos za čoveka kreće se u rasponu od 20 do 90 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Dozvoljeni nivo Mn u krvi čoveka je od 0,5 do 1,0 $\mu\text{g}/\text{dL}$.

Nalazi se u svim živim organizmima i esencijalan je za zdravlje čoveka, a njegov nedostatak nema specifičnih štetnih efekata po čoveka. Njegov višak dovodi do pojave oboljenja sličnog Parkinsonovoj bolesti, ciroze jetre i iritacije očiju.¹⁶

Bakar (Cu)

Bakar je široko rasprostranjen u prirodi. Najčešće rude bakra su CuFeS_2 , Cu_2O i $\{\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2\}$. Njegova prosečna koncentracija u zemljinoj kori je 50 ppm, u zemljištu 15 ppm (zavisi od geografskih uslova), u slatkoj vodi 3 ppb i u morskoj vodi u opsegu od 0,05 do 3,0 ppb. Prema preporuci Svetske zdravstvene organizacije (WHO) koncentracija bakra u vodi za piće treba da se nalazi u opsegu 0,01–0,05 ppm.¹⁷

Njegova pokretljivost je primarno uslovljena visinom pH vrednosti (pri niskim pH vrednostima mobilnost Cu je veća), zatim koprecipitacijom, ali i sorpcijom na organskim materijama i glini. Bakar je funkcionalni sastojak svih ćelija i ima veliki uticaj na aktivnost proteina i enzima. Nije toksičan u obliku metala, ali neke od njegovih soli jesu. Preporučeni dnevni unos Cu za čoveka kreće se od 150 do 600 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Dozvoljena koncentracija Cu u krvi i urinu čoveka iznosi 70–155 $\mu\text{g}/\text{dL}$ i 2–80 $\mu\text{g}/\text{L}$, respektivno.¹⁶

Pored Hg i Ag, uprkos postojanju velikog broja detoksifikacionih mehanizama, bakar spada u najtoksičnije metale za veliki broj morskih vrsta. Nedostatak Cu u organizmu izaziva različite poremećaje poput anemije, nefroze i depigmentacije, a više koncentracije izazivaju vrtoglavicu, dijareju, hemolitičku anemiju, neurološku i bubrežnu disfunkciju, hipertenziju i dermatitis.¹⁶

Kobalt (Co)

Kobalt je redak metal i u prirodi se ne javlja u slobodnoj formi, već u obliku sulfida, arsenida i oksida. Prosečan sadržaj kobalta u zemljinoj kori je oko 22 ppm, u zemljištu 10 ppm, u slatkoj vodi 0,1 ppb i u morskoj vodi 0,05 ppb.

Umereno visoka pokretljivost kobalta je ograničena koprecipitacijom sa manganom (MnO_2).¹⁶

Preporučeni dnevni unos Co u ljudski organizam iznosi 0,1 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Dozvoljena vrednost u ljudskoj krvi iznosi 0,018 $\mu\text{g}/\text{dL}$, a u urinu 1–2 $\mu\text{g}/\text{L}$. Esencijalan je za zdravlje ljudi (najpoznatije biološki aktivno jedinjenje kobalta je vitamin B12) tako da usled nedostatka ovog elementa može doći do anemije. Sadržaj viši od dozvoljenog dovodi do: plućnog edema, vrtoglavice, kardioempatije, hematoloških poremećaja, deformacije kostiju i niskog krvnog pritiska.¹⁶

Nikl (Ni)

Nikl je u prirodi redak element. Njegove najbitnije rude su $\{(FeNi)_9S_8\}$, NiAs i NiAs₂. Prosečna koncentracija Ni u zemljinoj kori iznosi 75 ppm, u slatkoj vodi 1,5 ppb i u morskoj vodi 1,7 ppb.

Soli nikla su, generalno, rastvorljive u vodi pa im je koncentracija u industrijskom otpadu često visoka. Sa povećanjem rastvorljivosti, raste toksičnost nikla pa tako i opasnost po ljudsko zdravlje. Prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji nivo Ni u vodi za piće ne bi trebalo da prelazi 0,5 ppm, a u namirnicama 1 ppm.¹⁷ Preporučeni dnevni unos Ni kreće se u intervalu od 35 do 900 µg/dan. Dozvoljena koncentracija u ljudskoj krvi iznosi 1–28 µg/dL, a u urinu 0,1–10 µg/L.¹⁶

Ono što je karakteristično za ovaj esencijalni element, neophodan za rast i razvoj biljaka, je to da je on izuzetno jak alergent (izaziva tzv. Ni-dermatitis, osip) i da najozbiljnije posledice po ljudsko zdravlje izaziva kada se inhalira. Rak pluća, nosa, kostiju i stomaka neke su od mogućih posledica izloženosti povišenom sadržaju nikla.¹⁶

Kadmijum (Cd)

Retko se javlja u prirodi, vrlo je toksičan element i ne nalazi se u humanom organizmu po rođenju, već se vremenom akumulira. Kadmijum je blisko povezan sa cinkom. Koncentracija Cd u zemljinoj kori iznosi 0,15 ppm, u zemljištu 0,1–0,5 ppm i u morskoj vodi 0,1 ppm. Po Svetskoj zdravstvenoj organizaciji koncentracija Cd u slatkoj vodi ne bi trebalo da pređe 0,032 ppm.¹⁷

Kadmijum nije esencijalan element ni za jedan organizam, mada, iz nepoznatih razloga, on pojačava fotosintezu i rast fitoplanktona pri koncentracijama do 100 mg/L.¹⁰

Dozvoljeni dnevni unos ovog teškog metala iznosi 10 do 60 µg/dan i ne bi trebalo da pređe koncentracije od 0,3–1,2 µg/dL i 100–3000 µg/L u ljudskoj krvi i urinu, respektivno. Koncentracija koja je viša od dozvoljene može dovesti do: dijareje, zaostatka u rastu, deformacije kostiju, oštećenja bubrega, anemije, hipertenzije, raka prostate i pluća, visoke telesne temperature, kašlja, vrtoglavice, povraćanja i glavobolje.¹⁶

Olovo (Pb)

Olovo je relativno čest metal koji je bio u upotrebi još u starim civilizacijama. Glavna ruda olova je PbS, dok su ostale bitne rude $PbCO_3$ i $PbSO_4$. Prosečna koncentracija Pb u zemljinoj kori iznosi 12,5 ppm, u slatkoj vodi 3,0 ppb, a u morskoj vodi 0,03 ppb. Prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji voda koja se koristi za piće ne bi trebalo da sadrži olova više od 500 ppb.¹⁷

Pokretljivost olova je relativno niska i ograničena njegovom tendencijom da se adsorbuje na manganu, gvožđu i nerastvornim organskim materijama. U morsku sredinu uglavnom dospeva putem atmosferskog aerosola.

Olovo je toksično za ljudsko zdravlje ukoliko dnevni unos prekorači vrednost od 100–429 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Dozvoljeni nivo Pb u ljudskoj krvi i urinu iznosi 10–25 $\mu\text{g}/\text{dL}$ i $<80 \mu\text{g}/\text{L}$, respektivno. Olovo i njegova jedinjenja su izuzetno otrovni i predstavljaju glavnu pretnju zdravlju životinja i čoveka, a lako prodiru u organizam kroz kožu, usta i organe za disanje. Posledice trovanja olovom su mnogobrojne: anemija, povraćanje, gubitak apetita, oštećenje mozga, jetre i bubrega, glavobolja, koma itd.¹⁶

Živa (Hg)

Živa u prirodi postoji kao slobodan metal. Najčešći komercijalni izvor žive predstavlja tamno crveni HgS. Prosečna koncentracija Hg u zemljinoj kori iznosi 0,02 ppm, u slatkoj vodi 0,07 ppb, a u morskoj vodi 0,03 ppb.¹⁶

U površinskim vodama živa se najviše nalazi u obliku hlorida i hidroksida, ali joj je mobilnost ograničena adsorpcijom od strane živih organizama.

Riba i riblji proizvodi sadrže veću koncentraciju Hg u obliku metil žive. Preporučeni dnevni unos žive iznosi 300 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Njena dozvoljena koncentracija u krvi i urinu čoveka iznosi 0,6–59 $\mu\text{g}/\text{dL}$ i $<200 \mu\text{g}/\text{L}$, respektivno.¹⁶

Dejstvom bakterija dolazi do metilacije žive čiji je produkt najtoksičnije jedinjenje ovog elementa (metil živa, CH_3Hg) koje je zbog svog organskog dela molekula rastvorljivo u masnom tkivu. Vodene vrste akumuliraju metil živu, koju apsorbuju direktno iz vode ili je unose kao rezultat sopstvene pozicije u lancu ishrane što direktno prouzrokuje povećanu izloženost ljudi dejstvu ovog polutanta. Metil živa u mozak dospeva putem krvi, oksiduje se i u tako oksidovanom obliku ostaje u mozgu gde prouzrokuje razaranje ćelija. Pored toga deluje kancerogeno i mutageno.

Živa ima dobro okarakterisane toksične efekte na fiziološki i neurološki sistem čoveka. Organizam je brzo apsorbuje i skladišti u jetri, bubrezima, slezini i kostima. Trovanje ovim teškim metalom za posledicu može imati: vrtoglavicu, glavobolju, povraćanje, abdominalne bolove, dijareju, neurološke poremećaje, gubitak vida i sluha i dr.¹⁶

1.3.4. Sadržaj teških metala u morskoj vodi

Iako su teški metali prirodni sastojci Zemljine kore i prisutni su u svim ekosistemima njihova koncentracija značajno je uvećana ljudskom aktivnošću. Koncentracija metala u morskoj vodi varira tokom vremena što je uzrokovano različitim faktorima poput plime i oseke, spoljašnje temperature, doticanja sveže vode i dr.

Zalivi su zone u kojima dolazi do kompleksnih interakcija između rečnih i morskih procesa koji su geohemijska “zamka” za teške metale. Mešanje ovih voda izaziva promenu saliniteta koji utiče na raspodelu kontaminanata.

Sa porastom saliniteta i pH vrednosti, neke rastvorene supstance, kao što je gvožđe, mogu se istaložiti i ujedno ukloniti druge rastvorene komponente precipitacijom (npr. mangan). Drugi elementi, koji dospevaju do morske vode adsorbovani na rečnim česticama, mogu biti desorbovani dejstvom većeg sadržaja soli.

Dokazano je da se raspodela metala između čvrste i tečne faze procesima adsorpcije, desorpcije, precipitacije, koagulacije i flokulacije frekventno dešava i da procenat i stepen njihovog odigravanja zavisi od mnogih faktora uključujući reaktivnost teških metala i hidrodinamiku zaliva.

Određivanje sadržaja rastvorenih metala predstavlja analitički problem, jer su ove koncentracije niske (često na granici detekcije) pa iziskuju prekoncentrisanje, što ih čini pogodnim za nenamernu kontaminaciju. Ono što je najvažnije kod merenja ovih koncentracija jeste da one obezbeđuju ocenu ukupnog prisustva metala, a ne samo dela koji je dostupan za akumulaciju od strane morskih organizama tj. biodostupan, a upravo je ta frakcija potencijalno toksična i ekološki važna.

U proteklih nekoliko dekada značajna pažnja je posvećena određivanju koncentracija teških metala kao i rešavanju problema nepovoljnog uticaja istih na različite vodene ekosisteme, a rezultati ovih istraživanja prikazani su u **Tabeli 2**.

Tabela 2. Koncentracija teških metala (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg) u µg/L u morskoj vodi iz objavljenih podataka za Španiju,^{19,20} Italiju,^{21,22,23,24} Albaniju,²² Grčku,²⁵ Egipat,^{26,27} Koreju,²⁸ Čile,²⁹ Tajland³⁰ i Mediteransku obalu³¹

Država	Lokacija	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg	Ref
Španija	Zaliv Vigo			6,1-7,6	17,5-25,9			0,43-1,00	1,7-7,1		19
	Zaliv Pontevedra			9,6-514,0	8-915			0,19-13,3	0,64-188,0		19
	Zaliv Arousa			6,3-14,2	4,5-29,5			0,12-0,22	0,16-1,80		19
	Kanarska ostrva			0,4-173,4	0,4-110,9		0,5-13,7	0,070-1,6	0,2-116,9		20
Italija	Zaliv Venecije		3,98-8,02	1,38-4,08	4,98-34,60		2,18-4,59		0,10-0,59		21
	Regija Kampanija		0,38-9,57	0,60-4,99	1,18-34,78		0,10-0,83	0,02-0,62	0,070-1,10		22
	Pokrajna Apulija		0,04-4,52	0,5-5,0	0,070-20,94		0,11-1,26	0,01-0,25	0,040-2,93		22
	Obala Tirenskog mora			0,79-1,67	4,75-7,21			0,12-0,14	1,05-2,83		23
	SZ Mediteran					0,01-0,02	0,20-1,40	0,01-0,02	0,04-0,08		24
Albanija	Obala Jadranskog mora		0,04-4,82	0,30-4,87	0,07-14,09		0,11-1,36	0,01-0,22	0,040-6,53		22
Grčka	Obalne vode		0,02-13,0	0,03-20,7	0,02-33,3		0,06-41,9	0,002-2,3	0,030-12,2		25
Egipat	Suetski kanal	23,8-32,8	3,75-4,56	3,37-4,78	18,83-21,46		2,69-3,65	0,22-0,27	2,75-3,17		26
	Obala Mediterana	27,2-70,9	2,7-31,3	3,7-4,9	20,8-59,3	7,4-20,5		0,66-6,45	2,65-26,10		27
Koreja	Južno more			0,15-4,84	1,27-35,60			0,05-0,43	0,21-8,79		28
Čile	Obala Pacifika		1,22-4,24	0,16-41,42	225,2-631,1		1,33-3,11				29
Tajland	Tajlandski zaliv			0,5-2,1	4,0-21,0			0,01-0,26	0,001-1,16		30
Obale Mediterana										0,005-0,14	31

1.3.5. Živi organizmi kao indikatori zagađenja mora teškim metalima

Praćenje zagađenja mora tragovima metala, koje predstavlja osnovu za kontrolu zagađenja životne sredine, najčešće je ograničeno mogućnostima i granicama detekcije postojećih analitičkih tehnika, ali i opštim nedostatkom interesa, jer se reke i okeani već duže vreme koriste za odlaganje raznog otpada.

Biološki indikator je organizam koji se može koristiti za kvantifikaciju relativnih nivoa zagađenja merenjem koncentracije toksina u tkivima. U ove svrhe se može koristiti ceo organizam ili samo neki njegov deo.³² Bioakumulacija je vremenski proces koji traje i zato je neophodno kontrolisati sadržaj metala na duži vremenski period, čime se eliminišu problemi mešanja vodene mase, što živim organizmima daje prednost kao bioindikatorima u odnosu na analizu vode i sedimenta. Živi organizmi, zbog svoje sposobnosti da apsorbuju razne zagađujuće materije iz vode, predstavljaju veoma pogodan indikator za analizu zagađenja morske sredine.

Primena živih organizama ima niz prednosti u odnosu na standardne hemijske metode analize teških metala u uzorcima morske vode. Pre svega, koncentracije teških metala u živim organizmima su značajno veće u odnosu na morsku vodu, pa se ispitivanjem živih organizama smanjuje mogućnost zagađenja uzorka istim pri njihovom sakupljanju i analizi. Poseban problem kod klasičnih metoda analize uzoraka morske vode predstavlja nedostatak korelacije između ukupne koncentracije teških metala u vodi i njihove biološke dostupnosti. Živi organizmi, za razliku od klasičnih metoda, omogućavaju određivanje tačne koncentracije biološki dostupnih oblika metala u morskoj sredini.

Bioindikatori nam daju “rane upozoravajuće signale” o mogućim efektima zagađujućih materija na populaciju ili komune. Identifikovana su četiri nivoa biološke organizacije: sub-organizmi, organizmi/individue, populacije i ekosistem. Subletalni efekti se najpre ispoljavaju na molekularnom i biohemijском nivou. Da bi se efekti zagađenja ispoljili na čitavu populaciju ili komunu mora da prođe duži (latentni) vremenski period.³²

Kriterijumi koje idealni organizam treba da zadovolji da bi se koristio kao bioindikator zagađenja morske sredine su:

- organizam mora stalno akumulirati i tolerisati velike količine zagađujućih materija,

- mora biti stalno vezan za jedno mesto (kako bi bio stvarni “predstavnik” za dato područje),
- mora biti lako dostupan za sakupljanje, identifikaciju i rukovanje,
- mora imati dovoljno dug životni vek kako bi se ispoljio fenomen bioakumulacije i osiguralo uzorkovanje kroz duži vremenski period,
- mora biti dosta veliki (da na raspolaganju bude dovoljno tkiva za hemijsku analizu),
- mora tolerisati velike promene temperature i saliniteta vode.³³

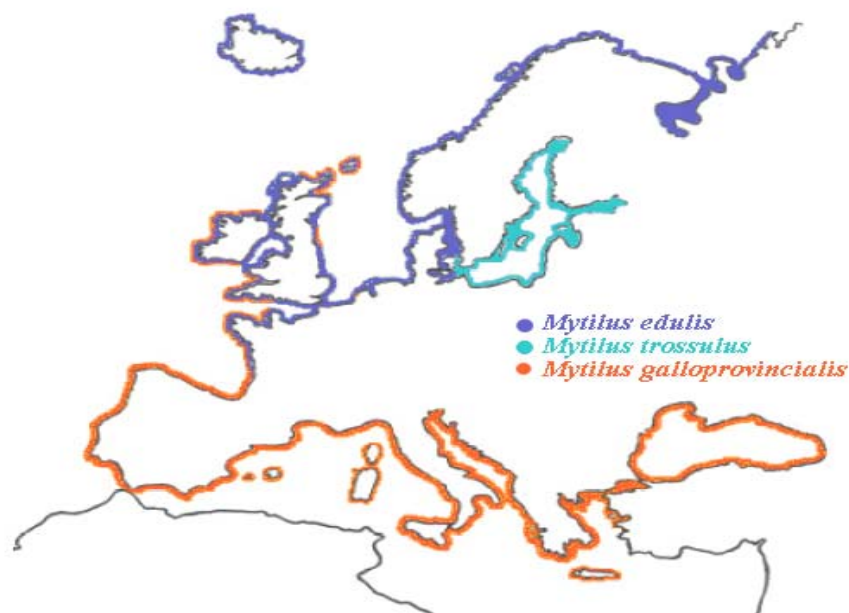
Uz gore navedeno, trebalo bi poznavati i međusobni odnos sadržaja metala u organizmu i u okolnoj vodi, uticaj promene temperature, saliniteta i drugih hidrografskih faktora na organizam.

2. Opis vrste: Mediteranska školjka (*Mytilus galloprovincialis*), Dagnja

2.1. Rasprostranjenost

Morska školjka rod *Mytilus* (porodica *Mytilidae*) u Evropi obuhvata 3 podvrste, *M. edulis* L. 1758 (Plava školjka), *M. trossulus* Gould 1850 (Baltička školjka) i *M. galloprovincialis* Lamarck 1819 (Mediteranska školjka).³⁴ Školjke roda *Mytilus* danas su široko rasprostranjene u mnogim obalskim područjima sveta, u vodama umerenog i subpolarnog pojasa. *M. trossulus*, hladnovodna vrsta koja toleriše nizak salinitet, javlja se u Baltičkom moru i nekim oblastima severne Evrope. *M. edulis*, umereno hladnovodna vrsta, takođe toleriše nizak salinitet, što joj omogućava da opstane u oblastima u kojima dolazi do mešanja slatke i slane vode, dominantna je vrsta u centralnoj i severnoj Evropi. Vrsta *M. galloprovincialis* je rasprostranjena u toplijim vodama i ne toleriše znatne varijacije saliniteta, karakteristična je za obale Mediterana, Crnog mora i atlansku obalu Iberijskog poluostrva.

M. galloprovincialis, *M. edulis* i *M. trossulus* su srodne vrste i njihova identifikacija je posebno teška jer je poznato da hibridizuju (da se ukrštaju) u oblastima gde se geografski preklapaju. Tačna identifikacija danas je moguća upotrebom DNK genetskih metoda.^{35,36} Rasprostranjenost ove tri vrste školjki koju je dao Gosling³⁴ prikazana je na **Slici 3**.



Slika 3. Rasprostranjenost *M. galloprovincialis*, *M. edulis* i *M. trossulus* u Evropi³⁴

Mediteranska školjka *M. galloprovincialis*, dagnja, je nativna vrsta Mediterana, Jadranskog mora i Atlantskog okeana od Maroka do Irske.³⁴ Zbog svoje sposobnosti da toleriše topliju vodu i antropogene uticaje ova invazivna vrsta se iz svog prirodnog staništa proširila i na ostale krajeve sveta, pa je danas možemo pronaći u vodama Hong Konga, Japana, Koreje, Australije, Novog Zelanda, Havaja, Meksika, Kalifornije, Kanade, Britanije, Irske i Južne Afrike gde se proširila 1970. godine.³⁷ Za sada nije poznato da li je ekspanzija ove vrste u Atlantskom i Tihom okeanu posledica klimatskih promena ili ljudskog delovanja, ali je najverovatnije uticaj oba faktora.^{38,39,40,41}

Poznato je da je *M. galloprovincialis* u stanju da potisne native vrste školjki i tako postane dominantna vrsta na određenim lokalitetima.³⁷ Razlog tome je što *M. galloprovincialis* može da raste brže od nativnih vrsta školjki i ima reprodukciju od 20 do 200% veću nego autohtone vrste.³⁷ Stoga je ova vrsta istovremeno ekološki invazivna i izvor “genetskog zagađenja” koja može da ugrozi genetski integritet nativnih vrsta školjki.⁴²

Školjke *M. galloprovincialis* žive u gustim kolonijama pričvršćene za čvrstu podlogu, kamen, druge školjke, stubove, konopce, bove ili brodove, **Slika 4.**

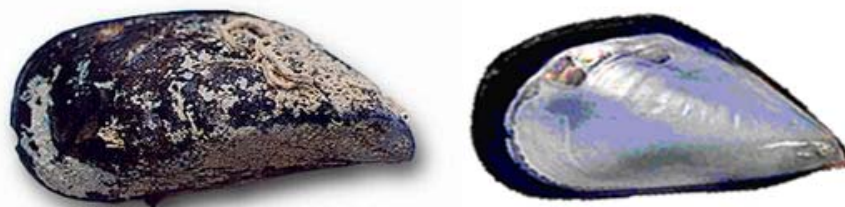


Slika 4. Izgled dagnji *Mytilus galloprovincialis* u svom prirodnom staništu

Najgušća naselja nalaze se u pojasu plime i oseke. Najčešće obitava od 0 do 5 m dubine, ali na nekim mestima nađena je čak i na 40 m dubine u blizini podzemnih izvora. Odgovaraju im područja sa umerenim dotokom slatke vode, bogata planktonom i organskim detritusom (suspendovanim česticama organskog porekla), pa se mogu naći i u zagađenim vodama luka i oko kanalizacionih otvora.

2.2. *Biologija*

Mytilus galloprovincialis je lepezastog, trouglastog ili jajolikog oblika, jednakih ljuštura koje su spolja crno-ljubičaste, a iznutra sedefasto bele boje. Ljuštura su tanke, oštih ivica, napred šiljate, a pozadi proširene i zaobljene, **Slika 5**.



Slika 5. Izgled ljuštura dagnje *Mytilus galloprovincialis*

Spoljašnji sloj ljuštura izgrađen je od organske supstance konhiolina, ispod kojeg se nalaze jedan ili dva sloja kalcijum karbonata. Ljuštura su spojene na prednjem kraju školjke pomoću ligamenta. Ispitivanja prazne ljuštura su pokazala da je unutrašnjost bele boje sa širokom linijom ljubičaste ili tamno plave boje duž koje je prikačen plašt. Na unutrašnjoj strani ljuštura nalaze se mišićni ožiljci koji služe kao tačke vezivanja velikog zadnjeg i malog prednjeg mišića. Ljuštura se zatvaraju aktivno, pomoću ova dva mišića zatvarača koji imaju posebnu ulogu kada je školjka izložena

vazduhu. Na leđnoj strani školjke nalazi se elastični ligament koji deluje kao antagonist mišićima zatvaračima i automatski otvara školjku čim mišići popuste, **Slika 6**. Zbog toga su uginule školjke uvek otvorene. Prisustvo koncentričnih prstenova na ljušturama intezivno se koristi kako bi se pouzdano procenila starost školjki. U toku jedne godine, tokom proleća, formira se po jedan koncentrični prsten.⁴³ Pod optimalnim uslovima (subpolarni pojas) ove školjke dostižu dužinu od 100 do 150 mm i masu do 200 g, dok na obalama koje su intezivno izložene plimi i oseci dostižu dužinu od 20 do 30 mm čak i posle 15–20 godina.⁴⁴ Dagnja duga 5 cm može filtrirati 5 litara vode na sat. Važnu ulogu u životnom ciklusu dagnji igraju faktori okoline kao što su temperatura, salinitet morske vode i koncentracija hranljivih soli. Temperatura morske vode ima značajan uticaj na polnu aktivnost, rast i intenzitet ishrane, salinitet utiče na rast, količinu mesa i smrtnost školjki, a hranljive soli utiču na produkciju fitoplanktona. Optimalna temperatura morske vode za rast dagnji je 15–25°C, dok njihova biološka aktivnost opada na temperaturama preko 25°C. Odgovara im salinitet morske vode od 5 do 40‰, ali optimalan salinitet za rast je opseg od 20–35‰.³⁸ Spoljašnji faktori kao što su nagla promena saliniteta, temperature, hemijskog sastava vode, morske struje, kao i zrelost školjke utiču na izbacivanje polnih produkata. Za rast dagnji vrlo je važan i prehrambeni potencijal morske vode tj. sastav i biomasa planktona i količina detritusa u morskoj vodi.⁴⁵

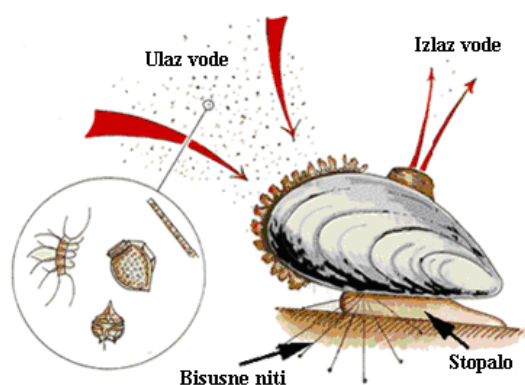


Slika 6. Unutrašnji izgled dagnje *Mytilus galloprovincialis*

Telo dagnje je srednja viscelarna masa koja se sastoji od trupa, prstenastog stopala i plašta koji sa svih strana prijanja uz ljušturu, **Slika 6**. Plašt (omotač) se sastoji od dva tkiva koja u potpunosti zatvaraju životinju u ljušturu. Sam plašt se sastoji od vezivnog tkiva sa krvnim sudovima, nervima i mišićima. U plaštu i u malom nastavku uz stopalo smeštena je polna žlezda (gonada). Na osnovu boje gonade može se utvrditi

polna razlika, pri čemu su muške mlečno bele ili krem boje, a ženske narandžaste ili žute boje. Mreste se dva puta godišnje, u rano proleće i kasnu jesen, kada dagnja ispušta 5–25 miliona jaja.

Velike lisnate škrge školjkama ne služe samo za disanje, nego im omogućavaju i ishranu. Škržni listići imaju oblik slova W. Kroz njih se filtrira voda, a služe i za uzimanje hranljivih materija. Zbog toga dagnje u svom telu mogu akumulirati i velike količine štetnih i otrovnih materija, pa pri njihovoj konzumaciji treba imati u vidu iz kog biotopa potiču. Hrane se planktonom, organskim lebdećim česticama, algama i detritusom, filtrirajući hranljive supstance iz morske vode, **Slika 7**.



Slika 7. Prikaz načina ishrane dagnje *Mytilus galloprovincialis*

Mogu da se kreću pomoću stopala, ali je kretanje vrlo sporo. Kada nađu odgovarajuću čvrstu podlogu, stopalo školjke luči proteinske niti – vlakna, koja pričvršćuju dagnju za podlogu.⁴⁶ Svuda gde raste, dagnja se može i uzgajati, a u nekim zemljama se osim za jelo, samlevene ljuske koriste u mnoge svrhe, poput đubriva, materijala za gradnju i itd.

2.3. Ekologija

Merenje i praćenje nivoa zagađenja u organizmima tj. biomonitoring, predstavlja jedini metod koji uzima u obzir i integriše sve promene u kvalitetu vode koje mogu da utiču na akumulaciju zagađujućih materija u organizme i na kraju njihov mogući uticaj na čoveka putem konzumiranja plodova mora.⁴⁷ “Mussel Watch” programi su korišćeni za procenu priobalnog zagađenja životne sredine, kako bi nacionalni podaci pridobili globalni kontekst. Dakle, programi praćenja i merenja nivoa zagađenja su osmišljeni kako bi se kontrolisao kvalitet morske sredine bez posebnog naglašavanja o tome kako

zagađenje medija može potencijalno uticati na zdravlje organizama, a samim tim i na čoveka. Rezultati koncentracija tragova metala Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Ti i Pb, u školjkama i ostrigama su ušli u četiri fajla koja su stvorila svetsku “Mussel Watch” bazu podataka.

Međutim, tokom poslednjih decenija sve je više dokaza o postojanju dubokog uzajamnog odnosa između zdravlja životne sredine i zdravlja ljudi. Stoga je usvojen novi pristup i stroge aktivnosti monitoringa životne sredine, a novi “Mussel Watch” programi su razvijeni na osnovu ovog inovativnog koncepta. Danas, svetski “Mussel Watch” podaci su rezultat dva dugoročna “Mussel Watch” programa – “Mussel Watch” program Francuske i Nacionalni status i trendovi, program Sjedinjenih Američkih Država.⁴⁸

Prvi “Mussel Watch” program je realizovan u SAD tokom 1970-tih godina,⁴⁹ u cilju praćenja nivoa zagađujućih mikroelemenata i organohlorida. “Mussel Watch” program SAD je kordiniran od strane Nacionalne administracije za okeane i atmosferu i proširen je početkom 90-tih i na Latinsku Ameriku. Školjke *M. edulis* i *M. californianus* su korišćene duž Atlantske i Pacifičke obale kao bioindikatori, dok su ostrige *Crassostrea virginica* korišćene u Meksičkom zalivu i južnom Atlantiku.⁴⁸

Nekoliko evropskih zemalja sprovodi slične nacionalne “Mussel Watch” programe, kao npr. Francuska, Italija i Španija. 1974 godine u Francuskoj je rađen program kako bi se procenio nivo metala i organohlorida duž Francuske obale. Školjke *M. galloprovincialis*, *M. edulis* i ostriga *C. gigas*, su sakupljane dva puta godišnje na oko sto lokacija.⁵⁰ Uprkos nekoliko nacionalnih programa, veliki “Mussel Watch” program za Mediteran nije rađen. Tek 2002. godine pokrenut je Mediteranski “Mussel Watch” program projektovan kao regionalni program za otkrivanje i detekciju radionukleida i zagađujućih materija u tragovima u organizmima za dato područje.

Od kada je Goldberg⁵¹ predložio primenu “Mussel Watch” koncepta baziranog na podobnosti školjke kao bioindikatora zagađenja, većina nacionalnih i međunarodnih monitoring programa zagađenja mora upravo su i bazirana na ovom konceptu. Svetski “Mussel Watch” program je počeo sa prikupljanjem uzoraka sa ograničenog broja lokacija u svakoj zemlji s obzirom da za pojedine zemlje ovakvi podaci ne postoje.^{52,53} Na primer, studije o nivou tragova metala u školjkama *M. galloprovincialis* sa obala Turske su relativno retke i malo je podataka objavljeno u naučnoj literaturi.⁵²

Međunarodni monitoring programi su uspostavili standarde za uzorkovanje i procedure za pripremanje uzoraka,⁵⁴ kako bi uklonili eventualne greške i kontaminaciju uzoraka, a zatim je razvijena i standardizovana metoda aktivnog praćenja.⁵⁵ Između ostalog ovo uključuje i dubinu uzorkovanja, sezone i veličinu jedinki. U praksi se pokazalo da postoje vrlo velike razlike u sadržaju metala u prirodnim populacijama dagnji iz različitog područja, čak i kada su jedinke približno iste dužine.^{51,56,57,58,59,60} Ove razlike ne iznenađuju ako se ima na umu da koncentracija pojedinih metala u organizmu ne zavisi samo od njihove koncentracije u životnoj sredini, nego i od niza bioloških faktora kao i od faktora okoline.^{55,61} U povoljnim uslovima okoline, kao što su obalna područja i zone eutrofikacije, brzina rasta dagnji je veća nego u oligotrofnim područjima siromašnim suspendovanim česticama. Kako razlike u brzini rasta utiču i na razlike u dužini, nije čudno da dagnje iste dužine sa različitih lokacija mogu biti značajno različite starosti, pa je i ukupni sadržaj metala u njihovim tkivima različit.^{55,58,62}

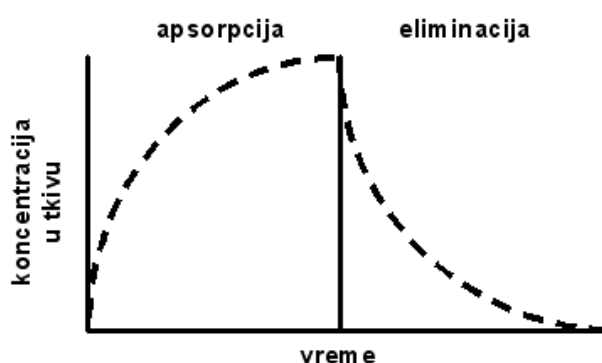
Za dagnje se zna da imaju veliki kapacitet akumulacije metala, kao što je i prikazano u različitim “Mussel Watch” programima,^{51,56,57,58,60,63,64} što ih čini potencijalno opasnim za potrošače. Stoga se zahteva stroga kontrola sadržaja metala u školjkama, kako bi se garantovala bezbednost proizvoda. Dagnja je poznata svim ljubiteljima morskih plodova širom sveta. Jako su dostupne, brojne su, mogu se sakupljati sa prirodnih staništa, a i uzgajati. Meso dagnje osim što je ukusno i zdravo, bogato je vitaminom C, proteinima i raznim mineralima. Poteškoće se mogu javiti ukoliko se dagnje nalaze u blizini nekakvog zagađenja, jer filtriranjem vode unose toksične metale i organske toksične materije. Potencijalna opasnost od teških metala po zdravlje ljudi konzumiranjem dagnji je odavno prepoznata.⁶⁵

2.4. Poreklo teških metala u školjkama

Teški metali u morsku sredinu dospevaju iz različitih izvora, od kojih su najvažniji industrijski, poljoprivredni i urbani otpad, rečni nanosi, suva i vlažna depozicija iz atmosfere. Znatna količina ovih zagađujućih materija se ispušta u more i brodskim otpadom.⁶⁶ Dagnje spadaju u grupu organizama koji se hrane filtriranjem morske vode, pri čemu mogu, zahvaljujući velikoj adsorpcionoj površini, da iz morske vode akumuliraju velike količine teških metala. S obzirom na način ishrane, teški metali se u školjkama nalaze u koncentracijama koje su znatno veće od onih u morskoj vodi. Za razliku od fitotoksina i

mikroorganizama, koji se jednostavno i relativno brzo mogu ukloniti autopurifikacijom, teški metali su zagađujuće materije dugog biološkog poluživota u ovim organizmima, pa ih nije moguće brzo i potpuno odstraniti na ovaj način.⁶⁶

S termodinamičkog aspekta, ukupna količina metala u organizmu je rezultat uspostavljanja dinamičke ravnoteže između procesa apsorpcije i izlučivanja,⁵⁵ **Slika 8.** Metali se akumuliraju brže nego što mogu biti eliminisani iz vodenog organizma i mnogo manje se zna o mehanizmima eliminacije metala iz organizma, nego o mehanizmima apsorpcije i akumulacije metala u organizam.⁶⁷



Slika 8. Kriva apsorpcije i eliminacije metala⁶⁷

S aspekta metabolizma, brzina ugradnje dvovalentnih katjona određena je građom ćelijske membrane.⁶⁸ Kako joni metala imaju hidrofilna svojstva, a ćelijske membrane hidrofobna svojstva, većina jona može ući u citoplazmu jedino uz pomoć prenosnih molekula. Da bi se sprečila difuzija iz ćelije u okolinu (u smeru gradijenta koncentracije), u citoplazmi se slobodni jon mora vezati za neki drugi ligand. To znači da su procesi apsorpcije, prenosa i akumulacije određenih jona u organizmu regulisani nastankom i razgradnjom kompleksa metala s različitim organskim molekulima (aminokiselinama, metaloproteinima, glutationom). Stabilnost tih jedinjenja utiče na metabolizam svakog pojedinog metala u telesnoj tečnosti i ćelijama.

Dagnje svojim dobro razvijenim mehanizmom detoksikacije, tolerišu mnogo veće koncentracije metala u organizmu u odnosu na druge žive organizme. Pošto teški metali i u vrlo malim koncentracijama štetno deluju na ljudsko zdravlje (imaju mutageno i kancerogeno dejstvo), redovna kontrola njihove zastupljenosti u mekom tkivu školjki dobija sve veće značenje, posebno kada se ima u vidu da proizvodnja i udeo ovih organizama u ishrani svetskog stanovništva raste.⁶⁹

2.4.1. Faktori koji utiču na sadržaj metala u školjkama

Pojam biološke dostupnosti metala je veoma složen. Koncentracija metala u organizmu ne zavisi samo od njegove koncentracije u okolini, već zavisi od međusobnog delovanja organizma i okoline i od fiziologije samog organizma.

Biološki faktori koji utiču na ugradnju metala u telo dagnje su:

- brzina filtriranja vode,
- rast,
- biohemijski sastav,
- stepen reproduktivnog ciklusa,
- metabolizam/eliminacija.

Faktori sredine koji utiču na ugradnju metala u telo dagnje su:

- fizička svojstva morske vode,
- hemijska svojstva morske vode,
- fizičko-hemijski oblik metala u morskoj sredini.

I biološki i nebiološki faktori su pod uticajem promena u okolini, kao što su temperatura i salinitet. Svi ovi faktori mogu uticati na brzinu dinamičkih procesa apsorpcije, deponovanja i izlučivanja metala, koji zajednički određuju stepen akumulacije.⁶¹

2.4.1.1. Biološki faktori

Biološki faktori se obično svrstavaju u dve kategorije: rast (starost, veličina, masa) i reprodukcija (pol, stupanj polnog razvoja).⁶¹

Brzina rasta školjke zavisi od količine raspoložive energije, koja je jedinki potrebna da preživi u uslovima sredine u kojoj se nalazi. Ta energija uslovljena je količinom hrane. Maseni udeli metala u prirodnim populacijama dagnji, uzetih sa različitih područja, često se značajno razlikuju, čak i kada jedinke pripadaju istoj kategoriji.⁵⁷ U brzorastućim populacijama dagnji iz umereno onečišćenog priobalnog pojasa, maseni udeli metala su najveći u malim školjkama i smanjuju se sa rastom organizma.⁷⁰ Kako razlike u brzini rasta utiču i na razlike u dužini, nije čudno da dagnje iste dužine s različitih lokacija mogu biti značajno različite starosti, pa je i ukupni sadržaj metala u njihovim tkivima različit. S jedne strane, male dagnje zbog veće metaboličke aktivnosti brže uspostavljaju vezu sa okolinom. S druge strane, masa tkiva

se, uglavnom, povećava brže od količine apsorbiranih metala, pa se određena količina metala raspoređuje na veću masu tkiva. U zagađenim područjima, gde je rast organizma jednak ili sporiji od procesa akumulacije metala, maseni udeli metala povećavaju se sa porastom veličine školjke.⁶²

Sadržaj metala u tkivu dagnje menja se tokom godine, u zavisnosti od faze reprodukcionog ciklusa.⁷¹ Činjenica da za vreme mresta dagnja može izgubiti i do 40% mase ukupnog tkiva ukazuje na važnost polnog ciklusa, kao biološkog faktora.⁵⁷ Minimalni sadržaj metala u ukupnom mekom tkivu se javlja u periodu pred mrest, kada je masa mekog tkiva najveća^{71,72,73} Maksimalni sadržaj metala u ukupnom mekom tkivu javlja se u periodu mirovanja, kada je masa mekog tkiva najmanja.^{72,73} Razlike u akumulaciji metala kod školjki različitog pola takođe postoje, ali nisu značajne.⁷⁴

2.4.1.2. Faktori okoline

Faktori okoline koji utiču na sadržaj metala u tkivima dagnje mogu se posmatrati kroz sezonske cikluse, kao što su sezonske promene fizičkih i hemijskih svojstva morske vode. Fizičko i hemijsko stanje metala u morskoj vodi, kao i njihovo međusobno sinergetsko i antagonističko delovanje, značajno utiču na njihovu akumulaciju.⁷⁵ Joni metala koji su rastvoreni u morskoj vodi, retko su prisutni u obliku slobodnog metalnog jona.⁷⁶ Većina metalnih jona gradi komplekse sa organskim ili neorganskim ligandima, pri čemu nastaje čitav spektar jedinjenja kao što su: neorganski kompleksi, jonski parovi, organski kompleksi, helati i koloidi. Uticaj organskih jedinjenja na apsorpciju metala u žive organizme i njihovu akumulaciju jako je važan, posebno u području značajne eutrofikacije i zagađenja.⁷⁷ Većina organskih jedinjenja koja su prisutna u morskoj vodi imaju mali negativni naboj pri prosečnoj pH vrednosti morske vode ($\text{pH} \approx 8,00\text{--}8,20$). Priobalna područja, posebno područja izražene zagađenosti, bogata su organskim supstancama koje mogu vezati značajnu količinu metalnih jona. Kompleksi se formiraju kako sa prirodnim organskim supstancama, tako i sa organskim supstancama antropogenog porekla.⁷⁸ Stvaranjem ovih kompleksa smanjuje se koncentracija slobodnih jona, a time i njihova biološka dostupnost.

Mnogi metalni joni (npr. Al, lantanidi) imaju visok afinitet prema atomima kiseonika, zbog čega lako reaguju sa koloidnim česticama koje su prisutne u morskoj sredini. Tako koloidno vezani metalni joni mogu se mehanizmom asocijacije vezati za

veće čestice, ali se u tom obliku teško transportuju kroz ćelijsku membranu. Većina prelaznih metalnih jona (Cu, Cd, Zn, Cr, Mn, Pb) imaju zanemarljivo mali afinitet prema koloidnim česticama. U principu, mogu se vezati za površinu čestice odakle se transportuju u ćeliju nekim od prenosnih mehanizama.⁷⁵ Navedene razlike u fizičko-hemijskim specijacijama metala mogu značajno uticati na toksičnost metala u morskoj sredini.

Salinitet ima preovladavajući uticaj na fizičko-hemijske oblike metala u vodi, a samim tim i na njihovu biološku dostupnost. Salinitet raste u toku leta kao posledica povećane evaporacije i malog dotoka slatke vode. U jesenjem i zimskom periodu intenzitet vetrova je daleko veći nego u prolećnom i letnjem periodu, brža su strujanja, a i vertikalno mešanje je daleko intenzivnije. Iz navedenog sledi da vrednost saliniteta u jesen i zimi zavisi od međudejstva navedenih parametara. U periodu obimnih kiša i dotoka slatke vode s kopna, salinitet se smanjuje, posebno na površini. Za vreme bure javlja se snažno vertikalno mešanje pa se razlike u salinitetu između površinskog sloja i dna smanjuju. Toksičnost većine metala kao što su Cd, Cr, Cu, Hg, Ni i Zn raste sa opadanjem saliniteta.⁷⁹ Ovo je najverovatnije povezano sa većom biodostupnošću slobodnih metalnih jona (toksične forme) u slučaju nižeg saliniteta. U najvećem delu morske sredine salinitet je relativno stalan, pa ima malo uticaja na sadržaj metala u vodi.

Tempertura mora se sezonski menja po dubini. U letnjoj sezoni temperature na površini su veće od onih izmerenih na dnu, dok je u zimskom periodu obrnuto. Povećanjem temperature u granicama normalnih metaboličkih temperatura dolazi do povećanja apsorpcije metala. Temperatura utiče na hemijsku aktivnost supstanci, kao i na fiziološke i biohemijske procese u samom biološkom organizmu. Rezultat povećanja temperature prvenstveno se ogleda u povećanju brzine procesa metabolizma, ali istovremeno povećava i apsorpciju i toksičnost metala, kao i brzinu njihove detoksifikacije i ekstrakcije. Istraživanja su pokazala da se apsorpcija Cd povećava na višim temperaturama. Fischer⁸⁰ je primetio da porast temperature, osim što ubrzava apsorpciju Cd u mekom tkivu dagnji, istovremeno usporava njihov rast. Akumulacija Pb nije zavisna od temperature. Ovo može biti posledica većeg afiniteta Pb prema ćelijskom zidu u odnosu na druge metale. Većina autora koja je analizirala samo ukupno meko tkivo dagnji nije pronašla nikakvu vezu između temperature i sadržaja Cd, Zn i Pb.^{80,81,82}

Relativan položaj školjke u odnosu na zonu plime i oseke može značajno uticati na varijaciju sadržaja metala u njima.⁸³ U zoni plime i oseke dolazi do čestih promena koncentracije metala usled promena saliniteta, temperature i pH vrednosti. Prema Colemanu⁸⁴ školjke koje nisu stalno uronjene u vodu sadrže značajno niže masene udele Cd od onih koje su stalno ispod površine mora.

Pokretljivost (strujanje) vode je veoma bitan faktor koji u priličnoj meri utiče na sastav i raspored živih organizama. Kretanjem vode obnavlja se utrošen kiseonik, prvenstveno, u donjim, dubljim slojevima, a istovremeno se menja hemijski sastav hranljivih materija. Jedan od uzroka pokretljivosti vode su, svakako, vetrovi. Pokretljivost vode ima značaja i za promenu hemijskog režima vode. Vertikalno strujanje uslovljava u vodenoj sredini izmenu gasova, temperature i planktona.

Pod pH vrednošću morske vode podrazumeva se stepen kiselosti morske vode. Kiselost vode nastaje usled nedovoljne količine kalcijuma, usled prisustva kiselina u otpadnim vodama ili usled kiselih kiša. Visoka pH vrednost i visok sadržaj organskih materija u moru smanjuju dostupnost metala. Ovo znači da se pri nižim vrednostima pH favorizuje rastvaranje minerala zemlje, pri čemu dolazi do oslobađanja metala u obliku metalnih jona, čime postaju biodostupni.

Količina gasova u površinskim slojevima vode približno je u ravnoteži sa količinom gasova u atmosferi. Ukoliko je temperatura konstantna, koncentracija rastvorenih gasova će zavisiti samo od pritiska. Iz toga proizilazi da će pri različitim temperaturama količina rastvorenih gasova, a samim tim i kiseonika, u vodi biti različita.

2.4.2. Mehanizam apsorpcije i prenosa metala

Metali se u vodeni organizam (školjke) mogu uneti na dva načina: preko vode ili preko hrane. Na koji način će se vršiti unos metala u organizam zavisi od fizičko-hemijskih faktora sredine, fiziološkog i razvojnog stanja organizma, vrste i dostupnosti hrane i dr.^{62,68,85,86} Bez obzira na put apsorpcije, njena brzina isključivo zavisi od koncentracije metala u sredini.⁶⁸ Apсорpcija iz vode može se vršiti na celoj površini tela školjke na mestima gde je povećana propustljivost, kao što su škrge ili probavni trakt, kada se prilikom gutanja hrane, guta i voda.

Unos tragova metala iz vode u citoplazmu ćelije može se vršiti:

- pasivnim prenosom pomoću membranskih proteina,
- aktivnim i/ili pasivnim prenosom pomoću jonskih pumpi,
- ravnomernom difuzijom kroz ćelijsku membranu.^{61,62}

Put kojim će se vršiti unos metala zavisi od njihovih fizičko-hemijskih oblika. Glavni sastojci morske vode (Na^+ , Ca^{2+}) nemaju afinitet prema vezivaju za organske ligande, pa su za njihov unos kroz lipofilnu ćelijsku membranu, nasuprot koncentracijskom gradijentu, potrebne aktivne jonske pumpe. Za razliku od glavnih sastojaka, većina ostalih jona metala se u ćelijski prostor unosi pasivnim transportom uz mali utrošak energije, uprkos činjenici da su njihove koncentracije u ćeliji dosta veće od vanćelijskog prostora. Joni metala koji imaju veći afinitet prema ligandima koji sadrže sumpor i azot, vezuju se za transportne proteine na spoljašnjoj strani membrane. Nakon toga, sledi prenos jona kroz ćelijsku membranu procesom difuzije tj. uz pomoć niza liganada od kojih svaki sledeći ima veći afinitet prema vezivanju metalnog jona, da bi se u ćeliji vezao za ligand sa najvećim afinitetom. Bakar, cink, kadmijum i olovo u morskoj vodi stvaraju širok spektar jonskih parova i kovalentnih veza.⁸⁷ Slobodni (hidratizani) joni pozitivnog naboja se u ćeliju unose pomoću transportnih proteina. Međutim, kako su im jonski radijusi vrlo slični jonskim radijusima glavnih jona ($\text{Cd} \leftrightarrow \text{Ca}$), ponekad se uključuju i u transport pomoću aktivnih jonskih pumpi.⁸⁶ Neutralni kompleksi metala (CdCl_2) su rastvorljiviji u mastima nego njihovi jonski oblici, pa se mogu transportovati u ćeliju ravnomernom difuzijom kroz hidrofobnu membranu.⁶⁸ Kadmijum se unosi u obliku hlorida, a cink, bakar i olovo kao karbonati.⁶⁸ Lipofilna organometalna jedinjenja, kao što je metil živa, unose se ravnomernom difuzijom kroz membranu.

U hrani, koju dagnje u probavni sistem unose gutanjem (fitoplankton, bakterije, suspendovani sediment), metali mogu biti vezani za neke organske ili neorganske supstance. Do apsorpcije metala iz hrane dolazi u probavnom sistemu. Toksičnost metala koji se apsorbuju u probavni sistem zavisi od vrste metala,^{88,89} koncentracije metala u hrani,⁸⁹ hemijskog oblika metala u hrani,⁸⁹ procesa probave pojedine vrste,^{88,90} količine hrane,⁸⁸ kvaliteta hrane,^{89,91} odnosno, njenog biohemijskog sastava. Kisela sredina ($\text{pH} \approx 5,00\text{--}5,50$) ubrzava oslobađanje metalnih jona iz hrane i njihovu apsorpciju u crevima, posebno u slučaju površinski vezanih jona.⁸⁸ Mnoge školjke imaju dvostepeni probavni sistem.⁹² Čestice hrane se najpre sortiraju u želucu, a nakon toga se

prerađuju u crevima ili u probavnoj žlezdi. Neki metali koji se ne apsorbuju u crevima, postaju biološki dostupni u procesu probavne žlezde. Taj proces je sporiji i odvija se unutarćelijski.⁹² U periodu smanjene dostupnosti hrane, sav progutani materijal se transportuje u probavnu žlezdu. Povećanjem sadržaja hrane žlezda ne može da preradi sve hranljive supstance koje stižu u želudac, pa se višak materijala prosleđuje crevima.⁸⁸

2.4.3. Mehanizam deponovanja i izlučivanja metala

Školjke uglavnom akumuliraju metale u probavnoj žlezdi i bubrezima, iako se pojedini elementi mogu akumulirati u tkivima drugih organa.^{61,72,73} Raspodela metala u tkivu dagnje uslovljena je mehanizmima prenosa, deponovanja i izlučivanja. Raspodela metalnih jona u organizmu regulisana je nastankom i razgradnjom kompleksa metalnih jona s različitim organskim molekulima (aminokiseline, metaloproteini, glutation) i neorganskim jonima (karbonati, fosfati). To znači da se metalni joni u ćelijama živih organizama deponuju u obliku metalo-proteinskih kompleksa ili u obliku ćelijskih depozita bogatih metalima.⁶² Joni kadmijuma (Cd), žive (Hg), cinka (Zn), bakra (Cu) i drugi dvovalentni metalni joni sa proteinima male molekulske mase (tioneini) stvaraju vrlo stabilne komplekse metalotioneine (MT). Stvaranjem metalnih kompleksa sa proteinima male molekulske mase, organizam se brani od njihovog vezivanja za metabolički važne proteine.⁹³ Tako nastali kompleksi mogu se deponovati na mesta gde su nastali, u jetri ili bubrezima, ili se krvotokom prenose u ostala tkiva i organe.

Joni olova (Pb) nemaju afinitet prema vezivanju za proteine i stvaranje MT, pa se njihov prenos, raspodela i izlučivanje kontrolišu drugačijim mehanizmom.⁹⁴ Prenos olova kroz membranu u ćelije je vrlo brz proces.⁹⁵ U škrgama, probavnoj žlezdi, bubrezima i plaštu, olovo se vezuje za kalcijum (u odnosu 1:1) u obliku karbonata i deponuje u ćeliji ili u vanćelijskim inertnim kristalnim granulama (npr. u ljušturi).⁹⁵

Izlučivanje metala vrši se pomoću bubrega, probavne žlezde, polnih produkata, škrge, desorpcijom sa površine ljuštore, ugradnjom u bisusna vlakna ili ugradnjom u ljušturu.⁶¹ Za esencijalne metale, kao što su cink i bakar, posebno je značajno izlučivanje preko polnih produkata. Ovakav vid izlučivanja nije kontinualan pa može izazvati značajne varijacije sadržaja metala u tkivima dagnji tokom perioda uzorkovanja.⁶¹ Organizmi imaju potrebu da neutrališu štetno dejstvo metala. Uprkos tome, jedan deo apsorbiranih esencijalnih metala (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni) mora ostati

biološki dostupan, zbog svoje fiziološke uloge. Cink i bakar su sastavni deo pigmenta. Gvožđe, hrom i nikel su neophodni u različitim biološkim funkcijama.⁶¹ Procenjeno je da je za stvaranje i aktivaciju enzima u tkivima neophodno 26 µg/g bakra, 4 µg/g mangana i 34 µg/g cinka.⁹⁶

2.5. Sadržaj teških metala u mekom tkivu Mediteranske školjke

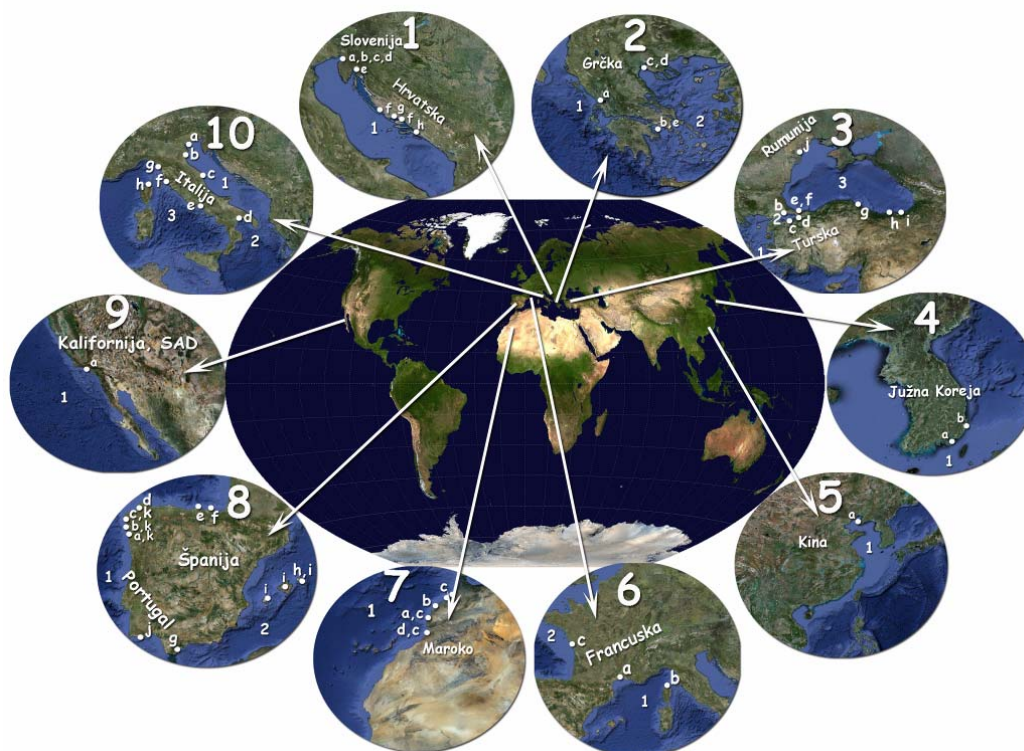
Oblasti izložene plimi i oseci i oblasti koje se nalaze u blizini ušća predstavljaju prirodno stanište morskih školjki. Zbog svoje velike izloženosti zagađujućim materijama sa kopna, jedan od atributa školjki je mogućnost njihovog korišćenja za biomonitoring procene zagađenja morske sredine metalima. Među zagađujućim materijama životne sredine, teški metali predstavljaju prirodne sastojke u tkivima morskih organizama. Na bazalne vrednosti teških metala dagnji mogu uticati sezonska fluktuacija, niz bioloških faktora i faktora sredine.⁹⁷ Dagnje su sedelački organizmi, dugog životnog veka, lake su za identifikaciju i uzorkovanje, rastu u izobilju, dostupne su tokom cele godine, tolerantne su na prirodne oscilacije i zagađenje. Zbog svojih bioloških i ekoloških karakteristika, dagnja se primenjuje u više od 50 zemalja tokom poslednjih 40 godina kako bi se obezbedila kompletna integrisana slika o lokalnoj kontaminaciji.⁴⁸

Značaj upotrebe školjki u studijama o uticaju zagađenja je pokazan konceptom međunarodnog "Mussel Watch" programa,⁴⁹ koji je uspeo da održi zamah sve do danas.^{98,99,100} Dagnje su poznate da u svome mekom tkivu akumuliraju širok spektar metala. Pošto je dagnja jestiva i tržišno komercijalan proizvod, određivanje nivoa zagađenja metalima obezbeđuje mogućnost procene eventualnog rizika na čovekovo zdravlje. Kako su danas zagađujući metali široko rasprostranjeni u primorskim sredinama, kako od prirodnih geoloških procesa, tako i od antropogenih aktivnosti, utvrđivanje koncentracije teških metala u dagnjama je izuzetno važno zbog efekta na ljudsko zdravlje,^{101,102,103} a takođe i zbog lake akumulacije u mekom tkivu dagnje *M. galloprovincialis*. Za neke metale, kao što su Cu, Cd, Pb i Zn, poznato je da se lako akumuliraju u lanac ishrane.¹⁰⁴

Dagnje su hranljive i obezbeđuju unos esencijalnih minerala neophodnih za održavanje dobrog zdravlja, ali sa druge strane one mogu biti i toksične, jer određeni metali kao što su Pb, Cd i Hg, su štetni po zdravlje.^{102,105} Sa toksikološke tačke gledišta, prekomerno konzumiranje školjki kontaminiranih metalima može dovesti do trovanja

ljudi. Kako zagađujući metali neorganskog porekla, koji nisu biorazgradivi, ne podležu procesima metabolizma i ne prelaze u manje toksične oblike,¹⁰⁶ merenje nivoa metala u mekom tkivu dagnje poprima sve veći značaj.

Dagnje jednostavno mogu akumulirati metale tokom vremena,¹⁰⁷ i time postaju sve veća i veća pretnja usled povećavanja nivoa koncentracije. Dagnje se koriste kao bioindikator procene toksičnog efekta hemijskih zagađivača u morskim organizmima, naročito teških metala, predstavljajući važnu alatku za biomonitoring zagađenja životne sredine priobalnih područja. Pouzdanost dagnje kao bioindikatora kontaminacije metalima demonstrirana je od strane velikog broja istraživača.^{19,24,49,51,56,58,60,62,66,72,73,75,80,81,82,97,98,101,107} Više studija je ukazalo na značajne sezonske i prostorne varijacije sadržaja teških metala u ukupnom mekom tkivu Mediteranske školjke. Koncentracije Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg određene u mekom tkivu Mediteranske školjke, *M. galloprovincialis*, uglavnom u poslednjoj deceniji, prikazane su na **Slici 9** i u **Tabelama 3, 4 i 5**, zajedno sa lokacijama uzorkovanja i odgovarajućim literaturnim podacima.



Slika 9. Rasprostranjenost Mediteranske školjke *M. galloprovincialis*: 1. Slovenija i Hrvatska; 2. Grčka; 3. Turska i Rumunija; 4. Južna Koreja; 5. Kina; 6. Francuska; 7. Maroko; 8. Španija i Portugal; 9. SAD; 10. Italija⁶⁹

Tabela 3. Koncentracija teških metala u školjci *M. galloprovincialis* (mg/kg suvog uzorka) iz objavljenih podataka za Sloveniju,¹⁰⁸ Hrvatsku,^{109,110,111,112} Grčku,^{113,114,115} Tursku^{52,116,117,118,119,120,121,122,123} i Rumuniju¹²⁴

Država		Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg	Ref
<i>Slovenija</i>											
	1	Jadransko more									
	a		9,6-29,8	11,7-49	244-249	1,32-2,09	3,6-5,6	0,52-0,65	3,0-11,8		108
	b		10,9-14	6,5-8,3	73-235	1,14-1,23	2,8-3,7	0,43-0,61	0,76-2,0		108
	c		12,9-14	7,6-9,7	102-201	0,31-1,27	3,3-4,3	0,92-1,12	1,5-1,7		108
	d		25-26,6	18,9-20,1	140-146	1,43-1,51	7,7-8,3	0,65-0,69	2,0-2,2		108
<i>Hrvatska</i>											
	f	53,4-719	2-13	3,7-11,1	59,1-273		0,8-5		2-7		109
	g									0,14-0,32	110
	h			1,98-11	49-418			0,4-2,4	0,24-3,7	0,08-0,28	111
				3,1-60	44-387			0,2-2,0	0,9-15,1	0,04-8,58	112
<i>Grčka</i>											
	1	Jonsko more									
	a	243-248	12,2-12,3	5,4-5,6	88-96		4,3-4,6	2,0-2,9			113
	2	Egejsko More									
	b			3,2-31,5	80-285			0,21-1,40		0,06-0,16	114
	c		9,1-38,9	4,1-6,94	49,7-115			0,7-1,37	0,59-3,26		115
<i>Turska</i>											
	1	Egejsko more									
	a			0,95-1,85	16,1-37,2			0,04-0,52	0,49-1,72		52
	2	Mramorno more									
	b	120-415	1,0-1,1	1,5-3,1	208-320	0,95-1,89	5,52-13,9	1,26-2,88	0,1-5,2		116
	c	37,3-444	0,87-11,3	0,84-3,12	31,7-148	0,09-0,63	0,34-3,2	0,29-1,11	0,19-1,12	0,018-0,748	117
	d	203-208	5,5-6,1	5,1-5,9	192-200	1,7-2,3	1,0-1,6	2,3-2,5	0,4-0,6		118
	e									0,14-2,86	119
	f									1,03-2,94	119
	e							0,18-10,68	0,06-11,55		120
	f							0,01-8,95	0,54-8,76		120
	3	Crno more									
	g	355-597	10,1-22,8	7,3-8,0	256-512	1,8-2,9	4,0-4,1	1,8-6,4	0,3-2,6		121
	h	1150-4030	41-59	90-260	180-630		1-6	2-4	5-21		122
	i	113-127	9,1-10,9	8,9-11,8	166-194	0,20-0,28	0,48-0,72	0,83-1,33	0,75-1,03	0,035-0,043	123
<i>Rumunija</i>											
	3	Crno more									
	j	95-106	14,5-24,5	6,6-8,3	108-190			0,76-1,91		0,023-0,029	124

Tabela 4. Koncentracija teških metala u školjci *M. galloprovincialis* (mg/kg suvog uzorka) iz objavljenih podataka za Južnu Koreju,²⁸ Kinu,¹²⁵ Francusku^{24,126} i Maroko^{127,128,129,130}

Država		Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg	Ref	
<i>Južna Koreja</i>												
	1	Južno more										
	a	Zaliv Masan	45,9-698	6,8-227	3,93-13,6	70,3-157		0,06-2,36	0,01-1,89	0,02-0,07	28	
	b	Zaliv Ulsan	50,6-658	6,6-78,4	5,6-34,7	108-599		0,73-18,6	3,62-52,7	0,04-1,41	28	
<i>Kina</i>												
	1	Žuto more										
	a	Da Lian		4,9-6,9	88,2-176		0,8-1,1	0,86-1,20	0,52-1,74		125	
<i>Francuska</i>												
	1	Meditersko more										
	a	Obala Mediterana		2,3-52,2	43-615		2-10,6	0,03-36,2	0,1-83,2	0,02-1,24	126	
	b	Canari, Korzika				0,83-1,43	1,10-3,67	1,77-1,87	1,08-1,26	0,09	24	
	2	Atlantski okean										
	c	Obala Atlantika		0,9-33,9	24-546			0,01-11,70	0,15-13,3	0,01-0,83	126	
<i>Maroko</i>												
	1	Atlantski okean										
	a	Obalne vode Safia		7,2-27,5	4,1-43,1	107-366		11,7-31,7	2,12-34,71	0,1-26,45	0,01-2,31	127
	b	Obala El Jadida		5,4-12,1	3,6-6,2	28,2-113		6,0-14,6	1,33-25,30	0,50-34,2	0,02-2,30	128
	c	Atlantska obala Maroka		63-19,1	4,9-73,5	117-379			0,4-8,0		129	
	d	Obala Jorf Lasfara	275-459	6,3-11	17-143	163-249			3,2-10		130	

Tabela 5. Koncentracija teških metala u školjci *M. galloprovincialis* (mg/kg suvog uzorka) iz objavljenih podataka za Španiju,^{19,126,131,132,133} Portugal,¹³⁴ Kaliforniju (SAD)¹³⁵ i Italiju^{21,23,24,136,137,138,139}

Država		Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg	Ref
<i>Španija</i>											
	1	Atlantski okean									
	a			4,97-6,73	134-375			0,36-0,63	2,58-6,98	0,09-0,16	131
	b			4,63-6,07	144-234			0,39-0,59	1,00-3,43	0,29-0,88	131
	c			4,42-6,30	146-229			0,40-0,73	0,52-1,42	0,08-0,15	131
	d			4,94-6,92	155-389			0,36-0,67	2,21-8,22	0,09-0,17	131
	e			5,56-7,81	265-359			0,48-0,78	3,43-6,31	0,13-0,23	131
	f			5,62-9,65	238-462			0,88-2,84	1,57-6,58	0,10-0,19	131
	k	174-715	4,3-15,8	8,8-29,9	85-447	0,45-2,69	0,85-19	0,20-0,77	0,3-6,1	0,10-0,63	19
	2	Mediterransko more									
	g	109-444	3,2-7,9	3-43,1	151-360		0,3-5,9		1,4-10,2	0,03-0,21	132
	h			5,9-58,3	49-317		0,7-35	0,25-1,70	3,3-18,6	0,13-2,21	126
	i			4,3-5,2	154-289		0,5-1,3	1,57-3,37	1,82-3,34	0,16-0,26	133
<i>Portugal</i>											
	1	Atlantski okean									
	j			10-24,9	111-380		0,03-0,3	0,22-2,92	0,13-19,2		134
<i>Kalifornija, SAD</i>											
	1	Pacifik									
	a			4-7,6	52-98		7,7-14,3	0,86-0,94	0,4-1,2		135
<i>Italija</i>											
	1	Jadransko more									
	a	260-459	14,1-18,6	15,8-35,5	100-242		1,6-2,6		2,5-3,9		21
	b			9,4-21,2	63-155		3,5-9,7	3,7-4,3	15,8-29	0,167-0,231	136
	c	4,1-94,3	1,32-1,73	0,37-145	0,46-16,5	0,13-0,23	0,13-0,52	0,1-0,25	0,13-0,35	0,13-0,7	137
	2	Jonsko more									
	d			6,3-15,7	68-109			0,21-0,98	0,81-4,44		138
	3	Tirensko more									
	e			5,5-11,5	123-180			0,33-0,49	1,67-2,49		23
	f					0,06	1,0-1,2	1,08-1,18	0,98-1,16	0,11-0,13	24
	g		11,8-37,8	6,9-33,7	203-379	0,8-3,2	1,3-10,9	2,0-6,8	13,9-44,6	0,15-0,38	139
			6,3-9,1	3,3-4,2	120-240	2,6-2,9	1,2-2,4	0,8-1,1		0,09-0,15	139
	h					0,70-0,96	1,2-1,5	1,65-1,89	1,24-1,62	0,09-0,11	24

2.6. Mediteranska školjka kao hrana

2.6.1. Svetska proizvodnja školjki

Morska sredina i organizmi koji žive u njoj postaju neophodan izvor hrane za sve veću populaciju na planeti. Iz tog razloga svetska akvakultura, proizvodnja hrane u morskoj sredini, je u neprekidnoj ekspanziji u proteklih 50 godina, od proizvodnje manje od 1 miliona tona 1950-tih do 48,1 miliona tona 2005. godine, sa prosečnom stopom rasta od 8,8%.¹⁴⁰ Sa porastom proizvodnje rasla je i potrošnja morskih proizvoda u svetu.^{141,142} Morska školjka kao jedan od proizvoda, postala je veoma važan komercijalni proizvod u svetu.^{54,143,144} Najveći proizvođač školjki danas u svetu je Kina (26% ukupne svetske proizvodnje školjki), slede Španija, Italija, Danska, Novi Zeland, Holandija i Francuska.¹⁴⁵ Ručno sakupljanje i uzgajanje školjki datira iz istorijskog perioda mnogih zemalja, kao što su: Italija pre više od 2000 godina, Francuska pre više od 700 godina i Holandija pre više od 100 godina. Postoje pisani podaci da se školjka u Španiji sakupljala 400 godina pre nove ere. Eksploatacija školjki kao izvora hrane u Evropi obuhvata dve vrste: *M. edulis* (duž Atlantika i Severnog mora) i *M. galloprovincialis* (duž priobalnih voda severo-zapadne Španije, Mediterana, Jadranskog i Crnog mora).^{65,69}

Godišnja proizvodnja dagnji, *M. galloprovincialis*, u Evropi premašuje 800 000 tona, što predstavlja oko 50% svetske proizvodnje školjki. U poslednjih nekoliko decenija, proizvođači su prešli sa divljih žetvi na različite tehnike kultivisanja. Hickman¹⁴⁶ je predložio morsku školjku kao idealnog kandidata za akvakulturu, pre svega zbog brze stope rasta, visoke produktivnosti na skoro svakoj podlozi, jednostavnosti za gajenje i velike otpornosti na bolesti. Najveći svetski proizvođač školjki *M. galloprovincialis* je Kina, dok je u Evropi najveći proizvođač Španija, zatim Francuska, Holandija, Italija, Danska, Velika Britanija, Irska i Norveška.¹⁴⁵ Proizvodnja ove vrste školjki je zastupljena i u nekim Južnim Mediteranskim državama, Rusiji, Ukrajini i Južnoj Africi.^{147,148} Španija je još uvek najveći proizvođač ovih školjki u Evropi (25% ukupne svetske proizvodnje, preko 200 000 tona godišnje) i jedino je Kina veći proizvođač od nje sa oko 600 000 tona godišnje.¹⁴⁹ Nedavno je proizvodnja školjki *M. galloprovincialis* počela naglo da raste u Grčkoj i Turskoj.^{65,69}

2.6.2. Propisi / Regulative

Sve veći broj ljudi živi na obalama mora u odnosu na kopno. Morska sredina i organizmi koji žive u njoj postaju sve više neophodan izvor hrane. Zbog toga zagađenje morske sredine različitim polutantima predstavlja ozbiljnu pretnju ljudskom zdravlju i veliki ekonomski problem. U cilju zaštite zdravlja potrošača morskih proizvoda, mnoge zemlje su postavile smernice/uputstva za maksimalno dozvoljene koncentracije otrovnih/toksičnih zagađujućih materija u proizvodima mora.¹⁵⁰ Iako su takve smernice od suštinskog značaja za zaštitu zdravlja ljudi, problemi mogu nastati kada smernice nisu zadovoljene, što može dovesti do dramatičnog ekonomskog uticaja na ljude i kompanije koje prvenstveno žive od morskih resursa. Stoga je izuzetno važno pratiti nivo ključnih zagađujućih materija u priobalnoj zoni, gde se i realizuje ribarstvo i akvakultura, kroz uzgajališta različitih morskih vrsta.

Većina Evropskih zemalja poseduje standarde koji se odnose na kvalitet sredine za proizvodnju hrane u morskoj sredini, kroz uzgajališta različitih morskih vrsta. Ovi propisi/standardi se uglavnom odnose na kvalitet vode i izlazne proizvode, i u većini evropskih zemalja ovaj tip monitoringa se primenjuje, mada se tip i obim monitoringa razlikuje od zemlje do zemlje.¹⁵¹ Proizvodnja školjki je regulisana EU direktivama koje obezbeđuju određeni kvalitet u pogledu ispravnosti proizvoda (patogene bakterije, biotoksini i hemijske zagađujuće materije). Kvalitet vode u kojoj se uzgajaju školjke je pod EU propisima: hemijske zagađujuće materije EU direktiva 79/923/EEC, biotoksini i patogene bakterije EU direktiva 79/923/EEC. U svim evropskim proizvodnim oblastima pored EU standarda postoje i nacionalni standardi za kvalitet proizvoda i za kvalitet sredine u kojoj se morski proizvodi proizvode i/ili ribare, izlovljavaju, sakupljaju.^{151,152} Sanitarni kvalitet i nivo zagađenja se prate u skladu sa nacionalnim propisima, baziranim na EU direktivama, ali ne u svim zemljama. EU je klasifikovala područja na kojima se proizvode školjke i dala ih kroz Direktivu o higijeni školjki 91/492/EEC.

Kontrola školjki vrši se u skladu sa relevantnim EU propisima (EU Direktiva 1881/2006). Kontrola obuhvata parametre kao što su: biotoksini, mikrobiološki pokazatelji, radionuklidi, organohalogene supstance i teški metali. Takođe treba naglasiti da je za preradu i/ili prodaju školjki neophodno odobrenje veterinarskog organa, koji uzima u obzir rezultate analize gore navedenih parametara.

Različite zemlje i svetska udruženja definisale su različita zakonska ograničenja dozvoljenih koncentracija neesencijalnih elemenata koji mogu biti toksični i u tragovima, kao što su Cd, Pb i Hg. Vrednosti koncentracija metala odnosno propisi pojedinih zemalja i asocijacija prikazani su u **Tabeli 6**.

Tabela 6. Propisi, regulative, uputstva različitih zemalja i udruženja o dozvoljenim koncentracijama teških metala (mg/kg) u morskim proizvodima (V–vlažan uzorak; S–suv uzorak)

Regulative	V/S	Cd	Pb	Hg
Evropska Regulative ¹⁵⁰	V	1,0	1,5	0,5
Administracija za hranu i lekove Sjedinjenih Američkih Država ¹⁵³	V	4,0	1,7	1,0
FAO/WHO–Opsezi maksimalno dozvoljenih koncentracija za različite zemlje ¹⁵⁴	V	2,0	1–6	0,05–1
FSANZ–Standardi za prehrambene proizvode, Australija i Novi Zeland ¹⁵⁵	V	2,0	2,5	0,5
Dozvoljene koncentracije propisane uredbom o hrani, Malezija ¹⁰¹	V	1,0	2,0	0,5
Maksimalno dozvoljene koncentracije metala u školjkama, Hrvatski Regulatorni Akt ¹¹¹	V	1,0	1,0	1,0
Dozvoljene granice postavljene od strane Ministarstva zdravlja Tajlanda ¹⁵⁶	V	/	1,0	0,5
Dozvoljene granice postavljene od strane Crnogorske regulative o hrani ¹⁵⁷	V	1,0	1,0	1,0
Maksimalno dozvoljeni nivo, Brazilsko Ministarstvo zdravlja ¹⁵⁶	S	5,0	10,0	/
Maksimalno dozvoljeni nivo, Vlada Hong Konga ¹⁵⁶	V	/	/	10
Maksimalno dozvoljeni nivo, Turski pravilnik o hrani ¹¹⁷	V	0,1	1,0	0,5

2.6.3. Procena izloženosti teškim metalima konzumiranjem dagnji

Dobro je poznato da unos hrane kontaminirane hemikalijama, može dovesti do intoksikacije, koja može biti akutna ili hronična. Hemikalije imaju tendenciju da se akumuliraju u telu tokom dužeg vremenskog perioda, izazivajući bolesti kada njihova vrednost dostigne kritične vrednosti u pojedinim tkivima. Kontaminirana hrana je osnovni način (>90%) izlaganja ljudi toksičnim jedinjenjima u odnosu na druge načine, kao što su inhalacija i kontakt preko kože. Zbog svoje upornosti i lipofilnog karaktera, ova jedinjenja imaju tendenciju da se akumuliraju preko lanca ishrane, i to naročito preko masti, a jedan od glavnih izvora masti su namirnice životinjskog porekla.¹⁵⁸

Potrošnja ribe i morskih proizvoda u zemljama Evropske unije, kao što su Francuska (29,7 kg po glavi stanovnika godišnje), Nemačka (12,2), Grčka (22,7), Italija (23,1), Portugal (57,4), Norveška (50), Poljska (9,6), je i dalje niska.¹⁵⁹ Kako ne postoje precizni podaci o prosečnoj potrošnji školjki po glavi stanovnika za većinu zemalja, pa ni za Crnu Goru, dozvoljeni nedeljni unos (*PTWI*) se koristi za izračunavanje koncentracije metala koje čovek može uneti u organizam bez posledica po svoje zdravlje prilikom konzumiranja dagnji. Međutim, na osnovu podatka da je godišnja potrošnja svih vrsta morskih proizvoda po glavi stanovnika u Evropi 22 kg i da oko 25–30% otpada na školjke,¹⁶⁰ može se približno izračunati da je nedeljni unos školjki 125 g po glavi stanovnika. *PTWI* se definiše kao količina supstance koja se može unositi nedeljno tokom života jedne osobe bez rizika od negativnih efekata po zdravlje.¹⁵⁴

Svetska zdravstvena organizacija i Organizacija za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih Nacija (FAO/WHO) definisali su i utvrdili *PTWI* vrednosti za sledeće metale: $PTWI_{Zn}$ 7 mg/kg telesne mase/nedeljno što je 490 mg/nedeljno za osobu tešku 70 kilograma; $PTWI_{Fe}$ 5,6 mg/kg telesne mase/nedeljno što je 392 mg/nedeljno za osobu tešku 70 kilograma; $PTWI_{Cu}$ 3,5 mg/kg telesne mase/nedeljno što je 245 mg/nedeljno za osobu tešku 70 kilograma; $PTWI_{Ni}$ 35 μ g/kg telesne mase/nedeljno što je 2,45 mg/nedeljno za osobu tešku 70 kilograma; $PTWI_{Cd}$ 5,75 μ g/kg telesne mase/nedeljno što je 0,403 mg/nedeljno za osobu tešku 70 kilograma; $PTWI_{Pb}$ 25 μ g/kg telesne mase/nedeljno što je 1,75 mg/nedeljno za osobu tešku 70 kilograma; $PTWI_{Hg}$ 5 μ g/kg telesne mase/nedeljno što je 0,35 mg/nedeljno za osobu tešku 70 kilograma; $PTWI_{Co}$ 9,8 μ g/kg telesne mase/nedeljno što je 0,686 mg/nedeljno za osobu tešku 70 kilograma; $PTWI_{Mn}$ 0,385 mg/kg telesne mase/nedeljno što je 26,95 mg/nedeljno za osobu tešku 70 kilograma.^{154,160,161,162,163}

2.6.4. Uticaj konzumiranja dagnji na zdravlje ljudi

2.6.4.1. Korisnost konzumiranja dagnji

Do 2012. godine riba i morski proizvodi su predstavljali 12% ukupno unetih proteina u ishrani svetske populacije.¹⁴⁵ Za druge esencijalne minerale i komponente detaljni globalni statistički podaci ne postoje. Ukupan sadržaj minerala u sirovim morskim ribama i beskičmenjacima iznosi 0,6–1,5%.¹¹⁷ Epidemiološka studija u Japanu

je pokazala da morska hrana predstavlja najveći izvor vitamina B6 (16–23% ukupnog unosa) i B12 (77–84%) u ljudskoj ishrani.¹⁶⁴ Mnoge vrste riba i školjki su bogate Omega-3 masnim kiselinama¹⁶⁵ i upravo je bolje zdravstveno stanje populacije povezano sa konzumiranjem morskih proizvoda, posebno za osetljive grupe (odojčad i deca, trudnice i dojilje),^{166,167} a takođe i za sprečavanje bolesti srca i pozitivan uticaj na sadržaj minerala u kostima.¹⁶⁸

Proteini čine oko 60% suve mase mekog tkiva dagnje *M. galloprovincialis*.¹⁶⁹ Dagnje su veoma važne za ljudsku ishranu, jer predstavljaju jeftin izvor proteina.^{101,170} Njihovim konzumiranjem omogućen je kako jeftin izvor proteina visoke biološke vrednosti, tako i minerala i vitamina.^{117,171} Sa aspekta hranljivosti, školjka je važan izvor hrane bogat bitnim elementima (npr. Ca i Fe), kao i određenim vitaminima (niacin-vitamin B3, tiamin-vitamin B1 i riboflavin-vitamin B2).^{101,170} Minerali i mikroelementi predstavljaju bitne komponente u ljudskoj ishrani i njihov nedostatak, kao i višak može izazvati ozbiljne zdravstvene probleme. Mikroelementi se mogu podeliti na esencijalne i neesencijalne elemente. Nedostatak esencijalnih mikroelemenata može izazvati probleme u toku rasta i razvoja, posebno kod beba i dece.¹⁶⁶

2.6.4.2. Rizici konzumiranja dagnji

Toksični efekat metala kroz unos morskih organizama prepoznat je još početkom 20-tog veka. Svi metali su potencijalno toksični pri određenim koncentracijama, a neesencijalni elementi kao što su Hg, Pb i Cd, su toksični i pri relativno niskim koncentracijama.^{122,172} Tek nakon tragičnog događaja u Japanu sredinom 20-tog veka i velikog trovanja živom i kadmijumom,^{173,174} počinje da se pridaje veći značaj toksičnom efektu metala, posebno koncentracijama metala u morskoj vodi i živim organizmima.

U zalivu Minimata u Japanu došlo je do velikog industrijskog ispuštanja Hg u zaliv, a nakon toga i velikog trovanja ljudi koji su konzumirali kontaminiranu ribu iz ovog zaliva – Minimata sindrom. Ubrzo nakon ove tragedije došlo je i do druge, kada je još veći broj ljudi otrovan ribom kontaminiranom kadmijumom – Itai-itai bolest. Ovi tragični događaji podstakli su istraživanja o problemu bioakumulacije metala od strane morskih organizama i njihovog negativnog efekta na ljudsko zdravlje.⁶⁹

Mnogi toksični metali koji se akumuliraju u školjkama, vrlo lako se akumuliraju i u lanac ishrane. Ovi neesencijalni metali kao što su Cd, Pb i Hg, nisu biorazgradivi i nemaju nikakve pozitivne efekte na organizam, a štetni su već i pri malim dozama, i vremenom se akumuliraju u ljudskom telu, pri čemu samostalno i/ili zajedno izazivaju akutne ili hronične zdravstvene probleme, u zavisnosti od njihove koncentracije. Dakle, ljudi konzumiranjem dagnji mogu biti izloženi ovim potencijalno opasnim po zdravlje metalima.^{21,101,102,103,122, 159,175}

Kadmijum je metal visokog toksičnog efekta, koji se intenzivno akumulira u školjkama, ima dugo biološko vreme poluraspada od 10–35 godina i primarno se kod ljudi akumulira u bubrezima izazivajući bubrežnu disfunkciju, hipertenziju i anemiju.¹⁷⁰ Kadmijum može da deluje i kao akutna i kao hronična vrsta otrova. U hroničnom izlaganju prvi znak je oštećenje bubrega.¹⁷⁶ Vremenom Cd ubrzava proces osteoporoze, jer visoka doza kadmijuma može da inhibira apsorpciju kalcijuma, što može da izazove dekalifikaciju kostiju i Ita-Itai bolest.¹⁷⁵

Olovo se vezuje za eritrocite u krvi i tako dospeva do jetre, bubrega i srca, gde se vezuje za ćelijske membrane i mitohondrije.¹⁷⁶ Olovo se zatim distribuira i taloži u kostima. Eliminacija olova iz organizma je prvenstveno preko izmeta (90%) i urina (10%).¹⁷⁷ Trovanje olovom može izazvati oštećenje mozga, paralizu, anemiju, oštećenje bubrega, reproduktivnog, imunološkog i nervnog sistema, neplodnost, ali Pb nije kancerogeni element.^{177,178}

Živa je jedan od najtoksičnijih elemenata koji je veoma štetan za ćelijske i tkivne funkcije.^{179,180} Smanjuje unos šećera i amino kiselina za 80–90% u odnosu na kontrolni nivo u ćelijama tankog creva i u roku od samo nekoliko minuta blokira transport hranljivih materija kroz creva. I elementarna i metil živa (MeHg) su imunotoksične, ali različito kvalitativno i kvantitativno deluju na imuni sistem. Metil živa se uglavnom akumulira u bubrezima, jetri i mozgu,¹⁸⁰ dok se elementarna živa akumulira u mozgu, plućima, masnom tkivu, bubrezima, jetri i digestivnom traktu. Vremenom se akumulirana živa polako pretvara u neorgansku živu,¹⁷⁹ koja se vezuje za molekule koji sadrže sumpor npr. hemoglobin i antioksidant glutation i uništava ih. Povećana opasnost od MeHg je u tome što ona takođe ima direktan efekat na ćelije, ali bez pretvaranja u neorganski oblik žive. Oba oblika utiču na: nervni, kardiovaskularni, imuni i reproduktivni sistem.^{179,180} Glavni izvor žive u ishrani su riba, morski proizvodi

i pečurke. Kod školjki, živa se akumulira u digestivnoj žlezdi, a metil živa u jestivom delu. Živa utiče na produktivnost, reprodukciju i opstanak morskih organizama.

Kako su toksični metali neorganske supstance koje nisu biorazgradive i koje se metaboličkim procesima ne raspadaju na manje toksične oblike,¹⁰⁶ merenje njihovih koncentracija u mekom tkivu dagnji postaje neophodno. Njihova akumulacija u *M. galloprovincialis* iznad dozvoljenih granica može stvoriti lošu sliku o njima kao hrani sa stanovišta zdravlja, jer metali vremenom samostalno i/ili zajedno mogu izazvati hronične bolesti kao i druge zdravstvene probleme.¹⁸¹

3. Opis vrste: Morska cvetnica (*Posidonia oceanica*)

3.1. Rasprostranjenost

Organizmi koji celokupni životni ciklus provedu na dnu vode čine bentos, a u morima i okeanima ih možemo podeliti na fitalni i afitalni (dubinski). Granica između ova dva sistema predstavljena je onom dubinom do koje prodire minimalna količina svetlosti neophodna za život autotrofnih organizama, a to je od 100 do 200 m.¹⁸² Iako fitalni bentos čini samo oko 8% od ukupne površine bentosa, on je kvalitativno i kvantitativno znatno bogatiji od afitalnog sistema.¹⁸³

U fitalnom bentosu se nalaze sve biljne i velika većina životinjskih vrsta. Na pešćanim i muljevitim podlogama u priobalnim delovima mora (do 50 m dubine), česte su podvodne livade "morskih trava". To su cvetnice koje su prilagođene na život u vodenoj sredini, a termin "morske trave" definisala je Arber 1920. godine,¹⁸⁴ kao biljke koje zadovoljavaju sledeće uslove:

- da rastu u morskoj vodi,
- da su potpuno potopljene u vodi,
- moraju se ukoreniti dovoljno jako da se odupru uticaju plime, i
- moraju završiti životni ciklus u submerznim uslovima.

U ovu grupu biljaka spada preko 60 vrsta koje pripadaju jednoj od četiri porodice: porodica Posidoniaceae (*Posidonia*), porodica Zosteraceae (*Zostera* (Eelgrass), *Heterozostera*, *Phyllospadix*), porodica Hydrocharitaceae (*Enhalus*,

Halophila, *Thalassia*) i porodica Cymodoceaceae (*Amphibolis*, *Cymodocea*, *Halodule*, *Syringodium*, *Thalassodendron*).¹⁸⁵

Termin “morske trave” zapravo najviše govori o ekologiji ovih biljaka, jer navedeni rodovi nisu taksonomski bliski i ne pripadaju porodici *Poaceae* (trave).

Morske cvetnice uspevaju u toplim i umereno toplim morima, a nisu nađene samo u obalnim vodama Antartika. U vodama oko Australije nalazi se najveća podvodna livada koju grade 12 vrsta morskih cvetnica – Zaliv Ajkula, zapadna Australija.¹⁸⁶

Naselja morske cvetnice *Posidonia oceanica* (L.) Delile grade najtipičniju biocenozu u Mediteranu. Podvodne livade ove cvetnice su značajne ne samo zbog produkcije organske materije i kiseonika, već i zato što predstavljaju stanište, hranu i zaklon za mnoge morske organizme. Osim toga, livade ove vrste imaju veoma važnu ulogu u zadržavanju sedimenta, smanjivanju pokreta vode i sprečavanju erozije morskog dna. O ekološkoj važnosti ove biljke govori i činjenica da je rod kojoj pripada dobio ime po Poseidonu, bogu mora kod starih Grka.¹⁸⁴ *Posidonia oceanica* vrlo često se naziva još i Neptunova trava i ima veoma važnu ulogu za ekosistem Mediterana. Njeno nastajanje procenjeno je na pre oko 120 miliona godina. Tada je bila stanovnik centralnog dela Zemljine kugle, ekvatora. Kao posledica tektonskih poremećaja danas je rasprostranjena samo u oblasti Mediterana, **Slika 10**.

Naučnici su 2006. godine otkrili veliku koloniju ove morske trave na južnom delu ostrva Ibice. Livada se prostire na 8 km i pretpostavlja se da je stara preko 100 000 godina. Za sada je to najveća i najstarija kolonija na Zemlji, a ujedno i najveći i najstariji živi organizam na svetu.¹⁸⁷



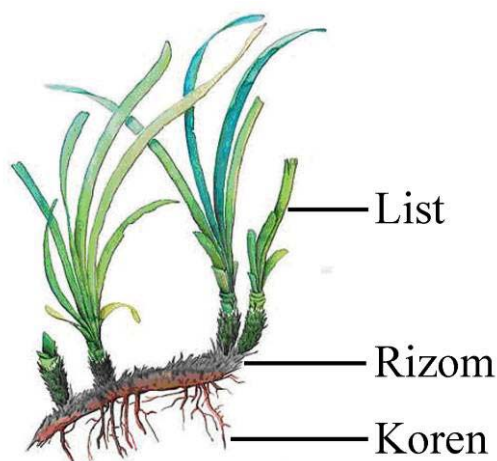
Slika 10. Rasprostranjenost vrste *Posidonia oceanica* (L.) Delile

Pored *P. oceanice*, još samo četiri morske makroalge su mogu naći u Mediteranu: *Cymodocea nodosa*, *Halophila stipulacea*, *Zostera marina* i *Zostera noltii*. Od svih njih najčešće je zastupljena *Posidonia oceanica*.^{185,188,189}

Posidonia oceanica je prisutna skoro u celom basenu Mediterana, na Balearskim ostrvima,¹⁹⁰ Korzici,^{191,192} Francuskoj,¹⁹³ Grčkoj,^{194,195} Italiji,^{196,197} Malti,¹⁹⁸ Španiji,^{199,200,201} Evropskoj Mediteranskoj obali²⁰² i Turskoj (evropski deo).²⁰³ U Africi je rasprostranjena u Alžiru²⁰⁴ i Maroku,²⁰⁵ a u jugozapadnoj Aziji u Turskoj (azijski deo).²⁰³ Na zapadu nestaje pred Gibraltarom, a na istoku je nema na obalama Egipta, Palestine, Izraela, Libana i Sirije.²⁰⁶

3.2. Biologija

Posidonia oceanica pripada klasi monikotiledona i najrasprostranjenija je biljka Sredozemnog mora. Može se naći na dubinama od 1 do 40 m u zavisnosti od providnosti vode, najčešće na peščanom, raspadnom, pa čak i kamenitom dnu. Kolonija *Posidonie* može da pokriva i po nekoliko stotina kvadratnih metara, a listovi mogu da dostignu i do 140 cm u dužinu (obično su od 20 do 80 cm) i od 8–11 mm u širinu.^{207,208} Na prvi pogled morska cvetnica podseća na travu, **Slika 11**, ali zapravo je morska biljka sa svim karakteristikama: list, koren pa čak i cvet i plod tj. seme.



Slika 11. Izgled i delovi biljke *Posidonia oceanica*

Iako spada u vrstu koja poseduje cvet i plod, ne viđa se često da *Posidonia oceanica* cveta, jer zahteva malo toplije more, tako da je pojava češća u južnijim delovima Mediterana gde se tokom leta, na plažama može naći seme koje zbog svoje

tamno zelene ili tamno braon boje i ovalnog oblika još zovu i morske masline, **Slika 12**. Posle nekoliko dana plutanja po površini vode, suše se, padaju na dno i iz njih se razvijaju nove jedinke.^{209,210,211}



Slika 12. Cvetanje i izgled semena *Posidonia oceanica*

I pored toga što cveta i daje seme, glavni način razmnožavanja ove vrste je ipak vegetativnim putem tj. rizomom. Na taj način osvaja dno koje joj pogoduje za rast, a sve do dubine dokle sunčeva svetlost dopire u meri koja joj omogućava život i razvoj.

Posidonia oceanica ima dug životni vek, ali veoma sporo raste. Njen koren, koji može da živi i do 30 godina, razvija se iz rizoma koji raste horizontalno 1–6 cm godišnje. Vremenom rizom formira gustu isprepletanu mrežu koja se učvršćuje za morsko dno. U jesen, starije lišće, već potamnelo, pada i lagano ustupa mesto novim izdancima tj. listovima. Starije lišće otpada i nošeno morskim strujama završava na obalama. Novi listovi se formiraju tokom cele godine i žive između 5 i 8 meseci, retko do 13. Zona rasta listova se nalazi u samoj bazi.²⁰⁸

Jedna od uloga *P. oceanica*, koja gradi podvodne livade, je da u procesu fotosinteze stvara organsku materiju i oslobađa kiseonik koji je često deficitaran u nižim slojevima morske vode. Pored proizvodnje kiseonika, morska cvetnica igra značajnu ulogu u regulisanju količine ugljen-dioksida. Ona se ponaša kao adsorber ugljenika dospelog u vodu iz atmosfere i na taj način pomaže u smanjenju globalnog zagrevanja. *Posidonia oceanica* je veoma važna karika u lancu ishrane. Zato je značajno izučiti njen mineralni sastav, jer često predstavlja osnovnu hranu morskim organizmima.



Slika 13. Morska cvetnica *Posidonia oceanica* u svom prirodnom okruženju

Osim toga, njena još važnija uloga je što stvara povoljno stanište za mnoge druge organizme. Neki se u njoj nastanjuju, drugi se tu samo razmnožavaju ili skrivaju od predatora ili nalaze hranu. Morska cvetnica svojim dugačkim listovima umanjuje snagu talasa, a svojim gusto isprepletanim rizomima učvršćuje morsko dno i tako deluje protiv erozije obalnog područja, **Slika 13**.

3.3. Ekologija

Istraživanja morske cvetnice vrše se da bi se dobili osnovni parametri o podvodnim livadama morske cvetnice (*Posidonia oceanica*) i utvrdilo stanje tih naselja. Ova vrsta istraživanja pruža i mogućnost da se predvidi njihovo dalje razvijanje ili regresija.^{212,213,214,215,216,217,218} To je posebno značajno jer se radi o vrsti koja je zakonima EU zaštićena vrsta, Konvencijama iz Berna i Barselone.²¹⁹

Uprkos velikom ekološkom značaju ovih livada za živi svet mora, one se povlače ili potpuno uništavaju.^{220,221,222,223,224} Povlačenje podvodnih livada je rezultat raznih uzroka, prirodnih i/ili antropogenih. Od prirodnih uzroka najznačajniji su oluje, uragani, zemljotresi, bolesti, invazivne vrste koje ih potiskuju sa njihovih staništa, kao i biljojedi.²²² Podvodne livade morske cvetnice sve više se uništavaju zbog ribolova, pojačanog broskog saobraćaja, izgradnje novih luka i priobalnih objekata. Ipak najveći antropogeni uticaj na nestanak ili povlačenje ove morske makroalge je zagađenje morskog priobalja koje potiče od izvora zagađenja sa kopna. Najveći neprijatelj za ovu biljku je smanjena prozirnost vode koja može biti izazvana npr. velikim ulivom otpadnih voda, nasipanjem i vađenjem peska i radovima u priobalju, velikim brojem epifita itd. Zbog smanjene prozirnosti morske vode do biljke dopire mala količina svetlosti koja je nedovoljna za vršenje fotosinteze što dovodi do izumiranja biljaka i

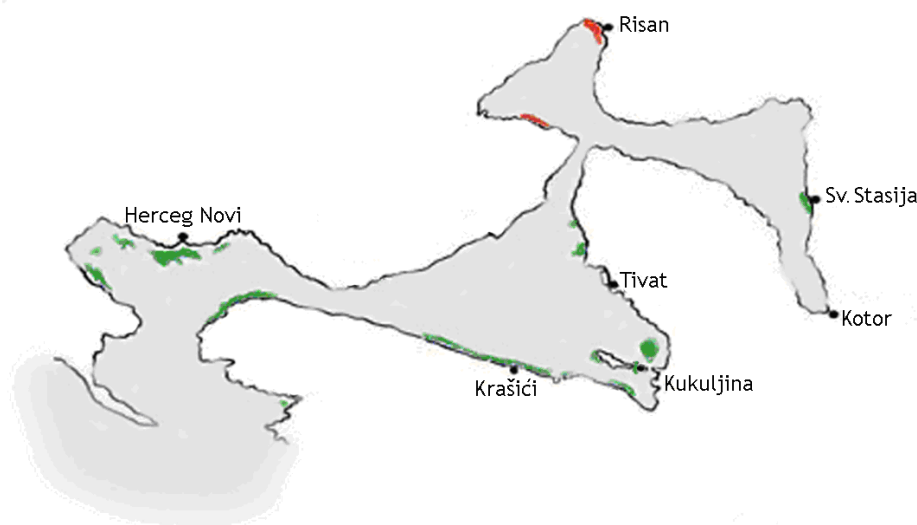
nestanka podvodnih livada koje su neophodne za život mnogih drugih organizama. Na taj način menja se kompletna struktura biocenoze kao i dinamika morske vode.²²²

Svetlo je jedan od najvažnijih faktora za rasprostranjenost i gustinu livada *P. oceanice*.²²⁵ Ova morska cvetnica ne može da opstane ako prozirnost padne ispod 10 do 16%.²²⁶ Ne može da preživi salinitet ispod 33‰,²²⁷ što objašnjava odsustvo ovih livada u blizini ušća reka. Po istraživanjima, gornja granica saliniteta koju može da toleriše je 41‰.²²⁸ Što se tiče temperature prisutna je u rasponu od 10,5–30°C, dok je pri temperaturi od 17 do 20°C primećen najbrži rast.²²⁹

Primeri potiskivanja *P. oceanice* zabeleženi su i u oblastima Jadranskog mora. Prema severnom Jadranu biocenoza livada vrste *Posidonia oceanica* postaje sve ređa, a prevladava biocenoza livada vrste *Cymodocea nodosa*, koja je prilično tolerantna u odnosu na variranje saliniteta, temperature i kvaliteta podloge. Godine 1984. greškom je u Sredozemno more ušla tropska zelena alga *Caulerpa taxifolia* koja je za kratko vreme na mnogim mestima potisnula *P. oceanicu*. Na svu sreću, *Caulerpa taxifolia* još uvek nije nađena u južnom Jadranu.^{230,231}

Kao i ostala područja Jadranskog mora i Crnogorsko primorje je pod velikim uticajem antropogenih faktora i aktivnosti koje se odvijaju na njegovoj obali. Reke opterećene otpadnim kanalizacionim i industrijskim vodama preko sistema Skadarskog jezera i reke Bojane donose velike količine taloga opterećene mnogim zagađujućim materijama. Spiranjem kopna, usled velikih količina atmosferskih padavina u zalivu Boke Kotorske, kao i stacionirani industrijski objekti i bolnice na samoj obali zaliva, doprinose da je ovo područje prilično izloženo negativnom antropogenom uticaju. Na svim lokacijama na otvorenom moru podvodne livade *P. oceanice* su bile uglavnom dobro razvijene. Međutim, u poslednje vreme zabrinjava prisustvo velikih naslaga alge *Nematochryopsis marina*. Ova alga gradi sluzave agregate na dubinama od 10 do 20 m i to na listovima *P. oceanice*, kao i na nekim drugim organizmima.²³⁰

Sa **Slike 14** možemo videti da je u Bokokotorskom zalivu došlo do laganog nestajanja čitavih podvodnih livada *P. oceanice* u okolini Risna. Razlog tome možemo tražiti u ljudskom faktoru ili u činjenici da se pojavila neka druga morska vrsta koja je otpornija na uslove sredine i koja je potisnula ovu vrstu morske cvetnice.^{230,231}



Slika 14. Rasprostranjenost vrste *Posidonia oceanica* u Bokokotorskom zalivu

3.4. Teški metali u morskim cvetnicama

Predmet istraživanja mnogih naučnika, još od XVI veka, bili su sastav biljaka i njihova ishrana. Početkom XX veka došlo je do naglog razvoja eksperimentalne tehnike i analitičkih metoda što je doprinelo razvoju ove vrste istraživanja, kao i prirodnih nauka uopšte.²³² Do danas je u biljnim tkivima utvrđeno prisustvo oko 70 elemenata,²³³ koji posredno ili neposredno utiču na sve životne procese u biljkama. Njihova zastupljenost u biljkama je različita i zavisi od mnogih unutrašnjih i spoljašnjih činilaca. Danas je već vrlo dobro poznato da ova vrsta morske cvetnice ima glavnu ulogu u ekologiji Sredozemlja, jer najviše doprinosi primarnoj produkciji priobalja.²³⁴

Elementi koji ulaze u sastav biljnog tkiva razlikuju se po značaju. Neki su neophodni za životni ciklus biljaka, npr. C, O, H, N, P, K, Ca, Mg, Cu i dr. Drugi mogu da deluju stimulatивно npr. Na, Cl, Si, itd., dok je jedna grupa elemenata, u koju spada veliki broj teških metala, posebno pri većim koncentracijama veoma toksična za biljke.²³⁵ Neki teški metali su neophodni biljci npr. Cu, Zn, Mn, Fe, ali ima i onih koji su, posebno pri većim koncentracijama, toksični kao što su Pb, Cd i Cr.²³⁴ Osim utvrđivanja vrste i količine elemenata koji učestvuju u izgradnji biljnog tkiva, sve više se ispituju i proučavaju uloge pojedinih elemenata u životnim procesima biljke, kao i morfološke promene koje izaziva njihov nedostatak ili višak.^{231,234,236}

Pod esencijalnim mikroelementima podrazumevaju se oni elementi koji su neophodni biljci da bi rasla i razvijala se. Poznavanjem njihovih prirodno neophodnih

koncentracija moguće je direktno pratiti hemijski sastav okruženja samih morskih trava, kao i sastav sedimenta i vode iz kojih se biljka hrani. Zbog svih njenih karakteristika, mnogi međunarodni projekti i programi su usmereni na istraživanje i zaštitu ekosistema morske cvetnice *P. oceanica*.^{237,238,239,240,241}

Morske cvetnice usvajaju metale iz vode i sedimenta i ugrađuju ih u svoju biomasu, te ih na taj način uključuju u lanac ishrane i kruženje materije.²⁴² Brzina usvajanja različitih elemenata je različita, kao i količina koja se može akumulirati u različitim vrstama, ali i pojedinim delovima biljke iste vrste. Na osnovu akumulacije teških metala, biljke se mogu podeliti na: akumulatore, koje akumuliraju znatne količine tih elemenata, zatim indikatore, kod kojih koncentracija u biljci odgovara koncentraciji u spoljašnjoj sredini, i one koje akumuliraju male količine teških metala, često nezavisno od koncentracije u spoljašnjoj sredini.²³⁴

Upravo zato se biljke mogu koristiti kao indikatori za pojedine elemente u spoljašnjoj sredini, a kako su morske cvetnice višegodišnje biljke, analiza njihovog mineralnog sastava može ukazivati na dugotrajne efekte i tendencije koje pojedini elementi izazivaju. U tom smislu posebno je interesantna *Posidonia oceanica*, zbog lisnih rukavaca koji ostaju pričvršćeni za rizom dugo godina posle otpadanja lista.²⁴³ Romeo i saradnici,²⁴³ su ustanovili da koncentracije Cd, Cu i Pb u preostalim rukavcima mogu poslužiti kao pouzdan indikator koncentracije ovih elemenata u morskoj sredini, u prošlosti, što bi moglo pomoći u razumevanju i praćenju efekata koje prouzrokuju.

3.4.1. Faktori koji utiču na sadržaj metala u morskim cvetnicama

Nekoliko bitnih faktora, kako na kopnu, tako i u vodenoj sredini, utiču na akumulaciju metala u biljkama. U te faktore spadaju: pH vrednost, redoks potencijal, sadržaj organskih materija, intenzitet svetlosti, temperatura, salinitet i tekstura zemljišta koje se nalazi na dnu mora i na priobalnom području.²⁴⁴

Koncentracija metala u korenu morskih makrofita je pokazatelj koncentracije metala u sedimentima, i zavise od pH vrednosti, redoks potencijala, sadržaja organskih materija i prisustva ostalih elemenata u vodi.

pH vrednost

Visoka pH vrednost i visok sadržaj organskih materija u sedimentima i u samom moru smanjuju dostupnost metala za makrofite. Ovo znači da se pri nižim vrednostima

pH (3,50–4,50) favorizuje rastvaranje minerala zemlje, pri čemu dolazi do oslobađanja metala. Za biljke je većina metala toksična pri nižim vrednostima pH.^{238,244}

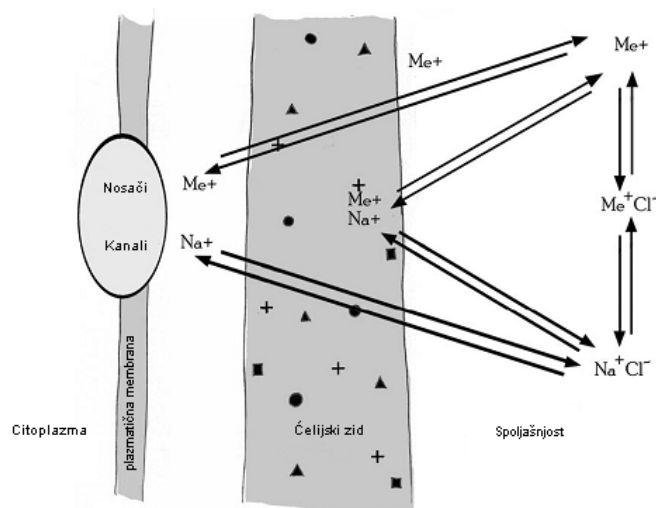
Salinitet

Promenljivost saliniteta morske vode može prouzrokovati da morska cvetnica u određenim periodima svog razvoja vezuje za sebe teške metale. Kako će biljka vezati teške metale zavisi od direktnog i indirektnog uticaja Na^+ i Cl^- jona.²³⁸

Kada biljka raste u odsustvu sedimenata koncentracija i akumulacija Cu, Zn i Cd se smanjuje sa povećanjem saliniteta.²³⁴ Moguće je da se pri povećanju saliniteta javlja zaštitni mehanizam čiji se efekat ispoljava u nemogućnosti biljke da akumulira metale.²³⁴ Na primer, Noraho i Gaur²⁴⁵ su dokazali da dolazi do kompeticije Na^+ jona za mesta za koja se vezuju joni metala, a ova mesta se nalaze u plazmi membrane i u slobodnom prostoru ćelijskog zida, što može biti razlog smanjenja akumulacije Cd.

Sa povećanjem saliniteta, koncentracija slobodnih jona metala biće redukovana. Smanjena akumulacija metala pri povećanom salinitetu kod morskih makroalgi može biti posledica smanjene prisutnosti slobodnih jona, tj. soli koje čine salinitet morske vode mogu se vezivati sa jonima metala iz morske vode i graditi komplekse, čime postaju biološki neaktivni i time nedostupni biljci ili se taložiti na morskom dnu.

Jon Cl^- može graditi komplekse sa Zn i Cd, i u manjem stepenu sa Cu. Na **Slici 15** je pokazano da u ćelijskom zidu postoje indikatori koji prepoznaju nekoliko vrsta negativnih funkcionalnih grupa polisaharida koje mogu vezati jone metala.



Slika 15. Mogući mehanizam smanjenja koncentracije metala (Cu, Cd i Zn) u submerznim biljkama pri povišenom salinitetu

Nedostatak uticaja promene saliniteta na akumulaciju Pb kod morskih biljaka uslovljen je nedostatkom Pb-hloridnog kompleksa u morskoj vodi. Umesto toga, Pb se vezuje za organske materije u vodi i jako se vezuje za ekstracelularna vezujuća mesta u ćelijskom zidu. Zbog toga je kompeticioni efekat Na^+ jona na vezivanje Pb kod morskih biljaka veoma slab ili uopšte ne postoji.²³⁸

Temperatura

Promena temperature vode može uticati na rast biljke i na vezivanje metala za biljku, bilo direktno ili kroz uslove hemijskih promena. Sezonska promena temperature vode nema nikakve direktne veze sa povećanim rastvaranjem metala u vodi. Pronađene su neke interakcije između saliniteta i temperature vode.²³⁸ U submerznim biljkama koncentracija i akumulacija Cu, Zn, Pb i Cd je povećana sa povećanjem temperature.²³⁸

Dokazano je da se akumulacija metala povećava sa povećanjem temperature vode, jer temperatura utiče na hemijsku aktivnost supstanci, kao i na fiziološke i biohemijske procese u samom biološkom organizmu. Rezultat povećanja temperature prvenstveno se ogleda u povećanju brzine procesa metabolizma, što istovremeno povećava i apsorpciju i toksičnost metala, ali istovremeno može povećati i brzinu detoksifikacije, kao i njihovu ekstrakciju.²³⁸

Organska materija

Organska materija koja se nalazi u vodi, zbog velikog broja funkcionalnih grupa, dovodi do stvaranja kompleksa sa metalima. Na ovaj način se smanjuje sadržaj rastvorenih metala u vodi.²³⁴

Svetlost

U laboratorijskim uslovima je dokazano da svetlost povećava toksičnost metala.²⁴⁶ Svetlost može ubrzati degradaciju pojedinih hemijskih jedinjenja, čime može biti uslovljeno građenje štetnih supstanci koje mogu biti toksičnije od originalnih oblika.

3.4.2. Mehanizam apsorpcije i prenosa metala

Morske trave celim talusom apsorbuju vodu i mineralne materije. One su sposobne da apsorbuju materije iz sedimenta i kontaktne vode, i da ih transportuju do vrha biljke. Iz tog razloga fizičko-hemijske karakteristike morskog dna igraju važnu ulogu u njihovom rasprostranjenju i rastu, a takođe i morska voda, pa je zato poznavanje osnovnih hidrografskih svojstava vode, takođe značajno.²³⁴

Posidonia oceanica je dobar bioindikator za teške metale zato što njen list i rizom mogu da akumuliraju teške metale kao što su Hg, Co, Pb, Cd i dr. Postoje dva načina na koje tragovi metala dospevaju u stablo i listove:

- direktna apsorpcija iz morske vode, i
- intersticijalno, iz sedimenata, od korena do rizoma i lista.

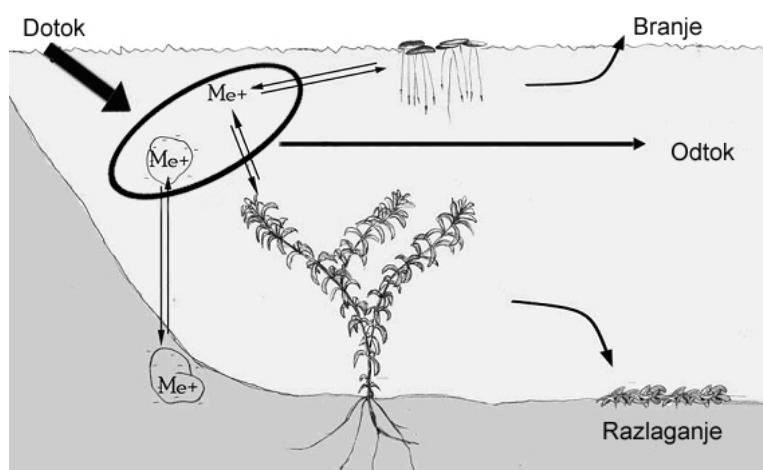
Oba ova načina apsorbovanja mogu postojati u okviru jedne vrste, ali kvalitativna apsorpcija iz ova dva izvora zavisi od same biljke.²³⁴

Rezultati pokazuju da je brzina apsorpcije Cu, Ni i Pb uniformno niska za većinu vodenih biljaka, dok je apsorpcija Zn, Cr i Mn prilično visoka za uglavnom sve vrste biljaka čija su staništa u vodi.²⁴⁶ Prisustvo i akumulacija teških metala kod biljaka određena je sledećim: vrstom metala i njegovom hemijskom formulom (joni metala veće atomske težine akumuliraju se mnogo efektivnije nego joni metala manje atomske težine), biološkim ponašanjem biljaka, koje je uslovljeno životnom formom i trofičkom situacijom u kojoj biljka raste, starošću same biljke (brzina akumulacije niža je u starijim nego u mlađim biljkama), periodom uzorkovanja (koncentracija u biljnoj populaciji najviša je u hladnom periodu).²⁴⁶ Akumulacija teških metala u biljkama mnogo više zavisi od svojstva metala, odnosno njegove sposobnosti da se kompleksno veže, nego od biljne vrste.²³⁴ Tako je pronađeno da Ba, Sr, Mg i Ca manje obogaćuju biljku nego Cu, Ni, Co, Zn i Mn. Obogaćivanje biljke ovim jonima zavisi od stabilnosti takvih kompleksa, tako da je utvrđen sledeći redosled: Cu>Ni>Pb>Co>Zn>Cd>Mn>Mg.²³⁴ Za sam poredak elemenata značajne su pre svega fizičko-hemijske osobine elemenata, prisustvo helatizirajućeg materijala, stabilnost organometalnih kompleksa i selektivne osobine biljaka.²³⁴

3.4.3. Mehanizam deponovanja i izlučivanja metala

Biljke mogu da akumuliraju metale ekstracelularno (u apoplastu, međućelijskim prostorima, ćelijskim zidovima) i intracelularno. Povećana koncentracija Zn, Cd i Pb koja je pronađena u delovima ćelijskih zidova je posledica povećane koncentracije metala u vodi. Rastuća količina metala u ćelijskim zidovima pri povećanim spoljnim koncentracijama pokazuje da je frakcija ćelijskog zida za koju se vezuju metali, više zavisna od ravnoteže sa spoljnim koncentracijama nego od koncentracija unutar ćelije.²³⁸ Akumulacija Cd je veća oko centralnog cilindra u epidermalnom sloju ćelija,

što nam govori da je cela apoplazma sposobna za akumulaciju metala, pa je u njoj pored Cd pronađeno i Pb. Dokazano je da se Cd vezuje za ćelijske organele i ćelijske zidove biljaka i zbog toga neme prisutnih slobodnih jona niti u ćelijama niti u apoplastu.²⁴⁷ Cu i Pb imaju veći afinitet prema organskim materijama od Cd, što ima za posledicu prisutnost samo nekoliko slobodnih jona u apoplastu.²⁴⁸ Ti joni ne mogu da se spoje sa ćelijskim zidom. Joni koji nisu prisutni u ćelijskom zidu se u velikoj meri smeštaju u protoplast.²³⁸ Intracelularna akumulacija metala se može odvijati u svim organelama, dok su vakuole glavna mesta u kojima se metali talože. Plazmatična membrana i sistem transporta kao što je pumpa za jonsko isticanje, jonsko-selektivni kanali i nosači jona su važni za regulaciju intracelularnog vezivanja metala.²⁴⁹ Intracelularno vezivanje može biti aktivno i pasivno, pa je tako vezivanje Cd isto i kod mrtvog i kod živog korenja biljaka.²³⁸ Neke biljke, kao što je *P. natans*, više vezuju metale za svoje lišće nego za stablo. Ali, kada je ukupni kapacitet katjonske promene u listovima i stabljici biljke isti, tada će i ukupni broj mesta za vezivanje metala biti izjednačen u celoj biljci.²³⁸



Slika 16. Mehanizam vezivanja metala za submerzne i slobodno flotacione biljke

Submerzne biljke koje rastu u vodi i vlažnom zemljištu akumuliraju visoku koncentraciju teških metala preko korena i stabla, **Slika 16**. Dokazano je da većina vodenih makrofita vezuje metale za sebe preko listova, što je veoma korisno za proces fitoremedijacije. Tako se vezuje skoro 90% Cd i ostali teški metali kao što su Zn, Cu i Pb.²³⁸ Kod submerznih biljaka stablo je uvek u kontaktu sa vodenom fazom i akumulirani Cd može isticati iz tkiva biljke nazad u vodenu sredinu, kao i Pb. Posle faze akumuliranja, biljka otpušta veliku količinu Pb (1,0 mg/L), čak i do 90%. Apsorbovne visoke koncentracije Pb vodene biljke izlučuju veoma brzo, posle 3 h više i od 60%.²³⁸

Za razliku od Pb, izlučivanje Cd teče veoma sporo, jer se samo 6% Cd otpusti u toku 3 sata.²³⁸ Jedan od razloga ovako slabog isticanja Cd iz biljke može biti niska koncentracija Cd u vodi, prilikom njegovog nagomilavanja u biljci. Dokazano je da biljka češće akumulira Cd od Pb u zidu ćelije.²³⁸

Za razliku od Cd i Pb, na čijim primerima je objašnjen fenomen isticanja metala iz tela biljke, Hg je poznata po svojoj sledećoj osobini: biljka Hg akumulira iz okolne vode preko svog korena i putem translokacije prenosi se od korena do lista biljke. Još uvek nisu ispitani procesi koji se tada odvijaju unutar biljke, ali je poznato da biljka Hg potom ispušta preko svojih listova u okolnu sredinu u obliku metila žive.²³⁸ Živina metil jedinjenja su veoma otrovna i opasnija su od elementarnog oblika žive.

3.5. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici *Posidonia oceanica*

U pogledu kvaliteta morske sredine i dalje se kao bioindikatori najčešće koriste organizmi koji se hrane filtriranjem vode. Poslednjih godina se sve više istražuju pojedine vrste morske vegetacije zbog njihove sposobnosti da akumuliraju zagađujuće materije, posebno teške metale, iz vode.^{246,250,251} Morska trava se sve više koristi kao biološki indikator kvaliteta životne sredine,^{252,253} zbog svoje izuzetno velike ekološke uloge, široke rasprostranjenosti i njene osetljivosti na promene u primorskim zonama.²⁵⁴

U Mediteranu, *Posidonia oceanica* predstavlja moćan pokazatelj ukupnog kvaliteta morske vode.^{255,256} Široka rasprostranjenost duž obala Mediterana ove morske cvetnice, posebno osetljive na zagađenje²⁵⁷ i ljudsku aktivnost,^{210,258,259} omogućava da se na osnovu njenog prisustva i opšteg stanja proceni kvalitet morske vode koja je okružuje. Štaviše, *Posidonia oceanica* se pokazala kao pouzdan bioindikator i to po: (1) osetljivosti na poremećaje u svome okruženju, što pokazuju podaci o regresiji livada zbog različitih uzroka,^{260,261,262} (2) široke rasprostranjenosti duž Mediterana,^{263,264} i (3) dobrog poznavanja specifičnog odgovora biljke na različite uticaje.²⁶⁵ Pored svega, ova vrsta može da da informacije o nivou teških metala u svome okruženju u prošlosti.²⁶⁶

Više studija je ukazalo na značajne sezonske i prostorne varijacije sadržaja teških metala u različitim delovima morske cvetnice. Koncentracije Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg određene širom Mediterana u *P. oceanici* uglavnom u poslednjoj deceniji, prikazane su u **Tabeli 7 i 8**, zajedno sa lokacijama uzorkovanja, ispitivanim delom biljke i odgovarajućim literaturnim podacima.

Tabela 7. Koncentracija teških metala u morskoj cvetnici *P. oceanica* (mg/kg suvog uzorka): za Francusku^{24,267,268,269,270,271,272} i Italiju^{24,270,271,273,274,275}

Država		Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg	Ref	
<i>Francuska</i>												
Obala Korzike	a	List				1,8-7,7	14,6-48,7	1,5-3,9	1,3-3,4	0,02-0,07	267	
		Uveli list				0,1-0,3	1,8-10,1	0,6-1,7	0,15-0,50	0,01-0,05	267	
	b	List				11,0-12,6	56,6-64,0	5,2-5,5			0,05	24
		Uveli list			4-26	8-51		2-223	0,1-5,6	1,0-135		268
	d	List			4,6-33,1	68-150		12,7-33,1	1,9-3,7	1,4-9,0		268
		Uveli list	109-948		6,2-14,6	13-30			0,7-1,5	1,7-12		269
	e	List	45-185		5,9-14,5	124-184			1,45-3,2	2,9-9,0		270
		Rizom	472-649		4,5-11,3	78,7-111			0,49-1,1	14		270
	Koren	Uveli list	621-1489		10-19,4	97-125			1,0-1,8	13,6-15,4		270
		List	426-2872		8,4-40,1	32-130			0,3-1,4	4,6-54,7		269
	La Dorse	g	Uveli list	115-1957		27,1-46,3	34-147		0,3-0,9	1,6-26,1		269
	Cap Martin	g	Uveli list	472-1774		11,1-35,8	35-133		0,6-1,4	2,5-22,1		269
	Marsej	h	Uveli list			4,36			0,1-3,7	1,2-28,3		271
			List	107-241		9,5-14,7	110-248		1,9-2,9	5-10,5		270
	Koren	Uveli list	317-584		8,4-15,5	64-150			1,5-3,6	5,4-15		270
		List	482-1940		14,2-23,4	69-155			1,3-2,0	8,5-15,7		270
	18 lokacija duž Francuske Mediteranske obale	List	41-180	42-95	6,8-22,9	65-1273	1,6-4,5	20-48	1,1-4,2	1,1-4,8		272

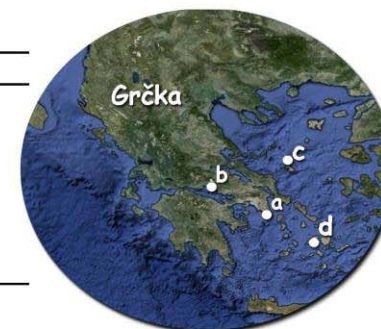


Država		Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg	Ref	
<i>Italija</i>												
Sardinija	a	List				1,7-5,7	27,5-28,9	2,1-3,4		0,06-0,13	24	
		Uveli list			3-13				0,3-0,8	1,7-36,6		271
Ischia	b	Uveli list			5-58			0,1-3,9	1,8-18,3		271	
		List	419-431		11,6-20,8	103-185			1,5-2,7	4,7-12		270
		Rizom	1243-1869		9,0-15,8	72-134			0,3-1,1	5,1-23,9		270
		Koren	1323-3413		0,5-3,1	76-138			0,8-1,9	7-14		270
Sicilija	c	List			5,2-17,0	41-110			1,2-4,2	0,7-4,8		273
		Uveli list										274
Rosignano	d	List								0,39-0,63	274	
		Uveli list								0,23-0,35	275	
	e	List								0,22-0,37	275	

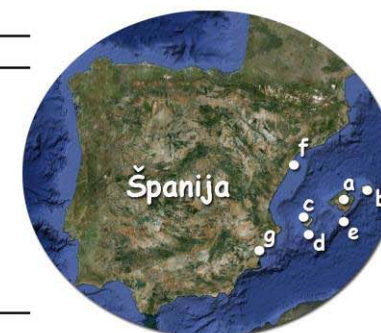


Tabela 8. Koncentracija teških metala u morskoj cvetnici *P. oceanica* (mg/kg suvog uzorka): podaci za Grčku^{242,276,277,278} i Španiju^{279,280,281,282}

Država			Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg	Ref
<i>Grčka</i>												
Sounion	a	List	70-140	18,8-36,2	8,9-12,9	95-171	0,94-1,54	10,5-38,5	1,0-1,4	4,5-7,7		276
		Rizom	202-620	4,1-14,1	4,1-6,1	47-71	0,27-0,67	16,6-29,4	0,5-0,6	7,7-22,7		276
		Koren	648-1536	14,8-38,0	8,9-12,1	22-88	0,80-1,24	2,0-20,4	0,6-0,9	28,4-57,8		276
Zaliv Antikira	b	List	164-815		2,8-148	27,1-97,7			2,7-44,0	10,5-123		277
		Rizom			7,7-13,7			19,1-30,7				242
Egejsko more	c	List			3,4-10,1			9,24-17,7				242
		Rizom			6,2-10,6			7,96-13,4				242
		Koren						21,22	1,99			242
Ostrva Ciklades	d	List									278	



Država			Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg	Ref
<i>Španija</i>												
17 lokacija duž Španske Mediteranske obale		List				100-700			2,2-25	1-31	0,02-0,49	279
		Rizom				20-75			0,6-2,0	1,5-7,5	0,02-0,21	279
		Koren				25-90			0,6-2,1	4-23	0,03-0,29	279
Majorka	a	Rizom	162-281	7,5-17,7	5,6-21,6	35,6-68,5	0,44-0,67	10,2-22,0	0,3-1,8	4,3-8,6		280
Menorka	b	Rizom	191-199	9,2-21,0	10,1-20,4	49,3-74,9	0,22-0,25	13,8-30,8	0,7-1,6	0,6-1,8		280
Ibica	c	Rizom	185-145	6,82-16,4	5,5-17,5	28,0-56,6	0,28-0,29	7,1-17,5	0,6-1,5	2,6-5,7		280
Formentera	d	Rizom	48,5-88,0	2,4-6,6	4,9-13,9	41,2-66,7	0,25-0,37	10,4-22,8	0,6-1,3	0,4-0,9		280
Kabrera	e	Rizom	44,4-112,5	8,8-24,9	10,2-10,9	23,4-33,9	0,86-1,4	3,3-6,9	0,5-0,9	8,9-36,4		280
Zaliv Portlligat	f	Uveli list	1243-17166	13,3-191	6,6-30,6	10,7-95,1		7,2-26,3	0,2-0,7	5,7-47,3		281
Basen Segura	g	Uveli list	1000-2250	50-75	15-20			2-15		2-8		282



3.6. Mere zaštite morske flore

Uništavanje ili povlačenje morskih trava je globalna pojava. Često na uništavanje livada utiču prirodni uzroci kao što su bolesti i velike oluje, ali najčešći uzrok je ljudska aktivnost. Neki od antropogenih uzroka kao što su eutrofikacija, izgradnja na obalama mora, oštećenja povezana sa prekomernom eksploatacijom obalnih resursa, rekreativne aktivnosti, opterećenje antropogenim nutrijentima i sedimentom doveli su do dramatičnog smanjenja rasprostranjenosti morskih trava u pojedinim delovima sveta. Antropogenim uticajima uništavaju se livade morskih trava i degradira celokupni priobalni ekosistem. Trenutno se ulažu veliki naponi kako bi se rehabilitovala ugrožena staništa morske trave u pojedinim delovima sveta i to kontrolom i poboljšanjem kvaliteta vode, potpunim preseljenjem livada na druge lokacije, ograničenjem plovidbe, ribolova i akvakulture, i zaštitom postojećih i ugroženih staništa zakonom i ekološkom aktivnošću.

Bernska Konvencija o zaštiti divljih vrsta i prirodnih staništa Evrope, koja je usvojena 1979. godine od strane većine zemalja u Mediteranskom basenu, u početku nije uključivala zaštitu niti jedne vrste morske flore. Ova Konvencija je modifikovana 1996. i tada su pod njenu zaštitu unete tri od pet vrsta morske trave nađene u Mediteranu (*Cymodocea nodosa*, *Posidonia oceanica* i *Zostera marina*).²⁸³ Osim direktnih mera zaštite, osnivanje regulatornih procedura usmerenih ka kontroli ispuštanja zagađujućih materija (tj. primena Konvencije iz Barselone), obezbeđivanju adekvatnog tretmana komunalnih otpadnih voda (tj. primena Direktive 91/271/EEC), borbi protiv eutrofikacije (tj. primena Direktive 91/676/EEC), sprečavanju krivolova i ribolova određenom vrstom opreme (tj. primena Uredbe (EC) 1967/2006 od 21 Decembra 2006. godine) i borbe protiv uvođenja invazivnih vrsta (tj. primena Direktive 92/43 EEC) predstavljaju značajne instrumente za indirektnu borbu za očuvanje livada morskih trava. “Seagrass Watch” program je jedan od najvećih programa za praćenje morskih trava na svetu.²⁸³ Od svog nastanka 1998. u Australiji, ovaj program se proširio na još 18 zemalja i trenutno se prati preko 165 lokacija. “Seagrass Watch” program koristi jednostavan metod za praćenje stanja livada morske trave. Ovaj metod koristi površinu pokrivenu morskom travom od 50 m x 50 m unutar reprezentativne livade kako bi se pratilo njeno stanje. Broj i položaj ispitivanih lokacija može se koristiti za ispitivanje prirodnih i antropogenih uticaja.

Eksperimentalni deo

4. Metoda rada

4.1. Područje ispitivanja

Jadransko more kao najseverniji deo, ali i najveći zaliv Sredozemnog mora sa kojim je povezano preko Jonskog mora i Otrantskih vrata, smešteno je između Balkanskog i Apeninskog poluostrva. Posebnu celinu u južnom delu Jadranskog mora čini Bokokotorski zaliv koji trpi snažan uticaj kopna, a smanjen uticaj otvorenog mora. Zaliv je sastavljen iz četiri manja zaliva koji se međusobno nadovezuju (hercegnovski i tivatski koji čine spoljašnji, i risanski i kotorski koji čine unutrašnji deo zaliva), **Slika 17**.



Slika 17. Mesta uzorkovanja morske vode, morske cvetnice (*Posidonia oceanica*) i dagnje (*Mytilus galloprovincialis*); ● – lokacije na kojima je uzorkovano od jeseni 2007. do jeseni 2009; ● – lokacije na kojima je uzorkovano samo u jesen 2009.

Površina akvatorije iznosi 87,3 km² (0,06% Jadranskog mora), dužina obale 105,7 km, a zapremina vode 2,4·10⁶ km³. Maksimalna dubina iznosi 60 m dok je prosečna dubina 40 m. Karakterišu ga izrazite oscilacije hidrografskih svojstava. Velike količine padavina (Crkvice – 5840 mL godišnje) i ogroman priliv voda rekama i podvodnim izvorima, utiču na svojstva morske vode ovog zaliva. Pored toga, procenjuje se da se u zaliv unese 5·10⁶ m³ otpadnih voda godišnje koje svakako remete ekološke prilike u zalivu.

Za analizu teških metala u morskoj vodi, dagnjama i morskoj cvetnici, uzorci su uzimani od jeseni 2007. godine do jeseni 2009. godine iz zaliva Boke Kotorske, Crnogorsko primorje, jugoistočni Jadran. Uzorci su uzimani sezonski (jesen, zima, proleće) na sledećim lokacijama u zalivu: Krašići, Kukuljina, Tivat, Opatovo, Sv. Stasija, Perast i Herceg Novi, dok su u jesen 2009. godine uzorci dagnji uzeti još i na lokacijama Kotor, Ljuta i Bijela, **Slika 17**.

4.1.1. Lokacije uzorkovanja

4.1.1.1. Opština Herceg Novi

Gradsko područje opštine Herceg Novi prostire se u vidu izduženog pojasa duž severne obale zaliva Boke Kotorske.

Najveća koncentracija stalnog stanovništva je u zoni Igalo/Herceg Novi/Meljine (18000) i Bijela (3300 stanovnika). Od ukupno 32000 stalnih stanovnika opštine Herceg Novi, oko 26000 živi unutar gradskog područja, dok preostalo stanovništvo naseljava manja naselja na padinama planinskog masiva, kao i na poluostrvu Luštica.

Turizam je privredna grana od izuzetne važnosti za Herceg Novi. U vrhu letnje turističke sezone, broj stanovnika se duplira. Industrija je od relativno manjeg značaja i skoncentrisana je (pretežno skladišni prostor) u Zelenici i Bijeloj (brodogradilište).

Kanalizacioni sistem Herceg Novog je u prilično dobrom stanju i pokriva skoro celo gradsko područje. Prikupljena otpadna voda od Igala do Meljina se ispušta kroz dugačak podmorski ispust Forte Mare. Od Meljina do Kamenara otpadna voda se ispušta kroz više manjih, kratkih ispusta, što znatno ugrožava kvalitet vode. Procenat priključenja je na ovom potezu relativno nizak i procenjen je na manje od 20%.

U okviru lokacije Herceg Novi u periodu od jeseni 2007. do jeseni 2009. godine uzorkovana je morska voda sa dna i površine, morska cvetnica i dagnja. Na lokaciji Bijela uzorkovana je morska voda sa površine i dagnja u sezoni jesen 2009. godine.

4.1.1.2. Opština Kotor

Gradsko područje opštine Kotor je raspoređeno u vidu zasebnih celina oko Bokokotorskog zaliva. Područje Kotor/Dobrota ima oko 14000 stalnih stanovnika. Ostalih 9000 živi u naseljima duž zaliva (Sv. Stasiji, Risnu, Ljutoj, Perastu i Prčnju), i u zaleđu (u Gornjem i Donjem Grblju). Turizam je relativno slabije razvijen u poređenju sa drugim opštinama na primorju, sa oko 11000 turista u vrhu turističke sezone, što predstavlja uvećanje broja stanovnika za oko 50%.

Industrijska zona Kotora smeštena je u zoni Grblja. Industrija je značajno doprinosila privredi opštine, ali su aktivnosti drastično opale. Postojeći kanalizacioni sistem Kotora je priključen na regionalni kanalizacioni sistem Kotor-Trašte koji evakuiše otpadnu vodu kroz podmorski ispust Trašte. Priključenost na kanalizaciju je relativno mala, pokriveni su samo stari grad, grad Kotor i Dobrota, odvođeci otpadnu vodu od oko 8200 stalnih stanovnika i 1400 turista. Tokom letnjih meseci u otpadnoj vodi je primećen porast koncentracije soli, što je slučaj i sa pijaćom vodom zbog infiltracije slane podzemne vode.

U okviru lokacije Sv. Stasija u periodu od jeseni 2007. do jeseni 2009. godine uzorkovana je morska voda sa površine i dna, morska cvetnica i dagnja, dok je u istom periodu na lokaciji Perast uzorkovana voda sa površine i dagnja. U sezoni jesen 2009. godine na lokacijama Kotor i Ljuta uzorkovana je voda sa površine i morska školjka.

4.1.1.3. Opština Tivat

Opština Tivat je locirana duž Tivatskog zaliva, dela Boke Kotorske. Grad Tivat je smešten na severoistočnoj obali i ima 11500 stalnih stanovnika. Oko 2200 stanovnika živi u manjim naseljima.

Turizam je od posebnog značaja za privredu opštine. U toku turističke sezone oko 15700 turista boravi na teritoriji opštine, od čega 6700 na Tivatskoj strani zaliva, a oko 9000 na ostrvu cveća Kukuljini i poluostrvu Luštici, u Radovićima i Krašićima.

Zavod za remont brodova, lociran u centru grada, je jedina industrija od značaja. U Tivtu stalno živi oko 4000 stanovnika, dok u sezoni boravi još oko 2000 turista. Tivat ima najniži procenat priključenosti na kanalizaciju od svih opština primorja.

Kvalitet vode za kupanje na plažama na kojima se sprovode merenja su u skladu sa republičkim i međunarodnim standardima. Međutim, dalje ispuštanje otpadne vode u more kroz kratke ispuste predstavlja rizik i za kvalitet vode za kupanje i za zdravlje stanovništva.

U okviru lokacije Tivat i Opatovo, u periodu od jeseni 2007. do jeseni 2009. godine uzorkovana je morska voda sa površine i dagnja. U istom periodu na lokacijama Krašići i Kukuljina uzorkovana je morska voda sa dna i površine, morska cvetnica i dagnja.

4.2. Postupak uzorkovanja i priprema uzoraka za analizu

4.2.1. Morska voda

Uzorke morske vode sakupljali su profesionalni ronionci iz Instituta za biologiju mora Kotor. Morska voda sa dna uzorkovana je na istom mestu i u isto vreme kada i morska cvetnica. Voda sa površine uzorkovana je u isto vreme i na istom mestu kada i morska školjka. Uzorci morske vode sa dna uzimani su Nansen-ovim hidrografskim crpcem. Odmah nakon uzorkovanja morska voda je prebačena u polietilenske boce zapremine 1,5 L, obeležena i konzervisana sa 5 mL koncentrovane HNO₃, p.a. Nakon transporta uzorci morske vode su čuvani na sobnoj temperaturi do dalje analize.

Usled jako niske koncentracije teških metala u uzorcima morske vode, određivanje teških metala vršeno je simultanom ekstrakcijom njihovih kompleksa APDC/MIBK metodom (amonijum pirolidin ditiokarbamat / metil izobutil keton).^{284,285}

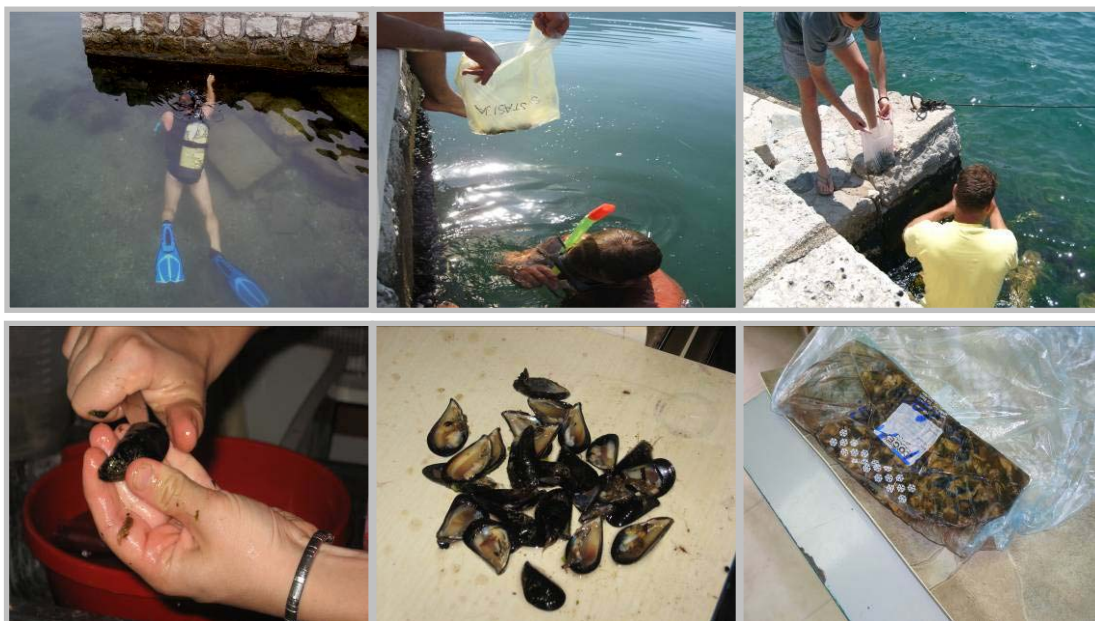
Svim ispitivanim uzorcima morske vode podešavana je pH vrednost u intervalu od 3,00 do 5,00, dodavanjem 25,0% NH₄OH, p.a. čistoće. Od svakog uzorka uzimano je 1000 mL i dodavano 50 mL MIBK i 10 mL 1,0% rastvora APDC svakodnevno sveže pripremljenog u bidestilovanoj vodi. Tako spremljeni uzorci mučkani su 30 minuta na mehaničkoj mešalici, prebacivani u levkove za odvajanje u kojima je nakon određenog vremena dolazilo do razdvajanja slojeva.

Standardni rastvori pripremani su tako što je u odvojeni vodeni sloj matriksa uzoraka morske vode dodavana tačno određena koncentracija ispitivanih teških metala, 10 – 100 µg/L. Ekstrakcija teških metala iz standardnog rastvora izvršena je kao i kod ispitivanih uzoraka, na gore opisan način.

4.2.2. Biota (morska cvetnica i dagnja)

4.2.2.1. Uzorkovanje i priprema uzoraka biote

Uzorci dagnji (*M. galloprovincialis*) su sakupljeni na odabranim lokacijama Bokokotorskog zaliva uz pomoć noža od nerđajućeg čelika. Nakon uzorkovanja, u laboratoriji je izvršena priprema uzoraka za analizu. Prvo su dagnje izbrojane i izmerena im je dužina, a zatim je meki deo školjke razdvojen od ljušture, ispran bidestilovanom vodom, proceđen u plastičnim korpama sa rešetkama, izmeren i zamrznut, **Slika 18**.



Slika 18. Uzorkovanje i priprema morskih dagnji

Uzorke morskih cvetnica (*P. oceanica*) takođe su sakupljali ronioci IBM-a, posebnim ramovima i noževima od nerđajućeg čelika. Uzorkovani su koren, rizom i lisni deo. Morska trava neposredno po uzorkovanju, ispirana je bidestilovanom vodom, ceđena i odlagana u polietilenske kese, a zatim je zamrznuta, **Slika 19**.



Slika 19. Uzorkovanje i priprema morske cvetnice

Zamrznuti uzorci dagnje i morske cvetnice su zatim podvrgnuti postupku liofilizacije (hladnom sušenju) pod vakumom i na temperaturi od -40°C . Na taj način je sublimacijom uklonjena voda iz uzoraka školjki i morske cvetnice, u trajanju od 48 sati, **Slika 20**. Tako dobijena suva materija je izmjerena, a zatim čuvana u zamrzivaču u polietilenskim kesama radi dalje analize.



Slika 20. Liofilizator (Christ, Alpha 2-4 LD plus, Germany) i izgled liofilizovanih uzoraka (dole lijevo dagnja, dole desno morska cvetnica)

4.2.2.1. Razaranje uzoraka biote za analizu

Razaranje ispitivanih uzoraka školjki i morske trave vršeno je u odnosu na tačno odmerenu suhu materiju liofilizovanog uzoraka. Razaranje uzoraka za analizu teških metala urađeno je na sledeći način: oko 0,5 g suve mase svakog uzorka pojedinačno je razarano u 7 mL koncentrovane HNO_3 (65% Merck, Germany, Suprapur) i 2 mL H_2O_2 (30% Merck, Germany, Suprapur) u mikrotalasnoj peći (CEM Corporation, MDS-2100) u periodu od 30 min, **Slika 21**. Uzorci sa dodatim reagensima ostavljeni su određeno vreme na sobnoj temperaturi. Posle toga pripremljene kivete sa uzorcima stavljene su u mikrotalasnu peć gde su razarani pod povišenom pritiskom i temperaturom, a potom razblaženi do 25 mL bidestilovanom vodom.



Slika 21. Priprema uzoraka za mikrotalasno razaranje

Na isti način izvršeno je razaranje svih uzoraka biote i sertifikovanih standarda, *NIST 2976* (školjke) i *IAEA 140* (morska trava). Tako dobijeni uzorci čuvani su u polietilenskim bocama iz kojih je kasnije izvršeno određivanje ispitivanih elemenata ICP-OES i AAS metodama. U slučaju XRF metode osušeni uzorci su sprášeni do sitnog praha od koga su napravljene odgovarajuće pastile za određivanje teških metala u ispitivanim uzorcima.

4.3. Korišćene analitičke metode za određivanje sadržaja teških metala

U ovom radu koncentracije teških metala u uzorcima morske vode i biote u svim ispitivanim sezonama određivane su primenom atomske apsorpcione spektroskopije (F-AAS, GF-AAS, HG/CV-AAS), a takođe je, u okviru jedne sezone, izvršeno merenje koncentracija teških metala primenom indukovano kuplovane plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES) i energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF).

4.3.1. Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS)

Za određivanje koncentracija Fe, Zn, Cu, Ni, Mn i Co korišćena je atomska apsorpciona spektroskopija u plamenu vazduh/acetilen (F-AAS, Flame AAS) (PerkinElmer, AAnalyst 200).

Koncentracije Pb i Cd određene su korišćenjem elektrotermalne atomske apsorpcione spektroskopije sa grafitnom kivetom (GF-AAS, Graphite Furnace AAS) (Perkin-Elmer, 4100ZL, sa Zemanovom korekcijom pozadinskog signala). Uzorak se ručno ili automatski postavlja u grafitnu kivetu (atomizer). Zagrevanje grafitne kivete se izvodi postepeno, po fazama, kako bi se izveli sledeći koraci: sušenje, spaljivanje i atomizacija. Uzorak se prvo suši 20-30 s na 100-110°C, kako bi se uklonio sav rastvarač i isparljive komponente matriksa, zatim se uzorak spaljuje pri umereno visokoj temperaturi (~500°C) da bi se uklonile komponente matriksa visoke tačke ključanja, a dim koji nastaje razaranjem organske supstance odvodi se provođenjem struje inertnog gasa (Ar) da bi se sprečilo rasipanje svetlosti. Na kraju se uzorak brzo termički atomizuje na visokoj temperaturi (3000°C). Prisutni analit se ispari i razloži do slobodnih atoma koji će apsorbovati svetlost iz AAS izvora. Monohromator ima ulogu da izdvoji rezonantnu liniju (analiziranu liniju) od linije nečistoća iz katodne lampe ili gasa punioca kao i od emisije komponenata uzorka i emisije pozadine.

Metode hladnih para (HG/CV-AAS) (PerkinElmer, AAnalyst 200/MHS-15) korišćena je za određivanje koncentracije Hg u ispitivanim uzorcima.

Tehnika hladnih para se primenjuje za određivanje veoma malih koncentracija Hg u različitim uzorcima. Ova metoda je vrlo osetljiva, jednostavna, tačna i reproduktivna. Tehnika se zasniva na osobini žive odnosno njenih jedinjenja da ima jako visok napon pare na sobnoj temperaturi i da redukcijom na sobnoj temperaturi lako prelazi u stabilne atomske pare. To znači da je potrebno Hg(II) i/ili Hg(I) redukovati do metala, a onda paru strujom inertnog gasa ili vazduha uneti u atomizer. Prvo se ispitivani rastvor tretira jakim oksidacionim sredstvom, da bi se celokupna živa prevela u stanje Hg(II). U kiseo rastvor se zatim dodaje redukciono sredstvo (NaBH₄ ili SnCl₂) pri čemu se Hg(II) redukuje do elementarne žive. Živine pare se istiskuju iz rastvora pomoću struje vazduha ili inertnog gasa i prenose u kivetu, koja je postavljena na optički put AAS pri čemu se meri analitički signal. Sredstva za redukciju pripremaju se sveža (za jedan dan). Kao redukciona sredstva uglavnom se koriste rastvori SnCl₂

(5–20%) ili mnogo efikasniji rastvor NaBH_4 . Koncentracija rastvora NaBH_4 je uglavnom 1–10% (najčešće 2%), koji je stabilizovan 2%-nim NaOH .

4.3.2. Fluorescentna rendgenska spektrometrija (XRF)

Energetsko disperzivni rendgensko fluorescentni spektrometar ima sledeće karakteristike: nedestruktivna analiza uzoraka, jednostavna i brza priprema uzoraka različitih materijala (čvrstih uzoraka, tečnosti, prahova, filmova, izolacionih materijala, polimera itd.), velika komora za uzorke koja omogućuje analiziranje uzoraka većih dimenzija, brza, simultana, multielementarna detekcija elemenata od natrijuma do urana, širok nivo određivanja sadržaja elemenata, od ppm do 100%, analiza u vazduhu, vakuumu ili helijumu.

Merenja teških metala u uzorcima biote ED-XRF tehnikom, vršena su u ICIS–CNR institutu Padova, Italija. Korišćen je instrument SPECTRO X–LAB 2000 Analytical Instruments. Ovaj instrument može da analizira sve hemijske elemente u periodnom sistemu od Na do U. Merenja su vršena u atmosferi helijuma pri čemu su korišćeni sledeći parametri:

- Rendgenska cev maksimalne snage 3,5 KW sa srebrnom anodom bila je izvor primarnog rendgenskog zračenja koje vrši eksitaciju elemenata prisutnih u analiziranom uzorku da bi emitovali sekundarno rendgensko zračenje – svoje karakteristične spektre. Podešavanje napona i jačine struje rendgenske cevi vrši se u intervalu od 4–50 KV i 1–1000 μA ;
- Detektor Si (Li) poluprovodničkog tipa hlađen tečnim azotom;
- Aktivna površina kristala je 30 mm^2 ;
- Spektrometar rezolucije <150 eV;
- Softverski paket XpertEase WindowsTM obezbeđivao je kontrolu i rad celokupnog sistema.

4.3.3. Indukovano kuplovana plazma (ICP)

Indukovano kuplovana plazma – optički emisiona spektroskopija (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectroscopy) je metoda gde je plazma stvorena elektro-indukcijom (uz pomoć električne struje), a detekcija spektralnih linija koje daju pobuđeni atomi (fotoni) ostvaruje se optičkim spektrofotometrom.

Osnovni princip metode ICP-OES zasniva se na činjenici da atomi elemenata postaju pobuđeni primajući energiju od induktivno stvorene plazme, i pri ponovnom povratku u svoje osnovno stanje emituju karakteristično zračenje. Identifikacija ovog zračenja omogućava kvalitativnu analizu uzorka. Kvantitativno određivanje vrši se na bazi intenziteta zračenja i koncentracije elementa u uzorku za analizu i rastvora za kalibraciju. Pri ICP analizi tečni uzorak se uvodi u argonsku plazmu proizvedenu induktivnim putem kroz sistem za rasprašivanje i vrši se pobuđivanje atoma elemenata u uzorku. Emitovani spektar se prenosi u spektrometar gde se razlaže na individualne talasne dužine koje se određuju. Intenzitet spektralnih linija se meri pomoću poluprovodničkih detektora.

Merenja svih uzorake biote izvršena su u Institutu za rudarstvo i metalurgiju, Bor, na instrumentu ICP-OES (Thermo Scientific, United Kingdom), model 6500 Duo, opremljenim sa CID86 detektorom, koji radi na 1150 W, sa glavnim protokom argona 12 L/min i protokom uzorka od 1,0 mL/min. Ovaj instrument radi sekvencijalno i sa radijalnom i sa aksijalnom konfiguracijom plamena. Ceo sistem kontroliše Iteva softver. Kalibracija instrumenata se vršila komercijalnim standardima poznatih svetskih proizvođača i sa komercijalnim referentnim uzorcima koje laboratorija poseduje.

4.4. Biološki koncentracioni faktor (BCF)

Biološki koncentracioni faktor (*BCF* – *Bioconcentration factor*) je pokazatelj akumulacije hemijskih elemenata od strane vodenih organizama. Predstavlja se kao odnos koncentracije elementa (metala) u organizmu i koncentracije istog elementa (metala) u morskoj vodi, na istim mestima uzorkovanja.²⁸⁶

$$BCF = \left[\frac{C_o}{C_v} \right]_i$$

gde je:

i – ispitivani metal,

C_o – koncentracija datog metala u organizmu (mg/kg s.u.), i

C_v – koncentracija datog metala u morskoj vodi (mg/L).

To je bezdimenzioni broj koji predstavlja koliko određenog elementa ima u organizmu u odnosu na to koliko je taj element zastupljen u okruženju ispitivanog

organizma. Što je odnos veći bolja je bioakumulaciona sposobnost organizma kao i moguća povećana zagađenost ispitivane sredine i organizma.

Kategorizacija *BCF*-a je izvršena na sledeći način:²⁸⁷

$BCF \geq 1000$, visoka vrednost

$250 < BCF < 1000$, umerena vrednost

$BCF < 250$, niska vrednost

Vrednosti *BCF*-a su funkcija stepena akumulacije teških metala od strane ispitivanih vodenih organizama iz sopstvenog okruženja i s obzirom da *BCF* predstavlja odnos dve promenljive, njegova vrednost bi trebala da bude konstantna. Povećana i promenljiva vrednost *BCF*-a ukazuje na moguću zagađenost morske sredine.

4.5. Indeks zagađenja metalima (*MPI*)

Indeks zagađenja metalima (*MPI* – *Metal Pollution Index*) predstavlja ukupni kvalitet posmatrane životne sredine u odnosu na koncentraciju teških metala, i njegova upotreba se pokazala kao veoma korisno sredstvo u proceni nivoa zagađenja.^{267,288,289,290} Ovaj indeks pruža mogućnost da se na jednostavan način uporedi stepen zagađenja različitih lokacija i mesta uzorkovanja.

Kako bi se uporedio ukupan sadržaj teških metala u uzorcima sa različitih lokacija *MPI* indeks, koji je definisao Usero,²⁸⁸ se izračunava sledećom jednačinom:

$$MPI = (Cf_1 \times Cf_2 \times \dots \times Cf_n)^{\frac{1}{n}}$$

gde je Cf_n koncentracija metala n , a n ukupan broj ispitivanih metala.

4.6. Maksimalno dozvoljeni nedeljni unos teških metala (*PTWI*)

Maksimalno dozvoljeni nedeljni unos (*PTWI* – *Provisional tolerable weekly intake*) definiše količinu supstance koja se može uzimati svake nedelje tokom života jedne osobe bez rizika od negativnih efekata po zdravlje čoveka i ustanovljen je od strane Svetske zdravstvene organizacije (*WHO*) i Organizacije za hranu i poljoprivredu (*FAO*).

Na osnovu vrednosti *PTWI*-a i izmerenih koncentracija teških metala u ispitivanim školjkama može se izračunati maksimalna količina školjki koja se sme konzumirati na nedeljnom nivou bez posledica po ljudsko zdravlje. Sa druge strane na

osnovu vrednost nacionalnog proseka potrošnje dagnji, mogu se utvrditi i eventualni rizici kojima se izlažu ljudi konzumiranjem dagnji sa ispitivanih lokacija iz zaliva.

4.7. Statistička analiza

Statističke metode primenjene su za obradu velikog broja eksperimentalnih podataka. Komercijalni softverski paket SPSS verzija 18 za Windows korišćen je za statističku analizu u ovom radu, odnosno za faktorsku analizu (FA - Factor Analysis): analizu glavnih komponentata (PCA - Principal Component Analysis), klustersku analizu (CA - Cluster Analysis) i analizu Pearson-ovog koeficijenta korelacije. Analiza prosečnih koncentracija teških metala u ispitivanim uzorcima, One-way Anova, vršena je korišćenjem Microsoft Office Excel-a 2003.

4.7.1. Koeficijent korelacije (r)

Najčešća mera korelacije odnosno predvidljivosti je Pearson-ov koeficijent korelacije (r) koji može imati vrednosti između -1 i 1 . Koeficijent korelacije se koristi kao pokazatelj postojanja sinergetskog i antagonističkog efekta pri delovanju dva metala, ili dve hemijske supstance na neki organizam. Veća vrednost koeficijenta korelacije ignorišući znak predstavlja jaču vezu između dve varijable i preciznije se može predvideti jedna promenljiva uz poznavanje druge promenljive. Sa druge strane vrednost koeficijenta korelacije oko 0 podrazumeva odsustvo korelacije između dve varijable.

Sinergizam ($r > 0,5$) je pojava kada je efekat kombinacije veći od efekata pojedinačnih komponentata istih jonskih vrsta. Hemijski sinergizam podrazumeva da je toksični efekat jedinjenja, koga čine dve komponente, veći od efekata toksičnosti pojedinačnih komponenti.^{291,292} Antagonizam ($r < -0,5$) je pojava kada je efekat kombinacije manji od efekata pojedinačnih komponentata. Hemijski antagonizam podrazumeva da je toksični efekat jedinjenja, koga čine dve komponente, manji, nego što je to očekivano posmatrajući toksične efekte pojedinačnih komponenti.^{291,292}

Rezultati i diskusija

5.1. Sadržaj teških metala u morskoj vodi

5.1.1. Fizičke osobine morske vode

Morska voda uzorkovana je na sedam lokacija Bokokotorskog zaliva, dve lokacije nalaze se unutar Kotorskog zaliva (Sv. Stasija i Perast), četiri lokacije nalaze se unutar Tivatskog zaliva (Krašići, Kukuljina, Tivat i Opatovo) i jedna lokacija se nalazi unutar HercegNovskog zaliva (Herceg Novi). U isto vreme kada je uzorkovana morska voda za analizu sadržaja teških metala, vršeno je i određivanje osnovnih fizičkih parametara morske vode (temperatura, salinitet, pH i zasićenost kiseonikom). Fizički parametri određivani su na samom mestu uzorkovanja pomoću MultiLine P4 WTW sonde. U **Tabeli 9** prikazan je opseg vrednosti parametara za ispitivane uzorke morske vode sa svih lokacija.

Tabela 9. Opseg fizičkih parametara morske vode za period jesen 2007 – jesen 2009. godine

Lokacije	T, °C	Sal, ‰	pH	O ₂ , %
Krašići	13,1–25,3	25,4–37,0	8,02–8,26	98–129
Kukuljina	13,5–26,1	25,9–37,5	8,05–8,30	94–114
Tivat	13,4–26,0	25,7–37,3	8,11–8,26	90–122
Opatovo	13,5–24,9	24,8–35,9	8,13–8,28	89–116
Sv. Stasija	11,9–26,0	13,1–35,1	8,07–8,30	90–121
Perast	12,1–25,1	22,2–34,6	8,10–8,29	93–122
H. Novi	12,9–25,3	19,2–36,5	8,14–8,29	88–123

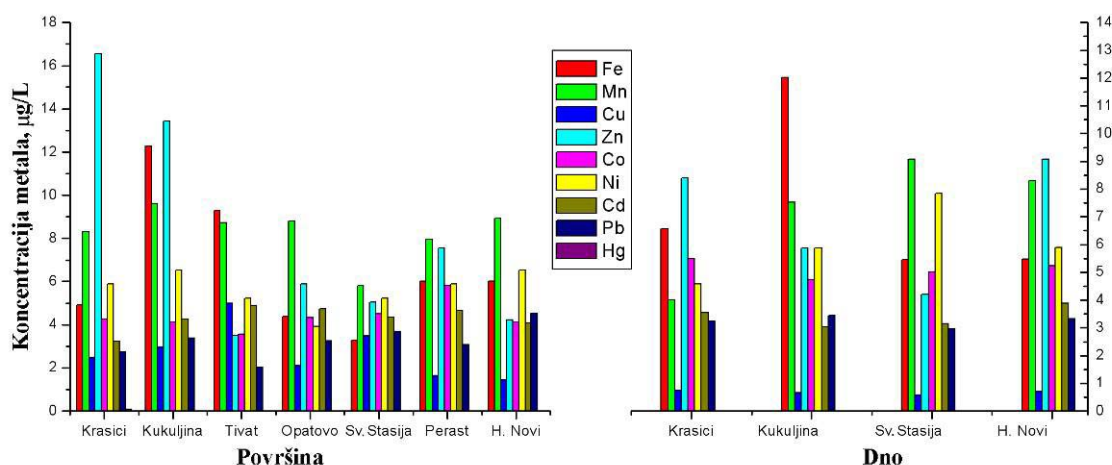
Na osnovu prikazanih podataka u **Tabeli 9** može se videti da temperatura vode u zalivu u zimskom periodu ne silazi ispod 11,9°C, dok je maksimalna temperatura izmerena u proleće na lokaciji Kukuljina 26,1°C. Priliv slatkih voda unutar zaliva, kao i količina padavina značajno utiču na temperaturu vodene mase u ovom zalivu. Maksimalna vrednost saliniteta u zalivu zabeležena je na lokaciji Kukuljina (37,5‰), dok je u zimskom periodu vrednost saliniteta znatno niža 13,1‰. Salinitet je pod uticajem različitih faktora, pre svega priliva slatke vode, padavina i morskih struja. Morske struje mogu izazvati neusklađenost u oscilacijama temperature i saliniteta. Takođe, vetrovi mogu stvoriti struje koje donose hladniju i mnogo slaniju vodu iz dubljih slojeva mora. Kiše imaju znatno veći uticaj na promenu saliniteta površinskih

slojeva morske vode nego na temperaturu istih. Zbog velike količine padavina u ovoj oblasti, kao i zbog velikog broja priobalnih i podvodnih izvora, u zalivu postoji veliki priliv slatke vode bogate ne samo hranljivim solima nego i kiseonikom. Zasićenost kiseonikom dostiže vrednosti čak i do 129%, **Tabela 9**. Ove vrednosti karakterišu ekstremno eutrofnu morsku sredinu, s obzirom da vrednost zasićenosti kiseonikom od 100% predstavlja granicu između eutrofnih i ekstremno eutrofnih područja. pH vrednost je u granicama normale za morsku vodu i kreće se u opsegu od 8,02 do 8,30.

5.1.2. Sadržaj teških metala u morskoj vodi, jesen 2007 – jesen 2009. god.

Analizirana morska voda uzorkovana je na sedam lokacija Bokotorskog zaliva: Krašići, Kukuljina, Tivat, Opatovo, Sv. Stasija, Perast i Herceg Novi. Na svim lokacijama uzorkovana je voda sa površine (0 m), dok je voda sa dna mora (6 ± 2 m) uzorkovana samo na lokacijama Krašići, Kukuljina, Sv. Stasija i H. Novi, odnosno na lokacijama na kojima je uzorkovana morska cvetnica *P. oceanica*. U uzorcima morske vode ispitivani su sledeći teški metali: Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg.

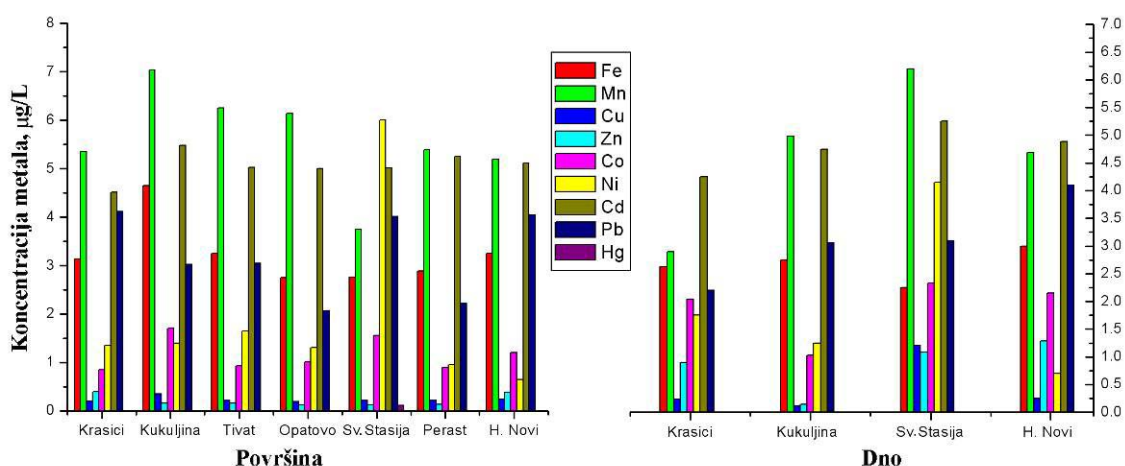
Na **Slikama 22 – 28** prikazani su rezultati merenja teških metala u morskoj vodi sa površine i dna mora u sezonama: jesen 2007, zima 2008, proleće 2008, jesen 2008, zima 2009, proleće 2009. i jesen 2009. godine.



Slika 22. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokotorskog zaliva u jesen 2007. godine

Sa **Slike 22** može se uočiti da su koncentracije Zn, Fe i Mn u morskoj vodi sa površine najveće u odnosu na ostale ispitivane teške metale. Najveći sadržaj Zn izmeren

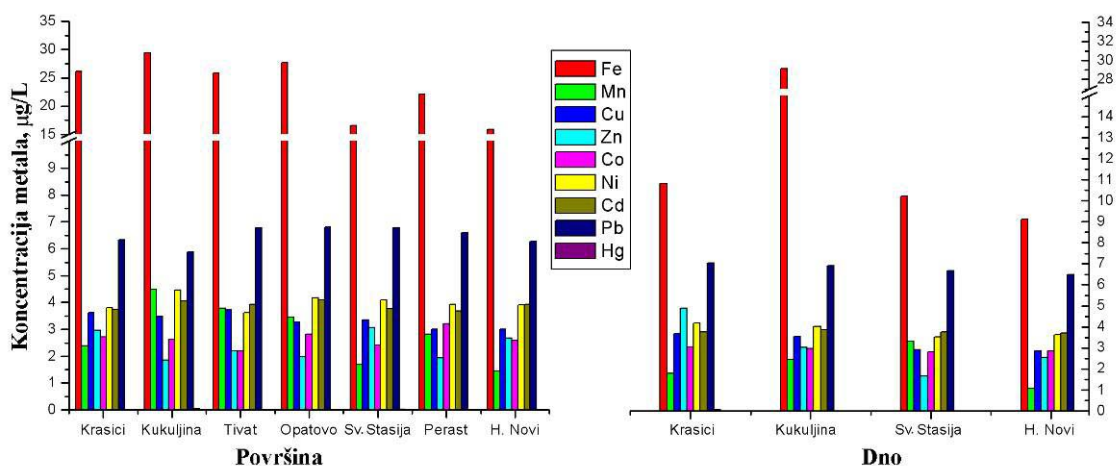
je na lokaciji Krašići 16,56 $\mu\text{g/L}$, a Fe 12,27 $\mu\text{g/L}$ i Mn 9,58 $\mu\text{g/L}$ na lokaciji Kukuljina. Živa je jedino izmjerena u vodi sa površine na lokaciji Krašići 0,076 $\mu\text{g/L}$, dok je na ostalim lokacijama njena koncentracija bila ispod granice detekcije instrumenta. Kao i kod vode sa površine, i u vodi sa dna izmerene su najveće koncentracije za Fe, Mn i Zn u odnosu na ostale ispitivane teške metale, ali i nešto veće koncentracije Ni. Najveća koncentracija Ni (7,84 $\mu\text{g/L}$) izmjerena je u vodi sa dna na lokaciji Sv. Stasija, ali ova izmjerena koncentracija ne prevazilazi propisanu maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK) za taj element (8,20 $\mu\text{g/L}$).¹⁵ Izmerene koncentracije Cu su 2 do 4 puta manje u uzorcima sa dna nego sa površine vode i jedino je u uzorcima sa površine na lokacijama Tivat i Sv. Stasija izmjerena vrednost veća od propisane vrednosti MDK (3,10 $\mu\text{g/L}$).¹⁵ Za ostale ispitivane teške metale nema značajnih odstupanja u koncentracijama poredeći vodu sa površine i dna.



Slika 23. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokotorskog zaliva u zimu 2008. godine

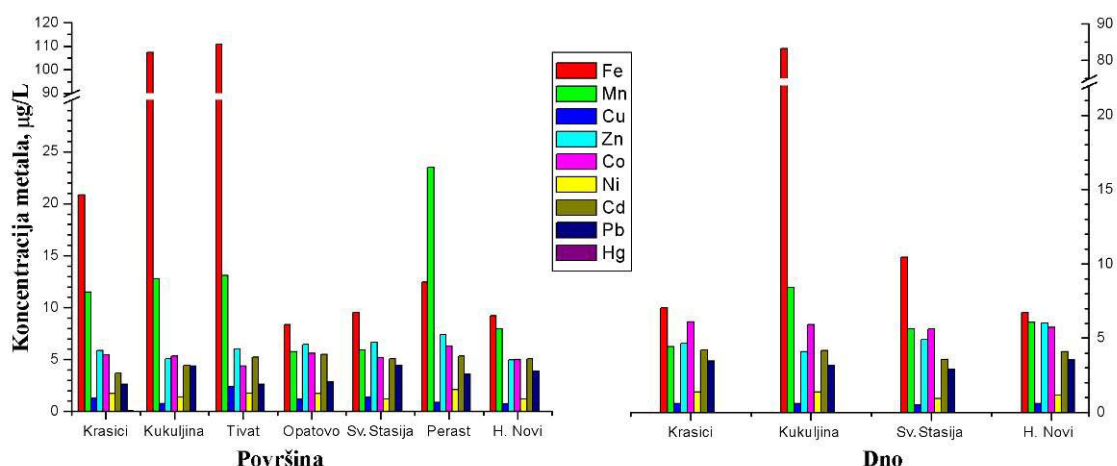
Sa **Slike 23** zapaža se da su vrednosti koncentracija Mn, Cd, Fe i Pb najveće u vodi sa površine na svim ispitivanim lokacijama. Najveće koncentracije Fe (4,65 $\mu\text{g/L}$), Cd (5,48 $\mu\text{g/L}$) i Mn (7,03 $\mu\text{g/L}$) izmerene su na lokaciji Kukuljina, dok je najveća koncentracija Pb (4,11 $\mu\text{g/L}$) izmjerena na lokaciji Krašići. Živa je detektovana jedino u uzorku sa površine na lokaciji Sv. Stasija (0,11 $\mu\text{g/L}$). Sličan trend primećen je i u uzorcima sa dna iz ove sezone. Sadržaj Ni u morskoj vodi sa dna i površine na svim ispitivanim lokacijama kreće se u intervalu 0,65–1,75 $\mu\text{g/L}$, osim na lokaciji Sv. Stasija gde dostiže čak 6,00 odnosno 4,15 $\mu\text{g/L}$ u vodi sa površine, odnosno dna, respektivno.

Cd je detektovan na svim lokacijama u intervalu od 4,25–5,48 $\mu\text{g/L}$ i ne postoji lokacija koja se izdvaja sa ekstremnom vrednošću. Izmerene koncentracije Cd, Pb, Hg i Ni za sve ispitivane uzorke iz ove sezone ne prevazilaze vrednosti MDK za ove elemente (Cd 8,80, Pb 8,10, Hg 0,94 i Ni 8,20 $\mu\text{g/L}$).¹⁵ Izmerene koncentracije Co su skoro 2 i više puta veće u uzorcima sa dna nego sa površine vode. Veća koncentracija ispitivanih teških metala je izmerena u uzorcima sa površine mora u odnosu na uzorke vode sa dna.



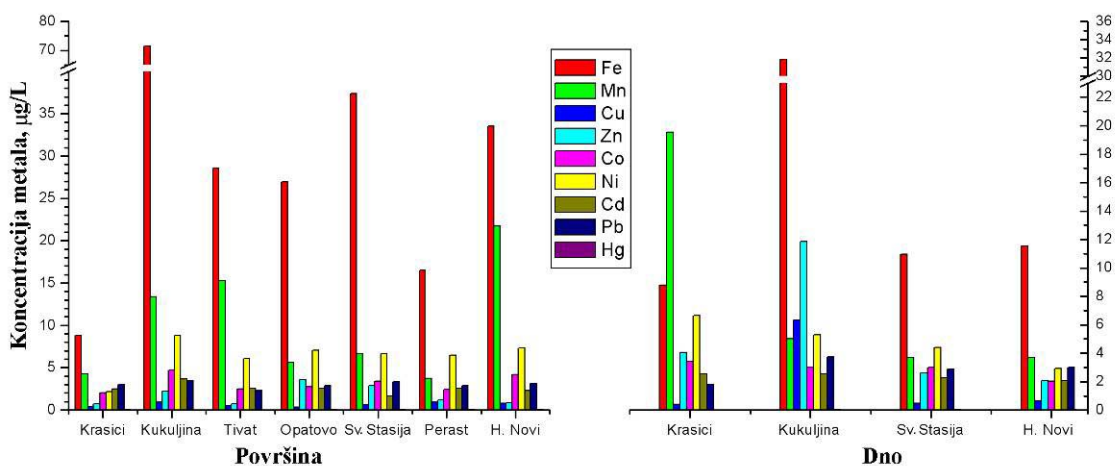
Slika 24. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokotorskog zaliva u proleće 2008. godine

Sa **Slike 24** može se uočiti da je koncentracija Fe u uzorcima morske vode sa površine u proseku 2 puta veća nego u uzorcima sa dna, sa izuzetkom lokacije Kukuljina gde su koncentracije Fe približno jednake, bilo da je u pitanju dno ili površina, 29,14 $\mu\text{g/L}$ i 29,50 $\mu\text{g/L}$, respektivno, a ujedno i maksimalne za ovaj element. Pb je detektovano u svim uzorcima u nešto višim koncentracijama (5,88–7,04 $\mu\text{g/L}$) u odnosu na prethodne sezone, ali ispod vrednosti MDK.¹⁵ Najveća koncentracija Mn (4,48 $\mu\text{g/L}$) izmerena je u površinskom uzorku vode sa lokacije Kukuljina. U proseku, koncentracija Mn je veća na površini nego na dnu na merenim lokacijama, kao i Fe, što je i logično, jer Mn prati pojavne oblike Fe u morskoj vodi. Hg je detektovana u uzorcima sa površine vode na lokacijama Kukuljina (0,037 $\mu\text{g/L}$) i Sv. Stasija (0,016 $\mu\text{g/L}$) i uzorku sa dna na lokaciji Krašići (0,068 $\mu\text{g/L}$). Izmerene koncentracije Cu u svim uzorcima sa površine, kao i u uzorcima sa dna na lokacijama Krašići i Kukuljina iznad su propisane vrednosti MDK (3,10 $\mu\text{g/L}$)¹⁵ za ovaj element.



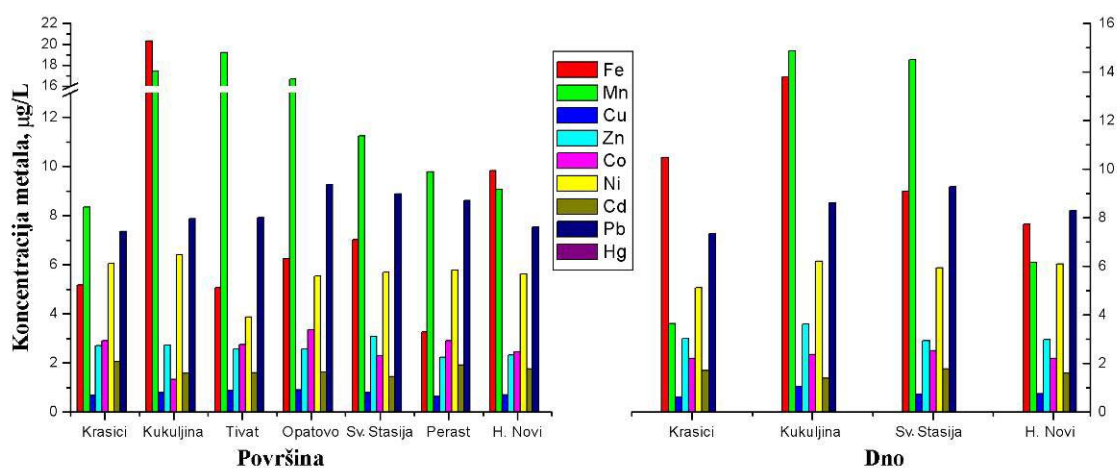
Slika 25. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokotorskog zaliva u jesen 2008. godine

Sa **Slike 25** može se uočiti visoka koncentracija Fe na lokacijama Kukuljina, i u uzorku sa površine (107,40 µg/L) i u uzorku sa dna (83,30 µg/L), i lokaciji Tivat (110,90 µg/L) u uzorku sa površine. Sadržaj Mn kreće se u opsegu koncentracija 4,40–13,10 µg/L, a jedino se lokacija Perast izdvaja sa dvostruko većom izmerenom koncentracijom (23,50 µg/L). Vrednosti koncentracije Cu su približno oko 1,00 µg/L osim lokacije Tivat gde je izmerena koncentracija u uzorku sa površine mora 2,40 µg/L. Hg je u ovoj sezoni jedino detektovana u površinskom uzorku sa lokacije Krašići (0,046 µg/L). Ni jedan od ispitivanih teških metala u morskoj vodi iz jeseni 2008. godine ne prevazilazi propisane vrednosti MDK.¹⁵



Slika 26. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokotorskog zaliva u zimu 2009. godine

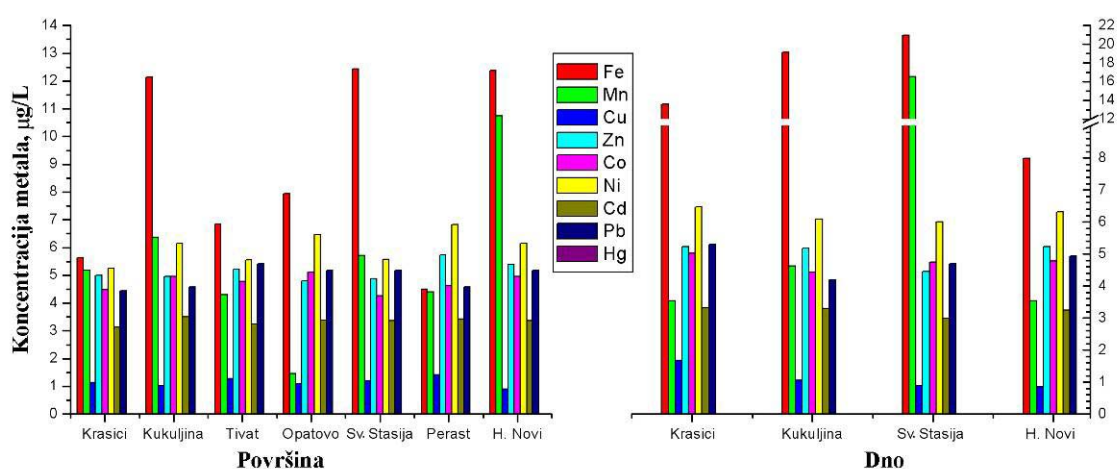
Sa **Slike 26** može se uočiti da je u svim uzorcima sa površine i dna dominantan element Fe, osim u uzorku sa dna na lokaciji Krašići gde je dominantni element Mn. U površinskim uzorcima je koncentracija Fe dva do tri puta veća nego na dnu, osim na lokaciji Krašići. Mn se u morskoj vodi kreće u opsegu od 3,70–21,70 $\mu\text{g/L}$. Lokacije koje se izdvajaju sa tri do pet puta većim koncentracijama Mn u odnosu na ostale su H. Novi (21,70 $\mu\text{g/L}$), Tivat (15,30 $\mu\text{g/L}$) i Kukuljina (13,40 $\mu\text{g/L}$) kod površinskih uzoraka i Krašići (19,60 $\mu\text{g/L}$) kod uzoraka sa dna mora. Hg je detektovana u svim uzorcima morske vode (0,037–0,083 $\mu\text{g/L}$) osim u uzorku Krašići sa dna mora. Morska voda sa lokacije Kukuljina izdvaja se sa ekstremnim koncentracijama Zn (11,90 $\mu\text{g/L}$) i Cu (6,30 $\mu\text{g/L}$, veća od dozvoljene MDK vrednosti za ovaj element 3,10 $\mu\text{g/L}$)¹⁵ u uzorku sa dna mora, i u površinskom uzorku sa ekstremnom koncentracijom Ni (8,82 $\mu\text{g/L}$, veća od dozvoljene MDK vrednosti za ovaj element 8,20 $\mu\text{g/L}$)¹⁵ u odnosu na sve ostale ispitivane uzorke iz ove sezone.



Slika 27. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokotorskog zaliva u proleće 2009. godine

Analizom podataka sa gore navedene **Slike 27**, uočava se da su Fe, Mn, Ni i Pb najzastupljeniji teški metali u uzorcima morske vode iz ove sezone, bilo da je u pitanju površina ili dno. Njihove koncentracije su izmerene u intervalu od 3,30–20,30 za Fe, 3,60–19,20 za Mn, 3,90–6,40 za Ni i 7,40–9,30 $\mu\text{g/L}$ za Pb. Najveća koncentracija Fe izmerena je na lokaciji Kukuljina i u površinskom (20,30 $\mu\text{g/L}$) i u uzorku sa dna (13,80 $\mu\text{g/L}$). Najveće koncentracije Mn detektovane su u uzorcima sa površine na sledećim lokacijama: Tivat (19,20 $\mu\text{g/L}$), Kukuljina (17,40 $\mu\text{g/L}$) i Opatovo (16,70 $\mu\text{g/L}$), dok je

najniža vrednost detektovana u uzorku sa dna na lokaciji Krašići (3,60 $\mu\text{g/L}$). Ovako visoke koncentracije Mn u uzorcima sa površine ukazuju da je prisutan Mn u morskoj vodi mnogo više antropogenog, a manje geohemijskog porekla. Visoke vrednosti Pb u sezoni proleće 2009. godine kako u uzorcima sa površine tako i u uzorcima sa dna mora približne su, ali i za nijasu veće u odnosu na rezultate dobijene za isti period prethodne ispitivane godine. Na lokacijama Opatovo, Sv. Stasija i Perast u površinskim i na lokacijama Sv. Stasija, Kukuljina i H. Novi u uzorcima sa dna izmerene koncentracije Pb prevazilaze MDK za ovaj element (8,10 $\mu\text{g/L}$).¹⁵ Hg nije detektovana ni u jednom uzorku morske vode, ni sa površine ni sa dna mora.



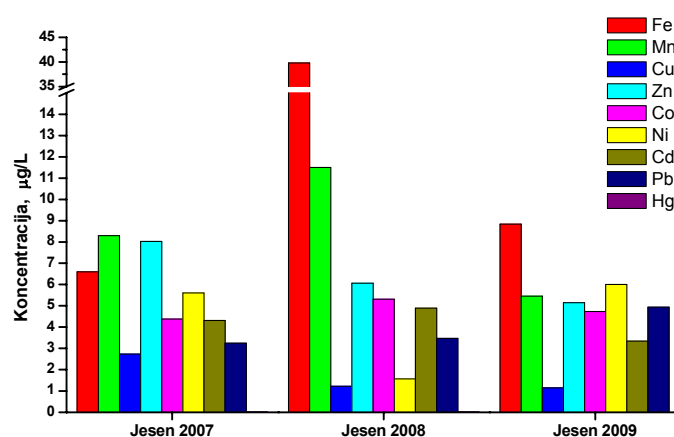
Slika 28. Koncentracija teških metala u morskoj vodi (površina i dno) uzorkovanoj na lokacijama Bokotorskog zaliva u jesen 2009. godine

Visoke koncentracije Fe u morskoj vodi iz sezone jesen 2009. godine detektovane su na većini lokacija, **Slika 28**. Najveća koncentracija je izmerena u uzorku sa dna sa lokacije Sv. Stasija 21,00 $\mu\text{g/L}$. Visok sadržaj gvožđa prisutan je i na lokacijama Sv. Stasija – površina (12,40), Krašići – dno (13,60) i Kukuljina – površina (12,10) i dno (19,10 $\mu\text{g/L}$). Prosečan sadržaj ovog elementa viši je na dnu nego na površini. Izvori Fe u morskoj vodi su prvenstveno reke i anoksik sedimenti,²⁹³ ali i nezaobilazni antropogeni faktor. Koncentracija Mn se kreće u intervalu od 1,50 do 6,40 $\mu\text{g/L}$, dok su veće koncentracije izmerene u uzorku uzetom sa dna na lokaciji Sv. Stasija (16,50 $\mu\text{g/L}$) i u uzorku sa lokacije H. Novi, površina (10,70 $\mu\text{g/L}$). Koncentracije Pb se kreću u intervalu od 4,20 do 5,40 $\mu\text{g/L}$ i ne prevazilaze vrednost MDK za ovaj element.¹⁵ Kao i u slučaju Pb, i koncentracije preostalih ispitivanih teških metala ne

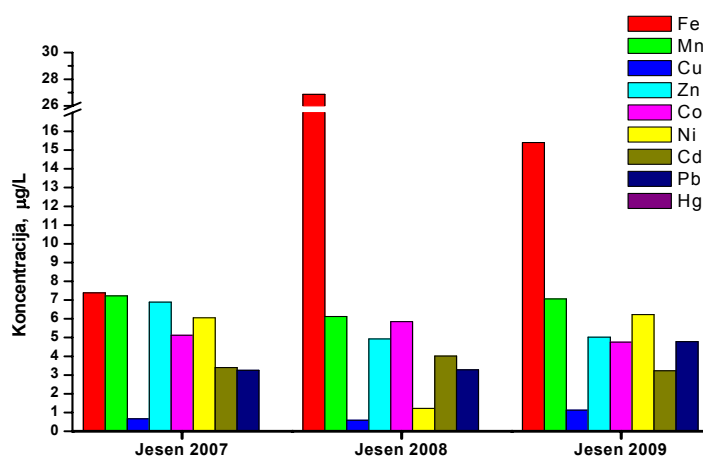
prevazilaze MDK vrednosti. Hg nije detektovana ni u jednom uzorku morske vode, ni sa površine ni sa dna.

5.1.3. Sezonska varijabilnost

Na osnovu dobijenih podataka o koncentracijama teških metala u uzorcima morske vode za različite sezone, došlo se do zaključka da postoje izvesne razlike. Stoga je izvršeno sezonsko poređenje dobijenih rezultata izračunavanjem srednjih vrednosti pojedinačnih koncentracija metala uključujući sve lokacije, što je grafički i prikazano na Slikama 29 – 34.



Slika 29. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa površine iz jesenjeg perioda



Slika 30. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa dna iz jesenjeg perioda

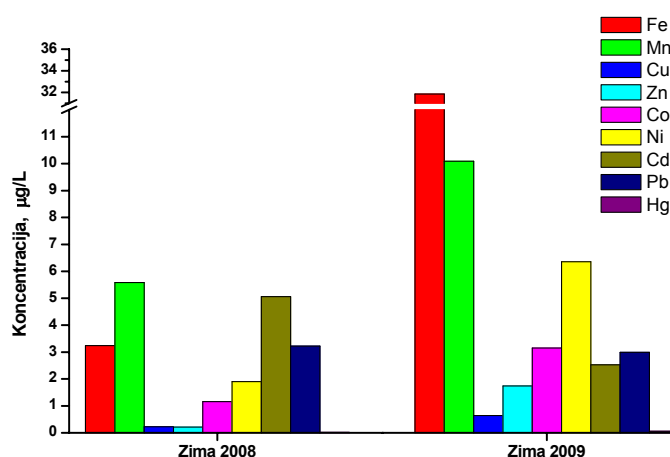
Na **Slici 29** i **Slici 30** prikazane su prosečne vrednosti ispitivanih teških metala u uzorcima morske vode sa površine i dna, respektivno, iz jesenjeg perioda 2007, 2008. i 2009. godine.

U svim uzorcima, bilo sa površine ili dna, koncentracija Fe je najveća, osim u uzorku sa površine iz jeseni 2007. godine za koji je izmerena najveća koncentracija Mn.

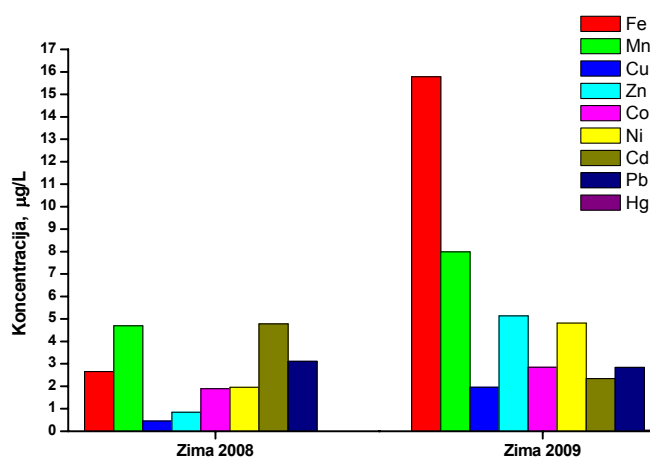
Kod površinskih uzoraka morske vode, prosečne koncentracije većine teških metala su najveće u jesenjim uzorcima iz 2008. godine. Najviše odstupaju koncentracije Fe i Mn u odnosu na izmerene koncentracije ovih elemenata za isti period 2007. i 2009. godine. Što se tiče ostalih elemenata nema značajnih odstupanja u ove tri sezone, osim za Ni, čija je najniža koncentracija izmerena u jesen 2008. godine.

U slučaju uzoraka morske vode sa dna uzorci iz jeseni 2008. i 2009. godine se izdvajaju sa nešto većim prosečnim koncentracijama teških metala u odnosu na isti period 2007. godine. Kao i kod uzoraka sa površine najveće koncentracije Fe, Co i Cd su izmerene u uzorcima sa dna 2008. godine, dok je Mn, za razliku od površinskih uzoraka, najveći u jesen 2007. godine. Najveća odstupanja u koncentracijama ispitivanih elemenata u uzorcima sa dna primećena su za Fe i Ni, što je bio slučaj i kod uzoraka sa površine. Za razliku od površinskih uzoraka, kod uzoraka sa dna nema bitnih odstupanja u koncentracijama Mn u jesenjim uzorcima u ove tri ispitivane godine.

Generalno, može se reći da su u uzorcima iz jeseni prosečne koncentracije Cu, Zn, Cd, Pb i Hg veće na površini mora, dok su prosečne koncentracije Ni i Co veće u uzorcima sa dna mora. Prosečne koncentracije Fe i Mn u uzorcima iz jeseni u ispitivanom vremenskom periodu variraju u odnosu na površinu i dno i za njih se ne može izvući ovakav generalni zaključak.



Slika 31. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa površine iz zimskog perioda



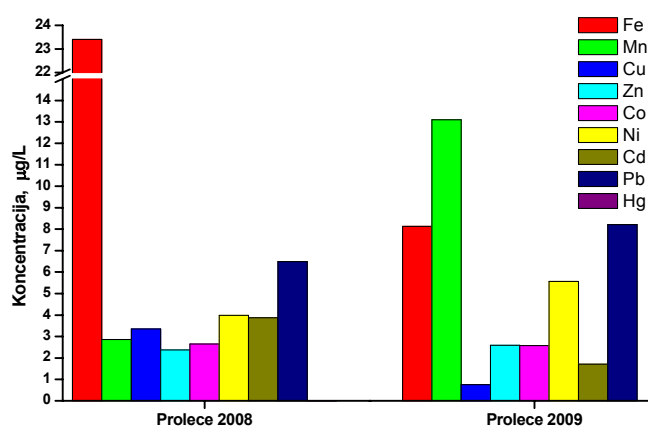
Slika 32. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa dna iz zimskog perioda

Na **Slici 31** i **Slici 32** prikazane su srednje vrednosti ispitivanih teških metala u uzorcima morske vode iz zimskog perioda 2008. i 2009. godine uključujući sve lokacije sa površine i dna.

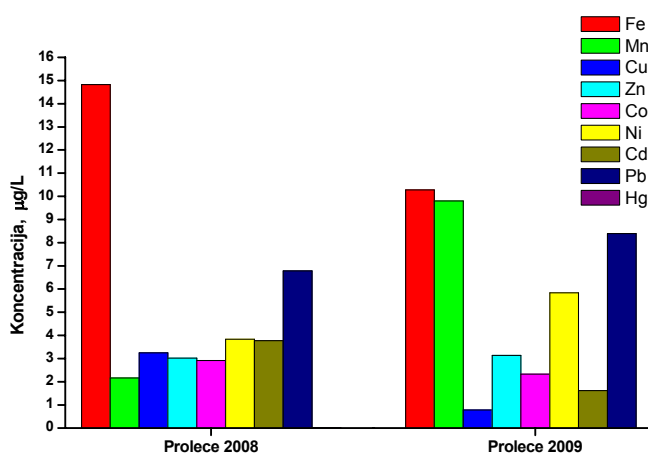
U uzorcima vode i sa površine i sa dna iz zimskog perioda 2009. godine izmerene su veće koncentracije svih teških metala u odnosu na zimu 2008. godine, osim za Cd i Pb. Koncentracije Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni i Hg u uzorcima sa površine su u proseku od 2 do 10 puta veće u zimu 2009. nego u zimu 2008. godine. U uzorcima sa dna ovaj odnos je nešto manji i kreće se u proseku od 2 do 5 puta. U zimskim uzorcima

iz 2008. godine i sa površine i sa dna veća je prosečna koncentracija Zn u odnosu na Fe, što nije slučaj sa 2009. godinom.

Generalno, u uzorcima iz zimskog perioda prosečne koncentracije Fe, Mn, Cd, Pb i Hg veće su u uzorcima sa površine mora, dok su prosečne koncentracije Cu i Zn veće u uzorcima sa dna mora. Prosečne koncentracije Co i Ni u zimskom periodu variraju u odnosu na površinu i dno i za njih se ne može izvući neki opšti zaključak. Interesantno je da su u zimu 2008. godine prosečne koncentracije Co i Ni veće u uzorcima sa dna, dok su u zimu 2009. godine njihove koncentracije veće u uzorcima sa površine mora.



Slika 33. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa površine iz prolećnog perioda



Slika 34. Srednje vrednosti koncentracija metala ($\mu\text{g/L}$) u uzorcima morske vode sa dna iz prolećnog perioda

Na **Slici 33** i **Slici 34** prikazane su srednje vrednosti koncentracija ispitivanih teških metala u uzorcima morske vode uzorkovanih sa površine i dna u proleće 2008. i 2009. godini. U uzorcima morske vode i sa površine i sa dna iz proleća 2009. godine izmerene su veće koncentracije Mn, Zn, Ni i Pb u odnosu na proleće 2008. godine, dok su koncentracije Fe, Cu, Co, Cd i Hg veće u proleće 2008. nego u proleće 2009. godine.

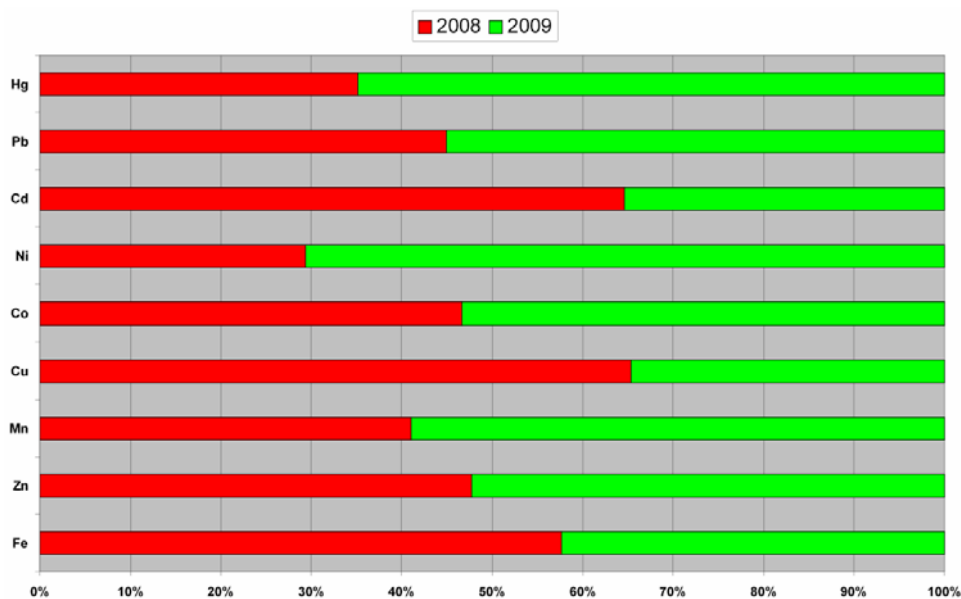
Samo u uzorcima sa površine u proleće 2009. godine veća je prosečna koncentracija Mn u odnosu na Fe. U prolećnim uzorcima prosečne koncentracije Mn, Cu i Cd veće su u uzorcima sa površine mora, dok su prosečne koncentracije Zn, Pb i Hg veće u uzorcima sa dna mora. Prosečne koncentracije Fe, Co i Ni u prolećnim uzorcima 2008. i 2009. godine variraju u odnosu na površinu i dno i za njih se ne može izvući ovakav generalni zaključak.

Generalno, posmatrajući sve ispitivane sezone možemo zaključiti da se ni jedna sezona ne izdvaja sa maksimalnim prosečnim koncentracijama za više elemenata. Jesen 2008. i proleće 2009. godine izdvajaju se sa po dva elementa sa najvećim srednjim koncentracijama: Fe i Co, i Mn i Pb, respektivno, dok je po jedna najveća prosečna koncentracija zabeležena u jesen 2007, zimu i proleće 2008, zimu i jesen 2009. godine za sledeće elemente: Zn, Cd, Cu, Hg i Ni, respektivno.

5.1.4. Godišnja varijabilnost

Izračunate srednje vrednosti koncentracija, pojedinačno za svaki element u uzorcima morske vode sa površine i dna za 2008. i 2009. godinu, poređeni su i prikazani u procentima na **Slici 35** i **Slici 36**.

U vodi sa površine mora iz 2008. godine u zalivu izmerene su veće prosečne koncentracije za Fe, Cu i Cd u odnosu na 2009. godinu, dok su prosečne koncentracije za Mn, Zn, Co, Ni, Pb i Hg veće u 2009. godini, **Slika 35**. Značajna odstupanja u koncentracijama teških metala između 2008. i 2009. godine, dobijena su za Cu, Ni, Hg i Cd, i njihove koncentracije se u proseku razlikuju i do 2 puta.



Slika 35. Godišnja varijabilnost elemenata u uzorcima morske vode sa površine

U uzorcima sa dna slična je situacija kao i sa uzorcima sa površine, osim za Co za koji je nađeno, za razliku od površine, da je njegova prosečna koncentracija neznatno veća u 2008. godini, **Slika 36.**



Slika 36. Godišnja varijabilnost elemenata u uzorcima morske vode sa dna

Na osnovu statističke analize prosečnih koncentracija izmerenih u morskoj vodi sa površine, odnosno sa dna Bokokotorskog zaliva, može se zaključiti da nema značajnog odstupanja u prosečnim koncentracijama teških metala u uzorcima morske

vode ispitivane u 2008. i 2009. godini, $F = 5,8 \cdot 10^{-4}$, $p = 0,98$ i $F = 0,14$, $p = 0,72$ (One-way Anova, nivo značajnosti 0,05).

5.1.5. Poređenje dobijenih vrednosti elemenata sa literaturnim podacima

Teški metali u vodama zaliva mogu da pokažu širok spektar koncentracija, u zavisnosti od antropogenog uticaja i u odnosu na njihov prirodni nivo u otvorenim morskim vodama.

U morskoj vodi, distribucija gvožđa kontrolisana je kombinacijom ulaza i internim cikličnim procesima koji uključuju taloženje iz atmosfere, mešanje vode, fotohemijske reakcije, uzimanje od strane fitoplanktona, biološku reciklažu i drugo.²⁹⁴ Svi ovi procesi utiču na sezonske varijacije koncentracije Fe u morskoj vodi. Jadransko more kao i Bokokotorski zaliv odlikuju se sezonskim varijacijama, kako hidroloških tako i bioloških parametara. Prolećno cvetanje mora, kao i letnje i zimsko raslojavanje mora dovode do jakog vertikalnog mešanja vode što donosi hranljive materije iz dubine na površinu mora. Takođe, na povećanu koncentraciju, kao i sezonsku oscilaciju Fe utiču i atmosferske padavine, veoma izražene krajem jeseni i u toku zime, kao i različite antropogene aktivnosti koje se odvijaju na obalama ovog zaliva. Koncentracije Fe (2,25–37,30 µg/L) su generalno u opsegu vrednosti koje ukazuju da nema značajnog zagađenja zaliva ovim metalom,^{26,294,295} sa izuzetkom lokacija Kukuljina (107,40 i 83,30 µg/L, površina i dno, respektivno) i Tivat (110,90 µg/L, površina) u sezoni jesen 2008. godine i Kukuljina (71,40 µg/L, površina) u sezoni zima 2009. godine, koje imaju slične ili veće koncentracije u odnosu na lokacije za koje je navedeno da imaju probleme sa zagađenjem ovim elementom.²⁷ Visoke vrednosti koncentracije Fe na ovim lokacijama u zalivu mogu se objasniti pre svega antropogenim uticajem sa kopna, kao i jakim atmosferskim padavinama karakterističnim za jesenji i zimski period u zalivu, koje spiranjem zemljišta mogu dovesti do značajnog povećanja koncentracije ovog teškog metala u morskoj vodi.

Koncentracija Mn u ispitivanim uzorcima morske vode iz Bokokotorskog zaliva kretala se u opsegu od 1,10 do 23,50 µg/L. U poređenju sa literaturnim podacima izmerene koncentracije Mn u Bokokotorskom zalivu su generalno iznad vrednosti nađenih za druge ispitivane oblasti: zaliv Venecije (4,00–8,00 µg/L),²¹ Italijanska obala Tirenskog mora (0,40–9,57 µg/L),²² Albanska obala (0,040–4,80 µg/L),²² Crveno more

(3,80–4,60 µg/L),²⁶ Grčka obala (0,020–13,0 µg/L)²⁵ i obala Čilea (1,20–4,20 µg/L).³⁰ Sadržaj Mn u vodenom stubu iznad morskog dna, pored geohemijskog sastava, zavisi i od pH (niži pH povećava rastvorljivost)²⁹⁶ i sadržaja kiseonika u morskoj vodi (mnogo je više rastvoran pri manjem sadržaju kiseonika).²⁹⁷ Generalno se može reći da Mn postaje mobilniji u kiseloj anaerobnoj sredini. Velike koncentracije Mn mogu se objasniti pre svega geohemijskim sastavom tla Bokokotorskog zaliva, jer je analiza sedimenta pre industrijalizacije pokazala da je morsko dno zaliva bogato manganom.²⁹⁸

Koncentracije Cu i Zn u ispitivanim uzorcima morske vode iz Bokokotorskog zaliva kretale su se u opsegu od 0,10 do 6,30 µg/L i od 0,10 do 16,60 µg/L, respektivno. U odnosu na literaturne podatke koncentracija Cu u morskoj vodi Bokokotorskog zaliva je slična izmerenim koncentracijama u Jadranskom moru (1,40–4,10 µg/L,²¹ 0,60–5,00 µg/L²²), Tirenskom moru (0,5–5,0 µg/L),²² Crvenom moru (3,40–4,80 µg/L),²⁶ Egipatskoj obali Mediterana (3,70–4,90 µg/L),²⁷ a znatno niže od onih nađenih na Atlantskoj obali (6,1–514,0 µg/L),¹⁹ obali Grčke (0,030–20,7 µg/L)²⁵ i obalama Kanarskih ostrva (0,4–173,4 µg/L).²⁰ Koncentracija Zn u Bokokotorskom zalivu slična je izmerenim koncentracijama na Albanskoj obali (0,1–14,1 µg/L),²² dok u odnosu na ostala ispitivana područja, koncentracija Zn u Bokokotorskom zalivu značajno je manja: Atlantska obala (4,5–915,0 µg/L),¹⁹ zaliv Venecije (5,0–34,6 µg/L),²¹ obala Koreje (1,3–35,6 µg/L),²⁸ obala Grčke (0,1–33,3 µg/L),²⁵ obala Čilea (225,0–631,0 µg/L),²⁹ obala Kanarskih ostrva (0,4–111,0 µg/L).²⁰

Co se prirodno javlja u Zemljinoj kori, a samim tim i u zemljištu, sedimentu, morskoj vodi, površinskim i podzemnim vodama.²⁹⁹ Povišeni nivo Co u morskoj vodi može se dovesti u vezu sa antropogenim aktivnostima kao što su rudarstvo i prerada kobaltnih ruda, primena fosfatnih đubriva, upotreba fosilnih goriva, sagorevanje otpada, avionski i automobilski izduvni gasovi i atmosfersko taloženje.^{299,300} Koncentracija Co u morskoj vodi varira od < 1 µg/L u netaknutim oblastima do 1–10 µg/L u naseljenim mestima.²⁹⁹ Co je u zalivu izmeren u koncentracijama od 0,85–6,30 µg/L. Interesantno je da su u jesenjim uzorcima morske vode iz 2007, 2008. i 2009. godine izmerene veće koncentracije Co (3,60–6,30 µg/L) u odnosu na prolećne i zimske uzorke (0,85–3,40 µg/L). Koncentracija Co u morskoj vodi zavisi od faktora sredine, pre svega od pH.^{301,302,303} Udeo rastvorenog Co raste sa niskim vrednostima pH,^{302,303} koje su i izmerene u jesenjim uzorcima u odnosu na prolećne i zimske, **Tabela 9**.

Koncentracije Ni, Cd i Pb u uzorcima morske vode iz Bokokotorskog zaliva izmerene su u opsegu 0,60–8,80, 1,40–5,50 i 1,80–9,30 µg/L, respektivno. U odnosu na literaturne podatke za Ni,^{21,22,24,26,29} Cd,^{19,20,22,23,25,26,28,30} i Pb,^{21,22,23,26,30} u morskoj vodi Bokokotorskog zaliva izmerene su veće koncentracije ovih teških metala. Poslednjih decenija evidentna je sve veća urbanizacija i industrijalizacija, što je dovelo do obimnog naseljavanja Crnogorskog primorja, a pogotovu Bokokotorskog zaliva, što je posledično dovelo do sve većeg zagađenja mora, naročito Bokokotorskog zaliva gde je cirkulacija vode slabija u odnosu na otvoreno more. Različite vrste otpada koji potiču od čovekove aktivnosti sa kopna bez ikakvog prethodnog tretmana izlivaju se i bacaju direktno u more. Najveća opasnost pretil od kanalizacionih sistema, jer je stanje postojeće mreže izuzetno loše. Takođe, iz različitih industrija, brodogradilišta, aerodroma, hotela i bolnica stacioniranih unutar samog zaliva, u more se ispušta otpad koji predstavlja izvor zagađenja morske sredine zaliva teškim metalima.³⁰⁴ Povećana koncentracija Cd i Pb prvenstveno potiče iz antropogenih izvora lociranih duž cele obale zaliva, dok se povećana koncentracija Ni prvenstveno može pripisati geohemijskom sastavu okruženja.³¹¹

Koncentracije Hg u uzorcima morske vode kretale su se u opsegu od 0,016 do 0,11 µg/L i u saglasnosti su sa koncentracijama nađenim širom Mediteranskog mora (0,0050–0,14 µg/L).³¹ Sadržaj Hg u morskoj vodi ovog regiona prvenstveno se može pripisati geohemijskom sastavu sedimenta. Naime poznato je da se oko 65% ukupnih svetskih resursa minerala žive upravo nalazi u basenu Mediterana.^{305,306}

5.2. Sadržaj teških metala u dagnji *Mytilus galloprovincialis*

Istovremeno sa uzorkovanjem morske vode sa površine mora, uzorkovane su i morske školjke, dagnje (*M. galloprovincialis*) na istim lokacijama Bokokotorskog zaliva: Krašići, Kukuljina, Tivat, Opatovo, Sv. Stasija, Perast i H. Novi.

U **Tabeli 10**, **Tabeli 11** i **Tabeli 12** dati su rezultati ispitivanih teških metala (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg) u dagnjama Bokokotorskog zaliva uzorkovanih u periodu od jeseni 2007. do jeseni 2009. godine.

Tabela 10. Sadržaj teških metala u dagnjama *M. galloprovincialis* – jesen 2007. godine

	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg
Koncentracija teških metal (mg/kg suvog uzorka)									
<i>Jesen 2007</i>									
Krašići	252,00	10,89	13,22	308,70	11,71	8,75	2,34	8,00	0,65
Kukuljina	679,50	18,88	7,21	202,90	13,17	11,00	1,59	5,50	0,32
Tivat	406,70	28,68	15,62	566,20	14,63	10,55	2,66	14,50	0,42
Opatovo	246,80	23,96	10,22	277,80	13,25	8,90	1,65	9,00	1,61
Sv. Stasija	146,00	12,71	6,61	188,70	11,90	7,20	1,56	6,50	0,37
Perast	177,30	13,07	7,81	220,50	11,71	7,80	3,91	7,00	0,90
H. Novi	194,60	15,61	5,41	284,00	11,85	7,85	2,61	5,50	0,45

Tabela 11. Sadržaj teških metala u dagnjama *M. galloprovincialis* – 2008. godina

	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg
Koncentracija teških metal (mg/kg suvog uzorka)									
<i>Zima 2008</i>									
Krašići	575,40	13,67	5,52	268,40	12,03	4,10	2,76	2,00	0,76
Kukuljina	751,60	7,81	5,23	325,10	14,04	8,40	3,22	2,50	0,79
Tivat	687,00	23,43	3,49	395,10	8,05	5,55	3,67	5,50	1,19
Opatovo	499,10	15,62	3,49	338,90	10,01	5,60	3,67	4,00	1,08
Sv. Stasija	411,00	11,71	4,36	255,00	8,02	4,80	3,22	2,50	0,61
Perast	311,20	15,62	7,85	274,40	10,03	7,15	5,05	2,50	0,79
H. Novi	575,40	13,67	5,23	433,50	10,06	8,65	3,22	4,00	0,68
<i>Proleće 2008</i>									
Krašići	105,70	4,40	3,70	101,00	3,05	4,10	1,20	2,00	0,31
Kukuljina	125,80	5,65	4,50	145,50	4,20	3,40	1,50	2,00	0,18
Tivat	252,60	5,40	6,40	166,00	2,45	1,55	1,35	5,00	0,85
Opatovo	122,80	5,15	4,10	91,50	3,05	2,05	1,50	4,00	0,21
Sv. Stasija	54,40	3,40	4,10	60,00	4,20	3,40	1,20	1,50	0,12
Perast	149,00	4,40	6,00	72,50	3,65	7,50	1,20	3,50	0,17
H. Novi	94,65	4,15	3,70	134,50	4,80	1,60	1,05	3,00	0,20
<i>Jesen 2008</i>									
Krašići	171,10	4,15	4,10	119,00	3,65	1,61	1,65	3,50	0,26
Kukuljina	216,30	3,90	13,25	126,00	4,20	2,05	1,20	5,50	0,47
Tivat	307,90	15,30	9,45	223,50	6,55	3,40	1,50	9,00	0,26
Opatovo	107,70	4,65	3,70	126,00	3,05	1,57	1,65	7,00	0,57
Sv. Stasija	73,50	3,15	3,70	90,10	4,80	1,52	1,50	2,50	0,21
Perast	129,80	5,15	6,75	94,50	4,82	2,11	1,65	6,50	0,19
H. Novi	119,80	5,90	4,10	179,00	4,85	2,05	1,95	3,50	0,20

Tabela 12. Sadržaj teških metala u dagnjama *M. galloprovincialis* – 2009. godina

	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg
Koncentracija teških metal (mg/kg suvog uzorka)									
<i>Zima 2009</i>									
Krašići	425,50	9,60	10,20	107,00	5,86	7,50	1,20	2,50	2,65
Kukuljina	410,40	12,60	5,65	131,50	6,48	5,45	2,20	5,50	1,54
Tivat	349,10	13,60	7,15	96,50	6,22	3,20	1,35	3,50	0,61
Opatovo	281,70	13,85	6,75	75,50	7,05	3,40	1,20	3,00	0,31
Sv. Stasija	281,70	15,55	7,15	91,50	4,77	1,56	1,80	4,50	1,03
Perast	325,90	14,35	6,40	80,50	6,55	1,35	1,50	4,00	0,19
H. Novi	312,80	15,55	6,20	103,00	5,56	2,31	1,50	3,00	1,03
<i>Proleće 2009</i>									
Krašići	173,30	8,70	1,85	38,40	3,60	6,05	0,90	8,90	0,25
Kukuljina	180,60	7,35	1,90	40,00	4,75	4,55	1,15	4,60	0,22
Tivat	152,60	7,35	1,75	52,90	3,60	5,55	1,40	3,80	0,24
Opatovo	111,10	6,65	1,90	38,40	4,20	6,05	1,15	1,90	0,21
Sv. Stasija	82,05	6,30	1,90	34,40	3,00	4,55	1,25	2,30	0,31
Perast	105,90	5,60	1,75	35,70	4,75	6,05	1,00	1,90	0,28
H. Novi	131,80	5,95	1,65	46,90	2,40	5,05	1,15	4,10	0,29
<i>Jesen 2009</i>									
Krašići	189,20	5,50	5,54	162,30	2,98	4,01	2,33	3,20	0,14
Kukuljina	450,10	10,97	6,51	152,50	2,80	6,67	2,67	3,50	0,24
Tivat	135,00	6,95	7,52	278,70	3,60	4,33	2,69	3,60	0,22
Opatovo	149,90	7,33	5,13	142,10	3,38	3,92	2,17	2,90	0,16
Sv. Stasija	125,80	5,87	5,02	147,80	2,83	3,50	2,51	2,80	0,14
Perast	197,80	16,27	12,05	168,30	3,80	5,19	2,50	5,50	0,22
H. Novi	153,30	6,78	7,50	310,7	3,15	4,08	2,35	4,5	0,25

Svi uzorci morskih dagnji iz ispitivanog perioda, jesen 2007 – jesen 2009. godine, sadržali su najveće koncentracije Fe, Zn i Mn, **Tabela 10, 11 i 12.**

Koncentracija Fe kretala se u opsegu od 54,40 do 751,60 mg/kg suvog uzorka. Najmanja koncentracija izmerena je u uzorku sa lokacije Sv. Stasija u proleće 2008, dok je najveća koncentracija izmerena u uzorku sa lokacije Kukuljina u zimu 2008. godine. Od sedam ispitivanih sezona u čak četiri sezone izmerena je maksimalna koncentracija Fe u dagnjama sa lokacije Kukuljina. S obzirom da je reč o esencijalnom elementu koji je neophodan svim oblicima života, visoke vrednosti koncentracije Fe su i bile očekivane. U odnosu na literaturne podatke, koncentracija Fe u dagnjama Bokotorskog zaliva slična je izmerenim koncentracijama Fe u dagnjama iz Jadranskog mora, Hrvatska (53,4–719 mg/kg s.u.),¹⁰⁹ Južnog mora, Koreja (46–698

mg/kg s.u.),²⁸ Atlantskog okeana, Španija (174–715 mg/kg s.u.),¹⁹ a znatno više u odnosu na izmerene koncentracije u dagnjama iz Jonskog mora, Grčka (243–248 mg/kg s.u.),¹¹³ Crnog mora, Turska i Rumunija (113–127 mg/kg s.u., 95–106 mg/kg s.u., respektivno),^{9,123} Mediteranskog mora, Španija (109–444 mg/kg s.u.)¹³² i Jadranskog mora, Italija (4,1–94,3 mg/kg s.u.).¹³⁷

U ispitivanim sezonama izmerene su dve ekstremno visoke koncentracije Zn u dagnjama sa lokacije Tivat u sezoni jesen 2007 (566,00 mg/kg s.u.) i sa lokacije H. Novi u sezoni zima 2008. godine (433,50 mg/kg s.u.). Ukoliko isključimo ove dve ekstremne vrednosti, opseg koncentracija Zn u dagnjama iz Bokokotorskog zaliva kretao bi se u intervalu 34,40–395,10 mg/kg s.u. Od sedam ispitivanih sezona u čak četiri sezone izmerena je maksimalna koncentracija Zn u dagnjama sa lokacije Tivat. Cink je, kao i gvožđe, esencijalan element koji ne podleže biomagnifikaciji i čiju koncentraciju uglavnom regulišu sami organizmi.³⁰⁷ Apsorpcija Zn od strane vodenih organizama je češća preko vode nego preko hrane,³⁰⁸ a samo rastvoreni Zn ima tendenciju da bude biološki dostupan. Biodostupnost Zn zavisi od fizičkih i hemijskih karakteristika morskog okruženja, kao što su: pH, tvrdoća vode, konkurentni joni, rastvorljivi ligandi, rastvoreni organski materijal, kao i od bioloških procesa.³⁰⁹ U poređenju sa literaturnim podacima ove koncentracije su slične koncentracijama nađenim u dagnjama, *M. galloprovincialis* iz Jadranskog mora, Hrvatska,^{110,111} Slovenija,¹⁰⁸ i Italija,²¹ Tirenskog mora, Italija,¹³⁹ Mediteranskog mora, Španija,^{126,132} Atlantskog okeana, Španija,^{19,131} Portugalija¹³⁴ i Maroko.¹²⁷

U uzorcima dagnji iz Bokokotorskog zaliva izmerene su koncentracije Mn u opsegu od 3,20 (Sv. Stasija, jesen 2008. godine) do 28,70 mg/kg s.u. (Tivat, jesen 2007. godine), koncentracije Cu u opsegu od 1,65 (H. Novi, proleće 2009) do 15,60 mg/kg s.u. (Tivat, jesen 2007), dok su se izmerene koncentracije Co kretale u opsegu od 2,40 (H. Novi proleće 2009) do 14,60 mg/kg s.u. (Tivat, jesen 2007). Mn, Cu u Co su takođe esencijalni elementi i od suštinskog su značaja za metabolizam većine organizama. Razvoj, rast i opšte zdravlje organizma su optimalni ukoliko je u tkivu organizma prisutna dovoljna količina ovih elemenata. Nedostatak ovih esencijalnih elemenata može izazvati patološka oštećenja i/ili fiziološke promene kod biote.³¹⁰ Nasuprot tome, zbog afiniteta ka biološkim molekulima, esencijalni elementi mogu postati i toksični ukoliko se njihova koncentracija poveća i pređe određenu neophodnu vrednost.³¹⁰

U odnosu na literaturne podatke, izmerene koncentracije Mn u školjkama Bokokotorskog zaliva slične su koncentracijama nađenim u dagnjama Jadranskog mora, Slovenija (9,6–29,8 mg/kg)¹⁰⁸ i Italija (14,1–18,6 mg/kg),²¹ Crnog mora, Turska (10,1–22,8 mg/kg)¹¹⁶ i Rumunija (14,5–24,5 mg/kg),⁹ Atlantskog okeana, Španija (14,1–15,8 mg/kg)¹⁹ i Maroko (7,2–27,5 mg/kg),¹²⁷ a značajno više u odnosu na Jonsko more,¹¹³ Mramorno more,^{116,117,118} i Špansku obalu Mediterana.¹³² Relativno visoka koncentracija Mn u ispitivanim dagnjama prvenstveno se može objasniti geohemijskim sastavom morskog dna zaliva, koje je bogato manganom.²⁹⁸

U slučaju Cu, slične koncentracije su nađene u dagnjama iz Jadranskog mora, Slovenija,¹⁰⁸ Hrvatska^{109,111} i Italija,¹³⁶ što navodi na zaključak da školjke Bokokotorskog zaliva nisu zagađene ovim teškim metalom. Značajno veće koncentracije Cu nađene su u školjkama sa Španske obale Mediterana^{126,132} i Atlantskog okeana,^{19,127,134} Francuske obale Mediterana i Atlantskog okeana.¹²⁶

Koncentracije Co u školjkama Bokokotorskog zaliva značajno su veće u odnosu na literaturne podatke drugih ispitivanih oblasti.^{19,24,108,116,117,118,121,123,137,139} Kobalt se upotrebljava u proizvodnji magneta i baterija, kao pigment u proizvodnji stakla, keramike i boje, kao katalizator u naftnoj i hemijskoj industriji, kao i u proizvodnji đubriva u cilju dopune poljoprivrednog zemljišta koje je deficitno kobaltom. Stoga se može reći da je povećan sadržaj kobalta u školjkama Bokokotorskog zaliva isključivo posledica antropogenog zagađenja sa kopna, posebno u Tivatskom zalivu čije se zaleđe koristi kao poljoprivredno područje.³⁰⁴

Koncentracije Ni nađene u dagnjama *M. galloprovincialis* iz Bokokotorskog zaliva varirale su između 1,35 i 11,00 mg/kg s.u. Minimalna vrednost izmerena je u uzorku sa lokacije Perast u zimu 2009. godine, dok je maksimalna vrednost izmerena u uzorku sa lokacije Kukuljina u jesen 2007. godine. U poređenju sa drugim literaturnim podacima o sadržaju Ni u školjkama,^{24,108,109,113,117,118,121,122,123,125} sadržaj Ni u školjkama Bokokotorskog zaliva je veći i prvenstveno je posledica njegovog geološkog porekla u morskoj vodi zaliva.³¹¹ Sigurno je da se ne može zanemariti i antropogeni uticaj na poreklo nikla.^{19,127,128}

Neesencijalni metali Cd, Pb i Hg su toksični i pri relativno niskim koncentracijama.³¹² Ljudska aktivnost i industrijski procesi dovode do povećanja ovih

teških metala u okruženju i njihove veće koncentracije su pokazatelji negativnog antropogenog uticaja.^{312,313}

Koncentracije Cd u dagnjama *M. galloprovincialis* iz ispitivanog priobalnog područja kretale su se u rasponu od 0,90 (Krašići, proleće 2009) do 5,05 mg/kg s.u. (Perast, zima 2009). U odnosu na literaturne podatke, koncentracija Cd u dagnjama Bokotorskog zaliva značajno je veća u odnosu na izmerene koncentracije ovog metala u dagnjama iz Jadranskog mora, Slovenija (0,43–1,12 mg/kg),¹⁰⁸ Hrvatska (0,4–2,4 i 0,2–2,0 mg/kg)^{111,112} i Italija (0,10–0,25 mg/kg),¹³⁷ Jonskog i Egejskog mora, Grčka (2,0–2,9 i 0,21–1,40 mg/kg, respektivno),^{113,114} Crnog mora, Turska (0,83–1,33 mg/kg)¹²³ i Rumunija (0,76–1,91 mg/kg),⁹ Atlantskog okeana, Španija (0,36–2,84 mg/kg)¹³¹ i Portugalija (0,22–2,92 mg/kg).¹³⁴ Dagnje mogu akumulirati Cd u svom organizmu na nivou i do sto hiljada puta većem od nivoa Cd u morskoj vodi u kojoj žive.³¹² Cd se prirodno javlja u rudama zajedno sa Zn, Cu i Pb, a kadmijumova jedinjenja se koriste kao PVC stabilizatori, u proizvodnji Ni-Cd baterija, kao pigmenti za boje, u fosfatnim đubrivima, itd. Povišene koncentracije Cd u ispitivanim uzorcima dagnji najverovatnije potiču od boja za brodove u kojima se Cd koristi kao pigment, jer su upravo i najveće koncentracije Cd izmerene na lokacijama koje poseduju marine i luke (Perast, H. Novi i Tivat), a takođe i na lokacijama Tivatskog zaliva najverovatnije zbog upotrebe fosfatnih đubriva. Na osnovu objavljenih literaturnih podataka o sadržaju Cd u dagnjama iz Mramornog mora (0,2–10,7 mg/kg),¹²⁰ Južnog mora (0,7–18,6 mg/kg),²⁸ Mediteranskog mora i Atlantskog okeana, Francuska (0,03–36,2 i 0,01–11,7 mg/kg, respektivno),¹²⁶ Atlantskog okeana, Maroko (2,1–34,7 i 1,3–25,3 mg/kg),^{127,128} možemo reći da zagađenje zaliva Cd nije alarmantno.

U uzorcima dagnji iz Bokotorskog zaliva izmerene su koncentracije Pb u opsegu od 1,50 (Sv. Stasija, proleće 2008. godine) do 14,50 mg/kg (Tivat, jesen 2007. godine). Visoke koncentracije olova detektovane su na lokacijama povećanog pomorskog i kopnenog saobraćaja, kao i na lokacijama koje poseduju pristaništa i luke za brodove. Ukoliko se zanemari ekstremna vrednost izmerena u jesen 2007. godine na lokaciji Tivat, izmerene koncentracije Pb u školjkama Bokotorskog zaliva kreću se u okviru vrednosti nađenih u školjkama iz Jadranskog mora, Slovenija¹⁰⁸ i Hrvatska,^{109,112} Mramornog mora,^{116,120} Mediteranskog mora, Španija,¹³² Atlantskog okeana, Španija^{19,131} i Francuska.¹²⁶ Olovo je poznato da se akumulira u životnoj sredini, kao

posledica antropogenih aktivnosti kako na obalama tako i u samom moru. Stoga i ne čudi da su najveće koncentracije Pb izmerene u školjkama uzorkovanim iz Tivatskog zaliva, zaliva sa najvećim brojem izvora antropogenog zagađenja (luka, pristanište, brodogradilište, aerodrom, poljoprivredno zemljište, skladišta nafte, remontni zavod, vojni arsenal).³⁰⁴

Koncentracija Hg u ispitivanim školjkama kretala se u opsegu od 0,12 do 2,65 mg/kg s.u. Najmanja koncentracija izmerena je sa lokacije Sv. Stasija u proleće 2008, dok je najveća koncentracija izmerena u uzorku dagnji sa lokacije Krašići u zimu 2009. godine. Živa je najtoksičniji teški metal, posebno njen organski oblik, koji značajno utiče i otežava normalan rast i razvoj dagnji. Veći deo žive unet u morsku vodu taloži se u sedimentu, zbog veoma niske rastvorljivosti svojih jedinjenja. Zahvaljujući biološkoj aktivnosti, neorganska živa lako se može konvertovati u metil živu i kao takva se oslobađa u morskoj vodi gde postaje lako dostupna morskim organizmima.³¹⁴ Morski organizmi akumuliraju živu bilo unošenjem kontaminirane hrane, bilo direktnom adsorpcijom iz morske vode.³¹⁴ Visok nivo žive može se pripisati antropogenim uticajima prvenstveno iz atmosfere,³¹⁵ ali treba naglasiti da je Mediteranski basen bogat mineralima žive.^{305,306} Na osnovu literaturnih podataka za Jadransko more, Hrvatsku (0,040–8,58 mg/kg)¹¹² i Mediteransko more, Španija (0,13–2,21 mg/kg),¹²⁶ može se reći da antropogeni uticaji na koncentraciju Hg na lokalnom nivou mogu biti veći i značajniji u odnosu na prirodne izvore, što je najverovatnije slučaj i u Bokokotorskom zalivu.

5.2.1. Sezonska varijabilnost

Na osnovu izmerenih koncentracija teških metala u uzorcima dagnji *M. galloprovincialis* uzorkovanih u tri različite sezone u periodu od dve godine, izvršeno je sezonsko poređenje dobijenih podataka i prikazano na **Slikama 37, 38 i 39**.

Sadržaj teških metala u dagnjama zavisi od koncentracije ispitivanih metala u morskoj vodi, kao i od sezonskih uslova. Ukoliko se pogledaju ispitivane sezone u okviru jedne godine može se uočiti da su generalno najveće prosečne koncentracije ispitivanih teških metala izmerene u zimskim, zatim jesenjim i na kraju prolećnim uzorcima školjki. Povećana koncentracija teških metala u mekom tkivu dagnji u zimskom periodu, u odnosu na druge periode godine, objavljena je i od strane drugih

autora.^{74,81,82,83,316} Ovakav rezultat je i očekivan, jer se upravo najveća rastvorljivost teških metala i očekuje u zimskom i jesenjem periodu, jer je tada priliv slatke vode preko kiša i reka najveći. Pojačani priliv slatke vode smanjuje pH i salinitet morske vode i time povećava rastvorljivost teških metala i omogućava njihovu apsorpciju od strane dagnje. Sa druge strane, ovo se može objasniti i smanjenjem težine jestivog dela dagnje tokom zime, odnosno zbog smanjene količine hrane u zimskom periodu težina jestivog dela školjke se smanjuje, dok sadržaj već akumuliranih teških metala ostaje isti, pa se koncentracija teških metala u odnosu na masu jestivog dela školjke stoga povećava.³¹⁷

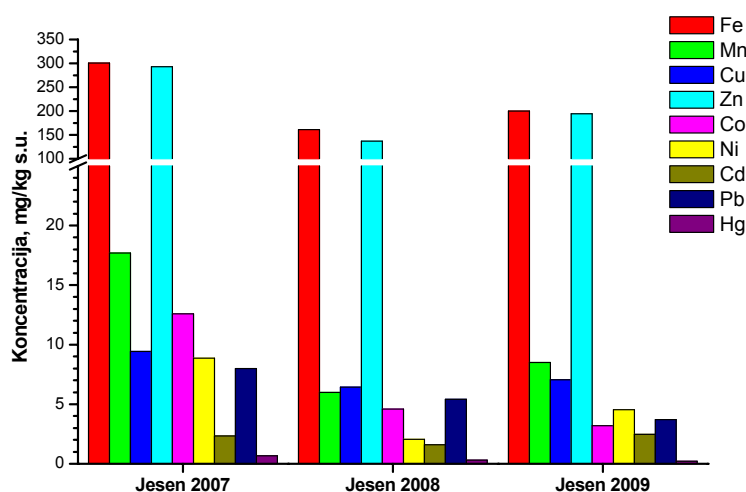
Na **Slici 37** prikazane su srednje vrednosti koncentracija ispitivanih teških metala u jesenjim uzorcima morske dagnje iz 2007, 2008. i 2009. godine. Sa **Slike 37** može se zaključiti da su prosečne koncentracije teških metala u uzorcima dagnji sa ispitivanih lokacija u zalivu iz jeseni 2007. godine veće u odnosu na njihove prosečne koncentracije u odnosu na uzorke iz jeseni 2008. i 2009. godine, sa istih lokacija.

Prosečne koncentracije teških metala u uzorcima dagnji iz jeseni opadaju u sledećem nizu:

Jesen 2007. godine: $Fe > Zn > Mn > Co > Cu > Ni > Pb > Cd > Hg$

Jesen 2008. godine: $Fe > Zn > Cu > Mn > Pb > Co > Ni > Cd > Hg$

Jesen 2009. godine: $Fe > Zn > Mn > Cu > Ni > Pb > Co > Cd > Hg$



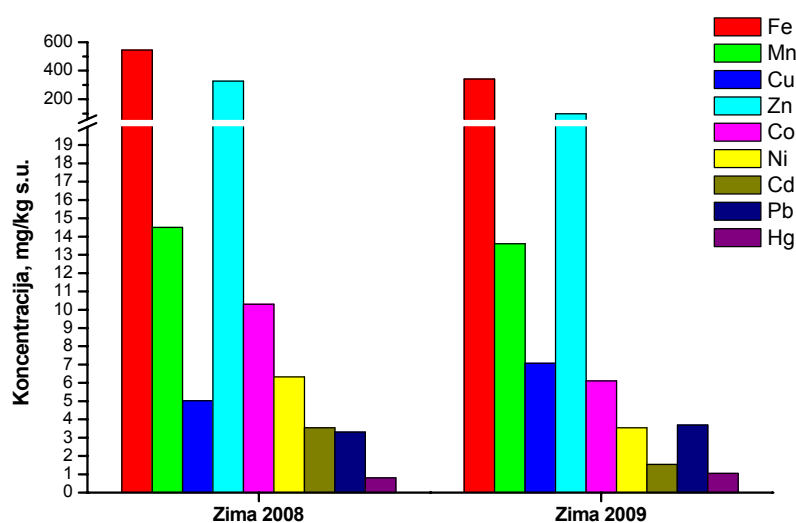
Slika 37. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima dagnji iz jeseni 2007, 2008. i 2009. godine

Na **Slici 38** prikazane su prosečne vrednosti ispitivanih teških metala u uzorcima morske dagnje iz perida zima 2008. i 2009. godina. Generalno se može reći da se zima 2008. godine izdvaja sa nešto većim koncentracijama u odnosu na zimu 2009. godine.

Prosečne koncentracije teških metala u uzorcima dagnji iz zimskog perioda ispitivanih godina opadaju u sledećem nizu:

Zima 2008. godine: $Fe > Zn > Mn > Co > Ni > Cu > Pb > Cd > Hg$

Zima 2009. godine: $Fe > Zn > Mn > Cu > Co > Pb > Ni > Cd > Hg$



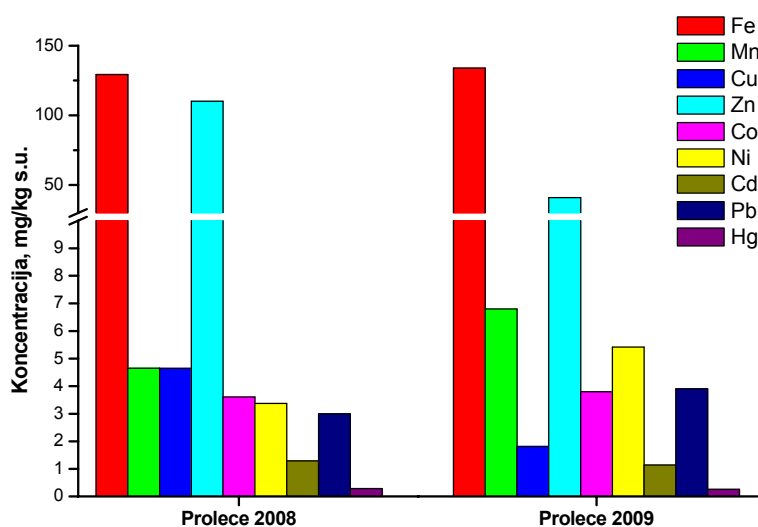
Slika 38. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima dagnji iz perida zima 2008. i 2009. godine

Na **Slici 39** prikazane su prosečne vrednosti ispitivanih teških metala u uzorcima morske dagnje iz proleća 2008. i 2009. godine. Generalno, prosečne koncentracije metala u uzorcima iz proleća 2009. godine su nešto veće za većinu ispitivanih elemenata u odnosu na uzorke dagnji iz proleća 2008. godine.

Prosečne koncentracije teških metala u uzorcima dagnji iz proleća opadaju u sledećem nizu:

Proleće 2008. godine: $Fe > Zn > Mn > Cu > Co > Ni > Pb > Cd > Hg$

Proleće 2009. godine: $Fe > Zn > Mn > Ni > Pb > Co > Cu > Cd > Hg$

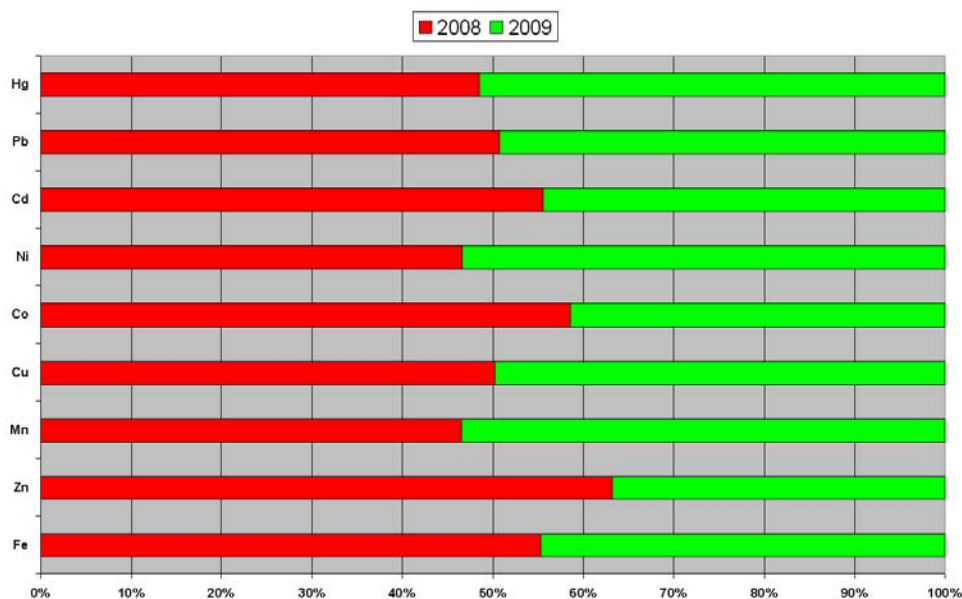


Slika 39. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima dagnji iz proleća 2008. i 2009. godine

U svim uzorcima dagnji iz ispitivanog perioda (jesen 2007 – jesen 2009. godine) izmerene su najveće koncentracije Fe, a zatim Zn i Mn, dok su najmanje koncentracije izmerene za Cd i Hg. Koncentracija teških metala u organizmu dagnje ne zavisi samo od koncentracije metala u morskoj sredini, već zavisi i od međusobnog delovanja organizma i okoline, odnosno od fiziologije samog organizma, pa je i koncentracija ostalih ispitivanih teških metala (Cu, Co, Ni i Pb) varirala od sezone do sezone usled uticaja različitih faktora: (i) bioloških (brzina filtriranja vode, rast, biohemijski procesi, reproduktivni ciklus, metabolizam/eliminacija); (ii) faktora sredine (fizička i hemijska svojstva morske vode – temperatura, salinitet, pH, koncentracija rastvorenog kiseonika; i fizičko-hemijski oblik metala u morskoj sredini) i (iii) različitih antropogenih uticaja.

5.2.2. Godišnja varijabilnost

Na osnovu prosečnih sezonskih koncentracija teških metala u uzorcima dagnji *M. galloprovincialis* izračunate su prosečne godišnje koncentracije za 2008. i 2009. godinu i prikazane u procentima za svaki pojedinačni ispitivani element na **Slici 40**.



Slika 40. Godišnja varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u dagnjama

U uzorcima iz 2008. godine izmerene su veće prosečne koncentracije za Zn, Co, Cd i neznatno Fe u odnosu na 2009. godinu, dok su prosečne koncentracije Mn, Ni i neznatno Hg veće u 2009. godini.

Na osnovu statističke analize prosečnih koncentracija ispitivanih elemenata izmerenih u dagnjama Bokokotorskog zaliva, može se zaključiti da nema značajnog odstupanja u prosečnim koncentracijama teških metala u analiziranim uzorcima dagnji iz 2008. i 2009. godine (One-Way Anova, nivo značajnosti 0,05, $F = 0,12$, $p = 0,74$).

5.2.3. Određivanje i analiza koeficijenta korelacije (r)

Na osnovu izmerenih koncentracija devet ispitivanih elemenata (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg) u uzorcima dagnji (*M. galloprovincialis*) iz Bokokotorskog zaliva uzorkovanih u periodu od jeseni 2007. do jeseni 2009. godine izračunat je Pearson-ov koeficijent korelacije ispitivanih elemenata.

U **Tabelama 13, 14 i 15** prikazane su vrednosti Pearson-ovog koeficijenta korelacije (r) za sve ispitivane sezone i elemente.

Tabela 13. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u dagnjama *M. galloprovincialis*, jesen 2007, 2008. i 2009. godine

Jesen 2007	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	0,43	1							
<i>Cu</i>	0,15	0,50	1						
<i>Zn</i>	0,14	0,70	0,82	1					
<i>Co</i>	0,59	0,96	0,59	0,72	1				
<i>Ni</i>	0,92	0,66	0,49	0,47	0,79	1			
<i>Cd</i>	-0,33	-0,17	0,09	0,20	-0,23	-0,24	1		
<i>Pb</i>	0,09	0,75	0,88	0,92	0,77	0,44	0,14	1	
<i>Hg</i>	-0,33	0,21	0,12	-0,10	0,03	-0,17	0,03	0,11	1
Jesen 2008	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	0,79	1							
<i>Cu</i>	0,72	0,32	1						
<i>Zn</i>	0,71	0,86	0,26	1					
<i>Co</i>	0,57	0,79	0,35	0,62	1				
<i>Ni</i>	0,85	0,95	0,55	0,81	0,85	1			
<i>Cd</i>	-0,43	-0,01	-0,76	0,18	-0,06	-0,14	1		
<i>Pb</i>	0,66	0,72	0,47	0,50	0,35	0,72	-0,23	1	
<i>Hg</i>	0,07	-0,16	0,27	-0,05	-0,58	-0,20	-0,41	0,35	1
Jesen 2009	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	0,41	1							
<i>Cu</i>	0,04	0,85	1						
<i>Zn</i>	-0,32	-0,22	0,22	1					
<i>Co</i>	-0,40	0,51	0,73	0,27	1				
<i>Ni</i>	0,93	0,66	0,37	-0,18	-0,05	1			
<i>Cd</i>	0,43	0,29	0,29	0,17	-0,01	0,55	1		
<i>Pb</i>	0,04	0,76	0,95	0,36	0,61	0,33	0,16	1	
<i>Hg</i>	0,42	0,50	0,59	0,60	0,29	0,63	0,46	0,68	1

Tabela 14. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u dagnjama *M. galloprovincialis*, zima 2008. i 2009. godine

Zima 2008	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	-0,02	1							
<i>Cu</i>	-0,48	-0,29	1						
<i>Zn</i>	0,52	0,38	-0,38	1					
<i>Co</i>	0,45	-0,66	0,32	-0,13	1				
<i>Ni</i>	0,23	-0,33	0,34	0,53	0,38	1			
<i>Cd</i>	-0,59	0,33	0,54	-0,11	-0,26	0,24	1		
<i>Pb</i>	0,34	0,77	-0,61	0,81	-0,53	0,09	0,09	1	
<i>Hg</i>	0,33	0,74	-0,51	0,39	-0,22	-0,19	0,22	0,75	1
Zima 2009	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	-0,85	1							
<i>Cu</i>	0,42	-0,73	1						
<i>Zn</i>	0,76	-0,40	-0,03	1					
<i>Co</i>	0,15	-0,27	-0,23	-0,15	1				
<i>Ni</i>	0,85	-0,94	0,61	0,60	0,19	1			
<i>Cd</i>	0,18	0,23	-0,57	0,64	-0,22	-0,07	1		
<i>Pb</i>	0,09	0,25	-0,61	0,45	-0,06	-0,18	0,94	1	
<i>Hg</i>	0,77	-0,75	0,68	0,67	-0,34	0,84	0,08	-0,13	1

Tabela 15. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u dagnjama *M. galloprovincialis*, proleće 2008. i 2009. godine

Proleće 2008	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	0,67	1							
<i>Cu</i>	0,84	0,37	1						
<i>Zn</i>	0,63	0,70	0,25	1					
<i>Co</i>	-0,69	-0,45	-0,49	-0,16	1				
<i>Ni</i>	-0,12	-0,24	0,30	-0,58	0,05	1			
<i>Cd</i>	0,33	0,79	0,18	0,24	-0,42	-0,19	1		
<i>Pb</i>	0,83	0,50	0,67	0,41	-0,61	-0,24	0,23	1	
<i>Hg</i>	0,88	0,46	0,62	0,66	-0,71	-0,40	0,15	0,69	1
Proleće 2009	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	0,76	1							
<i>Cu</i>	0,00	0,39	1						
<i>Zn</i>	0,42	0,14	-0,60	1					
<i>Co</i>	0,21	0,08	0,43	-0,34	1				
<i>Ni</i>	0,00	0,16	-0,15	-0,02	0,30	1			
<i>Cd</i>	-0,17	-0,20	-0,07	0,58	-0,26	-0,46	1		
<i>Pb</i>	0,76	0,85	0,02	0,13	-0,16	0,13	-0,48	1	
<i>Hg</i>	-0,57	-0,52	-0,45	-0,15	-0,61	-0,28	0,00	-0,17	1

Iz **Tabele 13** mogu se uočiti značajne pozitivne korelacije između sledećih parova teških metala u jesenjim uzorcima dagnji: Fe–Ni, Mn–Ni, Mn–Pb, Mn–Co i Cu–Pb. U uzorcima dagnji iz zime 2008. i 2009. godine, **Tabela 14**, uočena je pozitivna korelacija između para Fe–Zn, kao i negativna korelacija između Cu i Pb. U uzorcima iz proleća 2008. i 2009. godine, **Tabela 15**, pozitivna korelacija je uočena između Fe, Mn i Pb, kao i negativna korelacija između Co i Hg.

Ukoliko se pogledaju parovi sa izraženim sinergetskim efektom u okviru jesenjih sezona, može se uvideti da se u najvećem broju parova radi o sinergizmu između jednog esencijanog i jednog toksičnog elementa. Ovo nesumnjivo upućuje na antropogene izvore zagađenja toksičnim metalima posle završene turističke sezone, tj. na povećanu koncentraciju toksičnih metala u morskoj vodi i njihovu akumulaciju od strane dagnji.

Najmanji broj parova teških metala sa značajnom pozitivnom korelacijom je dobijen za uzorke dagnji iz zimskog perioda. Naime, zima je period godine u kome dagnje zbog nedostatka hranljivih materija veoma sporo rastu pa čak i gube na telesnoj masi. Pozitivna korelacija između Fe i Zn najverovatnije je adaptacija dagnje na zimske uslove, tj. ona iz okolne vode povlači esencijalne metale neophodne za minimalno funkcionisanje i opstanak samog organizma. U periodu zima 2008. i zima 2009. godine dobijena je negativna korelacija između para Cu–Pb, dok je za isti par u jesenjim sezonama 2007, 2008. i 2009. godine dobijena pozitivna korelacija kod dagnji iz zaliva. Različita korelacija para Cu–Pb u dve sezone kod dagnji je rezultat načina njihove ishrane i porekla ova dva elementa. Filtriranjem morske vode dagnja više unosi Cu u jesenjem periodu koji je vezan za organsku materiju (plankton), dok se Pb unosi putem suspendovanih čestica za koje ima visok afinitet vezivanja i u jesenjem i u zimskom periodu.³¹⁸

U prolećnim uzorcima dagnji iz 2008. i 2009. godine dobijen je očekivani međusobni sinergizam između Fe i Mn budući da se radi esencijalnim metalima neophodnim za rast i razvoj, ali je takođe dobijen i sinergetski efekat između parova Fe–Pb i Mn–Pb. Ovo ne sumjivo upućuje da se Pb sličnim ili istim mehanizmom unosi u dagnju, kao i Fe i Mn. Kako se dagnja hrani filtriranjem vode, kao i suspendovanim česticama u njoj, najverovatnije se Pb unosi sa česticama Fe-oksida/hidroksida čiji je pratilac i Mn.³¹⁹

5.3. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici *Posidonia oceanica*

Istovremeno sa morskom vodom sa dna mora, uzorkovana je i morska cvetnica (*P. oceanica*) na istim lokacijama Bokokotorskog zaliva: Krašići, Kukuljina, Sv. Stasija i H. Novi. U **Tabelama 16, 17 i 18** dati su rezultati ispitivanih teških metala (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg) u morskoj cvetnici Bokokotorskog zaliva uzorkovanoj u periodu od jeseni 2007. do jeseni 2009. godine.

Tabela 16. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici *P. oceanica* – jesen 2007. godine

	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg
Koncentracija teških metal (mg/kg suvog uzorka)									
Jesen 2007									
Krašići	512,70	49,74	12,62	104,10	13,17	34,30	3,91	6,00	0,23
Kukuljina	997,60	78,06	10,82	88,20	17,56	42,10	2,34	5,00	0,32
Sv. Stasija	542,20	233,80	9,62	85,60	11,71	42,10	3,91	4,50	0,31
H. Novi	537,00	80,60	9,62	94,40	16,09	57,70	3,12	7,50	0,39

Tabela 17. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici *P. oceanica* – 2008. godina

	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg
Koncentracija teških metal (mg/kg suvog uzorka)									
Zima 2008									
Krašići	1184,70	119,60	7,27	232,40	7,55	34,80	9,34	16,00	0,87
Kukuljina	2891,80	92,36	6,10	188,60	6,85	39,50	7,14	12,00	1,05
Sv. Stasija	1895,50	193,01	5,23	169,80	6,40	31,55	8,24	16,00	1,08
H. Novi	974,70	71,05	5,52	160,30	6,60	31,05	8,24	14,00	1,30
Proleće 2008									
Krašići	1358,00	73,75	10,95	58,00	5,40	43,70	2,10	10,00	0,25
Kukuljina	3498,00	87,40	10,95	60,00	7,70	51,90	1,95	12,50	0,56
Sv. Stasija	587,50	139,65	6,40	44,00	5,40	37,55	1,65	4,50	0,27
H. Novi	630,50	57,60	9,45	52,00	5,95	37,55	1,80	6,00	0,26
Jesen 2008									
Krašići	2941,50	52,85	11,75	59,00	8,85	37,55	1,50	9,50	0,28
Kukuljina	1144,00	60,80	10,60	61,00	6,55	17,75	1,80	7,50	0,22
Sv. Stasija	545,00	169,45	5,25	48,00	3,65	15,00	1,65	5,00	0,33
H. Novi	741,50	79,95	8,30	66,50	2,45	46,45	2,20	6,50	0,26

Tabela 18. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici *P. oceanica* – 2009. godina

	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg
Koncentracija teških metal (mg/kg suvog uzorka)									
Zima 2009									
Krašići	442,00	66,55	12,10	64,40	6,03	23,90	1,65	5,00	0,29
Kukuljina	1606,50	44,90	12,90	53,50	5,60	25,25	1,50	5,50	0,16
Sv. Stasija	819,00	139,15	7,15	100,00	4,15	22,50	1,35	7,00	0,21
H. Novi	1880,00	148,10	15,55	68,20	4,20	41,65	1,20	29,00	0,22
Proleće 2009									
Krašići	354,80	117,85	2,00	21,50	4,70	12,60	0,80	6,50	0,12
Kukuljina	650,30	43,35	2,75	18,50	5,35	14,60	0,55	9,80	0,059
Sv. Stasija	369,30	90,40	2,95	24,50	4,80	13,60	0,70	5,60	0,044
H. Novi	334,10	64,65	1,90	19,25	4,75	10,60	0,60	4,80	0,088
Jesen 2009									
Krašići	610,80	114,70	12,02	81,70	6,18	21,50	2,52	6,70	0,16
Kukuljina	1686,70	47,17	10,50	55,60	5,03	21,33	2,55	5,80	0,55
Sv. Stasija	480,00	288,70	5,50	69,30	5,53	19,83	2,58	6,00	0,94
H. Novi	478,30	147,20	10,53	110,30	5,13	18,17	2,17	6,10	1,40

Svi uzorci morske trave iz ispitivanog perioda, jesen 2007 – jesen 2009. godine, imali su najveće koncentracije Fe, Mn, Zn i Ni, a najmanje Cd i Hg, **Tabele 16, 17 i 18.** Koncentracija Fe kretala se u ispitivanom periodu u opsegu od 334,10 (H. Novi, proleće 2009) do 3498,00 mg/kg s.u. (Kukuljina, proleće 2008). Od sedam ispitivanih sezona u čak pet sezona izmerena je najveća koncentracija Fe u morskoj cvetnici sa lokacije Kukuljina. Ispitivana morska cvetnica iz 2008. godine izdvaja se sa izmerenim ekstremnim koncentracijama Fe u odnosu na ostale ispitivane sezone i godine (lokacija Kukuljina–zima, Kukuljina–proleće i Krašići–jesen 2008. godine). Ukoliko isključimo ove tri ekstremne vrednosti, opseg koncentracija Fe u morskoj cvetnici Bokokotorskog zaliva je u intervalu 334,10–1895,50 mg/kg. Ovaj opseg koncentracija Fe u morskoj cvetnici iz Bokokotorskog zaliva sličan je literaturnim podacima koje su objavili Warnau²⁷⁰ (1138–2323 mg/kg – obala Korzike, Francuska i 906–2765 mg/kg – Marsej, Francuska) i Sanz-Lazaro²⁷⁶ (920–2293 mg/kg – Egejsko more, Grčka), a značajno manji u odnosu na podatke koje je objavio Warnau²⁷⁰ za morsku cvetnicu iz zaliva Napulj, Italija (2985–5713 mg/kg). Fe je esencijalna element za sve biljke i ima važnu biološku uloga u različitim procesima kod svih biljaka, kao što su fotosinteza, razvoj hloroplasta i biosinteza hlorofila.³²⁰ Na osnovu literaturnih podataka^{270,276} jasno je da se Fe

prvenstveno unosi u biljku preko korena i da njegova koncentracija u biljci zavisi prvenstveno od koncentracije ovog elementa u sedimentu. Literaturni podaci o prirodnom nivou Fe u morskoj cvetnici ne postoje, pa se tako i ne može zaključiti da li se nađena koncentracija Fe u morskoj cvetnici može pripisati prirodnim i/ili antropogenim izvorima.

U uzorcima morske cvetnice iz Bokokotorskog zaliva izmerene su koncentracije Mn u opsegu od 43,40 (Kukuljina, proleće 2009. godine) do 288,70 mg/kg (Sv. Stasija, jesen 2009. godine). U uzorcima morske trave sa lokacije Sv. Stasija izmerene su maksimalne vrednosti ovog elementa u svim sezonama, izuzev proleće 2009. U poređenju sa literaturnim podacima koje je objavio Sanz-Lazaro²⁷⁶ za morsku cvetnicu (*P. oceanica*) iz Egejskog mora Grčke, koncentracije Mn u morskoj cvetnici Bokokotorskog zaliva su značajno veće. Većina autora^{24,267,268,269,271,272} ispitivala je sadržaj Mn u određenim (pojedinačnim) delovima ove morske biljke što onemogućava poređenje naših sa literaturnim podacima. Mn se lako transportuje iz korena u listove biljke.³²⁰ Sanz-Lazaro²⁷⁶ je i našao najveće koncentracije ovog elementa u listu, a zatim u korenu ove morske cvetnice. Povećana koncentracija Mn u odnosu na podatke Sanz-Lazara²⁷⁶ prvenstveno se može objasniti geohemijskim sastavom morskog dna zaliva, koje je bogato manganom, posebno mali Kotorski zaliv gde je i lokacija Sv. Stasija.²⁹⁸

Izmerene koncentracije Cu kretale su se u opsegu od 1,90 (H. Novi, proleće 2009) do 15,60 mg/kg s.u. (H. Novi, zima 2009). Od sedam ispitivanih sezona u čak pet sezona izmerena je najveća koncentracija Cu u morskoj cvetnici sa lokacije Krašići. Cu se smatra mikronutrijentom za biljke,³²⁰ koji igra važnu ulogu u asimilaciji CO₂, sintezi ATP-a (adenozin trifosfat), a takođe je i neophodna komponenta raznih proteina.³²¹ U odnosu na literaturne podatke, koncentracija Cu u morskoj cvetnici Bokokotorskog zaliva manja je u odnosu na objavljene podatke za koncentraciju ovog elementa u morskoj travi (*P. oceanica*) sa obala Korzike,²⁷⁰ zaliva Marseja,²⁷⁰ Napuljskog zaliva²⁷⁰ i Egejskog mora, Grčka obala.^{242,276} Veliki broj autora kao prirodni nivo bakra u morskim travama uzima vrednost koju je objavio Nienhuis³²² za devet morskih trava Indonezije i koja iznosi 3,9 – 17,3 mg/kg s.u. Na osnovu ovih vrednosti, kao i na osnovu literaturnih podataka može se reći da *P. oceanica* Bokokotorskog zaliva nije zagađena ovim teškim metalom.

Izmerene koncentracije Zn u morskoj cvetnici Bokokotorskog zaliva kretale su se u opsegu od 18,50 (Kukuljina, proleće 2009) do 232,40 mg/kg s.u. (Krašići, zima

2008). U poređenju sa literaturnim podacima o sadržaju Zn u morskoj cvetnici (*P. oceanica*) iz obalnih voda Korzike (300 – 420),²⁷⁰ Marseja (243 – 553),²⁷⁰ Napuljskog zaliva (251 – 457),²⁷⁰ Grčke (164 – 330)²⁷⁶ i Španske Mediteranske obale (145 – 865 mg/kg s.u.),²⁷⁹ koncentracije nađene u *P. oceanici* Bokokotorskog zaliva značajno su manje, **Tabele 16, 17 i 18**. Na osnovu nađene koncentracije ovog elementa kako u uzorcima morske trave tako i u uzorcima morske vode (takođe nađena manja koncentracija Zn u odnosu na literatne podatke) može se reći da morska trava nije zagađena ovim teškim metalom, čija povećana koncentracija može uticati na smanjenje rasta i razvoja biljke, metaboličke procese i nedovoljnu proizvodnju hlorofila.³²⁰

U uzorcima morske cvetnice iz Bokokotorskog zaliva izmerene su koncentracije Co u opsegu od 2,40 (H. Novi, jesen 2008. godine) do 17,60 mg/kg (Kukuljina, jesen 2007. godine), dok su se izmerene koncentracije Ni kretale u opsegu od 10,60 (H. Novi, proleće 2009) do 57,70 mg/kg s.u. (H. Novi, jesen 2007). Najveće sezonske koncentracije u slučaju Co detektovane su na lokacijama Krašići i Kukuljina, dok se u slučaju Ni izdvajaju lokacije H. Novi i Kukuljina, **Tabele 16, 17 i 18**.

Na osnovu podataka o koncentraciji Co i Ni u različitim delovima morske cvetnice,^{24,267,276,280} ova dva elementa prvenstveno se akumuliraju u listu ove biljke. U poređenju sa podacima koje je objavio Sanz-Lazaro²⁷⁶ koncentracije Co u morskoj cvetnici Bokokotorskog zaliva značajno su veće. Manje koncentracije Co u korenom sistemu morske cvetnice navode na zaključak da se ovaj element unosi u biljku akumulacijom iz morske vode, ali se i unos iz sedimenta ne sme zanemariti.³¹⁹ Imajući u vidu povećan sadržaj Co u morskoj vodi i dagnjama ispitivanog zaliva, povećana koncentracija ovog elementa i u morskoj travi isključivo se može pripisati antropogenom zagađenju sa kopna i iz vazduha, pogotovu što su i najveće koncentracije ovog elementa izmerene u Tivatskom zalivu, lokacije Krašići i Kukuljina, gde je antropogeni uticaj u zalivu i najveći. Koncentracije Ni u morskoj travi Bokokotorskog zaliva slične su koncentracijama koje je objavio Catsiki²⁴² za morsku travu sa Egejske obale Grčke, a manje u odnosu na podatke koje je objavio Sanz-Lazaro.²⁷⁶ Na osnovu njihovih podataka može se zaključiti da koncentracija Ni raste od korena ka listu biljke, ali se njegova koncentracije ne razlikuju drastično. Ova navodi na zaključak da se akumulacija Ni u ovoj morskoj biljci najverovatnije odvija preko korena, a da se Ni zatim transportuje preko korena i rizoma u list ili se pak Ni unosi kombinovano, i preko

korena i preko lista. Dobijene prosečno veće koncentracije Ni u morskoj vodi, kao i u dagnjama iz zaliva, navode na zaključak da je koncentracija Ni u morskoj cvetnici prvenstveno prirodnog porekla, jer je geološki nivo Ni u jugoistočnom Jadranu, kao i Bokokotorskom zalivu, prirodno visok.³¹¹ Sigurno je da se ne može zanemariti i antropogenog poreklo Ni u ispitivanoj cvetnici iz zaliva.

U ispitivanim uzorcima morske cvetnice izmerene su koncentracije Cd u opsegu od 0,55 (Kukuljina, proleće 2009) do 9,30 (Krašići, zima 2008), Pb u opsegu od 4,50 (Sv. Stasija, jesen 2007 i proleće 2008) do 29,00 (H. Novi, zima 2009) i Hg u opsegu od 0,044 (Sv. Stasija, proleće 2009) do 1,40 mg/kg s.u. (H. Novi, jesen 2009). Na osnovu podataka koje je objavio Nienhuis,³²² prirodni nivo Cd i Pb u morskoj travi kreće se u opsegu 0,16 – 1,54 i 1,70 – 5,40 mg/kg, respektivno. Izmerene koncentracije Cd i Pb u morskoj cvetnici Bokokotorskog zaliva značajno su veće u poređenju sa ovim podacima. Veće koncentracije Cd izmerene su i u odnosu na literaturne podatke koje su objavili Warnau²⁷⁰ i Sanz-Lazaro,²⁷⁶ dok su slične vrednosti Cd objavljene za lokacije duž Španske Mediteranske obale (3,4 – 9,1 mg/kg).²⁷⁹ Značajno veće koncentracije Pb izmerene su u morskoj cvetnici iz obalnih voda Korzike (30,5 – 38,4),²⁷⁰ Marseja (18,9 – 41,2),²⁷⁰ Napuljskog zaliva (16,8 – 49,9),²⁷⁰ Grčke (40,6 – 88,2)²⁷⁶ i Španske Mediteranske obale (6,5 – 61,5 mg/kg)²⁷⁹ u odnosu na izmerene vrednosti u Bokokotorskom zalivu. Cd i Pb spadaju u grupu neesencijalnih metala koji nemaju nikakvu fiziološku funkciju kod biljaka.³²⁰ Izmerene koncentracije ovih elemenata isključivo se mogu pripisati antropogenom zagađenju.³¹⁹

Podaci o prirodnom nivou Hg u morskim travama ne postoje. Hg, kao i Cd i Pb, spadaju u grupu neesencijalnih toksičnih elemenata čija povećana koncentracija utiče na normalan rast i razvoj ovih vrlo osetljivih morskih biljaka. Povećan nivo Hg može izazvati vidljive promene i fiziološke poremećaje u biljkama.³²³ U odnosu na podatke objavljene za sadržaj Hg u morskoj cvetnici duž Španske Mediteranske obale (0,070 – 0,990),²⁷⁹ koncentracije ovog elementa slične su izmerenim vrednostima u Bokokotorskom zalivu. Ovo navodi na zaključak da je sadržaj Hg u morskoj cvetnici kombinacija antropogenog i prirodnog porekla, odnosno da Hg u morsku vodu dospeva iz atmosfere kao posledica ljudske aktivnosti^{315,319} i iz prirodnog okruženja jer je basen Mediterana bogat mineralima žive.^{305,306}

5.3.1. Sezonska varijabilnost

Na osnovu dobijenih podataka o koncentracijama teških metala u uzorcima morske cvetnice (*P. oceanica*) za iste periode u dve različite godine došlo se do zaključka da postoje izvesne razlike, pa je stoga izvršeno sezonsko poređenje dobijenih prosečnih podataka za ispitivane elemente i prikazano na **Slikama 41, 42 i 43**.

Ukoliko se uporede srednje koncentracije pojedinačnih elemenata u ispitivanim sezonama u okviru jedne godine, može se uočiti da se prosečne koncentracije elemenata u morskoj travi po sezonama u 2008. i 2009. godini međusobno razlikuju. Naime, u 2008. godini najveće prosečne koncentracije ispitivanih teških metala su izmerene u uzorcima iz zimskog, zatim prolećnog i na kraju jesenjeg perioda, dok su u 2009. godini najveće srednje koncentracije izmerene u jesenjim, zatim u zimskim i na kraju prolećnim uzorcima. Sadržaj teških metala u morskoj cvetnici zavisi od količine ispitivanih metala u sedimentu i okolnoj vodi, kao i od sezonskih uslova. Akumulacija metala od strane biljke zavisi od godišnjeg doba, tj. svetlosti i temperature, jer sezonske razlike u rastu morske alge utiču i na akumulaciju metala iz morske vode i sedimenta. Generalno, koncentracija metala u biljnoj populaciji najveća je u zimskom periodu, periodu "mirovanja" biljke, dok je njihova koncentracija najmanja tokom perioda maksimalnog rasta biljke.³²⁴ Ipak, ovakav trend nije tako jednostavno objasniti i razlike u koncentracijama teških metala u ispitivanim periodima godine kod ove morske biljke mogu biti uslovljene različitim izvorima metala, njihovim složenim ravnotežama usled različitih fizičko-hemijskih osobina morske vode, njenom hidrologijom, kao i usled bioloških procesa biljke.

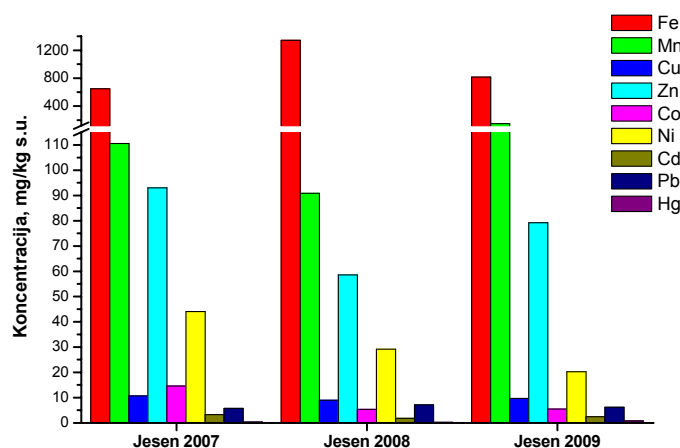
Na **Slici 41** prikazane su prosečne koncentracije ispitivanih teških metala u jesenjim uzorcima morske cvetnice iz 2007, 2008. i 2009. godine. U sva tri ispitivana jesenja perioda dobijen je isti redosled elemenata osim za Co, Cu i Pb u 2007. godini. Generalno se može reći da se jesen 2007. godine izdvaja sa nešto većim koncentracijama u odnosu na druge dve ispitivane jeseni, zatim jesen 2009. godine, dok se jesen 2008. godine izdvaja sa najmanjim srednjim koncentracijama elemenata.

Prosečne koncentracije teških metala u jesenjim uzorcima morske cvetnice opadaju u sledećem nizu:

Jesen 2007. godine: $Fe > Mn > Zn > Ni > Co > Cu > Pb > Cd > Hg$

Jesen 2008. godine: $Fe > Mn > Zn > Ni > Cu > Pb > Co > Cd > Hg$

Jesen 2009. godine: $Fe > Mn > Zn > Ni > Cu > Pb > Co > Cd > Hg$



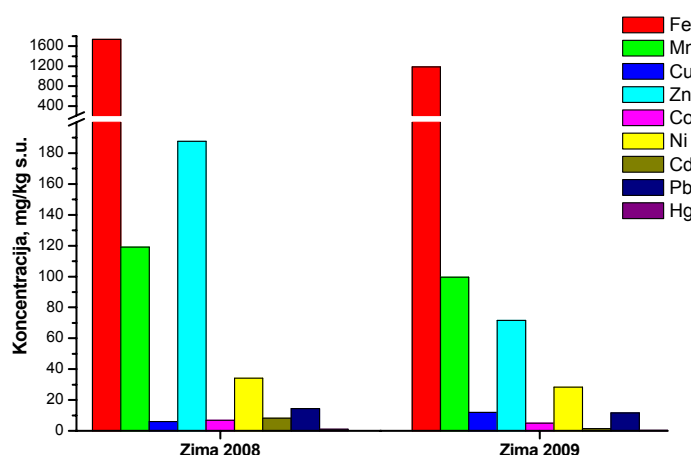
Slika 41. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima morske cvetnice iz jesenjeg perioda

Na **Slici 42** prikazane su prosečne koncentracije ispitivanih teških metala u uzorcima morske cvetnice iz zime 2008. i 2009. godine. U uzorcima morske trave iz zime 2008. i 2009. godine primetan je različit redosled elemenata. Ukoliko uporedimo dobijene rezultate možemo uvideti da se morska cvetnica iz zime 2008. godine izdvaja sa većim prosečnim koncentracijama ispitivanih elemenata u odnosu na zimu 2009. godine.

Prosečne koncentracije teških metala u zimskim uzorcima morske cvetnice opadaju u sledećem nizu:

Zima 2008. godine: $Fe > Zn > Mn > Ni > Pb > Cd > Co > Cu > Hg$

Zima 2009. godine: $Fe > Mn > Zn > Ni > Cu > Pb > Co > Cd > Hg$



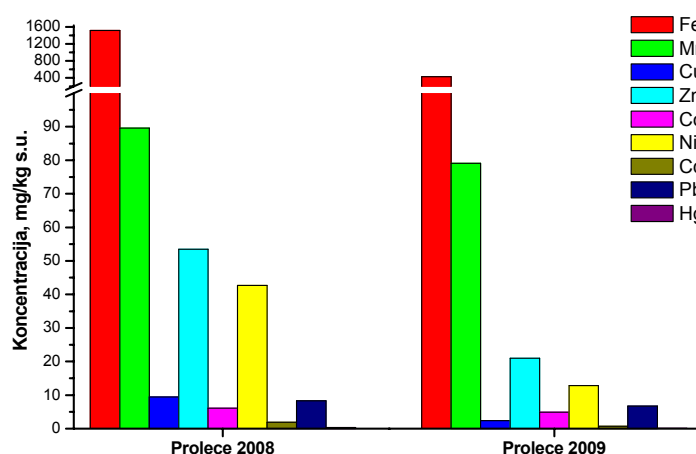
Slika 42. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima morske cvetnice iz zimskog perioda

Na **Slici 43** prikazane su prosečne koncentracije ispitivanih teških metala u uzorcima morske cvetnice iz proleća 2008. i 2009. godine. Uzorci morske cvetnice iz proleća 2008. godine u proseku su sa većim prosečnim koncentracijama u odnosu na uzorke iz proleća 2009. godine.

Prosečne koncentracije teških metala u prolećnim uzorcima morske cvetnice opadaju u sledećem nizu:

Proleće 2008. godine: $Fe > Mn > Zn > Ni > Cu > Pb > Co > Cd > Hg$

Proleće 2009. godine: $Fe > Mn > Zn > Ni > Pb > Co > Cu > Cd > Hg$



Slika 43. Sezonska varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u uzorcima morske cvetnice iz prolećnog perioda

5.3.2. Godišnja varijabilnost

Na osnovu prosečnih sezonskih koncentracija teških metala u uzorcima morske cvetnice (*Posidonia oceanica*) izračunate su prosečne godišnje koncentracije elemenata u morskoj cvetnici iz zaliva za 2008. i 2009. godinu i prikazane u procentima na **Slici 44**.



Slika 44. Godišnja varijabilnost prosečnih koncentracija teških metala u morskoj cvetnici (*P. oceanica*)

U uzorcima iz 2008. godine izmerene su veće prosečne koncentracije za Cd, Fe, Cu, Ni i Hg u odnosu na 2009. godinu, **Slika 44**, dok se bitno ne razlikuju prosečne koncentracije preostalih ispitivanih elemenata pojedinačno (Zn, Mn, Co i Pb). Na osnovu statističke analize prosečnih koncentracija u morskoj cvetnici Bokokotorskog zaliva, može se zaključiti da nema značajnog odstupanja u prosečnim koncentracijama teških metala između uzoraka ispitivanih 2008. i 2009. godine (One-Way Anova, nivo značajnosti 0,05, $F = 0,21$, $p = 0,65$).

5.3.3. Određivanje i analiza koeficijenta korelacije (r)

Na osnovu izmerenih koncentracija devet ispitivanih elemenata (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg) u uzorcima morske cvetnice (*P. oceanica*) iz Bokokotorskog zaliva uzorkovanih u periodu od jeseni 2007. do jeseni 2009. godine izračunat je Pearson-ov

koeficijent korelacije ispitivanih elemenata. U **Tabelama 19, 20 i 21** prikazane su vrednosti Pearson-ovog koeficijenta korelacije (r) za sve ispitivane sezone i elemente.

Tabela 19. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u morskoj cvetnici *P. oceanica*, jesen 2007, 2008. i 2009. godine

Jesen 2007	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	-0,22	1							
<i>Cu</i>	0,02	-0,62	1						
<i>Zn</i>	-0,44	-0,72	0,78	1					
<i>Co</i>	0,73	-0,61	-0,08	-0,10	1				
<i>Ni</i>	-0,10	0,00	-0,76	-0,27	0,43	1			
<i>Cd</i>	-0,88	0,40	0,19	0,35	-0,95	-0,35	1		
<i>Pb</i>	-0,39	-0,60	-0,03	0,55	0,34	0,65	-0,07	1	
<i>Hg</i>	0,12	0,15	-0,87	-0,52	0,49	0,96	-0,49	0,42	1
Jesen 2008	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	-0,63	1							
<i>Cu</i>	0,80	-0,95	1						
<i>Zn</i>	0,15	-0,81	0,59	1					
<i>Co</i>	0,89	-0,58	0,80	-0,01	1				
<i>Ni</i>	0,33	-0,52	0,35	0,74	-0,08	1			
<i>Cd</i>	-0,61	-0,10	-0,21	0,66	-0,75	0,47	1		
<i>Pb</i>	0,93	-0,86	0,96	0,44	0,87	0,40	-0,38	1	
<i>Hg</i>	-0,13	0,83	-0,70	-0,82	-0,24	-0,24	-0,41	-0,47	1
Jesen 2009	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	-0,72	1							
<i>Cu</i>	0,27	-0,86	1						
<i>Zn</i>	-0,69	0,12	0,27	1					
<i>Co</i>	-0,47	0,18	0,17	0,03	1				
<i>Ni</i>	0,56	-0,44	0,29	-0,76	0,45	1			
<i>Cd</i>	0,37	0,10	-0,33	-0,91	0,36	0,81	1		
<i>Pb</i>	-0,52	-0,03	0,48	0,35	0,91	0,26	-0,01	1	
<i>Hg</i>	-0,36	0,40	-0,39	0,58	-0,65	-0,96	-0,72	-0,51	1

Tabela 20. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u morskoj cvetnici *P. oceanica*, zima 2008. i 2009. godine

Zima 2008	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	0,12	1							
<i>Cu</i>	-0,15	-0,25	1						
<i>Zn</i>	-0,07	0,00	0,97	1					
<i>Co</i>	-0,21	-0,26	1,00	0,96	1				
<i>Ni</i>	0,77	-0,30	0,46	0,44	0,41	1			
<i>Cd</i>	-0,81	0,21	0,53	0,56	0,57	-0,49	1		
<i>Pb</i>	-0,62	0,66	0,14	0,28	0,17	-0,66	0,85	1	
<i>Hg</i>	-0,19	-0,36	-0,78	-0,91	-0,76	-0,47	-0,42	-0,35	1
Zima 2009	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	0,20	1							
<i>Cu</i>	0,64	-0,13	1						
<i>Zn</i>	-0,37	0,71	-0,79	1					
<i>Co</i>	-0,39	-0,93	0,19	-0,69	1				
<i>Ni</i>	0,74	0,53	0,77	-0,23	-0,47	1			
<i>Cd</i>	-0,68	-0,85	-0,17	-0,37	0,93	-0,73	1		
<i>Pb</i>	0,69	0,67	0,64	-0,05	-0,61	0,98	-0,82	1	
<i>Hg</i>	-0,66	0,11	0,01	0,11	0,25	-0,01	0,34	0,01	1

Tabela 21. Pearson-ov koeficijent korelacije (r) ($p < 0,05$) između koncentracija teških metala u morskoj cvetnici *P. oceanica*, proleće 2008. i 2009. godine

Proleće 2008	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	-0,14	1							
<i>Cu</i>	0,63	-0,79	1						
<i>Zn</i>	0,76	-0,67	0,98	1					
<i>Co</i>	0,91	-0,20	0,50	0,60	1				
<i>Ni</i>	0,98	-0,18	0,71	0,82	0,83	1			
<i>Cd</i>	0,49	-0,61	0,91	0,90	0,21	0,62	1		
<i>Pb</i>	0,91	-0,39	0,87	0,94	0,71	0,96	0,81	1	
<i>Hg</i>	0,95	-0,01	0,43	0,56	0,97	0,88	0,21	0,74	1
Proleće 2009	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
<i>Fe</i>	1								
<i>Mn</i>	-0,70	1							
<i>Cu</i>	0,51	-0,29	1						
<i>Zn</i>	-0,52	0,67	0,40	1					
<i>Co</i>	0,99	-0,78	0,54	-0,54	1				
<i>Ni</i>	0,75	-0,19	0,83	0,15	0,71	1			
<i>Cd</i>	-0,63	1,00	-0,24	0,66	-0,72	-0,11	1		
<i>Pb</i>	0,96	-0,49	0,43	-0,47	0,92	0,79	-0,41	1	
<i>Hg</i>	-0,41	0,57	-0,87	-0,23	-0,49	-0,51	0,56	-0,21	1

U uzorcima morske cvetnice iz jeseni 2007, 2008. i 2009. godine dobijena je jedino značajna negativna korelacija između para Mn–Cu, **Tabela 19**. U uzorcima iz zime 2008. i 2009. godine, **Tabela 20**, uočena je značajna pozitivna korelacija između parova Fe–Ni, Mn–Pb i Co–Cd, kao i značajna negativna korelacija između Fe i Cd. U uzorcima iz proleća 2008. i 2009. godine, **Tabela 21**, značajna pozitivna korelacija dobijena je za parove Fe–Cu, Fe–Co, Fe–Ni, Fe–Pb, Cu–Co, Cu–Ni, Zn–Cd, Co–Ni, Co–Pb i Ni–Pb.

Najveći broj parova teških metala sa značajnom pozitivnom korelacijom je dobijen za uzorke morske cvetnice iz prolećnog perioda. Ovo je i očekivano jer se radi o periodu godine kada je najintenzivniji rast i razvoj morske cvetnice, a samim tim najveća potreba za esencijalnim metalima (Fe, Cu, Zn), kao i moguća akumulacija neesencijalnih, toksičnih metala (Pb i Cd). Pozitivna korelacija između esencijalnih elemenata je očekivana, ali usled prisustva veće koncentracije neesencijalnih teških metala dolazi do njihovog povećanog unosa i sinergizma sa esencijalnim elementima. Na osnovu dobijenih parova može se pretpostaviti da se Co i Ni unose u morsku cvetnicu na isti način kao i Cu, o čemu svedoči dobijena pozitivna korelacija između ova tri elementa. Takođe, Ni i Pb se očigledno unose u biljni organizam preko mehanizma apsorpcije Fe o čemu takođe svedoče dobijene pozitivne korelacije između navedenih elemenata, dok se na osnovu sinergetskog para Zn–Cd može pretpostaviti da se Cd u morsku cvetnicu unosi istim mehanizmom kao Zn.

Negativna korelacija između dva esencijalna elementa, Mn i Cu, dobijena za uzorke iz jesenjeg perioda 2007, 2008. i 2009. godine, može uputiti na različit mehanizam apsorbovanja. Mn se prvenstveno u biljku unosi preko korena iz sedimenta, dok se Cu unosi preko lista iz morske vode.^{270,276} Fizičko-hemijski parametri morske vode mogu u značajnoj meri uticati na biodostupnost ova dva esencijalna elementa, kako u vodi tako i u sedimentu, a samim tim i na njihovu akumulaciju od strane ispitivane morske vrste.

U zimskim uzorcima dobijene su značajne pozitivne korelacije između esencijalnih i neesencijalnih elemenata, kao i između dva neesencijalna elementa, što nesumnjivo ukazuje na povećan antropogeni unos toksičnih teških metala u okruženje ispitivane morske vrste. Pretpostavka je da toksični elementi koriste mehanizme

apsorbovanja esencijalnih elemenata i na taj način u značajno većoj količini bivaju apsorbirani od strane morske cvetnice.³²⁵

5.4. Određivanje i analiza biološkog koncentracionog faktora (BCF)

Biološki koncentracioni faktor (BCF) predstavlja odnos između koncentracije teških metala u dagnji i koncentracije metala u morskoj vodi sa površine, odnosno između koncentracije teških metala u morskoj cvetnici i koncentracije metala u morskoj vodi sa dna, na istim mestima uzorkovanja. U **Tabelama 22 i 23** prikazane su vrednosti BCF-a za *M. galloprovincialis* i *P. oceanicu* sa sedam odnosno četiri lokacije, respektivno, Bokokotorskog zaliva u periodu od jeseni 2007. do jeseni 2009. godine.

Tabela 22. Vrednosti biološkog koncentracionog faktora (BCF) za dagnju (*M. galloprovincialis*) u ispitivanom periodu jesen 2007 – jesen 2009. godine

Jesen 2007	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$5,1 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^3$
Kukuljina	$5,5 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^3$
Tivat	$4,4 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^2$	$7,2 \cdot 10^3$
Opatovo	$5,6 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$4,4 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^3$
Perast	$3,0 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$8,4 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^3$
H. Novi	$3,2 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$
Zima 2008	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$1,8 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^3$	$6,1 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^2$
Kukuljina	$1,6 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^2$	$8,3 \cdot 10^2$
Tivat	$2,1 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^5$	$8,7 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^3$
Opatovo	$1,8 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^3$	$7,4 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$1,5 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^2$	$6,4 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^2$
Perast	$1,1 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^3$	$9,6 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$
H. Novi	$1,8 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$8,4 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^3$
Proleće 2008	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$4,0 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^2$
Kukuljina	$4,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^2$
Tivat	$9,8 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^2$
Opatovo	$4,4 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^2$	$5,9 \cdot 10^2$
Sv. Stasija	$3,3 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^3$	$8,3 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$
Perast	$6,7 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^2$	$5,3 \cdot 10^2$
H. Novi	$6,0 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^2$

<i>Jesen 2008</i>	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$8,2 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^2$	$9,4 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$
Kukuljina	$2,0 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$7,9 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$
Tivat	$2,8 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^3$
Opatovo	$1,3 \cdot 10^4$	$8,1 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$7,7 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	$9,3 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^2$	$5,7 \cdot 10^2$
Perast	$1,0 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^3$
H. Novi	$1,3 \cdot 10^4$	$7,4 \cdot 10^2$	$5,7 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^4$	$9,7 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^2$
<i>Zima 2009</i>	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$4,8 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^2$	$8,4 \cdot 10^2$
Kukuljina	$5,8 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^2$	$6,1 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^3$
Tivat	$1,2 \cdot 10^4$	$8,9 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^2$	$5,3 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$
Opatovo	$1,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$7,6 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
Perast	$2,0 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^3$	$6,9 \cdot 10^3$	$6,8 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^2$	$5,9 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$
H. Novi	$9,3 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^2$	$6,6 \cdot 10^2$	$9,6 \cdot 10^2$
<i>Proleće 2009</i>	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$3,4 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$
Kukuljina	$8,9 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^2$	$7,3 \cdot 10^2$	$5,8 \cdot 10^2$
Tivat	$3,0 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$8,8 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^2$
Opatovo	$1,8 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$
Sv. Stasija	$1,2 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^2$	$8,6 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^2$
Perast	$3,2 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$
H. Novi	$1,3 \cdot 10^4$	$6,6 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^2$	$6,6 \cdot 10^2$	$5,4 \cdot 10^2$
<i>Jesen 2009</i>	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$3,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^2$	$7,6 \cdot 10^2$	$7,5 \cdot 10^2$	$7,2 \cdot 10^2$
Kukuljina	$3,7 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^2$	$7,7 \cdot 10^2$
Tivat	$2,0 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^2$	$7,8 \cdot 10^2$	$8,3 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^2$
Opatovo	$1,9 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^4$	$6,6 \cdot 10^2$	$6,1 \cdot 10^2$	$6,4 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^2$
Sv. Stasija	$1,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^4$	$6,6 \cdot 10^2$	$6,3 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^2$	$5,4 \cdot 10^2$
Perast	$4,4 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^3$	$8,5 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^2$	$7,6 \cdot 10^2$	$7,3 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$
H. Novi	$1,2 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^2$	$8,2 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^2$	$6,6 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^2$	$8,7 \cdot 10^2$

U slučaju žive nije računat i prikazan biološki koncentracijski faktor kako za *M. galloprovincialis* tako ni za *P. oceanicu*, jer koncentracija ovog elementa u morskoj vodi nije detektovana u većem broju sezona i lokacija.

Generalno, *BCF* vrednosti za *M. galloprovincialis* se kreću u intervalima: $10^3 - 10^5$ za Fe, $10^4 - 10^5$ za Zn, $10^3 - 10^4$ za Cu, $10^2 - 10^3$ za Mn, $10^2 - 10^3$ za Co (samo za dve lokacije *BCF* vrednosti su veće od 10^4 i to u zimu 2008. godine), $10^2 - 10^3$ za Ni

(samo za jednu lokaciju BCF vrednost veća od 10^4), 10^2 za Cd (samo za jednu lokaciju BCF vrednost veća od 10^3) i $10^2 - 10^3$ za Pb, **Tabela 22**. Visoka vrednost biološkog koncentracionog faktora, $BCF \geq 1000$, u svim ispitivanim sezonama i na svim ispitivanim lokacijama dobijena je za Fe, Zn i Cu u školjkama, što ukazuje na njihovu visoku akumulaciju iz morske vode. S druge strane umerene vrednosti biološkog koncentracionog faktora, $250 < BCF < 1000$, dobijene su za preostale ispitivane teške metale, Mn, Co, Ni, Cd i Pb. Dobijene visoke vrednosti BCF -a za sve ispitivane elemente kod dagnji nesumnjivo ukazuju na postojanje zagađenja morske vode,²⁸⁷ kao i na sposobnost ispitivane morske vrste da akumulira iste, što je svrstava u izuzetno dobre bioindikatore zagađenja ispitivane morske sredine.

Prosečne BCF vrednosti za Cu i Co najveće su u zimskim, a najmanje u prolećnim uzorcima u obe ispitivane godine. Isti trend BCF vrednosti za ova dva elementa po sezonama nesumnjivo govori o određenim biološkim funkcijama ova dva elementa u određenom periodu godine, kao i o razvijenoj sposobnosti dagnje da putem deponovanja i izlučivanja kontroliše koncentracije ova dva elementa. Slične BCF vrednosti za Cd u svim ispitivanim sezonama, nesumnjivo govore o konstantnom prisustvu, odnosno zagađenju zaliva ovim elementom, bez obzira na period godine. Cd kao neesencijalni element nema poznatu biološku funkciju i pretpostavka je da je dagnja razvila sposobnost da nivo Cd u mekom tkivu održava na određenom konstantnom nivou preko mehanizma vezivanja u proteinski lanac MT, kao i mehanizmom izlučivanja.^{93,315} U slučaju BCF vrednosti Fe, Mn, Zn i Ni, primetne su značajne oscilacije u odnosu na ispitivane sezone, odnosno ne postoji funkcionalna zavisnost BCF vrednosti ovih elemenata kod dagnji u odnosu na zimu, proleće i jesen u ispitivane dve godine. Ovo nesumnjivo govori o neujednačenim koncentracijama ovih elemenata u morskoj vodi Bokokoktorskog zaliva u ispitivanom vremenskom periodu.

Tabela 23. Vrednosti biološkog koncentracionog faktora (BCF) za morsku cvetnicu (*P. oceanica*) u ispitivanom periodu jesen 2007 – jesen 2009. godine

Jesen 2007	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$7,8 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$
Kukuljina	$8,3 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$9,9 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$
H. Novi	$9,8 \cdot 10^4$	$9,7 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^3$	$8,1 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^3$

Zima 2008	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$4,5 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^3$
Kukuljina	$1,0 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$8,4 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^3$
H. Novi	$3,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^3$
Prolece 2008	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$1,3 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$
Kukuljina	$1,2 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$5,8 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^2$
H. Novi	$6,9 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^2$	$9,3 \cdot 10^2$
Jesen 2008	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$4,2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^3$
Kukuljina	$1,4 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$5,2 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$	$9,7 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^3$
H. Novi	$1,1 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^3$
Zima 2009	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$5,0 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^3$
Kukuljina	$5,0 \cdot 10^4$	$8,9 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$7,5 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^3$
H. Novi	$1,6 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^2$	$9,7 \cdot 10^3$
Prolece 2009	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$3,4 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^2$	$8,8 \cdot 10^2$
Kukuljina	$4,7 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$4,1 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^3$	$8,3 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$
H. Novi	$4,3 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^2$	$5,8 \cdot 10^2$
Jesen 2009	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
Krašići	$4,5 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$
Kukuljina	$8,8 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	$9,9 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$
Sv. Stasija	$2,3 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$	$8,6 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$
H. Novi	$6,0 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$

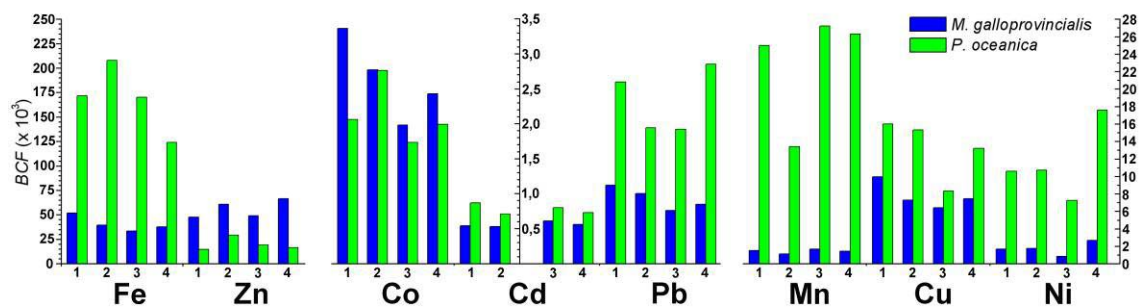
BCF vrednosti za *P. oceanicu* kreću se u intervalima: $10^4 - 10^6$ za Fe, $10^3 - 10^5$ za Zn, $10^3 - 10^4$ za Cu, $10^3 - 10^4$ za Mn, $10^3 - 10^4$ za Ni, $10^2 - 10^3$ za Co, $10^2 - 10^3$ za Cd i $10^2 - 10^3$ za Pb, **Tabela 23**.

Visoka vrednost biološkog koncentracionog faktora, $\geq 10^3$, u svim ispitivanim sezonama i na svim ispitivanim lokacijama dobijena je za Fe, Zn, Mn, Cu i Ni, dok su vrednosti *BCF*-a između 250 i 1000, dobijene za preostale ispitivane elemente, Co, Cd i Pb.

Visoke vrednosti *BCF*-a za sve ispitivane metale nesumnjivo ukazuju na sposobnost ispitivane morske cvetnice da akumulira iste, što je svrstava u izuzetno dobre bioindikatore mogućeg zagađenja ispitivane morske sredine. Prosečne *BCF* vrednosti za Fe, Cu, Ni i Pb najveće su u zimskim, a najmanje u prolećnim uzorcima u ispitivanom vremenskom periodu, **Tabela 23**, što potvrđuju i najveće izmerene koncentracije ispitivanih elemenata, **Tabele 16, 17 i 18**. U toku zimskog perioda najveća je akumulacija ovih elemenata od strane biljke koja u ovom periodu godine generalno miruje, dok je proleće period godine kada se biljka maksimalno razvija i raste i kada je potrošnja i potreba za esencijalnim elementima najveća. Isti trend *BCF* vrednosti po sezonama ukazuje na moguće određene biološke funkcije koje ovi elementi imaju, posebno Fe i Cu kao esencijalni elementi, izuzev Pb, u organizmu ispitivane morske cvetnice, kao i na zagađenje zaliva ovim elementima u određenom periodu godine.

U slučaju *BCF* vrednosti za Mn, Zn i Co, ne postoji sličan trend vrednosti u odnosu na zimu, proleće i jesen u ispitivanom periodu kod cvetnica. Ovo, pored različitog prirodnog i antropogenog porekla, upućuje i na mogući unos metala pored apsorpcije iz morske vode, i putem drugog mehanizma, preko korena iz sedimenta. Slične vrednosti *BCF*-a za Cd kod morske cvetnice, kao i u slučaju dagnje, nesumnjivo ukazuju na konstantno zagađenje morske vode zaliva ovim toksičnim metalom, kao i na isti mehanizam apsorbovanja ovog elementa, tj. oba organizma ga apsorbuju iz morske vode.

Na **Slici 45** prikazano je poređenje prosečnih *BCF* vrednosti za lokacije Bokokotorskog zaliva (Krašići, Kukuljina, Sv. Stasija i H. Novi) na kojima je istovremeno uzorkovana i morska dagnja i morska cvetnica. Poredeći prosečne *BCF* vrednosti za *M. galloprovincialis* sa prosečnim *BCF* vrednostima za *P. oceanicu* sa istih lokacija u zalivu, **Slika 45**, dobijene su veće vrednosti biološkog koncentracionog faktora za Fe, Mn, Cu, Ni, Cd i Pb za *P. oceanicu*. Prosečne *BCF* vrednosti za Zn i Co veće su kod dagnji u odnosu na morsku cvetnicu, na istim lokacijama.



Slika 45. Poređenje prosečnih *BCF* vrednosti za lokacije na kojima je uzorkovana i *M. galloprovincialis* i *P. oceanica* (1. Krašići, 2. Kukuljina, 3. Sv. Stasija i 4. H. Novi)

Pored razlike u potrebama za pojedine elemente od strane ova dva organizma za normalan rast, razvoj i funkcionisanje, značajno veće vrednosti biološkog koncentracionog faktora dobijene za morską cvetnicu u odnosu na dagnju mogu biti i posledica porekla ispitivanih teških metala. Za razliku od dagnje, morska cvetnica je sposobna da teške metale apsorbujе i iz sedimenta, pa se sadržaj teških metala u sedimentu nameće kao jedan od razloga povećane akumulacije od strane morske cvetnice. Veće vrednosti *BCF*-a za Zn kod školjki može se objasniti njihovom sposobnošću da u veoma kratkom vremenskom periodu akumuliraju velike koncentracije ovog elementa.³²⁶ Burbidge³²⁶ je pokazao da čestice Zn mnogo više utiču na koncentraciju cinka u celom tkivu školjke nego rastvoreni oblici ovog elementa, dok sa druge strane morska trava generalno akumulira samo rastvoreni Zn iz morske vode,³²⁷ što je najverovatnije razlog veće akumulacije od strane dagnje. Slične *BCF* vrednosti za Co i Cd kod oba organizma mogu se objasniti činjenicom da se ova dva elementa od strane ispitivanih morskih organizama prevashodno apsorbujе iz morske vode što je u ranijim istraživanjima i pokazano.^{24,319,328}

Na osnovu dobijenih vrednosti biološkog koncentracionog faktora za morską dagnju (*M. galloprovincialis*) i morską cvetnicu (*P. oceanica*) može se zaključiti da se oba morską organizma mogu koristiti kao bioindikator zagađenja morske vode Bokokotorskog zaliva za sve ispitivane teške metale. Međutim, da bi se procenio pravi značaj *P. oceanice* kao bioindikatora ispitivanih metala u morskoj sredini, moraju se uzeti u obzir i koncentracije istih elemenata u sedimentu iz njene neposredne okoline.

5.5. Indeks zagađenja metalima (MPI)

Indeks zagađenja metalima (MPI) izračunat je i prikazan u **Tabelama 24 i 25** za dagnju i morsku cvetnicu pojedinačno, po lokacijama i sezonama, kako bi se međusobno uporedio stepen zagađenja ispitivanih lokacija u Bokokotorskom zalivu.

Tabela 24. Indeks zagađenja metalima (MPI) za sve ispitivane lokacije na kojima je uzorkovana dagnja (*M. galloprovincialis*) u periodu jesen 2007 – jesen 2009. godine

<i>MPI</i> <i>M. galloprovincialis</i>	Jesen 2007	Zima 2008	Prolece 2008	Jesen 2008	Zima 2009	Prolece 2009	Jesen 2009
Krašići	13,4	11,0	4,9	5,2	10,5	5,1	6,1
Kukuljina	12,5	12,5	5,3	7,0	11,1	5,2	9,0
Tivat	18,5	14,2	6,8	9,7	8,3	5,5	7,4
Opatovo	15,4	12,6	5,0	5,8	7,2	4,4	6,0
Sv. Stasija	9,7	10,0	3,7	4,2	6,6	4,2	5,6
Perast	12,8	12,5	5,6	5,9	8,4	4,4	8,3
H. Novi	11,2	13,4	4,6	5,8	8,3	4,7	7,6

Na osnovu vrednosti *MPI*-a, **Tabele 24**, dobijenih za morsku dagnju možemo generalno reći da se lokacije iz Tivatskog zaliva, pre svega lokacija Tivat, izdvajaju kao lokacije sa najvećim indeksom zagađenja metalima u odnosu na druge ispitivane lokacije. Ovaj podatak ne iznenađuje, jer se radi o zalivu sa najvećim brojem antropogenih izvora zagađenja pogotovu lokacija Tivat (aerodrom, vojna luka, brodogradilište, poljoprivredna aktivnost). Hercegrovski zaliv je sledeći po zagađenju morske vode u odnosu na dobijene *MPI* vrednosti. Ispitivana lokacija iz ovog zaliva, H. Novi, takođe ima probleme sa antropogenim zagađenjem sa kopna, pre svega sa komunalnim i industrijskim otpadnim vodama. Veliki uticaj na smanjenje zagađenja ima blizina ove lokacije u odnosu na otvoreno more, odnosno mešanje morske vode je jedan od glavnih razloga koji utiče na smanjenje zagađenja morske vode ovog zaliva. Nasuprot tome, lokacija Sv. Stasija iz Kotorskog zaliva se izdvaja sa najmanjim indeksom zagađenja metalima u svim sezonama u odnosu na druge ispitivane lokacije zaliva. Kao što je i bilo očekivano, imajući u vidu sezonu u okviru jedne godine u kojoj su izmerene najveće koncentracije teških metala u dagnjama, najveće vrednosti *MPI*-a su dobijene u zimskim ispitivanim sezonama. Za sve ispitivane lokacije dobijeno je da

je indeks zagađenja metalima najveći u zimu, zatim u jesen, a najmanji u proleće u obe ispitivane godine, sa tendencijom opadanja od jeseni 2007. do jeseni 2009. godine.

Tabela 25. Indeks zagađenja metalima (*MPI*) za sve ispitivane lokacije na kojima je uzorkovana morska cvetnica (*P. oceanica*) u periodu jesen 2007 – jesen 2009. godine

<i>MPI</i> <i>P. oceanica</i>	Jesen 2007	Zima 2008	Proleće 2008	Jesen 2008	Zima 2009	Proleće 2009	Jesen 2009
Krašići	16,3	27,2	16,2	17,3	12,6	7,4	14,3
Kukuljina	18,1	27,0	21,8	13,6	12,8	6,9	15,1
Sv. Stasija	18,7	27,6	12,8	11,5	13,5	6,7	16,4
H. Novi	19,1	23,1	13,1	13,4	19,5	6,0	17,3

U slučaju morske cvetnice, **Tabela 25**, dobijene vrednosti indeksa zagađenja metalima variraju u odnosu na ispitivane lokacije, sezone i godine.

Za lokaciju H. Novi indeks zagađenja metalima najveći je u tri sezone (jesen 2007, zima 2009. i jesen 2009. god.), a ujedno i najmanji u dve ispitivane sezone (zima 2008. i proleće 2009. god.) u odnosu na druge ispitivane lokacije. Lokacija Krašići se izdvaja sa po dve sezone sa najvećim odnosno najmanjim indeksom zagađenja metalima. Za lokaciju Kukuljina dobijena je po jedna sezona sa najvećim odnosno najmanjim indeksom zagađenja, dok je za lokaciju Sv. Stasija dobijena jedna, odnosno dve sezone sa najvećim i najmanjim indeksom zagađenja metalima, respektivno.

Iz prethodnog se može videti da ne postoji lokacija koja se generalno izdvaja sa maksimalnim odnosno minimalnim vrednostima *MPI*-a u morskoj cvetnici. Kao što smo ranije i istakli, morska cvetnica je sposobna da teške metale apsorbuje kako iz morske vode tako i iz sedimenta u kome je ukorenjena. Očigledno je da je u slučaju ovog ispitivanog morskog organizma indeks zagađenja metalima pokazatelj stepena zagađenja i morske vode i sedimenta, za razliku od dagnje koja se prvenstveno pokazala kao dobar indikator zagađenja morske vode. Generalno se može reći da je u slučaju dagnje indeks zagađenja metalima jasan pokazatelj stepena zagađenja morske vode u odnosu na druge posmatrane lokacije, dok je u slučaju morske cvetnice indeks zagađenja metalima sveobuhvatni pokazatelj stepena zagađenja sredine u kojoj raste ispitivana morska vrsta. U slučaju morske cvetnice uslovi odnosno fizičko-hemijski parametri morske vode i sedimenta,³¹⁹ igraju značajnu ulogu u biodostupnosti i akumulaciji teških metala, a samim tim utiču i na vrednosti indeksa zagađenja metalima.

5.6. Procena izloženosti teškim metalima konzumiranjem dagnji

Postoje naznake da se dagnja *M. galloprovincialis* u obalnim vodama Crne Gore, prvenstveno u Bokokotorskom zalivu, uzgajala i koristila za ishranu lokalnog stanovništva još pre sto godina. Komercijalna proizvodnja dagnji počela je pre 20 godina, a danas se ova vrsta uspešno uzgaja na više od 16 farmi lociranih u Bokokotorskom zalivu sa godišnjom proizvodnjom od 10 do 50 t.³²⁹ U periodu od 2003. do 2007. prosečna godišnja proizvodnja dagnji u Crnoj Gori iznosila je 150 t, što je veoma malo u poređenju sa najvećim svetskim proizvođačima kao što su Kina (600 000 t/godišnje) i Španija (200 000 t/godišnje).³²⁹ Pored kultivisanih, divlje dagnje uspešno rastu duž cele obale Bokokotorskog zaliva i lokalno stanovništvo ih koristi za ličnu potrošnju.³²⁹

Zbog toga je 2009. godine izvršeno uzorkovanje na 10 lokacija Bokokotorskog zaliva kako bi se procenio zdravstveni rizik povezan sa konzumiranjem kako uzgajanih tako i divljih dagnji iz zaliva, odnosno dobio podatak o količini gajenih/divljih dagnji koje se mogu konzumirati, a koja se smatra bezbednom za ljudsku ishranu u odnosu na toksične metale. Četiri farme na kojima je uzorkovana kultivisana dagnja nalaze se na lokacijama Krašići, Kukuljina, Ljuta i Bijela, dok su za uzorke divljih dagnji odabrane lokacije Tivat, Opatovo, Kotor, Sv. Stasija, Perast i H. Novi. U **Tabeli 26** prikazane su lokacije uzorkovanja dagnji, priroda uzorka, kao i sadržaj vode u mekom tkivu školjke koji je neophodan podatak kako bi se suva masa preračunala u vlažnu masu uzorka.

Tabela 26. Lokacije uzorkovanja, priroda uzoraka i sadržaj vode ispitivanih dagnji Bokokotorskog zaliva

	Lokacija	Uzorak	Sadržaj vode (%)
1.	Krašići	Gajena	79,6
2.	Kukuljina	Gajena	81,7
3.	Tivat	Divlja	79,4
4.	Opatovo	Divlja	80,3
5.	Kotor	Divlja	76,8
6.	Sv. Stasija	Divlja	74,7
7.	Ljuta	Gajena	81,0
8.	Perast	Divlja	86,6
9.	Bijela	Gajena	78,2
10.	Herceg Novi	Divlja	77,8

Na osnovu podataka o koncentraciji teških metala u dagnji *M. galloprovincialis* iz **Poglavlja 5.2.** i sadržaja vode u mekom tkivu školjke, **Tabela 26**, izračunate su koncentracije ispitivanih teških metala u mg/kg vlažnog uzorka i prikazane u **Tabeli 27**.

Tabela 27. Koncentracije ispitivanih teških metala (mg/kg vlažnog uzorka) u mekom tkivu divljih i uzgajanih dagnji Bokokotorskog zaliva uzorkovanih u jesen 2009. godine

	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg
Krašići	38,60	1,12	1,13	33,10	0,61	0,82	0,48	0,65	0,029
Kukuljina	82,40	2,01	1,19	27,90	0,51	1,22	0,49	0,64	0,044
Tivat	27,80	1,43	1,55	57,40	0,74	0,89	0,55	0,74	0,045
Opatovo	29,50	1,44	1,01	28,00	0,67	0,77	0,43	0,56	0,028
Kotor	27,90	1,47	1,16	27,40	0,52	0,90	0,54	0,81	0,034
Sv. Stasija	31,80	1,49	1,27	37,40	0,72	0,89	0,64	0,72	0,035
Ljuta	18,50	1,24	1,24	29,20	0,65	1,20	0,60	0,73	0,029
Perast	26,50	2,18	1,61	22,60	0,51	0,70	0,34	0,74	0,030
Bijela	22,20	1,02	1,05	34,50	0,64	0,69	0,33	0,66	0,037
H. Novi	34,00	1,51	1,67	69,00	0,70	0,91	0,52	1,01	0,056

Na osnovu minimalnih i maksimalnih koncentracija (**Tabele 27**) i podataka za maksimalno dozvoljeni unos ispitivanih teških metala (*PTWI*) (**Poglavlje 2.6.3.**) izračunat je dozvoljeni interval nedeljnog konzumiranja dagnji u kilogramima bez posledica po ljudsko zdravlje za svaki pojedinačno ispitivani element i prikazan u **Tabeli 28**.

Imajući u vidu da ne postoje podaci o prosečnoj potrošnji dagnji po glavi stanovnika u Crnoj Gori, uzeto je da je prosečni nedeljni unos 125 g. Ovaj podatak je dobijen na osnovu prosečne evropske godišnje potrošnje svih morskih proizvoda od 22 kg po glavi stanovnika, od čega 20 do 30% otpada na školjke.³³⁰

Na osnovu ovog podatka procenjen je unos teških metala u ljudski organizam konzumiranjem dagnji iz zaliva, a takođe je izvršeno i poređenje sa propisanim *PTWI* vrednostima.

Tabela 28. Količina divljih i uzgajanih dagnji koju je neophodno da konzumira odrasla osoba od 70 kg nedeljno da bi se dostigao *PTWI* limit³²⁹

Uzorak	Metal	Koncentracija (mg kg ⁻¹ v.u.)	Nedeljna količina dagnji potrebna da se dostigne limit (kg)
		Minimalna i maksimalna koncentracija	Interval zasnovan na min i max koncentraciji
Divlje dagnje	Fe	26,50 – 34,00	11,5 – 14,8
	Mn	1,43 – 2,18	12,4 – 18,8
	Cu	1,01 – 1,67	147,0 – 243,0
	Zn	22,60 – 69,00	7,1 – 21,7
	Co	0,51 – 0,74	0,9 – 1,4
	Ni	0,70 – 0,90	2,7 – 3,5
	Cd	0,34 – 0,64	0,6 – 1,2
	Pb	0,56 – 1,01	1,7 – 3,1
	Hg	0,028 – 0,056	6,2 – 12,5
Gajene dagnje	Fe	18,50 – 82,40	4,8 – 21,2
	Mn	1,02 – 2,01	13,4 – 26,4
	Cu	1,05 – 1,24	198,0 – 233,0
	Zn	27,90 – 34,50	14,2 – 17,6
	Co	0,51 – 0,65	1,1 – 1,3
	Ni	0,69 – 1,22	2,0 – 3,6
	Cd	0,33 – 0,60	0,7 – 1,2
	Pb	0,64 – 0,73	2,4 – 2,7
	Hg	0,029 – 0,044	8,0 – 12,1

Gvožđe je element koji ima važnu ulogu u održavanju osnovnih životnih funkcija između ostalog sastavni je deo hemoglobina koji omogućava transport kiseonika u krvi. Generalno, Fe se smatra elementom koji ne izaziva štetne posledice po zdravlje, osim kada se uzme u izuzetno velikim dozama. Konzumiranjem 125 g dagnji na nedeljnom nivou dostiže se vrednost od 4,2 mg/po osobi/nedeljno, odnosno 10,3 mg/po osobi/nedeljno u odnosu na maksimalnu koncentraciju gvožđa u divljim odnosno gajenim dagnjama, respektivno, što predstavlja 1,1% odnosno 2,6% od propisane *PTWI* vrednosti za Fe. Kao što se može videti iz **Tabele 28**, nedeljna količina dagnji koju je neophodno konzumirati kako bi se dostigla propisana *PTWI* vrednost varira između 11,5 – 14,8 kg i 4,8 – 21,2 kg za divlje i uzgajene dagnje, respektivno.

Nedeljna količina dagnji koju je neophodno uneti u organizam kako bi se postigla granična propisana vrednost *PTWI* za Mn iznosi 12,4 – 18,8 kg za divlje,

odnosno 13,4 – 26,4 kg za gajene dagnje. Konzumiranjem 125 g divljih odnosno gajenih dagnji sa najvećom izmerenom koncentracijom Mn, na nedeljnom nivou, u organizam se unose 0,26 odnosno 0,25 mg Mn/po osobi/nedeljno, respektivno, što predstavlja oko 1% od propisane *PTWI* vrednosti za mangan.

Školjke predstavljaju odličan izvor bakra koji je važan mikronutrient u ishrani čoveka. On je esencijalan element, ali u višku takođe može biti i toksičan. Od suštinskog je značaja za pojedine enzime u čiji sastav ulazi, a takođe je neophodan i za sintezu hemoglobina.¹⁰² I pored toga što ljudsko telo dobro reguliše količinu bakra koja ulazi u krvotok,³³¹ prekomerni unos može da izazove štetne posledice po ljudsko zdravlje.¹⁸¹ U odnosu na najveće izmerene koncentracije Cu u divljim (H. Novi) i uzgajanim (Ljuta) dagnjama, 1,67 i 1,24 mg/kg, respektivno, konzumiranjem 125 g dagnji nedeljno u organizam se unese 0,21 odnosno 0,16 mg/po osobi/nedeljno bakra, što predstavlja 0,09 i 0,06% propisane *PTWI* vrednosti za ovaj element. Iz **Tabele 28** evidentno je da je potrebno konzumirati veliku količinu dagnji na nedeljnom nivou kako bi se dostigla propisana vrednost *PTWI*-a za Cu.

Hrana iz mora jedan je od glavnih izvora cinka u čovekovo ishrani. Zn je neophodan mikronutrient, ali u većim količinama može biti štetan po ljudsko zdravlje.³³² U odnosu na maksimalno izmerene koncentracije cinka u divljim i uzgajanim dagnjama, konzumiranjem 125 g dagnji na nedeljnom nivou u čovečiji organizam se unese 2,8 – 8,6 odnosno 3,5 – 4,3 mg/po osobi/nedeljno cinka što u najgorem slučaju predstavlja 1,8 odnosno 0,9% od propisane *PTWI* vrednosti, respektivno. Na osnovu minimalnih i maksimalnih koncentracija cinka u ispitivanim dagnjama, nedeljna količina koju je potrebno konzumirati duži vremenski period, a koja bi mogla da ima štetan uticaj na ljudsko zdravlje iznosi 7,1 – 21,7 kg u slučaju divljih i 14,2 – 17,6 kg u slučaju gajenih dagnji.

Kobalt je element koji ima i korisne i štetne efekte na ljudsko zdravlje. Koristan je jer je deo vitamina B12, a takođe podstiče i proizvodnju crvenih krvnih zrnaca pa se koristi pri lečenju anemije.¹⁶ Međutim, visoke koncentracije kobalta mogu negativno uticati na ljudsko zdravlje.¹⁶ U odnosu na opseg koncentracija nađenih u divljim i uzgajanim dagnjama Bokokotorskog zaliva nedeljna količina koju je neophodno konzumirati, a koja bi mogla imati negativne efekte po zdravlje potrošača iznosi 0,9 – 1,4 kg divljih i 1,1 – 1,3 kg gajenih dagnji. Na osnovu pretpostavljene

nedeljne količine od 125 g divljih odnosno gajenih dagnji u organizam se unese 0,06 – 0,09 odnosno 0,06 – 0,08 mg Co/po osobi/nedeljno što predstavlja 8,7 – 13,1% odnosno 8,7 – 11,7% propisane *PTWI* vrednosti, respektivno.

Dokazano je da je nikl esencijalni element za biljke, životinje i čoveka.³²⁰ Njegova bitna fiziološka uloga je u metabolizmu folne kiseline,³³³ a takođe je neophodan za normalan rast i reprodukciju životinja i ljudi.¹⁷⁴ Malo je podataka o efektima prouzrokovanih nedostatkom nikla, ali u velikim koncentracijama nikl može biti i toksičan i kancerogen.¹⁷⁴ Koncentracije Ni izmerene u uzorcima *M. galloprovincialis* (0,69 – 1,22 mg/kg v.u.) ograničavaju nedeljni unos divljih odnosno gajenih dagnji na 2,7 – 3,5 i 2,0 – 3,6 kg, respektivno. Konzumiranjem 125 g dagnji u organizam se unese 0,09 – 0,11 u slučaju divljih i 0,09 – 0,15 mg Ni/po osobi/nedeljno u slučaju gajenih, što predstavlja interval od 3,7 do 6,1 % propisane *PTWI* vrednosti.

Kadmijum je neesencijalan, toksičan metal prisutan u niskim koncentracijama u prirodi. Visoke koncentracije Cd u prirodi najčešće su povezane sa ljudskom aktivnošću.³⁰⁴ Prirodni kao i antropogeni izvori kadmijuma dovode do zagađenja zemljišta, vode i vazduha, a samim tim i do povećanog unosa u biljke i životinje, od kojih se neke gaje i koriste za ishranu ljudi.³³⁴ U nepušačkom delu stanovništva prehrambeni proizvodi su glavni izvor iz koga se kadmijum unosi u ljudski organizam.³³⁴ Na osnovu porcije od 125 g dagnji nedeljno i najvećih izmerenih koncentracija kadmijuma u divljim (Sv. Stasija) i gajenim dagnjama (Ljuta), 0,64 i 0,60 mg/kg v.u., respektivno, nedeljni unos kadmijuma procenjen je na 0,08 mg Cd/po osobi/nedeljno što čini 19,8% propisane *PTWI* vrednosti. Uzimajući opseg izmerenih koncentracija kadmijuma u divljim dagnjama, 0,63 – 1,20 kg je količina koja se nedeljno može konzumirati u odnosu na propisani *PTWI*. U slučaju uzgajanih dagnji podnošljiv nedeljni unos iznosi od 0,67 do 1,20 kg.

Olovo je otrovan, bioakumulativan teški metal bez poznate biološke funkcije.³²⁹ Pb se akumulira u ljudskom telu i može predstavljati ozbiljan rizik po zdravlje stanovništva. Apsorpcija olova iz unete hrane u velikoj meri zavisi od nivoa drugih elemenata prisutnih u ishrani, kao što su Ca, Fe i Zn.³³⁵ Nedeljnim unosom 125 g dagnji u odnosu na najveće izmerene koncentracije Pb dostiže se unos od 0,13 i 0,09 mg Pb/po osobi/nedeljno za divlje i gajene dagnje, respektivno, što predstavlja 7,4 i 5,1% od propisane vrednosti *PTWI*-a. Imajući u vidu maksimalne i minimalne koncentracije Pb,

podnošljiv nedeljni unos dagnji iznosi od 1,7 do 3,1 kg za divlje i 2,4 do 2,7 kg za gajene dagnje iz Bokokotorskog zaliva.

Živa je izuzetno toksičan element koji se i prirodno javlja u životnoj sredini, ali je prvenstveno kontaminant iz antropogenih izvora. Glavni izvor ovog elementa u ljudskoj ishrani su riba i morski proizvodi, u kojima se uglavnom javlja u obliku metil žive, najtoksičnijeg oblika za ljude. Mekušci koji se hrane filtriranjem vode, kao što su školjke i ostrige, akumuliraju manju količinu metil žive u odnosu na ribe i samim tim predstavljaju manji rizik po ljude.³³⁶ Mikac i ostali,³³⁷ su objavili da oko 40% iznosi odnos metil žive i ukupne žive u mekom tkivu Mediteranske školjke *M. galloprovincialis*. Na osnovu potrošnje od 125 g dagnji nedeljno i najvećih izmerenih koncentracija u divljim (H. Novi) i uzgajanim dagnjama (Kukuljina), 0,056 i 0,044 mg/kg v.u., respektivno, unos žive procenjen je na 0,07 i 0,06 mg/po osobi/nedeljno, što čini 2,0 odnosno 1,7 % od propisane *PTWI* vrednosti za Hg. Imajući u vidu maksimalne i minimalne koncentracije Hg, dozvoljeni nedeljni unos iznosi 6,2 – 12,5 kg divljih i 8,0 – 12,1 kg gajenih dagnji.

Proračun na osnovu koncentracija teških metala u dagnjama *M. galloprovincialis* uzorkovanih iz Bokokotorskog zaliva ukazuje da je potrebno konzumirati veliku količinu dagnji kako bi se prekoračile propisane *PTWI* vrednosti, **Tabela 28**. U pogledu propisanih *PTWI* vrednosti za Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg, limitirajući faktor pri konzumiranju dagnji iz zaliva je Cd, bez obzira da li su u pitanju divlje ili uzgajane dagnje. Na osnovu dobijenih podataka, nedeljni unos od 0,63 – 1,20 kg divljih i 0,67 – 1,20 kg gajenih dagnji, je količina kojom se u organizam unosi granična vrednost *PTWI*-a za Cd. Sve količine iznad ovih u nekom dužem vremenskom periodu mogu dovesti do rizičnog unosa kadmijuma u ljudski organizam i do negativnih zdravstvenih efekata. Međutim, uzimajući u obzir nedeljnu količinu od 125 g dagnji (statistički dobijen podatak na osnovu izveštaja FAO/WHO) unos Cd, kao i preostalih ispitivanih teških metala, putem divljih i uzgajanih dagnji Bokokotorskog zaliva ne predstavlja zdravstveni rizik za ljude koji ih konzumiraju.

5.7. Poređenje rezultata dobijenih AAS, ED-XRF i ICP-OES metodama

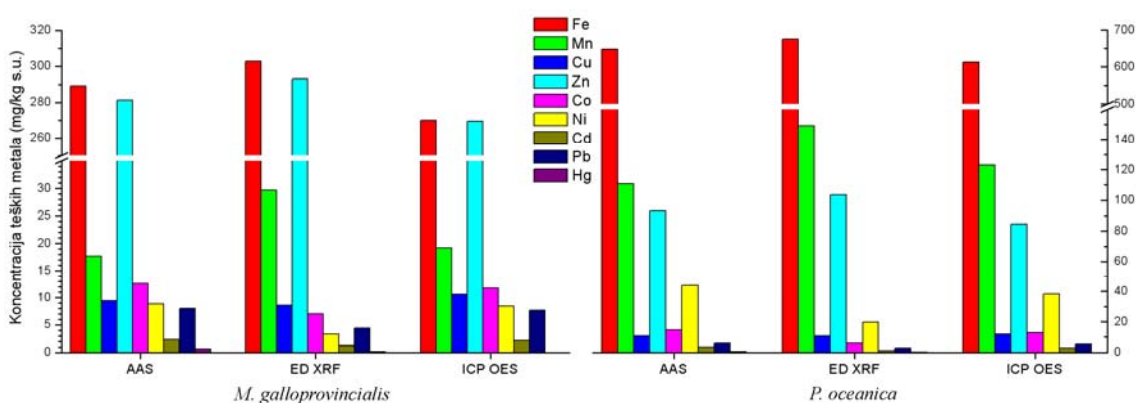
Uzorci biote iz Bokokotorskog zaliva podvrgnuti su analizi na teške metale različitim analitičkim metodama. Pored atomske apsorpcione spektroskopije (AAS),

teški metali u uzorcima dagnji i morske trave analizirani su i primenom fluorescentne rendgenske spektrometrije (XRF) i indukovano kuplovane plazme (ICP). Prosečne koncentracije teških metala u okviru jedne ispitivane sezone na sedam odnosno četiri lokacije Bokokotorskog zaliva na kojima su uzorkovane dagnje i morska cvetnica dobijene primenom tri različite analitičke metoda date su u **Tabeli 29**, dok je poređenje korišćenih metoda prikazano na **Slici 46**.

Tabela 29. Srednje vrednosti teških metala (mg/kg s.u.) u dagnjama i morskoj travi dobijenih merenjem različitim analitičkim metodama (AAS, ED-XRF, ICP-OES)

<i>M.g.</i>	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg
AAS	289,13	17,69	9,44	281,26	12,60	8,86	2,33	8,00	0,68
ED-XRF	302,86	29,70	8,57	292,86	7,03	3,34	1,19	4,40	0,10
ICP-OES	269,93	19,17	10,60	269,49	11,77	8,39	2,14	7,61	—*
<i>P.o.</i>	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Hg
AAS	647,38	110,55	10,67	93,08	14,63	44,05	3,32	5,75	0,31
ED-XRF	675,25	149,25	10,56	103,50	5,93	19,75	1,08	2,98	0,095
ICP-OES	612,45	123,13	11,98	84,51	12,81	38,28	2,88	5,38	—*

* Koncentracije Hg nisu određivana ICP-OES metodom



Slika 46. Poređenje prosečnih koncentracija teških metala dobijenih merenjem različitim analitičkim metodama

Analizom podataka iz **Tabele 29** (One Way Anova, nivo značajnosti 0,05) ustanovljeno je da nema značajnih razlika između srednjih vrednosti Fe, Cu i Zn u dagnjama dobijenih merenjem pomoću AAS, ED-XRF i ICP-OES metode ($F=0,07$, $p=0,93$; $F=0,76$, $p=0,48$ i $F=0,06$, $p=0,92$, respektivno). U slučaju ostalih teških metala,

Mn, Co, Ni, Cd i Pb, dobijeno je da se srednje vrednosti ispitivanim metodama značajno razlikuju ($F=9,51$, $p=1,5 \cdot 10^{-3}$; $F=19,5$, $p=3,1 \cdot 10^{-5}$; $F=35,2$, $p=6,0 \cdot 10^{-7}$; $F=4,35$, $p=2,9 \cdot 10^{-2}$ i $F=4,44$, $p=2,7 \cdot 10^{-2}$, respektivno).

Daljom analizom podataka, dobijeno je da se srednje vrednosti Mn, Co, Ni, Cd i Pb merenih metodama AAS i ICP-OES značajno ne razlikuju ($F=0,17$, $p=0,69$; $F=0,70$, $p=0,42$; $F=0,48$, $p=0,50$; $F=0,14$, $p=0,71$ i $F=0,06$, $p=0,81$, respektivno), dok su značajne razlike uočene prilikom poređenja rezultata dobijenih AAS i ED-XRF ($F=22,4$, $p=4,8 \cdot 10^{-4}$; $F=53,7$, $p=9,2 \cdot 10^{-6}$; $F=53,5$, $p=9,3 \cdot 10^{-6}$; $F=11,9$, $p=4,8 \cdot 10^{-3}$ i $F=7,74$, $p=1,7 \cdot 10^{-2}$, respektivno) i ICP-OES i ED-XRF metodama ($F=15,0$, $p=2,2 \cdot 10^{-3}$; $F=4,31$, $p=1,0 \cdot 10^{-3}$; $F=50,3$, $p=1,3 \cdot 10^{-5}$; $F=9,51$, $p=1,5 \cdot 10^{-3}$; $F=5,8$, $p=3,3 \cdot 10^{-2}$ i $F=8,40$, $p=1,4 \cdot 10^{-2}$, respektivno).

Analizom podataka dobijenih za morsku travu uočeno je da nema značajnih razlika između srednjih vrednosti Fe, Mn, Cu i Zn izmerenih AAS, ED-XRF i ICP-OES metodom ($F=0,09$, $p=0,91$; $F=0,22$, $p=0,80$; $F=0,36$; $p=0,71$ i $F=1,89$; $p=0,21$, respektivno). U slučaju Co, Ni, Cd i Pb uočene su značajne razlike između srednjih vrednosti dobijenih merenjem AAS, ED-XRF i ICP-OES metodama ($F=8,84$, $p=7,5 \cdot 10^{-3}$; $F=7,72$, $p=1,1 \cdot 10^{-2}$; $F=9,33$, $p=6,4 \cdot 10^{-3}$ i $F=5,14$, $p=3,2 \cdot 10^{-2}$, respektivno).

Daljom analizom podataka dobijeno je da se srednje vrednosti Co, Ni, Cd i Pb merenih metodama AAS i ICP-OES značajno ne razlikuju ($F=0,60$, $p=0,47$; $F=0,92$, $p=0,38$; $F=0,44$, $p=0,53$ i $F=0,09$, $p=0,77$, respektivno), dok su značajne razlike uočene prilikom poređenja rezultata dobijenih AAS i ED-XRF ($F=22,5$, $p=3,2 \cdot 10^{-3}$; $F=11,7$, $p=1,4 \cdot 10^{-2}$; $F=34,3$, $p=1,1 \cdot 10^{-3}$ i $F=13,1$, $p=1,1 \cdot 10^{-2}$, respektivno) i ICP-OES i ED-XRF metoda ($F=8,82$, $p=2,4 \cdot 10^{-2}$; $F=8,90$, $p=2,4 \cdot 10^{-2}$; $F=10,4$, $p=1,8 \cdot 10^{-2}$ i $F=6,17$, $p=4,8 \cdot 10^{-2}$, respektivno).

Koncentracije Hg nisu određivane ICP-OES metodom ni u uzorcima dagnji, ni u uzorcima morske trave, pa poređenje sa preostale dve metode za ovaj element nije ni vršeno. Dobijene srednje vrednosti za Hg AAS odnosno ED-XRF metodom značajno se razlikuju kako za uzorke dagnji tako i za uzorke morske trave ($F=10,8$, $p=6,5 \cdot 10^{-3}$ i $F=27,1$, $p=2,0 \cdot 10^{-3}$, respektivno).

Različiti princip merenja primenjenih analitičkih metoda, različita priprema i agregatno stanje uzorka, različiti broj i vrste primenjenih standarda, kao i različiti pragovi osetljivosti za ispitivane elemente primenjenih instrumentalnih metoda samo su

neki od mogućih uzroka dobijenih razlika u izmerenim koncentracijama. Dobra saglasnost primenjenih metoda uočena je kod elemenata koji su u ispitivanim uzorcima prisutni u većim koncentracijama, kao što su Fe, Mn, Cu i Zn. Međutim u slučaju elemenata koji su prisutni u manjim koncentracijama loše slaganje rezultata je uočeno između AAS i ICP-OES metoda sa ED-XRF metodom. Jednostavno objašnjenje leži u činjenici o visokom detekcionom limitu ED-XRF metode u odnosu na druge dve, i, najverovatnije, činjenici da su ovom metodom mereni direktno čvrsti uzorci, za razliku od predhodne dve gde su korišćeni isti rastvoreni uzorci pri njihovoj analizi.

Na osnovu dobijenih podataka nameće se logičan zaključak sa su metode AAS, ED-XRF i ICP-OES kompatibilne i specijalno pogodne u kombinaciji, pri istovremenom određivanju koncentracije većeg broja različitih elemenata u jednom istom uzorku.

5.8. Statistička obrada podataka

5.8.1. Dagnja

Za obradu velikog broja eksperimentalnih podataka korišćena je faktorska analiza: analiza glavnih komponenti (PCA) i klasterka analiza (CA). U **Tabeli 30** prikazana je deskriptivna statistika za ispitivane teške metale u uzorcima dagnji iz Bokokotorskog zaliva uzorkovanih u periodu jesen 2007 – jesen 2009. godine.

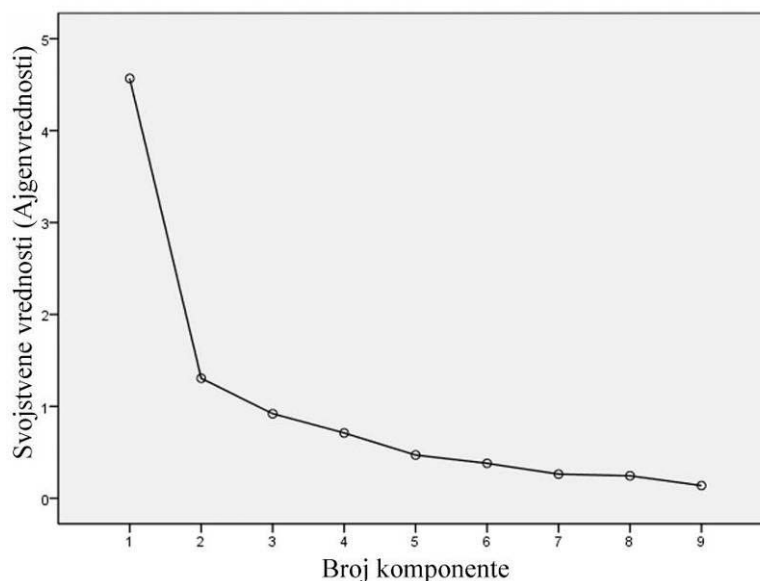
Tabela 30. Deskriptivna statistika ispitivanih elemenata za sve uzorke dagnji iz Bokokotorskog zaliva u ispitivanom periodu

	Srednja vrednost	Standardna devijacija	Broj uzoraka
Fe	258,58	174,65	49
Mn	10,26	5,88	49
Cu	5,92	3,16	49
Zn	171,49	116,34	49
Co	6,31	3,62	49
Ni	4,87	2,55	49
Cd	1,98	0,91	49
Pb	4,43	2,44	49
Hg	0,52	0,48	49

Iz **Tabele 30** može se uočiti da su dagnje imale najnižu srednju koncentraciju Hg u ispitivanom periodu od dve godine, 0,52 µg/kg, i procentualno najveću standardnu devijaciju, 0,48. Opseg Fe i Zn koncentracija pokazao je najveću vremensku varijabilnost od svih ispitivanih metala, tako da su i njihove standardne devijacije i najveće, 174,6 i 116,3, respektivno. Visok nivo Fe i Zn u dagnjama, kao i njihova visoka varijacija u ispitivanom vremenskom periodu može se objasniti njihovim visokim rastvornim oblikom u morskoj vodi (**Poglavlje 5.2.**), kao i njihovom esencijalnom biološkom potrebom kod dagnji. Dobijene prosečne koncentracije za Ni, Pb i Hg kod dagnji iz zaliva (**Tabela 30**) veće su u odnosu na literaturne podatke,⁴⁸ koji se uzimaju kao granične vrednosti koje ukazuju na zagađenje morske sredine. Viša prosečna koncentracija Ni kod dagnji može biti objašnjena njegovim geološkim poreklom,³¹¹ u odnosu na preostala dva toksična elementa.

Multivarijantna statistička analiza, analiza glavnih komponenti (PCA) i klusterska analiza (CA) korišćene su da bi se analizirale sličnosti između uzorkovanih lokacija dagnji po sezonama. Glavni cilj PCA je da smanji broj promenljivih i svede ih na manji broj glavnih komponenti (PCs), kako bi se lakše interpretirale.³³⁸ Faktorska analiza je uključena kako bi se redukovao veliki broj promenljivih (deset ispitivanih elemenata) na manji broj ortogonalnih faktora.³³⁹ CA je iskorišćena da se proverí sličnost između uzoraka, kao i između merenih promenljivih (ispitivanih elemenata).

Da bi se istakao odnos između elemenata, čitav skup podataka je podvrgnut analizi glavnih komponenti. Na osnovu Screen Plot-a, **Slika 47**, mogu se uočiti dva sopstvena vektora. Kako su njihove vrednosti veće od 1, uzimaju se kao sopstveni vektori koji objašnjavaju celokupni varijabilitet ispitivanja. Ova dva sopstvena vektora objašnjavaju 65,25% varijanse od ukupne varijanse originalnih podataka (**Tabela 31**). Na osnovu Screen plot-a očigledan je prekid posle druge komponente, tako da su samo prve dve komponente zadržane za dalju analizu (**Slika 47**).



Slika 47. Grafički predstavljene svojsvene vektorske vrednosti – Scree Plot

Tabela 31. Rezultati PC analize za mikroelemente u uzorcima dagnji iz zaliva

Komponenta	Inicijalne svojsvene vrednosti (Ajgenvrednosti)			Ekstrakcione sume kvadriranih opterećenja/zasićenja			Rotirane sume kvadriranih opterećenja/zasićenja		
	Ukupno	% Var.	Kum.%	Ukupno	% Var.	Kum.%	Ukupno	% Var.	Kum.%
1	4,567	50,748	50,748	4,567	50,748	50,748	3,459	38,429	38,429
2	1,305	14,502	65,249	1,305	14,502	65,249	2,414	26,820	65,249
3	0,920	10,225	75,474						
4	0,711	7,895	83,369						
5	0,471	5,228	88,598						
6	0,381	4,229	92,826						
7	0,263	2,920	95,746						
8	0,245	2,717	98,463						
9	0,138	1,537	100,000						

Var. – Varijanse, Kum. – Kumulativni

Prva i druga komponenta objašnjavaju 65,25% razlike od ukupnih podataka, prva 38,43% i druga 26,82% totalne razlike nakon rotacije (Tabela 31). Vrednosti opterećenja komponenti, tj. koeficijenta korelacije većih od 0,700 (koncentracija mikroelemenata) označeni su u Tabeli 32. Opterećenja izražavaju koliko dobro glavne komponente koreliraju sa ispitivanim varijablama. Prva glavna komponenta, PC1 korelira sa Fe, Co, Zn i Cd. Druga komponenta PC2 korelira sa Pb i Cu. Elementi Mn i Ni zavise podjednako od obe komponente.

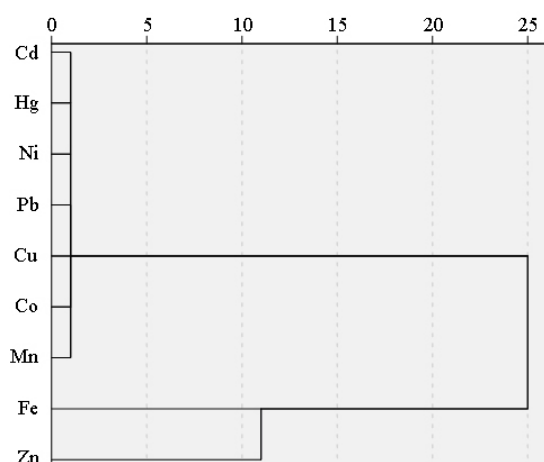
Tabela 32. Rezultati PCA za mikroelemente u uzorcima dagnji

	PC komponente	
	1	2
Fe	0,854	0,055
Mn	0,628	0,587
Cu	0,170	0,786
Zn	0,713	0,465
Co	0,734	0,463
Ni	0,587	0,408
Cd	0,776	0,024
Pb	0,022	0,918
Hg	0,558	0,083

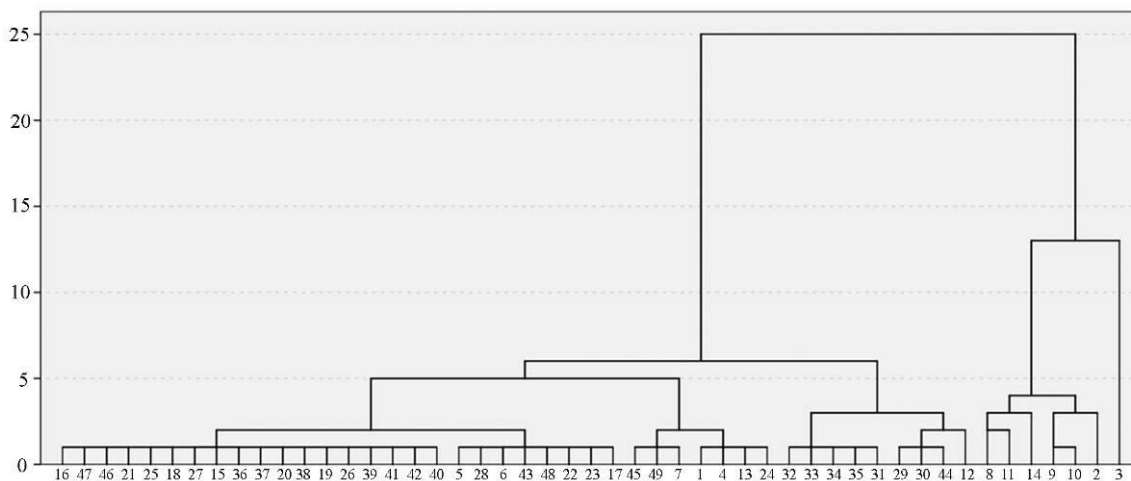
Extraction Method: PCA.
Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

U ovom slučaju grupisanost Pb i Cu sa jedne strane i Fe i Cd sa druge, može ukazati na način ishrane i poreklo ovih elemenata u ishrani dagnje. Pb i Cu se u školjku unose putem suspendovanih čestica iz morske vode,³¹⁸ neorganskog i organskog porekla, respektivno, dok se Fe, Cd, Co i Zn, kao i Hg, unose putem rastvorenih oblika iz morske vode,^{24,328,329} što je takođe dobijeno za Co, Cd i Zn preko *BCF* vrednosti (**Poglavlje 5.4**). Preostali elementi, Mn i Ni, u organizam dagnje unose se najverovatnije kombinovano, i putem rastvorenih oblika ovih elemenata i putem suspendovanih čestica.

Na **Slikama 48** i **49** prikazani su dendogrami kao rezultati klusterske analize ispitivanih elemenata kod dagnji kako bi se proverila sličnost između merenih promenljivih (ispitivanih elemenata), kao i između uzoraka.

**Slika 48.** Dendrogram klusterske analize za ispitivane teške metale u uzorcima dagnji

Klusterskom analizom dobijen je dendogram, **Slika 48**, koji razdvaja svaki element preko vremenski profilisane sličnosti. Kao što se vidi Fe i Zn čine jednu klustersku granu koja se bitno razlikuje od druge klusterske grane koju čine preostali elementi kod dagnji. Ovom analizom može se zaključiti da su svi uzorci školjki međusobno slični po izmerenim koncentracijama Mn, Co, Cu, Pb, Ni, Hg i Cd, a da se međusobno bitno razlikuju po izmerenim koncentracijama Zn i Fe.



Slika 49. Dendogram klusterske analize za ispitivane uzorke dagnji po lokacijama

Takođe, sa dendograma klusterske analize uzoraka dagnji po lokacijama u dve ispitivane godine, **Slika 49**, može se uočiti da su uzorci dagnji grupisani u dve klusterske grane koje se značajno međusobno razlikuju. Uzorak dagnji sa lokacije 3 (Tivat – jesen 2007. godine) odvojen je od preostalih uzoraka zbog najveće koncentracije Zn i Fe. Šest preostalih uzorka iz prve klusterske grane (9 i 10 sa 2; 8 i 11 sa 14) grupisano je u istoj grani i to su takođe uzorci dagnji iz jeseni 2007. i zime 2008. godine pretežno sa lokacija iz tivatskog zaliva na kojima su izmerene najveće koncentracije Fe i Zn u dagnjama, što je već zaključeno u **Poglavlju 5.5**. Školjke sa svih preostalih lokacija i sezona grupisane su u drugoj klusterskoj grani i iz toga se može zaključiti da su preostali uzorci u pojedinačnim podgranama druge klusterske grane međusobno sličniji u odnosu na izmerene koncentracije Fe i Zn, kao i preostalih ispitivanih elemenata.

5.8.2. Morska cvetnica

U **Tabeli 33** prikazana je deskriptivna statistika za ispitivane teške metale u uzorcima morske cvetnice iz Bokokotorskog zaliva uzorkovanim u periodu jesen 2007 – jesen 2009. godine. Kao i kod dagnji, iz **Tabele 33** može se uočiti da je morska trava uzorkovana u periodu od dve ispitivane godine imala najnižu srednju koncentraciju Hg, 0,44 µg/kg sa standardnom devijacijom od 0,38. Opseg Fe koncentracija pokazao je najveću vremensku varijabilnost od svih ispitivanih metala, tako da je i standardna devijacija za Fe i najveća, 851,7. Mikronutrient Fe je esencijalan za biljke jer učestvuje u redoks reakcijama na nivou biljne ćelije.³⁴⁰ Visok nivo Fe u ispitivanoj morskoj travi, kao i njegova visoka varijacija u ispitivanom vremenskom periodu može se objasniti, kao i kod dagnji, esencijalnom neophodnošću za funkcionisanje biljnog organizma.

Tabela 33. Deskriptivna statistika ispitivanih elemenata za sve uzorke morske cvetnice iz Bokokotorskog zaliva u ispitivanom periodu

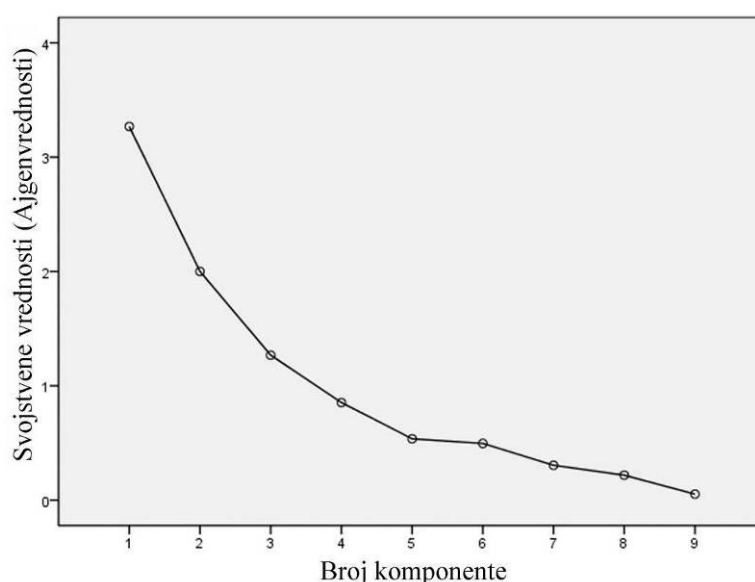
	Srednja vrednost	Standardna devijacija	Broj uzoraka
Fe	1096,21	851,76	28
Mn	105,44	60,03	28
Cu	8,44	3,64	28
Zn	80,66	51,81	28
Co	6,90	3,57	28
Ni	30,22	12,92	28
Cd	2,82	2,42	28
Pb	8,58	5,25	28
Hg	0,44	0,38	28

I kod ispitivane morske cvetnice iz zaliva, kao i kod dagnji, čitav skup podataka je podvrgnut PC analizi da bi se istakla razlika i odnos između ispitivanih elemenata. Na osnovu podataka iz **Tabele 34** i Screen Plota prikazanog na **Slici 50**, uočava se da je za dalju analizu dovoljno uključiti prve tri komponente. Prva, druga i treća komponenta objašnjavaju 71,64% varijanse, prva 30,60%, druga 21,42% i treća 20,62% od ukupne varijanse nakon rotacije.

Tabela 34. Rezultati PC analize za mikroelemente u uzorcima morske cvetnice iz zaliva

Komponenta	Inicijalne svojstvene vrednosti (Aigenvrednosti)			Ekstrakcione sume kvadriranih opterećenja/zasićenja			Rotirane sume kvadriranih opterećenja/zasićenja		
	Ukupno	% Var.	Kum. %	Ukupno	% Var.	Kum. %	Ukupno	% Var.	Kum. %
1	3,269	36,318	36,318	3,269	36,318	36,318	2,754	30,598	30,598
2	2,001	22,228	58,546	2,001	22,228	58,546	1,928	21,423	52,021
3	1,268	14,091	72,637	1,268	14,091	72,637	1,855	20,616	72,637
4	0,854	9,486	82,123						
5	0,537	5,965	88,088						
6	0,496	5,513	93,601						
7	0,305	3,389	96,990						
8	0,218	2,426	99,416						
9	0,053	0,584	100,000						

Var. – Varijanse, Kum. – Kumulativni

**Slika 50.** Grafički predstavljene svojstvene vektorske vrednosti – Scree Plot

Vrednosti opterećenja komponenti, tj. koeficijenta korelacije većih od 0,700 (koncentracija mikroelemenata) označeni su u **Tabeli 35**. Analizirajući opterećenja u **Tabeli 35** (veća od 0,700), prva glavna komponenta, PC1, korelira sa Cd, Zn i Hg, druga komponenta PC2 korelira sa Co i Ni, a treća PC3 sa Fe i Pb.

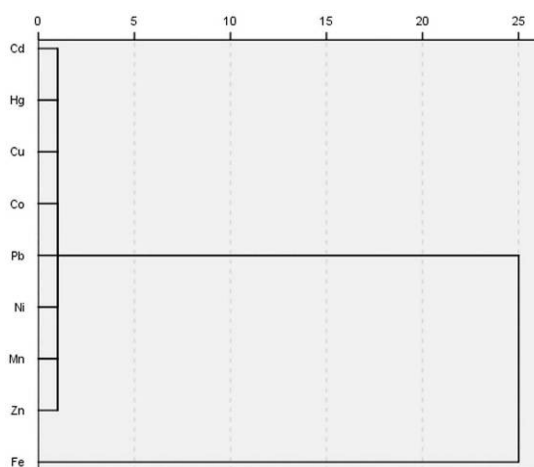
Tabela 35. Rezultati PCA za mikroelemente u uzorcima morske cvetnice

	PC komponente		
	1	2	3
Fe	0,075	0,199	0,825
Mn	0,487	-0,267	-0,200
Cu	-0,242	0,610	0,421
Zn	0,883	0,238	0,233
Co	0,137	0,878	-0,270
Ni	0,137	0,764	0,365
Cd	0,904	0,174	0,182
Pb	0,297	-0,047	0,796
Hg	0,855	-0,059	0,172

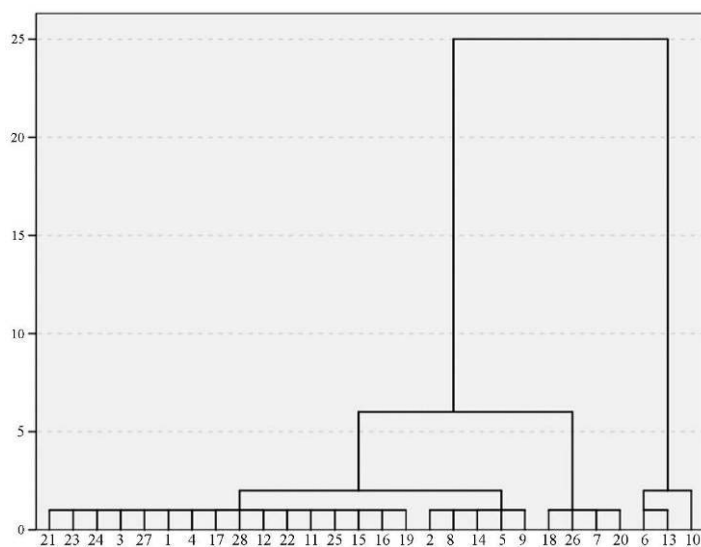
Extraction Method: PCA. Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

U slučaju morske cvetnice grupisanost elemenata po glavnim komponentama može se posmatrati sa stanovišta bioakumulacije ovih elemenata od strane biljke: Cd, Zn i Hg ova morska biljka akumulira najverovatnije direktno iz morske vode, Fe i Pb iz sedimenta preko korena, dok Co i Ni morska trava u organizam unosi kombinovano, preko korena i lista.

Klusterskom analizom dobijen je dendrogram, **Slika 51**. Kao što se vidi sa **Slike 51** klusterska grana koju čini Fe bitno se razlikuje od klusterske grane koju čine preostali elementi. Ovom analizom može se zaključiti da su svi uzorci morske cvetnice iz Bokokotorskog zaliva međusobno slični po izmerenim koncentracijama Zn, Mn, Co, Cu, Pb, Ni, Cd i Hg, dok se međusobno bitno razlikuju po izmerenim koncentracijama Fe u ispitivanom vremenskom periodu.

**Slika 51.** Dendrogram klusterske analize za ispitivane elemente u uzorcima morske cvetnice

Kada je u pitanju klastera analiza morske cvetnice po lokacijama, tj. sezonama, sa **Slike 52** može se videti da su se uzorci morske trave iz zaliva grupisali u dve klasterne grane koje se značajno međusobno razlikuju. Uzorak 10 se vezuje sa uzorcima 6 i 13 u jednu granu, i odvojen je od ostalih zbog najveće koncentracije Fe u morskoj travi uzorkovanoj u tivatskom zalivu u zimu, proleće i jesen 2008. godine. Trave sa svih preostalih lokacija i sezona grupisane su u drugoj klasternoj grani i iz toga se može zaključiti da su preostali uzorci međusobno sličniji u odnosu na izmerene koncentracije Fe i preostalih ispitivanih elemenata.



Slika 52. Dendrogram klasterne analize za ispitivane uzorke morske cvetnice po lokacijama

Generalno, na osnovu statističke analize za ispitivani period od dve godine i u dagnji i u morskoj cvetnici iz Bokokotorskog zaliva nađena je najmanja prosečna koncentracija toksične Hg. Najveća prosečna koncentracija mikronutrienta Fe nađena je u morskoj travi, a kod dagnji, pored Fe, i Zn, i to sa lokacija u malom tivatskom zalivu.

Zaključak

U odnosu na literaturne podatke izmerene veće vrednosti Mn i Ni mogu se prvenstveno pripisati prirodnom, geohemijskom poreklu, Cd i Pb antropogenom, a izmerene povećane vrednosti Hg i antropogenom i prirodnom poreklu u svim ispitivanim uzorcima (morska voda, dagnja i morska cvetnica). Generalno, na osnovu statističke analize za ispitivani period od dve godine i u dagnji i u morskoj cvetnici iz Bokotorskog zaliva nađena je najmanja prosečna koncentracija toksične Hg. Najveća prosečna koncentracija mikronutrienta Fe nađena je u morskoj travi, a kod dagnji pored Fe, i Zn, i to sa lokacija u malom tivatskom zalivu.

Na osnovu vrednosti *MPI*-a dobijenih za morsku dagnju možemo reći da se lokacije iz Tivatskog zaliva, pre svega lokacija Tivat, izdvajaju kao lokacije sa najvećim indeksom zagađenja ispitivanim metalima u odnosu na druge lokacije. Hercegnovski zaliv je sledeći po zagađenju morske vode, dok se Kotorski zaliv izdvaja sa najmanjim indeksom zagađenja teškim metalima u svim sezonama. Za sve ispitivane lokacije dobijeno je da je indeks zagađenja metalima najveći u zimskom, a najmanji u prolećnom periodu obe ispitivane godine. Za morsku cvetnicu dobijene *MPI* vrednosti variraju u odnosu na ispitivane lokacije, međutim, u obe ispitivane godine, proleće je period sa najmanjim indeksom zagađenja, kao i kod dagnje. Indeks zagađenja metalima kod dagnji jasan je pokazatelj stepena zagađenja morske vode u odnosu na posmatrane lokacije, dok je u slučaju morske cvetnice indeks zagađenja metalima sveobuhvatni pokazatelj stepena zagađenja morske sredine, uključujući i morsku vodu i sediment.

Na osnovu poređenja prosečnih *BCF* vrednosti za period jesen 2007 – jesen 2009. godine uključujući sve lokacije Bokotorskog zaliva na kojima su uzorkovani ispitivani morski organizmi dobijene su značajno veće vrednosti *BCF*-a za Fe, Mn, Cu, Ni i Pb kod *P. oceanice*, dok je jedino vrednost *BCF*-a za Zn dobijena veća za *M. galloprovincialis* u odnosu na *P. oceanicu*. Slične vrednosti *BCF*-a za ispitivane morske vrste dobijene su za Co i Cd. Slične *BCF* vrednosti Cd u svim ispitivanim sezonama, i za dagnju i za morsku cvetnicu, nesumnjivo govore o konstantnom prisustvu, odnosno zagađenju zaliva ovim teškim metalom bez obzira na period godine. Analizom *BCF* vrednosti došlo se do zaključka, a na osnovu dobijenih visokih vrednosti ovog koeficijenta, da se i morska cvetnica i dagnja podjednako dobro

mogu koristiti kao bioakumulatori, a time i bioindikator zagađenja morske vode Bokokotorskog zaliva ispitivanim teškim metalima.

U pogledu propisanih *PTWI* vrednosti za Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb i Hg, limitirajući faktor pri konzumiranju dagnji iz zaliva je Cd, bez obzira da li su u pitanju divlje ili gajene dagnje. Nedeljni unos od 0,63 – 1,2 kg divljih i 0,67 – 1,2 kg gajenih dagnji, je količina kojom se u organizam unosi granična vrednost *PTWI* za Cd. Sve količine iznad ovih u nekom dužem vremenskom periodu mogu dovesti do rizičnog unosa kadmijuma u ljudski organizam i do negativnih zdravstvenih efekata.

Na osnovu statističke obrade podataka, kao i izračunatih prosečnih BCF vrednosti utvrđeno je poreklo bioakumulacije ispitivanih elemenata kod *P. oceanice* i *M. galloprovincialis*.

Analizom rezultata dobijenih merenjem ispitivanih elemenata u uzorcima dagnji i morske cvetnice iz zaliva različitim analitičkim metodama dobra saglasnost primenjenih metoda uočena je kod elemenata koji su u ispitivanim uzorcima prisutni u većim koncentracijama, kao što su Fe, Mn, Cu i Zn, međutim u slučaju elemenata koji su prisutni u niskim koncentracijama loše slaganje rezultata je uočeno između AAS i ICP-OES metoda sa ED-XRF metodom.

LITERATURA

- ¹ Shiklomanov I. World fresh water resources. In: *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*, Gleick P.H. (Ed.), Oxford University Press, New York, 1993.
- ² Mihajlović R., Joksimović D., Mandić S., Mihajlović Lj. Macro and micro elements in sea water of Boka. *Studia Marina* 23 (2002) 41-48.
- ³ Deep ocean circulation. *Geology* 150, Climate Change. <http://earth.usc.edu/classes/geol150/stott/variability/deepocean.html>.
- ⁴ Lalić D. Diplomski rad, TMF Beograd, 2009.
- ⁵ Cox R.A., McCartney M.J., Culkin F. The specific gravity/salinity/temperature relationship in natural sea water. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 17 (1970) 679-689.
- ⁶ Jaredić M.J., Vučetić I. Privredni pregled, Beograd, p 110, 1982.
- ⁷ Burrell D.C. Atomic spectrometric analysis of heavy metal pollutants in water. Ann Arbor Science Publisher, Ann Arbor, Michigan, p 19-45, 1974.
- ⁸ Vidović M.M. Doktorska disertacija, TMF Beograd, 2001.
- ⁹ Romeo M., Frasila C., Gnassia-Barelli M., Damiens G., Micu D., Mustata G. Biomonitoring of trace metals in the Black Sea (Romania) using mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Water Research* 39 (2005) 596-604.
- ¹⁰ Ansari T.M., Marr I.L., Tariq N. Heavy metals in marine pollution perspective - A Mini Review. *Journal of Applied Sciences* 4 (2004) 1-20.
- ¹¹ Ikem A., Egiebor N.O. Assessment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (United States of America). *Journal of Food Composition and Analysis* 18 (2005) 771-787.
- ¹² Salomons W., Forstner U. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p 394, 1984.
- ¹³ Pyle D.M., Mather T.A. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmospheric Environment* 37 (2003) 5115-5124.
- ¹⁴ Lionetto M.G., Caricato R., Giordano M.E., Pascariello M.F., Marinosci L., Schettino T. Integrated use of biomarkers (acetylcholinesterase and antioxidant enzymes activities) in *Mytilus galloprovincialis* and *Mullus barbatus* in an Italian coastal marine area. *Marine Pollution Bulletin* 46 (2003) 324-330.
- ¹⁵ United States Environmental Protection Agency. National Recommended Water Quality Criteria, United States Environmental Protection Agency, 2009.
- ¹⁶ Mumtaz M. Geochemical studies of heavy metals in the sea water along Karachi Makran coast, PhD thesis, University of Karachi, Pakistan, 2002.
- ¹⁷ WHO, Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information, Vol. 2, Geneva, 1984.
- ¹⁸ Zirino A., Healy M.L. Inorganic zinc complex in sea water. Department of Oceanography, University of Washington, Seattle, USA, 2003.
- ¹⁹ Beiras R., Bellas J., Fernandez N., Lorenzo J.L., Cobelo-García A. Assessment of coastal marine pollution in Galicia (NW Iberian Peninsula); metal concentrations in seawater, sediments and mussels (*Mytilus galloprovincialis*) versus embryo-larval bioassays using *Paracentrotus lividus* and *Ciona intestinalis*. *Marine Environmental Research* 56 (2003) 531-553.

- ²⁰ Diaz C., Galindo L., Montelongo F.G., Larrechi M.S., Rius F.X. Metals in coastal waters of Santa Cruz de Tenerife, Canary Islands. *Marine Pollution Bulletin* 21 (1990) 91-95.
- ²¹ Giusti L., Zhang H. Heavy metals and arsenic in sediments, mussels and marine water from Murano (Venice, Italy). *Environmental Geochemistry and Health* 24 (2002) 47-65.
- ²² Manfra L., Accornero A. Trace metal concentrations in coastal marine waters of the central Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* 50 (2005) 682-697.
- ²³ Conti M.E., Cecchetti G. A biomonitoring study: trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas. *Environmental Research* 93 (2003) 99-112.
- ²⁴ Lafabrie C., Pergent G., Kantin R., Pergent-Martini C, Gonzalez J.L. Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species - Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere* 68 (2007) 2033-2039.
- ²⁵ Dassenakis M.I., Kloukiniotou M.A., Pavlidou A.S. The influence of long existing pollution on trace metal levels in a small tidal Mediterranean Bay. *Marine Pollution Bulletin* 32 (1996) 275-282.
- ²⁶ Mohamed A.H., Ahmed M.E. Marine molluscs as biomonitors for heavy metal levels in the Gulf of Suez, Red Sea. *Journal of Marine Systems* 60 (2006) 220-234.
- ²⁷ Abdallah M.A.M. Trace metal behavior in Mediterranean-climate coastal Bay: El-mex Bay, Egypt and its coastal environment. *Global Journal of Environmental Research* 2 (2008) 23-29.
- ²⁸ Szefer P., Kim B.S., Kim C.K., Kim E.H., Lee C.B. Distribution and coassociations of trace elements in soft tissue and byssus of *Mytilus galloprovincialis* relative to the surrounding seawater and suspended matter of the southern part of the Korean Peninsula. *Environmental Pollution* 129 (2004) 209-228.
- ²⁹ Lee M.R., Correa J.A., Zhang H. Effective metal concentrations in porewater and seawater labile metal concentrations associated with copper mine tailings disposal into the coastal waters of the Atacama region of northern Chile. *Marine Pollution Bulletin* 44 (2002) 956-976.
- ³⁰ Cheevaporn V., Menasveta P. Water pollution and habitat degradation in the Gulf of Thailand. *Marine Pollution Bulletin* 47 (2003) 43-51.
- ³¹ Bernhard M. Mercury in the Mediterranean, UNEP regional seas reports and studies No. 98, 1988.
- ³² Adams S.M. Bioindicators of aquatic ecosystem stress, 2002.
- ³³ Angelo R.T., Cringan M.S., Chamberlain D.L., Stahl A.J., Haslouer S.G., Goodrich C.A. Residual effects of lead and zinc mining on freshwater mussels in the Spring River Basin (Kansas, Missouri, and Oklahoma, USA). *Science of the Total Environment* 384 (2007) 467-496.
- ³⁴ Gosling E. Genetics of *Mytilus*. In: The mussel *Mytilus*: ecology, physiology genetics and culture, Gosling E. (Ed.), Elsevier Amsterdam, p 309-382, 1992.
- ³⁵ Inoue K., Waite J.H., Matsuoka M., Odo S., Harayama S. Interspecific variations in adhesive protein sequences of *Mytilus edulis*, *M. galloprovincialis*, and *M. trossulus*. *The Biological Bulletin* 189 (1995) 370-375.
- ³⁶ Wood A.R., Beaumont A.R., Skibinski D.O.F., Turner G. Analysis of a nuclear-DNA marker for species identification of adults and larvae in the *Mytilus edulis* complex. *Journal of Molluscan Studies* 69 (2003) 61-66.

- ³⁷ Branch G.M., Steffani C.N. 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 (2004) 189-215.
- ³⁸ Braby C.E., Somero G.N. Following the heart: temperature and salinity effects on heart rate in native and invasive species of blue mussels (genus *Mytilus*). *Journal of Experimental Biology* 209 (2006) 2554-2566.
- ³⁹ Coghlan B., Gosling E. Genetic structure of hybrid mussel populations in the west of Ireland: two hypotheses revisited. *Marine Biology* 150 (2007) 841-852.
- ⁴⁰ Wonham M.J. Mini-Review: Distribution of the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* (bivalvia: Mytilidae) and hybrids in the Northeast Pacific. *Journal of Shellfish Research* 23 (2004) 535-543.
- ⁴¹ Zardi G.I., McQuaid C.D., Teske P.R., Barker N.P. Unexpected genetic structure of mussel populations in South Africa: indigenous *Perna perna* and invasive *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Ecology Progress Series* 337 (2007) 135-144.
- ⁴² Hilbish T.J., Brannock P.M., Jone, K.R., Smith A.B., Bullock B.N., Wetthey D.S. Historical changes in the distributions of invasive and endemic marine invertebrates are contrary to global warming predictions: the effects of decadal climate oscillations. *Journal of Biogeography* 37 (2010) 423-431.
- ⁴³ Lutz R.A. Annual growth patterns in the inner shell of *Mytilus edulis*. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 56 (1976) 723-731.
- ⁴⁴ Seed R. Ecology. In: *Marine Mussels: Their Ecology and Physiology*, Bayne B.L. (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, pp 13-65, 1976.
- ⁴⁵ Seiderer L.J., Newell R.C. Relative significance of phytoplankton bacteria and plant detritus as carbon and nitrogen resources for the kelp bed filter-feeder *Choromytilus meridionalis*. *Marine Ecology Progress Series* 22 (1985) 127-139.
- ⁴⁶ Beaumont A., Gjedrem T., Moran P. Genetic effects of domestication, culture and breeding of fish and shellfish, and their impacts on wild populations. Blue Mussel - *M. edulis* and Mediterranean mussel - *M. galloprovincialis*. In: Svasand T., Crosetti D., García-Vázquez E., Verspoor E. (eds). Genetic impact of aquaculture activities on native populations. Genimpact final scientific report p 62-69, 2007.
- ⁴⁷ Rodríguez y Baena A., Thébault H. CIESM Mediterranean Mussel Watch Program Phase II: towards an increased awareness of marine environment and seafood quality. CIESM Workshop Monographs n31, p 87-89. Marine sciences and public health - some major issues - Geneva, 2006.
- ⁴⁸ Cantillo, A.Y. Comparison of Results of Mussel Watch Programs of the United States and France with Worldwide Mussel Watch Studies. *Marine Pollution Bulletin* 36 (1998) 712-717.
- ⁴⁹ Goldberg E.D. The Mussel Watch - A first step in global marine monitoring. *Marine Pollution Bulletin* 6 (1975) 111.
- ⁵⁰ Andral B., Stanisiere J.Y., Sauzade D., Damier E., Thebault H., Galgani F., Boissery P. Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Marine Pollution Bulletin* 49 (2004) 704-712.
- ⁵¹ Goldberg E.D., Bowen V.T., Farrington J.W. The Mussel Watch. *Environmental Conservation* 5 (1978) 101-125.
- ⁵² Sunlu U. Trace metal levels in mussels (*Mytilus galloprovincialis* L. 1758) from Turkish Aegean Sea coast. *Environmental Monitoring and Assessment* 114 (2006) 273-286.

- ⁵³ Catsiki V.A., Florou H. Study on the behavior of heavy metals and ¹³⁷Cs in an estuarine ecosystem using *Mytilus galloprovincialis* as a bioindicator species: The case of Thermaikos gulf Greece. *Journal of Environmental Radioactivity* 86 (2006) 31-44.
- ⁵⁴ Phillips D.J.H. Quantitative aquatic biological indicators. Applied Science Publisher Ltd, London, UK, p 488, 1980.
- ⁵⁵ De Kock W.C., Kramer K.J.M. Active Biomonitoring (ABM) by Translocation of Bivalve Molluscs. In: Biomonitoring of Coastal waters and Estuaries, Kramer K.J.M. (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp 51-84, 1994.
- ⁵⁶ Kljakovic Gaspic Z., Ujevic I., Baric A. The Mediterranean blue mussel as an environmental indicator of metal pollution in the coastal area of Eastern Adriatic. *Fresenius Environmental Bulletin* 11 (2002) 620-625.
- ⁵⁷ O'Connor T.P. National distribution of chemical concentrations in mussels and oysters in the USA. *Marine Environmental Research* 53 (2002) 117-143.
- ⁵⁸ Martinčić D, Kwokal Z., Branica M., Stoeppler M. Trace metal contents in selected organisms from the Adriatic Sea. *Marine Chemistry* 22 (1987) 207-220.
- ⁵⁹ Barbosa-Munoz A., Gutierrez-Galindo E.A., Flores-Munoz G. *Mytilus californianus* as indicator of heavy metals on the northwest coast of Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research* 49 (2000) 123-144.
- ⁶⁰ Chase M.E., Jones S.H., Hennigar P., Sowles J., Harding, G.C.H., Freeman K., Wells P.G., Krahforst C., Coombs K., Crawford R., Pederson J., Taylor D. Gulfwatch: Monitoring spatial and temporal patterns of trace metal and organic contaminants in the Gulf of Maine (1991-1997) with the blue mussel, *Mytilus edulis* L. *Marine Pollution Bulletin* 42 (2001) 491-505.
- ⁶¹ Cossa D. A review of the use of mytilus spp as quantitative indicators of cadmium and mercury contamination in coastal waters. *Oceanologica Acta* 12 (1989) 417-432.
- ⁶² Phillips D.J.H., Rainbow P.S. Biomonitoring of trace aquatic contaminants. Elsevier Applied Science Publishers LTD, Barking, Essex, p 371, 1993.
- ⁶³ O'Connor, T.P. Mussel Watch results from 1986 to 1996. *Marine Pollution Bulletin* 37 (1998) 14-19.
- ⁶⁴ Munoz-Barbosa A., Gutierrez-Galindo E.A., Flores-Munoz G. *Mytilus californianus* as indicator of heavy metals on the northwest coast of Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research* 49 (2000) 123-144.
- ⁶⁵ Stanković S., Jović M. Health risks of heavy metals in the Mediterranean mussels as seafood. *Environmental Chemistry Letters* 10 (2012) 119-130.
- ⁶⁶ Gavrilović A., Srebočan E., Petrinc Z., Pompe-Gotal J., Prevendar-Crnić A. Teški metali u kamenicama i dagnjama malostonskog zaljeva. *Naše more* 51 (2004) 50-58.
- ⁶⁷ Mance G. Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environments. Elsevier Applied Science Publishers, London, pp 372, 1987.
- ⁶⁸ Simkiss K., Taylor M., Mason A.Z. Bioaccumulation and detoxification of metals by marine molluscs - A review. *Marine Biology Letters* 3 (1982) 187-201.
- ⁶⁹ Stanković S., Jović M., Stanković A.R., Katsikas L. Heavy metals in seafood mussels. Risks for human health. In: Environmental chemistry for a sustainable world, Volume 1: Nanotechnology and health risk, Lichtfouse E., Schwarzbauer J., Robert D. (Eds.), Part II, Chapter 9, pp 311-373, Netherlands: Springer, 2012.
- ⁷⁰ Cossa D., Bourget E., Pouliot D. Geographical and seasonal-variations in the relationship between trace-metal content and body-weight in mytilus-edulis. *Marine Biology* 58 (1980) 7-14.

- ⁷¹ Cossa D., Bourget E., Piuze J. Sexual-maturation as a source of variation in the relationship between cadmium concentration and body-weight of *mytilus-edulis*-l. *Marine Pollution Bulletin* 10 (1979) 174-176.
- ⁷² Martincic D., Stoepler M., Branica M. 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 (1987) 143-172.
- ⁷³ Martincic D., Nurnberg H.W., Branica M. Bioaccumulation of metals by bivalves from the Limski Kanal (North Adriatic Sea) III. Copper distribution between *Mytilus galloprovincialis* (LMK.) and ambient water. *Science of the Total Environment* 60 (1987) 121-142.
- ⁷⁴ Latouche Y.D., Mix M.C. The effects of depuration, size and sex on trace metal levels in bay mussels. *Marine Pollution Bulletin* 13 (1982) 27-29.
- ⁷⁵ CIESM. Metal and radionuclides bioaccumulation in marine organisms, CIESM Workshop Monographs, 19, p 128, 2002.
- ⁷⁶ Bruland K.W. Trace elements in sea water. In: Chemical oceanography, Riley J.P., Chester R. (Eds.), Academic Press, London, pp 157-220, 1983.
- ⁷⁷ Van der Berg C.M.G. Organic complexation of metals in sea water. In: Chemical Processes in Marine Environments, Sammartano S. (Ed.), Springer Verlag, pp 189-200, 2000.
- ⁷⁸ Sedlak D.L., Phinney J.T., Bedsworth W.W. Strongly complexed Cu and Ni in wastewaters and surface runoff. *Environmental Science and Technology* 31 (1997) 3010-3016.
- ⁷⁹ Hall Jr.N.L., Anderson R.D. The influence of salinity on the toxicity of various classes of chemicals to aquatic biota. *Critical Reviews in Toxicology* 25 (1995) 281-346.
- ⁸⁰ Fischer H. Cadmium in seawater recorded by mussels: regional decline established. *Marine Ecology Progress Series* 55 (1989) 159-169.
- ⁸¹ Phillips D.J.H. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. I. Effects of environmental variables on uptake of metals. *Marine Biology* 37 (1976) 59-69.
- ⁸² Phillips D.J.H. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. II. Relationship of metals in the mussel to those discharged by industry. *Marine Biology* 38 (1976) 71-80.
- ⁸³ Lobel P.B., Wright D.A. Total body zinc concentration and allometric growth ratios in *Mytilus edulis* collected from different shore levels. *Marine Biology* 66 (1982) 231-236.
- ⁸⁴ Coleman N. The effect of emersion on cadmium accumulation by *Mytilus edulis*. *Marine Pollution Bulletin* 11 (1980) 359-362.
- ⁸⁵ Wang W.X., Fisher N.S. Assimilation efficiencies of chemical contaminants in aquatic invertebrates: a synthesis. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (1999) 2034-2045.
- ⁸⁶ Wang W.X., Fisher N.S. Delineating metal accumulation pathways for aquatic invertebrates. *Science of the Total Environment* 237/238 (1999) 459-472.
- ⁸⁷ Stumm W., Morgan J.J. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley and Sons, Inc., New York, USA, 1996.

- ⁸⁸ Wang W.X., Fisher N.S., Luoma S.N. Assimilation of trace elements ingested by the mussel *Mytilus edulis*: effects of algal food abundance. *Marine Ecology Progress Series* 129 (1995) 165-176.
- ⁸⁹ Wang W-X, Fisher N.S. Assimilation of trace elements by the mussel *Mytilus edulis*: effects of diatom chemical composition. *Marine Biology* 125 (1996) 715-724.
- ⁹⁰ Griscom S.B., Fisher N.S., Aller R.C., Lee B.G. Effects of gut chemistry in marine bivalves on the assimilation of metals from ingested sediment particles. *Journal of Marine Research* 60 (2002) 101-120.
- ⁹¹ Shumway E.E., Cucci T.L., Newell R.C., Yentsch C.M. Particle selection, ingestion and adsorption in filter feeding bivalves. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 91 (1985) 77-92.
- ⁹² Decho A.W., Luoma S.N. Flexible digestion strategies and trace metal assimilation in marine bivalves. *Limnology and Oceanography* 41 (1996) 568-572.
- ⁹³ Laws E.A. Aquatic pollution: an introductory text. John Wiley and Sons, Inc., New York, p 624, 1993.
- ⁹⁴ George S., Burgess D., Leaver M., Frerichs N. Metallothionein induction in cultured fibroblasts and liver of a marine flatfish, the turbot, *Scophthalmus maximus*. *Fish Physiology and Biochemistry* 10 (1992) 43-54.
- ⁹⁵ Marshall A.T., Talbot V. Accumulation of cadmium and lead in the gills of *Mytilus edulis*: X-ray microanalysis and chemical analysis. *Chemico-Biological Interactions* 27 (1979) 111-123.
- ⁹⁶ White S.L., Rainbow P.S. Heavy metal concentrations and size effects in the mesopelagic decapod *Systellaspis debilis*. *Marine Ecology Progress Series* 37 (1987) 147-151.
- ⁹⁷ Fattorini D., Notti A., Di Mento R., Cicero A.M., Gabellini M., Russo A., Regoli F. 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 (2008) 1524-1533.
- ⁹⁸ Rainbow P.S. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 31 (1995) 183-192.
- ⁹⁹ Sericano J.L. Mussel watch approach and its applicability to global chemical contamination monitoring programmes. *International Journal of Environment and Pollution* 13 (2000) 340-350.
- ¹⁰⁰ Kavun V.Ya., Shulkin V.M., Khristoforova N.K. Metal accumulation in mussels of the Kuril Islands, north-west Pacific Ocean. *Marine Environmental Research* 53 (2002) 219-226.
- ¹⁰¹ Yap C.K., Ismail A., Tan S.G. Heavy metal (Cd, Cu, Pb and Zn) concentrations in the green-lipped mussel *Perna viridis* (Linnaeus) collected from some wild and aquacultural sites in the west coast of Peninsular Malaysia. *Food Chemistry* 84 (2004) 569-575.
- ¹⁰² Sivaperumal P., Sankar T.V., Viswanathan Nair P.G. Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India *vis-a-vis* international standards. *Food Chemistry* 102 (2007) 612-620.
- ¹⁰³ Turkmen M., Ciminli C. Determination of metals in fish and mussel species by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Food Chemistry* 103 (2007) 670-675.

- ¹⁰⁴ Kamaruzzaman B.Y., Ong M.C., Zaleha K., Shahbudin S. Levels of heavy metals in green-lipped mussel *Perna veridis* (Linnaeus) from Muar Estuary, Johore, Malaysia. *Pakistan Journal of Biological Science* 11 (2008) 2249-2253.
- ¹⁰⁵ Szefer P. Metals, metalloids and radionuclides in the Baltic Sea ecosystem, Elsevier Science, Amsterdam, p 764, 2002.
- ¹⁰⁶ Kromhout D., Bosschieter E.B., De Lezenne Coulander C. The inverse relation between fish consumption and 20-year mortality from coronary heart disease. *New England Journal of Medicine* 312 (1985) 1205-1209.
- ¹⁰⁷ Mubiana V.K., Blust R. 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 (2007) 219-235.
- ¹⁰⁸ Scancar J., Zuliani T., Turk T., Milacic R. Organotin compounds and selected metals in the marine environment of Northern Adriatic Sea. *Environmental Monitoring and Assessment* 127 (2007) 271-282.
- ¹⁰⁹ Orescanin V., Lovrencic I., Mikelic L., Barisic D., Matasin Z., Lulic S., Pezelj D. Biomonitoring of heavy metals and arsenic on the east coast of the Middle Adriatic Sea using *Mytilus galloprovincialis*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 245 (2006) 495-500.
- ¹¹⁰ Kljakovic-Gaspic Z., Odzak N., Ujevic I., Zvonaric T., Horvat M., Baric A. Biomonitoring of mercury in polluted coastal area using transplanted mussels. *Science of the Total Environment* 368 (2006) 199-209.
- ¹¹¹ Kljakovic-Gaspic Z., Ujevic I., Zvonaric T., Baric A. 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 (2007) 73-88.
- ¹¹² Kljakovic-Gaspic Z., Ozak N., Ujevic I., Zvonaric T., Baric A. Biomonitoring of trace metals (Cu, Cd, Cr, Hg, Pb, Zn) in the eastern Adriatic using the Mediterranean blue mussel (2001-2005). *Fresenius Environmental Bulletin* 15 (2006) 1041-1048.
- ¹¹³ Tsangaris C., Cotou E., Papathanassiou E., Nicolaidou A. Assessment of contaminant impacts in a semi-enclosed estuary (Amvrakikos Gulf, NW Greece): Bioenergetics and biochemical biomarkers in mussels. *Environmental Monitoring and Assessment* 161 (2010) 259-269.
- ¹¹⁴ Tsangaris C., Stroglyoudi E., Papathanassiou E. Measurement of biochemical markers of pollution in mussels *Mytilus galloprovincialis* from coastal areas of the Saronic Gulf (Greece). *Mediterranean Marine Science* 5 (2004) 175-186.
- ¹¹⁵ Catsiki V., Hatzianestis I., Rigas F. Distribution of metals and organic contaminants in mussels from Thermaikos Gulf. *Global Nest: The International Journal* 5 (2004) 117-124.
- ¹¹⁶ Topcuoglu S., Kirbaşoglu Ç., Yilmaz Y.Z. Heavy metal levels in biota and sediments in the Northern Coast of the Marmara Sea. *Environmental Monitoring and Assessment* 96 (2004) 183-189.
- ¹¹⁷ Özden O., Ulusoy S., Erkan N. Study on the behavior of the trace metal and macro minerals in *Mytilus galloprovincialis* as a bioindicator species: the case of Marmara Sea, Turkey. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit* 5 (2010) 407-412.
- ¹¹⁸ Ünlü S., Topcuoglu S., Alpar B., Kirbaşoglu Ç., Yilmaz Y.Z. Heavy metal pollution in surface sediment and mussel samples in the Gulf of Gemlik. *Environmental Monitoring and Assessment* 144 (2008) 169-178.

- ¹¹⁹ Kayhan F.E. Mercury (Hg) levels in the mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis*) on Bosphorus, Istanbul, Turkey. *Journal of Biological Sciences* 7 (2007) 369-373.
- ¹²⁰ Kayhan F.E., Gulsoy N., Balkis N., Yuçe R. Cadmium (Cd) and lead (Pb) levels of Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819) from Bosphorus, Istanbul, Turkey. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 10 (2007) 915-919.
- ¹²¹ Topcuoglu S. Black Sea ecology, pollution research in Turkey of the marine environment. *IAEA Bulletin* 42 (2000) 12-14.
- ¹²² Çevik U., Damla N., Kobya A.I., Bulut V.N., Duran C., Dalgic G., Bozaci R. Assessment of metal element concentrations in mussel (*M. Galloprovincialis*) in Eastern Black Sea, Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 396-401.
- ¹²³ Ergul H., Alkan A., Topcuoglu S. Trace metals in mussel and sediment samples from southeastern coast of the Black Sea. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.* 38 (2007) 254.
- ¹²⁴ Roméo M., Frasila C., Gnassia-Barelli M., Damiens G., Micu D., Mustata G. Biomonitoring of trace metals in the Black Sea (Romania) using mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Water Research* 39 (2005) 596-604.
- ¹²⁵ Blackmore G., Wang W.-X. Comparison of metal accumulation in mussels at different local and global scales. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 (2003) 388-395.
- ¹²⁶ Deudero S., Box A., March D., Valencia J.M., Grau A.M., Tintore J., Benedicto J. Temporal trends of metals in benthic invertebrate species from the Balearic Islands, Western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* 54 (2007) 1545-1558.
- ¹²⁷ Maanan M. Biomonitoring of heavy metals using *Mytilus galloprovincialis* in Safi coastal waters, Morocco. *Environmental Toxicology* 22 (2007) 525-531.
- ¹²⁸ Maanan M. Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region. *Environmental Pollution* 153 (2008) 176-183.
- ¹²⁹ Chafik A., Cheggour M., Cossa D., Sifeddine S.B.M. Quality of Moroccan Atlantic coastal waters: Water monitoring and mussel watching. *Aquatic Living Resources* 14 (2001) 239-249.
- ¹³⁰ Kaimoussi A., Chafik A., Mouzdahir A., Bakkas S. The impact of industrial pollution on the Jorf Lasfar coastal zone (Morocco, Atlantic Ocean): The mussel as an indicator of metal contamination. *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences - Serie IIa: Sciences de la Terre et des Planetes* 333 (2001) 337-341.
- ¹³¹ Besada V., Fumega J., Vaamonde A. Temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish North-Atlantic coast 1991-1999. *Science of the Total Environment* 288 (2002) 239-253.
- ¹³² Guerra-García J.M., Ruiz-Tabares A., Baeza-Rojano E., Cabezas M.P., Díaz-Pavón J.J., Pacios I., Maestre M., González A.R., Espinosa F., García-Gómez J.C. Trace metals in Caprella (Crustacea: Amphipoda). A new tool for monitoring pollution in coastal areas?. *Ecological Indicators* 10 (2010) 734-743.
- ¹³³ Deudero S., Box A., Tejada S., Tintoré J. Stable isotopes and metal contamination in caged marine mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Pollution Bulletin* 58 (2009) 1025-1031.
- ¹³⁴ Cravo A., Lopes B., Serafim A., Company R., Barreira L., Gomes T., Bebianno M.J. A multibiomarker approach in *Mytilus galloprovincialis* to assess environmental quality. *Journal of Environmental Monitoring* 11 (2009) 1673-1686.

- ¹³⁵ Cohen T., Hee S.S.Q., Ambrose R.F. Trace metals in fish and invertebrates of three California Coastal Wetlands. *Marine Pollution Bulletin* 42 (2001) 224-232.
- ¹³⁶ Locatelli C. Heavy metal determinations in algae, mussels and clams. Their possible employment for assessing the sea water quality criteria. *Journal De Physique* 107 (2003) 785-788.
- ¹³⁷ Desideri D., Meli M.A., Roselli C. A biomonitoring study: 210Po and heavy metals in marine organisms from the Adriatic Sea (Italy). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2010) 1-10.
- ¹³⁸ Cardellicchio N., Buccolieri A., Di Leo A., Giandomenico S., Spada L. Levels of metals in reared mussels from Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Food Chemistry* 107 (2008) 890-896.
- ¹³⁹ Capelli R., Contardi V., Fassone B., Zanicchi G. Heavy metals in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the gulf of La Spezia and from the promontory of Portofino, Italy. *Marine Chemistry* 6 (1978) 179-185.
- ¹⁴⁰ Subasinghe R., Soto D., Jia J. Global aquaculture and its role in sustainable development. *Reviews in Aquaculture* 1 (2009) 2-9.
- ¹⁴¹ Perugini M., Visciano P., Giammarino A., Manera M., Di Nardo W., Amorena M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from the Adriatic Sea, Italy. *Chemosphere* 66 (2007) 1904-1910.
- ¹⁴² Kalogeropoulos N., Andrikopoulos N.K., Hassapidou M. Dietary evaluation of Mediterranean fish and mollusks pan-fried in virgin olive oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 84 (2004) 1750-1758.
- ¹⁴³ Farrington J.W., Davis A.C., Tripp B.W., Phelps D.K., Galloway W.B. 'Mussel watch' - measurements of chemical pollutants in bivalves as one indicator of coastal environmental quality. ASTM Special Technical Publication, 125-139, 1987.
- ¹⁴⁴ Widdows J. Physiological procedures. In: The effects of stress and pollution on marine animals, Bayne B.L., Brown D.A., Burns K., Dixon D.R., Ivanovici A., Livingstone D.R., Lowe D.M., Moore M.N., Stebbing A.R.D., Widdows J. (Eds.), Praeger Press, New York, pp 161-178, 1985.
- ¹⁴⁵ FAO, 2006. Fish Stat plus. 2004. Aquaculture statistics. <http://www.fao.org/fi/statist/FISOFT/FISHPLUS.asp>
- ¹⁴⁶ Hickman R.W. Mussel cultivation. In: The Mussel *Mytilus*: Ecology, Physiology, Genetics and Culture, Gosling E. (Ed.), New York: Elsevier Science Publishers, pp 465-510, 1998.
- ¹⁴⁷ Lutz R., Chalermwat K., Figueras A.J., Gustafson R.G., Newell C. Mussel aquaculture in marine and estuarine environments throughout the world. In Estuarine and marine bivalve mollusk culture, Menzel W. (Ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, p 57-97, 1991.
- ¹⁴⁸ Gosling E.M. Bivalve molluscs. Biology, ecology and culture. Fishing News Books (Blackwell Publishing), Oxford, England, 2003.
- ¹⁴⁹ Costas-Rodríguez M., Lavilla I., Bendicho C. Classification of cultivated mussels from Galicia (Northwest Spain) with European Protected Designation of Origin using trace element fingerprint and chemometric analysis. *Analytica Chimica Acta* 664 (2010) 121-128.
- ¹⁵⁰ EC, Commission Regulation (EC) No 188/2006. Official Journal of the European Union, 31/11, 2006.

- ¹⁵¹ Smaal A.C. European mussel cultivation along the Atlantic coast: Production status, problems and perspectives. *Hydrobiologia* 484 (2002) 89-98.
- ¹⁵² Prou J., Gouilletquer P. The French Mussel Industry: Present Status and Perspectives. *Bulletin of the Aquaculture Association of Canada* 102 (2002) 17-23.
- ¹⁵³ USFDA/CFSAN & ISSC, Guide for the Control of Molluscan Shellfish 2007-Guidance Documents Chapter II. Growing Areas: 04. Action Levels, Tolerances And Guidance levels for Poisonous or Deleterious Substances in Seafood, p 1-4, 2007.
- ¹⁵⁴ FAO/WHO, Joint Expert Committee on Food Additives. Summary Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA 1956-2003), (First through sixty- first meetings). Food and Agriculture Organization of the United Nations and the World Health Organization, ILSI Press International Life Sciences Institute, 2007.
- ¹⁵⁵ FSANZ, Food Standards, Australia New Zealand, The 20th Australian Total Survey, A total diet survey of pesticide and contaminants, Canberra Wellington, 2003.
- ¹⁵⁶ Yap C.K, Ismail A., Tan S.G. Cadmium, Copper, Lead and Zinc Levels in the Green-Lipped Mussel *Perna viridis* (L.) from the West Coast of Peninsular Malaysia: Safe as Food?. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science* 28 (2005) 41-47.
- ¹⁵⁷ Jovic M., Joksimovic D., Stankovic S. Concentration of heavy metals (Zn, Cu, Pb, As, Cd and Hg) in the Mediterranean blue mussel *Mytilus galloprovincialis* collected from aquacultured and wild sites of the South-East coast of Adriatic Sea, Montenegro. Book of Abstracts, p 36, Marine Science and Coastal Management in the Adriatic, Western Balkans: Final conference, 24 - 28 May, Cavtat, Croatia, 2010.
- ¹⁵⁸ Bordajandi L.R., Gómez G., Abad E., Rivera J., Del Mar Fernandez-Baston M., Blasco J., González M.J. Survey of persistent organochlorine contaminants (PCBs, PCDD/Fs, and PAHs), heavy metals (Cu, Cd, Zn, Pb, and Hg), and arsenic in food samples from Huelva (Spain): levels and health implications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (2004) 992-1001.
- ¹⁵⁹ Kwoczek M., Szefer P., Hać E., Grembecka M. Essential and toxic elements in seafood available in Poland from different geographical regions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2006) 3015-3024.
- ¹⁶⁰ FAO, Fisheries and Aquaculture Department, The State of World Fisheries and Aquaculture 2010. Food and agriculture organization of the United Nations, Rome, 2010.
- ¹⁶¹ FAO/WHO, Summary of evaluations performed by the joint FAO/WHO expert committee on food additives (JECFA 1956-2003). ILSI Press International Life Sciences Institute, Washington, 2004.
- ¹⁶² Nasreddine L., Nashalian O., Naja F., Itani L., Parent-Massin D., Nabhani-Zeidan M., Hwalla N. Dietary exposure to essential and toxic trace elements from a total diet study in an adult Lebanese urban population. *Food and Chemical Toxicology* 48 (2010) 1262-1269.
- ¹⁶³ Whyte A.L.H., Raumati Hook G., Greening G.E., Gibbs-Smith E., Gardner J.P.A. Human dietary exposure to heavy metals via the consumption of greenshell mussels (*Perna canaliculus* Gmelin 1791) from the Bay of Islands, northern New Zealand. *Science of the Total Environment* 407 (2009) 4348-4355.
- ¹⁶⁴ Yoshino K., Inagawa M., Oshima M., Yokota K., Unmesawa M., Enbo M., Yamagishi K., Tanigawa T., Sato S., Shimamoto T., Iso H. Trends in dietary intake of

folate, vitamin B6, and B12 among Japanese adults in two rural communities from 1974 through 2001. *Journal of Epidemiology* 15 (2005) 29-37.

¹⁶⁵ Ackman R.G. Fatty acids in fish and shellfish. In: *Fatty Acids in Foods and Their Health Implications*, Chow C.-K. (Ed.), Marcel Dekker AG, Basel, p 153-174, 2000.

¹⁶⁶ Cozzolino S.M.F. Evaluation of some essential and trace elements in diets from 3 nurseries from Juiz de Fora, M.G., Brazil, by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 249 (2001) 15-19.

¹⁶⁷ Christophoridis C., Dedepsidis D., Fytianos K. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1082-1091.

¹⁶⁸ Zalloua P.A., Hsu Y.-H., Terwedow H., Zang T., Wu D., Tang G., Li Z., Hong X., Azar S.T., Wang B., Bouxsein M.L., Brain J., Cummings S.R., Rosen C.J., Xu X. Impact of seafood and fruit consumption on bone mineral density. *Maturitas* 56 (2007) 1-11.

¹⁶⁹ Karayucel S., Kaya Y., Karayucel I. Effect of environmental factors on biochemical composition and condition index in the Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819) in the Sinop Region. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences* 27 (2003) 1391-1396.

¹⁷⁰ Amiard J.-C., Amiard-Triquet C., Charbonnier L., Mesnil A., Rainbow P.S., Wang W.-X. Bioaccessibility of essential and non-essential metals in commercial shellfish from Western Europe and Asia. *Food and Chemical Toxicology* 46 (2008) 2010-2022.

¹⁷¹ Fuentes A., Fernández-Segovia I., Escriche I., Serra J.A. Comparison of physico-chemical parameters and composition of mussels (*Mytilus galloprovincialis* Lmk.) from different Spanish origins. *Food Chemistry* 112 (2009) 295-302.

¹⁷² Bat L., Gündođdu A., Öztürk M., Öztürk M. Copper, zinc, lead and cadmium concentrations in the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 from the Sinop coast of the Black Sea. *Turkish Journal of Zoology* 23 (1999) 321-326.

¹⁷³ Fleming L.E., Broad K., Clement A., Dewailly E., Elmir S., Knap A., Pomponi S.A. Smith S., Solo Gabriele H., Walsh P. Oceans and human health: Emerging public health risks in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 53 (2006) 545-560.

¹⁷⁴ Malik N., Biswas A.K., Qureshi T.A., Borana K., Virha R. Bioaccumulation of heavy metals in fish tissues of a freshwater lake of Bhopal. *Environmental Monitoring and Assessment* 160 (2010) 267-276.

¹⁷⁵ Han B.-C., Jeng W.-L., Hung T.-C., Ling Y.-C., Shieh M.-J., Chien L.-C. Estimation of metal and organochlorine pesticide exposures and potential health threat by consumption of oysters in Taiwan. *Environmental Pollution* 109 (2000) 147-156.

¹⁷⁶ Widmeyer J.R., Crozier E.D., Moore M.M., Jurgensen A., Bendell-Young L.I. Role of *Leptothrix discophora* in Mediating Metal Uptake in the Filter-Feeding Bivalve *Mytilus trossulus (edulis)*. *Environmental Science and Technology* 38 (2004) 769-774.

¹⁷⁷ Gilbert S.G. *Small dose of toxicology: the health effects of common chemicals*. Boca Raton, CRC Press, 2004.

¹⁷⁸ Chang L.W. *Toxicology of Metals*. CRS Lewis, New York, 1996.

¹⁷⁹ Crinnion W.J. Environmental medicine, part three: Long-term effects of chronic low-dose mercury exposure. *Alternative Medicine Review* 5 (2000) 209-223.

- ¹⁸⁰ Fleisher M.A. Mercury Detoxification. Townsend Letter for Doctors & Patients. The National Academy of Sciences (Ed.). Toxicological Effects of Methylmercury. USA: The National Academy of Sciences, 2001.
- ¹⁸¹ Gorell J.M., Johnson C.C., Rybicki B.A., Peterson E.L., Korthsa G.X., Brown G.G., Richardson R.J. Occupational exposures to metals as risk factors for Parkinson's disease. *Neurology* 48 (1997) 650-658.
- ¹⁸² Pérès J.M., Gamulin Brida H. Biološka oceanografija (Bentonska bionomija Jadranskog mora), školska knjiga, Zagreb. pp 493, 1973.
- ¹⁸³ Dobson M. Frid C. Ecology of aquatic systems. Addison Wesley Longman, Singapore, pp 222, 1998.
- ¹⁸⁴ Sullivan M. The taxonomy of "seagrasses" surveyed from the higher taxa down through to the family level. Department of Biology, Florida Interanational University, 1994.
- ¹⁸⁵ Kuo J., Hartog C. den. Seagrass taxonomy and identification key. In: Global seagrass research methods. Short C. (Ed), Elsevier pub., Amsterdam, p 31-58, 2001.
- ¹⁸⁶ Gibson A. Marine meadow and surfweed communities, 1984.
- ¹⁸⁷ The Portugal News online. Portuguese scientists discover world's oldest living organism. <http://www.theportugalnews.com/news/view/1152-20>.
- ¹⁸⁸ Den Hartog C. Seagrasses of the world. North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1970. In The taxonomy of "seagrasses" surveyed from the higher taxa down through to the family level, Sullivan M., Department of Biology, Florida Interanational University, 1994.
- ¹⁸⁹ Short F.T., Wyllie-Echeverria S. Natural and human-induced disturbance of seagrasses. *Environmental Conservation* 23 (1996) 17-27.
- ¹⁹⁰ Ribera G., Coloreu M., Rodriguez Prieto C., Ballesteros E. Phytobenthic assemblages of Addaia Bay (Menorca, Western Mediterranean): composition and distribution. *Botanica Marina* 40 (1997) 523-532.
- ¹⁹¹ Verlaque M. Biologie des juvéniles de l'oursin herbivore *Paracentrotus lividus* (Lamarck): sélectivité du broutage et impact de l'espèce sur les communautés algales de substrat rocheux en Corse (Méditerranée, France). *Botanica Marina* 27 (1984) 401-424.
- ¹⁹² Lepoint G., Dauby P., Fontaine M., Bouquegneau J.-M., Gobert S. Carbon and Nitrogen isotopic ratios of the seagrass *Posidonia oceanica*: Depth-related variations. *Botanica Marina* 46 (2003) 555-561.
- ¹⁹³ Renoncourt L., Meinesz, A. Formation of propagules on an invasive strain of *Caulerpa racemosa* (Chlorophyta) in the Mediterranean Sea (Research Note). *Phycologia* 41 (2002) 533-535.
- ¹⁹⁴ Tsirika A., Haritonidis S. A survey of the benthic flora in the National Marine Park of Zakynthos (Greece). *Botanica Marina* 48 (2005) 38-45.
- ¹⁹⁵ Tsekos I., Haritonidis S. A survey of the marine algae of the Ionian Islands, Greece. *Botanica Marina* 20 (1977) 47-65.
- ¹⁹⁶ Feoli E., Bressan G. Affinità floristica dei tipi di vegetazione bentonica della Cala di Mitigliano (Massa Lubrense, Napoli). *Giornale Botanico Italiano* 106 (1972) 245-256.
- ¹⁹⁷ Balestri E., Vallerini F. Interannual variability in flowering of *Posidonia oceanica* in the north-western Mediterranean Sea, and relationships among shoot-age and flowering. *Botanica Marina* 46 (2003) 525-530.
- ¹⁹⁸ Price J.H. Infralittoral marine algae of Malta. *British Phycological Journal* 5 (1970) 270-271.

- ¹⁹⁹ Urra J., Mateo A., Marina P., Rueda J.L., Garcia Raso J.E. First records of *Posidonia oceanica* flowering at its westernmost distributional limit (Málaga, Alboran Sea). *Botanica Marina* 54 (2011) 101-104.
- ²⁰⁰ Pérez-Ruzafa A., Hegazi M.I., Pérez-Ruzafa I.M., Marcos C. Differences in spatial and seasonal patterns of macrophyte assemblages between a coastal lagoon and the open sea. *Marine Environmental Research* 65 (2008) 291-314.
- ²⁰¹ Terrados J., Marba N. Is the vegetative development of the invasive chlorophycean, *Caulerpa taxifolia*, favored in sediments with a high content of organic matter?. *Botanica Marina* 49 (2006) 331-338.
- ²⁰² Phillips R.C., Meñez E.G. *Seagrasses*. Washington, D.C.: Smithsonian Institution Press, 1988.
- ²⁰³ Taskin E., Öztürk M., Kurt O., Öztürk M. The check-list of the marine algae of Turkey. Manisa, Turkey: Ecem Kirtasiye, p 1-87, 2008.
- ²⁰⁴ Bouiadjra B.B., Belbachir N., Benkada Y.M., Maarouf A., Riadi H. Sur la présence de l'algue marine *Caulerpa racemosa* (Forsskal) J. Agardh (Caulerpales, Chlorophyta) devant la côte Mostaganemoise (Ouest Algerie). *Acta Botanica Malacitana* 35 (2010) 168-171.
- ²⁰⁵ Altamirano M., de la Rosa J., Zanolla M., Souza-Egipsy V., Diaz J. New records for the Benthic Marine Flora of Chafarinas Islands (Alborán Sea, Western Mediterranean). *Acta Botanica Malacitana* 35 (2010) 165-167.
- ²⁰⁶ Conde P.F. Ficogeografía del mar de Alborán en el contexto del Mediterráneo occidental. *Anales del Jardín Botánico de Madrid* 46 (1989) 21-26.
- ²⁰⁷ Giraud G. Sur une méthode de mesure et de comptage des structures foliaires de *Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile. *Bulletin du Museum d'Histoires naturelles de Marseille* 39 (1979) 33-39.
- ²⁰⁸ Caye G. Sur la morphogénèse et le cycle végétatif de *Posidonia oceanica* (L.) Delile. Thèse Doct., Univ. Aix-Marseille II, France, 1-121, 1980.
- ²⁰⁹ Hartog C. den. The sea-grasses of the world. *Verh. Kon. Ned. Akad. Wetens. Afd. Naturk. Ser. 2* (1970) 1-275.
- ²¹⁰ Boudouresque C.F., Meinesz A. Découverte de l'herbier de *Posidonie*. *Cahiers du Parc national de Port-Cros* 4 (1982) 1-79.
- ²¹¹ Cinelli F., Pardi G., Papi I. Plant biology. In *La Posidonia oceanica*, Cinelli F., Fresi E., Lorenzi C., Mucedola A. (Eds), p 17-27, Revista Marittima pub., Italie, 1995.
- ²¹² Beqiraj S., Kashta L., Kuci M., Kasemi D., Mato Xh., Gace A. Benthic macrofauna of *Posidonia oceanica* meadows in the Albanian coast. *Natura Montenegrina* 7 (2008) 55-69.
- ²¹³ Bonhomme P., Bonhomme D., Boudouresque C.F., Cadiou G., Charbonnel E., Ruitton S. Decline of the *Posidonia oceanica* seagrass meadow at its outer limit in a pristine, Mediterranean locality. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.* 39 (2010).
- ²¹⁴ Sghaier Y.R., Eraieb Z.R., Cheikhroua C.F. Status of *Posidonia oceanica* meadows along the eastern coast of Tunisia. *Biol. Mar. Medit.* 13 (2006) 85-91.
- ²¹⁵ Pergent G., Pergent-Martini C. Phenologie de *Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile dans le bassin Méditerranéen. *Annales De L Institut Oceanographique* 64 (1988) 79-100.
- ²¹⁶ Mazzella L., Guidetti P., Lorenti M., Buia M.C., Zupo V., Scipione M.B., Rismondo A., Curiel D. Biomass partitioning in Adriatic seagrass ecosystems (*Posidonia*

- oceanica*, *Cymodocea nodosa*, *Zostera marina*. *Rapp. Comm. int. Mer Medit.* 35 (1998) 562-563.
- ²¹⁷ Zupo V., Buia M.C., Mazzella L. Production model for *Posidonia oceanica* based on temperature. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 44 (1997) 483-492.
- ²¹⁸ Malea P., Haritonidis S. Distribution and seasonality of the marine macrophytes from Antikyra Gulf (Viotia, Greece). *Mediterranean Marine Science* 2 (2001) 79-88.
- ²¹⁹ Pergent G., Semroud R., Djellouli A., Langar H., Duarte C. *Posidonia oceanica*. In: IUCN 2012. IUCN Red List of Threatened Species, 2010.
- ²²⁰ Peres J.M., Picard J. Causes de la raréfaction et de la disparition des herbiers de *Posidonia oceanica* sur les côtes françaises de la Méditerranée. *Aquatic Botany* 1 (1975) 133-139.
- ²²¹ Shepherd S.A., McComb A.J., Bulthuis D.A., Neverarskas V., Steffensen D.A., West R. Decline of seagrasses. In *Biology of Seagrasses*, Larkum A.W.D., McComb A.J., Shepherd S.A., (Eds), p 346-393, Elsevier, New York, NY, USA, 1989.
- ²²² Walker D.I., McComb A.J. Seagrass degradation in Australian coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 25 (1992) 191-195.
- ²²³ Dawes C.J., Phillips R.C., Morrison G. Seagrass communities of the Gulf Coast of Florida: Status and ecology. Tampa Bay Estuary Program, St. Petersburg, FL, USA, 2004.
- ²²⁴ Handley L., Altsman D., DeMay R. Seagrass status and trends in the northern Gulf of Mexico: 1940-2002, U.S. Geological Survey Report 2006-5287 and U.S. Environmental Protection Agency 855-R-04-003. U.S. Geological Survey National Wetlands Center, Lafayette, LA, 2007.
- ²²⁵ Elkalay K., Frangoulis C., Skliris N., Goffart A., Gobert S., Lepoint G., Hecq J.H. A model of seasonal dynamics of biomass and production of the seagrass *Posidonia oceanica* in the Bay of Calvi (Northwestern Mediterranean). *Ecological Modelling* 167 (2003) 1-18.
- ²²⁶ Alcoverro T., Cebrián E., Ballesteros E. The photosynthetic capacity of the seagrass *Posidonia oceanica*: influence of nitrogen and light. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 261 (2001) 107-120.
- ²²⁷ Alaya B.H. Répartition et conditions d'installation de *Posidonia oceanica* Delile et *Cymodocea nodosa* Ascherson dans le golfe de Tunis. *Bulletin de la Station Océanographique de Salammbô* 2 (1972) 331-416.
- ²²⁸ Pergent G., Djellouli A., Hamza A.A., Ettayeb K.S., El Mansouri A.A., Talha F.M., Hamza M.A., Pergent-Martini C., Platini F. Characterization of the benthic vegetation in the Farwà lagoon (Libya). *Journal of Coastal Conservation* 8 (2002) 119-126.
- ²²⁹ Augier H., Gilles G., Ramonda G. Utilisation de la Phanérogame marine *Posidonia oceanica* Delile pour mesurer le degré de contamination mercurielle des eaux littorales méditerranéennes. *Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* 285 (1977) 1557-1560.
- ²³⁰ Mačić V. Morska cvjetnica *Posidonia oceanica* (L.) Delile u Bokokotorskom zalivu. *Zaštita voda* (2000) 103-108.
- ²³¹ Mačić V., Sekulić P. Ispitivanja mineralnog sastava morskih cvjetnica *Posidonia oceanica* (L.) Del. i *Cymodocea nodosa* (Ucria) Asch. *Zaštita voda* (2001) 333-338.
- ²³² Sarić M., Krstić B., Stanković Ž. Fiziologija biljaka. IP "Nauka", p 539, Beograd, 1991.
- ²³³ Mačić V., Magistarski rad, Univerzitet Novi Sad, 2004.

- ²³⁴ Maslić B.M., Magistarski rad, Univerzitet Beograd, 1993.
- ²³⁵ Kastori R., Petrović N., Arsenijević-Maksimović J. Teški metali i biljke. In Teški metali u životnoj sredini, Kastori R. (Ed), p 195-258, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, 1997.
- ²³⁶ Merlin M. Some considerations on heavy metals in the marine hydrossphere and biosphere. *Thalassia Jugoslavica* 16 (1980) 367-376.
- ²³⁷ Pergent G., Pergent-Martini C., Boudouresque C.F. Utilisation de l'herbier er a *Posidonia oceanica* comme indicateur biologique da la qualite du milieu liteorlu Mediterranee: etats des connaissances. *Mesogee* 54 (1996) 3-27.
- ²³⁸ Fritioff A. Metal accumulation by plants, Doctoral thesis in plant phycology, Stockholm University, Sweeden, 2005.
- ²³⁹ Pergent G., Pergent-Martini C., Mateo M.A. Primary production, Stoxs and Fluxes in the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*. *Marine Ecology Progress Series* 106 (1996) 139-146.
- ²⁴⁰ Pregent-Martini C. Mercury levels and fluxes in *Posidonia oceanica* meadows. *Environmental Pollution* 106 (1999) 33-37.
- ²⁴¹ Pergent-Martina C. *Posidonia oceanica* as biological indicator of past and present mercury contamination in the Mediterranean sea. *Marina Environmental Research* 45 (1998) 101-111.
- ²⁴² Catsiki V.A., Panayotidis P. Copper, chromium and nickel in tissues of the Mediterranean seagrasses *Posidonia oceanica* & *Cymodocea nodosa* (Potamogetonaceae) from Greek coastal areas. *Chemosphere* 26 (1993) 963-978.
- ²⁴³ Romeo M., Gnassia-Barelli M., Juhel T., Meinesz A. Memorization of heavy metals by scales of the seagrass *Posidonia oceanica*, collected in the NW Mediterranean. *Marine Ecology Progress Series* 120 (1995) 211-218.
- ²⁴⁴ Forstner U., Wittmann G.T.W. Metal pollution in the Aquatic Environment, p 486, Springer-Verlag, Berlin, Heideberg New York, 1981.
- ²⁴⁵ Noraho N., Gaur J.P. Effect of cations, including heavy metals, on cadmium uptake by *Lemna polyrhiza* L. *BioMetals* 8 (1995) 95-98.
- ²⁴⁶ Guillizzoni P. The role of heavy metals and toxic materials in physiological ecology of submerged macrophytes. *Aquatic Botanic* 44 (1991) 87-109.
- ²⁴⁷ Seregin I.V., Shpigun L.K., Ivanov V.B. Distribution and toxic effects of cadmium and lead on Maize Roots. *Russian Journal of Plant Physiology* 51 (2004) 525-533.
- ²⁴⁸ Alloway B.J., Ayres D.C. Chemical principles of environmental pollution. Blackie academic and professional, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow, UK. Printed in Britan, Oxford by Alden Press, 1993.
- ²⁴⁹ Mills R.F., Francini A., Ferreira da Rocha P.S.C., Baccarini P.J., Aylett M., Krijger G.C., Williams L.E. The plant P1B-type ATPase AtHMA4 transports Zn and Cd and plays a role in detoxification of transition metals supplied at elevated levels. *FEBS Letters* 579 (2005) 783-791.
- ²⁵⁰ Castilla J.C. Copper mine tailing disposal in northern Chile rocky shores: *Enteromorpha compressa* (Chlorophyta) as a sentinel species. *Environmental Monitoring and Assessment* 40 (1996) 171-184.
- ²⁵¹ Storelli M.M., Storelli A., Marcotrigiano G.O. Heavy metals in the aquatic environment of the Southern Adriatic Sea, Italy: Macroalgae, sediments and benthic species. *Environment International* 26 (2001) 505-509.

- ²⁵² Fourqurean J.W., Cai Y. Arsenic and phosphorus in seagrass leaves from the Gulf of Mexico. *Aquatic Botany* 71 (2001) 247-258.
- ²⁵³ Bhattacharya B., Sarkar S.K., Das R. Seasonal variations and inherent variability of selenium in marine biota of a tropical wetland ecosystem: implications for bioindicator species. *Ecological Indicators* 2 (2003) 367-375.
- ²⁵⁴ Linton D.M., Warner G.F. Biological indicators in the Caribbean coastal zone and their role in integrated coastal management. *Ocean and Coastal Management* 46 (2003) 261-276.
- ²⁵⁵ Pergent G. Les indicateurs écologiques de la qualité du milieu marin en Méditerranée. *Oceanis* 17(1991) 341-350.
- ²⁵⁶ Pergent G., Pergent-Martini C., Boudouresque C.F. Utilisation de l'herbier à *Posidonia oceanica* comme indicateur biologique de la qualité du milieu littoral en Méditerranée: état des connaissances. *Mésogée* 54 (1995) 3-29.
- ²⁵⁷ Bourcier M. Régression des herbiers à *Posidonia oceanica* (L.) Delile, à l'Est de Marseille, sous l'action conjuguée des activités humaines et des modifications climatiques. In : International workshop on *Posidonia oceanica* beds. Boudouresque C.F., Meinesz A., Fresi E., Gravez V. (Eds), p 287-293, GIS Posidonie pub., France, 1989.
- ²⁵⁸ Ardizzone G.D., Pelusi P. Yield and damage evaluation of bottom trawling on *Posidonia* meadows. In : International Workshop on *Posidonia oceanica* beds. Boudouresque C.F., Jeudy de Grissac A., Olivier J. (Eds), p 63-72, GIS Posidonie pub., France, 1984.
- ²⁵⁹ Tunesi L., Boudouresque C.F. Les causes de la régression des herbiers à *Posidonia oceanica*. In : Préservation et conservation des herbiers à *Posidonia oceanica*. Boudouresque C.F., Bernard G., Bonhomme P., Charbonnel E., Diviacco G., Meinesz A., Pergent G., Pergent-Martini C., Ruitton S., Tunesi L., (Eds), p 32-47, RAMOGE pub., France, 2006.
- ²⁶⁰ Delgado O., Ruiz J., Perez M., Romero J., Ballesteros E. Effects of fish farming on seagrass (*Posidonia oceanica*) in a Mediterranean bay: seagrass decline after organic loading cessation. *Oceanologica Acta* 22 (1999) 109-117.
- ²⁶¹ Ruiz J.M., Perez M., Romero J. Effects of fish farm loadings on seagrass (*Posidonia oceanica*) distribution, growth and photosynthesis. *Marine Pollution Bulletin* 42 (2001) 749-760.
- ²⁶² Ruiz J.M., Romero J. Effects of disturbances caused by coastal constructions on spatial structure, growth dynamics and photosynthesis of the seagrass *Posidonia oceanica*. *Marine Pollution Bulletin* 46 (2003) 1523-1533.
- ²⁶³ Pasqualini V., Pergent-Martini C., Clabaut P., Pergent G. Mapping of *Posidonia oceanica* using aerial photographs and side-scan sonar: application of the island of Corsica (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47 (1998) 359-367.
- ²⁶⁴ Procaccini G., Buia M.C., Gambi M.C., Perez M., Pergent G., Pergent-Martini C., Romero J. The seagrasses of the Western Mediterranean. In: Green E.P., Short F.T. (Eds.), p 48-58, World Atlas of Seagrasses, University of California Press, 2003.
- ²⁶⁵ Romero J., Alcoverro T., Martinez-Crego B., Perez M. The seagrass *Posidonia oceanica* as a quality element under the Water framework Directive: POMI, a multivariate method to assess ecological status of Catalan coastal waters. Working document of the POMI group, University of Barcelona and Centre d'estudis Avancats de Blanes, p 15, 2005.

- ²⁶⁶ Pergent-Martini C. *Posidonia oceanica*: a biological indicator of past and present mercury contamination. *Marine Environmental Research* 45 (1998) 101-111.
- ²⁶⁷ Lafabrie C., Pergent-Martini C., Pergent G. Metal contamination of *Posidonia oceanica* meadows along the Corsican coastline (Mediterranean). *Environmental Pollution* 151 (2008) 262-268.
- ²⁶⁸ Gosselin M., Bouquegneau J.M., Lefèbvre F., Lepoint G., Pergent G., Pergent-Martini C., Gobert S. Trace metal concentrations in *Posidonia oceanica* of North Corsica (northwestern Mediterranean Sea): use as a biological monitor?. *BMC Ecology* 12 (2006) 1-19.
- ²⁶⁹ Roméo M., Gnassia-Barelli M., Juhel T., Meinesz A. Memorization of heavy metals by scales of the seagrass *Posidonia oceanica*, collected in the NW Mediterranean. *Marine Ecology Progress Series* 120 (1995) 211-218.
- ²⁷⁰ Warnau M., Ledent G., Temara A., Bouquegneau J.M., Jangoux M., Dubois P. Heavy metals in *Posidonia oceanica* and *Paracentrotus lividus* from seagrass beds of the north-western Mediterranean. *The Science of the Total Environment* 171 (1995) 95-99.
- ²⁷¹ Baroli M., Cristini A., Cossu A., De Falco G., Gazale V., Pergent-Martini C., Pergent G. Concentrations of trace metals (Cd, Cu, Fe, Pb) in *Posidonia oceanica* seagrass of Lyscia Bay, Sardinia (Italy). In *Structure and Processes in the Mediterranean Ecosystem*, Faranda F.M., Guglielmo L., Spezie G. (Eds), Vol. 14, p 95-99, Springer-Verlag, 2001.
- ²⁷² Richir J., Gobert S., Sartoretto S., Biondo R., Bouquegneau J.M., Luy N. *Posidonia oceanica* (L) delile, a useful tool for the biomonitoring of chemical contamination along the mediterranean coast: a multiple trace element study. 4th Mediterranean Symposium on Marine Vegetation Audience, Centre d'Activités Régionales pour les Aires Spécialement Protégées (CAR/ASP), Tunisie, 2010.
- ²⁷³ Conti M.E., Bocca B., Iacobucci M., Finoia M.G., Mecozzi M., Pino A., Alimonti A. Baseline Trace Metals in Seagrass, Algae, and Mollusks in a Southern Tyrrhenian Ecosystem (Linosa Island, Sicily). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 58 (2010) 79-95.
- ²⁷⁴ Capiomont A., Piazzì L., Pergent G. Seasonal variations of total mercury in foliar tissues of *Posidonia oceanica*. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 80 (2000) 1119-1123.
- ²⁷⁵ Ferrat L., Gnassia-Barelli M., Pergent-Martini C., Romeo M. Mercury and non-protein thiol compounds in the seagrass *Posidonia oceanica*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 134 (2003) 147-155.
- ²⁷⁶ Sanz-Lazaro C., Malea P., Apostolaki E.T., Kalantzi I., Marin A., Karakassis I. The role of the seagrass *Posidonia oceanica* in the cycling of trace elements. *Biogeosciences Discussions* 9 (2012) 2623-2653.
- ²⁷⁷ Malea P., Haritonidis S., Kevrekidis T. Seasonal and local variations of metal concentrations in the seagrass *Posidonia oceanica* (L) delile in the Antikyra Gulf, Greece. *Science of the Total Environment* 153 (1994) 225-235.
- ²⁷⁸ Catsiki V.A., Bei F. Determination of trace metals in benthic organisms from an unpolluted area: Cyclades Islands (Aegean Sea). *Fresenius Environment Bulletin* 1 (1992) 60-65.

- ²⁷⁹ Sanchiz C., Garcia-Carrascosa A.M., Pastor A. Heavy metal contents in soft-bottom marine macrophytes and sediments along the Mediterranean coast of Spain. *Marine Ecology P.S.Z.N.I.* 21 (2000) 1-16.
- ²⁸⁰ Tovar-Sánchez A., Serón J., Marbà N., Arrieta J.M., Duarte C.M. Long-term records of trace metal content of western Mediterranean seagrass (*Posidonia oceanica*) meadows: natural and anthropogenic contributions. *Journal of Geophysical Research* 115 (2010).
- ²⁸¹ Serrano O., Mateo M.A., Dueñas-Bohórquez A., Renom P., López-Sáez J.A., Cortizas M.A. The *Posidonia oceanica* marine sedimentary record: A Holocene archive of heavy metal pollution. *Science of The Total Environment* 409 (2011) 4831-4840.
- ²⁸² Romero J., Mateo M.A., Renom P. From river catchment areas to the sea: comparative and integrated approach to the ecology of Mediterranean coastal zones for sustainable management. First year progress report University of Barcelona, 2003.
- ²⁸³ Pergent-Martini C., Coppo S., Pulcini M., Cinquepalmi F. Les textes réglementaires qui s'appliquent aux herbiers à *Posidonia oceanica*. In : Préservation et conservation des herbiers à *Posidonia oceanica*. Boudouresque, C.F., Bernard, G., Bonhomme, P., Charbonnel, E., Diviacco, G., Meinesz, A., Pergent, G., Pergent-Martini, C., Ruitton, S., Tunesi, L. (Eds), p 48-60, Ramoge pub., France, 2006.
- ²⁸⁴ Sturgeon R.E., Berman S.S., Desaulniers A., Russell D.S. Pre-concentration of trace metals from sea-water for determination by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. *Talanta* 27 (1980) 85-94.
- ²⁸⁵ Brewer P.G., Spencer D.W., Smith C.L. Determination of trace metals in seawater by atomic absorption spectroscopy. *Am. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ.* 443 (1969) 70-77.
- ²⁸⁶ Vanderplog H.A., Parzyck D.C., Wilcox W.H., Kercher J.R, Kaye S.V. Bioaccumulation Factors for Radionuclides in Freshwater Biota, ORNL-5002, Environmental Sciences Division Publication, Number 783, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1975.
- ²⁸⁷ Chiou C.T. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems, p 257. NJ, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- ²⁸⁸ Usero J., Morillo J., Gracia I. Heavy metal concentrations in mollusks from the Atlantic coast of southern Spain. *Chemosphere* 59 (2005) 1175-1181.
- ²⁸⁹ Wang Y. Analysis and evaluation of heavy metal content of vegetable garden soil in Hning District of Lanzhou City. *Journal of Anhui Agricultural Sciences* 19 (2007).
- ²⁹⁰ Sharma R.K., Agrawal M., Marshall F.M. Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) contamination of vegetables in Urban India. A case Study in Varanasi. *Environmental Pollution* 154 (2008) 254-263.
- ²⁹¹ Johannes Jonker M. Joint toxic effects on *Caenorhabditis elegans* on the analysis and interpretation of mixture toxicity data, PhD thesis, Wageningen University dissertation, The Netherlands, 2003.
- ²⁹² Duffus J.H. Introduction to toxicology. In *Fundamental Toxicology for Chemists*, Duffus J.H., Howard G.J. (Eds), The Royal Society of Chemistry, 1996.
- ²⁹³ Sigel A., Sigel H. Metal ions in biological systems. Iron Transport and Storage in Microorganisms, Plants and Animals. Vol. 35, p 2-5, Marcel Dekker, Inc, New York, 1998.

- ²⁹⁴ Sarthou G., Jeandel C. Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the Western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 74 (2001) 115-129.
- ²⁹⁵ Morley N.H., Burton J.D., Tankere S.P.C., Martin J.-M. Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Research* 44 (1997) 675-691.
- ²⁹⁶ Dismukes G.C., Klimov V.V., Baranov S.V., Kozlov Yu.N., DasGupta J., Tyryshkin A. The origin of atmospheric oxygen on Earth: The innovation of oxygenic photosynthesis. *PNAS* 98 (2001) 2170-2175.
- ²⁹⁷ Johnson K.S., Coale K.H., Berelson W.M., Gordon R.M. On the formation of the manganese maximum in the oxygen minimum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 1291-1299.
- ²⁹⁸ Degetto S., Cantaluppi C., Desideri D., Schinitu M., Stankovic S., Kljajic Z. Proceeding of 7th Int. Conf. Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry - MARC VII, Kailua-Kona, Hawaii, USA, p 83, 2006.
- ²⁹⁹ Smith I.C., Carson B.L. Trace metals in the environment. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, 1981.
- ³⁰⁰ Barceloux D.G. Cobalt. *Clinical Toxicology* 37 (1999) 201-216.
- ³⁰¹ Mahara Y., Kudo A. Interaction and mobility of cobalt-60 between water and sediments in marine environments possible effects by acid rain. *Water Research* 15 (1981) 413-419.
- ³⁰² Benes P., Jurak M., Crenik M. Factors affecting interaction of radiocobalt with river sediments: II. Composition and concentration of sediment temperature. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 132 (1989) 225-239.
- ³⁰³ Benes P., Jurak M., Kunkova M. Factors affecting interaction of radiocobalt with river sediments: I. pH and composition of water and contact time. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 132 (1989) 209-223.
- ³⁰⁴ Jovic M., Stankovic A., Slavkovic-Beskoski L., Tomic I., Degetto S., Stankovic S. Mussels as a bio-indicator of the environmental quality of the coastal water of the Boka Kotorska Bay (Montenegro). *Journal of the Serbian Chemical Society* 76 (2011) 933-946.
- ³⁰⁵ Aston S.R., Fowler S.W. Mercury in the open Mediterranean: evidence of contamination?. *Science of the Total Environment* 43 (1985) 13-26.
- ³⁰⁶ Bargagli R., Ferrara R., Maserti B.E. Assessment of mercury distribution and partitioning in recent sediments of the Western Mediterranean basin. *Science of the Total Environment* 72 (1988) 123-130.
- ³⁰⁷ Heijerick D.G., Janssen C.R., Karlen C., Wallinder I.O., Leygraf C. Bioavailability of zinc in runoff water from roofing material. *Chemosphere* 47 (2002) 1073-1080.
- ³⁰⁸ Sun L.T., Jeng S.S. Comparative zinc concentrations in tissues of common carp and other aquatic organisms. *Zoological Studies* 37 (1998) 184-190.
- ³⁰⁹ Simon-Hertich B., Wibbertmann A., Wagner D., Tomaska L., Malcolm H. Environmental Health Criteria 221 Zinc. World Health Organization (WHO), 2000.
- ³¹⁰ Metian M., Warnau M., Hédouin L., Bustamante P. Bioaccumulation of essential metals (Co, Mn and Zn) in the king scallop *Pecten maximus*: seawater, food and sediment exposures. *Marine Biology* 156 (2009) 2063-2075.

- ³¹¹ Stankovic S., Kljajic Z., Degeto S. Analysis of macro and micro elements in surface sediments by XRF to evaluate potential contamination of Boka Kotorska Bay, Montenegro. *Int Conf Mar Coast Ecos*, Tirana, Albanija, April 25-28, p 76, 2012.
- ³¹² Culha S.T., Celik M.Y., Culha M., Karayucel I., Gundogdu A. The trace elements in the raft cultivated mussels (*Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819) from Sinop Peninsula, in the southern Black Sea. *Journal of Animal and Veterinary Advances* 7 (2008) 1618-1623.
- ³¹³ Han F.X., Banin A., Su Y., Monts D.L., Plodinec M.J., Kingery W.L., Triplett G.E. Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften* 89 (2002) 497-504.
- ³¹⁴ Odzak N., Zvonaric T., Kljakovic Gaspic Z., Horvat M., Baric A. Biomonitoring of mercury in the Kaštela Bay using transplanted mussels. *Science of the Total Environment* 261 (2000) 61-68.
- ³¹⁵ Stankovic S., Stankovic R.A. Bioindicators of toxic metals. The book series "Environmental Chemistry for a sustainable World", Volume 3, Springer, in press.
- ³¹⁶ Regoli F. Trace metals and antioxidant enzymes in gills and digestive gland of the Mediterranean mussel *M. galloprovincialis*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 34 (1998) 48-63.
- ³¹⁷ Klaric S., Pavicic-Hamer D., Lucu C. Seasonal variations of arsenic in mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Helgoland Marine Research* 58 (2004) 216-220.
- ³¹⁸ Prestes E.C., Anjos V.E.dos, Sodre F.F., Grassi M.T. Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17 (2006) 53-56.
- ³¹⁹ Stankovic S., Jovic M., Petrovic M., Mihajlovic M.L., Joksimovic D. Trace elements concentrations in the seagrass *Posidonia oceanica* and surface sediments sampled at the southeastern Adriatic coast. *Int Conf Mar Coast Ecos*, Tirana, Albanija, April 25-28, p 89, 2012.
- ³²⁰ Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters* 8 (2010) 199-216.
- ³²¹ Demirevska-Kepova K, Simova-Stoilova L, Stoyanova Z, Holzer R, Feller U. Biochemical changes in barley plants after excessive supply of copper and manganese. *Environmental and Experimental Botany* 52 (2004) 253-266.
- ³²² Nienhuis P.H. Background levels of heavy metals in nine tropical seagrasses species in Indonesia. *Marine Pollution Bulletin* 17 (1986) 508-511.
- ³²³ Zhou Z.S., Huang S.Q., Guo K., Mehta S.K., Zhang P.C., Yang Z.M. Metabolic adaptations to mercury-induced oxidative stress in roots of *Medicago sativa* L. *Journal of Inorganic Biochemistry* 101 (2007) 1-9.
- ³²⁴ Ali M.B., Tripathi R.D., Rai U.N., Pal A., Singh S.P. Physico-chemical characteristics and pollution level of Lake Nainital (U.P., India): Role of macrophytes and phytoplankton in biomonitoring and phytoremediation of toxic metal ions. *Chemosphere* 39 (1999) 2171-2182.
- ³²⁵ Fevero N., Cattalini F., Bertaggia D., Albergoni V. Metal accumulation in a biological indicator (*Ulva rigida*) from the Lagoon of Venice (Italy). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 31 (1996) 9-18.
- ³²⁶ Burbidge F.J., Macey D.J., Webb J., Talbot V. A comparison between particulate (elemental) zinc and soluble zinc ($ZnCl_2$) uptake and effects in the mussel *Mytilus edulis*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 26 (1994) 466-472.

- ³²⁷ Akcali I., Kucuksezgin F. A biomonitoring study: Heavy metals in macroalgae from eastern Aegean coastal areas. *Marine Pollution Bulletin* 62 (2011) 637-645.
- ³²⁸ Joksimović D., Stanković S. Accumulation of trace metals in marine organisms of the southeastern Adriatic coast, Montenegro. *Journal of the Serbian Chemical Society* 77 (2012) 105-117.
- ³²⁹ Jovic M., Onjia A., Stankovic S. Toxic metal health risk by mussel consumption. *Environmental Chemistry Letters* 10 (2012) 69-77.
- ³³⁰ FAO Fisheries and Aquaculture Department. 2010. The State of World Fisheries and Aquaculture 2010. Food and agriculture organization of the United Nations, Rome, 2010.
- ³³¹ National Academy of Sciences, NAS. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc. National Academy Press, Washington, 2001.
- ³³² Plum L.M., Rink L., Haase H. The essential toxin: impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 7 (2010) 1342-1365.
- ³³³ Uthus E.O. Dietary nickel and folic acid interact to affect folate and methionine metabolism in the rat. *Biological Trace Element Research* 58 (1997) 25-33.
- ³³⁴ Jarup L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68 (2003) 167-182.
- ³³⁵ Goyer R.A. Nutrition and metal toxicity. *American Journal of Clinical Nutrition* 61 (1995) 646-650.
- ³³⁶ Claisse D., Cossa D., Bretaudeau-Sanjuan J., Touchard G., Bombléd B. Methylmercury in molluscs along the French Coast. *Marine Pollution Bulletin* 42 (2001) 329-332.
- ³³⁷ Mikac N., Kwokal Z., Martincic D., Branica M. Uptake of mercury species by transplanted mussels *Mytilus galloprovincialis* under estuarine conditions (Krka River estuary). *Science of the Total Environment* 184 (1996) 173-182.
- ³³⁸ Mendiguchia C., Moreno C., Garcia-Vargas M. Evaluation of natural and anthropogenic influences on the Guadalquivir River (Spain) by dissolved heavy metals and nutrients. *Chemosphere* 69 (2007) 1509-1517.
- ³³⁹ Akbal F., Gürel L., Bahadır T., Güler I., Bakan G., Büyükgüngör H. Multivariate statistical techniques for the assessment of surface water quality at the mid-black sea coast of Turkey. *Water Air Soil Pollut* 216 (2011) 21-37.
- ³⁴⁰ Marschner H. Mineral nutrition of higher plants, 2nd edition, Academic Press, New York, NY, USA, 1995.

BIOGRAFIJA AUTORA

Mihajlo D. Jović rođen je 03.01.1982. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu i srednju školu. Studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu započeo je školske 2001/02. godine. Diplomirao je 2007. godine sa prosečnom ocenom 8,51. Školske 2007/08. upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Hemija i hemijska tehnologija, pod mentorstvom prof. dr Slavke Stanković. U okviru doktorskih studija uspešno je položio sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 9,91.

Mihajlo D. Jović bio je stipendista-doktorand Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u periodu od 2007. do 2010. godine. U toku školske 2008/09, 2009/2010. i 2011/2012. godine bio je angažovan za izvođenje vežbi na predmetu Analitička hemija, na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta, Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Bio je član tima koji je u decembru 2008. godine na konkursu „Najbolja tehnološka inovacija”, Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj i Privredne komore Republike Srbije u kategoriji Inovativne ideje, oblast: Vode, ekologija i materijali, osvojio prvo mesto.

U periodu od 2006-2012. bio je član istraživačkog tima na dva međunarodna projekta i dva domaća projekta (ON 142039 i III 43009) na osnovnim istraživanjima finansiranih od strane Ministarstva za nauku Republike Srbije.

U okviru međunarodnog projekta finansiranog od strane norveške vlade u periodu od 2006-2010. godine Mihajlo D. Jović je učestvovao na međunarodnim obukama i kursovima: (i) Sediments - From Sampling to Analysis, Pomona, Ostrvo Mljet, Hrvatska, maj 2007, (ii) Marine Ecology, Kotor, Crna Gora, oktobar 2007, (iii) Marine Chemistry, Zagreb, Hrvatska, Institut Ruđer Bošković, novembar 2007, i (iv) English writing course, TMF Beograd, Srbija, februar 2009.

Od februara 2011. godine angažovan je na projektu „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja”, III 43009 koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U Institutu za nuklearne nauke Vinča u Laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje zaposlen je od februara 2011. godine u zvanju istraživač-saradnik.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Mihajlo Jović
broj indeksa 16/2007

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMENE NEKIH MORSKIH ORGANIZAMA KAO BIOINDIKATORA
ZAGAĐENJA TEŠKIM METALIMA VODE ZALIVA BOKA KOTORSKA

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 21. 1. 2013

Potpis doktoranda

Jović Mihajlo

Prilog 2.

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije
doktorskog rada**

Ime i prezime autora Mihajlo Jović
Broj indeksa 16/2007
Studijski program HEMIJA I HEMIJSKA TEHNOLOGIJA
Naslov rada ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMEVE NEKIH KORSKIH ORGANIZAMA
KAO BIODIJKATORA ZAGADENJA TEŠKIM METALIMA U DE ZALIVA BOKA KOTORSKA
Mentor DR SLAVKA STAVKOVIĆ

Potpisani/a Mihajlo Jović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu..

U Beogradu, 21.1.2013

Potpis doktoranda

Jdath Mihajlo

Prilog 3.**Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMENE NEKIH MORSKIH ORGANIZAMA KAO BIOINDIKATORA ZAGAĐENJA TEŠKIM METALIMA UODE ZALIVA BOKA KOTORSKA
koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

U Beogradu, 21. 1. 2013

Potpis doktoranda

Jovica Mihajlo

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.