

# Razine selena i metala u tragovima u animalnim tkivima u kontekstu onečišćenja okoliša Raškim ugljenom

---

**Damijanić, Danijela**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:386280>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-11**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Biološki odsjek

Danijela Damijanić

RAZINE SELENA I METALA U TRAGOVIMA U ANIMALNIM TKIVIMA U  
KONTEKSTU ONEČIŠĆENJA OKOLIŠA RAŠKIM UGLJENOM

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
BIOLOŠKI ODSJEK

Danijela Damijanić

RAZINE SELENA I METALA U TRAGOVIMA U ANIMALNIM TKIVIMA U  
KONTEKSTU ONEČIŠĆENJA OKOLIŠA RAŠKIM UGLJENOM

Diplomski rad  
predložen Geološkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
magistra znanosti o okolišu

Mentor:  
Prof.dr.sc. Gordana Medunić  
Komentor:  
Prof.dr.sc. Andreja Prevendar Crnić

Zagreb, 2021.

## **Zahvale**

*Zahvaljujem mentorici prof.dr.sc. Gordani Medunić na predloženoj temi rada, susretljivosti i savjetima kod pisanja rada.*

*Zahvaljujem komentorici prof.dr.sc. Andreji Prevendar Crnić na savjetima i pomoći u analizi rezultata.*

*Zahvaljujem g. Daliboru Kvaterniku i g. Mladenu Bajramoviću iz Raše te g. Emiliju Mendikoviću (Lovački savez Istarske županije, Pazin) na prikupljanju uzoraka ptica. Zahvaljujem i dr.sc. Nini Bilandžić te dr.sc. Mariji Sedak s Hrvatskog veterinarskog instituta koje su analizirale tkiva.*

*Hvala obitelji na pruženoj mogućnosti studiranja i na podršci. Hvala Ivanu na strpljenju, razumijevanju i vjeri u mene. Hvala svim profesorima i kolegama s fakulteta, posebno hvala Dolores na prijateljstvu i lijepim uspomenama stečenim tijekom studija.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Biološki odsjek

Diplomski rad

### RAZINE SELENA I METALA U TRAGOVIMA U ANIMALNIM TKIVIMA U KONTEKSTU ONEČIŠĆENJA OKOLIŠA RAŠKIM UGLJENOM

**Danijela Damijanić**

**Rad je izrađen** na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, na Hrvatskom veterinarskom institutu, Savska cesta 143, 10 000 Zagreb te na Veterinarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, Heinzelova ul. 55, 10 000 Zagreb

**Sažetak:** Višestoljetnim rudarenjem i izgaranjem raškog ugljena oslobođeni su različiti kontaminanti koji su se zadržali u okolnom tlu, vodi i zraku te postali dostupni životinjama i biljkama tog područja. Prikupljeni uzorci tkiva ukupno 12 ptica s područja Raše i 8 ptica s kontrolnog područja podvrgnuti su multielementnoj analizi. Primjenom tehnike spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) određene su koncentracije elemenata u tragovima u tkivima ptica. Svi su uzorci analizirani na 13 elemenata (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb). Rezultati upućuju na povećane koncentracije Se i Cd u pojedinim tkivima ptica s područja Raše u odnosu na kontrolno područje. Najveće koncentracije Cu, Zn i Se izmjerene su u jetri, dok su najveće koncentracije Cd i Pb izmjerene u bubrezima ptica. Iako su neki toksični elementi povišeni u tkivima lovnih vrsta, utvrđeno je da je rizik od konzumiranja mesa i iznutrica takvih vrsta vrlo nizak.

**Ključne riječi:** elementi u tragovima, ugljen, Raša, ptice

**Rad sadrži:** 45+X stranica, 5 slika, 7 tablica, 91 literaturni navod

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

**Mentori:** Prof.dr.sc. Gordana Medunić  
Prof.dr.sc. Andreja Prevendar Crnić

**Ocjenjivači:** Prof.dr.sc. Gordana Medunić  
Prof.dr.sc. Damir Bucković  
Izv.prof.dr.sc. Neven Bočić  
Prof.dr.sc. Sven Jelaska

**Datum završnog ispita:** 15.07.2021.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Biology

Graduate Thesis

### LEVELS OF SELENIUM AND TRACE METALS IN ANIMAL TISSUES IN THE CONTEXT OF ENVIRONMENTAL POLLUTION BY RAŠA COAL

**Danijela Damijanić**

**Thesis completed in:** Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatian Veterinary Institute, Savska cesta 143, 10 000 Zagreb and Faculty of Veterinary Medicine of University of Zagreb, Heinzelova ul.55, 10 000 Zagreb

**Abstract:** Mining and combustion of Raša coal over the centuries resulted in release of various contaminants into the local environment. They remained in the surrounding soil, water and air and became available to animals and plants of the area. Collected tissue samples from a total of 12 birds from the Raša area and 8 birds from the control area were subjected to multi-element analysis. Total trace element concentrations in the bird tissues were determined by ICP-MS. All samples were analysed for 13 elements (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb). The obtained results indicate increased Se and Cd concentrations in some bird tissue samples compared to the control area. The highest concentrations of Cu, Zn and Se were measured in the liver, while the highest concentrations of Cd and Pb were measured in the kidneys of birds. Although some toxic elements are elevated in the tissues of game species, the risk of consuming meat and offal of such species has been found to be very low.

**Keywords:** trace elements, coal, Raša, birds

**Thesis contains:** 45+X pages, 5 figures, 7 tables, 91 references

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Central geological library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republic of Croatia

**Supervisors:** Gordana Medunić, PhD, Professor

Andreja Prevendar Crnić, PhD, Professor

**Reviewers:** Gordana Medunić, PhD, Professor

Damir Bucković, PhD, Professor

Neven Bočić, PhD, Associate Professor

Sven Jelaska, PhD, Professor

**Date of the final exam:** 15.07.2021.

# SADRŽAJ

1.	UVOD .....	1
2.	LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1	Ugljen .....	2
2.1.1	Raški ugljen .....	2
2.1.2	Prethodna istraživanja na području Raše .....	3
2.2	Elementi u tragovima .....	4
2.2.1	Selen .....	4
2.2.2	Bakar .....	6
2.2.3	Cink .....	7
2.2.4	Kadmij .....	8
2.2.5	Olovo .....	9
2.3	Ptice kao bioindikatori .....	10
2.3.1	Svraka ( <i>Pica Pica</i> ) .....	10
2.3.2	Divlji golub ( <i>Columba livia</i> ) .....	11
2.3.3	Fazan ( <i>Phasianus colchicus</i> ) .....	11
2.3.4	Divlja patka ( <i>Anas platyrhynchos</i> ) .....	12
2.3.5	Patka žličarka ( <i>Anas clypeata</i> ) .....	12
2.3.6	Šojka ( <i>Garrulus glandarius</i> ) .....	12
3.	MATERIJALI I METODE .....	13
3.1	Područje istraživanja .....	13
3.2	Uzimanje uzoraka .....	14
3.3	Priprema uzoraka .....	14
3.4	Multielementna analiza .....	14
3.5	Statistička analiza .....	15
4.	REZULTATI .....	16
5.	RASPRAVA .....	24
5.1	Usporedba razina elemenata u tragovima s literaturnim podacima .....	24
5.2	Usporedba razina elemenata u tragovima u tkivima golubova i šojki s područja Raše s rezultatima prethodnog istraživanja na istom području .....	29
5.3	Usporedba razina elemenata u tragovima u tkivima golubova i šojki s područja Raše i kontrolnog područja .....	31
5.4	Statistička usporedba razina elemenata u tragovima u tkivima ptica s područja Raše i kontrolnog područja .....	33
5.5	Korelacijska analiza podataka .....	35
5.6	Potencijalni rizik od konzumiranja mesa divljih ptica za ljude .....	35

6. ZAKLJUČAK.....	37
7. LITERATURA .....	38
8. PRILOZI.....	VII



# 1. UVOD

Proizvodnja električne energije iz fosilnih goriva ima veliki negativan utjecaj na okoliš. Ugljen, kao fosilni energent, ima najdužu tradiciju korištenja diljem svijeta. Iako je važan i relativno jeftin izvor energije, nemoguće je zanemariti njegov utjecaj na okoliš. Prilikom rudarenja ugljena, nastaju velike količine otpada koje sadrže potencijalno toksične elemente u tragovima. Izgaranjem ugljena u termoelektranama, oslobađaju se različiti oksidi te čestice aerosola koje isto tako mogu sadržavati toksične elemente u tragovima. Kad te čestice jednom dospiju u vodu i tlo, postaju njihov sastavni dio i trajno dostupne organizmima koji tamo žive.

U Hrvatskoj je rudarenje ugljena i proizvodnja energije iz ugljena bila vezana uz istočni dio Istre, Raški zaljev. Visokosumporni selenozni ugljen iskapan je u pet rudnika (Štrmac, Krapan, Vinež, Labin i Raša) i korišten za proizvodnju energije u TE Plomin. Tlo u blizini rudnika pod stalnim je nepovoljnim utjecajem rudnika, rudničke vode, velikih naslaga pepela te nekadašnjih onečišćujućih aktivnosti separacije ugljena. Osim tla, lokalni potoci, vegetacija te usjevi izloženi su onečišćenju selenom i potencijalno toksičnim elementima u tragovima.

Cilj ovog diplomskog rada je istražiti sadržaj selena i drugih potencijalno toksičnih metala u tragovima (Cu, Zn, Cd i Pb) u tkivima ptica (golub, šojka, patka, svraka) prikupljenih s područja Raše i okolnih mjesta. Kontrolni uzorci ptica (golub, šojka, fazan) uzeti su s ugljenom nezagađenog područja zapadne Istre i uspoređeni s uzorcima s istraživanog područja. Koncentracije elemenata u mišićima, jetri, bubrezima i mozgu ptica izmjerene su ICP-MS metodom odnosno, spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu. Svrha ovog rada je odrediti ukazuju li koncentracije odabranih elemenata u tkivima ptica na onečišćenje istraživanog prostora. Budući da su golub i patka gluhara lovne vrste, svrha je utvrditi i postoji li rizik od konzumiranja mesa tih vrsta za ljude.

## **2. LITERATURNI PREGLED**

### **2.1 UGLJEN**

Ugljen je vrsta fosilnog goriva nastao kombinacijom biološke, kemijske i fizičke razgradnje akumuliranih biljnih i životinjskih ostataka tijekom geološke prošlosti (Saikia i sur., 2009). Zbog načina i dugotrajnosti nastanka, ugljen sadrži čak 66 elemenata u tragovima (Swaine i Goodarzi, 1995). Adriano (1986) opisuje elemente u tragovima kao kemijske elemente koji su u prirodnim materijalima (npr. litosferi) prisutni u koncentraciji  $< 0,1$  %. Swaine i Goodarzi (1995) zaključuju da od ukupno 66 elemenata prisutnih u ugljenu, njih čak 24 su važni u kontekstu mogućeg utjecaja na okoliš. Ti elementi su podijeljeni u 4 skupine, ovisno o mogućem utjecaju na okoliš. Elementi iz skupine I (As, Cd, Cr, Hg, Se) su potencijalno opasni u određenim uvjetima, no njihove su koncentracije u ugljenu uglavnom niske. U skupinu IIA spadaju B, Cl, F, Mn, Mo, Ni i Pb. Visoke koncentracije B, Mn i Mo mogu biti problematične u procjedinim vodama iz otpada. Visoke koncentracije Cl mogu izazvati koroziju i doprinijeti povećanju kiselosti atmosfere. Skupina IIB obuhvaća Be, Cu, P, Th, U, V i Zn, a visoke koncentracije U i Th mogu povećati radioaktivnost letećeg pepela. Smatra se da elementi iz skupine III (Ba, Co, Sb, Sn, Ti) nemaju značajnog negativnog utjecaja na okoliš.

#### **2.1.1 Raški ugljen**

Ugljenokopi na području Raše bili su iskorištavani od sredine 18. stoljeća do 1990-ih kada su svi zatvoreni. Međutim, posljedice rudarenja ugljena osjete se još i danas te je to područje idealno za proučavanje utjecaja kontaminanata iz ugljena na organizme i okoliš (Medunić i sur., 2018b). Raški ugljen predstavlja poseban tip ugljena s visokim udjelom organskog sumpora (12-14 %), takozvani SHOS (superhigh-organic-sulfur). Takav ugljen bogat je kompleksom elemenata U-Se-Mo-V-Re (Fiket i sur., 2018). Dugo su vremena raški ugljenokopi bili eksploatirani, a taj se ugljen koristio i kao pogonsko gorivo za TE Plomin u periodu od 1970-ih do 2000-ih (Medunić i sur., 2018b). Raški ugljen karakterizira velika radioaktivnost. Radioaktivnost U-238 je 1970-ih bila 500-1200 Bq/kg, dok je 1980-ih iznosila 250-300 Bq/kg. To je 10-15 puta više od prosječne radioaktivnosti ostalih tipova ugljena u svijetu (Marović i sur., 2004). Medunić i sur. (2020a) zaključuju da nivo radioaktivnosti raškog ugljena ipak ne bi trebao proizvesti nikakve štetne posljedice po zdravlje.

## 2.1.2 Prethodna istraživanja na području Raše

Medunić i sur. (2016b) ustanovili su da je tlo oko TE Plomin zagađeno sa S (do 4 %), policikličkim aromatskim ugljikovodicima (PAH) (do 13,5 ng/g) te potencijalno toksičnim elementima u tragovima: Se (do 6,80 mg/kg) i Cd (do 4,70 mg/kg). Rezultati istraživanja Fiket i sur. (2018) ukazuju na specifične obrasce raspodjele rijetkih zemljanih elemenata (REE) u tlu oko TE Plomin. Medunić i sur. (2017) utvrdili su blago povišene vrijednosti Se u uzorcima morske vode i biljnim uzorcima prikupljenim s područja TE Plomin i odlagališta nusprodukata izgaranja ugljena u naselju Štrmac. U uzorcima morske vode, utvrđene su i blago povišene vrijednosti Cd, Cr, Pb, Zn i Cu u usporedbi s istraživanjima u svijetu. Tlo, površinske vode, povrće i samoniklo bilje s područja Raše onečišćenog višestoljetnim rudarenjem SHOS ugljena sadržava povišene koncentracije S, Se, U, Mo i V. U istim uzorcima, utvrđene su i blago povišene koncentracije Pb, Cr, Hg i Cd (Medunić i sur., 2018a, 2021). Medunić i sur. (2018b) utvrdili su da u tekućici koja potječe s mjesta bivše jedinice za sortiranje i pranje ugljena koncentracija Se u nefiltriranom uzorku iznosi do 78 µg/L, što je daleko iznad hrvatskog regulacijskog praga od 10 µg/L. Koncentracija Se u pridnenom sedimentu od 10,8 mg/kg također nije zadovoljavala sigurne razine od 0,60 mg Se/kg. Lemly (2004) zaključuje da prilikom dugotrajne izloženosti slojeva ugljena i njegovog otpada atmosferskim uvjetima, može doći do ispiranja Se i drugih elemenata iz istih te oni dospijevaju u procjedne vode koje postaju izvor onečišćenja za okolnu vodu. Sva prethodna istraživanja na području Raše upućuju na ispiranje ugljena pod utjecajem podzemnih voda te na kontaminaciju okolnog područja s potencijalno toksičnim elementima u tragovima (Se, Ba, V, U, Sr) (Medunić i sur., 2020b). Naslage raškog ugljena nalaze se unutar vapnenačkih stijena (Šarin i Tomašić, 1991). Podzemne vode krških sustava vrlo su osjetljive na zagađenje i karakteriziraju ih složeni hidrološki obrasci cirkuliranja elemenata (Medunić i sur., 2020a). Ostaci kontaminanata u osjetljivim tkivima su dobar pokazatelj potencijalnog rizika koji predstavljaju za same organizme u kojima su izmjereni (Wayland i sur., 2006). Predatorske ptice i sisavci nalaze se na vrhu hranidbenog lanca te su najviše izloženi visokim koncentracijama toksičnih elemenata. Zbog toga imaju tendenciju akumuliranja visokih razina istih u svojim organima (Kalisinska, 2019). Medunić i sur. (2018b) istraživali su razine Se, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Sr, U, V i Zn u tkivima (jetra, bubreg, srce i mišići) tri vrste ptica (golub, šojka i crna liska) s područja Raše izloženog dugotrajnom utjecaju SHOS ugljena. Utvrđeno je da su vrijednosti svih elemenata odgovarajuće za njihov rast. Izuzetak su elementi Cu, Zn, Pb i V, čije su koncentracije bile blago povišene u uzorcima jetre svih vrsta ptica, posebno crne liske.

## 2.2 ELEMENTI U TRAGOVIMA

U kontekstu biokemijskih istraživanja, elementi u tragovima definirani su kao elementi koji u biljnim i životinjskim tkivima čine manje od 0,01 % suhe mase (Taylor, 1996). Što se tiče prehrane, elementi u tragovima su oni elementi koji se često pojavljuju, ali njihova koncentracija rijetko prelazi 20 ppm-a u hrani, osim ako se radi o nutritivnim elementima u tragovima poput Zn i Mn (Adriano, 1986). Neki prirodni elementi prisutni u organskoj/anorganskoj formi u organizmu su esencijalni, a neki neesencijalni. Esencijalni elementi u tragovima su oni elementi koji su potrebni organizmu za njegov rast, razvitak i normalno funkcioniranje (Kalisinska, 2019). Adriano (1986) navodi da su elementi koji su esencijalni u životinjskoj prehrani: Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Zn, Cr, F, Ni, Se, Sn i V. U endotermnih kralježnjaka, esencijalni elementi u tragovima imaju važne biokemijske funkcije. Primjerice, uključeni su u enzimatsku aktivnost, aktivnost vitamina (Co i vitamin B<sub>12</sub>), hormonalnu aktivnost (I i tiroidni hormoni), važni su u prijenosu kisika (npr. Fe) te sudjeluju u organizaciji i strukturi makromolekula (Taylor, 1996). Ipak, svi esencijalni elementi mogu biti i toksični ako se u organizam unose u dovoljno visokoj koncentraciji i kroz dovoljno dug period (Kalisinska, 2019). Ostali elementi (Cd, Pb, As itd.) mogu biti toksični i u malim dozama. Jednom uneseni u tijelo, lako ulaze u prehrambeni lanac gdje se njihova koncentracija povećava i do sto puta prolazeći od plijena do predatora, što se naziva biomagnifikacija. Na kratkotrajnu izloženost toksičnim metalima ukazuje povećana razina istih u krvi, dok na dugotrajnu izloženost upućuje povećana razina metala u bubrezima i jetri. Ipak, na najdužu izloženost upućuju razine metala u kostima jer se pregradnja koštanog sustava odvija veoma sporo (Kalisinska, 2019).

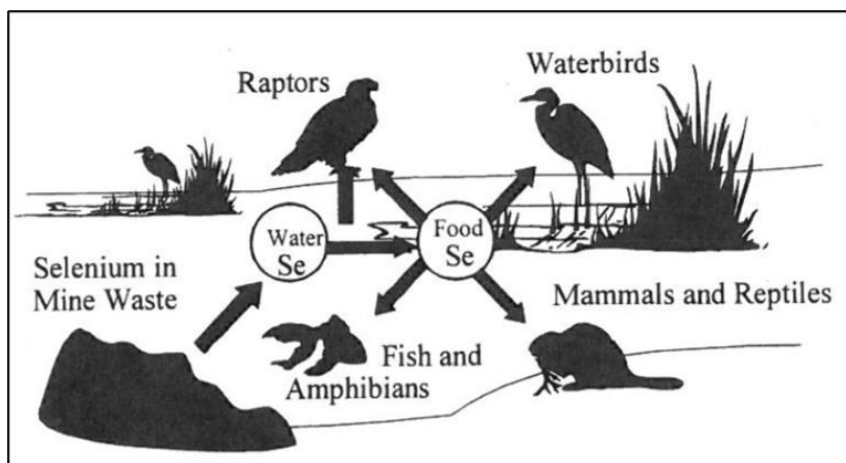
### 2.2.1 Selen

Selen (Se) je prirodan element koji je esencijalan za ljudski organizam te za biljke i životinje ukoliko se u organizmu nalazi u malim koncentracijama. Sastavni je dio glutathion peroksidaze i ima ulogu u sintezi vitamina E. Dio je određenih proteina, primjerice citokroma C, hemoglobina, mioglobina i miozina i mnogih drugih. Isto tako, nalazi se u sastavu mnogih biljnih i životinjskih aminokiselina. Kad Se dospje u tlo, biljke ili životinje, cilj ga je pretvoriti u inertne, manje toksične i netopljive forme poput elementarnog Se, metalnih selenida te komplekse selenita sa željezovim oksidima (Eisler, 1985b). Prema Eisleru (1985b), optimalne

koncentracije Se u prehrani trebale bi iznositi od 0,04 do 0,1 ppm-a, a toksično djelovanje Se očekuje se pri koncentracijama višim od 4 ppm-a. Slično zapažanje iznosi Mayland (1995) koji kao optimalnu koncentraciju Se, u prehrani životinja, navodi 0,1 do 0,3 ppm-a. Koncentracije više od 3 do 15 ppm-a smatra toksičnim. U zraku i površinskim vodama obično se nalaze niske, neopasne koncentracije Se (Eisler, 1985b).

U prirodu se, u većim koncentracijama može otpuštati putem otpadnih tvari nastalim pri procesima rudarenja, poljoprivrede te općenito industrije. Ipak, smatra se kako je jedan od glavnih uzroka otpuštanja Se u okoliš nabava, obrada i izgaranje ugljena za proizvodnju električne energije (Lemly, 2004). Se je jedan od najzastupljenijih elemenata u ugljenu s prosječnom koncentracijom od 3,36 ppm-a. Se podrijetlom iz ugljena može dospjeti u životinje na više načina. Primjerice, tlo biva zasićeno Se koji apsorbiraju različite biljke, a biljkama se hrane preživači s tog područja. Biljke mogu akumulirati veće koncentracije Se, a da im to ne uzrokuje nikakve poteškoće. Kako životinjama nije potrebno unositi Se u organizam u velikim koncentracijama, tako to može uzrokovati različite posljedice kod njih. Međutim, većina znanstvenika se slaže da nedostatak Se u organizmu može uzrokovati veće poteškoće nego višak (Eisler, 1985b). Osim konzumirajući biljke sa Se kontaminiranog tla, Se može dospjeti u životinje i putem vode. Kad su slojevi ugljena tijekom rudarenja izloženi zraku i vodi, tada dolazi do ispiranja Se iz tih slojeva te on dospijeva u procjedne vode koje postaju izvor onečišćenja za okolnu vodu. Opasnost od ispiranja prijeti i čvrstom otpadu nastalom pri izgaranju ugljena. Pepeo zbog svoje lužnatosti potiče otapanje selenata i selenita u kontaktu s vodom. Zanimljiva je činjenica da prolaskom kroz pepeo, mlaz vode može u 15 minuta pokupiti preko 1000 ppm-a Se (Lemly, 2004).

Kad jednom dospije u neku površinsku vodu, primjerice u rijeku, Se se vrlo brzo bioakumulira u hranidbeni lanac tog sustava. Bioakumulacijom se količina i toksičnost tog elementa povećava te neprestano kruži hranidbenim lancem (slika 1). Veće koncentracije Se u površinskoj vodi mogu ozbiljno naštetiti populaciji riba i izazvati poteškoće u reprodukciji kod vodenih ptica. Razmjer bioakumulacije Se slikovito opisuje činjenica da koncentracija od 10 ppb-a Se u vodi može u tkivima ribe narasti za čak 5000 puta (Lemly, 2009). Na temelju terenskih i laboratorijskih istraživanja, utvrđeno je da povećane koncentracije Se u vodi i hrani mogu rezultirati nepravilnostima u reprodukciji, retardacijom u rastu (Eisler, 1985b), oštećenjem tkiva te povećanom smrtnošću u životinja (Palace i sur., 2004).



**Slika 1.** Put oslobađanja Se iz ostataka ugljenokopa, bioakumulacija u hranidbenom lancu i izloženost životinja Se

Izvor: Lemly, 2009

## 2.2.2 Bakar

Bakar (Cu) je sveprisutan u stijenama i mineralima u Zemljinoj kori. U prirodi se najčešće pojavljuje u obliku sulfida i oksida, ali i u obliku ruda (USEPA, 1980a). Srednja koncentracija Cu u gornjem dijelu litosfere kreće se od 70 do 100 mg/kg (Schroeder i sur., 1966). Glavni prirodni izvori Cu su halkocit ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) i malahit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Prirodni izvori Cu u okolišu su morska prašina, čestice prašine nošene vjetrom, vulkanogene čestice, propadajuća vegetacija i šumski požari (Eisler, 1997). Ipak, glavni izvor Cu u okolišu su antropogene aktivnosti. One uključuju taljenje ruda, rafinerije, industriju bakrenih žica, industriju željeza i čelika te sagorijevanje ugljena. Sljedeći izvori su korozija mjedi (slitina Cu i Zn) i vodovodnih cijevi, industrijske otpadne vode te upotreba spojeva Cu kao algicida (USEPA, 1980a).

Cu je esencijalan za organizme te sudjeluje u djelovanju različitih enzima. Sve kopnene životinje sadrže Cu kao dio citokrom c oksidaze, monofenol oksidaze, monoaminooksidaze i proteinskih kompleksa (Aaseth i Norseth, 1986). Ljudi i životinje su izloženi Cu putem vode, hrane, zraka i direktnim kožnim kontaktom. Cu nije poznat kao posebno opasna industrijska tvar, zbog toga što su uvjeti u kojima bi industrijske aktivnosti ispustile značajnu količinu Cu u zrak u tolikoj mjeri da može izazivati toksične efekte, jako rijetki (USEPA, 1980a). Eisler (1997) navodi da ne postoje čvrsti dokazi o tome da Cu ili njegovi spojevi u okolišno normalnim razinama imaju štetan utjecaj na organizme. Izgledno je da nedostatak Cu u organizmu izaziva jače simptome nego višak. Simptomi viška Cu u organizmu su metalan osjećaj u ustima,

mučnina, povraćanje, bol u želucu, dijareja, a od težih simptoma javljaju se žutica, hemoliza (raspadanje eritrocita), krv u urinu, anemija (USEPA, 1980a). Eisler (1998) zaključuje da je moguć posredan utjecaj Cu na divlje ptice zbog smanjenja količine plijena kojim se hrane. Naime, beskralježnjaci su puno osjetljiviji na visoke koncentracije Cu. Količina i raspodjela Cu u životinjskim organima ovisi o spolu, starosti i količini Cu u prehrani. U većini životinjskih tkiva, koncentracija Cu kreće se od 2 mg/kg prema više. Najveće koncentracije Cu u životinja i ljudi pronađene su u jetri i mozgu, a nešto manje u srcu, slezeni, bubrezima i krvi (USEPA, 1980a).

### 2.2.3 Cink

Cink (Zn) je esencijalan element za sve žive organizme. Sastavni je element više od 200 enzima i ostalih metaboličkih spojeva te osigurava stabilnost DNA molekule, membrana i ribosoma (Eisler, 1993). Zn čini 0,004 % Zemljine kore (Vallee, 1959) odnosno, 20 do 200 ppm (PHS, 2005). Zn se koristi u proizvodnji nekoroziivnih legura te u pocinčavanju proizvoda od čelika ili željeza. Pocinčani proizvodi se koriste u građevinskom materijalu, automobilskim dijelovima i kućanskim aparatima (Elinder, 1986). Zn se koristi u humanoj medicini u liječenju raznih kožnih bolesti, za zacjeljivanje rana te za smanjenje boli u pacijenata sa srpastom anemijom (USEPA, 1987). Najpoznatiji prirodni izvor Zn u okolišu je sfalerit, mineral kemijskog sastava ZnS. Ipak, najviše Zn se u okoliš oslobađa antropogenim aktivnostima i to rudarenjem, pročišćavanjem ruda, proizvodnjom čelika te sagorijevanjem ugljena i otpada. Zn u najvećoj mjeri dopijeva u tlo odlaganjem otpada iz metaloprerađivačke industrije te iz pepela nastalog izgaranjem ugljena. Izvor Zn za kopnene vode su otpadne vode iz kemijske industrije, industrije metala, otpadne vode iz kućanstava te otjecanje iz tla koje sadrži Zn.

Kad jednom dospije u vodu, većina Zn se istaloži na dno, a manji dio se otapa u vodi čemu doprinosi pad pH vrijednosti vode. Životinje i ljudi su izloženi Zn putem vode, hrane i zraka (PHS, 2005). Iako je Zn esencijalan, pri dugotrajnoj izloženosti ljudi i životinja velikim koncentracijama, može djelovati toksično. Preporučeni dnevni unos Zn u odrasle osobe je 15 mg, a ako prelazi 1 do 2 g počinju se javljati određeni simptomi (Barceloux, 1999). Najpoznatiji efekt izloženosti velikim koncentracijama Zn je slaba apsorpcija Cu (USEPA, 1987). Simptomi predoziranja ptica Zn su različiti i nespecifični, a obuhvaćaju nedostatak energije, anoreksičnost, dijareju i krv u mokraći (Puschner i Poppenga, 2009). Zn se u ptica najviše taloži u jetri i bubrezima, a najmanje u mišićima (Eisler, 1993).

## 2.2.4 Kadmij

Kadmij (Cd) je neesencijalan i relativno rijedak element u Zemljinoj kori, s prosječnom raspodjelom od 0,1 mg/kg. Cd je prirodno prisutan u okolišu, najviše u sulfidnim rudama, ali i u tlu, stijenama, ugljenu te mineralnim gnojivima. Ipak, sve je više rasprostranjen i antropogenim aktivnostima poput rudarenja, taljenja, izgaranja fosilnih goriva te industrijskim aktivnostima. Čest je nusprodukt u proizvodnji metala poput Zn, Cu i Pb i najčešće dolazi zajedno sa Zn. Cd se može rasprostraniti na velike udaljenosti od izvora onečišćenja te ostaje snažno vezan za komponente u atmosferi, tlu i vodi (Sarkar, 2002). Cd je poznat teratogen (moguć štetan utjecaj na plod), kancerogen (izaziva nekontrolirano bujanje tkiva) i mutagen (uzrokuje promjenu ili oštećenje u molekuli DNA) (Eisler, 1985a). Povećane koncentracije Cd u tlu rezultiraju povećanim unosom istog od strane biljaka. Adriano (1986) zaključuje da je pH tla glavni čimbenik koji utječe na apsorpciju Cd te da biljke bolje apsorbiraju Cd pri nižim pH vrijednostima. Burger (2007) navodi kako herbivori koji se hrane takvim biljkama mogu biti izloženi povećanim razinama Cd. Životinje unose Cd najviše putem probavnog i respiratornog sustava, a jako rijetko apsorpcijom preko kože. Bubrežni organ je spremišni organ za Cd prilikom dugotrajne izloženosti (Genchi i sur., 2020). Eliminacija Cd iz organizma je spor proces, a najviše ga se izlučuje putem urina (Burger, 2008).

Tek 4-6 % Cd iz tla prelazi u vodu, ali kad jednom dospije u vodu, Cd se vrlo brzo akumulira u sedimentu (Huckabee i Blaylock, 1973). Eisler (1985) zaključuje da su organizmi slatkovodnih ekosustava najosjetljiviji na povećane koncentracije Cd. Koncentracija od 0,8 do 9,9 µg/L (ppb) pokazala se letalnom za nekolicinu slatkovodnih organizama. Morski organizmi bolje reagiraju na povećane koncentracije Cd u moru. Letalna doza za najosjetljivije morske organizme, dekapodne rakove, iznosi 14,8 do 420 µg/L. Sisavci i ptice pokazali su se najtolerantniji na povećane koncentracije Cd u prehrani. White i Finley (1978) navode da su divlje patke hranjene s prehranom obogaćenom i do 200 mg/kg Cd normalno živjele kroz duži vremenski period bez gubitka težine. Zaključuju i da se Cd najviše akumulirao u bubrezima i jetri. Eisler (1985) navodi poteškoće u rastu, anemiju i oštećenje testisa kao moguće posljedice pretjeranog unosa Cd u organizam ptica. Burger (2008) zaključuje da je kronična izloženost divljih životinja velikim koncentracijama Cd opasnija od akutne izloženosti. Zbog bioakumulacije, razine Cd u ptica s viših trofičkih razina uglavnom su veće nego u ptica s dna hranidbenog lanca (Burger, 2008). Eisler (1985) tvrdi da je štetan utjecaj na ribu i divlje životinje moguć kad koncentracije Cd prelaze 3 ppb u slatkim vodama, 4,5 ppb u morskoj vodi, 100 ppb u hrani i 100 g/m<sup>3</sup> u zraku.



### 2.2.5 Olovo

Olovo (Pb) je neesencijalan element prisutan u stijenama, tlu, vodi, biljkama, životinjama i zraku kao element u tragovima. Prosječna masa Pb u Zemljinoj kori je 16 mg/kg (USEPA, 1980b). Vrlo malo Pb u okolišu je prirodnog podrijetla, uglavnom su uzrok antropogene aktivnosti poput izgaranja goriva koje sadrži Pb i ugljena, ostakljivanja keramike i topljenja ruda (Ibels i Pollock, 1986). U svijetu se godišnje proizvede više od 4 milijuna tona Pb, uglavnom pri proizvodnji akumulatora, aditiva za benzin, pigmenta, slitina i streljiva (Eisler, 1988). Pb spada u teške metale koji nisu biorazgradivi, što je glavni razlog njihove dugotrajne postojanosti u okolišu (Flora i sur., 2012). Kad jednom dospije u tlo, Pb je vrlo slabo pokretno i ostaje u tlu dugo vremena (Harrison i Laxen, 1981). Ovisno o topljivosti Pb u podzemnoj vodi, može doći do njegovog ispiranja. Osim toga, Pb iz tla mogu apsorbirati biljke, čime ulazi u hranidbeni lanac (Zimdahl i Skogerboe, 1977). U vodi je najtopljiviji i najdostupniji organizmima pri niskoj pH vrijednosti, niskom sadržaju organske tvari, niskoj razini suspendiranog sedimenta i niskoj razini otopljenih soli Ca, Fe, Mn, Zn i Cd (Harrison i Laxen, 1981).

Pb je poznato kao kumulativni metabolički otrov koji se akumulira u različitim dijelovima tijela (Raikwar i sur., 2008). Pb je toksično u većini svojih kemijskih oblika te ulazi u tijelo putem probavnog i respiratornog sustava, putem kože i s majke na fetus. Trovanje Pb u ljudi manifestira se promjenama u ponašanju te štetno djeluje na živčani, hematopoetski, krvožilni sustav i sustav organa za izlučivanje. Štetno djeluje i na reproduktivni sustav jer može uzrokovati pobačaj, rađanje mrtve djece, smanjenu plodnost u muškaraca i nepravilan razvoj ploda (Eisler, 1988). Pb je dostupno pticama putem ostataka municije (sačma, meci...), kao i u područjima oko rudnika te topionica ruda. Nakon što uđe u krvotok, dio Pb se brzo taloži u različita tkiva. Općenito su koncentracije Pb najviše u kostima, bubrezima i jetri, zatim slijedi mozak, a najmanje koncentracije Pb su u mišićima (Franson i Pain, 2011). Toksičan efekt Pb na ptice ne ovisi samo o njegovoj koncentraciji u organizmu već i o trajanju izloženosti Pb, vrsti, cjelokupnom zdravlju ptice, interakciji Pb i drugih uzročnika bolesti itd. Franson i Pain (2011) predlažu granične vrijednosti Pb u krvi, jetri, bubregu i kostima ispod kojih se ne očekuje toksično djelovanje Pb na ptice. Granična vrijednost Pb u krvi iznosi 20 µg/dL (0,2 mg/kg), 2 mg/kg w.w. za bubrege i jetru te 10 mg/kg d.w. za kosti.

## 2.3 PTICE KAO BIOINDIKATORI

Ptice su najduže i najbolje istražena skupina životinja u Europi i Sjevernoj Americi (Kalisinska, 2019). Često se koriste kao bioindikatori onečišćenja okoliša zbog više razloga. Njihova klasifikacija, rasprostranjenost, biologija i ekologija je dobro poznata. Nadalje, ptice su široko rasprostranjene i naseljavaju različita staništa te ih je lako proučavati. Zauzimaju različite položaje u hranidbenom lancu, a posebno njegov vrh. Stoga su iznimno osjetljive na promjene koncentracija toksičnih elemenata na nižim trofičkim razinama (Egwumah i sur. 2017). Naime, organizmi na nižoj trofičkoj razini hrane se različitim biljem, sjemenkama, plodovima itd. Ako su koncentracije određenih elemenata u tlu ili vodi više od uobičajenih, biljke će ih više apsorbirati i akumulirati. Budući da se životinje hrane tim biljkama, koncentracije tih elemenata se u njihovim tkivima još više povećavaju. Predatori se hrane tim životinjama i koncentracije različitih elemenata u njima su najviše (Gibb, 2018). Zbog toga su predatori i strvinari vrlo dobri indikatori zagađenja toksičnim elementima (Iemmi i sur., 2021).

Glavni način unosa toksičnih elemenata u ptica je probavni sustav, dio potječe iz hrane, a dio iz vode. Slabije zastupljen način unosa je putem dišnog sustava (Gibb, 2018). Kako bi se lokalne promjene mogle što bolje mjeriti, poželjno je da je bioindikatorska vrsta sedentarna (Lebedeva, 1997). Dok su vrste sa širokim teritorijem prikladnije kod istraživanja zagađenja velikog područja. Dmowski (1999) zaključuje da na području Europe postoji tek nekoliko ptica koje se mogu koristiti kao bioindikatori zagađenja teškim metalima. Te vrste su divlji golub (*Columba livia*), svraka (*Pica Pica*), kos (*Turdus merula*), obični vrabac (*Passer domesticus*), poljski vrabac (*Passer montanus*), jastreb (*Accipiter gentilis*), šumska sova (*Strix aluco*) i različite ptice gnjezdarice.

### 2.3.1 Svraka (*Pica Pica*)

Svraka (*Pica Pica*) je ptica iz reda vrapčarki (Passeriformes). Svrake su široko rasprostranjene, naseljavaju Europu, Aziju te sjevernu Afriku. Nastanjuju otvorena područja poput rubova poljodjelskih površina, rubova šuma, parkova i slično. U Hrvatskoj su svrake tipične gnjezdarice stanarice i uglavnom se gnijezde uz veće poljodjelske površine kopnenog područja, ali i u naseljima (Kralj i sur., 2013). Hrane se kukcima, plodovima, sjemenkama, ali i strvinama te raznim otpadom koje skupljaju na tlu (Kralj i Krnjeta, 2015). Pri nepovoljnim okolišnim uvjetima, mogu postati i predatori (Iemmi i sur., 2021). Dmowski (1999) navodi da se svrake vrlo često koriste u svrhu biomonitoringa. Razlozi tome su to što su svrake sinantropske (vrste

koje žive u blizini čovjeka), sedentarne vrste koje se tijekom života kreću područjem veličine od 10 do 50 km. Nadalje, žive u urbanim kao i u ruralnim sredinama te se nalaze na višoj trofičkoj razini (Iemmi i sur., 2021).

### **2.3.2 Divlji golub (*Columba livia*)**

Golubovi su porodica ptica iz reda golupčarki (Columbiformes). Od divljih golubova pećinara (*Columba livia*) potječu sve ostale pasmine golubova. Divlji golubovi hranili su se prvenstveno sjemenom s prirodnih travnjaka. Čovjek je, uzgojem različitih poljoprivrednih kultura, pružio divljim golubovima novi izvor hrane. Dok im je razvojem gradova pružio novo stanište (Spennemann i Watson, 2017). Njihovo prirodno stanište su pukotine između stijena, no te su ptice prilagođene različitim staništima, posebno u blizini ljudskih naselja. Stoga su im česta staništa stare zgrade, mostovi, ceste, parkovi, vrtovi, dvorišta i poljoprivredne površine (Ali i sur., 2013). Golubovi su vrlo povezani s ljudima još od uspostavljanja prvih trajnih poljoprivrednih naselja. Zbog toga su u posljednjih nekoliko desetljeća postali važni kao mogući bioindikatori zagađenja toksičnim metalima (Cai i Calisi, 2016). Golubovi imaju ograničenu pokretljivost tijekom godine, brz metabolizam, bržu stopu disanja od čovjeka te unose žitarice, kamenje i hranu onečišćenu toksičnim elementima (Elabidi i sur., 2010).

### **2.3.3 Fazan (*Phasianus colchicus*)**

Fazanke su porodica ptica iz reda kokoški (Galliformes). Fazan (*Phasianus colchicus*) je vrsta koja je unesena u Europu kao lovna divljač prije nekoliko stoljeća. Stanarica je i nastanjuje nizinska područja obrasla šikarama, rubove šuma i močvara, poljodjelske površine, rubove sela i većih naselja (Kralj i sur., 2013). Hrani se sjemenkama, plodovima, kukcima i drugim beskralježnjacima (Kralj i Krnjeta, 2015). Dzugan i sur. (2012) zaključuju da su fazani dobri bioindikatori zbog osjetljivosti na antropogeni utjecaj te na degradaciju staništa. Nadalje, fazani se nalaze na nižoj trofičkoj razini jer se hrane uglavnom sjemenkama. Stoga bi normalno trebali akumulirati niže koncentracije određenih metala (Swiergosz, 1998), osim ako su te koncentracije ionako povišene u tlu, vodi i zraku zbog zagađenja.

### **2.3.4 Divlja patka (*Anas platyrhynchos*)**

Divlja patka ili patka gluhara (*Anas platyrhynchos*) je vrsta ptice iz reda guščarica (Anseriformes). Nastanjuje plitke i sporotekuće ili stajaće slatke, bočate i slane vode (Kralj i sur., 2013). Gnijezdi se u tršćacima i drugoj vegetaciji uz rub vode te u krošnjama niskih vrba. Hrani se vodenim biljem i beskralježnjacima te sitnim kralježnjacima (Kralj i Krnjeta, 2015). Ptice sjeverne i istočne Europe su selice dok su ostale djelomične selice ili stanarice. U Hrvatskoj je divlja patka redovita gnjezdarica, preletnica i zimovalica. Najčešća migracijska ruta nije duža od 500 km, a obuhvaća sjevernu Italiju, Hrvatsku i Mađarsku (Kralj i sur., 2013). Divlje patke se smatraju dobrim bioindikatorima zagađenja okoliša teškim metalima zbog više razloga. Široko su rasprostranjene vrste, njihova ekologija je dobro istražena i poznata, nalaze se na višoj trofičkoj razini i mogu utjecati na ljude kroz prehranu jer su lovna vrsta (Gibb, 2018).

### **2.3.5 Patka žličarka (*Anas clypeata*)**

Patka žličarka (*Anas clypeata*) gnijezdi se u plitkim, slatkovodnim močvarama i jezerima diljem sjeverne hemisfere. Populacije patki žličarki iz zapadne Europe su stanarice, dok populacije iz srednje i jugoistočne Europe zimuju u južnoj Europi i sjevernoj Africi. Populacije u Hrvatskoj su redovite i brojne preletnice, a malobrojne zimovalice (Kralj i Krnjeta, 2015). Kljun žličarki prilagođen je filtriranju vode te se hrani planktonskim račićima, sitnim mekušcima, kukcima i njihovim ličinkama, sjemenkama i komadićima bilja (Mustapić, 2004). Vodene ptice se općenito smatraju dobrim bioindikatorima zagađenja teškim metalima. Budući da je patka žličarka u Hrvatskoj česta migratorna vrsta, nije dobar indikator lokalnog zagađenja.

### **2.3.6 Šojka (*Garrulus glandarius*)**

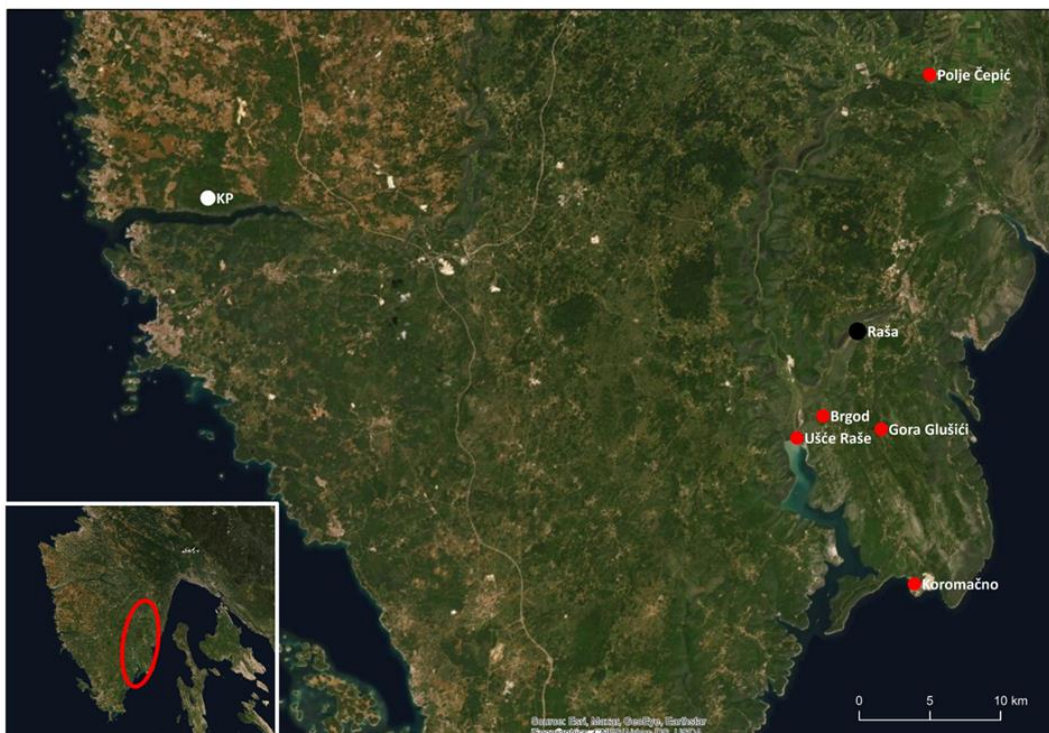
Šojka (*Garrulus glandarius*) je vrsta ptice iz reda vrapčarki (Passeriformes). Šojke su široko rasprostranjene u šumama Europe, Azije i sjeverne Afrike. Uglavnom su stanarice, ali na sjeveru i istoku Europe zabilježene su i vertikalne migracije i neredovite najezde. U Hrvatskoj je šojka redovita gnjezdarica stanarica (Kralj i sur., 2013). Hrani se kukcima, sjemenkama i plodovima te je česta u hrastovim šumama. Mlade hrani jajima i ptićima drugih vrsta, a može se hraniti i strvinama manjih životinja (Kralj i Krnjeta, 2015). Šojke bi mogle biti dobri bioindikator zagađenja zbog toga što su stanarice i što se nalaze na višoj trofičkoj razini.

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1 PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Istraživano područje obuhvaća područje istočne Istre i to naselja s područja Grada Labina, Općine Raša i Općine Kršan. Geološku građu šireg područja istraživanja čine sedimentne naslage iz razdoblja donje i gornje krede te paleogena. Istra je krška regija sačinjena uglavnom od vapnenca i ostalih karbonatnih stijena. Područje istočne Istre, na kojem se nalaze ležišta ugljena, sadržava upravo naslage paleogenske starosti. Slojevi ugljena iz gornjeg paleocena do donjeg eocena leže na masivnim slojevima gornjokrednih vapnenaca. Na slojeve ugljena nastavljaju se foraminiferski vapnenci iz srednjeg eocena. Slijedi eocenski dubokomorski flišni sediment sastavljen od lapora, laporastih vapnenaca i pješčenjaka (Šarin i Tomašić, 1991).

Uzorci su prikupljeni na ukupno šest lokaliteta (slika 2). Ušće Raše, Brgod i Gora Glušići nalaze se u krugu od 5 km (zračno) od izvora onečišćenja, grada Raše tj. Raškog zaljeva. Polje Čepić nalazi se oko 15 km sjevernije, a Koromačno oko 10 km južnije od izvora onečišćenja. Kao kontrolno područje (KP) odabrana je šuma Kontija, povrh Limskog kanala, na zapadnoj obali Istre. KP udaljeno je oko 35 km od izvora onečišćenja.



**Slika 2.** Lokaliteti uzoraka. Crvene oznake- područje Raše, bijela oznaka- kontrolno područje, crna oznaka- izvor onečišćenja. Foto: D.Damijanić (izrađeno u GIS programu)

### **3.2 UZIMANJE UZORAKA**

Uzorkovanje je obavljeno tijekom prosinca 2019. godine i siječnja 2020. godine. Ukupno je prikupljeno 20 uzoraka ptica sa šest lokaliteta. Pet divljih golubova (G1-G5) i dvije patke žličarke (P1, P2) prikupljeni su s ušća rijeke Raše. Jedan divlji golub (G6) prikupljen je s područja Koromačna, patka gluhara (P3) iz Polja Čepić, svraka (S1) iz Brgoda, a dvije šojke (Š1, Š2) iz naselja Gora Glušići. S kontrolnog područja prikupljeno je šest divljih golubova (G7-G12), fazan (F1) i šojka (Š3). Za svaku vrstu ptice analizirana je koncentracija pojedinog elementa (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb) u pojedinom tkivu (mišić, jetra, bubreg, mozak).

### **3.3 PRIPREMA UZORAKA**

Homogenizirani uzorci tkiva (0.5 g) izvagani su u teflonskoj posudi uz dodatak 3 mL H<sub>2</sub>O i 2,5 mL HNO<sub>3</sub> (65%). Potom je izvedena mokra digestija uzoraka pomoću visokotlačne mikrovalne pećnice Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Austria). Digestija je izvedena u tri koraka: I) 2,5 minute na 500 W ; II) 20 minuta na 1000 W ; III) 30 minuta na 1200 W . Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, razrijeđena bistra otopina kvantitativno je prebačena u odmjernu tikvicu od 50 mL i do oznake dopunjena ultra čistom vodom. Potom je dodana mješavina standardne otopine (ISTD) koja sadrži In, Bi i Sc (Inorganic Ventures, Blacksburg, VA, USA).

### **3.4 MULTIELEMENTNA ANALIZA**

Koncentracije elemenata određene su instrumentom koji koristi induktivno spregnutu plazmu s detektorom mase, Agilent ICP-MS Model 7900 (Agilent, Palo Alto, CA, USA). Korišten je argon visoke čistoće (99,999%, White Martins, Brazil). Kalibracija instrumenta provedena je primjenom certificiranih standarda od 99,99% čistoće za sve elemente (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb) uz koncentraciju od 10 mg/L (Environmental Calibration Standard, Agilent Technologies, USA). Svi podaci izraženi su u mg/kg na mokroj bazi (eng. wet weight, w.w.).

### **3.5 STATISTIČKA ANALIZA**

Za izradu tabličnih i grafičkih prikaza korišten je program Microsoft Excel 2016. Za deskriptivnu statističku analizu korišten je program Statistica 13.5.0.17. Za usporedbu koncentracija odabranih elemenata u tkivima ptica s područja Raše s koncentracijama istih elemenata u tkivima ptica s kontrolnog područja korišten je neparametrijski Mann Whitney U test. Dok je za utvrđivanje povezanosti između koncentracija pojedinih elemenata korištena korelacijska Kendall Tau analiza. Za opisane inferencijalne statističke postupke, kao i za izradu box plot dijagrama korišten je program Past 4.06b.

## 4. REZULTATI

U uzorcima tkiva ptica određene su koncentracije ukupno 13 elemenata (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb), a izražene su na mokroj bazi (w.w.) (Prilog 1). Za daljnju analizu, odabrano je 5 elemenata (Se, Cd, Pb, Cu, Zn). Se je odabran jer su prethodnim istraživanjima na području Raše utvrđene povišene razine različitih elemenata u okolišu, među kojima se ističe upravo Se. Ostali elementi (Cd, Pb, Cu, Zn) odabrani su zbog mogućnosti usporedbe s literaturnim podacima. Koncentracije elemenata kreću se od 0,0003 mg/kg (V) do 1530 mg/kg (Fe) odnosno od 0,0005 mg/kg (Cd) do 68,372 mg/kg, w.w. (Zn).

Osnovna deskriptivna statistika za raspodjelu koncentracija odabranih elemenata po tkivima ptica s područja istraživanja (R) u usporedbi s koncentracijama istih elemenata u tkivima ptica s kontrolnog područja (K), prikazana je u tablici 1. Prikazane su aritmetička sredina, medijan, minimalna i maksimalna vrijednost, gornji i donji kvartil te standardna devijacija.

Najviše koncentracije Cu i Se zabilježene su u jetri, a najmanje u mozgu svih vrsta ptica. Što se tiče Zn, najviše koncentracije zabilježene su redom u jetri pa bubrezima, a najmanje u mišićima. Najviše koncentracije Cd pronađene su u bubrezima, a najmanje u mozgu. Dok su najveće koncentracije Pb pronađene u jetri i bubrezima ptica.

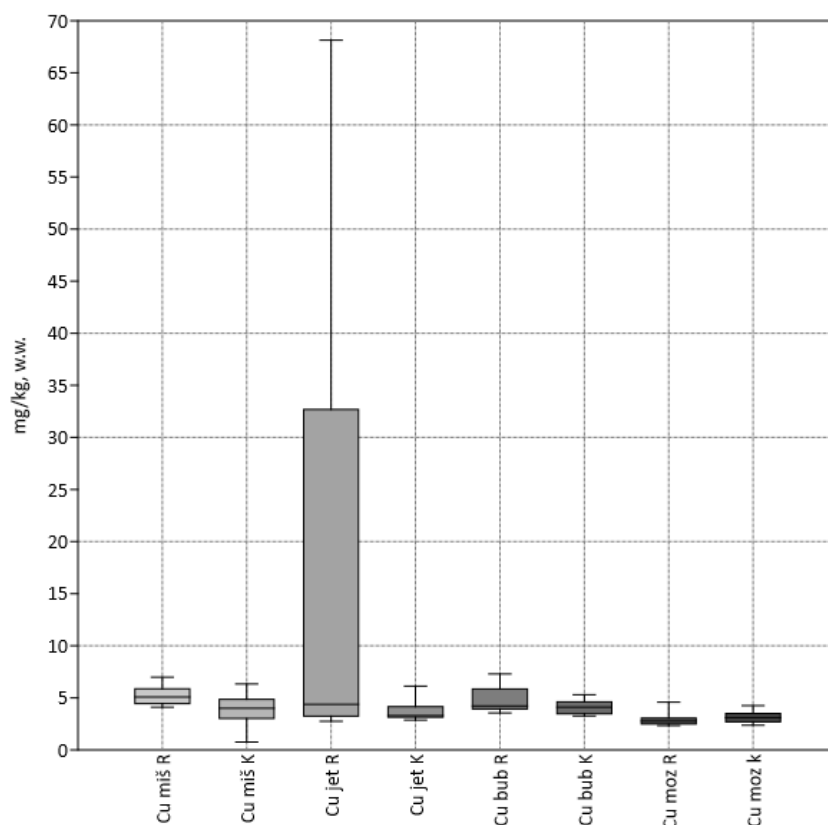
**Tablica 1.** Osnovna deskriptivna statistika za usporedbu koncentracija Cu, Zn, Se, Cd i Pb u tkivima ptica s područja Raše i kontrolnog područja

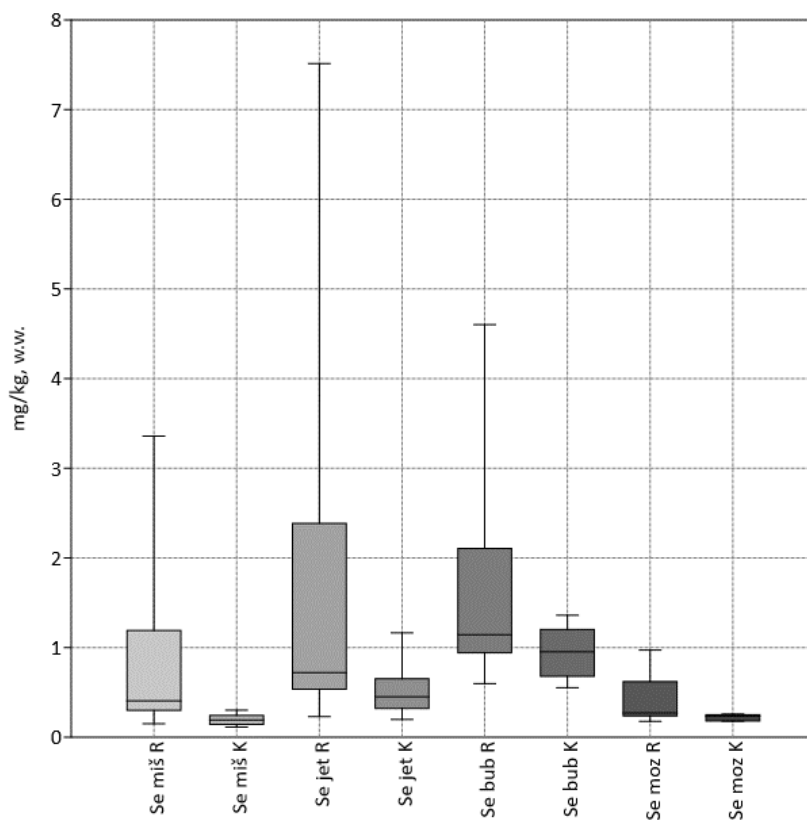
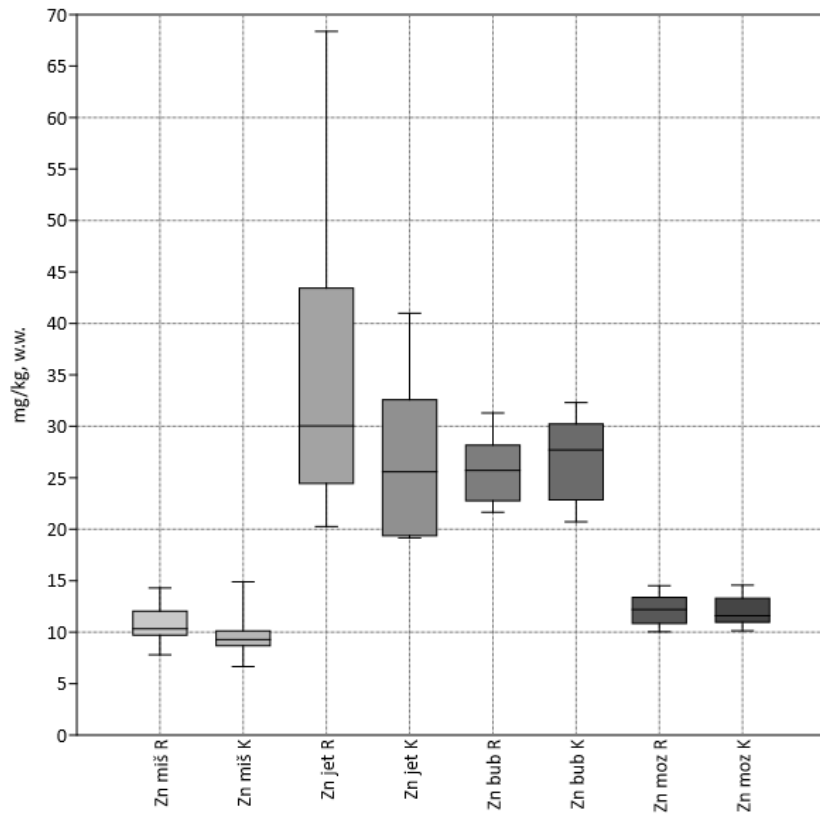
uzorak	N	Sr. vrij.	Medijan	Min	Max	Donji kvartil	Gornji kvartil	Std. dev.
Cu mišić R	12	<b>5,27</b>	5,08	4,09	6,98	4,48	5,86	0,972
Cu mišić K	8	<b>3,91</b>	4,01	0,762	6,34	3,27	4,80	1,64
Cu jetra R	12	<b>17,7</b>	4,37	2,74	68,1	3,32	23,4	25,7
Cu jetra K	8	<b>3,76</b>	3,29	2,86	6,13	3,17	4,10	1,06
Cu bubreg R	12	<b>4,76</b>	4,21	3,56	7,28	3,95	5,41	1,31
Cu bubreg K	8	<b>4,13</b>	4,09	3,26	5,30	3,59	4,54	0,685
Cu mozak R	12	<b>2,89</b>	2,77	2,33	4,58	2,49	3,02	0,592
Cu mozak K	6	<b>3,15</b>	3,10	2,37	4,26	2,80	3,25	0,627
Zn mišić R	12	<b>10,6</b>	10,3	7,80	14,3	9,76	11,7	1,81
Zn mišić K	8	<b>9,71</b>	9,29	6,65	14,9	8,71	10,1	2,36

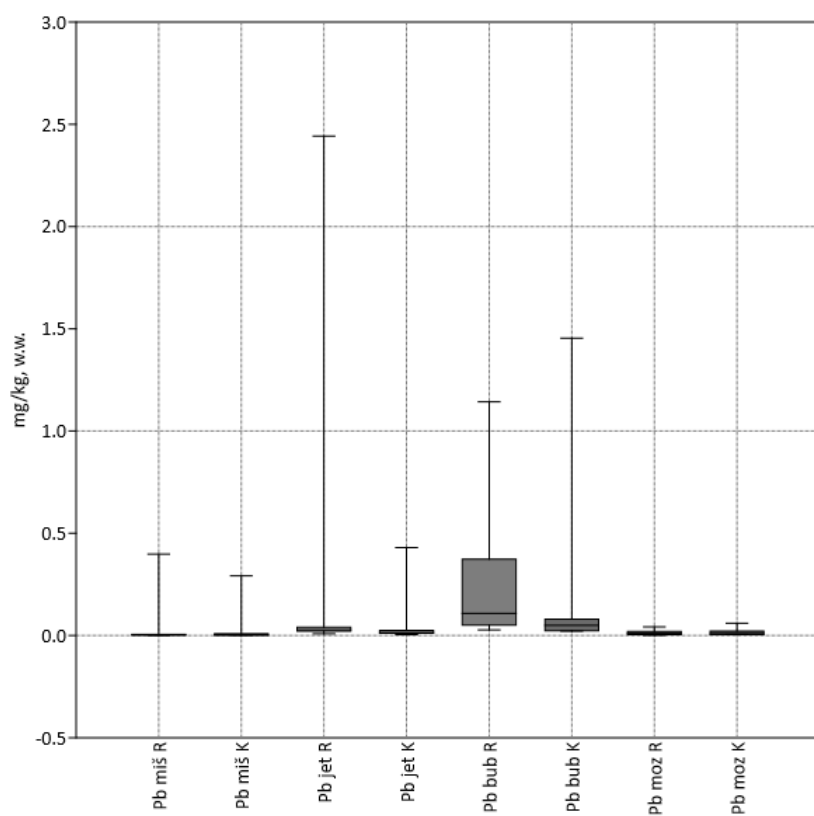
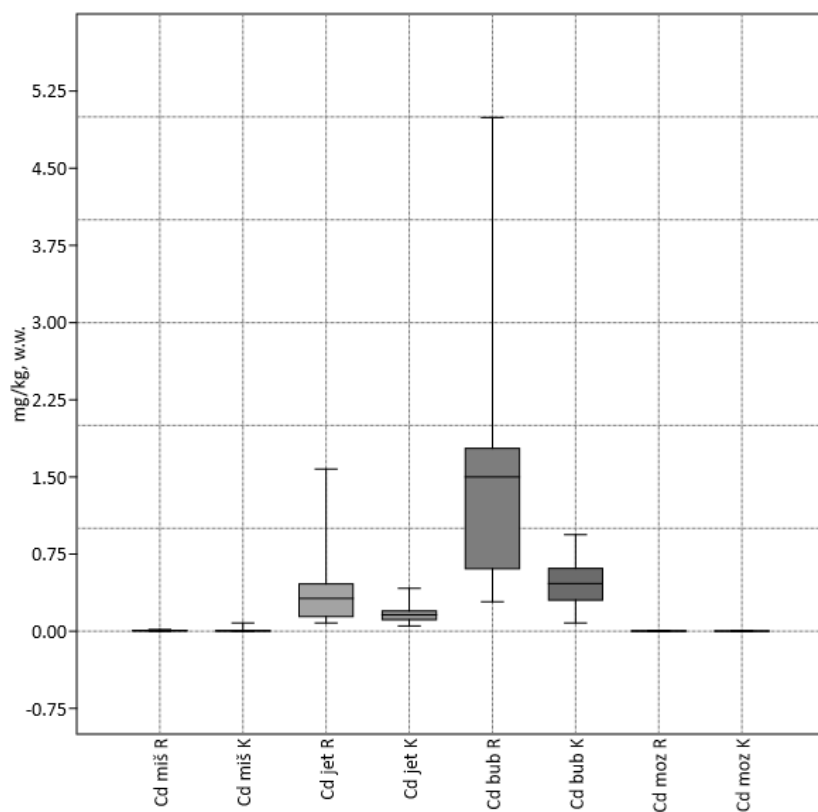


Zn jetra R	12	<b>34,0</b>	30,0	20,3	68,4	24,5	41,4	14,1
Zn jetra K	8	<b>26,8</b>	25,6	19,2	41,0	19,6	32,0	7,91
Zn bubreg R	12	<b>25,7</b>	25,7	21,6	31,3	23,1	28,1	2,99
Zn bubreg K	8	<b>26,8</b>	27,7	20,7	32,3	22,9	30,1	4,32
Zn mozak R	12	<b>12,1</b>	12,2	10,0	14,5	10,8	13,2	1,40
Zn mozak K	6	<b>12,0</b>	11,6	10,1	14,6	11,2	12,9	1,54
Se mišić R	12	<b>0,776</b>	0,406	0,150	3,36	0,308	0,939	0,926
Se mišić K	8	<b>0,196</b>	0,192	0,114	0,301	0,150	0,236	0,0623
Se jetra R	12	<b>1,78</b>	0,721	0,230	7,51	0,544	1,87	2,34
Se jetra K	8	<b>0,517</b>	0,450	0,198	1,16	0,322	0,616	0,303
Se bubreg R	12	<b>1,67</b>	1,14	0,598	4,60	0,973	1,84	1,24
Se bubreg K	8	<b>0,947</b>	0,952	0,552	1,36	0,696	1,18	0,292
Se mozak R	12	<b>0,398</b>	0,272	0,177	0,971	0,237	0,513	0,274
Se mozak K	6	<b>0,223</b>	0,235	0,180	0,258	0,181	0,249	0,0346
Cd mišić R	12	<b>0,00592</b>	0,00508	0,000784	0,0174	0,00303	0,00644	0,00482
Cd mišić K	8	<b>0,0127</b>	0,00290	0,000825	0,0815	0,00202	0,00470	0,0278
Cd jetra R	12	<b>0,389</b>	0,319	0,0816	1,578	0,153	0,441	0,402
Cd jetra K	8	<b>0,177</b>	0,160	0,0525	0,417	0,124	0,190	0,108
Cd bubreg R	12	<b>1,60</b>	1,50	0,286	4,99	0,723	1,73	1,28
Cd bubreg K	8	<b>0,477</b>	0,463	0,0801	0,940	0,344	0,590	0,253
Cd mozak R	12	<b>0,00262</b>	0,00217	0,000479	0,00703	0,000926	0,00346	0,00220
Cd mozak K	6	<b>0,00167</b>	0,00155	0,000481	0,00315	0,000701	0,00255	0,00106
Pb mišić R	12	<b>0,0364</b>	0,00358	0,00131	0,398	0,00204	0,00535	0,114
Pb mišić K	8	<b>0,0396</b>	0,00292	0,00158	0,292	0,00199	0,00679	0,102
Pb jetra R	12	<b>0,232</b>	0,0272	0,00886	2,44	0,0217	0,0407	0,696
Pb jetra K	8	<b>0,0666</b>	0,0142	0,00408	0,430	0,0116	0,0235	0,147
Pb bubreg R	12	<b>0,249</b>	0,109	0,0275	1,14	0,0512	0,306	0,337
Pb bubreg K	7	<b>0,250</b>	0,0495	0,0212	1,45	0,0233	0,0797	0,532
Pb mozak R	11	<b>0,0138</b>	0,0106	0,00117	0,0424	0,00481	0,0200	0,0116
Pb mozak K	6	<b>0,0156</b>	0,00716	0,00490	0,0606	0,00524	0,00851	0,0221

Medijani koncentracija te minimalne i maksimalne koncentracije pojedinog elementa po tkivu ptica na području Raše u usporedbi s istima s kontrolnog područja, grafički su prikazane box plot dijagramima (slika 3). Medijani koncentracija te maksimalne vrijednosti većine elemenata veće su u tkivima ptica s područja Raše. Maksimalne koncentracije Se, Zn, Cu i Cd u uzorcima s područja Raše odnose se na tkiva patki.







**Slika 3.** Box plot dijagrami- usporedba medijana te minimalnih i maksimalnih koncentracija Cu, Zn, Se, Cd i Pb u tkivima ptica s područja Raše i kontrolnog područja (R- Raša, K- kontrola)

- **Mann Whitney U test**

U tablici 2. prikazane su p vrijednosti za pojedina tkiva u ptica s područja Raše i kontrolnog područja dobivene Mann Whitney U testom. Kao nivo značajnosti uzima se  $p=0,05$ . Sve vrijednosti koje su niže od zadanog nivoa značajnosti statistički su značajne. Utvrđeno je da postoje statistički značajne razlike između Raše i kontrolnog lokaliteta što se tiče Se u mišićima ( $p=0,003$ ), Se u jetri ( $p=0,04$ ) te Cd u bubrezima ( $p=0,01$ ).

**Tablica 2.** Vrijednosti p za pojedine elemente u tkivima ptica s područja Raše i kontrolnog područja, dobivene Mann Whitney U testom

	mišić	jetra	bubreg	mozak
Cu	0,05	0,26	0,37	0,2
Zn	0,13	0,15	0,51	0,96
Se	0,003	0,04	0,15	0,07
Cd	0,37	0,13	0,01	0,6
Pb	0,79	0,11	0,19	0,7

- **Korelacijska analiza podataka**

Tablica 3 prikazuje rezultate provedene Kendall Tau korelacijske analize. U tkivima ptica s područja Raše, utvrđeno je nekoliko statistički značajnih korelacija između elemenata. To su: srednja pozitivna korelacija između Se i Cu ( $r>0,52$ ;  $p<0,05$ ) te između Pb i Cd ( $r>0,45$ ;  $p<0,05$ ) u mišićima i srednja pozitivna korelacija između Zn i Cu ( $r>0,67$ ;  $p<0,05$ ) u jetri. Nadalje, utvrđena je srednja negativna korelacija između Zn i Cu ( $r>-0,45$ ;  $p<0,05$ ) te srednja pozitivna korelacija između Se i Cu ( $r>0,48$ ;  $p<0,05$ ) u bubrezima. Što se tiče kontrolnog područja, utvrđena je visoka pozitivna korelacija između Pb i Cd ( $r>0,86$ ;  $p<0,05$ ) u mišićima te srednja pozitivna korelacija između Zn i Cu ( $r>0,64$ ;  $p<0,05$ ) u bubrezima ptica.

**Tablica 3.** Rezultati korelacijske Kendall Tau analize; iznad dijagonale- p vrijednosti, crveno označene vrijednosti su statistički značajne; ispod dijagonale- korelacijski koeficijenti

	Cu M R	Zn M R	Se M R	Cd M R	Pb M R
Cu M R		0,131	0,0197	0,170	0,583
Zn M R	0,333		0,131	0,273	0,411
Se M R	0,515	0,333		0,411	0,784
Cd M R	-0,303	0,242	-0,182		0,0397
Pb M R	-0,121	0,182	-0,0606	0,455	
	Cu M R	Zn M R	Se M R	Cd M R	Pb M R
Cu M K		0,216	0,458	0,0830	0,0833
Zn M K	0,357		0,322	0,138	0,138
Se M K	-0,215	0,286		0,621	0,621
Cd M K	-0,500	-0,429	0,143		0,00299
Pb M K	-0,500	-0,429	0,143	0,857	
	Cu M R	Zn M R	Se M R	Cd M R	Pb M R
Cu J R		0,00255	0,217	0,681	0,784
Zn J R	0,667		0,0549	0,0998	0,493
Se J R	0,273	0,424		0,217	0,784
Cd J R	0,0909	0,364	0,273		0,170
Pb J R	0,0606	0,152	0,0606	0,303	
	Cu M R	Zn M R	Se M R	Cd M R	Pb M R
Cu J K		0,0478	0,458	1	0,805
Zn J K	0,571		0,0833	0,322	0,216
Se J K	0,214	0,500		0,805	0,322
Cd J K	0	-0,286	0,0714		0,805
Pb J K	0,0714	0,357	0,286	-0,0714	
	Cu M R	Zn M R	Se M R	Cd M R	Pb M R
Cu B R		0,0397	0,0282	1	0,0998
Zn B R	-0,455		0,273	0,0998	0,170
Se B R	0,485	-0,242		0,493	0,681
Cd B R	0	0,364	0,152		0,681
Pb B R	0,364	-0,303	0,0909	0,0909	
	Cu M R	Zn M R	Se M R	Cd M R	Pb M R

Cu B K		0,0260	0,805	0,0478	0,881
Zn B K	0,643		1	0,4586	0,293
Se B K	0,0714	0		0,805	0,881
Cd B K	0,571	0,214	0,0714		0,881
Pb B K	0,0476	0,333	-0,0476	-0,0476	
	Cu M R	Zn M R	Se M R	Cd M R	Pb M R
Cu MZ R		0,337	0,681	0,784	0,938
Zn MZ R	-0,212		0,0746	0,273	0,938
Se MZ R	0,0909	-0,394		0,583	0,102
Cd MZ R	0,0606	0,242	-0,121		0,186
Pb MZ R	0,0182	-0,0182	-0,382	-0,309	
	Cu M R	Zn M R	Se M R	Cd M R	Pb M R
Cu MZ K		0,851	0,851	0,348	0,573
Zn MZ K	0,0667		0,348	0,188	0,188
Se MZ K	-0,0667	0,333		0,851	0,573
Cd MZ K	0,333	0,467	0,0667		0,188
Pb MZ K	-0,200	0,467	-0,200	0,467	

## 5. RASPRAVA

### 5.1 USPOREDBA RAZINA ELEMENATA U TRAGOVIMA S LITERATURNIM PODACIMA

Pregledom literature utvrđeno je da su koncentracije različitih elemenata u tragovima uglavnom mjerene u tkivima jedne vrste ptice, dok su ovim istraživanjem obuhvaćene različite vrste ptica. Radi lakše usporedbe razina elemenata u tragovima u tkivima ptica obuhvaćenih ovim istraživanjem s literaturnim podacima, izračunate su prosječne koncentracije elemenata po tkivima svake vrste. Tako da su prosječne koncentracije Cu, Zn, Se, Cd i Pb u tkivima golubova, patki i svraka s područja Raše u usporedbi s relevantnim studijama prikazane u tablici 4.

**Tablica 4.** Prosječne koncentracije Cu, Zn, Se, Cd i Pb u tkivima golubova, patki i svraka s područja Raše u usporedbi s literaturnim podacima (sve koncentracije izražene su u mg/kg, w.w., a koncentracije koje su bile izražene u d.w. preračunate su u w.w. uzimajući u obzir udio vode od 70 %)

Izvor	Lokacija	Vrsta ptice	Tkivo	Cu	Zn	Se	Cd	Pb
Ovaj rad	Raša, Istra	golub	mišić	5,12	10,03	0,344	0,00450	0,00350
			jetra	3,56	25,7	0,575	0,231	0,0238
			bubreg	3,87	26,8	1,01	1,43	0,0728
			mozak	2,78	12,9	0,233	0,00270	0,0158
		patka	mišić	6,56	12,4	2,09	0,00360	0,00360
			jetra	59,0	53,7	5,29	0,757	0,0410
			bubreg	6,85	23,7	3,55	2,30	0,201
			mozak	3,56	10,6	0,840	0,00270	0,0151
		svraka	mišić	4,39	9,65	0,324	0,00290	0,00360
			jetra	4,88	33,3	0,747	0,132	0,0294
			bubreg	4,43	21,9	1,30	0,310	0,632
			mozak	2,33	12,4	0,299	0,00100	0,0106
Begum i Sehrin (2013)	Bangladeš	golub	mišić	1,64	43,7		0,00900	0,117
			jetra	10,5	71,9		0,330	0,855
			bubreg	3,69	12,4		0,279	0,351
Hutton i sur. (1980)	London, Chelsea	golub	jetra		43,9		0,735	6,48
			bubreg		50,6		3,69	9,64
Torres i sur. (2010)	Santa Cruz de Tenerife, Španjolska	golub	mišić	4,02	12,2	0,338	0,00750	0,111
			jetra	3,41	40,9	0,487	0,110	0,291
			bubreg	2,84	25,0	0,815	0,678	0,287



Horrai i sur. (2007)	Japan	golub	mišić	4,56	10,3	0,318	0,00260
			jetra	14,6	39,6	0,624	0,0939
			bubreg	3,93	27,2	1,07	0,339
			mozak	3,09	13,9	0,237	0,00130
Alipour i sur. (2016)	Kani Barazan, Iran	patka	mišić	2,48	6,18		0,138 0,273
			jetra	3,21	17,9		0,315 0,711
			bubreg	2,89	9,08		0,201 0,579
Szymczyk i Zalewski (2003)	Poljska	patka	mišić	4,79	10,4		0,136
			jetra	7,08	24,3		0,225
Zarrintab i Mirzaei (2018)	Iran	svraka	mišić	3,97	31,8		0,237 0,657
			jetra	7,73	32,9		0,588 0,864
			bubreg	4,82	21,8		0,456 0,792
Kim i sur. (1998)	Japan	bjelobrada burnica, crnooki albatros, sivoglavi albatros	mišić	3,03	19,6	2,06	0,810 0,0111
			jetra	4,41	44,4	9,06	5,820 0,0357
			bubreg	4,53	47,1	13,7	31,8 0,0405
			mozak	2,72	15,2	4,44	0,260 0,0147
Abduljaleel i sur. (2012)	Malezija	domaća kokoš	mišić	2,90	23,7	0,604	0,0477 0,106
			jetra	0,465	4,78	0,180	0,0450 0,0630

- **Selen**

Ohlendorf i Heinz (2011) definiraju koncentracije Se (mg/kg, w.w.) u jetri, bubrezima i mišićima ptica. Koncentracije Se u jetri od 0,35 do 1,00 definiraju kao adekvatne, od 2,00 do 6,00 kao visoke, od 4,00 do 23,00 kao toksične. Nadalje, za bubrege vrijedi: adekvatno 0,5-1,2, visoko 1,5-5. Dok za mišiće vrijedi: adekvatno 0,13-1,3, visoko 0,4-5,5, toksično 1,3. Prosječna koncentracija Se u jetri svih vrsta ptica s područja Raše (1,78 mg/kg, w.w.) nalazi se na granici prema visokim vrijednostima. Prosječne koncentracije Se u bubrezima (1,67 mg/kg, w.w.) i mišićima (0,78 mg/kg, w.w.) ptica s područja Raše nalaze se u grupi visokih vrijednosti.

Izmjerene prosječne koncentracije Se u jetri, bubrezima i mišićima golubova te šojki nalaze se unutar raspona adekvatnih vrijednosti. Prosječna koncentracija od 1,30 mg Se/kg, w.w. u bubrezima svraka nalazi se na granici prema visokim vrijednostima. Najveće prosječne vrijednosti Se izmjerene su u tkivima patki. Koncentracije od 2,09 mg Se/kg, w.w. u mišićima te 5,29 mg Se/kg, w.w. u jetri smatraju se toksičnim, a koncentracija od 3,55 mg Se/kg, w.w. u bubrezima smatra se visokom. Povišene koncentracije Se i u mišićima i u jetri ukazuju na dugotrajnu izloženost Se. Izmjerene vrijednosti Se su najviše u bubrezima pa u jetri svih vrsta ptica osim u patki gdje je situacija obrnuta. Kad je koncentracija Se u bubrezima povišena u

odnosu na jetru, smatra se da je dijetalni unos Se nizak. Suprotno tome, kad razina Se u jetri prijeđe onu u bubrezima, to je dokaz povećanog unosa Se kroz prehranu (Martinez, 1994). Poznato je da se Se vrlo brzo bioakumulira u hranidbeni lanac vodenih ekosustava te da mu se time koncentracija i toksičnost povećava. Vodeni organizmi konzumiraju Se direktno iz vode, ali i iz hrane. Kad završi u vodi, Se je gotovo nemoguće maknuti iz tog sustava i njegov utjecaj je vidljiv desetljećima nakon što je izvor uklonjen. Naime, Se kruži u vodi na način da biljke i životinje koje su ga unijele u svoj organizam uginu te se nakon toga razlažu. Se potom završi u sedimentu, a zbog kemijskih i bioloških karakteristika vode koja djeluje na taj sediment može se osloboditi i ponovno ući u hranidbeni lanac (Lemly, 2009). Patke su vodene ptice koje se hrane vodenim biljem, beskralježnjacima i sitnim kralježnjacima. Stoga su povišene vrijednosti Se u tkivima patki, u odnosu na ostale vrste ptica, opravdane.

Rang izmjerenih koncentracija Se u jetri vodenih ptica (patki) u ovom istraživanju kreće se od 2,91 do 7,51 mg/kg, w.w. Ohlendorf i Heinz (2011) navode katastrofu u rezervatu prirode Kesterson ranih 1980-ih kao primjer toksičnog učinka Se na vodene organizme. Tada je, zbog dotoka Se bogate vode iz poljoprivrednih površina doline San Joaquin, došlo do akumulacije toksičnih koncentracija Se u biljkama i životinjama. Posebno su nastradale vodene ptice koje su se hranile takvim biljkama i životinjama. Jetra ptica, je poput jaja, dobar pokazatelj prisutnosti Se u organizmu budući vrlo brzo reagira i na male promjene u koncentraciji. U jetri ptica sa područja Kestersona koncentracije Se iznosile su od 41,8 do 94,4 mg/kg, d.w. (12,5 do 28,3 mg/kg, w.w.) u odraslih, a 94,6 mg/kg, d.w. (28,4 mg/kg, w.w.) u mladunaca. U kontrolnom području te su koncentracije iznosile od 5,41 do 10,7 mg/kg, d.w. (1,62 do 3,21 mg/kg, w.w.) u odraslih te 4,10 mg/kg, d.w. (1,23 mg/kg, w.w.) u mladunaca.

Rasponi koncentracija Se u tkivima ptica obuhvaćenih ovim istraživanjem kreću se redom (mg/kg, w.w.): 0,150-3,36 u mišićima, 0,230-7,51 u jetri, 0,598-4,60 u bubrezima. Prema Kim i sur. (1998) koncentracije Se u morskih ptica kretale su se u rasponu 1,96-2,11 u mišićima, 5,49-11,8 u jetri, 11,4-15,6 u bubrezima i 4,38-4,53 mg/kg, w.w. u mozgu. Rasponi koncentracija Se u tkivima ptica veći su od raspona koncentracija Se utvrđenih ovim istraživanjem.

- **Cink**

Najveće prosječne vrijednosti Zn utvrđene su u jetri (34,0 mg/kg, w.w.) i bubrezima (25,7 mg/kg, w.w.) ptica. Gledajući skupine ptica, najveća prosječna vrijednost Zn utvrđena je u jetri patki (53,7 mg/kg, w.w.). Ta je vrijednost viša u usporedbi s prosječnom koncentracijom Zn od 17,9 mg/kg, w.w. u jetri patki s područja Irana, kako navode Alipour i sur. (2016). Beyer i sur.

(2004) izvještavaju o prosječnoj koncentraciji Zn u jetri patki od 132 mg/kg, w.w. Ta vrijednost ukazuje na trovanje Zn u okrugu Tri-State (Kansas, Missouri, Oklahoma) u SAD-u poznatom po rudarenju Pb i Zn te trovanju divljih ptica istima. Najmanja prosječna vrijednost Zn utvrđena je u jetri golubova i iznosi 25,7 mg/kg, w.w. Što je niže od prosječne vrijednosti Zn u jetri golubova (71,9 mg/kg, w.w.) iz studije o razini teških metala u tkivima golubova s područja Bangladeša (Begum i Sahrin, 2013). U literaturi nisu navedene granične koncentracije Zn u različitim tkivima ptica.

- **Bakar**

Granična vrijednost koja ukazuje na trovanje Cu u ptica ovisi o više faktora. Razlikuje se od vrste do vrste te ovisi o prehrani ptica i kemijskom obliku Cu (Demayo, 1982). U literaturi nema dostupnih podataka o graničnim koncentracijama Cu u različitim tkivima ptica.

Prosječne koncentracije Cu u mišićima, jetri i bubrezima patki s područja Raše iznose redom: 6,56; 59,0; 6,85 mg/kg, w.w. Za usporedbu, Alipour i sur. (2016) navode sljedeće prosječne koncentracije Cu u mišićima, jetri i bubrezima patka s područja Irana: 2,5; 3,2; 2,6 mg/kg, w.w. Koncentracija Cu u jetri je pouzdan pokazatelj izloženosti životinja velikom broju kontaminanata, kao i Cu (Underwood, 1971). Henderson (1974) navodi jedan od rijetkih slučajeva trovanja ptica reda Anseriformes (patkarice) s Cu. Naime, grupa od 100 Kanadskih gusaka otrovana je vodom koja je sadržavala 600 mg/L bakrovog (II) sulfat pentahidrata. U tih je ptica dijagnosticirana nekroza gornjeg probavnog trakta te koncentracija od 56 do 97 mg/kg, w.w. Cu u jetri. Beck (1956) zaključuje kako, u usporedbi s drugim pticama, patke imaju veću koncentraciju Cu u jetri. Primjerice, za kokoši i purane koncentracija Cu u jetri kreće se između 12,7 i 17 mg/kg, d.w. (3,81 i 5,1 mg/kg, w.w, pretpostavljajući 70 % udjela vode). Dok je prosječna koncentracija Cu u jetri mošusnih patki 153 mg/kg, d.w. odnosno 45,9 mg/kg, w.w. (Beck, 1956).

Prosječne koncentracije Cu u mišićima, jetri i bubrezima golubova s istraživanog područja su: 5,12; 3,56; 3,88 mg/kg, w.w. Begum i Sehrin (2013) navode sljedeće prosječne koncentracije Cu u redom istim tkivima: 1,64; 10,5; 3,69 mg/kg, w.w. Što se tiče svraki s područja istraživanja, prosječne koncentracije Cu u mišićima, jetri i bubrezima iznose: 4,39; 4,88; 4,43 mg/kg, w.w. Za usporedbu, Zarrintab i Mirzaei (2018) navode sljedeće prosječne koncentracije Cu u mišićima, jetri i bubrezima svraka: 3,97; 7,73; 4,82 mg/kg, w.w.

- **Kadmij**

Eisler (1985) zaključuje da je dokaz kontaminacije kralježnjaka Cd koncentracija istog u bubrezima ili jetri veća od 10 mg/kg, w.w. ili 2 mg/kg, w.w. cijelog tijela. Dok koncentracija

Cd koja prelazi 200 mg/kg, w.w. bubrega ili 5 mg/kg, w.w. cijelog tijela može ugroziti život kraljevnjaka. Scheuhammer (1987) navodi da koncentracije Cd  $>0,9$  mg/kg, w.w. u jetri i  $>2,4$  mg/kg, w.w. u bubregu ukazuju na moguću izloženost ptica Cd iz okoliša. Prema dobivenim podacima, najviše Cd akumuliralo se u bubrezima ptica, što je u skladu s činjenicom da Cd djeluje kao nefrotoksin odnosno tvar koja uništava stanice i tkiva bubrega (Kalisinska i Salicki, 2010).

Izmjerene prosječne vrijednosti Cd u jetri i bubrezima svih ptica ne prelaze granične vrijednosti od 0,9 i 2,4 mg/kg, w.w. Ipak, prosječne vrijednosti Cd u jetri (0,757 mg/kg, w.w.) i bubrezima (2,30 mg/kg w.w.) patki vrlo su blizu graničnim vrijednostima. Takve koncentracije Cd povišene su u odnosu na koncentracije Cd u jetri (0,315 mg/kg, w.w.) i bubrezima (0,201 mg/kg, w.w.) patki s močvarnog područja u Iranu o kojima izvještavaju Alipour i sur. (2016). Cd se, kao i Se, vrlo brzo akumulira unutar vodenog sedimenta te tamo ostaje dugo, što je mogući razlog blago povišenih vrijednosti Cd u jetri i bubrezima patki (Huckabee i Blaylock, 1973).

Prosječne vrijednosti Cd u bubrezima golubova, svraka i šojki su sljedeće: 1,43; 0,310; 1,73 mg/kg, w.w. Prosječna koncentracija Cd u bubrezima golubova (1,43 mg/kg, w.w.) viša je od prosječne koncentracije Cd u bubrezima golubova (0,279 mg/kg, w.w.) izmjerene u Bangladešu (Begum i Sehrin, 2013), a niža od prosječne koncentracije od 3,69 mg/kg, w.w. u bubrezima golubova iz središta Londona (Hutton i sur. 1980). Prosječna koncentracija Cd u bubrezima svraka (0,310 mg/kg, w.w.) niža je u usporedbi s prosječnom koncentracijom Cd u bubrezima svraka (0,456 mg/kg, w.w.) s područja Irana (Zarrintab i Mirzaei, 2018).

- **Olovo**

Franson i Pain (2011) kao granične vrijednosti Pb u bubrezima i jetri smatraju 2 mg/kg, w.w. Koncentracije Pb u mozgu iznad 1,5 mg/kg, w.w. ukazuju na trovanje (Kalisinka, 2000). Prosječne koncentracije Pb u jetri (0,232 mg/kg, w.w.), bubrezima (0,249 mg/kg, w.w.) i mozgu (0,0138 mg/kg, w.w.) svih ptica s područja Raše ne prelaze te granične vrijednosti.

Maksimalna koncentracija Pb u jetri šojke (Š2) iznosi 2,44 mg/kg, w.w, čime prelazi graničnu vrijednost. Za usporedbu, koncentracija Pb u jetri šojke (Š1) s iste lokacije iznosi 0,04 mg/kg, w.w. Koncentracije Pb su povišene i u ostalim tkivima Š2 u odnosu na tkiva Š1. Budući da su koncentracije Pb u tkivima svih ostalih ptica slične i u granicama normale, mogući uzrok povišenih vrijednosti Pb u tkivima Š2 je izloženost olovnoj sačmi. Naime, nakon gutanja sačme, ptice mogu eliminirati Pb putem probavnog trakta uz minimalnu apsorpciju. Ipak, mogu apsorbirati i veće količine Pb koje putem krvi dolazi u meka tkiva, najčešće bubregu i jetru i tu

se akumuliraju (Pain i sur., 2019).

Begum i Sehrin (2013) navode sljedeće prosječne koncentracije Pb u mišićima, jetri i bubrežima golubova s područja Bangladeša: 0,117; 0,855; 0,351 mg/kg, w.w. Izmjerene prosječne koncentracije Pb u mišićima, jetri i bubrežima golubova s istraživanog područja manje su od tih vrijednosti (0,00350; 0,0238; 0,0728 mg/kg, w.w.). Koncentracije Pb u mišićima, jetri i bubrežima (0,00360; 0,0294; 0,632 mg/kg, w.w.) svraka manje su u usporedbi s prosječnim koncentracijama Pb u svraka s područja Irana (0,657; 0,864; 0,792 mg/kg, w.w.) (Zarrintab i Mirzaei, 2018). Isto tako, prosječne koncentracije Pb u mišićima, jetri i bubrežima (0,00360; 0,0410; 0,201 mg/kg, w.w.) patki (P1, P2, P3) manje su od koncentracija Pb u istim tkivima (0,273; 0,711; 0,579 mg/kg, w.w.) patki s područja Irana (Alipour i sur. 2016).

## **5.2 USPOREDBA RAZINA ELEMENATA U TRAGOVIMA U TKIVIMA GOLUBOVA I ŠOJKI S PODRUČJA RAŠE S REZULTATIMA PRETHODNOG ISTRAŽIVANJA NA ISTOM PODRUČJU**

Medunić i sur. (2018b) istraživali su razine elemenata u tragovima u tkivima golubova, šojki i crnih liski s područja Raše. Ptice s područja Raše obuhvaćene ovim diplomskim radom su golubovi, šojke, svrake i patke. U oba slučaja, prosječne koncentracije elemenata u tragovima izražene su u mg/kg, w.w. i prikazane po tkivima različitih vrsta ptica s područja pod dugotrajnim utjecajem SHOS ugljena. Stoga je moguće usporediti prosječne koncentracije Cu, Zn, Se, Cd i Pb u tkivima golubova i šojki dobivene ovim istraživanjem s istim podacima dobivenim istraživanjem Medunić i sur. (2018b). Navedeni podaci prikazani su u tablici 5.

Izmjerene prosječne koncentracije Cu, Zn, Se, Cd i Pb općenito su povećane u gotovo svim tkivima golubova i šojki u odnosu na prethodno istraživanje istog područja (Medunić i sur., 2018b). Koncentracije Cu više su i do 11 puta, dok su koncentracije Se više do 5 puta od prethodno izmjerenih. Koncentracije Pb u svim tkivima golubova su manje od prethodno izmjerenih. Za razliku od golubova, koncentracije Pb u nekim tkivima šojki više su i do 22 puta od prethodno izmjerenih. Ipak, najveće razlike uočene su kod koncentracija Cd. Medunić i sur. (2018b) navode da su koncentracije Cd u mišićima, jetri i srcu golubova te u mišićima šojki bile ispod granica detekcije. Izmjerene koncentracije Cd u bubrežima golubova više su za 143 puta, a u bubrežima šojki više su za 173 puta od prethodno izmjerenih.

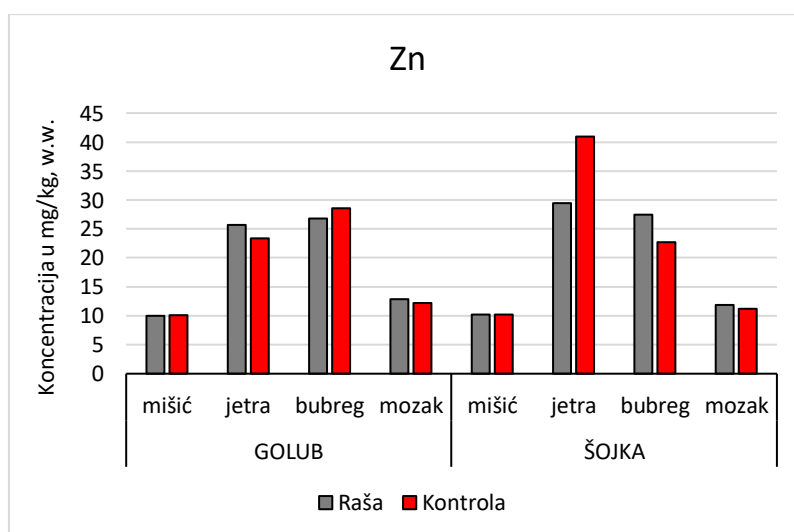
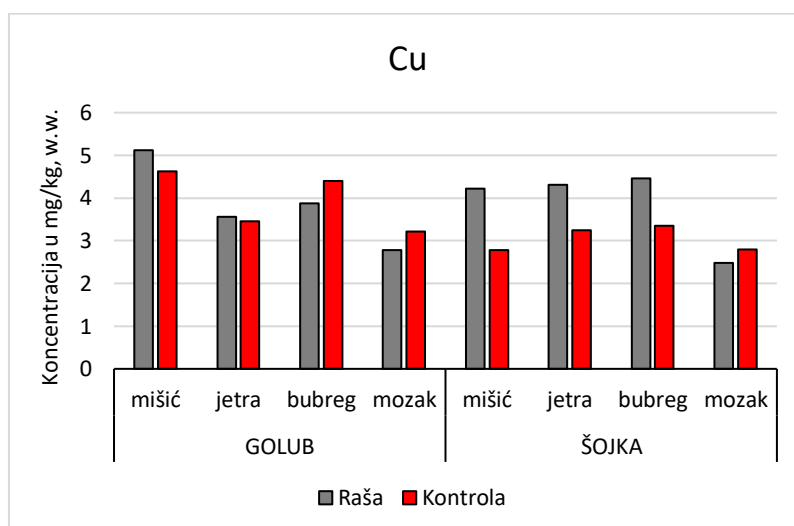
Ipak, treba napomenuti da se podaci mjerenja u ovom radu vjerojatno razlikuju od podataka mjerenja Medunić i sur. (2018b) zbog različitih tehnika pripreme i analize uzoraka.

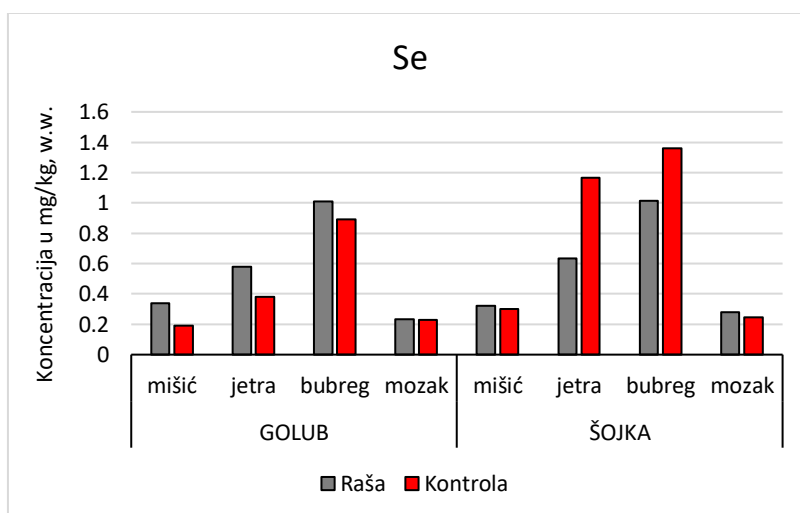
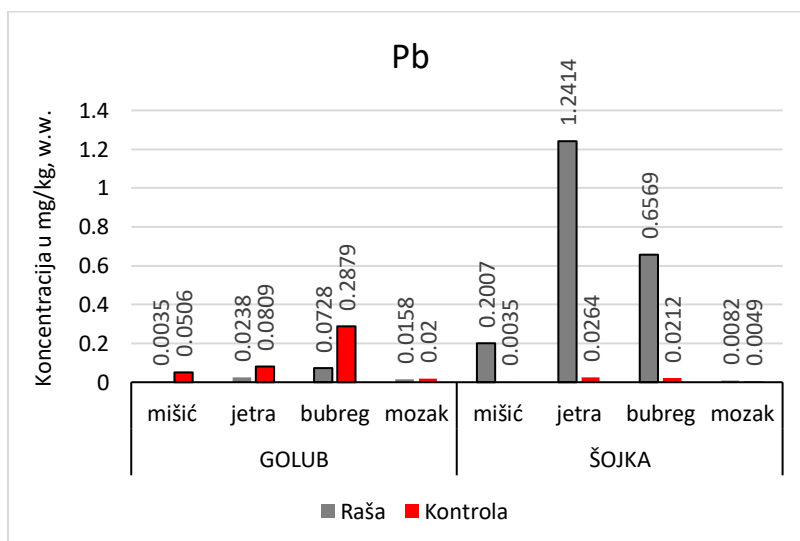
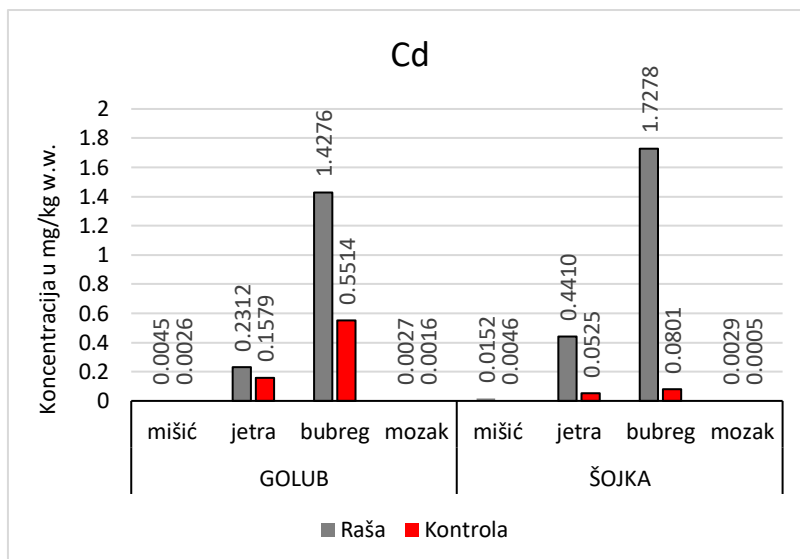
**Tablica 5.** Prosječne koncentracije odabranih elemenata u tkivima golubova i šojki s istraživanog i \*kontrolnog područja te \*\* koncentracije tih elemenata u mišićima, jetri i bubrezima golubova i šojki (Medunić i sur., 2018b)

		Cu	Zn	Se	Cd	Pb
GOLUB	mišić	5,12	10,0	0,344	0,00450	0,00350
		*4,62	*10,1	*0,189	*0,00250	*0,0505
		**0,45	**10,7	**0,18	**<LOD	**0,17
	jetra	3,56	25,7	0,575	0,231	0,024
		*3,46	*23,4	*0,381	*0,158	*0,0809
		**6,26	**102	**0,5	**<LOD	**0,08
	bubreg	3,87	26,8	1,01	1,43	0,0728
		*4,40	*28,5	*0,896	*0,551	*0,288
		**0,96	**24	**0,56	**0,01	**0,09
	mozak	2,78	12,9	0,232	0,00270	0,0158
		*3,21	*12,2	*0,228	*0,00150	*0,0200
		-	-	-	-	-
ŠOJKA	mišić	4,21	10,2	0,322	0,0152	0,201
		*2,78	*10,2	*0,301	*0,00450	*0,00340
		**2,44	**11,3	**0,25	**<LOD	**15,3
	jetra	4,31	29,5	0,635	0,441	1,24
		*3,24	*40,9	*1,16	*0,0525	*0,0264
		**3,71	**22,2	**0,56	**0,09	**0,11
	bubreg	4,46	27,5	1,01	1,73	0,657
		*3,35	*22,8	*1,36	*0,0801	*0,0211
		**1,49	**17,5	**0,23	**0,01	**0,03
	mozak	2,48	11,9	0,281	0,00290	0,00820
		*2,80	*11,2	*0,246	*0,000500	*0,00490
		-	-	-	-	-

### 5.3 USPOREDBA RAZINA ELEMENATA U TRAGOVIMA U TKIVIMA GOLUBOVA I ŠOJKI S PODRUČJA RAŠE I KONTROLNOG PODRUČJA

Usporedba prosječnih koncentracija elemenata u tkivima golubova i šojki s područja Raše s prosječnim koncentracijama istih elemenata u tkivima golubova i šojki s kontrolnog područja prikazana je na slici 4. Prosječne koncentracije Cu i Zn u većine tkiva golubova i šojki s područja Raše blago su povišene u odnosu na tkiva golubova i šojki s kontrolnog područja. Dok su prosječne koncentracije Cd u svim tkivima golubova i šojki puno više u odnosu na iste uzorke na kontrolnom području. Podaci upućuju na postojanje izvora onečišćenja tim elementima na području Raše.





**Slika 4.** Grafički prikaz usporedbe prosječnih koncentracija Cu, Zn, Cd, Pb i Se u tkivima golubova i šojki s područja Raše i kontrolnog područja



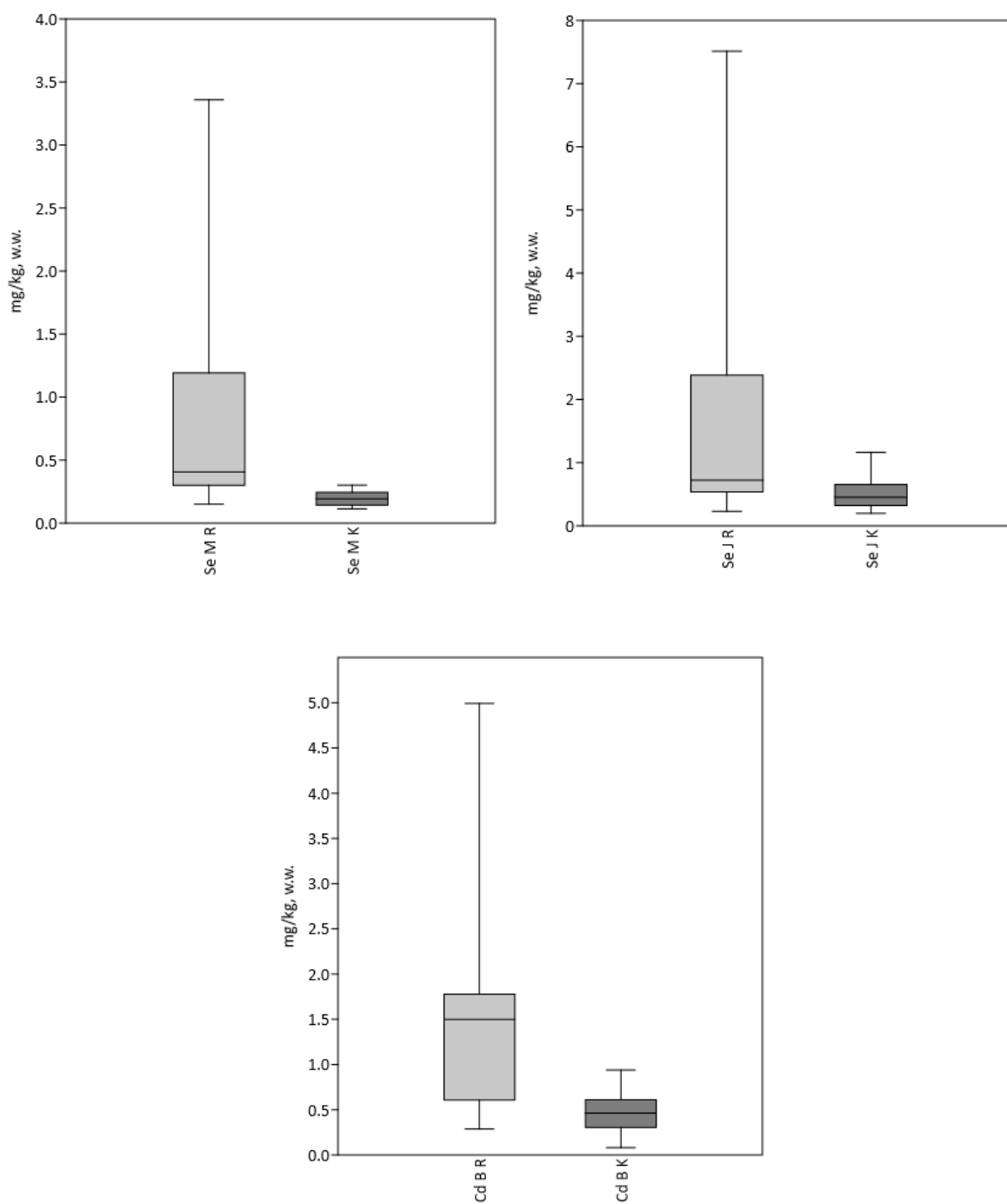
Prosječne koncentracije Se u tkivima golubova s istraživnog područja veće su u usporedbi s prosječnim koncentracijama Se u tkivima golubova s kontrolnog područja. Za Pb vrijedi obrnut slučaj, prosječne koncentracije veće su u tkivima golubova s kontrolnog područja nego u tkivima golubova s istraživnog područja. Prosječne koncentracije Se u jetri i bubrežima šojki s istraživnog područja manje su nego u jetri i bubrežima šojki s kontrolnog područja. Dok su prosječne koncentracije Pb u jetri i bubrežima šojki s istraživnog područja veće u odnosu na iste organe u šojki s kontrolnog područja. Iz toga proizlazi da je moguć antagonistički utjecaj Se na toksičnost Pb. Xu i sur. (2016) izvještavaju o antagonističkom djelovanju Se na koncentracije Pb u jetri kokoši. Autori navode da je koncentracija Pb u jetri kokoši, nakon konzumiranja hrane obogaćene Se, pala za 33,3 %.

#### **5.4 STATISTIČKA USPOREDBA RAZINA ELEMENATA U TRAGOVIMA U TKIVIMA PTICA S PODRUČJA RAŠE I KONTROLNOG PODRUČJA**

Mann Whitney U testom utvrđeno je da postoje statistički značajne razlike između Se u mišićima i jetri te Cd u bubrežima ptica s područja Raše u odnosu na ptice s kontrolnog područja (tablica 2). Usporedba Se u mišićima i jetri te Cd u bubrežima ptica s područja Raše i kontrolnog područja grafički je prikazana na slici 5.

Kalisinska (2019) navodi da povišene koncentracije teških metala u jetri i bubrežima upućuju na dugotrajnu izloženost istima. Ohlendorf i Heinz (2011) zaključuju da se koncentracije Se u mišićima, jetri i jajima ptica mijenjaju kao odgovor na izloženost Se kroz prehranu. Ipak, promjene koncentracija Se su spore i potrebna je kronična izloženost Se kroz prehranu da bi povišene koncentracije u mišićima, jetri i jajima ptica bile vidljive (Ohlendorf i Heinz, 2011; Martinez, 1994).

Koncentracije Se i Cd u pojedinim tkivima ptica s istraživnog područja povećane su u odnosu na kontrolno područje. To je moguća posljedica onečišćenja okoliša dugogodišnjim rudarenjem, obrađivanjem i sagorijevanjem ugljena na istraživnom području. Prethodnim istraživanjima (Medunić i sur., 2016b, 2017, 2018a, 2021) utvrđene su blago povišene vrijednosti Se i Cd u uzorcima tla, morske vode i biljaka s područja TE Plomin te u tlu, površinskim vodama, povrću i samoniklom bilju s područja Raše. Nadalje, Medunić i sur. (2018b) izvještavaju o značajno povišenim koncentracijama Se u tekućici koja protječe kroz bivšu jedinicu za obrađivanje ugljena.



**Slika 5.** Box plot dijagrami- usporedba koncentracija Se u mišićima i jetri te Cd u bubrežima ptica s područja Raše i kontrolnog područja

## 5.5 KORELACIJSKA ANALIZA PODATAKA

Rezultati provedene Kendall Tau analize prikazani su u tablici 3. U pojedinim tkivima ptica utvrđena je pozitivna, a u drugim negativna korelacija između Zn i Cu. Poznato je da Zn i Cu imaju snažne međusobne interakcije. Zn djeluje kao antagonist Cu, odnosno povećan unos Zn rezultira smanjenom apsorpcijom Cu. Ipak, istodobna izloženost organizma Zn i Cu rezultira pojačanim unosom i jednog i drugog elementa (Eisler, 1993). Wren i sur. (1994) izvještavaju o pozitivnoj korelaciji Zn i Cu u bubrezima ptice *Lagopus lagopus* (sjeverna snježnica). Pozitivna korelacija između Pb i Cd te Se i Cu upućuje na podrijetlo tih elemenata iz zajedničkog izvora u okolišu (Exon i sur., 1979).

## 5.6 POTENCIJALNI RIZIK OD KONZUMIRANJA MESA DIVLJIH PTICA ZA LJUDE

Kroz hranidbene lance u ekosustavu, kontaminanti se prenose s niže na višu hranidbenu razinu. Ljudi su krajnji konzumenti te su time najviše izloženi različitim kontaminantima u biljnim i životinjskim organizmima kojima se hrane (Islam i sur., 2015). Divljač se smatra pogodnim bioindikatorom onečišćenja okoliša teškim metalima: Cd, Pb, Hg i As. Razine tih metala u domaćih i divljih životinja se značajno razlikuju zbog načina prehrane. Divlje životinje imaju slobodu izbora hrane koja ovisi o sezonskoj raspoloživosti, hrane se na velikom teritoriju te uglavnom žive duže od domaćih životinja koji se hrane jednolično i kontrolirano. Meso divljači koristi se u prehrani, posebno u lovaca i članova njihova kućanstva te postoji potencijalni rizik od unosa teških metala u organizam čovjeka (Srebočan i sur., 2012).

Unutar Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (146/12) ne postoje podaci o najvećim dopuštenim količinama teških metala u mišićnom tkivu i iznutricama divljih životinja koje se koriste u prehrani. Stoga su kao referentne vrijednosti za Pb korištene kategorije pod nazivljem meso i iznutrice goveda, ovaca, svinja i peradi. Odnosno kategorije meso, jetra i bubreg goveda, ovaca, svinja, peradi i konja, za Cd (tablica 6).

**Tablica 6.** Najveće dopuštene količine metala (Pb i Cd) prema Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (146/12)

mg/kg, w.w.	Pb	Cd
Mišić	0,1	0,05
Jetra	0,5	0,5
Bubreg	0,5	1,0

Prema Zakonu o lovstvu (NN 99/18, 32/19, 32/20) Republike Hrvatske, divlji golub (*Columba livia*) i patka gluhara (*Anas platyrhynchos*) spadaju u sitnu pernatu divljač. Sve prosječne vrijednosti Pb u mišićima, jetri i bubrezima golubova i patki s kontaminiranog područja su niže od maksimalno dopuštenih. Prosječna vrijednost Cd u jetri patki (0,756 mg/kg, w.w.) je viša od najveće dopuštene vrijednosti Cd u jetri peradi (0,5 mg/kg, w.w.). Isto vrijedi i za prosječnu vrijednost Cd u bubrezima golubova (1,43 mg/kg, w.w.) i patki (2,30 mg/kg, w.w.) koje premašuju najveću dopuštenu vrijednost Cd u bubregu peradi (1,0 mg/kg, w.w.). Florijančić i sur. (2010) zaključuju kako je patka gluhara dobar bioindikator zagađenja okoliša kadmijem. Prema podacima iz Statističkog ljetopisa 2011. Državnog zavoda za statistiku, prosječna godišnja potrošnja mesa divljači u Hrvatskoj je vrlo niska i iznosi 0,3 kg po članu kućanstva. Pretpostavka je da se meso (mišići) divljači puno više konzumira nego iznutrice koje se inače ne preporučuju za jelo. Isto tako, općenito se više konzumira krupna divljač (jelen, srna, divlja svinja) nego pernata divljač (patke i golubovi). Stoga je moguće zaključiti kako je rizik od konzumiranja organa patki i golubova s povišenim koncentracijama Cd za ljude s tog područja vrlo nizak.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu analizirane su koncentracije Se i elemenata u tragovima (Cu, Zn, Cd i Pb) u tkivima ptica (golub, šojka, patka, svraka) s područja Raše. Cilj je bio utvrditi jesu li one posljedica mogućeg onečišćenja tog prostora višestoljetnim rudarenjem i iskorištavanjem visokosumpornog selenoznog ugljena.

Utvrđeno je da su koncentracije Se u mišićima i jetri ptica s područja Raše povišene u odnosu na uzorke na kontrolnom području. Isto je utvrđeno i za koncentracije Cd u bubrežima ptica. To ukazuje na onečišćenje okoliša Se i Cd dugogodišnjim rudarenjem, obrađivanjem i sagorijevanjem ugljena na istraživanom području. Nadalje, to potvrđuje i da su divlje ptice pogodni bioindikator kontaminacije okoliša.

Najveće koncentracije Cu, Zn i Se izmjerene su u jetri, a najveće koncentracije Cd i Pb izmjerene su u bubrežima ptica. Prosječne koncentracije Se u mišićima i bubrežima ptica s područja Raše premašuju adekvatne referentne intervale.

S obzirom na vrstu ptice, najveće prosječne koncentracije Se, Zn, Cu i Cd izmjerene su u tkivima patki. Patke su vodene ptice, za razliku od golubova, šojki i svraka koje su načinom života više vezane uz kopno. Poznato je i da se elementi poput Se i Cd bioakumuliraju u hranidbeni lanac vodenih ekosustava te je njihov utjecaj vidljiv desetljećima nakon uklanjanja izvora onečišćenja. Zbog toga te zbog načina prehrane, koncentracije odabranih elemenata u tkivima patki više su nego u tkivima ostalih vrsta ptica.

Uzimajući u obzir da su divlja patka i golub jestive vrste, uspoređene su koncentracije Cd i Pb u njihovim tkivima s najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. Utvrđeno je da je rizik od konzumiranja mesa i iznutrica tih vrsta za potrošače vrlo nizak.

## 7. LITERATURA

Aaseth, J., Norseth, T. (1986): Copper. U: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. (ur.): Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Volume II: specific metals. Elsevier, New York, 233-254.

Abduljaleel, S.A., Shuhaimi-othman, M., Babji, A. (2012): Assessment of Trace Metals Contents in Chicken (*Gallus gallus domesticus*) and Quail (*Coturnix coturnix japonica*) Tissues from Selangor (Malaysia). Journal of Environmental Science and Technology, 5, 441-451.

Adriano, D.C. (1986): Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 1st Edition, Springer, New York, 867.

Ali, S., Rakha, B.A., Iftikhar, H., Nadeem, M.S., Rafique, M. (2013): Ecology of Feral Pigeon (*Columba livia*) in Urban Areas of Rawal-pindi/ Islamabad, Pakistan. Pakistan Journal of Zoology, 45(5), 1229–1234.

Alipour, H., Solgi, E., Majnoui, F. (2017): Concentrations of Heavy Metals in tissues of the Mallard *Anas platyrhynchos* in Kanibarazan, northwestern Iran. Podoces, 11(2), 35-42.

Barceloux, D.G. (1999): Zinc. Journal of Toxicology: Clinical Toxicology. 37(2), 279-92.

Beck, A.B. (1956): The copper content of the liver and blood of some vertebrates. Australian Journal of Zoology, 4, 1 – 18.

Begum, A., Sehrin, S. (2013): Levels of Heavy Metals in Different Tissues of Pigeon (*Columba livia*) of Bangladesh for Safety Assessment for Human Consumption. Bangladesh Pharmaceutical Journal, 16(1), 81-87.

Beyer, W.N., Dalgarn, J., Dudding, S., French, J.B., Mateo, R., Miesner, J., Sileo, L., Spann, J. (2004): Zinc and Lead Poisoning in Wild Birds in the Tri-State Mining District (Oklahoma, Kansas, and Missouri). Archives of Environmental Contamination and Toxicolog., 48, 108–117.

Burger, J.(2008): Assessment and management of risk to wildlife from cadmium. Science of The Total Environment, 389, 37-45.

Cai, F., Calisi, R.M. (2016): Seasons and neighborhoods of high lead toxicity in New York City: The feral pigeon as a bioindicator. Chemosphere, 161, 274-279.

- Clarke, L.B., Sloss, L.L. (1992): Trace elements- emissions from coal combustion and gasification. IEACR/49. IEA Coal Research, London, 111 str.
- Demayo, A., Taylor, M.C., Taylor, K.W. (1982): Effects of copper on humans, laboratory and farm animals, terrestrial plants and aquatic life. CRC Critical Reviews in Environmental Control, 12, 183-255.
- Egwumah, F.A., Egwumah, P.O., Edet, D.I. (2017): Paramount roles of wild birds as bioindicators of contamination. International Journal of Avian & Wildlife Biology, 2, 194–200.
- EIA (2008): International Energy Outlook 2008, U.S. Department of Energy.
- Eisler, R. (1997): Copper hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. U.S. Department of the Interior, Geological Survey, Laurel MD, 120 str.
- Eisler, R. (1993): Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Laurel MD, 126 str.
- Eisler, R. (1988): Lead hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Laurel MD, 94 str.
- Eisler, R. (1985a): Cadmium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Laurel MD, 30 str.
- Eisler, R. (1985b): Selenium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Laurel MD, 41 str.
- Elabidi, A., Fekhaoui, M., Ghouli, A., Piervittori, R., Yahyaoui, A. (2010): Use of pigeons as bioindicators of air pollution from heavymetals at Rabat-Sale (Morocco). Avocetta, 34, 29–34.
- Elinder, C.G. (1986): Zinc. U: Friberg, L., Nordberg, G.E., Vouk, V.B. (ur.): Handbook on the toxicology of metals, second edition. Volume II: specific metals. Elsevier, New York, 664-679.
- Exon, J.H., Koller, L.D., Isaacson Kerkvliet, N. (1979): Lead-Cadmium Interaction: Effects on Viral-Induced Mortality and Tissue Residues in Mice. Archives of Environmental Health: An International Journal, 34(6), 469-475.
- Fiket, Ž., Medunić, G., Furdek, T.M., Kniewald, G. (2018): Rare earth elements in superhigh-organic-sulfur Raša coal ash (Croatia). International journal of coal geology, 194, 1-10.
- Flora, G., Gupta, D., Tiwari, A. (2012): Toxicity of lead: A review with recent updates. Interdisciplinary Toxicology, 5, 47–58.

Florijančić, T., Opačak, A., Bošković, I., Jelkić, D., Ozimec, S., Bogdanović, T., Listeš, I., Škrivanko, M., Puškadija, Z. (2010): Koncentracija teških metala u jetri dvije vrste divljih pataka. U: Marić, S., Lončarić, Z., Florijančić, T., Lužaić, R. (ur.) Zbornik sažetaka 45. hrvatskog i 5. međunarodnog simpozija agronoma.

Franson, J.C., Pain, J.D. (2011): Lead in birds. Environmental Contaminants in Biota: Interpreting Tissue Concentrations, 2nd edition

Genchi, G., Sinicropi, M.S., Lauria, G., Carocci, A., Catalano, A. (2020): The effects of cadmium toxicity. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17, 3782.

Gibb, K. (2018): Heavy metal concentrations in mallards in New Zealand. Diplomski rad, Massey University, 163 str.

Harrison, R.M., Laxen, D.P.H. (1981): Lead pollution. Causes and control. Chapman and Hall, New York, 168 str.

Henderson, B.M., Winterfield, R. W. (1975): Acute copper toxicosis in the Canada goose. Avian Diseases, 19, 385-387.

Horrai, S., Watanabe, I., Takada, H., Iwamizu, Y., Hayashi, T., Tanabe, S., Kuno, K. (2007): Trace element accumulations in 13 avian species collected from the Kanto area, Japan. Science of the Total Environment, 373, 512–525.

Huckabee, J.W., Blaylock, B.G. (1973): Transfer of mercury and cadmium from terrestrial to aquatic ecosystems. U: Dhar, S.K. (ur.): Metal ions in biological systems. Plenum Press, New York, 125–160.

Hutton, M., Goodman, G.T. (1980): Metal contamination of feral pigeons *Columba livia* from London area: Part I. Tissue accumulation of lead, cadmium and zinc. Environmental Pollution, 22, 207-217.

Ibels, L.S., Pollock, C.A. (1986): Lead intoxication. Medical Toxicology 1, 387-410.

Iemmi, T., Menozzi, A., Pérez-López, M., Basini, G., Grasselli, F., Menotta, S., Serventi, P., Bertini, S. (2021): Heavy Metal Assessment in Feathers of Eurasian Magpies (*Pica pica*): A Possible Strategy for Monitoring Environmental Contamination. International Journal of Environmental Research and Public Health, 18, 2973.



- Islam, M.S., Ahmed, M.K., Habibullah-Al Mamun, M., Raknuzzaman, M. (2015): The concentration, source and potential human health risk of heavy metals in the commonly consumed foods in Bangladesh. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 122, 462–469.
- Kalisinska, E. (2019): *Mammals and Birds as Bioindicators of Trace Element Contaminations in Terrestrial Environments: An Ecotoxicological Assessment of the Northern Hemisphere*. Springer International Publishing, Switzerland, 708 str.
- Kalisinska, E. (2000): Lead and other heavy metals in the brain of geese hunted in the vicinity of Slonsk, Poland. *The biological Bulletin*, 37, 273–286.
- Kalisinska, E., Salicki, W. (2010): Lead and Cadmium Levels in Muscle, Liver, and Kidney of Scaup *Aythya marila* from Szczecin Lagoon, Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19, 1213-1222.
- Kim, E.Y., Goto, R., Tanabe, S., Tanaka, H., Tatsukawa, R. (1998): Distribution of 14 elements in tissues and organs of oceanic seabirds. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 35, 638–645.
- Kralj, J., Krnjeta, D. (2015): *Atlas ptica gnjezdarica grada Zagreba*. Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, Zagreb, 116 str.
- Kralj, J., Barišić, S., Tutiš, V., Čiković, D. (2013): *Atlas selidbe ptica Hrvatske- Croatian Bird Migration Atlas*. HAZU, Zagreb, 265 str.
- Lebedeva, N.V. (1997): Accumulation of Heavy Metals by Birds in the Southwest of Russia. *Russian Journal of Ecology*, 28, 41–46.
- Lemly, A.D. (2009): Aquatic hazard of selenium pollution from coal mining. U: Fosdyke Gerald B. (ur.): *Coal Mining: Research, Technology and Safety*, Nova Science Pub Inc, UK, 167-183 str.
- Lemly, A.D. (2004): Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59, 44-56.
- Marović, G., Senčar, J., Kovač, J., Prlić, I. (2004): Improvement of the radiological environmental situation due to remedial actions at a coal-fired power plant. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261, 451-455.

Martinez, C.T. (1994): Selenium levels in selected species of aquatic birds on Imperial National Wildlife Refuge. Diplomski rad, School of Renewable Natural Resources, The University of Arizona, 74 str.

Mayland, H F. (1995): Absorption of excess selenium and sulfur by plants and animals. U: Proceedings of the 12th Annual National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, Gillette, Wyoming, 362-371.

Medunić, G., Bilandžić, N., Sedak, M., Fiket, Ž., Prevendar Crnić, A., Geng, V. (2021): Elevated selenium in vegetables, fruits, and wild plants affected by Raša coal mine water chemistry. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 36, 1-13.

Medunić, G., Bucković, D., Crnić, A.P., Bituh, T., Gaurina Srček, V., Radošević, K., Bajramović, M. and Zgorelec, Ž. (2020a): Sulfur, metal(loid)s, radioactivity, and cytotoxicity in abandoned karstic Raša coal-mine discharges (the north Adriatic Sea). Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin (Rudarsko-geološko-naftni zbornik) 36, 3 (No. 50), 18 str.

Medunić, G., Grigore, M., Dai, S., Berti, D., Hochella, M.F., Mastalerz, M., Valentim, B., Guedes, A. and Hower, J.C. (2020b.): Characterization of superhigh-organic-sulfur Raša coal, Istria, Croatia, and its environmental implication. International Journal of Coal Geology 217, 103344.

Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Đuroković, M., Dropučić, K., Rađenović, A., Lužar Oberiter, B., Krizmanić, A., Bajramović, M. (2018a). Selenium, sulphur, trace metal, and BTEX levels in soil, water, and lettuce from the Croatian Raša Bay contaminated by superhigh-organic- sulphur coal. Geosciences, 8, 408-426.

Medunić, G., Kuharić, Ž., Fiket, Ž., Bajramović, M., Singh, A.L., Krivovlahek, A., Kniewald, G. and Dujmović, L. (2018b): Selenium and other potentially toxic elements in vegetables and tissues of three non-migratory birds exposed to soil, water and aquatic sediment contaminated with seleniferous Raša coal. Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin (Rudarsko-geološko-naftni zbornik), 33, 53-62.

Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Fiket, Ž., Rađenović, A., Gödel, K., Kampić, Š., Kniewald, G. (2017): Geochemistry of Croatian superhigh-organic-sulphur Raša coal, imported low-S coal, and bottom ash: their Se and trace metal fingerprints in seawater, clover, foliage, and mushroom specimens. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 18, 3-24.

Medunić, G., Rađenović, A., Bajramović, M., Švec, M., Tomac, M. (2016a): Once grand, now forgotten: What do we know about the superhigh-organic-sulphur Raša coal? The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin, 34, 27–45.

Medunić, G., Ahel, M., Božičević Mihalić, I., Gaurina Srček, V., Kopjar, N., Fiket, Ž., Bituh, T., Mikac, I. (2016b): Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhigh-organic-sulphur Raša coal combustion: Cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash. Science of the Total Environment, 566, 306-319.

Mustapić, Z. (2004): Lovstvo. Hrvatski lovački savez, Zagreb.

Nalbandian, H. (2012): Trace element emissions from coal. IEA Clean Coal Centre, UK, 89 str.

Ohlendorf, H.M., Heinz, G.H. (2011): Selenium in Birds. U: Beyer, W.N., Meador, J.P. (ur.): Environmental Contaminants in Biota: Interpreting Tissue Concentrations, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 669-696.

Pain, D.J., Mateo, R., Green, R.E. (2019): Effects of lead from ammunition on birds and other wildlife: A review and update. Ambio, 48, 935–953.

Palace, V.P., Barona, C., Evans, R.E., Holmb, J., Kollara, S., Wautiera, K., Wenera, J., Siwikc, P., Sterlingc, G., Johnsond, C.F. (2004): An assessment of the potential for selenium to impair reproduction in bull trout, *Salvelinus confluentus*, from an area of active coal mining. Environmental Biology of Fishes, 70, 169–174.

Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (146/12), Ministarstvo zdravlja

Puschner, B., Poppenga, R.H. (2009): Lead and zinc intoxication in companion birds. Compendium (Yardley, PA), 31(1), 1-12.

Raikwar, M.K., Kumar, P., Singh, M. (2008): Toxic effect of heavy metals in livestock health. Veterinary World, 1, 28–30.

Saikia, B.K., Goswamee, R.L., Baruah, B.P., Baruah, R.K. (2009): Occurrence of some hazardous metals in Indian coals. Coke and Chemistry, 52, 54-59.

Sarkar, B. (2002): Heavy metals in the environment. Marcel Dekker, New York, 712 str.

Scheuhammer, A.M. (1987): The chronic toxicity of aluminium, cadmium, mercury, and lead in birds: a review. *Environmental Pollution*, 46(4), 263-95.

Schroeder, H. A., Nason, A.P., Tipton, I.H., Balassa, J.J. (1966): Essential trace metals in man: copper. *Journal of Chronic Diseases*, 19, 1007-1034.

Spennemann, D. H., Watson, M. J. (2017). Dietary habits of urban pigeons (*Columba livia*) and implications of excreta pH – A review. *European Journal of Ecology*, 3(1), 27–41.

Srebočan, E., Florijančić, T., Bilandžić, N., Vihnanek Lazarus, M., Bošković, I. (2012): Znanstveno mišljenje o teškim metalima u mesu divljači (na zahtjev Hrvatske agencije za hranu). Ekspertiza.

Statistički ljetopis Republike Hrvatske. (2011). Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske

Swaine, D.J., Goodarzi, F. (1995): *Environmental Aspects of Trace Elements of Coal*. Kluwer Academic Publishers, 313 str.

Swiergosz, R. (1998): Mercury accumulation in the muscles and feathers of pheasants, *Phasianus colchicus* (L. 1758). *BioMetals* 11, 139–143.

Szymczyk, K., Zalewski, K. (2003): Copper, Zinc, Lead and Cadmium Content in Liver and Muscles of Mallards (*Anas Platyrhynchos*) and Other Hunting Fowl Species in Warmia and Mazury in 1999-2000. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12, 381-386.

Šarin, A., Tomašić, M. (1991): Hydrogeological review of the Raša coal mine in the coastal karst of Croatia. 4th International Mine Water Congress, Ljubljana, Slovenia, Yugoslavia, September 1991.

Taylor, A. (1996). *Detection and Monitoring of Disorders of Essential Trace Elements*. *Annals of Clinical Biochemistry*, 33, 486-510.

Torres, J., Foronda, P., Eira, C., Miquel, J., Feliu, C. (2010): Trace Element Concentrations in *Raillietina micracantha* in Comparison to Its Definitive Host, the Feral Pigeon *Columba livia* in Santa Cruz de Tenerife (Canary Archipelago, Spain). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58, 176-182.

Underwood, E.J. (1971): *Trace Elements in Human and Animal Nutrition* 3rd ED. Academic Press, New York, 560 str.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). (1987): Ambient water quality criteria for zinc. U.S. Environmental Protection Agency Report 440/5-87-003. 207 str.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). (1980a): Ambient water quality criteria for copper. U.S. Environmental Protection Agency Report 440/5-80-036. 162 str.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). (1980b): Ambient water quality criteria for lead. U.S. Environmental Protection Agency Report 440/5-80-057. 151 str.

U.S. Public Health Service (PHS). (2005): Toxicological profile for zinc. U.S. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Ga.

Vallee, B. L. (1959): Biochemistry, physiology and pathology of zinc. *Physiological Reviews*, 39, 443-490.

Vlahović, I., Tišljarić, J., Matičec, D., Velić, I. (2005): Geology of Istria. *Istarska enciklopedija*. Zagreb: Leksikografski zavod, 248-249.

Wayland, M., Kneteman, J., Crosley, R. (2006): The American dipper as a bioindicator of selenium contamination in a coal mine-affected stream in west-central Alberta, Canada. *Environmental Monitoring and Assessment*, 123, 285–298.

White, D.H., Finley, M.T. (1978): Uptake and retention of dietary cadmium in mallard ducks. *Environmental research*, 17, 53-59.

Wren, C.D., Nygard, T., Steinnes, E. (1994): Willow ptarmigan (*Lagopus lagopus*) as a biomonitor of environmental metal levels in Norway. *Environmental Pollution*, 85, 291-295.

Xu, T., Gao, X., Liu, G. (2016): The Antagonistic Effect of Selenium on Lead Toxicity Is Related to the Ion Profile in Chicken Liver. *Biological Trace Elements Research*, 169, 365–373.

Zakon o lovstvu- pročišćeni tekst (NN 99/18, 32/19, 32/20)

Zarrintab, M., Mirzaei, R. (2018): Tissue distribution and oral exposure risk assessment of heavy metals in an urban bird: magpie from Central Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 17118–17127.

Zimdahl, R.L., Skogerboe, R.K. (1977): Behavior of lead in soil. *Environmental Science and Technology*, 11, 1202–120.

## 8. PRILOZI

Prilog 1. Koncentracije elemenata (mg/kg, w.w.) po tkivima ptica. Područje Raše: S1 mišić- G6 mozak; kontrolno područje: G7 mišić- Š3 mozak.  
S- svraka, P- patka, Š- šojka, G- golub, F- fazan

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	As	<b>Se</b>	Mo	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
S1 mišić	0,7888	0,0032	0,0086	0,9016	65,3875	0,0073	<b>4,3940</b>	<b>9,6475</b>	0,0348	<b>0,3239</b>	0,0309	<b>0,0029</b>	<b>0,0036</b>
S1 jetra	1,4096	0,0325	0,0318	1,6027	293,5988	0,0208	<b>4,8750</b>	<b>33,3098</b>	0,0502	<b>0,7468</b>	0,6737	<b>0,1317</b>	<b>0,0294</b>
S1 bubreg	0,7605	0,0399	0,0379	2,8774	82,5809	0,0418	<b>4,4275</b>	<b>21,9165</b>	0,0413	<b>1,3003</b>	0,7540	<b>0,3098</b>	<b>0,6320</b>
S1 mozak	0,6436	0,0008	0,0023	0,4005	30,1270	0,0065	<b>2,3337</b>	<b>12,4146</b>	0,0094	<b>0,2989</b>	0,0849	<b>0,0010</b>	<b>0,0106</b>
P1 mišić	0,7457	0,0071	0,0755	0,6240	120,4037	0,0132	<b>6,8267</b>	<b>14,2947</b>	0,0291	<b>3,3588</b>	0,0327	<b>0,0033</b>	<b>0,0040</b>
P1 jetra	0,6687	0,2712	0,1162	6,7214	1477,6989	0,0589	<b>41,9374</b>	<b>47,4803</b>	0,0653	<b>7,5126</b>	2,3591	<b>0,5179</b>	<b>0,0248</b>
P1 bubreg	0,6130	0,1529	0,0302	2,7709	191,6769	0,1021	<b>6,9759</b>	<b>22,4647</b>	0,0401	<b>4,6022</b>	0,8070	<b>1,4112</b>	<b>0,0498</b>
P1 mozak	0,2907	0,0036	0,0100	0,4246	38,1169	0,0084	<b>3,1126</b>	<b>10,0308</b>	0,0146	<b>0,9709</b>	0,0304	<b>0,0012</b>	<b>0,0101</b>
P2 mišić	0,4731	0,0014	0,0299	0,5286	70,0589	0,0084	<b>6,9828</b>	<b>10,1873</b>	0,0148	<b>1,4438</b>	0,0305	<b>0,0008</b>	<b>0,0013</b>
P2 jetra	0,6440	0,0118	0,0156	3,8430	604,5203	0,0503	<b>68,1255</b>	<b>45,3845</b>	0,0539	<b>5,4617</b>	1,0107	<b>0,1747</b>	<b>0,0216</b>
P2 bubreg	2,2891	0,0138	0,0482	2,8568	158,8394	0,0930	<b>7,2832</b>	<b>21,6461</b>	0,0483	<b>3,6672</b>	0,7608	<b>0,4912</b>	<b>0,4409</b>
P2 mozak	0,2043	0,0002	0,0062	0,3472	20,1584	0,0044	<b>2,9727</b>	<b>10,8329</b>	0,0118	<b>0,7275</b>	0,0235	<b>0,0005</b>	<b>0,0200</b>
P3 mišić	0,3612	0,0030	0,0417	0,7125	83,8562	0,0132	<b>5,8717</b>	<b>12,6141</b>	0,0297	<b>1,4792</b>	0,0388	<b>0,0067</b>	<b>0,0055</b>
P3 jetra	0,4226	0,0445	0,0364	8,3316	993,3007	0,0751	<b>66,9893</b>	<b>68,3721</b>	0,0245	<b>2,9064</b>	2,1623	<b>1,5776</b>	<b>0,0765</b>
P3 bubreg	1,0092	0,0426	0,0363	5,2216	163,4495	0,1109	<b>6,2896</b>	<b>26,9053</b>	0,0235	<b>2,3731</b>	0,9486	<b>4,9927</b>	<b>0,1108</b>
P3 mozak	0,4366	0,0021	0,0249	0,5002	54,5585	0,0090	<b>4,5809</b>	<b>10,8531</b>	0,0423	<b>0,8214</b>	0,0431	<b>0,0065</b>	/
Š1 mišić	0,4237	0,0009	0,0196	0,4982	67,2045	0,0044	<b>4,3360</b>	<b>9,8719</b>	0,0066	<b>0,2922</b>	0,0451	<b>0,0174</b>	<b>0,0030</b>
Š1 jetra	0,7397	0,0038	0,0148	1,2355	1530,4659	0,0230	<b>4,8050</b>	<b>24,7207</b>	0,0067	<b>0,5276</b>	0,4571	<b>0,4025</b>	<b>0,0408</b>
Š1 bubreg	0,5554	0,0018	0,1001	2,3891	194,1957	0,0364	<b>4,3886</b>	<b>23,6403</b>	0,0081	<b>0,9101</b>	0,1284	<b>1,6278</b>	<b>0,1707</b>
Š1 mozak	0,2276	0,0003	0,0542	0,3253	37,4497	0,0054	<b>2,4574</b>	<b>11,6490</b>	0,0020	<b>0,2784</b>	0,0213	<b>0,0040</b>	<b>0,0012</b>

Š2 mišić	0,3188	0,0010	0,0202	0,4265	62,4108	0,0055	<b>4,0921</b>	<b>10,5969</b>	0,0270	<b>0,3518</b>	0,0305	<b>0,0130</b>	<b>0,3984</b>
Š2 jetra	2,6253	0,0308	0,0689	2,3259	1437,8169	0,0446	<b>3,8226</b>	<b>34,2661</b>	0,0466	<b>0,7423</b>	1,1999	<b>0,4796</b>	<b>2,4420</b>
Š2 bubreg	3,0111	0,0143	0,0349	4,7913	102,5655	0,0691	<b>4,5246</b>	<b>31,2855</b>	0,0434	<b>1,1188</b>	0,4158	<b>1,8277</b>	<b>1,1431</b>
Š2 mozak	0,3144	0,0005	0,0054	0,3464	24,0587	0,0051	<b>2,4974</b>	<b>12,1125</b>	0,0042	<b>0,2829</b>	0,0151	<b>0,0019</b>	<b>0,0153</b>
G1 mišić	0,2822	0,0016	0,0276	0,5121	90,0307	0,0067	<b>5,5344</b>	<b>10,4617</b>	0,0063	<b>0,4108</b>	0,0794	<b>0,0057</b>	<b>0,0052</b>
G1 jetra	0,4189	0,0151	0,0307	2,7254	1005,5611	0,0465	<b>3,1774</b>	<b>24,4144</b>	0,0044	<b>0,8241</b>	3,4119	<b>0,2263</b>	<b>0,0368</b>
G1 bubreg	0,3613	0,0353	0,0321	9,3983	148,7850	0,1051	<b>3,5589</b>	<b>28,2383</b>	0,0041	<b>1,1667</b>	2,3026	<b>1,6219</b>	<b>0,0525</b>
G1 mozak	0,4272	0,0007	0,0217	0,3839	30,6047	0,0088	<b>2,7954</b>	<b>13,5947</b>	0,0018	<b>0,2140</b>	0,2036	<b>0,0070</b>	<b>0,0044</b>
G2 mišić	0,4474	0,0003	0,0076	0,6283	80,2179	0,0076	<b>5,8453</b>	<b>11,0220</b>	0,0008	<b>0,4335</b>	0,0474	<b>0,0045</b>	<b>0,0013</b>
G2 jetra	1,1988	0,0035	0,0129	1,4090	561,3968	0,0280	<b>2,7390</b>	<b>20,9547</b>	0,0021	<b>0,7001</b>	2,0515	<b>0,2909</b>	<b>0,0099</b>
G2 bubreg	0,5735	0,0069	0,0280	5,2500	415,0642	0,0566	<b>3,7169</b>	<b>28,3315</b>	0,0022	<b>1,1173</b>	2,5097	<b>1,3707</b>	<b>0,0275</b>
G2 mozak	0,5001	0,0024	0,0035	0,3637	109,8714	0,0089	<b>2,6536</b>	<b>14,5136</b>	0,0014	<b>0,2650</b>	0,2205	<b>0,0024</b>	<b>0,0424</b>
G3 mišić	0,4277	0,0005	0,0107	0,4190	81,9084	0,0045	<b>4,5737</b>	<b>10,1930</b>	0,0011	<b>0,4016</b>	0,0580	<b>0,0061</b>	<b>0,0020</b>
G3 jetra	0,6567	0,0028	0,0067	1,5930	405,9600	0,0272	<b>3,0793</b>	<b>24,5444</b>	0,0018	<b>0,5597</b>	1,6011	<b>0,3570</b>	<b>0,0089</b>
G3 bubreg	0,7197	0,0054	0,0163	9,9799	211,1644	0,0471	<b>4,0129</b>	<b>27,9773</b>	0,0030	<b>1,2962</b>	2,6340	<b>2,7442</b>	<b>0,0548</b>
G3 mozak	0,6052	0,0009	0,0053	0,3206	34,2030	0,0093	<b>2,7400</b>	<b>13,6648</b>	0,0006	<b>0,2654</b>	0,2139	<b>0,0029</b>	<b>0,0048</b>
G4 mišić	0,8671	0,0008	0,0103	0,2668	59,2392	0,0024	<b>4,7118</b>	<b>8,3064</b>	0,0013	<b>0,2421</b>	0,0492	<b>0,0014</b>	<b>0,0021</b>
G4 jetra	0,6397	0,0066	0,0312	1,3758	320,2546	0,0195	<b>4,9448</b>	<b>37,5099</b>	0,0021	<b>0,4414</b>	1,1921	<b>0,0853</b>	<b>0,0218</b>
G4 bubreg	0,6757	0,0144	0,0258	7,7604	94,5654	0,0619	<b>4,0455</b>	<b>25,1777</b>	0,0036	<b>0,8507</b>	3,0825	<b>0,2863</b>	<b>0,0354</b>
G4 mozak	0,6758	0,0019	0,0124	0,3439	33,7265	0,0062	<b>3,0748</b>	<b>12,2753</b>	0,0024	<b>0,2376</b>	0,1446	<b>0,0007</b>	<b>0,0058</b>
G5 mišić	0,5530	0,0021	0,3196	0,5269	71,5495	0,0067	<b>4,6230</b>	<b>7,7986</b>	0,0019	<b>0,4239</b>	0,0414	<b>0,0032</b>	<b>0,0036</b>
G5 jetra	0,3607	0,0096	0,9504	2,2112	495,7959	0,0503	<b>3,4693</b>	<b>26,7821</b>	0,0018	<b>0,6950</b>	1,6149	<b>0,3462</b>	<b>0,0406</b>
G5 bubreg	0,3889	0,0127	0,5703	5,9214	230,9270	0,0696	<b>4,0034</b>	<b>24,5300</b>	0,0029	<b>1,0363</b>	2,5937	<b>0,9548</b>	<b>0,1601</b>
G5 mozak	0,4175	0,0005	0,0015	0,4248	27,1917	0,0072	<b>2,4899</b>	<b>10,3874</b>	0,0010	<b>0,2373</b>	0,1374	<b>0,0008</b>	<b>0,0208</b>
G6 mišić	0,9656	0,0027	0,0346	0,5125	92,1912	0,0081	<b>5,4506</b>	<b>12,3927</b>	0,0027	<b>0,1501</b>	0,0418	<b>0,0062</b>	<b>0,0067</b>

G6 jetra	1,1444	0,0085	0,0542	1,9393	374,0254	0,0290	<b>3,9299</b>	<b>20,2597</b>	0,0025	<b>0,2297</b>	1,1990	<b>0,0816</b>	<b>0,0251</b>
G6 bubreg	2,5208	0,0194	0,1607	6,9352	154,7643	0,0521	<b>3,9047</b>	<b>26,2510</b>	0,0050	<b>0,5975</b>	2,3929	<b>1,5874</b>	<b>0,1063</b>
G6 mozak	1,1772	0,0019	0,1527	0,3100	35,3107	0,0106	<b>2,9321</b>	<b>12,7565</b>	0,0016	<b>0,1768</b>	0,1133	<b>0,0025</b>	<b>0,0166</b>
G7 mišić	0,2974	0,0010	0,0080	0,4252	51,5141	0,0024	<b>3,7863</b>	<b>9,4327</b>	0,0018	<b>0,2191</b>	0,0358	<b>0,0025</b>	<b>0,0022</b>
G7 jetra	0,3977	0,0126	0,0153	2,7413	198,1580	0,0111	<b>3,2810</b>	<b>20,0099</b>	0,0017	<b>0,3255</b>	1,2318	<b>0,1593</b>	<b>0,0118</b>
G7 bubreg	0,3197	0,0269	0,0349	6,3540	109,9360	0,0277	<b>3,9078</b>	<b>23,1327</b>	0,0019	<b>0,7291</b>	2,7091	<b>0,5492</b>	<b>0,0449</b>
G7 mozak	0,3429	0,0013	0,0085	0,2965	105,7520	0,0061	<b>3,0638</b>	<b>11,2526</b>	0,0022	<b>0,1801</b>	0,1481	<b>0,0007</b>	<b>0,0076</b>
G8 mišić	0,7220	0,0013	0,0298	0,3967	68,2103	0,0029	<b>3,7655</b>	<b>8,7736</b>	0,0010	<b>0,2520</b>	0,0449	<b>0,0033</b>	<b>0,0032</b>
G8 jetra	0,3332	0,0051	0,0056	2,6036	365,8537	0,0088	<b>2,8597</b>	<b>19,1571</b>	0,0007	<b>0,5023</b>	1,0903	<b>0,2041</b>	<b>0,0041</b>
G8 bubreg	0,6649	0,0132	0,1454	6,4234	221,9910	0,0242	<b>5,2989</b>	<b>29,9426</b>	0,0007	<b>1,1443</b>	2,4923	<b>0,9396</b>	<b>0,0233</b>
G8 mozak	0,4036	0,0031	0,5456	0,3655	95,9695	0,0109	<b>4,2573</b>	<b>12,8807</b>	0,0003	<b>0,2579</b>	0,2019	<b>0,0019</b>	<b>0,0052</b>
G9 mišić	0,4568	0,0045	1,2538	0,5460	80,4407	0,0133	<b>4,6939</b>	<b>8,6501</b>	0,0009	<b>0,1709</b>	0,0820	<b>0,0048</b>	<b>0,2921</b>
G9 jetra	0,8760	0,0125	0,0936	2,3543	399,1435	0,0101	<b>3,1009</b>	<b>19,1583</b>	0,0015	<b>0,3193</b>	1,3209	<b>0,1767</b>	<b>0,4299</b>
G9 bubreg	0,4000	0,0189	0,0291	5,5239	220,7474	0,0194	<b>3,8421</b>	<b>25,5078</b>	0,0007	<b>0,6625</b>	2,0352	<b>0,4714</b>	<b>1,4543</b>
G9 mozak	0,3779	0,0012	0,0098	0,4140	103,9518	0,0060	<b>2,3739</b>	<b>14,5601</b>	0,0002	<b>0,2488</b>	0,1678	<b>0,0025</b>	<b>0,0606</b>
G10 mišić	0,3775	0,0018	0,0079	0,5298	82,4357	0,0020	<b>6,3384</b>	<b>14,8924</b>	0,0006	<b>0,2149</b>	0,0433	<b>0,0016</b>	<b>0,0016</b>
G10 jetra	0,3928	0,0173	0,0172	3,2216	262,3839	0,0122	<b>4,2063</b>	<b>28,2389</b>	0,0010	<b>0,5404</b>	1,7143	<b>0,1482</b>	<b>0,0165</b>
G10 bubreg	0,3534	0,0576	0,0340	5,9452	143,7889	0,0212	<b>4,3938</b>	<b>32,3013</b>	0,0011	<b>1,2200</b>	2,8723	<b>0,4552</b>	<b>0,0797</b>
G10 mozak	0,2951	0,0018	0,0019	0,3315	132,3898	0,0032	<b>3,1338</b>	<b>10,1445</b>	0,0003	<b>0,2246</b>	0,1301	<b>0,0012</b>	<b>0,0067</b>
G11 mišić	0,4744	0,0009	0,0101	0,3304	71,5264	0,0012	<b>4,2240</b>	<b>9,1374</b>	0,0003	<b>0,1135</b>	0,0514	<b>0,0008</b>	<b>0,0017</b>
G11 jetra	0,4269	0,0099	0,0142	2,2703	621,4320	0,0075	<b>3,2962</b>	<b>22,9244</b>	0,0010	<b>0,1978</b>	2,0184	<b>0,0993</b>	<b>0,0114</b>
G11 bubreg	0,5669	0,0187	0,0483	4,2102	217,1365	0,0238	<b>4,2784</b>	<b>30,3157</b>	0,0009	<b>0,5522</b>	2,6342	<b>0,2619</b>	<b>0,0495</b>
G12 mišić	0,9060	0,0008	0,0398	0,4675	68,3332	0,0026	<b>4,9059</b>	<b>10,0120</b>	0,0018	<b>0,1634</b>	0,0424	<b>0,0025</b>	<b>0,0026</b>



G12 jetra	1,9465	0,0141	0,0469	2,9360	158,2056	0,0166	<b>3,9925</b>	<b>30,9138</b>	0,0041	<b>0,3983</b>	1,1733	<b>0,1600</b>	<b>0,0118</b>
G12 bubreg	0,6598	0,0179	0,0659	6,4601	152,9146	0,0279	<b>4,6937</b>	<b>29,8937</b>	0,0003	<b>1,0672</b>	2,7589	<b>0,6311</b>	<b>0,0754</b>
F1 mišić	2,8563	0,0032	0,1125	0,1130	18,8745	0,0028	<b>0,7622</b>	<b>6,6501</b>	0,0035	<b>0,1362</b>	0,0293	<b>0,0815</b>	<b>0,0101</b>
F1 jetra	0,7609	0,0052	0,0417	2,6555	145,7560	0,0513	<b>6,1302</b>	<b>33,1268</b>	0,0062	<b>0,6906</b>	1,0898	<b>0,4168</b>	<b>0,0205</b>
F1 bubreg	5,0511	0,0103	0,2525	1,7917	198,1137	0,0425	<b>3,2573</b>	<b>20,7279</b>	17,3166	<b>0,8369</b>	0,8143	<b>0,4265</b>	/
F 1 mozak	0,2328	0,0003	0,0197	0,2755	24,2150	0,0057	<b>3,2546</b>	<b>11,9353</b>	0,0017	<b>0,1812</b>	0,0627	<b>0,0032</b>	<b>0,0085</b>
Š3 mišić	0,6385	0,0021	0,1188	0,3047	73,0617	0,0041	<b>2,7818</b>	<b>10,1699</b>	0,0032	<b>0,3012</b>	0,0260	<b>0,0046</b>	<b>0,0035</b>
Š3 jetra	0,9801	0,0068	0,0285	1,3531	1179,7977	0,0168	<b>3,2446</b>	<b>40,9939</b>	0,0058	<b>1,1643</b>	0,7653	<b>0,0525</b>	<b>0,0264</b>
Š3 bubreg	0,9083	0,0041	0,0183	1,7055	106,2705	0,0285	<b>3,3467</b>	<b>22,7573</b>	0,0076	<b>1,3611</b>	0,2508	<b>0,0801</b>	<b>0,0212</b>
Š3 mozak	0,1208	0,0010	0,0116	0,2190	30,3224	0,0045	<b>2,8030</b>	<b>11,2323</b>	0,0012	<b>0,2459</b>	0,0392	<b>0,0005</b>	<b>0,0049</b>