

UNIVERZITET CRNE GORE
PRIRODNO–MATEMATIČKI FAKULTET

Neda Bošković

**PROCJENA EKOLOŠKOG STANJA MORA NA
OSNOVU SADRŽAJA TEŠKIH METALA I
MIKROPLASTIKE U SEDIMENTU I RIBAMA U
PRIOBALNOM MORU CRNE GORE**

Doktorska disertacija

Podgorica, 2022

UNIVERSITY OF MONTENEGRO
FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND MATHEMATICS

Neda Bošković

**ASSESSMENT OF THE ECOLOGICAL STATE OF THE
SEA ON THE BASIS OF THE CONTENTS OF HEAVY
METALS AND MICROPLASTICS IN SEDIMENT AND
FISHES IN THE COASTAL SEA OF MONTENEGRO**

Doctoral dissertation

Podgorica, 2022

Komisija:

Mentor

Dr Danijela Joksimović, viši naučni saradnik

Univerzitet Crne Gore

Institut za biologiju mora

Komentor

Dr Oliver Bajt, vanredni profesor

Univerzitet u Ljubljani

Fakultet za hemiju i hemijsku tehnologiju

Predsjednica komisije

Dr Biljana Damjanović Vratnica, redovni profesor

Univerzitet Crne Gore

Metalurško – tehnološki fakultet

Član komisije

Dr Nada Blagojević, redovni profesor

Univerzitet Crne Gore

Metalurško – tehnološki fakultet

Član komisije

Dr Dragana Milošević, vanredni profesor

Univerzitet Crne Gore

Prirodno – matematički fakultet

Datum odbrane: 12.07.2022. godine

Procjena ekološkog stanja mora na osnovu sadržaja teških metala i mikroplastike u sedimentu i ribama u priobalnom moru Crne Gore

REZIME

U ovoj doktorskoj disertaciji prikazani su rezultati sadržaja teških metala i mikroplastike u sedimentu i morskim ribama: barbunu (*Mullus barbatus*) i osliću (*Merluccius merluccius*). Ispitivani uzorci sedimenta sakupljeni su sa deset lokacija duž crnogorskog primorja, dok su mjesta uzorkovanja riba definisana u okviru dva područja (Bokokotorski zaliv i otvoreno more) u periodu od proljeća 2019. do jeseni 2020. godine. Ciljevi ovog rada bili su određivanje: sadržaja teških metala (As, Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, Cu, Zn, Fe i Mn) u uzorcima sedimenta i ribe; koncentracionog faktora (CF); indeksa opterećenja metalima (PLI); geoakumulacionog indeksa (Igeo), kao i procjene rizika (THK) i indeksa opasnosti (HI) po ljudsko zdravlje uzrokovane konzumiranjem anliziranih riba. Takođe, ciljevi ovog rada bili su vizualna i hemijska identifikacija sadržaja mikroplastike u površinskom sedimentu i ekonomski značajnim vrstama riba (*M.barbatus* i *M.merluccius*) na crnogorskom primorju primjenom jedinstvene metodologije određivanja prisustva mikroplastike. Za obradu rezultata mjerenja upotrijebljena je analiza glavnih koordinata (PCO), klasteraska analiza (CO) i permutaciona multivarijantna analiza (korelacija). Klasteraskom i PCO analizom je izvršena karakterizacija uzoraka, tj. identifikovano je grupisanje uzoraka u odnosu na područje, lokacije, sezonu, godinu uzorkovanja kao i vrste ispitivanih riba, dok su na osnovu permutacione multivarijantne analize izvršene korelacije promjenljivih faktora. Vrijednosti PLI su bile > 1 u sedimentima za većinu ispitivanih lokacija, dok su se Igeo vrijednosti kretale od ≤ 0 do > 5 , što ukazuje da je zagađenje prisutno. Rezultati ovog istraživanja ukazuju da koncentracije As u ispitivanim uzorcima ribe prelaze dozvoljene granične vrijednosti, dok su koncentracije ostalih metala u ispitivanim ribama bile u okviru ili niže od dozvoljenih graničnih vrijednosti. Iako povećane vrijednosti THQ i HI ukazuju da As može predstavljati faktor ograničenja za konzumiranje barbuna i oslića sa crnogorskog primorja, sadržaj As u ribama obično uključuje organska jedinjenja As (npr. arsenobetain) koja su niske toksičnosti. Mikroplastika je identifikovana u svim ispitivanim sedimentima i većini ispitivanih uzoraka riba. U uzorcima sedimenta i riba je zabilježena povišena zastupljenost mikroplastike u odnosu na dostupne podatke iz literature, pri čemu su polietilen i polipropilen bili najdominantniji tipovi

polimera u analiziranim uzorcima. Koncentracija teških metala i mikroplastike u analiziranim uzorcima varirala je u zavisnosti od lokacije, područja, sezone, godine uzorkovanja i vrste ribe. Navedeni rezultati ukazuju da je crnogorsko primorje izloženo različitim antropogenim aktivnostima, naročito na mjestima gdje je cirkulacija vode slabija, kao što je slučaj u Bokokotorskom zalivu, zbog čega je neophodno vršiti redovan monitoring. Analizom svih parametara se došlo do zaključka da su analizirane ribe (*M. barbatus* i *M. merluccius*), kao i sediment, dobri indikatori zagađenja morske sredine.

Poseban doprinos ove doktorske disertacije predstavlja primjenu jedinstvene metodologije identifikacije i određivanje sadržaja mikroplastike u površinskom sedimentu i izabranim vrstama riba, koje se po prvi put sprovode na istraživanom području.

Ključne riječi: teški metali, mikroplastika, *Mullus barbatus*, *Merluccius merluccius*, sediment, crnogorsko primorje

Naučna oblast: zaštita životne sredine

Uža naučna oblast: zaštita životne sredine

Assessment of the ecological state of the sea based on the content of heavy metals and microplastics in sediment and fish in the coastal sea of Montenegro

ABSTRACT

This doctoral dissertation presents the results of the content of heavy metals and microplastics in sediment and marine fish: red mullet (*Mullus barbatus*) and hake (*Merluccius merluccius*). The examined sediment samples were collected from ten locations along the Montenegrin coast, while fish sampling locations were defined within two areas (Boka Kotorska Bay and the coastal part of the open sea) in the period from spring 2019 to autumn 2020. The objectives of this work were to determine: the content of heavy metals (As, Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, Cu, Zn, Fe, and Mn) in sediment and fish samples; concentration factor (CF); pollution load index (PLI); geoaccumulation index (Igeo); as well as target hazard quotient (THQ) and hazard index (HI) for human health caused by the consumption of analyzed fish. Also, the objectives of this work were visual and chemical identification of microplastic content in surface sediment and economically important fish species (*M. barbatus* and *M. merluccius*) on the Montenegrin coast using a unique methodology for determining the presence of microplastics. Principal coordinate analysis (PCO), cluster analysis (CO) and permutation multivariate analysis (correlation) were used to process the measurement results. Cluster and PCO analysis characterized the samples, ie. grouping of samples in relation to area, location, season, year of sampling as well as fish species, while based on permutation multivariate analysis correlations of variable factors were performed. PLI values were > 1 in sediments for most of the examined locations, while Igeo values were ranged from ≤ 0 to > 5 , indicating that contamination was present. The results of this study indicate that the concentrations of As in the tested fish samples exceed the permissible limit values, while the concentrations of other metals in tested fish were within or lower than the permissible values. Although increased THQ values indicate that As may be a limiting factor for the consumption of *M. barbatus* and *M. merluccius* from the Montenegrin coast, the content of As in fish usually includes organic compounds of As (eg arsenobetaine) which have low toxicity. Microplastics were identified in all tested sediments and most of the tested fish samples. In sediment and fish samples, an increased presence of microplastics was observed compared to the available data from the literature, with polyethylene and polypropylene being the most dominant types of polymers in the

analyzed samples. The concentration of heavy metals and microplastics in the analyzed samples varied depending on the location, area, season, year of sampling, and fish species. These results indicate that the Montenegrin coast is exposed to various anthropogenic activities, especially in places where water circulation is weaker, such as in the Boka Kotorska Bay, which is why it is necessary to conduct regular monitoring. The analysis of all parameters led to the conclusion that the analyzed fish (*M. barbatus* and *M. merluccius*), as well as sediment, are good indicators of marine pollution.

A special contribution of this doctoral dissertation is the application of a unique methodology for identifying and determining the content of microplastics in surface sediment and selected fish species, which are conducted for the first time in the study area.

Keywords: heavy metals, microplastics, *Mullus barbatus*, *Merluccius merluccius*, sediment, Montenegrin coast

Scientific field: environmental protection

Scientific subfield: environmental protection

SADRŽAJ

UVOD.....	1
TEORIJSKI DIO	4
1. ZNAČAJ I ZAGAĐENJE MORSKIH EKOSISTEMA.....	5
1.1 Sediment kao indikator zagađenja morskih ekosistema.....	7
1.2 Morski organizmi kao bioindikatori zagađenja.....	8
1.2.1 Ribe kao bioindiktori zagađenja morskih ekosistema.....	10
1.2.1.1 Barbun, <i>Mullus barbatus</i> (Linnaeus, 1758)	11
1.2.1.2 Oslić, <i>Merluccius merluccius</i> (Linnaeus, 1758)	12
2. TEŠKI METALI	14
2.1 Osnovne karakteristike teških metala	14
2.1.1 Gvožđe (Fe)	15
2.1.2 Bakar (Cu).....	15
2.1.3 Cink (Zn).....	16
2.1.4 Mangan (Mn)	17
2.1.5 Nikal (Ni)	18
2.1.6 Hrom (Cr).....	19
2.1.7 Olovo (Pb).....	19
2.1.8 Kadmijum (Cd)	20
2.1.9 Arsen (As)	21
2.1.10 Živa (Hg).....	22
2.2 Porijeklo i toksičnost teških metala	23
2.3 Teški metali u morskim ekosistemima.....	25
2.3.1 Teški metali u sedimentima	26
2.3.2 Teški metali u ribama.....	27
2.4 Teški metali, pregled dosadašnjih istraživanja.....	28
3. PLASTIKA I MIKROPLASTIKA.....	33
3.1 Osnovne karakteristike plastike	33
3.2 Razgradnja plastike u životnoj sredini	34
3.3 Definicija mikroplastike.....	35
3.4 Mikroplastika u morskim ekosistemima	38
3.4.1 Mikroplastika u sedimentu.....	41
3.4.2 Mikroplastika u ribama	42

3.5 Mikroplastika, pregled dosadašnjih istraživanja	43
3.6 Korelacija mikroplastike i teških metala	46
E K S P E R I M E N T A L N I D I O	49
4. MATERIJALI I METODE	50
4.1 Područje ispitivanja	50
4.2 Uzorkovanje sedimenta i ribe	54
4.3 Analiza teških metala u uzorcima sedimenta i ribe	57
4.3.1 Priprema uzorka sedimenta za analizu teških metala	57
4.3.2 Priprema uzorka riba za analizu teških metala	62
4.3.3 Hemijske analize teških metala	63
4.3.3.1 Plamena atomska apsorpciona spektrometrija (F–AAS)	64
4.3.3.2 Hidridna tehnika atomske apsorpcione spektrometrije (HG–AAS)	65
4.3.3.3 Induktivno spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP–OES)	66
4.3.3.4 Grafitna tehnika atomske apsorpcione spektrofotometrije (GF–AAS)	67
4.3.3.5 Direktni analizator žive (DMA)	68
4.3.4 Indeks opterećenja zagađenjem	69
4.3.5 Geoakumulacioni indeks	70
4.3.6 Koeficijent rizika i indeks opasnosti	71
4.4 Analiza mikroplastike u uzorcima sedimenta i ribe	72
4.4.1 Ekstrakcija mikroplastike iz uzoraka sedimenta i ribe	74
4.4.2 Identifikacija mikroplastike	79
4.4.2.1 Vizuelna identifikacija mikroplastike	79
4.4.2.2 Hemijska identifikacija mikroplastike	81
4.4.3 Osiguranje i kontrola kvaliteta	82
4.5 Statistička analiza	83
R E Z U L T A T I I D I S K U S I J A	85
5. TEŠKI METALI U MORSKOJ SREDINI CRNOGORSKOG PRIMORJA	86
5.1 Sadržaj teških metala u sedimentu	86
5.1.1 Poređenje koncentracija ispitivanih teških metala u sedimentu sa podacima iz literature	91
5.1.2 Poređenje koncentracija teških metala u sedimentu sa dozvoljenim vrijednostima	95
5.1.3 Koncentracioni faktor, indeks opterećenja zagađenjem i geoakumulacioni indeks	97
5.1.4 Analiza glavnih koordinata i klsterska analiza teških metala u sedimentima	101
5.1.5 Permutaciona multivarijantna analiza teških metala u sedimentima	105

5.2 Sadržaj teških metala u ribama	106
5.2.1 Poređenje koncentracija ispitivanih teških metala u ribama sa podacima iz literature	113
5.2.2 Poređenje koncentracije teških metala u ribama sa dozvoljenim vrijednostima	118
5.2.3 Procjena rizika po zdravlje čovjeka	119
5.2.4 Analiza glavnih koordinata i klasterka analiza teških metala u ribama	121
5.2.5 Permutaciona multivarijantna analiza teških metala u ribama	127
6. MIKROPLASTIKA U MORSKOJ SREDINI CRNOGORSKOG PRIMORJA	129
6.1. Sadržaj mikroplastike u sedimentu	129
6.1.1 Vizuelna identifikacija mikroplastike u sedimentu	133
6.1.2 Hemijska identifikacija mikroplastike u sedimentu	141
6.1.3 Poređenje zastupljenosti i karakteristika mikroplastike u sedimentu sa podacima iz literature	146
6.1.4 Analiza glavnih koordinata i klasterka analiza mikroplastike u sedimentu	150
6.1.5 Permutaciona multivarijantna analiza mikroplastike u sedimentu	154
6.2 Sadržaj mikroplastiku u ribama	155
6.2.1 Vizuelna identifikacija mikroplastike u ribama	157
6.2.2 Hemijska identifikacija mikroplastike u ribama	162
6.2.3 Poređenje učestalosti ingestije MPs i karakteristika MPs u ribama sa podacima iz literature	165
6.2.4. Analiza glavnih koordinata i klasterka analiza podataka mikroplastike u ribama	169
6.2.5 Permutaciona multivarijantna analiza mikroplastike u ribama	173
ZAKLJUČAK	175
LITERATURA	178
BIOGRAFIJA AUTORA	217
Izjava o autorstvu	218
Izjava o istovjetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	219
Izjava o korišćenju	220

UVOD

Teški metali i mikroplastika predstavljaju dva različita tipa zagađivača (neorganski – prirodnog porijekla i organski – sintetički) u životnoj sredini koje karakteriše postojanost, loša biorazgradljivost, bioakumulacija / biomagnifikacija u prehrambenom lancu (Abdolahpur i dr., 2013; Gu i dr., 2015; Grigorakis i dr., 2017; Vendel i dr., 2017). Za razliku od teških metala koji predstavljaju zagađivače u životnoj sredini poznate čovjeku, mikroplastika je relativno novi zagađivač životne sredine koji izaziva sve više interesovanja cjelokupnog društva (Brennecke i dr., 2016).

Teški metali, zbog svoje toksičnosti i sposobnosti da se akumuliraju u živim organizmima predstavljaju, potencijalnu opasnost za živi svijet, kako za biljke i životinje, tako i za čovjeka (Perošević–Bajčeta, 2020). Neki od teških metala su esencijalni za čovjeka (sa određenom biološkom ulogom), dok oni koji su neesencijalni (bez poznate biološke uloge) mogu imati toksično i kancerogeno dejstvo (Järup, 2003). Koncentracija i oblik u kojem se nalaze teški metali je presudna za njihovu toksičnost, što znači da su generalno svi metali toksični ukoliko njihova koncentracija prelazi maksimalno dozvoljene koncentracije (Sharma, 2014). Takođe, treba naglasiti da se ovi elementi prirodno nalaze u Zemljinoj kori, a njihova eventualna povećana koncentracija u svim odjeljcima životne sredine je posledica različitih antropogenih aktivnosti (Ansari i dr., 2004).

Plastika je moderan materijal u poređenju sa tradicionalnim materijalima kao što je drvo, metal, kamen i staklo. Za razliku od teških metala koji su prirodno prisutni u životnoj sredini, plastika predstavlja sintetičke i polusintetičke polimere dobijene polimerizacijom. Na globalnom nivou, plastični otpad predstavlja 83–87% ukupnog morskog otpada (Gomiero i dr., 2018), a smatra se da 80% plastike u more dospijeva iz kopnenih izvora (Plastics Europe, 2018). Plastične čestice veličine < 5 mm prvi put su u vodenim ekosistemima otkrivene 1972. godine u Sargaskom moru (Carpenter i Smith, 1972) i definišu se pod terminom mikroplastika (Thompson i dr., 2004; Ivar do Sul i Costa, 2013). Mikroplastika se može naći u površinskim vodama, sedimentu morskog dna, plažnom sedimentu i širokom spektru živih organizama (beskičmenjaka, riba, ptica, sisara) od Arktika do Antarktika. Iako je plastika okarakterisana kao hemijski inertna, ona sadrži veliku količinu hemijskih supstanci koje se ugrađuju u plastične polimere tokom proizvodnje (razni aditivi), kao i one prisutne u vodi koje se adsorbuju na površini mikroplastike, kao što su razni

organski i neorganski zagađivači (Godoy i dr., 2019). Sve navedeno predstavlja potencijalni faktor koji može doprinijeti gubitku biološke raznovrsnosti u okeanima i morima (Gall i Thompson, 2015), ali i do ozbiljnih posljedica po zdravlje ljudi usled prekomjernog konzumiranja kontaminirane hrane iz mora.

U simbiozi, teški metali i mikroplastika imaju pojačane negativne efekte na živi svijet, sa posebnim akcentom na morske ekosisteme zbog čega je neophodno njihovo proučavanje i ispitivanje u morskom sedimentu i živim organizmima kao najvažnijim abiotičkim i biotičkim indikatorima. Sedimenti, osim što predstavljaju stanište mnogim morskim organizmima oni su i taložišta ali i potencijalni izvori brojnih zagađujućih supstanci. Koncentracija zagađujućih supstanci u sedimentu može biti nekoliko puta veća nego u vodenom stubu. Na osnovu dobijenih podataka u sedimentu dobija se jasna slika o kvalitetu morskog ekosistema, što sediment čini pogodnim indikatorom zagađenja (Joksimović i dr., 2016). Međutim, da bi se dobili podaci o bioraspodjivosti zagađivača, procjeni rizika, sve češće se živi organizmi koriste kao biološki indikatori zagađenja morske sredine (Perošević–Bajčeta, 2020).

Riba, kao i ostali morski organizmi, može da sadrži razne zagađujuće supstance kao posledicu zagađenja morske vode. Riba se smatra dragocjenim izvorom proteina u ljudskoj ishrani, a kako njena potrošnja ne bi predstavljala rizik po zdravlje ljudi naglašava se potreba za kontinuiranim ispitivanjem eventualnog prisustva štetnih i opasnih materija u ribama (Burger i Gochfeld, 2009). Ribe se smatraju važnim bioindikatorima u vodenim ekosistemima za procjenu zagađenja (Hosseini i dr., 2015; Zaza i dr., 2015; Authman i dr., 2015; Bellas i dr., 2016; Capillo i dr., 2019), pri čemu mogu da akumuliraju organske i neorganske zagađivače i dobri su pokazatelji dugoročnih efekata (Milošković, 2016). U ovom istraživanju odabrane su dvije vrste riba kao bioindikatori zagađenja teškim metalima i mikroplastikom na crnogorskom primorju: (1) barbun (*Mullus barbatus*) koji predstavlja bentosnu pridnenu vrstu i (2) oslić (*Merluccius merluccius*) koji predstavlja bentopelagičnu pridnenu vrstu u crnogorskom podmorju. Obje vrste su već korišćene kao ekotoksikološki bioindikatori u Sredozemnom moru zbog svoje komercijalne vrijednosti, ekoloških implikacija i različitih navika hranjenja (Bayarri i dr., 2001; Marigomez i dr., 2006; Perugini i dr., 2013; Belhoucine i dr., 2014), što omogućava poređenje sa literaturnim podacima iz regiona i šire.

Cilj ovog rada bio je da se procjeni ekološko stanje mora na osnovu sadržaja teških metala i mikroplastike u sedimentu i komercijalnim vrstama riba na crnogorskom primorju primjenom

multidisciplinarnog pristupa koji uključuje savremene hemijske metode analize teških metala i jedinstvenu metodu određivanja mikroplastike u oba matriksa. Konkretno, u uzorcima dvije vrste riba (barbun i oslić) i površinskog sedimenta sa 10 ispitivanih lokacija duž crnogorskog primorja, određene su koncentracije teških metala Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Cd, Ni, As i Hg kao i kvantifikacija i identifikacija prisutne mikroplastike. Uzorkovanje je vršeno u proljećnom i jesenjem periodu tokom dvije istraživačke godine (2019–2020.godine). Izabrane lokacije za analizu sedimenta na prisustvo teških metala i mikroplastike podijeljene su na lokacije koje se nalaze u Bokotorskom zalivu (Dobrota, Orahovac, Sveta Nedjelja, Tivat, Bijela i Herceg Novi) i lokacije koje se nalaze na otvorenom dijelu crnogorskog primorja (Žanjice, Budva, Bar i Ada Bojana). S obzirom da se statičnost mjesta uzorkovanja sedimenta ne diversifikuje kao i mjesta uzorkovanja riba, jer se radi o živim organizmima, ribe potiču iz dva akvatorijuma koja su zbog specifičnosti crnogorske obale podijeljena na Bokotorski zaliv i otvoreno more. Analizirane vrste riba su veoma važne sa ekonomske tačke gledišta za crnogorski region. Ovim istraživanjem prvi put je određen sadržaj i izvršena identifikacija mikroplastike u površinskom sedimentu i ekonomski značajnim vrstama riba na crnogorskom primorju.

TEORIJSKI DIO

1. ZNAČAJ I ZAGAĐENJE MORSKIH EKOSISTEMA

Mora i okeani čine oko 72% Zemljine površine i više od 90% staništa naseljenim živim organizmima. Morska voda je složena mješavina 96.5% vode, 2.5% soli i manjih količina drugih supstanci, uključujući rastvorene neorganske i organske materije, čestice i atmosferske gasove. Značaj i uloga morske vode je veliki i mnogostruk, počev od toga da je morska voda medijum odakle je život potekao, bogat izvor hrane i različitih komercijalno važnih i neophodnih hemijskih elemenata. Pored toga, desalinizacijom morske vode mogu se dobiti neograničene zalihe vode za piće (Goulletquer i dr., 2014). Nedavne studije sugerišu da na okeane otpada 2/3 vrijednosti globalnih dobara ekosistema, što znači da okeani imaju glavnu ulogu u regulaciji klime, obezbjeđuju proteine za ljudsku ishranu i regulišu globalni ciklus vode, hranljivih materija i ugljenika (Yozell i dr., 2020).

Sedimentna staništa, od šljunka do najfinih čestica mulja, pokrivaju veći dio dna okeana i mora i čine najveći pojedinačni ekosistem na zemlji u prostornom pokrivanju. Bentosni organizmi (koji žive na dnu mora) značajno doprinose regulaciji ugljenika, azota i kruženja sumpora, distribuciji i sudbini zagađivača (Yozell i dr., 2020). Struktura i minerološko–petrografski sastav morskog sedimenta utiče na sastav i rasprostranjenje morske biocenoze, što se naročito odnosi na bentosne i bentopelagične organizme (Jardaš 1996; Joksimović, 2007). Sedimenti osim što predstavljaju stanište mnogim morskim organizmima su i mjesto gdje se taloži veliki broj supstanci koje se razgrađuju u kolonama iznad sedimenata. Sedimenti imaju značajnu ulogu u definisanju glavnih hemijskih, fizičkih i / ili bioloških karakteristika vodene sredine. Stanje sedimenta predstavlja arhivu morske istorije i prošlih događaja, zbog čega je sediment pogodan indikator za praćenje stanja životne sredine (Tan i dr., 2016; Ubeid i dr., 2018).

Poslednjih godina hrana iz mora, a naročito riba i njeni proizvodi, zauzimaju značajno mjesto u ishrani ljudi. Njihova potrošnja naročito se povećala od 1995. godine, prije svega zbog njihove hranljive i nutritivne vrijednosti (Baltić i dr., 2009). Riba je prepoznata kao sastavni dio uravnotežene ishrane, odlikuje se malim sadržajem masti i holesterola, visokim sadržajem nezasićenih masnih kiselina i povoljnim odnosom omega–3 i omega–6 masnih kiselina (Mehouel i dr., 2019). Pored toga ona sadrži i druge hranljive sastojke (vitamine, minerale) značajne za ishranu čovjeka. Poznato je da ishrana bogata ribom povoljno utiče na rad mozga, prevenciju i smanjenje učestalosti kardiovaskularnih oboljenja, zatim kod zapaljenskih procesa zglobova, a

najnovija istraživanja pokazuju da pomaže i u prevenciji i liječenju raka (Jovanović, 2015). Iz svega navedenog se može zaključiti da morski ekosistemi imaju neprocjenljiv značaj i ulogu na planeti Zemlji i u cilju njihovog očuvanja i zaštite neophodno je vršiti kontinuirani monitoring morskih ekosistema sa akcentom na očuvanje morskog biodiverziteta i sprječavanje zagađenja.

Pojam zagađenja morskih ekosistema podrazumijeva direktno ili indirektno unošenje različitih materija ili energije koje mijenjaju kvalitet morske vode, ekološke uslove u njoj ili neposredno utiču na žive organizme i njihove zajednice. Mnoge otpadne materije ispoljavaju visok stepen bioakumulativnosti i uzrokuju toksične, mutagene, teratogene i kancerogene efekte u morskim organizmima ili ljudima koji se tim organizmima hrane (Gray, 1982).

Direktno unošenje polutanata u morsku sredinu posledica je ispuštanja otpadnih voda i drugih otpadnih materija, izlivanja zagađujućih materija usled havarija tankera i drugih objekata na moru, odlaganje različitog otpada u more itd. Indirektno zagađenje morske sredine potiče od zagađenih rijeka, podzemnih voda, spiranja polutanata sa kopna ili iz zagađene atmosfere (Jacobs i dr., 2015).

Različite otpadne materije koje dospijevaju u more, izazivaju opšte pogoršanje životnih uslova, ishrane, disanja, izmjene materija, usporavaju rast i razvoj ili izazivaju bolesti i smrtnost organizama (Gray, 1982). Zagađujuće materije mogu da se akumuliraju u pojedinim organizmima i da se kroz lanac ishrane prenose u druge organizme i biotope. Djelovanjem zagađivača u moru mijenja se primarna produkcija, narušava se i mijenja struktura biocenoza i ekosistema. Na taj način se mijenja prenos materija i protok energije u trofičkim slojevima morske vode (Shahidul Islam i Tanaka, 2004).

Najčešći zagađivači morske vode su: nafta i derivati nafte, fenoli, pesticidi, otpadne organske materije, fekalno zagađenje, kancerogene materije, metali, radioaktivni otpad, čvrsti otpad, plastični otpad, termičko zagađenje i dr. (Žikić, 1999).

Evropska mora zaštićena su Okvirnom direktivom o morskoj strategiji (eng. The Marine Strategy Framework Directive – MSFD, 2008/56/EC). MSFD uspostavlja okvir za razvoj morskih strategija dizajniranih za postizanje dobrog ekološkog statusa (eng. Good Ecological Status – GES) u morskom okruženju primjenjujući 11 kvalitativnih deskriptora. Takođe, MSFD naglašava važnost procjene ključnih bioloških odgovora za procjenu zdravlja organizama i povezivanje uočenih odgovora na izloženost zagađivačima (EC, 2008). Zajednička grupa stručnjaka za naučne aspekte zaštite morske sredine (eng. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine

Environmental Protection – GESPM) definiše zagađenje mora kao posledicu različitih antropogenih uticaja, pa se akcenat stavlja na antropogenim aktivnostima, a ne na prirodnim izvorima kontaminenata u životnoj sredini. Okvirna direktiva EU o vodama (eng. Water Framework Directive WFD, Direktiva 2000/60/EC) preporučuje programe praćenja koji su neophodni za procjenu u cilju postizanja dobrog hemijskog i ekološkog statusa vodnih tijela i naglašava važnost biološkog praćenja kvaliteta vode (Joksimović i dr., 2016). Važno je naglasiti da od 2009. godine Institut za biologiju mora u Kotoru sprovodi biomonitoring u okviru Programa za procjenu i kontrolu zagađenja Sredozemnog mora (The Programme for the Assessment and Control of Marine Pollution in the Mediterranean – MED POL), pri čemu su glavne aktivnosti usmjerene na utvrđivanju stanja životne sredine morskog ekosistema na crnogorskoj obali, analizom određenih parametara i biomarkera opisanih u programu MED POL (Joksimović i dr., 2016).

1.1 Sediment kao indikator zagađenja morskih ekosistema

U vodenim ekosistemima, sedimenti su glavni izvori teških metala, pa se na osnovu podataka o zagađenju sedimenta može dobiti projekcija o kvalitetu morskog ekosistema (Joksimović i dr., 2016). Toksičnost sedimenata može se definisati kao ekološka i biološka promjena izazvana kontaminiranjem sedimenata (Balkis i Çağatay, 2001). Raspodjela zagađujućih supstanci u sedimentu pruža dokaze o antropogenom uticaju na morski ekosistem (Salem i dr., 2014). Utvrđeno je da bentosne vrste, one koje žive na dnu i na velikim dubinama i koje su usko povezane sa sedimentom, u većoj mjeri akumuliraju zagađujuće supstance (Reineri i dr., 2014). Sedimenti su heterogeni skupovi mnogobrojnih sorbentnih faza, kao što su: organska materija, oksidi, sulfidi, karbonati, minerali, glina i mulj, čija zastupljenost zavisi od pH vrijednosti, redoks uslova, hidrološkog režima i taloženja (Zhang i dr., 2014). Poznavanje sadržaja organske materije, mineralološkog i granulometrijskog sastava sedimenta je nužno u cilju boljeg razumijevanja raspodjele zagađujućih supstanci i ekološke uloge sedimenata određenog područja (Perošević–Bajčeta, 2020). Granulometrijski sastav daje podatke o zastupljenosti šljunka (> 2 mm), pijeska ($63 \mu\text{m} - 2000 \mu\text{m}$), mulja ($2 \mu\text{m} - 63 \mu\text{m}$) i gline ($< 2 \mu\text{m}$) u sedimentu (Mali i dr., 2017). Za kvalitativnu i kvantitativnu analizu zagađujućih supstanci u sedimentu najčešće se koriste hemijske analize. Međutim, hemijske analize ne daju informacije o biodostupnosti

zagađujućih supstanci, interakciji između hemijskih jedinjenja ili potencijalnim štetnim efektima (Soliman i dr., 2018). Sediment je heterogene strukture, i kao takav sastoji se od sledećih komponenti: intersticijalne vode, koja okružuje čestice sedimenta i čini 50% njegove zapremine, neorganske faze, koju čine delovi stijena i minerala, organske materije i materijala dospjelih antropogenim putem, uključujući i zagađujuće supstance (Perošević–Bajčeta, 2020).

S obzirom na ulogu i značaj sedimenta i činjenicu da stanje morskog sedimenta predstavlja arhivu morske istorije i prošlih događaja, sediment je pogodan indikator za praćenje stanja morskog ekosistema (Tan i dr., 2016; Ubeid i dr., 2018), i neophodno je kontinuirano ispitivati i pratiti koncentracije različitih zagađujućih materija u sedimentu.

1.2 Morski organizmi kao bioindikator zagađenja

Do nedavno se određivanje koncentracije zagađujućih komponenti, u cilju procjene stepena zagađenja morske sredine, vršilo samo u vodi i sedimentu. Međutim, ovakvim pristupom se ne dobijaju informacije o riziku koji nastaje usled biodostupnosti, biokoncentracije, bioakumulacije ili biomagnifikacije zagađujućih komponenti od strane vodenih organizama (Maceda–Veiga i dr., 2013).

Biodostupnost predstavlja dio od sveukupne koncentracije određene supstance prisutne u životnoj sredini, koju organizam može da apsorbuje iz okruženja i/ili preko hrane (Perošević–Bajčeta, 2020). Kada je organizam izložen nekoj zagađujućoj supstanci, biodostupnost je parametar koji određuje da li će ta supstanca štetno djelovati na njega (Peijnenburg i Jager, 2003).

Bioakumulacija predstavlja sposobnost organizama (biljnog ili životinjskog) da akumulira toksična jedinjenja u tkivima njihovog sistema usled apsorpcije te supstance iz životne sredine. Ovaj proces se odvija unutar trofičkog nivoa. Koncentracija toksičnih jedinjenja u tkivima može dostići viši nivo nego u okolini. Bioakumulacija može da bude posledica biokoncentracije ili biomagnifikacije (Milanov, 2014). Nivo bioakumulacije toksičnih jedinjenja u tkivima živih organizama je pod uticajem biotičkih i abiotičkih faktora, poput biološkog staništa, hemijske forme jedinjenja u vodi, temperature vode, pH vrijednosti, koncentracije rastvorenog kiseonika, kao i pola, starosti, tjelesne mase i fiziološkog stanja organizma (Has–Schon i dr., 2006).

Biokoncentracija predstavlja akumulaciju toksičnih jedinjenja u tkivu nekog organizma do nivoa koji je veći nego u njegovom okruženju, tj. proces koji se dešava kada je unošenje neke supstance u tkivo organizma veće i brže od izlučivanja iste. Nakupljanje opasnih materija u vodenim organizmima predstavlja rizik od unošenja ovih supstanci u organizam čovjeka putem hrane (Milanov, 2014).

Biomagnifikacija predstavlja porast koncentracije kontaminanta u organizmu, od nižeg ka višem trofičkom nivou u okviru istog lanca ishrane, a usled bioakumulacije iz hrane (McGeer i dr., 2004). Dok su biokoncentracija i bioakumulacija procesi koji se dešavaju unutar organizma, biomagnifikacija se dešava kroz lanac ishrane. Izražava se kao odnos koncentracije u organizmu na višem trofičkom nivou u odnosu na koncentraciju u organizmu na nižem trofičkom nivou. Proces biomagnifikacije najuočljiviji je u akvatičnoj sredini, pa se ribe kao jedna od krajnjih karika u lancu ishrane smatraju dobrim bioindikatorima kontaminacije akvatične sredine (Spodniewska i Barski, 2013).

Analiziranje zagađivača u živim organizmima u odnosu na abiotsko okruženje pruža precizne informacije o bioraspoloživosti zagađivača i postizanja tačne procjene rizika u cilju bezbjednosti morskih organizama (Olusola i Festus, 2015). Iz navedenih razloga, danas se živi organizmi sve više koriste kao biološki indikatori zagađenja morske sredine (Bonanno i Orlando-Bonaca, 2018).

Organizmi koji se mogu uspješno koristiti za kvantifikaciju relativnih nivoa zagađenja, mjerenjem koncentracije zagađivača u njihovim tkivima, smatraju se biološkim indikatorima (Rinderhagen i dr., 2000). Bioindikatori daju korisne informacije o mogućim efektima zagađujućih materija na populacije (Joksimović i dr., 2016). Vodeni organizmi akumuliraju zagađujuće supstance iz vode, hrane i sedimenta (Schintu i dr., 2008). Fossi i dr. (2018) predložili su panel opštih kriterijuma prilikom odabira indikatorskih vrsta za procjenu uticaja morskih kontaminenata. Takvi kriterijumi se zasnivaju na:

- osnovnim informacijama o organizmima (staništu, trofičnom nivou, načinu hranjenja, tolerantnost na promjene uslova sredine, životni vijek...);
- prostornoj distribuciji (stvarni “predstavnik” za dato područje);
- komercijalnom značaju;
- dokumentovanom unošenju kontaminenata;
- dostupnost za sakupljanje / uzorkovanje, identifikaciju i rukovanje (Fossi i dr., 2018).

1.2.1 Riba kao bioindiktori zagađenja morskih ekosistema

U programu biomonitoringa najbitniji je izbor vrsta koje će se koristiti. U novije vrijeme, među bioindikatorima nove generacije, riba zauzima sve veći značaj kao indikator procjene kvaliteta životne sredine u različitim vodenim ekosistemima, najprije zbog njihove sposobnosti bioakumulacije i biomagnifikacije duž trofičkog lanca (Salvaggio i dr., 2020).

Riba, kao i ostala hrana iz mora, može da sadrži razne zagađujuće supstance u različitim koncentracijama, kao posledica zagađenja morske vode. Niske koncentracije zagađujućih supstanci neće imati značajan uticaj na samu ribu (npr. neke znake bolesti), ali može izazvati smanjenje plodnosti ribljih populacija, što može dovesti do dugotrajnog pada i eventualnog izumiranja ovog prirodnog resursa (Authman i dr., 2015). Riba se smatra dragocjenim izvorom proteina u ljudskoj ishrani, međutim prisustvo toksičnih supstanci u ribama može predstavljati rizik po zdravlje ljudi usled konzumiranja istih (El-Moselhy i dr., 2014). Upravo iz ovih razloga, posebnu pažnju treba posvetiti kontinuiranom ispitivanju eventualnog prisustva štetnih i opasnih materija koje negativno mogu djelovati na morske organizme koji ih usvajaju (poremećaj metabolizma, smanjenje rasta, smanjenje životnog vijeka, poremećaj reprodukcije, stvaranje deformiteta, uginuće), na poremećaj u morskom lancu ishrane, ugrožavanje morskog biodiveriteta, kao i na zdravlje ljudi (Burger i Gochfeld, 2009).

Ribe se smatraju značajnijim bioindikatorima u vodenim ekosistemima za procjenu zagađenja, kao i za procjenu kvaliteta mesa ribe i potencijalnog rizika po zdravlje ljudi (Alhas i dr., 2009; Authman i dr., 2015; Hosseini i dr., 2015; Zaza i dr., 2015; Bellas i dr., 2016). Za razliku od drugih morskih organizama, riba dobro akumulira organske i neorganske zagađujuće supstance iz vodene sredine, dobri su pokazatelji dugoročnih efekata (i do nekoliko godina) i širokih uslova staništa, lako se prikupljaju i identifikuju do nivoa vrste (Milošković, 2016). U literaturi se navodi da je poželjno da više od jedne vrste ribe bude uključeno i analizirano u komparativnim studijama životne sredine usled značajnih varijacija u procesima zagađenja (Burger i Gochfeld, 2009), kao i da izbor indikatorske vrste ne treba da bude ograničen samo na određeni nivo lanca ishrane (Agah i dr., 2009).

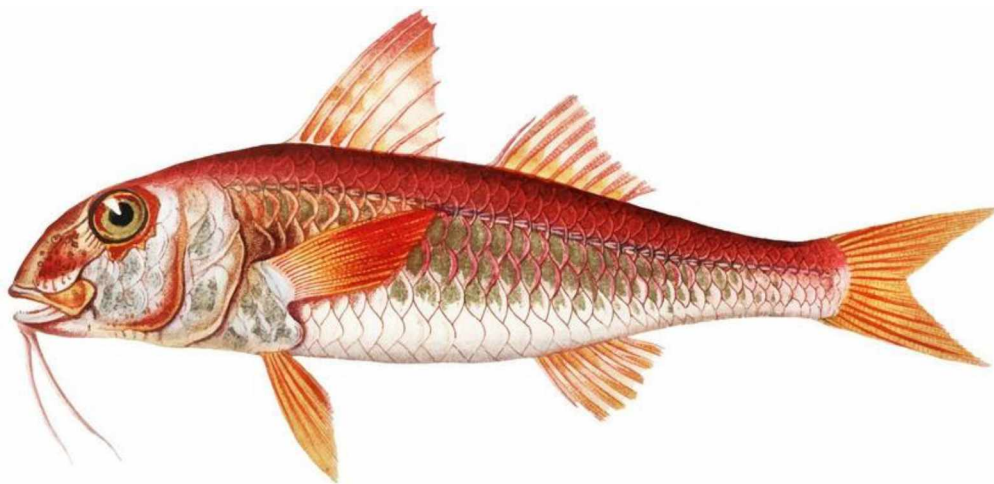
Vodeći se svim navedenim kriterijumima, u ovom istraživanju odabrane su dvije vrste riba kao bioindikatore zagađenja teškim metalima i mikroplastikom na crnogorskom primorju: (1) barbun (*Mullus barbatus*) koji predstavlja bentosnu pridnenu vrstu i (2) oslić (*Merluccius*

merluccius) koji predstavlja bentopelagičnu pridnenu vrstu. Obje vrste već su korišćene kao ekotoksikološki bioindikator u Sredozemnom moru zbog svoje komercijalne vrijednosti, ekoloških implikacija i različitih navika hranjenja (Bayarri i dr., 2001; Marigomez i dr., 2006; Perugini i dr., 2013; Belhoucine i dr., 2014). *M. barbatus* i *M. merluccius* se koriste kao biomonitori za identifikaciju geografskih obrazaca i vremenskih trendova zagađenja mora u okviru španskog programa praćenja zagađenja mora (Spanish Marine Pollution Monitoring Programme – SMP) (Bellas i dr., 2016). Barbun je od strane MedPol programa (Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programme) prihvaćen kao značajna indikatorska vrsta za praćenje zagađenja (Burgeot i dr., 1996), dok Salvaggio i dr. (2020) sugerišu da se oslić može smatrati važnom i korisnom vrstom za praćenje stanja životne sredine kroz studije bioakumulacije i biomagnifikacije. S obzirom da barbun i oslić nisu migratorne vrste i da su glavna meta komercijalnog ribolova, dodatne su prednosti pri njihovom korišćenju kao ekotoksikoloških bioindikatora u Sredozemnom moru (Bayarri i dr., 2001; Marigomez i dr., 2006; Perugini i dr., 2013; Belhoucine i dr., 2014). Postoji značajan broj naučnih radova koji su za bioindikatore zagađenja iz oblasti kako teških metala, tako i mikroplastike primjenjivali upravo oslić i barbun, što govori o izuzetnoj primjenljivosti navedenih vrsta kao bioindikatora zagađenja i omogućava poređenje sa literaturnim podacima iz regiona i svijeta. Iako mišićno tkivo ribe ne predstavlja aktivno tkivo u akumulaciji zagađivača (teških metala) (Višnjić–Jeftić i dr., 2010), obično je analizirano u literaturi s obzirom da je osnovni dio ribe koji čovjek koristi u ishrani, a samim tim i značajni dio zdravstvenog rizika (Yilmaz i Doğan, 2008). Iz svega navedenog, zaključak je da mišićno tkivo najbolje odražava posledice zagađenja akvatičnih ekosistema obuhvatajući i zdravstveni rizik za čovjeka. Prema Lusher i dr. (2017) veći broj istraživača je za analizu prisustva mikroplastike koristio gastrointestinalni trakt (GIT) riba (želudac i crijeva) u odnosu na cijeli organizam, jer je ingestija jedan od glavnih puteva ulaska mikroplastike u organizam riba. U ovoj doktorskoj disertaciji korišćeno je mišićno tkivo ispitivanih vrsta riba na prisutvo teških metala i GIT riba za analizu prisustva mikroplastike.

1.2.1.1 Barbun, *Mullus barbatus* (Linnaeus, 1758)

Mullus barbatus, barbun, trlja, je bentosna pridnena riba, veoma je brojna i rasprostranjena duž cijele obale Jadranskog mora (Slika 1.1). Živi u jatima, naseljava pjeskovito i muljevito dno

kontinentalnog šelfa dubine od 10 do 500 m. Mrijesti se krajem zime do početka ljeta i u tom periodu zalazi u pliće kanale uz obalu. Hrani se najčešće polihetama, školjkama, rakovima, puževima, nematodama i drugim organizmima koji se nalaze na dnu mora (Jardas, 1996; Konstantinos i Vasiliki, 2002). Može dostići dužinu do 32 cm i težinu do 700 g. Polnu zrelost dostiže u drugoj godini kada dostigne dužinu od 12 do 14 cm (Cherif, 2007).



Slika 1.1 Barbun, *Mullus barbatus* (Linnaeus, 1758) (<https://bit.ly/3M2Wkde>)

Barbun ima afnitet prema vodama sa niskim salinitetom (Matić–Skoko i dr., 2018). Najčešće se lovi kočom, ova vrsta je veoma zastupljena u ulovu kočara na crnogorskom primorju, tj. nalazi se na drugom mjestu, odmah iza oslića. Meso barbuna sadrži veliki procenat joda, što ga čini veoma ukusnom i cijenjenom ribom (Joksimović, 2007).

1.3.1.2 Oslić, *Merluccius merluccius* (Linnaeus, 1758)

Merluccius merluccius, oslić, luc ili mol (lokalni nazivi) je komercijalno značajna bentopelagična pridnena vrsta (Slika 1.2). Oslić uglavnom preferira muljevito i pjeskovito dno i distribuira se u rasponu dubine od 70 do 500 m (Girgin i Bašusta, 2020). Ova vrsta je uglavnom mesožder, najčešće se hrani ribama, rakovima, mekušcima (Philips, 2012). Oslić se nalazi u dubljim slojevima vode tokom dana, a noću se premiješta u pliće slojeve (Froese i Pauly 2018). Lovi se najčešće kočama, zatim parangalima i mrežama (Uzer i dr., 2019). Može narasti do 130 cm dužine i dostići težinu do 5 kg, veličina im se obično kreće od 12 do 60 cm. Mrijeste se skoro

čitave godine, intenzivnije tokom jeseni i zime. Ženke sazrijevaju pri dužini od 23 do 33 cm, a mužjaci pri dužini od 20 do 28 cm (Jardas, 1996). Oslić je jedna od najrasprostranjenijih riba u Jadranskom moru. U kočarskim ulovima na crnogorskoj obali zauzima prvo mjesto po procentualnom i težinskom učešću. Meso oslića je veoma cijenjeno zbog svoje mekoće, nije masno, lako je svarljivo (Joksimović, 2007).



Slika 1.2 Oslić, *Merluccius merluccius* (Linnaeus, 1758) (<https://bit.ly/3smcHK4>)

2. TEŠKI METALI

2.1 Osnovne karakteristike teških metala

Termin teški metali je različito definisani od strane pojedinih naučnika. Određene definicije se zasnivaju na gustini, na atomskoj težini, na hemijskim svojstvima ili toksičnosti. Takođe, teški metali se definišu i kao elementi u tragovima, jer se javljaju u niskim koncentracijama u biološkim sistemima. Termin „teški metali“ se često koristi kao naziv za grupu metala i polumetala (metaloida) koji su povezani sa kontaminacijom i potencijalnom toksičnošću ili ekotoksičnošću (Ali i dr., 2019). Najčešće, termin teški metali se odnosi na grupu metala i metaloida sa atomskom težinom većom od 5 g/cm^3 (Duruibe i dr., 2007).

Metali se na osnovu biološke uloge mogu podijeliti na esencijalne (sa poznatom biološkom funkcijom) kao što su: Cu, Cr, Fe, Mn, Zn i neesencijalne (sa nepoznatom biološkom funkcijom) kao što su: Pb, Cd, Hg, As (Fallah i dr., 2011). Esencijalni metali regulišu niz fizioloških mehanizama ključnih za funkcionisanje i razvoj organa kod čovjeka, pa njihov nedostatak može dovesti do različitih oboljenja kod čovjeka s obzirom da ulaze u sastav ključnih enzima i igraju važnu ulogu u brojnim oksidoredukcionim procesima u organizmu (Blanuša i dr., 2005). Koncentracije u kojima se joni metala mogu smatrati opasnim variraju, pa tako neki od esencijalnih metala u većim koncentracijama od propisanih vrijednosti su toksični, negativno utiču na psihofizički razvoj organizma što dovodi do razvoja različitih bolesti (Golovanova, 2008).

S druge strane, neesencijalni metali koji nemaju poznatu biološku funkciju su izuzetno toksični i pri veoma malim koncentracijama, naročito sa aspekta ljudskog zdravlja (Stanković i dr., 2014). Neesencijalni metali mogu ometati nutritivno esencijalne metale, zamjenjivati esencijalne metale u aktivnim enzimima ili membranskim proteinima (Perošević–Bajčeta, 2020). Neorganska jedinjenja metala ispoljavaju veću toksičnost od organskih jer se lako rastvaraju i mogu proći kroz ćelijsku membranu i dospjeti u organizam (Stanković i dr., 2014; Salem i dr., 2014). Najopasnijim, naročito sa aspekta ljudskog zdravlja, se smatraju elementi iz grupe neesencijalnih metala, Hg, Pb, Cd, As i Cr (Ali i dr., 2019; Balali–Mood i dr., 2021). Uticaj navedenih metala na ljudsko zdravlje redovno je ispitivan od strane Svjetske zdravstvene organizacije (engl. World Health Organization, WHO) (Järup, 2003). Generalno svi metali su toksični ukoliko su prisutni iznad maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) (Sharma, 2014).

Ispitivani metali u ovoj studiji su: gvožđe (Fe), bakar (Cu), cink (Zn), mangan (Mn), nikal (Ni), hrom (Cr), olovo (Pb), kadmijum (Cd), arsen (As) i živa (Hg).

2.1.1 Gvožđe (Fe)

Gvožđe je esencijalni mikroelement potreban svim živim bićima. Biološki, najzastupljeniji su fero (Fe^{2+}) i feri (Fe^{3+}) oblik jona. Prisutan je u hranljivim materijama biljnog i životinjskog porijekla, u pijaćoj vodi i zemljištu. U hrani se nalazi u obliku organskih i neorganskih soli, organskih kompleksa i različitih oblika oksida (Šefer i Sinovec, 2008). Gvožđe je neophodan element za mnoge esencijalne funkcije u organizmu, od kojih je najvažnija, prenos kiseonika, koju obavlja u formi hemoglobina. Takođe, sastavni je dio mioglobina, citohroma i enzima mišićnih ćelija, učestvuje u reakcijama oksidacije potrebnim za proizvodnju energije (Williams 2005; Guyton, 2006). Smanjena količina gvožđa ogleda se u izraženom zamoru, slabom apetitu, smanjenoj otpornosti organizma, anemiji i smanjenju kapaciteta prenosa kiseonika (Vučković i dr., 2010). Međutim, i pored vitalnog značaja koji ima za većinu živih organizama, Fe je potencijalno štetno pri visokim koncentracijama (Dalmacija i Agbaba, 2008). Predoziranje gvožđem je relativno rijetko, visoka koncentracija gvožđa u tkivu povezana je sa nastajanjem i razvojem više patoloških stanja, uključujući i određene kancere, oboljenja jetre i srca, dijabetes, hormonalne abnormalnosti i nefunkcionisanje imunog sistema (Fraga i Oteiza, 2002). Kod riba se taloži na škrgama u obliku feri–hidroksida, što može dovesti do uginuća ribe (Šefer i Sinovec, 2008).

IARC (Međunarodna agencija za istraživanje karcinoma, engl. International Agency for Research on Cancer) svrstava gvožđe u 2B grupu (potencijalno kancerogeni) (IARC, 2018). Kako je gvožđe definisano kao jedna od zagađujućih supstanci u hrani, propisane su dozvoljene vrijednosti Fe prilikom oralnog unosa (JECFA, 2019).

2.1.2 Bakar (Cu)

Bakar spada u esencijalne mikroelemente, neophodne za pravilno odvijanje procesa metabolizma u organizmima ljudi, životinja, kao i biljaka. Široko je rasprostranjen u prirodi i nalazi se najčešće u obliku svojih minerala: halkopirita (CuFeS_2), kuprita (Cu_2O) i azurita

($2\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$), mada je zastupljen i u elementarnom stanju (Jović, 2013). Bakar dospijeva u životnu sredinu najčešće iz industrijskih postrojenja za preradu njegovih ruda, fabričkih ispusta, deponija otpada, otpadnih voda iz domaćinstva, sagorijevanjem fosilnih goriva itd. Bakar se emituje i iz prirodnih izvora poput vulkanskih erupcija, šumskih požara, spiranja tla, raspršivanja prašine i morske vode (ATSDR, 2004). U malim koncentracijama bakar je esencijalan za većinu organizama, neophodan za aktivnost različitih enzima, proteina i za iskorišćenje gvožđa. Deficit bakra u ishrani prouzrokuje anemiju, depresiju, demineralizaciju kostiju, poremećaj u varenju, narušava sintezu fosfatida, dovodi do smanjenja aktivnosti citohromoksidaze (Teodorović, Dimitrijević, 2011). Sa porastom koncentracije, Cu može biti toksičan za biljke i životinje (Ali i dr., 2019). Veće koncentracije Cu izazivaju vrtoglavice, dijareju, hemolitičku anemiju, neurološku i bubrežnu disfunkciju, cirozu jetre, hipertenziju, dermatitis i niz neuroloških poremećaja (Storelli i dr., 2007).

U vodenoj sredini Cu se nalazi u tri osnovna oblika: suspendovanom, koloidnom i rastvorenom. Vodeni organizmi mogu akumulirati rastvoreni Cu direktnom apsorpcijom preko površine tijela, dok se oblici čestica ovog metala unose u organizam ingestijom (Magnusson i dr., 2007).

Navodi se da Cu nema kancerogeno, mutageno dejstvo, niti negativno utiču na reprodukciju (JECFA, 2017). Prema IARC, Cu nije na listi kancerogenih supstanci (IARC, 2018). Međutim, JECFA (Stručni odbor FAO/WHO za aditive u hrani, eng. The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) definiše Cu kao jednu od zagađujućih supstanci u hrani (JECFA, 2019).

2.1.3 Cink (Zn)

Cink spada u važne esencijalne mikroelemente koji učestvuje u brojnim fiziološkim funkcijama i jedan je od najzastupljenijih elemenata u Zemljinoj kori. Najčešće se javlja u obliku svojih minerala: sfalerita (ZnS), smitsonita (ZnCO_3) i cinkita (ZnO) (Guo i dr., 2010). Cink u životnu sredinu dospijeva kako iz prirodnih izvora (erozija tla i šumski požari) tako i iz antropogenih izvora (iskopavanje i prerada ruda, proizvodnja čelika, sagorijevanje uglja i otpada, odlaganje otpada i upotreba đubriva i pesticida koji sadrže Zn) (ATSDR, 2005). Biološka uloga Zn vezana je za razvoj i održavanje imunog sistema čovjeka, normalni rast, polno sazrijevanje,

replikaciju ćelije, transkripciju i translaciju genetskog materijala, održavanje reproduktivne funkcije jedinke, jačanje imuniteta i brže zarastanje rana (Ćupić i dr., 2010). Više od polovine ukupnog cinka u organizmu nalazi se u mišićima, zbog čega mu se pripisuje značajna uloga u proizvodnji energije i zaštiti od oksidativnog stresa (Williams, 2005; Šefer i Sinovec, 2008). Deficit Zn uzrokuje niz poremećaja, među kojima su slab rast i razvoj, gubitak apetita, dermatitis, alopecija, slabljenje čula ukusa, sporije zarastanje rana, poremećaj reprodukcije i slabljenje imuniteta (Valko i dr., 2005). Toksične doze cinka teško je precizirati pošto one ne zavise samo od unijetog cinka, već i od koncentracije i interakcije sa drugim elementima i jedinjenjima (USEPA, 2005; Šefer i Sinovec, 2008). Povećanje koncentracije cinka kod čovjeka može izazvati anemiju, grčeve, oštećenja pankreasa, vrtoglavicu i povraćanje. Unos veće količine cinka može da dovede do deficita bakra (Williams, 2005).

Vodeni organizmi mogu da akumuliraju cink kako iz vode tako i iz hrane. Cink se takođe u određenoj mjeri bioakumulira i u ribama, pri čemu stepen bioakumulacije u mnogome zavisi od puta ekspozicije, kao i uslova koji vladaju u posmatranoj vodenoj sredini. Međutim, toksični efekti cinka na rast ili opstanak riba nisu detaljno utvrđeni (Hoffman i dr., 2003).

JECFA definiše cink kao zagađujuću supstancu u hrani (JECFA, 2019), a IARC definiše cink kao nekancerogen agens (IARC, 2018).

2.1.4 Mangan (Mn)

Mangan je srebrnasto sivi, tvrd i krt metal. Mangan je jedan od najrasprostranjenijih elemenata u zemlji i obično se javlja zajedno sa gvožđem. Od ruda mangana najvažnija je piroluzit (MnO_2). Najznačajnija oksidaciona stanja sa aspekta životne sredine i biologije su: Mn^{2+} , Mn^{4+} i Mn^{7+} (WHO, 2011). Mangan je neophodan (esencijalni) element za sve oblike života, koji učestvuje u nizu metaboličkih funkcija, uključujući razvoj skeletnog sistema, metabolizam energije, aktivaciju određenih enzima, funkcioniranje nervnog sistema, rast vezivnog tkiva, zgrušavanje krvi, funkcioniranje imunološkog sistema, pravilnu funkciju reproduktivnih hormona (ATSDR, 2012). Njegov nedostatak ima značajan uticaj na proizvodnju hijaluronske kiseline, hondroitinsulfata, heparina, kao i druge oblike mukopolisaharida koji su važni za rast i održavanje vezivnog tkiva, hrskavice i kostiju (Santamaria, 2008; ATSDR, 2013; EFSA, 2013).

Toksičnost mangana prvi put je zabilježena pri profesionalnoj izloženosti hronično visokim količinama mangana ili pri slučajnom udisaju velikih količina. Hronično udisanje visokih koncentracija mangana posebno utiče na mozak, izaziva neurodegenerativni poremećaj i neurobihevioralni poremećaj (Santamaria, 2008). Kada je u pitanju oralni unos, Mn se smatra jednim od najmanje toksičnih elemenata (EFSA, 2013). U tijelu riba Mn se akumulira primarno preko hrane. Međutim, do sada nisu dokazani štetni efekti kod riba povezani sa ekspozicijom mangana preko ishrane (Dalmacija i Agbaba, 2008).

JECFA mangan definiše kao ne zagađujuću supstancu u hrani (JECFA, 2019), a IARC definiše mangan kao nekancerogenu supstancu (IARC, 2018).

2.1.5 Nikal (Ni)

Nikal je prirodni sastojak Zemljine kore i relativno široko rasprostranjen u životnoj sredini. Nalazi se u mnogim rudama kao sulfid, arsenid, antimonid, silikat i oksid (ATSDR, 2005). Glavni antropogeni izvori nikla u životnoj sredini su: proizvodnja nikla, sagorijevanje i spaljivanje fosilnih goriva, razni metalurški procesi, hemijska industrija i dr. (Bhalerao i dr., 2015). Za više životinje i čovjeka Ni je neesencijalan, ali je esencijalan za biljke i pojedine životinje (ATSDR, 2005; Sachan i Lal, 2017) zbog čega je često zastupljen u prehrambenim proizvodima. Ljudska populacija najčešće unosi Ni putem hrane (Perošević–Bajčeta, 2020). Ljudska populacija je najčešće izložena povišenim koncentracijama Ni u industrijama gdje se upotrebljavaju i/ili izrađuju proizvodi na bazi ovog elementa (Perošević–Bajčeta, 2020). Udisanje prašine koja sadrži Ni može dovesti do hroničnog bronhitisa, smanjene funkcije pluća, do karcinoma pluća i nazalnih sinusa (ATSDR, 2005). Nikal je jedan od najmobilnijih metala u akvatičnoj sredini. Nikal je umjereno toksičan za većinu vrsta akvatičnih biljaka, mada je najmanje toksičan za beskičmenjake i ribe (Weiner, 2008).

Jedinjenja Ni su prema IARC svrstana u prvu grupu kancerogenih agenasa, a metalni oblici Ni (legure, implantirani) u grupu potencijalno kancerogenih agenasa (2B) (IARC, 2018). JECFA definiše Ni kao ne zagađujuću supstancu u hrani (JECFA, 2019).

2.1.6 Hrom (Cr)

Hrom je srebrnobijeli metal, otporan na koroziju. U elementarnom stanju je mek, lako se oblikuje i kuje. Hrom se u prirodi nalazi u oksidacionim stanjima od -2 do +6. Gotovo sav hrom u prirodi nalazi se u trovalentnom obliku (Cr^{+3}), dok je šestovalentni hrom (Cr^{+6}) uglavnom industrijskog porijekla (Zayed i Terry, 2003).

Sam hrom nije otrovan, ali njegova jedinjenja jesu, pa se najotrovnijima smatraju jedinjenja sa oksidacionim brojem +6, usled veće biodostupnosti (ATSDR, 2008). Cr^{3+} je esencijalan za čovjeka. Smatra se da Cr^{3+} može djelovati preventivno kod ateroskleroze i dijabetesa, kao i da ima važnu ulogu za metabolizam glukoze i lipida i iskorišćavanje amino kiselina. Međutim, usled prekoračenja određene koncentracije, Cr^{3+} može imati negativne efekte za zdravlje čovjeka (Guertin, 2004). S druge strane, jedinjenja Cr^{6+} su toksične supstance, industrijskog porijekla, i među prvim su supstancama klasifikovanim u grupu kancerogena (Tchounwou i dr., 2012). Negativni zdravstveni efekti vezani za ekspoziciju Cr^{6+} uključuju: dijareju, krvarenje crijeva, slabljenje imunog sistema, grčeve i oštećenje jetre i bubrega, kao i rak bubrega. Pored navedenog, Cr^{6+} je mutagen, može ispoljiti toksično dejstvo na plod, s obzirom na činjenicu da prolazi kroz placentu (Farag i dr., 2006).

Hrom u vodenj sredini, dovodi do ispoljavanja širokog opsega štetnih efekata kod vodenih organizama. Kod riba je uočen smanjen rast, hromozomske aberacije, smanjena otpornost na bolesti, kao i morfološke promjene (Chen i dr., 2015).

IARC svrstava Cr^{6+} u prvu grupu kancerogena, a metalni Cr i Cr^{3+} nisu klasifikovani kao agensi sa kancerogenim dejstvom na ljude (IARC, 2018). Agencije za toksične supstance i registar bolesti (engl. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR) klasifikuje Cr^{6+} unutar Liste prioritetnih supstanci na 17. mjestu (ATSDR, 2017). Sa druge strane, JECFA ne definiše Cr kao zagađujuću supstancu u hrani (JECFA, 2019).

2.1.7 Olovo (Pb)

Olovo je teški metal plavkastosive boje, u prirodi se obično javlja u neorganskom obliku (ATSDR, 2005). Olovo gradi jedinjenja u kojima ima oksidacione brojeve +2 i +4. Rijetko se nalazi u prirodi u čistom obliku, njegovi najpoznatiji minerali su galenit (PbS) i anglezit (PbSO_4) (Tchounwou i dr., 2012). Najznačajniji izvori kontaminacije životne sredine olovom su: industrija

čelika i gvožđa, proizvodnja olova, tekstilna industrija, industrija proizvodnje akumulatora, olovni aditivi benzina (tetraetil–olovo), olovne boje, insekticidi pravljeni na bazi olovo–arsenata i dr. (EFSA, 2013).

Olovo i jedinjenja olova su vrlo toksična i predstavljaju veliku prijetnju po zdravlje životinja i čovjeka a lako prodiru u organizam udisanjem aerosola, te unošenjem kontaminirane hrane i vode. Olovo je kumulativan toksikant i unijeto u organizam ima štetne efekte na nervni sistem, reproduktivni sistem i sistem urinarnog trakta (UNEP, 2010). Organoolovna jedinjenja toksičnija su od neorganskih jedinjenja olova. Olovo oštećuje razna tkiva i smatra se sistemskim otrovom. Olovo najčešće potiskuje druge metale iz raznih metaloenzima, dovodeći do njihove inhibicije. Olovo može da zamjeni kalcijum, čime se blokira transport kalcijuma (ATSDR, 2007; Milanov, 2014). Takođe, Pb može da izazove niz negativnih efekata, poput: hipertenzije, oštećenja bubrega, anemije, negativne efekte na plodnost kao i oštećenje DNK lanca (Copat i dr., 2015).

Pri niskom pH vrijednostima, povećanoj tvrdoći vode, kao i povećanom sadržaju organske materije, Pb u akvatičnim sredinama postaje dostupnije. U akvatičnim sredinama, olovo se primarno vezuje za sediment. Negativnom dejstvu olova u akvatičnim ekosistemima najviše su izložene: alge, beskičmenjaci bentosa, embrioni, mlađ riba, kao i vodozemci. Mišićna i neurološka degeneracija i destrukcija, inhibicija rasta, smrtnost, reproduktivni problemi i paraliza su samo neki od negativnih efekata visokih koncentracija olova na ribe (Dalmacija i Agbaba, 2008).

Prema ATSDR, olovo se nalazi na drugom mjestu Liste prioritetnih supstanci (ATSDR, 2017). Prema IARC, organska jedinjenja olova nisu klasifikovana kao kancerogena za ljude (3A), dok neorganska jedinjenja olova pripadaju grupi vjerovatno kancerogenih agenasa za ljude (2A) (IARC, 2006).

2.1.8 Kadmijum (Cd)

Kadmijum je mekan, srebrno–bijel, elastičan i rastegljiv metal, prilično stabilan na sobnoj temperaturi. U prirodi se javlja u rudama cinka, bakra i olova, rijetko se može naći u elementarnom stanju (Valko i dr., 2005). Nema esencijalne biološke funkcije ni za jedan organizam. Najveći broj jedinjenja Cd pripada stepenu oksidacije +2 (Chen i dr., 2015). Najčešće prirodne emisije kadmijuma u životnoj sredini su: vulkanske erupcije, šumski požari i formiranje aerosola morske soli. Sa druge strane, glavni antropogeni izvori kadmijuma su: prerada obojenih metala,

proizvodnja i primjena fosfatnih đubriva, sagorijevanje fosilnih goriva, odlaganje otpada, proizvodnja alkalnih baterija, akumulatora, plastike, stakla, pigmenata, raznih legura i dr. (UNEP, 2010). Bilo da su u obliku dima, prašine ili rastvora, sva jedinjenja kadmijuma su toksična (ATSDR, 2008). Kadmijum je toksičan sa višestrukim štetnim zdravstvenim efektima nakon dugotrajnog oralnog izlaganja, uključujući disfunkciju bubrega, jetre, oštećenje kostiju, mozga, srca i centralnog nervnog sistema (ATSDR, 2008; Copat i dr., 2015). Kadmijum je karcinogen i najčešće je povezan sa kancerom bubrega, pluća, prostate i pankreasa. Unos kadmijuma kod ljudi i životinja uslovljen je mehanizmom transporta kalcijuma i gvožđa, gdje on zamjenjuje ove elemente i biva pogrešno identifikovan kao esencijalni element (Yu i dr., 2017).

Prva karika uključivanja kadmijuma u vodeni lanac ishrane su obično plavozelene alge, zatim vodeni organizmi putem kojih dospjevaju i u organizam čovjeka (Jovanović, 2015). S obzirom da morski organizmi mogu da akumuliraju kadmijum, osobe koje često konzumiraju hranu iz mora predstavljaju rizičnu grupu.

Kadmijum se na Listi prioriternih supstanci ATSDR nalazi na sedmom mjestu, a od strane IARC svrstan je u prvu grupu kancerogena (ATSDR, 2017; IARC, 2018).

2.1.9 Arsen (As)

Arsen pripada metaloidima, svijetlo sive je boje sa metalnim sjajem. U elementarnom stanju je slabo toksičan, međutim njegova jedinjenja kao što su arsen(III) oksid, arseniti i arsenati su vrlo toksični. Postoji u tri alotropske modifikacije: sivi, žuti i crni arsen. Arsen se javlja u više oksidacionih stanja, ali +3 i +5 su najčešći oblici u prirodi. U biosferi je prisutan u organskoj i neorganskoj formi, a nalazi se u atmosferi, zemljištu, stjenama, prirodnim vodama i organizmima (Tchounwou i dr., 2012). Antropogeni izvori arsena u životnoj sredini su: termoelektrane na čvrsto gorivo (mrki ugalj), topionice bakra, sagorijevanje drveta, ulja, gradski otpad, proizvodnja pamuka i dr. (Goyer i Clarksom, 2001). Upotreba jedinjenja arsena kao herbicida, pesticida i fungicida su dodatni izvori zagađenja životne sredine ovim metaloidom (Teodorović i Dimitrijević, 2011).

Opšta izloženost stanovništva arsenu uglavnom je putem hrane i vode za piće. Akutno trovanje je uglavnom akcidentalnog tipa, a može da bude letalno i traje od nekoliko sekundi pa do par sati (ATSDR, 2003). Oralna izloženost As uključuje široku grupu zdravstvenih poremećaja: mučnine, povraćanja, abdominalnih bolova, dijareje, groznice, poremećaja centralnog nervnog

sistema, što se može završiti letalnim ishodom (Copat i dr., 2015). Hronično dejstvo arsena nastaje nakon izloženosti koje traje duži vremenski period, od nekoliko dana, pa do više godina, ili pak u više navrata.

Podaci ukazuju da se u ribama, školjkama i drugim morskim plodovima akumuliraju visoke koncentracije arsena, a najveći sadržaj ovog elementa nalazi se u mišićnom tkivu (Falco i dr., 2006; Uneyama i dr., 2007; Višnjić–Jeftić i dr., 2010).

Arsen se nalazi na prvom mjestu Liste prioritetnih supstanci ATSDR (ATSDR, 2017). Po klasifikaciji IARC As pripada prvoj grupi kancerogena, dok se organska jedinjenja arsena ne mogu klasifikovati u pogledu kancerogenog dejstva na ljude (grupa 3) (IARC, 2018). JECFA definiše As kao zagađujuću supstancu u hrani (JECFA, 2019).

2.1.10 Živa (Hg)

Živa je srebrnastobijeli metal, koji se na sobnoj temperaturi nalazi u tečnom stanju. U prirodi se rijetko nalazi u elementarnom stanju, mnogo češće je vezana u obliku minerala. Zagađenje životne sredine ovim metalom nastaje njegovom emisijom kako prirodnim procesima tako i iz antropogenih izvora. Najvažniji antropogeni izvori žive u životnoj sredini su: urbana i industrijska pražnjenja, poljoprivredni materijali, rudarstvo, kao i sagorijevanje fosilnih goriva (Zhang i Wong, 2007). Živa se javlja u tri različita oblika (Barbosa i dr., 2001) koji podrazumjevaju elementarnu živu, živu koja ulazi u sastav neorganskih jedinjenja kao i organski vezanu živu. U parnoj fazi u atmosferi najzastupljeniji oblik žive je njen elementarni oblik (Hg^0) sa 98%, dok je metil–živa (CH_3Hg) u pogledu toksičnosti najvažniji oblik ovog elementa (Goyer i Clarksom, 2001; ATSDR, 2003). Metil–živa nastaje u vodenoj sredini i akumulira se kroz lanac ishrane (JECFA, 2017). U organizam čovjeka živa dopire najčešće na dva načina: konzumiranjem ribe ili oslobađanjem elementarne žive iz dentalnog amalgama (ATSDR, 2003). Živa je jedan od najtoksičnijih metala u životnoj sredini, a odnosi se na: litosferu, hidrosferu, atmosferu i biosferu. Efekti trovanja živom zavise od više faktora: prirode jedinjenja, mjesta i načina ulaska u organizam, količine i dužine izloženosti (Velev i dr., 2009). Organizam brzo apsorbuje živu i skladišti je u jetri, bubrezima, slezini, kostima, zidovima tankog crijeva, mišićima, srcu i plućima, a prodire i u centralni nervni sistem gdje se deponuje u sivoj moždanoj masi (Mumtaz, 2002).

Gutanje ili udisanje visokih koncentracija žive može dovesti i do smrti (UNEP, 2011, Rice i dr., 2014).

Pored bioakumulacije, evidentna je i biomagnifikacija žive. U vodenim ekosistemima živa je u većoj mjeri prisutna u ribama, i to najčešće kao metil-živa (Merritt i Amirbahman, 2009; Ersoy i Celik, 2010). Prisustvo bilo kog oblika ovog metala u ribama predstavlja potencijalnu opasnost po zdravlje ljudi. Bioakumulacija metil-žive u ribama zavisi od trofičnog nivoa, i u pozitivnoj je korelaciji sa starošću ribe (Zhang i Wong, 2007). Trovanje živom, usled konzumiranja morskih plodova zagađenih metil-živom, zabilježeno je u Japanu 1950. godine, pri čemu su identifikovana nepovratna neurološka oštećenja i teratogeni efekti na ljude (Leonard i dr., 1983; De Flora i dr., 1994).

Živa se nalazi na trećem mjestu Liste prioritetnih supstanci ATSDR (ATSDR, 2017), dok prema klasifikaciji Međunarodne agencije za istraživanje karcinoma, metil-živa pripada grupi mogućih kancerogenih agenasa (2B) (IARC, 2018).

2.2 Porijeklo i toksičnost teških metala

Metali su prirodni sastojci Zemljine kore, a u životnu sredinu uglavnom dospijevaju kao posledica procesa raspadanja stijena i minerala, spiranjem zemljišta, vulkanskih procesa, požara, nanosima vjetra i morskih struja, klimatskih faktora, temperaturnih promjena, atmosferske vode itd., (Fernandez i Olalla, 2000). Elementi poput Al, Fe, Mn i dr. su prisutni u većim koncentracijama u zemljištu, stijenama i vodi, nasuprot elementima Cd, Cu, Zn, Ni i Pb čija je koncentracija u zemljištu, stijenama i vodi niža (Perošević–Bajčeta, 2020).

Intenzivna aktivnost urbane populacije dovela je do značajnog zagađenja životne sredine metalima što izaziva zabrinutost kako sa ekotoksikološke tačke gledišta, tako i sa aspekta ljudskog zdravlja (Tchounwou i dr., 2012; Salem i dr., 2014). Metali unijeti u životnu sredinu kao posledica različitih antropogenih aktivnosti, direktno ili indirektno, kroz vazduh, vodu, zemljište dospijevaju i u ljudski organizam (Perošević–Bajčeta, 2020). Najčešći antropogeni emiteri teških metala u životnu sredinu su: rudnici, topionice, livnice, procesi obrade metala, sagorijevanje fosilnih goriva, nuklearne elektrane, fabrike za proizvodnju plastike, celuloze, papira, tekstila, saobraćaj, otpadne komunalne i industrijske vode, pesticide itd. (Tchounwou i dr., 2012).

Teški metali nisu biorazgradivi, a ne mogu se ukloniti ni procesom sagorijevanja. Toksičnost i postojanost teških metala u prirodi izaziva veliku zabrinutost. Takođe, mogu se akumulirati kako u živom tako i u neživom svijetu. Štetno dejstvo teških metala i metaloida ispoljava se na cijeli ekosistem. Toksikokinetika metala nije dovoljno istražena, jer u organizam mogu dospjeti u elementarnom stanju, u obliku soli ili kao organometalna jedinjenja, pri čemu procesi apsorpcije, raspodjele, deponovanja i eliminacije zavise upravo od oblika u kom se metal nalazi (Plavšić i Žuntar, 2006). Nakon apsorpcije, metali se vezuju za vitalne komponente ćelije, kao što su strukturni proteini, enzimi i nukleinske kiseline, pri čemu utiču na njeno funkcionisanje (Sharma, 2014).

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 dopjevaju u organizam čovjeka, ingestijom, inhalacijom i preko kože. Svoju toksičnost teški metali ispoljavaju kroz sledeće mehanizme:

- blokiranje osnovnih bioloških funkcionalnih grupa biomolekula (npr. proteina i enzima);
- izmještanje esencijalnih metalnih jona kod biomolekula i
- modifikovanje aktivnih formi biomolekula (Tchounwou i dr., 2012; Stanković i dr., 2014).

Teški metali se sve više izučavaju u okviru viših naučnih disciplina, a posebno u toksikologiji i epidemiologiji, budući da se nalaze u životnoj sredini i imaju značajan uticaj. Neželjeni efekti teških metala mogu biti trenutni, mada mnogo češće su kumulativni, a posledice njihovog dejstva mogu biti trajne i značajne (Tchounwou i dr., 2012).

Na toksičnost teških metala u vodi, pored geohemijskog ponašanja i fiziologije posmatrane vrste živog organizma, utiču i brojni drugi faktori, poput:

- parametara vode (temperatura, pH, salinitet, rastvoreni kiseonik, organska materija) koji uslovljavaju fiziološku aktivnost i metabolizam vodenog ekosistema;
- oblika metala u morskoj vodi (organski/neorganski oblik, valentno stanje, slobodni joni/čestice);
- prisustva drugih elemenata (fenomen sinergizma/antagonizma);
- osjetljivosti organizama (starost individue, pol, dostupnosti hrane, ciklus reprodukcije itd.);
- postojanja detoksifikacionih mehanizama – adaptacija organizma na prisustvo toksina (Gheorghe i dr., 2017).

Negativni uticaj povišenih koncentracija metala u životnoj sredini je dodatno pojačan nemogućnošću razgradnje metala, što za posledicu ima bioakumulaciju, biokoncentraciju i biomagnifikaciju pojedinih metala (Ciesielski i dr., 2010).

2.3 Teški metali u morskim ekosistemima

U morskoj sredini metali su prirodno zastupljeni u nižim koncentracijama. Prirodni izvori teških metala u morskoj vodi potiču od: spiranja zemljišta, raspadanja stijena, aerosola vulkanskog porijekla, prašine nošene vjetrom iz sušnih krajeva, kondenzovanih prirodnih gasova, kao i od specifičnog sastava čestica morskih soli (Gedik i Ozturk, 2018). Eksploatacija rude, nafte i gasa u blizini obale, njihova prerada i sagorijevanje, balastne vode sa brodova, industrijske otpadne vode, komunalni i poljoprivredni otpad, kao i deponovanje ili ispuštanje materijala na bazi metala u životnu sredinu, turističke i rekreativne aktivnosti u ljetnjim mjesecima, samo su neki od antropogenih izvora teških metala u morskom ekosistemu (Perošević–Bajčeta, 2020). Teški metali se smatraju glavnim zagađujućim supstancama antropogenog porijekla u morskoj sredini (Krishnakumar i dr., 2018). Zagađenje morske sredine teškim metalima je višedecenijski problem, pa je njihovo određivanje predmet istraživanja mnogih naučnika (Zhuang i Gao, 2014; Makedonski i dr., 2015; Tan i dr., 2016; Ubeid i dr., 2018; Chen i dr., 2018; Savitha, 2018). Prisustvo teških metala u morskim ekosistemima iznad MDK direktno ugrožava život biljaka, životinja pa i ljudi. Određivanje sadržaja teških metala u vodi, sedimentu i živim organizmima je veoma važno i obavezni su parametri koji se određuju monitoringom (Lacatusu i dr., 2009; Ozturk i dr., 2009; Ahmad i Sarah, 2015).

Problem zagađenja morske sredine metalima prepoznat je i od strane Evropske komisije. Okvirna direktiva o morskoj strategiji (MSFD) navodi da zagađujuće supstance, uključujući i teške metale, moraju biti na nivou koji ne izaziva efekte zagađenja u moru (MSFD, 2008/56/EC). Koncentracije ovih supstanci ne smiju prelaziti pravilnikom utvrđene granične vrijednosti u ribama i ostalim plodovima mora koji se koriste u ljudskoj ishrani, zbog čega je redovna kontrola njihove koncentracije od izuzetnog značaja (EC, 2008).

2.3.1 Teški metali u sedimentima

Teški metali u morskoj vodi imaju tendenciju da budu ugrađeni (istaloženi) u sedimente. Sedimenti predstavljaju primarnu sredinu akumulacije teških metala nakon nekoliko procesa kao što su: adsorpcija, padavine, procesi difuzije, hemijske reakcije, biološka aktivnost i kombinacija navedenih pojava (Tan i dr., 2016), ali i potencijalni sekundarni izvor teških metala (Chen i dr., 2018). U morskoj vodi, sediment može djelovati kao izvor metala kad god se promijene prirodni i geohemijski uslovi u kontaktnom sloju sediment–morska voda, tako da teški metali iz sedimenta mogu biti direktno dostupni morskim organizmima (Batayneh i dr., 2015). Istraživanja pokazuju da su koncentracije metala u sedimentu znatno više nego u vodenom stubu (Perošević–Bajčeta, 2020). Raspodjela teških metala u sedimentu daje uvid o antropogenom uticaju na morski ekosistem (Ghani, 2015).

Zagađenje sedimenta teškim metalima može uticati na kvalitet vode i bioakumulaciju metala u vodenim organizmima, što rezultira potencijalnim dugoročnim implikacijama na ljudsko zdravlje i ekosistem (Olusola i Festus, 2015). Prisustvo ispitivanih elemenata u sedimentima zavisi od lokacije, fizičkih, hemijskih, i bioloških karakteristika, kao i od uticaja antropogenih aktivnosti (Salem i dr., 2014).

Priobalna područja, naročito luke i brodogradilišta, koji kontinuirano emituju teške metale, imaju visoko kontaminirane sedimente, što predstavlja opasnost za živi svijet u toj oblasti (Perošević–Bajčeta, 2020). Na koncentraciju i distribuciju teških metala u morskom sedimentu utiče više faktora: granulometrijski i mineraloški sastav, hidrodinamički transporti, industrijska ispuštanja, otpadne vode i brodske aktivnosti (Joksimović i dr., 2019). Veoma važan faktor prilikom praćenja zagađenja morskog sedimenta metalima je njegov granulometrijski sastav jer su teški metali najčešće vezani za manju frakciju sedimenta poput čestica gline i mulja, prečnika < 63 μm (Mali i dr., 2017). Prostorni raspored teških metala u morskom sedimentu je od velike važnosti za određivanje istorije zagađenja vodenog okruženja, a takođe pruža osnovne informacije za identifikovanje mogućih izvora zagađenja i prikaz područja gdje koncentracije metala prelazi propisane granične vrijednosti (Savitha i dr., 2018).

Budući da sedimenti odražavaju dugoročni kvalitet morskih sistema, procjena kvaliteta i praćenje zagađenja sedimenta sprovode se u cilju određivanja u kojoj mjeri je sediment rezervoar

i sekundarni izvor zagađujućih supstanci na osnovu deponovane količine istraživanih metala u uzorcima sedimenta (Joksimović, 2012; Perošević–Bajčeta, 2020).

2.3.2 Teški metali u ribama

Bioindikatori imaju važnu ulogu u procjeni bioraspoloživosti teških metala u morskom ekosistemu. Bioakumulacija teških metala u tkivima morskih organizama je indirektan pokazatelj zastupljenosti i dostupnosti elemenata u morskoj sredini. Teški metali u morskim ekosistemima mogu biti akumulirani od strane vodenih organizama kao što su ribe i mogu predstavljati potencijalni rizik za zdravlje ekosistema. Ribe akumuliraju teške metale preko hrane, vode i sedimenta (Tas i dr., 2011). Sadržaj teških metala u ribama negativno utiče na njihov metabolizam, osnovne biološke procese, reprodukciju i povećava procenat uginuća i stvaranja deformiteta. Prirodno stanište riba utiče na koncentraciju metala u njihovim tkivima. Toksično dejstvo metala je posebno izraženo u ranim fazama razvoja ribe i negativno utiče na različite metaboličke procese u razvoju ribe (naročito embriona), što rezultira razvojem retardacija, morfološke i funkcionalne deformacije ili smrt najosetljivijih jedinki (Ibrahim i dr., 2013). Osim staništa, ishrana je jednako važan i odlučujući faktor za akumulaciju metala i samim tim za prisustvo metala u tkivima riba. Koncentracija teških metala raste sa porastom nivoa u lancu ishrane, biomagnifikacija, što je dokazano za Hg (Renieri i dr., 2014). Predatori koji su visoko pozicionirani u lancu ishrane poput ajkule, sabljarkе i tune imaju veće koncentracije ovog toksičnog elementa. Teški metali akumulirani u ribama mogu narušiti korisne nutritivne vrijednosti ribe, a preko prehrambenog lanca dospjevaju i do čovjeka što može dovesti do zdravstvenih rizika. Zbog svega navedenog, određivanje koncentracije teških metala u morskim organizmima i procjena potencijalnog uticaja na zdravlje čovjeka je veoma važan aspekt (Copat i dr., 2012; Bat i dr., 2015; Mehoul i dr., 2019). U cilju zaštite zdravlja potrošača, koncentracija teških metala u ribi i drugim morskim proizvodima je ograničena pravilnicima u većini zemalja u svijetu. Kako bi se utvrdilo da li je meso ispitivanih vrsta bezbijedno za upotrebu u ljudskoj ishrani, koncentracije teških metala u uzorcima mišićnog tkiva riba se porede sa MDK u ribljem mesu za primjenu u ljudskoj ishrani, ustanovljenim od strane Evropske unije (EU) i nacionalnog zakonodavstva. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO, 2008) i Svjetska organizacija za hranu i poljoprivredu (FAO, 2014) definišu obavezan

monitoring za osam elemenata u ribama, i to za: Hg, Cd, Pb, As, Cu, Zn, Fe i Sn, a monitoring program se preporučuje i za Mn i Cr.

Generalno, nivo akumulacije teških metala u ribama zavisi od načina unosa (putem škrga–respiracija, adsorpcijom površinom tijela i preko digestivnog sistema), perioda izlaganja, metabolizacije i mehanizama eliminacije. Ovi procesi su obično povezani sa faktorima sredine (npr. sa vodom, temperaturom, pH vrijednošću, gustinom, salinitetom), ali i sa starošću, veličinom, metabolizmom organizama, navikama hranjenja, trofičkom položaju, geografskom porijeklu i godišnjem dobu (Dvorak i dr., 2014; Onen i dr., 2015). Toksičnost teških metala u velikoj mjeri zavisi i od prisustva drugih elemenata koji mogu djelovati antagonistički ili sinergetski, kao i od adaptacije organizma na apsorpciju elemenata u tragovima, što ne znači da su ti morski organizmi bezbjedni za ljudsku ishranu (Stanković i dr., 2012; Perošević–Bajčeta, 2020).

Teški metali u morskim ekosistemima mogu prouzrokovati smanjenje raznolikosti i brojnosti morskih vrsta. Rizik koji se prenosi na ljude, u smislu toksičnosti teških metala, je utvrđen analizom koncentracija metala u najčešće korišćenim vrstama visoke ekonomske vrijednosti (Erkan i dr., 2009). Kako su ribe najbolji predatori u vodenom lancu ishrane često se prepoznaju kao dobri indikatori za dugotrajni monitoring akumulacije metala u morskoj sredini (Olusola i Festus, 2015).

2.4 Teški metali, pregled dosadašnjih istraživanja

Teški metali su identifikovani u svim segmentima morske sredine širom svijeta: u vodi, u sedimentima, u živim organizmima kao što su školjke, ribe, morske trave, alge i dr. U ovom dijelu dat je pregled dosadašnjih istraživanja o prisustvu i koncentraciji teških metala u uzorcima površinskog sedimenta i ribe (sa akcentom na barbun i oslić) na području Jadranskog i Sredozemnog mora.

Intenzivnija ispitivanja koncentracije teških metala u sedimentu crnogorskog primorja, a naročito Bokokotorskog zaliva započela su krajem dvadesetog vijeka (Mihailović i Joksimović, 2002). Rezultati tih ispitivanja pokazala su da su značajne količine teških metala prisutne u sedimentu Bokokotorskog zaliva najčešće kao posledica antropogenih aktivnosti. Na osnovu rezultata dobijenih iz novijih studija, koncentracije teških metala u sedimentu crnogorskog primorja znatno variraju od mjesta uzorkovanja (Joksimović i Stanković, 2012; Stanković i dr.,

2015; Joksimović i dr., 2016). Joksimović i dr. (2019) su u radu predstavili koncentracije teških metala (Cu, Ni, Fe, Mn, Cr, As, Pb, Zn, Cd i Hg) u 55 uzoraka sedimenta, prikupljenih sa 11 lokacija duž crnogorskog primorja u periodu od deset istraživačkih godina (2005–2016). Joksimović i dr. (2019) navode da su prosječne koncentracije Fe, As, Cu, Cd, Hg, Pb i Zn u površinskim sedimentima crnogorskog primorja bile veće u poređenju sa površinskim sedimentima južnog Jadrana, dok su koncentracije Mn, Cr i Ni bile slične ili čak niže od prosječnih koncentracija u površinskim sedimentima Južnog i Srednjeg Jadrana (Dolenc i dr., 1998). Osim maksimalnih koncentracija pojedinih elemenata, specifičnih za jedan ili dva uzoraka, ostali rezultati su bili u istom opsegu kao i rezultati dobijeni za različite djelove Jadrana (Dolenc i dr., 1998; Joksimović i dr., 2019). U prosjeku su koncentracije većine ispitivanih teških metala u sedimentu Bokokotorskog zaliva bile su veće u poređenju sa nekim lokacijama na otvorenom djelu crnogorskog primorja, mada su postojale i ekstremne vrijednosti zabilježene na lokacijama izvan zaliva (Joksimović i dr., 2019). Generalno, podaci vezani za istraživanje sadržaja teških metala u sedimentu na crnogorskom primorju, ukazuju da su veće koncentracije metala prisutne u blizini urbanih područja, luka i marina tj. snažnih antropogenih uticaja (Joksimović i dr., 2016). Takođe, geografski položaj, meteorološke karakteristike imaju značajan uticaj na raspodjelu i zadržavanje zagađivača u sedimentu.

U Sloveniji su vršena ispitivanja koncentracije teških metala u površinskom sedimentu kao i potencijalni rizici po životnu sredinu u priobalnom području Luke Kopar i Marine Portorož (Ščančar i dr., 2007; Šmuc i dr., 2018). Ščančar i dr. (2007) naglašavaju da na stepen zagađenja slovenačkog priobalja značajno utiču industrijske i turističke aktivnosti, kao i da su koncentracije teških metala u sedimentu sa područja Marine Portorož uporedivi sa literaturnim podacima iz regiona. Šmuc i dr. (2018) zaključuju da su ispitivani sedimenti na području Luke Kopar manje obogaćeni As, Cd, Cu, Mo, Pn, Sb i Zn i umjereno do visoko obogaćeni sa Ni, kao i da ukupne koncentracije teških metala u sedimentu nisu pokazale rizak po životnu sredinu, ali se sugerise kontinuiran monitoring.

Cukrov i dr. (2011, 2014) su ispitivali koncentracije metala u sedimentima Riječke Luke i Bakarskog zaliva u probalnom dijelu Hrvatske. U obje studije, Cukrov i dr. (2011, 2014) navode da je Hg bila element sa najvišom prosječnom koncentracijom u ispitivanom sedimentu, dok su prosječne koncentracije ostalih ispitivanih metala bile slične sa literaturnim podacima iz regiona. Cukrov i dr. (2011) ukazuju da su antropogeni faktori povezani sa lučkim aktivnostima i dijelom

sa rafinerijom nafte odgovorni za navedeno stanje, pa se preporučuju dalja praćenje stanja sedimenta u Riječkoj Luci. Međutim, studija koja se sprovodila na području Bakarskog zaliva pokazuje da je Bakarski zaliv znatno manje zagađen toksičnim metalima nego što se očekivalo (Cukrov i dr., 2014). U priobalnom dijelu Hrvatske, Zmajevo uho, zaliv Soline izmjerene su koncentracije teških metala u sedimentu, pri čemu je istražen lokalitet definisan kao nezagađeno područje na osnovu svih koncentracija ispitivanih metala u sedimentu, osim olova (Kljaković–Gašpić i dr., 2009).

Koncentracije teških metala ispitivane su i u priobalnom sedimentu Italije, u Tršćanskom zalivu i u Luci Torre a Mare (Acquavita i dr., 2010; Mali i dr., 2018). U Luci Torre a Mare koncentracije As, Ni, Pb i Cu su prelazile vrijednosti MDK (Mali i dr., 2018). Mali i dr. (2018) navode da je luka Torre a Mare zbog svog položaja, geografskih i morfoloških karakteristika, a najviše antropogenih aktivnosti sklona akumulaciji velikog nivoa zagađivača.

Procjena zagađenja sedimenta teškim metalima vršena je na području Albanske obale, zalivu Vlora i Drač (Albanija) (Lazo i dr., 2003; Rivaró i dr., 2004, 2011). Rivaró i dr. (2004) ukazuju na značajan uticaj riječnih unosa na raspodjelu i koncentraciju proučavanih metala u primorskim sedimentima Albanije. Takođe, raspodijela metala u sedimentu je pokazala veliku zavisnost od frakcije sedimenta. Visoke vrijednosti koncentracije Cr i Ni pronađene u sedimentima su posledica geološkog sastava hidrografskih slivova Albanije, ali ne treba zanemariti i doprinos ispuštanja iz rudarske industrije (Rivaró i dr., 2004). Dok u zalivu Vlora, na osnovu dobijenih rezultata se zaključuje da ispitivani sediment spada u definisane kategorije kao nezagađen do umjereno zagađen za gotovo sve metale, sa izuzetkom As i Hg (Rivaró i dr., 2011). Lazo i dr. (2003) navode da industrijske djelatnosti, poput rudarstva, skladišta i aktivnosti hemijskih postrojenja utiču na povišene koncentraciju šestovalentnog Cr u sedimentima. Tako u sedimentima Dračkog zaliva, u blizini bivše hemijske fabrike, zabilježene su najveće koncentracije Cr, čak i do 550 mg/kg. Autori navode da se sedimenti albanske obale odlikuju veoma visokim koncentracijama Cr i Ni i vrlo niskim koncentracijama Zn u poređenju sa sedimentima iz drugih područja Jadranskog mora (Lazo i dr., 2003).

Istraživanja o prisustvu teških metala u ribama na području crnogorskog primorja započeta su poslednjih godina. Na lokalitetima u okolini Bara analizirano je sedam vrsta riba (od kojih i oslić) na prisustvo olova. Olovo je identifikovano u svim uzorcima ispitivanih vrsta, a koncentracije su bile blizu ili iznad MDK definisanih u Službenom listu Crne Gore 81/2009 i

55/2015 (Kragulj i dr., 2018). Antović i dr. (2019) su ispitivali koncentraciju Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr i Zn u mišićnom tkivu oslića duž crnogorskog primorja, pri čemu su koncentracije ispitivanih teških metala bile manje ili slične u poređenju sa rezultatima iz centralnog i južnog Jadrana i ispod MDK definisanih Nacionalnim propisima Crne Gore (Antović i dr., 2019).

Bilandžić i dr. (2011) ispitivali su koncentracije teških metala u mišićnom tkivu barbuna, sa hrvatskog primorja, pri čemu su koncentracije ispitivanih elemenata, osim As, bile ispod utvrđenih vrednosti propisima Evropske zajednice. Autori zaključuju da učestala konzumacija ribe, usled povećane koncentracija As u ribi, može predstavljati rizik po zdravlja ljudi (Bilandžić i dr., 2011). Kljaković i dr. (2002) i Brkić i dr. (2017) navode da su koncentracije teških metala u ispitivanim vrstama riba bile niže od većine vrijednosti prethodno prijavljenih na području Sredozemnog mora, pa samim tim ukazuju da hrvatsko primorje nije opterećeno teškim metalima i da je meso ribe bezbijedno za ljudsku ishranu.

Vršena su brojna ispitivanja teških metala u mišićnom tkivu riba na području Italije (Storelli i dr., 2005, 2009; Storelli i Barone, 2013; Perugini i dr., 2013; Copat i dr., 2018). Storelli i dr. (2005) navode da su veće koncentracije Hg zabilježene u uzorcima riba iz Jadranskog mora u odnosu na uzorke riba iz Sredozemnog mora. Takođe, zabilježeno je da bentosne ribe akumuliraju veće koncentracije metala u odnosu na pelagične ribe (Storelli i dr., 2005). Takođe, Storelli i dr. (2009) su ispitivali koncentracije različitih metala u mišićnom tkivu barbuna i oslića ulovljenim na području Jadranskog mora u cilju procjene sigurnosti riba kao prehrambenih proizvoda. Kako koncentracije ispitivanih metala u barbunu i osliću nisu prelazile MDK, smatraju se bezbjednom hranom za ljude (Storelli i dr., 2009). Storelli i Barone (2013) i Parugini i dr. (2013) navode da su sa stanovišta javnog zdravlja koncentracije Hg i Cd u većini uzoraka prelazile MDK naznačene evropskom uredbom što može prouzrokovati zdravstvene rizike ljudske populacije. Najveće koncentracije As zabilježene su u uzorcima barbuna sa područja Sredozemnog mora, Italija, pri čemu je srednja vrijednost As u mišićnom tkivu barbuna iznosila 59.91 mg/kg (Parugini i dr., 2013). Nešto veće koncentracije As i Cr, u odnosu na mediteranski region, su zabilježene u mišićnom tkivu barbuna sa područja Italije, Sredozemno more (Copat i dr., 2018), dok su u mišićnom tkivu oslića zabilježene niske koncentracije svih ispitivanih elemenata (Salvaggio i dr., 2020).

Koncentracije teških metala u komercijalno važnim vrstama riba na mediteranskom području ispitivane su u: Španiji (Martínez-Gómez i dr., 2012), Libiji (Al-Kazaghly i dr., 2021),

Turskoj (Uluzozlu i dr., 2007; Turan i dr., 2008; Tas i dr., 2011; Kulcu i dr., 2014; Bat i dr., 2015; Olgunoğlu i dr., 2015), Algeriji (Alik i dr., 2021) i dr.

Koliki je značaj ispitivanja koncentracija teških metala u biotičkim i abiotičkim medijumima u morskim ekosistemima, pokazuje i veliki broj međunarodnih projekata koji se bave ovom problematikom. Glavni cilj svih projekata nije samo dobiti rezultate i međusobno ih porediti, već je glavni cilj imati jedinstveni protokol za praćenje određenih parametara. Među važnijim projektima koji su se bavili ovom problematikom je projekat HarmonIA (Interreg V-B Adriatic–Ionian (ADRION), 2018–2020 koji je imao za cilj uspostavljanje zajedničkog protokola za praćenje zagađivača morske vode, sedimenta i biote od strane šest zemalja duž Jadranskog i Jonskog mora (Italija, Slovenija, Hrvatska, Crna Gora, Albanija i Grčka). Među raznim zagađivačima koji su prisutni u morskoj sredini, u ovom istraživanju su odabrani teški metali i mikroplastika, s obzirom da predstavljaju grupu zagađivača od posebnog značaja u životnoj sredini. Cilj ovog projekta je bio da predloži usaglašenu metodologiju za postupke uzorkovanja, karakterizacije matrice, postupke čuvanja uzoraka, analitičke metode i ograničenje izvedenih vrijednosti kvantifikacije za odabrane metale na osnovu podataka koje pružaju laboratorije, osiguravajući usklađenost sa zakonodavstvom EU i odlukama koje su usvojile države Barselonske konvencije (Berto i dr., 2020).

Dobijeni rezultati o sadržaju teških metala u sedimentu i komercijalno važnim vrstama riba na crnogorskom primorju će dati značajan doprinos o izvorima ispitivanih metala, njihovoj distribuciji, akumulaciji i potencijalnim zdravstvenim uticajima. Dobijeni rezultati će se porediti sa dostupnim literaturnim podacima iz zemlje i regiona, sa propisanim zakonskim regulativama u cilju procjene ekološkog stanja mora.

3. PLASTIKA I MIKROPLASTIKA

3.1 Osnovne karakteristike plastike

Termin „plastika“ izveden je iz latinskog jezika „*plasticus*“ i starogrčkog jezika „*πλαστικός*“ (plastikos), što znači sposoban za oblikovanje. U novije doba, plastični materijali su često definisani na osnovu njihovih fizičkih svojstava (Thompson i dr., 2009). Svjetska proizvodnja plastike doživjela je eksponencijalni rast početkom 1950-ih godina (Plastics Europe, 2018).

Plastični materijali su često definisani na osnovu njihovih svojstava: lagana, otporna na mehaničke, hemijske i biološke napore, izdržljivi, sa dobrim svojstvima toplotne i električne izolacije, jednostavni za obradu, jeftini što ih čini nezamjenljivim i najkorišćenijim materijalima (Thompson i dr., 2009). Plastika je termin koji se koristi za opisivanje niza sintetičkih organskih polimernih materijala koji se oblikuju pod određenom temperaturom i pritiskom i imaju različita svojstva u zavisnosti od zahtjeva krajnjeg proizvoda. Plastika je široka porodica sintetičkih i polusintetičkih polimera dobijenih polimerizacijom monomera iz fosilnih resursa (uglja, prirodnog gasa, sirove nafte) i/ili organskih proizvoda, uključujući celulozu i obnovljiva jedinjenja (žitarice, kukuruz, krompir, palma, šećerna repa i trska, skrob, morske alge i biljna ulja) (Saunders, 2013; Lusher i dr., 2017).

Plastika se obično klasifikuje prema:

- veličini: makroplastika (25–1000 mm), mezoplastika (5–25 mm), mikroplastika (5 mm–1 μm) i nanoplastika ($< 1 \mu\text{m}$), pri čemu za svaku kategoriju postoje različite definicije (GESAMP, 2019, Sparks i Immelman, 2020; Naqash i dr., 2020) i
- tipu polimera (Claessens i dr., 2011; GESAMP, 2019).

Iako je na raspolaganju stotine različitih vrsta sintetičkih polimera, najveću upotrebu imaju sintetički polimeri, koji pokrivaju 75% ukupne potražnje (polietilen (PE), polietilen tereftalat (PET), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil hlorid (PVC) i poliuretan (PU)) (European Commission DG Environment, 2011).

Plastika je moderan materijal u poređenju sa tradicionalnim materijalima od drveta, metala, kamena i stakla. Ona je omogućila tehnološki napredak, dizajnerska rješenja, unapređenja

ekoloških performansi ali i uštedu novca. Plastika se koristi u gotovo svim aspektima društva, uključujući: pakovanje, izgradnju, prevoz, medicinu i zdravlje, sport i rekreaciju, elektroniku, poljoprivredu, dizajn i proizvodnju (Plastics Europe, 2016).

Najveći proizvođači plastičnih materijala su Kina, Sjeverna Amerika i Evropa (Plastics Europe, 2016). Evropa je jedna od najvažnijih tržišta plastike sa proizvodnjom sintetičkih polimera oko 57 Mt godišnje i sa potražnjom plastike od oko 46 Mt godišnje. Unutar Evrope, dominira šest zemalja za potražnjom plastike: Njemačka (24.6%), Italija (14.3%), Francuska (9.6%), Španija (7.7%), Ujedinjeno Kraljevstvo (7.5%) i Poljska (6.3%). Procjenjuje se da će se potražnja za plastikom do 2025. udvostručiti, a do 2050. godine utrostručiti u odnosu na sadašnje nivoe potražnje (WEF, 2016). Globalna proizvodnja plastike iz godine u godinu dostiže maksimume, pa je na primer tokom 2018. godine, globalna proizvodnja plastike iznosila 359 miliona tona, od čega je skoro 20% reciklirano ili spaljeno, dok je preostalih 80% završilo na deponijama, zemljištu i u okeanima (Plastics Europe, 2019; Yu i dr., 2021). Očekuje se da će do 2050. godine, ukoliko se nastavi ovakav trend, globalna proizvodnja plastike dostići čak 33 milijarde tona.

3.2 Razgradnja plastike u životnoj sredini

Plastika je tokom svog životnog vijeka izložena višestrukim faktorima životne sredine (fizičkim, hemijskim i biološkim) koji dovode do smanjenja polimerne strukture, što rezultira raspadanjem plastike na manje fragmente u procesu koji se naziva degradacija (Andradi, 2017, Auta i dr., 2017). Degradacija (razgradnja) polimera dovodi do „starenja polimera“ tj., mijenjaju se svojstva polimera pri čemu se veći plastični predmeti (makroplastika) mogu vidjeti kao izvor velike količine sitnijih plastičnih predmeta (mikroplastika) (Galgani i dr., 2010; Andradi, 2011).

Razgradnja plastike u životnoj sredini može se odvijati nekim od sledećih mehanizama ili njihovom kombinacijom (Eubeler i dr, 2009):

- Biodegradacija od strane organizama,
- Fotodegradacija (obično UV svjetlošću),
- Hemijska degradacija (oksidacija ili hidroliza),
- Termička degradacija i
- Mehanička degradacija.

Biorazgradnja polimera uglavnom zavisi od njihove hemijske strukture, mnogi od sintetičkih polimera nisu biorazgradivi ili je taj proces veoma spor. Prvi korak razgradnje plastike započinje UV zračenjem (foto-oksidacija). Sunčeva svjetlost oksiduje hemijsku strukturu, uzrokujući labave veze i smanjenje težine polimera i rezultirajući krhkom i dezintegrativnom plastikom (Browne i dr., 2010). Hemijskom oksidacijom polimera njihova molekularna težina se smanjuje dok oksidovane grupe mogu postati dostupne za mikrobnu degradaciju (Andradi, 2011). Degradacija plastike koja pliva u vodi je značajno usporena u odnosu na degradaciju plastike na kopnu, zbog toga plastika u vodenom okruženju može da se zadrži decenijama. U vodenim ekosistemima temperature nisu dovoljno visoke da bi se započele hemijske promjene sintetičkih polimera, pa toplotna razgradnja nema važnu ulogu u razgradnji plastike (Cooper i Corcoran, 2010). Mehanička degradacija je važan faktor u pogledu degradacije plastike u morskim ekosistemima, poput abrazije, dejstva talasa, sudara i vuče (Andradi, 2011; Galgani, 2015). Na Slici 3.1 prikazana je degradacija plastike u životnoj sredini.



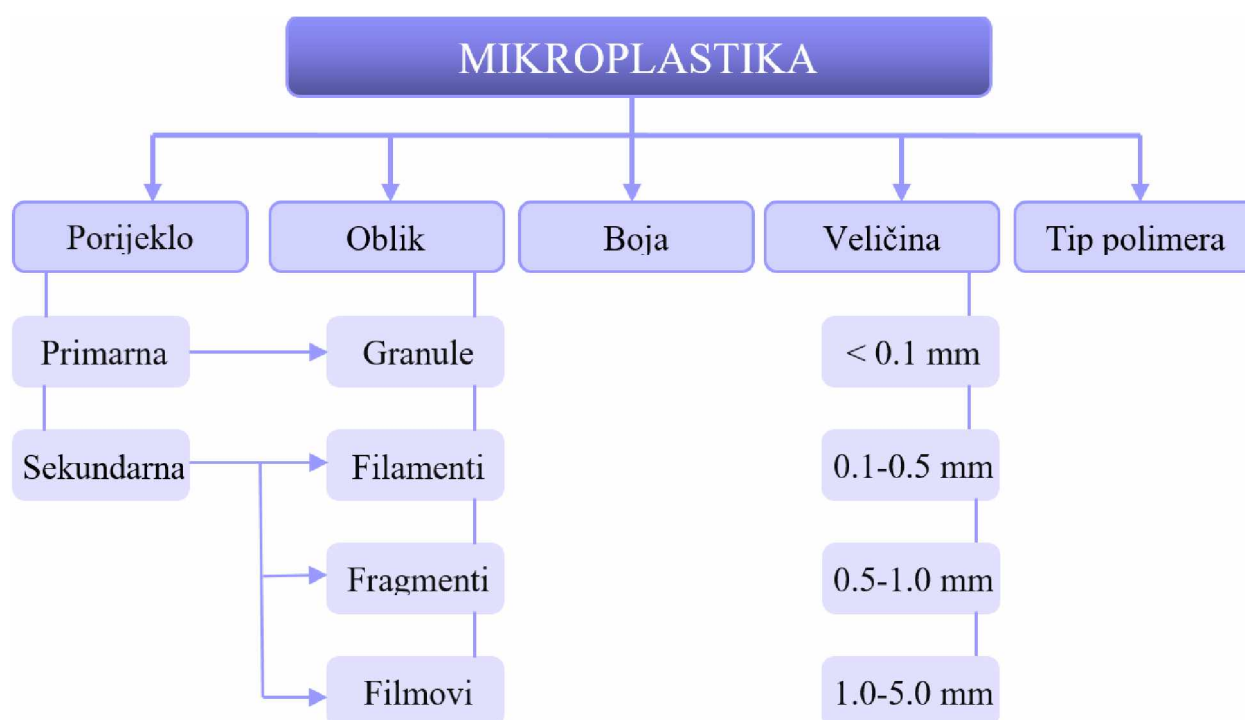
Slika 3.1 Degradacija plastike u životnoj sredini (<http://www.echoinstruments.eu/>)

3.3 Definicija mikroplastike

Naziv mikroplastika (engl. microplastics – MPs) naučna zajednica je prvi put (2009. godine) definisala kao čestice veličine manje od 5 mm (Arthur i dr., 2009; GESAMP, 2015). Danas je ograničenje veličine do 5 mm za MPs široko prihvaćeno (Claessens i dr., 2011; Van Cauwenberghe i dr., 2013). Nedavna istraživanja pokazuju da bi veličina čestica do 5 mm mogla postati službeno ograničenje veličine MPs (EPC, 2008; Wright i dr., 2013). Da bi se izbjegla

prekomjerna heterogenost između studija i poboljšala mogućnost upoređivanja rezultata širom svijeta, neophodno je poštovati ovu definiciju. S obzirom da je ona najšire prihvaćena i korišćena od strane naučne zajednice, usvojena je i u ovom radu.

Čestice plastike veličine < 5 mm prvi put su otkrivene 1972. godine u Sargaskom moru (Carpenter i Smith, 1972). Međutim tek od 2004. godine se prvi put primjenjuje termin „mikroplastika“ za opisivanje milimetarskih čestica. Odmah nakon toga dolazi do porasta istraživanja o zagađenju mikroplastikom morskih ekosistema što se ogleda u sve većem broju publikacija, naročito posljednjih godina (Thompson i dr., 2004; Ivar do Sul i Costa, 2013). Mikroplastika se može klasifikovati prema porijeklu, obliku, veličini, boji i tipu polimera (Campanale i dr., 2020), Slika 3.2.



Slika 3.2 Klasifikacija mikroplastike

Primarna MPs predstavlja namjerno proizvedene mikročestice sintetičkih polimera u rasponu veličine od nekoliko mikrometra (10 μ m) do maksimalnog raspona veličine mikroplastike (obično 2–5 mm) (Hintersteiner i dr., 2015). Primarna MPs ima širok spektar primjene uključujući: (1) mikro-perlice ugrađene u kozmetičke proizvode (proizvodi za ličnu njegu i čišćenje) (Hintersteiner i dr., 2015); (2) pelete od smole (sirovina za izradu drugih plastičnih proizvoda)

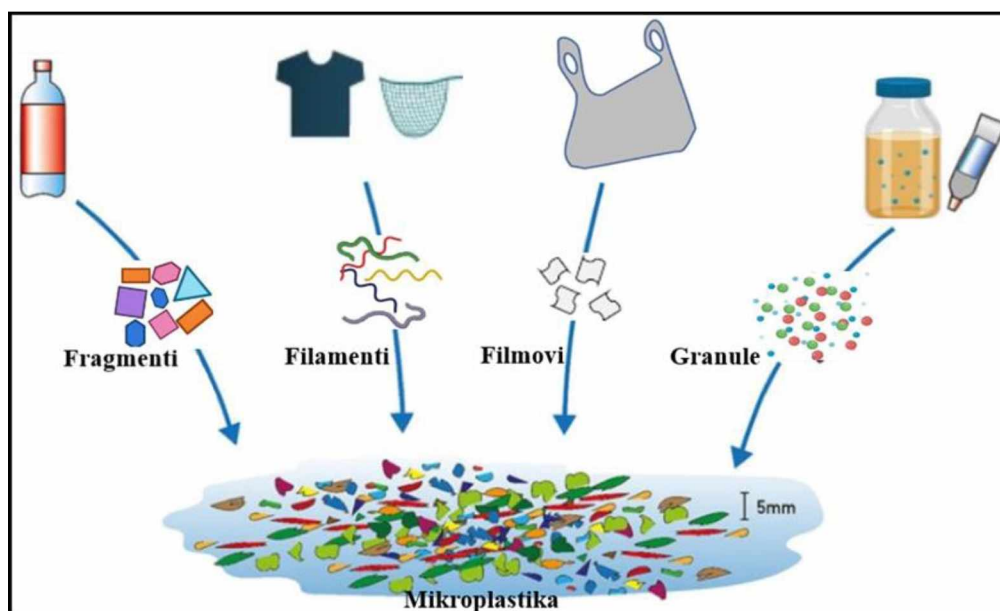
(Thompson i dr., 2004; Arthur i dr., 2009; Ryan i dr., 2009; Roex i dr., 2013; Storck i dr., 2015; Wang i dr., 2019) i (3) kuglice koje se koriste za abrazivno miniranje površina. Takođe, primarna MPs se dodaje proizvodima u cilju poboljšanja njihovih sposobnosti. Put ulaska primarne MPs u životnu sredinu zavisi od njene primjene: čestice kozmetičkih proizvoda obično ulaze u otpadne vode; MPs od abrazivnog pijeska emituje se u atmosferu i otpadne vode, dok primarna MPs koja se koristi kao sirovina može ući u okolinu slučajnim gubicima tokom transporta i pretovara ili oticanjem iz postrojenja za preradu. Primarna MPs može se direktno ispustiti u okeane ili kroz slatkovodne vodotoke u morsko okruženje (Doyle i dr., 2011; Browne i dr., 2011).

Sekundarna MPs nastaje razgradnjom većih komada plastike usled različitih spoljašnjih uticaja tj. makroplastika će se razgraditi u mikroplastiku (Thompson i dr., 2004; Arthur i dr., 2009; Cole i dr., 2011; Yu i dr., 2020). Andradi (2011) je proces razgradnje sintetičkih polimera definisao kao „hemijsku promjenu koja drastično smanjuje prosječnu molekulsku masu polimera“. Proces razgradnje utiče na velike plastične predmete kao i mikroskopske, što rezultira sve manjim fragmentima, što može dovesti do stvaranja čestica nano veličine. Krajnji ishod procesa razgradnje plastike bila bi potpuna mineralizacija polimera na produkte ugljenika i ugljen dioksida (Eubeler i dr., 2009; Andradi, 2011). Zavisno od karakteristike plastike i uslova okoline, proces razgradnje može potrajati i više desetina godina prije nego što se plastični predmeti u potpunosti razgrade.

Dok se primarna i sekundarna MPs uglavnom lako razlikuje, tekstilna vlakna predstavljaju poseban slučaj. Tekstilna vlakna se mogu smatrati sekundarnom MPs jer potiču od razbijanja većih predmeta (odjeće). Za razliku od prethodnih slučajeva, ovaj proces se ne događa u životnoj sredini, već u mašinama tokom pranja veša (Browne i dr., 2011). Vlakna koja se nalaze u otpadnim vodama nastalim od pranja veša, poput primarne MPs, ulaze u okolinu mikroskopskih veličina.

MPs je podjeljena u četiri kategorije veličine: <0.1 mm, 0,1–0.5 mm, 0.5–1.0 mm i 1.0–5.0 mm i četiri tipa oblika: fragmenti, filamenti, filmovi, granule i perlice, Slika 3.3 (Galgani i dr., 2013).

Fragmenti su čestice nepravilnog oblika, poput kristala, praha i pahuljica, krute, debele, sa oštrim zakrivljenim ivicama. Filamenti su niti u vidu končića, duguljasti, mogu izgledati kao trake ili imati valjkasti oblik. Filmovi su nepravilnih oblika, tanki, fleksibilni i obično transparentni u poređenju sa fragmentima. Granule su čestice sferičnog oblika, poput peleta uobičajenih smola, sfernih mikrobezda i mikrosfera (Claessens i dr., 2011).



Slika 3.3 Oblici mikroplastike (<https://bit.ly/3JXsMvK>)

Generalno, MPs se može definisati kao sintetičke čvrste čestice ili polimerne matrice, različitog oblika, boje i veličine (1 μm – 5 mm), primarnog ili sekundarnog proizvodnog porijekla, koje su nerastvorne u vodi (Campanale i dr., 2020).

3.4 Mikroplastika u morskim ekosistemima

Danas, na žalost živimo u tzv. „plastično doba“. Od svog stvaranja početkom 1870. godine, materijali od plastike su u velikoj mjeri doprinijeli razvoju društva čineći svakodnevni život lakšim. Međutim, plastika ima i negativne implikacije jer sa porastom stope njene potrošnje širom svijeta, odražava se akumulacijom u priobalju mora, u sedimentima, pelagičnoj i bentosnoj bioti (Gomiero i dr., 2019).

Prema Cole i dr. (2011) u morskoj sredini, plastika se smatra glavnim “sastojkom” morskog otpada. Na globalnom nivou, plastika predstavlja 83–87% ukupnog morskog otpada (Gomiero i dr., 2018). Zagađenje mora mikroplastikom predstavlja veliku zabrinutost savremenog društva zbog stalnog porasta proizvodnje proizvoda od plastike, njeno odlaganje i akumulacija u morskom ekosistemu (Kovač Viršek i dr., 2016). Čak i ako plastični otpad više ne bi ulazio u mora, zagađenje mikroplastikom će i dalje rasti usled fragmentacije već postojećeg plastičnog legla u moru (Thompson, 2015). Povećana koncentracija MPs u moru, kao novonastalog zagađivača

morskog ekosistema, skreće veliku pažnju naučne zajednice jer je riječ o veoma sitnim česticama plastike koje na svojoj površini mogu da apsorbuju izuzetno toksične supstance (UNEP, 2016). Na početku ispitivanja, naučni interes je uglavnom bio usmjeren na ekološke uticaje MPs, dok u posljednje vrijeme ekotoksikološki efekti MPs privlače sve veću pažnju istraživača (Browne i dr., 2011).

Izvori plastike u mora mogu biti sa mora i/ili kopnenih izvora. Procjenjuje se da 20% plastičnog otpada u mora dolazi sa brodova: naftnim i gasnim platformama, komercijalnim ribolovom i turizmom, gdje se ovaj otpad odlaže ili “slučajno” gubi u morima (Donohue, 2005). Međutim, procijenjeno je da oko 80%, plastičnog otpada u mora potiče iz kopnenih izvora: komunalni otpad, industrijske aktivnosti, nepravilno odlaganje otpada, odlagališta otpada, turizam, kombinovani kanalizacioni sistemi i sl. (Michelle Allsopp i dr., 2006).

MPs se može naći u svim segmentima morskih ekosistema širom svijeta: površinskim vodama, sedimentima morskog dna, plažnom sedimentu i kao širokom spektru živih organizama (beskičmenjaka, riba, ptica, sisara) (Jambeck i dr., 2015). Akumulacija plastike u morskom okruženju dovodi do negativnih posljedica koje uključuju: gubitak estetske i ekološke vrijednosti, ekonomske posledice, narušavanje i gubitak morskog biodiverziteta, i do rizika po zdravlje ljudi (Avio i dr., 2017).

Neželjeni efekti MPs na organizme mogu biti fizički i hemijski. Neželjeni fizički efekti MPs su obično povezani sa veličinom i oblikom MPs, dok se hemijski efekti ogledaju u činjenici da je plastika heterogenog hemijskog sastava (Browne i dr., 2008; Thompson i dr., 2009). Među hemijskim supstancama prisutnim u mikroplastici su one koje se ugrađuju u plastične polimere tokom njihove proizvodnje (razni aditivi) ali i one prisutne u vodi koje se adsorbuju na površini mikroplastike, kao što su razni organski i neorganski zagađivači (Godoy i dr., 2019). Aditivi su hemikalije koje se namjerno dodaju tokom proizvodnje plastike u cilju poboljšanja kvaliteta plastike (boje, inertna ili ojačavajuća punila, plastifikatori, antioksidanti, UV stabilizatori, maziva, usporivači gorenja itd.) (Hahladakis i dr., 2018). Policiklični aromatični ugljovodonici (PAHs), polihlorovani bifenili (PCBs), metali, pesticidi (DDT) su neke od hemijskih komponenti koje se mogu naći u visokim koncentracijama na površini mora u mikro sloju, ali i MPs male gustine, što može dovesti do njihove adsorpcije na hidrofobnu površinu MPs (Frias i dr., 2010; Holmes i dr., 2012; Brennecke i dr. 2016). Fizička adsorpcija navedenih hemikalija na MPs zavisi od specifične površine i Van der Waalsovih sila, dok je hemijska adsorpcija uglavnom češća zbog visokog

afiniteta organskih zagađivača prema hidrofobnoj površini čestica MPs (Teuten i dr., 2007; Wang i dr., 2016).

Kao posljedica otpada koji se akumulira u morskim ekosistemima, MPs je identifikovana kao potencijalni faktor koji može doprineti gubitku biološke raznovrsnosti u okeanima i morima (Gall i Thompson, 2015), kao i do ozbiljnih posljedica po zdravlje ljudi koristeći hranu iz mora. Jedan od glavnih puteva ulaska MPs u ljudski organizam je hrana (Waring i dr., 2018). Prema istraživanju količina MPs kojom ljudi mogu biti izloženi preko hrane je sledeći: ukupan unos MPs iz morske soli je do 37 čestica MPs po pojedincu godišnje (Bowmer i dr., 2010), dok ljudi koji se intenzivno hrane školjkama i drugim morskim plodovima unesu približno 1100 čestica MPs godišnje (Bowmer i dr., 2010; Goldstein i dr., 2012; Van Cauwenberghe i dr., 2013). U studiji kojom se bavio Cox i dr. (2019), mikroplastika je identifikovana i u šećeru, alkoholu i flaširanoj vodi i iznosila je 0.44 MPs/g; 0.03 MPs/g i 0.09 MPs/g, respektivno. Unošenjem MPs u ljudski organizam može dovesti do niza negativnih efekata: citotoksičnost, preosjetljivosti, neželjene imune odgovore i akutne odgovore što predstavlja potencijalni rizik za ljudsko zdravlje (Hwang i dr., 2019). Putevi unošenja MPs u ljudski organizam su: ingestija (kontaminiranom hranom ili trofičnim prenosom), inhalacija ili putem kontakta sa kožom. Smatra se da MPs veličine manje od 20 µm može prodrijeti u organe, dok MPs veličine oko 10 µm ima pristup svim organima, može prolaziti kroz membrane ćelija, preći krvno–moždanu barijeru i ući u placentu (Campanale i dr., 2020).

Povećana svijest o rastućoj proizvodnji, akumulaciji zagađenja plastikom u svijetu, kao i višestrukim rizicima koje MPs predstavlja za morski ekosistem, podstakli su uključivanje raznih međunarodnih zakonodavstava i projekata u oblasti zaštite mora. Okvirna direktiva o morskoj strategiji (MSFD) navodi da su države članice u obavezi da prihvate akcije za postizanje i održavanje dobrog stanja životne sredine i naglašava potrebu za dobijanjem što preciznijih podataka o identifikaciji, kvantifikaciji, distribuciji i praćenju MPs u životnoj sredini, što je definisano u prioritetnom deskriptoru 10.1.3 (MSFD 2008/56/EC). Stručna komisija Ujedinjenih nacija za životnu sredinu (eng. The United Nations Expert Panel of the United Nations Environmental Programme – UNEP) uključuje više od 40 miliona ljudi iz 120 zemalja i zasniva se na hitnom rješavanju plastičnog zagađenja u okeanima koordinisanim strategijama, efektivnim politikama i propisima na nacionalnom, regionalnom i globalnom nivou (UNEP, 2014; Caruso, 2015). Slično tome, Program Ujedinjenih nacija za životnu sredinu/Mediteranski akcioni plan

(United Nations Environment Program/Mediterranean Action Plan – UNEP–MAP) i Baltička komisija za zaštitu morskog okruženja–Helsinška komisija (Baltic Marine Environment Protection Commission–Helsinki Commission – HELCOM) razvili su smjernice za procjenu morskog otpada uključujući MPs što je od velike važnosti za procjenu stanja kvaliteta morskog ekosistema. GESAMP se zalaže da sve nacije ulože napore ka smanjenju količine plastike koja ulazi u okean vodeći se principom 3–R (smanjiti – ponovo iskoristiti – reciklirati, engl. reduce–reuse–recycle) što će predstavljati način smanjenja količine mikroplastike koje ulazi i akumulira se u okeane (GESAMP, 2015; Auta i dr., 2017).

Prevenција i mjere upravljanja ovom vrstom zagađivača predstavlja veliki izazov jer se radi o vrlo malim česticama pa se njihovo uklanjanje čini vrlo teškim, ako ne i nemogućim. Protokoli za nadgledanje MPs obuhvataju četiri vrste morskog okruženja: 1) međuprostorni sedimenti (plaže), 2) morsku površinu (voda), 3) morski sediment i 4) biotu (Galgani dr., 2010, 2013).

3.4.1 Mikroplastika u sedimentu

Rasprostranjenost MPs u morskome okruženju zavisi od uslova okoline uključujući okeanske struje, horizontalno i vertikalno miješanje vode, strujanje vjetra kao i od svojstva pojedinih polimera kao što su gustina, sastav i oblik (Löder i Gerds, 2015). Pošto većina sintetičkih polimera ima nižu gustinu od morske vode, MPs uglavnom lebdi (pluta) po morskoj površini, ali javljaju se i u nižem obimu suspendovane u vodenom stubu ili istaložene na sedimentu. Sve je više dokaza da pričvršćivanje organizama ili drugih čestica na MPs može uzrokovati da MPs niske gustine potone (Browne i dr., 2010). MPs gustine veće od gustine morske vode tone i akumulira se u sedimentu (Woodall i dr., 2014; Alomar i dr., 2016).

Neke studije pokazuju da su morski sedimenti značajno opterećeni česticama mikroplastike (Claessens i dr., 2011; Hidalgo–Ruz i dr. 2012; Vianello i dr., 2013). Studija iz Japana ukazuje da čak 80–85% morskog otpada u sedimentu čini plastični otpad, dok je na plažama taj procenat bio veći i iznosi 98% (Antunes i dr., 2013). Broj identifikovane MPs u sedimentu može biti veoma visok, do 2.420 čestica/m², što odgovara 326 g/m² koji su utvrđeni u uzorcima sa portugalske obale (Antunes i dr., 2013). Akumulirajući se u sedimentu, MPs biva dostupna bentosnim organizmima (Murray i Covie, 2011). Organizmi koji nastanjuju sedimentne podloge su osjetljive indikatorske vrste i kao takve nalaze veliku primjenu kao bioindikatori ekosistema (Van Cauwenberghe i dr.,

2015). Pošto je plastika prisutna u morskoj sredini kako u vodi tako i u sedimentu u različitom spektru veličina, veliki broj organizama je u stanju i da je proguta (Wright i dr., 2013).

Istraživanja o zagađenju prouzrokovano plastikom u morskim sedimentima su sve značajnija i brojnija. Količina MPs je značajno veća u sedimentu nego u vodenom stubu (Hidalgo–Ruz i dr., 2012). Pojava MPs u sedimentima prvi put je dokazana u kasnim 70–im godinama (Gregori, 1977, 1978, 1983). Bentosni sediment je okarakterisan kao potencijalni sakupljač MPs, gdje je njen opstanak i zadržavanje mnogo duže nego na kopnu (Barnes i dr., 2009). Da bi stekli što preciznije razumijevanje o dostupnosti MPs u morskim ekosistemima, važno je pratiti i identifikovati MPs u sedimentima.

3.4.2 Mikroplastika u ribama

Sve veći broj studija bavi se proučavanjem ingestije (gutanje) MPs od strane različitih morskih organizama, naročito vrstama koje su često na meti ribolova, što je razlog za zabrinutost jer može da predstavlja opasnost po bezbjednost hrane (Lusher i dr., 2013; Romeo i dr., 2015; Wright i Kelly, 2017).

Ingestija MPs od strane morskih organizama je uglavnom slučajna jer organizmi MPs često zamjenjuju sa hranom (Lonnstedt i Eklov, 2016). Za razliku od ingestije MPs kod ptica, kornjača i morskih sisara, podaci vezani za ribe ne oslanjaju se samo na terenske već uključuju i laboratorijske studije. Izvještaji o ingestiji MPs od strane riba se značajno povećavaju (Borja i Elliott, 2019), pokazujući veliku varijabilnost u učestalosti pojavljivanja kako među geografskim lokacijama tako i među različitim vrstama riba (Herrera i dr., 2019; Giani i dr., 2019). Mnoge vrste jestivih bentosnih, pelagičnih i grebenih riba, uzorkovane širom svijeta sadržale su različite i značajne količine MPs (Lusher i dr., 2013; Rochman i dr., 2015; Neves i dr., 2015; Bellas i dr., 2016; Rummel i dr., 2016; Brate i dr., 2016; Tanaka i Takada, 2016; Critchell i Hoogenboom, 2018). Postoje dva glavna načina ingestije MPs od strane vodenih organizama: direktna ingestija iz prirodnog okruženja ili indirektna ingestija, uključujući trofički prenos. Indirektna ingestija ili „trofički prenos“ se dešava kada organizmi love plijen koji je već konzumirao MPs. Poslije ingestije organizam može da zadrži MPs u gastrointestinalnom traktu (GIT) ili da je izbaci kroz feces (Wang i Wang, 2018). Zadržavanje MPs u GIT–u vodenih organizama može prouzrokovati niz negativnih uticaja na zdravlje tih jedinki, poput mehaničkih povreda, lažne zasićenosti, niske

stope rasta, povećanog imunog odgovora, iscrpljenosti, blokiranja proizvodnje enzima, smanjenja plodnosti, oksidativnog stresa, pa čak i mortaliteta (Wright i dr., 2013; Sussarellu i dr., 2016; Wang i Wang, 2018; Walkinshaw i dr., 2020). Silvestri i dr. (2018) navode da je vrlo važan zadatak istražiti količinu MPs koju unose ribe, a koja je u korelaciji sa različitim staništem i različitim trofičnim nivoima. Međutim, kako se MPs u ribama zadržava u GIT-u, smanjen je rizik da će veće ribe putem ishrane prenositi MPs na ljude s obzirom da se unutrašnji organi ribe odstranjuju prije upotrebe u ljudskoj ishrani. U slučaju manjih riba kao što su incuni, sardine, školjke, lignje, jestive morske alge i dr., gdje se cijeli organizam koristi za ishranu, predstavlja veći rizik za ljude. Putevi zagađenja i efekata MPs na zdravlje komercijalno važnih morskih organizama i mogući rizici po ljudsko zdravlje od njihove upotrebe, zahtijevaju detaljnije istraživanje kako bi se procjenio potencijalni efekat zagađenja MPs na bezbjednost hrane (Lusher i dr., 2017; Walkinshaw i dr., 2020).

Poslednjih godina istraživači intenzivnije ispituju komercijalne vrste riba na prisustvo MPs zbog potencijalnih implikacija MPs na komercijalnom tržištu. Terenske studije su pokazale prisustvo MPs u mnogim komercijalnim (bentoskim i pelagičnim) vrstama riba, na primjer, iz Engleskog kanala (Lusher i dr., 2013), Sjevernog mora (Foekema i dr., 2013), Baltičkog mora (Rummel i dr., 2016b), Indo-Tihog okeana (Rochman i dr., 2015; Jabeen i dr., 2016), Sredozemnog mora (Bellas i dr., 2016; Guven i dr., 2017), Jadranskog mora (Avio i dr., 2015) i Sjeveroistočnog Atlantika (Neves i dr., 2015). Neophodno je identifikovati dobre indikatorske vrste i definisati standardizovani protokol praćenja u cilju dobijanja jasnog prikaza zagađenosti morske sredine mikroplastikom (Silvestri i dr., 2018).

3.5 Mikroplastika, pregled dosadašnjih istraživanja

Sve veći je broj studija koje ukazuju na prisutnost plastike kao zagađujuće materije u Jadransko more. Studije predviđaju da će jadranski region biti jedno od glavnih područja akumulacije plastike u Sredozemnom moru, kako zbog njegovih okeanografskih uslova, tako i zbog visokog stepena različitog antropogenog pritiska koje je prisutno na uskom području (Liubartseva i dr., 2016; Ruiz-Orejon i dr., 2016; Carlson i dr., 2017; Zambianchi i dr., 2017). U Jadranskom moru, MPs je pronađena u abiotskim i biotskim predjelima, uključujući plaže (Munari i dr., 2017), površinske vode (Suaria i Aliani, 2014; Cozar i dr., 2015; Gajšt i dr., 2016; Suaria i

dr., 2016; Vianello i dr., 2018), sediment (Vianello i dr., 2013; Mistri i dr., 2017; Munari i dr., 2017; Bošković i dr., 2021), ribe (Avio i dr., 2015; Anastasopoulou i dr., 2018; Pellini i dr., 2018; Giani i dr., 2019) i školjke (Vandermeersch i dr., 2015; Gomiero i dr., 2019; De Simone i dr., 2021).

U ovom dijelu dat je pregled dosadašnjih istraživanja o prisustvu, zastupljenosti i distribuciji mikroplastike u uzorcima površinskog sedimenta i ribama na području Jadranskog i Sredozemnog mora.

Na crnogorskom primorju je kroz nekoliko različitih projekata određivano prisustvo makroplastike u morskoj vodi GIT-u određenih vrsta riba (Zeri i dr., 2018; Anastasopoulou i dr., 2018), kao i prisustvo mikroplastike u dagnjama (De Simone i dr., 2021). Količina i obim MPs u Jadranskom moru je bila nepoznata prije početka projekta „Napuštene ribolovne opreme, sistem upravljanja u jadranskoj regiji“ (eng. “Derelict Fishing Gear Management System in the Adriatic Region” – DeFishGear). DeFishGear je prvi projekat jadranskog regiona i daje prve podatke o sadržaju i identifikaciji MPs u površinskom sedimentu i ekonomskim značajnim vrstama riba. Na području crnogorskog primorja nisu dostupni podaci o prisustvu MPs u površinskom sedimentu i ekonomski važnim vrstama riba zbog čega je glavni cilj istraživanja dobiti podatke o kvantifikaciji, identifikaciji i distribuciji MPs u ribama i sedimentu na crnogorskom primorju.

Na području hrvatskog primorja vršena su brojna istraživanja prisustva i obima MPs u morskom sedimentu (Blašković i dr., 2016; Renzi i dr., 2019; Palatinus i dr., 2019; Renzi i Blašković, 2020). Blašković i dr. (2016) su se bavili analizom prisustva makro, mezo i mikro plastike u sedimentima sa različitih područja zaliva Telašćica, ukazujući da je MPs dominantna frakcija sa 88.71%, a filamenti dominantan tip identifikovanog oblika MPs sa 90.1%. Autori, u ovoj studiji, zaključuju da su ispitivani sedimenti srednje do visoko kontaminirani mikroplastikom (Blašković i dr., 2016). Slične zaključake su donijeli Renzi i dr. (2019) u svom radu, gdje su ispitivali prisustvo MPs u sedimentima na području Silbe i Grebena. Palatinus i dr. (2019) u svojim studijama ističu da je prosječna koncentracije MPs u ispitivanom sedimentu iznosila 360 MPs/kg suvog sedimenta, a za razliku od prošlih studija, dominantan tip oblika MPs u ovoj studiji bili su fragmenti (57.8%), praćeni filamentima (41.3%), filmovima (0.7%) i granulama (0.1%). Renzi i Blašković (2020) navode da su dominantni polimeri u analiziranim sedimentima sa hrvatskog primorja bili: najlon, PVC, PET, PE i PP.

Značajan broj radova svjedoči o prisustvu MPs u priobalnim sedimentima Italije (Vianello i dr., 2013; Mistri i dr., 2017, 2018; Piazzolla i dr., 2020). Jedno od prvih istraživanja prisustva MPs u sedimentu sprovedeno na području mediterana je duž sjeveroistočne italijanske obale, lagune Venecija, gdje je zabilježena izuzetno visoka vrijednost MPs tj. najveća zabilježena vrijednost u regionu (Vianello i dr., 2013). Najzastupljeniji identifikovani polimeri bili su PE i PP, a najzastupljeniji oblik MPs bili su filamenti (Vianello i dr., 2013). U studijama Mistri i dr. (2017, 2018) primarni tipovi oblika MPs bili su: filamenti, zatim fragmenti i filmovi. Takođe u obje studije, primjenom FTIR spektroskopije, identifikovano je prisustvo 6 vrsta polimera, od kojih su PE, PP bili najzastupljeniji (Mistri i dr., 2017, 2018). Autori navode da je povećano prisustvo MPs u analiziranim sedimentima posledica aktivnosti luke, oslanjajući se na zapažanja drugih autora koji navode da područja koja predstavljaju plovnu putanju imaju veliko prisustvo MPs (Mistri i dr., 2017, 2018). Obalni sedimenti u sjevernom području Lacija su umjereno opterećeni sa MPs u poređenju sa literaturnim podacima iz regiona (Jadransko i Sredozemno more) (Piazzolla i dr., 2020).

Laglbauer i dr. (2014), predstavili su prvu procjenu o MPs zagađenju duž slovenačke obale i naglašavaju da MPs u ovoj studiji pripada sekundarnoj MPs koja nastaje usitnjavanjem makroplastike u moru ili na kopnu.

Visoki nivoi MPs su zabilježeni u površinskom sedimentu na obali Tunisa (Abidli i dr., 2017), kao i u površinskom sedimentu na obali Španije, Sredozemno more (Alomar i dr., 2016).

Ingestija MPs u mediteranskim organizmima je prvi put prijavljena 1988. godine. Poslednjih godina, identifikacija MPs u GIT-u riba je primarni cilj većine studija u mediteranu. U pogledu staništa, ingestija MPs je prijavljena od strane riba različitih staništa, a većina studija sprovedena je na pridnenim (32.9%), pelagičnim (27.7%) vrstama, zatim bentosnim (14.7%), bentopelagičnim (16.5%), neritnim (5.3%) i mezopelagičnim (2.9%) vrstama (Fossi i dr., 2018).

Na području Jadranskog i Sredozemnog mora vršena su ispitivanja prisustva MPs u komercijalno važnim vrstama riba, i to u Italiji, Grčkoj, Turskoj i Španiji (Bellasi i dr., 2016; Güven i dr., 2017; Digka i dr., 2018; Avio i dr., 2019; Giani i dr., 2019; Mancuso i dr., 2019).

Avio i dr. (2019) su ispitivali prisustvo MPs u GIT-u barbuna i oslića na području Jadranskog mora, pri čemu je srednja količina MPs pronađena u GIT-u ispitivanih riba iznosila 1–2 čestice. Veća učestalost ingestije MPs uočena je u bentopelagičnoj vrsti, osliću (30–40%) u odnosu na bentosnu vrstu, barbun (20–37%), što se objašnjava činjenicom da organizmi koji

obitavaju unutar dva staništa imaju veću mogućnost interakcije sa MPs (Avio i dr., 2019). Slične rezultate su dobili Giani i dr. (2019) u svojoj studiji koji su ispitivali prisustvo MPs u barbunu i osliću sa područja Jadranskog, Sjeverno Tirenskog i Jonskog mora. Oni navode da su filamenti bili dominantan oblik pronađen u GIT obje ispitivane vrste, za oslić njihova procentualna vrijednost iznosila je 81%, a za barbun 44%, praćeni fragmentima sa 19% i 32% respektivno. Autori naglašavaju da podaci ove studije sugerišu da su morski organizmi pogodniji indikatori od sedimenata u praćenju zagađenja mikroplastikom (Giani i dr., 2019). Mancuso i dr. (2019) ukazuju da je procenat ingestije MPs od strane barbuna (14.28%) bila niža od vrijednosti koje su zabilježene u regionu (Capillo i dr., 2019), dok nasuprot tome, procenat ingestije MPs od strane oslića (46.3%) bio veći od vrijednosti koje su zabilježene u regionu.

Güven i dr. (2017) su ispitivali GIT barbuna na prisustvo MPs u Turskoj, Sredozemno more, pri čemu je 66% analiziranih uzoraka sadržalo MPs u GIT-u. Srednja vrijednost čestica MPs po uzorku iznosila je 2, a filamenti su bili dominantan tip oblika MPs sa 70% od ukupnog broja (Güven i dr., 2017).

Bellas i dr. (2016) u svojoj studiji su prikazali ingestiju MPs u GIT-u barbuna i oslića u Španiji, Sredozemno more. Procenat ribe koji je u GIT-u sadržao MPs iznosio je 18.8% za barbun i 16.7% za oslić, u prosjeku 2 čestice MPs po ribi. Najčešći tip oblika MPs su bili filamenti (71%), zatim granule (24%), filmovi (3.2%) i fragmenti (1.6%) (Bellas i dr., 2016).

U studiji Digka i dr. (2018) vršena je procjena ingestije MPs u GIT-u barbuna u Grčkoj, Sredozemno more. Od 25 analiziranih uzoraka barbuna, njih 8 je sadržalo MPs, od kojih 2 čestice MPs po pojedincu. Učestalost ingestije MPs u barbunu iznosila je 32%. Identifikovano je 5 vrsta polimera od kojih je PE bio najzastupljeniji (Digka i dr., 2018).

Iako je identifikacija mikroplastike u morskim ekosistemima relativno nova oblast istraživanja, dosadašnji podaci ukazuju da je mikroplastika sve više prisutna u svim odjeljcima morskih ekosistema, što predstavlja veliku zabrinutost naučne zajednice, a samim tim i potrebu za daljim istraživanjima i monitoringom.

3.6 Korelacija mikroplastike i teških metala

Zbog male veličine čestica i jake hidrofobnosti, MPs uprkos tome što je relativno inertna može apsorbovati neorganske i organske zagađivače iz akvatičnih ekosistema tokom njihove

migracije u vodi (Barletta i dr., 2019; Naqash i dr., 2020). Mnoge studije izvještavaju o prisustvu teških metala na površini čestica MPs (Brennecke i dr., 2016; Yu i dr., 2020). Dok teški metali predstavljaju tipične zagađivače u životnoj sredini, MPs je relativno novi zagađivač životne sredine koji u korelaciji sa teškim metalima dovodi do ozbiljnih ekoloških rizika (Brennecke i dr., 2016). Teški metali i MPs su dvije različite grupe zagađivača u vodenoj životnoj sredini koje karakteriše postojanost, loša biorazgradljivost, bioakumulacija/biomagnifikacija u prehranbenom lancu (Abdolahpur i dr., 2013; Gu i dr., 2015; Grigorakis i dr., 2017; Vendel i dr., 2017). Zbog velikog afiniteta vezivanja teških metala za čestice mikroplastike, MPs predstavlja potencijalni vektor za transport metala u morskoj sredini, s obzirom da se MPs može transportovati na velike udaljenosti i utiče na povećanje bioraspoloživosti zagađivača (Yan i dr., 2020). Područja sa snažnim antropogenim aktivnostima, marine, luke, industrijska i urbana područja na primorskim teritorijama predstavljaju značajne izvore zagađenja mora metalima i plastikom. Pojedini teški metali ugrađeni su u plastiku tokom proizvodnje kako bi djelovali kao stabilizatori, antioksidanti i boje (Murphi, 2001).

Stabilizatori koji imaju funkciju sprječavanja termičkog raspadanja tokom obrade, kao i sprječavanje pucanja polimernih lanaca uglavnom se sastoje od organskih ili neorganskih soli kadmijuma, barijuma ili olova (Hansen i dr., 2013). Antimonov oksid, aluminijum–oksid i cink–borat se primjenjuju kao usporivači plamena (Hahladakis i dr., 2018), dok se metali poput Zn, Pb, Cr, Co, Cd i Ti koriste kao neorganska baza pigmenta bojila (Hansen i dr., 2013). Hrom se uglavnom koristi prilikom proizvodnje polimera kao što su PVC i PP, dok kobalt acetat nalazi primjenu u proizvodnji PET boca. Jedinjenja na bazi olova i kadmijuma, antimon trioksida i jedinjenja na bazi kalaja se najviše koriste pri izradi PVC vrata i prozora (Campanale i dr., 2020). U Tabeli 3.1 dat je prikaz teških metala koji se koriste kao aditivi u plastičnim polimerima i njihovi uticaji na ljudsko zdravlje.

Akumulacija teških metala iz morske sredine na čestice mikroplastike može imati značajne negativne efekte na morske organizme i time prouzrokovati bioakumulaciju u lancu ishrane (Foshtomi i dr., 2019; Walkinshaw i dr., 2020). Vrijeme boravka MPs u organizmu određuje njenu toksičnost i potencijal kao prenosioca zagađivača (Brennecke i dr., 2016), dok zdravstveni rizici povezani sa metalima adsorbovanim na mikroplastici zavise od bioraspoloživosti polimera i metala (Li i dr., 2020). Metali adsorbovani na MPs mogu imati dva puta izlaganja za žive organizme: (1) MPs može adsorbirati metale i desorbovati ih ulaskom u organizam tokom varenja, (2)

adsorbovani metali se mogu desorbovati u morskoj vodi doprinoseći direktnom izlaganju morskih organizama metalima (Brennecke i dr., 2016).

Tabela 3.1 Metali kao aditivi u plastičnim polimerima i njihovi uticaji na ljudsko zdravlje (Campanale i dr., 2020)

Teški metali	Aditivi	Tip polimera	Uticaj na ljudsko zdravlje
Bakar (Cu)	Biocidi	/	Formiranje reaktivnih vrsta kiseonika (ROS), izazivaju prekide i oksidaciju DNK lanca
Cink (Zn)	Stabilizatori toplote, usporivači plamena, sredstva protiv klizanja i neorganski pigmenti.	PVC, PE, PP	/
Mangan (Mn)	Neorganski pigmenti	/	Neurodegenerativni poremećaj
Hrom (Cr)	Neorganski pigmenti	PVC, PE, PP	Alergijske reakcije, kardiovaskularni, respiratorni, hematološki, gastrointestinalni, bubrežni, jetreni i neurološki efekti. Karcinogen
Olovo (Pb)	Stabilizatori toplote, UV stabilizatori i neorganski pigmenti	PVC i sve vrste plastike, gdje se koriste crveni pigmenti	Anemija, hipertenzija, pobačaji, poremećaj rada nervnog sistema i mozga, neplodnost, oksidativni stres i oštećenje ćelija. Karcinogen
Kadmijum (Cd)	Stabilizatori toplote, UV stabilizatori i neorganski pigmenti	PVC	Promjene u metabolizmu Ca, P u kostima, peroksidacija lipida, metilacija DNK. Karcinogen
Arsen (As)	Biocidi	PVC, LDPE	Urođene smetnje, karcinogen, oštećenje pluća, kože, jetre, bešika, bubrega i gastrointestinalnog trakta.
Živa (Hg)	Biocidi	PU	Mutagen, kancerogen. Poremećaj molekularne strukture DNK i oštećenje mozga.

MSFD (Marine Strategy Framework Directive) je oba zagađivača prepoznala i istakla unutar relevantnih deskriptora koje treba nadgledati, stoga je razumijevanje mehanizama u osnovi interakcija između ovih zagađivača veoma važna (Brennecke i dr., 2016). Istraživanja predstavljena u ovom radu ističu potrebu za daljim studijama koje razjašnjavaju ulogu MPs kao potencijalnog vektora za prenos teških metala ili izvora metala, istražujući načine oslobađanja teških metala iz MPs u različitim sredinama i ispitivanjem da li su nivoi metala pronađeni u mikroplastici toksični za biotu (Brennecke i dr., 2016).

E K S P E R I M E N T A L N I D I O

4. MATERIJALI I METODE

4.1 Područje ispitivanja

Jadransko more ima dužinu od 783 km, prosječnu širinu 248 km, površinu 138.595 km², zapreminu 35.000 km³, prosječnu dubinu 239 m i maksimalnu dubinu 1228 m (Joksimović i dr., 2021). Jadransko more čini oko 4.6% od ukupne površine Sredozemnog mora (Jardaš, 1996). Jadransko more je najveći zaliv i najsjeverniji dio Sredozemnog mora. Jadransko more je povezano sa Jonskim morem, a preko njega sa Sredozemnim morem, smješteno je između Balkanskog i Apeninskog poluostrva. Granica Jadranskog i Jonskog mora su Otrantska vrata široka 75 km između Italije i Albanije (Kraus i dr., 2018). Jadransko more je podjeljeno na tri područja: sjeverni, srednji i južni Jadran. Zemlje koje imaju izlaz na Jadransko more su Italija, Slovenija, Hrvatska, Bosna i Hercegovina, Crna Gora i Albanija (Slika 4.1).



Slika 4.1 Položaj Jadranskog mora

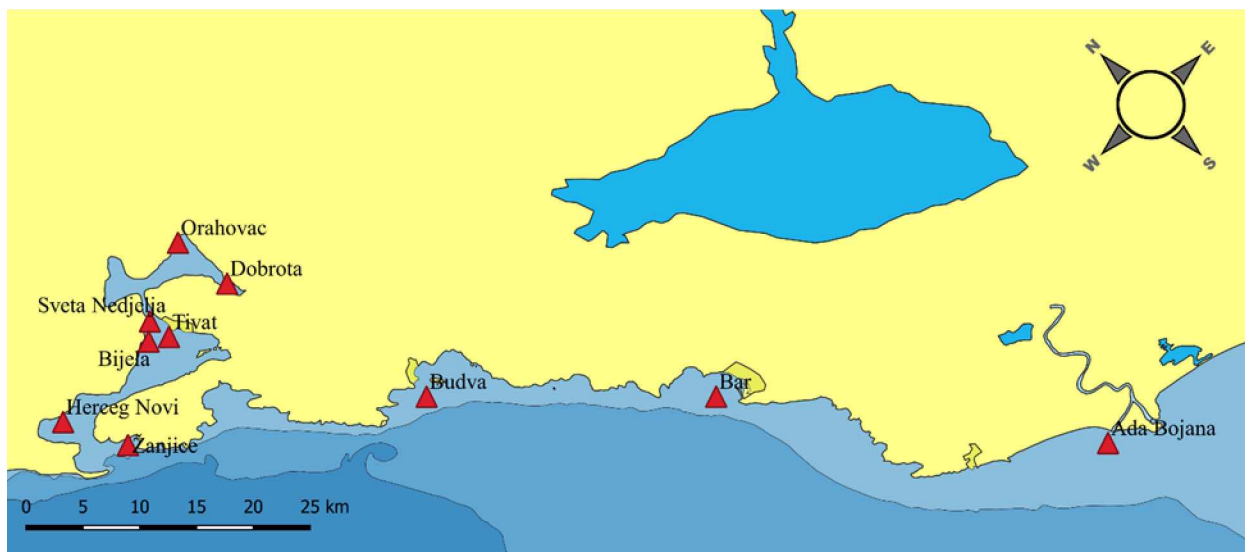
Morsko dno Jadranskog mora karakterišu kameniti, šljunkoviti, pjeskoviti i muljeviti sedimenti u zavisnosti od različitih struktura i mineraloško–petrografskog sastava. Muljeviti i pjeskoviti sedimenti prekrivaju najveću površinu Jadranskog mora. U priobalnom području i u plićim dijelovima Jadranskog mora formiraju se pjeskoviti sedimenti čije su čestice maksimalnog promjera 2 mm, dok se muljeviti sedimenti, čije su čestice promjera 0.01 mm, formiraju na mjestima gdje nema značajnog pomjeranja morske vode. Pjeskoviti sediment je karakterističan za sjeverni Jadran, muljeviti sediment za južni Jadran, dok srednji Jadran predstavlja prelazno područje (Jardaš 1996; Joksimović i dr., 2021).

Dužina obalne linije crnogorskog primorja iznosi 294.1 km, pri čemu 105.7 km pripada Bokokotorskom zalivu, a 11 km pripada ostrvima (Joksimović, 2007). Posebnu cjelinu u južnom djelu Jadranskog mora, na crnogorskom primorju, čini Bokokotorski zaliv. Bokokotorski zaliv se proteže od rta Oštro do rta Mirište. Bokokotorski zaliv sa geografskog i okeanografskog poimanja predstavlja zatvoreni bazen, koji se na osnovu klimatoloških, geomorfoloških i fizičko–hemijskih karakteristika akvatorija značajno razlikuje od otvorenog dijela primorja (Perošević–Bajčeta, 2020). Karakterišu ga sledeća obilježja: dužina obale 105.7 km, površina 87.3 km³, zapremina 2.4·10⁶ km³, maksimalna dubina 65 m (Perošević–Bajčeta, 2020; Joksimović i dr., 2021). Bokokotorski zaliv se sastoji od četira manja zaliva: hercegnovski, tivatski, risanski i kotorski zaliv, u kopno se urezuje u dužini od 20 km i ima oblik strijele (Joksimović i dr., 2016).

Jadransko more kao relativno mala i zatvorena akvatorija posebno je podložna raznim pritiscima. Procijenjeno je da 40% morskog otpada u jadranski sliv ulazi rijekama, dodatnih 40% kroz obalno urbano stanovništvo, a preostalih 20% potiče od pomorskog saobraćaja i ribolovnih aktivnosti (Liubartseva i dr., 2016). Jadransko more, a naročito Bokokotorski zaliv je pod velikim uticajem antropogenih faktora i aktivnosti koje se odvijaju kako na obali, tako i na moru. Poslednjih decenija evidentna je sve veća urbanizacija i industrijalizacija, koja je dovela do obimnog naseljavanja crnogorskog primorja što je uslovilo značajno opterećenje životne sredine mora.

Imajući u vidu navedene opšte karakteristike crnogorskog primorja, za ovo istraživanje odabrano je 10 lokacija (Slika 4.2) i to: šest lokacija u Bokokotorskom zalivu (Dobrota, Orahovac, Sveta Nedjelja, Tivat, Bijela i Herceg Novi) i četiri lokacije na obalnom području otvorenog mora (Žanjice, Budva, Bar i Ada Bojana). Lokacije obuhvaćene istraživanjima izabrane su na osnovu

različitog geografskog položaja, kao i različitih antropogenih aktivnosti na njima (slatkovodne pritoke, gusta naselja uz obalu, spiranje kopna, hoteli i restorani na samoj obali, prisustvo luka).



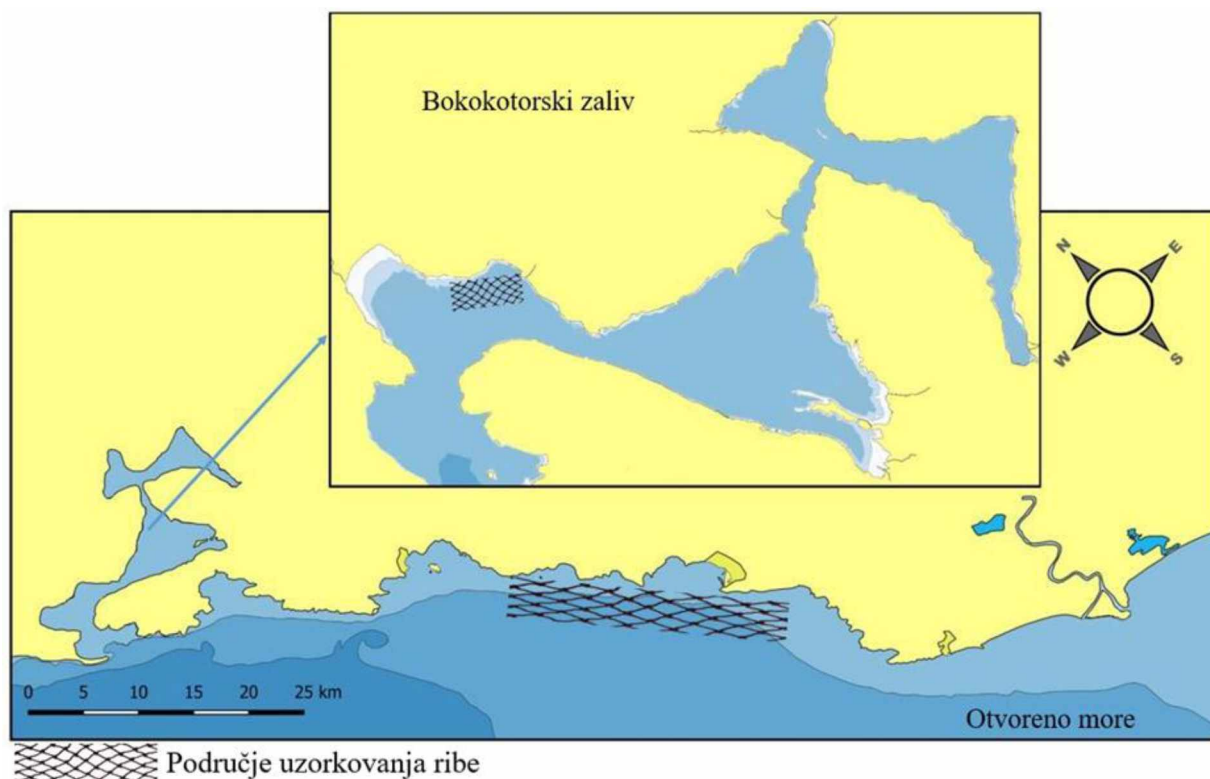
Slika 4.2 Mapa lokacija za uzorkovanje sedimenata

- *Dobrota* je najbrojnije gradsko naselje u opštini Kotor, pod velikim uticajem različitih antropogenih aktivnosti (otpadne vode, komunalni otpad, uticaj pomorskog i kruzing turizma i dr.).
- *Orahovac* je malo, mirno ribarsko mjesto, nalazi se u blizini Kotora. U ovom mjestu se nalaze uzgajališta za uzgoj jestivih školjki i ribe, što predstavlja osjetljivu zonu. Osim neriješenog problema sa kanalizacionim ispuštima, Orahovac je tokom ljetnjih mjeseci izložen velikom broju turista na malom području. U Orahovcu se nalazi i postrojenje za fabričku preradu ribe i drugih morskih organizama, što može doprinijeti zagađenju.
- *Sveta Nedelja* je lokacija koja se nalazi u blizini Veriga, najužeg ulaska u Bokokotorskom zalivu. Ova lokacija predstavlja tranzitnu zonu velikog broja kruzera i manjih plovnih jedinica koji predstavljaju potencijalnu opasnost od zagađenja.
- *Tivat* je jedno od najpopularnijih turističkih mjesta u Crnoj Gori u kome je smješten luksuzni kompleks i marina “Porto Montenegro”, koji svojim aktivnostima mogu doprinijeti zagađenju. Takođe, bitno je pomenuti i nekadašnje remontno brodogradilište “Arsenal” i “Avioservis” koji su se nalazili u Tivtu, a posledice njihove aktivnosti i dalje su vidljive. Izgradnja novih objekata

kao i uređenje kontakt zone mora i kopna dovodi do remećenja ravnoteže i narušavanja prirodnih staništa biljnih i životinjskih vrsta.

- *Bijela* u kojoj se nalazilo sada zatvoreno Jadransko brodogradilište „Bijela“ (smješteno u urbanizovanom naselju Bijela, opština Herceg Novi), smatra se jednim od pet crnih ekoloških tačaka u Crnoj Gori i jednim od većih zagađivača mora.
- *Herceg Novi* je grad na samom izlazu na otvoreno more. Kao i većina gradova na primorju izložen je neadekvatno riješenom ispustu otpadnih voda, industrijsko–tehničkih ali i fekalnih voda, što u velikoj mjeri predstavlja opasnost na morski ekosistem. Herceg Novi tokom turističke sezone bilježi veliki broj posjetilaca koji je i do nekoliko puta veći u odnosu na broj stanovnika.
- *Žanjice* je malo ribarsko mjesto koje se nalazi nedaleko od Herceg Novog, na otvorenom dijelu crnogorskog primorja. Broj stanovnika se značajno povećava tokom ljetnjeg perioda zbog velikog broja vikendica, restorana, što značajno može da dovede do zagađenja morske sredine, i to uglavnom preko otpadnih voda.
- *Budva* zauzima mjesto „turističke metropole Crne Gore“. Danas se u Budvi nalaze reprezentativniji hoteli i turistički objekti na crnogorskoj obali, što može da dovede do zagađenja ne samo sa kopna (otpadne vode, komunalni otpad, infrastruktura i dr.) već i sa pomorskih puteva, kao i marine koja se nalazi neposredno uz Stari grad. Ostrvo Sveti Nikola takođe ima značajnu ulogu u kretanju morskih struja, smanjući koeficijent morskih struja koje vrše miješanje vode na otvorenom moru, što utiče da se elementi zagađenja zadržavaju duže na bentosnom sloju Budvanske rivijere u odnosu na ostale gradove crnogorskog primorja koji izlaze na otvoreno more.
- *Bar* je grad koji se nalazi na otvorenom moru, a glavnu karakteristiku grada predstavlja luka koja je komercijalni transportni centar Crne Gore. U luku uplovljavaju teretni kontejnerski brodovi, brodovi rasutog tereta, tankeri ali i putnički brodovi. Otpadne vode, komunalni otpad, uticaj lučkih aktivnosti i kamenolom predstavljaju dodatnu opasnost od mogućeg zagađenja morskog biodiverziteta na ovoj lokaciji.
- *Ada Bojana* je riječno ostrvo koje je formirala istoimena rijeka na ušću u Jadransko more. Ada Bojana jedno je od najpopularnijih turističkih mjesta na crnogorskoj obali sa mnogo atraktivnih sadržaja za mlade. Zajedno sa ulcinjskom Velikom plažom čini najveći kupališni kompleks u Crnoj Gori, što daje veliki preduslov antropogenog zagađenja uslijed turističke sezone.

Na pomenutim lokacijama vršeno je uzorkovanje sedimenta za analizu teških metala i mikroplastike, dok je uzorkovanje riba vršeno na dvije lokacije: Bokokotorski zaliv i otvoreno more, Slika 4.3.



Slika 4.3 Mapa područja uzorkovanja ribe

4.2 Uzorkovanje sedimenta i ribe

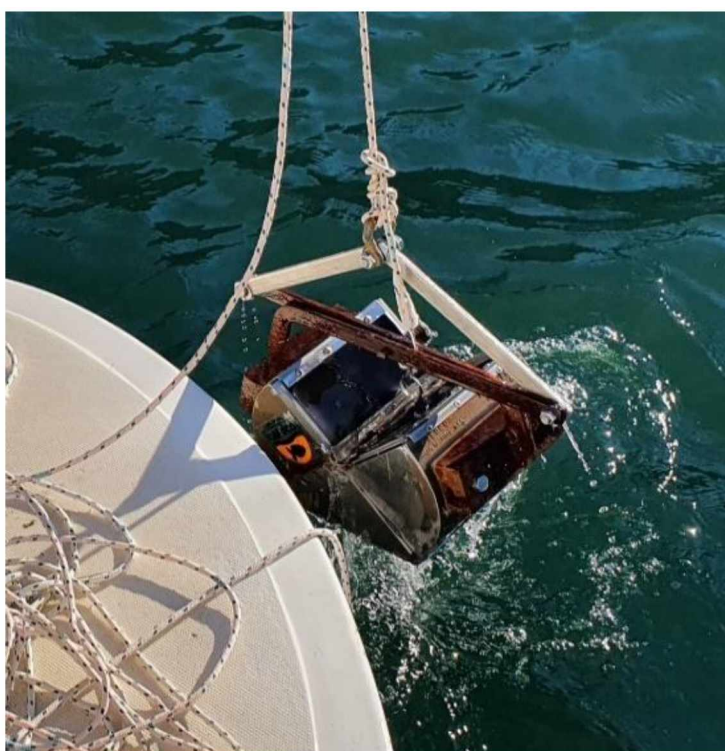
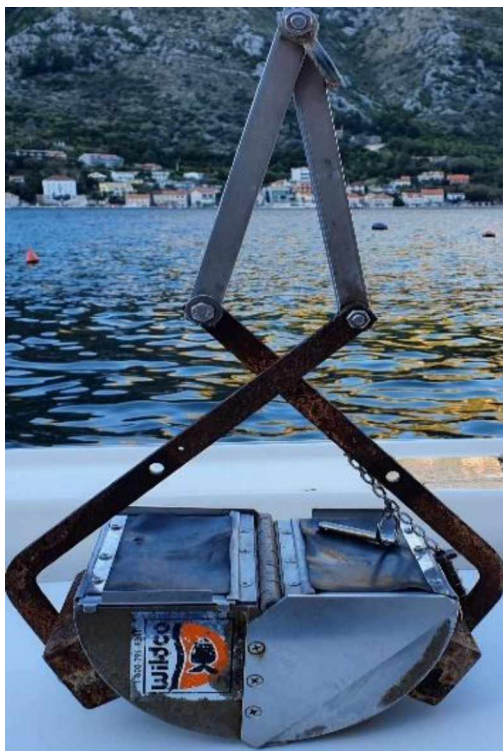
Uzorkovanje površinskog sedimenta vršeno je u dva periodična ciklusa, proljećnom i jesenjem, u trajanju od dvije istraživačke godine, tačnije uzorkovanje je počelo u proljeće 2019. godine, a završeno u jesen 2020. godine. U Tabeli 4.1 se nalazi periodičnost uzorkovanja sedimenta i koordinate u odnosu na lokacije istih.

Uzorkovanje površinskog sedimenta (gornjih 5 cm) vršeno je brodom Instituta za biologiju mora "Nemirna II" primjenom Ponarovog graba (Petite ponar grab, Wildco, Slika 4.4), dimenzije 40 x 40 cm, zapremine lopatica oko 2.4 l. Tokom svakog uzorkovanja su uzeta dva uzorka sedimenta sa jedne lokacije koja su zatim homogenizovana (kompozitni uzorak od dva uzorka sa jedne lokacije). Uzorci sedimenta za potrebe analize teških metala i mikroplastike (oko 500 g

dobijenih postupkom četvrtanja) su smješteni u polietilenske i staklene posude do prenošenja u laboratoriju, zatim su zamrznuti na -18°C .

Tabela 4.1 Periodičnost uzorkovanja sedimenta i koordinate u odnosu na lokacije

Lokacije	Koordinate		Period uzorkovanja			
	Geografska širina	Geografska dužina	Proljeće 2019.godine	Jesen 2019.godine	Proljeće 2020.godine	Jesen 2020.godine
Dobrota	42.436738	18.762041	12.04.2019.	02.10.2019.	23.04.2020.	19.10.2020.
Orahovac	42.486974	18.753844	12.04.2019.	02.10.2019.	23.04.2020.	19.10.2020.
Sveta Nedjelja	42.457092	18.674193	12.04.2019.	02.10.2019.	23.04.2020.	19.10.2020.
Tivat	42.437744	18.677641	12.04.2019.	02.10.2019.	23.04.2020.	19.10.2020.
Bijela	42.446168	18.658379	12.04.2019.	02.10.2019.	23.04.2020.	19.10.2020.
Herceg Novi	42.446485	18.532894	12.04.2019.	02.10.2019.	23.04.2020.	19.10.2020.
Žanjice	42.397888	18.566368	12.04.2019.	02.09.2019.	23.04.2020.	19.10.2020.
Budva	42.262911	18.833523	16.04.2019.	10.09.2019.	24.04.2020.	20.10.2020.
Bar	42.104562	19.057053	16.04.2019.	10.09.2019.	24.04.2020.	20.10.2020.
Ada Bojana	41.863054	19.323559	16.04.2019.	10.09.2019.	24.04.2020.	20.10.2020.



Slika 4.4 Ponarov grab i postupak uzorkovanja sedimenta

Uzorkovanje ribe u Bokokotorskom zalivu vršeno je trostrukim mrežama stajaćicama, veličine oka 56 mm, dužine oko 160 m. Na otvorenom moru uzorkovanje je obavljano kočarenjem tj. pridnenim demerzalnim mrežama, veličine oka 40 mm (kvadratni oblik), dužine oko 50 m, Slika 4.5.



Slika 4.5 Mreža stajaćica (a); pridnene demerzalne mreže (b,c)

Odmah nakon uzorkovanja, odvojeni su uzorci barbuna (*M.barbatus*) i oslića (*M.merluccius*), a zatim su uzeti osnovni parametri ribe (dužina, težina, pol), Slika 4.6.



Slika 4.6 Barbun – *M.barbatus* (a); oslić – *M.merluccius* (b)

Uzorci riba su sakupljeni tokom proljeća i jeseni 2019. i 2020. godine. U Tabeli 4.2 su prikazani podaci o broju ispitivane ribe, prosječnoj težini, prosječnoj dužini i polu u odnosu na period uzorkovanja i ispitivanu vrstu.

U Bokokotorskom zalivu zbog ograničenih ribolovnih aktivnosti, s obzirom da je nabavka materijala bila dostupna zahvaljujući lokalnim ribarima, tokom istraživanja nijesu sakupljeni uzorci barbuna iz Bokokotorskog zaliva u jesenjem periodu 2020. godine, kao ni uzorci oslića tokom proljećnjeg i jesenjeg perioda 2019. godine i jesenjeg perioda 2020. godine.

Tabela 4.2 Osnovni podaci ispitivanih uzoraka ribe (\pm SD)

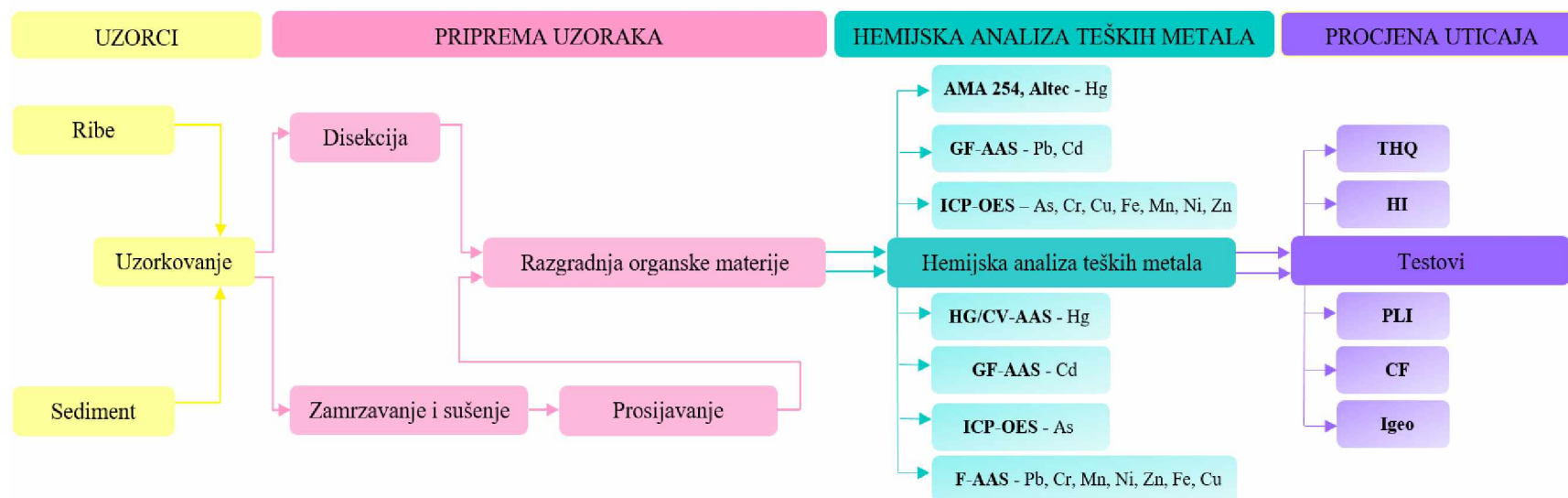
Vrsta ribe	Područje uzorkovanja	Sezona uzorkovanja	Broj ispitivanih uzoraka	Prosječna težina (g)	Prosječna dužina (cm)	Pol M / Ž
<i>M.barbatus</i>	2019					
	Bokokotorski zaliv	Proljeće	10	139.58 ± 8.0	61.78 ± 15.4	5 / 5
	Otvoreno more		10	171.62 ± 12.8	52.33 ± 11.2	7 / 3
	Bokokotorski zaliv	Jesen	10	166.1 ± 10.4	44.72 ± 10	6 / 4
	Otvoreno more		10	147.88 ± 5.7	71.2 ± 6.2	7 / 3
	2020					
	Bokokotorski zaliv	Proljeće	10	198.11 ± 20.3	97.7 ± 6.1	6 / 4
	Otvoreno more		10	144.9 ± 5.8	32.29 ± 6.2	5 / 5
	Otvoreno more	Jesen	10	163.6 ± 10.4	56.83 ± 2.6	4 / 6
<i>M.merluccius</i>	2019					
	Otvoreno more	Proljeće	10	282.28 ± 14.9	192.88 ± 11.7	6 / 4
	Otvoreno more	Jesen	10	243.03 ± 8.9	219.92 ± 11.9	5 / 5
	2020					
	Bokokotorski zaliv	Proljeće	10	315.6 ± 50.1	395.9 ± 20.6	7 / 3
	Otvoreno more		10	254.78 ± 5.7	123.59 ± 8.6	6 / 4
Otvoreno more	Jesen	10	274.5 ± 5.3	143.2 ± 8.1	8 / 2	

4.3 Analiza teških metala u uzorcima sedimenta i ribe

Šematski prikaz cjelokupne analize teških metala u uzoracima sedimenata i ribe prikazan je na Slici 4.7.

4.3.1 Priprema uzorka sedimenta za analizu teških metala

Postupci pripreme uzoraka sedimenta za analizu teških metala obavljani su u Laboratoriji za hemiju mora i okeanografiju Instituta za biologiju mora u Kotoru, prema laboratorijskom priručniku IAEA agencije (Međunarodna agencija za atomsku energiju), Laboratorija za morski ekosistem iz Monaka (IAEA, 2015). Priprema uzoraka sedimenta za analizu teških metala sastojala se iz sledećih postupaka: sušenje, prosijavanje i razaranje uzoraka sedimenta.



Slika 4.7 Šematski prikaz cjelokupne analize teških metala u uzoracima sedimenata i ribe

Sušenje

Nakon uzorkovanja, uzorci sedimenta za potrebe analize teških metala su zapakovani i zamrznuti na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zamrznuti uzorci sedimenta podvrgnuti su postupku hladnog sušenja u liofilizatoru (CHRIST, Alpha 2–4 LD plus) na $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 48 h, Slika 4.8.



Slika 4.8 Liofilizator (CHRIST, Alpha 2–4 LD plus, Njemačka)

Prosijavanje

Prije prosijavanja iz uzoraka su plastičnim pincetama uklonjeni ostaci školjki, lišća i grančica. Nakon toga uzorci su prosijavani pomoću vibracione tresilice (Retsch, AS 200 digit) sa setom standardizovanih sita od nerđajućeg čelika (ISO 3310–1), Slika 4.9. Suvi uzorci sedimenta su prosijani kroz sita različitih promjera, poredanih na sledeći način: 1 mm – $500\text{ }\mu\text{m}$ – $250\text{ }\mu\text{m}$ – $125\text{ }\mu\text{m}$ – $63\text{ }\mu\text{m}$. Frakcija manja od $63\text{ }\mu\text{m}$ je korišćena za analizu. Uzorci su čuvani u polietilenskim bočicama obloženim teflonskom trakom. Cjelokupan postupak uzorkovanja i pripreme uzoraka sedimenta izvršeni su po preporukama navedenim u UNEP/MAP priručniku za uzorkovanje i analizu sedimenta (UNEP/MAP, 2011).



Slika 4.9 Set sita za prosijavanje uzoraka – Vibraciona tresilica (Retsch, AS 200 digit)

Razaranje uzoraka sedimenta za analizu metala

Razaranje prosijanih uzoraka sedimenta vršeno je mikrotalasnom digestijom (Anton Paar, Multiwave PRO), Slika 4.10. U teflonske kivete za razaranje odmjereno je približno 0.2 g suvog uzorka sedimenta. Zatim je uzorcima u kivetama dodato 5 ml koncentrovane nitratne kiseline (HNO_3) visoke čistoće (> 68%, PrimarPlus – Trace analysis grade, Fisher Chemical), nakon toga 2 ml koncentrovane fluorovodonične kiseline (HF) (47–51%, Superpure for trace analysis, Carlo Erba). Uzorci su ostavljeni na sobnoj temperaturi preko noći, a sledećeg dana u kivete sa uzorcima je dodato 2 ml vodonik peroksida (H_2O_2) (> 30%, Analytical reagent grade, Fisher Chemical). Teflonske kivete su propisno zatvorene i podvrgnute prvoj fazi mikrotalasnog razaranja uz postepeno zagrijavanje do temperature od 190 °C, u trajanju od 10 min, pri snazi od 1300 W. Razaranje uzoraka je nastavljeno na temperaturi od 190 °C narednih 12 minuta. Nakon završetka prve faze mikrotalasnog razaranja i hlađenja uzoraka, uzorcima je dodato 10 ml 4% (w/v) rastvora borne kiseline (H_3BO_3) (99.97%, Trace metals basis, Sigma–Aldrich), zatim su uzorci podvrgnuti drugoj fazi mikrotalasnog razaranja. U drugoj fazi mikrotalasnog razaranja uzorci se zagrijavaju do temperature od 170 °C, u trajanju od 10 min, pri snazi od 1300 W. Nakon završetka druge faze

mikrotalasnog razaranja uzorcima je dodato još 10 ml 4% H_3BO_3 , zatim su uzorci kvantitativno prenijeti u polipropilenske bočice i dopunjeni dejonizovanom vodom do 30 ml. U cilju provjere tačnosti uz svaku seriju uzoraka pripremljene su dvije slijepe probe i standardni referentni materijal (SRM), razlika je što se kod slijepe probe ne dodaje uzorak u teflonske kivete, dok je SRM pripremljen na isti način kao i uzorci. Korišćeni SRM za morski sediment je IAEA 158, IAEA 456 i IAEA 458 – Međunarodna agencija za atomsku energiju, Monako (engl. International Atomic Energy Agency).



Slika 4.10 Postupak pripreme uzoraka za mikrotalasnu razgradnju i mikrotalasna pećnica Anton Paar, Multiwave PRO

4.3.2 Priprema uzorka riba za analizu teških metala

Priprema uzoraka, kao i analiza teških metala u mišićnom tkivu riba (barbuna i oslića) obavljani su u laboratoriji Centra za ekotoksikološka ispitivanja (CETI) u Podgorici prema standardnim metodama MEST EN 14084:2009 i prema laboratorijskom priručniku IAEA agencije (Međunarodna agencija za atomsku energiju), Laboratorija za morski ekosistem iz Monaka (IAEA, 2015). U cilju smanjenja mogućnosti kontaminacije, upotrijebljeno laboratorijsko posuđe je prethodno isprano 10% (v/v) HNO_3 . Priprema uzoraka riba za analizu teških metala sastojala se iz sledećih postupaka: disekcija i homogenizacija, kao i razaranje uzoraka riba.

Disekcija

Nakon uzorkovanja, riba je oprana vodom, a zatim ostavljena da se osuši na listu papira. Koža, kosti i stomačni sadržaj su odstranjeni i odbačeni. U ovoj studiji je analizirano mišićno tkivo ispitivanih vrsta riba na prisutvo teških metala. Prilikom disekcije posebno se vodilo računa da se ne povrijedi trbušni zid, kako bi se spriječila kontaminacija mišićnog tkiva sa crijevnim sadržajem. Mišićni dio, bez kože i kostiju je homogenizovan.

Razaranje uzoraka riba za analizu metala

Homogenizovana mišićna tkiva ribe su tretirana koncentrovanom nitratnom kiselinom (HNO_3) (> 68%, PrimarPlus – Trace analysis grade, Fisher Chemical) u kombinaciji sa vodonik peroksidom (H_2O_2) (> 30%, Analytical reagent grade, Fisher Chemical) u zatvorenim teflonskim kivetama. U teflonske kivete za digestiju odvagano je po 1 g homogenizovanog uzorka, dodato 5 ml HNO_3 , a nakon sat vremena 2 ml H_2O_2 . Uređaj za mikrotalasnu digestiju (Speedwave Xpert, Berghof) koji je primjenjen za razaranje uzoraka riba prikazan je na Slici 4.11. U svakoj digestiji (razgradnji) uz uzorke uređene su dvije slijepe probe pripremljene na isti način kao i uzorci, sa jedinom razlikom da se u teflonske kivete ne dodaje uzorak. Uporedo je pripremljen i standardni referentni material, odvagano je 200 mg standardnog referentnog materijala (SRM) IAEA 407 i IAEA 436 – Međunarodna agencija za atomsku energiju, Monako u tri replike, i pripremljeno na isti način kao i uzorci. Kivete su zatvorene i ostavljene na sobnoj temperaturi preko noći. Sledećeg

dana uzorci su podvrgnuti postupku mikrotalasne digestije uz postepeno zagrijavanje (u trajanju od 5 min) do temperature od 170 °C, i pritisku od 35 bara. Poslije postizanja zadate temperature, razaranje uzoraka je nastavljeno na temperaturi od 190 °C narednih 15 minuta, a zatim je vršeno hlađenje na temperaturi do 50 °C narednih 10 minuta. Nakon digestije posude su ohlađene do sobne temperature i sadržaj je kvantitativno prebačen u polipropilenske bočice.



Slika 4.11 Mikrotalasna pećnica, Speedwave Xpert, Berghof (<https://www.berghof-instruments.com>)

4.3.3 Hemijske analize teških metala

Metodom plamene atomske apsorpcione spektrometrije (eng. Flame Atomic Absorption Spectroscopy – F–AAS) vršena su mjerenja koncentracija Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Ni u uzorcima sedimenta, dok je hidridna tehnika atomske apsorpcione spektrometrije (eng. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry – HG–AAS) primijenjena za određivanje koncentracija Hg u uzorcima sedimenta. Koncentracije As u uzorcima sedimenta i koncentracije Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, As u mišićnom tkivu barbuna i oslića određene su upotrebom induktivno spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (engl. Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry ICP–OES). Koncentracije Cd u uzorcima sedimenta, kao i koncentracije Cd i Pb u mišićnom tkivu riba izmjerene su primjenom grafitne tehnike atomske apsorpcione spektrofotometrije (engl. graphite furnace atomic absorption spectrometry, GF–AAS). Živa je u uzorcima ribe izmjerena primjenom direktnog živinog analizatora (engl. direct mercury analyzer, DMA).

Uporedo sa svakom serijom uzoraka sedimenta i ribe određivana je koncentracija u sertifikovanim referentnim materijalima. U Tabeli 4.3 je dat prikaz poređenja sertifikovanih (S) i izmjerenih (I) koncentracija teških metala u uzorcima sedimenta i ribe u standardnim referentnim materijalima.

Tabela 4.3 Poređenje sertifikovanih i izmjerenih koncentracija teških metala u sedimentu (IAEA 158, 456, 458) i mišićnom tkivu riba (IAEA 407, 436) u standardnim referentnim materijalima, tokom cijelog perioda istraživanja, izraženo u mg/kg

Teški metali	S	I	S	I	S	I	S	I	S	I
	IAEA 158		IAEA 456		IAEA 458		IAEA 407		IAEA 436	
Hg	0.132	0.151	/	/	/	/	0.222	0.223	/	/
Pb	38.0	43.7	/	/	/	/	0.12	0.121	/	/
Cr	71.0	68.73	/	/	/	/	0.73	0.737	0.194	0.195
Cu	47.9	43.11	/	/	/	/	3.28	3.24	1.73	1.73
Fe	25800	26574	/	/	/	/	147	134	89.3	87.4
Mn	350	353.5	/	/	/	/	3.52	3.33	0.238	0.23
Ni	29.4	21.34	/	/	/	/	0.6	0.55	0.069	0.05
Zn	138	120.75	/	/	/	/	67.1	64.5	19	18.2
As	/	/	6.14	6.6	10.0	10.4	12.6	12.5	1.98	1.97
Cd	/	/	0.198	0.189	0.49	0.475	0.189	0.187	0.052	0.052

S – sertifikovano; I – izmjereno

4.3.3.1 Plamena atomska apsorpciona spektrometrija (F–AAS)

F–AAS je vrlo precizna kvantitativna i kvalitativna tehnika koja se veoma često primjenjuje za određivanje sadržaja metala u tragovima. Zasniva se na mjerenju koncentracije hemijskih elemenata prisutnih u uzorcima okoline na osnovu apsorbovanog zračenja elementa od interesa. Najčešće korišćeni olamen u F–AAS je vazduh/acetilen sa temperaturom od oko 2300 °C. Rastvor uzorka se usisava pneumatskim analitičkim raspršivačem, a joni metala prisutni u rastvoru se u plameniku prevode u atomsko stanje. Zračenje prolazi kroz plamen, a brzina protoka plamenih gasova može se prilagoditi tako da se proizvodi najveća koncentracija slobodnih atoma.

Visina plamenika takođe se može prilagoditi tako da zračenje prolazi kroz zonu najveće gustine atoma u plamenu, što rezultira najvećom osjetljivošću. Svjetlost koja je usmjerena u plamen proizvodi šuplja katodna lampa, unutar koje se nalaze katoda u obliku čašice koja je obično napravljena od volframa i prevučena slojem metala čiji atomski emisijski spektar treba da emituje i anoda u obliku šipke od volframa. Kroz atomsku paru propušta se zrak svjetlosti identične talasne dužine kao što je ona koja odgovara najintenzivnijoj (rezonantnoj) liniji elementa. Atomi nekog elementa će apsorbirati samo onu energiju koja omogućava prelaz elektrona sa nižeg na više energetska stanje. Koncentracija se obično određuje iz kalibracione krive, dobijene primjenom standarda poznate koncentracije. U ovoj doktorskoj disertaciji primjenjivana je plamena tehnika (F–AAS), Shimadzu AA 7000 Slika 4.12.



Slika 4.12 Atomski apsorpcioni spektrofotometar, Shimadzu AA 7000 (F–AAS)

4.3.3.2 Hidridna tehnika atomske apsorpcione spektrometrije (HG–AAS)

HG–AAS se koristi pri kvalitativnom i kvantitativnom određivanju lako isparljivih elemenata koji grade isparljive hidride. Metali u rastvoru reaguju u kiselj sredini (hlorovodonična kiselina – HCl) sa natrijum borohidridom (NaBH_4 , redukujući reagens) pri čemu dolazi do formiranja isparljivih jedinjenja (metal–hidrida). Isparljivi hidrid se zatim inertnim gasom (argonom) prenosi u kvarcnu cijev, postavljenu na optički put AAS gdje se metal–hidridi atomizuju i mjeri njihov analitički signal. Navedena tehnika primjenjena je za određivanje

koncentracije žive u uzorcima sedimenta. Tehnika se zasniva na osobini žive da ima visok napon pare (lako isparava) na sobnoj temperaturi i da je njena para stabilna. Potrebno je Hg(II) ili Hg(I) redukovati do Hg^0 i nakon toga paru strujom inertnog gasa unijeti u atomizer. Prvo se ispitivani rastvor tretira jakim oksidacionim sredstvom da bi se cjelokupna živa prevela u stanje Hg(II). Živa se zatim u zatvorenom sistemu redukuje uz pomoć NaBH_4 do elementarne žive. Živine pare se kvantitativno oslobađaju iz rastvora pomoću inertnog gasa i prenose u kvarcnu cijev postvaljenu na optički put AAS pri čemu se mjeri analitički signal (Perošević–Bajčeta, 2020). Na Slici 4.13 predstavljen je dodatak za generator pare (Shimadzu HVG–1) Shimadzu AA7000.



Slika 4.13 Generator pare HVG–1, Shimadzu AA7000

4.3.3.3 Induktivno spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP–OES)

ICP–OES je analitička tehnika koja se zasniva na činjenici da atomi elemenata postaju pobuđeni primajući energiju od induktivno spregnute plazme, a pri ponovnom povratku u osnovno stanje emituju elektromagnetno zračenje čije su talasne dužine karakteristične za svaki element pojedinačno (Perošević–Bajčeta, 2020). Spektrometar razlaže emitovano zračenje prema talasnim dužinama, a intenzitet zračenja na talasnoj dužini je proporcionalan koncentraciji elemenata u uzorku (Stalović i Đorđević, 2013). Plazma se generiše na kraju kvartovskog gorionika ohlađenim indukcionim kalemom kroz koji prolazi visokofrekventna naizmjenična struja. Zbog sudara između atoma argona (Ar) i elektrona dolazi do jonizacije, što daje stabilnu plazmu. Plazma je elektro–neutralan, visoko jonizovan gas Ar koji se sastoji od jona, elektrona i atoma. Tečni uzorci

se pomoću raspršivača prevode u aerosol i kao takvi uvode u plazmu. Plazma ima visoku elektronsku gustinu i izuzetno visoku temperaturu. U gorioniku se vrši desolvacija, atomizacija i jonizacija uzorka (Cazes, 2005; Perošević–Bajčeta, 2020). Ove instrumente karakteriše visoka preciznost i osjetljivost, mogućnost simultane multielementarne analize, niski detekcioni limiti (1–100 ppb) i širok dinamički opseg linearnosti za mnoge elemente, analize relativno kratko traju, a mjerenja su visoke tačnosti i preciznosti. Velika prednost je i mali broj interferenci (Milošković, 2016). Instrument upotrijebljen za mjerenja u ovom istraživanju je ICP–OES, Thermo iCAP 7400 Duo 7400, Slika 4.14.



Slika 4.14 ICP–OES, Thermo iCAP7400 Duo 7400 (<https://static.thermoscientific.com>)

4.3.3.4 Grafitna tehnika atomske apsorpcione spektrofotometrije (GF–AAS)

Koncentracija Cd i Pb u mišićnom tkivu barbuna i oslića, kao i koncentracije Cd u sedimentima određena su grafitnom tehnikom atomske apsorpcione spektrofotometrije (GF–AAS). Elektrotermalni atomizer se u GF–AAS koristi za atomizaciju uzoraka. Ova vrsta atomizera predstavlja malu peć napravljenu od grafitu prevučenog pirolitičkim grafitom, koji se zagrijava pomoću električne struje. U atomizer se injektira uzorak, koji se prvo suši na temperaturi od 100 °C, a zatim se zagrijava na višim temperaturama u cilju spaljivanja uzoraka gdje se organske supstance razaraju, a neorganske pirolizuju. Da bi se spriječilo rasipanje svjetlosti, dim koji pri tome nastaje odvodi se strujom inertnog gasa (Ar). Na kraju se uzorak termički atomizuje na visokoj temperaturi (do 3000 °C) (Arora i Banoth, 2014). Kao modifikator matrice je korišćen

($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) u cilju smanjenja efekta interferenci, prilikom upotrebe grafitne tehnike za određivanje sadržaja Cd i Pb u uzorcima. Vršeno je postepeno zagrijavanje grafitne kivete u cilju sušenja, spaljivanja i atomizacije uzoraka sedimenta. Granice detekcije za grafitnu tehniku su ppb za većinu elemenata. Upotrebom grafitne tehnike može se odrediti većina elemenata mjerljivih aspiracijskom atomskom apsorpcijom u širokom spektru matrica. Priprema i analize uzoraka na GF–AAS vršene su prema standardnoj metodi MEST EN 14084:2009. Na Slici 4.15. je prikazan atomski apsorpcioni spektrofotometar sa grafitnom tehnikom upotrijebljen za mjerenja uzoraka (Shimadzu AA 6800).



Slika 4.15 Atomski apsorpcioni spektrometar, Shimadzu AA 6800 sa grafitnom tehnikom

.3.3.5 Direktni analizator žive (DMA)

Sadržaj žive u uzorcima ribe i referentnom materijalu, određen je primjenom direktnog Hg analizatora (Advanced Mercury Analyzer AMA 254, Altec, Leco), Slika 4.16. Živin analizator specijalno je dizajniran za određivanje Hg pri niskim koncentracijama i u tečnim i u čvrstim uzorcima bez prethodne pripreme. Ova metoda se zasniva na termičkoj razgradnji, amalgamaciji i atomskoj apsorpcionoj spektrometriji. Rad instrumenta može se podijeliti u tri faze analize: razlaganje, sakupljanje i identifikacija. U prethodno očišćene i izarene niklovane ladice, odvagno je po 100 mg uzorka, i po dvije probe od svakog uzorka. Živa se iz uzoraka oslobađa termičkim razlaganjem u peći ispunjenoj kiseonikom, u kojoj su prethodno ti uzorci osušeni. Jedan dio proizvoda sagorijevanja biva eliminisan u kataličkom dijelu peći, dok se ostatak prenosi do

amalgamatora gdje se Hg odvaja zahvaljujući procesu amalgamacije sa Au. Zatim se sistem ispira kiseonikom da bi se uklonili zaostali gasovi i proizvodi razlaganja, nakon čega se amalgamator brzo zagrijava, oslobađajući pare Hg. Oslobodena Hg se strujom O₂ prenosi do atomskog apsorpcionog spektrofotometra, gdje se vrši kvantitativna analiza (Perošević–Bajčeta, 2020).



Slika 4.16 Direktni Hg analizator (Advanced Mercury Analyzer AMA 254, Altec, Leco)

4.3.4 Indeks opterećenja zagađenjem

U cilju određivanja nivoa zagađenja teškim metalima u sedimentu, korišćena su dva indeksa zagađenja: indeks opterećenja zagađenjem i indeks geoakumulacije. Indeks opterećenja zagađenjem (eng. Pollution Load Index – PLI) predstavlja pokazatelj kvaliteta posmatrane životne sredine, u ovom slučaju sedimenta, u odnosu na koncentraciju teških metala u uzorku (Joksimović i dr., 2020). Ovaj indeks se može protumačiti kao ocjena sveobuhvatnog zagađenja metalima u datom uzorku na datoj lokaciji. PLI se računa prema formuli Tomlinson i dr. (1980):

$$PLI = \sqrt[n]{CF1 \times CF2 \times \dots \times CFn}$$

Pri čemu je CF – faktor kontaminacije (eng. Contamination factor) koji se izračunava iz sledećeg odnosa:

$$CF = C_{\text{metala}} / C_{\text{background}}$$

C_{metala} – koncentracija metala u sedimentu

$C_{\text{background}}$ – pozadinska vrijednost metala

n – broj ispitivanih metala

Stepen kontaminacije za vrijednosti PLI i CF predstavljeni su u Tabeli 4.4, dok su pozadinske vrijednosti teških metala prikazane u Tabeli 4.5.

Tabela 4.4 Stepene kontaminacije za vrijednosti PLI, CF (Tomlinson i dr., 1980; Hakanson, 1980)

PLI	Stepen kontaminacije	CF	Stepen kontaminacije
< 1	Nezagađen	CF < 1	Neznatna kontaminacija
> 1	Zagađen	$1 \leq CF \leq 3$	Umjerena kontaminacija
		$3 \leq CF \leq 6$	Jaka kontaminacija
		$CF \geq 6$	Ekstremna kontaminacija

Tabela 4.5 Srednje pozadinske vrijednosti ispitivanih metala u sedimentu južnog Jadrana (mg/kg suvog sedimenta) (Dolnec i dr., 1998)

Pozadinske vrijednosti	As	Hg	Pb	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Cd*
Južni Jadran	9.1	0.133	11	110	1079	29600	34.7	76	128	0.3

* Turekian i Wedepohl, 1961

4.3.5 Geoakumulacioni indeks

Geoakumulacioni indeks (eng. Index of geoaccumulation – I_{geo}) obuhvata različite stepene obogaćenja iznad pozadinske vrijednosti metala, u rasponu od nezagađenih do ekstremno zagađenih sedimenata, razvio ga je Muller (1969). I_{geo} predstavlja zagađenje kao posledicu prirodnih i / ili ljudskih aktivnosti, računa se prema formuli:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5 B_n} \right]$$

C_n – koncentracija metala

B_n – geohemijska pozadinska vrijednost metala

1.5 – konstanta, koristi se kao korekcionni koeficijent za prirodna kolebanja pozadinskih vrijednosti kao i za vrlo male antropogene uticaje

Klase i stepen kontaminacije za vrijednosti I_{geo} predstavljene su u Tabeli 4.6.

Tabela 4.6 Klase i stepen kontaminacije za vrijednosti I_{geo} (Muller, 1969)

Klasa	I_{geo}	Stepen kontaminacije
0	$I_{geo} \leq 0$	Nezagaden
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	Neznatno zagaden
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	Umjereno zagaden
3	$2 < I_{geo} \leq 3$	Umjereno do jako zagaden
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	Jako zagaden
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	Jako do ekstremno zagaden
6	$I_{geo} > 5$	Ekstremno zagaden

4.3.6 Koeficijent rizika i indeks opasnosti

Rizik po zdravlje čovjeka izazvan unošenjem teških metala konzumiranjem riba barbuna i oslića na crnogorskom primorju, procijenjen je upotrebom koeficijenta rizika (engl. Target hazard quotient – THQ). Koeficijent rizika (THQ) predstavlja odnos između referentne doze (RfD) i izmjerene koncentracije, u zavisnosti od dužine i vremena učestalosti ekspozicije, količine unosa kao i tjelesne težine (USEPA, 1989). THQ opisuje nekancerogeni zdravstveni rizik koji predstavlja izloženost odgovarajućem toksičnom elementu, a izračunava se preko jednačine (USEPA, 2005):

$$THQ = \frac{EF \cdot ED \cdot MS \cdot C}{RfDo \cdot BW \cdot AT} \cdot 10^{-3}$$

EF – učestalost izloženosti (365 dana godišnje);

ED – trajanje izloženosti, prosječan ljudski životni vijek (70 godina);

MS – veličina porcije ribe (standardna stopa potrošnje ribe iznosi 17.5 g/dan za opštu populaciju (USEPA, 2000));

C – koncentracija ispitivanog elementa u ribi (mg/kg mokrog uzorka);

RfDo – Referentna doza (engl. reference dose – RfD) je procjena dnevne izloženosti ljudske populacije određenom agensu bez značajnog rizika od štetnih efekata tokom životnog vijeka (USEPA, 1993). Vrijednosti oralne referentne doze (RfDo) za teške metale preuzete su od strane USEPA, 2000, 2019 i predstavljene su u Tabeli 4.7.

BW – tjelesna masa odraslog čovjeka (70 kg);

AT – prosječno vrijeme izloženosti ($EF \cdot ED$).

Tabela 4.7 Oralne referentne doze (RfDo) teških metala (USEPA, 2000, 2019)

Metali	As	Hg	Cd	Pb	Cr	Ni	Mn	Zn	Fe	Cu
RfDo (mg/kg·dan)	0.0003	0.0001	0.001	0.0035	0.003	0.02	0.14	0.3	0.7	0.04

Indeks opasnosti ili rizika (engl. hazard index, HI), korišćen je za procjenu rizika po zdravlje ljudi pomoću kojeg se ocjenjuje zajednički uticaj većeg broja elemenata. Indeks opasnosti se izračunava sabiranjem THQ vrijednosti za sve pojedinačne elemente (USEPA, 2005):

$$HI = THQ_1 + THQ_2 + THQ_3 + \dots + THQ_n$$

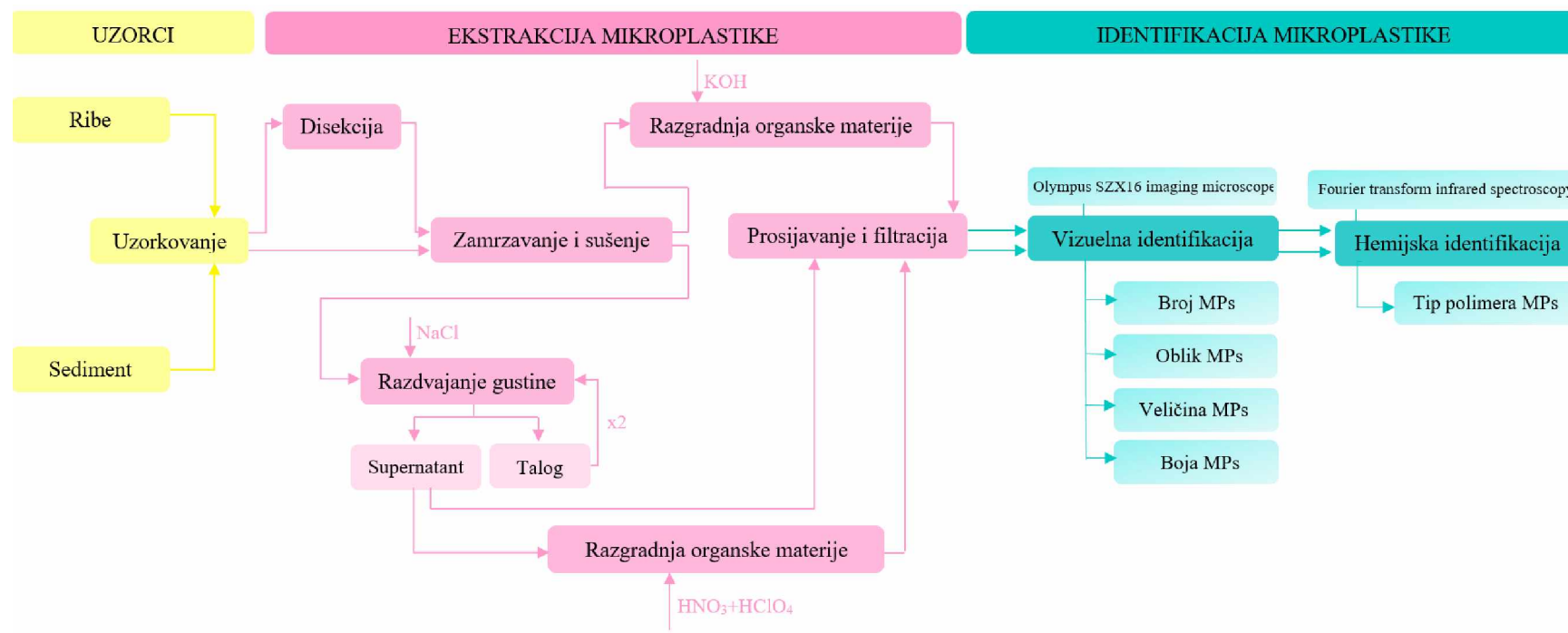
gdje je THQ_1 koeficijent rizika pojedinačnog elementa, a n je broj ispitivanih elemenata (u ovom istraživanju $n = 10$). Kada je vrijednost $HI < 1$, ne postoji očigledan rizik od supstance tokom izloženosti čitavog životnog vijeka, međutim ukoliko je vrijednost $HI > 1$, može postojati opasnost ili štetan efekat po ljudsko zdravlje (USEPA, 1989).

4.4 Analiza mikroplastike u uzorcima sedimenta i ribe

Postupak pripreme uzoraka sedimenta i ribe za analizu mikroplastike obavljani su najvećim dijelom u laboratorijama Morske biološke postaje u Piranu, Slovenija, i manjim dijelom u Laboratoriji za hemiju mora i okeanografiju Instituta za biologiju mora u Kotoru.

Nakon uzimanja uzoraka, u cilju kvantifikacije i identifikacije MPs, nephodno je ekstrahovati MPs sadržanu u uzorcima sedimenta i ribe. Tehnike ekstrakcije MPs iz uzoraka od drugih neželjenih komponenti su: disekcija (odnosi se na ribe), zamrzavanje i sušenje, razdvajanje gustine (odnosi se na sediment), prosijavanje, filtracija i razgradnja organske materije.

Na Slici 4.17 dat je šematski prikaz cjelokupne analize mikroplastike u uzorcima sedimenata i ribe.



Slika 4.17 Šematski prikaz cjelokupne analize mikroplastike u uzorcima sedimenata i ribe

4.4.1 Ekstrakcija mikroplastike iz uzoraka sedimenta i ribe

Disekcija (ribe)

Nakon uzorkovanja (ulova), riba je transportovana u laboratoriju gdje je izmjerena masa, dužina, određen pol, a zatim je riba otvorena na metalnoj tacni primjenom metalnih makaza, skalpela i pincete. Svakoj ispitivanoj jedinki izvađen je GIT od jednjaka do kraja crijeva. Svaki uzorak (želudac) je zapakovan zasebnim u aluminijskim folijama sa adekvatnim informacijama: mjesto uzorkovanja i datum, biološki parametri ribe (vrsta ribe, dužina (mm), težina (g), pol (M/F)). Uzorci su odloženi u zamrzivaču na -18°C do dalje analize.

Zamrzavanje i sušenje uzoraka

Zamrznuti uzorci ribe (želuci) su prenijeti u staklene čaše, prekriveni aluminijskim folijama u cilju sprečavanja kontaminacije i podvrgnuti postupku hladnog sušenja pod vakuumom na -40°C tokom 48 h. Takođe, na isti način uzorci sedimenta su podvrgnuti postupku hladnog sušenja u liofilizatoru, CHRIST, Alpha 2–4 LD. Osušeni uzorci riba su odmah podvrgnuti procesu razgradnje organske materije, dok su suvi uzorci sedimenta do sledeće analize čuvani u staklenim teglama, Slika 4.18.

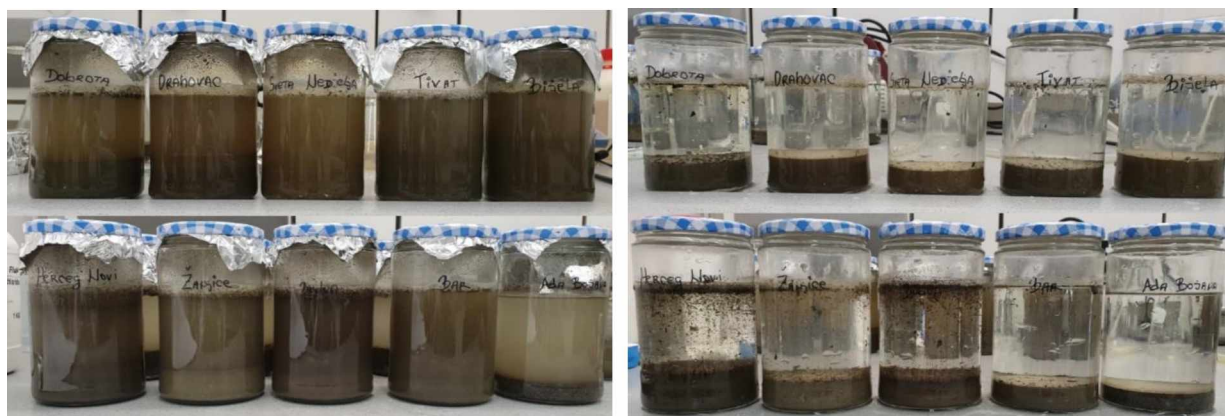


Slika 4.18 Suvi uzorci sedimenta

Razdvajanje gustine (sediment)

Razdvajanje gustine je jednostavna tehnika koja se zasniva na razlici u gustini između materijala od interesa i drugih neželjenih materijala. Razdvajanje gustine je uobičajna tehnika za ekstrakciju MPs iz uzoraka sedimenta (Hidalgo–Ruz i dr., 2012; Mai i dr., 2018). Upotrebom odgovarajućeg rastvora, MPs manje gustine će lebdjeti / „plutati“ u vodenoj fazi, dok će se čestice veće gustine, poput zrna pijeska, istaložiti na dno (Löder i Gerdts, 2015), Slika 4.19.

Najčešće korišćen rastvor soli za tehniku razdvajanje gustine je zasićeni rastvor natrijum hlorida (NaCl, 1.202 g/cm³) (Thompson i dr., 2004). NaCl se koristi za ekstrakciju MPs niske gustine kao što je polietilen (PE, 0.965 g/cm³), polipropilen (PP, 0.94 g/cm³) i polistiren (PS, 1.1 g /cm³) (Thompson i dr., 2004; Zobkov i Esiukova, 2018). Prednosti upotrebe NaCl u procesu razdvajanja gustine u uzorcima sedimenta su: uporedivost sa prethodnim istraživanjima, lako rukovanje, lako taloženje netoksičnog rastvora i ekonomičnost za pripremu velikih količina zasićenog rastvora (Van Cauwenberghe i dr., 2015; Hanvey i dr., 2017). Nedostatak razdvajanja gustine sa NaCl je ograničena maksimalna gustina rastvora (1.202 g/cm³) što može predstavljati problem za ekstrakciju sintetičkih polimera visoke gustine kao što su polivinilhlorid (PVC, 1.7 g/cm³) i polietilen tereftalat (PET, 1.6 g/cm³) (Wang i Wang 2018).



Slika 4.19 Uzorci prije i nakon razdvajanja gustine (taloženja)

Pored natrijum hlorida (Thompson i dr., 2004), u procesu razdvajanja gustine kod uzoraka sedimenta koriste se i rastvori soli visoke gustine kao što su natrijum jodid (NaI, 1.8 g/cm³) i cink hlorid (ZnCl₂, 1.7 g/cm³). Navedeni rastvori soli su se pokazali uspješnim za ekstrakciju MPs

visoke gustine kao što su PVC i PET (Liebezeit i Dubaish, 2012; Vianello i dr., 2013; Nuelle i dr., 2014). Soli visoke gustine su teže za rukovanje, uglavnom su skupe, a neke su i štetne po životnu sredinu (Claessens i dr., 2013; Nuelle i dr., 2014).

Ponavljanje postupka ekstrakcije je još jedan efikasan način za postizanje bolje ekstrakcije MPs iz uzorka sedimenta (Nuelle i dr., 2014). U cilju postizanja veće efikasnosti ekstrakcije i minimiziranja zagađenja okoline, preporučuje se ponovna upotreba rastvora soli i ponavljanje postupka ekstrakcije.

Za proces razdvajanja gustine u ovom radu korišćena je metoda koju su predložili Thompson i dr. (2004). Ova metoda se zasniva na upotrebi zasićenog rastvora NaCl (koncentracija 5.475 mol/L, gustina 1.2 g/cm³, rastvorljivost 360 g u 1 L vode). U 100 g suvog uzorka sedimenta dodato je 400 ml rastvora NaCl nakon čega se suspenzija intenzivno mućkala 2 minuta, a zatim ostavljena 24 h na sobnoj temperaturi. Nakon 24 h, supernatant je dekantovan kroz čelično sito. Ostatak (talog), za svaki uzorak, je ponovo podvrgnut procesu razdvajanja gustine.

Prosijavanje i filtracija

I prosijavanje i filtracija su tehnike koje se primjenjuju i za uzorke sedimenta i za uzorke biote (ribe, školjke) i primjenjuju se nakon procesa razdvajanja gustine kao i nakon procesa razgradnje organske materije.

Prosijavanje je često korišćena tehnika za ekstrakciju MPs. Sito fizički zadržava čvrste materijale koji su veći od veličine mreže i omogućava uklanjanje vode i manjih čestica iz uzorka. Veličina mreže sita uglavnom zavisi od željene veličine raspona MPs koja se sakuplja, a većina se kreće od 0.035 do 4.75 mm (Hidalgo–Ruz i dr., 2012; Van Cauwenberghe i dr., 2013). Sita su obično izrađena od metala, poput nerđajućeg čelika ili bakra (Zobkov i Esiukova, 2018). Prosijavanjem se smanjuje zapremina uzorka za naknadnu ekstrakciju MPs (Löder i Gerds, 2015). Da bi se minimizirao gubitak MPs na zidovima sita, preporučuje se detaljno ispiranje sita sa dejonizovanom vodom (Zobkov i Esiukova, 2018). Upotrijebljena sita su izgrađena od nerđajućeg čelika, dok je veličina pora sita iznosila 63 µm. Nakon prosijavanja uzoraka, sita su isprana sa 200 ml dejonizovane vode u cilju sprječavanja gubitka MPs. Nakon prosijavanja slijedi filtracija (Slika 4.20).



Slika 4.20 Vakum filtracija

Filtracija je efikasna tehnika koja se obično koristi za odvajanje MPs od tečnosti. Najčešće korišćeni filteri koji se koriste za filtraciju uzorka su staklena vlakna (Hidalgo–Ruz i dr., 2012; Hanvey i dr., 2017; Zobkov i Esiukova, 2018). Veličina pora filtera uglavnom varira 0.45 do 20 mm (Wang i dr., 2017). Da bi se minimizirao gubitak MPs, preporučuje se ispiranje zidova laboratorijske opreme za filtraciju sa dejonizovanom vodom na filtru više puta tokom procesa filtracije (Zobkov i Esiukova, 2018). Uzorci su filtrirani na staklenim filterima (GF/C Glass Microfiber Filters, 1.2 μ m, 4.7 cm, Whatman 1822–047) pomoću vakum pumpe. Zidovi aparata za filtraciju su isprani sa 100 ml dejonizovane vode, a zatim su filter papiri prenijeli pincetom u staklene Petrijeve posude u kojima su se osušili.

Razgradnja organske materije

Uzorci prikupljeni iz prirodnog okruženja sadrže određene količine organskih materija, kao što su zooplankton, fitoplankton, ostaci organizma ili biofilmi, što može ometati tačnu identifikaciju i karakterizaciju MPs. Razgradnja organskog / biološkog materijala u uzorcima je neophodna kako bi se smanjila mogućnost pogrešne identifikacije sitnih plastičnih čestica. Digestija je proces koji ima za cilj razgradnju organskih materija u uzorcima životne sredine, što se može postići hemijskim reakcijama primjenom oksidatora, kiselina, alkalija ili enzimskim reakcijama (Zobkov i Esiukova, 2018). Izbor odgovarajuće hemikalije koja efikasno razgrađuje organsku materiju bez degradacije plastičnih polimera je veliki izazov. Svi uzorci riba podvrgnuti su procesu razgradnje organske materije, dok razgradnja organske materije nije neophodna za sve

uzorke sedimenta, ona zavisi od prirode sedimenta kao i od mjesta uzorkovanja. Na lokacijama Tivat, Herceg Novi, Žanjice i Budva, razgradnja organske materija u uzorcima sedimenta bila je neophodna, zbog velikog sadržaja biljnog i životinjskog materijala.

U cilju izbora najefikasnijeg protokola ekstrakcije MPs iz sedimenta i iz ribljeg tkiva, primijenjeno je više različitih protokola koji su predloženi u literaturi:

- Protokol 1. Oksidativna digestija primjenom 30% vodonik peroksida (H_2O_2). Upotreba 30% H_2O_2 predstavlja najčešće korišćenu metodu za razgradnju organske materije u sedimentima (Wang i Wang, 2018). Suvi uzorci sedimenta nakon filtracije su prenijeti u staklene čaše i tretirani sa 20 ml 30% H_2O_2 na temperaturi oko 50 °C tokom 120 min.
- Protokol 2. Kisela digestija primjenom azotne kiseline (HNO_3). HNO_3 je jaka kiselina sposobna za molekularno cijepanje i brzu razgradnju, zbog čega je i jedna od najkorišćenijih agenasa za digestiju organskog materijala (Van Cauwenberghe i Janssen, 2014; Van Cauwenberghe i dr., 2015; Lu i dr., 2016). Nakon filtracije, osušenim uzorcima sedimenta dodato je 20 ml 65% HNO_3 a zatim su uzorci zagrijani 120 min na temperaturi oko 70 °C. Optimalni proces digestije u uzorcima riba zasnivao se na izlaganju GIT–a ribe sa 20 ml 65% HNO_3 na temperaturi od oko 80 °C tokom 120 min.
- Protokol 3. Kisela digestija primjenom smješe azotne i perhlorne kiseline u odnosu 4:1 ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$). De Witte i dr. (2014) predložili su primjenu smješe kiselina ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$) za razgradnju biogenog materijala. Izuzetno uspješna metoda uključuje kiselu mješavinu 68% HClO_4 i 65% HNO_3 , koja može potpuno ukloniti biološka tkiva i druge prirodne ostatke, gdje nakon digestije ostaju samo plastika i silicijum dioksid (Vandermeersch i dr., 2015). Ova metoda se pokazala veoma uspješnom i izuzetno primjenljivom i efikasnom kako na uzorcima biote (De Witte i dr., 2014; OSPAR, 2015), tako i na uzorcima sedimenta uz određene modifikacije. Osušeni filteri sa sedimentom prenijeti su pincetom u čaše, zatim tretirani sa 20 ml smješe kiselina HNO_3 i HClO_4 u odnosu 4:1, 120 min na temperaturi oko 70 °C. U staklenim čašama u kojima se nalaze GIT riba dodato je 20 ml smješe kiselina, uzorci su zagrijavani na temperaturi od oko 80 °C tokom 120 min.
- Protokol 4. Bazna digestija primjenom 10% kalijum hidroksida (KOH). Jake baze se uspješno mogu koristiti za uklanjanje biogenog materijala hidrolizom hemijskih veza i denaturacijom proteina (Lusher i dr., 2017). GIT riba digestirani su pomoću 10% KOH

(Dehaut i dr., 2016). GIT svake jedinke prenijet je u odvojenu staklenu čašu u koju je dodato 20 ml 10% rastvora KOH. Uzorci su inkubirani na sobnoj temperaturi 48h, a zatim 120 min na temperaturi od oko 70 °C.

Poređenjem sprovedenih protokola, najefikasniji protokol za razgradnju organske materije u uzorcima sedimenta zasniva se na primjeni smješe azotne i perhlorne kiseline ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, 4:1), dok se najefikasniji protokol za razgradnju biogenog materijala u GIT-u riba zasniva na primjeni 10% rastvora KOH. Primjenom Protokola 3, izvršena je efikasna razgradnja organske materije (oko 80%) u uzorcima sedimenta bez značajnog efekta „žute plastike“ i bez značajnog uticaja na degradaciju plastičnih polimera. Mnogi autori preporučuju primjenu 10% rastvora KOH (Protokol 4), kao najboljeg kompromisa za ekstrakciju MPs iz tkiva školjki, rakova i riba, kao i za primjenu u daljim studijama kako bi se osigurala relevantnost, pouzdanost informacija i uporedivost rezultata (Foekema i dr., 2013; Rochman i dr., 2015; Dehaut i dr., 2016). Iz navedenih razloga u eksperimentalnom radu, za ekstrakciju MPs iz sedimenta i GIT-a riba primjenjeni su Protokoli 3 i 4.

4.4.2 Identifikacija mikroplastike

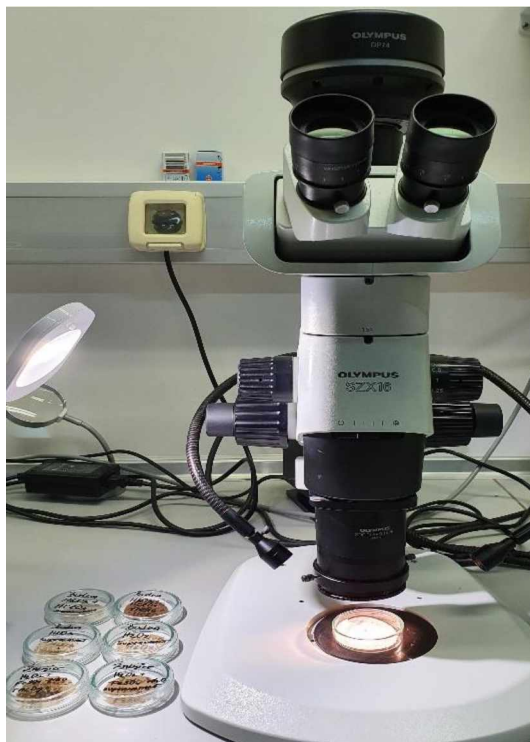
Nakon terenskog sakupljanja (uzorkovanja) i ekstrakcije MPs iz uzoraka sedimenta i ribe, ciljna MPs se mora tačno identifikovati. Najčešće korišćen pristup za identifikaciju MPs je vizuelna identifikacija moguće plastike praćena hemijskom analizom polimernog sastava.

4.4.2.1 Vizuelna identifikacija mikroplastike

U ovom radu uzorci su analizirani korišćenjem mikroskopa da bi se vizuelno identifikovala MPs i odredio oblik, boja, veličina i tekstura MPs prisutne u uzorcima. Vizuelna analiza MPs izvedena je korišćenjem Olympus SZX16 optičkog mikroskopa (DP-Soft softver), a slike MPs snimljene su pomoću softvera ImageJ (verzija 2.0.0) (Slika 4.21).

Vizuelna identifikacija je najjednostavnija i najčešće korišćena tehnika za identifikaciju MPs koja se može postići posmatranjem golim okom ili uz pomoć optičkog mikroskopa (Karapanagioti i Klontza, 2007; Gilfillan i dr., 2009; Van Cauwenberghe i dr., 2013). Vizuelna

metoda se često koristi u metodološkim pristupima za početno nabranje i identifikaciju (Hidalgo–Ruz i dr., 2012; Blair i dr. 2017).



Slika 4.21 Optički mikroskop Olympus SZX16 (DP–Soft softver)

Plastika se vizuelno klasifikuje po morfološkim karakteristikama: veličini, obliku i boji. MPs može biti različitog spektra boja od providne, bijele, plave, zelene, žute, crvene, crne, itd. Prema Claessens i dr. (2011), MPs se može klasifikovati u četiri najčešća tipa oblika: granule, filmovi, filamenti i fragmenti. Da bi se povećala tačnost rezultata vizuelne identifikacije, neophodno je poštovati propisane kriterijume za vizuelno ispitivanje MPs: MPs nema vidljive organske ili ćelijske strukture, vlakna bi trebalo da budu konzistentne debljine i boje duž cijele dužine, čestice su bistre i jednolično obojene, a transparentne i bijele čestice treba da budu potvrđene pod mikroskopom visokog uvećanja (Hidalgo–Ruz i dr., 2012). Vizuelna identifikacija je odgovarajuća metoda za uzorke velike zapremine, posebno u slučajevima kada skupi analitički instrumenti nijesu dostupni. Kvalitet podataka dobijen vizuelnim sortiranjem zavisi od: osobe koja broji; od kvaliteta i uvećanja mikroskopa i matrica uzorka (npr. plankton, sediment, sadržaj crijeva). Drugi osnovni nedostatak vizuelnog sortiranja je ograničenje veličine, tj. čestice ispod određene veličine se ne mogu vizuelno razlikovati od drugog materijala. Stopa greške pri vizuelnoj

identifikaciji MPs prijavljenih u literaturi kreće se od 20% (Eriksen i dr., 2013) do 70% (Hidalgo–Ruz i dr., 2012) i povećava se sa smanjenjem veličine čestica. Stoga koristeći neke spektroskopske instrumente ili druge analitičke tehnike za potvrđivanje identiteta sumnjivih čestica MPs je neophodno. U cilju smanjenja grešaka tokom vizuelne identifikacije poštovane su smjernice koje su dali Hidalgo–Ruz i dr. (2012). Takođe MPs na filterima je brojana ponavljanjem tri puta, sa greškom koja nije prelazila 5%.

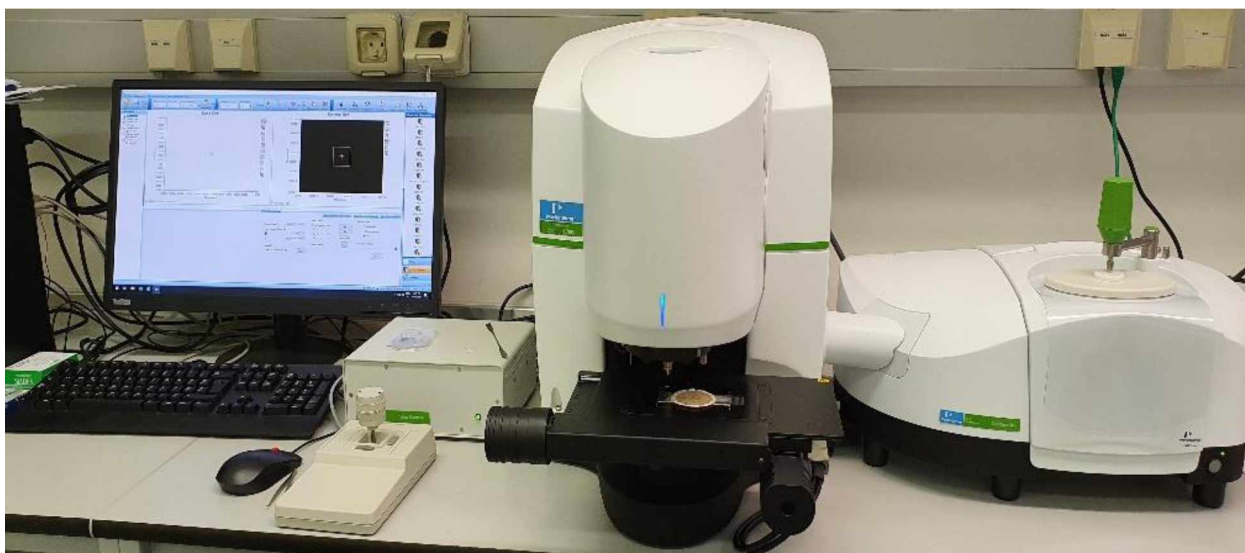
4.4.2.2 Hemijska identifikacija mikroplastike

Nakon vizuelne identifikacije slijedi hemijska identifikacija MPs primjenom infracrvene spektrometrije sa Fourier–ovom transformacijom (FTIR). FTIR nudi mogućnost precizne identifikacije polimernih čestica prema njihovom karakterističnom IR spektru (Thompson i dr., 2004; Ng i Obbard, 2006; Reddy i dr., 2006; Frias i dr., 2010; Harrison i dr., 2012; Vianello i dr., 2013; Löder i Gerds, 2015). Plastični polimeri posjeduju veoma specifičan IR spektar sa jasnim dijagramima traka koji čine IR spektroskopiju optimalnom tehnikom za identifikaciju mikroplastike (Löder i Gerds, 2015).

U programima za praćenje MPs, FTIR se koristi uglavnom na dva načina: skeniranje svih sumnjivih čestica (Browne i dr., 2011) ili analiziranje niza poduzoraka kako bi se potvrdili rezultati vizuelne identifikacije (Wang i dr., 2017). Ukratko, infracrveno zračenje pobuđuje veze u molekulama da vibriraju na određenim talasnim dužinama koje odgovaraju jedinstvenoj molekularnoj strukturi materijala. FTIR–ATR tehnika zasniva se na identifikaciji kontaktom uzorka (Primpke i dr., 2017). Karakterizacija se postiže u srednjem infracrvenom spektru. U istraživanjima MPs često se koristi dijamantski kristal sa indeksom prelamanja 2.4 (Olesen i dr., 2018). Kada se MPs postavi na ciljano mjesto, pritisna stezaljka se spusti da se omogući kontakt sa kristalom, infracrveni zraci prolaze kroz kristal, dolaze u kontakt sa uzorkom i odbijaju se nazad formirajući spektralni otisak (Hidalgo–Ruz i dr., 2012; Löder i Gerds, 2015). Generisani spektar može se unijeti u softver koji vrši spektar u biblioteci ili bazi podataka poznatih polimera i drugog materijala da bi potvrdio identitet jedinjenja. Traženje spektra često pruža više od jednog rezultata zajedno sa rezultatom koji odgovara verovatnoći podudaranja. Obično se rezultati od 70% ili više smatraju „dobrim“. Ukupan broj potvrđenih plastičnih čestica unutar svake kategorije izvršen je u cilju ispravljanja vizuelnih podataka (podaci ispravljeni FTIR–om), kako bi se izračunala greška

u brojanju ne-plastičnih komponenti poput celuloze, neorganske i organske materije. FTIR spektroskopija pruža komplementarne informacije o MPs u uzorcima, omogućava mjerenje broja i veličina čestica, kao i identifikaciju polimera. Kvalitet podataka dobijen primjenom FTIR identifikacije značajno je povećan u odnosu na prethodne baze podataka (Primpke i dr., 2018). Zbog visoke pouzdanosti, FTIR postaje jedna od najčešće korišćenih hemijskih tehnika karakterizacije MPs (Olesen i dr., 2018). Na Slici 4.22 je prikazan instrument upotrijebljen za hemijsku analizu MPs u uzorcima sedimenta i ribe da bi se potvrdilo porijeklo sintetičkih polimera (Perkin Elmer Spotlight 200i, ATR FTIR Spectrum Two).

Posebna pažnja je posvećena analizi svih vrsta čestica (različite boje, oblika, veličine i strukture/teksture). Svaka snimljena čestica MPs na FTIR-u prethodno je fotografisana, a njen spektar je sačuvan. U slučaju postojanja sličnih čestica MPs (sličnog oblika, boje, teksture) u uzorcima, desetak takvih čestica je analizirano.



Slika 4.22 Perkin Elmer Spotlight 200i, ATR FTIR Spectrum Two

4.4.3 Osiguranje i kontrola kvaliteta

Kontaminacija uzoraka može prouzrokovati značajnu precijenjenost kvantitativnih rezultata MPs (Foekema i dr., 2013). Zato se u svim fazama rada vodi računa da izvori kontaminacije budu maksimalno eliminisani, tj. da se se spriječi eventualno zagađenje ili unakrsna kontaminacija uzoraka.

Posebna pažnja je posvećena sprečavanju i minimiziranju kontaminacije u svim koracima uzorkovanja, ekstrakcije i analize. Vodilo se računa da se izbjegne upotreba plastike tokom analize. Izuzetna pažnja posvećena je da se osigura čistoća laboratorijskog prostora, posebno da ne sadrži prašinu ili čestice. Uzorci su minimalno vrijeme bili izloženi vazduhu. Postupci analize vršeni su u čistoj laboratoriji (u digestoru), a tokom analize u prostoriji nije boravilo više od dvije osobe. Radne površine su prije svakog procesa / aktivnosti očišćene etanolom visokog kvaliteta. Stakleni i metalni pribor / posuđe, oprani i isprani sa dejonizovanom vodom, su korišćeni pri svakoj analizi. Sav pribor i posuđe su bili prekriveni sa aluminijskom folijom odmah nakon korišćenja. Posle filtracije, filteri su čuvani u staklenim Petrijevim posudama. Sve vrijeme su korišćeni čisti pamučni laboratorijski mantili i posebna pažnja je posvećena ograničavanju nošenja sintetičke odeće.

Proceduralni blankovi su izvedeni i sakupljeni tokom svih analiza. Svi rezultati su korigovani u skladu sa nivoom kontaminacije izmjerenim tokom obrade i analize uzorka u blankovima, kako bi se kompenzovala spoljašnja kontaminacija i kako bi dobijeni rezultati bili pouzdaniji.

4.5 Statistička analiza

Za analizu karakteristika grupa i procjene koncentracije teških metala i zastupljenosti mikroplastike u uzorcima sedimenta i ribe, u ovom radu izvršena je statistička obrada podataka primjenom statističkog programa PRIMER v7 sa PERMANOVA+ softverom. Za karakterizaciju ispitivanih uzoraka sedimenta i ribe, korišćene su sledeće analize:

- Klaster analiza (engl. CLUSTER analyses – CO);
- Analiza glavnih koordinata (engl. Principal coordinates analysis – PCO);
- Permutaciona multivarijantna analiza varijanse (engl. Permutational multivariate analysis of variance – PERMANOVA).

Prije izbora analize potrebno je uraditi obradu podataka. U ovom radu prije statističke obrade podataka izvršen je predtretman primjenom kvadratnog korijena (engl. square root), a zatim su podaci transformisani primjenom Bray–Curtis sličnosti. Navedeni predtretman i transformacija imaju za cilj da definišu sličnosti između svakog para ponaosob. U PRIMER–u se sličnost kreće

od 0 do 100 (savršena sličnost), formirajući trouglastu matricu. Bray–Curtis sličnost je tretman koji se najčešće koristi za analizu biološke zajednice, jer poštuje mnoge „prirodne“ biološke smjernice. U cilju ublažavanja efekata različitih količina uzoraka prvo se vrši predtretman, a zatim transformacija (Anderson i dr., 2008).

Klaster analiza (CO) vrši grupisanje jedinica posmatranja u grupe ili klase tako da se slične jedinice nađu u istoj klasi (klasteru). Klaster predstavlja jednu vrstu korelacije. Grupisanje se vrši na osnovu rezultata (skora) koji se izračunava na osnovu vrijednosti obilježja po svim varijablama, za svaku jedinicu posmatranja posebno. Ovom metodom se podaci na osnovu sličnosti razdvajaju u grupe (klastera), a stepen udruživanja je najveći ukoliko se nalaze u okviru istog klastera (Anderson i dr., 2008). Za klastersku analizu je korišćena Pearsonova korelacija.

Analiza glavnih koordinata (PCO) je metoda ordiniranja u kojoj se uzorci, koji se smatraju tačkama u promjenljivom prostoru velikih dimenzija, projektuju na najprikladniju ravan. Svrha PCO analize je da identifikuje što je moguće više varijabilnosti i omogući što tačniji prikaz prave veze između uzoraka u originalnom prostoru. Dvije glavne komponente (PCO1 i PCO2) su izdvojene i korišćene za dvodimenzionalni grafički prikaz. Rezultati PCO analize se najčešće tumače na osnovu doprinosa ili ocjene promjenljivih u komponentama (Anderson i dr., 2008; Clarke i Gorley, 2015). PCO analiza je korišćena za ispitivanje sličnosti između različitih područja, lokacija, sezona, godine uzorkovanja i različitih vrsta (za ribe) na osnovu izmjerenih vrijednosti ispitivanih parametara, kao i u cilju identifikacije izvora i raspodjele teških metala i mikroplastike u uzorcima sedimenata i ribe.

Permutaciona multivarijantna analiza varijanse (PERMANOVA) je geometrijsko particioniranje varijacije u viševarijantnom sistemu podataka, eksplicitno definisano u prostoru izabrane mjere različitosti, sa p -vrijednostima dobijenim primjenom odgovarajućih tehnika permutacije bez raspodjele. Statistički zaključci se izvode u okruženju bez distribucije korišćenjem permutacionih algoritama. Monte Carlo test vrši analizu gradeći modele mogućih rezultata zamjenom raspona vrijednosti – raspodjelom vjerovatnoće za bilo koji faktor koji ima inherentnu nesigurnost. Zatim izračunava rezultate iznova i iznova, svaki put koristeći drugačiji skup slučajnih vrijednosti iz funkcija vjerovatnoće. U zavisnosti od broja nesigurnosti i raspona koji su za njih određeni, simulacija u Monte Carlo testu mogla bi uključivati hiljade ili desetine hiljada ponovnih proračuna prije nego što se završi. Simulacija Monte Carlo testa proizvodi distribucije mogućih vrijednosti ishoda (Anderson i dr., 2008; Clarke i Gorley, 201

REZULTATI I DISKUSIJA

5. TEŠKI METALI U MORSKOJ SREDINI CRNOGORSKOG PRIMORJA

5.1 Sadržaj teških metala u sedimentu

Koncentracije ispitivanih teških metala u sedimentu, uzorkovanom 2019. i 2020. godine u proljećnjem i jesenjem periodu na deset ispitivanih lokacija duž crnogorskog primorja, prikazane su u Tabelama 5.1 i 5.2.

Tabela 5.1 Koncentracije teških metala (mg/kg suvog uzorka) u sedimentu uzorkovanom tokom 2019. godine

Ispitivane lokacije	Teški metali									
	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	Cu	Pb	As	Hg	Cd
Proljeće 2019										
Dobrota	42863	870.1	228.8	197.3	163.7	53.3	56.3	14.3	0.476	0.297
Orahovac	44120	980.8	196.3	194.4	118.1	54.6	43.5	17.3	0.284	0.293
Sveta Nedjelja	44120	767.7	202.2	197.8	112.8	62.6	50.2	21.6	0.649	0.251
Tivat	44872	902.3	241.1	237.5	126.8	57.6	47.8	20.4	0.495	0.236
Bijela	36359	528.5	253.8	126.2	132.5	156.8	57.9	22.2	0.525	0.231
Herceg Novi	32930	706.3	282.8	201.5	117.2	36	34.3	15.9	0.264	0.188
Žanjice	23256	484	172.1	126.7	58.75	20	24.7	38.1	0.098	0.14
Budva	11200	416.9	215.5	20.7	31.41	12.4	28.3	15	0.011	0.245
Bar	25031	676.2	207.2	101.9	85.38	25.6	33.4	15.1	0.086	0.246
Ada Bojana	48960	1039	492.2	327.6	86.9	22.9	19	14.8	0.016	0.211
Jesen 2019										
Dobrota	33584	732.4	228.7	151.7	147.3	35	46.7	13.2	0.443	0.218
Orahovac	44295	1071	181.4	171.9	137.7	43.3	38.8	18.7	0.233	0.302
Sveta Nedjelja	24992	541.5	125.1	77.9	86.3	39.9	27.1	16.1	0.364	0.168
Tivat	35702	456	200.9	125.8	218.5	58.1	84.7	44.1	15.19	0.217
Bijela	38026	723.8	190.3	145.2	146.5	89.2	39.9	18.9	0.452	0.23
Herceg Novi	22717	583.8	184.2	111.3	102.5	43.9	28.4	24.6	0.347	0.229
Žanjice	10179	378.5	83.4	70.1	29.1	11.3	18.9	11.7	0.034	0.095
Budva	15062	513.7	64.6	38.7	71.4	31.7	19.7	7.4	0.249	0.301
Bar	25595	623.2	176.3	90.4	448.9	52.4	159	17.1	0.207	1.87
Ada Bojana	51393	1304	661.4	640.2	76	30.4	15.8	19.7	0.113	0.15
Srednja vr.	32763	714.9	229.4	167.7	124.9	46.9	43.7	19.3	1.027	0.306
Minimalna vr.	10179	378.5	64.6	20.7	31.4	11.3	15.8	7.4	0.011	0.095
Maksimalna vr.	51393	1304	661.4	640.2	448.9	156.8	84.7	44.1	15.2	1.9

Tabela 5.2 Koncentracije teških metala (mg/kg suvog uzorka) u sedimentu uzorkovanom tokom 2020. godine

Ispitivane lokacije	Teški metali									
	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	Cu	Pb	As	Hg	Cd
Proljeće 2020										
Dobrota	40091	955.2	237.1	201.7	183.6	41.8	48.6	13.8	0.547	0.263
Orahovac	42533	1077	204.3	196.8	142.6	42.6	38.5	15.2	0.188	0.330
Sveta Nedjelja	29496	539.9	181.1	138.8	108.9	42.1	31.9	18.8	0.311	0.216
Tivat	34645	475.7	242.7	146.3	307.1	54.5	369.6	36.1	4.967	0.281
Bijela	37501	533.9	261.1	138.7	150.2	121.7	41.7	19.8	0.501	0.240
Herceg Novi	27050	717.9	293.6	186.7	111.2	33.5	38.1	20.3	0.394	0.211
Žanjice	9059	358.2	63.2	54.7	24.3	6.8	16.6	13.4	0.094	0.145
Budva	10450	401.8	168.7	42.3	32.86	18.0	33.2	14.5	0.146	0.214
Bar	29708	545.6	180.2	112.5	132.2	28.7	69.2	16.1	0.114	0.262
Ada Bojana	70759	1133	2432	440.2	96.3	28.5	15.9	14.2	0.069	0.237
Jesen 2020										
Dobrota	31681	1026	342.8	148.6	183.4	32.8	40.1	11.2	0.514	0.225
Orahovac	40807	1008	174.5	167.7	143.1	44.6	36.5	16.7	0.294	0.351
Sveta Nedjelja	32663	564.7	170.7	142.9	117.2	51.6	32.1	17.5	0.408	0.242
Tivat	42551	707.8	212.9	204	134.0	48.2	33.6	18.6	0.450	0.232
Bijela	39671	586.1	238.2	155.6	208.0	141.6	49.9	18.9	0.568	0.248
Herceg Novi	17173	689.8	185.2	96.4	103.6	36.7	29.3	21.9	0.423	0.310
Žanjice	11313	279.9	73.6	63.54	30.5	12.5	23.1	12.8	<0.03	0.103
Budva	9769	331.7	59.0	23	39.9	19.5	29.6	15.2	<0.03	0.115
Bar	31278	573.9	153.6	102.6	106.6	31.0	36.5	14.0	0.095	0.277
Ada Bojana	94670	1294	3238.0	499.3	108.6	26.0	22.1	15.4	<0.03	0.322
Srednja vr.	34143	690	455.6	163.1	123.2	43.1	51.8	17.2	0.509	0.241
Minimalna vr.	9059	279.9	63.2	22.9	24.3	6.8	15.9	11.2	<0.03	0.103
Maksimalna vr.	94670	1294	3238	499.3	307.1	141.6	369.6	36.1	4.967	0.351

U uzorcima sedimenta sa lokacije Žanjice zabilježene su najniže koncentracije Mn, Cr, Zn, Cu i Cd tokom cjelokupnog istraživanja, dok su koncentracije ostalih ispitivanih metala bile niže od vrijednosti zabilježenih u sedimentima na većini ispitivanih lokacija. Sa druge strane, u sedimentima sa lokacije Budva, tokom cjelokupnog istraživanja, zabilježene su najniže koncentracije Fe, Ni i As u poređenju sa sadržajem istih metala u sedimentima sa drugih ispitivanih lokacija (Tabela 5.1 i 5.2). Niže koncentracije ispitivanih teških metala u sedimentima sa lokacije Žanjice mogu se objasniti činjenicom da su Žanjice slabo naseljeno mjesto, sa neznatnim antropogenim uticajem, osim u mjesecima ljetnje sezone usled povećane fluktuacije ljudi, što je

suprotno od lokacije Budva. Međutim, Žanjice i Budva se nalaze na otvorenom dijelu mora, što može imati uticaj, s obzirom da morske struje i talasi mogu uticati na raspodjelu površinskog sedimenta (Perošević–Bajčeta, 2020).

U sedimentima na lokaciji Tivat, tokom cjelokupnog istraživanja, zabilježene su izuzetno visoke vrijednosti Pb, As i Hg (Tabela 5.1 i 5.2). Visoke koncentracije navedenih teških metala u uzorcima sedimenata sa lokacije Tivat mogu biti posledice aktivnosti marine „Porto Montenegro“ koju karakteriše intenzivni nautički turizam tokom cijele godine. Neophodno je pomenuti i aktivnosti nekadašnjeg remontnog brodogradilišta „Arsenal“ i „Avioservisa“ u Tivtu, čije se posledice aktivnosti i dalje vide. Sa druge strane, Tivat se nalazi unutar Bokotorskog zaliva, a karakteriše se gustim naseljima uz samu obalu, što povećava mogućnost zagađenja putem komunalnih voda, otpada iz domaćinstava i saobraćaja (Joksimović i dr., 2018).

Najveće koncentracije Cu zabilježene su u sedimentima sa lokacije Bijela, dok su u sedimentima sa lokacije Bar zabilježene najveće koncentracije Zn i Cd, tokom dvogodišnjeg ispitivanja (Tabela 5.1 i 5.2). U Bijeloj je bilo smješteno Jadransko brodogradilište „Bijela“ koje se smatra jednim od pet crnih ekoloških tačaka u Crnoj Gori. U brodogradilištu „Bijela“ se intenzivno koristio grit – abrazivni materijal za pjeskarenje brodova napravljen od granulirane šljake dobijene tokom procesa topljenja bakra. Ostatak ovog materijala se smatra opasnim otpadom koji je nepropisno skladišten u okolini nekadašnjeg brodogradilišta. Povišene koncentracije Zn i Cd u sedimentima na lokaciji Bar u odnosu na sedimente sa drugih ispitivanih lokacija mogu biti posledice aktivnosti Luke Bar koja predstavlja frekventnu luku u kojoj se obavlja pretovar svih vrsta tereta (Joksimović i dr., 2019).

Visoke kontaminacije Pb, As, Hg, Cu, Zn i Cd na lokacijama Tivat, Bijela i Bar su posledice kako antropogenog uticaja sa kopna (komunalni otpad, industrijske aktivnosti, trgovina i saobraćaj, turizam, otpadne vode), tako i uticaja sa mora, poput lučkih aktivnosti, upotreba anti – korozivnih boja za potrebe brodova i čamaca i dr. (Yasar, i dr., 2001; Joksimović, 2012; Neser i dr., 2012).

Ada Bojana je lokacija sa najvećim koncentracijama metala u sedimentima. Koncentracije Mn, Fe, Cr i Ni su znatno povećane u odnosu na ostale lokacije, dok su u sedimentima na lokaciji Ada Bojana zabilježene najniže vrijednosti Pb i Hg (Tabela 5.1 i 5.2). Visoke vrijednosti Mn, Fe, Cr i Ni u sedimentima na lokaciji Ada Bojana mogu biti posledice više različitih antropogenih faktora kao što su: ljetnji turizam, komunalne vode, industrijske otpadne vode, ušće rijeke Bojane

koja protiče kroz Crnu Goru i Albaniju i sa sobom nosi različite zagadivače, stacionirani industrijski objekti i bolnice koje se nalaze na samoj obali (Joksimović, 2012). Visoke vrijednosti koncentracije Cr i Ni pronađene su i u sedimentima Albanije, koje su najčešće posledica industrijskih djelatnosti, poput rudarstva, skladišta i aktivnosti hemijskih postrojenja (Lazo i dr., 2003; Rivaró i dr., 2004). Takođe, treba imati u vidu da tlo Evrope sadrži visoke koncentracije Cr koje su uglavnom geogenog porijekla (Plant i dr., 2003). Sa druge strane, niže koncentracije Pb i Hg u sedimentima na lokaciji Ada Bojana mogle bi biti uslovljene većim prilivom slatke vode, kao i većim strujanjem morske vode (Joksimović i dr., 2018).

Na osnovu dobijenih rezultata, koncentracije ispitivanih teških metala u sedimentu uglavnom su bile veće tokom jesenjeg perioda uzorkovanja u odnosu na prolječni period. Ovakvi rezultati su zapravo i očekivani uzimajući u obzir činjenice da crnogorsko primorje predstavlja ljetnju turističku destinaciju, sa velikim brojem plažnih barova, restorana, povećanu fluktaciju ljudi, ulazak velikog broja kruzera, jahti i drugih plovnih objekata, kao i opterećenje komunalne i vodovodne infrastrukture. Navedene činjenice mogu biti samo neki od razloga povećane koncentracije teških metala u sedimentu crnogorskog primorja u jesenjem periodu uzorkovanja koji se obavlja na kraju ljetnje sezone.

Upoređujući srednje koncentracije ispitivanih teških metala u sedimentu u odnosu na godinu uzorkovanja (Tabela 5.3), primjećujemo da ne postoje značajne razlike za većinu ispitivanih elemenata, osim za Cr i Hg. Preciznije, u sedimentima uzorkovanim 2020. godine, koncentracija Cr je bila skoro dvostruko veća u odnosu na sedimente uzorkovane 2019. godine. Navedenim rezultatima doprinosi lokacija Ada Bojana, tačnije u sedimentu uzorkovanom 2020. godine zabilježena je maksimalna koncentracija Cr na lokaciji Ada Bojana (proljeće: 2432 mg/kg i jesen: 3238 mg/kg). Visoke vrijednosti koncentracije Cr, koje su ustanovljene u sedimentima na Adi Bojani tokom 2020. godine, mogu biti posledica intenzivnih industrijskih djelatnosti koje se odvijaju na obali Albanije (rudarstvo, hemijska postrojenja, različite deponije) odakle zagađujuće materije dopijevaju u crnogorsko primorje nošene morskim strujama). Sa druge strane, koncentracija Hg u sedimentima uzorkovanim 2019. godine bila je dvostruko veća u odnosu na sedimente uzorkovane 2020. godine. Navedenim rezultatima doprinosi lokacija Tivat, tačnije u sedimentu uzorkovanom u jesenjem periodu 2019. godine zabilježena je maksimalna koncentracija Hg na lokaciji Tivat (15.19 mg/kg). Razlike u koncentraciji Hg, pored već navedenih faktora (slatkovodne pritoke, gusta naselja), mogu se objasniti i blizinom luke, kao i intenzivnim

pomorskim saobraćajem na ovom području koji se tokom 2019. godine odvijao češće u odnosu na 2020. godinu koju je obilježila loša turistička sezona izazvana posledicama virusa COVID–19 (Joksimović i dr., 2018; Vlada Crne Gore, 2019a).

Tabela 5.3 Srednje koncentracije ispitivanih teških metala u sedimentu u odnosu na godinu uzorkovanja (mg/kg suvog uzorka)

Godina uzorkovanja	Teški metali									
	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	Pb	Cu	As	Hg	Cd
2019	32763	714.9	229.4	167.7	124.9	43.7	46.9	19.3	1.027	0.306
2020	34143	690	455.6	163.1	123.2	51.8	43.1	17.2	0.509	0.241
Srednja vr.	33453	702.5	342.5	165.4	124	47.8	45	18.3	0.768	0.274

Najzastupljeniji ispitivani elementi u sedimentima sa crnogorskog primorja su Fe i Mn što nije iznenađujuće uzimajući u obzir da su upravo ova dva elementa najzastupljeniji metali u Zemljinoj kori (Perošević–Bajčeta, 2020). Generalno, rezultati istraživanja pokazuju da su veće koncentracije Zn, Cu, Pb, As i Hg uglavnom nalaze u sedimentima sa lokacija unutar Bokokotorskog zaliva, dok se veće koncentracije Fe, Mn, Cr, Ni i Cd uglavnom nalaze u sedimentima sa lokacija na otvorenom moru, što je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima (Joksimović i dr., 2019). Usled neadekvatnog i neuređenog sistema kontrolisanja, u priobalnom području Crne Gore često se ispuštaju kanalizacione vode, otpadne voda iz industrije, luka i brodskog područja, kao i domaći i poljoprivredni otpad, koji sadrži razne opasne hemikalije. Visoke koncentracije metala u sedimentu mogu biti posledica lučkih aktivnosti tokom postupka kojim se uklanjaju stari slojevi boje sa brodskih trupova, komunalnih i industrijskih otpadnih voda, turističke i rekreativne aktivnosti u obalnom području, kao i zagađenja iz bivših industrijskih aktivnosti čije su posledice zagađenja i dalje vidljive (Obhodaš i Valković 2010; Khan i dr. 2017; Joksimović i dr., 2019).

Perošević–Bajčeta (2020) ukazuje da razlike između koncentracija pojedinih ispitivanih teških metala u sedimentima, pored različitih antropogenih aktivnosti, mogu biti posledice geografskih, hidromorfoloških karakteristika, morskih struja i talasa, sezone uzorkovanja (proljeće–jesen) kao i preciznosti tokom uzorkovanja.

5.1.1 Poređenje koncentracija ispitivanih teških metala u sedimentu sa podacima iz literature

U Tabeli 5.4 su predstavljene koncentracije ispitivanih teških metala u sedimentu dobijene u ovoj studiji i koncentracije teških metala u sedimentu iz različitih oblasti Jadranskog i Sredozemnog mora.

Koncentracija Fe u sedimentu sa crnogorskog primorja (srednja vrijednost 33453 mg/kg) je bila niža od vrijednosti nađenih u sedimentu sa obale Jadranskog mora u Crnoj Gori (1990 – 45500 mg/kg) i Albaniji (25260 – 49833 mg/kg), južnog Jadrana (20400 – 41800 mg/kg), Jonskog mora u Italiji (10600 – 39900 mg/kg) i Egejskog mora u Turskoj (13302 – 40463 mg/kg) (Dolenec i dr., 1998; Uluturhan, 2010; Rivo i dr., 2011; Emili i dr., 2016). Opseg vrijednosti Fe na lokaciji Ada Bojana kretao se od 9059 – 94670 mg/kg, tj. bio je viši od svih zabilježenih vrijednosti prikazanih u literaturi, Tabela 5.4.

Izmjerene koncentracije Mn (279.9 – 1304 mg/kg) su bile niže od vrijednosti zabilježenih u sedimentu Egejskog mora u Turskoj (351 – 4718 mg/kg) i vrijednosti za južni Jadran (572 – 2050 mg/kg) (Dolenec i dr., 1998; Uluturhan, 2010). Dobijene vrijednosti Mn u sedimentima iz Jadranskog mora u Crnoj Gori (135 – 1139 mg/kg) i Albaniji (421 – 1102 mg/kg) su bile slične vrijednostima zabilježenim u ovoj studiji, dok su u Jonskom moru u Italiji (234 – 545 mg/kg) vrijednosti Mn u sedimentima bile niže od vrijednosti zabilježenih u ovoj studiji (Rivo i dr., 2011; Emili i dr., 2016; Joksimo i dr., 2019), Tabela 5.4.

Koncentracije Cr u sedimentu su se kretale u opsegu 63.2 mg/kg – 3238 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 342.5 mg/kg, što je više od vrijednosti nađenih u sedimentima sa obale: Jadranskog mora u Crnoj Gori (2.5 – 369 mg/kg), Hrvatskoj (52.8 – 69.8 mg/kg), Albaniji (132 – 311 mg/kg) i Italiji (0.05 – 15.5 mg/kg) (Rivo i dr., 2011; Cukrov i dr., 2014; Mali i dr., 2018; Joksimo i dr., 2019). Zabilježene vrijednosti Cr u sedimentima u južnom Jadranu (53 – 256 mg/kg), Jonskom moru u Italiji (17.2 – 85.0 mg/kg) i Egejskom moru u Turskoj (27.7 – 555 mg/kg) su bile manje od vrijednosti zabilježenih u ovoj studiji (Dolenec i dr., 1998; Uluturhan, 2010; Emili i dr., 2016). Kao što su za većinu ispitivanih metala ustanovljene maksimalne vrijednosti koncentracija na jednoj ili dvije lokacije, tako je i za hrom ustanovljena znatno viša vrijednost koncentracije na lokaciji Ada Bojana.

Tabela 5.4 Poređenje koncentracija teških metala izmjerenih u sedimentu u ovoj studiji sa dostupnim podacima iz regiona (mg/kg suvog uzorka)

Područje ispitivanja	Teški metali										Literatura
	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	Pb	Cu	As	Hg	Cd	
Crna Gora, Jadransko more	9059-94670 (33453)	279-9-1304 (702.5)	63.2-3238 (342.5)	20.7-640.2 (165.4)	24.3-448.9 (124)	15.8-369.6 (47.76)	6.8-156.8 (45)	7.4-44.1 (18.3)	<0.03-15.2 (0.765)	0.095-1.87 (0.274)	ova studija
Crna Gora, Jadransko more	1990-45500	135-1139	2.5-369	2.94-267	10.1-1596	0.1-756	3.8-2719	0.1-39.1	0.01-14.2	0.1-5.43	Joksimović i dr., 2019
Hrvatska, Jadransko more	/	/	52.8-69.8	56.3-80.7	85.5-156	41.2-71.5	30.7-89.3	10.3-19	0.332-0.65	0.17-0.4	Cukrov i dr., 2014
Slovenija, Jadransko more	/	/	/	61.3-109.4	54.0-99.0	10.7-30.2	17.6-37.8	6.8-19.9	/	0.1-0.4	Šmuc i dr., 2018
Albanija, Jadransko more	25260-49833	421-1102	132-311	117-326	59.3-109	9.65-20.1	22.3-46.1	<DL-25.8	0.02-3.06	0.05-0.29	Rivaro i dr., 2011
Italija, Jadransko more	/	/	0.05-15.5	10.8-21.3	11.6-86.9	5.41-49.0	3.73-74.0	5.81-9.77	0.05-0.15	0.05-0.48	Mali i dr., 2018
Italija, Jonsko more	10600-39900	234-545	17.2-85.0	25.1-63.6	29.0-449	12.7-167	10.9-91.0	/	0.01-11.1	0.23-0.91	Emili i dr., 2016
Turska, Egejsko more	13302-40463	351-4718	27.7-555	54.3-703	49.9-121	3.9-48.2	10.1-42.4	/	0.06-0.19	0.01-0.05	Uluturhan, 2010
Južni Jadran – pozadinske vr.	20400-41800	572-2050	53-256	49-264	58-101	5.0-18.0	21.8-44.9	1.0-19.0	0.07-0.42	/	Dolenec i dr., 1998

Koncentracije Ni u sedimentu sa crnogorskog primorja su se kretale u opsegu 20.7 mg/kg – 640.2 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 165.4 mg/kg, što je niže od vrijednosti nađenih za Egejsko more u Turskoj (54.3 – 703 mg/kg) (Uluturhan, 2010). Izuzevši ekstremno visoke vrijednosti Ni u sedimentima na lokaciji Ada Bojana, koncentracije Ni u ovoj studiji su bile niže od vrijednosti ranijih istraživanja u Crnoj Gori (2.94 – 267 mg/kg), Albaniji (117 – 326 mg/kg), kao i južnog Jadrana (49 – 264 mg/kg) (Dolenec i dr., 1998; Rivaró i dr., 2011; Joksimović i dr., 2019). Međutim, izmjerene koncentracije Ni u ovom istraživanju su bile više od vrijednosti zabilježenih na obali Jadranskog mora u Hrvatskoj (56.3 – 80.7 mg/kg), Sloveniji (61.3 – 109.4 mg/kg), Italiji (10.8 – 21.3 mg/kg), kao i Jonskog mora u Italiji (25.1 – 63.6 mg/kg) (Cukrov i dr., 2014; Emili i dr., 2016; Šmuc i dr., 2018; Mali i dr., 2018), Tabela 5.4.

Upoređujući dobijene vrijednosti Zn (24.3 – 448.9 mg/kg) u ovoj studiji sa literaturnim podacima zemalja iz okruženja, vidimo da su rezultati u potpunoj saglasnosti sa rezultatima u Italiji, Jonsko more (29.0 – 449 mg/kg) i niži od rezultata u Crnoj Gori, Jadransko more (10.1 – 1596 mg/kg) (Emili i dr., 2016; Joksimović i dr., 2019). Međutim, dobijene vrijednosti Zn tokom istraživanja u ovoj studiji bile su više od vrijednosti zabilježenih na Jadranskoj obali: u Hrvatskoj (85.5 – 156 mg/kg), Sloveniji (54.0 – 99.0 mg/kg), Albaniji (59.3 – 109 mg/kg) i Italiji (11.6 – 86.9 mg/kg) (Rivaró i dr., 2011; Cukrov i dr., 2014; Šmuc i dr., 2018; Mali i dr., 2018), Tabela 5.4. Od svih istraživanih lokacija povećana koncentracija Zn izmjerena je samo na lokaciji Bar.

Vrijednosti Pb u sedimentu, tokom cjelokupnog istraživanja, kretala se u opsegu 15.8 mg/kg – 369.6 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 47.76 mg/kg. Maksimalne koncentracije Pb u sedimentima zabilježene su u lučkim centrima kao što su Tivat i Bar, dok na ostalim lokacijama vrijednosti Pb u sedimentu su bile niže ili u okviru vrijednosti izmjerenih u Hrvatskoj (41.2 – 71.5 mg/kg), Italiji (5.41 – 49.0 mg/kg) i Turskoj (3.9 – 48.2 mg/kg) (Uluturhan, 2010; Cukrov i dr., 2014; Mali i dr., 2018). Izmjerene vrijednosti Pb u sedimentu u ovoj studiji bile su niže od vrijednosti izmjernih u prethodnim studijama na crnogorskoj obali (0.1 – 756 mg/kg) (Joksimović i dr., 2019) i više od vrijednosti izmjerenih u Sloveniji (10.7 – 30.2 mg/kg), Albaniji (9.65 – 20.1 mg/kg), kao i vrijednosti za južni Jadran (Dolenec i dr., 1998; Rivaró i dr., 2011; Šmuc i dr., 2018), Tabela 5.4.

Koncentracije Cu (6.8 – 156.8 mg/kg) u sedimentima sa crnogorskog primorja su bile niže od vrijednosti zabilježenih tokom jedanaestogodišnjeg perioda istraživanja sedimenta u Crnoj Gori

(3.8 – 2719 mg/kg) (Joksimović i dr., 2019). Visoke koncentracije Cu u sedimentu su zabilježene samo na lokaciji Bijela, dok su na ostalim lokacijama vrijednosti Cu bile u okviru ili niže od vrijednosti zabilježenih u Hrvatskoj (30.7 – 89.3 mg/kg) i Italiji (3.73 – 74.0 mg/kg) Jadransko more i Italiji (10.9 – 91.0 mg/kg) Jonsko more (Cukrov i dr., 2014; Emili i dr., 2016; Mali i dr., 2018). Uočene su povećane vrijednosti Cu u sedimentima u ovoj studiji u odnosu na vrijednosti dobijenih za južni Jadran (21.8 – 44.9 mg/kg), Sloveniju (17.6 – 37.8 mg/kg) i Albaniju (22.3 – 46.1 mg/kg) (Dolenec i dr., 1998; Rivaró i dr., 2011; Šmuc i dr., 2018), Tabela 5.4.

Izmjerene koncentracije As (7.4 – 44.1 mg/kg) u sedimentima sa crnogorskog primorja, sa srednjom vrijednošću od 18.3 mg/kg, su bile u okviru vrijednosti istraživanja u period od 2005. do 2016. godine (0.1 – 39.1 mg/kg), koje je obuhvatilo većinu lokacija ispitivanih tokom ovog istraživanja (Joksimović i dr., 2019). Izuzimajući izuzetno visoke koncentracije As koje su zabilježene u sedimentima na lokacijama Tivat i Žanjice, koncentracije As su bile u okviru vrijednosti zabilježenih u sedimentima Jadranskog mora, sa obale Hrvatske (10.3 – 19 mg/kg), Slovenije (6.8 – 19.9 mg/kg) i Albanije (<DL – 25.8 mg/kg) (Rivaró i dr., 2011; Cukrov i dr., 2014; Šmuc i dr., 2018). Opseg vrijednosti As u sedimentu sa južnog Jadrana (1.0 – 19.0 mg/kg) je bio sličan dobijenim vrijednostima u ovoj studiji, dok su zabilježene koncentracije As u Jadranskom moru u Italiji (5.81 – 9.77 mg/kg) bile niže od vrijednosti zabilježenih u ovoj studiji (Dolenec i dr., 1998; Mali i dr., 2018), Tabela 5.4.

Koncentracije Hg (<0.03 – 15.2 mg/kg), sa srednjom vrijednošću od 0.765 mg/kg, bile su u saglasnosti sa vrijednostima zabilježenim tokom ranijih istraživanja u sedimentima na crnogorskoj obali (0.01 – 14.2 mg/kg) (Joksimović i dr., 2019). Takođe, opseg koncentracija Hg u ispitivanim sedimentima bio je u okviru vrijednosti zabilježenih u Jonskom moru u Italiji (0.01 – 11.1 mg/kg) (Emili i dr., 2016). Maksimalna koncentracija Hg zabilježena je u sedimentu sa lokacije Tivat, dok su na ostalim lokacijama zabilježene koncentracije Hg bile u okviru literaturnih vrijednosti u sedimentima duž obale Jadranskog mora, u Hrvatskoj (0.332 – 0.65 mg/kg) i Albaniji (0.02 – 3.06 mg/kg) (Rivaró i dr., 2011; Cukrov i dr., 2014). Sa druge strane, koncentracije Hg u sedimentu tokom ovog istraživanja bile su iznad opsega koncentracija izmjerenih u južnom Jadranu (0.07 – 0.42 mg/kg), Jadranskom moru u Italiji (0.05 – 0.15 mg/kg) i Egejskom moru u Turskoj (0.06 – 0.19 mg/kg) (Dolenec i dr., 1998; Uluturhan, 2010; Mali i dr., 2018), Tabela 5.4.

Koncentracije Cd ($0.095 - 1.87$ mg/kg) su bile u okviru, a dijelom i niže od vrijednosti Cd zabilježenih u prethodnim studijama u sedimentu sa crnogorskog primorja ($0.1 - 5.43$ mg/kg) (Joksimović i dr., 2019). U sedimentu na lokaciji Bar izmjerena je maksimalna koncentracija Cd, dok je na ostalim ispitivanim lokacijama, koncentracije Cd bila uglavnom niža od vrijednosti nađenih u sedimentu duž obala Jadranskog mora u Hrvatskoj ($0.17 - 0.4$ mg/kg), Sloveniji ($0.1 - 0.4$ mg/kg), Albaniji ($0.05 - 0.29$ mg/kg) i Italiji ($0.05 - 0.48$ mg/kg) (Rivaro i dr., 2011; Cukrov i dr., 2014; Šmuc i dr., 2018; Mali i dr., 2018). U Egejskom moru u Turskoj su zabilježene niže koncentracije Cd ($0.01 - 0.05$ mg/kg) u odnosu na vrijednosti izmjerene u ovoj studiji (Uluturhan, 2010), Tabela 5.4.

Poređenjem dobijenih vrijednosti ispitivanih teških metala u sedimentima tokom dvogodišnjeg istraživanja na crnogorskom primorju sa literaturnim podacima iz okruženja, može se uočiti da su dobijene vrijednosti uglavnom u sličnom intervalu u odnosu na područja Sredozemnog i Jadranskog mora, Tabela 5.4. Odstupanja se uglavnom odnose za pojedinačne elemente na lokacijama Ada Bojana, Tivat, Bijela i Bar.

5.1.2 Poređenje koncentracija teških metala u sedimentu sa dozvoljenim vrijednostima

U Tabeli 5.5 je dat pregled dozvoljenih vrijednosti teških metala u sedimentu, propisanih od strane različitih zemalja i svjetski autoritativnih tijela, kao što su: Centar za zaštitu životne sredine, ribarstvo i akvakulturu, Ujedinjeno Kraljevstvo (CEFAS, 1994); Savjet za zaštitu životne sredine i očuvanje prirode Australije i Novog Zelanda (ANZECC/ARMCANZ 2000) i Kanadski savjet ministara životne sredine (CCME, 2019). U Tabeli 5.5 su predstavljeni i podaci o koncentracijama teških metala u sedimentu duž crnogorskog primorja tokom cjelokupnog ispitivanog perioda. Navedeni propisi su obično razvijeni za specifične ekosisteme, pa su korišćeni samo u svrhe poređenja (CEFAS, 1994; ANZECC/ARMCANZ 2000; CCME, 2019).

Na osnovu prikazanih podataka u Tabeli 5.5 uočava se da koncentracije As, Cd i Cu sa ispitivanih lokacija duž crnogorskog primorja uglavnom nijesu prelazile granične vrijednosti, iznad kojih se očekuje negativno dejstvo na morske organizme. Opseg koncentracija Pb i Zn u ispitivanim sedimentima duž crnogorskog primorja nije prelazio granične vrijednosti propisane pravilnikom Velike Britanije (CEFAS, 1994), ali jeste prelazio granične vrijednosti propisane od strane Kanade i Australije i Novog Zelanda (ANZECC/ARMCANZ 2000; CCME, 2019). Opseg

koncentracija Hg, Cr i Ni u ispitivanim sedimentima duž crnogorskog primorja je bio veći od propisanih graničnih vrijednosti (Tabela 5.5). Navedena prekoračenja se odnose isključivo na pojedinačne rezultate zabilježene na lokaciji Tivat, Bar, Bijela i Ada Bojana. Međutim, srednja koncentracija Hg u sedimentu tokom cjelokupnog istraživanja bila je u okviru vrijednosti propisanih od strane pravilnika Velike Britanije (CEFAS, 1994) i Kanadskog pravilnika (CCME, 2019). Takođe, srednje koncentracije Pb i Zn u sedimentu tokom cjelokupnog istraživanja bila su u okviru propisanih vrijednosti (CEFAS, 1994; ANZECC/ARMCANZ 2000; CCME, 2019), dok je srednja vrijednost Cr bila u okviru vrijednosti propisanih od strane pravilnika Australije i Novog Zelanda (ANZECC/ARMCANZ 2000), odnosno srednja vrijednost Ni odgovarala je vrijednostima propisanim pravilnikom Velike Britanije (CEFAS, 1994).

Tabela 5.5 Koncentracije ispitivanih teških metala u uzorcima sedimenta sa crnogorskog primorja (2019–2020) i propisi sa graničnim vrijednostima teških metala u sedimentima

Teški metali	Ova studija	Velika Britanija CEFAS (1994)	Australija i Novi Zeland ANZECC/ARMCANZ (2000)	Kanada CCME (2019)
(mg/kg suvog uzorka)				
As	7.4-44.1 (18.3)	20-100	20-70	7.24-41.6
Hg	<0.03-15.2 (0.765)	0.3-3	0.15-1	0.13-0.7
Pb	15.8-369.6 (47.76)	50-500	50-220	30.2-112
Cd	0.095-1.87 (0.274)	0.4-5	1.5-10	0.7-4.2
Cr	63.2-3238 (342.5)	40-100	80-370	52.3-160
Ni	20.7-640.2 (165.4)	20-200	21-52	/
Zn	24.3-448.9 (124)	130-800	200-400	124-271
Cu	6.8-156.8 (45)	40-400	65-270	18.7-108

Generalno, osim pojedinačnih izuzetaka gdje su zabilježene ekstremno visoke koncentracije Cr, Ni, Cu, Pb Hg i Zn, koncentracije ispitivanih metala za koje su date granične vrijednosti, bile su u okviru vrijednosti definisanih u pravilnicima (Tabela 5.1. 5.2 i 5.5).

5.1.3 Koncentracioni faktor, indeks opterećenja zagađenjem i geoakumulacioni indeks

Vrijednosti koncentracionog faktora (CF) za deset ispitivanih metala u sedimentima sa deset različitih lokacija duž crnogorskog primorja, tokom cjelokupnog istraživanja, predstavljene su u Tabeli 5.6.

Tabela 5.6 Koncentracioni faktor (CF) i indeks opterećenja zagađenja (PLI) u površinskim sedimentima sa crnogorskog primorja tokom cjelokupnog istraživanja

Ispitivane lokacije	CF										PLI
	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	Cu	Pb	As	Hg	Cd	
Dobrota*	1.45	0.81	2.08	1.54	2.15	1.53	5.11	1.57	3.58	0.99	1.80
Dobrota**	1.13	0.68	2.08	1.19	1.94	1.01	4.25	1.45	3.33	0.73	1.49
Dobrota***	1.35	0.89	2.16	1.58	2.42	1.20	4.42	1.52	4.11	0.88	1.76
Dobrota****	1.07	0.95	3.12	1.16	2.41	0.94	3.65	1.23	3.86	0.75	1.60
Orahovac*	1.49	0.91	1.78	1.52	1.55	1.57	3.96	1.90	2.14	0.98	1.64
Orahovac**	1.50	0.99	1.65	1.34	1.81	1.25	3.53	2.05	1.75	1.01	1.58
Orahovac***	1.44	1.00	1.86	1.54	1.88	1.23	3.50	1.67	1.41	1.10	1.56
Orahovac****	1.38	0.93	1.59	1.31	1.88	1.28	3.32	1.84	2.21	1.17	1.59
Sveta Nedjelja*	1.49	0.71	1.84	1.55	1.48	1.80	4.56	2.37	4.88	0.84	1.80
Sveta Nedjelja**	0.84	0.50	1.14	0.61	1.14	1.15	2.47	1.77	2.74	0.56	1.10
Sveta Nedjelja***	1.00	0.50	1.65	1.08	1.43	1.21	2.90	2.07	2.34	0.72	1.32
Sveta Nedjelja****	1.10	0.52	1.55	1.12	1.54	1.49	2.92	1.92	3.07	0.81	1.41
Tivat*	1.52	0.84	2.19	1.86	1.67	1.66	4.34	2.24	3.72	0.79	1.82
Tivat**	1.21	0.42	1.83	0.98	2.88	1.67	7.70	4.85	114.2	0.72	2.59
Tivat***	1.17	0.44	2.21	1.14	4.04	1.57	33.6	3.97	37.4	0.94	2.87
Tivat****	1.44	0.66	1.94	1.59	1.76	1.39	3.05	2.04	3.38	0.77	1.61
Bijela*	1.23	0.49	2.31	0.99	1.74	4.52	5.26	2.44	3.95	0.77	1.83
Bijela**	1.28	0.67	1.73	1.13	1.93	2.57	3.63	2.08	3.40	0.77	1.67
Bijela***	1.27	0.49	2.37	1.08	1.98	3.51	3.79	2.18	3.77	0.80	1.76
Bijela****	1.34	0.54	2.17	1.22	2.74	4.08	4.54	2.08	4.27	0.83	1.93
Herceg Novi*	1.11	0.65	2.57	1.57	1.54	1.04	3.12	1.75	1.98	0.63	1.41
Herceg Novi**	0.77	0.54	1.67	0.87	1.35	1.27	2.58	2.70	2.61	0.76	1.31
Herceg Novi***	0.91	0.67	2.67	1.46	1.46	0.97	3.47	2.23	2.96	0.70	1.49
Herceg Novi****	0.58	0.64	1.68	0.75	1.36	1.06	2.66	2.41	3.18	1.03	1.30
Žanjice*	0.79	0.45	1.56	0.99	0.77	0.58	2.25	4.19	0.74	0.47	0.98
Žanjice**	0.34	0.35	0.76	0.55	0.38	0.32	1.71	1.29	0.26	0.32	0.51
Žanjice***	0.31	0.33	0.57	0.43	0.32	0.20	1.51	1.47	0.71	0.48	0.51
Žanjice****	0.38	0.26	0.67	0.50	0.40	0.36	2.10	1.41	0.23	0.34	0.51
Budva*	0.38	0.39	1.96	0.16	0.41	0.36	2.57	1.65	0.08	0.82	0.54
Budva**	0.51	0.48	0.59	0.30	0.94	0.91	1.80	0.81	1.87	1.00	0.80
Budva***	0.35	0.37	1.53	0.33	0.43	0.52	3.01	1.59	1.10	0.71	0.75
Budva****	0.33	0.31	0.54	0.18	0.52	0.56	2.69	1.67	0.23	0.38	0.51
Bar*	0.85	0.63	1.88	0.80	1.12	0.74	3.04	1.66	0.65	0.82	1.06
Bar**	0.86	0.58	1.60	0.71	5.91	1.51	14.5	1.88	1.56	6.23	2.05
Bar***	1.00	0.51	1.64	0.88	1.74	0.83	6.29	1.77	0.86	0.87	1.24
Bar****	1.06	0.53	1.40	0.80	1.40	0.89	3.31	1.54	0.71	0.92	1.10
Ada Bojana*	1.65	0.96	4.47	2.56	1.14	0.66	1.73	1.63	0.12	0.70	1.13
Ada Bojana**	1.74	1.21	6.01	5.00	1.00	0.88	1.43	2.16	0.85	0.50	1.54
Ada Bojana***	2.39	1.05	22.1	3.44	1.27	0.82	1.45	1.56	0.52	0.79	1.68
Ada Bojana****	3.20	1.20	29.4	3.90	1.43	0.75	2.01	1.69	0.23	1.07	1.82

* proljeće 2019; ** jesen 2019; *** proljeće 2020; **** jesen 2020

Neznatna kontaminacija; Umjerena kontaminacija; Jaka kontaminacija; Ekstremna kontaminacija

Lokacije Dobrota i Sveta Nedjelja su prema CF vrijednostima bile nisko kontaminirane Mn i Cd, umjereno kontaminirane Fe, Cr, Ni, Zn, Cu, As i jako kontaminirane Pb i Hg. Lokacija Orahovac je na osnovu CF vrijednosti okarakterisana kao nisko kontaminirana sa Mn, umjereno kontaminirana sa Fe, Cr, Ni, Zn, Cu, As, Cd, Hg i jako kontaminirana sa Pb. Vrijednosti CF su lokaciju Tivat klasifikovale kao nisko kontaminiranu sa Mn i Cd, umjereno kontaminiranu sa Fe, Cr, Ni i Cu, umjereno ka jako kontaminiranu sa Zn i As i jako ka ekstremno kontaminiranu Pb i Hg. Bijela je klasifikovana kao nisko kontaminirana Mn i Cd, umjereno kontaminirana Fe, Cr, Ni, Zn, As i jako kontaminirana Cu, Pb i Hg, na osnovu vrijednosti CF. Lokacija Herceg Novi je prema vrijednostima CF bila nisko kontaminirana sa Fe, Mn i Cd, umjereno kontaminirana Cr, Ni, Zn, Cu, As, Hg i jako kontaminirana sa Pb. Lokacije Žanjice i Budva su na osnovu CF vrijednosti okarakterisane kao nisko kontaminirane Fe, Mn, Ni, Zn, Cr, Cd, nisko do umjereno kontaminirane Cr i Ni, nisko do jako kontaminirane Pb i As. Bar je nisko kontaminiran Mn i Ni, nisko do umjereno kontaminiran Fe, Cr, Cu, As, Hg, umjereno do jako kontaminiran Zn, jako do ekstremno kontaminiran Pb i nisko do ekstremno kontaminiran Cd na osnovu vrijednosti CF. Lokacija Ada Bojana je prema vrijednostima CF bila nisko kontaminirana Cu, Hg i Cd, umjereno kontaminirana As, Pb, Zn, Mn, umjereno do jako kontaminirana Fe i Ni i ekstremno kontaminirana Cr, Tabela 5.6.

Generalno, opadajući niz CF za ispitivane metale tokom cjelokupnog istraživanja kretao se: $Hg > Pb > Cr > As > Zn > Cu > Ni > Fe > Cd > Mn$, što je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima na istim lokacijama (Joksimović i dr., 2019). Autori navode da visoke vrijednosti CF u sedimentima mogu biti posledica: ispusta otpadnih voda, neadekvatnog načina upravljanja i tretiranja komunalnog, industrijskog i građevinskog otpada, kao i neadekvatno tretiranje korišćenih motornih ulja, mobilizacije teških metala u sediment usled fizičko-hemijskih promjena na granici sediment-voda, hidro-meteoroloških uslova poput padavina, priliva slatkih voda, kao i geoloških karakteristika sedimenta (Ololade 2014; Khan i dr., 2017).

Da bi se jasno definisalo da li su lokacije na kojima je uzorkovan sediment kontaminirane ili ne ispitivanim teškim metalima, korišćen je indeks opterećenja zagađenjem (PLI), Tabela 5.6. Vrijednosti PLI u ovom istraživanju bile su > 1 za sve ispitivane lokacije tokom četiri sezone uzorkovanja, osim na lokacijama Žanjice i Budva gdje su vrijednosti PLI bile < 1 tokom cjelokupnog perioda istraživanja. Na osnovu vrijednosti PLI, ispitivane lokacije su se kretale opadajućim nizom: Tivat $>$ Bijela $>$ Dobrota $>$ Orahovac $>$ Ada Bojana $>$ Sveta Nedjelja $>$ Herceg

Novi > Bar > Žanjice > Budva. Rezultati PLI ukazuju da sedimenti na lokacijama unutar Bokokotorskog zaliva, kao i Ada Bojana sadrže povećane koncentracije ispitivanih teških metala, što je u saglasnosti sa ranijim studijama (Joksimović i dr., 2019). Iako PLI vrijednosti pokazuju da je zagađenje prisutno, crnogorsko primorje spada u područje koje je najmanje zagađeno sadržajem teških metala u sedimentu (Joksimović i dr., 2019).

Rezultati geoakumulacionog indeksa (Igeo) koji definiše različite stepene obogaćenja iznad pozadinske vrijednosti metala, i predstavlja zagađenje kao posledicu prirodnih i/ili antropogenih aktivnosti, predstavljeni su u Tabeli 5.7.

Igeo vrijednosti za Fe, Mn i Cd, Dobrotu kategorizuju kao nezagađenu, Igeo za Cr, Ni, Zn, Cu i As kao neznatno zagađenu, dok vrijednosti Igeo za Pb i Hg kao umjereno zagađenu lokaciju. Igeo vrijednosti svih ispitivanih metala osim Pb, lokaciju Orahovac kategorizuju kao nezagađenu do neznatno zagađenu lokaciju. Igeo vrijednosti za Pb, lokaciju Orahovac kategorizuje kao umjereno zagađenu lokaciju. Sa druge strane, Svetu Nedjelju Igeo vrijednosti za Pb i Hg kategorizuju kao neznatno do umjereno zagađenu lokaciju, dok Igeo vrijednosti za ostale ispitivane metale Svetu Nedjelju svrstavaju u nezagađenu do neznatno zagađenu lokaciju. Međutim, lokaciju Tivat Igeo vrijednosti za Pb i Hg klasifikuju od umjereno do ekstremno zagađenu lokaciju, dok u pogledu Igeo vrijednosti ostalih metala u nezagađenu do umjereno zagađenu lokaciju. Vrijednosti Igeo u Bijeloj, za sve ispitivane metale osim za Cu, Pb i Hg, ovu lokaciju kategorizuju kao nezagađenu do neznatno zagađenu, odnosno umjereno zagađenu na osnovu vrijednosti Igeo za Cu, Pb i Hg. Herceg Novi, Žanjice i Budva se na osnovu vrijednosti Igeo za sve ispitivane metale klasifikuju kao nezagađene do neznatno zagađene lokacije, osim par vrijednosti Igeo za Pb, As i Hg, koje ove lokacije kategorizuje kao umjereno zagađene. Igeo vrijednosti za Pb i Cd Bar kategorizuju kao umjereno do jako zagađenu lokaciju i nezagađenu do umjereno zagađenu lokaciju na osnovu Igeo vrijednosti ostalih ispitivanih metala. Lokacija Ada Bojana se na osnovu Igeo vrijednosti za Mn, Zn, Cu, Hg i Cd klasifikuje kao nezagađena, na osnovu Igeo za Fe, Ni, Pb i As kao nezagađena do umjereno zagađena i na osnovu Igeo za Cr od umjereno, jako do ekstremno zagađena lokacija, Tabela 5.7.

Generalno, Igeo vrijednosti ukazuju da su ispitivane lokacije uglavnom kategorisane kao nezagađene ili neznatno do umjereno zagađene ispitivanim teškim metalima. Veće vrijednosti Igeo su uočene za Pb i Hg u Tivtu; Pb i Cd u Baru i Cr na Adi Bojani.

Tabela 5.7 Vrijednosti geoakumulacionog indeksa (Igeo) u površinskim sedimentima sa crnogorskog primorja tokom cjelokupnog istraživanja

Ispitivane lokacije	Igeo									
	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	Cu	Pb	As	Hg	Cd
Dobrota*	-0.05	-0.90	0.47	0.04	0.52	0.03	1.77	0.07	1.25	-0.60
Dobrota**	-0.40	-1.14	0.47	-0.34	0.37	-0.57	1.50	-0.05	1.15	-1.05
Dobrota***	-0.15	-0.76	0.52	0.07	0.69	-0.32	1.56	0.02	1.46	-0.77
Dobrota****	-0.49	-0.66	1.05	-0.37	0.69	-0.67	1.28	-0.29	1.37	-1.00
Orahovac*	-0.01	-0.72	0.25	0.02	0.05	0.07	1.40	0.34	0.51	-0.62
Orahovac**	0.001	-0.60	0.14	-0.16	0.27	-0.26	1.23	0.45	0.22	-0.58
Orahovac***	-0.06	-0.59	0.31	0.04	0.32	-0.29	1.22	0.16	-0.09	-0.45
Orahovac****	-0.12	-0.68	0.08	-0.20	0.33	-0.22	1.15	0.29	0.56	-0.36
Sveta Nedjelja*	-0.01	-1.08	0.29	0.04	-0.02	0.27	1.60	0.66	1.70	-0.84
Sveta Nedjelja**	-0.83	-1.58	-0.40	-1.30	-0.40	-0.38	0.72	0.24	0.87	-1.42
Sveta Nedjelja***	-0.59	-1.58	0.13	-0.47	-0.07	-0.31	0.95	0.46	0.64	-1.06
Sveta Nedjelja****	-0.44	-1.52	0.05	-0.43	0.04	-0.01	0.96	0.36	1.03	-0.89
Tivat*	0.02	-0.84	0.55	0.31	0.15	0.15	1.53	0.58	1.31	-0.93
Tivat**	-0.31	-1.83	0.28	-0.61	0.94	0.16	2.36	1.69	6.25	-1.05
Tivat***	-0.36	-1.77	0.56	-0.39	1.43	0.07	4.49	1.40	4.64	-0.68
Tivat****	-0.06	-1.19	0.37	0.09	0.23	-0.11	1.03	0.45	1.17	-0.96
Bijela*	-0.29	-1.61	0.62	-0.61	0.22	1.59	1.81	0.70	1.40	-0.96
Bijela**	-0.22	-1.16	0.21	-0.40	0.36	0.78	1.27	0.47	1.18	-0.97
Bijela***	-0.24	-1.60	0.66	-0.47	0.40	1.23	1.34	0.54	1.33	-0.91
Bijela****	-0.16	-1.47	0.53	-0.30	0.87	1.44	1.60	0.47	1.51	-0.86
Herceg Novi*	-0.43	-1.20	0.78	0.07	0.04	-0.53	1.05	0.22	0.40	-1.26
Herceg Novi**	-0.97	-1.47	0.16	-0.79	-0.15	-0.24	0.78	0.85	0.80	-0.97
Herceg Novi***	-0.71	-1.17	0.83	-0.04	-0.04	-0.63	1.21	0.57	0.98	-1.09
Herceg Novi****	-1.37	-1.23	0.17	-0.99	-0.14	-0.50	0.83	0.68	1.08	-0.54
Žanjice*	-0.93	-1.74	0.06	-0.60	-0.96	-1.38	0.58	1.48	-1.03	-1.68
Žanjice**	-2.12	-2.10	-0.98	-1.45	-1.97	-2.21	0.19	-0.22	-2.55	-2.24
Žanjice***	-2.29	-2.18	-1.38	-1.81	-2.23	-2.93	0.01	-0.03	-1.09	-1.63
Žanjice****	-1.97	-2.53	-1.16	-1.60	-1.90	-2.06	0.49	-0.09	-2.73	-2.13
Budva*	-1.99	-1.96	0.39	-3.21	-1.86	-2.06	0.78	0.14	-4.18	-0.88
Budva**	-1.56	-1.66	-1.35	-2.31	-0.68	-0.72	0.26	-0.88	0.32	-0.58
Budva***	-2.09	-2.01	0.03	-2.18	-1.79	-1.53	1.01	0.09	-0.45	-1.07
Budva****	-2.18	-2.29	-1.48	-3.06	-1.52	-1.42	0.84	0.16	-2.73	-1.97
Bar*	-0.83	-1.26	0.33	-0.91	-0.42	-1.03	1.02	0.15	-1.21	-0.87
Bar**	-0.79	-1.38	0.10	-1.09	1.98	0.01	3.27	0.33	0.05	2.06
Bar***	-0.58	-1.57	0.13	-0.77	0.21	-0.86	2.07	0.24	-0.81	-0.78
Bar****	-0.51	-1.50	-0.10	-0.90	-0.10	-0.75	1.14	0.04	-1.07	-0.70
Ada Bojana*	0.14	-0.64	1.58	0.77	-0.39	-1.18	0.21	0.12	-3.64	-1.09
Ada Bojana**	0.21	-0.31	2.00	1.74	-0.58	-0.78	-0.07	0.53	-0.82	-1.58
Ada Bojana***	0.67	-0.51	3.88	1.20	-0.24	-0.87	-0.05	0.06	-1.53	-0.93
Ada Bojana****	1.09	-0.32	4.29	1.38	-0.07	-1.00	0.42	0.17	-2.73	-0.48

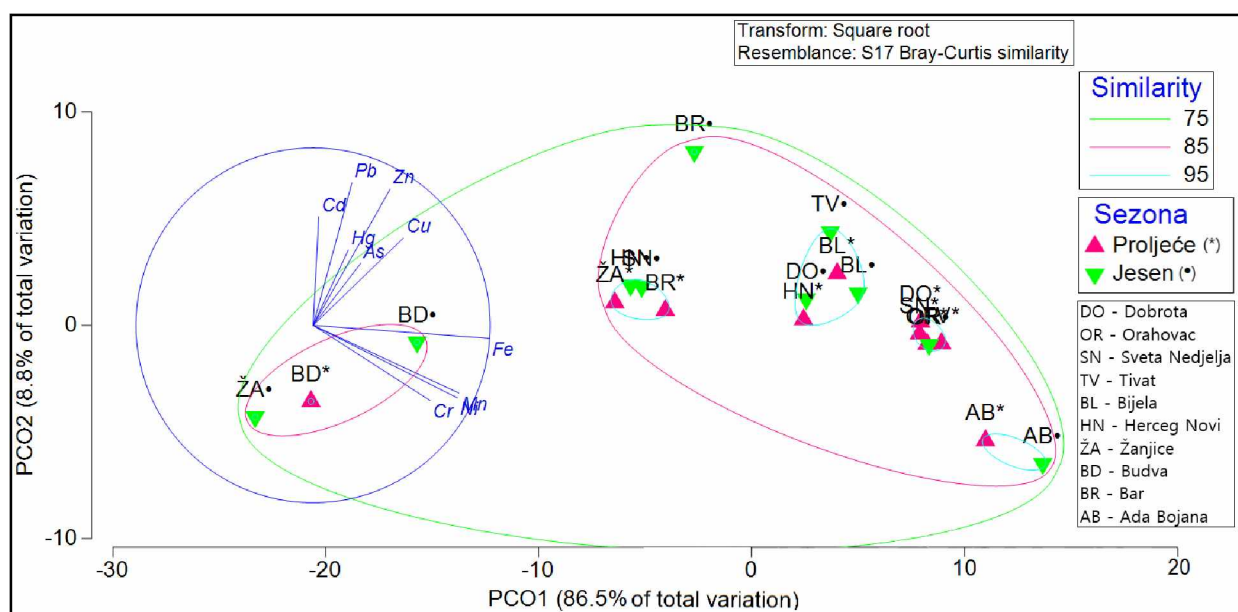
* proljeće 2019; ** jesen 2019; *** proljeće 2020; **** jesen 2020; *Nezagaden*; *Neznatno zagaden*; *Umjereno zagaden*; *Umjereno do jako zagaden*; *Jako zagaden*; *Jako do ekstremno zagaden*; *Ekstremno zagaden*

Teški metali u vodenoj sredini imaju visok afinitet vezivanja (apsorpcije) za čestice, stoga se većina teških metala akumulira na površini sedimenta (Wang i dr., 2015). Nakon akumulacije, teški metali se usled različitih abiotičkih faktora (temperatura, pH, salinitet) u vodenoj sredini mogu desorbovati sa površine sedimenta i dospjeti u vodeni stub (Li i Dejvis, 2008). Kako sediment oslikava arhivu morske istorije i prošlih događaja, na osnovu dobijenih rezultata

sedimenti crnogorskog primorja mogu predstavljati potencijalne sekundarne izvore teških metala. Istraživanje teških metala u površinskim sedimentima pruža značajan uvid o zagađenju vodene sredine teškim metalima.

5.1.4 Analiza glavnih koordinata i klastereska analiza teških metala u sedimentima

Analizom glavnih koordinata i klastereskom analizom izvršeno je grupisanje i predstavljanje uzoraka sedimenta na osnovu izmjenjenih koncentracija teških metala prema: lokacijama, sezonama, godini i području uzorkovanja. Analiza je obavljena pojedinačno za obje godine uzorkovanja.



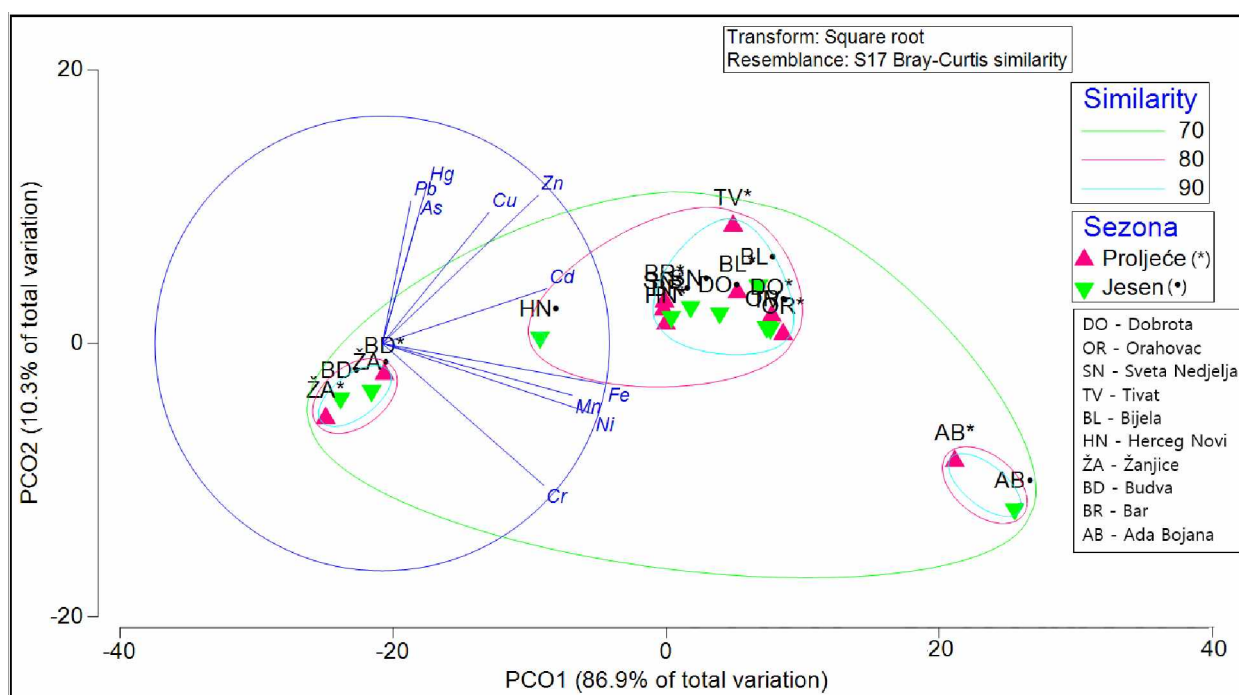
Slika 5.1 Grafički prikaz rasporeda promjenljivih u uzorcima sedimenta u odnosu na područje, lokacije i sezonu uzorkovanja tokom 2019. godine, PCO + CO analiza

Na Slici 5.1 je prikazana zajednička PCO i CO analiza uzoraka sedimenata uzorkovanih tokom 2019. godine na osnovu koncentracija ispitivanih teških metala u odnosu na područje, lokacije i sezonu uzorkovanja. Na Slici 5.1 uočavaju se dva odvojena klastera, sa međusobnom povezanošću od 75%. Prvi klaster obuhvata uzorke sedimenta sa lokacija Žanjiće i Budva. U sedimentima na ovim lokacijama su zabilježene najmanje koncentracije Fe, kao i niže koncentracije svih ostalih ispitivanih metala u odnosu na ostale ispitivane lokacije, pa međusobna

sličnost i povezanost unutar prvog klastera iznosi 85%. Drugi klaster sastoji se od pet podklastera, čija međusobna povezanost i sličnost iznosi 85%, a unutar klastera 95%. Prvi podklaster sačinjava uzorke sedimenta sa lokacija Bar i Žanjice uzorkovane tokom proljećnjeg perioda, odnosno uzorke sedimenta sa lokacija Sveta Nedjelja i Herceg Novi uzorkovane tokom jesenjeg perioda. Navedene lokacije u zajedničkom klasteru uglavnom vezuju niske koncentracije Cr, Pb i Cd. Sediment uzorkovan u jesenjem periodu sa lokacije Bar, sadržao je visoke koncentracije Zn, u odnosu na sedimente uzorkovane na drugim lokacijama tokom obje sezone (proljeće–jesen 2019), zbog čega se pojavljuje samostalno u drugom podklasteru. Visoke koncentracije As i Cu su zabilježene u sedimentima uzorkovanim u proljećnjem periodu na lokacijama Bijela i Herceg Novi i u sedimentima uzorkovanim u jesenjem periodu na lokacijama Dobrota, Tivat i Bijela, zbog čega su navedeni sedimenti svrstani u trećem podklasteru. Četvrti podklaster sačinjavaju sedimenti uzorkovani tokom proljećnjeg perioda (Dobrota, Orahovac, Sveta Nedjelja i Tivat) i sediment uzorkovan tokom jesenjeg perioda (Orahovac), čija se sličnost i povezanost zasniva uglavnom na povećanom sadržaju Fe i Mn. Sedimenti sa lokacije Ada Bojana su sadržali najveće koncentracije Fe, Mn, Cr i Ni zbog čega su svrstani u petom podklasteru, Slika 5.1. Na osnovu PCO analize se uočava razdvajanje lokacija u odnosu na koncentracije ispitivanih teških metala u sedimentima. Tačnije, lokacije u čijim je sedimentima zabilježena manja koncentracija ispitivanih metala smještene su u negativnom dijelu grafika u odnosu na PCO1 osu. Sa druge strane, lokacije sa većim koncentracijama ispitivanih metala u sedimentima smještene su u pozitivnom dijelu grafika u odnosu na PCO1 osu. Na osnovu PCO2 ose primjećuje se razdvojenost lokacija na osnovu područja uzorkovanja, odnosno lokacije sa otvorenog mora su uglavnom pozicionirane u negativnom dijelu, a lokacije iz Bokokotorskog zaliva u pozitivnom dijelu grafika. Ne uočava se razlika u koncentracijama ispitivanih metala u odnosu na sezonu uzorkovanja. Zbir dvije glavne komponente PCO analize iznosi 94.3% ukupnih varijacija, Slika 5.1.

Na Slici 5.2 je prikazana zajednička PCO i CO analize uzoraka sedimenta uzorkovanih tokom 2020. godine na osnovu koncentracija ispitivanih teških metala u odnosu na područje, lokacije i sezonu uzorkovanja. Na Slici 5.2 se primjećuju tri odvojena klastera, sa međusobnom povezanošću od 70%. Prvi klaster obuhvata uzorke sedimenta sa lokacija Žanjice i Budva, koje se odlikuju najmanjim sadržajem skoro svih ispitivanih metala, a njihova međusobna sličnost i povezanost iznosi 90%. Drugi klaster sačinjavaju uzorci sedimenta sa lokacija Dobrota, Orahovac, Sveta Nedjelja, Tivat, Bijela, Herceg Novi i Bar koje uglavnom karakteriše slična zastupljenost

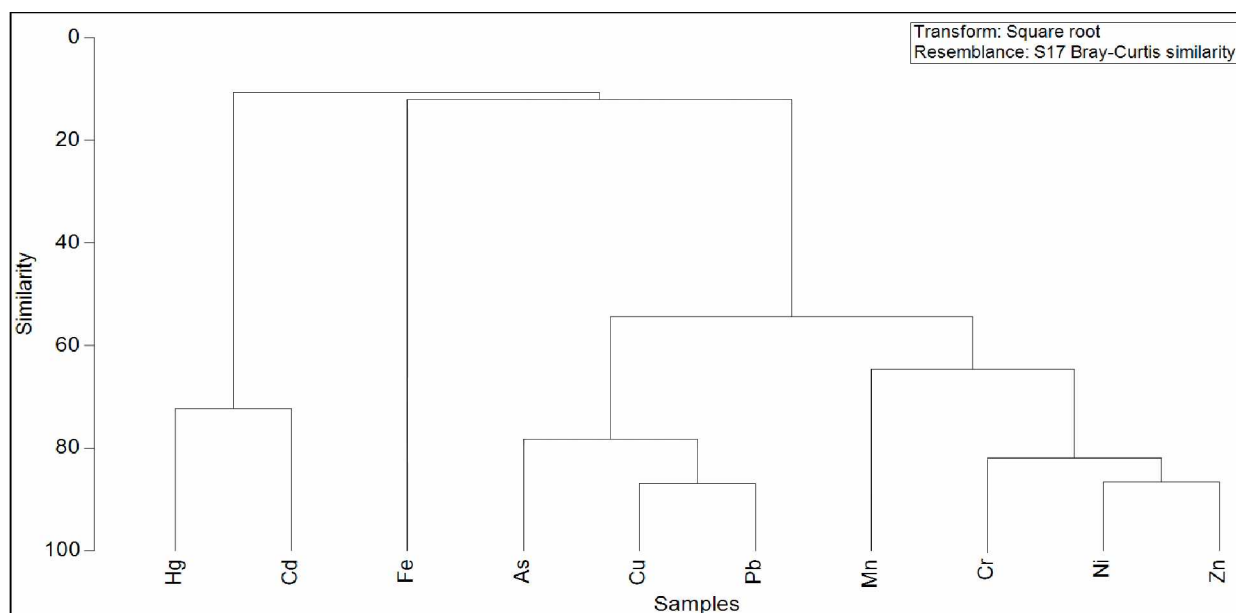
Cd. Međutim unutar drugog klastera sediment koji je uzorkovan tokom jesenjeg perioda na lokaciji Herceg Novi se pojavljuje samostalno usled niže koncentracije Fe u odnosu na sedimente uzorkovane na drugim lokacijama. U trećem klasteru se nalaze sedimenti uzorkovani na lokaciji Ada Bojana, a koji se odlikuju povišenim koncentracijama Fe, Mn, Ni i Cr, Slika 5.2. Slično kao sa uzorcima sedimenta koji su uzorkovani 2019. godine, na osnovu PCO analize uočava se razdvojenost lokacija u zavisnosti od sadržaja teških metala u sedimentima (PCO1 osa) i u zavisnosti od područja uzorkovanja (PCO2 osa), ali se ne uočava razdvojenost u odnosu na sezonu uzorkovanja. PCO analiza zbirom dvije glavne komponente iznosi 97.2% ukupnih varijacija, Slika 5.2.



Slika 5.2 Grafički prikaz rasporeda promjenljivih u uzorcima sedimenta u odnosu na područje, lokacije i sezonu uzorkovanja tokom 2020. godine, PCO + CO analiza

Nijesu postojale značajne razlike u koncentracijama ispitivanih teških metala u analiziranim sedimentima tokom cjelokupnog perioda istraživanja u odnosu na godinu uzorkovanja.

Na Slici 5.3 prikazana je CO analiza koncentracije ispitivanih teških metala u uzorcima sedimenta tokom cjelokupnog perioda ispitivanja



Slika 5.3 Grafički prikaz rasporeda teških metala u uzorcima sedimenta tokom cjelokupnog perioda istraživanja, CO analiza.

Na Slici 5.3 se primjećuje pet klastera: u prvom klasteru se nalaze metali Hg i Cd; u drugom se nalazi Fe; u trećem se nalaze As, Cu i Pb; u četvrtom se nalazi Mn; dok se u petom klasteru nalaze Cr, Ni i Zn. Najveća sličnost, tj. najznačajnije korelacije, su nađene između elemenata u trećem klasteru, koji je bio povezan sa petim klasterom, što može ukazivati da su ovi elementi u površinskom sedimentu ispitivanih lokacija pored prirodnog porijekla (Plant i dr., 2003), posledica antropogenih aktivnosti poput rudarstva, lučkih aktivnosti i aktivnosti hemijskih postrojenja (Rivaro i dr., 2004; Joksimović i dr., 2019). U prvom klasteru, koji čine toksični elementi, Hg i Cd, korelacije su bile nešto slabije. Takođe, prvi klaster nije u korelaciji sa ostalim klasterima. Dok je Mn povezan sa metalima iz petog klastera, a dijelom i sa metalima iz trećeg klastera, Fe je potpuno nezavisan od svih ostalih metala, Slika 5.3. Klaster analiza još jednom potvrđuje podatke dobijene geoakumulacionim indeksom, indeksom opterećenja zagađenjem i koncentracionim faktorom.

5.1.5 Permutaciona multivarijantna analiza teških metala u sedimentima

PERMANOVA i Monte Carlo test korišćeni su za procjenu korelacije između: područja, lokacija, sezona i godine uzorkovanja, na koncentraciju ispitivanih teških metala u uzorcima sedimenta. Linearna zavisnost ispitivanih promjenljivih prikazana je u Tabeli 5.8.

Tabela 5.8 Korelaciona analiza faktora poput: područje, lokacije, sezone i godine uzorkovanja sedimenta, na koncentraciju ispitivanih teških metala tokom cjelokupnog perioda istraživanja, PERMANOVA + Monte Carlo test.

	Pseudo-F	P (perm)	Unique perms	P (Monte Carlo)
2019				
Područje	4.7225	0.0320	9938	0.0329
Sezona	0.7242	0.4396	9958	0.4371
Lokacija	4.3502	0.0127	9931	0.0061
2020				
Područje	2.7884	0.0963	9934	0.0950
Sezona	0.8946	0.4707	9936	0.4427
Lokacija	28.995	0.0001	9954	0.0001
2019–2020				
Područje	7.1959	0.0069	9939	0.0063
Sezona	0.3397	0.6473	9944	0.6488
Godina	0.1649	0.8340	9930	0.8221
Lokacija	22.062	0.0001	9931	0.0001

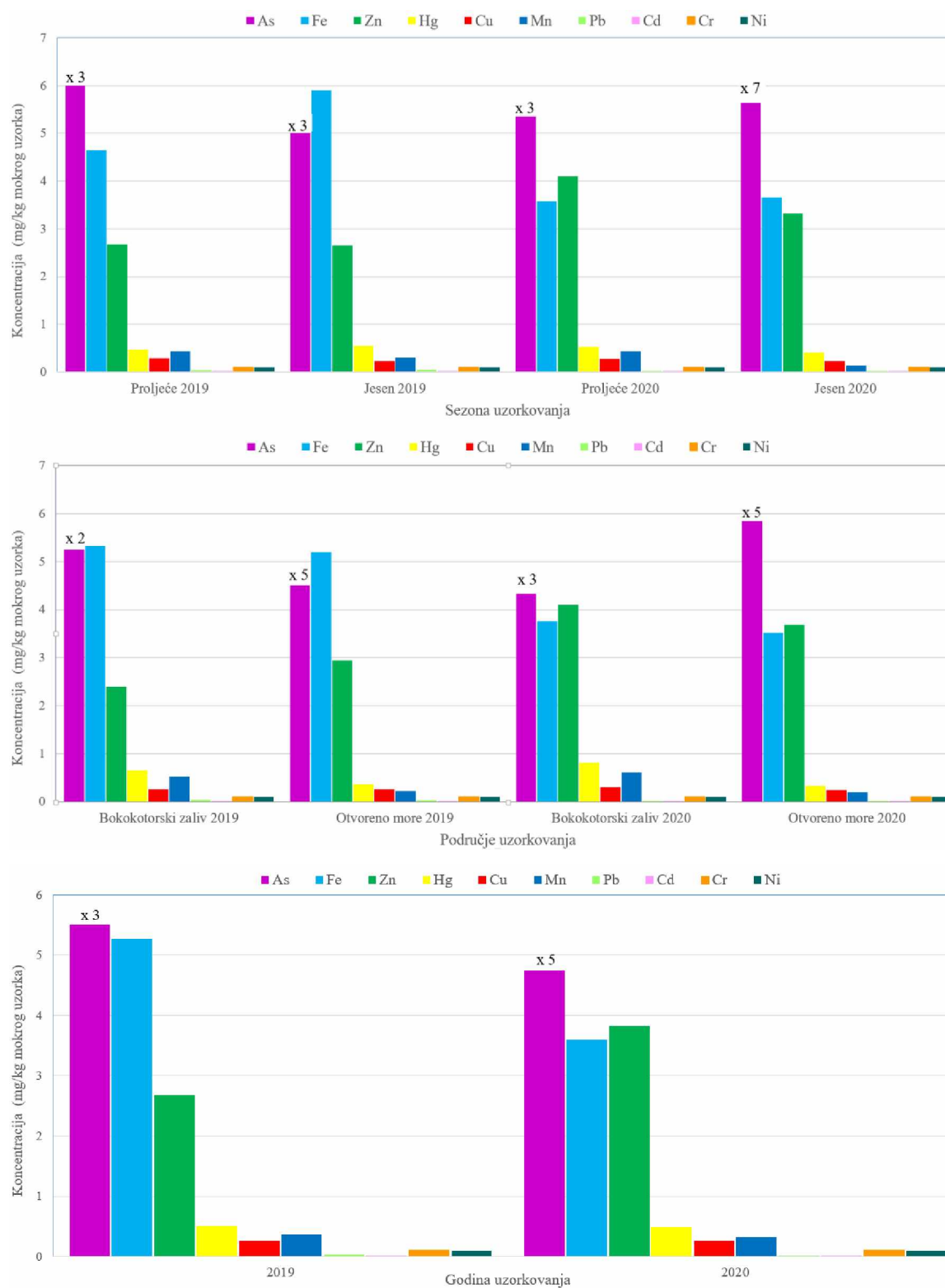
Korelacija ispitivanih teških metala u sedimentima u odnosu na lokaciju uzorkovanja tokom 2019. i 2020. godine posebno, kao i zbirno tokom cjelokupnog istraživanja ukazuje da korelacija postoji, da je pozitivna i da je statistički značajna ($p < 0.05$). Zabilježena je pozitivna korelacija koja je statistički značajna ($p < 0.05$) u odnosu na koncentracije ispitivanih teških metala u sedimentima i područje uzorkovanja (Bokokotorski zaliv–otvoreno more) tokom 2019. godine i zbirno tokom cjelokupnog istraživanja. Korelacija između sezone (proljeće–jesen) i godine (2019–2020) uzorkovanja sedimenta u odnosu na koncentraciju teških metala u sedimentu nije bila statistički značajna ($p > 0.05$). Dobijeni rezultati sugerišu da statističke korelacije koncentracija ispitivanih teških metala u sedimentu zavise od lokacija odnosno područja uzorkovanja, dok ne zavise od godine uzorkovanja kao ni sezone uzorkovanja, što potvrđuju PCO i CO analiza (Slika 5.1 i 5.2).

5.2 Sadržaj teških metala u ribama

Koncentracije ispitivanih teških metala u mišićnom tkivu barbuna i oslića tokom cjelokupnog perioda istraživanja predstavljene su u Tabeli 5.9, dok su na Slici 5.4 i 5.5 predstavljena poređenja srednjih koncentracija ispitivanih teških metala u mišićnom tkivu barbuna i oslića za cijeli period istraživanja u odnosu na: sezonu uzorkovanja (proljeće – jesen), područje uzorkovanja (Bokokotorski zaliv – otvoreno more) i godinu uzorkovanja (2019 – 2020.).

Tabela 5.9 Koncentracije teških metala u mišićnom tkivu barbuna i oslića uzorkovanih tokom 2019. i 2020. godine (mg/kg mokrog uzorka (engl. wet weight – w.w.))

Vrsta ribe	Područje uzorkovanja	Teški metali									
		As	Fe	Zn	Hg	Mn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd
<i>M. barbatus</i>	Proljeće 2019										
	Bokokotorski zaliv	12.5	6.35	2.54	0.744	0.674	0.29	<0.1	<0.1	0.037	<0.02
	Otvoreno more	23.5	2.94	2.83	0.181	0.197	0.275	<0.1	<0.1	0.033	<0.02
	Jesen 2019										
	Bokokotorski zaliv	8.6	4.32	2.25	0.548	0.363	0.228	<0.1	<0.1	0.053	<0.02
	Otvoreno more	21.6	7.47	3.05	0.547	0.246	0.237	<0.1	<0.1	0.034	<0.02
	Proljeće 2020										
	Bokokotorski zaliv	13	3.75	4.1	0.801	0.604	0.299	<0.1	<0.1	0.023	<0.02
	Otvoreno more	19.1	3.39	4.05	0.252	0.264	0.255	<0.1	<0.1	<0.02	<0.02
	Jesen 2020										
	Otvoreno more	39.5	3.65	3.32	0.408	0.127	0.225	<0.1	<0.1	<0.02	<0.02
	Minimalna vr.	8.6	2.94	2.25	0.181	0.127	0.225	<0.1	<0.1	<0.02	<0.02
	Maksimalna vr.	39.5	7.47	4.1	0.801	0.674	0.299	<0.1	<0.1	0.053	<0.02
<i>M. merluccius</i>	Proljeće 2019										
	Otvoreno more	9.5	1.65	2.51	0.176	0.207	0.143	<0.1	<0.1	0.034	<0.02
	Jesen 2019										
	Otvoreno more	9	2.62	2.63	0.156	0.237	0.163	<0.1	<0.1	0.025	<0.02
	Proljeće 2020										
	Bokokotorski zaliv	2.6	1.33	3.55	0.055	0.158	0.114	<0.1	<0.1	<0.02	<0.02
	Otvoreno more	10	1.16	2.73	0.222	0.128	0.108	<0.1	<0.1	<0.02	<0.02
	Jesen 2020										
	Otvoreno more	10.7	1.08	2.68	0.146	0.104	0.128	<0.1	<0.1	0.025	<0.02
	Minimalna vr.	2.6	1.08	2.51	0.055	0.104	0.108	<0.1	<0.1	<0.02	<0.02
	Maksimalna vr.	10.7	2.62	3.55	0.222	0.237	0.163	<0.1	<0.1	0.034	<0.02



Slika 5.4 Poređenje srednjih koncentracija ispitivanih teških metala (mg/kg w.w.) u mišićnom tkivu barbuna za cijeli period istraživanja u odnosu na: sezonu uzorkovanja (proljeće–jesen), područje uzorkovanja (Bokokotorski zaliv – otvoreno more) i godinu uzorkovanja (2019–2020.)



Slika 5.5 Poređenje srednjih koncentracija ispitivanih teških metala (mg/kg w.w.) u mišićnom tkivu oslića za cijeli period istraživanja u odnosu na: sezonu uzorkovanja (proljeće–jesen), područje uzorkovanja (Bokokotorski zaliv–otvoreno more) i godinu uzorkovanja (2019–2020.)

Arsen je bio najzastupljeniji element u mišićnom tkivu barbuna i oslića. Koncentracija As u mišićnom tkivu barbuna tokom cjelokupnog perioda istraživanja kretala se u opsegu od 8.6 do 39.5 mg/kg w.w., a u mišićnom tkivu oslića od 2.6 do 10.7 mg/kg w.w. Srednja koncentracija As u mišićnom tkivu barbuna i oslića za cjelokupni period istraživanja iznosila je 20.2 mg/kg w.w, odnosno 8.5 mg/kg w.w., redom (Tabela 5.9, Slika 5.4 i 5.5). O visokim koncentracijama As u ribama iz Jadranskog mora prethodno su izvjestili Bilandžić i dr. (2011) i Perugini i dr. (2013). Arsen je prirodno prisutan u životnoj sredini posebno u stijenama i sedimentima, ali njegova povišena koncentracija u životnoj sredini može biti posledica različitih antropogenih aktivnosti (termoelektrane na čvrsto gorivo, sagorijevanje drveta, ulja, gradski otpad, pesticidi) (Goyer i Clarsksom, 2001; Teodorović i Dimitrijević, 2011; Perugini i dr., 2013).

Koncentracija Fe tokom cjelokupnog perioda istraživanja kretala se u opsegu od 2.94 do 7.47 mg/kg w.w. u uzorcima barbuna i od 1.08 do 2.62 mg/kg w.w. u uzorcima oslića. Sa druge strane, srednja koncentracija Fe u mišićnom tkivu barbuna tokom cjelokupnog istraživanja iznosila je 4.43 mg/kg w.w., a u u mišićnom tkivu oslića 1.66 mg/kg w.w. (Tabela 5.9, Slika 5.4 i 5.5). Tokom 2019. godine zabilježene su nešto veće koncentracije Fe u uzorcima barbuna i oslića u odnosu na 2020. godinu, dok sezona i područje uzorkovanja nisu imali značajan uticaj na koncentraciju Fe u mišićnom tkivu barbuna i oslića. Fe je esencijalni mikroelement i jedan od najrasprostranjenijih metalnih elemenata u Zemljinoj kori pa nije iznenađujuće njegovo prisustvo u analiziranim ribama sa crnogorskog primorja (Vučković i Veljković, 2010).

Veće koncentracije Zn u uzorcima barbuna i oslića zabilježene su tokom 2020. godine uzorkovanja, u odnosu na 2019. godinu. Iako je Zn esencijalni metal, neophodan za rast i razvoj živih organizama, prirodno prisutan u životnoj sredini, iskopavanje i prerada ruda, sagorijevanje uglja i otpada, odlaganje otpada, otpadne vode i upotreba đubriva i pesticida koji sadrže Zn su neki od antropogenih izvora Zn u životnoj sredini (Ćupić i Mihaljev, 2010). Koncentracija Zn u mišićnom tkivu barbuna i oslića tokom cjelokupnog perioda istraživanja nije značajno varirala i kretala se u opsegu od 2.25 do 4.1 mg/kg w.w. u uzorcima barbuna i od 2.51 do 3.55 mg/kg w.w. u uzorcima oslića, Tabela 5.9. Nijesu postojale značajne razlike u koncentracijama Zn u mišićnom tkivu barbuna i oslića u zavisnosti od sezone i područja uzorkovanja. Srednje koncentracije Zn u mišićnom tkivu barbuna i oslića iznosile su: 3.25 mg/kg w.w. odnosno 2.78 mg/kg w.w., redom, Slika 5.4 i 5.5.

U ovoj studiji, zabilježene su veće koncentracije Hg u mišićnom tkivu barbuna, u odnosu na oslić. Koncentracija Hg u mišićnom tkivu barbuna kretala se od 0.181 do 0.801 mg/kg w.w., sa ukupnom srednjom koncentracijom od 0.496 mg/kg w.w., a u uzorcima oslića od 0.055 do 0.222 mg/kg w.w. i srednjom koncentracijom od 0.153 mg/kg w.w. (Tabela 5.9, Slika 5.4 i 5.5). Veće koncentracije Hg zabilježene su u barbunu uzorkovanom u Bokokotorskom zalivu, odnosno osliću uzorkovanom u dijelu otvorenog mora. Ovakav rezultat može ukazivati na povećan sadržaj Hg u sedimentu i veću dostupnost bentosnoj vrsti (barbunu) da akumulira Hg. Slična zapažanja je uočio Storelli (2009) u svojoj studiji. U ovoj studiji, zabilježen je veći sadržaj Hg u sedimentima na lokacijama iz Bokokotorskog zaliva, u odnosu na lokacije u priobalnom dijelu otvorenog mora (Slika 5.1 i 5.2), pa nije iznenađujuće da su u uzorcima barbuna iz Bokokotorskog zaliva zabilježene veće koncentracije Hg u odnosu na barbun uzorkovan u priobalnom dijelu otvorenog mora. Ne može se jasno definisati uticaj sezonskog perioda uzorkovanja na koncentraciju Hg u uzorcima barbuna i oslića. Nema značajnih varijacija u koncentraciji Hg u uzorcima barbuna između ispitivanog perioda, dok su u uzorcima oslića zabilježene nešto veće vrijednosti Hg tokom 2019. godine.

Koncentracije Mn su bile veće u uzorcima barbuna uzorkovanimu Bokokotorskom zalivu u odnosu na otvoreno more, dok u uzorcima oslića nije postojala uočljiva razlika u koncentraciji Mn u zavisnosti od područja uzorkovanja. Koncentracije Mn u mišićnom tkivu barbuna i oslića neznajčajno su varirale u zavisnosti i od sezone ali i godine uzorkovanja. Koncentracija Mn tokom cjelokupnog perioda istraživanja kretala se u opsegu od 0.127 do 0.674 mg/kg w.w. u uzorcima barbuna i od 0.104 do 0.237 mg/kg w.w. u uzorcima oslića. Srednja koncentracija Mn u mišićnom tkivu barbuna tokom cjelokupnog istraživanja iznosila je 0.351 mg/kg w.w., a u mišićnom tkivu oslića 0.176 mg/kg w.w. Kako je Mn esencijalni element, njegove koncentracije u analiziranim ribama su bile očekivane (Tabela 5.9, Slika 5.4 i 5.5).

Srednja koncentracija Cu u mišićnom tkivu barbuna tokom cjelokupnog istraživanja iznosila je 0.259 mg/kg w.w., sa minimalnom i maksimalnom vrijednošću od 0.225, odnosno 0.299 mg/kg w.w., a u uzorcima oslića 0.128 mg/kg w.w. (srednja vrijednost), 0.108 mg/kg w.w. (minimalna vrijednost) i 0.163 mg/kg w.w. (maksimalna vrijednost), Tabela 5.9, Slika 5.4 i 5.5. Može se reći da je koncentracija Cu u mišićnom tkivu barbuna i oslića tokom cijelog istraživanja bila poprilično ujednačena, bez značajnih razlika u zavisnosti od sezone, godine i područja ispitivanja.

Koncentracije Pb u mišićnom tkivu barbuna i oslića tokom cjelokupnog istraživanja su bile niske, dok su koncentracije Cd, Cr i Ni u mišićnom tkivu barbuna i oslića tokom cjelokupnog istraživanja bile ispod granica detekcije (Tabela 5.9, Slika 5.4 i 5.5).

Na osnovu navedenog, može se zaključiti da su srednje koncentracije Fe, Hg i Mn u mišićnom tkivu barbuna i oslića bile veće tokom 2019. godine uzorkovanja, a srednja koncentracija Zn tokom 2020. godine. Takođe, tokom 2019. godine zabilježene su i veće koncentracije As i Cu u mišićnom tkivu oslića. Koncentracija Cu u uzorcima barbuna se nije značajno razlikovala u odnosu na godinu uzorkovanja. Zabilježene su veće koncentracije As u barbunu uzorkovanom tokom 2020. godine. Veće koncentracije ispitivanih teških metala u 2019. u odnosu na 2020. godinu uzorkovanja riba mogu se objasniti većim uticajima antropogenih faktora poput većeg broja plovila, izduvnih gasova i većeg uticaja turizma.

Razlike u koncentraciji ispitivanih metala u uzorcima riba u zavisnosti od sezone uzorkovanja (proljeće–jesen) uočene su za As i Fe čije su koncentracije bile veće tokom jesenjeg perioda uzorkovanja i Zn i Mn čije su koncentracije bile veće tokom proljećnjeg perioda uzorkovanja kod obje vrste analiziranih riba. Na višim temperaturama raste metabolička aktivnost, što može doprinijeti većem stepenu akumulacije metala u ribama, a pri nižim temperaturama ribe u većoj mjeri skladište energetske rezerve, prije perioda reprodukcije (Sokolova i Lannig, 2008). Takođe, sezonska variabilnost koncentracije teških metala sugerise da faktori životne sredine kao što su sezonski ciklus apsorpcije/rastvaranja elementa u specifičnim oblastima, lokalni fizičko–hemijski parametri kao što su temperatura, salinitet i priroda sedimenata mogu uticati na bioakumulaciju metala od strane morskih organizama (Valette–Silver i dr., 1999, Bilandžić i dr., 2011).

Koncentracije As su bile značajno veće u uzorcima barbuna i oslića koji su uzorkovani na dijelu otvorenog mora. U tom kontekstu, Fattorini i dr. (2008) smatraju da razlike u koncentraciji As u odnosu na područje uzorkovanja mogu biti posledice uticaja saliniteta morske vode na modulaciju akumulacije metala. Koncentracija ispitivanih teških metala u odnosu na područje uzorkovanja razlikovala se i u zavisnosti od vrste ribe. Koncentracije Fe, Hg, Cu i Mn su bile veće u uzorcima barbuna uzorkovanim u Bokotorskom zalivu, odnosno u uzorcima oslića uzorkovanih sa dijela otvorenog mora. Koncentracija Zn bila je veća u uzorcima barbuna uzorkovanog na dijelu otvorenog mora, dok je u uzorcima oslića bila manja. Generalno, razlike u koncentraciji ispitivanih teških metala u ribama u odnosu na područje uzorkovanja su posledica

geografskih, morfoloških, pedoloških i hidrogeoloških razlika između dva ispitivana područja, ali i različitog antropogenog uticaja (Perošević–Bajčeta, 2020). Kada su u pitanju ribe (migratorne vrste), teško je definisati uzročno posljedičnu vezu razlika u koncentracijama ispitivanih teških metala u odnosu na područje uzorkovanja.

Razlike u koncentracijama ispitivanih metala u ribama u zavisnosti od različitih sezona, područja i godine uzorkovanja nisu bile ravnomjerne. Ovakvi rezultati su donekle i očekivani jer se radi o migratornim vrstama, koje se za razliku od školjki kreću, hrane i žive na različitim staništima što može usloviti i neravnomjernu raspodjelu i usvajanje teških metala u odnosu na različite posmatrane faktore.

Poređenje srednjih koncentracija ispitivanih elemenata u mišićnom tkivu barbuna i oslića tokom cjelokupnog perioda istraživanja, predstavljeno je u Tabeli 5.10.

Tabela 5.10 Poređenje srednje koncentracije ispitivanih elemenata u mišićnom tkivu barbuna i oslića tokom cjelokupnog perioda istraživanja, izraženo u mg/kg mokrog uzorka

Vrsta ribe	Teški metali									
	As	Fe	Zn	Hg	Mn	Cu	Cr	Ni	Pb	Cd
<i>M.barbatus</i>	20.21	4.43	3.25	0.5	0.35	0.26	<0.1	<0.1	0.03	<0.02
<i>M.merluccius</i>	8.503	1.663	2.778	0.153	0.176	0.128	<0.1	<0.1	0.025	<0.02

Tokom cijelog perioda istraživanja (2019–2020. godina), srednje koncentracije teških metala u mišićnom tkivu barbuna kretale su se sledećim opadajućim nizom: As > Fe > Zn > Hg > Mn > Cu > Ni > Cr > Pb > Cd, a u mišićnom tkivu oslića sledećim: As > Zn > Fe > Mn > Hg > Cu > Ni > Cr > Pb > Cd. Na osnovu prikazanog niza, vidimo da su neznatne razlike u redosledu (zastupljenosti) ispitivanih elemenata, u uzorcima barbuna i oslića, između prve i druge istraživačke godine u odnosu na cjelokupni period istraživanja (Tabela 5.9, Slika 5.4 i 5.5).

Koncentracije većine ispitivanih teških metala bile su veće u mišićnom tkivu barbuna tokom oba perioda uzorkovanja i na oba ispitivana područja u odnosu na koncentracije istih metala u mišićnom tkivu oslića. Stanište, starost i navike hranjenja riba mogu uticati na koncentraciju, bioakumulaciju kao i biomagnifikaciju zagađujućih komponenti. U tom kontekstu, Perugini i dr. (2013) ukazuju da su u bentosnim vrstama, kao što je barbun, zabilježene veće

koncentracije teških metala u odnosu na bentopelagične i/ili pelagične vrste riba, što dalje implicira da su teški metali značajno prisutniji u morskom sedimentu u odnosu na morsku vodu.

5.2.1 Poređenje koncentracija ispitivanih teških metala u ribama sa podacima iz literature

Koncentracije teških metala, nađene u mišićnom tkivu barbuna i oslića iz različitih oblasti Jadranskog, Sredozemnog, Crnog, Egejskog i Tirenskog mora, kao i koncentracije nađene tokom istraživanja u ovoj studiji u istim vrstama riba sa crnogorskog primorja predstavljene su u Tabeli 5.11.

Koncentracije As u mišićnom tkivu barbuna sa crnogorskog primorja (8.6 – 39.5 mg/kg w.w.) su bile niže ili u okviru vrijednosti nađenih u barbunu sa obale Jadranskog mora u Hrvatskoj (0.01 – 70.9 mg/kg w.w.) i Italiji (59.9 mg/kg w.w.) (Bilandžić i dr., 2011; Perugini i dr., 2013). Ipak, srednje koncentracije As nađene u mišićnom tkivu barbuna sa obala Sredozemnog mora u Španiji (15.05 mg/kg w.w.) i Italiji (9.48 mg/kg w.w.) (Martínez–Gómez i dr., 2012; Copat i dr., 2018) bile su znatno niže od srednje koncentracije As zabilježene tokom istraživanja u ovoj studiji (20.21 mg/kg w.w.). Koncentracije As u mišićnom tkivu oslića (2.6 – 10.7 mg/kg w.w.) su bile u okviru vrijednosti zabilježenih u Jadranskom moru u Hrvatskoj (<0.05 – 12.9 mg/kg w.w.), manje od srednje koncentracije As zabilježene u mišićnom tkivu oslića u Jadranskom moru u Italiji (38.7 mg/kg w.w.) i veće od vrijednosti zabilježenih u Jonskom moru u Italiji (0.11 – 0.38 mg/kg w.w.) (Perugini i dr., 2013; Brkić i dr., 2017; Salvaggio i dr., 2020), Tabela 5.11.

Poređenjem rezultata dobijenih u ovom istraživanju sa podacima iz literature, uočava se da je koncentracija Fe (2.94 – 7.47 mg/kg w.w.) u mišićnom tkivu barbuna bila znatno niža od vrijednosti zabilježenih na obali Turske, tj. na obalama Sredozemnog (69.85 mg/kg w.w.), Crnog (7.9 – 39.8 mg/kg w.w.) i Egejskog mora (4.16 – 9.32 mg/kg w.w.) (Findik i Cicek, 2011; Tas i dr., 2011; Kulcu i dr., 2014). Opseg koncentracija (1.08 – 2.62 mg/kg w.w.) Fe u mišićnom tkivu oslića tokom ovog istraživanja bila je u okviru vrijednosti nađenih u osliću sa obale Sredozemnog mora u Turskoj (2.58 mg/kg w.w.) i veća od vrijednosti zabilježenih na obali Jadranskog mora u Crnoj Gori (1.7 mg/kg w.w.) (Olgunoğlu i dr., 2015; Antović i dr., 2019). Sa druge strane koncentracije Fe u mišićnom tkivu oslića iz Sredozemnog mora u Turskoj (83.97 mg/kg w.w.) i Tirenskog mora u Algeriji (22.16 mg/kg w.w.) su bile značajno više od vrijednosti zabilježenih u ovoj studiji (Kulcu i dr., 2014; Alik i dr., 2021), Tabela 5.11.

Tabela 5.11 Poređenje koncentracija teških metala u mišićnom tkivu barbuna i oslića u ovoj studiji sa literaturnim podacima (mg/kg mokrog uzorka – engl. wet weight - w.w.)

Vrsta ribe	Područje uzorkovanja	Teški metali										Literatura
		As	Fe	Zn	Hg	Mn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd	
<i>M. barbatus</i>	Crna Gora, Jadransko more	8.6-39.5 (20.21)	2.94-7.47 (4.43)	2.25-4.1 (3.25)	0.18-0.8 (0.5)	0.127-0.674 (0.35)	0.23-0.3 (0.26)	<0.02-0.05 (0.03)	<0.1	<0.1	<0.02	Ova studija
	Hrvatska, Jadransko more	0.01-70.9	/	/	0.001-2.07	/	0.001-57.6	0.001-0.27	/	/	0.001-0.85	Bilandžić i dr., 2011
	Italija, Jadransko more	59.9	/	26.7	0.48	/	6.08	0.05	/	/	0.07	Perugini i dr., 2013
	Italija, Jadransko more	/	/	/	0.05-1.85	/	/	0.03-0.16	/	/	0.02-0.12	Storelli i Barone, 2013
	Italija, Sredozemno more	9.48	/	2.64	0.05	0.12	/	0.01	0.06	0.69	0.002	Copat i dr., 2018
	Libija, Sredozemno more	/	/	5.9	0.07	/	0.27	0.19	/	/	0.6	Al-Kazaghly i dr., 2021
	Španija, Sredozemno more	15.05	/	3.61	0.09	/	0.43	0.05	/	/	0.001	Martínez-Gómez i dr., 2012
	Turska, Sredozemno more	/	69.85	25.12	/	/	1.17	6.34	/	/	/	Kulcu i dr., 2014
	Turska, Crno more	/	7.9-39.8	3.48-40.72	/	0.31-1.53	1.23-9.21	0.09-7.0	0.9-2.84	0.02-0.65	0.02-0.55	Findik i Cicek, 2011
<i>M. merluccius</i>	Turska, Egejsko more	/	4.16-9.32	0.36-0.97	/	/	0.11-1.25	1.20-9.74	/	4.21-9.02	/	Tas i dr., 2011
	Crna Gora, Jadransko more	2.6-10.7 (8.5)	1.08-2.62 (1.66)	2.51-3.55 (2.78)	0.055-0.22 (0.153)	0.104-0.24 (0.176)	0.108-0.163 (0.128)	<0.02-0.034 (0.025)	<0.1	<0.1	<0.02	Ova studija
	Crna Gora, Jadransko more	/	/	/	/	/	/	0.25	/	/	/	Kragulj i dr., 2018
	Crna Gora, Jadransko more	/	1.7	3.3	/	0.09	0.16	<0.1	<0.5	0.1	<0.2	Antović i dr., 2019
	Hrvatska, Jadransko more	<0.05-12.9	/	/	<0.02-0.99	/	/	<0.05	/	/	<0.01	Brkić i dr., 2017
	Italija, Jadransko more	38.7	/	22.93	0.59	/	5.67	0.03	/	/	0.06	Perugini i dr., 2013
	Italija, Jonsko more	0.11-0.38	/	0.296-2.22	0.005-0.16	0.23-1.345	0.218-0.513	0.001-0.21	<0.01-0.035	0.33-0.85	0.001-0.01	Salvaggio i dr., 2020
	Turska, Sredozemno more	/	2.58	3.69	/	/	0.26	n.d.	/	/	n.d.	Olgunoglu i dr., 2015
	Turska, Sredozemno more	/	83.97	19.82	/	/	0.38	6	/	/	/	Kulcu i dr., 2014
	Algeria, Tirensko more	/	22.16	17.18	/	/	0.62	0.6	0.282	/	0.203	Alik i dr., 2021

Nađene koncentracije Zn (2.25 – 4.1 mg/kg w.w.) u mišićnom tkivu barbuna su bile u okviru vrijednosti nađenih na obali Sredozemnog mora u Španiji (3.61 mg/kg w.w.) i veće od vrijednosti zabilježenih u Egejskom moru u Turskoj (0.36 – 0.97 mg/kg w.w.) (Tas i dr., 2011; Martínez–Gómez i dr., 2012). Takođe, zabilježene vrijednosti Zn u barbunu su bile niže od vrijednosti zabilježenih na obali: Jadranskog mora u Italiji (26.7 mg/kg w.w.); Sredozemnog mora u Libiji (5.9 mg/kg w.w.) i Turskoj (25.12 mg/kg w.w.) i Crnog mora u Turskoj (3.48 – 40.72 mg/kg w.w.) (Findik i Cicek, 2011; Perugini i dr., 2013; Kulcu i dr., 2014; Al–Kazaghly i dr., 2021). U mišićnom tkivu oslića sa crnogorskog primorja koncentracije Zn (2.51 – 3.55 mg/kg w.w.) su bile niže od vrijednosti dobijenih u: Jadranskom moru u Italiji (22.93 mg/kg w.w.); Sredozemnom moru u Turskoj (19.82 mg/kg w.w.) i Tirenskom moru u Algeriji (17.18 mg/kg w.w.) (Perugini i dr., 2013; Kulcu i dr., 2014; Alik i dr., 2021). Takođe, zabilježene vrijednosti Zn u osliću su bile bliske vrijednostima nađenim u osliću sa obale Jadranskog mora u Crnoj Gori (3.3 mg/kg w.w.) i Sredozemnog mora u Turskoj (3.69 mg/kg w.w.) i veće od vrijednosti zabilježenih u Jonskom moru u Italiji (0.296 – 2.22 mg/kg w.w.) (Olgunoğlu i dr., 2015; Antović i dr., 2019; Salvaggio i dr., 2020), Tabela 5.11.

Koncentracije Hg u mišićnom tkivu barbuna (0.18 – 0.8 mg/kg w.w.) su bile niže od vrijednosti nađenih na obalama Jadranskog mora u Hrvatskoj (0.001 – 2.07 mg/kg w.w.) i Italiji (0.05 – 1.85 mg/kg w.w.) (Bilandžić i dr., 2011; Storelli i Barone, 2013). Srednja koncentracija Hg (0.5 mg/kg w.w.) u uzorcima barbuna u ovoj studiji bila je gotovo identičana kao srednja koncentracija Hg u barbunu iz Jadranskog mora u Italiji (0.48 mg/kg w.w.) (Perugini i dr., 2013). U mišićnom tkivu oslića koncentracije Hg (0.055 – 0.22 mg/kg w.w.) su bile niže ili u okviru vrijednosti nađenih u osliću iz Jadranskog mora u Hrvatskoj (<0.02 – 0.99 mg/kg w.w.) i Italiji (0.59 mg/kg w.w.) (Perugini i dr., 2013; Brkić i dr., 2017) i veće od vrijednosti nađenih u osliću iz Jonskog mora u Italiji (0.005 – 0.16 mg/kg w.w.) (Salvaggio i dr., 2020), Tabela 5.11.

Koncentracija Mn (0.127 – 0.674 mg/kg w.w.) u mišićnom tkivu barbuna sa crnogorskog primorja je bila veća od vrijednosti nađenih u mišićnom tkivu barbuna sa obale Sredozemnog mora u Italiji (0.12 mg/kg w.w.) (Copat i dr., 2018). Međutim, nađene koncentracije Mn u babunu su bile niže od vrijednosti nađenih na obali Crnog mora u Turskoj (0.31 – 1.53 mg/kg w.w.) (Findik i Cicek, 2011). Na obalama Jadranskog mora u Crnoj Gori (0.09 mg/kg w.w.) zabilježene su niže, a na obalama Jonskog mora u Italiji (0.23 – 1.345 mg/kg w.w.) veće koncentracije Mn u

mišićnom tkivu oslića u odnosu na rezultate dobijene u ovoj studiji (0.104 – 0.24 mg/kg w.w.) (Antović i dr., 2019; Salvaggio i dr., 2020), Tabela 5.11.

Srednja koncentracije Cu u mišićnom tkivu barbuna sa crnogorskog primorja (0.26 mg/kg w.w.) je bila u okviru vrijednosti nađenih u barbunu sa obale Sredozemnog mora u Libiji (0.27 mg/kg w.w.) (Al-Kazaghly i dr., 2021). Ipak, koncentracije Cu nađene u mišićnom tkivu barbuna sa obale Jadranskog mora u Hrvatskoj (0.001 – 57.6 mg/kg w.w.) i Italiji (6.08 mg/kg w.w.) bile su veće od vrijednosti zabilježenih u ovoj studiji (0.23 – 0.3 mg/kg w.w.) (Bilandžić i dr., 2011; Perugini i dr., 2013). Sa druge strane, koncentracije Cu u mišićnom tkivu oslića (0.108 – 0.163 mg/kg w.w.) bile su niže od literaturnih podataka zabilježenih u: Jadranskom moru u Italiji (5.67 mg/kg w.w.); Sredozemnom moru u Turskoj (0.26 mg/kg w.w.) i Tirenskom moru u Algeriji (0.62 mg/kg w.w.) i u okviru vrijednosti zabilježenih u Jadranskom moru u Crnoj Gori (0.16 mg/kg w.w.) (Perugini i dr., 2013; Olgunoğlu i dr., 2015; Antović i dr., 2019; Alik i dr., 2021), Tabela 5.11.

Koncentracije Pb u mišićnom tkivu barbuna (<0.02 – 0.05 mg/kg w.w.) su bile niže od vrijednosti nađenih na obalama: Jadranskog mora u Hrvatskoj (0.001 – 0.27 mg/kg w.w.) i Italiji (0.03 – 0.16 mg/kg w.w.) i Sredozemnog mora u Libiji (0.19 mg/kg w.w.) i Turskoj (6.34 mg/kg w.w.) (Bilandžić i dr., 2011; Storelli i Barone, 2013; Kulcu i dr., 2014; Al-Kazaghly i dr., 2021). S druge strane, dobijene srednje koncentracije Pb u mišićnom tkivu barbuna u: Jadranskom moru u Italiji (0.05 mg/kg w.w.); Sredozemnom moru u Italiji (0.01 mg/kg w.w.) i Španiji (0.05 mg/kg w.w.) bile su u okviru vrijednosti dobijenih u ovoj studiji (0.03 mg/kg w.w.) (Martínez-Gómez i dr., 2012; Perugini i dr., 2013; Copat i dr., 2018). Koncentracije Pb u mišićnom tkivu oslića (<0.02 – 0.034 mg/kg w.w.) dobijene u ovoj studiji bile su prilično niže od vrijednosti dobijenih u: Jadranskom moru u Crnoj Gori (0.25 mg/kg w.w.), Jonskom moru u Italiji (0.001 – 0.21 mg/kg w.w.); Sredozemnom moru u Turskoj (6 mg/kg w.w.) i Tirenskom moru u Algeriji (0.6 mg/kg w.w.) (Kulcu i dr., 2014; Kragulj i dr., 2018; Salvaggio i dr., 2020; Alik i dr., 2021). Međutim, izmjerene koncentracije Pb u osliću iz: Jadranskog mora u Crnoj Gori (<0.1 mg/kg w.w.), Hrvatskoj (<0.05 mg/kg w.w.) i Italiji (0.03 mg/kg w.w.) bile su u okviru koncentracija zabilježenih u uzorcima ove studije (Perugini i dr., 2013; Brkić i dr., 2017; Antović i dr., 2019), Tabela 5.11.

U Sredozemnom moru u Italiji (0.06 mg/kg w.w.) i Crnom moru u Turskoj (0.9 – 2.84 mg/kg w.w.) izmjerene su veće koncentracije Ni u mišićnom tkivu barbuna u odnosu na vrijednosti zabilježene tokom ovih istraživanja (<0.1 mg/kg w.w.) (Findik i Cicek, 2011; Copat i dr., 2018). Koncentracije Ni u mišićnom tkivu oslića sa crnogorskog primorja (<0.1 mg/kg w.w.) su bile niže ili u okviru vrijednosti nađenih u osliću sa obale: Jadranskog mora u Crnoj Gori (<0.5 mg/kg w.w.); Jonskog mora u Italiji (<0.007 – 0.035 mg/kg w.w.) i Tirenskog mora u Algeriji (0.282 mg/kg w.w.) (Antović i dr., 2019; Salvaggio i dr., 2020; Alik i dr., 2021), Tabela 5.11.

Izmjerena koncentracija Cr u mišićnom tkivu barbuna bila je ispod granica detekcije (<0.1 mg/kg w.w.) u ovoj studiji. Sa druge strane, koncentracije Cr u barbunu iz Sredozemnog mora u Italiji (0.69 mg/kg w.w.) i Crnog mora u Turskoj (0.02 – 0.65 mg/kg w.w.) bile su značajno veće od vrijednosti izmjerenih u ovoj studiji (Findik i Cicek, 2011; Copat i dr., 2018). U Jadranskom moru u Crnoj Gori izmjerene koncentracije Cr u mišićnom tkivu oslića bile su veoma niske, ispod granica detekcije, kao i vrijednosti dobijene u ovom istraživanju (<0.1 mg/kg w.w.), dok su u Jonskom moru u Italiji (0.33 – 0.85 mg/kg w.w.) izmjerene veće koncentracije Cr u osliću, u odnosu na vrijednosti istraživanja u ovoj studiji (Antović i dr., 2019; Salvaggio i dr., 2020), Tabela 5.11.

Vrijednosti Cd u uzorcima barbuna nađenih u: Jadranskom moru, u Hrvatskoj (0.001 – 0.85 mg/kg w.w.) i Italiji (0.02 – 0.12 mg/kg w.w.); Sredozemnom moru u Libiji (0.6 mg/kg w.w.) i Crnom moru u Turskoj (0.02 – 0.55 mg/kg w.w.) bile su veće od vrijednosti Cd u barbunu dobijenih u ovoj studiji (<0.02 mg/kg w.w.) (Bilandžić i dr., 2011; Findik i Cicek, 2011; Storelli i Barone, 2013; Al-Kazaghly i dr., 2021). Međutim, u Sredozemnom moru u Italiji (0.002 mg/kg w.w.) i Španiji (0.001 mg/kg w.w.) vrijednosti Cd u uzorcima barbuna bile su ispod granica detekcije, kao i u ovoj studiji (Martínez-Gómez i dr., 2012; Copat i dr., 2018). Sa druge strane, koncentracije Cd u mišićnom tkivu oslića u ovoj studiji (<0.02 mg/kg w.w.) bile su niže ili u okviru vrijednosti zabilježenih u: Jadranskom moru u Crnoj Gori (<0.2 mg/kg w.w.), Hrvatskoj (<0.01 mg/kg w.w.) i Italiji (0.06 mg/kg w.w.); Sredozemnom moru u Turskoj (n.d.) i Tirenskom moru u Algeriji (0.203 mg/kg w.w.) (Perugini i dr., 2013; Olgunoğlu i dr., 2015; Brkić i dr., 2017; Antović i dr., 2019; Alik i dr., 2021), Tabela 5.11.

Na osnovu navedenih poređenja može se zaključiti da su ispitivani teški metali u mišićnom tkivu barbuna i oslića bili najčešće u opsegu ili niži od vrijednosti zabilježenih u

mišićnom tkivu istih riba iz Jadranskog, Sredozemnog, Jonskog, Egejskog, Crnog i Tirenskog mora.

5.2.2 Poređenje koncentracije teških metala u ribama sa dozvoljenim vrijednostima

U Tabeli 5.12 je dat pregled graničnih vrijednosti određenih teških metala u mišićnom tkivu riba, propisanih od strane različitih organizacija, kao i vrijednosti koncentracija ispitivanih metala dobijenih u ovom istraživanju.

Tabela 5.12 Propisi o graničnim vrijednostima teških metala u mišićnom tkivu riba i koncentracije ispitivanih teških metala u uzorcima barbuna i oslića u ovom istraživanju (mg/kg vlažnog uzorka)

Teški metali	<i>M. barbatus</i>	<i>M. merluccius</i>	EC (2006)	FAO (1983)	USEPA (1993)	Sl. list SRJ (05/1992)	Sl. list CG (48/2016)
Cd	<0.02	<0.02	0.05	0.05	0.5	0.1	0.5
Hg	0.18-0.8 (0.5)	0.055-0.22 (0.153)	0.5 - 1.0	0.5 - 1.0	0.5	0.5 - 1.0	0.5 - 1
Pb	<0.02-0.05 (0.03)	<0.02-0.034 (0.025)	0.3	0.5	2.0	0.4	0.3
As	8.6-39.5 (20.2)	2.6-10.7 (8.5)	/	5.0	/	2.0 - 4.0 - 8.0	/
Cu	0.23-0.3 (0.26)	0.108-0.163 (0.128)	/	30.0	20.0	/	/
Zn	2.25-4.1 (3.25)	2.51-3.55 (2.78)	/	30.0	100.0	/	/

Granične vrijednosti nisu propisane za sve esencijalne metale koji su ispitivani u okviru ovog istraživanja. Esencijalni metali regulišu niz fizioloških mehanizama ključnih za funkcionisanje i razvoj biljnog, životinjskog i ljudskog organizma, a njihov nedostatak može dovesti do različitih oboljenja (Blanuša i dr., 2005). Međutim, esencijalni metali se mogu smatrati opasnim pri većim koncentracijama i biti toksični (Golovanova, 2008).

Granične vrijednosti su propisane najčešće samo za neesencijalne, izuzetno toksične elemente poput Hg, Pb i Cd, dok su ograničeni podaci za granične vrijednosti As u ribi. Koncentracije Cu, Zn, Hg, Pb i Cd u mišićnom tkivu barbuna i oslića sa crnogorskog primorja su bile niže od vrijednosti propisanih regulativama EC (2006), FAO (1983), WHO (1993), Sl. list

SRJ (05/1992) i Sl. list CG (48/2016). Međutim, koncentracije As u mišićnom tkivu barbuna i oslića značajno prelaze zakonska ograničenja definisana od strane FAO (1983) (5 mg/kg) i Sl. lista SRJ (05/1992) (2.0 – 4.0 – 8.0 mg/kg), Tabela 5.12.

Povećan sadržaj As u analiziranim ribama sa crnogorskog primorja može biti posledica različitih antropogenih faktora (pesticidi, konzervansi za drvo i industriju, rudarstvo i otpaci od topljenja). Međutim, As je prirodno prisutan u stijenama, lako se rastvara u morskoj vodi, organska jedinjenja arsena u morskoj sredini oslobađaju se mikrobiološkim procesima (Abernathy i dr., 2003). Rodríguez i dr. (2015) navode da je arsenobetain (organska forma As) dominantan u akvatičnim organizmima, naročito u ribama, dok Abernathy i dr. (2003) navode da su organska jedinjenja arsena u hrani i morskim plodovima mnogo manje toksičana od neorganskih jedinjenja As.

5.2.3 Procjena rizika po zdravlje čovjeka

Izračunate vrijednosti koeficijenta rizika (THQ) za ispitivane metale u osliću i barbunu, kao i indeksa opasnosti (HI), kojim se procjenjuje zajednički uticaj svih ispitivanih elemenata, date su u Tabelama 5.13 i 5.14. Za izračunavanje THQ vrijednosti korišćene su srednje koncentracije ispitivanih elemenata tokom dvogodišnjeg perioda ispitivanja (2019/2020) po lokacijama (Bokokotorski zaliv/Otvoreno more), kao i uopšteno za crnogorsko primorje, uzimajući u vidu obje ispitivane lokacije.

Tabela 5.13 Koeficijenti rizika (THQ) i indeks opasnosti (HI) za ispitivane metale u barbunu za opštu populaciju, tokom dvogodišnjeg perioda ispitivanja

Teški metali	Koeficijent rizika (THQ)		
	Otvoreno more	Bokokotorski zaliv	Crnogorsko primorje
As	21.606	9.4722	16.842
Hg	0.8675	1.7442	1.2400
Pb	0.0019	0.0027	0.0021
Cd	0.0050	0.0500	0.0050
Cr	0.0083	0.0083	0.0083
Cu	0.0016	0.0017	0.0016
Fe	0.0016	0.0017	0.0016
Mn	0.0004	0.0010	0.0006
Ni	0.0013	0.0013	0.0013
Zn	0.0028	0.0025	0.0027
Indeks opasnosti (HI)	22.496	11.286	18.105

Koeficijent rizika za As i Zn bio je veći u uzorcima barbuna ulovljenim na otvorenom moru, a za Hg, Pb, Cu, Fe i Mn u uzorcima barbuna ulovljenim u Bokokotorskom zalivu. Ekstremno visoke vrijednosti THQ za As zabilježene su u uzorcima barbuna ($THQ > 1$) sa dijela otvorenog mora (21.606 mg/kg·dan), dok je u uzorcima barbuna iz Bokokotorskog zaliva THQ vrijednost iznosila 9.472 mg/kg·dan. U Bokokotorskom zalivu je zabilježena i povećana vrijednost THQ za Hg, koja je iznosila 1.744 mg/kg·dan ($THQ > 1$). Za ostale ispitivane metale nije bilo očiglednog rizika pri pojedinačnom analiziranju. Potencijalni rizik se uvećava uzimajući u obzir sve ispitivane teške metale, kao posljedica povišenih vrijednosti As u uzorcima riba. S obzirom da su vrijednosti THQ za As u barbunu uzorkovanom u Bokokotorskom zalivu i na otvorenom moru crnogorske obale, kao i vrijednosti THQ za Hg u barbunu uzorkovanom u Bokokotorskom zalivu značajno veće od jedinice, indeks opasnosti je veći od jedinice ($HI > 1$), što ukazuje da konzumiranje barbuna sa crnogorskog primorja može dovesti do potencijalnog zdravstvenog rizika kod čovjeka, Tabela 5.13.

Tabela 5.14 Koeficijenti rizika (THQ) i indeks opasnosti (HI) za ispitivane metale u osliću za opštu populaciju, tokom dvogodišnjeg perioda ispitivanja

Teški metali	Koeficijent rizika (THQ)		
	Otvoreno more	Bokokotorski zaliv	Crnogorsko primorje
As	8.1667	2.1417	7.0858
Hg	0.4375	0.1375	0.3825
Pb	0.0018	0.0014	0.0018
Cd	0.0050	0.0050	0.0050
Cr	0.0083	0.0083	0.0083
Cu	0.0008	0.0007	0.0008
Fe	0.0006	0.0005	0.0006
Mn	0.0003	0.0003	0.0003
Ni	0.0013	0.0013	0.0013
Zn	0.0022	0.0030	0.0023
Indeks opasnosti (HI)	8.6244	2.2996	7.4887

Sa druge strane, vrijednosti THQ za As, Hg, Pb, Cu i Fe su bile veće u uzorcima oslića sa otvorenog mora, dok su THQ vrijednosti za Zn bile veće u uzorcima oslića iz Bokokotorskog zaliva. Vrijednosti THQ za Cd, Cr, Mn i Ni su bile iste u oba ispitivana područja. Vrijednosti THQ za sve ispitivane teške metale u mišićnom tkivu oslića, osim As, su bile ispod jedinice. Kako su THQ vrijednosti As u osliću uzorkovanom u Bokokotorskom zalivu (2.1417 mg/kg·dan) i na

otvorenom moru (8.1667 mg/kg·dan) ekstremno visoke, indeks opasnosti je visok ($HI > 1$). Ne postoje zdravstveni rizici od unosa Cd, Cr, Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Zn i Hg konzumiranjem oslića ($THQ < 1$), dok računajući i As, konzumiranje oslića sa crnogorskog primorja može dovesti do zdravstvenih rizika kod čovjeka ($THQ > 1$, $HI > 1$), Tabela 5.14.

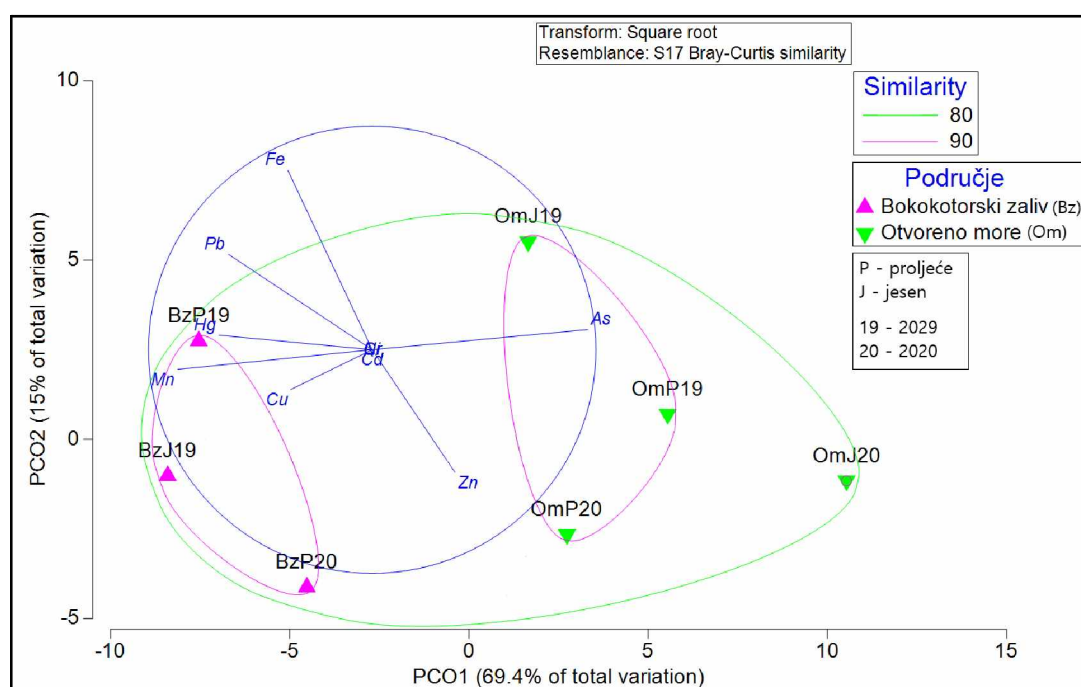
Koncentracije svih ispitivanih metala, a samim tim i vrijednosti THQ i HI su bile veće u uzorcima barbuna u odnosu na uzorke oslića. Ovo istraživanje ukazuje da As, a zatim i Hg mogu doprinijeti riziku za opštu populaciju u uzorcima barbuna i oslića sa crnogorskog primorja, sa udjelom od preko 90% vrijednosti HI. Međutim, As sadržan u ribama i školjkama je obično u formi organskih jedinjenja (npr. arsenobetain) koja su niske toksičnosti (IPCS, 2001). FAO/WHO (2010) su preporučili referentnu dozu unosa neorganskog jedinjenja arsena od 3 µg/kg tjelesne težine po danu iz vode za piće i hrane bez značajnog rizika od štetnih efekata tokom životnog vijeka.

5.2.4 Analiza glavnih koordinata i klusterska analiza teških metala u ribama

Analizom glavnih koordinata i klusterskom analizom izvršeno je grupisanje i predstavljanje uzoraka riba prema sezonama, godini i području uzorkovanja, na osnovu izmjerenih koncentracija teških metala u mišićnom tkivu barbuna i oslića, kao i za grupisanje i predstavljanje koncentracija ispitivanih teških metala u uzorcima. Analiza je obavljena pojedinačno za obje vrste riba, kao i zbirno za cjelokupan period istraživanja.

Na Slici 5.6 je dat prikaz zajedničke PCO i CO analize za ispitivane uzorke barbuna tokom cijelog perioda istraživanja, u odnosu na sezonu, godinu i područje uzorkovanja. Na Slici 5.6 se primjećuju tri odvojena klastera. Prvi klaster obuhvata uzorke barbuna iz Bokokotorskog zaliva, drugi klaster obuhvata uzorke barbuna sa otvorenog mora za isti vremenski period. Visoka koncentracija As koja je zabilježena u uzorcima barbuna sa otvorenog mora uzorkovanog tokom jeseni 2020. godine, razlog je samostalnog pojavljivanja u klasteru. Ukupna sličnost i povezanost svih uzoraka barbuna je veća od 80%, a sličnost unutar klastera ponaosob je veća od 90%. Rezultati ispitivanih promjenljivih prikazani su i PCO analizom (Slika 5.6), korišćenjem dvije glavne komponente koje zbirno iznose 84.4% ukupnih varijacija. PCO daje raspored promjenljivih i uzoraka u faktorskoj ravni. Sa Slike 5.6 se uočava razdvojenost uzoraka barbuna u odnosu na područje uzorkovanja, pa se uzorci barbuna sa otvorenog mora koji su imali povišene

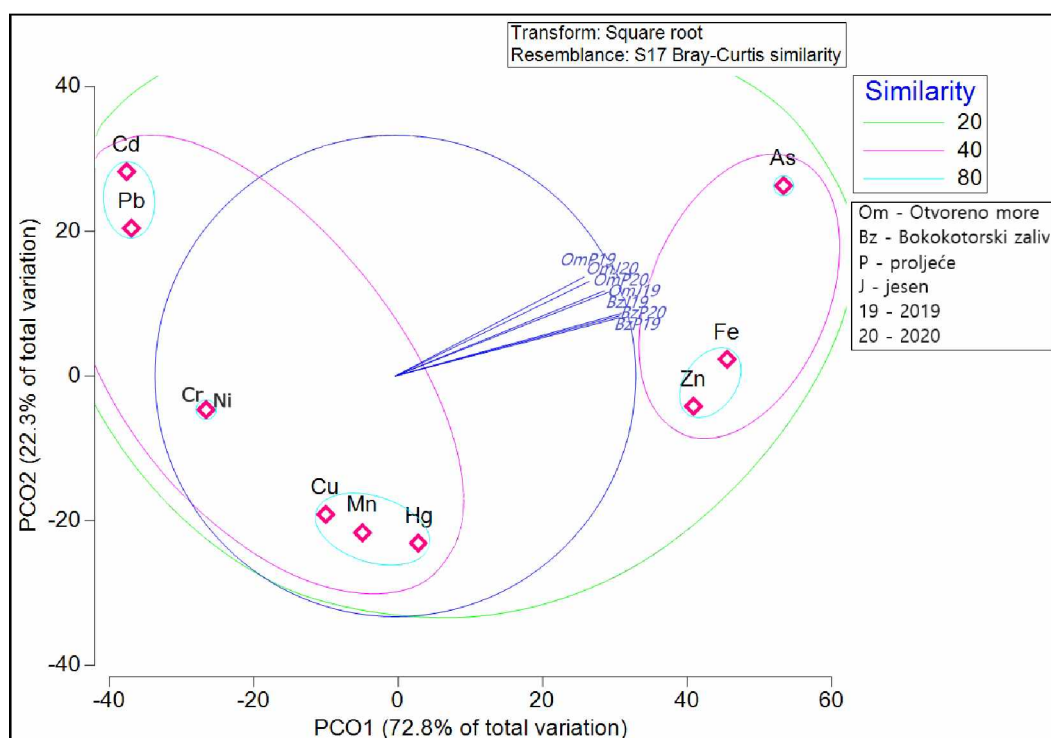
koncentracije As, Zn i Fe nalaze u pozitivnom kvadrantu u odnosu na PCO1 osu. Sa druge strane, uzorci barbuna iz Bokokotorskog zaliva locirani su u negativnom kvadrantu u odnosu na PCO1, kao posledica sadržaja povišenih koncentracija Hg, Mn i Cu. Koncentracije Fe u uzorcima barbuna ulovljenog sa otvorenog mora tokom jesenjeg perioda 2019. godine bile su veće u odnosu na barbun ulovljen u Bokokotorskom zalivu u istom vremenskom periodu. Međutim, tokom proljećnjeg perioda 2019. godine koncentracije Fe su bile veće u uzorcima barbuna uzorkovanim u Bokokotorskom zalivu, što je u saglasnosti sa rezultatima predstavljenim na Slikama 5.4, 5.5 i Tabeli 5.9.



Slika 5.6 Grafički prikaz rasporeda promjenljivih u uzorcima barbuna u odnosu na područje, sezone i godinu uzorkovanja, PCO + CO analiza

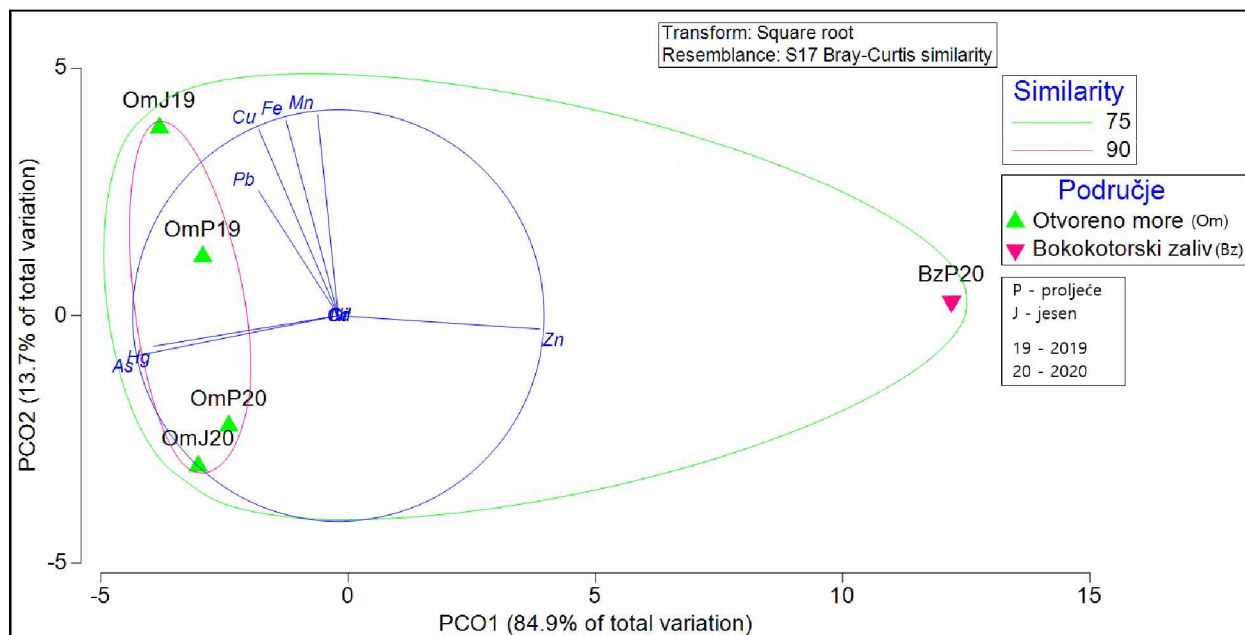
Na Slici 5.7 prikazana je zajednička PCO i CO analiza koncentracije ispitivanih teških metala u uzorcima barbuna tokom cjelokupnog perioda ispitivanja: Na Slici 5.7 su primjetna dva odvojena klastera čija zajednička sličnost i povezanost iznosi 20%, dok unutar klastera ona iznosi od 40–80%. Prvi klaster obuhvata dva podklastera: u prvi podklaster spadaju Cd i Pb sa međusobnom povezanošću od 80%. Drugi podklaster sačinjavaju Cr, Ni, Cu, Mn i Hg, čija međusobna sličnost i povezanost iznosi 60%, dok između Cu, Mn i Hg kao i između Cr i Ni ona iznosi 80%. Drugi klaster obuhvata dva podklastera: u prvom se nalazi As, a u drugom Fe i Zn čija

međusobna sličnost i povezanost iznosi 60–80%. Kako su koncentracije Pb i Cd, kao i Cr i Ni u uzorcima barbuna tokom cjelokupnog istraživanja bile veoma niske ili ispod granica detekcije, njihova međusobna povezanost i korelacija je veoma visoka. Povezanost navedenih metala govore da imaju slično porijeklo u životnoj sredini, najčešće kao posledica antropogenih aktivnosti (rudarstvo, rafinacija obojenih metala, eksploatacija i sagorijevanje fosilnih goriva, spaljivanje i odlaganje otpada), što dodatno objašnjava njihovu veliku korelaciju (Rodríguez i dr., 2015). Sa druge strane, povezanost i sličnost između Cu, Hg i Mn u jednom podklasteru i Fe, Zn i As u drugom klasteru može ukazivati na njegovo prirodno porijeklo u životnoj sredini s obzirom da su sadržani u visokim koncentracijama u mineralima, stijenkama i sedimentima (Rajkowska i Protasowicki, 2012). Cu, Mn, Fe i Zn su esencijalni mikroelementi koji su prirodno prisutni u materijama biljnog i životinjskog porijekla (Šefer i Sinovec, 2008; Rajkowska i Protasowicki, 2012). Kako su koncentracije As, a zatim i Fe i Zn u svim uzorcima barbuna tokom cjelokupnog istraživanja bile visoke (Tabela 5.9), vektori uzoraka barbuna na PCO grafiku locirani su u pozitivnom kvadrantu u odnosu na obje ose (PCO1 i PCO2), Slika 5.7. Rezultati ispitivanih promjenljivih prikazanih PCO analizom zbirom dvije glavne komponente iznose 95.1% ukupnih varijacija.



Slika 5.7 Grafički prikaz rasporeda teških metala u uzorcima barbuna, PCO + CO analiza

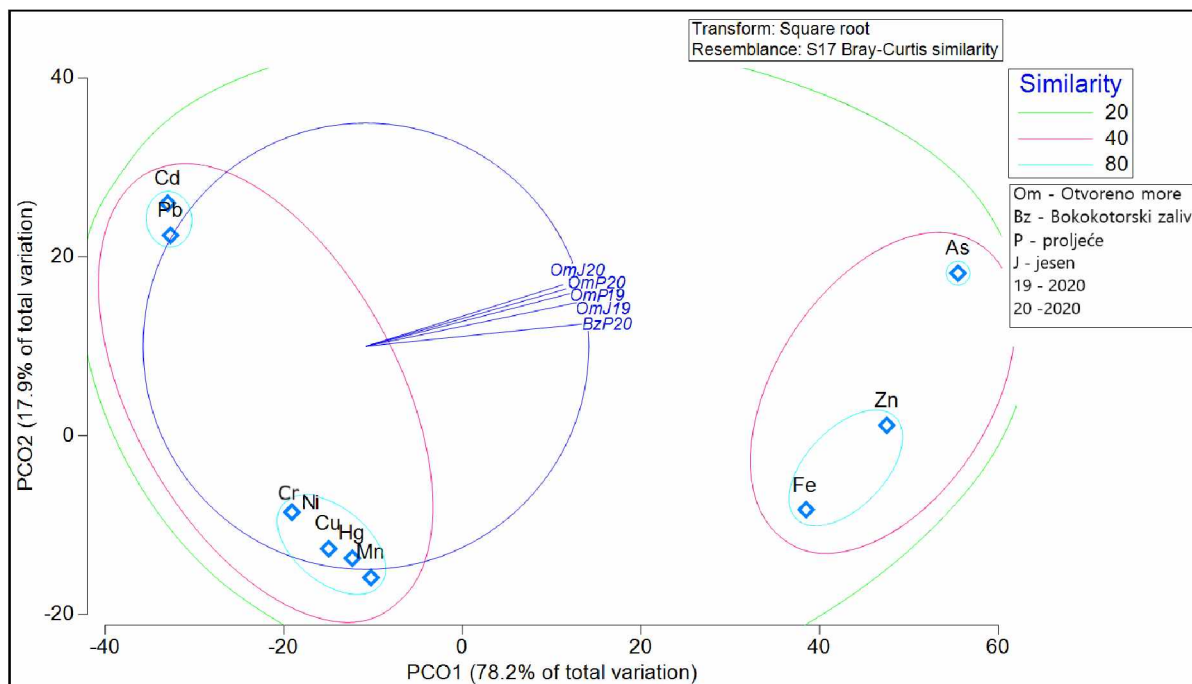
Na Slici 5.8 je dat prikaz zajedničke PCO i CO analize za ispitivane uzorke oslića tokom cijelog perioda istraživanja, u odnosu na područje, sezonu i godinu uzorkovanja.



Slika 5.8 Grafički prikaz rasporeda promjenljivih u uzorcima oslića u odnosu na područje, sezone i godinu uzorkovanja, PCO + CO analiza

Na Slici 5.8 se primjećuju dva klastera: prvi klaster obuhvata uzorke oslića iz Bokokotorskog zaliva, a drugi klaster obuhvata uzorke oslića sa otvorenog mora. Sličnost, a samim tim i povezanost između dva identifikovana klastera iznosi 70%, dok unutar klastera ona iznosi 90%. Na osnovu PCO analize, kao i na osnovu CO analize, uočava se jasno razdvajanje uzoraka oslića u odnosu na područje uzorkovanja. Tačnije uzorci oslića iz Bokokotorskog zaliva su sadržali veće koncentracije Zn u mišićnom tkivu u odnosu na uzorke oslića sa otvorenog mora (Tabela 5.9), zbog čega su ovi uzorci smješteni u pozitivnim kvadrantima u odnosu na PCO1 i PCO2 osu. Uzorci oslića koji su uzorkovani na otvorenom moru su smješteni u negativnom kvadrantu u odnosu na PCO1 osu, zbog povišenih koncentracija svih ispitivanih metala, osim Zn, u odnosu na uzorke oslića iz Bokokotorskog zaliva. Zbir dvije glavne komponente koje su dobijene PCO analizom objašnjavaju 98.5% ukupnih varijacija. Slično kao i kod uzoraka barbuna, uočene su razlike između koncentracije ispitivanih teških metala u mišićnom tkivu oslića u odnosu na područje uzorkovanja.

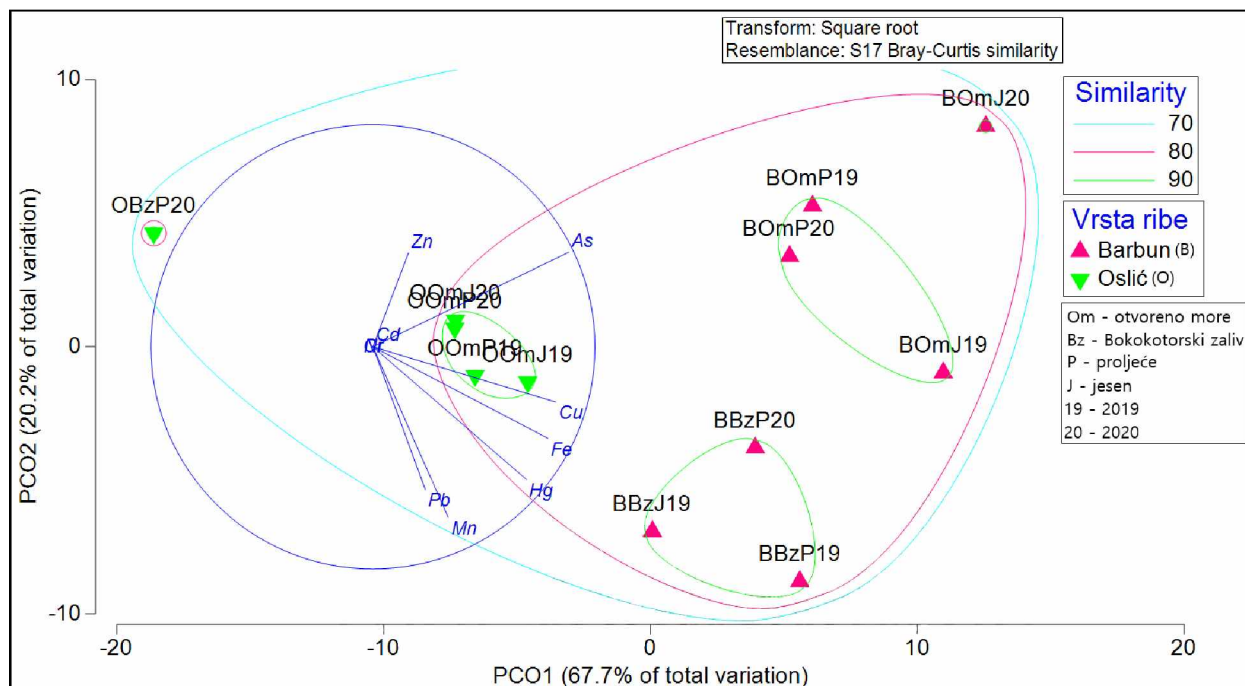
Na Slici 5.9 predstavljeni su rezultati rasporeda teških metala u uzorcima oslića primjenom PCO i CO analize.



Slika 5.9 Grafički prikaz rasporeda teških metala u uzorcima oslića, PCO + CO analiza

Na Slici 5.9 uočavaju se dva klastera, čija je međusobna povezanost i sličnost 20%. Prvi klaster se sastoji iz dva podklastera, pri čemu se u prvom podklasteru nalaze Cd i Pb sa međusobnom sličnošću od 80%, dok se u drugom podklasteru nalaze Cr, Ni, Cu, Hg, Mn sa međusobnom povezanošću od 80%. Unutar prvog klastera sličnost i povezanost iznosila je 40%. Drugi klaster se također sastoji od dva podklastera, pri čemu se u prvom podklasteru nalazi As, a u drugom Zn i Fe. Kao i kod uzoraka barbuna (Slika 5.7), primjećen je sličan raspored teških metala u klasterima i PCO analizi. Međusobna sličnost između podklastera u drugom klasteru iznosi 60%, a unutar podklastera 80%. Slično kao sa uzorcima barbuna, u uzorcima oslića su najzastupljeniji metali bili As, Zn i Fe (Tabela 5.9), zbog čega su vektori uzoraka oslića locirani u pozitivnom kvadrantu u odnosu na PCO1 osu. Raspored koncentracija ispitivanih teških metala u uzorcima oslića prikazan pomoću PCO i CO analize je veoma slična kao i kod uzoraka barbuna, što potvrđuje potencijalno porijeklo i međusobnu povezanost ispitivanih teških metala. PCO analiza zbirom dvije glavne komponente iznosi 96.1% ukupnih varijacija.

Međusobni odnos i raspored uzoraka barbuna i oslića u odnosu na područja, sezonu i godinu uzorkovanja, PCO + CO analiza, prikazan je na Slici 5.10.



Slika 5.10 Grafički prikaz rasporeda promjenljivih u uzorcima barbuna i oslića u odnosu na područje, sezone i godinu uzorkovanja, PCO + CO analiza

Na Slici 5.10 se uočavaju dva klastera sa ukupnom povezanošću od 60%. Prvi klaster obuhvata uzorke oslića koji su uzorkovani u proljeće 2020. godine u Bokotorskom zalivu, dok se drugi klaster sastoji od četiri podklastera sa međusobnom sličnošću od 80%. Prvi podklaster sadrži uzorke oslića sa otvorenog mora, drugi podklaster sadrži uzorke barbuna sa otvorenog mora osim uzorke barbuna koji su uzorkovani tokom jeseni 2020. godine koji se javljaju samostalno, tačnije u trećem podklasteru. Četvrti podklaster sadrži uzorke barbuna iz Bokotorskog zaliva. Sličnost i povezanost unutar navedena četiri podklastera je 90%. PCO analiza (Slika 5.10), daje jasniji raspored uzoraka oslića i barbuna u dvodimenzijskom sistemu, pri čemu se uočava razdvojenost uzoraka u odnosu na koncentraciju teških metala u mišićnom tkivu različitih vrsta riba. U uzorcima barbuna, tokom cjelokupnog istraživanja, koncentracije svih ispitivanih elemenata su bile veće u odnosu na koncentracije ispitivanih teških metala u uzorcima oslića (Tabela 5.9), pa su uzorci barbuna locirani u pozitivnom, a uzorci oslića u negativnom kvadrantu

u odnosu na PCO1 osu. Položaj uzoraka oslića koji su uzorkovani u proljeće 2020. godine u Bokokotorskom zalivu u pozitivnom kvadrantu u odnosu na PCO2 osu, kao i samostalna pojava u klasteru, objašnjava se činjenicom da su u tim uzorcima zabilježene povišene koncentracije Zn (Tabela 5.9), u odnosu na ostale uzorke. Uzorci barbuna uzorkovani sa otvorenog mora tokom jesenjeg perioda 2020. godine bilježili su najviše koncentracije As (Tabela 5.9), zbog čega su ovi uzorci locirani u pozitivnom kvadrantu u odnosu na PCO1 i PCO2 osu i pojavili su se kao nezavistan podklaster unutar drugog klastera. PCO analiza zbirom dvije glavne komponente iznosi 87.8% ukupnih varijacija.

5.2.5 Permutaciona multivarijantna analiza teških metala u ribama

PERMANOVA i Monte Carlo test korišćeni su za procjenu uticaja parametara poput: područja, sezone, godine uzorkovanja kao i vrste ribe, na koncentraciju ispitivanih teških metala u mišićnom tkivu barbuna i oslića. Linearna zavisnost ispitivanih promjenljivih prikazana je u Tabeli 5.15.

Tabela 5.15 Korelaciona analiza faktora poput: područja, sezone, godine uzorkovanja kao i vrste ribe, na koncentraciju ispitivanih teških metala u mišićnom tkivu barbuna i oslića tokom cjelokupnog istraživanja, PERMANOVA + Monte Carlo test.

	Pseudo-F	P (perm)	Unique perms	P (Monte Carlo)
Barbun				
Sezona	0.9297	0.4215	312	0.4421
Godina	1.6404	0.2642	312	0.2713
Područje	5.5548	0.0414	312	0.0437
Oslić				
Sezona	0.2206	0.7754	15	0.7501
Godina	0.4026	0.7717	15	0.6867
Područje	41.526	0.0295	30	0.0102
Barbun i oslić				
Vrsta ribe	9.0478	0.0025	9750	0.0027

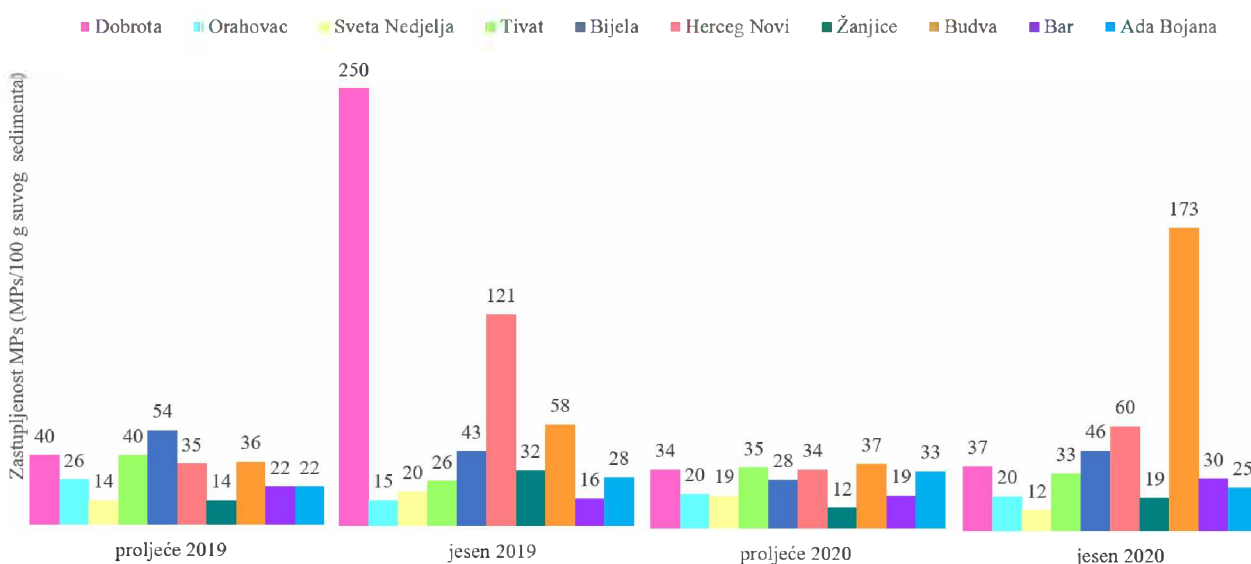
Korelacija barbuna i oslića u odnosu na sezonu i godinu uzorkovanja kao i kombinaciju ova dva parametra ukazuje da korelacija postoji, da je pozitivna, ali da nije statistički značajna ($p > 0.05$). Zabilježena je pozitivna korelacija koja je statistički značajna ($p < 0.05$) između barbuna

i oslića u odnosu na područje uzorkovanja, što pokazuje i PCO i CO analiza (Slika 5.6 i 5.8). Međusobni odnos koncentracija ispitivanih metala u mišićnom tkivu dvije različite vrste riba (bentosna i bento pelagična) ukazuje na statističku značajnost ($p < 0.05$). Dobijeni rezultati sugerišu da statističke korelacije koncentracija ispitivanih teških metala u barbunu i osliću zavise od područja uzorkovanja kao i od vrste ribe, dok ne zavise od godine uzorkovanja kao ni sezone uzorkovanja, što potvrđuju PCO i CO analiza (Slika 5.6 i 5.8).

6. MIKROPLASTIKA U MORSKOJ SREDINI CRNOGORSKOG PRIMORJA

6.1. Sadržaj mikroplastike u sedimentu

MPs je identifikovana u svim uzorcima sedimenta. Zastupljenost MPs u površinskom sedimentu sa deset ispitivanih lokacija duž crnogorskog primorja, uzorkovanih tokom proljećnjeg i jesenjeg perioda 2019. i 2020. godine, predstavljena je na Slici 6.1.



Slika 6.1 Zastupljenost MPs u površinskom sedimentu sa deset ispitivanih lokacija duž crnogorskog primorja u odnosu na sezonu uzorkovanja (proljeće–jesen; 2019–2020. godine)

Zastupljenost MPs u sedimentima varirala je u zavisnosti od područja, lokacije, sezone i godine uzorkovanja. Na lokacijama gdje je veći antropogeni uticaji, usled velike gustine naseljenosti, i koje predstavljaju značajne turističke centre, zabilježene su najveće koncentracije MPs (Dobrota, Budva, Herceg Novi, Bijela i Tivat). Srednja zastupljenost MPs u sedimentima zabilježena je na lokacijama Bar i Ada Bojana koje karakteriše intenzivnije dejstvo morskih struja, talasa i vjetra, u odnosu na lokacije iz Bokokotorskog zaliva, što može dovesti do premještanja i odnošenja MPs daleko od njenog izvora, kao i akumulacije MPs na drugim lokacijama. Slična zapažanja su ranije iznijeli Alomar i dr. (2016), Abidli i dr. (2018), Korez i dr. (2019), Palatinus i dr. (2019) i Bošković i dr. (2021). Niža zastupljenost MPs u sedimentu, tokom cjelokupnog

istraživanja, je identifikovana na lokacijama koje su manje naseljene (Orahovac i Sveta Nedjelja) i koje ne karakteriše značajan antropogeni uticaj, osim u ljetnjim mjesecima, Slika 6.1.

Upoređujući ispitivana područja, zaključuje se da je prosječna zastupljenost MPs značajno veća u površinskim sedimentima uzorkovanim u Bokokotorskom zalivu (Dobrota, Orahovac, Sveta Nedjelja, Tivat, Bijela i Herceg Novi), u odnosu na prosječnu zastupljenost MPs u sedimentima uzorkovanim na otvorenom dijelu crnogorskog primorja (Žanjice, Budva, Bar i Ada Bojana), izuzev tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2020. godine (Slika 6.1). Razlike u zastupljenosti MPs u sedimentima u odnosu na područja uzorkovanja mogu biti posledice različitih faktora djelovanja, smanjen kontakt sa otvorenim morem, a samim tim i smanjeno dejstvo struja i talasa u Bokokotorskom zalivu u odnosu na otvoreno more, priliv kopnenih voda, gustina naseljenosti, luke, turističke i ribolovne aktivnosti, vremenski period uzorkovanja (Browne i dr., 2011; Claessens i dr., 2011; Nor i Obbard, 2014; Abidli i dr., 2017, 2018).

Značajne razlike u zastupljenosti MPs u sedimentima su uočene u odnosu na sezonu uzorkovanja (proljeće–jesen), Slika 6.1. Zastupljenost MPs u sedimentu na ispitivanim lokacijama u odnosu na sezone uzorkovanja kretala se:

- proljeće 2019. godine: Bijela > Dobrota > Tivat > Budva > Herceg Novi > Orahovac > Bar > Ada Bojana > Sveta Nedjelja > Žanjice, sa ukupnom prosječnom zastupljenosti od 307 ± 13.3 MPs/kg suvog sedimenta;
- jesen 2019. godine: Dobrota > Herceg Novi > Budva > Bijela > Žanjice > Ada Bojana > Sveta Nedjelja > Bar > Orahovac, sa ukupnom prosječnom zastupljenosti od 609 ± 73.5 MPs/kg suvog sedimenta;
- proljeće 2020. godine: Budva > Tivat > Dobrota > Herceg Novi > Ada Bojana > Bijela > Orahovac > Sveta Nedjelja > Bar > Žanjice, sa ukupnom prosječnom zastupljenosti od 271 ± 8.8 MPs/kg suvog sedimenta;
- jesen 2020. godine: Budva > Herceg Novi > Bijela > Dobrota > Tivat > Bar > Ada Bojana > Orahovac > Žanjice > Sveta Nedjelja, sa ukupnom prosječnom zastupljenosti od 455 ± 46.9 MPs/kg suvog sedimenta.

Na osnovu navedenog, zaključuje se da je tokom jesenjeg perioda uzorkovanja, obje ispitivane godine, zastupljenost MPs u sedimentu bila značajno veća u odnosu na proljećni period uzorkovanja. Claessens i dr. (2011) i Abidli i dr. (2018) navode da antropogeni uticaji usled

povećane turističke aktivnosti i akumulacije MPs tokom ljeta značajno utiču na zastupljenost MPs u sedimentima.

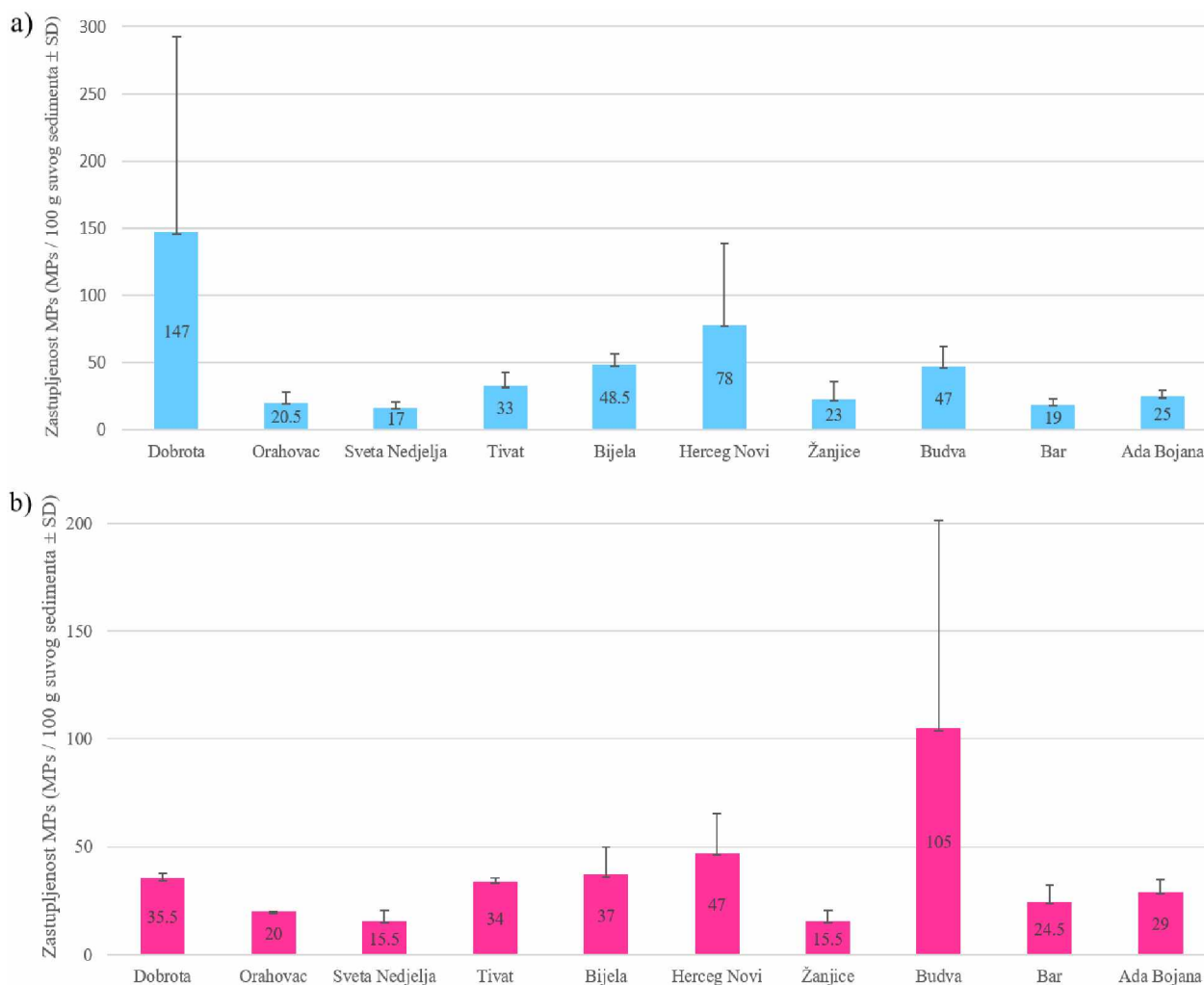
Na lokacijama Dobrota, Herceg Novi, Žanjice i Budva je u jesenjem periodu uzorkovanja, tokom obje istraživačke godine, zabilježena veća zastupljenost MPs, dok je u sedimentima na lokacijama Tivat i Bar zabilježena veća zastupljenost MPs tokom proljećnjeg perioda uzorkovanja. Na lokaciji Bijela je tokom 2019. godine bila veća zastupljenost MPs u sedimentu uzorkovanom u proljećnjem periodu, a tokom 2020. godine u jesenjem periodu. U Orahovcu je zabilježena skoro dva puta veća zastupljenost MPs u sedimentu uzorkovanom u proljećnjem u odnosu na jesenji period uzorkovanja 2019. godine, dok se tokom 2020. godine zastupljenost MPs na istoj lokaciji nije razlikovala u odnosu na sezonu uzorkovanja. Zastupljenost MPs u sedimentima na lokacijama Sveta Nedjelja i Ada Bojana je bila veća u jesenjem periodu 2019., odnosno proljećnjem periodu uzorkovanja 2020. godine, Slika 6.1. Veća zastupljenost MPs u sedimentu u proljećnjem periodu u odnosu na jesenji period uzorkovanja na lokacijama Orahovac (2019), Sveta Nedjelja i Ada Bojana (2020) može biti posledica većeg priliva kopnenih voda. U ovom kontekstu, pojedini autori navode da unos slatke vode može biti ključni faktor koji utiče na distribuciju MPs u morskim sredinama (Laglbauer i dr., 2014; Zeri i dr., 2019).

Najveća zastupljenost MPs u sedimentu zabilježena je u Dobroti tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2019. godine (2500 MPs/kg suvog sedimenta), a najmanja na Svetoj Nedjelji (jesen 2020) i Žanjicama (proljeće 2020) gdje je iznosila 120 MPs/kg suvog sedimenta, Slika 6.1. Izuzetno visoke koncentracije MPs zabilježene su u sedimentima uzorkovanim tokom jesenjeg perioda 2019. godine na lokacijama Dobrota i Herceg Novi, kao i tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2020. godine na lokaciji Budva, Slika 6.1. Posledice ovakvih vrijednosti mogu biti nanošenja i akumulacije MPs sa drugih izvora (strujanje) i/ili mogu predstavljati rezultat stvarnog stanja nastalog usled različitih antropogenih aktivnosti (Brovne i dr., 2011; Abidli i dr., 2018).

Zastupljenost MPs u površinskim sedimentima sa deset lokacija duž crnogorskog primorja, u odnosu na godinu istraživanja kretala se sledećim opadajućim nizom (Slika 6.2):

- 2019. godina: Dobrota > Herceg Novi > Bijela > Budva > Tivat > Ada Bojana > Žanjice > Orahovac > Sveta Nedjelja, sa ukupnom prosječnom zastupljenosti od 458 ± 53.7 MPs/kg suvog sedimenta;

- 2020. godina: Budva > Herceg Novi > Bijela > Dobrota > Ada Bojana > Bar > Tivat > Orahovac > Sveta Nedjelja > Žanjice, sa ukupnom prosječnom zastupljenosti od 363 ± 34.2 MPs/kg suvog sedimenta.

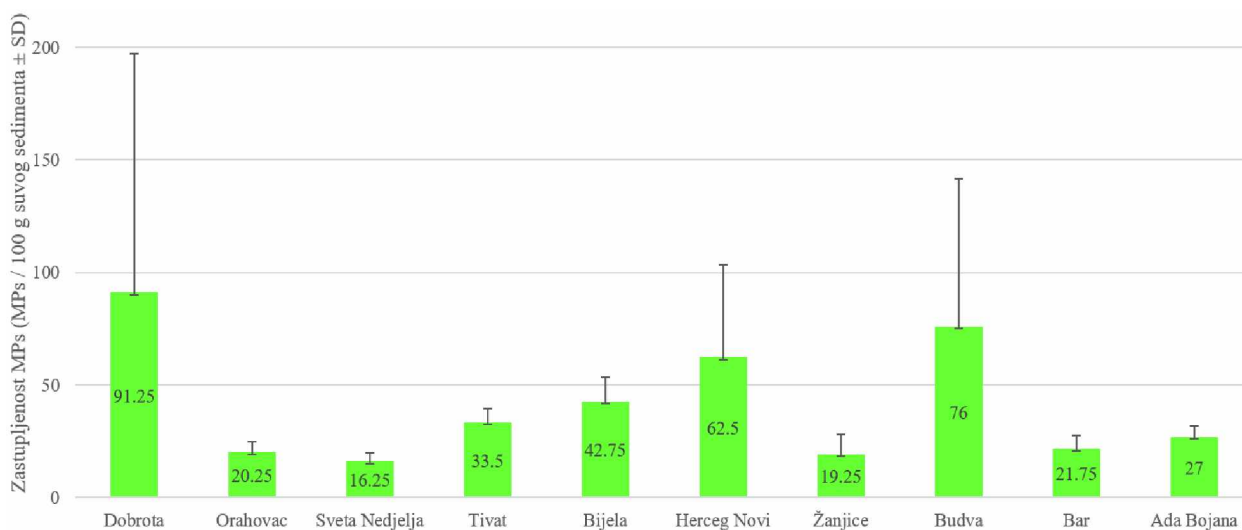


Slika 6.2 Zastupljenost MPs u površinskom sedimentu sa deset lokacija duž crnogorskog primorja u odnosu na 2019 (a) i 2020 (b) godinu uzorkovanja

Poređenjem dvije istraživačke godine, veća zastupljenost MPs u sedimentima zabilježena je tokom 2019. godine u odnosu na 2020. godinu, Slika 6.2. Jedan od mogućih razloga veće zastupljenosti MPs u sedimentima uzorkovanim u toku 2019. godine, je veći antropogeni uticaj tokom ljetnje turističke sezone 2019. godine u odnosu na 2020. godinu. Tačnije, tokom 2019. godine zabilježena najbolja turistička sezona u Crnoj Gori, a 2020. godine jedna od lošijih sezona

(Vlada Crne Gore, 2019a). Uticaj epidemioloških mjera izazvanih virusom COVID–19 u 2020. godini imao je primjetan efekat. Tokom ovog perioda, aktivnosti poput turizma i ribolova su smanjene, zbog čega se smatra da je i zastupljenost MPs u sedimentu uzorkovanom 2020. godine manja u odnosu na zastupljenost MPs u sedimentu uzorkovanom 2019. godine.

Zastupljenost MPs u površinskim sedimentima sa deset ispitivanih lokacija duž crnogorskog primorja, tokom cjelokupnog istraživanja, kretala se sledećim nizom: Dobrota > Budva > Herceg Novi > Bijela > Tivat > Ada Bojana > Bar > Orahovac > Žanjice > Sveta Nedjelja, dok je ukupna prosječna zastupljenosti tokom dvogodišnjeg perioda istraživanja iznosila 410.5 ± 44.7 MPs/kg suvog sedimenta, Slika 6.3. Generalno, u površinskom sedimentu u ovoj studiji, zastupljenost MPs je bila visoka do umjerena, u zavisnosti od područja, lokacije, sezone i godine uzorkovanja.



Slika 6.3 Zastupljenost MPs u površinskom sedimentu sa deset ispitivanih lokacija duž crnogorskog primorja tokom cjelokupnog istraživanja

6.1.1 Vizuelna identifikacija mikroplastike u sedimentu

MPs se u sedimentu pojavljuje u različitim oblicima, boji i veličini. U Tabeli 6.1 dat je prikaz zastupljenosti oblika i boje MPs u sedimentima u zavisnosti od lokacije i sezone uzorkovanja. Filamenti i fragmenti su identifikovani u svim ispitivanim sedimentima.

Na lokaciji Dobrota, najzastupljeniji tip oblika MPs u sedimentu tokom proljećnjeg perioda uzorkovanja 2019. godine bili su fragmenti, zatim filamenti, dok filmovi i granule nijesu identifikovane. Međutim, tokom proljeća 2020. godine, kao i tokom jeseni 2019. i 2020. godine filamenti su bili najzastupljeniji oblici MPs u sedimentu, a zastupljenost filmova i fragmenata bila je slična. Granule su na lokaciji Dobrota identifikovane samo u sedimentu uzorkovanom tokom proljećnjeg perioda 2020. godine. Zastupljenost boje MPs u sedimentima na lokaciji Dobrota tokom cjelokupnog istraživanja kretala se sledećim redom: plava > providna > crvena > crna > žuta > zelena, Tabela 6.1.

Tokom proljeća 2019. godine, zastupljenost filamenata i fragmenata u sedimentu na lokaciji Orahovac bila je jednaka, sa manjom zastupljenošću filmova i granula. U jesenjem periodu 2019. i 2020. godine, kao i u proljećnjem periodu 2020. godine, filamenti su bili najdominantniji oblici MPs u sedimentima, zatim fragmenti i filmovi, dok granule nijesu identifikovane. Na lokaciji Orahovac, zastupljenost boje MPs u sedimentima tokom cjelokupnog istraživanja kretala se sledećim redom: plava > crna > crvena > zelena > providna > bijela > bijelo-plava > žuta, Tabela 6.1.

Filamenti su bili najdominantniji tipovi oblika MPs u sedimentima na lokaciji Sveta Nedjelja uzorkovani tokom proljeća 2019. i 2020. godine, kao i tokom jeseni 2020. godine, dok su tokom jeseni 2019. godine najdominantniji tipovi oblika MPs bili fragmenti. Filmovi nisu identifikovani tokom proljećnjeg perioda uzorkovanja 2019. i 2020. godine, a granule tokom jesenjeg perioda 2020. godine. Zastupljenost MPs u sedimentima, u odnosu na boju, na lokaciji Sveta Nedjelja, tokom cjelokupnog istraživanja, kretala se sledećim redom: plava > crvena > providna > crna > zelena > bijelo-plava > žuta, Tabela 6.1.

Tokom cjelokupnog istraživanja, filamenti su bili najzastupljeniji oblik MPs u sedimentima na lokaciji Tivat, praćeni fragmentima, granulama i filmovima, redom. Filmovi nijesu identifikovani u sedimentu tokom proljećnjeg perioda uzorkovanja 2020. godine. Na lokaciji Tivat, tokom cjelokupnog istraživanja, zastupljenost MPs u sedimentima u odnosu na boju, kretala se sledećim redom: plava > crvena > crna > zelena > providna > žuta > bijelo-plava, Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Zastupljenost oblika i boje MPs u sedimentima u zavisnosti od lokacije i sezone uzorkovanja (izraženo po broju čestica)

Lokacije	Fragmenti							Filamenti						Filmovi					Granule				
	P	C	Ž	Z	Cr	BP	B	P	C	Ž	Z	Cr	Pr	P	C	Ž	Z	Pr	P	C	Ž	Cr	Pr
Dobrota*	17	6	2	3	0	0	0	5	4	2	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dobrota**	0	0	0	0	0	2	0	212	0	0	0	6	27	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dobrota***	4	0	1	2	0	0	0	8	2	3	0	2	4	5	0	0	3	0	0	0	0	0	0
Dobrota****	1	2	0	0	0	0	0	12	3	1	0	8	5	1	0	0	0	0	0	1	0	3	0
Orahovac*	5	3	0	2	0	0	0	7	2	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	5	0
Orahovac**	0	0	0	0	0	1	2	4	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Orahovac***	2	1	1	1	0	0	0	4	2	0	0	4	0	3	0	0	2	0	0	0	0	0	0
Orahovac****	3	0	0	1	0	0	0	4	3	0	0	4	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sveta Nedjelja*	0	3	0	1	1	0	0	3	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0
Sveta Nedjelja**	2	2	0	0	0	3	0	2	1	0	0	0	3	3	0	0	0	0	0	2	0	0	2
Sveta Nedjelja***	1	2	0	2	0	0	0	6	3	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0
Sveta Nedjelja****	0	0	0	1	0	0	0	5	0	0	0	3	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tivat*	4	3	1	8	0	0	0	12	0	2	1	0	6	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0
Tivat**	2	3	0	0	0	3	0	7	0	0	0	0	2	3	0	0	0	0	0	4	0	2	0
Tivat***	3	0	1	2	0	0	0	8	5	0	0	9	4	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0
Tivat****	4	1	0	3	0	0	0	5	0	0	0	7	3	2	0	2	1	0	1	4	0	0	0
Bijela*	7	10	2	6	0	0	0	12	5	1	0	3	2	0	0	0	0	0	0	3	3	0	0
Bijela**	0	2	1	2	0	0	0	7	3	0	0	0	6	2	0	0	3	0	0	9	0	4	4
Bijela***	3	0	0	2	0	0	0	7	3	0	0	4	2	3	0	0	2	0	2	0	0	0	0
Bijela****	9	13	1	0	0	0	0	3	1	0	0	4	1	2	0	5	4	2	1	0	0	0	0
Herceg Novi*	1	4	0	3	0	0	0	5	3	1	2	4	3	0	0	3	4	0	2	0	0	0	0
Herceg Novi**	2	12	7	0	0	0	0	5	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	5	87	0	0
Herceg Novi***	2	4	1	1	0	0	0	7	6	0	0	2	3	1	2	1	3	0	1	0	0	0	0
Herceg Novi****	1	1	2	0	0	0	0	5	5	4	0	7	33	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Žanjice*	2	3	0	0	0	0	0	6	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Žanjice**	4	8	4	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0
Žanjice***	0	3	1	0	0	0	0	3	1	1	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
Žanjice****	0	8	0	0	0	0	0	5	1	0	0	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Budva*	1	5	0	0	0	0	0	12	3	1	0	5	5	0	3	1	0	0	0	0	0	0	0
Budva**	3	10	0	0	0	0	0	8	0	0	0	2	2	3	0	0	3	0	0	4	23	0	0
Budva***	3	0	4	2	0	0	0	6	4	2	0	2	4	4	0	0	1	0	1	3	0	1	0
Budva****	0	6	0	0	0	0	0	52	37	12	0	34	31	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Bar*	0	2	0	0	0	0	0	8	4	0	0	3	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bar**	6	1	0	0	0	0	0	5	3	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bar***	2	3	0	2	0	0	0	4	3	1	0	0	0	3	0	0	1	0	0	1	0	0	0
Bar****	0	3	2	1	0	0	0	11	2	1	0	3	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ada Bojana*	0	4	0	0	0	0	0	6	3	0	0	3	0	0	0	2	3	1	0	0	0	0	0
Ada Bojana**	5	0	4	0	0	0	0	11	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0
Ada Bojana***	0	1	1	0	0	0	0	13	8	0	0	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ada Bojana****	0	5	3	0	0	0	0	4	4	0	0	6	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

* proljeće 2019; ** jesen 2019; *** proljeće 2020; **** jesen 2020; P – plava; C – crvena; Ž – žuta; Z – zelena; Cr – crna; BP – bijelo-plava; B – bijela; Pr – providna

Na lokaciji Bijela, najzastupljeniji tip oblika MPs u sedimentu tokom proljećnjeg perioda uzorkovanja 2019. godine i jesenjeg perioda 2020. godine bili su fragmenti, tokom jesenjeg perioda 2019. godine granule, a tokom proljećnjeg perioda 2020. godine filament. Fragmenti, filament i granule su bili zastupljeni u svim uzorcima sedimenta na lokaciji Bijela, dok filmovi nijesu bili zastupljeni u sedimentu uzorkovanom tokom proljećnjeg perioda 2019. godine. Što se tiče zastupljenosti boje MPs u sedimentima na lokaciji Bijela, tokom cjelokupnog istraživanja, ona se kretala sledećim redom: plava > crvena > zelena > providna > crna > žuta, Tabela 6.1.

Tokom proljeća 2019. i 2020. godine, kao i tokom jeseni 2020. godine zastupljenost filamenta u sedimentima na lokaciji Herceg Novi bila je najveća, praćena fragmentima, filmovima i granulama. U jesenjem periodu 2019. godine granule su bile najdominantniji oblik MPs u sedimentima, dok filmovi nijesu identifikovani. Na lokaciji Herceg Novi, zastupljenost boje MPs u sedimentima, tokom cjelokupnog istraživanja, kretala se sledećim redom: žuta > providna > crvena > plava > zelena > crna, Tabela 6.1.

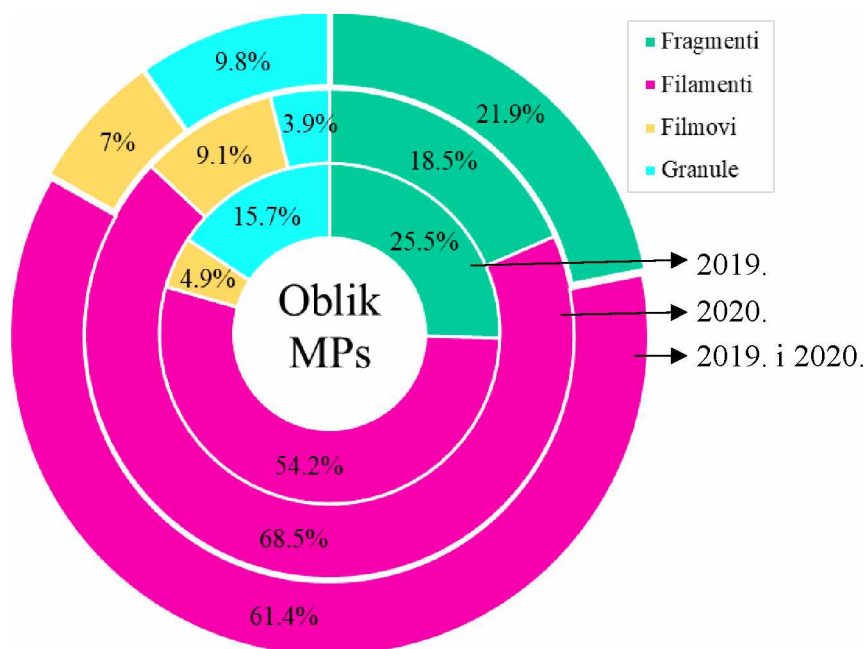
Fragmenti su bili najdominantniji tipovi oblika MPs u sedimentima na lokaciji Žanjice uzorkovani tokom jeseni 2019. godine, dok su tokom proljeća 2019. i 2020. godine kao i jeseni 2020. godine, dominantni tipovi oblika MPs na lokaciji Žanjice bili filament. Granule su identifikovane samo u sedimentu uzorkovanom tokom jesenjeg perioda 2019. godine, a filmovi tokom proljećnjeg perioda 2020. godine. Zastupljenost MPs u sedimentima, u odnosu na boju, na lokaciji Žanjice, tokom cjelokupnog istraživanja, kretala se sledećim redom: plava > crvena > žuta > zelena > providna > crna, Tabela 6.1.

Slično kao i na lokaciji Herceg Novi, tokom proljeća 2019. i 2020. godine i tokom jeseni 2020. godine, zastupljenost filamenta u sedimentima na lokaciji Budva bila je najveća. U jesenjem periodu 2019. godine granule su bile najdominantniji oblik MPs u sedimentima, zatim fragmenti, filament i filmovi. Granule nijesu identifikovane u sedimentima uzorkovanom tokom proljećnjeg perioda 2019. godine i jesenjeg perioda 2020. godine. Tokom cjelokupnog istraživanja, zastupljenost MPs u sedimentima, u odnosu na boju, na lokaciji Budva kretala se sledećim redom: plava > crvena > žuta > providna > crna > zelena, Tabela 6.1.

Na lokaciji Bar i Ada Bojana, najzastupljeniji tip oblika MPs u sedimentu tokom cjelokupnog perioda istraživanja bili su filament, praćeni fragmentima. Granule i filmovi su identifikovani u uzorcima sedimenta na lokaciji Bar samo tokom proljećnjeg perioda 2020. godine, dok su na lokaciji Ada Bojana identifikovani tokom proljećnjeg i jesenjeg perioda 2019. godine.

Što se tiče zastupljenosti boje MPs u sedimentima, tokom cjelokupnog istraživanja na lokaciji Bar kretala se sledećim redom: plava > crvena > providna > crna > zelena > žuta, a na lokaciji Ada Bojana sledećim: plava > crvena > crna > žuta > providna > zelena, Tabela 6.1.

Na Slici 6.4 je dat prikaz procentualne zastupljenosti oblika MPs u ispitivanim sedimentima sa svih lokacija tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i ukupno tokom cjelokupnog perioda istraživanja.

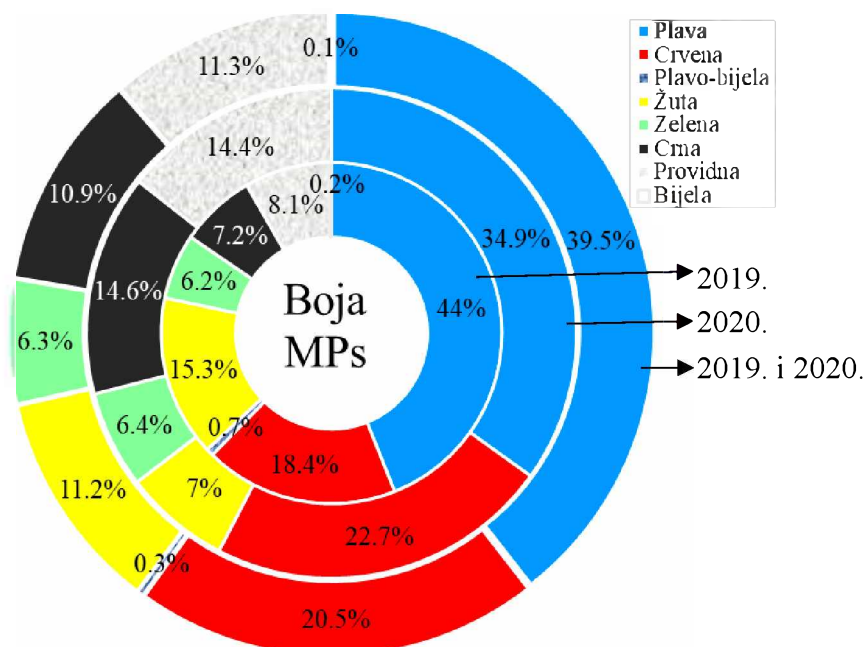


Slika 6.4 Procentualna zastupljenost oblika MPs u ispitivanim sedimentima sa svih lokacija tokom 2019. i 2020. godine, ponaosob i ukupno tokom cjelokupnog perioda istraživanja

Zastupljenost oblika MPs u ispitivanim sedimentima kretala se sledećim nizom: filamenti > fragmenti > granule > filmovi, tokom 2019 godine; filamenti > fragmenti > filmovi > granule, tokom 2020. godine i filamenti > fragmenti > granule > filmovi, tokom cjelokupnog istraživanja. Sa Slike 6.4 se uočava, da se ukupna zastupljenost filamenata i fragmenata u ispitivanim sedimentima nije razlikovala u odnosu na godinu uzorkovanja, dok se ukupna zastupljenost filmova i granula razlikovala u odnosu na godinu uzorkovanja. Filamenti su bili nazastupljeniji oblik MPs u ispitivanim sedimentima iz 2019 (54.2%) i 2020. godine (68.5%), sa srednjom procentualnom zastupljenošću tokom cjelokupnog istraživanja od 61.4%. Nakon filamenata, fragmenti su bili dominantan oblik MPs u sedimentima iz 2019. (25.5%) i 2020. godine (18.5%),

sa srednjom procentualnom zastupljenošću tokom cjelokupnog istraživanja od 21.9%. Tokom 2019. godine zabilježena je veća zastupljenost granula (15.7%), a tokom 2020. godine filmova (9.1%) u ispitivanim sedimentima, pa je srednja procentualna zastupljenost granula tokom cjelokupnog istraživanja iznosila 9.8%, a filmova 7%, Slika 6.4.

Na Slici 6.5 je dat prikaz procentualne zastupljenosti boje MPs u ispitivanim sedimentima sa svih lokacija tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i ukupno tokom cjelokupnog perioda istraživanja.

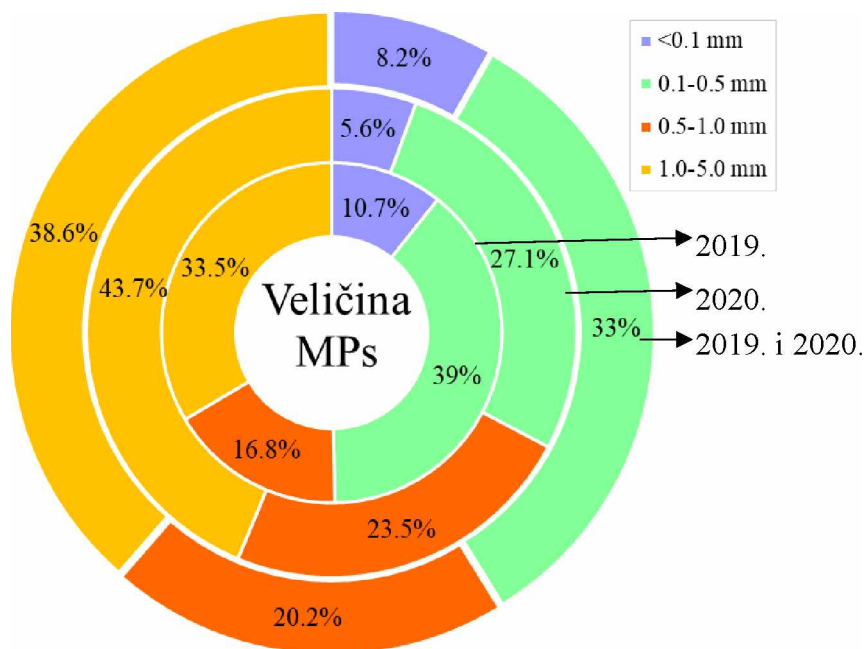


Slika 6.5 Procentualna zastupljenost boje MPs u ispitivanim sedimentima sa svih lokacija tokom 2019. i 2020. godine, ponaosob i ukupno tokom cjelokupnog perioda istraživanja

Zastupljenost boje MPs u ispitivanim sedimentima kretala se sledećim nizom: plava > crvena > žuta > providna > crna > zelena > plavo–bijela > bijela, tokom 2019. godine; plava > crvena > crna > providna > žuta > zelena, tokom 2020. godine; plava > crvena > providna > žuta > crna > zelena > plavo–bijela > bijela, tokom cjelokupnog istraživanja. Dominantna boja MPs identifikovana u sedimentu tokom obje godine ponaosob je plava, a zatim crvena. Tokom 2019. godine, identifikovana je veća zastupljenost žute boje u uzorcima sedimenta u odnosu na 2020. godinu, kao i prisustvo plavo–bije i bijele boje čestica MPs koje nijesu identifikovane u

sedimentu uzorkovanom tokom 2020. godine. Zastupljenost zelene boje MPs u ispitivanim sedimentima nije se značajno razlikovala u odnosu na godinu istraživanja, Slika 6.5.

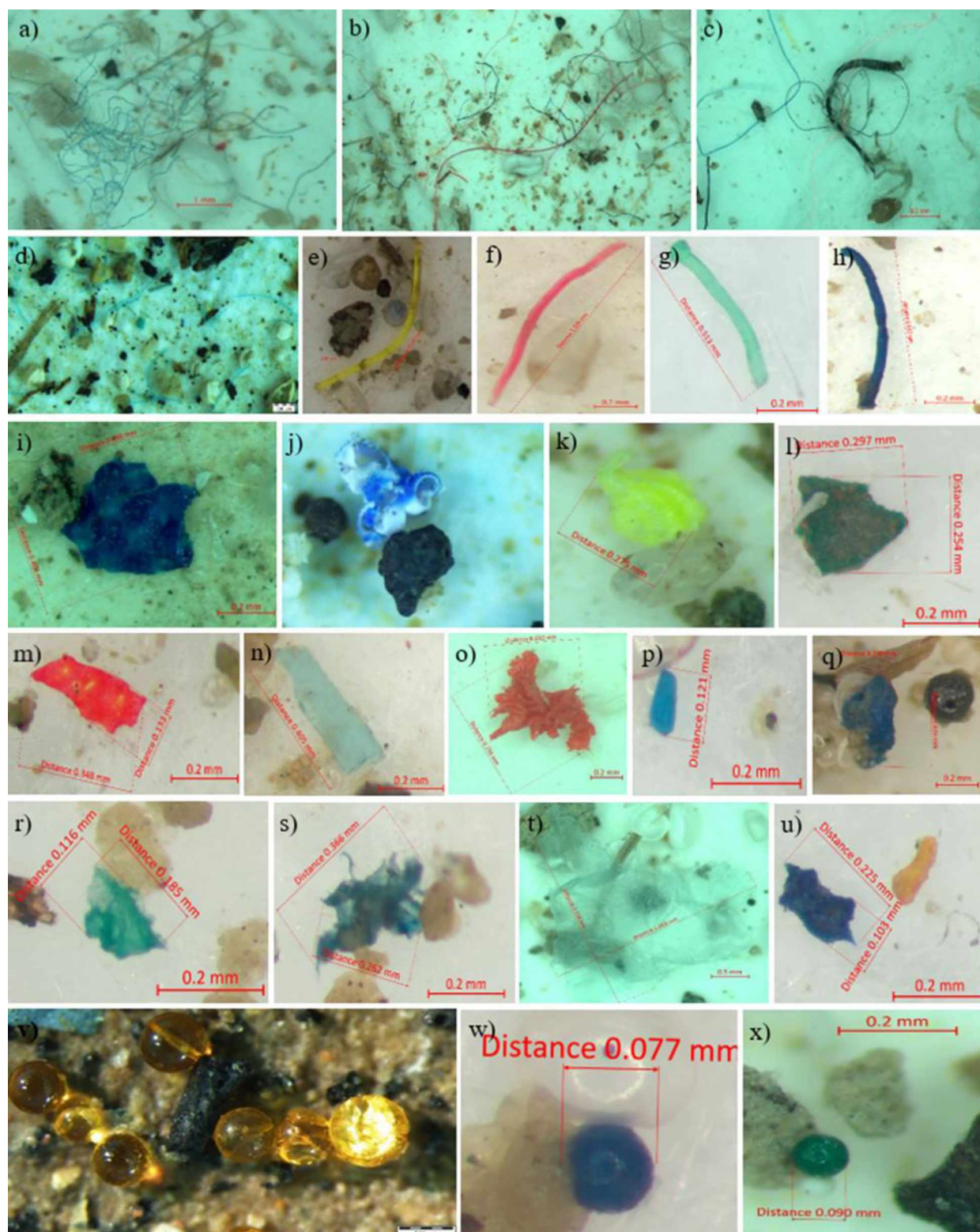
Procentualna zastupljenost veličine MPs u ispitivanim sedimentima sa svih lokacija tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i ukupno tokom cjelokupnog perioda istraživanja, prikazana je na Slici 6.6.



Slika 6.6 Procentualna zastupljenost veličine MPs u ispitivanim sedimentima sa svih lokacija tokom 2019. i 2020. godine, ponaosob i ukupno tokom cjelokupnog perioda istraživanja

Zastupljenost veličine MPs u ispitivanim sedimentima kretala se sledećim nizom: 0.1–0.5 mm; 1.0–5.0 mm; 0.5–1.0 mm; < 0.1 mm, tokom 2019. godine; 1.0–5.0 mm; 0.1–0.5 mm; 0.5–1.0 mm; < 0.1 mm, tokom 2020. godine i 1.0–5.0 mm; 0.1–0.5 mm; 0.5–1.0 mm; < 0.1 mm, tokom cjelokupnog istraživanja. Tokom obje istraživačke godine zabilježena je najmanja zastupljenost čestica MPs reda veličine < 0.1 mm, a zatim veličine reda od 0.5–1.0 mm. Tokom 2019. godine, dominantna veličina MPs bila je u rasponu od 0.1–0.5 mm, a tokom 2020. godine u rasponu od 1.0–5.0 mm (Slika 6.6).

Primjeri različitih oblika, boje i veličine MPs identifikovane u površinskim sedimentima sa crnogorskog primorja, tokom cjelokupnog istraživanja, prikazane su na Slici 6.7.



Slika 6.7 Identifikovane čestice MPs u uzorcima sedimenta (različite boje, veličine i oblika) primjenom optičkog mikroskopa Olympus SZX16: filamenti (a–h), fragmenti (i–q), filmovi (r–u) i granule (v–x)

6.1.2 Hemijska identifikacija mikroplastike u sedimentu

Ukupno 22.5% vizuelno identifikovanih čestica MPs u svim uzorcima sedimenta tokom cjelokupnog istraživanja, predstavljaju najčešće čestice MPs koje su analizirane u cilju hemijske identifikacije tipova polimera primjenom FTIR spektroskopije. Tačnije, primjenom FTIR spektroskopije, analizirano je 29.3% čestica MPs u sedimentima uzorkovanim u proljećnjem periodu 2019. godine, 15% čestica MPs u sedimentima u jesenjem periodu 2019. godine, 32% čestica MPs u sedimentima u proljećnjem periodu 2020. godine i 22.4% čestica MPs u sedimentima u jesenjem periodu 2020. godine. Iz svakog uzorka sedimenta je analizirano 20–30% čestica. U uzorcima sedimenta tokom cjelokupnog istraživanja, 87.1% analiziranih čestica MPs su identifikovane kao polimeri, dok 12.9% analiziranih čestica MPs su identifikovane kao nepolimerne materije (poput: celuloze, neorganskih i prirodnih materijala). Svi rezultati su korigovani prema nivou polimernih čestica MPs.

Tokom cjelokupnog istraživanja, u uzorcima sedimenta identifikovani su sledeći tipovi polimera: polietilen (PE), polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PET), poliamid (PA), polistiren (PS) i akrilatni kopolimeri (AC cop.). Neke čestice MPs nijesu mogle da se odrede primjenom FTIR spektroskopije iako su pokazivale prisustvo polimernog materijala. Tačnije, usled raspadanja plastike tokom godina (starija plastika) teško je utvrditi o kom se polimeru tačno radi. Navedene čestice označene su kao neidentifikovani polimeri (unidentified polymers – Unid.poly.). Svi uzorci sedimenta sadržali su najmanje tri, a najviše sedam različitih tipova polimera. PP i PE su detektovani u svim uzorcima sedimenta tokom cjelokupnog istraživanja. U Tabeli 6.2 dat je prikaz procentualne zastupljenosti tipova polimera u sedimentima u zavisnosti od lokacije i sezone uzorkovanja.

Na lokaciji Dobrota tokom cjelokupnog istraživanja, zastupljenost polimera kretala se sledećim nizom: PP > PE > PET > Unid.poly. > PA > PS > AC cop. Najdominantniji tip polimera u sedimentu na lokaciji Dobrota tokom četiri sezone uzorkovanja bio je PP, zatim PE i PET, sa manjim sadržajem ostalih polimera, Tabela 6.2.

U sedimentima na lokaciji Orahovac, tokom cjelokupnog istraživanja, zastupljenost identifikovanih polimera kretala se u nizu: PE > PP > PET > Unid.poly. > PA. Tokom proljeća 2019. dominantni tip polimera u sedimentu je bio PP, dok je tokom jeseni 2019. i proljeća 2020.

godine to bio PE. U jesenjem periodu uzorkovanja 2020. godine zabilježena je jednaka zastupljenost ova dva polimera u sedimentu, Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Procentualna zastupljenost tipova polimera u sedimentima u zavisnosti od lokacije i sezone uzorkovanja

Lokacije	Polimeri (%)						
	PP	PE	PET	PA	PS	AC cop.	Unid. poly.
Dobrota*	56.3	6.3	0.0	6.3	0.0	0.0	31.3
Dobrota**	98.4	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6	0.0
Dobrota***	41.6	25	16.6	8.3	8.3	0	0
Dobrota****	46.1	23.1	23.1	7.7	0	0	0
Orahovac*	42.8	14.3	14.3	14.3	0	0	14.3
Orahovac**	33.3	53.3	0	0	0	0	13.3
Orahovac***	25	50	25	0	0	0	0
Orahovac****	37.5	37.5	25	0	0	0	0
Sveta Nedjelja*	14.3	42.8	0	0	0	14.3	28.6
Sveta Nedjelja**	55	25	0	0	0	0	20
Sveta Nedjelja***	33.3	50	16.7	0	0	0	0
Sveta Nedjelja****	42.9	42.9	14.3	0	0	0	0
Tivat*	20	10	40	10	10	0	10
Tivat**	53.8	26.9	0	0	0	0	19.2
Tivat***	33.3	25	16.7	16.7	0	0	8.3
Tivat****	36.4	27.3	18.2	9.1	9.1	0	0
Bijela*	30.8	7.7	23.1	7.7	14.1	7.7	7.7
Bijela**	48.8	32.6	0	0	0.0	18.6	0
Bijela***	44.4	33.3	0	22.2	0	0	0
Bijela****	22.2	33.3	11.1	11.1	0	0	22.2
Herceg Novi*	45.5	18.2	27.3	0	9.1	0	0
Herceg Novi**	21.5	0.0	0.0	0	0	0	78.5
Herceg Novi***	33.3	22.2	22.2	11.1	11.1	0	0
Herceg Novi****	31.2	18.8	31.2	12.5	6.3	0	0
Žanjice*	20	60	0	0	0	0	20
Žanjice**	46.9	0	0	0	0	0	53.1
Žanjice***	20	40	40	0	0	0	0
Žanjice****	16.7	33.3	50	0	0	0	0
Budva*	50	12.5	25	0	0	12.5	0
Budva**	31	25.9	0	0	0	0	43.1
Budva***	28.6	28.6	14.3	14.3	14.3	0	0
Budva****	11.1	27.8	44.4	11.1	5.6	0	0
Bar*	40	20	0	20	0	0	20
Bar**	50	37.5	0	0	0	0	12.5
Bar***	28.6	42.7	28.6	0	0	0	0
Bar****	16.6	50	16.6	16.6	0	0	0
Ada Bojana*	37.5	25	25	0	0	0	12.5
Ada Bojana **	39.3	42.9	0	0	0	7.1	10.7
Ada Bojana***	36.4	18.2	18.2	27.3	0	0	0
Ada Bojana ****	37.5	25	12.5	0	0	0	25

* proljeće 2019; ** jesen 2019; *** proljeće 2020; **** jesen 2020

Zastupljenost identifikovanih polimera u sedimentima na lokaciji Sveta Nedjelja tokom cjelokupnog istraživanja kretala se: PE > PP > Unid.poly. > PET > AC cop.. PE je bio najzastupljeniji tip polimera u sedimentu uzorkovanom tokom proljećnjeg perioda obje godine, a PP tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2019. godine. Jednaka zastupljenost PP i PE u sedimentu na lokaciji Sveta Nedjelja zabilježena je tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2020. godine, Tabela 6.2.

Na lokaciji Tivat, tokom cjelokupnog istraživanja, zastupljenost identifikovanih polimera u sedimentima kretala se u nizu: PP > PE > PET > Unid.poly. > PA > PS. U proljećnjem periodu uzorkovanja 2019. godine, dominantan tip polimera u sedimentu bio je PET, dok je tokom jesenjeg perioda 2019. i proljećnjeg i jesenjeg perioda uzorkovanja 2020. godine, dominantan tip polimera u sedimentu bio PP, Tabela 6.2.

PP je bio dominantan polimer u svim sedimentima na lokaciji Bijela, osim u sedimentu uzorkovanom tokom jesenjeg perioda 2020. godine. Zastupljenost identifikovanih polimera na lokaciji Bijela tokom cjelokupnog istraživanja kretala se u sledećem nizu: PP > PE > PET > PA > PA > Unid.poly. > AC cop. > PS, Tabela 6.2.

U sedimentima na lokaciji Herceg Novi, tokom cjelokupnog istraživanja, zastupljenost identifikovanih polimera kretala se u sledećem nizu: PP > PET > Unid.pol. > PE > PS > PA. Tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2019. godine, u uzorcima sedimenta na lokaciji Herceg Novi bili su dominantni Unid.poly., dok je tokom ostalih sezona uzorkovanja PP bio dominantan tip polimera u sedimentu, Tabela 6.2.

Zastupljenost identifikovanih polimera u sedimentima na lokaciji Žanjice tokom cjelokupnog istraživanja kretala se: PE > PP > PET > Unid.poly.. PP je tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2019. godine bio je dominantan polimer u sedimentu, PE u sedimentu uzorkovanom u proljećnjem periodu 2019. godine, a PET u sedimentu uzorkovanom u jesenjem periodu 2020. godine. Jednaka zastupljenost PE i PET u sedimentu je zabilježena tokom proljećnjeg perioda uzorkovanja 2020. godine, Tabela 6.2.

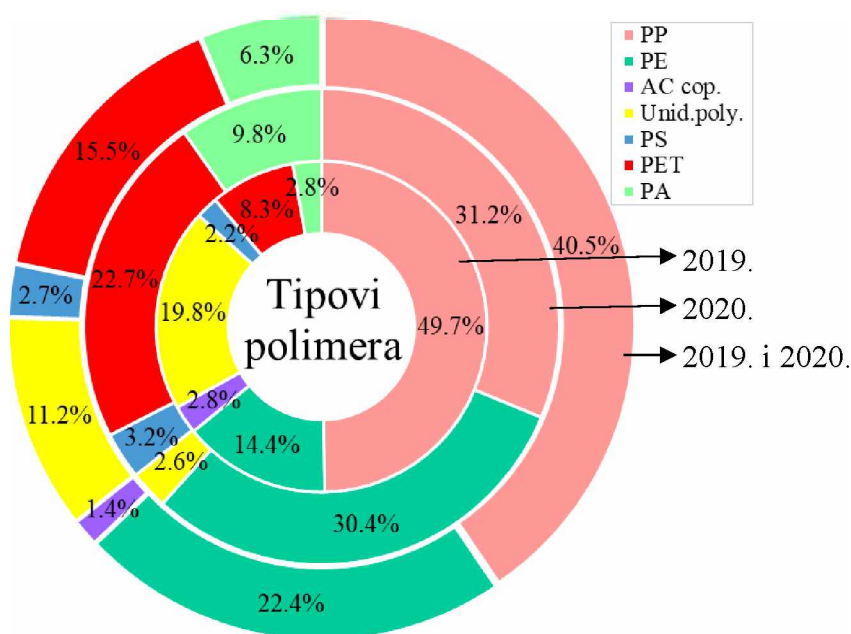
U sedimentima na lokaciji Budva, tokom cjelokupnog istraživanja, zastupljenost polimera kretala se: PP > PE > PET > Unid.poly. > PA > PS > AC cop.. Tokom proljećnjeg perioda uzorkovanja 2019. godine PP je bio dominantan polimer u sedimentu, a tokom proljećnjeg perioda uzorkovanja 2020. godine PP i PE su imali istu procentualnu zastupljenost u ispitivanom

sedimentu. Unid.poly. su bili dominantni u sedimentu uzorkovanom tokom proljeća 2019. godine, a PET u sedimentu uzorkovanom tokom proljeća 2020. godine, Tabela 6.2.

Tokom cjelokupnog istraživanja, na lokaciji Bar zastupljenost polimera u sedimentima kretala se sledećim nizom: PP > PE > PET > PA > Unid.poly.. Tokom 2019. godine PP je bio dominantan polimer u sedimentima na lokaciji Bar, a tokom 2020. godine PE, Tabela 6.2.

U sedimentima na lokaciji Ada Bojana, tokom cjelokupnog istraživanja, zastupljenost tipova polimera kretala se u sledećem nizu: PP > PE > PET > Unid.poly. > PA > AC cop. Dominantan tip polimera u svim uzorcima sedimenta, osim tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2019. godine gdje je PE bio dominantan polimer u sedimentu, je PP, Tabela 6.2.

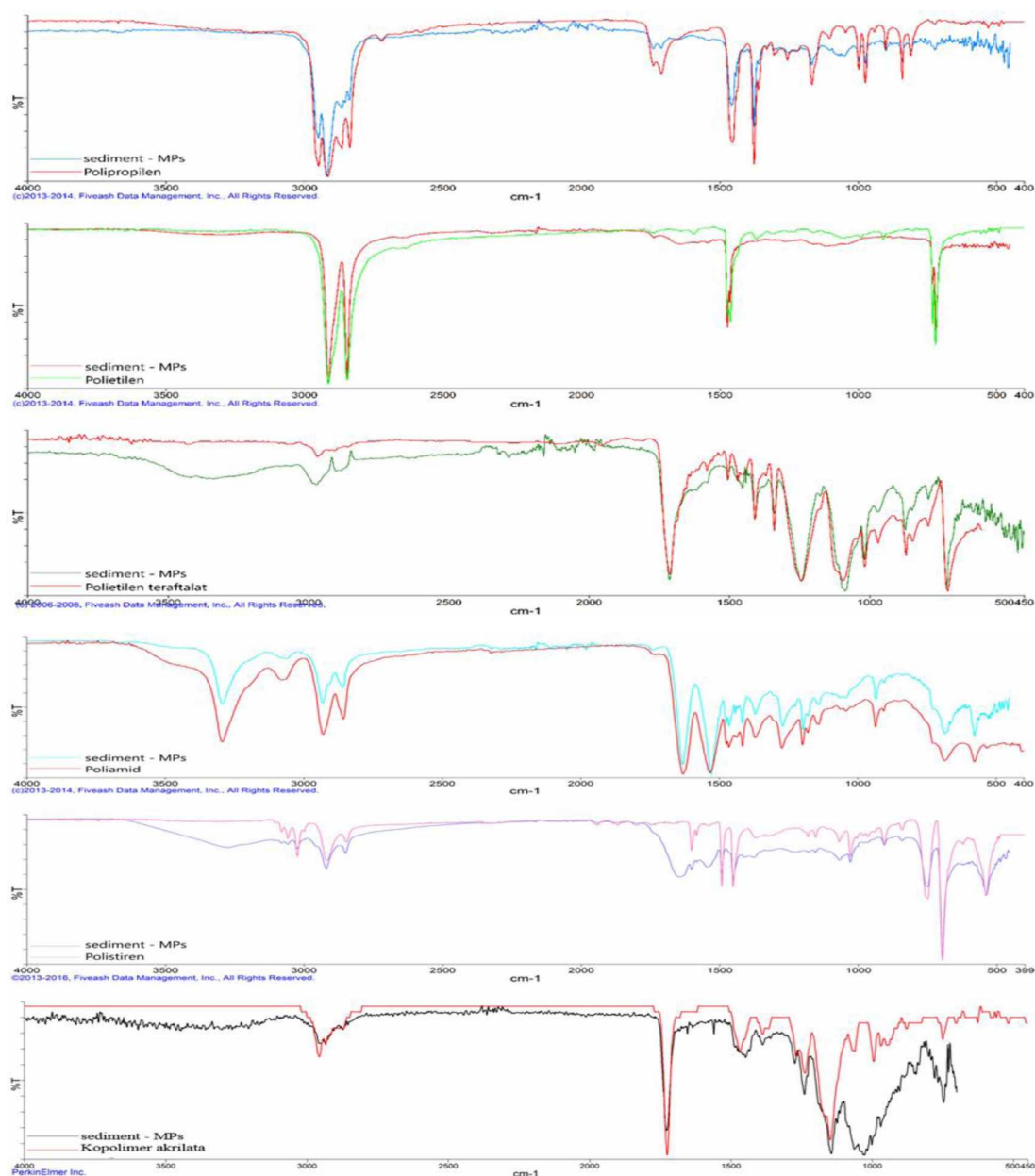
Na Slici 6.8 je dat prikaz procentualne zastupljenosti polimera u ispitivanim sedimentima sa svih lokacija tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i zbirno tokom cjelokupnog perioda istraživanja, dok su na Slici 6.9 prikazani primjeri spektra najčešćih identifikovanih polimera u analiziranim sedimentima.



Slika 6.8 Procentualna zastupljenost tipova polimera u ispitivanim sedimentima sa svih lokacija tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i zbirno tokom cjelokupnog perioda istraživanja

Zastupljenost identifikovanih polimera u ispitivanim sedimentima kretala se sledećim nizom: PP > Unid.poly. > PE > PET > PA > AC cop. > PS, tokom 2019 godine; PP > PE > PET > PA > PS > Unid.poly., tokom 2020. godine i PP > PE > PET > Unid.poly. > PA > PS > AC cop.,

tokom cjelokupnog istraživanja. Tokom obje istraživačke godine zabilježena je najveća zastupljenost PP u sedimentima, dok AC cop. nije identifikovan u sedimentima uzorkovanim 2020. godine. U sedimentima uzorkovanim 2019. godine zabilježena je veća zastupljenost Unid.poly. i PP u odnosu na sediment uzorkovan 2020. godine, dok je u sedimentima uzorkovanim 2020. godine zabilježena veća zastupljenost PE, PET i PA u odnosu na sediment koji je uzorkovan 2019. godine. Zastupljenost PS je bila slična tokom obje godine uzorkovanja, Slika 6.8.



Slika 6.9 Primjeri spekara FTIR spektroskopije različitih identifikovanih polimera u uzorcima sedimenata

6.1.3 Poređenje zastupljenosti i karakteristika mikroplastike u sedimentu sa podacima iz literature

Poređenje zastupljenosti MPs u morskim sedimentima u ovoj studiji u odnosu na prethodne dostupne studije, predstavljena je u Tabeli 6.3.

Tabela 6.3 Poređenje zastupljenosti MPs u morskim sedimentima pronađenim u ovoj studiji u odnosu na prethodne dostupne studije

Područje ispitivanja			Broj analiziranih lokacija	Srednja koncentracija (MPs/kg suvog sedimenta)	Literatura
Crna Gora	Jadransko more	površinski sediment	10	410.5 ± 44.7	Ova studija
Hrvatska	Jadransko more	površinski sediment	10	177.6 ± 112.6	Blašković i dr., 2017
Hrvatska	Jadransko more	površinski sediment	7	310 ± 109	Renzi i dr., 2019
Hrvatska	Jadransko more	morsko dno	20	360 ± 169.1	Palatinus i dr., 2019
Hrvatska	Jadransko more	površinski sediment	17	263.6 ± 64.8	Renzi i Blašković, 2020
Italija	Jadransko more	laguna	10	1445.2 ± 458.4	Vianello i dr., 2013
Italija	Jadransko more	površinski sediment	7	254.6 ± 200.4	Renzi i dr., 2018
Italija	Sredozemno more	priobalni sediment	9	272.8 ± 44	Piazzolla i dr., 2020
Tunis	Sredozemno more	površinski sediment	4	7960 ± 6840	Abidli i dr., 2017
Španija	Sredozemno more	priobalni sediment	6	499.1	Alomar i dr., 2016
Belgija	Sjeverno more	lučki sediment	11	166.7 ± 92.1	Claessens i dr., 2011
Belgija	Sjeverno more	površinski sediment	7	585.3	Maes i dr., 2017
Holandija	Sjeverno more	površinski sediment	11	224.5	Maes i dr., 2017
Engleska	Sjeverno more	površinski sediment	4	306	Maes i dr., 2017
Francuska	Sjeverno more	površinski sediment	5	481.2	Maes i dr., 2017
Argentina	Atlanski okean	morsko dno	7	182.9 ± 115.1	Ronda i dr., 2019
Japan	Tihi okean	površinski sediment	2	1800	Matsuguma i dr., 2017
Iran	Indijski okean	površinski sediment	5	61 ± 51.3	Naji i dr., 2017

U poređenju sa literaturnim podacima iz Jadranskog mora i širom svijeta, prosječna zastupljenost MPs pronađena u svim uzorcima sedimenta ove studije (410.5 ± 44.7 MP/kg suvog sedimenta) bila je niža od vrijednosti registrovanih na obalama: Jadranskog mora u Italiji (1445.2 ± 458.4 MP/kg suvog sedimenta); Sredozemnog mora u Španiji (499.1 MP/kg suvog sedimenta) i

Tunisu (7960 ± 6840 MP/kg suvog sedimenta) (Vianello i dr., 2013; Alomar i dr., 2016; Abidli i dr., 2017). Takođe, u Sjevernom moru u Belgiji (585.3 MP/kg suvog sedimenta) i Francuskoj (481.2 MP/kg suvog sedimenta) i Tihom okeanu u Japanu (1800 MP/kg suvog sedimenta) zabilježene su veće koncentracije MPs u sedimentima u odnosu na rezultate dobijene u ovoj studiji (Maes i dr., 2017; Matsuguma i dr., 2017). Nasuprot tome, koncentracije MPs u sedimentima u ovim istraživanjima bile su veće od izmjerenih vrijednosti razlicitih autora u Hrvatskoj koje su se kretale od 177.6 ± 112.6 do 360 ± 169.1 MPs/kg suvog sedimenta (Blašković i dr., 2017; Renzi i dr., 2019; Palatinus i dr., 2019; Renzi i Blašković, 2020). U istraživanjima razlicitih autora u Italiji, zastupljenost MPs u sedimentu je iznosila 254.6 ± 200.4 MPs/kg suvog sedimenta, odnosno 272.8 ± 44 MPs/kg suvog sedimenta, što je niže od vrijednosti zabilježenih u ovoj studiji (Renzi i dr., 2018; Piazzolla i dr., 2020). Zastupljenost MPs u sedimentima sa obale: Sjevernog mora u Belgiji (166.7 ± 92.1 MPs/kg suvog sedimenta), Holandiji (224.5 MPs/kg suvog sedimenta) i Engleskoj (306 MPs/kg suvog sedimenta); Atlantskog okeana u Argentini (182.85 ± 115.1 MPs/kg suvog sedimenta) i Indijskog okeana u Iranu (61 ± 51.3 MPs/kg suvog sedimenta) bili su znatno niži od vrijednosti dobijenih u ovoj studiji (Claessens i dr., 2011; Maes i dr., 2017; Naji i dr., 2017; Ronda i dr., 2019), Tabela 6.3.

Povećana zastupljenost MPs u sedimentu u ovoj studiji u odnosu na jadranski region može biti posledica nekontrolisanog ispuštanja otpadnih voda u morsku sredinu. U tom kontekstu, Munari i dr. (2017) i Abidli i dr. (2017) navode da se MPs može ispuštati u morsku sredinu indirektno preko otpadnih voda, dok Brovne i dr. (2011) kaze da oko 80% MPs u sedimentu potiče od ispuštanja otpadnih voda u morsku sredinu. Kako na Crnogorskom primorju nije u potpunosti riješeno pitanje prečišćavanja otpadnih voda kao i problem sa upravljanjem i skladištenjem komunalnog otpada, to može značajno uticati na kvalitet morskog sedimenta, a ujedno i doprinijeti njegovom zagađenju. Crnogorske opštine koje se geografski nalazi duž obale južnog Jadrana (Kotor, Tivat, Herceg Novi, Budva, Bar i Ulcinj) predstavljaju lokacije u kojima je ljeto intenzivna turistička sezona, što značajno uzrokuje veći prtok otpadnih voda koje se djelimično prečišćavaju (Vlada Crne Gore, 2019b). Npr. u opštini Kotor postoji osam ispusta otpadnih voda, po tri u opštinama Budva i Bar, dva u opštini Ulcinj i po jedan u opštinama Tivat i Herceg Novi. Pored velikih ispusta, postoji i mnogo nekontrolisanih lokalnih ispuštanja otpadnih voda. Većina ispusta u primorskom regionu Crne Gore su stari i u lošem operativnom stanju, mnogi su neispravni i predviđeni su za zamjenu ili zatvaranje. Pored otpadnih voda iz primorskog regiona, dio otpadnih

voda iz centralnog regiona Crne Gore otiče u Jadransko more (otpadne vode Opštine Cetinje) (Vlada Crne Gore, 2019b).

Takođe, povećan sadržaj MPs u sedimentu na crnogorskom primorju može biti posledica kretanja struja i vjetrova u poluzatvorenom bazenu kao što je Jadransko more što može dovesti do nanošenja i akumulacije čestice MPs koje mogu poticati iz centralnog regiona jadranskog mora (kao što je Italija) ili iz južnog regiona jadranskog mora (Albanija) (Kolitari i dr., 2016; Carlson i dr., 2016, 2017; Kolitari i Gjyli, 2020).

U ovom istraživanju uočeno je nekoliko faktora koji se mogu dovesti u vezu sa pojavom i distribucijom MPs u površinskim sedimentima: (1) prirodni faktori, kao što su meteorološki i hidrodinamički uslovi, i (2) antropogeni faktori kao što su: gusta naseljenost, turističke i ribolovne aktivnosti, ispuštanje otpadnih voda, čvrsti otpad, putnički brodovi, luke, itd. Slična zapažanja su iznijeli i drugi autori poput Barnes i dr. (2009), Brovne i dr. (2011), Wagner i dr. (2014), Abidli i dr. (2017), Naji i dr. (2017) i Fan i dr. (2021).

Tokom cjelokupnog istraživanja, najčešći oblik MPs u uzorcima sedimenata bili su filamenti (61.4%), zatim fragmenti (21.9%), granule (9.8%) i filmovi (7%). U ovim istraživanjima, 90.2% identifikovanih čestica MPs (filamenati, fragmenati i filmovi) predstavljaju sekundarnu MPs koja nastaje degradacijom i fragmentacijom većih djelova plastike procesima biorazgradnje, fotolize, termičke oksidacije, termalne degradacije i mehaničkih sila. Manji procenat (9.8%) čestica MPs identifikovan je kao primarna MPs (granule). Arthur i dr. (2009) naglašavaju da je za potrebe upravljanja plastičnim zagađenjem u morskoj sredini ključno imati informacije o potencijalnim izvorima MPs, s obzirom da se strategije kontrole razlikuju u zavisnosti od izvora i porijekla MPs.

Filamenti u površinskim sedimentima mogu poticati iz širokog spektra izvora, kao što su lomljenje/pucanje plastične opreme za ribolov (najloni, upredenice, ribarske mreže, itd), otpadne vode kao i industrijska proizvodnja tkanine i tekstila (Mistri i dr., 2018, 2020; Fan i dr., 2021). Istraživanjima je zaključeno da su filamenti dominantan tip oblika MPs u sedimentima (Thompson i dr., 2004; Vianello i dr., 2013; Blašković i dr., 2017; Mistri i dr., 2017, 2018), što je u skladu sa rezultatima dobijenim u ovoj studiji (Bošković i dr., 2021). Na primjer, u uzorcima sedimenata iz srednjeg Jadranskog mora, filamenti su dominantan oblik MPs (Mistri i dr., 2017, 2018). Blašković i dr. (2017) su imali slična zapažanja, navodeći da su filamenti glavni oblik MPs (90%) u uzorcima

sedimenta iz istočnog Jadranskog mora, dok u Sjevernom Jadranskom moru 96% čestica MPs u uzorcima infralitoralnog sedimenta bili su filamenti (Laglbauer i dr., 2014).

Prisustvo većeg broja fragmenata ukazuje na raspadanje i degradaciju većih plastičnih ostataka, dok filmovi uglavnom potiču od plastičnih proizvoda poput ambalaža, kesa ili plastičnih omota (Claessens i dr., 2011; Abidli i dr., 2017, 2018; Fan i dr., 2021). Izvori granula mogu biti određene vrste sredstava za čišćenje ruku, kozmetički preparati i ostala sredstava za čišćenje (Claessens i dr., 2011).

Identifikovana MPs je bila različitih boja, a obojene čestice su pronađene na svim lokacijama i u svim sedimentima. Identifikovane boje MPs u sedimentu tokom cjelokupnog istraživanja su bile sledeće: plava > crvena > providna > žuta > crna > zelena > plavo-bijela > bijela, što je u skladu sa prethodnim studijama (Nor i Obbard, 2014; Zhao i dr., 2014; Abidli i dr., 2017; Ronda i dr., 2019). Plava boja čestica MPs je bila dominantna, što može ukazivati da MPs u morskoj sredini najčešće potiče fragmentacijom plastičnih boca (Abidli i dr., 2017). Obojene čestice MPs su veoma privlačne za morsku biotu i slične prirodnom plijenu, pa ih zato živi organizmi vrlo često zamjenjuju sa hranom (Brovne i dr., 2008).

Distribucija veličine MPs u uzorcima sedimenta tokom cjelokupnog istraživanja kretala se u nizu: 1.0–5.0 mm; 0.1–0.5 mm; 0.5–1.0 mm; 0.1 mm, što je u skladu sa podacima iz literature (Brovne i dr., 2010; Zhang i dr., 2020; Fan i dr., 2021).

Razlike u veličini, obliku i boji MPs mogu ukazivati na različito porijeklo plastike, ali i na različite stepene akumulacije i degradacije (Hidalgo-Ruz i dr., 2012; Munari i dr., 2017; Choi i dr., 2021).

Primjenom FTIR spektroskopije identificovano je prisustvo šest tipova polimera u sedimentima tokom cjelokupnog istraživanja: PP (40.5%) > PE (22.4%) > PET (15.5%) > PA (6.3%) > PS (2.7%) > AC cop. (1.4%), dok je 11.2% čestica predstavlja neidentifikovane polimere (Unid.poly.). Rezultati dobijeni u ovom istraživanju su u saglasnosti sa literaturnim podacima. PP i PE su dva polimera sa najvećom godišnjom potražnjom, stoga nije iznenađujuće što su upravo PP i PE najčešće pronađeni tipovi polimera u morskim sredinama širom svijeta, pa tako i kod nas (Vianello i dr., 2013; Frere i dr., 2017; Abidli i dr., 2017, 2018; Bošković i dr., 2021). Ovi polimeri imaju široku primjenu (domaću i industrijsku), najčešće se upotrebljavaju za proizvodnju različite ambalaže, tekstila, kesa za jednokratnu upotrebu, užadi, ribolovnog pribora, automobilskih komponenti, dijelova namještaja, računarskih dijelova, elektronskih komponenti, kućnih aparata

itd. (Mistri i dr., 2017; Vianello i dr., 2018; Palatinus i dr., 2019; Fan i dr., 2021). PET se koristi u proizvodnji odjevnih vlakana, za proizvodnju kesa, vreća i omota, ambalaže, kontejnera, a takođe i u kombinaciji sa staklenim vlaknima za proizvodnju inženjerske smole (Oliveira i dr., 2020; Fan i dr., 2021). PA ima komercijalnu primjenu u proizvodnji tkanina, vlakana, mreža i filmova (uglavnom za pakovanje hrane) (Ndiaie i Forster, 2007). PS je, pored PP i PE, jedan od najčešće korišćenih plastičnih masa. Upotreba PS obuhvata zaštitnu ambalažu, kontejnere, poklopce, flaše, tacne, čaše, posuđe za jednokratnu upotrebu itd. (Maul i dr., 2007). AC cop. se široko koristi u kozmetičkoj industriji za proizvodnju krema za sunčanje, proizvoda za njegu kože i kose, krema za brijanje, sredstava za pranje tela i hidratantnih krema (Yayayürük, 2017).

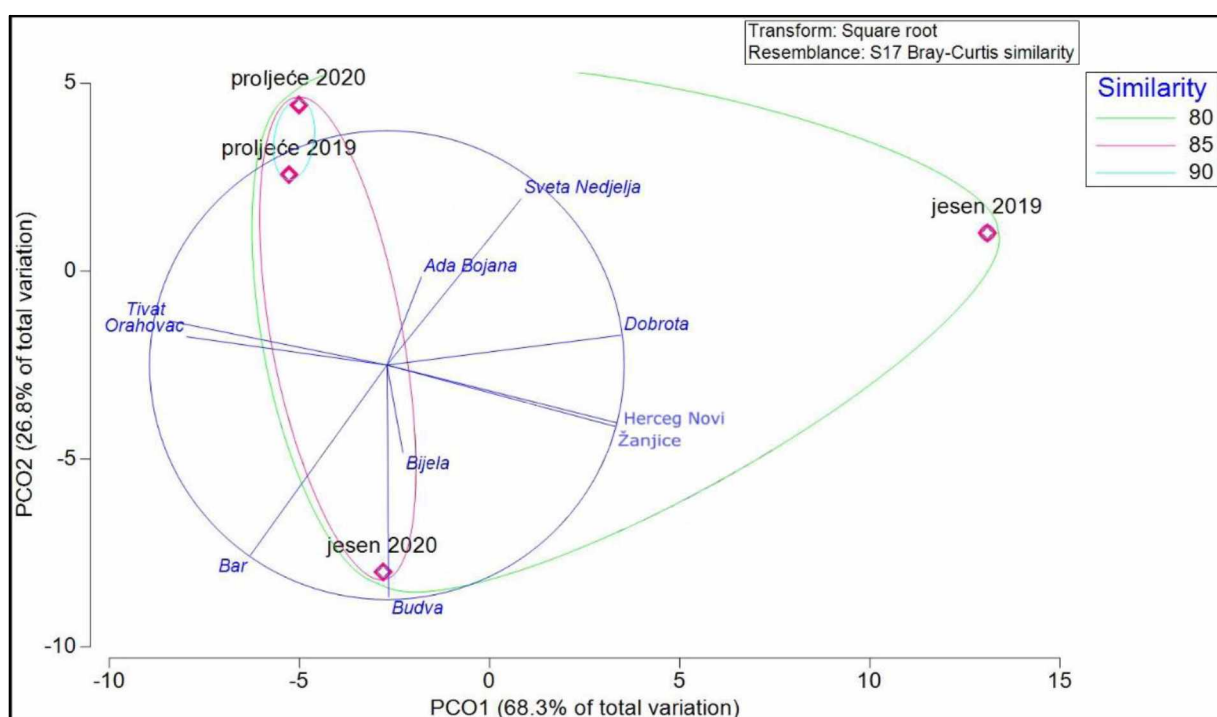
Na osnovu prezentovanih istraživanja, dobijeni rezultati daju precizan uvid o prisustvu različitih oblika, boje, veličine MPs i tipova polimera u analiziranim sedimentima, njihovom potencijalnom porijeklu i izvorima, što je ključno za preduzimanje preventivnih mjera. Međutim, da bi se bolje procijenili rizici za morsku biotu koji su povezani sa zagađenjem MPs neophodna su dalja i kompleksnija istraživanja.

6.1.4 Analiza glavnih koordinata i klasterska analiza mikroplastike u sedimentu

Analizom glavnih koordinata i klusterskom analizom izvršeno je grupisanje i predstavljanje uzoraka sedimenata, tokom cijelog perioda istraživanja, u odnosu na lokacije i sezonu uzorkovanja, Slika 6.10. Na osnovu PCO analize, kao i klaster analize, primjećuju se razlike u zastupljenosti MPs u sedimentima sa različitih lokacija u odnosu na period uzorkovanja. Na, Slici 6.10 primjećuju se dva klastera sa međusobnom povezanošću i sličnošću od 80%, dok unutar klastera ona iznosi 90–95%.

Prvi klaster obuhvata dva podklastera: u prvom je raspoređen proljećni period uzorkovanja sedimenta tokom obje istraživačke godine, a u drugom jesenji period uzorkovanja sedimenta 2020. godine. Njihova povezanost uzrokovana je sledećim: (1) tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2020. godine zabilježene su najveće koncentracije MPs u sedimentu na lokacijama Budva i Bar, a najmanja na lokaciji Sveta Nedjelja; (2) tokom proljećnog perioda uzorkovanja zabilježene su najveće koncentracije MPs u sedimentu na lokacijama: Tivat i Orahovac, a najmanje na lokacijama: Budva, Bar, Herceg Novi, Žanjice i Dobrota, u odnosu na cjelokupan period istraživanja; (3) ukupna zastupljenost MPs u sedimentu sa svih lokacija tokom proljećnog perioda

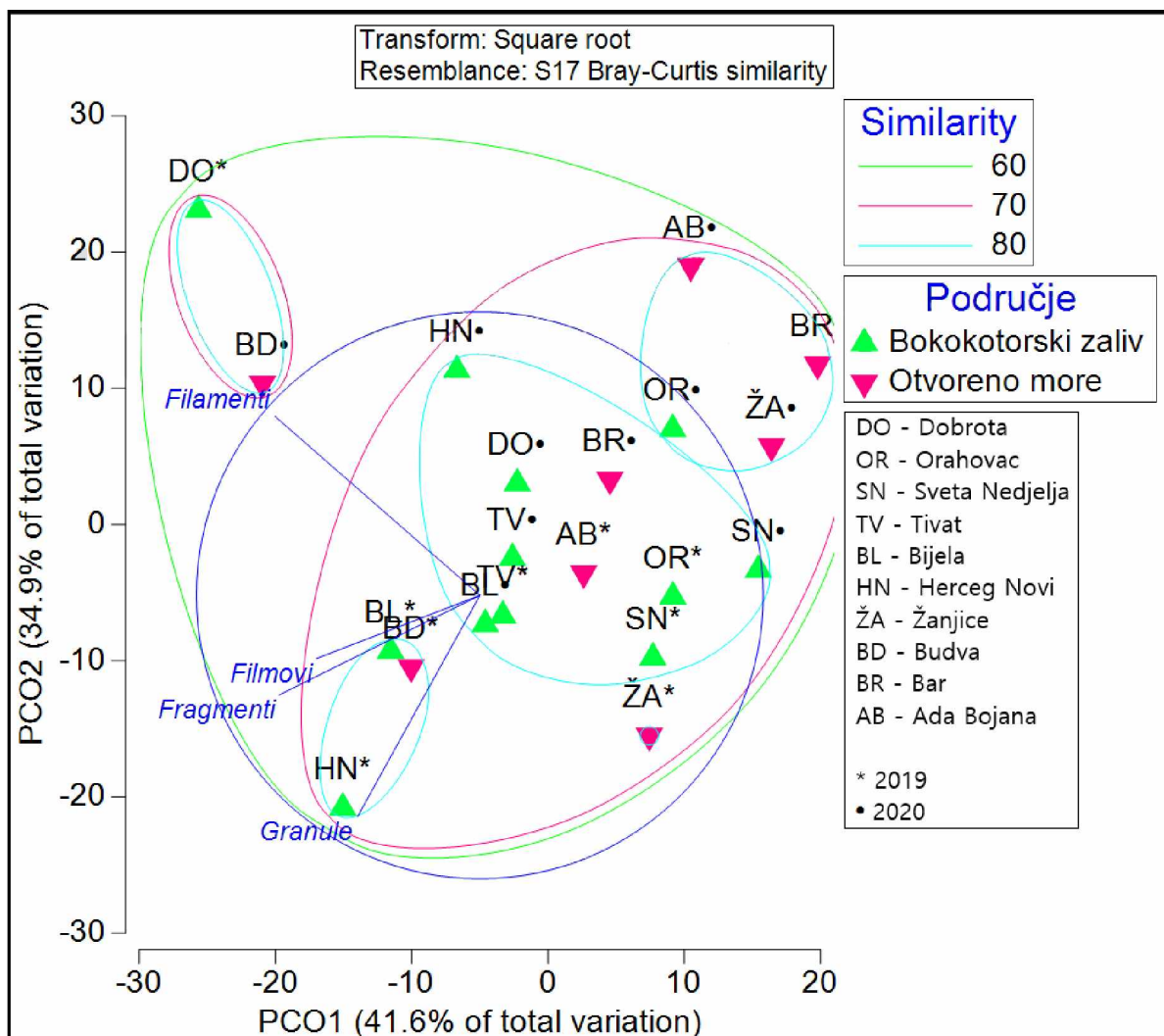
uzorkovanja 2019. i 2020. godine, nije se značajno razlikovala, što ih svrstava u isti klaster. U drugom klasteru se nalazi jesenji period uzorkovanja 2019. godine u kojem je zabilježena najveća ukupna zastupljenost MPs u sedimentima, zbog čega se ovaj period uzorkovanja nalazi zasebno u klasteru. Tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2019. godine zabilježene su najveće koncentracije MPs u sedimentima na lokacijama Dobrota, Sveta Nedjelja, Herceg Novi i Žanjice i najmanje koncentracije MPs u sedimentima na lokacijama Orahovac, Tivat i Bar, u odnosu na cjelokupan period istraživanja. PCO analiza zbirom dvije glavne komponente iznosi 95.1% ukupnih varijacija, Slika 6.10.



Slika 6.10 Zastupljenost MPs u uzorcima sedimenta tokom cijelog perioda istraživanja, u odnosu na lokacije i sezonu uzorkovanja, PCO + CO analiza

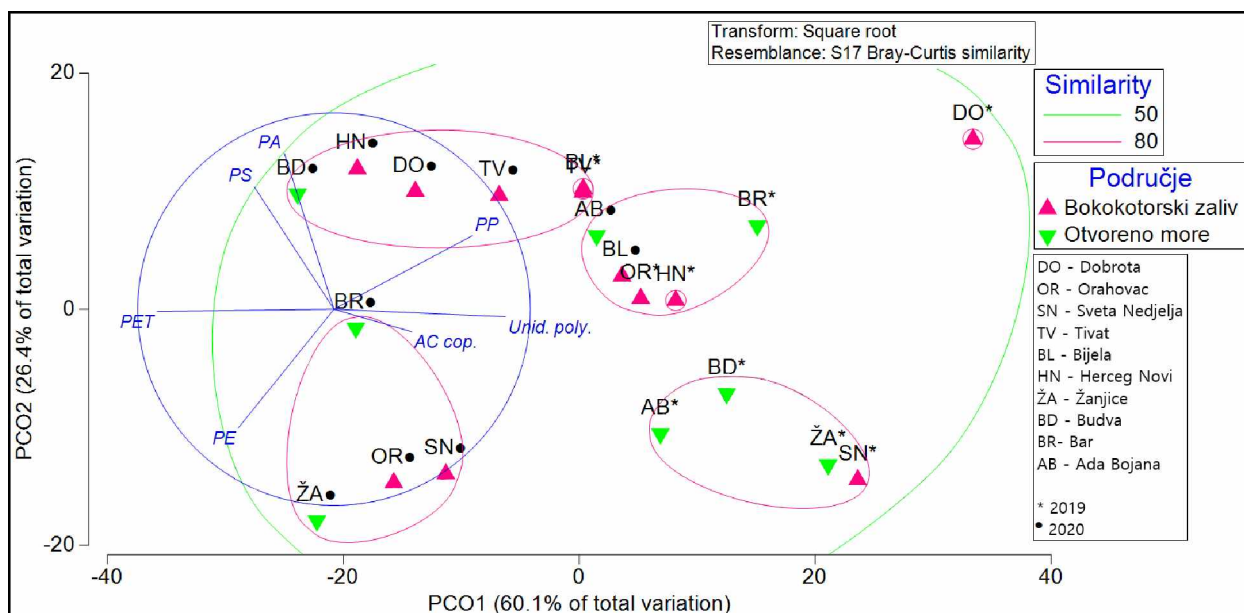
Zastupljenost tipa oblika MPs u uzorcima sedimenata u zavisnosti od područja, lokacije i godine uzorkovanja, PCO + CO, prikazana je na Slici 6.11. Primjećuju se dva klastera, čija međusobna povezanost i sličnost iznosi 60%, dok unutar klastera ona iznosi 70–80%, Slika 6.11. Prvi klaster obuhvata uzorke sedimenta sa lokacija Dobrota (2019) i Budva (2020) koje povezuje dominantna zastupljenost filamenata u odnosu na druge tipove oblika MPs. Drugi klaster obuhvata četiri podklastera. U prvom podklasteru se nalaze uzorci sedimenta sa lokacija Bijela, Herceg Novi

i Budva (2019) koje karakteriše veća zastupljenost granula, zatim fragmenata i filmova. Drugi podklaster obuhvata sediment sa lokacije Žanjice (2019), a odlikuje se većim sadržajem fragmenata i granula i odsustvom filmova. Odsustvo granula i povećan sadržaj filamenata karakteriše lokacije: Bar (2019) i Orahovac, Žanjice, Ada Bojana (2020), koje se nalaze u trećem podklasteru. Četvrti podklaster odlikuje se prisustvom sva četiri tipa oblika MPs u sedimentu i predstavlja najbrojniji podklaster. Analizom PCO, koji zbirom dvije glavne komponente predstavlja 76.5% ukupnih varijacija, ne uočava se razdvojenost uzoraka u odnosu na zastupljenost oblika MPs u sedimentu i lokacije uzorkovanja, ali se uočava razlika u odnosu na godinu uzorkovanja (PCO2 osa), Slika 6.11.



Slika 6.11 Zastupljenost tipa oblika MPs u uzorcima sedimenta u zavisnosti od područja, lokacije i godine uzorkovanja, PCO + CO analiza

Zastupljenost različitih tipova polimera u sedimentima u zavisnosti od područja, lokacija i godine uzorkovanja, PCO + CO, prikazana je na Slici 6.12. Na Slici 6.12 primjećuje se pet klastera sa međusobnom povezanošću i sličnošću od 50%, dok unutar samih klastera ona iznosi oko 80%. Prvi klaster obuhvata uzorke sedimenta sa lokacija: Bar, Žanjice, Orahovac i Sveta Nedjelja (2020) koje se odlikuju dominantnom zastupljenošću PE, dok se drugi klaster odlikuje povećanim sadržajem AC cop. i Unid.poly. u sedimentima na lokacijama: Sveta Nedjelja, Žanjice, Ada Bojana i Budva (2019). PP je bio najdominantniji polimer u sedimentima na lokaciji Dobrota (2019), zbog čega se Dobrota nalazi zasebno u klasteru. U četvrtom i petom klasteru se nalaze uzorci sedimenta sa različitih lokacija i različite godine uzorkovanja koje karakteriše: povećan sadržaj PP i Unid.poly. (klaster četiri), odnosno povećan sadržaj PP, PA i PS (klaster pet). PCO analiza zbirom dvije glavne komponente iznosi 86.5% ukupnih varijacija. Na osnovu PCO, uočava se razdvojenost u zastupljenosti polimera u sedimentima u odnosu na godinu uzorkovanja. Uzorci sedimenta iz 2020. godine nalaze se u negativnom kvadrantu u odnosu na PCO1 osu, usled povišenog sadržaja PA, PS, PP, PET, dok su uzorci sedimenta iz 2019. godine u pozitivnom kvadrantu u odnosu na PCO1 osu, usled povišenog sadržaja PP, Unid.poly. i AC cop.. Ne uočava se razdvojenost u zastupljenosti različitih tipova polimera u sedimentima u odnosu na područje uzorkovanja, Slika 6.12.



Slika 6.12. Zastupljenost različitih tipova polimera u uzorcima sedimenta u zavisnosti od područja, lokacija i godine uzorkovanja PCO + CO analiza

6.1.5 Permutaciona multivarijantna analiza mikroplastike u sedimentu

PERMANOVA i Monte Carlo test korišćeni su za procjenu uticaja parametara poput: područja, lokacije, sezone i godine uzorkovanja na zastupljenost oblika MPs i polimera u sedimentima, Tabeli 6.4.

Tabela 6.4 Korelaciona analiza faktora poput: područja, lokacije, sezone i godine uzorkovanja na zastupljenost oblika MPs i tipova polimera u sedimentima, PERMANOVA + Monte Carlo test

	Pseudo-F	P (perm)	Unique perms	P (Monte Carlo)
Oblik MPs 2019–2020				
Područje	1.3761	0.2546	9953	0.2485
Sezona	0.8555	0.5092	9952	0.4894
Godina	11.266	0.0003	9957	0.0005
Lokacija	1.3653	0.1504	9903	0.1625
Polimeri 2019–2020				
Područje	0.4127	0.7377	9964	0.7255
Sezona	2.0717	0.1131	9968	0.1112
Godina	17.455	0.0001	9954	0.0001
Lokacije	0.5911	0.8984	9293	0.8934

Korelacija zastupljenosti oblika MPs i tipova polimera u sedimentima, u odnosu na godinu uzorkovanja ukazuje da korelacija postoji, da je pozitivna i da je statistički značajna ($p < 0.05$). Nije postojala značajna statistička korelacija u odnosu na područje, lokaciju i sezonu uzorkovanja ($p > 0.05$) u odnosu na zastupljenosti oblika MPs i tipova polimera u sedimentima, Tabela 6.4. Generalno, rezultati permutacione multivarijantne analize potvrđuju rezultate PCO i CO analize koji ukazuju da je godina uzorkovanja značajno uticala na zastupljenost tipa oblika MPs (Slika 6.4) i tipova polimera (Slika 6.8) u sedimentu, dok područje, lokacije kao ni sezone uzorkovanja nijesu imale značajan uticaj na zastupljenost tipa oblika MPs i tipova polimera u sedimentu.

Zbog nedovoljnog broja permutacija, korišćenjem PERMANOVE, nije bilo moguće izračunati uticaj parametara poput: područja, lokacija, sezona i godine uzorkovanja na ukupnu zastupljenost MPs u sedimentima. Međutim, navedeni odnos je prikazan pomoću PCO i CO analize na Slici 6.10.

6.2 Sadržaj mikroplastiku u ribama

Ingestija MPs od strane barbuna i oslića u odnosu na: sezonu uzorkovanja (proljeće – jesen), godinu uzorkovanja (2019 – 2020.) i područje uzorkovanja (Bokokotorski zaliv – otvoreno more), predstavljena je u Tabeli 6.5.

Tabela 6.5 Ingestija MPs od strane barbuna i oslića tokom cjelokupnog istraživanja (\pm SD)

Vrsta ribe	Područje uzorkovanja	Sezona uzorkovanja	Broj analiziranih riba	Broj riba koji je pozitivan na prisustvo MPs	Učestalost ingestije (%)	Prosječan broj MPs po jedinki u ribama pozitivnim na MPs
<i>M.barbatus</i>	2019					
	Bokokotorski zaliv	Proljeće	10	7	70	2.0 ± 0.6
	Otvoreno more		10	6	60	3.6 ± 1.2
	Bokokotorski zaliv	Jesen	10	4	40	3.0 ± 2.0
	Otvoreno more		10	6	60	3.2 ± 1.8
	2020					
	Bokokotorski zaliv	Proljeće	10	5	50	3.4 ± 1.9
	Otvoreno more		10	6	60	3.0 ± 1.7
	Otvoreno more	Jesen	10	7	70	2.7 ± 1.8
	Min.–Max. vrijednost				40–70	2.0–3.6
Srednja vrijednost				58.6	2.9 ± 0.5	
<i>M.merluccius</i>	2019					
	Otvoreno more	Proljeće	10	5	50	3.2 ± 2.7
	Otvoreno more	Jesen	10	6	60	4.7 ± 3.1
	2020					
	Bokokotorski zaliv	Proljeće	10	4	40	2.0 ± 0.8
	Otvoreno more		10	5	50	2.6 ± 1.5
	Otvoreno more	Jesen	10	7	70	3.6 ± 1.0
	Min.–Max. vrijednost				40–70	2.0–4.7
	Srednja vrijednost				54	3.2 ± 1.0

Od 70 analiziranih uzoraka barbuna, 41 je sadržao MPs, tačnije, 58.6% analiziranih uzoraka barbuna bilo je pozitivno na sadržaj MPs. Učestalost ingestije MPs bila je najmanja tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2019. godine u Bokokotorskom zalivu (40%, odnosno 4 pozitivna uzorka barbuna), dok je najveća učestalost ingestije MPs zabilježena u barbunu uzorkovanom u proljećnjem periodu 2019. godine u Bokokotorskom zalivu i jesenjem periodu uzorkovanja 2020. godine na otvorenom moru (70%, odnosno 7 pozitivnih uzoraka barbuna). Neznatne su razlike u učestalosti ingestije MPs između prve i druge istraživačke godine (57.5% – 2019. i 60% – 2020.), kao i između različitih sezona uzorkovanja barbuna (60% tokom proljećnjeg i 56.7% tokom

jesenjeg perioda). Poređenjem različitih područja uzorkovanja, zabilježena je veća ingestija MPs od strane barbuna uzorkovanog na otvorenom moru (62.5%) u odnosu na barbun uzorkovan u Bokokotorskom zalivu (53.3%), Tabela 6.5.

Uzimajući u obzir uzorke barbuna koji su pozitivni na MPs, prosječan broj MPs u uzorcima barbuna tokom cjelokupnog perioda istraživanja iznosio je 2.9 ± 0.5 čestica MPs/jedinki. Nijesu postojale razlike u prosječnom broju MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna u odnosu na godinu uzorkovanja i u odnosu na sezonu uzorkovanja (Tabela 6.5). Tokom 2019. godine, zabilježen je veći broj MPs kod barbuna uzorkovanog na otvorenom moru u odnosu na barbun uzorkovan u Bokokotorskom zalivu, što je suprotno od podataka iz 2020. godine. Maksimalan broj MPs pronađen kod barbuna iznosio je 6 čestica MPs/jedinki.

Od 50 analiziranih uzoraka oslića, 27 je sadržalo MPs, tačnije, 54% analiziranih uzoraka oslića bilo je pozitivno na sadržaj MPs. U proljećnjem periodu uzorkovanja 2020. godine u Bokokotorskom zalivu zabilježena je najmanja učestalost ingestije MPs (40%, odnosno 4 pozitivna uzorka oslića), dok je najveća učestalost ingestije MPs zabilježena tokom jesenjeg perioda uzorkovanja 2020. godine na otvorenom moru (70%, odnosno 7 pozitivnih uzoraka oslića). Nijesu postojale značajne razlike u učestalosti ingestije MPs od strane oslića između prve i druge istraživačke godine (55% – 2019. i 53.3% – 2020.). Primjećena je razlika u učestalosti ingestije MPs od strane oslića u odnosu na sezonu uzorkovanja, pa je tako tokom proljeća iznosila 46.6%, a tokom jeseni 65%. Poređenjem različitog područja uzorkovanja, zabilježena je veća ingestija MPs od strane oslića uzorkovanog na otvorenom moru (57.5%) u odnosu na oslić uzorkovan u Bokokotorskom zalivu (40%), Tabela 6.5.

Uzimajući u obzir uzorke oslića koji su pozitivni na MPs, prosječan broj MPs u uzorcima oslića tokom cjelokupnog perioda istraživanja iznosio je 3.2 ± 1.0 čestice MPs/jedinki. Postojale su razlike u prosječnom broju MPs/jedinki u uzorcima oslića pozitivnim na MPs u odnosu na godinu i sezonu uzorkovanja. Tokom 2019. godine prosječan broj ingestirane MPs u osliću bio je veći u odnosu na 2020. godinu uzorkovanja. U jesenjem periodu uzorkovanja zabilježen je veći prosječan broj MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima oslića u odnosu na proljećnji period uzorkovanja tokom obje istraživačke godine. Takođe, primjećene su i razlike u sadržaju čestica MPs u uzorcima oslića u odnosu na područje uzorkovanja, pri čemu je prosječan broj MPs u pozitivnim uzorcima oslića sa otvorenog mora bio veći od prosječnog broja MPs u pozitivnim

uzorcima oslića iz Bokokotorskog zaliva (Tabela 6.5). Maksimalan broj MPs pronađen kod oslića bio je 9 čestica MPs/jedinki.

Tokom cjelokupnog istraživanja, u ovoj studiji, učestalost ingestije kao i prosječan broj MPs/jedinki u pozitivnim ribama obje ispitivane vrste bila je slična, Tabela 6.5. Najveći prosječan broj MPs po pozitivnoj ribi utvrđen je u uzorcima oslića sa otvorenog mora – jesen 2019. godine (4.7 ± 3.1 čestica MPs/jedinki), dok je najmanji prosječan broj MPs po pozitivnoj ribi utvrđen u uzorcima barbuna iz Bokokotorskog zaliva – proljeće 2019. godine (2.0 ± 0.6 čestice MPs/jedinki) i u uzorcima oslića iz Bokokotorskog zaliva – proljeće 2020. godine (2.0 ± 0.8 čestice MPs/jedinki). Učestalost ingestije u uzorcima barbuna i oslića kretala se od 40–70%, u zavisnosti od područja, sezone i godine uzorkovanja, Tabela 6.5.

Poređenjem područja uzorkovanja (Bokokotorski zaliv i otvoreno more) zapaža se da je veći prosječan broj ingestirane MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna i oslića zabilježen u uzorcima koji potiču sa otvorenog mora, što je suprotno od podataka zastupljenosti MPs u sedimentu crnogorskog primorja dobijenih u ovoj studiji. Učestalost ingestije u uzorcima barbuna nije se razlikovala u zavisnosti od područja uzorkovanja, dok je učestalost ingestije u uzorcima oslića je bila manja u Bokokotorskom zalivu u odnosu na otvoreno more, Tabela 6.5.

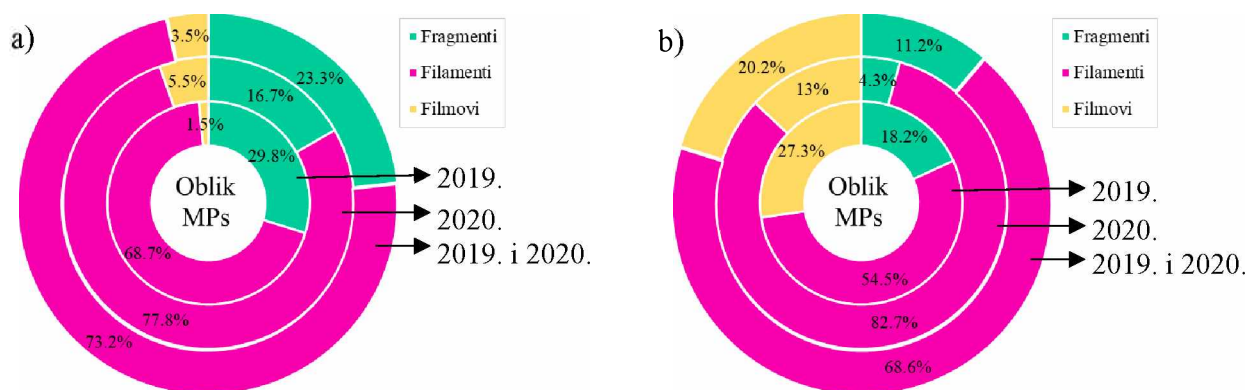
U odnosu na godinu istraživanja, nije postojala razlika u učestalosti ingestije kod barbuna i oslića. U uzorcima oslića je uočena razlika u prosječnom broju ingestirane MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima, u odnosu na godinu uzorkovanja, dok u uzorcima barbuna nije. Tokom 2019. godine zabilježen je rekordni broj ingestirane MPs od strane oslića.

Prosječan broj ingestirane MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima oslića, kao i učestalost ingestije bio je veći u jesenjem u odnosu na prolječni period uzorkovanja, dok se učestalost ingestije i prosječan broj ingestirane MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna nije značajno razlikovala u odnosu na sezonski period uzorkovanja, Tabela 6.5. Ovi rezultati ukazuju da je oslić osjetljivija vrsta, što je čini veoma pogodnim indikatorom za praćenje učestalosti ingestije MPs.

6.2.1 Vizuelna identifikacija mikroplastike u ribama

Na Slici 6.13 je dat prikaz procentualne zastupljenosti oblika MPs u uzorcima barbuna i oslića tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i zbirno tokom cjelokupnog perioda istraživanja. Zastupljenost oblika MPs ingestirane od strane barbuna tokom cjelokupnog istraživanja kretala se

sledećim nizom: filamenti (73.2%) > fragmenti (23.3%) > filmovi (3.5%). Zastupljenost različitih oblika MPs u uzorcima barbuna nije se razlikovala u odnosu na godinu uzorkovanja. Tokom obje istraživačke godine dominantn oblik MPs bili su filamenti sa ukupnom zastupljenošću od 68.7% tokom 2019 i 77.8% tokom 2020. godine. Zastupljenost fragmenta u uzorcima barbuna iznosila je 29.8% tokom 2019 i 16.7% tokom 2020. godine, a filmova 1.5% i 5.5 % tokom 2019 i 2020. godine, redom (Slika 6.13a).



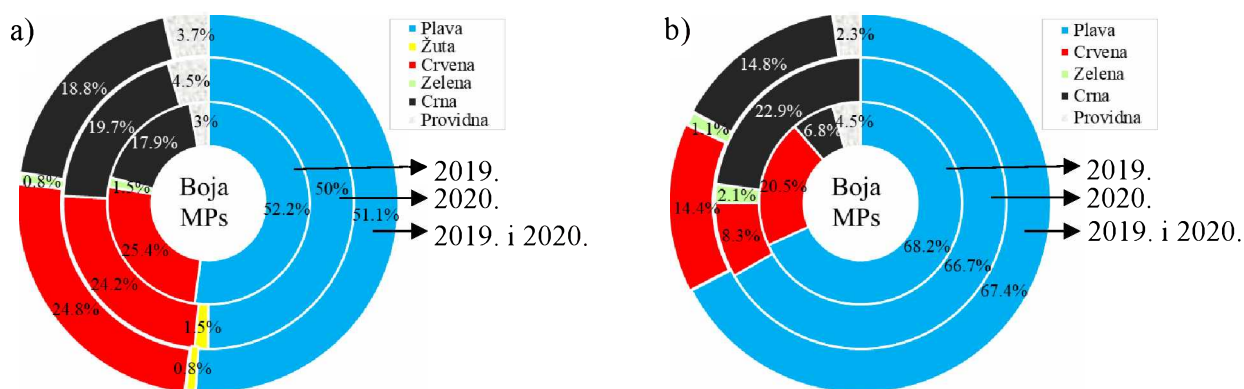
Slika 6.13 Procentualna zastupljenost oblika MPs u uzorcima barbuna (a) i oslića (b) tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i zbirno tokom cjelokupnog perioda istraživanja

Tokom cjelokupnog istraživanja, zastupljenost čestica MPs na osnovu tipa oblika u uzorcima oslića kretala se u sledećem nizu: filamenti (68.6%) > filmovi (20.2%) > fragmenti (11.2%). Zastupljenost različitih oblika MPs u uzorcima oslića nije se razlikovala u odnosu na godinu uzorkovanja. Dominantan tip oblika MPs u uzorcima oslića bili su filamenti sa 54.5% tokom 2019. godine i 82.7% tokom 2020. godine, praćeni filmovima i fragmentima (Slika 6.13b).

Kao i u uzorcima barbuna, ni u uzorcima oslića nije identifikovana primarna MPs (granule). Ovi rezultati ukazuju da su čestice MPs ingestirane od strane barbuna i oslića u morskoj sredini nastale usitnjavanjem i fragmentacijom krupnijih djelova plastike. U obje analizirane vrste riba, uočena je velika zastupljenost filamenata. Drugi dominantan oblik MPs u uzorcima barbuna bili su fragmenti, a u uzorcima oslića filmovi (Slika 6.13).

Na Slici 6.14 je dat prikaz procentualne zastupljenosti boje MPs u uzorcima barbuna i oslića tokom 2019 i 2020. godine ponaosob i zbirno tokom cjelokupnog perioda istraživanja. Ukupna zastupljenost čestica MPs na osnovu boje u uzorcima barbuna tokom cjelokupnog istraživanja kretala se nizom: plava (51.1%) > crvena (24.8%) > crna (18.8%) >

providna (3.7%) > zelena (0.8%) > žuta (0.8%). Zastupljenost boja MPs u ispitivanim uzorcima barbuna se razlikovala po sadržaju zelene, odnosno žute boje u ispitivanim godinama, pa je 2019. godine bila zastupljena zelena, a 2020. godine žuta boja MPs u uzorcima barbuna, sa vrijednošću od po 1.5%. Tokom obje istraživačke godine plava boja je bila najzastupljenija boja MPs. Zastupljenost crvene boje MPs bila je slična tokom obje istraživačke godine (25.4% – 2019 i 24.2% – 2020), dok je zastupljenost crne i providne boje MPs bila nešto niža u uzorcima barbuna iz 2019. godine (17.9% i 3%) u odnosu na uzorke barbuna iz 2020. godine uzorkovanja (19.4% i 4.5%) (Slika 6.14a).

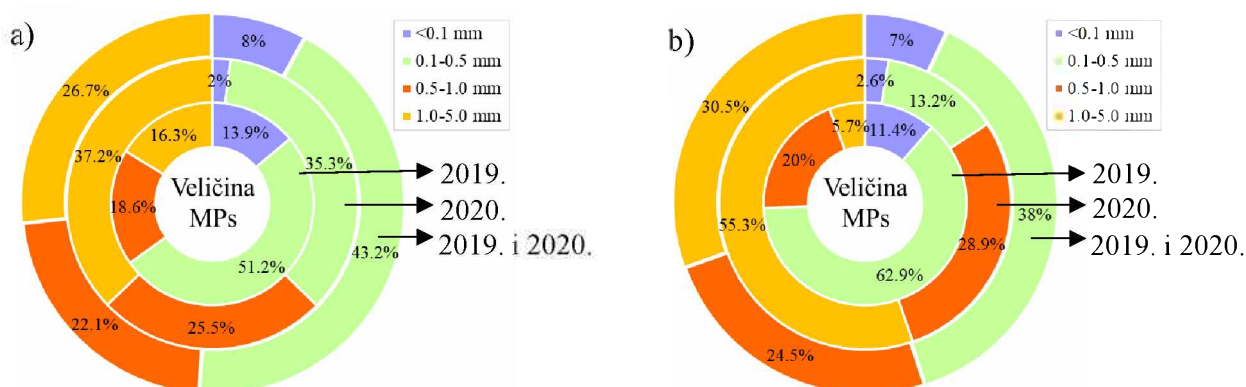


Slika 6.14 Procentualna zastupljenost boje MPs u uzorcima barbuna (a) i oslića (b) tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i zbirno tokom cjelokupnog perioda istraživanja

Ukupna zastupljenost boje MPs u uzorcima oslića tokom cjelokupnog istraživanja kretala se u sledećem nizu: plava (67.4%) > crna (14.8%) > crvena (14.4%) > providna (2.3%) > zelena (1.1%). Plava boja MPs je bila najzastupljenija u uzorcima oslića uzorkovanih 2019. godine (prosječna vrijednost od 68.2%), kao i u uzorcima oslića uzorkovanih 2020. godine (prosječna vrijednost 66.7%). Poslije plavih čestica MPs, u uzorcima oslića iz 2019. godine, bile su dominantne crvene čestice MPs (20.5%), zatim crne (6.8%) i providne (4.5%), dok su u uzorcima oslića iz 2020. godine najviše bile zastupljene crne (22.9%), zatim crvene (8.3%) i zelene (2.1%) čestice MPs (Slika 6.14b).

U obje vrste ispitivanih riba, dominantna boja MPs tokom cjelokupnog istraživanja bila je plava, a zatim crvena i crna. Žuta boja MPs je uočena samo u uzorcima barbuna i njena zastupljenost bila je veoma mala u poređenju sa ostalim identifikovanim bojama MPs u analiziranim uzorcima riba (Slika 6.14).

Procentualna zastupljenost veličine MPs u uzorcima barbuna i oslića tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i zbirno tokom cjelokupnog perioda istraživanja, prikazana je na Slici 6.15. Što se tiče veličine čestica MPs, njena zastupljenost u uzorcima barbuna tokom cjelokupnog istraživanja kretala se u sledećem nizu: 0.1–0.5 mm (43.2%); 0.5–1.0 mm (22.1%); 1.0–5.0 mm (16.7%); <0.1 mm (8%). Veličina čestica MPs u uzorcima barbuna je varirala u zavisnosti od godine uzorkovanja, pa je tokom 2019. godine dominantna veličina čestica MPs bila 0.1–0.5 mm sa zastupljenošću od 51.2%, zatim 0.5–1.0 mm, 1.0–5.0 mm i <0.1 mm sa zastupljenošću od 18.6%, 16.3% i 13.9%, redom. Tokom 2020. godine, zastupljenost veličine čestica MPs u uzorcima barbuna kretala se u opadajućem nizu: 1.0–5.0 mm (37.2%); 0.1–0.5 mm (35.3%); 0.5–1.0 mm (25.5%); <0.1 mm (2%) (Slika 6.15a).

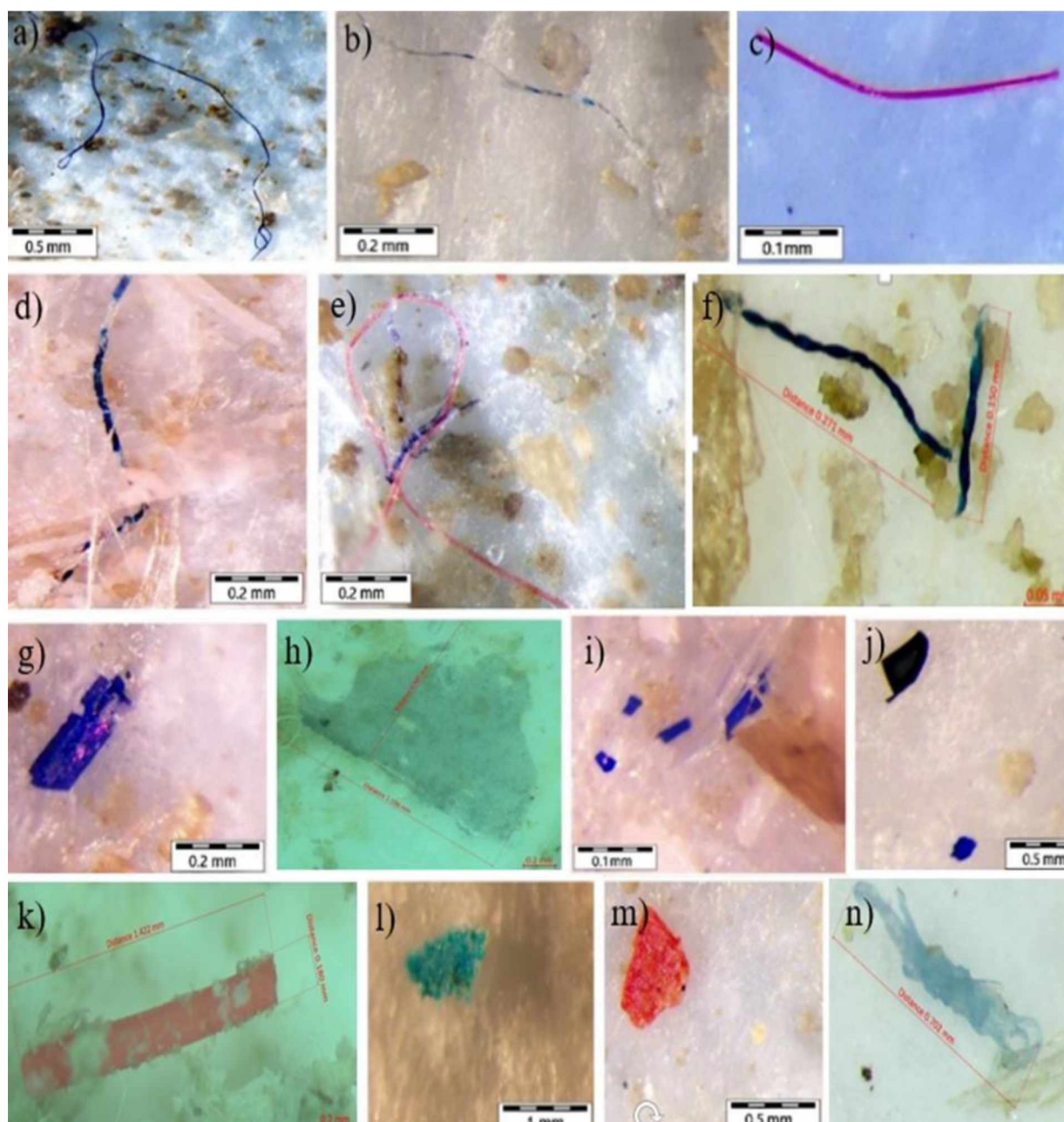


Slika 6.15 Procentualna zastupljenost boje MPs u uzorcima barbuna (a) i oslića (b) tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i zbirno tokom cjelokupnog perioda istraživanja

Tokom cjelokupnog istraživanja, zastupljenost veličine čestica MPs u uzorcima oslića kretala se u sledećem nizu: 0.1–0.5 mm (38%); 1.0–5.0 mm (30.5%); 0.5–1.0 mm (24.5%); <0.1 mm (7%). Veličine čestica MPs identifikovane u osliću varirale su u zavisnosti od godine uzorkovanja. Tokom 2019. godine dominantna veličina čestica MPs bila je 0.1–0.5 mm sa zastupljenošću od 52.9%, praćena sledećim veličinama: 0.5–1.0 mm (20%); <0.1 mm (11.4%); 1.0–5.0 mm (5.7%). Tokom 2020. godine, dominantna veličina čestica MPs bila je 1.0–5.0 mm (55.3%), a zatim 0.5–1.0 mm (28.9%); 0.1–0.5 mm (13.2%); < 0.1 mm (2.6%) (Slika 6.15b).

U obje analizarne vrste riba, ingestirane čestice MPs su bile u okviru veličine kojom se definiše MPs, 0.1–5.0 mm. Ukupna zastupljenost MPs tokom cjelokupnog istraživanja u odnosu na veličinu čestica nije se razlikovala između različitih vrsta riba, Slika 6.15.

Na Slici 6.16 je dat prikaz najzastupljenijih oblika, veličine i boje MPs u uzorcima riba.

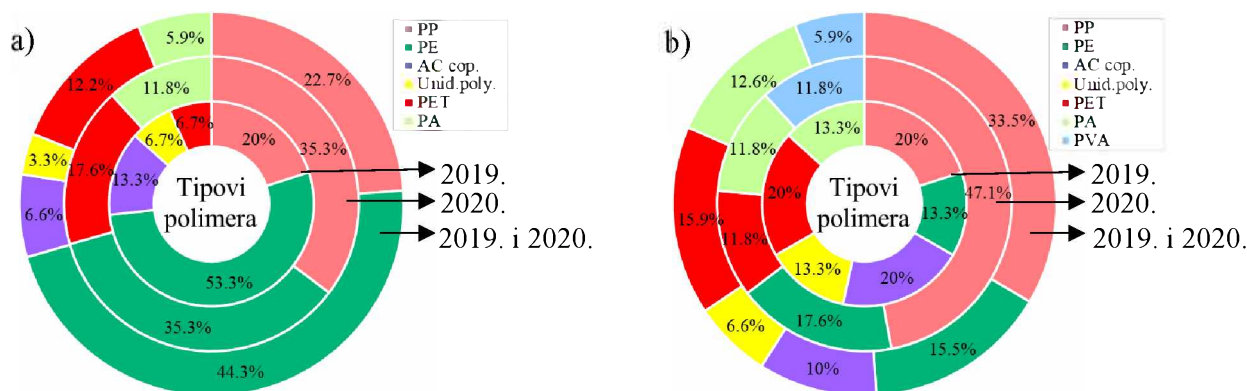


Slika 6.16 Identifikovane čestice MPs u uzorcima riba (različite boje, veličine i oblika) primjenom optičkog mikroskopa Olympus SZX16: filamenti (a–f), filmovi (g–j) i fragmenti (k–n)

6.2.2 Hemijska identifikacija mikroplastike u ribama

Ukupno 26.5% ingestiranih čestica MPs od strane barbuna (22.4% – 2019. i 31.5% – 2020.) i 35.5% ingestiranih čestica MPs od strane oslića (34% – 2019. i 37% – 2020.) koje predstavljaju najčešće čestice MPs u svim uzorcima barbuna i oslića, analizirane su u cilju identifikacije tipova polimera primjenom FTIR spektroskopije. Hemijskom analizom pozitivno su identifikovane kao polimerne čestice 84.3% analiziranih čestica MPs u uzorcima barbuna, odnosno 81.9% analiziranih čestica MPs u uzorcima oslića. Pored polimera, identifikovane su i nepolimerne čestice, kao što su: celuloza, neorganske komponente i prirodni materijali. Svi rezultati su korigovani prema nivou polimernih čestica MPs.

Na Slici 6.17 je dat prikaz procentualne zastupljenosti polimera u uzorcima barbuna i oslića tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i zbirno tokom cjelokupnog perioda istraživanja.



Slika 6.17 Procentualna zastupljenost tipova polimera u uzorcima barbuna (a) i oslića (b) tokom 2019. i 2020. godine ponaosob i zbirno tokom cjelokupnog perioda istraživanja

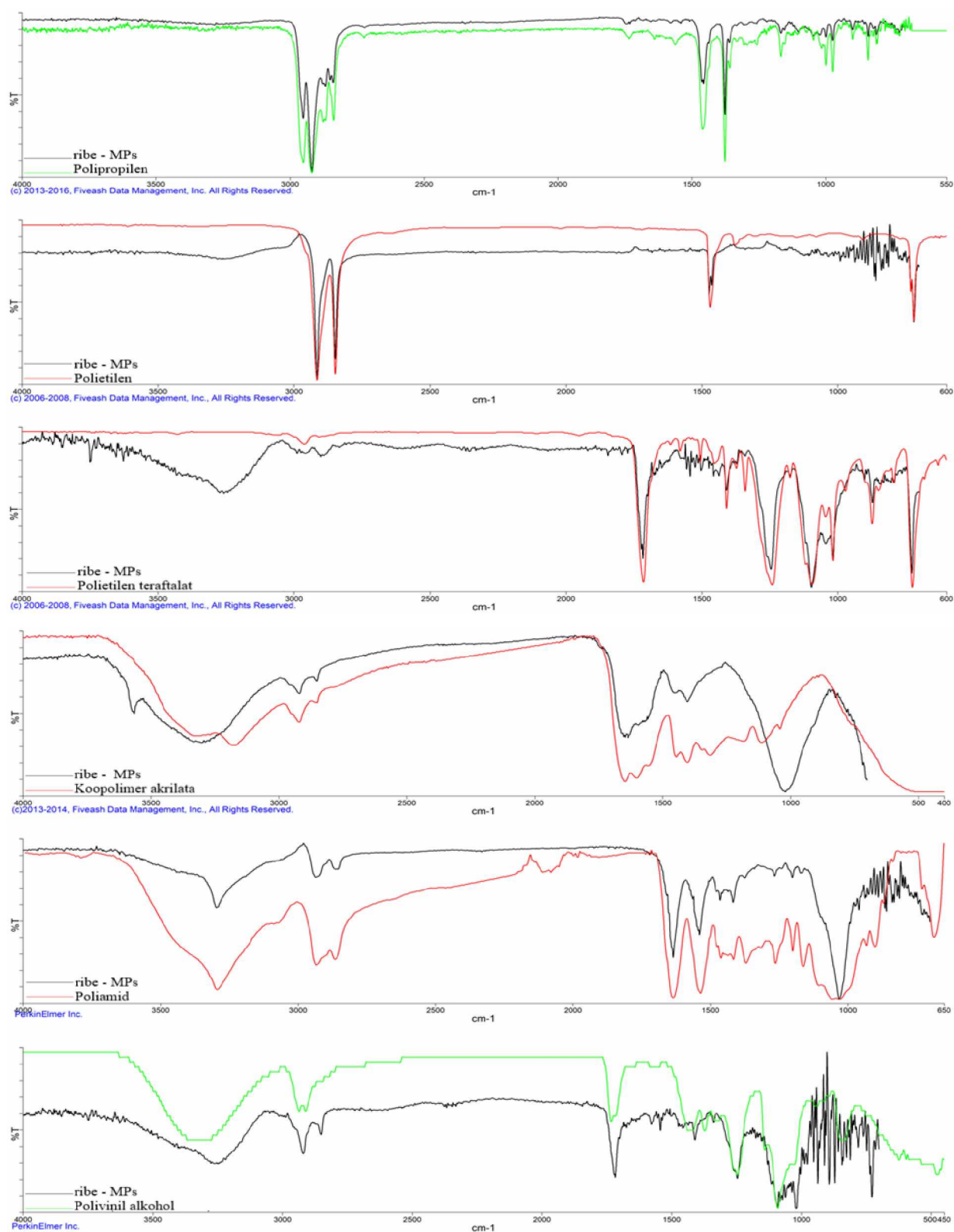
U uzorcima barbuna tokom cjelokupnog istraživanja, identifikovani su sledeći tipovi polimera: polietilen (PE), polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PET), poliamid (PA) i akrilatni kopolimeri (AC cop.). Neke čestice MPs nijesu mogle da se odrede primjenom FTIR spektroskopije, slično kao i u uzorcima sedimenta, označene su kao neidentifikovani polimeri (Unid.poly.). U uzorcima barbuna iz 2019. godine primjećuje se dominantna zastupljenost PE (53.3%), zatim PP (20%) i nešto niža zastupljenost AC cop. (13.3%), PET (6.7%) i Unid.poly. (6.7%), dok u uzorcima iz 2020. godine, zabilježena je jednaka zastupljenost PE i PP (sa po 35.3%), praćena PET (17.6%) i PA (11.8%). Generalno, tokom obje istraživačke godine,

dominantni tipovi polimera u uzorcima barbuna bili su PE i PP, a zatim PET. Razlika između zastupljenosti različitih tipova polimera u uzorcima barbuna tokom dvije istraživačke godine ogleda se u prisustvu AC cop. i Unid.poly. u barbunu iz 2019. godine i prisustvu PA u barbunu uzorkovanom tokom 2020. godine, Slika 6.17a.

Tokom cjelokupnog istraživanja, u uzorcima oslića su identifikovani sledeći tipovi polimera: polipropilen (PP), polietilen (PP), polietilen tereftalat (PET), poliamid (PA), akrilatni kopolimeri (AC cop.), polivinil alcohol (PVA), kao i neidentifikovani polimeri (Unid.poly.). Tokom 2019. godine u uzorcima oslića, PP, PET i AC cop. su imali jednaku zastupljenost sa po 20%, dok su PE, PA i Unid.poly. imali jednaku zastupljenost sa po 13.3%. U uzorcima oslića iz 2020. godine, primjećuje se dominantna zastupljenost PP (47.1%), zatim PE (17.6%) i jednaka zastupljenost PET i PA i PVA (sa po 11.8%). Sličnost između zastupljenosti polimera u uzorcima oslića u odnosu na godinu uzorkovanja primjećuje se u sadržaju PA, PE. Međutim, razlike se odnose na sadržaj PP koji je veći od dva puta i sadržaju PET koji je skoro dva puta manji u uzorcima oslića uzorkovanim 2020. godine u odnosu na uzorke oslića uzorkovane 2019. godine. Takođe, tokom 2019. godine u uzorcima oslića su bili zastupljeni AC cop. i Unid.poly., a tokom 2020. godine PVA, Slika 6.17b.

Razlike u zastupljenosti identifikovanih polimera tokom cjelokupnog istraživanja primjetne su u odnosu na vrstu ribe. U barbunu dominantan tip polimera je PE, dok je u osliću PP. Primjećuje se slična zastupljenost PP i PET u uzorcima barbuna i oslića. Zastupljenost PA i Unid.poly. bila je duplo viša u uzorcima oslića u odnosu na uzorke barbuna, takođe zabilježena je veća vrijednost AC cop. u uzorcima oslića, dok PVA nije identifikovan u uzorcima barbuna, Slika 6.17.

Na Slici 6.18 je dat prikaz najzastupljenijih FTIR spektara polimera u uzorcima riba.



Slika 6.18 Primjeri spektara FTIR spektroskopije različitih identifikovanih polimera u uzorcima riba

6.2.3 Poređenje učestalosti ingestije MPs i karakteristika MPs u ribama sa podacima iz literature

Učestalost ingestije MPs, u ovoj studiji, razlikovala se u odnosu na vrstu ispitivane ribe. Tačnije, bentopelagični organizmi, kao što je oslić, kreću se i žive u okviru dva staništa pa imaju veću mogućnost interakcije, a time i ingestije MPs u odnosu na barbun koji je bentosna vrsta koja se kreće i živi na jednom staništu (Digka i dr., 2018; Avio i dr., 2019; Giani i dr., 2019), što je potvrđeno u ovoj studiji.

Područja uzorkovanja u ovom istraživanju se razlikuju po ekološkim karakteristikama i antropogenim aktivnostima. Uočene razlike u procentu ingestije MPs i prosječnom broju MPs/jedinki od strane ispitivanih riba u odnosu na područje uzorkovanja (Bokokotorski zaliv i otvoreno more) mogu odražavati uticaj lokalnih aktivnosti, ali i hidrografskih uslova kao što su oticanje rijeka, cirkulacija vode i sezonska varijabilnost strujanja. Do sličnih zapažanja došao je i Avio i dr. (2019).

Razlike u učestalosti ingestije MPs od strane oslića u odnosu na godinu uzorkovanja i period uzorkovanja mogu biti posledice antropogenih uticaja usled povećane turističke aktivnosti i akumulacije MPs (Vlada Crne Gore, 2019a). Slično zapažanje je uočeno i za zastupljenost MPs u sedimentu tokom ispitivanja. Claessens i dr. (2011) ukazuju da su intenzivne turističke i ribolovne aktivnosti jedne od glavnih izvora MPs u priobalnom dijelu mora.

U poređenju sa literaturnim podacima, učestalost ingestije MPs od strane barbuna u ovim istraživanjima (58.6%) bila je niža od nivoa uočenih u uzorcima barbuna iz Turske, Sredozemno more (66%) i viša od nivoa uočenih u uzorcima barbuna iz Jadranskog mora sa obale Italije (29%), Sredozemnog mora sa obale Italije (16.1%), Grčke (32%) i Španije (18.8%) (Bellas i dr., 2016; Güven i dr., 2017; Digka i dr., 2018; Giani i dr., 2019), Tabela 6.6.

Učestalost ingestije MPs od strane oslića sa obale Italije, od različitih autora, kretala se od 28.2% do 46.5%, što je niže od vrijednosti dobijenih u ovoj studiji (54%) (Avio i dr., 2019; Giani i dr., 2019; Mancuso i dr., 2019). Veoma niska učestalost ingestije MPs od strane oslića, u odnosu na rezultate dobijene ovim istraživanjem, je zabilježena na obalama Atlantskog okeana u Španiji (16.7%) (Bellas i dr., 2016), Tabela 6.6.

Prosječan broj unesene MPs/jedinki u GIT barbuna i oslića kod pozitivnih uzoraka riba tokom cjelokupnog istraživanja (2.9 ± 0.5 i 3.2 ± 1.0 čestica MPs/jedinki, redom) bila je veća od vrijednosti navedenih u literaturi za iste vrste riba koje su se kretale od 1.0 do 2.1 ± 1.4 čestica

MPs/jedinki za barbun (Bellas i dr., 2016; Güven i dr., 2017; Digka i dr., 2018; Avio i dr., 2019; Giani i dr., 2019) i od 1.0 do 1.4 ± 0.5 čestica MPs/jedinki za oslić (Bellas i dr., 2016; Avio i dr., 2019; Giani i dr., 2019), Tabela 6.6. Uzimajući u obzir prosječan broj MPs/jedinki kod svih ispitivanih pojedinaca, dobijene vrijednosti u ovoj studiji za barbun i oslić su veće od vrijednosti iz literaturnih podataka (Tabela 6.6).

Tabela 6.6 Poređenje učestalosti ingestije MPs u ribama sa podacima iz literature

Vrsta ribe	Područje uzorkovanja	n° analiziranih riba na prisustvo MPs	Učestalost ingestije (%)	Prosječan n° MPs u pozitivnim uzorcima ribe	Literatura
<i>M. barbatus</i>	Crna Gora (Jadransko more)	70	58.6	2.9 ± 0.5	Ova studija
	Italija (Jadransko more)	28	19.2	1.5 ± 0.7	Avio i dr., 2019
	Italija (Jadransko more)	38	29	1.0	Giani i dr., 2019
	Italija (Sredozemno more)	94	16.1	1.1 ± 0.2	Giani i dr., 2019
	Grčka (Sredozemno more)	25	32	1.5 ± 0.3	Digka i dr., 2018
	Turska (Sredozemno more)	207	66	2.1 ± 1.4	Güven i dr., 2017
	Španija (Sredozemno more)	128	18.8	1.9 ± 1.3	Bellas i dr., 2016
<i>M. merluccius</i>	Crna Gora (Jadransko more)	50	54	3.2 ± 1	Ova studija
	Italija (Jadransko more)	20	35	1.6 ± 0.1	Avio i dr., 2019
	Italija (Jadransko more)	36	30.6	1.1 ± 0.3	Giani i dr., 2019
	Italija (Sredozemno more)	61	28.2	1.4 ± 0.5	Giani i dr., 2019
	Italija (Sredozemno more)	67	46.3	/	Mancuso i dr., 2019
	Španija (Atlanski okean)	12	16.7	1.0	Bellas i dr., 2016

Razlike u ingestiji MPs kao i u prosječnom broju MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima uočene među studijama istraživanja za iste vrste riba mogle bi nastati zbog stvarnih varijacija kontaminacije MPs između proučavanih oblasti ili bi mogle da budu posledice primjene različitih metodologija i protokola istraživačkih timova. Zbog navedenog, javlja se potreba za usaglašavanjem protokola i metodologije uzorkovanja, ekstrakcije, analize i identifikacije MPs kako bi se omogućila tačna procjena nivoa ingestije MPs, kao i da se poveća uporedivost dobijenih podataka (Lusher i dr., 2017; Giani i dr., 2019). Standardizovana metodologija će omogućiti procjenu nivoa MPs u morskom ekosistemu kako na regionalnim tako i većim razmjerama (Fossi

i dr., 2018, Digka i dr., 2018). Parametri životne sredine kao što su okeanografski uslovi, priliv kopnenih voda, morske struje, navike u ishrani svake vrste, kao i različiti antropogeni faktori između različitih geografskih područja, neophodno je uzeti u obzir prilikom procjene ingestije MPs od strane morskih organizama (Giani i dr., 2019).

U skladu sa prethodnim studijama, dominantan oblik MPs identifikovan u uzorcima barbuna i oslića tokom dvogodišnje studije bili su filamenti (Lusher i dr., 2013; Neves i dr., 2015; Bellas i dr., 2016; Güven i dr., 2017; Alomar i dr., 2017; Anastasopoulou i dr., 2018; Giani i dr., 2019). Jedni od najčešćih izvora filamenata u morskim ekosistemima su mašine za pranje veša, ispusti otpadnih voda i ribolovne aktivnosti (Andrady, 2011; Browne i dr., 2011; Neves i dr., 2015; Anastasopoulou i dr., 2018; Ory i dr., 2018). Neki autori isključuju filamente iz rezultata jer postoji rizik od kontaminacije iz vazduha (Foekema i dr., 2013; Torre i dr., 2016), dok Giani i dr. (2019) navode da je neophodno uključiti filamente u rezultatima, s obzirom na veliki broj njihovih izvora u morskoj sredini. U ovoj studiji, pored filamenata koji su zastupljeni u obje ispitivane vrste, u uzorcima barbuna bili su zastupljeni fragmenti, a u osliću i filmovi. Fragmenti su čvrste čestice, veće gustine, koji se najčešće istalože na sedimentu, pa bivaju dostupni bentosnim vrstama, kao što je barbun. Filmovi su čestice niže gustine i zastupljene su kako u sedimentu, tako i u vodenoj fazi, zbog čega nije iznenađujuće da su identifikovani u osliću koji je bentopelagična vrsta ribe. Slična zapažanja su prezentovali Avio i dr. (2019) i Giani i dr. (2019). Ovi rezultati potvrđuju važnost oblika MPs koji indirektno odražava njihovu pojavu u morskim ekosistemima, a samim tim i njihovu bioraspoloživost na različitim staništima (Pellini i dr., 2018).

Boja MPs utiče na njihovu bioraspoloživost zbog sličnosti sa plijenom (Wright i dr., 2013; Renzi i dr., 2018). Identifikovane boje MPs u uzorcima riba su bile uporedive sa literaturnim podacima, gdje su plava, crvena, crna i providna bile dominantne boje (Rummel i dr., 2016; Bellas i dr., 2016; Alomar i dr., 2017). Najčešća boja MPs kod obe vrste riba bila je plava, što ukazuje da su plave plastične boce i kese u širokoj upotrebi i na crnogorskom primorju, što je u saglasnosti sa drugim studijama (Romeo i dr., 2015; Guven i dr., 2017; Digka i dr., 2018)

Sve identifikovane čestice MPs bile su manje od 5 mm. Preovlađujuća klasa veličine bila je u rasponu od 0.1–0.5 mm. Slične rezultate predstavili su Guven i dr., 2017 i Digka i dr., 2018.

Dominantni tip polimera u ispitivanim ribama bio je PE, PP, PET, praćen AC cop., PA i PVA što je u skladu sa nalazima drugih istraživanja u Jadranu, Sredozemnom moru i širom svijeta (Cozar i dr., 2015; Neves i dr., 2015; Avio i dr., 2017; Digka i dr., 2018). PE i PP su najčešća

plastika na globalnom nivou i najdominantniji plastični ostaci širom svijeta, koji potiču uglavnom od plastičnih kesa i boca (Cózar i dr., 2015; Suaria i dr., 2016; Avio i dr., 2017). PA polimeri se široko koriste u ribarskoj industriji, PET u odjevnim vlaknima, ambalaži, dok AC cop. ima široku primjenu u kozmetičkoj industriji (Neves i dr., 2015; Bošković i dr., 2021). Veća zastupljenost polimera male gustine kao što su PP i PE u GIT–u ispitivanih riba ukazuje da su ovi polimeri bili prisutni u sedimentu (Pellini i dr., 2018; Bošković i dr., 2021). Pojava biofilmova na plutajućoj MPs može povećati gustinu čestica MPs, a samim tim i svojstva potonuća, favorizujući njihovo taloženje na morskom sedimentu (Lobelle i Cunliffe, 2011). Različita zastupljenost polimera u uzorcima barbuna i oslića ukazuje na njihovu raspodjelu u morskoj vodi i sedimentu, a samim tim i njihovu dostupnost različitim morskim organizmima. Distribucija identifikovanih polimera se uglavnom može objasniti hidrodinamičkom cirkulacijom Jadranskog mora, posebno priobalnim strujanjima i kruženjem morske vode što može otežati identifikaciju originalnih izvora plastike u morskoj sredini (Pellini i dr., 2018).

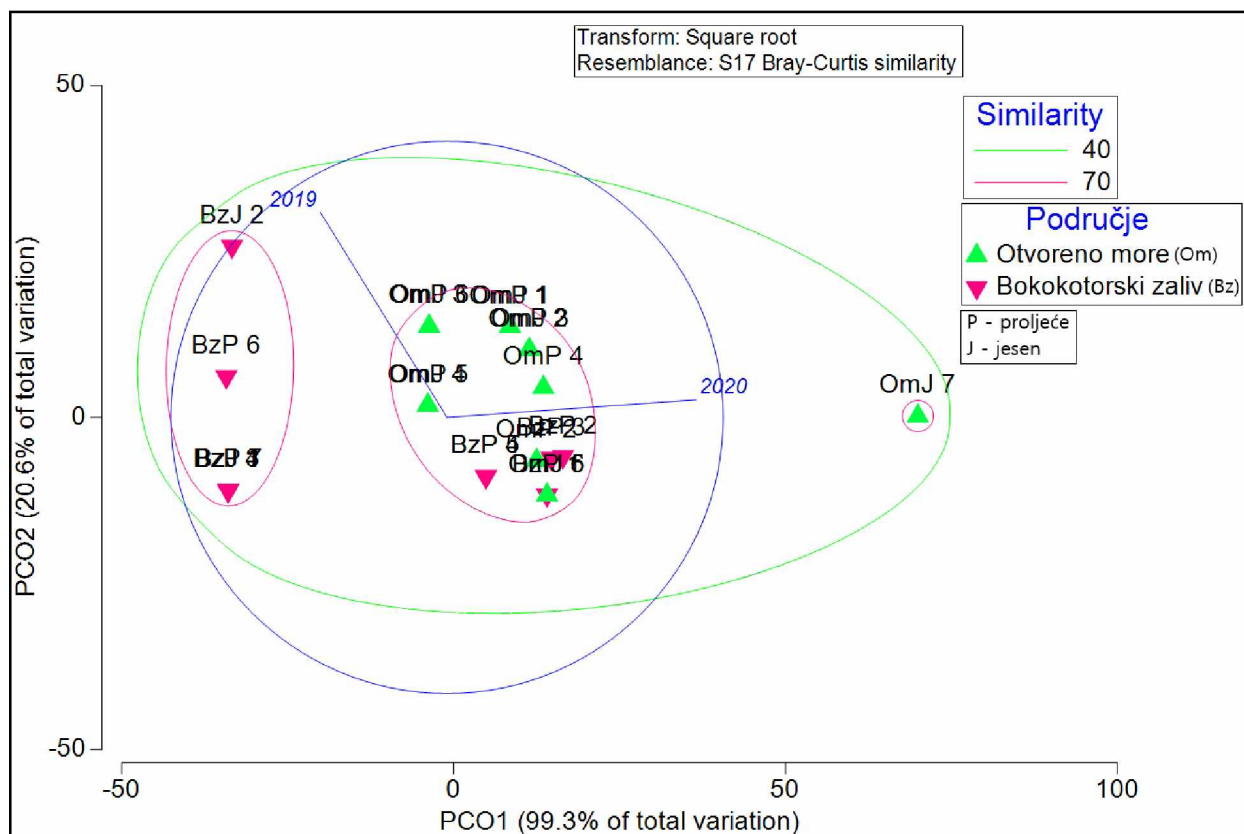
Rezultati ove studije potvrđuju da su barbun i oslić značajne bioindikatorske vrste za praćenje zagađenja mora MPs (Bellas i dr., 2016). Oslić se pokazao kao osjetljiviji i reprezentativniji bioindikator za praćenje zagađenja mora MPs, s obzirom na veću mogućnost interakcije, a samim tim i ingestije MPs u okviru dva staništa: vodeni stub i sediment (Avio i dr., 2019; Giani i dr., 2019).

Velika zastupljenost MPs u ribama pronađena u ovim istraživanjima ukazuje na to da je region crnogorskog Jadrana ozbiljno pogođen zagađenjem MPs, što pokazuju i rezultati zastupljenosti MPs u površinskom sedimentu sa crnogorskog primorja dobijeni u ovoj studiji. Takođe, ingestija MPs od strane ispitivanih vrsta riba može ukazati da je MPs, pored površinskog sedimenta (Bošković i dr., 2021), prisutna i u morskoj vodi. Dobijeni rezultati daju uvid o prisustvu MPs u komercijalno važnim vrstama riba na crnogorskom primorju. Da bi se utvrdile implikacije ingestije MPs na zdravlje riba, potencijalni štetni efekti MPs, uloga MPs kao vektora zagađivača ali i potencijalni prenos MPs kroz lanac ishrane i osigurala bezbjednost za zdravlje ljudi usled sve veće upotrebe morskih plodova, neophodna su kompleksnija i kontinuirana istraživanja. Identifikacija ingestirane MPs od strane riba mogla bi poslužiti kao polazna tačka o procjeni izloženosti morskih organizama MPs i utvrđivanja njihovih potencijalnih efekata na ribe.

6.2.4. Analiza glavnih koordinata i klasterijska analiza podataka mikroplastike u ribama

Analizom glavnih koordinata i klasterijskom analizom izvršeno je grupisanje i predstavljanje uzoraka riba prema području, sezonama i godini uzorkovanja, na osnovu zastupljenosti MPs u GIT-u barbuna i oslića. Analiza je obavljena pojedinačno za obje vrste riba, kao i zbirno za cjelokupan period istraživanja u odnosu na zastupljeni tip oblika MPs i polimera.

Na Slici 6.19 je predstavljena zastupljenosti MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna tokom cijelog perioda istraživanja, u odnosu na područje, sezonu i godinu uzorkovanja, zajednička PCO i CO analize.



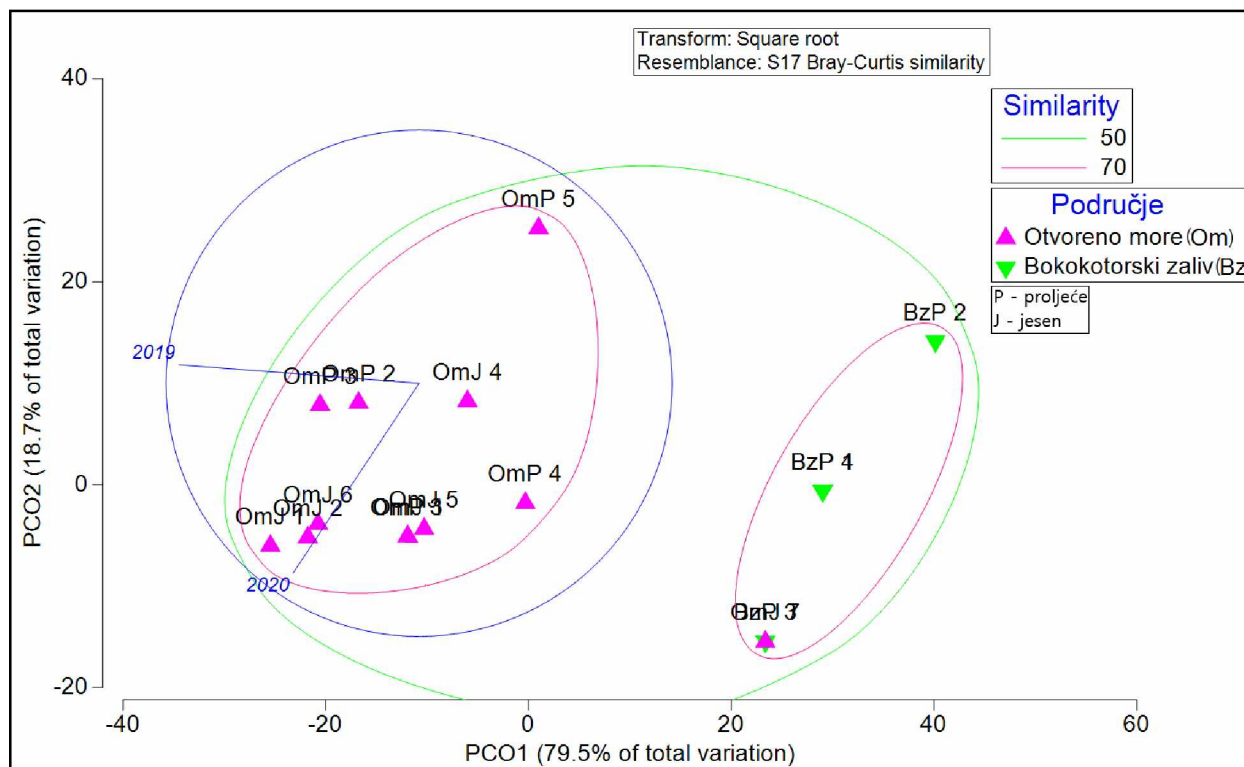
Slika 6.19 Zastupljenost MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna u odnosu na područje, sezone i godinu uzorkovanja, PCO + CO analiza

Na Slici 6.19 se vide tri odvojena klastera, čija međusobna sličnost i povezanost iznosi 40%. Prvi klaster obuhvata uzorke barbuna iz Bokotorskog zaliva koje karakteriše niža ingestija MPs/jedinki, drugi klaster obuhvata uglavnom uzorke barbuna sa otvorenog mora koje u

zajednički klaster vezuje sličan broj ingestirane MPs/jedinki. Treći klaster predstavlja uzorak barbuna sa otvorenog mora koji je uzorkovan 2020. godine i kojeg karakteriše najveća ingestija MPs/jedinki. Ukupna sličnost i povezanost uzoraka barbuna unutar klastera ponaosob je između 70–80%. Rezultati ispitivanih promjenljivih prikazani su i PCO analizom, korišćenjem dvije glavne komponente koje zbirno iznose 119.9% ukupnih varijacija, Slika 6.19. Položaj uzoraka barbuna (jesen 2019. godine) u Bokokotorskom zalivu, u odnosu na PCO1 osu, uslovljen je nedostatkom uzoraka barbuna tokom jesenjeg perioda 2020. godine u Bokokotorskom zalivu. Uzorci barbuna iz Bokokotorskog zaliva sakupljeni tokom proljeća 2020. godine su imali veću zastupljenost MPs/jedinki u odnosu na barbun uzorkovan tokom iste sezone i područja u 2019. godini, što definiše njihov položaj na PCO1 osi, kao i položaj u istom klasteru, Tabela 6.5, Slika 6.19. Nisu identifikovane značajne razlike u broju MPs/jedinki kod barbuna ulovljenog na otvorenom moru u odnosu na različiti period uzorkovanja (proljeće–jesen) i različitu godinu uzorkovanja (2019–2020), Slika 6.19.

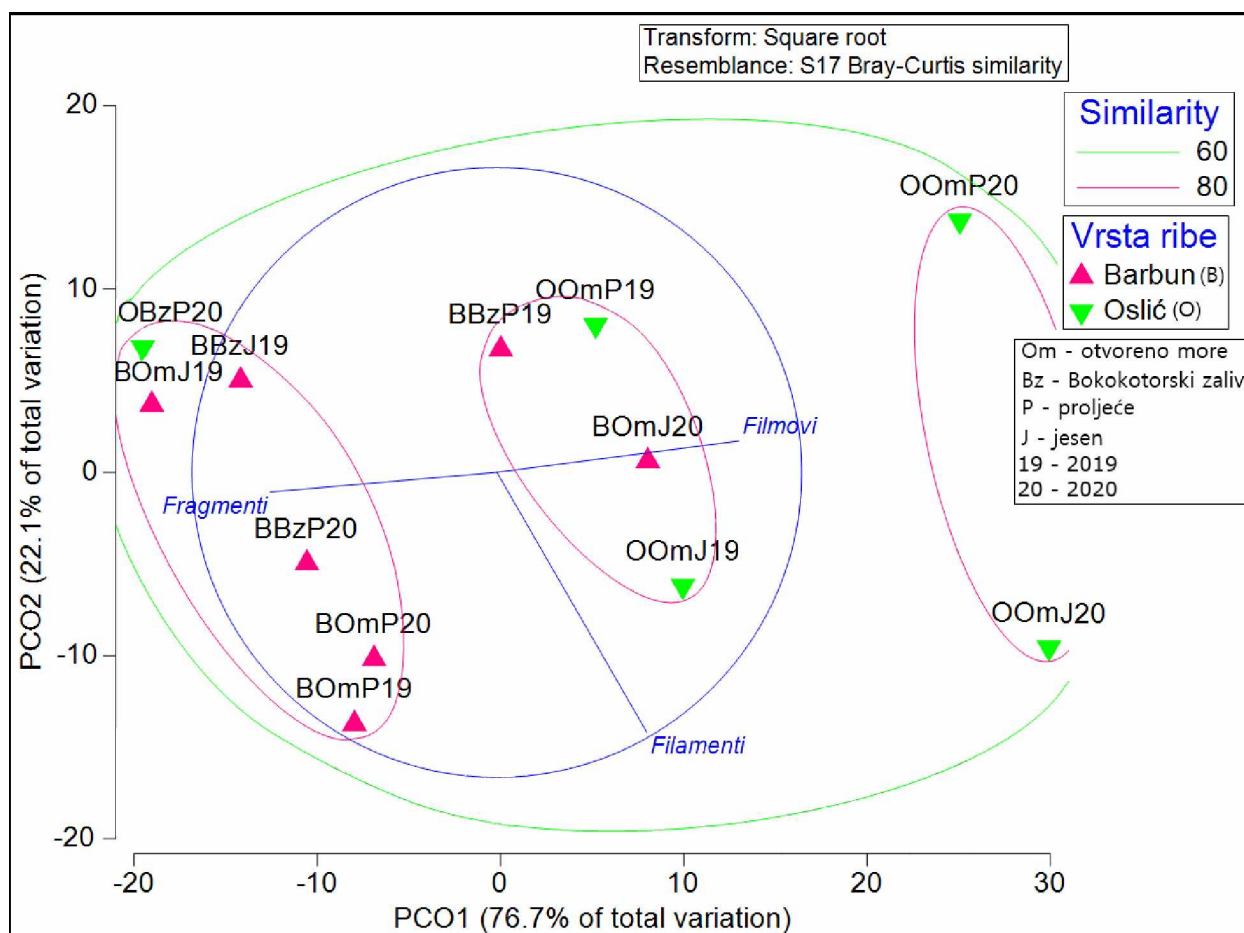
Na Slici 6.20 dat je prikaz zastupljenosti MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima oslića tokom cijelog perioda istraživanja, u odnosu na područje, sezone i godinu uzorkovanja, zajednička PCO i CO analize. Na Slici 6.20 se vide dva klastera: prvi klaster obuhvata uzorke oslića iz Bokokotorskog zaliva, a drugi klaster uzorke oslića sa otvorenog mora. Sličnost, a samim tim i povezanost između dva identifikovana klastera iznosi 40%, dok unutar klastera ona iznosi od 60–80%. Zbir dvije glavne komponente dobijene PCO analizom objašnjavaju 98.2% ukupnih varijacija. Na osnovu PCO i CO analize, uočava se razdvajanje uzoraka oslića u odnosu na područja uzorkovanja. Bitno je napomenuti da su uzorci oslića iz Bokokotorskog zaliva uzorkovani samo tokom 2020. godine, jer usled veoma loših vremenskih uslova i nemogućnosti ulova ribe u tim mjesecima, nije bilo moguće doći do uzorka ribe. Zastupljenost MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima oslića koji su uzorkovani u Bokokotorskom zalivu bila je niža od zastupljenosti MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima oslića koji su uzorkovani na otvorenom moru, što određuje njihov položaj u klasteru kao u raspored promjenljivih u dvodimenzionalnoj ravni (PCO), Slika 6.20, Tabela 6.5. Uzorci oslića uzorkovani tokom jesenjeg perioda su imali uglavnom veći broj MPs/jedinki u odnosu na oslić uzorkovan tokom proljećnjeg perioda na otvorenom moru, što se vidi na PCO2 osi. Zastupljenost MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima oslića razlikovao se u odnosu na godinu uzorkovanja, pri čemu je u uzorcima oslića tokom 2019. godine zabilježen veći

broj ingestirane MPs/jedinki u odnosu na 2020. godinu, što određuje njihov raspored na PCO analizi (PCO1 osa).



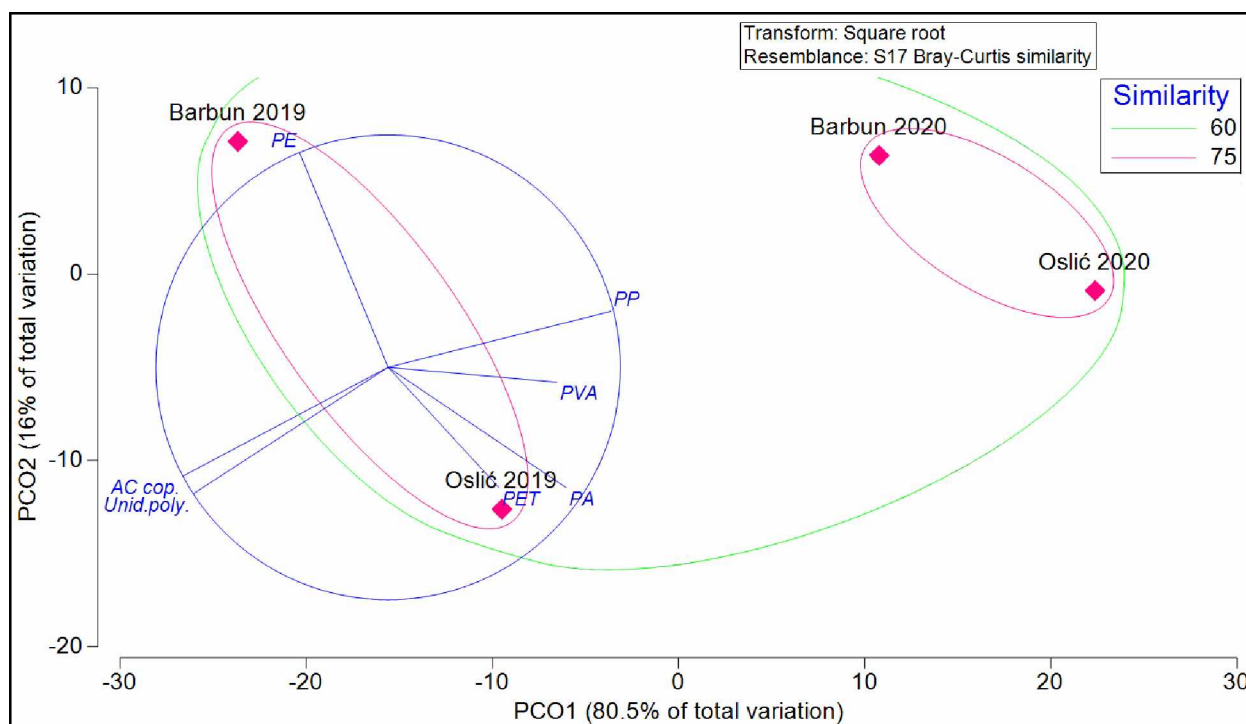
Slika 6.20 Zastupljenost MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima oslića u odnosu na područje, sezone i godinu uzorkovanja, PCO + CO analiza

Zastupljenost MPs u odnosu na tip oblika u uzorcima barbuna i oslića u zavisnosti od područja, sezone i godine uzorkovanja, PCO + CO analiza, prikazana je na Slici 6.21. Na Slici 6.21 vidimo tri klastera sa međusobnom povezanošću i sličnošću od 60%, dok unutar samih klastera ona iznosi 80%. Prvi klaster obuhvata uzorke oslića sa otvorenog mora uzorkovanog tokom 2020. godine, koje povezuje dominantna zastupljenost filmova. Drugi klaster obuhvata obje vrste ispitivanih riba, sa različitih područja, sezona i godine uzorkovanja, koje karakteriše veća zastupljenost filamenata i filmova i niža zastupljenost fragmenata. Dok treći klaster pretežno sačinjavaju uzorci barbuna u kojima su dominantni tipovi oblika MPs fragmenti, praćeni filamentima. Na osnovu klaster i PCO analize, koja zbirom dvije glavne komponente objašnjava 98.8% ukupnih varijacija, uočava se razdvajanje uzoraka oslića i barbuna u odnosu na zastupljeni tip oblika MPs.



Slika 6.21 Zastupljenost MPs u odnosu na tip oblika u uzorcima barbuna i oslića u zavisnosti od područja, sezone i godine uzorkovanja, PCO + CO analiza

Međusobni odnos zastupljenosti različitih polimera ingestiranih od strane barbuna i oslića tokom cjelokupnog istraživanja, PCO + CO analiza, prikazan je na Slici 6.22. Na Slici 6.22 se primjećuju dva klastera sa međusobnom povezanošću i sličnošću od 60%, dok unutar samih klastera ona iznosi oko 80%. Prvi klaster obuhvata uzorke oslića i barbuna uzorkovanih tokom 2019. godine, a koje povezuje slična zastupljenost AC cop., Unid.poly., kao i PP, Slika 6.22. Drugi klaster obuhvata uzorke oslića i barbuna uzorkovanih tokom 2020. godine, koje povezuje dominantna zastupljenost PP, a zatim PE, PA, PVA, PET i odsustvo AC cop. i Unid.poly., Slika 6.22. Položaj uzoraka riba uzorkovanih tokom dvije istraživačke godine u odnosu na zastupljenost identifikovanih polimera, prikazan je i pomoću PCO analize koja se poklapa sa klaster analizom. PCO analiza zbirom dvije glavne komponente iznosi 96.5% ukupnih varijacija.



Slika 6.22 Međusobni odnos zastupljenosti različitih polimera ingestiranih od strane barbuna i oslića tokom cjelokupnog istraživanja, PCO + CO analiza

6.2.5 Permutaciona multivarijantna analiza mikroplastike u ribama

PERMANOVA i Monte Carlo test korišćeni su za procjenu uticaja parametara poput: područja, sezone, godine uzorkovanja kao i vrste ribe, na ingestiju MPs od strane barbuna i oslića. Zastupljenost MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna i oslića u zavisnosti od područja, sezone, godine uzorkovanja kao i vrste ribe prikazana je u Tabeli 6.7.

Korelacija zastupljenosti MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna i oslića ponaosob i u kombinaciji, u odnosu na sezonu uzorkovanja ukazuje da korelacija postoji, da je pozitivna, ali da nije statistički značajna ($p > 0.05$). Nije postojala korelacija u odnosu na godinu uzorkovanja i zastupljenosti MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna i oslića, kao ni u kombinaciji dvije ispitivane vrste riba, iako je očekivano da postoji u uzorcima oslića. Očekivano je da će postojati razlika u zastupljenosti MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna i oslića sakupljenih u Bokokotorskom zalivu u odnosu na otvoreno more (područje uzorkovanja), pa je i zabilježena pozitivna korelacija koja je statistički značajna ($p < 0.05$) ponaosob za uzorke barbuna i oslića i u kombinaciji ova dva faktora. PCO i CO analiza, potvrđuju korelaciju u odnosu na područje

uzorkovanja i zastupljenost MPs/jedinki. Pozitivna korelacija koja je statistički značajna ($p < 0.05$) zabilježena je u odnosu na ispitivane vrste riba (barbun – oslić), kao i kombinacije faktora Područje \times Sezona i Područje \times Vrsta ribe. Kombinacija faktora Sezona \times Vrsta ribe ukazuje da korelacija postoji, da je pozitivna, ali da nije statistički značajna ($p > 0.05$), Tabela 6.7.

Tabela 6.7 Korelaciona analiza faktora poput: područja, sezone, godine uzorkovanja kao i vrste ribe, na zastupljenost MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna i oslića, PERMANOVA +

Monte Carlo test

	Pseudo-F	P (perm)	Unique perms	P (Monte Carlo)
Barbun				
Područje	14.133	0.0004	996	0.001
Sezona	0.5968	0.4877	997	0.495
Godina	/	/	/	/
Oslić				
Područje	13.473	0.0012	989	0.001
Sezona	1.1983	0.355	988	0.334
Godina	/	/	/	/
Barbun i oslić				
Područje	25.179	0.0001	994	0.0027
Sezona	1.4916	0.2859	997	0.2857
Godina	/	/	/	/
Vrsta ribe	15.741	0.0002	997	0.0007
Područje \times Sezona	7.6861	0.0071	998	0.0093
Područje \times Vrste riba	12.016	0.0005	997	0.0012
Sezona \times Vrste riba	0.8499	0.4448	997	0.4474

Generalno, rezultati permutacione multivarijantne analize ukazuju da postoje statističke korelacije u zastupljenosti MPs/jedinki u zavisnosti od područja uzorkovanja (Bokokotorski zaliv i otvoreno more), kao i u zavisnosti od vrste ribe (barbun i oslić). Godina uzorkovanja i sezona uzorkovanja nijesu značajno uticale na zastupljenost MPs/jedinki ispitivanih vrsta riba.

ZAKLJUČAK

U okviru istraživanja koje je obuhvatila ova doktorska disertacija utvrđeno je sledeće:

- Rezultati istraživanja pokazuju da se veće koncentracije Zn, Cu, Pb, As i Hg uglavnom nalaze u sedimentima sa lokacija unutar Bokotorskog zaliva, dok se veće koncentracije Fe, Mn, Cr, Ni i Cd uglavnom nalaze u sedimentima sa lokacija na otvorenom dijelu priobalnog mora.
- Koncentracije ispitivanih teških metala u sedimentima uglavnom su bile veće tokom jesenjeg perioda uzorkovanja u odnosu na prolječni period uzorkovanja. Za metale kao što su Cr i Hg, nijesu postojale značajne razlike u koncentracijama u sedimentima u odnosu na godinu uzorkovanja.
- Koncentracije As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Hg i Zn bile su uglavnom u okviru vrijednosti definisanih u pravilnicima. Izuzetak se javlja za metale Pb, Zn, Hg, Cr i Ni čije se izmjerene ekstremne vrijednosti odnose isključivo na pojedinačne rezultate zabilježene na lokacijama Tivat, Bar, Bijela i Ada Bojana.
- U uzorcima sedimenta sa lokacija Žanjice i Budva zabilježene su najniže koncentracije skoro svih ispitivanih metala; na lokaciji Ada Bojana zabilježene su najveće koncentracije Mn, Fe, Cr i Ni; lokacije Tivat, Bijela i Bar bilježe najveće koncentracije Pb, As, Hg, Cu, Zn i Cd.
- Na osnovu vrijednosti CF, sedimenti su uglavnom bili klasifikovani od nisko ($CF < 1$) do umjereno ($1 \leq CF \leq 3$) kontaminirani ispitivanim metalima, osim par izuzetaka gdje su sedimenti klasifikovani kao jako ($3 \leq CF \leq 6$) kontaminirani Pb, Hg, Zn, As, Cu, Fe i Ni i ekstremno ($CF \geq 6$) kontaminirani Pb, Hg, Cd i Cr.
- Vrijednosti PLI u ovom istraživanju bile su > 1 za sve ispitivane lokacije tokom četiri sezone uzorkovanja, osim na lokacijama Žanjice i Budva gdje su vrijednosti PLI bile < 1 . Dobijene vrijednosti PLI ukazuju da je sediment na crnogorskom primorju, izuzev navedenih lokacija, kontaminiran metalima.
- Igeo vrijednosti ukazuju da su ispitivane lokacije uglavnom kategorisane kao nezagađene ili neznatno do umjereno zagađene ispitivanim teškim metalima. Veće vrijednosti Igeo su uočene u sedimentima za Pb i Hg na lokaciji Tivat; Pb i Cd na lokaciji Bar i Cr na lokaciji

Ada Bojana, koje navedene lokacije kategoriše kao jako do ekstremno zagađena područja ovim metalima.

- Urbane i industrijske aktivnosti (sadašnje i bivše), turizam i lučke aktivnosti predstavljaju glavne izvore teških metala na crnogorskom primorju i značajno utiču na kvalitet morskog sedimenta. Kako sediment oslikava arhivu morske istorije i prošlih događaja, sedimenti crnogorskog primorja mogu predstavljati potencijalne sekundarne izvore teških metala, a istraživanja teških metala u površinskim sedimentima pružaju značajan uvid o zagađenju vodene sredine teškim metalima.
- Rezultati permutacione multivarijantne analize ukazuju da statističke korelacije koncentracija ispitivanih teških metala u sedimentu zavise od lokacija i područja uzorkovanja, dok ne zavise od godine uzorkovanja kao ni sezone uzorkovanja, što potvrđuju PCO i CO analiza.
- Razlike u koncentracijama ispitivanih metala u ribama u zavisnosti od sezona, područja i godine uzorkovanja nisu bile ravnomjerne i ne može se izvesti jedinstven zaključak. Na primjer; srednje koncentracije Fe, Hg i Mn u mišićnom tkivu barbuna i oslića bile su veće tokom 2019. godine; srednja koncentracija Zn tokom 2020. godine. Koncentracije As i Fe u uzorcima riba veće su tokom jesenjeg perioda uzorkovanja; Zn i Mn imali su veće vrijednosti tokom proljećnjeg uzorkovanja. Koncentracije As su bile veće u ribama sa otvorenog mora, dok su koncentracije Fe, Hg, Cu i Mn bile veće u uzorcima barbuna uzorkovanim u Bokokotorskom zalivu, odnosno u uzorcima oslića uzorkovanih sa otvorenog mora.
- Koncentracije As u mišićnom tkivu barbuna i oslića su značajno prelazile dozvoljene vrijednosti propisane od strane FAO (1983) i Sl. lista SRJ (05/1992). Koncentracije svih ispitivanih metala, a samim tim i vrijednosti THQ i HI su bile veće u uzorcima barbuna u odnosu na uzorke oslića. Iako rezultati istraživanja ukazuju da je As veliki doprinosioc rizika za opštu populaciju u uzorcima barbuna i oslića sa crnogorskog primorja, As sadržan u ribama i školjkama je obično u formi organskih jedinjenja koja su niske toksičnosti.
- Rezultati statističke korelacije koncentracija ispitivanih teških metala u barbunu i osliću zavise od područja uzorkovanja kao i od vrste ribe, dok ne zavise od godine uzorkovanja kao ni sezone uzorkovanja, što potvrđuju PCO i CO analiza.

- Prosječna zastupljenost mikroplastike je značajno veća u površinskim sedimentima uzorkovanim u Bokotorskom zalivu (Dobrota, Orahovac, Sveta Nedjelja, Tivat, Bijela i Herceg Novi), u odnosu na prosječnu zastupljenost mikroplastike u sedimentima uzorkovanim na otvorenom dijelu crnogorskog primorja (Žanjice, Budva, Bar i Ada Bojana). Tokom jesenjeg perioda uzorkovanja, tokom obje ispitivane godine, zastupljenost mikroplastike u sedimentu bila je značajno veća u odnosu na prolječni period uzorkovanja. Takođe, veća zastupljenost mikroplastike u ispitivanim sedimentima zabilježena je tokom 2019. godine u odnosu na 2020. godinu.
- Dominantan tip oblika mikroplastike u sedimentu bili su filamenti, a polipropilen najzastupljeniji tip polimera u sedimentima tokom cjelokupnog istraživanja.
- Rezultati permutacione multivarijantne analize potvrđuju rezultate PCO i CO analize koji ukazuju na značajnu statističku korelaciju u odnosu na zastupljenost tipa oblika mikroplastike i tipova polimera u sedimentu u odnosu na godinu uzorkovanja, dok područje, lokacije kao ni sezone uzorkovanja nijesu imale značajan uticaj na zastupljenost tipa oblika MPs i tipova polimera u sedimentu.
- Tokom cjelokupnog istraživanja, učestalost ingestije kao i prosječan broj MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima obje vrste ribe bila je slična. Veći prosječan broj ingestirane MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna i oslića zabilježen je u uzorcima koji potiču sa otvorenog mora u odnosu na uzorke iz Bokotorskog zaliva, što je suprotno od podataka zastupljenosti MPs u sedimentu crnogorskog primorja dobijenih u ovoj studiji. Prosječan broj ingestirane MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima oslića, kao i učestalost ingestije bio je veći u jesenjem u odnosu na prolječni period uzorkovanja, dok se učestalost ingestije i prosječan broj ingestirane MPs/jedinki u pozitivnim uzorcima barbuna nije značajno razlikovala u odnosu na sezonski period uzorkovanja.
- Pored filamenata, u barbunu je najzastupljeniji tip oblika bio fragment, a u osliću film, dok je u barbunu najzastupljeniji tip polimera bio polietilen, a u osliću polipropilen.
- Rezultati permutacione multivarijantne analize ukazuju da postoje statističke korelacije u zastupljenosti MPs/jedinki u zavisnosti od područja uzorkovanja, kao i u zavisnosti od vrste ribe, dok godina uzorkovanja i sezona uzorkovanja nijesu značajno uticale na zastupljenost MPs/jedinki ispitivanih vrsta riba.

LITERATURA

1. Abdolapur M.F., Safahieh, A., Savari, A., Ronagh, M.T., Doraghi, A. (2013) The relationship between heavy metal (Cd, Co, Cu, Ni and Pb) levels and the size of benthic, benthopelagic and pelagic fish species, Persian Gulf. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90: 691e696.
2. Abernathy, C.O., Thomas, D.J., Calderon, R.L. (2003) Health effects and risk assessment of arsenic. *The Journal of Nutrition*, 133 (5 Suppl 1):1536s – 8s.
3. Abidli, S., Antunes, J., Ferreira, J.L., Lahbib, Y., Sobral, P., El Menif, N.T. (2018) Microplastics in sediments from the littoral zone of the north Tunisian coast (Mediterranean Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 205:1–9.
4. Abidli, S., Toumi, H., Lahbib, Y., El Menif, N.T. (2017) The First Evaluation of Microplastics in Sediments from the Complex Lagoon Channel of Bizerte (Northern Tunisia). *Water, Air and Soil Pollution*, 228:262.
5. Acquavita, A., Predonzani, S., Mattassi, G., Rossin, P., Tamberlich, F., Falomo, J., Valic, I. (2010). Heavy Metal Contents and Distribution in Coastal Sediments of the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea, Italy). *Water, Air, and Soil Pollution*, 211(1-4), 95–111.
6. Agah, H., Leemakers, M., Elskens, M., Fatemi, S.M.R., Baeyens, W. (2009) Accumulation of trace metals in the muscles and liver tissues of five fish species from the Persian Gulf. *Environmental Monitoring and Assessment*, 157: 499-514.
7. Ahmad, A. and Sarah, A. (2015) Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Fish Species Collected from Catchments of Former Tin Mining. *International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology*, 2(4): 9-21.
8. Alhas, E., Ahmet Oymak, S., Karadede Akin, H. (2009) Heavy metal concentrations in two barb, *Barbus xanthopterus* and *Barbus rajanorum mystaceus* from Atatürk Dam Lake, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 148: 11-18.
9. Ali, H., Khan, E., Ilahi, I. (2019) Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019: 1–14.
10. Alik, O., Oudainia, S.E., Bouchebbah, S., Dehbi-Zebboudj, A. Zerouali-Khodja, F. (2021) Heavy Metal and Trace Element Bioaccumulation in Muscle and Liver of the *Merlucius*

- merluccius (Linneaus, 1758) from the Gulf of Bejaia in Algeria. *Ekológia (Bratislava)*, 40 (1): 91-100.
11. Al-Kazaghly, R.F., Hamid, M., Ighwela, K.A. (2021) Bioaccumulation of some heavy metals in red mullet (*Mullus barbatus*) and common pandora (*Pagellus erythrinus*) in Zliten Coast, Libya. *Jurnal Ilmiah Perikanan dan Kelautan*, 13(1): 81–86.
 12. Alomar, C., Estarellas, F., Deudero, S. (2016) Microplastics in the Mediterranean Sea: Deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Marine Environmental Research*, 115:1–10.
 13. Alomar, C., Sureda, A., Capó, X., Guijarro, B., Tejada, S., Deudero, S. (2017) Microplastic ingestion by *Mullus surmuletus* Linnaeus, 1758 fish and its potential for causing oxidative stress. *Environmental Research*, 159, 135–142.
 14. Anastasopoulou, A., Kovač Viršek, M., Bojanić Varezić, D., Digka, N., Fortibuoni, T., Koren, Š., Tutman, P. (2018) Assessment on marine litter ingested by fish in the Adriatic and NE Ionian Sea macro-region (Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 133: 841–851.
 15. Anderson, M.J., Gorley R.N., Clarke K.R. (2008) PERMANOVA+ for PRIMER: Guide to Software and Statistical Methods. PRIMER-E: Plymouth, UK.
 16. Andrady, A.L. (2011) Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 1596-1605.
 17. Andrady, A.L., (2017) The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119 (1), pp.12- 22.
 18. Ansari, T.M., Marr, L., Tariq, N. (2004) Heavy metals in marine pollution perspective – a mini review. *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1-20.
 19. Antović, I., Šuković, D., Andjelić, S., Svrkota, N. (2019) Heavy metals and radionuclides in muscles of fish species in the South Adriatic – Montenegro. *RAP Conf. Proc.*, vol. 4: 96–102.
 20. Antunes, J.C., Frias, J.G.L., Micaelo, A.C., Sobral, P. (2013) Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 62–69.
 21. ANZECC/ARMCANZ (2000) Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality, The Guidelines. National water quality management strategy. Australian and

- New Zealand Environment and Conservation Council/Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand.
22. Arora, S., and Banoth, D. (2014) Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy. Auriga Research, New Delhi, India.
 23. Arthur, C., Baker, J., Bamford, H. (2009) Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects and fate of micro-plastic marine debris, NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30, Dostupno na: <https://marinedebris.noaa.gov/proceedings-international-research-workshopmicroplastic-marine-debris> (pristupljeno 28.11.2021).
 24. ATSDR (2003) Toxicological Profile for Arsenic U.S. Department of Health and Humans Services, Public Health Service, Centres for Diseases Control, Atlanta, GA.
 25. ATSDR (2004) Toxicological profile for copper. U.S. Department of Helath and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
 26. ATSDR (2005) Toxicological profile for Nickel. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia
 27. ATSDR (2007) Toxicological profile for lead. United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, 1-582.
 28. ATSDR (2008) Chromium toxicity. Case studies in environmental medicine. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/cssem/chromium/docs/chromium.pdf> (pristupljeno 08.10.2021).
 29. ATSDR (2008) Draft Toxicological profile for Cadmium, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA.
 30. ATSDR (2012) Toxicological profile for manganese. U.S. Department of Helath and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
 31. ATSDR (2013) Toxicological Profile for Manganese. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta. pp. 1-556.
 32. ATSDR (2017) Substance Priority List. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html> (pristupljeno 18.09.2021).
 33. Auta, H.S., Emenike, C., Fauziah, S. (2017) Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. Environment International, 102; 165–176.

34. Authman, M.M.N., Zaki, M.S., Khallaf, E.A., Abbas, H.H. (2015) Use of Fish as Bio-indicator of the Effects of Heavy Metals Pollution. *Journal of Aquaculture Research and Development*, 6: 328.
35. Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F. (2015) Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic Sea. *Marine Environmental Research*, 111: 18–26.
36. Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F. (2017) Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research*, 128: 2–11.
37. Avio, C.G., Pittura, L., d' Errico, G., Abel, S., Amorello, S., Marino, G., Gorbi, S., Regoli, F. (2019) Distribution and characterization of microplastic particles and textile microfibers in Adriatic food webs: General insights for biomonitoring strategies. *Environmental Pollution*, 258:113766.
38. Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M.R., Sadeghi M (2021) Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Frontiers in Pharmacology*, 12: 643972.
39. Balkis, N. and Çağatay, M.N. (2001) Factors controlling metal distribution in the surface sediment in the Erdek Bay, Sea of Marmara, Turkey. *Environment International*, 27; 1-13.
40. Baltić, Ž.M., Kilibarda, N., Dimitrijević, M. (2009) Factors important for the sustainability of fish and selected fish products in traffic. *Meat technology*, 50 (1- 2): 166-176.
41. Barbosa, A.C., Jardim, W., Dòrea, J.G., Fosberg, B., Souza, J. (2001) Air mercury speciation as a functioning of gender, age, and body mass index in habitants of the Negro River Basin, Amazon. Brazil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40: 439–444.
42. Barletta, M., Lima, A.R.A., Costa, M.F. (2019) Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Science of the Total Environment*, 651: 1199-1218.
43. Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R., Barlaz, M. (2009) Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364:1985–1998.
44. Bat, L., Oztekin, H.C., Ustun, F. (2015) Heavy Metal Levels in Four Commercial Fishes Caught in Sinop Coasts of the Black Sea, Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 15(2): 393-399.

45. Batayneh, A.T., Ghrefet, H., Zumlot, T., Elawadi, E., Mogren, S., Zaman, H., Elwahaidi, M. (2015) Assessing of metals and metalloids in surface sediments along the Gulf of Aqaba coast, Northwestern Saudi Arabia. *Journal of Coastal Research*, 31(1): 163-176.
46. Bayarri, S., Baldassarri, L.T., Iacovella, N., Ferrara, F., Di Domenico, A. (2001) PCDDs, PCDFs, PCBs and DDE in edible marine species from the Adriatic Sea. *Chemosphere*, 43: 4–7
47. Belhoucine, F., Alioua, A., Bouhadiba, S., Boutiba, Z. (2014). Impact of some biotics and abiotics factors on the accumulation of heavy metals by a biological model *Merluccius merluccius* in the bay of Oran in Algeria. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*, 6: 33–34.
48. Bellas, J., Martínez-Armental, J., Martínez-Cámara, A., Besada, V., Martínez-Gómez, C. (2016) Ingestion of microplastics by demersal fish from the Spanish Atlantic and Mediterranean coasts. *Marine Pollution Bulletin*, 109 (1): 55–60.
49. Berto, D., Formalewicz, M., Giorgi, G., Rampazzo, F., Gion, C., Trabucco, B., Giani, M., Lipizer, M., Matijevic, S., Kaberi, H., Zeri, C., Bajt, O., Mikac, N., Joksimovic, D., Aravantinou, A.F., Poje, M., Cara, M., Manfra, L. (2020) Challenges in Harmonized Assessment of Heavy Metals in the Adriatic and Ionian Seas. *Frontiers in Marine Science*, 7:717.
50. Bhalerao, S.A., Sharma, A.S., Poojari, A.C. (2015) Toxicity of nickel in plants. *International Journal of Pure and Applied Bioscience*, 3(2): 345-355.
51. Bilandžić, N., Dokić, M., Sedak, M. (2011) Metal content determination in four fish species from the Adriatic Sea. *Food chemistry*, 124: 1005–1010.
52. Blair, R.M., Waldron, S., Phoenix, V., Gauchotte-Lindsay, C. (2017) Micro and nanoplastic pollution of freshwater and wastewater treatment systems. *Springer Sci Rev*, 5: 19-30.
53. Blanuša, M., Varnai, V.M., Piasek, M., & Kostial, K. (2005) Chelators as antidotes of metal toxicity: therapeutic and experimental aspects. *Current medicinal chemistry*, 12(23): 2771-2794.
54. Blašković, A., Fastelli, P., Čižmek, H., Guerranti, C., Renzi, M. (2017) Plastic litter in sediments from the Croatian marine protected area of the natural park of Telašćica bay (Adriatic Sea). *Marine Pollution Bulletin*, 114: 583–586.

55. Bonanno, G. and Orlando-Bonaca, M. (2018) Perspectives on using marine species as bioindicators of plastic pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 137: 209–221.
56. Borja, A. and Elliott, M. (2019) So when will we have enough papers on microplastics and ocean litter? *Marine Pollution Bulletin*, 146: 312–316.
57. Bošković, N., Joksimović, D., Peković, M., Perošević-Bajčeta, A., Bajt, O. (2021) Microplastics in Surface Sediments along the Montenegrin Coast, Adriatic Sea: Types, Occurrence, and Distribution. *Journal of Marine Science and Engineering*, 9: 841.
58. Bowmer, T. and Kershaw, P. (2010) Proceedings of the GESA microplastic international workshop on micro-plastic particles as a vector in transporting persistent, bioaccumulating and toxic substances in the oceans. UNESCOIOC, Paris 69.
59. Bråte, I.L.N., Eidsvoll, D.P., Steindal, C.C., Thomas, K.V. (2016) Plastic ingestion by Atlantic cod (*Gadus morhua*) from the Norwegian coast. *Marine Pollution Bulletin*, 112 (1–2): 105–110.
60. Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., & Canning-Clode, J. (2016) Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178, 189–195.
61. Brkić, D., Bošnjir, J., Gross Bošković, A., Miloš, S., Šabarić, J., Lasić, D., Jurak, G., Cvetković, B., Racz, A., Mojsović Ćuić, A. (2017) Determination of heavy metals in different fish species sampled from markets in Croatia and possible health effects. *Medica Jadertina*, 47(3-4): 89-105.
62. Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R. (2011) Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environmental Science and Technology*, 45(21): 9175–9179.
63. Browne, M.A., Dissanayake, A., Galloway, T.S., Lowe, D.M., Thompson, R. (2008) Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus edulis*(L.). *Environmental Science and Technology*, 42: 5026–5031.
64. Browne, M.A., Galloway, T.S., Thompson, R. (2010) Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines. *Environmental Science and Technology*, 44: 3404–3049.
65. Burgeot, T., Bocquéné, G., Porte, C., Dimeet, J., Santella, R., Garcia de la Parra, L., Pffhol Leszkowicz, A., Raoux, C., Galgani, F. (1996) Bioindicators of pollutant exposure in the north-western Mediterranean Sea. *Marine Ecology Progress Series*, 131: 125–141.

66. Burger, J. and Gochfeld, M. (2009) Perceptions of the risks and benefits of fish consumption: Individual choices to reduce risk and increase health benefits. *Environmental Research*, 109: 343–349.
67. Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., Uricchio, V.F. (2020) A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17: 1212
68. Capillo, G., Savoca, S., Panarello, G., Mancuso, M., Branca, C., Romano, V., Spanò, N. (2019) Quali-quantitative analysis of plastics and synthetic microfibers found in demersal species from Southern Tyrrhenian Sea (Central Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 150: 110596.
69. Carlson, D. F., Griffa, A., Zambianchi, E., Suaria, G., Corgnati, L., Magaldi, M. G., Borghini, M. (2016) Observed and modeled surface Lagrangian transport between coastal regions in the Adriatic Sea with implications for marine protected areas. *Continental Shelf Research*, 118: 23–48.
70. Carlson, D.F., Suaria, G., Aliani, S., Fredj, E., Fortibuoni, T., Griffa, A., Russo, A., Melli, V. (2017) Combining Litter Observations with a Regional Ocean Model to Identify Sources and Sinks of Floating Debris in a Semi-enclosed Basin: The Adriatic Sea. *Frontiers in Marine Science*, 4:78.
71. Carpenter, E.J. and Smith, K.L. (1972) Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science*, 175: 1240–1241.
72. Caruso, G. (2015) Plastic degrading microorganisms as a tool for bioremediation of plastic contamination in aquatic environments. *Pollution Effects and Control* 3: 112.
73. Cazes, J. (2005). *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*. Marcel Dekker, New York.
74. CCME (2019). Canadian Environmental Quality Guidelines. Summary Tables. Canadian Council of Ministers of the Environment.. Dostupno na: https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf (pristupljeno 10.12.2021).
75. CEFAS (1994) Guideline Action Levels for the Disposal of Dredged Material. Dostupno na: <https://www.pla.co.uk/Environment/Cefas-Guideline-Action-Levels-for-theDisposal-ofDredged-Material> (pristupljeno 10.12.2021).
76. Chen, F., Lin, J., Qian, B., Wu, Z., Huang, P., Chen, K., Li, T., Cai, M. (2018) Geochemical Assessment and Spatial Analysis of Heavy Metals in the Surface Sediments in the Eastern

- Beibu Gulf: A Reflection on the Industrial Development of the South China Coast, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15: 496.
77. Chen, H.X., Wu, X., Bi, R., Li, L.X., Gao, M., Li, D., Xie, L.T. (2015) Mechanisms of Cr (VI) toxicity to fish in aquatic environment: A review. *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao*, 26(10): 3226-34.
78. Cherif, M., Zarrad, R., Gharbi, H., Missaoui, H., Jarboui, O. (2007) Some biological parameters of the red mullet, *Mullus barbatus* L., 1758, from the Gulf of Tunis. *Acta Adriatica, International journal of Marine Sciences*, 48(2): 131-144.
79. Choi, Y.R., Kim, Y.N., Yoon, J.H., Dickinson, N., Kim, K.H. (2021) Plastic contamination of forest, urban, and agricultural soils: A case study of Yeosu City in the Republic of Korea. *Journal of Soils Sediments*, 21: 1962–1973.
80. Ciesielski, T., Pastukhov, M.V., Szefer P., Jenssen B.M. (2010) Bioaccumulation of mercury in the pelagic food chain of Lake Baikal. *Chemosphere*, 78: 1378-1384.
81. Claessens, M., Meester, S.D., Landuyt, L.V., Clerck, K.D., Janssen, C.R. (2011) Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin*, 62 (10): 2199-2204.
82. Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R. (2013) New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 70 (1-2): 227–233.
83. Clarke, K.R., Gorley, R.N. (2015) *PRIMER v7: User Manual/Tutorial* PRIMER-E: Plymouth.
84. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S. (2011) Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 2588-2597.
85. Cooper, D.A. and Corcoran, P.L. (2010) Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Marine Pollution Bulletin* 60: 650– 654.
86. Copat, C., Bella, F., Castaing, M., Fallico, R., Sciacca, S., Ferrante, M. (2012) Heavy Metals Concentrations in Fish from Sicily (Mediterranean Sea) and Evaluation of Possible Health Risks to Consumers. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88: 78–83.
87. Copat, C., Conti, G.O., Fallico, R., Sciacca, S., Ferrante, M. (2015) Heavy Metals in Fish from the Mediterranean Sea. *The Mediterranean Diet*, 547–562.

88. Copat, C., Grasso, A., Fiore, M., Cristaldi, A., Zuccarello, P., Signorelli, S.S., Ferrante, M. (2018) Trace elements in seafood from the Mediterranean sea: An exposure risk assessment. *Food and Chemical Toxicology*, 115: 13–19.
89. Cox, K.D., Covernton, G.A., Davies, H.L., Dower, J.F., Juanes, F., Dudas, S.E. (2019) Human Consumption of Microplastics. *Environmental Science and Technology*, 53: 7068–7074.
90. Cózar, A., Sanz-Martín, M., Martí, E., González-Gordillo, J.I., Ubeda, B., Gálvez, J.Á., Irigoien, X., Duarte, C.M. (2015) Plastic accumulation in the Mediterranean Sea. *PLoS One*, 10(4).
91. Critchell, K. and Hoogenboom, M.O. (2018) Effects of microplastic exposure on the body condition and behaviour of planktivorous reef fish (*Acanthochromis polyacanthus*). *PLoS One*. Dostupno na: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193308> (pristupljeno 23.11.2021).
92. Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, S., Bogner, D. (2014) Metal contamination recorded in the sediment of the semi-closed Bakar Bay (Croatia). *Environmental geochemistry and health*, 36(2): 195-208.
93. Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, S., Hlača, B., Barišić, D. (2011) A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, 62(1): 154–167.
94. Ćupić, Ž., Mihaljev, Ž. (2010) Uloga i značaj cinka u ishrani ljudi i životinja. *Hemijski pregled*, 51 (5): 121-124.
95. Dalmacija, B. and Agbaba, J. (2008). Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Centar izvrsnosti za hemiju okoline i procenu rizika, Novi Sad, ISBN 978-86-7031-177-0.
96. De Flora, S., Bennicelli, C., Bagnasco, M. (1994) Genotoxicity of mercury compounds: A review. *Mutation Research*, 317: 57–79.
97. De Simone, S., Perošević-Bajčeta, A., Joksimović, D., Beccherelli, R., Zografopoulos, D.C., Mussi, V. (2021) Microplastics and Inorganic Contaminants in Mussels from the Montenegrin Coast. *Journal of Marine Science and Engegering*, 9: 544.

98. De Witte, B., Devriese, L., Bekaert, K., Hoffman, S., Vandermeersch, G., Cooreman, K., Robbens, J. (2014) Quality assessment of the blue mussel (*Mytilus edulis*): Comparison between commercial and wild types. *Marine Pollution Bulletin*, 85: 146–155.
99. Dehaut, A., Cassone, A.L., Frère, L., Hermabessiere, L., Himber, C., Rinnert, E., Rivière, G., Lambert, C., Soudant, P., Huvet, A., Duflos, G., Paul-Pont, I. (2016) Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environmental Pollution*, 215: 223–233.
100. Digka, N., Tsangaris, C., Torre, M., Anastasopoulou, A., Zeri, C. (2018) Microplastics in mussels and fish from the Northern Ionian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 135: 30–40.
101. Dolenc, T., Faganeli, J., Pirc, S. (1998) Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic Sea: a regional geochemical study. *Geologia Croatica*, 51(1): 59-73.
102. Donohue, M.J. (2005) Eastern Pacific Ocean source of Northwestern Hawaiian Islands marine debris supported by errant fish aggregating device. *Marine Pollution Bulletin*, 50 (8): 886-888.
103. Doyle, M.J., Watson, W., Bowlin, N.M., Sheavly, S.B. (2011) Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. *Marine Environmental Research*, 71 (1): 41-52.
104. Duruibe J.O., Ogwuegbu, M.C., Ekwurugwu, J.N. (2007) Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2: 112-118.
105. Dvořák, P., Andreji, J., Mraz, J., Dvořáková-Líšková, Z. (2014) Concentration of heavy and toxic metals in fish and sediments from the Morava river basin, Czech Republic. *Neuroendocrinology Letters*, 35 (Suppl. 1): 126–132.
106. EC (2006), Commission Regulation No. 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Union L*, 364: 5–24.
107. EC (2008) Directive 2008/56/EC of the European Parliament and of the Council of 17 June 2008 establishing a framework for community action in the field of marine environmental policy (Marine Strategy Framework Directive). *Official Journal of the European Union*, L164/19-40..

108. EC (2011) Plastic Waste: Ecological and Human Health Impacts. Science for Environment Policy: In-depth Reports.
109. El-Moselhy, K.M., Othman, A.I., Abd El-Azem, H., El-Metwally, M.E.A. (2014) Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in the Red Sea, Egypt. Egypt. Journal of Basic and Applied Sciences, 1(2): 97-105.
110. Emili, A., Acquavita, A., Covelli, S., Spada, L., Di Leo, A., Giandomenico, S., Cardellicchio, N. (2016) Mobility of heavy metals from polluted sediments of a semi-enclosed basin: in situ benthic chamber experiments in Taranto's Mar Piccolo (Ionian Sea, Southern Italy). Environmental Science and Pollution Research, 23(13): 12582-12595.
111. EPC (2008) Directive 2008/56/EC of the European Parliament and of the Council of 17 June 2008 establishing a framework for community action in the field of marine environmental policy (Marine Strategy Framework Directive) in Brussels.
112. Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H., Amato, S. (2013) Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. Marine Pollution Bulletin, 77(1-2): 177–182.
113. Erkan, N., Özden, Ö., Ulusoy, Ş. (2009) Levels of trace elements in commercially important fish, crustaceans and mollusks from Istanbul fish market. Fresenius Environmental Bulletin, 18 (7b): 1307-1311
114. Ersoy, B. and Çelik, M. (2010) The essential and toxic elements in tissues of six commercial demersal fish from eastern Mediterranean Sea. Food and Chemical Toxicology, 48 (5): 1377–1382.
115. Eubeler, J.P., Zok, S., Bernhard, M., Knepper, T.P. (2009) Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. Trends in Analytical Chemistry, 28: 1057-1072.
116. Falcó, G., Llobet, J.M., Bocio, A., Domingo, J.L. (2006) Daily intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by consumption of edible marine species. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54: 6106–6112.
117. Fallah A.A., Saei-Dehkordi S.S., Nematollahi A., Jafari T. (2011) Comparative study of heavy metal and trace element accumulation in edible tissues of farmed and wild rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using ICP-OES technique. Microchemical Journal, 98: 275-279.

118. Fan, J., Zou, L., Zhao, G., (2021) Microplastic abundance, distribution, and composition in the surface water and sediments of the Yangtze River along Chongqing City, China. *Journal of Soils and Sediments*, 21:1840–1851.
119. FAO (1983) Food and Agriculture Organization of the United Nations, Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products FAO Fishery Circular No. 464: 5-100.
120. FAO/WHO (2010). Summary and conclusions of the seventy-second meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Rome, 16–25 February 2010. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations; Geneva, World Health Organization, JECFA/72/SC. Dostupno na: http://www.who.int/foodsafety/chem/summary72_rev.pdf (pristupljeno 25.12.2021).
121. FAO/WHO (2014) Joint Food and Agriculture Organization/World Health Organization food standards programme codex committee on contaminants in foods. Eighth Session The Hague, The Netherlands.
122. Farag, A.M., May, T., Marty, G.D., Easton, M., Harper, D.D., Little, E.E., Cleveland, L. (2006) The effect of chronic chromium exposure on the health of Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*). *Aquatic Toxicology*, 76: 246–257.
123. Fattorini, D., Notti, A., Di Mento, R., Cicero, A. M., Gabellini, M., Russo, A. (2008) Seasonal, spatial and inter-annual variations of trace metals in mussels from the Adriatic Sea: A regional gradient for arsenic and implications for monitoring the impact of off-shore activities. *Chemosphere*, 72: 1524–1533.
124. Fernandez, L.G. and Olalla, H.Y. (2000) Toxicity and bioaccumulation of lead and cadmium in marine protozoan communities. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 47(3): 266–276.
125. Fındık, Ö. and Çiçek, E. (2011) Metal Concentrations in Two Bioindicator Fish Species, *Merlangius merlangus*, *Mullus Barbatus*, Captured from the West Black Sea Coasts (Bartın) of Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87(4): 399–403.
126. Foekema, E.M., De Gruijter, C., Mergia, M.T., van Franeker, J.A., Murk, A.J., Koelmans, A.A. (2013) Plastic in North Sea Fish. *Environmental Science and Technology*, 47(15): 8818–8824.

127. Foshtomi, Y.M., Oryan, S., Taheri, M., Bastami, K.D., Zahed, M.A. (2019) Composition and abundance of microplastics in surface sediments and their interaction with sedimentary heavy metals, PAHs and TPH (total petroleum hydrocarbons). *Marine Pollution Bulletin*, 149: 110655.
128. Fossi, M.C., Pedà, C., Compa, M., Tsangaris, C., Alomar, C., Claro, F., Bainsi, M. (2018) Bioindicators for monitoring marine litter ingestion and its impacts on Mediterranean biodiversity. *Environmental Pollution*, 237: 1023–1040.
129. Fraga, C.G. and Oteiza P.I. (2002) Iron toxicity and antioxidant nutrients. *Toxicology* 180(1): 23-32.
130. Frère, L., Paul-Pont, I., Rinnert, E., Petton, S., Jaffré, J., Bihannic, I., Soudant, P., Lambert, C., Huvet, A. (2017) Influence of environmental and anthropogenic factors on the composition, concentration and spatial distribution of microplastics: A case study of the Bay of Brest (Brittany, France). *Environmental Pollution*, 225: 211–222.
131. Frias, J.P.G.L., Sobral, P., Ferreira, A.M. (2010) Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin*, 60(11): 1988–1992.
132. Froese, R. and Pauly, D. (2016) FishBase. World Wide Web electronic publication, Pauly D. (Eds). Dostupno na: www.fishbase.org, (pristupljeno 27.10.2021).
133. Gajšt, T., Bizjak, T., Palatinus, A., Liubartseva, S., Kržan, A. (2016) Sea surface microplastics in Slovenian part of the northern Adriatic. *Marine Pollution Bulletin*, 113: 392–399.
134. Galgani, F. (2015) Marine litter, future prospects for research. *Frontiers in Marine Science*, 2.
135. Galgani, F., Fleet, D., Franeker, J.V., Katsanevakis, S., Maes T., Mouat, J. (2010) Task group 10 report: marine litter. In: ZAMPOUKAS, N., ed. *Marine Strategy Framework Directive*, Ispra: European Commission Joint Research Centre.
136. Gall, S.C. and Thompson, R.C. (2015) The impact of debris on marine life. *Marine Pollution Bulletin*, 92 (1–2): 170–179.
137. Gedik, K. and Ozturk, R.C. (2018) Health risk perspectives of metal (loid) exposure via consumption of striped venus clam (*Chamelea gallina* Linnaeus, 1758). *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 25(5): 1176-1188.
138. GESAMP (2015) Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global

- assessment. Kershaw PJ (ed.). (IMO/FAO/UNESCOIOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Rep. Stud. GESAMP No. 90.
139. GESAMP (2019) Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter and microplastics in the ocean. In: Kershaw, P.J., Turra, A., Galgani, F. (Eds.), Rep. Stud. GESAMP No. 99. IMO/FAO/UNESO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP/ISA Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, pp. 8–12.
 140. Ghani, S.A.A. (2015) Trace metals in seawater, sediments and some fish species from Marsa Matrouh Beaches in north-western Mediterranean coast, Egypt. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 41(2): 145-154.
 141. Gheorghe, S., Stoica, C., Geanina Vasile, G., Nita-Lazar, M., Stanescu, E., Eugenia Lucaciu, I. (2017) Metals Toxic Effects in Aquatic Ecosystems: Modulators of Water Quality. *Water Quality*, Hlanganani Tutu, IntechOpen. Dostupno na: <https://www.intechopen.com/chapters/52639> (pristupljeno: 22.12.2021).
 142. Giani, D., Bains, M., Galli, M., Casini, S., Fossi, M.C. (2019) Microplastics occurrence in edible fish species (*Mullus barbatus* and *Merluccius merluccius*) collected in three different geographical sub-areas of the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 140: 129–137.
 143. Gilfillan, L.R., Ohman, M.D., Doyle, M.J., Watson, W. (2009) Occurrence of Plastic MicroDebris in the Southern California Current System. *Cal Coop Ocean Fish*, 50: 123-133.
 144. Girgin, H. and Başusta, N. (2020) Growth characteristics of the European hake, *Merluccius merluccius* (Linnaeus, 1758), inhabiting northeastern Mediterranean. *Acta Adriatica*, 61(1): 79–88.
 145. Godoy, V., Blázquez, G., Calero, M., Quesada, L., Martín-Lara, M.A. (2019) The potential of microplastics as carriers of metals. *Environmental Pollution*, 113363.
 146. Goldstein, M.C., Rosenberg, M., Cheng, L. (2012) Increased oceanic microplastic debris enhances oviposition in an endemic pelagic insect. *Biology Letters*, 8: 817-820.
 147. Golovanova, I.L. (2008) Effects of heavy metals on the physiological and biochemical status of fishes and aquatic invertebrates. *Inland Water Biology*, 1: 93-101.
 148. Gomiero, A., Strafella, P., Fabi, G. (2018) From Macroplastic to Microplastic Litter: Occurrence, Composition, Source Identification and Interaction with Aquatic Organisms.

- Experiences from the Adriatic Sea, National Research Council-Institute of Marine Sciences (CNR-ISMAR), Ancona, Italy. Dostupno na: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.81534> (pristupljeno 17.09.2021).
149. Gomiero, A., Strafella, P., Øysæd, K.B., Fabi, G. (2019) First occurrence and composition assessment of microplastics in native mussels collected from coastal and offshore areas of the northern and central Adriatic Sea. *Environmental Science Pollution Research*, 26, 24407–24416.
 150. Goulletquer, P., Gros, P., Boeuf, G., Weber, J. (2014) The Importance of Marine Biodiversity. *Biodiversity in the Marine Environment*, 1–13.
 151. Goyer, R.A. and Clarksom, W.T. (2001) Toxic effects of metals. In: Klaassen, C.D. (Ed.), Casarett and Doull's Toxicology. The basic Science of Poisons. McGrawHill, NewYork, 811–867.
 152. Gray, J.S. (1982). Effects of pollutants on marine ecosystems. *Netherlands Journal of Sea Research*, 16: 424–443.
 153. Gregory, M.R. (1977) Plastic Pellets on New Zealand Beaches. *Marine Pollution Bulletin*, 8: 82–84.
 154. Gregory, M.R. (1978) Accumulation and Distribution of Virgin Plastic Granules on New Zealand Beaches. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 12: 399–414.
 155. Gregory, M.R. (1983) Virgin Plastic Granules on Some Beaches of Eastern Canada and Bermuda. *Marine Environmental Research*, 10: 73–92.
 156. Grigorakis, S., Mason, S.A., Drouillard, K.G. (2017) Determination of the gut retention of plastic microbeads and microfibers in goldfish (*Carassius auratus*). *Chemosphere*, 169: 233–238.
 157. Gu, Y.G., Lin, Q., Wang, X.H., Du, F.Y., Yu, Z.L., Huang, H.H. (2015) Heavy metal concentrations in wild fishes captured from the South China Sea and associated health risks. *Marine Pollution Bulletin*, 96 (1-2): 508–512.
 158. Guertin, J. (2004). Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states). *Chromium (VI) handbook*, 215-230.
 159. Guo, X.Y., Zhong, J.Y., Song, Y., Tian, Q.H. (2010) Substance flow analysis of zinc in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 54: 171–177.

160. Güven, O., Gökdağ, K., Jovanović, B., Kideys, A.E. (2017) Microplastic litter composition of the Turkish territorial waters of the Mediterranean Sea, and its occurrence in the gastrointestinal tract of fish. *Environmental Pollution*, 223: 286–294.
161. Guyton, A.C. and Hall, J.E. (2006) *Textbook of medical physiology*. 11th ed. Philadelphia: Elsevier Inc.
162. Hahladakis, N.J., Costas, A.V., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P. (2018) An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 344: 179–199.
163. Hakanson, L. (1980) An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach. *Water Research*, 14: 975–1001.
164. Hansen, E., Nilsson, N.H., Lithner, D., Lassen, C. (2013) *Hazardous Substances in Plastic Materials*; Klima- og forurensningsdirektoratet: Vejle, Denmark.
165. Hanvey, J.S., Lewis, P.J., Lavers, J.L., Crosbie, N.D., Pozo, K., Clarke, B.O. (2017) A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. *Analytical Methods*, 9(9): 1369–1383.
166. Harrison, J.P., Ojeda, J.J., Romero-Gonzalez, M.E. (2012) The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Science of the Total Environment*, 416: 455–463.
167. Has-Schön E., Bogut, I., Strelec I. (2006) Heavy metal profile in five fish species included in human diet, domiciled in the end flow of River Neretva (Croatia). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50; 545–551.
168. Herrera, A., Štindlová, A., Martínez, I., Rapp, J., Romero-Kutzner, V., Samper, M.D., Montoto, D., Aguiar-González, B., Packard, T., Gómez, M. (2019) Microplastic ingestion by Atlantic chub mackerel (*Scomber colias*) in the Canary Islands coast. *Marine Pollution Bulletin*, 139: 127–135.
169. Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M. (2012) Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environmental Science & Technology*, 46(6): 3060–3075.
170. Hintersteiner, I., Himmelsbach, M., Buchberger, W. (2015) Characterization and quantitation of polyolefin microplastics in personal-care products using high temperature gel-permeation chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407: 1253–1259.

171. Hoffman, D.J., Rattner, B.A., Burton, Jr G.A. Cairns, J.J. (2003) Handbook of ecotoxicology, 2nd edition, CRC Press LLC, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
172. Holmes, L.A., Turner, A., Thompson, R.C. (2012) Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160: 42-48.
173. Hosseini, M., Nabavi, S.M.B., Nabavi, S.N. (2015) Heavy metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Fe, and Hg) content in four fish commonly consumed in Iran: risk assessment for the consumers. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187: 237.
174. <https://bit.ly/3JXsMvK>
175. <https://bit.ly/3M2Wkde>
176. <https://bit.ly/3smcHK4>
177. <https://static.thermoscientific.com>
178. <https://www.berghof-instruments.com>
179. Hwang, J., Choi, D., Han, S., Choi, J., Hong, J. (2019) An assessment of the toxicity of polypropylene microplastics in human derived cells. *Science of Total Environment* 684: 657–669.
180. IAEA (2015) Training workshop on the analysis of trace metals in biological and sediment samples. Laboratory procedure book. International Atomic Energy Agency, Marine Environment Laboratory, Monaco.
181. IARC (2006) Inorganic and organic lead compounds. In IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to human, 87, 1. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
182. IARC (2018) List of classifications. International Agency for Research on Cancer. Dostupno na: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php (pristupljeno 07.19.2021).
183. Ibrahim, S.A., Authman, M.M.N., Gaber, H.S., El-Kasheif, M.A. (2013) Bioaccumulation of heavy metals and their histopathological impact on muscles of *Clarias gariepinus* from El-Rahawy drain, *International Journal of Environmental Engineering*, 4: 51-73.
184. IPCS (2001) Arsenic and arsenic compounds, 2nd ed. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 224). Dostupno na: http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_224.pdf (pristupljeno 25.12.2021).

185. Ivar do Sul, J.A. and Costa, M.F. (2013) The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution*, 185: 352-64.
186. Jabeen, K., Su, L., Li, J., Yang, D., Tong, C., Mu, J., Shi, H. (2016) Microplastics and mesoplastics in fish from coastal and fresh waters of China. *Environmental Pollution*, 221: 141-149.
187. Jacobs, S., Sioen, I., De Henauw, S., Rosseel, Y., Calis, T., Tediosi, A., Verbeke, W. (2015) Marine environmental contamination: public awareness, concern and perceived effectiveness in five European countries. *Environmental Research*, 143: 4–10.
188. Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R. (2015) Miriam Perryman, Anthony Andrady, Ramani Narayan, and Kara Lavender Law. 2015. "Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean." *Science* 347(6223): 768–71.
189. Jardas, I. (1996) *Jadranska ihtiofauna*. Školska knjiga, Zagreb, 268 pp.
190. Järup, L. (2003) Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68: 167-182.
191. JECFA (1983) Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-seventh Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 696, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
192. JECFA (2017) Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCTFF. Eleventh session of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Committee on contaminants in foods. Rio de Janeiro, Brazil.
193. JECFA (2019). Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Dostupno na: <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfadatabase/search.aspx?fc=47> (pristupljeno 02.09.2021).
194. Joksimović, A. (2007) *Najpoznatije ribe Crnogorskog primorja*. Crnogorska akademija nauka i umjetnosti, Podgorica.
195. Joksimović, D. (2012) *Sadržaj teških metala u ekosistemu crnogorskog primorja kao posledica zagađenja životne sredine*. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet.
196. Joksimovic, D. and Stankovic, S. (2012) The trace metals accumulation in marine organisms of the southeastern Adriatic coast, Montenegro. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(1): 105–117.

197. Joksimović, D., Castelli, A., Mitrić, M., Martinović, R., Perošević, A., Nikolić, M., Stanković, S. (2016) Metal Pollution and Ecotoxicology of the Boka Kotorska Bay. *The Boka Kotorska Bay Environment*, 129–150.
198. Joksimović, D., Castelli, A., Perošević, A., Djurović, D., Stanković, S. (2018) Determination of trace metals in *Mytilus galloprovincialis* along the Boka Kotorska Bay, Montenegrin coast. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 50: 601-608.
199. Joksimović, D., Perošević, A., Castelli, A., Pestorić, B., Šuković, D., Đurović, D. (2019) Assessment of heavy metal pollution in surface sediments of the Montenegrin coast: a 10-year review. *Journal of Soils and Sediments*, 20 (6): 2598-2607.
200. Joksimović, D., Perošević-Bajčeta, A., Pestorić, B., Martinović, R., Bošković, N. (2021) Introduction (The Montenegrin Adriatic Coast, Marine Chemistry Pollution). In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg. Dostupno na: https://doi.org/10.1007/698_2020_690 (pristupljeno 12.12.2021).
201. Joksimović, D., Perpšević-Bajčeta, A., Pešić, A., Martinović, R., Bošković N. (2020) Heavy metal concentrations in sediment and fish species from Boka Kotorska Bay. *Studia Marina*, 33 (1): 26-35.
202. Jovanović, A.D. (2015) Ispitivanje sadržaja teških metala i metaloida u tkivima riba iz otvorenih voda u zavisnosti od načina ishrane, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet veterinarske medicine, Beograd. UDK broj: 639.043.2:549.24.
203. Jović, M. (2013) Ispitivanje mogućnosti primjene nekih morskih organizama kao bioindikatora zagađenja teškim metalima vode zaliva Boka Kotorska, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd. UDK broj: 591.04:54-43:504.064:669-1/-9.
204. Karapanagioti, H.K. and Klontza, I. (2007) Investigating the properties of plastic resin pellets found in the coastal areas of lesvos island. *Global Nest Journal*, 9(1): 71-76.
205. Khan, M.Z.H., Hasan, M.R., Khan, M., Aktar, S., Fatema, K. (2017) Distribution of heavy metals in surface sediments of the Bay of Bengal coast. *Journal of Toxicology*, 9235764.
206. Kljaković-Gašpić, Z., Bogner, D., Ujević, I. (2009) Trace metals (Cd, Pb, Cu, Zn and Ni) in sediment of the submarine pit Dragon ear (Soline Bay, Rogoznica, Croatia). *Environmental geology*, 58(4): 751.

207. Kljakovigapi, Z., Zvonari, T., Vrgo, N., Odak, N., Bari, A. (2002) Cadmium and lead in selected tissues of two commercially important fish species from the Adriatic Sea. *Water Research*, 36(20): 5023–5028.
208. Kolutari, A., Gjyli, L., Caronara, P. (2016) Preliminary results and impact of marine litter in Albanian Adriatic. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 17(3): 922–93.
209. Kolutari, J. and Gjyli, L. (2020) Marine Litter Assessment on Some Beaches Along the Southeastern Adriatic Coastline (Albania). *The Handbook of Environmental Chemistry*. doi:10.1007/698_2020_627.
210. Konstantinos I.S. and Vasiliki S.K. (2002) Feeding habits and trophic levels of Mediterranean fish. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 11: 217–254.
211. Korez, Š., Gutow, L., Saborowski, R. (2019) Microplastics at the strandlines of Slovenian beaches. *Marine Pollution Bulletin*, 145: 334–342.
212. Kovač Viršek, M., Palatinus, A., Koren, Š., Peterlin, M., Horvat, P., Kržan, A. (2016) Protocol for Microplastics Sampling on the Sea Surface and Sample Analysis. *Journal of Visualized Experiments*, 118.
213. Kragulj, T., Purić, M., Bursić, V., Vuković, G., Đukić, M. (2018) Lead contamination of fish and water from costal sea of Bar region (Montenegro). *Journal of Agronomy, Technology and Engineering Management*, 1(1): 124-129.
214. Kraus, R., Grilli, F., Supić, N., Janeković, I., Brailo, M., Cara, M., Škalic, D. (2018) Oceanographic characteristics of the Adriatic Sea – Support to secondary HAOP spread through natural dispersal. *Marine Pollution Bulletin*, 147, 59-85.
215. Krishnakumar, P.K., Qurban, M.A., Sasikumar, G. (2018). Biomonitoring of Trace Metals in the Coastal Waters Using Bivalve Molluscs. In *Trace Elements-Human Health and Environment*. IntechOpen. Dostupno na: <https://www.intechopen.com/chapters/61979> (pristupljeno 09.10.2021).
216. Kulcu, A.M., Ayas, D., Kosker, A.R., Yarkin, K. (2014) The Investigation of Metal and Mineral Levels of Some Marine Species from the Northeastern Mediterranean Sea. *Journal of Marine Biology & Oceanography*, 3:2.
217. Lacatusu, R., Citu, G., Aston, J., Lungu, M., Lacatusu, A.R. (2009) Heavy metals soil pollution state in relation to potential future mining activities in the Rosia Montana area, Carpathian. *Journal of Earth Environmental Science*, 4: 39-50.

218. Laglbauer, B.J., Franco-Santos, R.M., Andreu-Cazenave, M., Brunelli, L., Papadatou, M., Palatinus, A., Grego, M., Deprez, T. (2014) Macrodebris and microplastics from beaches in Slovenia. *Marine Pollution Bulletin*, 89: 356-366.
219. Lazo, P., Cullaj, A., Baraj, B. (2003) An evaluation of Hg, Cr and heavy metals pollution in seawater and sediments of Durres Bay Adriatic Sea-Albania. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 107: 715–720.
220. Leonard, A., Jacquet, P., Lauwerys, R.R. (1983) Mutagenicity and teratogenicity of mercury compounds. *Mutation Research*, 114: 1–18.
221. Li, H., Davis, A.P. (2008) Heavy metal capture and accumulation in bioretention media. *Environmental Science of Technology*, 42: 5247–5253.
222. Li, W., Lo, H.S., Wong, H.M., Zhou, M., Wong, C.Y., Tam, N.F.Y., Cheung, S.G. (2020) Heavy metals contamination of sedimentary microplastics in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 153: 110977.
223. Liebezeit, G. and Dubaish, F. (2012) Microplastics in Beaches of the East Frisian Islands Spiekeroog and Kachelotplate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89: 213-217.
224. Liubartseva, S., Coppini, G., Lecci, R., Creti, S. (2016) Regional approach to modeling the transport of floating plastic debris in the Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 103: 115-127.
225. Lobelle, D. and Cunliffe, M. (2011) Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 197-200.
226. Löder, M.G.J. and Gerdt, G. (2015) Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. *Marine Anthropogenic Litter*, 201–227.
227. Lönnstedt, O.M. and Eklöv, P. (2016) Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology, ecotoxicology. *Science* 352, 6290.
228. Lu, Y., Zhang, Y., Deng, Y., Jiang, W., Zhao, Y., Geng, J., Ren, H. (2016) Uptake and Accumulation of Polystyrene Microplastics in Zebrafish (*Danio rerio*) and Toxic Effects in Liver. *Environmental Science and Technology*, 50(7): 4054–4060.
229. Lusher, A.L., McHugh, M., Thompson, R.C. (2013) Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Marine Pollution Bulletin*, 67(1-2): 94–99.

230. Lusher, A.L., Welden, N.A., Sobral, P., Cole, M. (2017) Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. *Analytical Methods*, 9(9): 1346–1360.
231. Maceda-Veiga A., Monroy M., Navarro E., Viscor E., de Sostoa A. (2013) Metal concentrations and pathological responses of wild native fish exposed to sewage discharge in a Mediterranean river. *Science of Total Environment*, 449: 9-19.
232. Maes, T., Van Der Meulen, M.D., Devriese, L.I., Leslie, H.A., Huvet, A., Frère, L., Robbens, J., Vethaak, A.D. (2017) Microplastics Baseline Surveys at the Water Surface and in Sediments of the North-East Atlantic. *Frontiers in Marine Science*, 4, 135.
233. Magnusson, K., Eliasson, K., Fråne, A., Haikonen, K., Hultén, J., Olshammar, M., Stadmark, J., Voisin, A. (2016) Swedish sources and pathways for microplastics to the marine environment: a review of existing data. IVL Swedish Environmental Protection Agency, 183: 65–72.
234. Mai, L., Bao, L.J., Shi, L., Wong, C.S., Zeng, E.Y. (2018) A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(12): 11319–11332.
235. Makedonski, Lj., Peycheva, K., Stancheva, M. (2015) Determination of some heavy metal of selected black sea fish species, *Food Control*, 72: 313-317.
236. Mali, M., Dell'Anna, M.M., Notarnicola, M., Damiani, L., Mastroilli, P. (2017) Combining chemometric tools for assessing hazard sources and factors acting simultaneously in contaminated areas. case study: “Mar piccolo” taranto (South Italy). *Chemosphere*, 184: 784-794.
237. Mali, M., Malcangio, D., Dell’Anna, M.M., Damiani, L., Mastroilli, P. (2018) Influence of hydrodynamic features in the transport and fate of hazard contaminants within touristic ports. Case study: Torre a Mare (Italy). *Heliyon*, 4(1): 00494.
238. Mancuso, M., Savoca, S., Bottari, T. (2019) First record of microplastics ingestion by European hake *Merluccius merluccius* from the Tyrrhenian Sicilian coast (Central Mediterranean Sea). *Journal of Fish Biology*, 94(3): 517-519.
239. Marigómez, I., Soto, M., Cancio, I., Orbea, A., Garmendia, L., Cajaravalle, M.P. (2006) Cell and tissue biomarkers in mussel, and histopathology in hake and anchovy from Bay of Biscay after the Prestige oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 53: 5–7.

240. Martínez-Gómez, C., Fernández, B., Benedicto, J., Valdés, J., Campillo, J.A., León, V.M., Vethaak, A.D. (2012) Health status of red mullets from polluted areas of the Spanish Mediterranean coast, with special reference to Portmán (SE Spain). *Marine Environmental Research*, 77: 50–59.
241. Matić-Skoko, S., Šegvić-Bubić, T., Mandić, I., Izquierdo-Gomez, D., Arneri, E., Carbonara, P., Tzanatos, E. (2018) Evidence of subtle genetic structure in the sympatric species *Mullus barbatus* and *Mullus surmuletus* (Linnaeus, 1758) in the Mediterranean Sea. *Scientific Reports*, 8(1).
242. Matsuguma, Y., Takada, H., Kumata, H., Kanke, H., Sakurai, S., Suzuki, T., Itoh, M., Okazaki, Y., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P. (2017) Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution. *Arch. Environ. Contamination Toxicology*, 73: 230–239.
243. Maul, J., Frushour, B.G., Kontoff, J.R., Eichenauer, H., Ott, K.H., Schade, C. (2007) Polystyrene and styrene copolymers. *Ullmann's Ency Indust Chem*. doi:10.1002/14356007.a21_615.pub2.
244. McGeer J., Henningsen G., Lanno R., Fisher N., Sappington N., Drexler J. (2004) Issue paper on the bioavailability and bioaccumulation of metals. US Environmental Protection Agency Risk Assessment Forum. pp 126.
245. Mehoul, F., Bouayad, L., Hammoudi, A.H., Ayadi, O., Regad, F. (2019) Evaluation of the heavy metals (mercury, lead, and cadmium) contamination of sardine (*Sardina pilchardus*) and swordfish (*Xiphias gladius*) fished in three Algerian coasts, *Veterinary World*, 12(1): 7–11.
246. Merritt, K.A. and Amirbahman, A. (2009) Mercury methylation dynamics in estuarine and coastal marine environments a critical review. *Earth Science Review*, 96 (1–2): 54–66.
247. Michelle Allsopp, A.W., Santillo, D., Johnston, P. (2006) Plastic Debris in the World's Oceans; Greenpeace International: Amsterdam. Dostupno na: https://www.greenpeace.to/greenpeace/wpcontent/uploads/2011/05/plastic_ocean_report.pdf (pristupljeno 01.05.2021).
248. Mihailović, R., Joksimović, D. (2002) Heavy metals in sediments from Boka Kotorska Bay, *Studia Marina*, 23(1): 49–56.

249. Milanov, Đ.R. (2014) Ispitivanje sadržaja teških metala i metaloida u tkivima rječne ribe kao pokazatelja bezbjednosti mesa ribe i zagađenja životne sredine, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet veterinarske medicine, Beograd, UDK broj:637.56:549.2.
250. Milošković, A. (2016) Prostorni monitoring teških metala kopnenih voda Srbije na osnovu bioakumulacije u ribama, doktorska disertacija Univerzitet u Kragujevcu, Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac.
251. Mistri, M., Infantini, V., Scoponi, M., Granata, T., Moruzzi, L., Massara, F., De Donati, M., Munari, C. (2017) Small plastic debris in sediments from the Central Adriatic Sea: Types, occurrence and distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 124: 435-440.
252. Mistri, M., Infantini, V., Scoponi, M., Granata, T., Moruzzi, L., Massara, F., Munari, C. (2018) Microplastics in marine sediments in the area of Pianosa Island (Central Adriatic Sea). *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. doi:10.1007/s12210-018-0736-1
253. Mistri, M., Scoponi, M., Granata, T., Moruzzi, L., Massara, F., Munari, C. (2020) Types, occurrence and distribution of microplastics in sediments from the northern Tyrrhenian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 153: 111016.
254. MSFD 2008/56/EC (Marine Strategy Framework Directive) of the European Parliament and of the Council of 17 June 2008 Establishing a Framework for Community Action in the Field of Marine Environmental Policy. J. Eur. Union 2008. Dostupno na: <https://eurlex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0056&from=en> (pristupljeno 10.05.2021).
255. Muller, G. (1969) Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geological Journal*, 2: 109–118.
256. Mumtaz, M. (2002) Geochemical studies of heavy metals in the sea water along Karachi Makran coast, PhD thesis, University of Karachi Pakistan.
257. Munari, C., Scoponi, M., Mistri, M. (2017) Plastic debris in the Mediterranean Sea: Types, occurrence and distribution along Adriatic shorelines. *Waste Management*, 67: 385–391.
258. Murray, F. and Cowie, P.R. (2011) Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758). *Marine Pollution Bulletin*, 62: 1207–1217.
259. Naji, A., Esmaili, Z., Mason, S.A., Vethaak, A.D. (2017) The occurrence of microplastic contamination in littoral sediments of the Persian Gulf, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 24: 20459–20468.

260. Naqash, N., Prakash, S., Kapoor, D., Singh, R. (2020) Interaction of freshwater microplastics with biota and heavy metals: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18: 1813-1824.
261. Ndiaye, P.A., Forster, E. (2007) *Nylon and bombs: DuPont and the march of modern America*. Baltimore: Johns Hopkins University Press. p. 304. ISBN 9780801884443.
262. Neşer, G., Kontas, A., Ünsalan, D., Uluturhan, E., Altay, O., Darılmaz, E., Küçüksezgin, F., Tekogcul, N., Yercan, F. (2012) Heavy metals contamination levels at the Coast of Aliğa (Turkey) ship recycling zone. *Marine Pollution Bulletin*, 64(4): 882–887.
263. Neves, D., Sobral, P., Ferreira, J.L., Pereira, T. (2015) Ingestion of microplastics by commercial fish off the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin*, 101(1): 119–126.
264. Ng, K.L., and Obbard, J.P. (2006) Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 52(7), 761–767.
265. Nor, N.H.M. and Obbard, J.P. (2014) Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. *Marine Pollution Bulletin*, 79: 278–283.
266. Nuelle, M.T., Dekiff, J.H., Remy, D., Fries, E. (2014) A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, 184: 161–169.
267. Obhodaš, J. and Valković, V. (2010) Contamination of the coastal sea sediments by heavy metals. *Applied Radiation and Isotopes*, 68 (4-5): 807–811.
268. Olesen, K.B., Alst, N.V., Simon, M., Vianello, A., Liu, F., Vollertsen, J. (2018) *Application Note Environmental*, Agilent Technologies, Inc. 2018 Printed in the USA. Dostupno na: www.agilent.com/chem, (pristupljeno 10.08.2021).
269. Olgunoğlu, M.P., Artar E., Olgunoğlu, I.A. (2015) Comparison of Heavy Metal Levels in Muscle and Gills of Four Benthic Fish Species from the Northeastern Mediterranean Sea. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24: 1743-1748.
270. Oliveira, J., Belchior, A., da Silva, V.D., Rotter, A., Petrovski, Ž., Almeida, P.L., Lourenço, N.D., Gaudêncio, S.P. (2020) Marine environmental plastic pollution: Mitigation by microorganism degradation and recycling valorization. *Frontiers in Marine Science*, 7: 567126.
271. Ololade, I.A. (2014) An assessment of heavy-metal contamination in soils within auto-mechanic workshops using enrichment and contamination factors with geoaccumulation indexes. *Journal of Environmental Protection*, 5: 970–982.

272. Olusola, J.O. and Festus, A.A. (2015) Assessment of Heavy Metals in Some Marine Fish Species Relevant to their Concentration in Water and Sediment from Coastal Waters of Ondo State, Nigeria. *Journal of Marine Science: Research and Development*, 5: 163.
273. Onen, S.A., Kucuksezgin, F., Kocak, F., Açık, S. (2015) Assessment of heavy metal contamination in *Hediste diversicolor* (O.F. Müller, 1776), *Mugil cephalus* (Linnaeus, 1758), and surface sediments of Bafa Lake (Eastern Aegean). *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11): 8702-8718.
274. Ory, N., Chagnon, C., Felix, F., Fernández, C., Ferreira, J.L., Gallardo, C., Ordóñez, O.G., Henostroza, A., Laaz, L., Mizraji, R., Mojica, H., Haro, V.M., Medina, L.O., Preciado, M., Sobral, P., Urbina, M.A., Thiel, M. (2018) Low prevalence of microplastic contamination in planktivorous fish species from the southeast Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 127: 211–216.
275. OSPAR, 2015. OSPAR request on development of a common monitoring protocol for plastic particles in fish stomachs and selected shellfish on the basis of existing fish disease surveys. *ICES Advice*, 1: 1–6.
276. Öztürk, M., Özözen, G., Minareci, O., Minareci, E. (2009) Determination of heavy metals in fish, water and sediments of Avsar Dam Lake in Turkey, Iran. *Journal of Environmental Health, Science and Engineering*, 6(2): 73-80.
277. Palatinus, A., Viršek, M.K., Robič, U., Grego, M., Bajt, O., Šiljić, J., Suaria, G., Liubartseva, S., Coppini, G., Peterlin, M. (2019) Marine litter in the Croatian part of the middle Adriatic Sea: Simultaneous assessment of floating and seabed macro and micro litter abundance and composition. *Marine Pollution Bulletin*, 139: 427–439.
278. Peijnenburg, W.J.G.M. and Jager, T. (2003) Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. *Ecotoxicology and environmental safety*, 56(1): 63- 77.
279. Pellini, G., Gomiero, A., Fortibuoni, T., Ferrà, C., Grati, F., Tasseti, N., Polidori, P., Fabi, G., Scarcella, G. (2018) Characterization of microplastic litter in the gastrointestinal tract of *Solea solea* from the Adriatic Sea. *Environmental Pollution*, 234: 943-952.
280. Perošević-Bajčeta, A. (2020) Elementi u tragovima u mediteranskoj dagnji sa aspekta ljudskog zdravlja i uticaja fizičko-hemijskih parametara morske sredine, doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet.

281. Perugini, M., Visciano, P., Manera, M., Zaccaroni, A., Olivieri, V., Amorena, M. (2013) Heavy metal (As, Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, Se) concentrations in muscle and bone of four commercial fish caught in the central Adriatic Sea, Italy. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(4): 2205–2213.
282. Philips, A.E. (2012) Feeding behaviour of the European hake *Merluccius merluccius* Linnaeus, 1758 (Family: Gadidae) from Egyptian Mediterranean waters off Alexandria. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 38(1): 39–44.
283. Piazzolla, D., Cafaro, V., de Lucia, G.A., Mancini, E., Scanu, S., Bonamano, S., Marcelli, M. (2020) Microlitter pollution in coastal sediments of the northern Tyrrhenian Sea, Italy: microplastics and fly-ash occurrence and distribution. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 241: 106819.
284. Plant, J.A., Whittaker, A., Demetriades, A., De Vivo, B., Lexa, J. (2003) The geological and tectonic framework of Europe. In Salminen, R. (Ed.) *Geochemical Atlas of Europe*. Part, 1. Geological Survey of Finland.
285. Plastics Europe (2019) *Plastics - the Facts 2019: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*. Brussels, Belgium.
286. PlasticsEurope (2016) *Plastics – the Facts 2016*. Dostupno na: www.plasticseurope.org, (pristupljeno 04.08.2021).
287. PlasticsEurope (2018) *Plastics – The Facts 2017, an Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*. Brussels, Belgium.
288. Plavšić, F., Žuntar, I. (2006) *Uvod u analitičku toksikologiju*, Školska knjiga, Zagreb.
289. Primpke, S., Lorenz, C., Rascher-Friesenhausen, R., Gerdts, G. (2017) An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis. *Analytical Methods journal*, 9: 1499-1511.
290. Rajkowska, M. and Protasowicki, M. (2012). Distribution of metals (Fe, Mn, Zn, Cu) in fish tissues in two lakes of different trophy in Northwestern Poland. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(4): 3493–3502.
291. Reddy, M.S., Basha, S., Adimurthy, S., Ramachandraiah, G. (2006) Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 68(3-4): 656–660.

292. Renieri, E.A., Alegakis, A.K., Kiriakakis, M., Vinceti, M., Ozcagli, E., Wilks, M.F., Tsatsakis, A.M. (2014) Cd, Pb and Hg Biomonitoring in Fish of the Mediterranean Region and Risk Estimations on Fish Consumption; *Toxics*, 2: 417-442.
293. Renzi, M. and Blašković, A. (2020) Chemical fingerprint of plastic litter in sediments and holothurians from Croatia: Assessment & relation to different environmental factors. *Marine Pollution Bulletin*, 153: 110994.
294. Renzi, M., Čižmek, H., Blašković, A. (2019) Marine litter in sediments related to ecological features in impacted sites and marine protected areas (Croatia). *Marine Pollution Bulletin*, 138: 25–29.
295. Renzi, M., Specchiulli, A., Blašković, A., Manzo, C., Mancinelli, G., Cilenti, L. (2018) Marine litter in stomach content of small pelagic fishes from the Adriatic Sea: sardines (*Sardina pilchardus*) and anchovies (*Engraulis encrasicolus*). *Environmental Science and Pollution Research*, 26(3): 2771-2781.
296. Renzi, M., Blašković, A., Fastelli, P., Marcelli, M., Guerranti, C., Cannas, S., Barone, L., Massara, F. (2018) Is the microplastic selective according to the habitat? Records in amphioxus sands, Mäerl bed habitats and *Cymodocea nodosa* habitats. *Marine Pollution Bulletin*, 130: 179–183.
297. Rice, K.M., Walker, J.E.M., Wu, M., Gillette, C., Blough, E.R. (2014) Environmental mercury and its toxic effects. *Journal of preventive medicine and public health*, 47(2): 74-83.
298. Rinderhagen, M.J., Ritterhoff, & Zanke, G.P. (2000). Crustaceans as bioindicators. In Gerhardt, A. (Ed.) *Biomonitoring of polluted water – Reviews on Actual Topics*. Trans-Tech Publications, Environmental Research Forum, 9: 161-194.
299. Rivaro, P., Çullaj, A., Frache, R., Lagomarsino, C., Massolo, S., De Mattia, M. C., Ungaro, N. (2011) Heavy metals distribution in suspended particulate matter and sediment collected from Vlora Bay (Albania): a methodological approach for metal pollution evaluation. *Journal of Coastal Research*, 10058: 54-66.
300. Rivaro, P., Ianni, C., Massolo, S., Ruggieri, N., Frache, R. (2004) Heavy metals in albanian coastal sediments. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 86(2): 87–99.

301. Rochman, C.M., Tahir, A., Williams, S.L., Baxa, D.V., Lam, R., Miller, J.T., Teh, S.J. (2015) Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Scientific Reports*, 5 (1).
302. Rodríguez, Z.J., Gallego Ríos, S.E., Ramírez Botero, C.M. (2015) Content of Hg, Cd, Pb and as in fish species: a review. *Revista Vitae*, 22 (2).
303. Roex, E., Vethaak, D., Leslie, H., Kreuk, M.D. (2013) Potential risk of microplastics in the fresh water environment. STOWA, Amersfoort.
304. Romeo, T., Pietro, B., Pedà, C., Consoli, P., Andaloro, F., Fossi, M. C. (2015). First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 95(1): 358–361.
305. Ronda, A.C., Arias, A.H., Oliva, A.L., Marcovecchio, J.E. (2019) Synthetic microfibers in marine sediments and surface seawater from the Argentinean continental shelf and a Marine Protected Area. *Marine Pollution Bulletin*, 149: 110618.
306. Ruiz-Orejón, L.F., Sardá, R., Ramis-Pujol, J. (2016) Floating plastic debris in the Central and Western Mediterranean Sea. *Marine Environmental Research*, 120: 136-144.
307. Rummel, C.D., Löder, M.G.J., Fricke, N.F., Lang, T., Griebeler, E.-M., Janke, M., Gerdt, G. (2016) Plastic ingestion by pelagic and demersal fish from the North Sea and Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 102: 134–141.
308. Ryan, P.G., Moore, C.J., Van Franeker, J.A., Moloney, C. L. (2009) Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364: 1999-2012.
309. Sachan, P. and Lal, N. (2017) An overview of nickel (Ni²⁺) essentiality, toxicity and tolerance strategies in plants. *Asian Journal of Biology*, 2(4): 1-15.
310. Salem, D.M.S.A., Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A. (2014) Comprehensive risk assessment of heavy metals in surface sediments along the Egyptian Red Sea coast. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 40(4): 349-362.
311. Salvaggio, A., Pecoraro, R., Copat, C., Ferrante, M., Grasso, A., Scalisi, E. M., Brundo, M. V. (2020) Bioaccumulation of Metals/Metalloids and Histological and Immunohistochemical Changes in the Tissue of the European Hake, *Merluccius merluccius* (Linnaeus, 1758) (Pisces: Gadiformes: Merlucciidae), for Environmental Pollution Assessment. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(9): 712.

312. Santamaria, A.B. (2008) Manganese exposure, essentiality & toxicity. *Indian Journal of Medical Research*, 128: 484-500.
313. Saunders, K.J. (2013) *Organic Polymer Chemistry: An Introduction to the Organic Chemistry of Adhesives, Fibres, Paints, Plastics, and Rubbers* (Springer Science & Business Media). ISBN-13: 978-9401070317.
314. Savitha, S., Srinivasalu, S., Suresh, S. and Jayamoorthy, K. (2018) Distribution of Heavy Metals in the Marine Sediments of Various Sites in Karaichalli Island, Tuticorin, Gulf of Mannar, India. *Silicon*, 10 (4): 1419–1425.
315. Ščančar, J., Zuliani, T., Turk, T., Milačič, R. (2007) Organotin compounds and selected metals in the marine environment of Northern Adriatic Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 127(1-3): 271-282.
316. Schintu, M., Durante, L., Maccioni, A., Meloni, P., Degetto, S., Contu, A. (2008) Measurement of environmental trace-metal levels in Mediterranean coastal areas with transplanted mussels and DGT techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 57(6-12): 832-837.
317. Šefer, D. i Sinovec, Z. (2008) *Opšta Ishrana*, Fakultet veterinarske medicine Univerziteta u Beogradu, Aura In, Beograd.
318. Shahidul Islam, M. and Tanaka, M. (2004). Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. *Marine Pollution Bulletin*, 48(7-8): 624–649.
319. Sharma, B., Singh, S., Siddiqi, N.J. (2014) Biomedical implications of heavy metals induced imbalances in redox systems. *BioMed research international*, 1-26.
320. Silvestri, C., Dalù, M., Piermarini, R., Matiddi, M., Darmon, G., Liria Loza, A., Claro, F., Attia, E., Hili, H., Bradai, M.N., Camedda, A., de Lucia, G.A., Kaberi, H., Kaska, Y., Paramio, L., Pham, C.K., Sozbilen, D., Tòmas, J., Tsangaris, C., Vale, M., Vandeperre, F., Miaud, C. (2018) Pilot Study for the Implementation of Indicator “Micro-plastic Ingestion by Fish and Sea Turtles” in the Areas of the Marine Strategy Framework Directive and the Regional Sea Conventions Oskar, helcom and Barcelona. INDICIT Deliverable n° D.2.5 of Activity 2.
321. Sl. list CG (2016) Uredba o maksimalno dozvoljenim količinama kontaminenata u hrani, Službeni list Crne Gore 48/2016.

322. Sl. list SRJ (1992) Savezna vlada Savezne Republike Jugoslavije, Br. 05/92. Pravilnik o količinama pesticida, metala i metaloida i drugih otrovnih supstancija, hemioterapeutika, anabolika i drugih supstancija koje se mogu nalaziti u namirnicama.
323. Šmuc, R.N., Dolenc, M., Kramar, S., Mladenović, A. (2018) Heavy Metal Signature and Environmental Assessment of Nearshore Sediments: Port of Koper (Northern Adriatic Sea). *Geosciences*, 8 (11): 398.
324. Sokolova, I.M. and Lannig, G. (2008). Interactive effects of metal pollution and temperature on metabolism in aquatic ectotherms: implications of global climate change. *Climate Research*, 37(2-3): 181-201.
325. Soliman, N.F., Younis, A.M., Elkady, E.M., Mohamedein, L.I. (2018) Geochemical associations, risk assessment, and source identification of selected metals in sediments from the Suez Gulf, Egypt. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(3): 738-754.
326. Sparks, C. and Immelman, S. (2020). Microplastics in offshore fish from the Agulhas Bank, South Africa. *Marine Pollution Bulletin*, 156: 111216.
327. Spodniewska, A. and Barski, D. (2013) Concentration of some metals in the muscles of fish from selected lakes of Warmia and Mazury region (Poland). *Acta Veterinaria Brno*, 82: 067-071.
328. Srorelli, M.M. (2009) Intake of Essential Minerals and Metals via Consumption of Seafood from the Mediterranean Sea. *Journal of Food Protection*, 72(5): 1116–1120.
329. Stalović, B. and Đorđević, S. (2013) Optical emission spectrometry and inductively coupled plasma (ICP/OES) like an analytical technique for determination of heavy metals in biological samples. *Medical Data*, 5(1): 53-57.
330. Stanković, S., Jović, M., Mihajlović, M., Joksimović, D., Tanaskovski, B. (2015) Metal pollution determined by pollution indices for sea grass *P. oceanica* and surface sediments. *Archives of Biological Sciences*, 67 (1): 91-101.
331. Stanković, S., Kalaba, P., Stanković, A.R. (2014) Biota as toxic metal indicators. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1): 63–84.
332. Storck, F.R., Karlsruhe, T.Z.W., Kools, S.A. (2015) Microplastics in Fresh Water Resources. Dostupno na: https://www.waterrf.org/sites/default/files/file/202002/Microplastics_Factsheet.pdf (pristupljeno 11.11.2021).

333. Storelli, M., Barone, M., Garofalo, G., Marcotrigiano, G.O. (2007) Metals and organochlorine compounds in eel (*Anguilla anguilla*) from the Lesina lagoon, Adriatic Sea (Italy). *Food Chemistry*, 100: 1337-1341.
334. Storelli, M., Storelli, A., Giacomini-Stuffler, R., Marcotrigiano, G. (2005) Mercury speciation in the muscle of two commercially important fish, hake (*Merluccius merluccius*) and striped mullet (*Mullus barbatus*) from the Mediterranean sea: estimated weekly intake. *Food Chemistry*, 89(2): 295–300.
335. Storelli, M.M. and Barone, G. (2013) Toxic Metals (Hg, Pb, and Cd) in Commercially Important Demersal Fish from Mediterranean Sea: Contamination Levels and Dietary Exposure Assessment. *Journal of Food Science*, 78(2): 362–366.
336. Suaria, G. and Aliani, S. (2014) Floating debris in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 86: 494–504.
337. Suaria, G., Avio, C.G., Mineo, A., Lattin, G.L., Magaldi, M.G., Belmonte, G., Moore, C.J., Regoli, F., Aliani, S. (2016) The Mediterranean Plastic Soup: synthetic polymers in Mediterranean surface waters. *Scientific Reports*, 6, 37551.
338. Sussarellu, R., Suquet, M., Thomas, Y., Lambert, C., Fabioux, C., Pernet, M.E.J., Huvet, A. (2016) Oyster reproduction is affected by exposure to polystyrene microplastics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(9): 2430–2435.
339. Tan, W.H., Tair, R., Mohd Alil, S.A., Talibe, A., Sualin, F., Payus, C. (2016). Distribution of Heavy Metals in Seawater and Surface Sediment in Coastal Area of Tuaran, Sabah, *Transactions on Science and Technology*, 3(1-2): 114 – 122.
340. Tanaka, K. and Takada, H. 2016. Microplastic fragments and microbeads in digestive tracts of planktivorous fish from urban coastal waters. *Scientific Reports*, 6, 34351.
341. Taş, Ç.E., Filipuçi, I., Türker, D.Ç., Beyaztaş, S., Sunlu, U., Toğulga, M., Özaydın, O., Arslan, O. (2011) Heavy metal concentrations in tissues of edible fish (*Mullus barbatus* L., 1758) from the Çandarlı bay, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20 (11): 2834-2839.
342. Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J. (2012) Heavy metals toxicity and the environment. In A. Luch (Ed.), *Molecular, clinical and environmental toxicology, Experientia Supplementum*. Springer Basel, 101: 133-164.
343. Teodorović, V. i Dimitrijević, M. (2011) *Hemijski zagađivači namirnica animalnog porekla*. Naučna KMD, Beograd.

344. Teuten, E.L., Rowland, S.J., Galloway, T.S., Thompson, R.C. (2007) Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. *Environmental Science and Technology*, 41: 7759–7764.
345. Thompson, R.C. (2015) Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions. *Marine Anthropogenic Litter*, 185–200.
346. Thompson, R.C., Moore, C.J., Vom Saal, F.S., Swan, S.H. (2009) Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society. Biological Sciences*, 364: 2153-2166.
347. Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E. (2004) Lost at sea: Where is all the plastic?. *Science*, 304:838.
348. Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Meeresunters*, 33: 566–575.
349. Torre, M., Digka, N., Anastasopoulou, A., Tsangaris, C., Mytilineou, C. (2016) Anthropogenic microfibers pollution in marine biota. A new simple methodology to minimize airborne contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 113: 55–61.
350. Turan, C., Dural, M., Oksuz, A., Öztürk, B. (2008) Levels of Heavy Metals in Some Commercial Fish Species Captured from the Black Sea and Mediterranean Coast of Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(5): 601–604.
351. Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2): 175-192.
352. Ubeid, K.F., Al-Agha, M.R., Almeshal, W.I. (2018) Assessment of heavy metals pollution in marine surface sediments of Gaza Strip, southeast Mediterranean Sea. *Journal of Mediterranean Earth Sciences*, 10: 109-121.
353. Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Mendil, D., Soylak, M. (2007). Trace metal content in nine species of fish from the Black and Aegean Seas, Turkey. *Food Chemistry*, 104(2): 835–840.
354. Uluturhan, E. (2010) Heavy metal concentrations in surface sediments from two regions (Saros and Gökova Gulfs) of the Eastern Aegean Sea. *Environmental monitoring and assessment*, 165(1-4): 675-684.

- 355. UNEP (2010) Analysis of trade flows and review of environmentally sound management practices related to products containing cadmium, lead and mercury in Latin America and the Caribbean. United Nations Environment Programme.
- 356. UNEP (2011) Study on the possible effects on human health and the environment in Asia and Pacific of the trade of products containing cadmium, lead and mercury. January 2011. United Nations Environment Programme, Chemicals Branch, DTIE.
- 357. UNEP (2014) Plastic debris in the ocean. UNEP Year Book 2014 Emerging issues update
- 358. UNEP (2016) Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change. United Nations Environment Programme, Nairobi.
- 359. UNEP/MAP (2011) Manual on sediment sampling and analysis (UNEP(DEPI)/MED WG.365/Inf.9). United Nations Environment Programme/Mediterranean Action Plan, Athens.
- 360. Uneyama, C., Toda, M., Yamamoto, M., Morikawa, K. (2007) Arsenic in various foods: cumulative data. Food Additives and Contaminants, 24: 447-534.
- 361. USEPA (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I. Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final, EPA. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- 362. USEPA (1993) Reference Dose (RfD): description and use in health risk assessments. Background Document 1A. Dostupno na: <https://www.epa.gov/iris/reference-doserfd-description-and-use-health-risk-assessments> (pristupljeno 29.09.2021).
- 363. USEPA (2000) Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories. Vol. 1: Fish sampling and analysis. 3rd Edition. U.S. Environmental Protection Agency, EPA823-B-00-007, Washington, DC.
- 364. USEPA (2005) Human health risk assessment protocol for hazardous waste combustion facilities. Appendix C, Risk Characterization Equations, EPA530-R-05-006. U.S. Environmental Protection Agency.
- 365. USEPA (2005) Toxicological review of zinc and compounds, In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS), Washington D.C. Dostupno na: <http://www.epa.gov/NCEA/iris/toxreviews/0426-tr.pdf> (pristupljeno 27.10.2021).

366. USEPA (2019) Regional Screening Levels (RSLs) – Generic Tables, Summary Table, November 2019. Dostupno na: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levelsrsls-generic-tables> (pristupljeno 02.09.2021).
367. Uzer, U., Öztürk, B., Yıldız, T. (2019) Age composition, growth, and mortality of European hake *Merluccius merluccius* (Actinopterygii: Gadiformes: Merlucciidae) from the northern Aegean Sea, Turkey. *Acta Ichthyologica et Piscatoria*, 49 (2): 109–117.
368. Valette-Silver, N.J., Riedel, G.F., Crecelius, E.A., Windom, H., Smith, R.G., Dolvin, S.S. (1999) Elevated arsenic concentrations in bivalves from the southeast coasts of the USA. *Marine Environmental Research*, 48: 311–333.
369. Valko, M., Morris, H., Cronin, M.T.D. (2005) Metals, toxicity and oxidative stress. *Current medicinal chemistry*, 12(10): 1161-1208.
370. Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbins, J., Janssen, C.R. (2015) Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research*, 111: 5–17.
371. Van Cauwenberghe, L., Janssen, C.R. (2014) Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environmental Pollution*, 193: 65–70.
372. Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., Janssen, C.R. (2013) Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, 182: 495-499.
373. Vandermeersch, G., Van Cauwenberghe, L., Janssen, C.R., Marques, A., Granby, K., Fait, G., Devriese, L. (2015) A critical view on microplastic quantification in aquatic organisms. *Environmental Research*, 143: 46–55.
374. Velez, R., Krleska-Veleza, N., Čupić, V. (2009) Trovanja domaćih životinja teškim metalima. *Veterinarski Glasnik*, 63 (5-6): 393 – 405.
375. Vendel, A.L., Bessa, F., Alves, V.E.N., Amorim, A.L.A., Patrício, J., Palma, A.R.T. (2017) Widespread microplastic ingestion by fish assemblages in tropical estuaries subjected to anthropogenic pressures. *Marine Pollution Bulletin*, 117(1-2): 448–455.
376. Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A., Da Ros, L. (2013) Microplastic particles in sediments of lagoon of Venice, Italy: first observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuarine, Coastal and Shelf. Science*, 130: 54–61.

377. Vianello, A., Da Ros, L., Boldrin, A., Marceta, T., Moschino, V. (2018) First evaluation of floating microplastics in the Northwestern Adriatic Sea. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 28546–28561.
378. Višnjić-Jeftić, T., Jarić, I., Jovanović, Lj., Skorić, S., Smederevac-Lalić, M., Nikčević, M., Lenhardt, M. (2010) Heavy metal and trace element accumulation in muscle, liver and gills of the Pontic shad (*Alosa immaculata* Bennet 1835) from the Danube River (Serbia). *Microchemical Journal*, 95: 341-344.
379. Vlada Crne Gore (2019a) Ministarstvo ekologije, prostornog planiranja i urbanizma. Plan upravljanja komunalnim otpadnim vodama Crne Gore (2020–2035). Dostupno na: www.gov.me, (pristupljeno: 29.11.2021).
380. Vlada Crne Gore (2019b) Informacija o kvalitativnim i kvantitativnim rezultatima ljetnje turističke sezone 2019. godine. Dostupno na: <https://www.gov.me/en/documents/0a8ff525-edfa-4186-8519-c1241ef638f1> (pristupljeno 27.11.2021).
381. Vučković, G. i Veljković, D. (2010) Minerali u ishrani. *Hemijski pregled*, 51(1): 14-19.
382. Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., Fries, E., Grosbois, C., Klasmeier, J., Marti, T., Rodriguez-Mozaz, S., Urbatzka, R., Vethaak, A.D., Winther-Nielsen, M., Reifferscheid, G. (2014) Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe*, 26:12.
383. Walkinshaw, C., Lindeque, P.K., Thompson, R., Tolhurst, T., Cole, M. (2020) Microplastics and seafood: lower trophic organisms at highest risk of contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 190: 110066.
384. Wang, J., Liu, X., Liu, G., Zhang, Z., Wu, H., Cui, B., Bai, J., Zhang, W. (2019) Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene. *Ecotoxicol. Environmental Safety*, 173: 331-338.
385. Wang, J., Tan, Z., Peng, J., Qiu, Q., Li, M. (2016) The behaviors of microplastics in the marine environment. *Marine Environmental Research*, 133: 7–17.
386. Wang, W. and Wang, J. (2018) Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. doi:10.1016/j.trac.2018.08.026

387. Wang, W., Ndungu, A.W., Li, Z., Wang, J. (2017) Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Science of The Total Environment*, 575: 1369–1374.
388. Wang, Y., Yang, L., Kong, L., Liu, E., Wang, L., Zhu, J. (2015) Spatial distribution, ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediments from Dongping Lake, Shandong, East China. *CATENA*, 125: 200–205.
389. Waring, R.H., Harrisa, R.M., Mitchell, S.C. (2018) Plastic contamination of the food chain: A threat to human health? *Maturitas*, 115: 64–68
390. WEF (2016) World Economic Forum, The New Plastics Economy- Rethinking the future of plastics. Dostupno na: www.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf, (pristupljeno 14.07.2021).
391. Weiner E.R. (2008) Application of Environmental Aquatic Chemistry. Taylor and Francis, LLC. USA. pp 109.
392. WHO (2008) Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition Incorporating The First And Second Addenda, Volume 1 Recommendations World Health Organization. WHO Press, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 306-308.
393. WHO (2011) Manganese in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
394. Williams, M.H. (2005) Dietary supplements and sports performance: minerals. *Journal of the International Society of Sports Nutrition*, 2: 43-49.
395. Woodall, I.C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G.L., Coppock, R., Sleight, V., Calafat, A., Rogers, A.D., Narayanaswamy, B.E., Thompson, R.C. (2014) The deep sea is a major sink for microplastic debris. *Royal Society of Open Science*, 1 (4): 140371.
396. Wright, S.L. and Kelly, F.J. (2017) Plastic and Human Health: A Micro Issue? *Environmental Science and Technology*, 51(12): 6634–6647.
397. Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S. (2013) The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environmental Pollution*, 178: 483–492.
398. www.echoinstruments.eu

399. Yasar, D., Aksu, A.E., Uslu, O. (2001) Anthropogenic pollution in Izmit Bay; heavy metals in the surface sediments. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 25: 299-313.
400. Yayayürük, A.E. (2017) The Use of Acrylic-Based Polymers in Environmental Remediation Studies. Chapter from the book: *Acrylic Polymers in Healthcare*, publisher by Intech. doi:10.5772/intechopen.69880.
401. Yilmaz A.B. and Doğan M. (2008) Heavy metals in water and in tissues of himri (*Carasobarbus luteus*) from Orontes (Asi) River, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 144: 437-444.
402. Yozell, S., Stuart, J., Rouleau, T. (2020) The Climate and Ocean Risk Vulnerability Index. Climate, Ocean Risk, and Resilience Project. Stimson Center, Environmental Security Program. Dostupno na: https://www.stimson.org/wp-content/uploads/2020/06/Stimson_CORVIRReport_FullReport_051220-1.pdf (pristupljeno 02.01.2022).
403. Yu, F., Li, Y., Huang, G., Yang, C., Chen, C., Zhou, T., Ma, J. (2020) Adsorption Behavior of the Antibiotic Levofloxacin on Microplastics in the Presence of Different Heavy Metals in an Aqueous Solution. *Chemosphere*, 127650.
404. Yu, G., Zheng, W., Wang, W., Dai, F., Zhang, Z., Yuan, Y., Wang, Q. (2017) Health risk assessment of Chinese consumers to cadmium via dietary intake. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 44: 137-145
405. Yu, H., Zhang, Z., Zhang, Y., Fan, P., Xi, B., Tan, W. (2021) Metal type and aggregate microenvironment govern the response sequence of speciation transformation of different heavy metals to microplastics in soil. *Science of The Total Environment*, 752: 141956.
406. Zambianchi, E., Trani, M., Falco, P. (2017) Lagrangian transport of marine litter in the Mediterranean Sea. *Frontiers in Marine Science*, 5: 5.
407. Zayed, A.M. and Terry, N. (2003) Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and soil*, 249(1): 139-156.
408. Zaza, S., de Balogh, K., Palmery, M., Pastorelli, A.A., Stacchini, P. (2015) Human exposure in Italy to lead, cadmium and mercury through fish and seafood product consumption from Eastern Central Atlantic Fishing Area. *Journal of Food Composition and Analysis*, 40: 148–153.

409. Zeri, C., Adamopoulou, A., Varezić, D.B., Fortibuoni, T., Viršek, M.K., Kržan, A., Mandić, M., Mazziotti, C., Palatinus, A., Peterlin, M. (2018) Floating plastics in Adriatic waters (Mediterranean Sea): From the macro- to the micro-scale. *Marine Pollution Bulletin*, 136: 341–350.
410. Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., Hu, L. (2014) Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73: 270–281.
411. Zhang, D., Liu, X., Huang, W., Li, J., Wang, C., Zhang, D., Zhang, C. (2020) Microplastic pollution in deep-sea sediments and organisms of the Western Pacific Ocean. *Environmental Pollution*, 259:113948.
412. Zhang, I., Wong, M.H. (2007) Environmental mercury contamination in China: sources and impacts. *Environment International*, 33: 108–121.
413. Zhao, S., Zhu, L., Wang, T., Li, D. (2014) Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 86: 562–568.
414. Zhuang, W. and Gao, X. (2014) Integrated Assessment of Heavy Metal Pollution in the Surface Sediments of the Laizhou Bay and the Coastal Waters of the Zhangzi Island, China, Comparison among Typical Marine Sediment Quality Indices, PLOS ONE. Dostupno na: www.plosone.org (pristupljeno 11.09.2021).
415. Žikić, R. (1999) Opšta biologija mora (hidrobiologija II), Univerzitet u Kragujevcu, Prirodno-matematički fakultet, 40/VII-2.
416. Zobkov, M. and Esiukova, E. (2017) Microplastics in Baltic bottom sediments: Quantification procedures and first results. *Marine Pollution Bulletin*, 114: 724–732.
417. Zobkov, M.B. and Esiukova, E.E. (2018) Microplastics in a Marine Environment: Review of Methods for Sampling, Processing, and Analyzing Microplastics in Water, Bottom Sediments, and Coastal Deposits. *Oceanology*, 58(1): 137–143.

BIOGRAFIJA AUTORA

Neda Bošković je rođena 01.03.1993. godine u Nikšiću. Osnovnu školu „Ratko Žarić“, gimnaziju „Stojan Cerović“ završila je u Nikšiću. Osnovne i specijalističke studije smjer „Zaštita životne sredine“ završila je 2016. godine na Metalurško–tehnološkom fakultetu Univerziteta Crne Gore sa prosječnom ocjenom A (9.81). Iste godine upisuje master akademske studije „Zaštite životne sredine“ na Prirodno–matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine. Master rad pod nazivom “ *Određivanje uticaja i potencijala primene nano gvožđa sintetizovanog iz lišća dudu i hrasta u elektrokinetičkoj remedijaciji*” odbranila je 2017. godine sa ocjenom A (10.00). Školske 2018/2019. godine upisala je doktorske studije „Zaštite životne sredine“ na Prirodno–matematičkom fakultetu Univerziteta Crne Gore. Na doktorskim studijama je položila sve ispite predviđene planom studijskog programa, sa prosječnom ocjenom A (10.00). Svoja doktorska istraživanja i usavršavanje obavljala je najvećim dijelom u Institutu za biologiju mora Univerziteta Crne Gore, a zatim i u Morskoj biološkoj postaji Nacionalnog instituta za biologiju u Piranu, Slovenija. U toku studija bila je dobitnik više priznanja, nagrada, stipendija za najboljeg studenta, kao što su: Studentska nagrada grada Podgorice 19. decembar; Stipendija Ministarstva prosvjete Crne Gore za najbolje studente; Studentska nagrada grada Nikšića 18. septembar; Stipendija Inženjerske komore Crne Gore; Stipendija njemačke fondacije Konrad Adenauer Stiftung (KAS); Stipendija Ministarstva prosvjete, nauke, kulture i sporta Crne Gore za doktorska istraživanja na Univerzitetu u Crnoj Gori. Područje istraživanja odnosi se na izučavanje prisustva, distribucije i identifikacije mikroplastike i teških metala u životnoj sredini. U periodu od novembra 2019. do novembra 2021. godine bila je angažovana kao istraživač doktorand u Institutu za biologiju mora Univerziteta Crne Gore kao stipendista Ministarstva prosvjete, nauke, kulture i sporta Crne Gore.

Učestvovala je na brojnim konferencijama, seminarima i radionicama. Publikovala je, do sada, pet naučnih radova, kao autor i koautor, od kojih dva na SCI listi kao prvi autor, i 6 konferencijskih radova (autor i koautor).

Izjava o autorstvu

Potpisani-a _____ Neda Bošković _____

Broj indeksa/upisa _____ 01/2018 _____

Izjavljujem

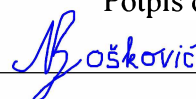
da je doktorska disertacija pod naslovom

“Procjena ekološkog stanja mora na osnovu sadržaja teških metala i mikroplastike u sedimentu i ribama u priobalnom moru Crne Gore”


- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija ni u cjelini ni u djelovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih ustanova visokog obrazovanja,
- da su rezultati korektno navedeni, i
- da nijesam povrijedio/la autorska i druga prava intelektualne svojine koja pripadaju trećim licima.

U Podgorici, 12.07.2022. godine

Potpis doktoranda

 _____

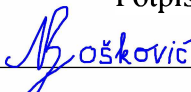
Izjava o istovjetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Neda Bošković
Broj indeksa/upisa 01/2018
Studijski program zaštita životne sredine
Naslov rada “Procjena ekološkog stanja mora na osnovu sadržaja teških metala i mikroplastike u sedimentu i ribama u priobalnom moru Crne Gore”
Mentor dr Danijela Joksimović
Potpisani/a 

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovjetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore.

Istovremeno izjavljujem da dozvoljavam objavljivanje mojih ličnih podataka u vezi sa dobijanjem akademskog naziva doktora nauka, odnosno zvanja doktora umjetnosti, kao što su ime i prezime, godina i mjesto rođenja, naziv disertacije i datum odbrane rada.

U Podgorici, 12.07.2022. godine

Potpis doktoranda
 Bošković

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku da u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore pohrani moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

“Procjena ekološkog stanja mora na osnovu sadržaja teških metala i mikroplastike u sedimentu i ribama u priobalnom moru Crne Gore”

koja je moje autorsko djelo.

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

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore 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 – dijeliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – dijeliti pod istim uslovima

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

U Podgorici, 12.07.2022. godine

Potpis doktoranda

B. Ošković

1. Autorstvo – Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, 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 djela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu djela.
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, bez promjena, preoblikovanja ili upotrebe djela u svom djelu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu djela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja djela.
4. Autorstvo – nekomercijalno – dijeliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, 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 djela i prerade.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, bez promjena, preoblikovanja ili upotrebe djela u svom djelu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu djela.
6. Autorstvo – dijeliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje djela, 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 djela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.