

Određivanje esencijalnih metala u tkivima kitova zubana (Odontoceti) iz Jadranskog mora

Đokić, Maja

Doctoral thesis / Disertacija

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:932864>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Maja oki

**ODRE IVANJE ESENCIJALNIH METALA
U TKIVIMA KITOVA ZUBANA
(Odontoceti) IZ JADRANSKOG MORA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Maja oki

**DETERMINATION OF ESSENTIAL
ELEMENT LEVELS IN TISSUES OF
TOOTHED WHALE (Odontoceti) FROM
THE ADRIATIC SEA**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2017



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Maja Šokić

**ODREĐENJE IVANJE ESENCIJALNIH METALA
U TKIVIMA KITOVA ZUBANA
(Odontoceti) IZ JADRANSKOG MORA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča
Dr. sc. Nina Bilandžić, znan. savj.

Zagreb, 2017



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Maja oki

**DETERMINATION OF ESSENTIAL
ELEMENT LEVELS IN TISSUES OF
TOOTHED WHALE (Odontoceti) FROM THE
ADRIATIC SEA**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Prof. Tomislav Bolan a, Ph.D.

Nina Bilandži , Ph.D. Scientific Adviser

Zagreb, 2017.

- ❖ Bibliografski podaci:
- ❖ UDK: 543.42:546.3:599.53(043.3)
- ❖ Znanstveno područje: prirodne znanosti
- ❖ Znanstveno polje: kemija
- ❖ Znanstvena grana: primijenjena kemija
- ❖ Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Laboratorij za određivanje rezidua, Hrvatski veterinarski institut, Zagreb
- ❖ Voditelj rada: prof. dr. sc. Tomislav Bolan, dr. sc. Nina Bilandžić, znanstvena savjetnica
- ❖ Broj stranica: 178
- ❖ Broj slika: 24
- ❖ Broj tablica: 41
- ❖ Broj priloga: 0
- ❖ Broj literaturnih referenci: 250
- ❖ Datum obrane: 8. prosinca 2017.
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu: prof. dr. sc. Marko Rogoši
 doc. dr. sc. Šime Uki
 izv. prof. dr. sc. Tomislav Gomerić

- ❖ Rad je pohranjen u:
 Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
 Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20;
 Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;
 Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i
 Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 26. svibnja 2014., te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu dana 28. listopada 2014.

SAŽETAK

U morski okoliš elementi dospijevaju iz prirodnih i antropogenih izvora. Morski sisavci akumuliraju ih u tkivima uglavnom prehranom, a njihova bioakumulacija ovisi o vrsti sisavca, samom elementu i karakteristikama tkiva. U ovom istraživanju određene su koncentracije esencijalnih elemenata u tragovima u tkivima jedinki tri vrste kitova zubana (Odontoceti), dobrom (*Tursiops truncatus*), plavobijelom (*Stenella coeruleoalba*) i glavatom dupinu (*Grampus griseus*).

S obzirom na to da u literaturi nedostaju podaci o koncentraciji esencijalnih metala u tkivima dupina, određena je povezanost koncentracija esencijalnih metala s vrstom tkiva, duljinom tijela, starošću, vrstom dupina, spolom i lokacijom pronalaska lešine. Ođređena je fiziološki raspon elemenata, a poveđane razine određeni elementi omogućile su procjenu uzročnika zagađivanja na određenoj području, odnosno razmatranje eventualnih izvora ljudske djelatnosti koja upućuju na prekomjerno korištenje ovog elementa i njegovo širenje u morski sustav.

Istraživanje obuhvaća 190 dupina, od toga 159 dobrih, 25 plavobijelih i 6 glavatih dupina koji su pronađeni u hrvatskom dijelu Jadranskog mora u razdoblju od 1995. do 2013. godine. Esencijalni elementi kobalt, krom, bakar, mangan i cink određivani su u tkivima jetre, mišića, bubrega, kože, pluća, slezene i masnog tkiva primjenom induktivno spregnute plazme – optičko emisijske spektrometrije (ICP-OES).

U više od 50 % ispitivanih tkiva koncentracija kobalta iznosila je 0,001 mg/kg u sve tri vrste dupina. Koncentracija kroma veća od 1 mg/kg određena je u samo 16 uzoraka tkiva. Od toga 15 je pripadalo dobrom dupinu, a samo jedno tkivo plavobijelom dupinu. Koncentracije mangana u svim ispitivanim tkivima tri vrste dupina su u očekivanom rasponu za morske sisavce, odnosno manje od 7 mg/kg mokre težine. Koncentracije bakra i cinka izvan kritičnih homeostazom kontroliranih raspona (bakar 3 – 30 mg/kg; cink 20 – 100 mg/kg) u jetri određene su u 16 jedinki, odnosno u 14 dobrih dupina te dvije jedinke plavobijelih dupina. U glavatih dupina nisu utvrđena odstupanja od kritičnih raspona cinka i bakra u jetri. Od 16 jedinki dupina za 12 su koncentracije bakra i cinka iznad gornjih kritičnih koncentracija. S obzirom na geografski položaj pronalaska, svih 12 jedinki pronađeno je na južnom dijelu hrvatskog dijela Jadrana. Pretpostavka je da su povišene koncentracije bakra i cinka u jetri posljedica onečišćenja morskog okoliša, u ovom slučaju Jadrana.

Utvrđene su statistički značajne pozitivne korelacije između koncentracija pojedinih elemenata u tkivima mišića, jetre i bubrega. Negativna korelacija slabog intenziteta određena

je za koncentracije kobalta i bakra u miši u dupina. Najja e pozitivne korelacije utvr ene su izme u bakra i cinka u tkivima jetre i bubrega. Ovo upu uje na zaklju ak da je njihova uloga u formiranju i funkciji enzima klju nih za metabolizam organizama sinergisti na, a ne antagonisti na kao što je opisano u literaturi.

Dobiveni rezultati su prva zna ajna studija raspona koncentracija ovih elemenata u tri populacije dupina Jadranskog mora tijekom dva desetlje a te mogu budu im istraživanjima dati nove smjernice za o uvanje populacije dupina u hrvatskom dijelu Jadranskog mora.

KLJU NE RIJE I: esencijalni metali, dupini, tkiva, Jadransko more

SUMMARY

In the marine environment, elements originate from natural and anthropogenic sources. Marine mammals accumulate elements in tissues mainly via the diet, and their bioaccumulation depends on the species, the element and the characteristics of the tissue. The aim of this study was to determine the concentrations of essential trace elements in the tissues of three species of toothed whales (Odontoceti): bottlenose (*Tursiops truncatus*), striped (*Stenella coeruleoalba*) and Risso's (*Grampus griseus*) dolphins.

There is little data on the concentrations of essential metals in dolphin tissues. In this study, essential metal concentrations were correlated with tissue type, body length, age, dolphin species, sex and location of finding the carcasses. Also, the physiological range of elements was determined. Increased levels of certain elements allowed for the assessment of causes of pollution in a given area or determination of possible source of human activity that indicated the excessive use of this element and its expansion into the marine system.

The study examined a total of 190 dolphins: 159 bottlenose, 25 striped and 6 Risso's dolphins found in the Croatian part of the Adriatic Sea in the period from 1995 to 2013. The essential elements cobalt, chromium, copper, manganese and zinc were determined in the liver, muscle, kidney, skin, lung, spleen and adipose tissues using inductively coupled plasma–optical emission spectrometry (ICP-OES).

In more than 50 % of the examined tissues, the cobalt concentration was 0.001 mg/kg in all three dolphin species. Chromium concentrations greater than 1 mg/kg were determined in only 16 tissue samples. Of these, 15 were bottlenose dolphins, and only one was striped dolphin. Manganese concentrations in all examined tissues of three dolphin species were in the expected range for marine mammals, less than 7 mg/kg wet weight. The concentrations of copper and zinc outside the critical homeostasis controlled ranges (copper 3–30 mg/kg, zinc 20–100 mg/kg) in the liver were determined in 16 individuals, (14 bottlenose and 2 striped dolphins). There were no deviations from the critical zinc and copper ranges in the liver of the Risso's dolphins. Among 16 dolphins outside the critical homeostasis controlled ranges, 12 had concentrations of copper and zinc above the critical concentrations, all of which had been found in the southern part of Croatian waters of Adriatic Sea. The assumption is that elevated concentrations of copper and zinc in the liver are the result of pollution of the marine environment, in this case the Adriatic Sea.

Statistically significant positive correlations were found between element concentrations in muscle, liver and kidney tissues. A slight negative correlation was

determined for cobalt and copper concentrations in muscle. The strongest correlations were found between copper and zinc in liver and kidney. This suggests that their role in the formation and function of the key enzymes for metabolism is synergistic rather than antagonistic as described in the literature.

The obtained results are the first significant study of the concentration ranges of these elements in the three dolphin species of the Adriatic Sea over two decades. The results may provide directions for future research and new guidelines for preserving the dolphin population in the Croatian part of the Adriatic Sea.

KEY WORDS: essential metals, dolphins, tissues, Adriatic Sea

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	
2.1 Esencijalni elementi.....	4
2.1.1 Kobalt.....	4
2.1.1.1 Biokemijske funkcije kobalta.....	5
2.1.1.2 Toksikokinetika kobalta.....	6
2.1.2 Krom.....	7
2.1.2.1 Prijenos kroma i njegova apsorpcija.....	8
2.1.2.3 Toksi nost kroma.....	9
2.1.2.4 Krom kao esencijalni element.....	10
2.1.3 Bakar.....	11
2.1.3.1 Prijenos bakra i njegova apsorpcija.....	12
2.1.3.2 Biokemijske funkcije i toksi nost bakra.....	13
2.1.4 Mangan.....	14
2.1.4.1 Prijenos mangana i njegova apsorpcija.....	15
2.1.4.2 Biokemijske funkcije i toksi nost mangana.....	17
2.1.5 Cink.....	18
2.1.5.1 Biokemijske funkcije cinka.....	19
2.1.5.2 Toksikokinetika cinka.....	20
2.2 Esencijalni elementi u tkivima morskih sisavaca.....	22
2.2.1 Kobalt u morskim sisavcima.....	22
2.2.2 Krom u morskim sisavcima.....	23
2.2.3 Bakar u morskim sisavcima.....	27
2.2.4 Mangan u morskim sisavcima.....	29
2.2.5 Cink u morskim sisavcima.....	31
2.3 Kitovi (Catecea).....	33
2.3.1 Dobri dupin.....	34
2.3.2 Plavobijeli dupin.....	35
2.3.3 Glavati dupin.....	35
3. MATERIJALI I METODE	
3.1 Materijali.....	36

3.1.1 Uzorci.....	36
3.1.2 Kemikalije.....	43
3.1.2.1 Certificirani referentni materijali (CRM).....	43
3.1.2.2 Ostale kemikalije.....	43
3.1.3 Laboratorijska oprema.....	44
3.1.3.1 Laboratorijski uređaji.....	44
3.1.3.2 Laboratorijski pribor.....	44
3.1.4 Priprema standardnih otopina za kalibraciju.....	45
3.2 Metode.....	46
3.2.1 Priprema uzoraka.....	46
3.2.2 Određivanje kobalta, kroma, bakra, mangana i cinka induktivno spregnutom plazmom – optičkom emisijskom spektrometrijom (ICP-OES).....	48
3.2.3 Kontrola kvalitete rezultata analize.....	50
3.2.4 Statistička obrada podataka.....	52
4. REZULTATI	
4.1 Biološke karakteristike dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	54
4.2 Koncentracije kobalta u tkivima dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	56
4.3 Koncentracije kroma u tkivima dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	61
4.4 Koncentracije bakra u tkivima dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	66
4.5 Koncentracije mangana u tkivima dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	71
4.6 Koncentracije cinka u tkivima dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	75
4.7 Regresijska analiza sadržaja kobalta u tkivima dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	80
4.8 Regresijska analiza sadržaja kroma u tkivima dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	82
4.9 Regresijska analiza sadržaja bakra u tkivima dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	83

4.10 Regresijska analiza sadržaja mangana u tkivima dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	84
4.11 Regresijska analiza sadržaja cinka u tkivima dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	85
4.12 Korelacija sadržaja elemenata izme u razli itih tkiva dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	86
4.13 Korelacija sadržaja razli itih elemenata izme u tkiva istog tipa kod dobrih (<i>Tursiops truncatus</i>), plavobijelih (<i>Stenella coeruleoalba</i>) i glavatih dupina (<i>Grampus griseus</i>).....	90
4.14 Korelacija sadržaja bakra izme u tkiva bubrega i jetre, te bubrega i masnog tkiva kod mužjaka i ženki dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>) i plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>).....	93
4.15 Korelacija sadržaja bakra i cinka izme u tkiva istog tipa kod mužjaka i ženki dobrih dupina (<i>Tursiops truncatus</i>) i plavobijelih dupina (<i>Stenella coeruleoalba</i>).....	93
5. RASPRAVA	
5.1 Koncentracije esencijalnih elemenata u tkivima ispitivanih vrsta dupina.....	95
5.1.1 Koncentracije kobalta.....	95
5.1.2 Koncentracije kroma.....	97
5.1.3 Koncentracije bakra.....	102
5.1.4 Koncentracije mangana.....	113
5.1.5 Koncentracije cinka.....	118
5.1.6 Grani ne koncentracije bakra i cinka.....	128
5.2 Korelacije ispitivanih elemenata.....	129
5.3 Utjecaj ispitivanih faktora na koncentracije elemenata u tkivima dupina.....	132
6. ZAKLJU CI	137
7. LITERATURA	141
8. ŽIVOTOPIS I POPIS RADOVA	170

1. UVOD



U živim sustavima oko 50 poznatih kemijskih elemenata prisutno je u mjerljivim količinama. U ljudi i ostalih sisavaca čak 23 elementa ima poznate fiziološke aktivnosti, od kojih 11 spada u bitne elemente koji su u ljudskom organizmu u ograničenim količinama te se ubrajaju u elemente u tragovima (Fraga, 2005).

Esencijalni elementi su sastavni dio proteinskih kompleksa (metaloproteina), sudjeluju u enzimskim procesima ili pak djeluju kao njihovi aktivatori te imaju strukturnu ulogu u vezivnom tkivu i membrani stanice (Bryan, 1984). Bitni su za pravilno funkcioniranje svih živih organizama te njihov manjak ili višak dovodi do niza neželjenih učinaka (Kannan i sur., 2006).

Esencijalni metali kobalt, krom, bakar, mangan i cink spadaju u elemente u tragovima te kod sisavaca igraju ulogu u biološkim i fiziološkim procesima. Svih pet elemenata nalaze se u četvrtoj periodu periodnog sustava elemenata što upućuje na optimalan odnos veličine jezgre i raspoloživosti elektrona. Upravo zbog toga ti metali stupaju u kemijske reakcije s organskim molekulama u tkivima sisavaca (Luk i sur., 2003).

U morski okoliš elementi dospijevaju iz prirodnih i antropogenih izvora te su u morima prisutni u niskim koncentracijama. Unatoč tome morski sisavci akumuliraju ih u svojim tkivima uglavnom prehranom, a njihova bioakumulacija ovisi o vrsti, elementu i karakteristikama tkiva. Prehrana sisavaca je glavni izvor opterećenja elementima te razlike u ishrani znatno utječu na varijacije metala unutar različitih vrsta i unutar različitih tkiva. Esencijalni metali, (za razliku od neesencijalnih) poput bakra, mangana i cinka podvrgnuti su strogoj mehanizmu regulacije te su upravo radi toga u svim tkivima i vrstama morskih sisavaca prisutni u uskom rasponu koncentracija (Aubail i sur., 2013).

Utjecaj elemenata u tragovima na morske sisavce, a posebno na dupine još uvijek je neistražen. Većina istraživanja uglavnom je fokusirana na određivanje živine i kadmija za koje je poznato da su toksični pri povećanim koncentracijama te da se bioakumuliraju (Thompson, 1990). Nedostatak podataka o elementima u tragovima s potencijalnom toksičnošću kao što su kobalt, krom, bakar, mangan i cink u tkivima sisavaca podrijetlom iz Jadranskog priobalja mogu nost je dodatnih detaljnih istraživanja.

Cink i bakar bitni su za metabolizam dupina i regulirani su homeostatskim mehanizmom. Najveće koncentracije cinka pronađene su u koži dobrog dupina te njegova koncentracija u tkivima progresivno pada od kože do masnog tkiva (Roditi-Elasari i sur., 2003). Bakar se u tkivima morskih sisavaca ne akumulira više nego što je potrebno za osnovne funkcije metabolizma (Eisler, 2010). U mladih jedinki dobrog dupina utvrđena je



viša koncentracija bakra u tkivima nego u starijih, kao rezultat prijenosa bakra kroz posteljicu (Stavros i sur., 2011).

Esencijalna uloga kroma vezana je za metabolizam ugljikohidrata i masti (Tokar i sur., 2013). Mali je broj istraživanja proveden u svrhu određivanja koncentracija kroma u tkivima morskih sisavaca što je veliki nedostatak s obzirom na štetnost tog metala u visokim koncentracijama. Utvrđeno je da koncentracije kroma ne ovise o starosti životinje (Eisler, 2010). Mangan je esencijalni metal bitan za formiranje vezivnog tkiva i kostiju, sastavni je dio metaloenzima i bitan je za ciklus uree. Važan je za proizvodnju glukoze i ima ulogu u zacjeljivanju rana (Lemos i sur., 2013). Kobalt je važan sastojak vitamina B12 (kobalamina) koji je neophodan za metabolizam homocisteina. U morskih sisavaca sinteza vitamina B12 regulirana je homeostatskim mehanizmom (Kannan i sur., 2006).

Esencijalni elementi u tragovima mogu imati i toksične učinke ukoliko su prisutni u većim količinama te na taj način utječu na vitalne funkcije organizma (Bryan, 1984). Povišene koncentracije cinka štetno djeluju na bubrege te uzrokuju funkcionalne, morfološke i biokemijske promjene na plućima. Dugotrajna izloženost visokim koncentracijama cinka rezultira interferencijama s metabolizmom drugih elemenata u tragovima (Yasutake i Hirayama, 2002).

Mangan u povišenim količinama uzrokuje smetnje živčanog sustava i oštećenje stanica mozga, smanjuje motornu reprodukciju, djeluje na pluća i uzrokuje probleme sa disanjem, stvara probleme u radu bubrega. Prekomjerna izloženost bakru uzrokuje hemolitičnu anemiju, poremećaj rada metabolizma, te probleme sa plućima, jetrom i bubrezima. Povišene koncentracije kobalta u sisavaca uzrokuju degeneraciju miokarda, hiperglikemiju zbog oštećenja gušterače, probleme sa plućima te anomalije spolnih organa. Pri povećanom izlaganju kromu dolazi do poremećaja rada sustava hipotalamus–hipofiza, centralnog živčanog sustava i sustava za reprodukciju, oštećenja jetre, bubrega te krvožilnih organa (Yasutake i Hirayama, 2002).

Osnovni cilj istraživanja je odrediti međusobne fiziološke razlike u koncentracijama esencijalnih metala u tragovima kobalta, kroma, bakra, mangana i cinka u različitim tkivima tri vrste dupina, dobrog, prugastog i plavobijelog dupina. Nadalje, kako su navedeni esencijalni elementi u tragovima ujedno i elementi s potencijalnom toksičnošću, svrha istraživanja je na osnovi određivanja koncentracija utvrditi potencijalne toksične raspone elemenata u tkivima te odrediti povezanost akumulacije elemenata s obzirom na vrstu tkiva kao i s obzirom na ostale etiološke značajke dupina, odnosno duljinu tijela, starost, vrstu i spol.



Sukladno prijašnjim saznanjima o me usobnoj povezanosti koncentracija elemenata s odre enim tkivom, osnovne hipoteze istraživanja su da su koncentracije cinka i kobalta najviše u koži, odnosno bakra, mangana i kobalta najviše u jetri dupina, te da su koncentracije bakra u tkivima ovisne o starosti dupina, duljini i težini jedinki, dok koncentracije kroma u tkivima nisu u me uovisnosti sa starosti jedinke. Kako je dobri dupin rezidentna vrsta u hrvatskom priobalju, eventualne pove ane razine odre enog elementa omogu it e procjenu uzro nika zaga enja na odre enom podru ju, odnosno razmatranje eventualnih izvora ljudske djelatnosti koji upu uju na ekscesivno korištenje ovog elementa i njegovo širenje u morski sustav. Ovo e istraživanje omogu iti uvid u koncentracije esencijalnih metala u tragovima kobalta, kroma, bakra, mangana i cinka u tri vrste dupina iz hrvatskog priobalja Jadranskog mora tijekom dva desetlje a. Dobiveni rezultati omogu it e bolje razumijevanje raspore enosti esencijalnih elemenata u razli itim tkivima te utjecaj etioloških faktora na optere enost metalima.

Provo enje ovakvog istraživanja omogu it e odre ivanje fizioloških raspona tih elemenata u tkivima. Tako er, utvrdit e pove ane toksikološke koncentracije pojedinog elementa koje mogu biti posljedica lokalnog izvora kontaminacije, a koje e biti mogu e lokalizirati vezano uz injenicu da su dobri dupini rezidentna vrsta hrvatskog priobalja. Dobiveni rezultati mogu poslužiti kao mjerilo za budu a istraživanja te dati nove smjernice za o uvanje populacije dupina u hrvatskom dijelu Jadranskog mora.

2. TEORIJSKI DIO



2.1 Esencijalni elementi

2.1.1 Kobalt

Korištenje kobalta po prvi put je još u Egiptu i Perziji 2000 godina prije Krista kada se on koristio za bojanje keramike i nakita u plavo. Leonardo da Vinci bio je prvi umjetnik koji je koristio kobalt u svojim uljnim bojama. Kobalt je relativno rijedak, feromagnetni i tranzicijski metal koji je po prvi put otkriven u 18. stoljeću. Otkrio ga je švedski kemičar George Brandt (Barceloux, 1999a). Riječ kobalt dolazi od germanske riječi *kobalt* koju su koristili rudari za kobaltove rude za koje se smatralo da su bezvrijedne i otrovne. Kobalt se obično ne pronalazi samostalan nego je produkt iskapanja bakra ili nikla. Koristi se u raznim legurama u kojima omogućava zaštitu od korozije i vode, pri proizvodnji cementnih karbida i permanentnih magneta, kao katalizator te u proizvodnji pigmenta (Tokar i sur, 2013). Upotreba kobalta naglo je porasla tijekom drugog svjetskog rata te je svoj vrhunac dosegla 80-ih godina 20. stoljeća (Barceloux, 1999a).

Kobalt je esencijalan element kod ljudi, neophodan za stvaranje vitamina B12 (hidroksokobalamin). Vitamin B12 neophodan je za sintezu metionina iz homocisteina, metabolizam purina i folata i modifikaciju metilmalonil-koenzima A u sukcinil-koenzim A.

Kobalt može biti toksičan ukoliko je izloženost veća od preporučenih vrijednosti. Medicinska upotreba kobalta za liječenje anemije započela je 1940. godine. Ozbiljne plućne komplikacije od izlaganja kobaltovoj prašini po prvi put su primijećene u Njemačkoj tijekom drugog svjetskog rata. Kod industrijskih radnika kronična izloženost kobaltovoj prašini povezana je s metalnom pneumokoniozom. Kod akutnog trovanja dolazi do slabosti, kašlja i teškog disanja (Barceloux, 1999a). Kao posljedica udisanja visokih doza kobalta prvi je na udaru respiratorni sustav što uzrokuje nekoliko bolesti, kao što su upala pluća, nodularna fibroza, astma i rak pluća. Također, može doći i do gušavosti, oštećenja štitnjače, visokog krvnog tlaka, srčanih problema, povraćanja i proljeva (Camara-Martos i Moreno-Rojas., 2016).



2.1.1.1 Biokemijske funkcije kobalta

Ljudsko tijelo sadrži prosječno 1,1 mg kobalta, od čega je 85 % u obliku vitamina B12. Glavni izvor kobalta kod ljudi je prehrana. Njegova apsorpcija u probavnom traktu varira između 5 i 45 %. Ova apsorpcija uvjetovana je prehrambenim i fiziološkim čimbenicima. Bioraspoloživost kobalta određena je unosom kobalta iz prehrane, kao i njegovim kemijskim oblikom. Nekoliko je istraživanja pokazalo da apsorpcija i inhalacija kobalta ovisi o vrsti kobaltova spoja. Tako npr. u jednoj studiji kloridna forma kobalta ima veću apsorpciju od oksidne forme.

Nakon apsorpcije kobalt je u organizmu uglavnom prisutan kao kobalt (II) ion i distribuira se po cijelom tijelu. Jetra, bubrezi, gušterača i srce glavni su organi u kojima se akumulira kobalt. Većina kobalta u serumu vezana je na albumin dok njegova slobodna frakcija iznosi između 5 i 12 % (Camara-Martos i Moreno-Rojas., 2016). Sa starenjem nedolazi do akumulacije kobalta u organizmu (Lison, 2015).

Oko 80 % kobalta izlučuje se urinom dok se 15 % izlučuje fecesom. Prosječne koncentracije kobalta u ljudskom urinu manje su od 2,0 µg/L, a u krvi su od 0,2 do 0,5 µg/L (Tokar i sur., 2013). Urinarna koncentracija kobalta koristi se u biološkom monitoringu pri profesionalnoj izloženosti kobaltovim spojevima.

Udio kobalta u vitaminu B12 iznosi 4,3 %. Vitamin B12 (cijanokobalamin) je generički naziv za određenu skupinu korinoidnih prstena koji sadrže kobalt te imaju biološku aktivnost kod ljudi. Primarno djeluje kao koenzim u posrednom metabolizmu i igra određenu ulogu u metabolizmu aminokiselina. Ključni simptom kod nedostatka vitamina B12 je makrocitna megaloblastična anemija koja se teško razlikuje od anemije uzrokovane nedostatkom folata zbog međusobno povezanih funkcija oba vitamina. Drugi ključni simptomi su neurološki poremećaji (parestezije, slabost nogu, gubitak pamćenja) (EFSA, 2015).

EFSA je u svojem znanstvenom mišljenju objavila da gastrointestinalna apsorpcija vitamina B12 iznosi 40 % te postavila adekvatan unos kobalamina (AI) za odrasle koji iznosi 4 µg/dan (EFSA, 2015).



2.1.1.2 Toksikokinetika kobalta

Kobalt je izrazito toksičan u većim dozama. Kumulativna, dugoročna izloženost čak i pri niskim koncentracijama može dovesti do nepovoljnih zdravstvenih posljedica te oštetiti razne organe i tkiva (Lauwerys i Lison, 1994; Barceloux, 1999a). Kobalt štetno djeluje na rad štitnjače, pluća, kožu i imunološki sustav (Simonsen i sur., 2012).

Mehanizam toksičnosti kobalta još nije u potpunosti razjašnjen, ali bi jedan od mogućih načina djelovanja bio da kobalt ima visok afinitet prema sulfhidrilnim grupama koje mogu uzrokovati inhibiciju ključnih enzima. Kod sisavaca kobalt je citotoksičan i genotoksičan (Simonsen i sur., 2012).

Nekoliko je istraživanja pokazalo da apsorpcija i inhalacija kobalta ovisi o vrsti kobaltova spoja. Pri profesionalnoj izloženosti udisanjem kobaltove prašine pri koncentraciji od 0,002 i 0,01 mg/m³ dolazi do nadražaja dišnih puteva. Više koncentracije mogu uzrokovati pneumokoniozu koja je primijećena pri profesionalnoj izloženosti kobalt-volframovim karbidima, ali ne i kod radnika izloženih samom kobaltu. Izloženost kobaltu preko kože izaziva alergijski dermatitis (Tokar i sur, 2013).

Kronična oralna primjena visokih razina kobalta za liječenje anemije može uzrokovati gušavost i epidemiološke studije ukazuju da je pojava gušavosti češća u području koje sadrži povišene razine kobalta u vodi i tlu. Gušavost kod djece uočena je prilikom oralne primjene od 3 do 4 mg/kg tijekom liječenja anemije srpastih stanica. Intravensko izlaganje kobaltu može uzrokovati povećanje krvnog tlaka, usporeno disanje, zujanje u ušima i gluho u radi oštećenja živaca. Kardiomiopatija sa znakovima kongestivnog zatajenja srca povezana je s prekomjernim uzimanjem kobalta (>10 mg po danu). Kod životinja davanje injekcija kobalta može uzrokovati degeneraciju miokarda dok kod štakora dolazi do hiperglikemije (Lison, 2015).

Na temelju eksperimentalnih studija na životinjama kobaltov je sulfat klasificiran kao umjereno otkrivani kancerogen (NTP, 2011). Kod štakora i miševa inhalacija kobaltova sulfata izaziva tumore pluća (Bucher i sur., 1999) dok kod glodavaca pod utjecajem različitih kobaltovih spojeva dolazi do pojave sarkoma (NTP, 2011). Mehanizam kojim kobalt uzrokuje stvaranje karcinoma još u potpunosti nije razjašnjen no moguće je da uključuje sprječavanje obnove DNA i time nastajanje njenog oštećenja (ATSDR, 2004).



2.1.2 Krom

Elementarni krom (Cr) otkriven je 1798. godine u rudi krokoit (PbCrO_4) (Barceloux, 1999b). Krom je sivi, tvrdi metal koji se u prirodi nalazi najčešće u trovalentnom stanju. Kromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) je ruda koja sadrži najveće količine kroma i u svojoj istoj formi može u sebi sadržavati i do 55 % Cr_2O_3 (IARC, 1980). U Europi ferokrom se najviše proizvodi u Finskoj, Francuskoj, Italiji, Norveškoj i Švedskoj, a kalijev kromat u Njemačkoj, Italiji, Švicarskoj i Ujedinjenom Kraljevstvu.

Natrijev kromat i dikromat spadaju među najvažnije spojeve kroma i uglavnom se koriste za proizvodnju kromne kiseline, kromovih pigmenata, kod štavljenja kože i za zaštitu od korozije (IARC, 1990). Količine kroma u tlu ovise o geografskom području i stupnju kontaminacije iz antropogenih izvora tako da se koncentracije kroma u tlu kreću od 1 do 1000 mg/kg s prosječnim koncentracijama od 14 do 70 mg/kg (EPA, 1984). Elementarni krom (0) ne nalazi u prirodi (zemljinoj kori) i biološki je inertan. Gotovo sav krom u prirodi nalazi se u trovalentnom obliku Cr^{+3} dok je porijeklo šesterovalentnog Cr^{+6} uglavnom industrijsko. Većina spojeva kroma su halidi, oksidi i sulfidi. Dvovalentni krom je jak reducent koji se pri kontaktu sa zrakom brzo oksidira u trovalentni krom. To objašnjava činjenicu zašto dvovalentni krom nije prisutan u biološkim sustavima. Šesterovalentni krom je druga najstabilnija forma i jak oksidans, posebno u kiselim medijima te se veže sa kisikom i stvara kromat (CrO_4^{2-}) ili dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) koji imaju jak oksidacijski kapacitet. Ovakve forme kroma u biološkim sustavima lako prolaze membranu, reagiraju i s proteinima i nukleinskim kiselinama unutar stanice tijekom čega prelaze u trovalentni oblik. Kancerogena svojstva Cr^{+6} dolaze do izražaja pri kontaktu s genetskim materijalom. Trovalentni krom (Cr^{+3}) je najstabilnija forma kroma u živim organizmima i nema sposobnost prelaska stanice membrane poput Cr^{+6} (Mertz, 1992). Također, slabije je reaktivan što ga unutar bioloških sustava uvelike razlikuje od Cr^{+6} . Neke forme Cr^{+3} , npr. Cr_2O_3 se zahvaljujući svojoj slabijoj reaktivnosti i apsorpciji unutar gastrointestinalnog trakta koriste kao markeri u proučavanju probavnih procesa (Furnival i sur., 1990).



2.1.1.2 Prijenos kroma i njegova apsorpcija

Krom u hrani može biti prisutan u anorganskoj i organskoj formi. Elementarni krom se ne apsorbira i nema nikakvu nutritivnu vrijednost (Ducros, 1992). Šesterovalentni krom pak do ljudi i životinja dospijeva isključivo inhalacijom ili kao produkt industrijskog onečišćenja. Spojevi Cr^{+6} otapaju se bolje od Cr^{+3} spojeva i kao takvi bolje se apsorbiraju u crijevima. To je dokazano i eksperimentima s izotopima gdje je potvrđeno da je sadržaj ^{51}Cr u krvi tri do pet puta viši kada je izotop dodan kao Cr^{+6} , no ukoliko se krom uzima oralno veći dio Cr^{+6} reducira se u Cr^{+3} prije nego što dođe do mjesta apsorpcije u tankom crijevu (Doisy i sur., 1976). Glavni put ulaska Cr^{+3} u organizam je kroz probavni trakt. Mehanizam apsorpcije kroma u još nije u potpunosti razjašnjen. Međutim, postotak apsorpcije kroma općenito je nizak i kreće se od 0,4 do 2 % (Anderson i Kozłowski, 1985).

Biorasploživost anorganskog kroma manja je od 3 % dok je organski krom deset puta više dostupan (Lyons, 1994). Uzroci niske biorasploživosti anorganskog kroma su brojni i vjerojatno su povezani sa stvaranjem netopivih kromovih oksida, vezanjem kroma u prirodne kelatne forme te interferencijama s različitim ionskim formama drugih metala poput Zn, Fe i V (Borel i Anderson, 1984). Osim toga, uzroci niske biorasploživosti leže i u sporijoj konverziji anorganskog kroma u bioaktivnu formu te niskoj (suboptimalnoj) količini niacina (Urberg i Gemel, 1987). Apsorpcija kroma iz hrane pojačava se prisutnošću u aminokiselinama, askorbinske kiseline, ugljikohidrata, oksalata i uz prisutnost aspirina dok fitati i različiti antacidi reduciraju koncentraciju kroma u krvi i tkivima (Hunt i Stoecker, 1996).

Apsorbirani krom krvlju cirkulira vezan za α_2 -globulin i u tkiva se transportira vezan za transferin. Transferinski su receptori osjetljivi na inzulin i s povećanjem koncentracije ovog hormona u krvi stimulira se transport receptora transferina iz vezikula unutar stanice u staničnu membranu (Kandror, 1999). Receptori koji su smješteni na površine stanice vežu kromom zasićeni transferin koji djelomično podliježe endocitozi popraćenoj otpuštanjem kroma u kiselom pH novonastalih vezikula. Kako bi se proizveo kromodulin potrebno je osloboditi krom iz molekula transferina pomoću apokromodulina (Vincent, 2000). Iz krvi se krom relativno brzo apsorbira u kosti te se također akumulira u slezeni, jetri i bubrezima (Stoecker, 1999).



Apsorbirani krom primarno se izlučuje urinom procesom glomerularne filtracije ili vezan za niskomolekularne organske transportere (Ducros, 1992). Maleni dio tako er se izlučuje kroz kosu, znoj i žuči.

Koncentracije kroma u plazmi govore o izloženosti i Cr^{+3} i Cr^{+6} dok unutarstani ni krom govori o izloženost samo Cr^{+6} . Razlog leži u tome što samo Cr^{+6} ima sposobnost prodiranja u eritrocite (Minoia i Cavalleri, 1988). Osim toga, niska koncentracija Cr^{+6} u eritrocitima govori o tome da količina Cr^{+6} nije nadmašila redukcijsku sposobnost krvne plazme prema Cr^{+6} (Barceloux, 1999b). Dosadašnja istraživanja pokazala su da određivanje koncentracije kroma u krvi nije dobar pokazatelj statusa unosa kroma i stoga se ne može koristiti za dijagnosticiranje njegova nedostatka u organizmu.

2.1.1.3 Toksičnost kroma

Krom spada u jedan od manje toksičnih elemenata u tragovima. Kancerogeni efekt šesterovalentnog kroma otkriven je tek krajem 19. stoljeća a kada su prvi puta opisane pojave tumora u radnika koji su radili s kromovim pigmentima u Škotskoj. Tridesetih godina 19. stoljeća objavljene su razne studije koje opisuju pojavu raka pluća kod radnika koji su u kontaktu sa solima kroma, te je tijekom 1936. godine kod radnika u Njemačkoj otkrivena profesionalna bolest uzrokovana kromom. Od tada pa do danas krom se proučava kao mineral s toksičnim efektima na žive organizme (Cohen i sur., 1993).

Krom je uzročno povezan s pojavom mutacija i malignih bolesti. Pod odgovarajućim uvjetima, krom je u ljudi i životinja kancerogen. Njegovi biološki učinci ovise o kemijskom obliku, topljivosti i valenciji. Gotovo svi šesterovalentni kromovi spojevi jaki su mutageni. Metalni i trovalentni krom su esencijalni i netoksični. Toksičnost kroma povezana je s toksičnošću Cr^{+6} koji je topljiviji od Cr^{+3} i najmanje pet puta toksičniji (Barceloux, 1999b). Toksičnost Cr^{+3} znatno je niža od toksičnosti ostalih esencijalnih elemenata poput Cu, I, Zn, Mn i Se (Lindemann, 1996). Toksičnost Cr^{+6} -spojeva temelji se na oksidativnom oštećenju DNA (Cohen i sur., 1993) no detaljan mehanizam toksičnosti još uvijek nije poznat.

Pretpostavlja se da do genotoksičnosti dolazi zbog prijelazne forme Cr^{+5} koja nastaje unutar stanice kao posljedica redukcije Cr^{+6} u Cr^{+3} (Stearns i sur., 1995). Vanstani napak redukcija Cr^{+6} u Cr^{+3} -formu smatra se da ima zaštitni mehanizam (De Flora i sur., 1989). Glavni zaštitni mehanizam protiv aktivnosti Cr^{+6} u plućima i želucu je redukcija Cr^{+6} u Cr^{+3} s



NADPH-zavisnim mehanizmom koji uključuje askorbat. Studije na životinjama pokazuju da glutathion igra važnu ulogu u redukciji Cr^{+6} u eritrocitima te pokazuje određenu aktivnost u plućima (Suzuki i Fukuda, 1990).

Trovanje kromom karakteriziraju patološke anatomske promjene na plućima, bubrežima i jetri. Plućna zahvaćena hiperemija i erozija te nakon udisanja kroma dolazi do upalnih promjena na sluznici dišnog sustava. Pod utjecajem Cr^{+6} -spojeva dolazi do senzibilizacije pluća, bronhijalnog spazma ili pak anafilaktičke reakcije. Kronična izloženost kromu može uzrokovati perforaciju septuma nosa i rak pluća (Lee i sur., 2002). Akutno trovanje Cr^{+6} dovodi do akutne bubrežne tubularne nekroze koju karakteriziraju kronične promjene (intersticijske promjene) i u konačnici zatajenje bubrega (Saryani Reedy, 1988).

2.1.1.4 Krom kao esencijalni element

Schwarz i Mertz 1959. godine su pokusom sa štakorima prvi put dokazali da je krom esencijalni element (Schwarz i Mertz, 1959). U ljudi je to prvi put ispitano 1977. (Jeejebhoy i sur., 1977) te je u narednim godinama objavljeno dosta radova o kromu kao esencijalnom elementu za ljudski organizam (Anderson i sur., 1982, 1988). Glavni fokus tih godina bilo je otkriće povezanosti kroma i šećerne bolesti tipa 2 (Rabinowitz i sur., 1983) te su provedena i brojna istraživanja na životinjama (Abraham i sur., 1982, Schrauzer i sur., 1986). Nakon 1990. godine krom se poeo proučavati i kao esencijalni element u domaćih životinja.

Povezanost kroma i metabolizma ugljikohidrata prvi put je otkrivena u istraživanjima s ljudima koji su primali parenteralnu prehranu. Jeejebhoy i sur. (1977) objavili su rezultate istraživanja na ženama koje su uzimale parenteralnu prehranu kroz pet godina. Pacijentice su razvile simptome dijabetesa zajedno sa značajnom intolerancijom na glukozu i gubitkom težine. Terapija inzulinom nije bila dovoljna te se stanje pacijentica popravilo tek nakon dodatka 250 μg kroma u prehranu tako da je daljnja terapija inzulinom postala suvišna. Također, simptomi slični dijabetes melitusu nestali su nakon dodatka kroma u prehranu čime je dokazana povezanost između smanjene osjetljivosti perifernih tkiva na inzulin i nedostatka kroma (Anderson i sur., 1996).

Brojne studije pokazuju da je krom bitan za metabolizam masti i smanjuje rizik za razvoj ateroskleroze. Primjer toga su štakori i zečevi koji hranom nisu uzimali krom te su



imali povišeni ukupni kolesterol i aortnu koncentraciju lipida, te su pokazivali i povećane naslage plaka na krvnim žilama (Abraham i sur., 1982).

Također, smatra se da je trovalentni krom uključen u strukturu i ekspresiju gena kod životinja. Vežanje iona kroma za nukleinske kiseline puno je snažnije nego kod drugih metalnih iona (Okada i sur., 1982).

Brojne studije potvrđuju povezanost između kroma i metabolizma tijekom povećanog fiziološkog, patološkog i nutritivnog (prehrambenog) stresa. Potreba za kromom u ljudi i životinja povećava se tijekom razdoblja visokog stresa kao što su npr. umor, trauma, trudnoća te prilikom prehrambenog (visoki udio ugljikohidrata u prehrani), metaboličkog, fizičkog, emocionalnog i okolišnog stresa (Anderson, 1994). Izlučivanje kroma urinom pojačano je pod utjecajem stresnih čimbenika (Mowat, 1994).

Mehanizam djelovanja kroma na reproduktivne organe još uvijek nije poznat. Jedna od teorija pretpostavlja da na reprodukciju može utjecati promjena osjetljivosti na inzulin (Lindemann, 1996). Istraživanja koja se bave ispitivanjem nedostatka kroma relativno su rijetka i većina se odnosi na pokuse na životinjama u laboratoriju.

2.1.3 Bakar

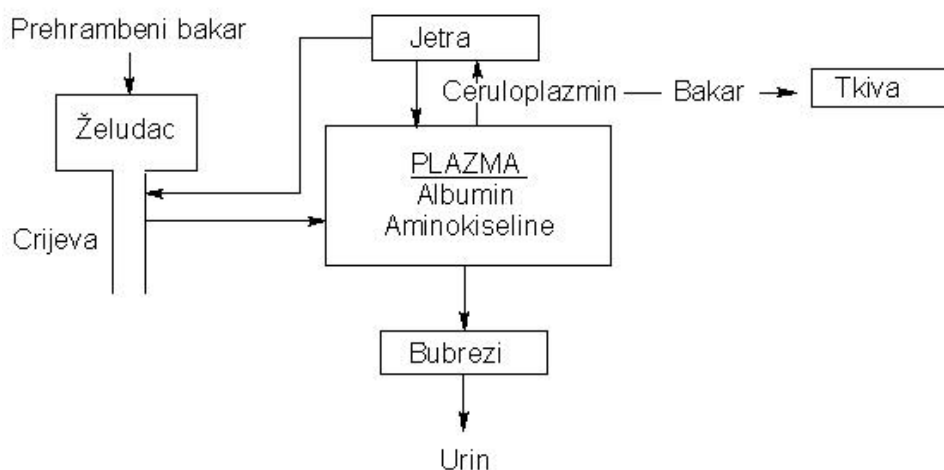
Uvijek je pred više tisućljeća prepoznao brojna korisna svojstva bakra i njegovu važnost za svoj život. Smatra se da se u Europi još 2000. godine prije Krista koristio u velikim količinama za proizvodnju bronce. Hrana, piće i voda za piće smatraju se glavnim izvorom bakra potrebnog ljudima (Tokar i sur., 2013). Nove EFSA-smjernice za unos bakra u ljudi izražene su kao adekvatan unos za odrasle muškarce od 1,6 mg/dan te za žene 1,3 mg/dan (EFSA, 2015).

U živim organizmima bakar je prisutan u dvjema formama, Cu^+ i Cu^{2+} , no većina je u obliku Cu^{2+} . Sposobnost bakra da laganom prima elektrone ukazuje na njegovu važnost u oksidacijsko-redukcijskim procesima te odlaganju i uklanjanju slobodnih radikala iz organizma (Angelova i sur., 2011).

U ljudskom organizmu prisutno je od 90 – 110 mg bakra, a najviše ga ima u jetri, mozgu, bubrezima i srcu (Thiele, 2003). U biološkim sustavima bakar se rijetko može naći kao slobodan ion, obično je vezan za specifične proteine u obliku metaloenzima i tako obavlja svoju biološku ulogu. Ujedno je i kofaktor za najmanje 30 enzima te tako ukazuje na



složenost svoga metabolizma (Vassiliev i sur., 2005). Uglavnom je vezan za albumin i ceruloplazmin te se izlučuje putem žuči (Tokar i sur., 2013). Na slici 1 prikazan je metabolizam bakra u sisavaca.



Slika 1. Mehanizam prijenosa i metabolizam bakra (Kramer i sur., 2003).

2.1.3.1 Prijenos bakra i njegova apsorpcija

Oko 55 do 75 % bakra (uzetog oralno) apsorbira se iz gastrointestinalnog trakta, primarno u dvanaesniku. Crijevna apsorpcija bakra može se smanjiti pod utjecajem cinka, željeza, molibdata i fruktoze (IOM, 2001). Stani ni transport i metabolizam bakra obuhvaća niz proteina bakra (*copper binding proteins*) i malih peptida poput albumina, ceruloplazmina, glutationa i metalotioneina koji zajedno s bakar-ATP-azom održavaju homeostazu bakra (Harris, 2000; Mercer, 2001).

Razina bakra u organizmu održava se uglavnom ekskrecijom (izlučivanjem) iako vezanje bakra na jetreni metalotionein može djelovati kao oblik skladištenja bakra. Kod sisavaca većina bakra izlučuje se putem žuči dok se mali dio izlučuje urinom. Sekrecija putem žuči, enterohepatična recirkulacija te intestinalna apsorpcija sudjeluju u reguliranju bakra u organizmima (Harris, 2000).



Oko 90 % bakra u krvi vezano je za ceruloplazmin koji je zaslužan za transport bakra u tkiva (Gropper i sur., 2009; Harris, 2001). Izlučivanje bakra je vrlo sporo, svega 10 % u 72 sata, tako da je povećana količina bakra u organizmu dugotrajan problem (Osredkar i Sustar, 2011). Pravilna apsorpcija bakra i njegov metabolizam zahtijevaju odgovaraju u ravnotežu s cinkom i manganom. Cink može ometati apsorpciju bakra u tankom crijevu, tako da osobe koje uzimaju suplemente s povećanom količinom cinka i smanjenom količinom bakra mogu imati povećani rizik za nedostatak bakra (Gropper i sur., 2009; Harris, 2001).

2.1.3.2 Biokemijske funkcije i toksičnost bakra

Bakar ima važnu ulogu u metabolizmu živih organizama jer omogućava pravilno funkcioniranje mnogih enzima (Harris, 2001). Neophodan je za sintezu kolagena i elastina, održavanje krvnih žila i vezivnog tkiva epitela u cijelom tijelu. Ima ulogu u proizvodnji hemoglobina, mijelina i melanina i omogućava normalno funkcioniranje štitne žlijezde (Gropper i sur., 2009; Harris, 2001).

Kao sastojak citokrom-c-oksidge ima važnu ulogu u kataliziranju ključne reakcije u metabolizmu energije tako da naslijedi mutacijski nedostaci mogu dovesti do teške patologije u ljudi (Hamza i Gitlin, 2002). U ceruloplazminu ima ulogu oksidacije željeza prije njegova transportiranja u plazmu. U sastavu lizil-oksidge presudan je za umrežavanje kolagenih vlakana (Kagan i Li, 2003). Također, u sastavu je enzimskog sustava bakar/cink-superoksid-dismutaze (Cu/Zn SOD) prisutnog u većini stanica, osobito u mozgu, štitnjači, jetri, plućima i krvi, i tako sudjeluje u antioksidacijskim reakcijama značajnim za očuvanje organizma od oštećenja nastalog djelovanjem slobodnih radikala (Valko i sur., 2005).

Kako je bakar esencijalna komponenta brojnih metaloenzima, tako su simptomi nedostatka bakra upravo odraz poremećaja enzimske aktivnosti (EFSA, 2015). Budući da je bakar uključen u mnoge funkcije organizma, njegov nedostatak, iako rijedak, može uzrokovati veliku paletu simptoma (Emsley, 2003; Maret i Standstead, 2006). Nedostatak se može pojaviti kao posljedica pothranjenosti, predoziranja molibdenom ili pak pretjeranog konzumiranja cinka (Maret i Standstead, 2006). Također, neke bolesti poput kronične dijareje, celijakije te Chronova bolest mogu povećati rizik za razvoj nedostatka bakra (Geerling i sur., 2000).



Simptomi nedostatka bakra su normocitna i hipokromna anemija, hiperkolesterolemija, hipopigmentacija kože i kose, leukopenija, neutropenija te mijelodisplazija. Osim toga, kod dojenadi zbog nedostatka bakra može doći i do osteoporoze, skolioze i promjena sličnih skorbutu (EFSA, 2015). Menkesov sindrom je bolest koja je vezana za X-kromosom i gen ATP7A odgovoran je za bolest. Predstavlja poremećaj metabolizma bakra što rezultira nedostatkom bakra kod muške djece. Kod ove bolesti dolazi do slabe apsorpcije bakra iz tankog crijeva što rezultira nakupljanjem bakra u enterocitima (epitelnim stanicama) te dolazi do sistemskog nedostatka bakra u tijelu. Također, blokiran je transport bakra u mozak što uzrokuje teške neurološke abnormalnosti. Bolest karakterizira neobičajna kosa, slabo dobivanje na težini, teška mentalna retardacija, neurološka oštećenja te smrt nastupa do 5. godine života (Mercer, 2001). Biomarkeri za određivanje nedostatka bakra uključuju određivanje koncentracije bakra i ceruloplazmina u serumu i urinu te određivanje enzimske aktivnosti (IOM, 2001).

Tijekom posljednjih godina nutricionisti su više zabrinuti za toksičnost bakra nego za njegov nedostatak. Jedan od razloga je povećanje koncentracije bakra u vodi za piće jer su pocinane cijevi za vodu zamijenjene bakrenim. Također, upotreba bakrenih posuda za kuhanje može povećati koncentraciju bakra u hrani. Industrijski dim i prašina koji sadržavaju bakar mogu uzrokovati metalnu groznicu (Araya i sur., 2006).

U normalnim okolnostima, homeostaza bakra osigurava da ne dođe do opterećenja bakrom. Wilsonova bolest je rijedak, autosomno recesivni poremećaj transporta bakra koji dovodi do prekomjernog nakupljanja bakra u jetri, mozgu i drugim tkivima. Bolest karakteriziraju problemi s jetrom (ciroza, kronični hepatitis, fulminantno zatajenje jetre), neurološki i psihijatrijski poremećaji te nakupljanje (odlaganje) bakra u vanjskom dijelu rožnice u obliku tzv. Kayser-Fleischerova (KF) prstena (Osredkar i Sustar, 2011).

2.1.4 Mangan

Mangan je prirodno prisutan element i esencijalni nutrijent. Jedan je od rasprostranjenijih elemenata u zemljinoj kori. Uz prosječni udio u zemljinoj kori od 0,1 % dvanaesti je najzastupljeniji element i peti najzastupljeniji metal. U prirodi ne postoji u elementarnom obliku, nego se nalazi u formi oksida, karbonata i silikata u više od 100 minerala. Najvažnija ruda mangana u prirodi je piroluzit, manganov dioksid (ATSDR, 2012).



Mangan se koristio još u prahistoriji za pigmentiranje boja. Iste mangan izoliran je 1774. godine i ime je dobio po latinskoj riječi *magnes* što znači i magnet (Tokar i sur., 2013). Mangan postoji u anorganskim i organskim oblicima. Kao bitan sastojak elika, anorganski se mangan također koristi u proizvodnji baterija te proizvodnji stakla i pirotehnike. Također se koristi u kemijskoj, kožnoj i tekstilnoj industriji i pri proizvodnji gnojiva. Anorganski pigment poznat kao mangan-ljubičasta (manganov amonijev pirofosfatni kompleks) sveprisutan je u kozmetici i također se nalazi u nekim bojama. Organski oblici mangana koriste se kao fungicidi, dodaci za loživo ulje te u medicini kao kontrastna sredstva (ATSDR, 2012).

Mangan je esencijalni metal potreban za mnoge metaboličke i stanične funkcije. U značajne enzime koji u svojoj strukturi sadrže mangan spadaju arginaza, glutamin-sintetaza, fosfoenolpiruvat-dekarboksilaza i mangan-superoksid-dismutaza. Također je kofaktor u nizu enzimskih reakcija. U prirodi postoji čak 11 oksidacijskih stanja mangana, ali je u biološkim sustavima daleko najzastupljeniji Mn^{2+} . Divalentni se mangan može oksidirati u još reaktivniju i toksičniju formu Mn^{3+} (Tokar i sur., 2013). Nove EFSA-smjernice za unos mangana u ljudi prikazane su kao adekvatan unos (AI, *adequate intake*) koji za odrasle iznosi 3 mg/dan (EFSA, 2013).

2.1.4.1 Prijenos mangana i njegova apsorpcija

Oko 1 – 5 % mangana uzetog oralno normalno se apsorbira. Utvrđena je i razlika u apsorpciji mangana između spolova, odnosno muškarci apsorbiraju znatno manje mangana u odnosu na žene. Smanjena gastrointestinalna apsorpcija mangana kod muškaraca povezana je sa statusom željeza i višim koncentracijama feritina u serumu (Aschner i Aschner, 2005).

Interakcije mangana i željeza, kao i ostalih divalentnih elemenata uzetih oralno, te su i imaju utjecaj na toksikokinetiku mangana. Željezo i mangan natječu se za isti vezni protein u serumu (transferin) i za isti transportni sustav (transporter divalentnih metala, *divalent metal transporter*, DMT1) (Tokar i sur., 2013).

U plazmi, mangan je uglavnom vezan na gama-globulin i albumin, a mala količina vezana je na transferin. Mangan se koncentrira u mitohondriju, tako da tkiva bogata tim organelama (mitohondrijima) kao što su gušterača, jetre, bubreg i crijeva imaju najviše



koncentracije mangana. Mangan lako prelazi krvno-moždanu barijeru i akumulira se u specifičnim regijama mozga (Crossgrove i Zheng, 2004).

Na apsorpciju mangana iz gastrointestinalnog trakta utječe nekoliko čimbenika. Najvažniji su koncentracija mangana u prehrani i njegova eliminacija putem žuči. Osim toga prilikom visokog unosa mangana hranom dolazi do njegove reducirane gastrointestinalne apsorpcije, pojačanog metabolizma mangana iz jetre, te povećanog izlučivanja putem žuči i gušterače (Dorman i sur., 2001, 2002). Na apsorpciju mangana mogu utjecati visok unos kalcija, fosfora i fitata (SCF, 1993; IOM, 2001; ATSDR, 2012).

Jetra preuzima mangan iz krvi te ga transportira u ekstrahepatična tkiva, primarno vezanog za transferin, alfa-2-makroglobulin i albumin (Roth, 2006). Gotovo sav mangan u krvi nalazi se u krvnim stanicama, 66 % nalazi se u eritrocitima, manja količina od oko 30 % u leukocitima i trombocitima, dok krvna plazma sadrži 4 % mangana u krvi (Milne i sur., 1990).

Raspon mangana u tkivima sisavaca kreće se od 0,3 do 2,9 µg/g mokre težine (Rehnberg i sur., 1982; Keen i Zidenberg-Cherr, 1994). Tkiva s visokim energetske potrebe (mozak) i visokim sadržajem pigmenta (npr. mrežnica, tamna koža) u sebi sadrže najveće količine Mn.

U dvovalentnoj formi mangan ulazi u stanicu nizom transportnih mehanizama metala koji uključuju DCT1, ZIP8 i ZIP14-transportere (EFSA, 2013). Tijekom vremena Mn^{+2} u plazmi prelazi u Mn^{+3} (ATSDR, 2012) iako mehanizam oksidacije nije u potpunosti razjašnjen (Roth, 2006).

Bilijarna sekrecija je glavni put za izlučivanje mangana. Bez obzira na razinu unosa, u odraslih ljudi koncentracija mangana u tkivima ostaje konstantna i kontrolirana je apsorpcijom i izlučivanjem. U jetri se mangan izdvaja iz krvi te putem žuči izlučuje u tanko crijevo. Mali dio mangana iz tankog crijeva se reapsorbira, te na taj način uspostavlja enterohepatičku cirkulaciju. Izlučivanje putem žuči slabo je razvijeno kod novorođenih životinja te izloženost manganu tijekom neonatalnog razdoblja može rezultirati povećanim dotokom mangana u mozak i druga tkiva (Aschner i Aschner, 2005). Glavni put eliminacije mangana je putem fecesa dok je izlučivanje urinom vrlo nisko (EFSA, 2013).



2.1.4.2 Biokemijske funkcije i toksičnost mangana

Mangan je neophodan element koji sudjeluje u nizu metaboličkih funkcija, uključujući i razvoj skeletnog sustava, metabolizam energije, aktivaciju određenih enzima, funkcioniranje živčanog sustava, funkcioniranje imunološkog sustava te pravilnu funkciju reproduktivnih hormona. Također je i antioksidans koji štiti stanice od djelovanja slobodnih radikala (ATSDR, 2012, IOM, 2001). Ima važnu ulogu u regulaciji stanice energije, rastu kostiju i veznog tkiva te zgrušavanju krvi (Erikson i Aschner, 2003). U mozgu, važan je kofaktor za niz enzima, uključujući i superoksid-dismutazu te za enzime koji su uključeni u sintezu neurotransmitera i metabolizam (Aschner i sur., 2007). Njegove tri primarne metaboličke funkcije su: djeluje kao aktivator enzima piruvat-karboksilaze i izocitrat-dehidrogenaze, uključujući je u zaštitu membrane mitohondrija preko superoksid-dismutaze, aktivira glikozil-transferazu koja je uključena u sintezu mukopolisaharida (Zlotkin i sur., 1995).

Nedostatak mangana uočeno je u nekoliko životinjskih vrsta, uključujući i štakore, miševe, svinje, piliće te u stoke i može rezultirati nizom biokemijskih i strukturalnih oštećenja (Santamaria, 2008). Nedostatak mangana kod životinja ima značajan utjecaj na proizvodnju hijaluronske kiseline, kondroitin-sulfata, heparina, te druge oblike mukopolisaharida koji su važni za rast i održavanje vezivnog tkiva, hrskavice i kostiju (Zlotkin i sur., 1995). Posljedice nedostatka mangana su promijenjeni metabolizam ugljikohidrata, smanjeni metabolizam glukoze, nepravilan metabolizam lipida i oslabljena sinteza i djelovanje inzulina (Santamaria, 2008). Nasuprot tome, dokaza za nedostatak mangana u ljudi je vrlo malo. Tako je u jednoj studiji primijećeno prolazni dermatitis i kristalna mijerija koji su nestali nakon ponovnog doziranja manganom (EFSA, 2013).

Toksičnost mangana prvi put je zabilježena pri profesionalnoj izloženosti kada može doći i do kronične izloženosti visokim količinama mangana ili prilikom slučajnog udisanja velikih količina toga metala. Kronično udisanje visokih koncentracija mangana povezano je s neurodegenerativnim poremećajem kojeg karakterizira poremećaj središnjeg živčanog sustava i neuropsihijatrijski poremećaji. Povijesno gledano, neurotoksičnost mangana najčešće je povezana sa zanimanjima kao što su rudarstvo, taljenje, proizvodnja baterija i proizvodnja elika (Santamaria i sur., 2007). Mozak je posebno osjetljiv na prekomjernu izloženost



manganu. Kod ljudi, pretpostavlja se da prilikom trovanja manganom dolazi do niza neurobiheviornalnih i neurofizioloških smetnji (Santamaria, 2008).

Inhalacijom visokih koncentracija mangana kod ljudi javlja se manganizam, neurološki poremećaji koji nalikuju Parkinsonovoj bolesti (Calne i sur., 1994). Povezan je s povišenim razinama mangana u mozgu, posebno u područjima mozga koja sadrže visoke koncentracije željeza nevezanog u hemoglobinu. Rana manifestacija manganizma otkriva se pojavom glavobolje, nesanicе, gubitka pamćenja, grčeva u mišićima i emocionalne nestabilnosti. Kako izloženost manganu raste tako bolest napreduje i javlja se distonija, hipokinezija, ukočenost, tremor ruku i smetnje govora (Klaassen, 2008). Inhalacijom prašine koja sadrži mangan dolazi do upalnih procesa na plućima. Izloženost manganu preko kontaminiranih izvora vode također može izazvati štetne posljedice po zdravlje slične onima od izloženosti inhalacijom (EFSA, 2013).

2.1.5 Cink

Cink je dvadeset i četvrti najzastupljeniji element u zemljinoj kori. U prirodi ne postoji u elementarnoj formi nego ga se može naći i u obliku cinkova oksida ili sfalerita. Još od antičkog doba koristio se za proizvodnju legura i u medicini (Tokar i sur., 2013). Većina stijena i bezbroj minerala sadrže cink u različitim količinama i on ulazi u zrak, vodu i tlo kao posljedica prirodnih procesa i ljudskih aktivnosti. Prilikom proizvodnje čelika, spaljivanja ugljena i otpada cink se može naći u atmosferi. Postoji oko 55 mineralnih oblika cinka, najpoznatiji su sfalerit (ZnS), smitsonit ($ZnCO_3$) i hemimorfit ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$) (ATSDR, 2005).

Kako je cink esencijalni metal, njegov nedostatak uzrokuje teške zdravstvene posljedice, dok je s druge strane toksičnost cinka relativno rijetka i javlja se samo pri izloženosti visokim koncentracijama (Tokar i sur., 2013).

Utvrđena dnevna prosječna potreba za cinkom (EAR) kod odraslih žena težine 58,5 kg iznosi od 6,2 do 10,2 mg/dan te 7,5 do 12,7 mg/dan za muškarce težine 68,1 kg. Populacijski referentni unos (PRI) za žene iznosi 7,5 do 12,7 mg/dan i za muškarce 9,4 do 16,3 mg/dan (EFSA, 2014).



2.1.5.1 Biokemijske funkcije cinka

Cink ima bitnu ulogu u nizu fizioloških funkcija i prisutan je u svakoj stanici u ljudskom organizmu. U biološkim sustavima ima tri važne funkcije: katalitičku, strukturalnu i regulatornu (King i Cousins, 2014). Uključen je u brojne aspekte staničnog metabolizma (Classen i sur., 2011). Procijenjeno je da oko 10 % ljudskih proteina potencijalno vežu cink. Neophodan je za katalitičko djelovanje više od 200 enzima (McCarthy i sur., 1992; Sandstead, 1994), a ima značajnu ulogu u imunološkoj funkciji (McCarthy i sur., 1992; Solomons, 1998), zacjeljivanju rana (McCarthy i sur., 1992), sintezi proteina, sintezi DNA i staničnoj diobi (Prasad, 1995). Cink je potreban za pravilan osjet okusa i mirisa (Heyneman, 1996; Prasad i sur., 1997) i podržava normalan rast i razvoj tijekom trudnoće, djetinjstva i adolescencije (Simmer i Thompson, 1985; Fabris i Mocchegiani, 1995; IOM, 2004; Maret i Sandstead, 2006). Vjeruje se da posjeduje antioksidativna svojstva te može zaštititi od ubrzanog starenja. Pomaže ubrzati proces zacjeljivanja nakon ozljede, iako neke studije propituju njegovu učinkovitost (Fabris i Mocchegiani, 1995; Milbury i Richer, 2008). Cinkovi ioni su u inkovita antimikrobna sredstva, čak i pri niskim koncentracijama.

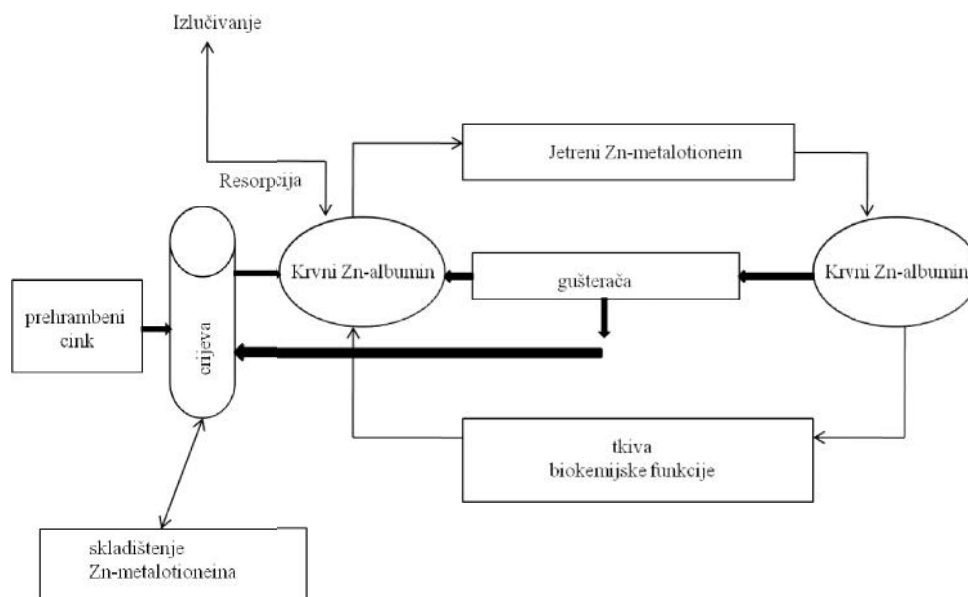
Stanice žlijezda slinovnica, prostate, imunološkog sustava i crijeva koriste cink za signalizaciju kao jedan od načina komuniciranja s drugim stanicama (Hershinkel i sur., 2007). Cink ima strukturnu i funkcionalnu ulogu u mozgu. Sastavni je dio metaloproteina neurona i glija. Modulira prijenos signala kroz kemijske sinapse aktivirane otpuštanjem glutamata (Bitanirwe i Cunningham, 2009). Igra ključnu ulogu u sinaptičkoj plastičnosti pa tako i u procesima učenja (Hambidge i Krebs, 2007; Bitanirwe i Cunningham, 2009; Nakashima i Dyck, 2009). Međutim, može biti i neurotoksin, što ukazuje da homeostaza cinka ima važnu ulogu u normalnom funkcioniranju mozga i središnjeg živčanog sustava (Bitanirwe i Cunningham, 2009).



2.1.5.2 Toksikokinetika cinka

Apsorpcija cinka iz probavnog trakta regulirana je homeostatskim mehanizmom (Tokar i sur., 2013). Apsorpcija cinka uzetog oralno je 20 – 30 % i najveći dio apsorbira se kroz tanko crijevo. Distribucija cinka u tijelu odvija se krvlju te se u krvnoj plazmi cink primarno nalazi vezan za albumin (60 – 80 %), -mikroglobulin i transferin (Plum i sur., 2010).

Većina cinka iz plazme dolazi u jetru gdje se pohranjuje vezan za metalotionein (slika 2). Na jednu molekulu metalotioneina može se vezati sedam atoma cinka koji može također i s bakrom. Biokemijska uloga metalotioneina vezana je uz detoksifikaciju pri trovanju teškim metalima, uklanjanje slobodnih radikala te preraspodjelu cinka prilikom infekcije ili stresa. Jetreni metalotionein može poslužiti kao skladište cinka u slučaju njegovog nedostatka (Salgueiro i sur., 2000).



Slika 2. Metabolizam cinka u sisavaca (Salgueiro i sur., 2000).

Koncentracija cinka u krvnoj plazmi iznosi 1 mg/L, što me utim nije dovoljno osjetljiv pokazatelj statusa cinka u organizmu. Nove studije pokazuju da je u obzir potrebno uzeti čak 32 potencijalna biomarkera da bi se ustanovila njegova koncentracija. Sadržaj cinka u tijelu odraslog muškarca je 2,5 g dok odrasla žena ima 1,5 grama. Većina tjelesnog cinka



(85 %) nalazi se u miši ima i kostima. Cink se iz organizma izlučuje kroz feces, urinom i znojenjem (EFSA, 2014).

U stanici je 30 – 40 % cinka smješteno u samoj jezgri, 50 % u citosolu dok je ostatak vezan na staničnu membranu. Stanični cink ima efikasnu homeostatsku kontrolu koja onemogućava akumulaciju cinka u suvišku. Stanična homeostaza cinka posredovana je dvjema proteinskim obiteljima: cink-importer koja sadrži 14 proteina koji transportiraju cink u citosol i cink-exporter koja sadrži 10 proteina i oni prenose cink izvan citosola (Plum i sur., 2010).

Nedostatak cinka karakterizira zaostajanje u rastu, gubitak apetita, alopecija, proljev, oslabljen imunološki sustav, kognitivne smetnje, dermatitis, slabo zacjeljivanje rana te smanjena seksualna funkcija (Tokar i sur., 2013). Do nedostatka cinka obično dolazi zbog njegova nedovoljnog unosa ili nedovoljne apsorpcije. Osim toga nedostatak cinka može nastati i zbog njegova povećanog gubitka ili zbog povećane potrebe za njim. Svi nedostaci uglavnom su povezani s nekim kroničnim bolestima kao što su malapsorpcija, *acrodermatitis enteropathica*, kronične bolesti jetre i bubrega, dijabetes, karcinom i druga kronična oboljenja (Osredkar i Sustar, 2011).

Iako spada u esencijalne metale, višak cinka može biti štetan. Pretjerana apsorpcija cinka smanjuje apsorpciju bakra i željeza. Akutni štetni učinci visokog unosa cinka su rijetki te se manifestiraju simptomima kao što su gastrointestinalne smetnje i proljev, odnosno mučnina, povraćanje, gubitak apetita, grčevi i glavobolja (Osredkar i Sustar, 2011). Udisanjem cinkova oksida javlja se metalna groznica koju karakterizira groznica, bol u prsima, zimica, kašalj, dispneja, mučnina, bol u mišićima, umor i leukocitoza. Nakon dugoročnog izlaganja manjim dozama cinka javlja se smanjena prehranbena apsorpcija bakra što dovodi do ranih simptoma nedostatka bakra, kao što su smanjen broj eritrocita (Tokar i sur., 2013).



2.2 Esencijalni elementi u tkivima morskih sisavaca

2.2.1 Kobalt u morskim sisavcima

Kobalt je esencijalni mikronutrijent za sve morske organizme. Također je toksičan za sisavce pri relativno visokim koncentracijama ($> 17\mu\text{M}$) što se rijetko može vidjeti u morskom okolišu (Worsfold i sur., 2002). Koncentracije kobalta u vodama oceana kreću se od 20 – 40 pmol/L. Dispergirani kobaltov karbonat (CoCO_3) najzastupljenija je forma kobalta u morskoj vodi, a zatim slijedi Co^{2+} kao druga najzastupljenija specija. U morski okoliš dopijeva kao posljedica rudarskih aktivnosti i stoga su određene koncentracije i od 4,5 mg/L. Antropogena emisija kobalta u atmosferu manja je od prirodnih tokova. 79 % kobalta koji se transportira rijekama precipitira se u ušima rijeka (Bjerregaard i sur., 2015).

U prijašnjim istraživanjima kobalt je odreivan pri masovnom uginu u običnih tuljana (*Phoca vitulina*) 2002. godine na obalama Sjevernog mora te su najviše koncentracije određene u kostima i tiroidnoj žlijezdi (0,094 i 0,089 $\mu\text{g/g}$ suhe težine). Koncentracija kobalta u masnom tkivu rasla je sa smanjenjem debljine masnog sloja, dok je sa druge strane koncentracija u bubregu negativno korelirala s debljinom masnog tkiva (Agusa i sur., 2011). Kannan i sur. (2006) su u jetri bolesnih i oslabljenih južnih morskih vidra (*Enhydra lutris nereis*) pronašli znatno više koncentracije kobalta nego u zdravih životinja. Time su potvrdili hipotezu da oksidacijski stres bitno narušava homeostazu esencijalnih metala. Kobalt je konstituent vitamina B12 koji je pak esencijalan za metabolizam homocisteina. Razina homocisteina raste u krvi bolesnih sisavaca i na kraju izaziva peroksidaciju lipida i oksidativni stres. Da bi se tkiva sisavaca zaštitila od oksidativnog stresa, dolazi do pojačane sinteze vitamina B12, a time i potreba za kobaltom (Kannan i sur., 2006).

U tkivima ulješure (*Physeter macrocephalus*) pronađene u talijanskom dijelu Jadranskog mora tijekom 2014. godine određene su koncentracije kobalta manje od 0,010 mg/kg mokre težine (Squadrone i sur., 2015).

Najveće dosad izmjerene koncentracije kobalta u morskih sisavaca iznosile su 1,4 do 14,2 mg/kg suhe težine u mišićima, jetri i koži običnih dupina (*Delphinus delphis*) podrijetlom s portugalske obale Atlantskog oceana u razdoblju od 1998. do 2002. (Carvalho i sur., 2002). S druge strane, koncentracije kobalta manje od 0,18 $\mu\text{g/g}$ određene su u različitim istraživanjima: u tkivima običnih dupina (*Delphinus delphis*) podrijetlom sa atlantske obale i



na enih od 1995. do 1998. (Zhou i sur., 2001), u koži i masnom tkivu četiri vrste malih kitova (Cetacea) od 2001. do 2008. s atlantske obale Portugala (Aubail i sur., 2013), u jetri i bubregu pet vrsta kitova zubana (Odontoceti) sa sjeverozapadne obale Pirinejskog poluotoka od 2004. do 2008. (Mendez-Fernandez, 2014). Također, koncentracije kobalta manje od 0,02 mg/kg mokre težine izmjerene su u masnom tkivu i jetri običnih dupina (*Delphinus delphis*) pronađenih 2004. godine na Novom Zelandu, pri čemu je samo u bubregu određeno 0,03 mg/kg mokre težine kobalta (Stockin i sur., 2007).

Istraživanja koncentracija kobalta u pet vrsta dupina s obala Brazila od 1997. do 1999. godine pokazala su koncentracije u jetri manje od 0,043 µg/g suhe težine (Kunito i sur., 2004). Slične vrijednosti kobalta u jetri (0,041 µg/g suhe težine) izmjerene su u plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s obala Japana pronađenih od 1977. do 1982. (Agusa i sur., 2008). U istraživanju provedenom na jugoistočnim obalama Atlantskog oceana u periodu od 2003. do 2005. u koži dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) određeno je od 0,39 do 0,73 µg/g suhe težine kobalta, a maksimalna koncentracija određena je u mlade ženke i iznosila je 1,58 µg/g suhe težine (Stavros i sur., 2007). U koži i jetri dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) s obala Južne Karoline i Floride pronađeno je maksimalno 0,054 µg/g suhe težine kobalta (Stavros i sur., 2011). Količina kobalta bila je podjednaka kod uginulih i ulovljenih jedinki.

2.2.2 Krom u morskim sisavcima

U morski okoliš krom dospjeva iz prirodnih i antropogenih izvora. Primarni prirodni izvor kroma je kontinentalna prašina (ATSDR, 2012). Antropogeni izvori doprinose sadržaju kroma u okolišu u mnogo većem postotku od prirodnih izvora, te uključuju izgaranje plina, ugljena i nafte, emisiju iz metalne industrije, te otpadne vode galvanske, kožne i tekstilne industrije (ATSDR, 2012). Iako su izvori kroma u morskom okolišu poznati, malo se zna o njegovoj sudbini, transportu i specijacijama. Šesterovalentni krom je dominantni oblik kroma u moru te mu je vrijeme zadržavanja od 4,6 do 18 godina (ATSDR, 2012; Pettine i Millero, 1990). Koncentracije ukupnog otopljenog Cr^{+6} u prirodnim vodama kreću se od 1,2 nmol/L u nezagaćenom području do 365 nmol/L u području koje obiluje otpadnim vodama.

U morskom okolišu krom je prisutan i u Cr^{+6} i u Cr^{+3} -formi koje su pod strogim utjecajem redoks-uvjeta dominantna specija je kromatni ion Cr^{+6} . Udio kromata u morima Mediterana iznosi od 3 – 4 nmol/L dok se koncentracije Cr^{+3} kreću ispod 1 nmol/L. U morski



okoliš krom dopiyeva iz industrije galvanizacije, kožne industrije, te industrije boja i impregnacije drveta. Prosje an faktor oboga enja sedimenta u priobalnim podru jima i jezerima iznosi 2,2 dok je antropogeni mobilizacijski faktor 1,6. Akutnu toksi nost u riba krom izaziva pri koncentracijama iznad 10 mg/L. Subletalni efekt na razli ite morske organizme (fitoplankton, riba) ima pri koncentraciji od 10 $\mu\text{g/L}$ (Bjerregaard i sur., 2015). Akutni i kroni ni negativni u inci kroma na toplokrvne organizme uglavnom su uzrokovani Cr^{+6} -spojevima dok je malo uvjerljivih dokaza o toksi nim u incima uzrokovanih spojevima Cr^{+2} ili Cr^{+3} . Tako je na primjer utvr eno da je proliferacija limfocita u novoro enih obi nih tuljana (*Phoca vitulina*) bila nepromijenjena tijekom izlaganja koncentracijama Cr od 5,0 mg/L kroz 5 dana (Eisler, 2010).

Op enito, tijelo sisavaca bez ikakvih štetnih posljedica može tolerirati 100 – 200 puta više koncentracije kroma od njegove koli ine u tijelu. U sisavaca želu ana kiselina reducira Cr^{+6} u Cr^{+3} ija je gastrointestinalna apsorpcija manja od 1 % (Förstner i Wittmann, 1983). Šesterovalentni krom u morskih sisavaca brže se apsorbira od trovalentnog kroma te je oko 100 puta toksi niji i najviše se akumulira u eritrocitima (Eisler, 2010). Malo je znanstvenih studija koje se bave one iš enjem mora i morskih sisavaca, u kojima je odre ivan šesterovalentni krom. Glavni razlog je taj da se u biološkim sustavima Cr^{+6} reducira u Cr^{+3} te se Cr^{+6} ne može direktno mjeriti. Dostupan je prili an broj istraživanja koji se referiraju na koncentracije kroma u tkivima morskih sisavaca. Istraživanja se uglavnom odnose na odre ivanje ukupnog kroma i u ve ini istraživanja u kitova koncentracije su vrlo niske, manje od 1 mg/kg (Wise i sur., 2009).

Me utim, u koži crnog lednog kita (*Eubalaena glacialis*) prona eno je ak 7,1 mg/kg kroma na mokru težinu što je puno više nego u dosadašnjim studijima na morskim sisavcima (Wise i sur., 2008). Kako je apsorpcija trovalentnog kroma u morskih sisavaca jako slaba, dobiveni podaci ukazuju da izloženost Cr^{+6} u ovako visokoj koncentraciji izaziva veliku zabrinutost za morske sisavce (Wise i sur., 2008).

U prijašnjim istraživanjima u obi nih tuljana (*Phoca vitulina*) jako prokrvljeni organi nisu sadržavali toliko puno kroma kao na primjer mozak (Duinker i sur., 1979). Koncentracije kroma (masa po masi mokre tvari) iznosile su 0,15 – 0,59 mg/kg u bubregu, 0,7 – 1,2 mg/kg u srcu, 0,8 – 1,4 mg/kg u slezeni i 1,0 – 2,8 mg/kg u mozgu (Duinker i sur., 1979). Me utim, koncentracije niže od 0,5 mg/kg mokre tvari na ene su u masnom tkivu obi nih tuljana (*Phoca vitulina*) (Duinker i sur., 1979) i koži kitova (Cetacea) prona enih kraj Korzike (Viale, 1978).



Koncentracije kroma u jetri tihooceanskih bjelobokih dupina (*Lagenorhynchus obliquidens*) na enih duž ameri ke obale Atlantskog oceana od 1987. do 1988. godine iznosile su 5,9 mg/kg mokre tvari. U istom istraživanju u jetri obi nog (*Delphinus delphis*) i dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) sadržaj kroma bio je manji od 3,3 mg/kg suhe tvari (Kuehl i sur., 1994). Iako 9,4 mg/kg suhe težine kroma prona eno je u obi nog dupina (*Delphinus delphis*) s atlantske obale Francuske; iako se smatra da ne dolazi do akumulacije kroma sa staroš u jedinke, najviše koncentracije određene su u starih jedinki (Holsbeek i sur., 1998). Razlike u koncentracijama kroma vezane uz spol uočene su u bubregu muške jedinke obi nog dupina (*Delphinus delphis*) gdje je utvrđena koncentracija od 4,37 mg/kg mokre težine, dok kod ženki nije prona en krom (Bennett i sur., 2001).

Kod ulješura (*Physeter makrocephalus*) prona enih u talijanskom dijelu Jadranskog mora tijekom 2014. godine krom je određen u svim tkivima (mozak, miši , jetra i bubreg) što je sukladno njegovoj ulozi esencijalnog metala (Squadroni i sur., 2015). Potvrđeno je da se krom preferirano ne akumulira u nekom od organa.

Koncentracija kroma u jetri Blainvilleovog (*Pontoporia blainvillei*) s brazilske obale u periodu od 1997. do 1999. godine bila je viša u odnosu na istu vrstu dupina s južnije argentinske obale oko Buenos Airesa u periodu od 2001. do 2007. godine (Kunito i sur., 2004). Smatra se da prisutnost kroma u tkivima dupina sa brazilske obale upućuje na one iš enje antropogenim izvorima poput tekstilne i kožne industrije (Panbianco i sur., 2012).

Tijekom 1987. i 1988. godine zabilježena je masovan pomor dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) diljem atlantske obale Sjedinjenih Ameri kih Država. Pri tome je u jetri atlantskog bjelobokog dupina (*Lagenorhynchus acutus*) prona eno iako 5,9 mg/kg mokre težine kroma, dok su koncentracije u ostalim dvjema jedinkama, dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) i obi nog dupina (*Delphinus delphis*) bile ispod 3,3 mg/kg mokre težine (Kuehl i sur., 1994).

Agusa i sur. (2011) određivali su koncentracije elemenata u tragovima u grenlandskih tuljana (*Phoca groenlandica*) s obala Baffinova otoka u Kanadi. Najviše koncentracije kroma od 22 mg/kg suhe težine prona ene su u testisima (srednja vrijednost 0,95 mg/kg suhe težine), a zatim slijede u bubrezima (0,94 mg/kg suhe težine) i miši u (0,79 mg/kg suhe težine). Kod kratkoglavih patuljastih ulješura (*Kogia simus*) prona enih na obalama Južne Karoline u periodu od 1990. do 2011. godine koncentracije kroma u bubregu i jetri bile su manje od 1,0 mg/kg mokre težine te su najviše koncentracije određene u jetri muških jedinki (Reed i sur., 2015).



Mali broj istraživanja bavio se odreivanjem kroma u koži morskih sisavaca, (Thompson, 1990). Tako je u istraživanju provedenom na jugoistočnim obalama Atlantskog oceana u koži dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) pronađeno manje od 1 mg/kg suhe težine kroma (raspon od 0,08 do 2,2 mg/kg suhe težine) (Stavros i sur., 2007). U istraživanju nije uočena razlika u koncentraciji kroma s dvije različite lokacije iako je jedna od njih bila izrazito kontaminirana kromom (Stavros i sur., 2007). Pretpostavlja se da je krom u inkovito reguliran homeostazom ili je pak prisutan u formi koja nije dostupna za apsorpciju ingestijom u dupina (Stavros i sur., 2007). Yang i sur. (2002) sugerirali su da krom u koži Dallovog obalnog dupina (*Phocoenoides dalli*) nije u heksavalentnoj formi jer bi u suprotnom izazvao dermatitis i alergijske reakcije na koži. Da bi se otkrili potencijalni toksini u tkivima kroma na morske sisavce potrebno je odrediti specije kroma (Stavros i sur., 2007). U koži Dallovog obalnog dupina (*Phocoenoides dalli*) s obale Japana određeno je 0,140 mg/kg mokre težine kroma (Yang i sur., 2006). U masnom tkivu sadržaj kroma bio je 0,516 mg/kg mokre težine dok je u ostalim tkivima manji od 0,23 mg/kg mokre težine.

U tkivima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s Mediterana utvrđeno je da se krom preferencijalno ne akumulira u nekom od organa, ali su najveće količine u masnom tkivu, zatim u mozgu, melonu i plućima (Cardellicchio i sur., 2000, 2002). Kako toksičnost kroma ovisi o njegovoj valenciji, za utvrđivanje toksičnih efekata bilo bi potrebno utvrditi njegovo oksidacijsko stanje (Cardellicchio i sur., 2002).

Law i sur. (2003) su u istraživanju na malim kitovima (Cetacea) s istočne obale Australije pronašli najviše koncentracije kroma u jetri odrasle ženke dobrog dupina (*Tursiops truncatus*), čak 1,2 mg/kg na mokru težinu, dok su u bubregu bile ispod 0,18 mg/kg mokre težine. U jetri dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) s obala Južne Karoline sadržaj kroma bio je manji od 0,1 mg/kg mokre težine (Beck i sur., 1997). U organima pet vrsta kitova s talijanskih obala pronađenih u periodu od 2000. do 2009. godine, koncentracije kroma kretale su se u rasponu od 0,03 do 13,56 mg/kg suhe težine (Bellante i sur., 2009).

Hansen i sur. (2016) određivali su koncentracije kroma u jetri 16 vrsta kitova (Cetacea) s obala pacifičkih otoka pod upravom Sjedinjenih Američkih Država u periodu od 1997. do 2013. U jetri dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) koncentracije kroma kretale su se od 0,29 do 3,86 mg/kg mokre težine, a u jetri plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) od 0,05 do 0,86 mg/kg mokre težine (Hansen i sur., 2016).

Agusa i sur. (2008) u svom radu zabilježili su značajnu razliku u akumulaciji kroma u tkivima fetusa i odraslih plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s obala Japana. Tkiva fetusa imala su više koncentracije kroma od odraslih jedinki no kod jednih i drugih najveće



koncentracije kroma pronađene su u plućima (ženski fetus čak 13 mg/kg suhe težine, odrasli mužjak 9,0 mg/kg suhe težine).

2.2.3 Bakar u morskim sisavcima

Koncentracije bakra u oceanu kreću se od 1 nmol/L u površinskim dijelovima do 3 – 5 nmol/l na dnu oceana. Devedeset posto bakra u vodi nalazi se u formi $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Bakar ima relativno visoku toksičnost za vodene organizme. U otvorenim oceanima, gdje su koncentracije organskih kelatora niske, relativno mala povećanja prirodne razine bakra mogu inhibirati fotosintetsku aktivnost u površinskim dijelovima. Upotreba bakrovog sulfata kao algicida ili za tretiranje parazita u škrgama riba može dovesti do toksičnih učinaka na morske sisavce (Bjerregaard i sur., 2015).

Koncentracije bakra u tkivima morskih sisavaca često prelaze vrijednosti od nekoliko desetina $\mu\text{g/g}$ suhe težine. Velike razlike u koncentracijama u literaturi ukazuju na utjecaj brojnih fizioloških i ekoloških čimbenika, od one ishrane, geografskog položaja, prehrane, starosti, spola, vrsti tkiva te metaboličke stope (Das i sur., 2003). Tako su niske koncentracije bakra od 0,4 $\mu\text{g/g}$ suhe težine utvrđene u krvi Weddellova tuljana (*Leptonychotes weddellii*) (13 godina) s Antarktika (Yamamoto i sur., 1987). Maksimalne vrijednosti od 1200 $\mu\text{g/g}$ suhe težine određene su u jetri morske krave (*Trichechus manatus*) s Floride (O'Shea i sur., 1984).

Borrell i sur. (2015) pokušali su određivanjem koncentracija bakra u epidermisu plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) kao neinvazivnom tkivu procijeniti koncentraciju u ostalim organima. Dobivenim istraživanjem utvrdili su da analiza epidermisa nije prikladna za praćenje i predviđanje koncentracije bakra u unutarnjim organima. Krv i kožu kao neinvazivna tkiva koristili su Bryan i sur. (2007) za procjenu stanja zdravlja dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) na Floridi. Utvrdili su da je koncentracija bakra u krvi 1,5 puta veća nego u koži te da su koncentracije bakra u koži dupina bile veće zimi nego ljeti.

Iako obično morski sisavci ne pokazuju razliku u koncentraciji elemenata u tragovima s obzirom na spol, značajne razlike pronašli su Monteiro i sur. (2016), Beck i sur. (1997) i Stavros i sur. (2007). U tim radovima niže koncentracije bakra imale su ženke od mužjaka dupina. Dobiveni rezultati mogu biti povezani s razlikama u metabolizmu između spolova budući da je poznato da ženke ranije sazrijevaju od mužjaka (Monteiro i sur., 2016).



Koncentracije bakra u prijašnjim istraživanjima u plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s različitih područja Mediterana (Monaci i sur., 1998; Cardellicchio i sur., 2000, 2002; Capelli i sur., 2000, 2008; Shoham-Frider i sur. 2016) te glavatog dupina (*Grampus griseus*) (Shoham-Frider, 2014) kretale su se u rasponu od 3 – 30 µg/g mokre težine. Law i sur. (1991) pretpostavili su da je to koncentracijsko područje bakra regulirano homeostazom dok je za sve veće koncentracije taj mehanizam narušen.

U istraživanju na pet vrsta kitova sa obala Italije u periodu od 2000. do 2009. godine koncentracija bakra također su se kretale u rasponu od 3 – 30 µg/g mokre težine (Bellante i sur., 2009). Iznimka je jedinka dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) iz 2007. godine s koncentracijom bakra u jetri od 31,13 µg/g mokre težine. U istom radu koncentracije bakra u tkivima glavatog dupina (*Grampus griseus*) bile su niže nego u tkivima plavobijelog (*Stenella coeruleoalba*) i dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) (Bellante i sur., 2009).

Visoka koncentracija bakra od 80,65 mg/kg mokre težine pronađena je u jetri novorođeneta (*neonate*) dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) na obali regije Apulija u Italiji. Osjetno niža koncentracija bakra bila je u jetri mladog dupina (19,34 mg/kg mokre težine) dok je puno niža koncentracija pronađena kod odrasle ženke sa istog područja (8,29 mg/kg mokre težine) (Storelli i Marcotrigiano, 2000). Isto su pronašli i Wafo i sur. (2014) u jetri mladih plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) sa obala Francuske u periodu od 2002. do 2009. godine. Pri tome je znatno veća koncentracija bila je u jetri mladih dupina nego u jetri starijih jedinki. Opadaju u koncentraciju bakra s obzirom na starost dupina utvrdili su i Stavros i sur. (2007, 2011), Lavery i sur. (2008), Law i sur. (2003), Meador i sur. (1999), Wood i sur. (1996) i Hansen i sur. (2016).

U većini sisavaca, uključujući i čovjeka, koncentracija bakra u jetri veća je u novorođeneta nego kod odraslih (Underwood, 1977). Aaseth i Norseth (1986) u jetri ljudskog novorođeneta otkrili su 30 mg/kg mokre težine bakra koja se u prvoj godini života smanjila na 5 – 10 mg/kg mokre težine. Isto je potvrđeno u jetri fetusa i majke običnog dupina (*Delphinus delphis*) (Lahaye i sur., 2007a). Visoka koncentracija bakra u jetri fetusa ukazuje na bitan prijenos ovoga metala putem posteljice. Osim toga, povišena količina bakra kod potomstva (*offspring*) može biti prisutna ili zbog bioakumulacije tijekom trudnoće (s niskom stopom izlučivanja kod fetusa) ili sa specifičnim biokemijskim zahtjevom prilikom razvoja (Wagemann i sur., 1988). Drugim riječima, fetusi mogu imati ili ograničeno izlučivanje bakra putem žuči ili povišenu razinu metalotioneina u jetri da bi pohranili esencijalne metale bitne za rast i razvoj (Wagemann i sur., 1988).



Značajno povišene koncentracije bakra utvrđene su u koži gravidnih dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) u odnosu na negravidne ženke na Floridi u periodu od 2003. do 2005. godine (Stavros i sur., 2007). To može ukazivati na pojačanu potrebu embrija za bakrom tijekom skotnosti, neophodnoga za rast i razvoj. I u ljudi tijekom perioda trudnoće koncentracija bakra u serumu značajno raste (McArdle, 1998).

Ispitujući i sadržaj želuca glavatih dupina (*Grampus griseus*), Shoham-Frider i sur. (2002) pronašli su jako visoke koncentracije bakra u odnosu na jetru, odnosno 105 mg/kg mokre težine naspram 6,11 mg/kg mokre težine. Tako visoke koncentracije ukazuju na to da je prehrana glavatih dupina glavni izvor bakra. Tome zaključku pridonose izmjerene visoke koncentracije bakra od 1450 mg/kg mokre težine u jetri sipe (*S. officinalis*) s tog područja (Shoham-Frider i sur., 2002).

2.2.4 Mangan u morskim sisavcima

U morskom okolišu mangan se javlja u oksidacijskoj formi +2 s tendencijom stvaranja relativno slabih kompleksa. Tako je u morskoj vodi prisutan kao hidratizirani Mn^{2+} ili kao $MnCl^+$ (Bruland, 1983). Koncentracija otopljenog mangana u oceanima viša je u površinskim dijelovima (oko 1 nmol/L) u odnosu na dublje (0,25 nmol/L) i to vjerojatno zbog velikog utjecaja atmosferskog taloženja mangana transportiranog iz zemaljskog okruženja. Koncentracije mangana u priobalnim vodama više su za jedan red veličine nego u otvorenim vodama oceana. Antropogena emisija mangana u atmosferu manja je od njegova prirodnog toka (Bjerregaard i sur., 2015).

Uspoređujući se različita tkiva morskih sisavaca, koncentracije mangana najčešće su najviše u jetri. Najveće koncentracije određene su u jetri sjeverne morske vidre (*Enhydra lutris nereis*) od čak 47,4 mg/kg suhe težine. Nadalje, u jetri kalifornijskog morskog lava (*Zalophus californianus*) određeno je 19,2 mg/kg suhe težine mangana, u jetri običnog dupina (*Delphinus delphis*) 16,7 mg/kg suhe težine i jetri dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) 13,0 mg/kg suhe težine (Eisler, 2010). U skladu s navedenim, u istraživanjima na dupinima najviše koncentracije mangana u tkivima izmjerene su upravo u jetri: glavatih dupina (*Grampus griseus*) iz izraelskog dijela Sredozemnog mora u periodu od 1993. do 1999. godine (Shoham-Frider i sur., 2002), dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) pronađenih od 1993. do 2001. godine (Roditi-Elasar i sur., 2003), dobrih dupina (*Tursiops*



truncatus) u Levantinskom bazenu (isto ni Mediteran) od 2004. do 2006. godine (Shoham-Frider i sur., 2009), dobrih (*Tursiops truncatus*) i obi nih dupina (*Delphinus delphis*) u Portugalu u periodu od 1998. do 2002. (Carvalho i sur., 2002). Isto tako, najviši sadržaj u jetri od čak 27,3 mg/kg suhe težine određen je u dobrim dupina (*Tursiops truncatus*) s obala Floride i Južne Karoline u periodu od 2000. do 2008. godine (Stavros i sur., 2011). U istoj vrsti dupina s brazilskih obala koncentracija mangana u jetri bila je maksimalno 6,61 mg/kg suhe težine (Lemos i sur., 2013). Istraživanja pokazuju da po visini koncentracija nakon jetre slijede miši, koža i masno tkivo (Carvalho i sur., 2002). Zhou i sur. (2001) otkrili su mangan samo u jetri obi nih dupina (*Delphinus delphis*) te usporedbom spola i dobi jedinki utvrdili da su najniže koncentracije pronađene u odrasle ženke dupina.

Rasponi koncentracija mangana u organima šest vrsta kitova (Cetacea) pronađenih u Ligurskom moru kretale su se od 0,26 do 21,32 mg/kg suhe težine. Najniže vrijednosti određene su u mišima, a najviše u jetri i plućima. Većina vrijednosti bila je ispod 10 mg/kg suhe težine (Capelli i sur., 2008).

Visoka koncentracije mangana od čak 19,4 mg/kg suhe težine određena je u jetri plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) nasukanih u Ligurskom moru, dok se koncentracija mangana u ostalim tkivima smanjivala redoslijedom bubreg > srce > mozak > slezena > miši > pluća (Capelli i sur., 2000). Takav trend koncentracije mangana utvrđen je i u tkivima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s juga Italije (Cardellicchio i sur., 2000).

Mendez-Fernandez i sur. (2014) određivali su mangan u pet vrsta kitova zubana (Odontoceti) s portugalske atlantske obale od 2004. do 2008. godine. Koncentracije mangana u bubrezima svih vrsta kitova niže su od 2,5 mg/kg mokre težine, dok je u jetri plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) pronađeno 3,2 mg/kg i <2,5 mg/kg mokre težine (Méndez-Fernandez i sur., 2014). Slične vrijednosti pronađene su i u dupinima s pacifičkih otoka pod upravom Sjedinjenih Američkih Država u periodu od 1997. do 2013. godine (Hansen i sur., 2016).

Usporedbom koncentracija mangana u jetri plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) pronađenih na izraelskom dijelu Mediterana u dva različita perioda, iz 2001. godine te u periodu 2006. do 2011. godine, utvrđena je značajna razlika, odnosno viša koncentracija u jetri dupina iz perioda 2006. – 2011. godine (Shoham-Frider i sur., 2016).

U organima pet vrsta kitova pronađenih od 2000. do 2009. godine diljem talijanske obale izmjerene su koncentracije mangana od 0,4 do 12,77 mg/kg suhe težine, osim u bubregu plavobijelog dupina (*Stenella coeruleoalba*) gdje je zabilježena dosad najveća koncentracija mangana od čak 178,78 mg/kg suhe težine (Bellante i sur., 2009).



Utjecaj dobi, spola i geografske lokacije ispitivali su Stavros i sur. (2008) te su utvrdili da je koncentracija mangana u krvi mladih dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) bila veća nego u odraslih. Koriste i neinvazivna tkiva krvi i kožu utvrđeno je da su koncentracije mangana u koži dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) veće ljeti nego zimi (Bryan i sur., 2007).

Novija istraživanja u kojima se određuje mangan u tkivima kitova slijede trend zabilježen u drugim autorima. Tako se koncentracija mangana utvrđena istraživanjima na izraelskoj obali (Shoham-Frider i sur., 2014), francuskoj obali Mediterana (Wafo i sur., 2014) i obali Portugala (Monteiro i sur., 2016) smanjuje redoslijedom jetra > bubreg > miši .

2.2.5 Cink u morskim sisavcima

U morskoj vodi cink je prisutan u obliku $Zn(OH)_2$ i Zn^{2+} te je njegova koncentracija na površini oko 0,5 nmol/L dok se u dubljim dijelovima mora ona kreće od 2 do 10 nmol/L. U morski okoliš cink dopijeva zbog posljedica rudarskih aktivnosti i raznih industrijskih procesa kao što je galvanizacija (Bjerregaard i sur., 2015).

Koncentracija cinka u tkivima morskih sisavaca obično je manja od 210,0 mg/kg suhe težine, ali se u istraživanjima kreće od 1,5 do 1588 mg/kg (Stavros i sur., 2007) suhe težine. Općenito, ukoliko izuzmemo kožu, jetra sadrži najveće koncentracije cinka, nakon toga slijede bubreg i miši . Postoji značajna razlika u koncentraciji cinka unutar različitih vrsta sisavaca, te su čak mnogostruke razlike utvrđene kod iste vrste tkiva, ali kod različitih vrsta morskih sisavaca. Tako su najniže koncentracije cinka od 2 mg/kg suhe težine, određene u masnom tkivu Weddellova tuljana (*Leptonychotes weddellii*) starosti 13 godina s Antarktika (Yamamoto i sur., 1987). Maksimalna izmjerena koncentracija od 4183 mg/kg suhe težine određena je u jetri moronja (*Dugong dugon*) iz Australije (Denton i sur., 1980).

Sisavci uhvaćeni u blizini urbaniziranih i industrijaliziranih područja obično imaju znatno povišene količine cinka u tkivima. Od svih vrsta morskih organizama, uključujući i biljke i beskralješnjake, morski sisavci sadrže najniže koncentracije cinka. Cink je neophodan za normalne životne procese u morskom okolišu. Obično je vrlo dostupan i akumulira se daleko više nego je organizmu potrebno. Stoga je za tako niske koncentracije cinka u morskim sisavcima potrebno dodatno objašnjenje (Eisler, 2010).

Primarni metabolički u inak cink ima na o cinku ovisne enzime koji reguliraju RNA i DNA. Metalotioneini igraju važnu ulogu u homeostazi cinka i imaju zaštitnu ulogu od



trovanja cinkom kod životinja. Guštera a je primarni ciljani organ intoksikacije cinka kod sisavaca, nakon toga slijede kosti (Eisler, 2000a). Cink ima zaštitni učinak na jetru sisavaca, sprječava peroksidaciju lipida i stabilizira lizosomnu membranu, pomaže neurotransmisiju u mozgu te je esencijalan za zacjeljivanje rana. Nedostatak cinka kod kopnenih sisavaca ima teratogene učinke, dok za morske sisavce nema podataka o tome (Eisler, 2000a).

Koncentracija cinka u jetri morskih sisavaca pronađena na britanskoj obali kretala se od 25 do 140 mg/kg mokre težine (Law i sur., 1991). Slične vrijednosti pronađene su i u tkivima dupina na jugu Italije (Cardellicchio i sur. 2000) te duž talijanske obale (Bellante i sur. 2009). Područje koncentracija od 20 do 100 mg/kg mokre težine cinka reguliran je homeostazom dok više koncentracije upućuju na poremećaj tog mehanizma. Više koncentracije cinka mogu se pojaviti u životinja u neposrednoj blizini antropogenih izvora (Law i sur., 1991).

Zbog nedostatka dlake i žlijezda za izlučivanje, kod kitova (Cetacea) koža akumulira elemente u tragovima, poput Se i Zn (Yang i sur., 2002). Tako su Stavros i sur. (2007) u koži dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) pronađeno u Južnoj Karolini pronašli čak 1588 mg/kg suhe težine cinka. Koriste i krv i kožu kao neinvazivna tkiva za procjenu zdravlja dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), Bryan i sur. (2007) otkrili su da su najveće koncentracije cinka upravo u krvi i koži. Koncentracija cinka u koži bila je čak 45 puta veća nego u krvi. Vrlo visoke koncentracije cinka utvrđene su i u koži dupina pronađenih na obalama Portugala (Aubail i sur., 2013). To se može povezati s ulogom cinka u zacjeljivanju rana budući da igra važnu ulogu u taloženju novog kolagena na oštećenoj koži (Yang i sur., 2002) te posebno kod kitova štiti od fotooksidativnog oštećenja koje mogu uzrokovati sunčeve ultraljubičaste zrake (Emonet-Piccardi i sur., 1998). Ostali su autori također prezentirali najveće koncentracije cinka upravo u koži dupina (Monaci i sur., 1998; Carvalho i sur., 2002; Shoham-Frider i sur., 2002; Roditi-Elasar i sur., 2003; Borrell i sur., 2015).

Kod sisavaca, cink je esencijalni metal koji je uključen u metabolizam i reguliran je apsorpcijom i izlučivanjem. Zbog toga je vjerojatno da svako tkivo ima svoj način regulacije u određenom području koncentracija koji je neovisan od drugih tkiva. Nedostatak korelacije između tkiva ukazuje da se koncentracija cinka u koži ne odražava na koncentraciju u drugim tkivima (Borrell i sur., 2015). Osim toga, Bryan i sur. (2010) otkrili su da koncentracija cinka u koži dupina nije jednolika. Stoga biopsija kože kao neinvazivnog tkiva ne može poslužiti za praćenje koncentracije cinka u drugim tkivima (Borrell i sur. 2015).

Znatne razlike u koncentraciji cinka kod fetusa i mladih dupina uočili su Honda i sur. (1983). Pronašli su da koncentracija cinka opada sa starošću te se nakon toga stabilizira. Istu



povezanost pronašli su i drugi autori (Beck i sur., 1997; Zhou i sur., 2001; Kunito i sur., 2004; Stavros i sur., 2007, 2008, 2011; Agusa i sur., 2008; Wafo i sur., 2014; Hansen i sur., 2016). Tako visoke koncentracije cinka kod mladih jedinki mogu biti povezane s biokemijskim potrebama u novorođenoj ili je to neizbježna akumulacija kao posljedica niske stope izlučivanja kod fetusa (Wagemann i sur., 1988). Također, visoke koncentracije cinka u jetri mladih delfina mogu poslužiti kao rezervoar za period brzog postnatalnog razvoja (Mason i sur., 1980; Quaife i sur., 1986).

Utjecaj spola na koncentraciju cinka uo ili su Beck i sur. (1997) i Monteiro i sur. (2016). Utvrdili su da najniže koncentracije cinka u jetri (Beck i sur., 1997) i miši u (Monteiro i sur., 2016) imaju odrasle ženke. Budući da je cink esencijalan metal, njegove koncentracije se mijenjaju tijekom rasta i razvoja. Dobiveni rezultati također mogu ukazivati na razlike u metabolizmu između spolova budući da ženke sazrijevaju ranije od mužjaka (Monteiro i sur., 2016). Suprotno tome, Borrell i sur. (2015) su u koži ženke plavobijelog delfina (*Stenella coeruleoalba*) pronašli znatno više koncentracije cinka nego u koži mužjaka.

2.3 Kitovi (Cetacea)

Kitovi (Cetacea) su sisavci koji cijeli svoj život provode u vodi. Taksonomski, kitovi se dijele na dva podreda: Mysticeti (kitovi usani) i Odontoceti (kitovi zubani) (Rice, 1998).

U povijesti su Jadransko more nastanjivale dvije vrste reda kitova (Cetacea). Zastupljenija vrsta bila je obični dupin (*Delphinus delphis*), a rjeđe a dobri dupin (*Tursiops tursio* = *Tursiops truncatus*) (Brusina, 1889). Jedina vrsta koja danas stalno nastanjuje hrvatski dio Jadranskog mora iz reda kitova je dobri dupin *Tursiops truncatus* (Montagu, 1821). U njemu pak povremeno borave i neke druge vrste kitova koje redovito nastanjuju Sredozemno more, a to su najčešće plavobijeli dupin *Stenella coeruleoalba* (Mayen, 1833) i glavati dupin *Grampus griseus* (Cuvier, 1812), dok se obični dupin *Delphinus delphis* (Linnaeus, 1758) i krupnozubi dupin *Ziphius cavirostris* (Cuvier, 1823), te veliki sjeverni kit *Balaenoptera physalus* (Linnaeus, 1758) ovdje pojavljuju znatno rjeđe (Gomer i sur., 2004). Uz navedene vrste, Sredozemno more stalno nastanjuju i bijelogrli dupin *Globicephala melas* (Traill, 1809), te glavata ulješura *Physeter catodon* (Linnaeus, 1758) (Notarbartolo Di Sciara i Demma, 1994). Plavobijeli dupin, glavati dupin i obični dupin pripadaju porodici šiljatozubih delfina (Delphinidae).



Kitovi (Cetacea) se ubrajaju u ugrožene životinje te je dugi niz godina evidentan značajan pad brojnosti jedinki u populacijama gotovo svih vrsta ovoga reda te promjena zoogeografske rasprostranjenosti pojedinih vrsta. Populacija dobrog dupina u hrvatskom dijelu Jadranskog mora procjenjuje se na 220 jedinki (Gomer i sur., 1998a).

Zakonska zaštita kitova proglašena je u velikom broju država svijeta, a od 1995. godine sve vrste kitova zaštićene su u Republici Hrvatskoj Zakonom o zaštiti prirode kojim se zabranjuje hvatanje, držanje, rastjerivanje i ubijanje ove životinjske vrste (Zakon, 2005, 2008, 2011). Osim ovim zakonom kitovi su zaštićeni i Pravilnikom o zaštiti pojedinih vrsta sisavaca (Mammalia) (Pravilnik, 1995), Pravilnikom o proglašavanju divljih svojti zaštićenim i strogo zaštićenim (Pravilnik, 2009) i Sporazumom o zaštiti kitova (Cetacea) u Crnom moru, Sredozemnom moru i susjednom atlantskom području (Zakon, 2000).

2.3.1 Dobri dupin

Dobri dupin (*Tursiops truncatus*) pripada porodici Delphinidae iz podreda kitova zubana (Odontoceti), a Brusina (1889), hrvatski zoolog, zabilježio je da hrvatski naziv potječe od njegove dobro udnosti koju pokazuje prema ribarima tjeraju i im ribe u mrežu. Rasprostranjen je po cijelome svijetu, od umjereno hladnih do tropskih mora na obje hemisfere, uglavnom u obalnim područjima. Dobri dupini uglavnom ne prelaze 45. paralelu prema polovima, osim oko Velike Britanije i sjeverne Europe (Jefferson i sur., 1993; Rice, 1998).

Većina autora (Leatherwood i Reeves, 1983; Baird i sur., 1993; Jefferson i sur., 1993; Rice, 1998) složila se da prema načinu života i broju u skupinama unutar vrste, *T. truncatus* dolaze u dva oblika, kao priobalni i pužinski. Priobalni često zalaze u i naseljavaju pojedine uvale, ušća rijeka i nizvodne dijelove rijeka i žive u manjim skupinama do deset jedinki. Svojinu prehranu prilagode ribarenju uvijek, hrane i se ribom odbačenom s ribarskih brodova ili vade i ribu iz mreža. Pužinska populacija živi u otvorenim vodama daleko od kopna, u jatima od nekoliko stotina jedinki (Nishiwaki, 1972; Leatherwood i Reeves, 1983; Reeves i sur., 2002). Građom tijela su puno veći, boja trupa im je tamnija, a prsne su im peraje u odnosu na ukupnu tjelesnu duljinu manje nego u jedinki priobalnog područja (Hersh i Duffield, 1990). Duljina odraslih jedinki u prosjeku iznosi 2,5 do 3,5 m, a masa od 270 do 350 kg (Notarbartolo Di Sciara i Demma, 1994). Ova vrsta dupina najčešća je u zatočeništvu,



u zoološkim vrtovima, akvarijima i morskim parkovima gdje se i razmnožavaju što je prvi put opisano 1938. godine (Robecki sur., 1994).

2.3.2 Plavobijeli dupin

Plavobijeli dupin (*Stenella coeruleoalba*) ima ponešto tanki i izduženi kljun što je jedna od glavnih značajki cijelog roda koji je po tome i dobio ime prema grčkoj riječi (*stenos*) u značenju uzak, tanak. Plavobijeli su dupini zabilježeni u svim tropskim i subtropskim, toplim morima. Forcada i sur. (1990) navode njihovu rasprostranjenost u morima temperature oko 19 °C, kakav je sjeverozapadni Atlantik kao i mora oko Japana. Smatraju se i stalnim stanovnicima Sredozemnog mora dok su u Jadranskom moru samo povremeno uočeni (Gomer i sur., 1994; Bearzi i sur., 1998). No unatoč širokom području rasprostranjenosti, najviše su istraživani u Japanu, dijelom zato što se ondje najviše ekonomski iskorištavaju, a djelom i zbog izražene pelagičnosti ili mezopelagičnosti vrste. Osim ciljanog izlova vrstu značajno ugrožava i slučajno hvatanje velikog broja životinja u mreže pri izlovu tune. Mužjaci spolnu zrelost dostižu između 7. i 15. godine, a ženke između 5. i 13. godine. Prosječna duljina spolno zrele jedinke iznosi oko 2,1 do 2,2 m. Najteža jedinka imala je oko 156 kg dok je najstarija imala 57,5 godina (Archer, 2008).

2.3.3 Glavati dupin

Glavati dupin (*Grampus griseus*) je redovni stanovnik Sredozemnog mora koji povremeno ulazi i u Jadransko more (Gomer i sur., 1998b). Rasprostranjen je diljem svijeta od umjerenih do tropskih oceana (Baird, 2008). Novorođenad glavatog dupina duljine je 1,2 do 1,5 m, dok odrasle jedinke narastu i do 3,8 m i mase oko 400 kg (Jefferson i sur., 1993). Relativno su društvene životinje te obično putuju u grupama od 10 do 50, a najveća skupina promatranih procjenjuje se na preko 4000 jedinki. Hrane se isključivo lignjama te neka istraživanja pokazuju da se hrane isključivo noću. Prehrana im također ovisi o dobi i spolu. Spolnu zrelost ženke dostižu sa starosti 8 – 10 godina a mužjaci a 10 – 12 godina. Najstariji pronađeni glavati dupin imao je 34,5 godine. U Americi i Japanu drže ih u zatočeništvu, ali relativno rijetko u odnosu na druge vrste kitova (Baird, 2008).

3. MATERIJALI I METODE



3.1. Materijali

3.1.1 Uzorci

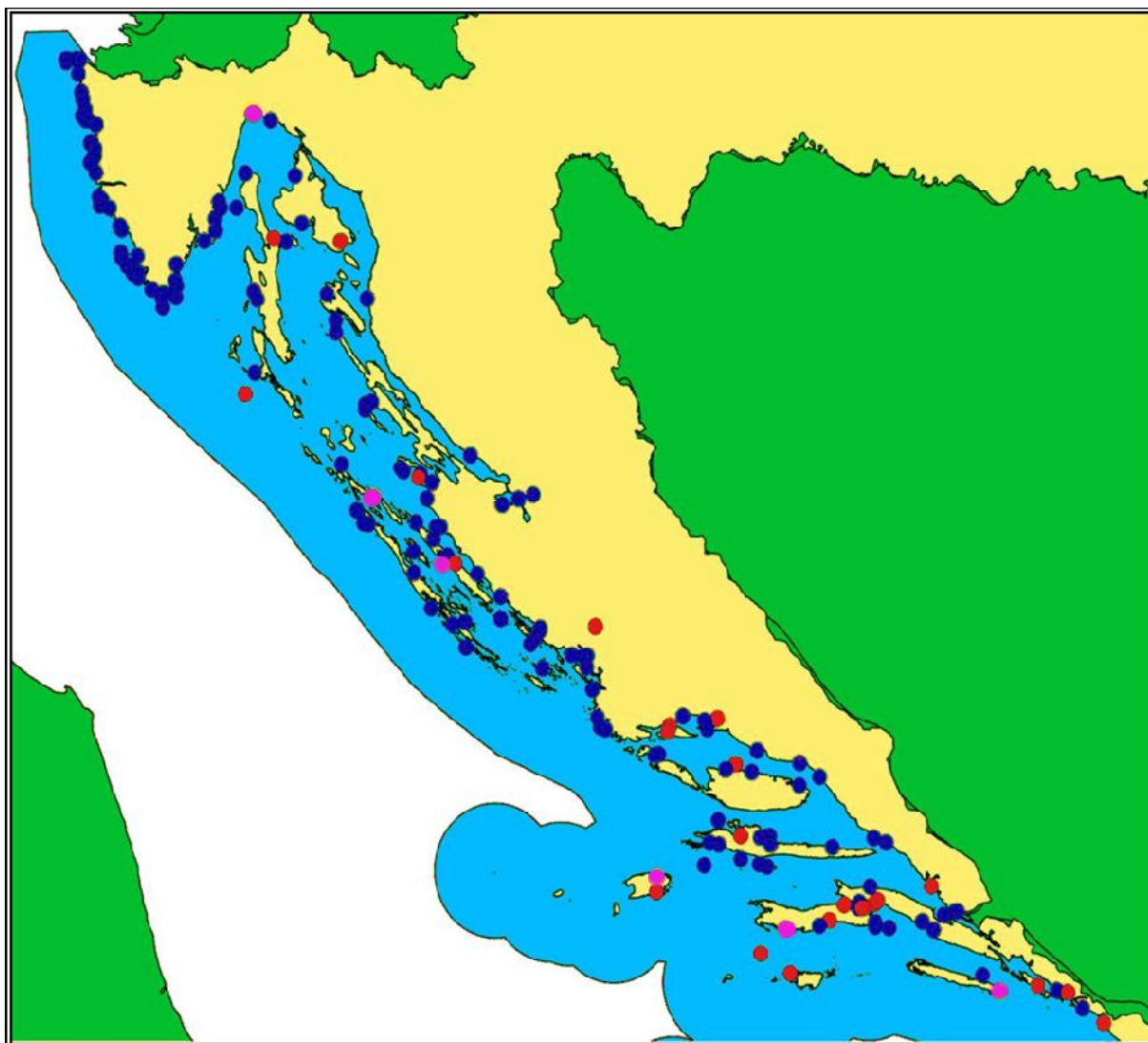
Istraživanje je provedeno na ukupno 190 dupina, odnosno 159 dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), 25 plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i 6 glavatih dupina (*Grampus griseus*) koji su pronađeni mrtvi u hrvatskom dijelu Jadranskog mora u razdoblju od prosinca 1995. do studenoga 2013. Dupini su istraženi u sklopu znanstveno-istraživačkog projekta (053-0533406-3640) Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske "Zdravstvene i biološke osobitosti populacija morskih sisavaca u Jadranu". Na Slici 3 prikazana su mjesta pronalaska ispitivanih dupina.

U ovom radu hrvatski dio Jadranskog mora podijeljen je na dva dijela: područje od Maslenice prema sjeveru smatra se sjevernim dijelom, a od Maslenice prema jugu smatra se južnim dijelom. U sjevernom dijelu prikupljene su ukupno 73 jedinke dupina od toga 68 jedinki dobrog dupina, a u južnom dijelu ukupno 117 jedinki od toga 91 jedinka dobrog dupina.

Budući da se radi o zaštiti ene životinjskoj vrsti, od 1995. Prikupljanje i obrada lešina dobrih dupina obavlja se u skladu s dopuštenjem za istraživanje dupina u teritorijalnim vodama Republike Hrvatske izdanim od nadležnih institucija. Lešine su obrađene prema istraživačkom obrascu za dupine na mjestu nalaza ili u Zavodu za anatomiju, histologiju i embriologiju Veterinarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Njihovi ostaci uvaju se u Zavodu za anatomiju, histologiju i embriologiju Veterinarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. U ovom istraživanju korišteni su uzorci tkiva mišića, bubrega, jetre, slezene, pluća i kože jedinki dupina.

Osim tkiva, u svrhu ovog istraživanja koristili su se podaci o spolu, dobi i vanjskim tjelesnim mjerama zabilježeni u istraživačkim obrascima (tablica 1). U dobrih dupina uzorci su podijeljeni u četiri grupe: odrasli mužjaci i ženke (> 7 godina), te muška i ženska mladunčad (< 7 godina). Kriterij od 7 godina uzet je zbog spolne zrelosti dupina.

Kod plavobijelog dupina uzorci su podijeljeni na mužjake i ženke jer su prikupljene odrasle jedinke dok se kod glavatog dupina nalazi samo jedna skupina i to odrasli dupini.



Slika 3. Mjesta pronalaska dupina: plava – dobri dupin (*Tursiops truncatus*), crvena – plavobijeli dupin (*Stenella coeruleoalba*), ruži asta – glavati dupin (*Grampus griseus*).



Tablica 1. Dupini iz Jadranskoga mora, njihova oznaka, datum i mjesto nalaska, spol, dob (godine), tjelesna masa (kg) i ukupna tjelesna duljina (cm).

Oznaka dupina	Datum nalaza	Vrsta (latinski naziv)	m (kg)	L (cm)	Dob (god)	Spol	Mjesto nalaska
12	21/12/1995	<i>Tursiops truncatus</i>	237,0	278	9,0	mužjak	Šibenski zaljev
13	19/04/1996	<i>Tursiops truncatus</i>		240	5,0	ženka	Banjole
20	08/10/1997	<i>Tursiops truncatus</i>	214,0	288,0	21,0	ženka	Pirovac
27	23/06/1999	<i>Stenella coeruleoalba</i>	99,0	198	11	mužjak	Skradin
32	01/11/1999	<i>Tursiops truncatus</i>	128,0	208	3	mužjak	Rovinj
34	14/11/1999	<i>Stenella coeruleoalba</i>	40,0	132	3	mužjak	Trogir
35	24/11/1999	<i>Tursiops truncatus</i>	163,0	258	14	ženka	otok Hvar
36	01/12/1999	<i>Tursiops truncatus</i>	156,0	282	13	mužjak	otok Š edro
38	12/01/2000	<i>Tursiops truncatus</i>	261,0	286	21	ženka	Obrovac
39	02/03/2000	<i>Tursiops truncatus</i>	192,0	276	26	ženka	Duboka
40	17/03/2000	<i>Tursiops truncatus</i>	288,0	288	13	mužjak	Kornati
41	27/04/2000	<i>Tursiops truncatus</i>	224,0	261	12	ženka	otok Hvar
44	20/06/2000	<i>Grampus griseus</i>		297		mužjak	otok Molat
46	03/07/2000	<i>Tursiops truncatus</i>	23,7	122	<1	ženka	otok Cres
51	15/02/2001	<i>Tursiops truncatus</i>		275	21	ženka	otok Ugljan
53	15/03/2001	<i>Stenella coeruleoalba</i>	72,0	185		mužjak	otok Kor ula
54	18/03/2001	<i>Tursiops truncatus</i>	236,0	281	17	ženka	otvoreno more
55	23/03/2001	<i>Tursiops truncatus</i>	62,0	165	2	ženka	otok Hvar
57	11/04/2001	<i>Tursiops truncatus</i>		246	7	ženka	Novigrad
60	15/06/2001	<i>Tursiops truncatus</i>			21	ženka	otok Škrda
62	19/07/2001	<i>Tursiops truncatus</i>	155,0	290	14	mužjak	otok Hvar
63	17/08/2001	<i>Tursiops truncatus</i>		200	2	ženka	Kaštel Štafili
64	09/10/2001	<i>Tursiops truncatus</i>	305,0	312	17	mužjak	Novigrad Istarski
66	06/11/2001	<i>Tursiops truncatus</i>	199,0	283	26	ženka	Split
67	21/11/2001	<i>Grampus griseus</i>	248,0	303		ženka	Pre luka
68	31/12/2001	<i>Grampus griseus</i>	305,0	318		mužjak	otok Karantuni
69	10/01/2002	<i>Grampus griseus</i>	268,0	302		mužjak	otok Mljet
70	18/01/2002	<i>Grampus griseus</i>	288,0	295		mužjak	otok Vis
71	19/01/2002	<i>Stenella coeruleoalba</i>	99,0	208	13	mužjak	otok Cres
72	05/01/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	153,0	235	10	mužjak	Nin
73	05/02/2002	<i>Stenella coeruleoalba</i>	89,5	207	17	ženka	otok Kor ula
74	08/02/2002	<i>Stenella coeruleoalba</i>	100,0	199	15	ženka	otok Bra
76	20/02/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	177,5	272	12	mužjak	Novigradsko more
78	21/02/2002	<i>Stenella coeruleoalba</i>	86,0	202	15	ženka	Orebi
79	25/02/2002	<i>Stenella coeruleoalba</i>	91,0	198	22	ženka	Pore
80	01/03/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	324,0	294	17	mužjak	otok Ugljan
81	30/03/2002	<i>Stenella coeruleoalba</i>	66,7	188	12	mužjak	otok Vis
83	25/04/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	180,0	266	11	ženka	Petr ani
84	30/04/2002	<i>Grampus griseus</i>	185,0	286		mužjak	otok Kor ula
87	16/06/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	79,0	188	5	ženka	otok Kor ula
88	18/06/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	135,0	249	11	mužjak	Nin



Oznaka dupina	Datum nalaza	Vrsta (latinski naziv)	m (kg)	L (cm)	Dob (god)	Spol	Mjesto nalaska
89	21/06/2002	<i>Stenella coeruleoalba</i>	98,0	209	23	mužjak	Split
91	11/07/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	246,0	280	13	ženka	Novigrad
92	02/08/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	32,0	134	<1	ženka	otok Murter
96	22/08/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	169,0	268	12	ženka	Pore
97	10/11/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	66,0	192	4	ženka	Pula
99	08/10/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	249,0	256	12	mužjak	otvoreno more
100	23/10/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	215,0	270	12	mužjak	Umag
101	31/10/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	98,0	212	5	mužjak	Split
102	24/12/2002	<i>Tursiops truncatus</i>	216,0	262	20	ženka	uš e Mirne
103	14/03/2003	<i>Tursiops truncatus</i>	101,0	186	2	mužjak	otok Vir
104	17/07/2003	<i>Tursiops truncatus</i>	210,0	277	20	mužjak	otvoreno more
107	24/09/2003	<i>Tursiops truncatus</i>	57,0	172	3	ženka	Malostonski kanal
108	06/10/2003	<i>Tursiops truncatus</i>	209,0	277	17	ženka	Pirovac
109	10/10/2003	<i>Tursiops truncatus</i>	69,0	198	5	mužjak	otok Hvar
110	26/10/2003	<i>Tursiops truncatus</i>	43,5	160	<1	mužjak	Baška voda
111	30/11/2003	<i>Tursiops truncatus</i>	130,0	251	10	ženka	otok Ugljan
112	20/12/2003	<i>Tursiops truncatus</i>	268,0	303	20	mužjak	otok Pelješac
113	16/01/2004	<i>Tursiops truncatus</i>	144,0	215	7	mužjak	Rovinj
114	16/02/2004	<i>Tursiops truncatus</i>		277	19	ženka	Savudrija
115	16/04/2004	<i>Stenella coeruleoalba</i>	96,0	197	22	ženka	uš e Neretve
117	24/04/2004	<i>Tursiops truncatus</i>		279	16	ženka	otok Pelješac
118	10/05/2004	<i>Tursiops truncatus</i>		191		ženka	otok Krk
120	28/05/2004	<i>Tursiops truncatus</i>	206,0	284	15	ženka	otok Mljet
121	04/07/2004	<i>Stenella coeruleoalba</i>	68,0	203	12	ženka	otok Supetar
124	01/09/2004	<i>Tursiops truncatus</i>	205,0	301	17	mužjak	Novigrad
126	14/09/2004	<i>Tursiops truncatus</i>	182,0	266	19	mužjak	otok Kor ula
127	20/09/2004	<i>Tursiops truncatus</i>	130,0	231	7	ženka	Savudrija
128	22/09/2004	<i>Tursiops truncatus</i>	60,0	190	4	ženka	Pula
129	24/09/2004	<i>Tursiops truncatus</i>	168,0	280	14	mužjak	Rovinj
131	14/12/2004	<i>Tursiops truncatus</i>	77,0	175	1	mužjak	Dugi otok
133	21/04/2005	<i>Tursiops truncatus</i>	110,0	249		mužjak	Dubrovnik
134	18/05/2005	<i>Tursiops truncatus</i>	128,0	223	3	mužjak	otok Murter
136	15/06/2005	<i>Tursiops truncatus</i>	161,0	260	7	mužjak	Rogoznica
138	16/07/2005	<i>Tursiops truncatus</i>	124,0	246	7	mužjak	otok Hvar
139	25/07/2005	<i>Tursiops truncatus</i>	239,0	294	21	mužjak	Umag
140	31/07/2005	<i>Tursiops truncatus</i>	13,0	117	<1	ženka	Lumbarda
141	19/10/2005	<i>Tursiops truncatus</i>	197,0	282	18	ženka	otok Murter
142	22/10/2005	<i>Tursiops truncatus</i>	270,0	307	23	mužjak	Rogoznica
143	25/10/2005	<i>Tursiops truncatus</i>	163,5	263	20	ženka	Omiš
144	07/11/2005	<i>Tursiops truncatus</i>				ženka	Labin
145	16/11/2005	<i>Tursiops truncatus</i>			<1	ženka	otok Pelješac
146	12/12/2005	<i>Stenella coeruleoalba</i>	77,0	179	13	ženka	otok Kor ula
149	28/04/2006	<i>Tursiops truncatus</i>	186,0	242	5	mužjak	Ližnjan



Oznaka dupina	Datum nalaza	Vrsta (latinski naziv)	m (kg)	L (cm)	Dob (god)	Spol	Mjesto nalaska
150	17/05/2006	<i>Tursiops truncatus</i>	87,0	186	4	ženka	Pore
151	01/06/2006	<i>Tursiops truncatus</i>		258	13	ženka	Savudrija
152	05/07/2006	<i>Tursiops truncatus</i>	171,0	262	21	ženka	Rijeka
156	07/11/2006	<i>Tursiops truncatus</i>	71,0	171	<1	ženka	Rovinj
157	08/11/2006	<i>Tursiops truncatus</i>	67,0	196	6	mužjak	Ližnjan
158	19/02/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	85,0	191	3	mužjak	Pula
159	10/04/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	298,0	286	22	ženka	otok Pag
162	28/05/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	216,0	300	26	mužjak	otok Vir
163	09/06/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	27,5	128	<1	ženka	otok Kor ula
167	04/08/2007	<i>Tursiops truncatus</i>		261	10	ženka	otok Rab
168	05/08/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	89,0	199	3	mužjak	otok Šolta
169	20/08/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	314,0	298	24	mužjak	Savudrija
170	24/08/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	222,0	288	17	mužjak	otok Hvar
171	27/08/2007	<i>Tursiops truncatus</i>		290	22	ženka	otok Pag
172	12/09/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	100,0	227	6	mužjak	Novigrad
173	21/09/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	167,0	291	21	ženka	Ližnjan
174	30/09/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	38,0	146	<1	ženka	Pisak
175	05/10/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	47,0	162	2	ženka	Živogoš e
177	06/12/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	234,0	322	19	mužjak	Rogoznica
178	19/12/2007	<i>Tursiops truncatus</i>	148,0	275	12	mužjak	otok Bra
179	11/01/2008	<i>Stenella coeruleoalba</i>	59,0	192	11	mužjak	otok Krk
180	06/02/2008	<i>Stenella coeruleoalba</i>	68,0	204	?	ženka	otok Šipan
181	19/04/2008	<i>Tursiops truncatus</i>			5	ženka	otok Kor ula
183	10/05/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	218,0	267	14	ženka	otok Hvar
184	10/05/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	11,5	118	<1	mužjak	otok Hvar
186	17/05/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	204,0	299	16	ženka	Makarska
189	11/06/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	8,0	99	<1	ženka	Zadar
191	07/07/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	47,5	182	<1	mužjak	Umag
192	28/07/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	35,0	132	<1	ženka	Kornati
193	04/08/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	79,0	193	3	mužjak	otok Hvar
194	09/08/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	206,0	285	20	mužjak	otok Hvar
195	28/10/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	154,0	272	27	mužjak	Barbariga
196	30/10/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	166,0	280	26	ženka	Rovinj
197	31/10/2008	<i>Tursiops truncatus</i>			<1	mužjak	otok Cres
198	06/11/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	117,0	226	5	ženka	Mljetski kanal
200	26/11/2008	<i>Tursiops truncatus</i>	277,0	298	28	mužjak	Dugi otok
202	03/12/2008	<i>Tursiops truncatus</i>			<1	ženka	Medulin
203	24/01/2009	<i>Tursiops truncatus</i>	218,0	280,0	25,0	ženka	Klek
204	07/04/2009	<i>Tursiops truncatus</i>	80,0	193,0	4,0	mužjak	Duga Luka
205	07/04/2009	<i>Tursiops truncatus</i>	72,0	171,0	<1	mužjak	Zadar
206	08/05/2009	<i>Tursiops truncatus</i>	119,0	210,0	5,0	ženka	Pišker a
209	24/07/2009	<i>Tursiops truncatus</i>	182,0	287,0	25,0	ženka	Savudrija
210	11/10/2009	<i>Tursiops truncatus</i>	33,0	154,0	1,0	ženka	Orašac



Oznaka dupina	Datum nalaza	Vrsta (latinski naziv)	m (kg)	L (cm)	Dob (god)	Spol	Mjesto nalaska
211	21/10/2009	<i>Tursiops truncatus</i>	232,0	302,0	20,0	mužjak	Šibenski kanal
212	09/01/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	245,0	299,0	20,0	mužjak	Pakoštane
213	06/04/2010	<i>Stenella coeruleoalba</i>	109,0	15,0	<1	ženka	otok Kor ula
214	06/04/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	161,0	250,0	ispali zubi	mužjak	otok Kaprije
215	28/04/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	304,0	278,0	19	mužjak	Telaš ica
216	04/06/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	53,0	176,0	3	ženka	Fažana
217	29/06/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	160,0	281,0	13	ženka	Brijuni
218	18/07/2010	<i>Tursiops truncatus</i>			ispali zubi	mužjak	otok Obrovanj
219	07/08/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	50,0	148,0	<1	mužjak	Primošten
220	22/08/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	89,0	218,0	6	ženka	otvoreno more
221	21/08/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	194,0	276,0	21	mužjak	zaljev Budava
222	27/08/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	129,0		ispali zubi	mužjak	Pore
223	28/08/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	132,0	246,0	6	mužjak	Pore
225	22/09/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	163,0	264,0	11	ženka	Rovinj
227	28/10/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	90,0	212,0	4	mužjak	Pore
228	22/11/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	194,0	274,0	27	mužjak	Trstenik
231	29/11/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	137,0	233,0	8	mužjak	Njivice
232	04/12/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	247,0	273,0	19	ženka	Maman
233	05/12/2010	<i>Tursiops truncatus</i>			ispali zubi	mužjak	Dugi otok
234	05/12/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	187,0	284,0	20	ženka	Dugi otok
235	09/12/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	117,0	220,0	5	ženka	Brijuni
236	09/12/2010	<i>Tursiops truncatus</i>	135,0	272,0	25	ženka	Pore
239	05/01/2011	<i>Tursiops truncatus</i>	99,0		ispali zubi	mužjak	Iž
241	14/01/2011	<i>Tursiops truncatus</i>	314,0	288,0	22	mužjak	Bra
244	24/01/2011	<i>Stenella coeruleoalba</i>	89,0	213,0	30	mužjak	Hvar
245	10/03/2011	<i>Tursiops truncatus</i>	65,0	181,0	2	mužjak	Cres
246	11/03/2011	<i>Stenella coeruleoalba</i>	80,0	206,0	21	mužjak	Pelješac
247	19/03/2011	<i>Tursiops truncatus</i>	105,0	202,0	3	mužjak	Pula
248	09/04/2011	<i>Tursiops truncatus</i>	155,0	260,0	15	ženka	Rovinj
249	22/04/2011	<i>Stenella coeruleoalba</i>	75,0	214,0	20	mužjak	otok Lastovo
252	30/05/2011	<i>Tursiops truncatus</i>	150,0	277,0	20	ženka	Tribalj Šibuljine, Starigrad Paklenica
254	20/08/2011	<i>Tursiops truncatus</i>	192,0	289,0	17	mužjak	Osor
255	15/09/2011	<i>Tursiops truncatus</i>	46,0	158,0	1	mužjak	Rabac
256	15/10/2011	<i>Tursiops truncatus</i>	57,0	159,0	1	ženka	Premantura
257	17/01/2012	<i>Stenella coeruleoalba</i>	75,0	201,0	21	mužjak	Susak
258	25/01/2012	<i>Stenella coeruleoalba</i>	83,0	208,0	18	mužjak	Kor ula
259	27/01/2012	<i>Stenella coeruleoalba</i>	73,0	210,0	17	ženka	Zaton, Dubrovnik
261	09/02/2012	<i>Stenella coeruleoalba</i>	69,0	213,0	10	mužjak	iovo
262	15/02/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	136,0	232,0	3	ženka	Jelsa, Hvar
263	16/02/2012	<i>Stenella coeruleoalba</i>	78,0	210,0	17	mužjak	Privlaka, Zadar
265	01/04/2012	<i>Stenella coeruleoalba</i>	89,0	198,0	17	mužjak	Ždrelac, Pašman
266	06/05/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	154,0	?	ispali zubi	ženka	Turanj
270	01/07/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	15,0	105,0		ženka	Jelsa, Hvar



Oznaka dupina	Datum nalaza	Vrsta (latinski naziv)	m (kg)	L (cm)	Dob (god)	Spol	Mjesto nalaska
273	09/08/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	?	?	?	?	Rovinj
274	15/08/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	22,0	122,5		ženka	Starigrad
275	29/08/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	?	275,0		mužjak	Pelješac
276	12/09/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	227,0	286,0		mužjak	Pore
278	03/10/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	?	?		mužjak	Pore
279	04/10/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	?	?		mužjak	Bale
280	14/10/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	24,0	129,0		ženka	Ist
282	27/10/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	144,0	250,0		ženka	Bale
283	29/10/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	60,0	173,0		ženka	Kor ula
284	29/11/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	310,0	315,0		mužjak	Šibenik
285	07/12/2012	<i>Tursiops truncatus</i>	235,0	287,5		mužjak	Novigrad
288	12/02/2013	<i>Tursiops truncatus</i>	266,0	272,0		ženka	Vanga
289	24/03/2013	<i>Tursiops truncatus</i>	174,0	226,0		mužjak	Šibenik
290	24/04/2013	<i>Tursiops truncatus</i>	129,0	220,0		ženka	Pore
292	02/06/2013	<i>Tursiops truncatus</i>	278,0	290,0		mužjak	Rabac
294	15/06/2013	<i>Tursiops truncatus</i>	104,0	236,0		ženka	Umag
301	14/09/2013	<i>Tursiops truncatus</i>	95,0	280,0		mužjak	Rovinj
303	25/09/2013	<i>Tursiops truncatus</i>	?	280,0		ženka	Veli Lošinj
305	01/10/2013	<i>Tursiops truncatus</i>	184,0	257,0		mužjak	Rovinj
311	22/11/2013	<i>Tursiops truncatus</i>	72,0	?		ženka	Bra



3.1.2 Kemikalije

3.1.2.1 Certificirani referentni materijali (CRM)

- Mangan, 1000 $\mu\text{g/mL}$ mangana u 3 % (v/v) HNO_3 , Inorganic Ventures, Christiansburg, SAD
- Krom, 1000 $\mu\text{g/mL}$ kroma u 2 % (v/v) HNO_3 , Perkin Elmer, Shelton, SAD
- Kobalt, 1000 $\mu\text{g/mL}$ kobalta u 3 % (v/v) HNO_3 , Inorganic Ventures, Christiansburg, SAD
- Bakar, 1000 $\mu\text{g/mL}$ bakra u 3 % (v/v) HNO_3 , Inorganic Ventures, Christiansburg, SAD
- Cink, 1000 $\mu\text{g/mL}$ cinka u 2 % (v/v) HNO_3 , Inorganic Ventures, Christiansburg, SAD
- DORM-4, (*fish protein certified reference material for trace metals*) certificirani referentni materijal za metale u tragovima na osnovi ribljih proteina, NRC Institute for National Measurement Standards, Ottawa, Kanada
- DOLT-5, (*dog fish liver protein certified reference material for trace metals*) certificirani referentni materijal za metale u tragovima na osnovi pse e jetre, NRC Institute for National Measurement Standards, Ottawa, Kanada

3.1.2.2. Ostale kemikalije

- Nitratna kiselina, ultra ista, Carlo Erba reagents, Rodano, Italija
- Vodikov peroksid, Carlo Erba reagents, Rodano, Italija
- Ultra ista voda



3.1.3 Laboratorijska oprema

3.1.3.1 Laboratorijski uređaji

- Analitička vaga, Ohaus Pioneer, Ohaus Corp., Pine Brook, SAD
- Homogenizator s noževima (ili mikser)
- Mikrovalna pećica Multiwave 3000, Anton Paar, Njemačka
- Sustav induktivno spregnute plazme – optičke emisijske spektroskopije, Perkin Elmer, SAD

3.1.3.2 Laboratorijski pribor

- Odmjerne tikvice od 10 – 100mL
- Mikro pipeta od 20 – 200 μ L, Eppendorf
- Mikro pipeta od 100 – 1000 μ L, Eppendorf
- Mikro pipeta od 0,5 – 5 mL, Eppendorf
- Laboratorijske čaše od 10 – 1000 mL
- Pasteurove pipete od 5 mL
- Polipropilenske epruvete od 50 mL s čepom
- Argon 5,0
- Ciklonska komora za raspršivanje
- Meinhardov raspršivač



3.1.4 Priprema standardnih otopina za kalibraciju

Za kalibriranje instrumenta potrebno je pripremiti mješavinu otopine standarda kroma, kobalta, mangana, bakra i cinka prema tablici 2.

Tablica 2. Priprema standardnih otopina za kalibraciju.

Element	Standardna otopina ($\mu\text{g/L}$)			
	1	2	3	4
Krom	1	10	50	100
Kobalt	1	10	50	100
Mangan	10	100	500	1000
Bakar	10	100	500	1000
Cink	50	500	2000	5000

Bazne otopine kroma, kobalta, mangana, bakra i cinka od 1 mg/L:

Pripremiti pojedina ne otopine kroma, kobalta, mangana, bakra i cinka od 1 mg/L na na in da se otpipetira 100 μL standarda od 1000 mg/L u odmjernu tikvicu od 100 mL te dopuniti do oznake ultra istom vodom.

Bazne otopine kroma, kobalta, mangana, bakra i cinka od 10 mg/L:

Pripremiti pojedina ne otopine mangana, bakra i cinka od 10 mg/L na na in da se otpipetira 1000 μL standarda od 1000 mg/L u odmjernu tikvicu od 100 mL te dopuniti do oznake ultra istom vodom.

Bazne otopine mangana, bakra i cinka od 100 mg/L:

Pripremiti pojedina ne otopine mangana, bakra i cinka od 100 mg/L na na in da se otpipetira 1000 μL standarda od 1000 mg/L u odmjernu tikvicu od 10 mL te dopuniti do oznake ultra istom vodom.

Standardna otopina 1:

Otpipetira se 100 μL bazne otopine kroma 1 mg/L, 100 μL bazne otopina kobalta 1 mg/L, 1000 μL bazne otopine mangana 1 mg/L, 1000 μL bazne otopine bakra 1 mg/L i 5000 μL



bazne otopine cinka 1 mg/L u odmjernu tikvicu od 100 mL, doda 200 μ L HNO₃ te dopuni do oznake ultra istom vodom.

Standardna otopina 2:

Otpipetira se 1000 μ L bazne otopine kroma 1 mg/L, 1000 μ L bazne otopina kobalta 1 mg/L, 1000 μ L bazne otopine mangana 10 mg/L, 1000 μ L bazne otopine bakra 10 mg/L i 5000 μ L bazne otopine cinka 10 mg/L u odmjernu tikvicu od 100 mL, te doda 200 μ L HNO₃ i dopuni do oznake ultra istom vodom.

Standardna otopina 3:

Otpipetira se 5000 μ L bazne otopine kroma 1 mg/L, 5000 μ L bazne otopina kobalta 1 mg/L, 5000 μ L bazne otopine mangana 10 mg/L, 5000 μ L bazne otopine bakra 10 mg/L i 2000 μ L bazne otopine cinka 100 mg/L u odmjernu tikvicu od 100 mL, doda 200 μ L HNO₃ te dopuni do oznake ultra istom vodom.

Standardna otopina 4:

Otpipetira se 1000 μ L bazne otopine kroma 10 mg/L, 1000 μ L bazne otopina kobalta 10 mg/L, 1000 μ L bazne otopine mangana 100 mg/L, 1000 μ L bazne otopine bakra 100 mg/L i 5000 μ L bazne otopine cinka 100 mg/L u odmjernu tikvicu od 100 mL, doda 200 μ L HNO₃ te dopuni do oznake ultra istom vodom.

3.2 Metode

3.2.1 Priprema uzoraka

Homogenizacija uzoraka

Uzorci miši nog tkiva, jetre, bubrega, pluća, slezene, masnog tkiva i kože usitne se homogenizatorom.

Vaganje uzoraka

Važe se 0,5 g homogeniziranog uzorka uz dodatak 3 mL ultra iste vode, 1 mL vodikova peroksida i 2,5 mL nitratne kiseline.



Mikrovalna razgradnja uzoraka

Rotor mikrovalne pe nice ima 16 posuda u kojima se vrši mikrovalna razgradnja uzoraka. Kontrola mikrovalnog spaljivanja vrši se slijepom probom, CRM-om (certificiranim referentnim materijalom), te višestrukim mjerenjem. Raspored uzoraka u rotoru je:

- Slijepa proba reagensa
- CRM
- CRM (duplikat)
- 4 – 16 uzorci

Posudice se dobro zatvore, stave u mikrovalnu pe na program CRM (tablica3).

Tablica 3. Program mikrovalne razgradnje uzoraka.

Korak	Snaga	Vrijeme postizanja zadane snage(min)	Zadržavanje (min)	Brzina ventilatora
1	500	01:00	04:00	1
2	1000	05:00	05:00	1
3	1400	05:00	10:00	1
4	0		15:00	3

Nakon mikrovalne digestije i hla enja sadržaj posudica kvantitativno se prenosi u odmjerne tikvice od 50 mL za sve vrste uzoraka uz ispiranje sadržaja ultra istom vodom kako bi gubici analita bili što manji.

Pranje posudica i epova za mikrovalnu razgradnju

Teflonske posudice se ispiru:

1. 3 % nitratnom kiselinom
2. dva puta deioniziranom vodom
3. acetonom
4. dva puta deioniziranom vodom
5. provodi se sušenje

Program za iš enje teflonskih posudica

Nakon svake digestije uzoraka slijedi program iš enja (*cleaning*) posudica za razgradnju kako bi se izbjegla njihova kontaminacija. U prazne teflonske posudice otpipetira



se 1 mL nitratne kiseline i 7 mL ultra iste vode prema dolje navedenom programu. Nakon toga se posudice prazne te slijedi još jedan krug isušivanja, također po istom programu (tablica 4).

Tablica 4. Program isušivanja teflonskih posudica u mikrovalnoj pećnici.

Korak	Snaga	Vrijeme postizanja zadane snage (min)	Zadržavanje	Brzina ventilatora
1	140	8	20:00	1
2	0	5	30:00	3

Kontrola istoje posudica za mikrovalnu razgradnju

Kontrola istoje teflonskih posudica vrši se u svakoj seriji spaljivanja uzoraka u jednoj nasumično odabranoj posudici u koju se dodaju samo kemikalije bez uzorka (slijepa proba reagensa). Prije analize uzoraka analizira se slijepa proba reagensa i ako je koncentracija ispitivanog analita u posudici manja od granice određivanja (LOQ, *limit of quantitation*) tada je i istoje posudica odgovarajuća. Ukoliko je vrijednost slijepa probe reagensa veća od LOQ, uzorci mineralizirani u tom ciklusu nisu prihvatljivi za analizu. U takvom slučaju sve posudice ponovno se iste po programu *cleaning*, a uzorci se iznova važu i mineraliziraju po gore navedenom postupku.

3.2.2 Određivanje kobalta, kroma, bakra, mangana i cinka induktivno spregnutom plazmom – optičkom emisijskom spektrometrijom (ICP-OES)

Induktivno spregnuta plazma (ICP) nastaje pri strujanju argona kroz magnetno polje zavojnice. Visokofrekventno magnetno polje ionizira argon, koji je inertni plin i formira se plazma. Plazma razvija temperature od 8000 – 10000 K što omogućuje određivanje oko 75 elemenata iz periodnog sustava.

Tehnika koju ICP koristi za mjerenje kroma, kobalta, mangana, bakra i cinka u uzorcima je optička emisijska spektrofotometrija (OES), tj. aparat radi na principu emisije. Kada se uzorak uvodi u plazmu koja razvija visoku temperaturu dolazi do prijelaza elektrona u pobudeno stanje. Prilikom vraćanja u osnovno stanje dolazi do emitiranja svjetlosti



određene valne duljine koja se mjeri na detektoru. Da bi se uzorak uveo u plazmu prvo se mora raspršiti u ciklonskoj komori za raspršivanje pomoću raspršivača, a u ovom slučaju po Meinhardu.

ICP koristi sljedeće plinove: argon, dušik i komprimirani zrak. Argon služi za formiranje plazme i čišćenje sistema od neistota prilikom pokretanja aparata dok dušik služi za čišćenje optičkih dijelova uređaja. Komprimirani zrak uklanja reop plazme i tako štiti optičke dijelove od uništenja.

Kalibracija instrumenta

Na početku mjerenja koncentracije kroma, kobalta, mangana, bakra i cinka u uzorcima potrebno je izvršiti kalibraciju. Kalibracija se provodi u četiri točke koje su navedene u Tablici 2. Svaka točka očitava se u tri ponavljanja iz kojih se uzima srednja vrijednost mjerenja. Minimalni broj točaka na kalibracijskom pravcu je četiri, a koeficijent korelacije mora biti veći od 0,995.

Uvjeti određivanja kroma, kobalta, mangana, bakra i cinka

Instrument za određivanje kroma, kobalta, mangana, bakra i cinka je optički emisijski spektrometar s induktivno spregnutom plazmom s automatskim uzorkivačem, aluminijskim injektorom, ciklonskom komorom za raspršivanje i Meinhardovim raspršivačem.

Parametri rada:

<i>Parametar mjerenja:</i>	<i>intenzitet</i>
<i>Način mjerenja:</i>	<i>površina pika</i>
<i>Valna duljina kroma:</i>	<i>267,716 nm</i>
<i>Valna duljina kobalta:</i>	<i>228,616 nm</i>
<i>Valna duljina mangana:</i>	<i>257,610 nm</i>
<i>Valna duljina bakra:</i>	<i>327,393 nm</i>
<i>Valna duljina cinka:</i>	<i>206,200 nm</i>
<i>Vrijeme stabilizacije plazme:</i>	<i>15 s</i>
<i>Brzina protoka uzorka:</i>	<i>1,5 mL/min</i>
<i>Očitavanje:</i>	<i>1 – 5 s</i>
<i>Ispitani linearni raspon</i>	<i>0,5 – 5 mg/L</i>
<i>Protok plazme</i>	<i>8 L/min</i>



<i>Aksijalni protok</i>	<i>0,4 L/min</i>
<i>Protok u raspršiva u</i>	<i>0,5 L/min</i>
<i>Snaga</i>	<i>1300W</i>
<i>Udaljenost gledanja (view distance)</i>	<i>15,00</i>
<i>Pogled plazme</i>	<i>aksijalni</i>

Mjerenje

Razgra ene otopine prebacuju se u polipropilenske epruvete od 15 mL, slažu se u automatski uzorkiva instrumenta predvi enim redosljedom te analiziraju. Redosljed o itavanja uzoraka iz odabrane datoteke s podacima o uzorcima (SIF, *standard information file*): slijepa proba reagensa CRM CRM (duplikat) uzorci CRM CRM (duplikat)

Izra un rezultata

Izra un rezultata obavlja se pomo u formule:

$$C = (c \times V) / m$$

Gdje je:

C – koncentracija metala u uzorku izražena u ng/g

c – koncentracija metala izražena u $\mu\text{g/L}$

V – volumen uzorka izražen u mL

m – masa uzorka izražena u g

3.2.3 Kontrola kvalitete rezultata analize

Kontrola kvalitete rezultata analize vrši se:

- Kontrolom slijepih proba (slijepa proba reagensa)
- Kontrolnim kartama pomo u oboga enih uzoraka ili CRM-a
- Korekcijom kalibracijske krivulje



Kontrola slijepih proba

Slijepa proba kontrolira se kako bi provjerali eventualne kontaminacije koje mogu uslijediti tijekom procesa zbog ne istog posuđa, kemikalija i sl. Prije kreiranja datoteke s podacima o uzorcima (SIF) provjere se slijepe probe reagensa svih serija razgrađenih uzoraka koje se ispituju. Ako slijepa proba reagensa određene serije uzoraka ne odgovara zadanom kriteriju (mora biti ispod granice određivanja, LOQ) svi uzorci te serije spaljivanja isključuju se iz postupka te se provodi ispušanje posudica prema programu u biblioteci mikrovalne peći. Na početku analize uzoraka koristi se mješavina slijepe probe reagensa svih serija koje su zadovoljile kriterij (<LOQ).

Kontrolne karte obogaćenih uzoraka ili CRM-a (certificiranog referentnog materijala)

Kontrola procesa vrši se svaki put kod analize uzoraka. Ako se analize ne izvode određeni period vremena, ne treba se vršiti niti kontrola procesa. Negativni se uzorak obogaćuje na NDK-vrijednost (najviša dozvoljena koncentracija). Dobivene se vrijednosti unose u kontrolne karte iji su kriteriji određeni validacijom metode. Ukoliko negativni uzorci nisu dostupni koristi se CRM prikladne matrice i koncentracija. Korišteni CRM u radu su: DORM-4 i DOLT-5. U tablici 5 navedeni su dobiveni rezultati.

Tablica 5. Rezultati kontrole koncentracija primjenom CRM-materijala.

CRM		Certificirana vrijednost (mg/kg)	Dobivena vrijednost (mg/kg)	Iskorištenje (%)
DORM-4	Bakar	16,1	15,9±0,9	98,8
	Krom	1,75	1,87±0,16	106,8
	Cink	52,4	52,2±3,2	99,6
DOLT-5	Bakar	35,4	35,0±2,4	98,9
	Krom	2,30	2,35±0,58	102,2
	Cink	105,7	105,3±5,4	99,6
	Kobalt	0,258	0,267±0,026	103,5
	Mangan	8,88	8,91±0,70	100,3



Korekcija kalibracijske krivulje

U slučaju da se uzorci ostavljaju preko noći ili bez konstantnog nadzora, svakih 20 uzoraka vrši se ponavljanje mjerenja kalibracijske standardne otopine koja se nalazi na polovini kalibracijske krivulje. Pomoću te vrijednosti vrši se korekcija kalibracije.

3.2.4 Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka provedena je primjenom programa Stata 13.1 (Stata Corp, SAD). Sadržaj pojedinih elemenata prikazan je kao srednja vrijednost s pripadajućom standardnom devijacijom ($SR.V. \pm SD$), te medijan (MED) i kao najmanja (m) i najveća vrijednost (M) pojedinog elementa.

Shapiro-Wilkov test korišten je za prosudbu normalnosti razdiobe dobivenih koncentracija elemenata u tkivima.

Kruskal-Wallisovim testom uspoređene su vrijednosti sadržaja elemenata u tkivima između tri vrste dupina, a rezultati statističkog testa prikazani su p-vrijednostima.

Linearna regresija korištena je za provjeru linearne povezanosti logaritma koncentracije elemenata s ostalim poznatim nezavisnim varijablama: tjelesnom masom, duljinom tijela, dobi, spolom, lokacijom i godinom nalaska. Regresijski model opisan je jednadžbom: $\log c = \log b \cdot x + a$ gdje je:

c – masena koncentracija elementa u tkivu [mg/kg]

a – konstanta, odsječak

$\log b$ – nagib pravca, regresijski koeficijent

x – nezavisna varijabla.

U tablicama s rezultatima prikazane su antilogaritmirane vrijednosti dobivenih regresijskih koeficijenata, b . Izračunati regresijski koeficijent b je koeficijent promjene vrijednosti masene koncentracije za jedini nu promjenu vrijednosti nezavisne varijable x . $b > 1$ znači da koncentracija raste s varijablom, a $b < 1$ znači da pada.

Spearmanov korelacijski koeficijent korišten je za iskazivanje korelacijskih odnosa između elemenata u tkivima istog tipa, te za iskazivanje korelacijskih odnosa pojedinačnih elemenata između različitih tipova tkiva. Jačina korelacije određena je prema općeprihvatajnoj gradaciji:



- 0,00 – 0,19 “vrlo slaba”
- 0,20 – 0,39 “slaba”
- 0,40 – 0,59 “umjerena”
- 0,60 – 0,79 “jaka”
- 0,80 – 1,0 “vrlo jaka”

4. REZULTATI



4.1 Biološke karakteristike dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

Ukupno je analizirano 189 dupina me u kojima za jednu jedinku nije poznat spol. Biološki podaci svakog individualnog dupina koji uključuju oznaku dupina, datum pronalaska, vrstu, masu i duljinu tijela, dob, spol i mjesto pronalaska nalaze se u Tablici 1 u poglavlju Materijali i metode.

U tablici 6 prikazan je broj ispitivanih dupina s obzirom na vrstu i spol.

Tablica 6. Broj i spol ispitivanih dupina.

Vrsta	Mužjak	Ženka	Ukupno
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	77	81	158
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	15	10	25
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	5	1	6
Ukupno	97	92	189

Usporedbe mase, dužine tijela i dobi u tri vrste dupina na području hrvatskog dijela Jadranskog mora sumirane su u tablici 7. Ispitivani uzorci pripadaju odraslim jedinkama i mladunadi. Duljina tijela kretala u rasponu od 15 do 322 cm, dok je raspon starosti jedinki bio od 0,5 do 30 godina. Nagli rast ukupne duljine tijela (slika 4) prestaje u dobi od devet godina i u ženki i u mužjaka dobrih dupina iz Jadranskog mora. U ženki se ukupna duljina tijela ne povećava nakon dobi od etnaest godina, dok u mužjaka nastavlja lagani rast i nakon te dobi. U mužjaka je maksimalna izmjerena ukupna duljina tijela 322 cm u dobi od 19 godina. U ženki ukupna duljina tijela na prelazi vrijednost od 299 cm, duljine izmjerene u jedinki dobi 16 godina.

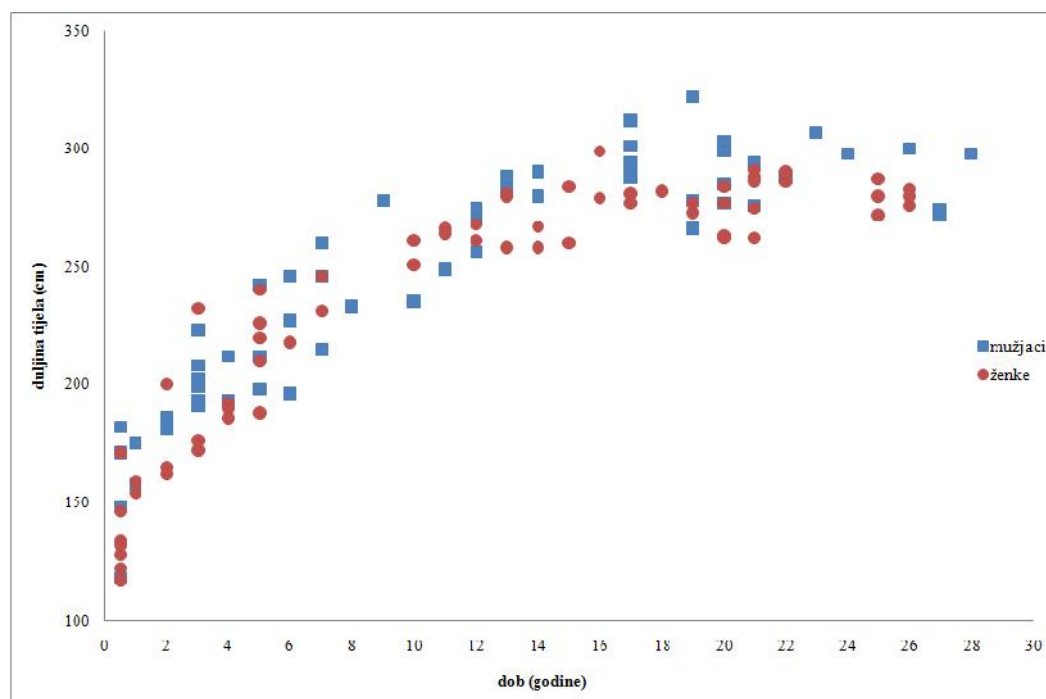


Tablica 7. Biološke karakteristike tri vrste ispitivanih dupina podrijetlom s područja hrvatskog dijela Jadranskog mora

Vrsta dupina	Statistika	Tjelesna masa (kg)	Dužina tijela (cm)	Dob (godina)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	N	136	144	129
	SR.V.±SD	150,5 ± 79,8	239,2 ± 53,9	11,3 ± 8,3
	MED	154	260	11
	m – M	8 – 324	99 – 322	0, 5– 28
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	N	25	25	23
	SR.V.±SD	81,1 ± 15,4	191,5 ± 40,3	15,6 ± 6,4
	MED	80	202	17
	m – M	40 – 109	15 – 214	0,5 – 30
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	N	5	6	na
	SR.V.±SD	258,8 ± 46,4	300,1 ± 10,6	na
	MED	268	299,5	na
	m – M	185 – 305	286 – 318	na

N – broj jedinki; M– maksimalna vrijednost; m – minimalna vrijednost; MED – medijan;

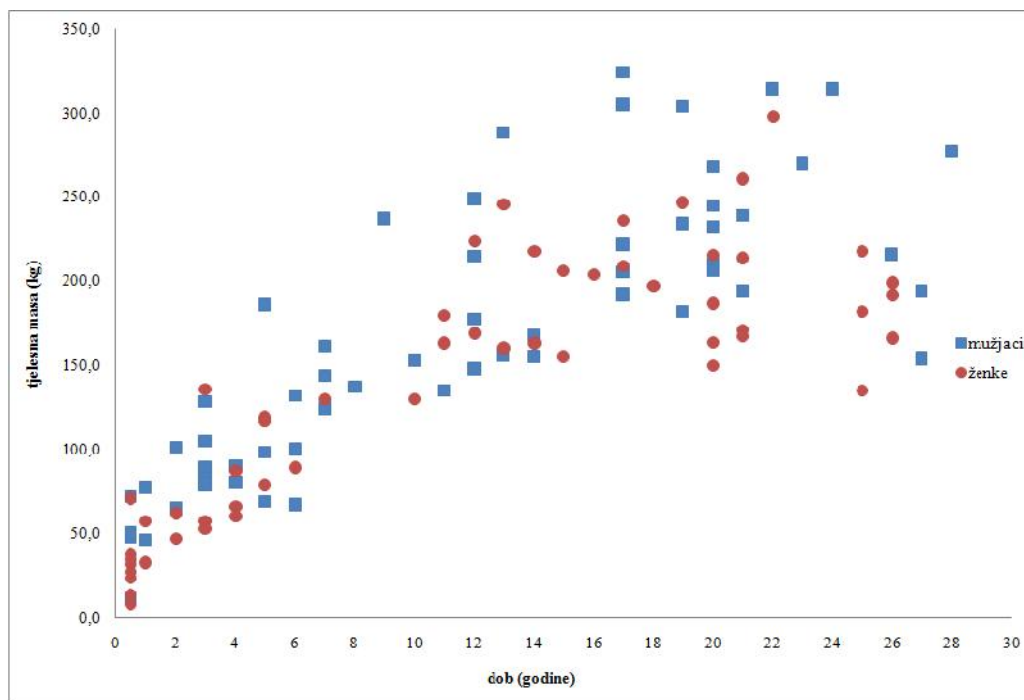
SR.V. – srednja vrijednost; SD – standardna devijacija; na – nije analizirano



Slika 4. Prikaz rasta ukupne duljine tijela (cm) u odnosu na dob dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) iz Jadranskog mora.



Tjelesna masa pokazuje postupni porast s dobi u ženki sve do 17. godine, dok u mužjaka postupno raste sve do 21. godine (slika 5). Najveća tjelesna masa izmjerena u ženke je 298 kg, a u mužjaka 324 kg.



Slika 5. Prikaz rasta tjelesne mase (kg) s dobi dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) iz Jadranskog mora.

4.2 Koncentracije kobalta u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

U tablici 8 prikazane su srednje vrijednosti, medijani te minimalne i maksimalne koncentracije kobalta u tkivima dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*) s obzirom na dobne skupine i spol.

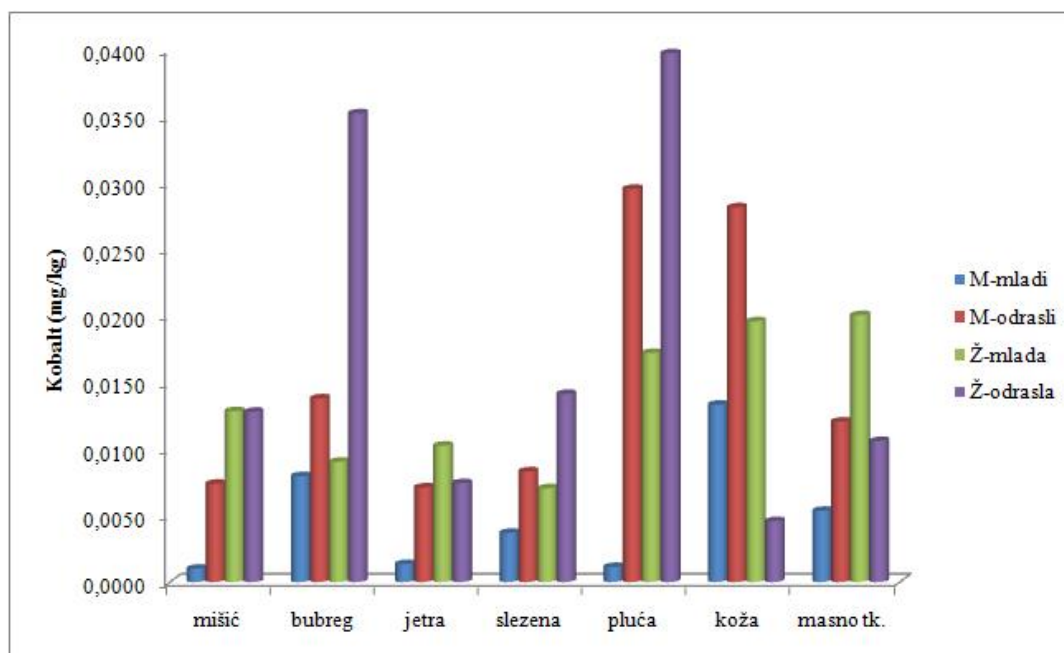


Tablica 8. Usporedni prikaz koncentracija kobalta u tkivima dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Vrsta dupina	Kategorija po starosti	Statistika	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Plu a (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Miši (mg/kg)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	Mužjak mladi	SR.V.	0,001	0,008	0,001	0,004	0,001	0,01	0,005
		MED.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
		Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
		Max	0,001	0,12	0,009	0,03	0,004	0,08	0,03
	Mužjak odrasli	SR.V.	0,007	0,01	0,007	0,008	0,03	0,03	0,01
		MED.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
		Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
		Max	0,11	0,12	0,09	0,18	0,18	0,14	0,06
	Ženka mlada	SR.V.	0,01	0,009	0,01	0,007	0,02	0,02	0,02
		MED.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
		Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
		Max	0,12	0,09	0,09	0,05	0,13	0,08	0,13
	Ženka odrasla	SR.V.	0,01	0,04	0,007	0,01	0,04	0,005	0,01
		MED.	0,001	0,003	0,001	0,001	0,01	0,001	0,001
		Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
		Max	0,18	0,44	0,15	0,29	0,32	0,02	0,07
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	Mužjak	SR.V.	0,004	0,06	0,001	0,006	0,05	0,03	0,02
		MED.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,04	0,001	0,001
		Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
		Max	0,04	0,64	0,001	0,04	0,20	0,11	0,07
	Ženka	SR.V.	0,01	0,007	0,02	0,001	0,02	na	0,04
		MED.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,02	na	0,04
		Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	na	0,001
		Max	0,07	0,04	0,01	0,001	0,07	na	0,06
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	Mužjak/Ženka	SR.V.	0,001	0,02	0,001	0,001	0,03	na	na
		MED.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,03	na	na
		Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	na	na
		Max	0,003	0,10	0,001	0,001	0,09	na	na

na – nije analizirano

Na slikama 6 – 8 prikazane su koncentracije kobalta u tkivima dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).



Slika 6. Srednje vrijednosti koncentracija kobalta u tkivima dobrog dupina (*Tursiops truncatus*).

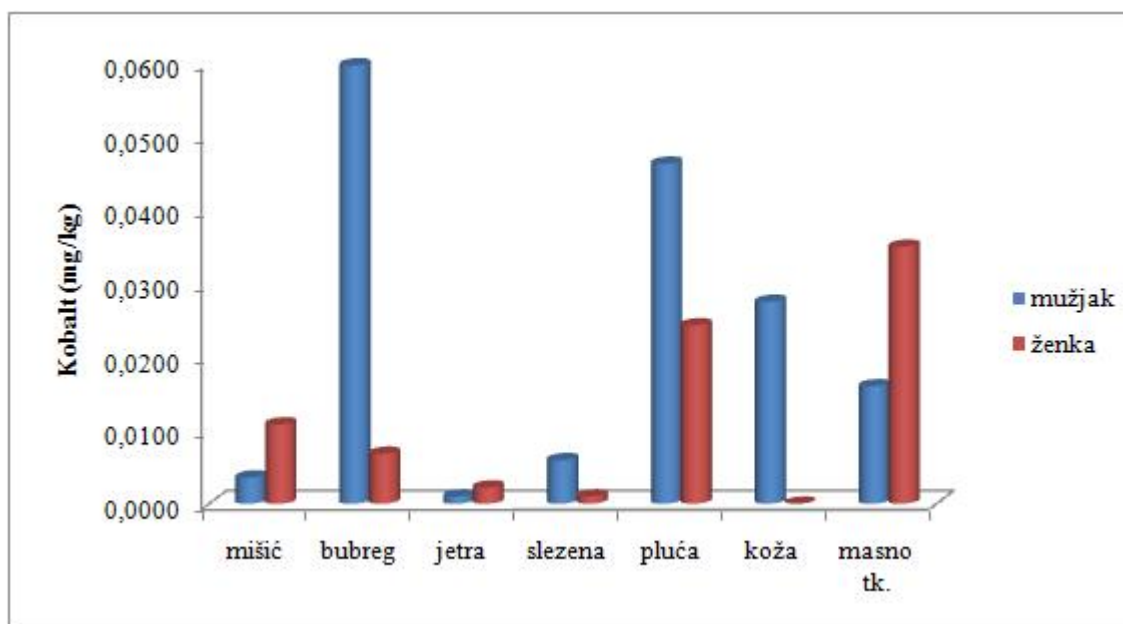
S obzirom na tkiva koja su u ovom radu ispitivana, utvrđene vrijednosti kobalta u svim dupina najviše su u plućima, koži, bubregu i masnom tkivu. U drugim tkivima (mišić, jetra, slezena) u sve tri vrste dupina pronađeno je manje od 0,01 mg/kg kobalta.

Najveća koncentracija kobalta u dobrim dupina utvrđena je u plućima odrasle ženke. Srednja vrijednost iznosila je 0,04 mg/kg s medijanom 0,009 mg/kg. Na povišenu vrijednost utjecala je visoka koncentracija kobalta od 0,32 mg/kg određena u ženki starosti 25 godina pronađenoj kod Kleka. U plućima odraslog mušjaka dobrog dupina pronađeno je 0,03 mg/kg kobalta te se raspon koncentracija kretao između 0,001 i 0,18 mg/kg.

Također, znatno povišena koncentracija kobalta od 0,44 mg/kg određena u bubregu odrasle ženke dobrog dupina (starosti 20 godina) te je utjecala na povišenu srednju vrijednost od 0,04 mg/kg i medijan 0,003 mg/kg.

Koža je sljedeće tkivo nakon bubrega s obzirom na sadržaj kobalta. Raspon koncentracija u odraslim mušjaka dobrog dupina kreće se od 0,001 do 0,14 mg/kg (srednja vrijednost 0,03 mg/kg) dok se u mladim ženki koncentracije kreću od 0,001 do 0,08 mg/kg (srednja vrijednost 0,02 mg/kg).

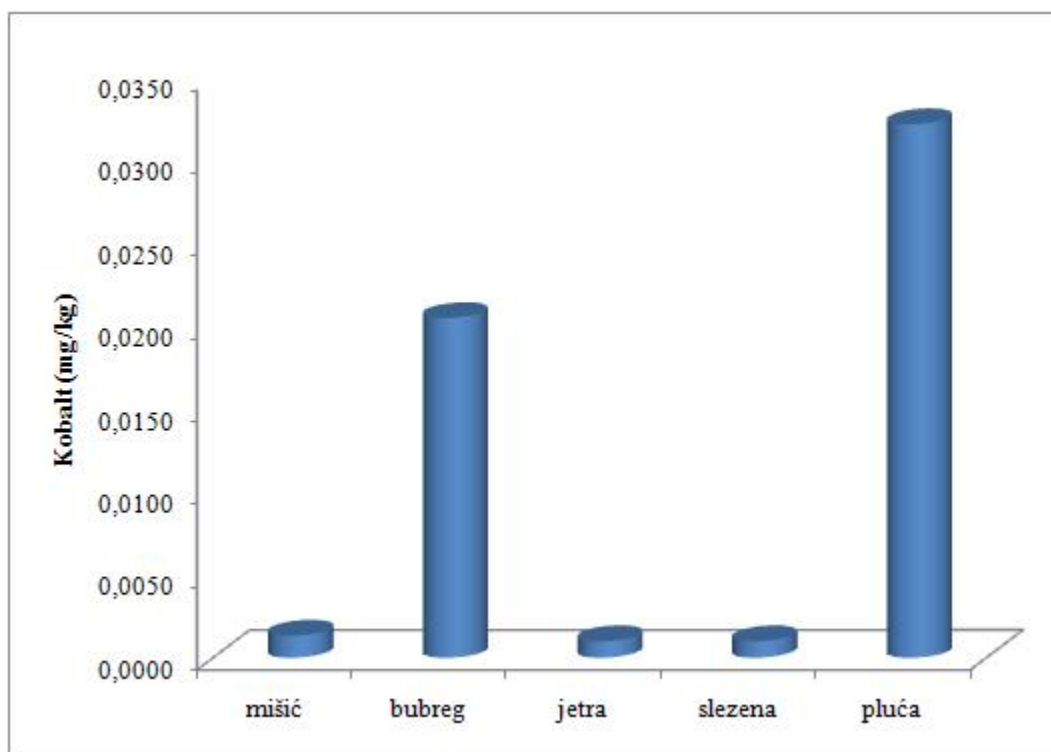
U masnom tkivu mlade ženke dobrog dupina pronađeno je 0,02 mg/kg kobalta. I u ovom slučaju na povišenu srednju vrijednost utjecala je koncentracija kobalta od 0,13 mg/kg jedinke mlade od 1 godine pronađene kraj Medulina.



Slika 7. Srednje vrijednosti koncentracija kobalta u tkivima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*).

U plavobijelih dupina najveća koncentracija kobalta, 0,06 mg/kg i medijan 0,001 mg/kg, određena je u bubregu mužjaka. Visokoj srednjoj koncentraciji pridonijela je koncentracija kobalta od 0,64 mg/kg izmjerena u mužjaka (starosti 20 godina) pronađenoj kraj Lastova. To je ujedno i najviša određena koncentracija kobalta.

U plućima plavobijelih dupina koncentracije kobalta su jednolične, ali su i srednje vrijednosti slične medijanima. Tako je u plućima mužjaka plavobijelog dupina pronađeno 0,05 mg/kg kobalta i medijan od 0,04 mg/kg, dok je u plućima ženke iste vrste pronađeno 0,04 mg/kg s medijanom 0,02 mg/kg. U koži mužjaka i masnom tkivu ženke plavobijelog dupina također je pronađena viša koncentracija kobalta, ali je broj uzoraka za usporedbu bio malen.



Slika 8. Srednje vrijednosti koncentracija kobalta u tkivima glavatih dupina (*Grampus griseus*).

U glavatih dupina najviše koncentracije kobalta određene su u plućima. Srednja vrijednost iznosila je 0,03 mg/kg i medijan je bio sličan, 0,03 mg/kg. U bubregu tih dupina koncentracije nisu bile tako jednolike pa je srednja vrijednost iznosila 0,02 mg/kg i medijan 0,001 mg/kg. Raspon koncentracija kretao se od 0,001 mg/kg do 0,10 mg/kg.

U tablici 9 prikazane su srednje vrijednosti, medijani te minimalne i maksimalne koncentracije kobalta u tkivima jedinki dobrog dupina, plavobijelog dupina i glavatog dupina.



Tablica 9. Sadržaj kobalta u tkivima ispitivanih dupina.

Vrsta dupina	Statistika	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Pluća (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	N	150	150	147	140	143	49	90
	SR.V	0,009	0,02	0,007	0,009	0,03	0,03	0,01
	MED	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	Max	0,18	0,44	0,15	0,29	0,32	0,38	0,13
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	N	24	24	24	23	23	4	13
	SR.V	0,007	0,04	0,002	0,004	0,04	0,03	0,02
	MED	0,001	0,001	0,001	0,001	0,03	0,001	0,001
	Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	Max	0,07	0,64	0,01	0,04	0,20	0,11	0,07
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	N	6	6	6	5	5	na	na
	SR.V	0,001	0,021	0,001	0,001	0,03	na	na
	MED	0,001	0,001	0,001	0,001	0,03	na	na
	Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	na	na
	Max	0,003	0,10	0,001	0,001	0,09	na	na
Svi	N	180	180	177	168	171	53	103
	SR.V	0,008	0,02	0,006	0,008	0,03	0,03	0,01
	MED	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	Max	0,18	0,64	0,15	0,29	0,32	0,38	0,13
p (Kruskall-Wallis)		0,7173	0,9457	0,1810	0,3251	0,1219	0,7066	0,4101

na – nije analizirano

Koncentracije kobalta niti u jednom od promatranih tkiva nisu statistički različite između vrsta dupina ($p > 0.05$).

4.3 Koncentracije kroma u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

U tablici 10 prikazane su srednje vrijednosti, medijani te minimalne i maksimalne koncentracije kroma u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*) podijeljenih prema dobnim skupinama i spolu.



Tablica 10. Usporedni prikaz koncentracija kroma u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

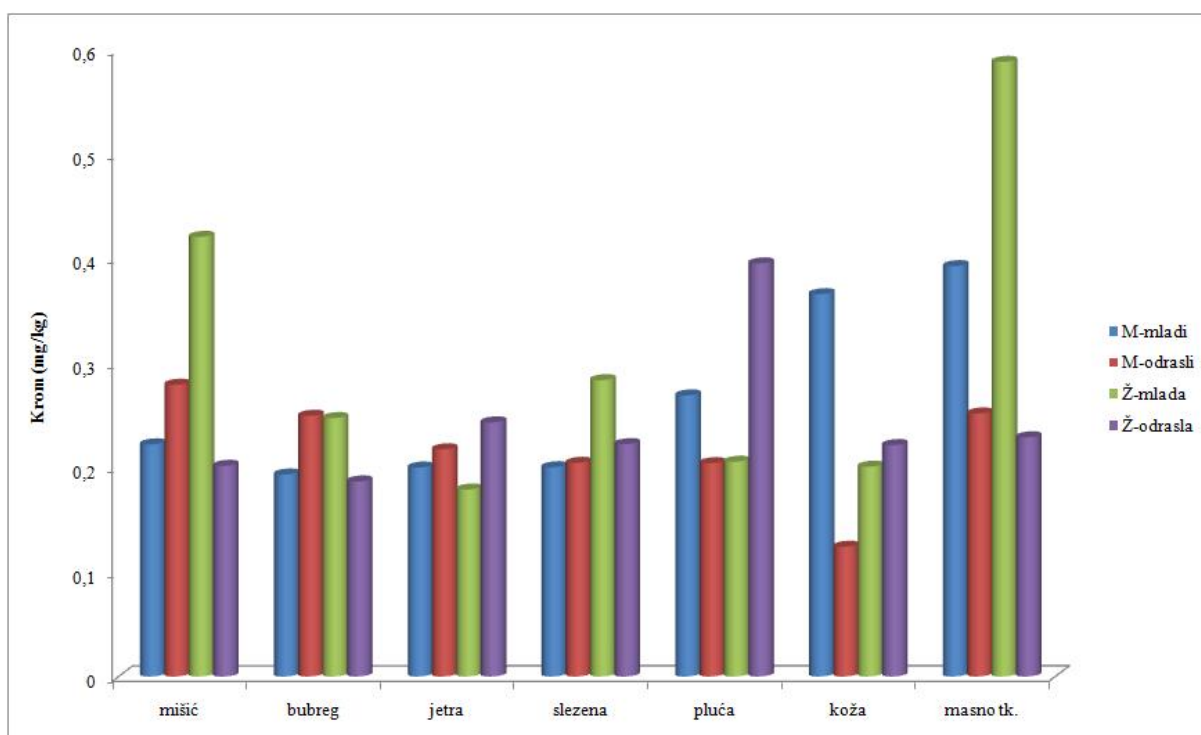
Vrsta dupina	Kategorija po starosti	Statistika	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Pluća (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	Mužjak mladi	SR.V.	0,22	0,19	0,20	0,20	0,27	0,37	0,39
		MED	0,18	0,18	0,17	0,17	0,18	0,26	0,13
		Min	0,08	0,10	0,10	0,11	0,05	0,18	0,06
		Max	0,90	0,45	0,43	0,54	2,05	0,75	2,66
	Mužjak odrasli	SR.V.	0,28	0,25	0,22	0,20	0,20	0,12	0,25
		MED	0,18	0,15	0,18	0,20	0,19	0,13	0,18
		Min	0,08	0,07	0,07	0,06	0,07	0,08	0,06
		Max	3,27	2,67	0,71	0,41	0,52	0,19	0,98
	Ženka mlada	SR.V.	0,42	0,25	0,18	0,28	0,21	0,20	0,59
		MED	0,20	0,19	0,16	0,17	0,20	0,13	0,16
		Min	0,10	0,08	0,08	0,04	0,07	0,09	0,02
		Max	5,00	1,84	0,40	1,87	0,38	0,53	6,59
	Ženka odrasla	SR.V.	0,20	0,19	0,24	0,22	0,40	0,22	0,23
		MED	0,17	0,16	0,19	0,19	0,19	0,18	0,19
		Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,15	0,05
		Max	0,63	0,48	1,13	1,06	7,16	0,51	0,85
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	Mužjak	SR.V.	0,20	0,19	0,17	0,21	0,19	0,40	0,62
		MED	0,15	0,15	0,16	0,16	0,14	0,69	0,12
		Min	0,08	0,07	0,001	0,001	0,001	0,15	0,08
		Max	0,41	0,41	0,36	0,50	0,45	0,64	4,59
	Ženka	SR.V.	0,24	0,25	0,24	0,29	0,27	na	0,10
		MED	0,21	0,26	0,24	0,33	0,30	na	0,08
		Min	0,09	0,13	0,11	0,12	0,13	na	0,07
		Max	0,36	0,43	0,35	0,46	0,44	na	0,13
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	Mužjak/Ženka	SR.V.	0,24	0,25	0,35	0,33	0,25	na	na
		MED	0,24	0,22	0,34	0,26	0,26	na	na
		Min	0,21	0,21	0,24	0,22	0,21	na	na
		Max	0,31	0,32	0,46	0,49	0,31	na	na

na – nije analizirano

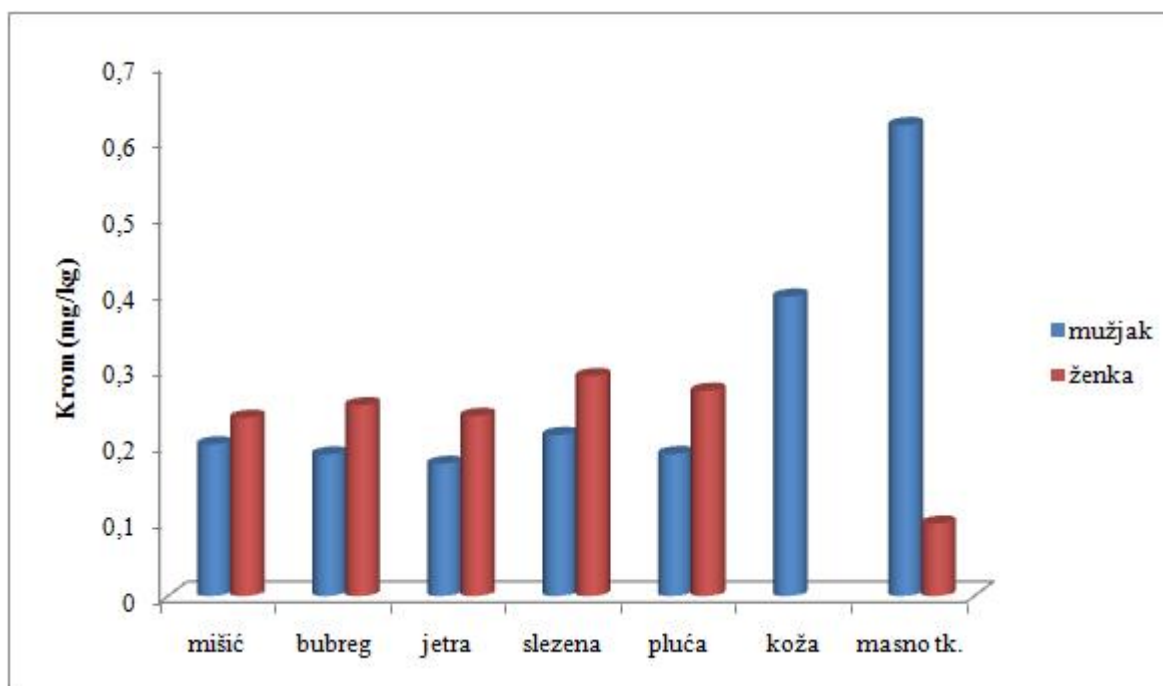
Na Slikama 9 – 11 prikazani su rezultati određivanja koncentracija kroma u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).



Većina izmjerenih vrijednosti koncentracije kroma za ispitivana tkiva u sve tri vrste dupina bila je oko 0,2 mg/kg. Pokazalo se da je najniža koncentracija kroma određena u koži odraslog mušjaka dobrog dupina, sa srednjom vrijednosti 0,12 mg/kg i medijanom 0,13 mg/kg. Suprotno tome, u koži mladog mušjaka dobrog dupina određena je srednja vrijednost 0,37 mg/kg kroma i medijan 0,26 mg/kg. U masnom tkivu jedne ženke mladuneta dobrog dupina izmjerena je koncentracija kroma od 6,59 mg/kg što je znatno više od ostalih vrijednosti zbog čega je i srednja koncentracija nerealno visoka ($0,59 \pm 0,40$ mg/kg). Medijan za koncentraciju kroma u spomenutom tkivu je 0,16 mg/kg. U masnom tkivu mladog mušjaka dobrog dupina određena je srednja vrijednost od 0,39 mg/kg kroma i medijan 0,13 mg/kg uz raspon koncentracija 0,06 – 2,66 mg/kg.

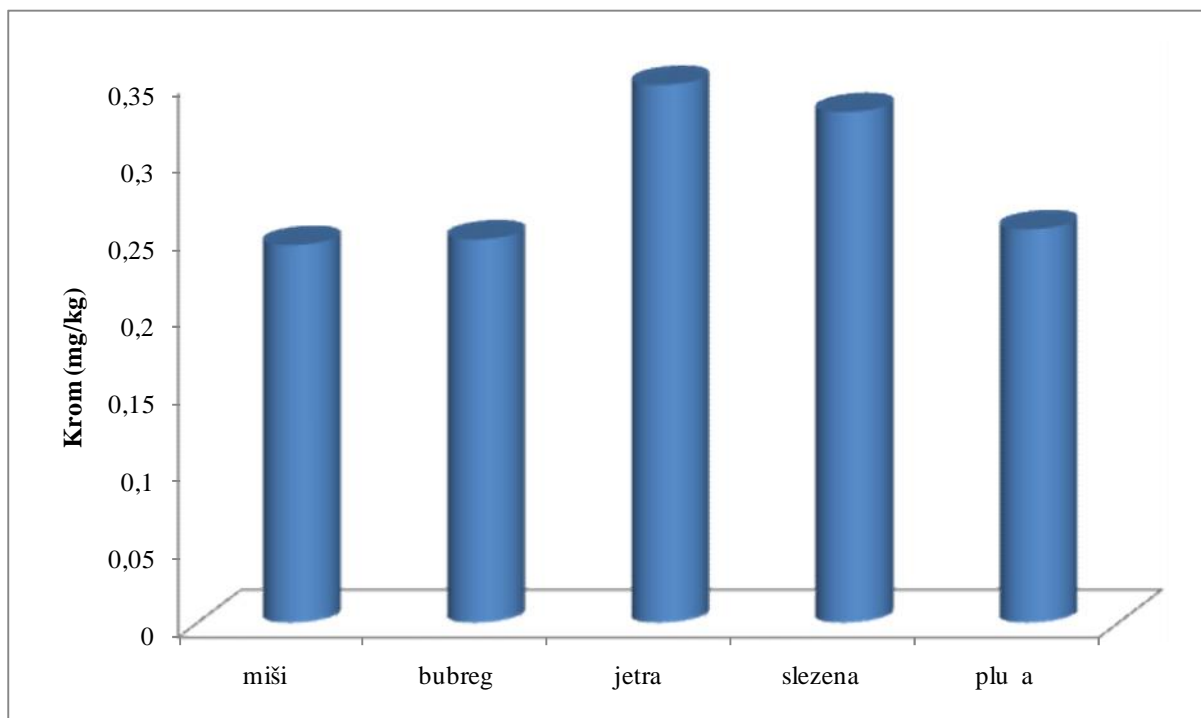


Slika 9. Srednje vrijednosti koncentracija kroma u tkivima dobrog dupina (*Tursiops truncatus*).



Slika 10. Srednje vrijednosti koncentracija kroma u tkivima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*).

U miši nom tkivu mlade ženke dobrog dupina srednja vrijednost kroma iznosila je 0,42 mg/kg, a medijan 0,19 mg/kg. Na povišenu vrijednost kroma u miši u utjecala je koncentracija kroma jedne jedinke od 4,99 mg/kg. Najviša koncentracija kroma izmjerena je u plu ima ženke dobrog dupina starosti 13 godina prona enoj kraj Novigrada od 7,16 mg/kg kroma.



Slika 11. Srednje vrijednosti koncentracija kroma u tkivima glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Koncentracije kroma u tkivima glavatih dupina su jednolične pa su i srednje vrijednosti slične medijanima. U jetri i slezeni glavatog dupina koncentracije kroma više su nego u dobrim i plavobijelim dupina. Tako je u jetri određena srednja vrijednost od 0,35 mg/kg i medijan 0,34 mg/kg, a u slezeni 0,33 mg/kg kroma i medijan 0,26 mg/kg. Koncentracija kroma u ostalim tkivima glavatog dupina (miši, bubreg i pluća) podjednake su onima pronađenih u dobrim dupina.

U plavobijelim dupina koncentracije kroma znatno su više u ženki u odnosu na mušjake. Izuzetak je masno tkivo u ženki zbog malog broja mjerenja ($n = 3$), dok je u mušjaka određena srednja vrijednost 0,62 mg/kg i medijan 0,12 mg/kg. Na rezultat je utjecala znatno viša koncentracija kroma od 4,59 mg/kg određena u mušjaka starosti 18 godina na jugoistočnom kraju otoka Korčule, koja je utjecala na nerealno visoku srednju koncentraciju. Ostala tkiva plavobijelog dupina (miši, bubreg, jetra, slezena, pluća) slijede trend kao i u većini ostalih dupina te im srednja vrijednost iznosi oko 0,2 mg/kg.

U Tablici 11 prikazane su srednje vrijednosti, medijani te minimalne i maksimalne koncentracije kroma u tkivima jedinki dobrih, plavobijelih i glavatih dupina.



Tablica 11. Sadržaj kroma u tkivima ispitivanih dupina.

Vrsta dupina	Statistika	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Pluća (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	N	150	150	147	140	143	49	90
	SR.V	0,25	0,21	0,21	0,21	0,26	0,49	0,33
	MED	0,17	0,16	0,17	0,17	0,18	0,18	0,17
	Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,08	0,02
	Max	5,00	2,67	1,35	1,87	7,16	7,04	6,59
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	N	24	24	24	23	23	4	13
	SR.V	0,21	0,21	0,20	0,24	0,22	0,40	0,50
	MED	0,18	0,20	0,17	0,20	0,19	0,39	0,11
	Min	0,08	0,07	0,001	0,001	0,001	0,15	0,07
	Max	0,41	0,43	0,36	0,50	0,45	0,64	4,59
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	N	6	6	6	5	5	na	na
	SR.V	0,24	0,25	0,35	0,33	0,25	na	na
	MED	0,24	0,22	0,34	0,26	0,26	na	na
	Min	0,21	0,21	0,24	0,22	0,21	na	na
	Max	0,31	0,32	0,46	0,49	0,31	na	na
Svi	N	180	180	177	168	171	53	103
	SR.V	0,25	0,21	0,21	0,22	0,25	0,48	0,35
	MED	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,16
	Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,08	0,02
	Max	5,00	2,67	1,35	1,87	7,16	7,04	6,59
p (Kruskall-Wallis)		0,0519	0,0317	0,0053	0,0116	0,1350	0,2254	0,2353

na – nije analizirano

Koncentracije kroma u bubrežnom, te tkivu jetre i slezene statistički se razlikuju između u tri vrste dupina ($p < 0,05$).

4.4 Koncentracije bakra u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

Skupni rezultati srednjih vrijednosti, medijana, minimalnih i maksimalnih koncentracija bakra u tkivima dupina obzirom na dobne skupine i spol prikazani su u tablici 12.

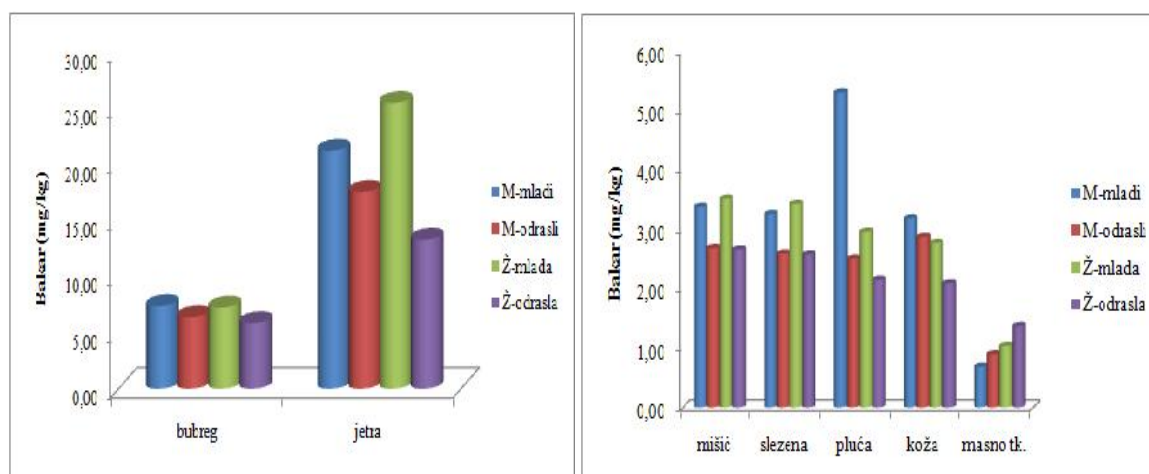


Tablica 12. Usporedni prikaz koncentracija bakra u tkivima dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Vrsta dupina	Kategorija po starosti	Statistika	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Plu a (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Miši (mg/kg)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	Mužjak mladi	SR.V.	3,39	7,39	21,3	3,27	5,32	3,19	0,69
		MED.	2,55	7,47	14,9	3,17	1,99	2,78	0,39
		Min	0,66	1,69	2,52	0,86	1,11	0,89	0,001
		Max	12,6	14,8	75,9	5,99	61,9	6,35	3,20
	Mužjak odrasli	SR.V.	2,69	6,39	17,6	2,59	2,51	2,88	0,89
		MED.	2,15	5,86	13,9	1,73	1,9	2,58	0,71
		Min	0,35	2,21	2,81	0,15	0,88	0,93	0,001
		Max	15,1	17,1	56,2	12,8	15,9	6,33	2,41
	Ženka mlada	SR.V.	3,53	7,25	24,9	3,44	2,97	2,78	1,04
		MED.	2,42	6,16	12,7	3,24	1,97	2,69	0,68
		Min	0,55	2,59	1,54	0,26	0,66	1,64	0,001
		Max	15,1	18,9	135,5	7,79	13,5	4,79	4,48
	Ženka odrasla	SR.V.	2,67	5,86	13,3	2,58	2,16	2,09	1,38
		MED.	2,01	4,62	11,3	1,64	1,74	1,88	0,79
		Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1,03	0,001
		Max	14,4	31,3	34,8	14,8	9,88	4,49	5,41
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	Mužjak	SR.V.	2,59	6,05	11,6	1,92	1,53	1,99	0,56
		MED.	2,04	4,93	8,08	1,61	0,98	1,39	0,56
		Min	1,33	3,97	0,001	0,001	0,001	0,35	0,25
		Max	6,99	16,7	38,2	4,99	3,55	4,82	0,92
	Ženka	SR.V.	2,34	4,56	12,1	2,33	1,34	na	0,23
		MED.	2,21	4,17	10,4	2,17	1,00	na	0,29
		Min	1,76	3,32	6,96	1,53	0,56	na	0,001
		Max	3,35	7,32	25,8	3,74	2,99	na	0,40
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	Mužjak/Ženka	SR.V.	1,38	3,35	6,20	1,56	1,43	na	na
		MED.	1,14	3,52	6,12	1,72	0,94	na	na
		Min	0,74	1,72	3,81	1,15	0,66	na	na
		Max	2,54	4,46	9,69	1,84	3,36	na	na

na – nije analizirano

Na slikama 12 – 14 prikazani su rezultati određivanja koncentracija bakra u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

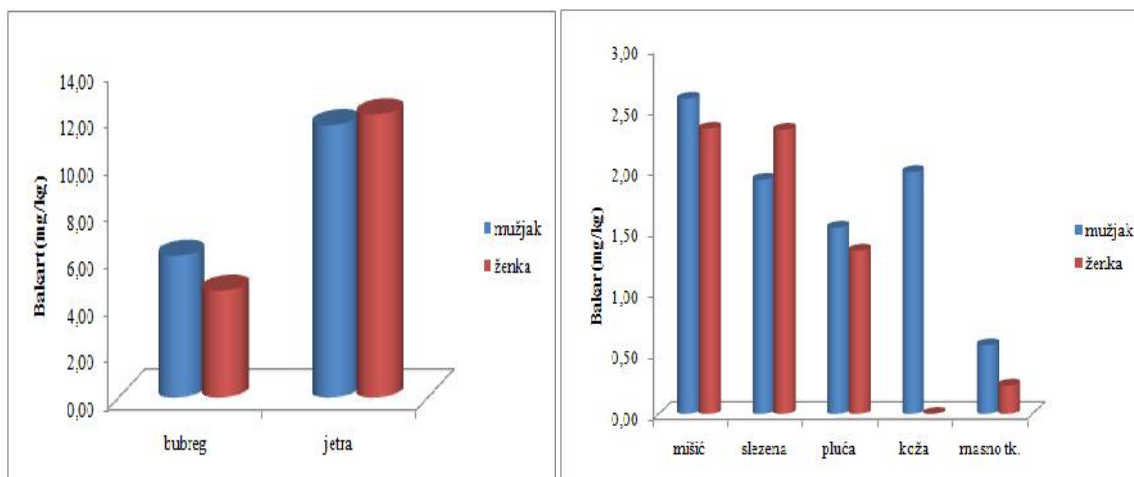


Slika 12. Srednje vrijednosti koncentracija bakra u tkivima dobrog dupina (*Tursiops truncatus*).

Srednje vrijednosti koncentracija bakra dobrih dupina su najviše u jetri, zatim bubrezima, miši ima, plu ima i slezeni. Najniže srednje vrijednosti određene su u koži i masnom tkivu. Najveća srednja vrijednost za bakar od 24,9 mg/kg određena je u jetri mlade ženke. Nakon toga slijede vrijednosti za mlade mužjake, zatim odrasle mužjake te odrasle ženke dobrog dupina. Maksimalna izmjerena koncentracija od 135,5 mg/kg zabilježena je u jetri mlade ženke dobrog dupina (mlade od jedne godine) pronađenoj kraj Zadra.

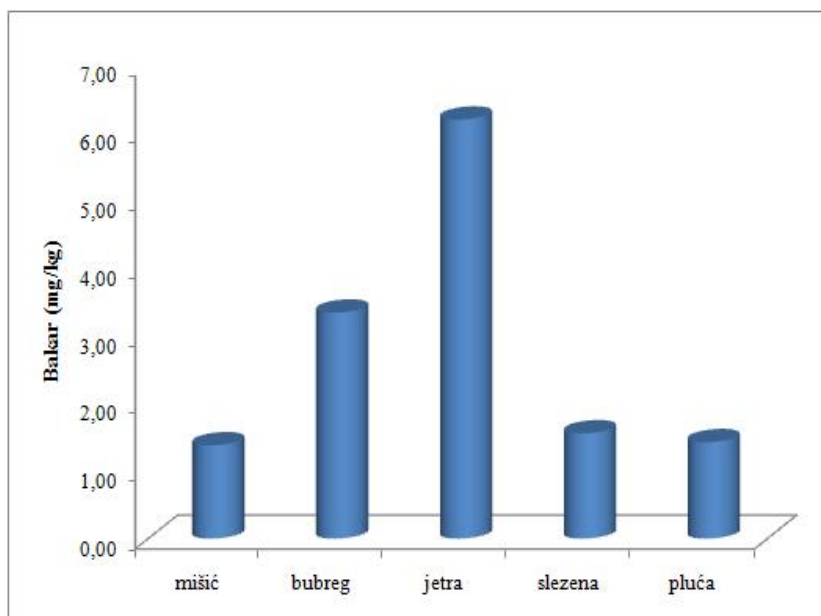
I u bubregu dobrih dupina najveće srednje vrijednosti koncentracija bakra određene su u mladim jedinki, no poredak po utvrđenim količinama za razliku od jetre slijedi niz mladi mužjaci, mlade ženke, odrasli mužjaci, odrasle ženke. Mišić i slezena mladih dobrih dupina također sadrže najveće koncentracije bakra s poretkom poput jetre (mlade ženke, mladi mužjaci, odrasli mužjaci, odrasle ženke).

U jednom uzorku pluća mužjaka mladunčeta izmjerena je koncentracija bakra od 61,9 mg/kg što je znatno više od ostalih vrijednosti i time doprinosi visokoj srednjoj vrijednosti od $5,32 \pm 12,5$ mg/kg (medijan 1,99 mg/kg). U masnom tkivu dobrih dupina određene su najniže srednje vrijednosti bakra od 1,47 mg/kg. Maksimalna vrijednost od 178,9 mg/kg izmjerena je u jetri ženke dobrog dupina nepoznate starosti s Ista.



Slika 13. Srednje vrijednosti koncentracija bakra u tkivima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*).

Koncentracije bakra plavobijelih dupina najviše su u jetri, zatim bubrezima, miši u i slezeni. Tako je u ženki dupina izmjerena viša koncentracija metala u jetri i slezeni, osim bubrega, miši a, plu a i masnog tkiva gdje su vrijednosti bakra više u mužjaka. Najviša koncentracija od 38,2 mg/kg izmjerena je u mužjaka dupina na enog kod Trogira. Dobivena vrijednost niža je od vrijednosti u dobrim dupina, kao što su i medijan i srednje vrijednosti za sva tkiva niže u ženki i mužjaka plavobijelih dupina uspore uju i ih s dobrim dupinima.



Slika 14. Srednje vrijednosti koncentracija bakra u tkivima glavatih dupina (*Grampus griseus*).



Srednje vrijednosti koncentracija bakra u svim tkivima glavatih dupina niže su u odnosu na vrijednosti u dobrim i plavobijelih dupina. Redoslijed koncentracija po tkivima je najviši u jetri, zatim bubregu, a podjednak je u slezeni, pluća i miši. Najviša vrijednost od 9,69 mg/kg izmjerena je u jetri mužjaka na otoku Molata.

U tablici 13 prikazane su srednje vrijednosti, medijani te minimalne i maksimalne koncentracije bakra u tkivima dobrog, plavobijelog i glavatog dupina.

Tablica 13. Sadržaj bakra u tkivima dobrog, plavobijelog i glavatog dupina.

Vrsta dupina	Statistika	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Pluća (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	N	150	150	147	140	143	49	90
	SR.V	3,09	6,26	18,9	2,80	2,88	2,54	1,47
	MED	2,17	5,38	12,5	2,05	1,89	1,96	0,55
	Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,17	0,001
	Max	49,7	31,3	178,9	14,8	61,9	15,4	27,0
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	N	24	24	24	23	23	4	13
	SR.V	2,49	5,43	11,8	2,08	1,45	1,99	0,49
	MED	2,17	4,67	9,11	1,75	0,98	1,32	0,48
	Min	1,33	3,32	0,001	0,001	0,001	0,35	0,001
	Max	6,99	16,7	38,2	4,99	3,55	4,816	0,92
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	N	6	6	6	5	5	na	na
	SR.V	1,38	3,35	6,20	1,56	1,42	na	na
	MED	1,14	3,52	6,12	1,72	0,94	na	na
	Min	0,74	1,72	3,81	1,15	0,66	na	na
	Max	2,54	4,46	9,69	1,84	3,36	na	na
Svi	N	180	180	177	168	171	53	103
	SR.V	2,96	6,06	17,6	2,67	2,65	2,49	1,35
	MED	2,15	5,24	11,68	1,89	1,81	1,95	0,53
	Min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,17	0,001
	Max	49,7	31,3	178,9	14,8	61,9	15,4	27,0
p (Kruskall-Wallis)		0,0609	0,0077	0,0030	0,2205	0,0010	0,4190	0,2783

na – nije analizirano

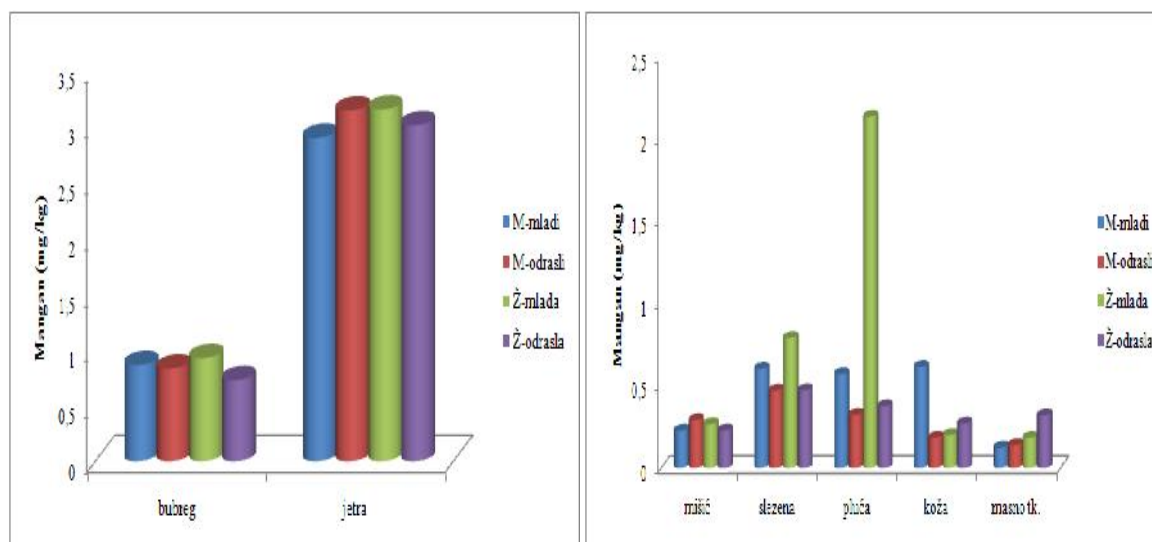
Statistički značajne razlike u koncentracijama bakra utvrđene su između vrsta dupina u tkivima bubrega, jetre i pluća ($p < 0,05$).



4.5 Koncentracije mangana u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

U tablici 14 prikazane su srednje vrijednosti, medijani te minimalne i maksimalne koncentracije mangana u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*) podijeljenih prema dobnim skupinama i spolu.

Na Slikama 15 – 17 prikazani su rezultati određivanja koncentracija mangana u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).



Slika 15. Srednje vrijednosti koncentracija mangana u tkivima dobrog dupina (*Tursiops truncatus*).

Najviše srednje vrijednosti koncentracija mangana u dobrih dupina određene su u jetri. Najniže koncentracije mangana utvrđene su u mladim mužjaka, nakon kojih slijede odrasle ženke. Koncentracije mangana u odraslim mužjaka i mladim ženki bile su podjednake. Najviša koncentracija mangana izmjerena u jetri dobrog dupina iznosi 9,75 mg/kg, a pripada odrasloj ženki pronađenoj na otoku Ugljanu.



Tablica 14. Usporedni prikaz koncentracija mangana u tkivima jedinki dobrog dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelog dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatog dupina (*Grampus griseus*).

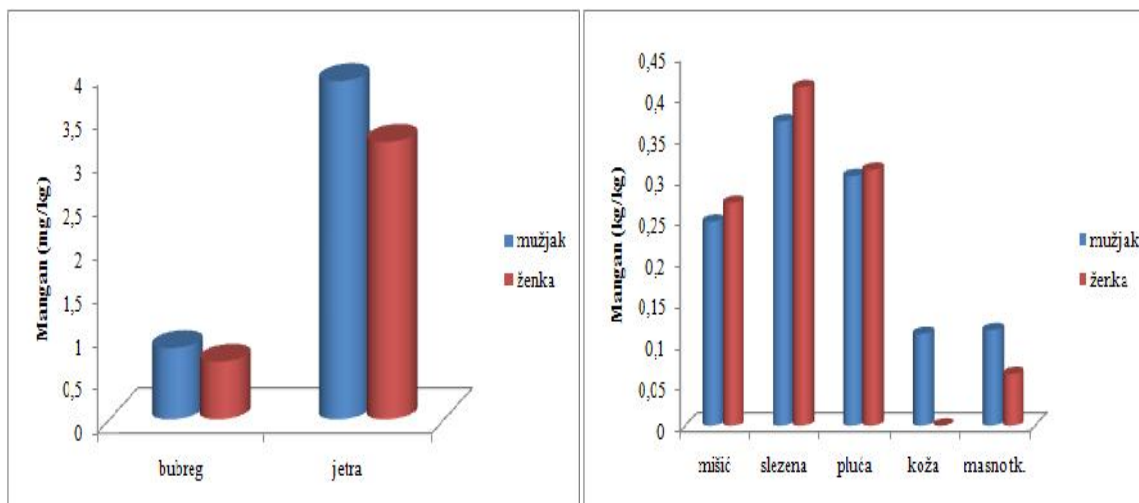
Vrsta dupina	Kategorija po starosti	Statistika	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Plu a (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Miši (mg/kg)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	Mužjak mladi	SR.V.	0,23	0,86	2,90	0,60	0,57	0,61	0,12
		MED.	0,20	0,86	2,60	0,53	0,38	0,41	0,10
		Min	0,10	0,49	0,90	0,20	0,14	0,21	0,001
		Max	0,60	1,47	8,86	1,57	2,57	1,84	0,44
	Mužjak odrasli	SR.V.	0,29	0,83	3,14	0,47	0,32	0,18	0,14
		MED.	0,23	0,70	3,28	0,38	0,23	0,16	0,10
		Min	0,08	0,43	0,84	0,24	0,09	0,09	0,04
		Max	1,46	2,20	6,27	1,31	1,81	0,40	0,62
	Ženka mlada	SR.V.	0,27	0,92	3,15	0,79	2,14	0,20	0,18
		MED.	0,20	0,93	3,04	0,62	0,35	0,19	0,12
		Min	0,11	0,36	0,58	0,22	0,11	0,10	0,02
		Max	0,85	1,53	6,48	2,29	39,6	0,27	0,78
	Ženka odrasla	SR.V.	0,23	0,73	3,01	0,47	0,37	0,27	0,32
		MED.	0,20	0,67	2,60	0,44	0,23	0,16	0,10
		Min	0,08	0,29	0,69	0,16	0,09	0,08	0,03
		Max	0,92	1,45	9,75	1,17	2,48	1,02	3,23
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	Mužjak	SR.V.	0,25	0,82	3,90	0,37	0,30	0,11	0,12
		MED.	0,20	0,72	3,40	0,37	0,23	0,12	0,11
		Min	0,14	0,44	1,16	0,23	0,11	0,06	0,06
		Max	0,74	1,89	10,8	0,61	1,14	0,15	0,18
	Ženka	SR.V.	0,27	0,66	3,20	0,41	0,31	na	0,06
		MED.	0,25	0,65	3,49	0,31	0,28	na	0,08
		Min	0,16	0,41	0,97	0,25	0,18	na	0,03
		Max	0,74	1,89	10,8	0,61	1,14	0,15	0,18
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	Mužjak/Ženka	SR.V.	0,20	1,261	4,00	0,64	0,18	na	na
		MED.	0,19	1,37	3,91	0,69	0,17	na	na
		Min	0,13	0,55	1,48	0,30	0,14	na	na
		Max	0,28	2,09	6,33	0,95	0,23	na	na

na – nije analizirano

Poredak srednjih vrijednosti koncentracija mangana slijedi niz jetra, bubreg, slezena, plu a, miši, masno tkivo u sve četiri skupine dobrih dupina (ženke/mužjaci – mladi/odrasli). Uzoraka kože dobrih dupina bilo je malo za usporedbu. U jednom uzorku plu a ženke mladuneta izmjerena je koncentracija mangana od 39,6 mg/kg što je znatno više od ostalih vrijednosti i doprinosi nerealno visokoj srednjoj koncentraciji od $2,14 \pm 8,16$ mg/kg (medijan

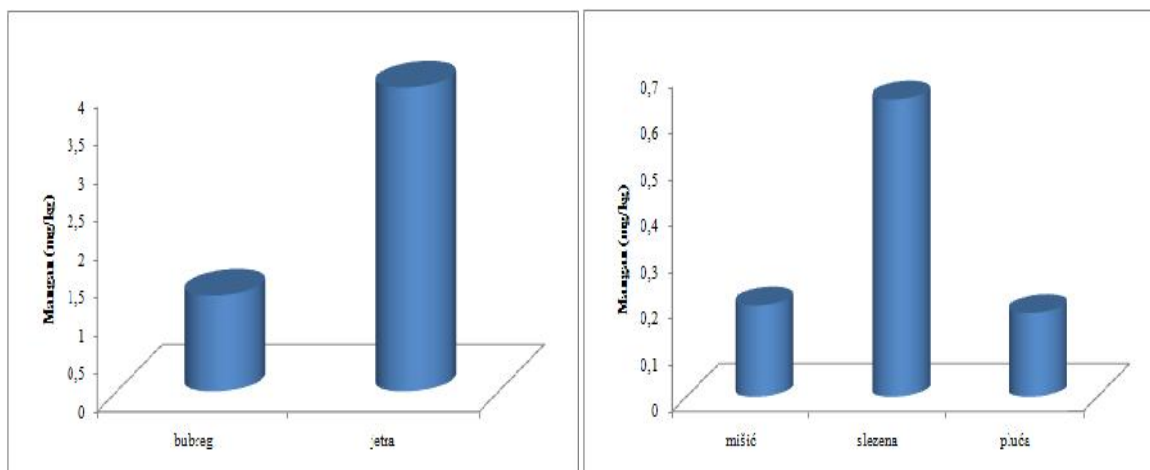


0,35 mg/kg). Također, u masnom tkivu odrasle ženke dobrog dupina izmjereno je 3,23 mg/kg mangana što je utjecalo na znatno ve u srednju koncentraciju od $0,32 \pm 0,78$ mg/kg s medijanom od 0,10 mg/kg.



Slika 16. Srednje vrijednosti koncentracija mangana u tkivima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*).

Srednje vrijednosti koncentracija mangana u jedinkama plavobijelih dupina također slijede raspored kao u dobrim dupina. Kod ove vrste dupina koncentracije mangana u jetri i bubregu više su u mužjaka. Najviša koncentracija mangana od 10,8 mg/kg izmjerena je u jetri mužjaka plavobijelog dupina starosti 3 godine koji je slučajno ulovljen kraj Trogira. U jetri, bubregu i miši u vrijednosti mangana u plavobijelih i dobrim dupina su podjednake dok je u plućima, slezeni i masnom tkivu koncentracija mangana niža u plavobijelih dupina.



Slika 17. Srednje vrijednosti koncentracija mangana u tkivima glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Redoslijed srednjih vrijednosti sadržaja mangana po tkivima glavatih dupina polazi od najveće u jetri, te slijedi redom u bubregu, slezeni, mišiću, te plućima. Srednje vrijednosti koncentracija u bubregu su više u ovoj vrsti dupina u odnosu na dobre i plavobijele. Najveća koncentracija mangana od 2,09 mg/kg pronađena je u bubregu mužjaka glavatog dupina nasukanog na otoku Molatu.

Skupni prikaz koncentracije mangana u tkivima jedinki dobrog, plavobijelog i glavatog dupina kao srednje vrijednosti, medijani te minimalne i maksimalne vrijednosti dan je u Tablici 15.

Utvrđene su statistički značajne razlike u koncentracijama mangana u jetri, slezeni i koži između tri vrste dupina ($p < 0,05$).



Tablica 15. Sadržaj mangana u tkivima ispitivanih dupina.

Vrsta dupina	Statistika	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Pluća (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	N	149	148	145	139	143	49	90
	SR.V	0,25	0,79	2,87	0,53	0,68	0,97	0,42
	MED	0,20	0,69	2,62	0,44	0,28	0,24	0,10
	Min	0,08	0,09	0,09	0,16	0,088	0,07	0,001
	Max	1,46	2,26	9,75	2,29	39,6	23,1	10,5
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	N	24	24	24	22	23	4	13
	SR.V	0,26	0,76	3,61	0,39	0,31	0,11	0,10
	MED	0,23	0,71	3,49	0,34	0,23	0,12	0,09
	Min	0,14	0,41	0,97	0,23	0,11	0,06	0,03
	Max	0,74	1,89	10,8	0,98	1,14	0,15	0,18
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	N	6	6	5	5	5	na	na
	SR.V	0,20	1,26	3,94	0,64	0,18	na	na
	MED	0,19	1,37	3,91	0,69	0,17	na	na
	Min	0,13	0,55	0,09	0,30	0,14	na	na
	Max	0,28	2,09	9,75	0,95	0,23	na	na
Svi	N	179	178	174	166	171	53	103
	SR.V	0,25	0,81	3,00	0,52	0,62	0,90	0,38
	MED	0,19	0,70	2,82	0,42	0,27	0,23	0,10
	Min	0,08	0,09	0,09	0,16	0,09	0,06	0,001
	Max	1,46	2,26	10,8	2,29	39,6	23,1	10,5
p (Kruskall-Wallis)		0,2397	0,1033	0,0341	0,0368	0,0717	0,0127	0,6875

na – nije analizirano

4.6 Koncentracije cinka u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

U tablici 16 prikazane su srednje vrijednosti, medijani te minimalne i maksimalne koncentracije cinka u tkivima dupina podijeljenih prema dobnim skupinama i spolu.

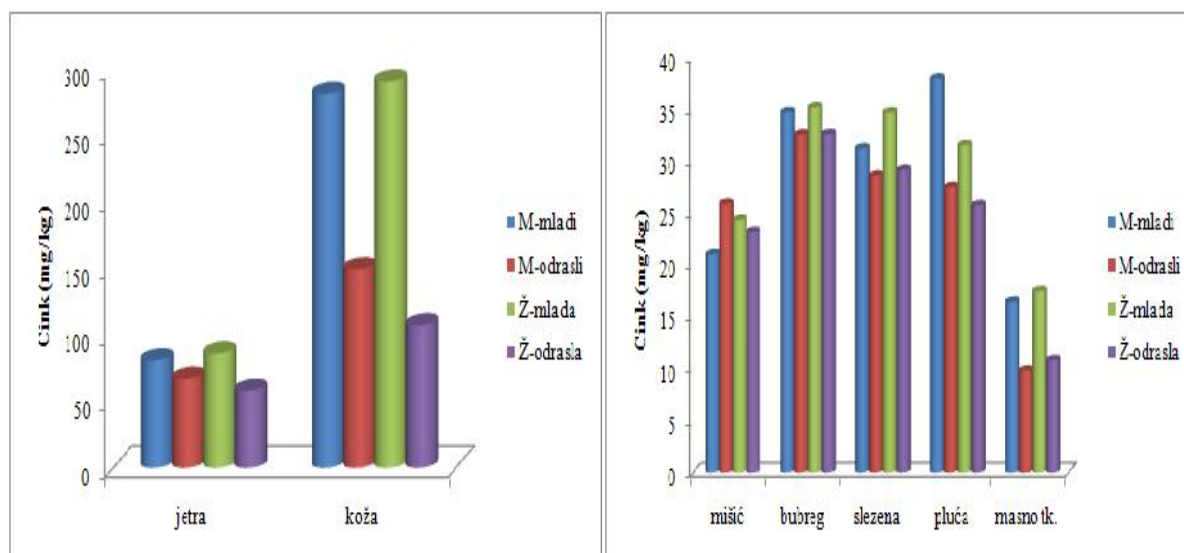


Tablica 16. Usporedni prikaz koncentracija cinka u tkivima dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Vrsta dupina	Kategorija po starosti	Statistika	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Pluća (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Miši (mg/kg)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	Mužjak mladi	SR.V.	21,1	34,8	80,9	31,3	38,0	281,7	16,5
		MED.	16,6	29,5	72,7	29,6	33,5	327,2	11,5
		Min	10,9	17,0	29,6	10,9	20,6	40,9	0,001
		Max	40,6	89,1	170,3	104,4	99,3	370,0	76,9
	Mužjak odrasli	SR.V.	29,9	32,6	67,0	28,7	27,5	149,4	9,83
		MED.	21,4	29,4	58,0	24,2	26,9	148,5	8,48
		Min	9,69	17,5	10,8	16,6	10,9	20,7	1,71
		Max	87,7	63,1	189,1	81,6	56,2	297,1	25,7
	Ženka mlada	SR.V.	24,4	35,2	86,1	34,7	31,6	291,1	17,5
		MED.	21,4	29,3	63,6	23,6	31,8	335,1	12,9
		Min	10,8	18,3	25,4	16,1	12,9	39,3	1,58
		Max	90,3	80,2	199,9	93,9	52,2	446,8	88,6
	Ženka odrasla	SR.V.	23,2	32,6	57,9	29,2	25,8	107,3	10,8
		MED.	19,7	27,4	49,0	25,2	23,0	36,3	8,29
		Min	0,008	0,03	0,001	0,001	0,001	8,55	1,27
		Max	102,0	92,0	184,4	70,9	76,5	281,6	49,8
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	Mužjak	SR.V.	14,4	41,4	59,7	28,0	31,3	233,5	46,0
		MED.	11,9	36,5	55,9	24,5	28,0	269,1	19,0
		Min	8,06	23,9	0,001	0,001	0,001	15,4	5,06
		Max	38,1	109,8	133,0	87,5	74,8	380,3	133,7
	Ženka	SR.V.	13,4	29,2	64,5	29,1	28,3	na	11,4
		MED.	11,2	28,3	57,5	25,2	26,9	na	6,21
		Min	6,49	23,1	34,7	19,6	13,9	na	2,01
		Max	28,8	39,4	125,9	48,8	48,0	na	26,0
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	Mužjak/Ženka	SR.V.	24,9	27,8	46,2	24,5	11,0	na	na
		MED.	22,5	24,3	48,9	23,3	10,7	na	na
		Min	17,5	14,9	29,1	20,9	9,53	na	na
		Max	42,6	54,9	63,8	30,3	13,4	na	na

na – nije analizirano

Na slikama 18 – 20 prikazani su rezultati određivanja koncentracija cinka u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

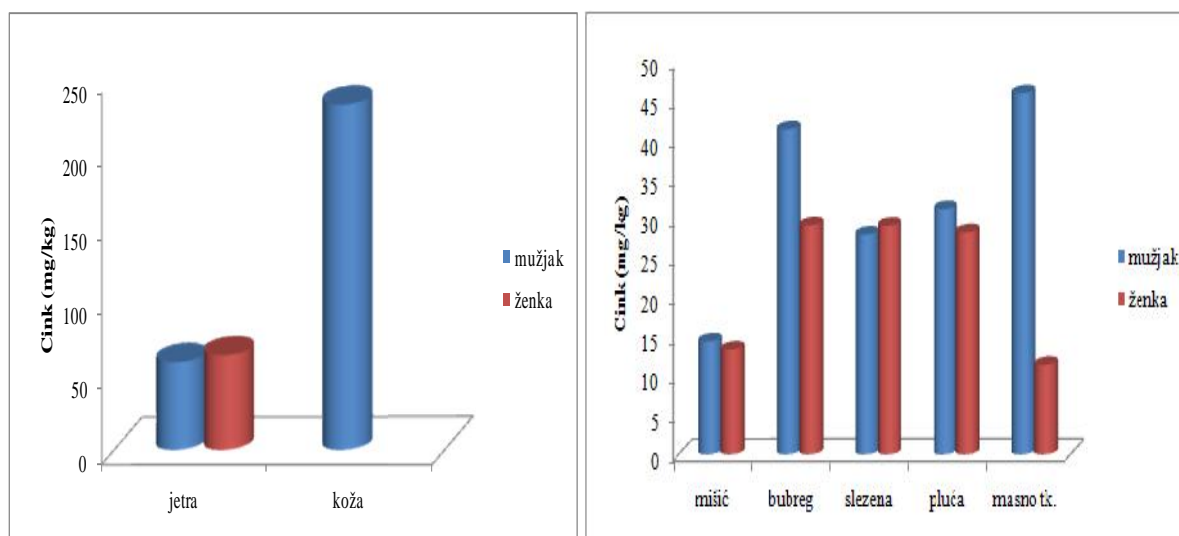


Slika 18. Srednje vrijednosti koncentracija cinka u tkivima dobrog dupina (*Tursiops truncatus*).

Srednja vrijednost koncentracija cinka u dobrim dupina najviša je u koži, zatim u jetri i bubrezima. Podjednake koncentracije određene su u slezeni i plućima dok su najniže u mišićima i masnom tkivu. Srednje vrijednosti cinka više su u koži, jetri, bubregu, slezeni, masnom tkivu i mišićima mladih ženki u odnosu na mlade mužjake. Jedino tkivo pluća mužjaka mladog dupina ima više koncentracije cinka u odnosu na mlade ženke.

Maksimalna vrijednost od 462,9 mg/kg izmjerena je u koži ženke dobrog dupina s Brača. Također je visoka vrijednost cinka (446,8 mg/kg) određena u koži ženke starosti 6 godina ulovljene na otvorenom dijelu Južnog Jadrana.

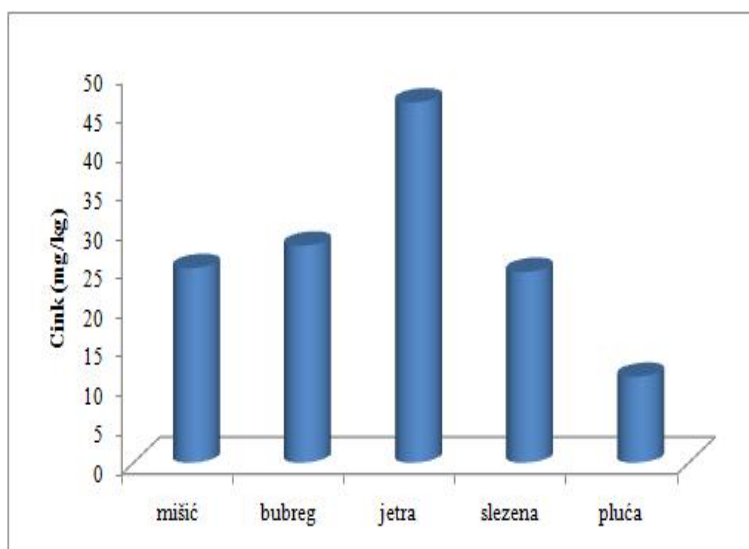
U koži i jetri odraslih mužjaka dobrih dupina srednje vrijednosti cinka su više u odnosu na odrasle ženke, a podjednake su u mišićima, bubrezima, slezeni, plućima i masnom tkivu.



Slika 19. Srednje vrijednosti koncentracija cinka u tkivima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*).

Srednje koncentracije cinka u plavobijelih dupina kao i u dobrim dupina pokazuju najviše vrijednosti u koži, zatim jetri i bubrezima. Nakon toga slijedi masno tkivo na iju je visoku srednju vrijednost u plavobijelih dupina od 38,0 mg/kg (medijan 17,8 mg/kg) utjecala znatno povišena koncentracija cinka od 133,7 mg/kg utvr ena u mužjaka s Kor ule.

U plavobijelih dupina jedino su u jetri ženki izmjerene više koncentracije u odnosu na mužjake. U bubregu i masnom tkivu srednje vrijednosti cinka više su u mužjaka, dok su podjednake u plu ima, slezeni i miši ima. Najviša koncentracija cinka od 380,3 mg/kg izmjerena je u koži mužjaka dupina na enog kod Lastova. Ova maksimalna koncentracija je niža od vrijednosti izmjerene u dobrim dupina, kao što su i medijan vrijednosti za miši i jetru niži u ženki i mužjaka plavobijelih dupina uspore uju i ih s dobrim dupinima. U bubregu, koži i masnom tkivu medijani su viši, dok su podjednaki odre eni u slezeni i plu ima.



Slika 20. Srednje vrijednosti koncentracija cinka u tkivima glavatih dupina (*Grampus griseus*).

U glavatih dupina najviše srednje vrijednosti cinka određene su u jetri i bubregu, a podjednake vrijednosti određene su u mišiću i slezeni. Vrijednost medijana u plućima iznosi 10,7 mg/kg što je znatno niže u odnosu na dobre i plavobijele dupine. Najviša koncentracija cinka od 63,8mg/kg izmjerena je u jetri dupina pronađenoj kod Molata.

U Tablici 17 prikazane su srednje vrijednosti, medijani te minimalne i maksimalne koncentracije cinka u tkivima dobrih, plavobijelih i glavatih dupina.

Statistički značajne razlike u koncentracijama cinka između vrsta dupina utvrđene su u mišićnom i plućnom tkivu ($p < 0,05$).



Tablica 17. Sadržaj cinka u tkivima ispitivanih dupina.

Vrsta dupina	Statistika	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Pluća (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)	N	150	150	147	140	142	49	90
	SR.V	23,7	33,1	69,6	30,8	31,0	182,4	17,4
	MED	20,4	28,9	58,2	24,8	27,4	196,8	9,10
	Min	0,008	0,03	0,001	0,001	0,001	8,55	0,001
	Max	101,9	92,0	259,8	104,4	169,6	462,9	225,1
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)	N	24	24	24	23	23	4	13
	SR.V	14,0	36,3	61,7	28,4	30,0	233,5	38,0
	MED	11,8	31,6	55,6	24,6	27,0	269,2	17,5
	Min	6,49	23,1	0,001	0,001	0,001	15,4	2,0
	Max	38,1	109,8	133,0	87,5	74,8	380,3	133,7
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)	N	6	6	6	5	5	na	na
	SR.V	25,0	27,8	46,2	24,5	11,0	na	na
	MED	22,5	24,3	48,9	23,3	10,7	na	na
	Min	17,5	15,0	29,1	21,0	9,53	na	na
	Max	42,6	54,9	63,8	30,3	13,4	na	na
Svi	N	180	180	177	168	170	53	103
	SR.V	22,4	33,5	67,7	30,3	30,3	186,3	19,8
	MED	19,5	29,5	56,5	24,6	27,0	223,4	9,22
	Min	0,008	0,03	0,001	0,001	0,001	8,55	0,001
	Max	102,0	109,8	259,8	104,4	169,6	462,9	225,1
p (Kruskall-Wallis)		0,0001	0,1370	0,3548	0,8881	0,0024	0,6135	0,1527

na – nije analizirano

4.7 Regresijska analiza sadržaja kobalta u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

U tablici 18 prikazani su rezultati regresijske analize sadržaja kobalta u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).



Tablica 18. Regresijska analiza sadržaja kobalta u tkivima dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

KOBALT	Varijabla	Tjelesna masa (kg)	Tjelesna duljina (m)	Dob (godina)	Spol (1-M 2-Ž)	Lokacija (1-S 2-J)	Godina nalaska
MIŠI	b	1,005	0,998	0,984	1,875	1,974	1,008
	p	0,080	0,627	0,413	0,007	0,005	0,810
BUBREG	b	1,003	0,995	1,041	1,093	2,666	0,984
	p	0,402	0,432	0,128	0,766	0,002	0,697
JETRA	b	1,006	0,994	0,999	1,058	1,127	1,028
	p	0,015	0,092	0,967	0,758	0,531	0,267
PLU A	b	1,005	0,991	1,102	1,469	2,061	0,997
	p	0,206	0,172	0,001	0,246	0,036	0,946
KOŽA	b	1,023	0,971	1,006	1,795	0,516	6,585
	p	0,004	0,045	0,898	0,313	0,295	0,000
MASNO TKIVO	b	1,012	0,986	1,013	0,996	1,174	1,158
	p	0,008	0,028	0,686	0,991	0,677	0,022

Oznake u Tablici: b – regresijski koeficijent

Regresijskom analizom sadržaja kobalta u tkivima dupina utvrđeno je da nema statističke povezanosti ($p > 0,05$) između sadržaja kobalta u slezeni te nezavisnih varijabli (tjelesna masa, tjelesna duljina, dob, spol, lokacija, godina).

Regresijskom analizom utvrđeno je da je sadržaj kobalta u mišićnom, bubrežnom i plućnom tkivu povezan s mjestom nalaska dupina, odnosno geografskom lokacijom pronalaska lešina. Statistički je najizraženija povezanost lokacije pronalaska lešina sa sadržajem kobalta u bubregu. Sadržaj kobalta u bubrežnom tkivu dupina na jugu veći je 2,666 puta od sadržaja kobalta u bubrežnom tkivu dupina na sjeveru ($p = 0,002$) uz kontrolu ostalih varijabli.

Sadržaj kobalta u mišićnom tkivu statistički je povezan sa spolom dupina, odnosno sadržaj kobalta u mišićnom tkivu ženki veći je 1,875 puta od sadržaja kobalta u mišićnom tkivu mužjaka ($p = 0,007$) uz kontrolu ostalih varijabli.

Statistički značajna povezanost utvrđena je između koncentracija kobalta u plućima s dobom dupina. Sa svakim povećanjem dobi za jednu mjernu jedinicu, sadržaj kobalta u plućima raste s koeficijentom 1,102 ($p = 0,001$).



Prosje ni porast tjelesne mase dupina za 1 kg vodi k pove anju sadržaja kobalta u koži dupina s koeficijentom 1,023 ($p = 0,004$), a u masnom tkivu za 1,012 ($p = 0,008$).

Sa svakim pove anjem tjelesne duljine za jednu mjernu jedinicu (1 m), sadržaj kobalta u koži pada s koeficijentom 0,971 mjernih jedinica ($p = 0,045$) te u masnom tkivu za 0,986 mjernih jedinica ($p = 0,028$).

Statisti ki je najizraženija povezanost utvr ena izme u koncentracija kobalta u koži i masnom tkivu s godinom nalaska i za svaki porast godine za vrijednost 1, prosje ni sadržaj kobalta u koži ve i je 6,585 puta ($p = 0,000$), a u masnom tkivu raste s koeficijentom 1,158 ($p = 0,022$).

4.8 Regresijska analiza sadržaja kroma u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

U tablici 19 prikazani su rezultati regresijske analize koncentracija kroma u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Tablica 19. Regresijska analiza sadržaja kroma u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

KROM	Varijabla	Tjelesna masa (kg)	Tjelesna duljina (m)	Dob (godina)	Spol (1-M 2-Ž)	Lokacija (1-S 2-J)	Godina nalaska
MIŠI	b	1,002	0,994	1,004	0,942	1,010	0,940
	p	0,186	0,017	0,714	0,642	0,939	0,000
BUBREG	b	1,000	0,997	1,006	1,001	0,901	0,946
	p	0,781	0,125	0,446	0,990	0,250	0,000
JETRA	b	1,001	0,998	1,004	1,059	0,895	0,928
	p	0,410	0,376	0,627	0,581	0,306	0,000
SLEZENA	b	1,003	0,996	0,993	1,121	0,932	0,945
	p	0,110	0,203	0,520	0,329	0,560	0,000
PLU A	b	1,003	0,997	0,997	1,229	0,902	0,946
	p	0,058	0,268	0,808	0,129	0,461	0,005

Oznake u Tablici: b – regresijski koeficijent



Regresijskom analizom sadržaja kroma u tkivima dupina utvrđeno je da nema statističke povezanosti ($p > 0,05$) između sadržaja kroma u masnom tkivu i koži te nezavisnih varijabli (tjelesna masa, tjelesna duljina, dob, spol, lokacija, godina).

Utvrđeno je da je sadržaj kroma u mišiću, bubregu, jetri, slezeni i plućima statistički povezan s godinom promatranja. Sa svakim porastom vrijednosti godine promatranja za 1 jedinicu, vrijednost kroma u mišićnom tkivu pada s koeficijentom 0,940, u bubrežnom tkivu s koeficijentom 0,946, u jetri 0,928, slezeni 0,945 te plućima 0,946. U mišićnom tkivu, sadržaj kroma povezan je i s duljinom dupina pa se sa svakim porastom tjelesne duljine za jednu mjernu jedinicu, vrijednost koncentracije kroma u mišiću pada s koeficijentom 0,994.

4.9 Regresijska analiza sadržaja bakra u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

U tablici 20 prikazani su rezultati regresijske analize sadržaja bakra u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Tablica 20. Regresijska analiza sadržaja bakra u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

BAKAR	Varijabla	Tjelesna masa (kg)	Tjelesna duljina (m)	Dob (godina)	Spol (1-M 2-Ž)	Lokacija (1-S 2-J)	Godina nalaska
MIŠI	b	0,999	1,001	0,994	1,012	0,803	1,020
	p	0,287	0,521	0,504	0,909	0,049	0,163
BUBREG	b	0,997	1,003	0,986	0,893	1,085	0,991
	p	0,009	0,033	0,055	0,158	0,331	0,402
PLUĆA	b	1,004	1,000	0,968	1,025	0,817	1,042
	p	0,116	0,903	0,034	0,892	0,273	0,108
KOŽA	b	1,003	0,996	0,987	0,984	1,257	0,604
	p	0,404	0,520	0,548	0,953	0,455	0,030
MASNO TKIVO	b	0,986	1,018	1,031	0,981	0,660	0,913
	p	0,018	0,046	0,463	0,968	0,415	0,270

Oznake u Tablici: b – regresijski koeficijent



Regresijskom analizom sadržaja bakra u tkivima dupina utvrđeno je da nema ($p > 0,05$) statističke povezanosti između sadržaja bakra u jetri i slezeni te nezavisnih varijabli (tjelesna masa, tjelesna duljina, dob, spol, lokacija, godina).

Sadržaj bakra u mišićnom tkivu statistički je povezan s mjestom nalaska dupina i pada s koeficijentom 0,803 u dupina s južnih područja u odnosu na dupine sa sjevera ($p = 0,049$) ako se ostale varijable ne mijenjaju.

Prosječni porast tjelesne mase dupina za 1 kg vodi k padu sadržaja bakra u bubregu dupina s koeficijentom 0,997 ($p = 0,009$), a u masnom tkivu s koeficijentom 0,986 ($p = 0,018$).

Sa svakim povećanjem tjelesne duljine za jednu mjernu jedinicu (1 m), sadržaj bakra u bubregu povećava se s koeficijentom 1,003 ($p = 0,033$) te u masnom tkivu s koeficijentom 1,018 ($p = 0,046$).

Statistički značajna povezanost utvrđena je između sadržaja bakra u plućima dupina. Sa svakim povećanjem dobi za jednu mjernu jedinicu, sadržaj bakra u plućima pada s koeficijentom 0,968 ($p = 0,034$).

Statistički je najizraženija povezanost godine pronalaska jedinki sa sadržajem bakra u koži. Sadržaj bakra s porastom godine pronalaska pada s koeficijentom 0,604 ($p = 0,030$) uz kontrolu ostalih varijabli.

4.10 Regresijska analiza sadržaja mangana u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

Rezultati regresijske analize sadržaja mangana u tkivima dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*) prikazani su u tablici 21.



Tablica 21. Regresijska analiza sadržaja mangana u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

MANGAN	Varijabla	Tjelesna masa (kg)	Tjelesna duljina (m)	Dob (godina)	Spol (1-M 2-Ž)	Lokacija (1-S 2-J)	Godina nalaska
MIŠI	b	0,999	1,000	1,002	0,929	1,006	0,951
	p	0,411	0,957	0,792	0,394	0,946	0,000
BUBREG	b	0,998	1,001	1,000	0,850	0,916	0,968
	p	0,013	0,490	0,969	0,008	0,165	0,000
JETRA	b	0,997	1,001	1,004	0,932	1,078	0,963
	p	0,030	0,488	0,599	0,454	0,443	0,004
SLEZENA	b	0,998	1,000	0,991	1,021	0,837	0,965
	p	0,248	0,872	0,256	0,813	0,051	0,004
MASNO TKIVO	b	0,993	1,005	1,031	1,251	1,036	0,946
	p	0,012	0,186	0,086	0,289	0,873	0,881

Oznake u Tablici: b – regresijski koeficijent

Primjenom regresijske analize utvrđeno je da nema statističke povezanosti ($p > 0,05$) između koncentracija mangana u plućima i koži s nezavisnim varijablama: tjelesnom masom, tjelesnom duljinom, dobi, spolom, lokacijom i godinom pronalaska.

Koncentracije mangana u mišićnom, bubrežnom i jetrenom tkivu povezane su s godinom pronalaska. Koncentracija u bubrežnom tkivu statistički je povezana sa spolom ($b = 0,85$, $p = 0,008$) i tjelesnom masom ($b = 0,998$, $p = 0,013$). Mangan u masnom tkivu statistički je povezan s tjelesnom masom ($b = 0,993$, $p = 0,012$).

4.11 Regresijska analiza sadržaja cinka u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

U tablici 22 prikazani su rezultati regresijske analize koncentracija cinka u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).



Tablica 22. Regresijska analiza sadržaja cinka u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

CINK	Varijabla	Tjelesna masa (kg)	Tjelesna duljina (m)	Dob (godina)	Spol (1-M 2-Ž)	Lokacija (1-S 2-J)	Godina nalaska
BUBREG	b	0,996	1,003	1,005	0,881	0,934	0,977
	p	0,000	0,058	0,475	0,079	0,364	0,018
JETRA	b	0,999	1,001	0,977	1,038	0,858	0,943
	p	0,806	0,715	0,160	0,842	0,435	0,024
SLEZENA	b	1,000	1,001	0,986	1,175	0,800	0,945
	p	0,928	0,731	0,364	0,357	0,221	0,018

Oznake u Tablici: b – regresijski koeficijent

Regresijskom analizom sadržaja cinka u tkivima dupina utvrđeno je da nema statističke povezanosti ($p > 0,05$) između koncentracija cinka u mišićima, plućima, masnom tkivu i koži te nezavisnih varijabli (tjelesna masa, tjelesna duljina, dob, spol, lokacija, godina pronalaska).

Sadržaj cinka u tkivima jetre, bubrega i slezene statistički je povezan s godinom promatranja. S porastom godine pronalaska sadržaj cinka u bubregu pada s koeficijentom 0,977 ($p = 0,018$), jetri s koeficijentom 0,943 ($p = 0,024$) te slezeni s koeficijentom 0,945 ($p = 0,018$). S porastom tjelesne mase u bubregu za 1 kg koncentracija cinka pada s koeficijentom 0,996 ($p = 0,000$).

4.12 Korelacija sadržaja elemenata između različitih tkiva dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

U tablicama 23 – 27 prikazane su jačine korelacije analiziranih elemenata između različitih tkiva dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).



Tablica 23. Vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije (r_s) koncentracija kroma izme u razli itih tkiva dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

KROM	Miši	Bubreg	Jetra	Slezena	Plu a	Koža
Bubreg	0,2904*					
Jetra	0,3083*	0,4305*				
Slezena	0,2158	0,2868	0,6211*			
Plu a	0,0911	0,1503	0,3204	0,1776		
Koža	0,1520	0,0112	0,1254	0,1016	-0,0320	
Masno tkivo	0,0819	0,3083*	0,2124	0,1559	0,2652	0,2228

Oznake u Tablici: * $p < 0,05$; r_s : 0,00 – 0,19 vrlo slaba korelacija; 0,20 – 0,39 slaba korelacija; 0,40 – 0,59 umjerena korelacija; 0,60 – 0,79 jaka korelacija; 0,80 – 1,0 vrlo jaka korelacija

Slaba, ali statisti ki zna ajna korelacija utvr ena je izme u sadržaja kroma u miši u sa sadržajem kroma u bubregu (0,2904) te sa sadržajem u jetri (0,3083). Sadržaj kroma u jetri i bubregu umjereno su povezani (0,4305). Snažna korelacijska povezanost utvr ena je izme u sadržaja kroma u jetri s onom u slezeni (0,6211). Sadržaj kroma u masnom tkivu i bubregu statisti ki je zna ajan i slabog intenziteta (0,3083).

Tablica 24. Vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije (r_s) sadržaja kobalta izme u razli itih tkiva dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

KOBALT	Miši	Bubreg	Jetra	Slezena	Plu a	Koža
Bubreg	-0,0717					
Jetra	0,2389	0,0419				
Slezena	0,2647	0,2231	-0,0726			
Plu a	0,1771	0,5089*	0,0586	0,3820*		
Koža	0,3615*	0,1265	0,3339*	0,0175	0,4882*	
Masno tkivo	0,4313*	0,2073	0,2732	0,2685	0,5044*	0,5322*

Oznake u Tablici: * $p < 0,05$; r_s : 0,00 – 0,19 vrlo slaba korelacija; 0,20 – 0,39 slaba korelacija; 0,40 – 0,59 umjerena korelacija; 0,60 – 0,79 jaka korelacija; 0,80 – 1,0 vrlo jaka korelacija



Korelacija umjerene jačine utvrđena je između koncentracije kobalta u plućima s koncentracijom u bubregu (0,5089), u slezeni (0,3820) i u masnom tkivu (0,5044). Sadržaj kobalta u masnom tkivu u pozitivnom je i statistički značajnom korelacijskom odnosu umjerenog stupnja sa sadržajem u mišićima (0,4313) i koži (0,5322). Korelacija umjerene jačine utvrđena je između sadržaja kobalta u koži sa sadržajem u mišićima (0,3615) i u jetri (0,3339).

Tablica 25. Vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije (r_s) koncentracija mangana između različitih tkiva dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

MANGAN	Miši	Bubreg	Jetra	Slezena	Pluća	Koža
Bubreg	-0,2769					
Jetra	-0,2875*	0,2592				
Slezena	0,0955	0,2278	-0,0998			
Pluća	0,1540	0,1080	-0,2221	0,4888*		
Koža	-0,0527	0,0773	-0,2580	0,4773*	0,3357*	
Masno tkivo	0,1477	-0,0714	-0,0892	0,3928*	0,5349*	0,2758

Oznake u Tablici: * $p < 0,05$; r_s : 0,00 – 0,19 vrlo slaba korelacija; 0,20 – 0,39 slaba korelacija; 0,40 – 0,59 umjerena korelacija; 0,60 – 0,79 jaka korelacija; 0,80 – 1,0 vrlo jaka korelacija

Korelacijski odnos sadržaja mangana u mišićima sa sadržajem u jetri slabog je intenziteta i negativnog predznaka (-0,2875), ali je statistički značajan ($p < 0,05$). Statistički značajan slab ili umjeren korelacijski odnos utvrđen je između sadržaja mangana u plućima s onima u slezeni (0,488), koži (0,3357) i masnom tkivu (0,5349), te između sadržaja u slezeni sa sadržajem u koži (0,4773) i masnom tkivu (0,3928).



Tablica 26. Vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije (r_s) sadržaja bakra izme u razli itih tkiva dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

BAKAR	Miši	Bubreg	Jetra	Slezena	Plu a	Koža
Bubreg	0,3483*					
Jetra	0,0853	0,5380*				
Slezena	0,5559*	0,6571*	0,3432			
Plu a	0,4385*	0,5310*	0,2395	0,8038		
Koža	0,3970*	0,2425	0,0747	0,5102*	0,5608*	
Masno tkivo	0,3824	0,3491	0,2177	0,6595*	0,6036*	0,3677

Oznake u Tablici: * $p < 0,05$; r_s : 0,00 – 0,19 vrlo slaba korelacija; 0,20 – 0,39 slaba korelacija; 0,40 – 0,59 umjerena korelacija; 0,60 – 0,79 jaka korelacija; 0,80 – 1,0 vrlo jaka korelacija

Statisti ki zna ajan korelacijski odnos slabog intenziteta utvr en je izme u sadržaja bakra u miši u sa sadržajem u bubregu (0,3483) i koži (0,3970), a sa sadržajem u slezeni (0,5559) i plu ima (0,4385) je umjerenog intenziteta. Zna ajan korelacijski odnos umjerenog intenziteta zapažen je izme u sadržaja bakra u bubregu sa sadržajem u jetri (0,5380) i plu ima (0,5310), a sa sadržajem u slezeni jakog je intenziteta (0,6571). Umjeren korelacijski odnos odre en je izme u sadržaja bakra u slezeni sa sadržajem u koži (0,5102) dok je sa sadržajem u masnom tkivu jakog intenziteta (0,6595). Sadržaj bakra u plu ima je u statisti ki zna ajnoj korelacijskoj vezi umjerenog intenziteta sa sadržajem u koži (0,5608) te u jakoj vezi sa sadržajem u masnom tkivu (0,6036).



Tablica 27. Vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije (r_s) sadržaja cinka izme u razli itih tkiva dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

CINK	Miši	Bubreg	Jetra	Slezena	Plu a	Koža
Bubreg	-0,0138					
Jetra	-0,0245	0,3341				
Slezena	-0,0615	0,6370*	0,4551*			
Plu a	0,1299	0,6134*	0,1830	0,4673*		
Koža	-0,0981	-0,3067	0,0332	-0,3002	-0,3727	
Masno tkivo	-0,0958	0,3929	0,1237	0,4006	0,0880	-0,2323

Oznake u Tablici: * $p < 0,05$; r_s : 0,00 – 0,19 vrlo slaba korelacija; 0,20 – 0,39 slaba korelacija; 0,40 – 0,59 umjerena korelacija; 0,60 – 0,79 jaka korelacija; 0,80 – 1,0 vrlo jaka korelacija

Jaka i statisti ki zna ajna korelacija utvr ena je izme u koncentracija cinka u bubregu s onima u slezeni (0,6370) i plu ima (0,6134). Umjerena korelacija opažena je izme u sadržaja cinka u jetri sa sadržajem u slezeni (0,4551). Umjereno korelirani su sadržaj cinka u slezeni i plu ima (0,4673).

4.13 Korelacija sadržaja razli itih elemenata izme u tkiva istog tipa kod dobrih (*Tursiops truncatus*), plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*)

U tablicama 28 – 30 prikazane su vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije izme u elemenata u pojedinim tkivima tri vrste dupina.



Tablica 28. Vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije (r_s) sadržaja elemenata u miši u u dobrim dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Miši	Krom	Kobalt	Mangan	Bakar
Kobalt	-0,0425			
Mangan	0,3750*	-0,0067		
Bakar	0,0004	-0,2361*	0,3553*	
Cink	0,0630	0,0108	0,1111	0,1379

Oznake u Tablici: * $p < 0,05$; r_s : 0,00 – 0,19 vrlo slaba korelacija; 0,20 – 0,39 slaba korelacija; 0,40 – 0,59 umjerena korelacija; 0,60 – 0,79 jaka korelacija; 0,80 – 1,0 vrlo jaka korelacija

U miši nom tkivu utvr ena je slaba, ali statisti ki zna ajna korelacija izme u sadržaja mangana i kroma (0,3750) te mangana i bakra (0,3553). Sadržaj bakra i kobalta u slaboj su korelacijskoj povezanosti negativnog predznaka (-0,2361).



Tablica 29. Vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije (r_s) sadržaja elemenata u jetri u dobrim dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Jetra	Krom	Kobalt	Mangan	Bakar
Kobalt	0,0604			
Mangan	0,3119*	-0,0681		
Bakar	0,1217	-0,0631	0,1877*	
Cink	0,2398*	-0,0794	0,3625*	0,5050*

Oznake u Tablici: * $p < 0,05$; r_s : 0,00 – 0,19 vrlo slaba korelacija; 0,20 – 0,39 slaba korelacija; 0,40 – 0,59 umjerena korelacija; 0,60 – 0,79 jaka korelacija; 0,80 – 1,0 vrlo jaka korelacija

U jetrenom tkivu opažen je korelacijski odnos umjerene snage između sadržaja kroma sa sadržajem mangana (0,3119) i cinka (0,2398) te sadržaja mangana sa sadržajem cinka (0,3625). Slaba korelacija utvrđena je između sadržaja mangana i bakra (0,1877), dok je korelacijski odnos sadržaja bakra i cinka umjerenog intenziteta (0,5050).

Tablica 30. Vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije (r_s) sadržaja elemenata u bubregu u dobrim dupina (*Tursiops truncatus*), plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Bubreg	Krom	Kobalt	Mangan	Bakar
Kobalt	-0,0214			
Mangan	0,1779	-0,0167		
Bakar	-0,0103	-0,0977	0,3091*	
Cink	0,0779	-0,0404	0,3707*	0,5639*

Oznake u Tablici: * $p < 0,05$; r_s : 0,00 – 0,19 vrlo slaba korelacija; 0,20 – 0,39 slaba korelacija; 0,40 – 0,59 umjerena korelacija; 0,60 – 0,79 jaka korelacija; 0,80 – 1,0 vrlo jaka korelacija

U tkivu bubrega zapažena je statistički značajna korelacija slabog intenziteta sadržaja mangana sa sadržajem bakra (0,3091) i cinka (0,3707). Korelacija umjerenog intenziteta zapažena je između sadržaja cinka i bakra (0,5639). U tkivima slezene, pluća, kože i masnom tkivu nije zabilježena statistički značajna korelacija sadržaja različitih metala ($p > 0,05$).



4.14 Korelacija sadržaja bakra izme u tkiva bubrega i jetre, te bubrega i masnog tkiva u mužjaka i ženki dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*)

U tablici 31. prikazane su vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije bakra u mužjaka i ženki izme u tkiva bubrega i jetri te bubrega i masnog tkiva u tri vrste dupina.

Tablica 31. Vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije (r_s) sadržaja bakra u mužjaka i ženki izme u tkiva bubrega i jetri te bubrega i masnog tkiva u dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*).

Element	Korelacija izme u tkiva	Spol	
		M	Ž
Bakar	Bubreg : jetra	0,2477	0,6713*
	Bubreg : masno tkivo	0,3224	0,4941*

Oznake u Tablici: * $p < 0,05$; r_s : 0,00 – 0,19 vrlo slaba korelacija; 0,20 – 0,39 slaba korelacija; 0,40 – 0,59 umjerena korelacija; 0,60 – 0,79 jaka korelacija; 0,80 – 1,0 vrlo jaka korelacija

U ženki je utvrđena statistički značajna korelacija jakog intenziteta izme u sadržaja bakra u bubregu i sadržaja u jetri (0,6713), a umjerenog intenziteta izme u sadržaja u bubregu i sadržaja u masnom tkivu (0,4941).

4.15 Korelacija sadržaja bakra i cinka izme u tkiva istog tipa u mužjaka i ženki dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*)

U tablici 32. prikazane su vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije bakra i cinka izme u istih tkiva u mužjaka i ženki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*).



Tablica 32. Vrijednosti Spearmanova koeficijenta korelacije (r_s) izme u sadržaja cinka i bakra u pojedinim tkivima mužjaka i ženki dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*).

BAKAR – CINK	Spol	
	M	Ž
Miši	0,0742	0,2216*
Bubreg	0,6179*	0,5273*
Jetra	0,4430*	0,5908*
Slezena	0,4021*	0,3892*
Plu a	0,3699*	0,4674*
Koža	0,1991	0,4907*
Masno tkivo	0,5619*	0,5023*

Oznake u Tablici: * $p < 0,05$; r_s : 0,00 – 0,19 vrlo slaba korelacija; 0,20 – 0,39 slaba korelacija; 0,40 – 0,59 umjerena korelacija; 0,60 – 0,79 jaka korelacija; 0,80 – 1,0 vrlo jaka korelacija

Statisti ki zna ajna korelacija umjerenog intenziteta izme u sadržaja cinka i bakra u dupina muškog spola utvr ena je u tkivu jetre (0,4430), slezene (0,4021) i masnog tkiva (0,5919) dok je u bubregu povezanost jaka (0,6179). Statisti ki zna ajna korelacija, ali slabog intenziteta utvr ena je u mužjaka u tkivu plu a (0,3699).

U tkivima dupina ženskog spola statisti ki zna ajna korelacija izme u sadržaja cinka i bakra utvr ena je u svim promatranim tkivima. Slabog je intenziteta u miši nom tkivu (0,2216) i tkivu slezene (0,3892), a umjerena je u ostalim tkivima.

5. RASPRAVA



5.1 Koncentracije esencijalnih elemenata u tkivima ispitivanih vrsta dupina

5.1.1 Koncentracije kobalta

U ovome istraživanju u više od 50% ispitivanih tkiva za sve tri vrste dupina iz hrvatskog dijela Jadranskog mora pronađeno je 0,001 mg/kg kobalta. Koncentracije kobalta bile su najviše u plućima i koži, zatim u bubrezima i masnom tkivu. Najniže vrijednosti zabilježene su u jetri. Niti za jedno od promatranih tkiva između tri vrste dupina nisu utvrđene statistički značajne razlike.

Najveći raspon koncentracija kobalta u bubrezima s obzirom na vrstu utvrđen je za mušjake plavobijelog dupina (*Stenella coeruleoalba*) (0,001 – 0,64 mg/kg) te za odrasle ženke dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) (0,001 – 0,44 mg/kg). Također je za odrasle ženke dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) utvrđen širok raspon koncentracija u plućima (0,001 – 0,32 mg/kg) i slezeni (0,001 – 0,29 mg/kg). Slično je određeno kod patuljastog kita (*Balaenoptera acutorostrata*) (N = 135) te je u jetri ženke najveći raspon koncentracija kobalta iznosio od 0,005 do 0,185 mg/kg (Honda i sur., 1987). Također je pri tome utvrđeno da koncentracija kobalta u jetri ženke opada s napredovanjem trudnoće.

Kobalt je vrlo rijetko analiziran u dupinima te podaci o koncentracijama u vrstama s Mediterana nisu dostupni.

Koncentracije kobalta utvrđene ovim istraživanjem usporedive su s literaturnim vrijednostima prethodnih istraživanja iz različitih svjetskih mora (tablica 33).



Tablica 33. Koncentracije kobalta (mg/kg mokre težine) u dupinima u razli itim dijelovima svijeta.

Vrsta dupina (broj jedinki)	Miši (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)	Podru je / razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(3)		<0,2*	<0,225*		<0,225*	Južno kinesko more / 1994. – 1995. Parsons i Chan (2001)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(67)				0,105*		Florida / 2003. – 2005. Stavros i sur. (2007)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(15)		0,0074*		0,0086*		Južna Karolina / 2000. – 2008. Stavros i sur. (2011)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)	0,825*	1,575*		0,775*	<0,2*	Atlantski ocean – Portugal / 1998. – 2002. Carvalho i sur. (2002)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(9)		<0,07	<0,07			Sjeverozapadni dio Pirinejskog poluotoka / 2004. – 2008. Mendez-Fernandez i sur. (2014)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(16)		<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	Atlantski ocean – Portugal / 2001. – 2008. Aubail i sur. (2013)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)		0,01025*				Brazilska obala / 1997. – 1999. Kunito i sur. (2004)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(33)		0,01025*				Japan / 1977. – 1982. Agusa i sur. (2008)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(19)		<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	Atlantski ocean – Portugal / 2001. – 2008. Aubail i sur. (2013)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(21)		<0,07	<0,07			Sjeverozapadni dio Pirinejskog poluotoka / 2004. – 2008. Mendez-Fernandez i sur. (2014)

U ovom istraživanju srednje vrijednosti koncentracije kobalta u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) manje su od 0,03 mg/kg. U istoj vrsti dupina iz Južnog kineskog mora (Parsons i Chan, 2001), Floride (Stavros i sur., 2007), Južne Karoline (Stavros i sur., 2011) te sjeverozapadnog dijela Pirinejskog poluotoka (Mendez-Fernandez i sur., 2014) određene su koncentracije kobalta manje od 0,225 mg/kg. Izrazito visoke vrijednosti utvrđene su u jetri (1,575 mg/kg), miši u (0,825 mg/kg) i koži (0,775 mg/kg) dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) s Atlantske obale Portugala (Carvalho i sur., 2002).



U plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) u ovome radu srednja vrijednost koncentracije kobalta bila je ispod 0,04 mg/kg za sva ispitivana tkiva što se podudara s vrijednostima dobivenim za istu vrstu diljem svijeta. U tkivima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s Brazilske obale (Kunito i sur., 2004), obale Japana (Agusa i sur., 2008), portugalske atlantske obale (Aubail i sur., 2013) i sjeverozapadnog dijela Pirinejskog poluotoka (Mendez-Fernandez i sur., 2014) koncentracije kobalta bile su ispod 0,07 mg/kg.

5.1.2 Koncentracije kroma

Prehrana je glavni izvor izloženosti kromu u sisavaca. Apsorpcija kromovih (VI) spojeva iz gastrointestinalnog trakta je u inkovitija (2 – 10 %) od kromovih (III) spojeva (0,5 – 3 %) (Outridge i Scheuhammer, 1993). Istraživanja određivanja koncentracije kroma kod sisavaca i njihove prehrane vrlo su rijetka. Koncentracije kroma u tkivima životinja koje žive u staništima u kojima nema oneišenja kromom kreću se u rasponu od 0,025 do 3,75 mg/kg mokre težine, ovisno o analiziranom tkivu. U staništima u kojima je prisutno oneišenje kromom koncentracije u tkivima životinja mogu biti i dva reda veći inače (Outridge i Scheuhammer, 1993).

Eisler (1986) tako navodi da koncentracija kroma u tkivima veća od 1 mg/kg mokre težine ukazuje na vjerojatno oneišenje kromom. Kod životinja kronično izloženih kromu, u koštanom tkivu akumulira se veća koncentracija kroma nego u ostalim tkivima. Određivanje koncentracije kroma samo u jetri i/ili bubrežima je uobičajena praksa, ali ovi organi u nekim slučajevima nisu bili pokazatelji oneišenja kromom. Preporuka je da analiza kostiju, jetre i bubrega bude minimalni zahtjev za buduće studije biomonitoringa kroma. U morskom hranidbenom lancu koji uključuje sisavce i druge morske kralježnjake ne dolazi do biomagnifikacije kroma (Outridge i Scheuhammer, 1993).

U ovom istraživanju u samo 16 uzoraka tkiva pronađena je koncentracija kroma veća od 1 mg/kg. Njih 15 pripadalo je dobrom dupinu (*Tursiops truncatus*) dok je samo jedno tkivo pripadalo plavobijelom dupinu (*Stenella coeruleoalba*). Za daljnje zaključke bilo bi potrebno analizirati i tkiva kostiju što u ovoj studiji nije učinjeno.

Utvrđene su statistički značajne razlike u koncentracijama kroma u jetri između tri vrste dupina. Najveća srednja vrijednost kroma zabilježena je u jetri glavatog dupina (*Grampus griseus*) i iznosila je 0,35 mg/kg. U jetri dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih



dupina (*Stenella coeruleoalba*) vrijednosti su bile niže i podjednake te su iznosile 0,20 mg/kg kod plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i 0,21 mg/kg kod dobrih dupina (*Tursiops truncatus*). Dobiveni rezultati podupiru tvrdnju o utjecaju vrste hrane na sadržaj kroma pri čemu je utvrđeno da glavonošci sadrže više koncentracije kroma nego ribe (Hansen i sur., 2016). Naime, prehrana glavatih dupina sastoji se prvenstveno od lignji (oko 85 %) i nešto rakova (oko 5 %), plavobijelih dupina podjednako od lignji i ribe, ali i 5 % rakova dok 60 % prehrane dobrih dupina čine ribe, samo oko 20 % lignje, dok rakovi nisu na čelu u njihovoj prehrani (Pauly i sur., 1998).

Mali je broj istraživanja na Mediteranu koja su određivala krom kod dobrih, plavobijelih i glavatih dupina. U ovom je istraživanju najveći raspon koncentracija kroma od 0,001 mg/kg do 7,16 mg/kg utvrđen za odrasle ženke dobrog dupina (*Tursiops truncatus*). Statistički značajne razlike u koncentraciji kroma između u tri vrste dupina zabilježene su i u tkivu bubrega. Najveća zabilježena vrijednost u bubregu pronađena je kod odraslog mušjaka dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) i iznosila je 2,67 mg/kg.

Usporedbom dobivenih vrijednosti kroma kod dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) s jedinim dostupnim podacima u dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) s Mediterana dobivene su približno jednake vrijednosti za bubreg i pluća (Bellante i sur., 2009). Međutim, u jetri dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) u ovom istraživanju pronađeno je dva puta više kroma (0,21 mg/kg) nego u jetri dupina s talijanske obale (0,10 mg/kg). Suprotno tome, u miši u dobrog dupina u ovom istraživanju (0,25 mg/kg) pronađeno je gotovo dva puta manje kroma nego kod istih dupina s talijanske obale (0,4057 mg/kg). Razlog tome su više srednje vrijednosti čemu je doprinijela visoka koncentracija kroma u miši u (3,39 mg/kg) jednog dupina sa Sicilije (Bellante i sur., 2009).

Koncentracije kroma u plavobijelim dupinima (*Stenella coeruleoalba*) u različitim organima, izuzev za masno tkivo, slične su vrijednostima utvrđenim u dupinima s juga Italije (Cardellicchio i sur., 2000), s talijanske obale u periodu od 2000. do 2009. godine (osim u bubregu) (Bellante i sur., 2009) te s Gibraltarskog prolaza (Rojo-Nieto i Fernandez-Maldonado, 2017). Suprotno od toga, dobivene koncentracije su i do sedam puta više u odnosu na vrijednosti pronađene u dupina s juga Italije iz 1987. godine (Cardellicchio i sur., 2002).

Srednje vrijednosti koncentracija kroma u bubregu plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) (0,21 mg/kg) niže su od onih utvrđenih u istoj vrsti s talijanske obale (0,4119 mg/kg). Isto vrijedi i za masno tkivo (0,50 mg/kg) u kojem je u ovom radu pronađeno 0,50 mg/kg kroma dok je na jugu Italije pronađeno čak 0,88 mg/kg kroma.



U nedavnom istraživanju vezanom za Gibraltarski prolaz utvrđeno je da je, unatož injenici da su plavobijeli dupini (*Stenella coeruleoalba*) pronađeni na području zagađenom kromom zbog emisije kroma uslijed industrije čelika, koncentracija kroma u većini tkiva bila ispod 0,15 mg/kg (Rojo-Nieto i Fernandez-Maldonado, 2017). Smatra se da je to zbog malog broja jedinki, budući da su na zagađenom području uhvaćene samo dvije jedinke plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) i stoga je potrebna detaljna studija većeg broja dupina. Također, jedan uzorak nije bio reprezentativan budući da je pripadao mladoj jedinki. Pri tome se mora uzeti u obzir i pokretljivost jedinki te njihove prehrambene i životne navike, budući da iste nisu vezane isključivo za zagađeno područje (Rojo-Nieto i Fernandez-Maldonado, 2017).

Utvrđene su i statistički značajne razlike u koncentraciji kroma u slezeni između vrste dupina. Najveći raspon zabilježen je kod dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (0,001 – 1,87 mg/kg) dok je najveća srednja vrijednost od 0,33 mg/kg određena u glavatog dupina (*Grampus griseus*). Dobivene koncentracije kroma u svim tkivima glavatih dupina (*Grampus griseus*) znatno su više od rezultata dobivenih za jedinke s talijanske obale (tablica 34).

Tablica 34. Koncentracije kroma (mg/kg mokre težine) u dupinima sa područja Sredozemnog mora.

Vrsta dupina (broj jedinki)	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Pluća (mg/kg)	Masno Tkivo (mg/kg)	Srce (mg/kg)	Mozak (mg/kg)	Područje/ razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(12)	0,4057*	0,1589*	0,1007*	0,1905*		0,1545*		Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(6)	0,03	0,05	0,03	0,12	0,10		0,03	Južna Italija / 1987. Cardellicchio i sur. (2000)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(12)	0,220*	0,4119*	0,1728*	0,20813*		0,1829*		Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (10)	0,31	0,23	0,15	0,17	0,88		0,34	Južna Italija / 1991. Cardellicchio i sur. (2002)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (15)	0,200*	0,171*	<0,15*					Gibraltarski prolaz / 2012. – 2013. Rojo-Nieto i Fernandez-Maldonado(2017)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>)(2)	0,038*	0,044*	0,090*	0,073*		0,08*		Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)

* srednja vrijednost mokre težine; faktor konverzije za prerađivanje suhe težine u mokru je 0,25

U nekoliko radova zabilježene su visoke koncentracije kroma u jetri i bubrezima kod



dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) nasukanih na različitim lokacijama diljem svijeta: sjeverozapadni dio Pirinejskog poluotoka (bubreg 1,26 mg/kg; Mendez-Fernandez i sur., 2014), Južno kinesko more (jetra 0,785 mg/kg; Parsons i Chan, 2001), Australija (jetra 1,085 mg/kg; Law i sur., 2003) i Havajski otoci (jetra 1,53 mg/kg; Hansen i sur., 2016). U ostalim istraživanjima vrijednosti su usporedive s ovim istraživanjem osim kod dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) pronađenih na francuskoj atlantskoj obali (Holsbeek i sur., 1998) gdje su vrijednosti u jetri (0,0625 mg/kg) i miši u (0,059 mg/kg) bile znatno niže od onih u ovom istraživanju (jetra 0,21 mg/kg i miši 0,25 mg/kg).

U drugoj vrsti Blainvilleovom dupinu (*Pontoporia blainvillei*) s brazilske obale Kunito i sur. (2004) pronašli su znatno više koncentracije kroma nego Panebianco i sur. (2012) za istu vrstu na istoj lokaciji. Povišene koncentracije kroma mogu biti povezane s privremenim onečišćenjem antropogenim izvorima kao što su tekstilna i kožna industrija. Međutim, krom pronađen u sedimentu s tog područja nalazio se u nedostupnoj kemijskoj formi koja je vezana za karbonate, organsku tvar ili mineralni matriks sedimenta. Kao takav nije se u mogućnosti inkorporirati u organizam (Panebianco i sur., 2012).

Stavros i sur. (2007) u svom istraživanju provedenom na koži dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) nisu pronašli razlike u koncentracijama kroma s dvije različite lokacije iako je jedna bila visoko kontaminirana kromom. Pretpostavljaju da je u ovom slučaju krom ili u inkovito reguliran homeostazom ili da se kao u slučaju na brazilskoj obali nalazio u formi nedostupnoj za apsorpciju gutanjem (ingestijom). Yang i sur. (2002) tako navode da se krom u koži Dallovog obalnog dupina (*Phocoenoides dalli*) ne nalazi u heksavalentnoj formi jer bi u suprotnom izazvao dermatitis i alergijske reakcije na koži. Stoga se sugerira da je za otkrivanje potencijalnih toksičnih učinaka kroma na morske sisavce potrebno odrediti specije kroma (Stavros i sur., 2007).

Koncentracije kroma u jetri plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) u ovom istraživanju usporedive su s prikupljenim podacima diljem svjetskih mora, osim kod dupina s brazilske i francuske atlantske obale gdje su vrijednosti znatno niže. Za ostala tkiva ima malo podataka te ne postoji niti jedan podatak za koncentraciju kroma u plućima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*). U bubrezima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) pronađenih na Pirinejskom poluotoku (Mendez-Fernandez i sur., 2014) vrijednosti kroma (0,4 mg/kg) više su od onih dobivenih ovim istraživanjem (0,21 mg/kg), dok su u bubrezima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) (0,05 mg/kg) i miši u (<0,0375 mg/kg) dupina s francuske atlantske obale (Holsbeek i sur., 1998) vrijednosti znatno niže u odnosu na one u ovom radu (bubreg 0,21 mg/kg; miši 0,21 mg/kg). Ne postoje velika odstupanja od



vrijednosti za miši i masno tkivo kod plavobijelog dupina (*Stenella coeruleoalba*) s obala zapadnog Walesa, ali je u melonu pronađena jako visoka koncentracija od čak 2,3 mg/kg kroma (Morris i sur., 1989). U tome radu ispitivana je samo jedna jedinka dupina.

Vrijednosti kroma u jetri (0,35 mg/kg) glavatih dupina (*Grampus griseus*) u ovom istraživanju podudaraju se s jedinim istraživanjem na toj vrsti u svijetu. Za jednu jedinku sa obala Engleske pronađeno je 0,26 mg/kg kroma (Law i sur., 2001) (tablica 35).

Tablica 35. Koncentracije kroma (mg/kg mokre težine) u dupinima u različitim dijelovima svijeta.

Vrsta dupina (broj jedinki)	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)	Područje/razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)			<0,5			Britansko otočje / 1988. – 1989. Law i sur. (1991)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(34)			<0,1			Južna Karolina / 1997. Beck i sur. (1997)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(9)		1,26	0,27			Sjeverozapadni dio Pirinejskog poluotoka / 2004. – 2008. Mendez-Fernandez i sur. (2014)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(40)				0,14		Florida / 2002. – 2004. Bryan i sur. (2007)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(74)				0,65*		Florida / 2003. – 2005. Stavros i sur. (2007)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(3)		<0,225*	0,785*		<0,225*	Južno kinesko more / 1994. – 1995. Parsons i Chan (2001)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)		0,145	1,085			Australija / 1995. – 1996. Law i sur. (2003)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(5)	0,059*	0,2375*	0,0625*			Atlantski ocean Francuska / 1978. – 1990. Holsbeek i sur. (1998)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(1)	<0,5			<0,3	<0,7	Zapadni Wales/1988. Morris i sur. (1989)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(3)			1,53			Havajski otoci / 1997. – 2013. Hansen i sur. (2016)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(2)			<0,5			Britansko otočje / 1988. – 1989. Law i sur. (1991)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)			0,0575*			Brazilska obala / 1997 – 1999 Kunito i sur. (2004)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(21)		0,4	0,2			Sjeverozapadni dio Pirinejskog poluotoka / 2004. – 2008. Mendez-Fernandez i sur. (2014)



Vrsta dupina (broj jedinki)	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)	Područje/razdoblje nalaska Referenca
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)			0,52			Obala Engleske i Walesa / 1994. – 1996. Law i sur. (2001)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(33)			0,13*			Japan / 1977. – 1982. Agusa i sur. (2008)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)	<0,5			2,3 melon	<0,6	Zapadni Wales / 1988. Morris i sur. (1989)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(2)	<0,0375*	0,05*	0,05*			Atlantski ocean Francuska / 1978. – 1990. Holsbeek i sur. (1998)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(6)			0,41			Havajski otoci / 1997. – 2013. Hansen i sur. (2016)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (1)			0,26			Obala Engleske i Walesa / 1994. – 1996. Law i sur. (2001)

* srednja vrijednost mokre težine; faktor konverzije za prerađivanje suhe težine u mokru je 0,25

5.1.3 Koncentracije bakra

Različiti fiziološki i ekološki čimbenici kao što su geografska lokacija, prehrana, dob, spol, vrsta tkiva i metaboličke karakteristike utječu na koncentraciju bakra u tkivima morskih sisavaca (Das i sur., 2003). Tkiva morskih sisavaca obično sadrže manje od 44 mg/kg suhe težine bakra. Izuzetak je jetra u kojoj su koncentracije bakra znatno više (Eisler, 2000). Jetra je najvažniji organ za akumulaciju bakra u morskih sisavaca (Wagemann i Muir, 1984) te su prethodna istraživanja pokazala najviše koncentracije bakra u jetri pri čemu su vrijednosti dosežale od 1200 mg/kg suhe težine odnosno 300 mg/kg mokre težine (O Shea i sur., 1984). Visoka koncentracija bakra u tom radu pronađena je u području kontaminiranom herbicidima koji sadrže bakar (O Shea i sur., 1984).

Utvrđene su statistički značajne razlike u koncentraciji bakra u jetri između tri vrste dupina. Najviše vrijednosti bakra u ovom istraživanju pronađene su u jetri dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (18,9 mg/kg, raspon 0,001 – 178,9 mg/kg) nakon čega slijede plavobijeli dupini (*Stenella coeruleoalba*) (11,8 mg/kg, raspon 0,001 – 38,2 mg/kg) i najniže u jetri glavatih dupina (*Grampus griseus*) (6,20 mg/kg, raspon 3,81 – 9,69 mg/kg). S obzirom na tkivo, najviše koncentracije u dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) kretale su se redoslijedom jetra > bubreg > miši > pluća > slezena, dok je u plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*)



taj redoslijed bio jetra > bubreg > miši > slezena > pluća, a u glavatih dupina (*Grampus griseus*) jetra > bubreg > slezena > pluća > miši.

Usporedbom koncentracija bakra u svim tkivima vezanim uz spol, odnosno mladih i odraslih mužjaka, te mladih i odraslih ženki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) utvrđene su podjednake vrijednosti osim u jetri i plućima. U jetri je koncentracija bakra kod odraslih mužjaka bila veća od koncentracije u odrasle ženke (17,6 mg/kg prema 13,3 mg/kg), no suprotno tome mlade ženke imale su veće vrijednosti bakra u jetri u odnosu na mlade mužjake (24,9 mg/kg prema 21,3 mg/kg). Također, u plućima mladih mužjaka koncentracija bakra bila je više od onih u mladim ženki (5,32 mg/kg prema 2,97 mg/kg).

I u drugim istraživanjima su za mlade jedinke dobrih dupina utvrđene značajno više koncentracije bakra nego za odrasle jedinke što upućuje na njegov transplacentalni prijenos (Fujise i sur., 1988; Law i sur., 1992, Law i sur., 1996). Isto su učinili i mnogi drugi autori uspoređujući mlade i stare jedinke (Meador i sur., 1999; Storelli i sur., 2000; Stavros i sur., 2007; Hansen i sur., 2016; Wafo i sur., 2014). Također, literaturni podaci ukazuju na to da se bakar najviše akumulira u jetri fetusa (Law i sur., 1996; Yang i sur., 2004; Lahaye i sur., 2007a; Agusa i sur., 2008). Bakar prelazi placentalnu barijeru i nakuplja se u jetri fetusa koja ima veći sadržaj metalotioneina od jetre odraslih jedinki i koji služi za pohranu bitnih elemenata neophodnih za fetalni rast (Teigen i sur., 1999). Mlijeko sisavaca sadrži niske koncentracije bakra tako da se novorođenad sisavaca koji konzumiraju samo mlijeko moraju osloniti na bakar stečen prije porođaja (Robbins, 1983). Općenito je poznato da je kod kitova bakar strogo reguliran i pokazuje male varijabilnosti između različitih vrsta kitova kao i unutar pojedine vrste (Mackey i sur., 2003; Bellante i sur., 2013). Sa starošću ne dolazi do njegove akumulacije, ali znatno više koncentracije nalazimo kod fetusa i novorođenadi nego u odraslih jedinki što se pripisuje specifičnim potrebama tijekom razvoja ili zbog niske stope izlučivanja kod mladih sisavaca (Julshman i sur., 1987; Wagemann i sur., 1988; Caurant i sur., 1994; Lahaye i sur., 2007b).

Vrijednosti bakra u tkivima iz prijašnjih istraživanja dupina s Mediterana prikazane su u tablici 36. U mišićnom tkivu u sve tri vrste dupina u ovom istraživanju koncentracije bakra bile su više u odnosu na dupine sa Mediterana. Izuzetak su glavati dupini (*Grampus griseus*) s obala Izraela (Shoham-Frider i sur., 2002) u kojih je koncentracija u mišićima bila viša (2,86 mg/kg u odnosu na 1,38 mg/kg).

Koncentracije bakra u jetri dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) u ovom istraživanju su uglavnom više od koncentracija određenih u istoj vrsti sa Mediterana. Visoke koncentracije bakra na području Mediterana u jetri (mg/kg mokre težine) zabilježene su u dobrim dupina iz



Ligurskog mora (14,61 mg/kg, raspon: 5,45 – 23,78 mg/kg; Capelli i sur., 2008) i izraelskog dijela Sredozemnog mora (11,4 mg/kg, raspon 1 – 30 mg/kg, Shoham-Frider i sur., 2009; 11,8 mg/kg, raspon 7,6 – 16,8 mg/kg, Shoham-Frider i sur., 2016).

U jetri plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) u ovom istraživanju vrijednosti bakra (11,8 mg/kg) jednake su onima za dupine s izraelske obale (Shoham-Frider i sur., 2016). Ujedno to su i najviše zabilježene vrijednosti bakra kod te vrste na Mediteranu. U ostalim istraživanjima plavobijelih dupina sa Mediterana vrijednosti bakra u jetri bile su manje od 10 mg/kg. Honda i sur. (1983) uo ili su da je koncentracija bakra u jetri plavobijelog dupina (*Stenella coeruleoalba*) odraslih mužjaka ve a od koncentracije u odraslih ženki.

U jetri glavatih dupina (*Grampus griseus*) u ovom istraživanju, prona eno je 6,20 mg/kg bakra što je podjednako kao kod glavatih dupina (*Grampus griseus*) s izraelske obale (6,11 mg/kg i 6,49 mg/kg; Shoham-Frider i sur., 2002, 2014), ali niže od koncentracije bakra glavatih dupina (*Grampus griseus*) prona enih u Gibraltarskom prolazu (8,087 mg/kg; Rojo-Nieto i Fernandez-Maldonado, 2017). Vrijednosti bakra u jetri jedinki iz Ligurskog mora (2,58 mg/kg; Capelli i sur., 2008), s obala Korzike (2,5 mg/kg; Frodello i sur., 2001) i s talijanske obale (2,44 mg/kg; Bellante i sur., 2009) bile su znatno niže nego u ovom istraživanju. Niske koncentracije bakra kod glavatih dupina (*Grampus griseus*) u odnosu na dobre (*Tursiops truncatus*) i plavobijele (*Stenella coeruleoalba*) dupine tako er su prona ene u dupina s talijanske obale (Bellante i sur., 2009).

U ovome istraživanju utvr ene su i statisti ki zna ajne razlike u koncentracijama bakra u bubregu izme u tri vrste dupina ($p < 0,05$). Kao i kod jetre, najviša koncentracija bakra prona ena je bubrezima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (6,26 mg/kg), nakon ega slijede plavobijeli dupini (*Stenella coeruleoalba*), (5,43 mg/kg) i glavati dupini (*Grampus griseus*) (3,52 mg/kg). Koncentracije bakra u bubregu s obzirom na spol, odnosno pri usporedbi mladih i odraslih mužjaka, mladih i odraslih ženki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) podjednake su dok je najve i raspon koncentracija zabilježen kod odrasle ženke dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) (0,001 – 31,3 mg/kg). Kod plavobijelih dupina nešto ve a koncentracija na ena je kod mužjaka (6,05 mg/kg) u odnosu na ženke (4,56 mg/kg).

Koncentracije bakra u bubregu dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) podjednake su onima iz Ligurskog mora (Capelli i sur., 2008). Me utim, u navedenom istraživanju analizirana su samo dva dobra dupina od kojih je u jednom koncentracija bakra niska, a u drugom visoka. Koncentracije bakra u svim ostalim istraživanjima sa Mediterana bile su niže.



Utvrđene su i statistički značajne razlike u koncentracijama bakra u plućima tri vrste dupina ($p < 0,05$). Najviša je koncentracija bakra u plućima mladih mužjaka dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (5,32 mg/kg). Ujedno, u mladim mužjacima utvrđena je i najveći raspon koncentracija od 1,11 mg/kg do 61,9 mg/kg. Odrasli mužjaci, mlade i odrasle ženke dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) imali su podjednake koncentracije (2,51 mg/kg, 2,97 mg/kg i 2,16 mg/kg). Niže, ali također podjednake vrijednosti bakra u plućima pronađene su i kod mužjaka (1,53 mg/kg) i ženki (1,34 mg/kg) plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) te kod glavatih dupina (*Grampus griseus*) (1,43 mg/kg).

Koncentracija bakra u plućima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (2,88 mg/kg) u ovom istraživanju podudara se sa dupinima pronađenim na Korzici (2,25 mg/kg; Frodello i sur., 2001), ali je njihov raspon bio užiji (0,65 – 10 mg/kg). Sve ostale koncentracije bakra u plućima u sve tri vrste dupina u istraživanjima na Mediteranu su niže u odnosu na dobivene ovim istraživanjem. Kretale su se ispod 1 mg/kg u sve tri vrste dupina na Mediteranu osim u dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) iz Ligurskog mora (1,41 mg/kg; Capelli i sur., 2008) te plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) iz Južne Italije (1,20 mg/kg; Cardellicchio i sur., 2002) i talijanske obale (1,09 mg/kg; Bellante i sur., 2009).

Tablica 36. Koncentracije bakra (mg/kg mokre težine) u dupinima na području Sredozemnog mora.

Vrsta dupina (broj jedinki)	miši (mg/kg)	bubreg (mg/kg)	jetra (mg/kg)	slezina (mg/kg)	pluća (mg/kg)	koža (mg/kg)	masno tkivo (mg/kg)	Područje / razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)	1,18*	6,55*	14,61*	1,23*	1,41*			Ligursko more / 1999. – 2002. Capelli i sur. (2008)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(5)	0,97*	3,53*	3,65*					Francuska obala / 1978. – 1990. Holsbeek i sur. (1998)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(17)	1,2	3,2	8,9			1,1	0,36	Izrael / 1993. – 2001. Roditi-Elasar i sur. (2003)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(17)	1,1	3	11,4					Izrael / 2004. – 2006. Shoham-Frider i sur. (2009)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(12)	1,19*	4,26*	9,61*		0,93*			Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(7)	1,3*	4,25*	8*		2,25*	0,85*		Obala Korzike / 1993. – 1998. Frodello i sur. (2001)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(6)	0,85	1,45	7,73		0,64		0,63	Južna Italija / 1987. Cardellicchio i sur. (2000)



Vrsta dupina (broj jedinki)	miši (mg/kg)	bubreg (mg/kg)	jetra (mg/kg)	slezena (mg/kg)	plu a (mg/kg)	koža (mg/kg)	masno tkivo (mg/kg)	Podru je/ razdoblje nalaska Referenca
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(10)	1,78	4,06	9,99		1,20		1,21	Južna Italija / 1991. Cardellicchio i sur. (2002)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(12)	1,22*	3,42*	7,18*		1,09*			Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(3)	1,2*	3,26*	8,69*	1,03*	0,73*			Ligursko more / 1990. – 2001. Capelli i sur. (2008)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(2)	0,98*	3,5*	4,625*					Francuska obala/1990.Holsbeek i sur. (1998)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(6)	1,4	2,8	9,7			2,1	0,8	Izrael /1993. – 2001. Roditi-Elasar i sur. (2003)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(55)	1,35*	2,825*	8,425*		0,95*			Sredozemno more – Francuska / 2002. – 2009 Wafo i sur. (2014)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(7)	1,9	4,4	11,8				0,88	Izraelska obala / 2006. – 2011. Shoham-Frider i sur. (2016)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(3)	1,68*	3,25*	7,93*	1,4*	0,8*			Ligursko more / 1986. – 1990. Capelli i sur. (2000)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(39)	1,58*	4,01*	9,96*			1,01*		Sredozemno more – Španjolska / 2004. – 2009. Borrell i sur. (2015)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(12 – 55)	1,57* medijan	3,6* medijan	5,5* medijan			0,63* medijan		Tirensko i Ligursko more / 1987. – 1994. Monaci i sur. (1998)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(12 – 55)	1,375*	4,115*	8,087*					Gibraltarski prolaz / 2012. – 2013. Rojo-Nieto i Fernandez- Maldonado (2017)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(3)	1,95*	3,25*	5,25*		0,675*	1,125*		Obala Korzike / 1993. – 1998. Frodello i sur. (2001)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (3)	0,8*	2,2*	2,58*	0,69*	0,78*			Ligursko more / 1992. – 2004. Capelli i sur. (2008)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (3)	2,86	2,93	6,11		krv 0,85; stomak 105	4,73	0,41	Izrael / 1993. – 1999. Shoham-Frider i sur. (2002)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (1)	0,76	2,81	6,49				0,45	Izraelska obala / 2010. Shoham-Frider i sur. (2014)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (2)	1,04*	3,15*	2,44*		0,53*			Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (3)	0,875*	2,425*	2,5*		0,675*	0,85*		Obala Korzike / 1993. – 1998. Frodello i sur. (2001)

* srednja vrijednost mokre težine; faktor konverzije za prera unavanje suhe težine u mokru je 0,25



Mali broj istraživanja na Mediteranu proveden je sa svrhom određivanja bakra u slezeni, koži i masnom tkivu dupina. U ovom istraživanju koncentracija bakra u slezeni u sve tri vrste dupina veća je od onih za dupine sa Mediterana. U koži dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) u ovom radu pronađeno je više bakra (2,54 mg/kg) nego u dupina s obala Korzike (0,85 mg/kg; Frodello i sur., 2001) i Izraela (1,1 mg/kg; Elasar i sur., 2003). U plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) količina bakra u koži (1,99 mg/kg) više su od iste vrste na Mediteranu, ali podjednake onima u dupina s Izraelske obale (2,1 mg/kg; Elasar i sur., 2003). Značajno viša koncentracija bakra pronađena je u glavatih dupina s Izraelske obale (srednja vrijednost 4,73 mg/kg; Frider i sur., 2002). Ujedno je to najveća srednja vrijednost bakra u koži kod sve tri vrste dupina na Mediteranu.

U ovom radu je u masnom tkivu dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (1,47 mg/kg) pronađeno više bakra nego u dupina iz Izraela (0,36 mg/kg) (Roditi-Elasar i sur. 2003). Međutim, u plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) koncentracija bakra je niža (0,49 mg/kg) u odnosu na istu vrstu na Mediteranu (Cardellicchio i sur. 2000; Cardellicchio i sur. 2002; Roditi-Elasar i sur. 2003; Shoham-Frider i sur. 2016).

Koncentracije bakra u tkivima u promatrane tri vrste dupina s različitim geografskim lokacijama u svijetu prikazane su u tablici 37. Usporedbom određenih vrijednosti bakra u tri vrste dupina s onima u te tri vrste iz drugih svjetskih mora može se reći da su koncentracije više u jetri, bubregu i mišiću, osim par izuzetaka.

U mišiću dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) u ovom istraživanju pronađeno je 3,09 mg/kg bakra što je više nego za dupine s atlantske obale Portugala, Floride i zapadnog Walesa (Carvalho i sur. 2002; Wood i Van Vleet 1996; Morris i sur. 1989; Monteiro i sur. 2016). U mišiću plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) u ovom istraživanju (2,49 mg/kg) koncentracija bakra podjednaka je dupinima s obala zapadnog Walesa i Japana (Morris i sur. 1989; Honda i sur. 1983).

Diljem svijeta također su zabilježene visoke koncentracije bakra u jetri dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (mg/kg mokre težine) s različitim lokacijama: Južna Karolina (10,78 mg/kg, raspon: 1,17 – 78,98 mg/kg; Beck i sur., 1997), Južna Australija (21,18 mg/kg, raspon 26,16 – 68 mg/kg; Lavery i sur., 2008), Teksas (17,75 mg/kg, raspon 1,975 – 54,25 mg/kg; Meador i sur., 1998), Atlantik uz portugalsku obalu (11,982 mg/kg, raspon 4,756 – 30,636 mg/kg; Monteiro i sur., 2016).

U ovom istraživanju koncentracija bakra u jetri plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) iznosi 11,8 mg/kg, što je približno jednako vrijednosti u dupinima s Britanskog



oto ja (11 mg/kg; Law i sur., 1991). U jetri glavatih dupina (*Grampus griseus*) u ovom istraživanju koncentracija bakra bila je nešto viša (6,2 mg/kg) u usporedbi s jedinom dostupnom studijom (5,2 mg/kg) s obala Engleske i Walesa (Law i sur., 1991). U bubregu dobrih dupina s obala Teksasa i Australije prona ena je viša koncentracija bakra (12 mg/kg; 7,35 mg/kg) nego u ovom istraživanju (6,26 mg/kg). U svim dostupnim studijama za plavobijele dupine (*Stenella coeruleoalba*) u svijetu, koncentracije bakra u bubregu niže su od vrijednosti u ovom istraživanju (5,43 mg/kg).

U tri vrste dupina u drugim istraživanjima koncentracije bakra u masnom tkivu niže su od vrijednosti u ovom istraživanju. Izrazito visoka koncentracija na ena je u masnom tkivu dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) iz Južnog kineskog mora (1,396 mg/kg; Parsons i Chan, (2001). U tom istraživanju analizirana su samo tri dupina od kojih je jedan imao izrazito visoku vrijednost od 3,75 mg/kg.

U ovome istraživanju koncentracije bakra u koži dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) variraju u rasponu od 0,17 do 15,4 mg/kg daju i srednju vrijednost 2,54 mg/kg što je približno jednako 2,13 mg/kg za dupine s atlantske obale Portugala (Aubail i sur., 2013). Izrazito niske srednje vrijednosti bakra prona ene su u koži dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) s obala Floride (0,610 mg/kg, Bryan i sur., 2007; 0,4 mg/kg, Stavros i sur., 2007) i Južne Karoline (0,81 mg/kg, Stavros i sur., 2011). U jedinom dostupnom istraživanju koncentracija bakra u koži plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s atlantske obale Portugala izmjerena vrijednost od 1,95 mg/kg podjednaka je onoj u ovom istraživanju (Aubail i sur., 2013).

Zna ajno ve e koncentracije bakra prona ene su u koži skotnih ženki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) iz Južne Karoline u odnosu na one koje nisu skotne (Stavros i sur., 2007). To ukazuje na pove anu potrebu za bakrom tijekom rasta i razvoja embrija (Eisler, 1998). Zaklju eno je da bi se za potrebe utvr ivanja reproduktivnih zahtjeva za bakrom tijekom skotnosti trebao analizirati znatno ve i broj uzoraka skotnih ženki dupina (Stavros i sur. 2007). Tako er je utvr eno i da skotne ženke obi nog dupina (*Delphinus delphis*) imaju znatno povišenu koncentraciju bakra u jetri u odnosu one koje nisu skotne, a odmah nakon toga slijedi fetus (Kamel i sur., 2014). Suprotno tome u jetri skotne ulješure (*Physeter macrocephalus*) s talijanskog dijela Jadranskog mora prona ena je znatno niža koncentracija bakra u odnosu na odrasle ženke (Squadrone i sur., 2015). Osim toga, cijeli niz metala odre en za tu skotnu jedinku imao je znatno razli ite vrijednosti u odnosu na ne-skotne jedinke. Kako je koncentracija bakra u tkivima ovisna o unosu i stopi izlu ivanja, potrebno je naglasiti kako skotnost ima klju nu ulogu jer bakar iz posteljice prelazi u fetus. Drugi faktor koji je tako er potrebno uzeti u obzir je razlika u prehrani koja ima veze sa reproduktivnim



stanjem kao i s geografskim područjem na kojem je hrana konzumirana (Squadrone i sur., 2015).

U ovome istraživanju razlike vezane uz spol pronađene su i u plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) u kojih je u svim tkivima, osim u bubregu, koncentracija bakra bila podjednaka. U bubregu mužjaka srednja vrijednost bakra bila je veća od koncentracije kod ženke (6,05 mg/kg prema 4,56 mg/kg). Isto su učinili i Monteiro i sur. (2016) kod dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) s portugalske atlantske obale te su dobivene vrijednosti povezali s razlikama u metabolizmu vezanim uz spol, budući da je poznato da ženke spolnu zrelost postižu ranije od mužjaka (Kerem i sur., 2013). Ostali autori nisu pronašli razlike u količinama bakra u tkivima dupina s obzirom na utjecaj spola (Beck i sur., 1997; Zhou i sur., 2001; Stavros i sur., 2008; Rojo-Nieto i Fernandez-Maldonado, 2017).

Putevi akumulacije metala u morskih organizama uključuju disanje, adsorpciju i unos putem hrane. Kod kontaminiranih morskih sustava koncentracije metala u sedimentu i naplavinama (detritus) znatno su povišene tako da je bitno razlikovati organizme koji hranjive tvari dobivaju iz takvih zagađenih izvora od onih koje preferiraju druge prehranbene izvore (Wittmann, 1983). Kako morski sisavci ne dišu pomoću škrga, unos metala tim putem iz morske vode je zanemariv. Stoga su tri glavna puta unosa metala: preko posteljice prije rođenja, mlijekom tijekom perioda dojenja ili putem hrane (Law, 1996). Jednom kada morski sisavci prestanu s dojenjem njihov unos metala otpada isključivo na prehranu, a takav unos dovodi do bioakumulacije metala u njihovim tkivima. Kod pretjerane akumulacije bakra i cinka koji su esencijalni, pri povišenim koncentracijama postaju potencijalno toksični (Beck i sur., 1997).

Brojna istraživanja pokazala su da je prehrana glavni izvor bakra za dupine (Meador i sur., 1999; Cardellicchio i sur., 2000; Shoham-Frider i sur., 2002; Bellante i sur., 2009). Analize sadržaja želuca kod glavatih dupina (*Grampus griseus*) s Izraelske obale (Shoham-Frider i sur., 2002) pokazale su jako visoke vrijednosti u odnosu na jetru. U sipi (*Sepia officinalis*) s tog područja pronađeno je čak 1450 mg/kg bakra (Shoham-Frider i sur., 2002). Frodello i Marchand (2001) su u želucu plavobijelog (*Stenella coeruleoalba*) i glavatog dupina (*Grampus griseus*) pronašli glavonošce koji su sadržavali veće količine bakra i time pokazali da je prehrana glavni put njegova unosa u organizam. Analiza sadržaja želuca dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) iz hrvatskog dijela Jadranskog mora pokazala je da se prehrana bazira uglavnom na ribi. Pronađene su tri vrste riba, ugor (*Conger conger*), osli (*Merluccius merluccius*) i arbun (*Pagellus erythrinus*) te jedna vrsta glavonožaca, lignja



(*Loligo vulgaris*). Dobiveni podaci podudaraju se s ostalim saznanjima o prehrani te vrste u Sredozemnomu moru (Poldan, 2004).

Tablica 37. Koncentracije bakra (mg/kg mokre težine) u dupinima u razli itim dijelovima svijeta.

Vrsta dupina (broj jedinki)	miši (mg/kg)	bubreg (mg/kg)	jetra (mg/kg)	koža (mg/kg)	masno tkivo (mg/kg)	Podru je / razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)			7			Britansko oto je / 1988. – 1989. Law i sur. (1991)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)	1,78*		5*	1,48*	0,78*	Atlantski ocean – Portugal / 1998. – 2002. Carvalho i sur. (2002)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(16)		3,78*	4,35*	2,13*	0,78*	Atlantski ocean – Portugal / 2001. – 2008. Aubail i sur. (2013)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(9)		2,7	4,5			Sjeverozapadni dio Pirinejskog poluotoka / 2004. – 2008. Mendez-Fernandez i sur. (2014)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(29)	0,93*	4,4*	9,43*			Florida / 1990. – 1994. Wood i Van Vleet (1996)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(3)			6,91			Havajski otoci / 1997. – 2013. Hansen i sur. (2016)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)		7,35	13,25			Australija / 1995. – 1996. Law i sur. (2003)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(40)				0,610		Florida / 2002. – 2004. Bryan i sur. (2007)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(34)			10,78			Južna Karolina / 1997. Beck i sur. (1997)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(1)	2,5				1	Zapadni Wales / 1988 Morris i sur. (1989)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(11)			21,18			Južna Australija / 1998. – 2004. Lavery i sur. (2008)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(30)		12*	17,75*			Teksas / 1991. – 1992. Meador i sur. (1998)



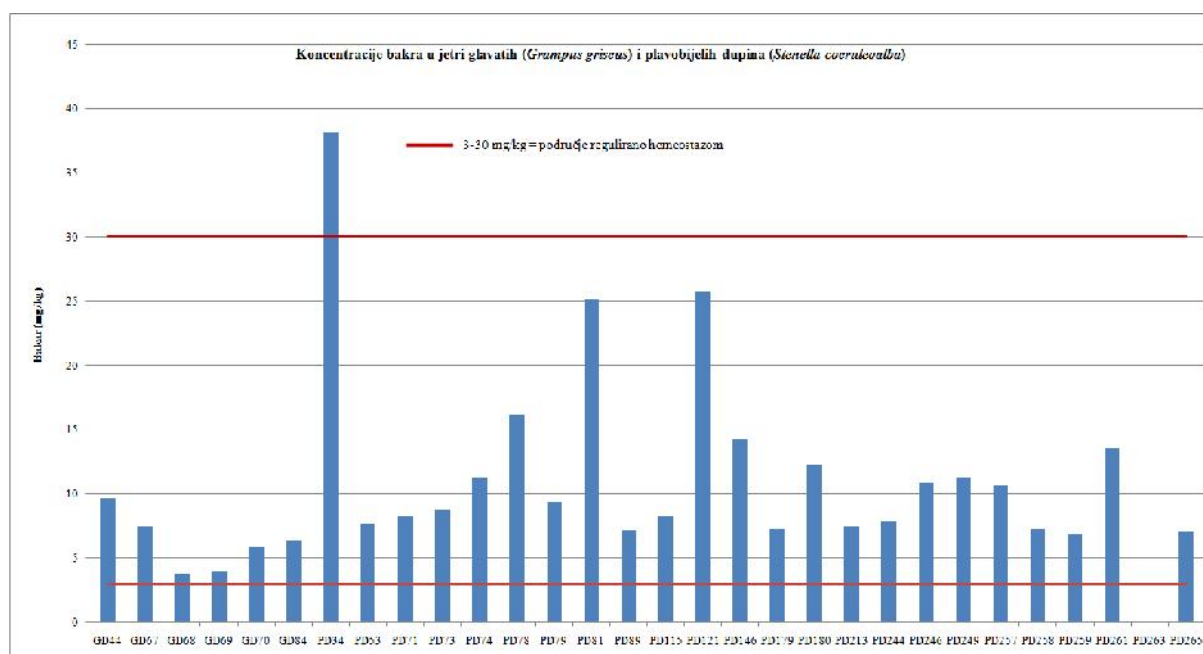
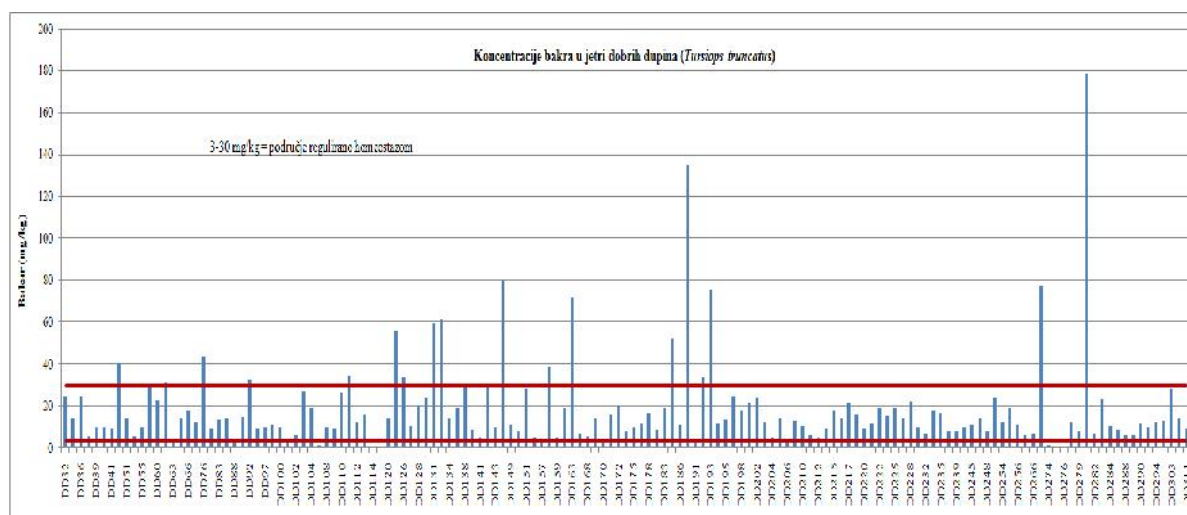
Vrsta dupina (broj jedinki)	miši (mg/kg)	bubreg (mg/kg)	jetra (mg/kg)	koža (mg/kg)	masno tkivo (mg/kg)	Područje / razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(13)		4*	6,25*			Florida / 1991. – 1992. Meador i sur. (1998)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)			4,570			Brazil / 2001. – 2010. Soledade Lemos i sur. (2013)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(25)	1,626	4,704	11,982			Atlantski ocean – Portugal / 2005. – 2013. Monteiro i sur. (2016)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(15)			8,9*	0,81*		Južna Karolina / 2000. – 2008. Stavros i sur. (2011)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(75)				0,4*		Florida / 2003. – 2005. Stavros i sur. (2007)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(3)		1,775*	2,48*		1,396*(jedan ima ak 3,75*)	Južno kinesko more / 1994. – 1995. Parsons i Chan (2001)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(2)			11			Britansko otočje / 1988. – 1989. Law i sur. (1991)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(19)		3,75*	6,25*	1,95*	0,6*	Atlantski ocean – Portugal / 2001. – 2008. Aubail i sur. (2013)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(21)		3,3	7,3			Sjeverozapadni dio Pirinejskog poluotoka / 2004. – 2008. Mendez-Fernandez i sur. (2014)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)			5,4			Obala Engleske i Walesa / 1994. – 1996. Law i sur. (2001)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(6)			8,63			Havajski otoci / 1997. – 2013. Hansen i sur. (2016)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)	2,1				0,52	Zapadni Wales / 1988. Morris i sur. (1989)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(59)	2,04	3,13	8,09			Japan / 1977. – 1980. Honda i sur. (1983)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(33)			8,45*			Japan / 1977. – 1982. Agusa i sur. (2008)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)			8,35*			Brazilska obala / 1997. – 1999. Kunito i sur. (2004)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (1)			5,2			Obala Engleske i Walesa / 1994. – 1996. Law i sur. (2001)

* srednja vrijednost mokre težine; faktor konverzije za prerađivanje suhe težine u mokru je 0,25

Referentne vrijednosti za toksičnost u kritičnim organima mogu biti korisne u procjeni potencijalnog toksikološkog rizika u dupinima. Slika 21 prikazuje koncentracije bakra u jetri



dupina i procijenjene granice (3 – 30mg/kg mokre težine) unutar koje je regulacija homeostazom aktivna. Kod dupina kod kojih se koncentracija ne nalazi unutar navedenog raspona mehanizam regulacije je oštećen (Law i sur., 1991).



Slika 21. Pojedina ne koncentracije bakra u jetri dobrih – DD (A), plavobijelih – PD i glavatih – GD dupina (B).



U trideset i jednoj jedinki dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) izmjerene su koncentracije bakra u jetri iznad procijenjene granice koncentracija (3 – 30 mg/kg). U glavatih dupina (*Grampus griseus*) niti jedna jedinka nije pokazala odstupanje od navedenog raspona. 29 uzoraka jetre dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) od ukupno 158 (18,4 %) ne nalazi se u navedenom rasponu, dok su u plavobijelih samo dvije jedinke od ukupno 25 jedinki (8 %) izvan raspona. Gornju kritičnu razinu koncentracije bakra u jetri (30 mg/kg) prelazi 21. jedinka dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (13,3 %) i jedna jedinka plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) (4 %). Donju kritičnu razinu koncentracije (3 mg/kg) prelazi 8 jedinki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (5,1 %) i jedna jedinka plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) (4 %).

Zastupljenost u spolovima je gotovo podjednaka, od 31 jedinke koje prelaze raspon koncentracija bakra u jetri, 17 je jedinki mužjaka (54,8 %) i 14 jedinki ženki (45,2 %). Od 17 mužjaka, 15 jedinki spada u dobre dupine (*Tursiops truncatus*) i dva u plavobijele dupine (*Stenella coeruleoalba*). Svih 14 jedinki ženki pripada dobrim dupinima (*Tursiops truncatus*).

Kod dobrih dupina od 15 mužjaka podjednaki je broj mladih (5 jedinki, 33,3 %) i odraslih jedinki (7 jedinki, 46,7 %), 3 jedinke (20%) bile su nepoznate dobi. Od 14 jedinki ženki veći broj dobrih dupina pripadao je mladim ženjkama (7 jedinki, 50%), 4 ženke bile su odrasle (28,6 %), dok su 3 ženke bile nepoznate dobi.

S obzirom na geografski položaj, analiza odstupanja prema navedenom rasponu pokazuje da je najveći broj jedinki (24 jedinke od njih 31) s južnog dijela Jadrana (77,4 %) dok je sa sjevera samo 7 jedinki (22,6 %).

5.1.4 Koncentracije mangana

U ovom istraživanju određene koncentracije mangana u svim tkivima tri vrste dupina u otkrivenom su rasponu za morske sisavce, odnosno manje su od 7 mg/kg mokre težine (Thompson, 1990). Slijede redoslijed koncentracija određene u prijašnjim istraživanjima: jetra > bubreg > drugi organi (tablica 38). Dobivene vrijednosti potvrđuju zaključke prijašnjih istraživanja da se mangan prvenstveno akumulira u jetri morskih sisavaca (Capelli i sur., 2000; Eisler, 2009; Wafo i sur., 2014).

Utvrđene su statistički značajne razlike u koncentracijama mangana u jetri između tri vrste dupina. Srednje vrijednosti koncentracija mangana u jetri mužjaka i ženki dobrih i



plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) su u rasponu od 2,90 – 3,90 mg/kg dok je u jetri glavatih dupina (*Grampus griseus*) određena viša vrijednost od 4,00 mg/kg. Najveći raspon koncentracija mangana u jetri u ovom istraživanju s obzirom na vrstu utvrđen je u odraslim ženjkama dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) (0,69 – 9,75 mg/kg) i mužjacima plavobijelog dupina (*Stenella coeruleoalba*) (1,16 – 10,8 mg/kg).

Najveći odnos u koncentraciji između jetre (3,01 mg/kg) i bubrega (0,73 mg/kg) od oko 4,1 puta zabilježena je kod odrasle ženke dobrog dupina (*Tursiops truncatus*). Isti odnos (3,4 puta) zabilježen je u mladim mužjaka i mladim ženki. Omjer koncentracija mangana u jetri u odnosu na bubrege je znatno veći (4,8 puta) u plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*): u jetri mužjaka 3,90 mg/kg, ženki 3,20 mg/kg; u bubregu mužjaka 0,82 mg/kg, ženki 0,66 mg/kg. Najniži odnos između jetre i bubrega od 3,2 puta zabilježen je u glavatih dupina (*Grampus griseus*).

Usporedbom koncentracija mangana određeni u dobrim (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) u ovom istraživanju s dostupnim vrijednostima za te vrste u Mediteranu, može se zaključiti da su koncentracije mangana u jetri, bubregu, mišićima i plućima približne (Roditi-Elasar i sur., 2003; Shoham-Frider i sur., 2009; Wafo i sur., 2014). U prijašnjem istraživanju te dvije vrste dupina podrijetlom s talijanske obale utvrđene su vrlo slične koncentracije u tkivu jetre, a najviša vrijednost od 4,4 mg/kg određena je u jetri plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) (Shoham-Frider i sur. 2016). U plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) iz Ligurskog mora raspon mangana u jetri kretao se od 0,1 do 4,85 mg/kg (srednja vrijednost 2,15 mg/kg), dok je u ostalim organima bio niži od 1 mg/kg (Capelli i sur., 2000). Primjer izuzetno visokih vrijednosti mangana zabilježen je u jedinki plavobijelog dupina (*Stenella coeruleoalba*) sa sjevera Tirenskog mora u kojem je u bubregu pronađeno čak 44,695 mg/kg, a u mišićima u 7,3675 mg/kg (Bellante i sur. 2009).

Utvrđene su i statistički značajne razlike u koncentracijama mangana u slezeni tri vrste dupina pri čemu je najviša koncentracija u slezeni mladih ženki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) ($p < 0,05$). Najviše srednje vrijednosti utvrđene su u slezeni mladih mužjaka i ženki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) od 0,60 i 0,79 mg/kg, odnosno mužjaka i ženki glavatih dupina (0,64 mg/kg). Gotovo da nema literaturnih podataka vezanih za koncentracije mangana u slezeni. Međutim, podaci s istog područja iz dva različita vremenska perioda pokazuju značajne razlike. Koncentracije mangana izmjerene u slezeni dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (1,3325 mg/kg) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) (1,505 mg/kg) iz Ligurskog mora prikupljenih u periodu od 1991. do 2001. godine (Capelli i sur.,



2008) znatno su više od onih u plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) (0,3 mg/kg) iz perioda od 1986. do 1990. godine (Capelli i sur., 2000).

U ovome istraživanju određene su statistički značajne razlike u koncentracijama mangana u koži između dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) ($p < 0,05$). Koncentracije u koži dobrih dupina su gotovo 9 puta veće od onih u koži plavobijelih dupina. Ođene koncentracije mangana (0,97 mg/kg) u koži dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) dvostruko su više od 0,51 mg/kg određeni u dupinima s izraelske obale (Roditi-Elasar i sur., 2003). Međutim, vrijednosti mangana u koži plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) su za oko 4 puta niže od koncentracija utvrđeni u koži iste vrste s izraelske obale (0,43 mg/kg).

Slične koncentracije mangana u masnom tkivu u dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) u ovome istraživanju dobivene su u odnosu na vrijednostima iste vrste s izraelske obale (Roditi-Elasar i sur., 2003). Međutim koncentracije utvrđene u masnom tkivu plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) znatno su niže od raspona 0,21 – 0,7 mg/kg u istoj vrsti s različitim lokacijama Mediterana (Cardellicchio i sur., 2000; Roditi-Elasar i sur., 2003; Shoham-Frider i sur., 2009).

Tablica 38. Koncentracije mangana (mg/kg mokre težine) u dupinima na području Sredozemnog mora.

Vrsta dupina (broj jedinki)	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Pluća (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)	Područje / razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(17)	0,29	0,52	2,3					Izraelska obala / 2004. – 2006. Shoham-Frider i sur. (2009)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(12)	0,374*	0,8302*	2,3828*		0,4485*			Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(16)	0,38	0,89	3,5			0,51	0,42	Izraelska obala / 1994. – 2001. Roditi-Elasar i sur. (2003)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)	0,2415*	0,645*	3,205*	1,3325*	0,45*			Ligursko more / 1991. – 2001. Capelli i sur. (2008)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(7)	0,42	0,81	4,4				0,7	Izraelska obala / 2006. – 2011. Shoham-Frider i sur. (2016)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(12)	0,9263*	5,627* ¹	3,1047*		0,77531*			Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(55)	0,175*	0,5*	2,755*		0,225*			Sredozemno more – Francuska / 2002. – 2009. Wafo i sur. (2014)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(18)	0,25*	0,525*	2,15*	0,3*	0,2*			Ligursko more / 1986. – 1990. Capelli i sur. (2000)



Vrsta dupina (broj jedinki)	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Slezena (mg/kg)	Pluća (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)	Područje / razdoblje nalaska Referenca
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(6)	0,29	0,77	2,2			0,43	0,21	Izraelska obala / 1994. – 2001. Roditi-Elasar i sur. (2003)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(6)	0,27	0,63	3,19		0,45		0,52	Južna Italija / 1987. Cardellicchio i sur. (2000)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(3)	0,347*	0,67*	2,8866*	1,505*	0,496*			Ligursko more / 1991. – 2001. Capelli i sur. (2008)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (1)	0,18	1,17	5,34				<0,08	Izraelska obala / 2010. Shoham-Frider i sur. (2014)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (2)	0,12*	0,7325*	2,8287*		0,14*			Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (3)	0,55	0,61	2,64			<0,01	<0,01	Izraelska obala / 1993. – 1999. Shoham-Frider i sur. (2002)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (3)	0,1391*	0,7166*	2,89*	0,76*	0,4*			Ligursko more / 1991. – 2001. Capelli i sur. (2008)

* srednja vrijednost mokre težine; faktor konverzije za prerađivanje suhe težine u mokru je 0,25

1 – uvjetovano jednom visokom vrijednosti mangana

U usporedbi s vrijednostima mangana u tri vrste dupina iz drugih svjetskih mora odnosno Havajskih otoka, Brazila, Južne Karoline i atlanske obale Portugala te Japana, može se reći da su koncentracije u jetri i bubregu približno slične (tablica 39). Međutim u dostupnim studijama izdvajaju se izrazito niske koncentracije mangana od 0,753 mg/kg izmjerene u jetri dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) s atlantske obale Portugala (Aubail i sur., 2013). Niže koncentracije mangana u miši i masnom tkivu dobrih dupina utvrđene su u odnosu na vrijednosti u istim tkivima dupina s atlantske obale Portugala (Roditi-Elasar i sur., 2003).

Za vrstu plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) koncentracije mangana u jetri u ovom istraživanju iznose 3,61 mg/kg, dok su jetri te vrste iz Japana i Atlantske obale Portugala određene niže od 2,185 mg/kg i 2,275 mg/kg (Agusa i sur., 2008; Aubail i sur., 2013). Koncentracije mangana u masnom tkivu i koži plavobijelih dupina u ovom istraživanju niže su od onih izmjerenih na Atlantskoj obali Portugala (Aubail i sur., 2013).

U ovom istraživanju koncentracije mangana u koži dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) variraju u rasponu od 0,07 do 23,1 mg/kg daju i srednju vrijednost 0,97 mg/kg. Značajne razlike koncentracija mangana u koži utvrđene su s obzirom na podrijetlo nalaska u svjetskim morima u dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), te su se kretale u rasponu od 0,0547 do 0,875 mg/kg (Bryan i sur., 2007; Stavros i sur., 2007, 2011; Aubail i sur., 2013).



Kako i u ovome istraživanju postoji širok raspon koncentracija u koži, može se tako zaključiti sukladno prijašnjim sugestijama da geografska lokacija može biti važan imbenik u razlikama u koncentraciji mangana u koži (Frodello i Marchand, 2001; Kunito i sur., 2002).

Tablica 39. Koncentracije mangana (mg/kg mokre težine) u dupinima u različitim dijelovima svijeta.

Vrsta dupina (broj jedinki)	Miši (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Jetra (mg/kg)	Bubreg (mg/kg)	Koža (mg/kg)	Masno tkivo (mg/kg)	Područje / razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(3)			3,61				Havajski otoci / 1997. – 2013. Hansen i sur. (2016)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)			2,87				Brazil / 2001. – 2010. Soledade Lemos i sur. (2013)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(40)					0,0547		Florida / 2002. – 2004. Bryan i sur. (2007)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(75)					0,13*		Florida / 2003. – 2005. Stavros i sur. (2007)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(15)			3,5875*		0,16675*		Južna Karolina / 2000. – 2008. Stavros i sur. (2011)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)	<1*		3,0*		0,875*	0,775*	Atlantski ocean – Portugal / 1998. – 2002. Carvalho i sur. (2002)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(25)	0,591	0,691	2,844	0,691			Atlantski ocean – Portugal / 2005. – 2013. Monteiro i sur. (2016)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(16)		0,625*	0,753*	0,625*	0,475*	0,55*	Atlantski ocean – Portugal / 2001. – 2008. Aubail i sur. (2013)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(6)			3,58				Havajski otoci / 1997. – 2013. Hansen i sur. (2016)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)			3,075*				Brazilska obala / 1997. – 1999. Kunito i sur. (2004)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(59)	0,27	0,82	3,18	0,82			Japan / 1977. – 1980. Honda i sur. (1983)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(33)			2,185*				Japan / 1977. – 1982. Agusa i sur. (2008)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(19)		0,65*	2,275*	0,65*	0,25*	0,3*	Atlantski ocean – Portugal / 2001. – 2008. Aubail i sur. (2013)

* srednja vrijednost mokre težine; faktor konverzije za prerađivanje suhe težine u mokru je 0,25

Nema dostupnih podataka o sadržaju mangana u tkivima glavatih dupina (*Grampus griseus*) u drugim svjetskim morima.



5.1.5 Koncentracije cinka

Koncentracije cinka u svim tkivima tri vrste dupina slijede redoslijed koncentracija određen u prijašnjim istraživanjima: koža > jetra > bubreg > drugi organi (tablica 40). Dobivene vrijednosti potvrđuju nalaze prijašnjih istraživanja da se cink prvenstveno akumulira u koži morskih sisavaca što se povezuje s njegovom zaštitnom ulogom u koži kitova (Yang i sur., 2002). Visoke koncentracije cinka u koži naspram ostalih tkiva utvrđene su i u istraživanjima na bijelom dupinu (*Delphinapterus leucas*) i jednorogom narvalu (*Monodon monoceros*) (Wageman i sur., 1996), dobrim (*Tursiops truncatus*) i plavobijelim dupinima (*Stenella coeruleoalba*) (Honda i sur., 1982; Monaci i sur., 1998; Roditi-Elasar i sur., 2003; Stavros i sur., 2007), običnom dupinu (*Delphinus delphis*) (Carvalho i sur., 2002), Dallovom obalnom dupinu (*Phocoenoides dalli*) (Fujise i sur., 1988; Yang i sur., 2002), patuljastom kitu (*Balaenoptera acutorostrata*) (Kunito i sur., 2002), te bajkalskom tuljanu (*Phoca sibirica*) (Watanabe i sur., 1996) i Weddellovu tuljanu (*Leptonychotes weddellii*) (Yamamoto i sur., 1987). Visoke koncentracije u koži povezuju se s esencijalnom fiziološkom funkcijom koju cink ima u koži odnosno zacjeljivanju rana, dok u kitova ima ulogu zaštite protiv fotooksidativnih oštećenja izazvanih sunčevim ultraljubičastim zračenjem (Emonet-Piccardi i sur., 1998). Tu tvrdnju potkrijepili su i Aubail i sur. (2013) koji su znatno veće koncentracije cinka pronašli u gornjem sloju u odnosu na srednji i najdublji sloj masnog tkiva.

Najveći omjer koncentracije u koži (233,5 mg/kg) i u miši u (14,4 mg/kg) od čak 16,2 puta zabilježen je u mužjacima plavobijelog dupina (*Stenella coeruleoalba*). Kod mladih mužjaka i mladih ženki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) taj odnos je bio nešto niži (13,4 puta; 11,9 puta). Znatno niži odnos zabilježen je u odraslih mužjaka (5,0 puta) i odraslih ženki (4,6 puta) dobrih dupina (*Tursiops truncatus*). U odnosu na prijašnja istraživanja u ovom radu utvrđeno je znatno veći odnos između u koži i miši. Wagemann i sur. (1996) utvrdili da taj odnos u jednorogom narvalu (*Monodon monoceros*) iznosi 2,6 puta.

Visok omjer koncentracija u koži (233,5 mg/kg) i jetri (59,7 mg/kg) od čak 3,9 puta zabilježen je u mužjaka plavobijelog dupina (*Stenella coeruleoalba*). Nešto niži odnos zabilježen je u mladim mužjaka (3,5 puta) i mladim ženki (3,4) dobrih dupina (*Tursiops truncatus*). Omjer koncentracija cinka u koži u odnosu na jetru je znatno niži (2,2 puta) u odraslih mužjaka dobrih dupina (*Tursiops truncatus*). Najniži odnos između u koži i jetre od



1,9 puta zabilježen je u odraslih ženki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*). Dobiveni omjeri izme u koži i jetre podjednaki su onima iz prijašnjih istraživanja. Wagemann i sur. (1996) utvrdili su da je koncentracija cinka 2 do 3 puta veća u koži nego u jetri, mišićima i bubregu bijelih dupina (*Delphinapterus leucas*).

Razine cinka u koži najveće su u mladim ženki (291,1 mg/kg) i mužjaka (281,7 mg/kg) dobrih dupina (*Tursiops truncatus*). Srednja vrijednost razina cinka kod mužjaka plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) nešto je niža i iznosi 233,5 mg/kg. Najniže koncentracije cinka pronađene su u koži odraslih mužjaka (149,4 mg/kg) i ženki (107,3 mg/kg) dobrih dupina (*Tursiops truncatus*). Najveći raspon koncentracija zabilježen je u mladim ženki dobrih dupina (39,3 – 446,8 mg/kg). I ostali rasponi koncentracija bili su široki u mladim mužjaka dobrih dupina (40,9 – 370,0 mg/kg), odraslih mužjaka i ženki dobrih dupina (20,7 – 297,1 mg/kg; 8,55 – 281,6 mg/kg) te mužjaka plavobijelih dupina (15,4 – 380,3 mg/kg). Prije je istaknuto da se esencijalni elementi u tkivima sisavaca nalaze u uskom rasponu (Thompson, 1990; Law i sur., 1991, 1992). Međutim u ovom radu i u radu Aubail i sur. (2013) zabilježen je širok raspon. Aubail i sur. (2013) navode da se raspon koncentracija cinka u koži plavobijelog dupina (*Stenella coeruleoalba*) kretao od 252,3 mg/kg do 1094,8 mg/kg, te kod dobrog dupina (*Tursiops truncatus*) od 336,3 mg/kg do 1202 mg/kg.

Usporedbom vrijednosti cinka u koži u sve tri vrste dupina u ovom istraživanju s dostupnim podacima sa Mediterana vidljivo je da samo dupini s izraelske obale imaju znatno više koncentracije cinka. Dupini iz ostalih lokacija Mediterana imaju niže koncentracije (tablica 40).

Koncentracije cinka u jetri dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) opadaju redoslijedom kao i u koži. Najveća srednja vrijednost pronađena je u mladoj ženki (86,1 mg/kg) i mladog mužjaka (80,9 mg/kg) nakon čega slijede odrasli mužjaci (67,0 mg/kg) i odrasla ženka (57,9 mg/kg). U mužjaka plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) u jetri je pronađeno 59,7 mg/kg cinka, a kod ženki je koncentracija bila viša (64,5 mg/kg). Uspoređujući i vrste dupina u ovom radu najveća srednja vrijednost cinka određena je u jetri dobrog dupina (69,6 mg/kg), nakon čega slijedi plavobijeli dupin s 61,7 mg/kg. Najveći raspon koncentracija u jetri od 0,001 mg/kg do 184,4 mg/kg zabilježen je u odraslih ženki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*).

U ovom istraživanju najniža srednja vrijednost cinka u jetri (46,2 mg/kg) određena je u glavatih dupina (*Grampus griseus*). Također, isto je utvrđeno u prijašnjem istraživanju glavatih dupina (*Grampus griseus*) s talijanske obale (Bellante i sur., 2009).



S obzirom na literaturne podatke (tablica 40) o koncentracijama cinka u jetri dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) na području Mediterana, koncentracije dobivene ovim istraživanjem podjednake su vrijednosti kao i one određene u dobrim dupina iz Ligurskog mora (Capelli i sur., 2008) i talijanske obale (Bellante i sur., 2009). Rasponi koncentracija cinka u jetri plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) slični su dobivenim za dupine s talijanske (Bellante i sur., 2009) i izraelske obale (Shoham-Frider i sur., 2016), dok su srednje vrijednosti i do dva puta više od vrijednosti u dupina s juga Italije (Cardellicchio i sur., 2000), francuske obale (Holsbeek i sur., 1998) i obala Korzike (Frodello i sur., 2001). Capelli i sur. (2008) su u istraživanju šest vrsta kitova iz Ligurskog mora odredili najveću vrijednost cinka u jetri plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) i dobrih dupina (*Tursiops truncatus*).

Za glavate dupine (*Grampus griseus*) određeni je raspon koncentracija cinka u jetri (29,1 – 63,8 mg/kg) i srednja vrijednost od 46,2 mg/kg koji su veći od raspona u dupina s obala Korzike (raspon 24,3 – 30,5 mg/kg, srednja vrijednost 26,75 mg/kg) (Frodello i sur., 2001) i obale Italije (raspon 20,5 – 40,6 mg/kg, srednja vrijednost 30,54 mg/kg) (Bellante i sur., 2009). Viša vrijednost u jetri od 53,51 mg/kg utvrđena je u jednom glavatom dupinu (*Grampus griseus*) s izraelske obale (Shoham-Frider i sur., 2014).

Rasponi koncentracija cinka u bubregu kod dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) u ovom istraživanju znatno su širi, te je srednja vrijednost u ovom radu veća od istraživanja na istoj vrsti dupina na Mediteranu. Tako se u ovom radu raspon cinka u bubregu dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) kreće od 0,03 mg/kg do 92 mg/kg i plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) od 23,1 mg/kg do 109,8 mg/kg dok je na Mediteranu najveći raspon za jednu i drugu vrstu dupina pronađen u dupina s izraelske obale, odnosno 13 – 30 mg/kg za dobre (*Tursiops truncatus*) i 17 – 51 mg/kg za plavobijele dupine (*Stenella coeruleoalba*) (Roditi-Elasar i sur., 2003). Srednja vrijednost koncentracije cinka u bubregu plavobijelih dupina s francuske obale (34,88 mg/kg) (Holsbeek i sur., 1998) podjednaka je ovom istraživanju (36,3 mg/kg). Glavati dupini (*Grampus griseus*) u odnosu na koncentracije cinka u bubrezima u jedinki s izraelske (Shoham-Frider i sur., 2002, 2014), talijanske (Bellante i sur., 2009) i obale Korzike (Frodello i sur., 2001) ne pokazuju velika odstupanja.

Utvrđene su statistički značajne razlike u koncentracijama cinka u mišićima i plućima između tri vrste dupina. Srednje vrijednosti koncentracija cinka u plućima sve tri vrste dupina podjednake su podacima dobivenim na Mediteranu. No, u ovom radu raspon koncentracija cinka u plućima dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) znatno je širi (0,001 – 169,62 mg/kg; 0,001 – 74,8 mg/kg) u odnosu na raspon kod istih vrsta



u Mediteranu gdje je najve i zabilježeni raspon bio u plavobijelih dupina iz Južne Italije (5,62 – 60,20 mg/kg).

U ovome istraživanju koncentracija cinka (23,7 mg/kg) u miši u dobrim dupina (*Tursiops truncatus*) ne pokazuje velika odstupanja u odnosu na koncentracije cinka u miši ima dupina iz Ligurskog mora (Capelli i sur., 2008) i izraelske obale (Roditi-Elasar i sur., 2003; Shoham-Frider i sur., 2009), dok su u usporedbi s rezultatima s talijanske (Bellante i sur., 2009) i obala Korzike (Frodello i sur., 2001) vrijednosti čak dvostruko više. U ovome istraživanju najve i raspon u miši u od 0,008 mg/kg do 102,0 mg/kg zabilježen je u odraslih ženki dobrim dupina (*Tursiops truncatus*). U miši u plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) raspon koncentracija cinka (6,49 – 38,1 mg/kg) sličan je rasponima određenim u dupinima u Ligurskom moru (Capelli i sur., 2000), te na izraelskoj (Roditi-Elasar i sur., 2003) i francuskoj obali (Wafo i sur., 2014). Najve i zabilježeni raspon na miši u plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) na Mediteranu pronađen je u jedinkama s izraelske obale (8,5 - 60,1 mg/kg), što je i najveća zabilježena srednja vrijednost (23,2 mg/kg) (Shoham-Frider i sur., 2016). Primjer niskih koncentracija (6 mg/kg) zabilježen je u jedinkama s obala Korzike (Frodello i sur., 2001).

U glavatih dupina (*Grampus griseus*) srednje vrijednosti u miši u približno su jednake dostupnim podacima s Mediterana. Visoke vrijednosti cinka u miši u izmjerene su u glavatim dupinima (*Grampus griseus*) s izraelske obale (68,8 mg/kg) (Shoham-Frider i sur., 2002), dok je u dupinima s talijanske obale pronađeno dvostruko manje cinka (10,253 mg/kg) (Bellante i sur., 2009) u odnosu na ovo istraživanje (25,0 mg/kg).

Jedini dostupni podaci o koncentraciji cinka u slezeni oni su iz Ligurskog mora (Capelli i sur., 2000, 2008). U ovome radu najviša koncentracija zabilježena je u slezeni mladih ženki dobrim dupina (*Tursiops truncatus*) (34,7 mg/kg) dok je najniža u glavatih dupina (24,5 mg/kg). Vrijednosti su gotovo dvostruko više nego kod iste vrste dupina iz Ligurskog mora (17,5 mg/kg za dobre i 13,875 mg/kg za glavate). U plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) srednje vrijednosti cinka u slezeni podjednake su onima iz Ligurskog mora.

Mali broj istraživanja na Mediteranu bavio se određivanjem cinka u masnom tkivu dupina (tablica 40). U ovom istraživanju koncentracija cinka u slezeni dobrim i plavobijelih dupina veća je od onih s Mediterana. Najveća srednja vrijednost (46,0 mg/kg) pronađena je u mužjaka plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s rasponom od 5,06 mg/kg do 133,7 mg/kg. Uočena je i razlika u koncentraciji cinka u masnom tkivu između mladih i odraslih mužjaka i ženki dobrim dupina. Tako je veća koncentracija određena u mladim jedinki (ženke



17,5 mg/kg, mužjaci 16,5 mg/kg) u odnosu na odrasle (ženke 10,8 mg/kg, mužjaci 9,83 mg/kg). Niske vrijednosti cinka u slezeni pronađene su u plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) iz južne Italije (5,09 mg/kg; Cardellicchio i sur., 2000) i s izraelske obale (6,4 mg/kg; Shoham-Frider i sur., 2016).

Tablica 40. Koncentracije cinka (mg/kg mokre težine) u dupinima na području Sredozemnog mora.

Vrsta dupina (broj jedinki)	miši (mg/kg)	bubreg (mg/kg)	jetra (mg/kg)	slezena (mg/kg)	pluća (mg/kg)	koža (mg/kg)	masno tkivo (mg/kg)	Područje / razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)	21,5*	28,25*	66,38*	17,5*	21,75*			Ligursko more / 1999. – 2002. Capelli i sur. (2008)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(5)	16,7*	23,81*	29,35*					Francuska obala / 1978. – 1990. Holsbeek i sur. (1998)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(17)	21	18	44			432	10	Izrael / 1993. – 2001. Roditi-Elasar i sur. (2003)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(17)	20,8	24,9	49,5					Izrael / 2004. – 2006. Shoham-Frider i sur. (2009)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(12)	12,363*	22,54*	62,41*		31,39*			Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(7)	12,25*	21*	30,75*		24,25*	116,75*		Obala Korzike / 1993. – 1998. Frodello i sur. (2001)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (6)	7,15	15,22	24,65		22,65		5,09	Južna Italija / 1987 Cardellicchio i sur. (2000)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (10)	12,88	27,71	55,22		28,53		17,03	Južna Italija / 1991 Cardellicchio i sur. (2002)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (12)	10,591*	24,18*	58,745*		26,33*			Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur. (2009)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (3)	12,92*	27,92*	53,92*	20,25*	27,75*			Ligursko more / 1990. – 2001. Capelli i sur. (2008)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (2)	8,5*	34,88*	28,13*					Francuska obala / 1990. Holsbeek i sur. (1998)



Vrsta dupina (broj jedinki)	miši (mg/kg)	bubreg (mg/kg)	jetra (mg/kg)	slezena (mg/kg)	pluća (mg/kg)	koža (mg/kg)	masno tkivo (mg/kg)	Područje / razdoblje nalaska Referenca
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (6)	16	32	48			394	17	Izrael / 1993. – 2001. Roditi-Elasar i sur. (2003)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (55)	9,475*	23,55*	35,975*		26*			Sredozemno more – Francuska / 2002. – 2009. Wafo i sur. (2014)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (7)	23,2	30,9	69				6,4	Izraelska obala / 2006. – 2011. Shoham-Frider i sur. (2016)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (3)	11*	26*	34,5*	24,5*	30,5*			Ligursko more / 1986. – 1990. Capelli i sur. (2000)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (39)	16,15*	25,46*	46,43*			169,185*		Sredozemno more – Španjolska/2004. – 2009. Borrell i sur.(2015)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (12 – 55)	9,365* medijan	25,05* medijan	27,765* medijan			118,8* medijan		Tirensko i Ligursko more/1987. – 1994. Monaci i sur. (1998)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (12 – 55)	9,4575*	28,41*	45,1135*					Gibraltarski prolaz / 2012. – 2013. Rojo- Nieto i Fernandez- Maldonado (2017)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>) (3)	6*	24,25*	28*		28,75*	94*		Obala Korzike / 1993. – 1998. Frodello i sur. (2001)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (3)	17,95*	22,5*	31*	13,875 *	11,5*			Ligursko more/1992. – 2004. Capelli i sur. (2008)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (3)	68,8	32	36,2			1087	12,8	Izrael / 1993. – 1999. Shoham-Frider i sur. (2002)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (1)	18,2	24,2	53,51				10	Izraelska obala / 2010. Shoham – Frider i sur. (2014)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (2)	10,253*	24,604*	30,54*		11,26*			Talijanska obala / 2000. – 2009. Bellante i sur.(2009)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (3)	22*	21,75*	26,75*		19,25*	147*		Obala Korzike / 1993. – 1998. Frodello i sur. (2001)

Usporedbom koncentracija cinka u tri vrste dupina može se reći da su koncentracije u koži približno slične onima određanim u dupinima iz drugih svjetskih mora, odnosno s Floride, Južne Karoline i Japana (tablica 41). Izrazito visoke srednje vrijednosti te veliki raspon koncentracija određeni su u dobrim (*Tursiops truncatus*) (553,3 mg/kg; raspon 336,3 – 1202 mg/kg) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) (526 mg/kg; raspon 252,3 –



1095 mg/kg) s portugalske atlantske obale (Aubail i sur., 2013). Nasuprot tome, u koži dobrih dupina s iste lokacije, ali u drugom vremenskom razdoblju, pronađena je izrazito niska koncentracija cinka od 45 mg/kg s rasponom od 20 mg/kg do 55,5 mg/kg (Carvalho i sur., 2002). Velike razlike su također utvrđene i za masno tkivo dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) s istih lokacija, odnosno 5,8 mg/kg u periodu 1998. – 2002. te 52,5 mg/kg u periodu 2001. – 2008. (Carvalho i sur., 2002; Aubail i sur., 2013).

Koncentracije cinka u jetri tri vrste dupina u ovom istraživanju usporedive su s vrijednostima prikupljenim (tablica 41) na atlantskoj obali Portugala, Floridi, Havajima, Južnoj Karolini, Teksasu, Japanu i obalama Engleske dok su visoke koncentracije utvrđene kod dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) s australske (92,5 mg/kg) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s brazilske obale (71,75 mg/kg). Dvostruko niže koncentracije cinka određene su u dupina iz ostalih svjetskih mora te je najniža dostupna koncentracija u jetri od 15,64 mg/kg zabilježena u dobrih dupina iz Južnog kineskog mora (Parsons i Chan, 2001). Koncentracije u bubregu i miši u dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) usporedive su s onima dobivenim u svjetskim morima. Izuzetak su niske koncentracije u bubregu dobrih dupina iz Južnog kineskog mora (12,63 mg/kg; Parsons i Chan, 2001) te miši ima dupina iz zapadnog Walesa i s portugalske atlantske obale (Morris i sur., 1989; Carvalho i sur., 2002).

Tablica 41. Koncentracije cinka (mg/kg mokre težine) u dupinima u različitim dijelovima Svijeta.

Vrsta dupina (broj jedinki)	miši (mg/kg)	bubreg (mg/kg)	jetra (mg/kg)	slezena (mg/kg)	pluća (mg/kg)	koža (mg/kg)	masno tkivo (mg/kg)	Područje / razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)			37					Britansko otočje / 1988. – 1989. Law i sur. (1991)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)	11,3*		38*			45*	5,8*	Atlantski ocean – Portugal / 1998. – 2002. Carvalho i sur. (2002)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(16)		20,9*	42,8*			553,3*	52,5*	Atlantski ocean – Portugal / 2001. – 2008. Aubail i sur. (2013)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(9)		19,6	33,8					Sjeverozapadni dio Pirinejskog poluotoka / 2004. – 2008. Mendez- Fernandez i sur. (2014)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(29)	27,4*	28,4*	65,8*					Florida / 1990. – 1994. Wood i Van Vleet (1996)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(3)			70,85					Havajski otoci / 1997.– 2013. Hansen i sur. (2016)



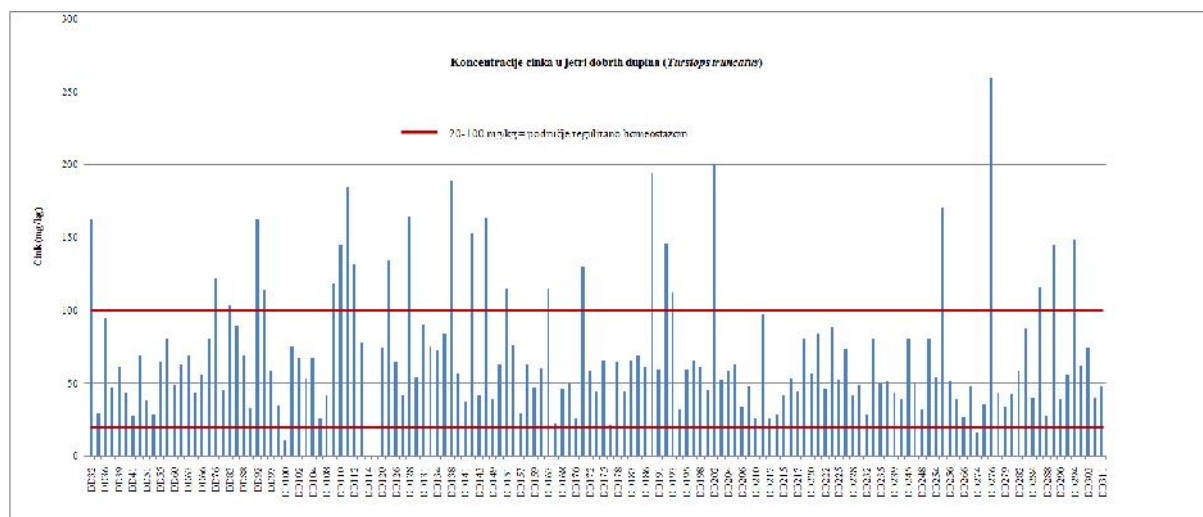
Vrsta dupina (broj jedinki)	miši (mg/kg)	bubreg (mg/kg)	jetra (mg/kg)	slezena (mg/kg)	plu a (mg/kg)	koža (mg/kg)	masno tkivo (mg/kg)	Podru je / razdoblje nalaska Referenca
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)		33	92,5					Australija / 1995. – 1996. Law i sur. (2003)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(40)						141		Florida / 2002.– 2004. Bryan i sur. (2007)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(34)			56,8					Južna Karolina / 1997. Beck i sur. (1997)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(1)	11						20	Zapadni Wales/1988. Morris i sur. (1989)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(11)			40,2					Južna Australija/ 1998. – 2004. Lavery i sur. (2008)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(13)		24*	72,5**					Teksas / 1991. – 1992. Meador i sur. (1998)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(13)		19,5*	29,5*					Florida / 1991. – 1992. Meador i sur. (1998)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(2)			58,59					Brazil / 2001. – 2010. Soledade Lemos i sur. (2013)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(25)	12,6	25,987	52,929					Atlantski ocean – Portugal/2005. – 2013. Monteiro i sur. (2016)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(15)			58*			213,38*		Južna Karolina / 2000. – 2008. Stavros i sur. (2011)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(74)						171,75*		Florida / 2003. – 2005. Stavros i sur. (2007)
Dobri dupin (<i>Tursiops truncatus</i>)(3)		12,63*	15,64*				2,29*	Južno kinesko more / 1994. – 1995. Parsons i Chan (2001)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(2)			55,5					Britansko oto je / 1988. – 1989. Law i sur. (1991)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(19)		27,03*	45*			526*	35,5*	Atlantski ocean – Portugal / 2001. – 2008. Aubail i sur. (2013)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(21)		24,2	53,0					Sjeverozapadni dio Pirinejskog poluotoka / 2004. – 2008. Mendez- Fernandez i sur. (2014)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)			37					Obala Engleske i Walesa / 1994. – 1996. Mendez- Fernandez i sur. (2014)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(6)			46,56					Havajski otoci / 1997. – 2013. Hansen i sur. (2016)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)	11						16,5	Zapadni Wales / 1988. Morris i sur. (1989)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(76)	11,4	30,0	43,7	21,5	20,7	227	5,66	Japan / 1977. – 1980. Honda i Tatsukawa (1983)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(33)			32,25*					Japan / 1977. – 1982. Agusa i sur. (2008)

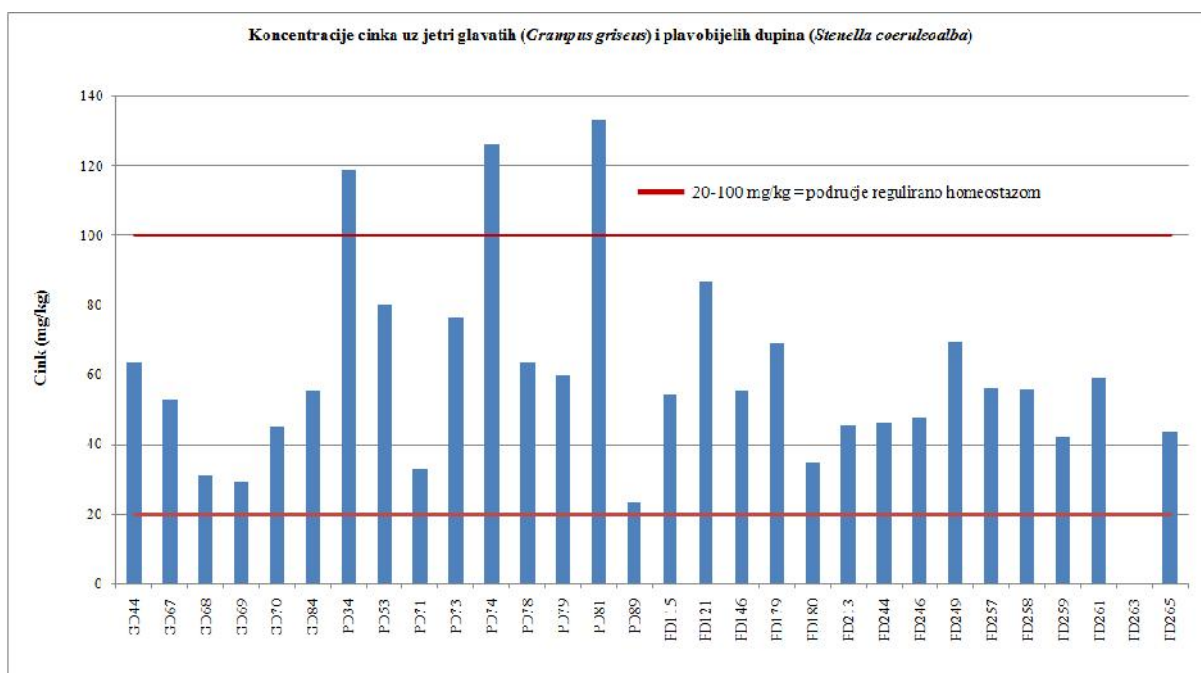


Vrsta dupina (broj jedinki)	miši (mg/kg)	bubreg (mg/kg)	jetra (mg/kg)	slezena (mg/kg)	plu a (mg/kg)	koža (mg/kg)	masno tkivo (mg/kg)	Podru je / razdoblje nalaska Referenca
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(1)			71,75*					Brazilska obala / 1997. – 1999. Kunito i sur. (2004)
Plavobijeli dupin (<i>Stenella coeruleoalba</i>)(59)	11,4	30,1	44,4					Japan/1977. – 1980. Honda i sur. (1983)
Glavati dupin (<i>Grampus griseus</i>) (1)			37					Obala Engleske i Walesa / 1994. – 1996. Law i sur. (2001)

Koncentracija cinka u masnom tkivu u ovom istraživanju razli ita je u odnosu na vrijednosti određene u dupinima svjetskih mora. Izuzetak su dobri dupin (*Tursiops truncatus*) iz zapadnog Walesa i plavobijeli dupin (*Stenella coeruleoalba*) s atlantske obale Portugala gdje su prona ene približno podjednake vrijednosti (Morris i sur., 1989; Aubail i sur., 2013). Koncentracije cinka u slezeni i plu ima u ovome istraživanju podudaraju se sa jednim dostupnim istraživanjem plavobijelih dupina u Japanu (Honda i Tatsukawa, 1983).

Utvr en je i raspon koncentracija cinka od 20 do 100 mg/kg u jetri unutar kojeg je regulacija homeostazom aktivna, te se za sve koncentracije izvan tog raspona smatra da je mehanizam narušen (Law i sur., 1991).





Slika 22. Pojedina ne koncentracije cinka u jetri dobrih – DD (A), plavobijelih – PD i glavatih – GD dupina (B).

Uo eno je da je koncentracija cinka u jetri zna ajno viša u obalnih dupina (*Phocoena phocoena*) koji su uginuli od infektivnih bolesti u odnosu na jedinke uginule od posljedica fizi ke traume (Bennet i sur. 2001). Tako er je dokazano da se razine bakra i kroma u tim dvjema skupinama nisu zna ajno razlikovale (Bennet i sur. 2001). Druga studija pokazala je da je koncentracija cinka u jetri snižena u obalnih dupina (*Phocoena phocoena*) zahva enih jakom parazitskom invazijom (Ferreira i sur., 2016).

U trideset i tri jedinke dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) koncentracije cinka u jetri prelaze raspon homeostaze (20 – 100 mg/kg). U dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) 29 uzoraka jetre (18,4 %) ne nalazi se u navedenom rasponu dok je kod plavobijelih to opaženo u 4 jedinke (16 %). Gornju kriti nu razinu koncentracije cinka u jetri (100 mg/kg) prelazi 26 jedinki dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (16,5 %) i 3 jedinke plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) (12 %). Donju kriti nu razinu koncentracije (20 mg/kg) prelazi 3 jedinke dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) (1,9 %) i jedna jedinka plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) (4 %).

U ovom istraživanju od 12 životinja uginulih od kongenitalne umbilikalne hernije koncentracija cinka u jetri bila je povišena u 4 jedinke (33,3 %) dok kod svih jedinki uginulih od jake parazitarne invazije nije uo ena smanjena koncentracija cinka.



Zastupljenost u spolovima je gotovo podjednaka, od 33 jedinke koje prelaze raspon koncentracija cinka u jetri, 17 je jedinki mužjaka (51,5 %) i 16 jedinki ženki (48,5 %). Od 17 mužjaka, 14 jedinki su dobri dupini (*Tursiops truncatus*), a 3 plavobijeli dupini (*Stenella coeruleoalba*). Od 16 jedinki ženki 15 pripada dobrim dupinima (*Tursiops truncatus*), a samo jedna plavobijelim dupinima (*Stenella coeruleoalba*). U dobrim dupina od 14 mužjaka podjednaki je broj mladih (5 jedinki, 35,7 %) i odraslih jedinki (6 jedinki, 42,9 %), dok su 3 jedinke (21,4 %) bile nepoznate dobi. Od 15 jedinki ženki jednaki broj dobrih dupina pripadao je mladim i odraslim ženkama (po 7 jedinki mladih i odraslih, po 46,7 %) dok je samo jedna ženka (6,6 %) bile nepoznate dobi.

S obzirom na geografski položaj, najveći broj jedinki (21 jedinka od njih 33) pronađeno je na južnom dijelu Jadrana (63,6 %) dok je sa sjevernog dijela bilo 12 jedinki (36,4 %).

S druge strane, u glavatih dupina (*Grampus griseus*) niti jedna jedinka nema odstupanje od navedenog raspona.

5.1.6 Granične koncentracije bakra i cinka

Promatrajući koncentraciju bakra i cinka u jetri, u ukupno 16 uzoraka koncentracije oba metala bile su izvan definiranih raspona aktivne homeostaze (Cu 3 – 30 mg/kg; Zn 20 – 100 mg/kg), odnosno 14 jedinki (8,9 %) dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) i dvije jedinke (8 %) plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*). Od 14 dobrih dupina (*Tursiops truncatus*), 6 jedinki (42,9 %) pripadalo je mužjacima, a 8 jedinki (57,1 %) ženkama. Obje jedinke plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) su mužjaci.

Od 16 jedinki njih 12 (11 dobrih dupina; jedan plavobijeli) imalo je koncentracije bakra i cinka iznad gornjih kritičnih koncentracija. Zastupljenost među spolovima bila je jednaka (6 mužjaka, 6 ženki). Sve ženke pripadale su dobrim dupinima, dok je 5 mužjaka pripadalo dobrim (*Tursiops truncatus*), a samo jedna jedinka plavobijelim (*Stenella coeruleoalba*) dupinima. S obzirom na geografski položaj, svih 12 jedinki s koncentracijama iznad kritičnih koncentracija pronađeno je u južnom dijelu Jadrana. Ova razlika može biti povezana na geološke razlike između južnog i sjevernog Jadrana. U prijašnjim istraživanjima



navodi se da su povišene koncentracije bakra i cinka u jetri posljedica antropogenog oneišenja morskog okoliša (Law i sur., 1991).

Tako er, od 16 jedinki koje nisu bile unutar raspona njih 3 (2 dobra dupina i 1 plavobijeli) imale su koncentracije bakra i cinka ispod kriti nih koncentracija (ispod 3 mg/kg i ispod 20 mg/kg). Kod samo jedne jedinke prona ena je koncentracija bakra ispod 3 mg/kg (1,014 mg/kg), ali je koncentracija cinka u jetri bila jako visoka (259,81 mg/kg). To je ujedno i najviša zabilježena koncentracija cinka u jetri u ovom istraživanju.

Koncentracije bakra i cinka u morskih sisavaca pokazuju pozitivnu korelaciju u jetri, vjerojatno zbog njihova visokog afiniteta prema metalotioneinima (Noda i sur., 1995; Watanabe i sur., 1996; Monaci i sur., 1998). U istraživanju masovno uginulih kaspijskih tuljana (*Phoca caspica*) prona enih u Kaspijskom moru u pojedinim jedinki uo ena je povišena koncentracija cinka u jetri uz pojavu izrazito niskih jetrenih koncentracija bakra (Anan i sur., 2002). Jedno od objašnjenja je da prekomjerman unos cinka i željeza interferira s apsorpcijom bakra kroz sluznicu crijeva, što dovodi do smanjenja razine bakra u jetri (Davis 1980).

5.2 Korelacije ispitivanih elemenata

Iako kod morskih sisavaca postoje mnoge zna ajne korelacije me u elementima, neke od njih mogu biti indikacija odnosa izme u elemenata i nekog drugog parametra, a ne pokazatelj da su ta dva elementa izravno povezana (Kunito i sur., 2002). Tako esencijalni metali cink, bakar, kobalt i mangan mogu zna ajno korelirati me usobno kao i s drugim elementima u tragovima. Zanimljiva je injenica su sva etiri metala sastavni dijelovi enzima superoksidne dismutaze te su na taj na in uklju eni u obranu organizma od oksidativnog stresa (Kanan i sur., 2006).

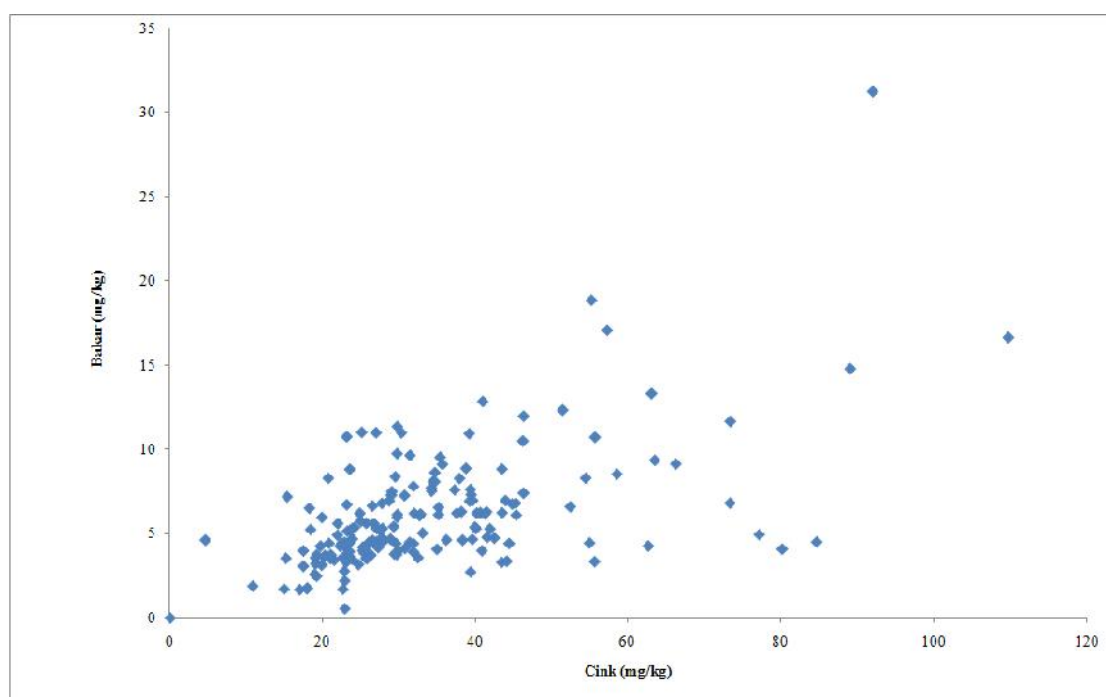
U ovome radu utvr ene su brojne me utkivne korelacije kod svih elemenata te su sve osim jedne bile pozitivnog predznaka. Negativna korelacija utvr ena je za mangan koji je negativno korelirao izme u jetre i miši a. Nadalje, na ena je statisti ki zna ajna korelacija izme u bakra u bubregu i jetri, te bubrega i masnog tkiva u ženki dupina. Suprotno tome, u mužjaka te korelacije nije bilo. Uo en je i utjecaj spola na korelaciju izme u bakra i cinka u



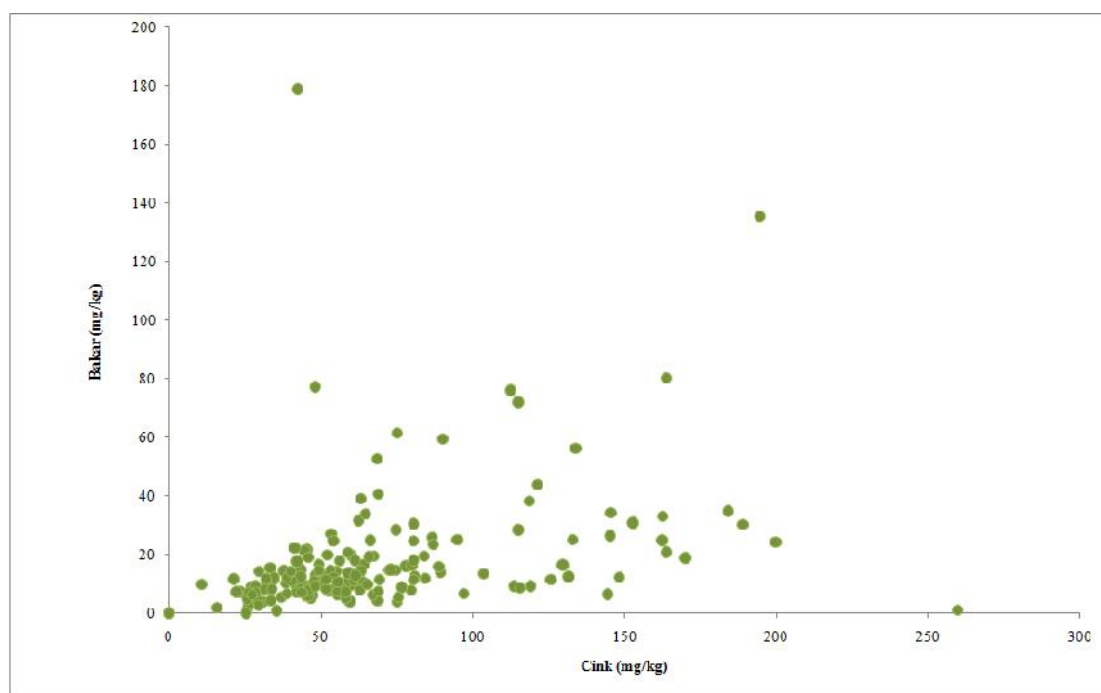
istih tkiva, te je u ženki korelacija prisutna u svim tkivima dok je u mužjaka uo ena za bubreg, jetru, slezenu, plu a i masno tkivo.

Statisti ki zna ajne korelacije izme u pojedinih elemenata zabilježene su u tkivima miši a, jetre i bubrega. Sve dobivene korelacije bile su pozitivnog predznaka. Me utim,u slu aju kobalta i bakra u miši u zabilježena je negativna korelacija, ali slabog intenziteta. Najja a korelacija utvr ena je izme u bakra i cinka u tkivima jetre i bubrega.

Slike 23 i 24 prikazuju odnos koncentracija bakra i cinka u tkivima jetre i bubrega sve tri vrste dupina.



Slika 23. Odnos koncentracija bakra i cinka u tkivima bubrega u tri vrste dupina.



Slika 24. Odnos koncentracija bakra i cinka u tkivima jetre u tri vrste dupina.

Mnogi autori ispitivali su odnose istog metala unutar razli itih vrsta tkiva, razli itih metala za istu vrstu tkiva te razli itih metala za razli ite vrste tkiva. Korelacije istog metala unutar razli itih vrsta tkiva istraživali su Aubail i sur. (2013) te su pronašli pozitivnu korelaciju bakra u masnom tkivu i bubregu, te masnom tkivu i jetri etiri vrste kitova. Iste korelacije pronašli su i za cink. Tako er, utvr ene su i pozitivne korelacije između mangana u jetri i masnom tkivu, jetri i dlaci, kobalta u jetri i bubregu te cinka u jetri i bubregu u oba niti tuljana (*Phoca vitulina*) (Agusa i sur., 2011). U dobrim (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s obala Izraela prona ena je pozitivna korelacija bakra u jetri i bubregu te bubregu i masnom tkivu, cinka u jetri i bubregu, te mangana u bubregu i mozgu (Roditi-Elasar i sur., 2003).

Od dostupnih radova samo je u jednom prona ena negativna korelacija između istog metala i razli itih tkiva odnosno negativna korelacija za mangan i cink između kože i jetre (Aubail i sur., 2013). Nedostatak međutkivnih korelacija bakra i cinka utvrdili su Borrell i sur. (2015). Koriste i kožu kao neinvazivno tkivo otkrili su da koncentracija bakra i cinka u koži ne korelira s onima u ostalim tkivima te stoga koža ne može poslužiti za procjenu optere enja ostalih tkiva. Osim toga, Bryan i sur. (2010) utvrdili su da koncentracija cinka u koži dupina nije jednolika.



Korelacije izme u dva metala unutar tkiva istog ili razli itog tipa u morskih sisavaca opisna je u velikom broju radova (Monaci i sur., 1998; Meador i sur., 1999; Zhou i sur., 2001; Roditi-Elasar i sur., 2003; Agusa i sur., 2008; Lavery i sur., 2008; Hansen i sur., 2016). Smatra se da su te korelacije izme u elemenata u tragovima rezultat interakcije s biotskim i abiotskim faktorima, a ne pokazatelj da su ta dva elementa izravno povezana (Kunito i sur., 2002; Ciesielski i sur., 2006; Griesel i sur., 2006). U dostupnim radovima korelacije izme u kroma, kobalta, bakra, mangana i cinka unutar tkiva pozitivnog su predznaka, a od ispitivanih tkiva naj eš e koreliraju jetra, bubreg, miši i mozak (Monaci i sur., 1998; Meador i sur., 1999; Zhou i sur., 2001; Roditi-Elasar i sur., 2003; Agusa i sur., 2008; Lavery i sur., 2008; Hansen i sur., 2016). Utvr ena je tako er i negativna korelacija koncentracije cinka i bakra u tkivima dupina (Roditi-Elasar i sur., 2003). Negativna korelacija može ukazivati na me usobno natjecanje za ista vezna mjesta na metalotioneinima budu i da je opadaju i redosljed afiniteta vezanja $Hg > Cu > Cd > Zn$ (George, 1990).

Bakar i cink su esencijalni metali bitni u formiranju i funkciji enzima uklju enih u metabolizam organizama. Reguliraju ih metalotioneini, proteini koji vežu metale (Muir i sur., 1988). Sukladno tome, bilo bi za o ekivati antagonisti ki odnos izme u bakra i cinka kao što je i opisano u literaturi (Koury i Donangelo., 2003). Me utim u ovome radu, kao i u radu Lemos i sur. (2013) uo ena je pozitivna korelacija. Stoga, vjerojatno postoji još neki odnos izme u bakra i cinka koji nije utvr en u ovoj studiji te su potrebna daljnja istraživanja da bi se on utvrdio.

5.3 Utjecaj ispitivanih faktora na koncentracije elemenata u tkivima dupina

Izvor kontaminacije metalima u morskom okolišu može biti antropogen ili je prirodno prisutan, no esto ih je teško razlikovati. Prirodni put unosa metala u morski okoliš može biti jednako bitan kao i antropogeni te je na nekim geografskim područjima glavni izvor akumulacije elemenata u morskih sisavaca (Das i sur., 2003). Brojna istraživanja bavila su se ispitivanjem utjecaja geografske lokacije na koncentracije elemenata u tkivima morskih sisavaca (Wagemann i sur., 1996; Kunito i sur., 2002; Das i sur., 2004; Das i sur., 2006; Lahaye i sur., 2007a; Wise i sur., 2009; Panebianco i sur., 2013; Monteiro i sur., 2016). Wagemann i sur. (1996) utvrdili su zna ajnu razliku u koncentraciji bakra i cinka u jetri i bubregu bijelih dupina (*Delphinapterus leucas*) i kolutastih tuljana (*Phoca hispida*) s obzirom



na jedinke iz isto nog i zapadnog Arktika. Monteiro i sur. (2016) su u miši u dobrim dupina (*Tursiops truncatus*) s južne obale Portugala pronašli više koncentracije cinka nego u jedinki sa sjeverozapadne obale. Također, određene su povišene koncentracije cinka u obalnih dupina (*Phocoena phocoena*) iz južnog dijela Sjevernog mora u odnosu na dupine s obala Islanda, Norveške i Baltičkog mora (Das i sur., 2004).

Također vezano za Mediteran, istraživanje pet vrsta morskih sisavaca pokazalo je značajnu razliku između koncentracija bakra i cinka u jedinkama s obala Korzike i onima iz Britanije (Frodello i Marchand, 2001). Poznato je da je čak 90 % cinka prisutnog u vodama Korzike antropogenog podrijetla, dok za bakar taj postotak iznosi 85 %. Međutim, bez obzira na taj podatak jedinke s obala Britanije pokazale su više koncentracije bakra i cinka u tkivima u odnosu na one s obala Korzike.

U ovom istraživanju regresijskom analizom utjecaja geografske lokacije na sadržaj elemenata utvrđena je statistička povezanost za kobalt u mišiću, bubregu i plućima te kod bakra u mišiću. Veće koncentracije kobalta pronađene su u tkivima jedinki s juga. U slučaju bakra niže koncentracije u mišićima utvrđene su u jedinicama s juga u odnosu na one s sjevera. Jedina dostupna studija vezana na istraživanja sadržaja bakra nije utvrdila značajnu razliku između koncentracije bakra u jetri plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) sa zapadnog dijela Mediterana i iz Atlantskog oceana (Rojo-Nieto i Fernandez-Maldonado, 2017).

Regionalnu različitost u koncentracijama kobalta pronašli su Stavros i sur. (2007) u koži dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) iz Južne Karoline i Floride. U tom istraživanju utvrđeno je utjecaj geografske lokacije nalaska dupina na sadržaj kobalta u koži.

Antropogena emisija elemenata u tragovima znatno je niža na južnoj u odnosu na sjevernu hemisferu (Pacyna i Pacyna, 2001), ali koncentracije elemenata nisu nužno niske u morskih organizama pronađenih na tom području (Bargagli, 2001). Kontradiktorni podaci dobiveni su u istraživanjima u morskih organizama na Južnom polu i u Južnom oceanu primaju su pronađene više koncentracije elemenata iako ta područja nisu pod utjecajem antropogenih izvora kontaminacije (Bargagli 2001). Odstupanja upućuju na to da koncentracija elemenata u tragovima u tkivima sisavaca ne ukazuje na status kontaminacije njima. Razlog leži u tome da elementi u tragovima imaju nisku stopu prijenosa, te da koncentracije elemenata u tkivima morskih sisavaca uvelike ovise i o njihovoj prehrani (Kubota i sur., 2001; Watanabe i sur., 2002; Yoshimote i sur., 2003).

Analiza koncentracija elemenata u tkivima dupina s obzirom na godinu nalaska jedinki u ovom radu uglavnom ukazuje na smanjenje koncentracija. Izuzetak je kobalt za koji je sa godinom nalaska dosta izražen porast koncentracije elemenata u koži i masnom tkivu. U



ostalim slu ajevima, odnosno za krom (miši , bubreg, jetra, slezena, plu a), mangan (miši , jetra, slezena) i cink (bubreg, jetra, slezena), smanjenje koncentracija u odnosu na godinu pronalaska sli no je i trend je podjednak. Izuzetak je bakar u koži za koji je smanjenje koncentracije dosta izraženo.

Mali broj prethodnih istraživanja koristio je dupine za procjenu dinamike elemenata. Zhou i sur. (2001) izvijestili su kako razli iti elementi imaju razli it vremenski trend akumulacije. Utvrdili su porast koncentracije bakra u miši u u obi nih dupina (*Delphinus delphis*) s atlantske obale Portugala u periodu od 1995. do 1997. godine, koji zatim opada u 1998. godini. Pad koncentracija cinka u jetri te bakra u jetri i bubregu odre en je u periodu od 1995. do 1998. godine. Mangan u jetri tijekom tog perioda pokazao je fluktuacije, dok je cink u bubregu i miši u bio konstantan (Zhou i sur., 2001). Me utim, studija na istoj vrsti dupina s francuske atlantske obale pokazala je da nema razlike izme u koncentracije kroma, bakra i cinka u razdoblju od 1977. do 1980. i u razdoblju od 1984. do 1990. (Holsbeek i sur., 1998).

Koncentracije bakra i cinka u tkivima plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s francuske obale Mediterana bile su konstantne tijekom perioda od 2002. do 2009. godine (Wafo i sur., 2014). U Levantinskom bazenu (isto ni Mediteran) nisu na ene razlike izme u koncentracija bakra, mangana i cinka u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) u razdoblju od 2004. do 2006. (Shoham-Frider i sur., 2009) u odnosu na one u periodu 1994. – 2001. (Roditi-Elasar i sur., 2003). Tako er, nisu utvr ene razlike bakra i cinka u plavobijelih dupina s obale Izraela u razdoblju od 2006. do 2011. i onih u 2001. godini. Izuzetak je mangan u jetri koji je u periodu od 2006. do 2011. bio znatno ve i nego u 2001. godini (Shoham-Frider i sur., 2016). Vjeruje se da je one iš enje elementima u trgovima na Mediteranu tijekom zadnjeg desetlje a reducirano ili stabilizirano. Me utim, smanjenje njihova unosa u okoliš nužno ne vodi do brzog smanjenja njihove koncentracije u morskom okolišu (Wafo i sur., 2016) što zapravo sugeriraju i rezultati u ovom radu.

Jedan od bioloških faktora koji može imati utjecaja na koncentracije elemenata u tkivima morskih sisavaca je i spol. Reproductivne aktivnosti poput skotnosti, poro aja i dojenja mogu imati utjecaj na optere enje elementima (Honda i sur., 1987). Osim toga, razlike u prehrani kao i u podru jima uzimanja hrane izme u ženki i mužjaka mogu utjecati na optere enje elementima u tragovima (Gochfeld, 1997). Zapravo utjecaj spola na koncentracije elemenata u tragovima u morskih sisavaca nije dobro razumljiv i prisutne su razlike izme u pojedinim elementima, tkiva i vrste (Honda i sur., 1987; Canella i Kitchener, 1992; Wagemann i sur., 1995; Aguilar i sur., 1999).



U ovoj studiji nije utvrđen utjecaj spola na sadržaj elemenata u tkivima osim za sadržaj kobalta u miši u i mangana u bubregu. Sadržaj kobalta u miši nom tkivu ženke veći je 1,875 puta u odnosu na sadržaj kobalta u miši nom tkivu mužjaka dok je sadržaj mangana u bubregu ženke niži nego kod mužjaka. Utjecaj spola uođen je u studiji Monteiro i sur. (2016) u dobrim dupina (*Tursiops truncatus*) te je razlika između spolova uođena za bakar, cink i mangan pri čemu su ženke imale nižu koncentraciju. Drugi autori nisu pronašli utjecaj spola na koncentracije elemenata (Zhou i sur., 2001; Borrell i sur., 2015; Hansen i sur., 2016; Rojo-Nieto i Fernandez-Maldonado, 2017).

Karakteristike esencijalnih elemenata u tkivima morskih sisavaca regulirane su homeostazom. Procesi koji vode do homeostatske kontrole uključuju regulaciju intestinalne apsorpcije i/ili bilijarnog i urinarnog izlučivanja. Kao posljedica toga, koncentracije esencijalnih elemenata u tkivima morskih sisavaca ne povećavaju se s dobi (Mendez-Fernandez i sur., 2014). Ova činjenica objašnjava nedostatak značajnog uinka dobi na koncentracije ispitivanih esencijalnih elemenata u tkivima ispitivanih dupina u ovom istraživanju osim u slučaju kobalta i bakra u plućima. Sadržaj kobalta u plućima veći je u starijih pripadnika dupina nego u plućima mlađih životinja, što također vrijedi i za bakar u plućima nom tkivu. Opažene razlike statistički su značajne.

Međutim, u nekim istraživanjima pronađene su više koncentracije bakra i cinka u mlađim jedinkama dupina, novorođenadi i fetusa nego u odraslim jedinkama (Honda i Tatsukawa 1983; Kunito 2004; Stavros i sur., 2007, 2011; Wafo i sur., 2014; Hansen i sur., 2016). Poznato je da se koncentracije esencijalnih elemenata povećavaju kako u tkivima dolazi do ubrzanog razvoja i diferencijacije. Stoga, visoke koncentracije bakra i cinka u mlađim životinjama sugeriraju njihove specifične potrebe tijekom razvoja ili pak nisku stopu izlučivanja u slučaju fetusa (Das, 2003).

Za razliku od dobi, tjelesna duljina i masa dupina u ovom istraživanju pokazali su značajan uinak na koncentracije ispitivanih elemenata. Tako s porastom duljine tijela dolazi do smanjenja koncentracije kroma u miši u i kobalta u koži dok u slučaju bakra s porastom duljine tijela dolazi do povećanja koncentracije u bubregu i masnom tkivu. Porast tjelesne mase utječe na smanjenje koncentracije mangana u bubregu, jetri i masnom tkivu, bakra u bubregu i masnom tkivu te cinka u bubregu. Za kobalt je utvrđeno da s porastom mase dolazi do porasta njegove koncentracije u jetri, koži i masnom tkivu. Takvi odnosi koncentracija esencijalnih elemenata prema duljini tijela, tjelesnoj masi i dobi pokazuju da na sadržaj esencijalnih elemenata u tkivima morskih sisavaca važniji utjecaj ima metabolički prijenos tih elemenata nego dob jedinki ili period izloženosti tim elementima iz okoliša (Honda i sur.,



1983).

Istraživanja utjecaja tjelesne duljine dupina na koncentracije esencijalnih elemenata pokazuju me usobne razlike. Tako su Zhou i sur. (2001) u istraživanju odnosa duljine tijela i koncentracije bakra i cinka u miši u i jetri obi nih dupina (*Delphinus delphis*) utvrdili negativnu povezanost. Rojo-Nieto i Fernandez-Maldonado (2017) primjenom linearnog modela nisu utvrdili zna ajan utjecaj duljine tijela na koncentraciju bakra i cinka u tkivima dupina (*Stenella coeruleoalba*). Upotrebom istog modela Monteiro i sur. (2016) tako er nisu otkrili zna ajan utjecaj duljine tijela na koncentracije bakra i cinka, ali je uo en negativan utjecaj duljine tijela na koncentraciju mangana u jetri dobrih dupina (*Tursiops truncatus*).

Širok raspon koncentracija elemenata u tkivima ukazuje na brojne fiziološke i ekološke imbenike koji mogu utjecati na akumulaciju elemenata u morskih sisavaca. Na sadržaj elemenata utjecaj imaju geografska lokacija, prehrana, dob, spol te metaboli ki faktori za koje su objašnjenja uglavnom nedostupna za različite vrste morskih sisavaca i koji su specifi ni za pojedine vrste (Das i sur., 2003). Kako su esencijalni elementi regulirani metaboli ki, njihova se koncentracija u tkivima mijenja ovisno o potrebama tijekom rasta i rasplodnje, i u skladu sa povećanjem metalotioneina te s obzirom na varijacije u prehrani.

6. ZAKLJUČI



1. Koncentracije kobalta od 0,001 mg/kg u tri vrste dupina određene su u više od 50 % ispitivanih tkiva. Najviše koncentracije određene su u plućima i koži, zatim u bubrezima i masnom tkivu. Najniže vrijednosti zabilježene su u jetri.
2. Koncentracije kroma veće od 1 mg/kg određene su u samo 16 uzoraka tkiva. Od toga 15 je pripadalo dobrom dupinu (*Tursiops truncatus*), a samo jedno tkivo plavobijelom dupinu (*Stenella coeruleoalba*).
3. Najviše koncentracije kroma određene su u jetri glavatog dupina (*Grampus griseus*) dok su jetri dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) koncentracije podjednake.
4. Dobiveni rezultati podupiru prijašnja saznanja o utjecaju vrste prehrane na sadržaj kroma u tkivima pojedinih vrsta dupina; pronađen najviši nivo kroma u glavatih dupina posljedica je utjecaja ishrane glavonošcima koji imaju više koncentracije kroma nego ribe.
5. Koncentracije bakra u tkivima dupina smanjuju se redoslijedom jetra>bubreg>drugi organi i time potvrđuju trendove zabilježene u drugim istraživanjima.
6. Najviše vrijednosti bakra izmjerene su u jetri i bubrezima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) nakon čega slijede vrijednosti u tim tkivima u plavobijelih (*Stenella coeruleoalba*) te glavatih dupina (*Grampus griseus*).
7. Utvrđeni redoslijed koncentracija bakra u jetri s obzirom na vrstu dupina podudara se s podacima za iste vrste s talijanske obale Jadrana.
8. Koncentracije bakra u jetri sve tri vrste dupina pokazale su više vrijednosti u odnosu na dostupne literaturne podatke za te vrste na Mediteranu.
9. Za ukupno 31 jedinku dupina koncentracije bakra su izvan raspona koji je reguliran homeostazom (3 do 30 mg/kg). U dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) gornju kritičnu razinu bakra u jetri prelazi 21 jedinka, dok donju granicu prelazi 8 jedinki. Za



plavobijele dupine utvrđeno je da gornju kritičnu granicu prelaze dvije jedinke, a donju granicu jedna jedinka.

10. S obzirom na geografski položaj, od 31 jedinke dupina s koncentracijama bakra izvan kritičnog raspona njih 24 (63,6 %) pronađeno je na južnom, a 7 jedinki (36,4 %) na sjevernom dijelu Jadrana .
11. Koncentracije mangana u svim ispitivanim tkivima tri vrste dupina u otkrivenom su rasponu za morske sisavce, odnosno manje od 7 mg/kg mokre težine.
12. Redoslijed koncentracija mangana u tkivima slijedi trendove zabilježene u drugim istraživanjima, odnosno redoslijed jetra > bubreg > drugi organi.
13. Koncentracije mangana u koži dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) višestruko su (9 puta) veće od onih određених u koži plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*).
14. Koncentracije mangana u koži dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) dvostruko su više od koncentracija u koži dobrih dupina s izraelske obale. Međutim, sadržaj u koži plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) 4 puta je niži u odnosu na vrijednosti u koži te vrste s Mediterana.
15. Koncentracije cinka u tkivima dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) slijede redoslijed koža > jetra > bubreg > drugi organi, odnosno u tkivima glavatih dupina (*Grampus griseus*) jetra > bubreg > drugi organi.
16. Dobivene vrijednosti koncentracije cinka u koži potvrđuju navode prijašnjih istraživanja da se cink prvenstveno akumulira u koži morskih sisavaca.
17. Razlike u koncentracijama cinka između u kože i mišića u dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) znatno su veće u odnosu na prijašnja istraživanja. Suprotno tome, odnos između u kože i jetre je podjednak.
18. Usporedba koncentracija cinka u koži dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) s dostupnim istraživanjima na Mediteranu pokazuje da



jedino dupini s izraelske obale imaju znatno više koncentracije cinka u koži, dok dupini iz ostalih područja Mediterana imaju niže.

19. S obzirom na raspon koncentracija cinka unutar kojeg je regulacija homeostazom aktivna (20 do 100 mg/kg), za 29 jedinki dobrih (*Tursiops truncatus*) i 4 jedinke plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) koncentracije u jetri su izvan tog raspona. U dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) gornju kritičnu razinu raspona prelazi 26, a donju razinu 3 jedinke. U plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) gornju razinu raspona prelaze 3 jedinke, a donju samo jedna.
20. S obzirom na geografski položaj, od 33 dupina s koncentracijama cinka izvan kritičnog raspona 21 je pronađeno na južnom dijelu Jadrana (63,6 %), dok je na sjevernom Jadranu pronađeno 12 jedinki (36,4 %).
21. U glavatih dupina (*Grampus griseus*) nisu utvrđena odstupanja od kritičnih raspona koncentracija cinka i bakra u jetri.
22. Koncentracije i bakra i cinka izvan kritičnih homeostazom kontroliranih raspona (bakar 3 – 30 mg/kg; cink 20 – 100 mg/kg) u jetri određene su u 16 jedinki, odnosno u 14 dobrih dupina (*Tursiops truncatus*) te u dvije jedinke plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*). Od 16 jedinki dupina za 12 su koncentracije bakra i cinka iznad gornjih kritičnih koncentracija. S obzirom na geografski položaj pronalaska, svih 12 jedinki pronađeno je na južnom dijelu Jadrana.
23. Pretpostavka je da su povišene koncentracije bakra i cinka u jetri posljedica onečišćenja morskog okoliša, u ovom slučaju Jadrana. Prijašnja istraživanja referiraju visoke koncentracije bakra i cinka u tkivima uglavnom kao posljedicu antropogenog onečišćenja.
24. Regresijska analiza pokazala je značajan utjecaj tjelesne duljine i mase jedinki dupina na koncentracije ispitivanih elemenata.



25. Regresijskom analizom utvrđena je statistička povezanost između sadržaja kobalta i geografske lokacije, odnosno za kobalt u mišiću, bubregu i plućima. Veće koncentracije kobalta pronađene su u jedinkama s juga.
26. Regresijska analiza koncentracija bakra u mišiću pokazuje niže koncentracije u jedinkama s juga u odnosu na one sa sjevera.
27. Analizom regresijske metode u ovisnosti koncentracija elemenata u tkivima dupina u odnosu na godinu nalaska jedinki uglavnom je uočeno smanjenje koncentracija. Izuzetak su koncentracije kobalta koje imaju tendenciju porasta u koži i masnom tkivu s godinom nalaska.
28. Utjecaj starosti dupina na koncentracije ispitivanih esencijalnih elemenata u tkivima nije izražen, osim za koncentracije kobalta i bakra u plućima.
29. Za svih pet elemenata utvrđene su brojne statistički značajne pozitivne korelacije između njihovih koncentracija u pojedinim tkivima. Jedina negativna korelacija određena je za koncentracije mangana u jetri i mišiću.
30. Statistički značajne pozitivne korelacije između koncentracija pojedinih elemenata zabilježene su u tkivima mišića, jetre i bubrega. Negativna korelacija slabog intenziteta određena je za koncentracije kobalta i bakra u mišiću dupina.
31. Najjače pozitivne korelacije utvrđene su između bakra i cinka u tkivima jetre i bubrega. Ovo upućuje na zaključak da je njihova uloga u formiranju i funkciji enzima ključna za metabolizam organizama sinergistična, a ne antagonistična kao što je opisano u literaturi.

7. LITERATURA



Aaseth, J., Norseth, T. (1986) Copper. In: Friberg, L., Nordberg, G. F., Vouk, V. (eds.) *Handbook on the toxicology of metals 2*. New York, Elsevier Science Publishers, pp. 233 – 254.

Abraham, A. S., Sonnenblick, M., Eini, M. (1982) The action of chromium on serum lipids and on atherosclerosis in cholesterol-fed rabbits. *Atherosclerosis*. 42, pp. 185 – 195.

Aguilar, A., Borrell, A., Pastor, T. (1999) Biological factors affecting variability of persistent pollutant levels in cetaceans. In: Reijnders, P. J. H., Aguilar, A., and Donovan, G. P. (eds.) *Chemical Pollutants and Cetaceans. Journal of Cetacean Research and Management* (Special Issue 1). Cambridge, International Whaling Commission, pp. 83 – 116

Agusa, T., Yasugi, S., Iida, A., Ikemoto, T., Anan, Y., Kuiken, T., Osterhaus, A. D. M. E., Tanabe, S., Iwata, H. (2002) Accumulation features of trace elements in mass-stranded harbor seals (*Phoca vitulina*) in the North Sea coast in 2002: The body distribution and association with growth and nutrition status. *Marine Pollution Bulletin*. 62 (5), pp. 963 – 975,

Agusa, T., Nomura, K., Kunito, T., Anan, Y., Iwata, H., Miyazaki, N., Tatsukawa, R., Tanabe, S. (2008) Interelement relationships and age-related variation of trace element concentrations in liver of striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from Japanese coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*. 57 (6 – 12), pp. 807 – 815.

Agusa, T., Nomura, K., Kunito, T., Anan, Y., Iwata, H., Tanabe, S. (2011) Accumulation of trace elements in harp seals (*Phoca groenlandica*) from Pangnirtung in the Baffin Island, Canada. *Marine Pollution Bulletin*. 63 (5 – 12), pp. 489 – 499.

Anan, Y., Kunito, T., Ikemoto, T., Kubota, R., Watanabe, I., Tanabe, S., Miyazaki, N., Petrov, E. A. (2002) Elevated concentrations of trace elements in Caspian seals (*Phoca caspica*) found stranded during the mass mortality events in 2000. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*. 42 (3), pp. 354 – 362.

Anderson, R. A., Polansky, M. M., Bryden, N. A., Roginski, E. E., Patterson, K. Y., Reamer, D. C. (1982) Effects of exercise (running) on serum glucose, insulin, glucagon and chromium excretion. *Diabetes*. 32, pp. 212 – 216.



Anderson, R. A., Kozlowski, A. S. (1985) Chromium intake, absorption and excretion of subjects consuming self-selected diets. *American Journal of Clinical Nutrition*. 41, pp. 571 – 577.

Anderson, R. A., Bryden, N. A., Polansky, M. M., Deuster, P. A. (1988) Exercise effects on chromium excretion of trained and untrained men consuming a constant diet. *Journal of Applied Physiology*. 64, pp. 249 – 252.

Anderson, R. A. (1994) Stress effects on chromium nutrition of humans and farm animals. In: Lyons, P., Jacques, K. A. (eds.) *Proceedings of Alltech's 10th Annual Symposium, Biotechnology in the Feed Industry*, UK, Nottingham University Press, pp. 267 – 274.

Anderson, R. A., Bryden, N. A., Polansky, M. M., Gautschi, K. (1996) Dietary chromium effects on tissue chromium concentrations and chromium absorption in rats. *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*. 9, pp. 11 – 25.

Angelova, M., Asenova, S., Nedkova, V., Koleva-Kolarova, R. (2011) Copper in the human organism. *Trakia Journal of Sciences*. 9 (1), pp. 88 – 98.

Araya, M., Pizarro, F., Olivares, M., Arredondo, M., Gonzalez, M. et al. (2006) Understanding copper homeostasis in humans and copper effects on health. *Biological Research*. 39 (1), pp. 183 – 187.

Archer II, F. I. (2008) Striped Dolphin. In: Perrin, W. F., Wursig, B., Thewissen, J. G. M. (eds.) *Encyclopedia of Marine Mammals*. San Diego, Academic Press, pp. 1127 – 1129.

Aschner, J. L., Aschner, M. (2005) Nutritional aspects of manganese homeostasis. *Molecular Aspects of Medicine*. 26 (4 – 5), pp. 353 – 362.

Aschner, M., Guilarte, T. R., Schneider, J. S., Zheng, W. (2007) Manganese: recent advances in understanding its transport and neurotoxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 221, pp. 131 – 147.

ATSDR (2004) *Toxicological Profile for Cobalt*. US Department of Health and Human



Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta. pp. 1 – 486.

ATSDR (2005) *Toxicological Profile for Zinc*. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta. pp. 1 – 352.

ATSDR (2012) *Toxicological Profile for Chromium*. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta. pp. 1 – 592.

ATSDR(2013) *Toxicological Profile for Manganese*. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta. pp. 1 – 556.

Aubail, A., Méndez-Fernandez, P., Bustamante, P., Churlaud, C., Ferreira, M., Vingada, J. V., Caurant, F. (2013) Use of skin and blubber tissues of small cetaceans to assess the trace element content of internal organs. *Marine Pollution Bulletin*. 76 (1), pp. 158 – 169.

Baird, R. W., Walters, E. L., Stacy, P, J. (1993) Status of the bottlenose dolphin, *Tursiops truncatus*, with special reference to Canada. *Canadian Field-Naturalist*. 107, pp. 466 – 480.

Baird, R. W. (2008) Risso's dolphin. In: Perrin, W. F., Wursig, B., Thewissen, J. G.M. (eds.) *Encyclopedia of Marine Mammals*. San Diego, Academic Press, pp. 975 – 976.

Barceloux, D. G. (1999a) Cobalt. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*. 37 (2) pp. 201 – 216.

Barceloux, D. G. (1999b) Chromium. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*. 37 (2) pp. 173 – 194.

Bargagli, R. (2001) Trace metals in Antarctic organisms and the development of circumpolar biomonitoring networks. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 171, pp. 53 – 110.

Bearzi, G., Fortuna, C. M., Notabartolo di Sciara, G. (1998) Unusual sighting of a striped dolphin (*Stenella coeruleoalba*) in the Kvarneri , Northern Adriatic sea. *Natura Croatica : Periodicum Musei Historiae Naturalis Croatici*. 7 (3), pp. 169 – 176.



Beck, K. M., Fair, P., Mcfee, W., Wolf, D. (1997) Heavy metals in livers of bottlenose dolphins stranded along the South Carolina coast. *Marine Environmental Research*. 34 (9), pp. 734 – 739.

Bellante, A., Sprovieri, M., Buscaino, G., Manta, D.S., Buffa, G., Di Stefano, V., Bonanno, A., Barra, M., Patti, B., Giacomini, C. (2009) Trace elements and vanadium in tissues and organs of five species of cetaceans from Italian coasts. *Chemistry and Ecology*. 25 (5), pp. 311 – 323.

Bellante, A., Salvaggio Manta, D., Traina, A., Buscaino, G., Buffa, G., Barra, M., Tamburrino, S., Mazzola, S., Sprovieri, M. (2013) Trace elements in tissues of sperm whales stranded along the Italian coast. *Chemistry and Ecology*. 29(5), pp. 404 – 414.

Bennett, P. M., Jepson, P. D., Law, R. J., Jones, B. R., Kuiken, T., Baker, J. R., Rogan, E., Kirkwood, J. K. (2001) Exposure to heavy metals and infectious disease mortality in harbour porpoises from England and Wales. *Environmental Pollution*. 112 (1), pp. 33 – 40.

Bitanhirwe, B. K., Cunningham, M. G. (2009) Zinc: The brain's dark horse. *Synapse*. 63 (11), pp. 1029 – 49.

Bjerregaard, O., Andersen, C B. i Andersen, O. (2015) Ecotoxicology of metals—sources, transport, and effects on the ecosystem. In: Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M. (eds.) *Handbook on the Toxicology of Metals*. 4th ed. London, Academic Press, Vol. 2, pp. 425 – 459.

Borel, J. S., Anderson, R. A. (1984) Chromium. In: Frieden, E. (ed.) *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements*. New York, Plenum Press, pp. 175 – 199.

Borrell, A., Clusa, M., Aguilar, A., Drago, M. (2015) Use of epidermis for the monitoring of tissular trace elements in Mediterranean striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*). *Chemosphere*. 122, pp. 288 – 294.



Bruland, K. W. (1983) Trace Elements in Sea-water. In.: Riley, J. P. and Chester, R. (eds.) *Chemical Oceanography*. Volume 8. London, Academic Press, pp. 157 – 220.

Brusina, S. (1889) *Sisavci Jadranskog mora*. Preštampano iz XCV. knjige Rada Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti. Zagreb, Dioni ka tiskara.

Bryan G. W. (1984) Pollution due to heavy metals and their compounds. In: Kinne, O. (ed.) *Marine ecology*. Vol. 5. Chichester, Wiley-Interscience Publication, pp. 1289 – 1431.

Bryan, C. E., Christopher, S. J., Balmer, B. C., Wells, R. S. (2007) Establishing baseline levels of trace elements in blood and skin of bottlenose dolphins in Sarasota Bay, Florida: Implications for non-invasive monitoring. *Science of the Total Environment*. 388, pp. 325 – 342.

Bryan, C. E., Christopher, S. J., McLellan, W. A., McFee, W. E., Chwacke, L. H., Wells, R. S. (2010) Application of ICP-MS to examining the utility of skin as a monitoring tissue for trace elements in bottlenose dolphin, *Tursiops truncatus*. *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*. 3, pp. 169 – 178.

Bucher, J. R., Hailey, J.R., Roycroft, J.R. et al. (1999) Inhalation Toxicity and Carcinogenicity Studies of Cobalt Sulfate. *Toxicological Sciences*. 49, pp. 56 – 67.

Calne, D. B., Chu, N. S., Huang, C. C., Lu, C. S., Olanow, W. (1994) Manganism and idiopathic parkinsonism: similarities and differences. *Neurology*. 44, pp. 1583 – 1586.

Camara-Martos, F., Moreno-Rojas, R. (2016) Cobalt: Toxicology. In: Caballero, B., Finglas, P., Toldra, F. (eds.) *Encyclopedia of Food and Health*. Oxford, Academic Press, Vol. 2, pp. 172 – 178.

Canella, E. J., Kitchener, D. J. (1992) Differences in mercury levels in female sperm whale, *Physeter macrocephalus* (Cetacea: Odontoceti). *Australian Mammalogy*. 15, pp. 121 – 123.



Capelli, R., Drava, G., De Pellegrini, R., Minganti, V. Poggi, R. (2000) Study of trace elements in organs and tissues of striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) found dead along the Ligurian coasts (Italy). *Advances in Environmental Research*. 4, pp. 31 – 34.

Capelli, R., Kas, D., De Pellegrini, R., Drava, G., Lepoint, G., Miglio, C., Minganti, V., Poggi, R. (2008) Distribution of trace elements in organs of six species of cetaceans from the Ligurian Sea (Mediterranean), and the relationship with stable carbon and nitrogen ratios. *Science of The Total Environment*. 390, pp. 569 – 578.

Cardellicchio, N., Giandomenico, S., Ragone, P., Di Leo, A. (2000) Tissue distribution of metals in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from the Apulian coasts, Southern Italy. *Marine Environmental Research*. 49 (1), pp. 55 – 66.

Cardellicchio, N., Decataldo, A., Di Leo, A., Giandomenico, S. (2002) Trace elements in organs and tissues of striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from the Mediterranean sea (Southern Italy). *Chemosphere*. 49 (1), pp. 85 – 90.

Carvalho, M. L., Pereira, R. A., Brito, J. (2002) Heavy metals in soft tissues of *Tursiops truncatus* and *Delphinus delphis* from west Atlantic Ocean by X-ray spectrometry. *Science of the Total Environment*. 292 (3), pp. 247 – 254.

Caurant, F., Amiard, J. C., Amiard-Triquet, C., Sauriau, P. G. (1994) Ecological and biological factors controlling the concentrations of trace elements (As, Cd, Cu, Hg, Se, Zn) in delphinids (*Globicephala melas*) from the north Atlantic Ocean. *Marine Ecology Progress Series*. 103, pp. 207 – 219.

Ciesielski, T., Pastukhov, M. V., Fodor, P., Bertenyi, Z., Namiesnik, J., Szefer, P. (2006) Relationships and bioaccumulation of chemical elements in the Baikal seal (*Phoca sibirica*). *Environmental Pollution*. 139, pp. 372 – 384.

Classen, H. G., Gröber, U., Löw, D., Schmidt, J., Stracke, H. (2011) Zinc deficiency: Symptoms, causes, diagnosis and therapy. *Medizinische Monatsschrift Fur Pharmazeuten*. 34 (3), pp. 87 – 95.



Cohen, M. D., Kargacin, B., Klein, C .B., Costa, M. (1993) Mechanisms of chromium carcinogenity and toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*. 23, pp. 255 – 281.

Crossgrove, J., Zheng, W. (2004) Manganese toxicity upon overexposure. *NMR in Biomedicine*. 17, pp. 544 – 553.

Das, K., Debacker, V., Pillet, S., Bouquegneau, J. M. (2003) Heavy metals in marine mammals. In: Vos, J. V., Bossart,G. D., Fournier, M., O’Shea, T. (eds.) *Toxicology of Marine Mammals*. Washington D. C, Taylor and Francis Publishers, pp. 135 – 167.

Das, K., Siebert, U., Fontaine, M., Jauniaux, T., Holsbeek, L., Bouquegneau, J. M. (2004). Ecological and pathological factors related to trace metal concentrations in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from the North Sea and adjacent areas. *Marine Ecology Progress Series*. 281, pp. 283 – 295.

Das, K., De Groof, A., Jauniaux, T., Bouquegneau, J. M. (2006) Zn, Cu, Cd and Hg binding to metallothioneins in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from the southern North Sea. *BMC Ecology*. 6, pp. 2.

Davis, G. K. (1980) Microelement interactions of zinc, copper, and iron in mammalian species. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 355, pp. 130 – 139.

De Flora, S., Camoirano, A., Serra, D., Bennicelli, C. (1989) Genotoxicity and metabolism of chromium compounds. *Toxicological and Environmental Chemistry*. 19, pp. 153 – 160.

Denton, G. R. W., Marsh, H., Heinsohn, G. E., Burden-Jones, C. (1980) The unusual metal status of the dugong (*Dugong dugon*). *Marine Biology*. 57, pp. 201 – 219.

Doisy, R. J., Streeten, D. H. P., Freiberg, J. M., Schneider, A. J. (1976) Chromium metabolism in man and biochemical effects. In: Prasad A. S., Oberleas D. (eds.) *Trace Elements in Human Health and Disease. Essential and Toxic Elements*. NewYork, Academic Press, Vol. 2, pp.79 – 104.



Dorman, D. C., Struve, M. F., James, R. A., McManus, B. E., Marshall, M. W., Wong, B. A. (2001) Influence of dietary manganese on the pharmacokinetics of inhaled manganese sulfate in male CD rats. *Toxicological Sciences*. 60, pp. 242 – 251.

Dorman, D. C., Struve, M. F., James, R. A., Wong, B. A. (2002) Brain manganese concentrations in rats following manganese tetroxide inhalation are unaffected by dietary manganese intake. *NeuroToxicology*. 23, pp. 185 – 195.

Ducros, V. (1992) Chromium metabolism. *Biological Trace Element Research*. 32, pp. 65 – 77.

Duinker, J. C., Hillebrand, M. Th. J., Nolting, R. F. (1979) Organochlorines and metals in harbour seals (Dutch Wadden Sea). *Marine Pollution Bulletin*. 10 (12), pp. 360 – 364.

EFSA (2013) Scientific Opinion on Dietary Reference Values for manganese. (*EFSA Journal*. [online]. 11 (11), 3419. Dostupno na:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2013.3419/epdf>. [15.12.2016.]

EFSA (2014) Scientific Opinion on Dietary Reference Values for zinc. *EFSA Journal*. [online]. 12 (10), 3844. Dostupno na:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2014.3844/epdf> [15.11.2016.]

EFSA (2015) Scientific Opinion on Dietary Reference Values for cobalamin (vitamin B12). *EFSA Journal*. [online]. 13 (7), 4150. Dostupno na:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2015.4150/epdf>. [15.11.2016.]

EFSA (2015) Scientific Opinion on Dietary Reference Values for copper. *EFSA Journal*. [online]. 13(10), 4253. Dostupno na:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2015.4253/epdf>. [15.12.2016.]

Eisler, R. (1986) *Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review*. Contaminant Hazard Reviews, Report No. 6. Laurel, MD, U.S. Department of the Interior, . U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report, 85 (1.6), pp. 1 – 38.



Eisler, R. (1998) *Copper hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review*. Contaminant Hazard Reviews, Report No. 33. Laurel, MD, U.S. Department of the Interior, Geological Survey, pp. 1 – 120.

Eisler, R. (2000) Copper. In: Eisler, R. (ed.) *Handbook of Chemical Risk Assessment*. Volume 1. Boca Raton, USA, Lewis Publishers, pp. 127 – 235.

Eisler, R. (2000a) Zinc. In: Eisler, R. (ed.) *Handbook of Chemical Risk Assessment*. Volume 1. Boca Raton, USA, Lewis Publishers, pp. 635 – 744.

Eisler, R. (2010) *Compendium of Trace Metals and Marine Biota Volume 2: Vertebrates*. Elsevier, Amsterdam.

Emonet-Piccardi, N., Richard, M. J., Ravanat, J. L., Signorini, N., Cadet, J., Béani, J. C., (1998) Protective effects of antioxidants against UVA-induced DNA damage in human skin fibroblasts in culture. *Free Radical Research*. 29, pp. 307 – 313.

Emsley, Y. (2003) *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford, Oxford University Press.

EPA (1984) *Health assessment document for chromium*. United States Environmental Protection Agency, Environmental Assessment and Criteria Office. Research Triangle Park, NC., EPA 600/8-83-014F.

Erikson, K. M., Aschner, M. (2003) Manganese neurotoxicity and glutamate-GABA interaction. *Neurochemistry International*. 43, pp. 475 – 80.

Fabris, N., Mocchegiani, E. (1995) Zinc, human diseases and aging. *Aging*. 7, pp. 77 – 93.

Ferreira, M., Monteiro, S. S., Torres, J., Oliveira, I., Sequeira, M., López, A., Vingada, J., Eira, C. (2016) Biological variables and health status affecting inorganic element concentrations in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from Portugal (western Iberian Peninsula). *Environmental Pollution*. 210, pp. 293 – 302.



Forcada, J., Aguilar, A., Evans, P. G. H. and Perrin, W. F. (1990) Distribution of common and striped dolphins in the temperate waters of the eastern North Atlantic. *European Research on Cetaceans*. 4, pp. 64 – 66.

Fraga C. G. (2005) Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Molecular Aspects of Medicine*. 26 (4 – 5), pp. 235 – 244.

Frodello, J. P., Marchand, B. (2001) Cadmium, copper, lead and zinc in five toothed whales species of the Mediterranean Sea. *International Journal of Toxicology*. 20, pp. 339 – 343.

Fujise, Y., Honda, K., Tatsukawa, R., Mishima, S. (1988) Tissue distribution of heavy metals in Dall's porpoise in the northwestern Pacific. *Marine Pollution Bulletin*. 19, pp. 226 – 230.

Furnival, E. P., Corbert J. L. and Inskip M. W. (1990) Evaluation of controlled release devices for administration of chromium sesquioxide using fistulated grazing sheep. 1. Variation in marker concentration in faeces. *Australian Journal of Agricultural Research*. 41 (5), pp. 969 – 975.

Geerling, B. J., Badart-Smook, A., Stockbrügger R. W., Brummer R. J. (2000) Comprehensive nutritional status in recently diagnosed patients with inflammatory bowel disease compared with population controls. *European Journal of Clinical Nutrition*. 54 (6), pp. 514 – 521.

George, S. G. (1990). Biochemical and cytological assessments of metal toxicity in marine animals. In: Furness R. W. and Rainbow P.S. (eds.) *Heavy Metals in the Marine Environment*. Boca Raton, USA, CRC Press, pp. 123 – 142.

Griesel, S., Mundry, R., Kakuschke, A., Fonfara, S., Siebert, U., Prange, A. (2006) Mineral elements and essential trace elements in blood of seals of the North Sea measured by total-reflection X-ray fluorescence analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 61(10-11), pp. 1158 – 1165.

Gomeri, H., Huber, ..., Gomeri, T., Gomeri, A., Škrtić, D., Vuković, S. (1994) Plavobijeli dupin (*Stenella caeruleoalba*, Meyen 1833) godine 1991. po prvi puta na enu



Jadranu. *Zbornik sažetaka priop enja. Peti kongres biologa Hrvatske*, Pula 3. – 7.10.1994., Zagreb, str. 340 – 341.

Gomer i , H., Huber, ., Miheli , D., Luci , H., Gomer i , T., uras, M. (1998a) Procjena veli ine populacije dobrog dupina u hrvatskom dijelu Jadrana. In: *Zbornik sažetaka priop enja 7. Hrvatskog biološkog kongresa*. pp. 229 – 230.

Gomer i , H., Huber, D., Gomer i , A., Gomer i , T. (1998b) Geographical and historical distribution of the cetaceans in Croatian part of theAdriatic Sea. Rapport du 35e Congres de la Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée. *CIESM Congress Proceedings*, Dubrovnik, Croatia,35, pp. 440 – 444.

Gomer i , T., uras Gomer i , M., Gomer i , H., Škrti , D., urkovi , S., Luci , H., Galov, A., Vukovi , S., Huber, . (2004) Vrste, brojnost i rasprostranjenost morskih sisavaca u hrvatskom dijelu Jadranskog mora. In: Vlahovi , K., Marinculi , A. (eds) *Zbornik radova I. hrvatsko-slovenskog simpozija o egzotnim i divljim životinjama*. Zagreb, Hrvatsko veterinarsko društvo 1893, pp. 16.

Gropper, S. S., Smith, J. L., Groff, J. L. (2009) *Advanced Nutrition and Human Metabolism*. 5th ed. Wadsworth, Cengage learning.

Hambidge, K. M., Krebs, N. F. (2007) Zinc deficiency: a special challenge. *Journal of Nutrition*. 137 (4), pp. 1101 – 1105.

Hamza, I., Gitlin, J.D. (2002) Copper chaperones for cytochrome c oxidase and human disease. *Journal of Bioenergetics and Biomembranes*. 34 (5), pp. 381 – 388.

Hansen, A. M., Bryan, C. E., West, K., Jensen, B. A. (2016) Trace element concentrations in liver of 16 species of Cetaceans stranded on Pacific islands from 1997 through 2013. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 70 (1), pp. 75 – 95.

Harris, E. D. (2000) Cellular copper transport and metabolism. *Annual Review of Nutrition*. 20, pp. 291 – 310.



Harris, E. D. (2001) Copper homeostasis: the role of cellular transporters. *Nutrition Reviews*. 59 (9), pp. 281 – 285.

Hersh, S. L. and Duffield, D. A. (1990) Distinction between northwest Atlantic offshore and coastal bottlenose dolphins based on hemoglobin profile and morphometry. In: Leatherwood, S. and Reeves, R. R (eds.) *The bottlenose dolphin*. San Diego, Academic Press, pp. 129 – 139.

Hershinkel, M., Silverman, W. F., Sekler, I. (2007) The Zinc Sensing Receptor, a Link Between Zinc and Cell Signaling. *Molecular Medicine*. 13, pp. 331 – 336.

Heyneman, C. A. (1996) Zinc deficiency and taste disorders. *Annals of Pharmacotherapy*. 30, pp. 186 – 187.

Holsbeek, L., Siebert, U., Joiris, C. R. (1998) Heavy metals in dolphins stranded on the French Atlantic coast. *Science of The Total Environment*. 217 (3), pp. 241 – 249.

Honda, K., Tatsukawa, R., Fuhiyama, T., 1982. Distribution characteristics of heavy metals in the organs and tissues of striped dolphin, (*Stenella coeruleoalba*). *Agricultural and Biological Chemistry*. 46 (12), pp. 3011 – 3021.

Honda, K., Tatsukawa, R. (1983) Distribution of cadmium and zinc in tissues and organs, and their age-related changes in striped dolphins, (*Stenella coeruleoalba*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 12 (5), pp. 543 – 550.

Honda, K., Tatsukawa, R., Itano, K., Miyazaki, N., Fujiyama, T. (1983) Heavy metal concentrations in muscle, liver, and kidney tissue of striped dolphin, (*Stenella coeruleoalba*) and their variations with body length, weight, age and sex. *Agricultural and Biological Chemistry*. 47, pp. 1219 – 1228.

Honda K., Yamamoto Y., Kato H., Tatsukawa R. (1987). Heavy metal accumulations and their recent changes in Southern minke whales (*Balaenoptera acutorostrata*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 16, pp. 209 – 216.



Hunt, C. D., Stoecker, B. J. (1996) Deliberations and evaluations of the approaches, endpoints and paradigms for boron, chromium and fluoride dietary recommendations. *Journal of Nutrition*. 126, pp. 2441S – 2451S.

IARC (1980) Chromium and chromium compounds. In: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Some metals and metallic compounds*. vol.23. WHO/IARC– World Health Organization/International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, pp. 205 – 323.

IARC (1980) Chromium and chromium compounds. In: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Chromium, nickel and welding*. vol.49. WHO/IARC– World Health Organization/International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, pp. 49 – 256.

IOM, Institute of Medicine (2001) *Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc*. The National Academies Press. Washington, (DC), USA.

Jeejebhoy, K. N., Chu, R. C., Marliss, E. B., Greenberg, G. R., Bruce-Robertson, A. (1977) Chromium deficiency, glucose intolerance and neuropathy reversed by chromium supplementation in a patient receiving long term total parenteral nutrition. *American Journal of Clinical Nutrition*. 30, pp. 531 – 538.

Jefferson, T. A., Leatherwood, S., Webbe, M. A. (1993) *Marine Mammals of the World*. FAO Species Identification Guide, United Nations Environment Programme, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.

Julshman, K., Andersen, A., Ringdall, O., Morkore, J., (1987) Trace elements intake in the Faroe Islands I. Element levels in edible parts of Pilot whales (*Globicephala meleanus*). *Science of the Total Environment*, 65, pp. 53 – 62.

Kagan, H. M., Li, W. (2003) Lysyl oxidase: properties, specificity, and biological roles inside and outside of the cell. *Journal of Cellular Biochemistry*. 88 (4), pp. 660 – 672.



Kamel, L. D., Yahia, B., Mohammed, B., Zitouni, B. (2014) Heavy metals in soft tissues of short beaked common dolphins (*Delphinus delphis*) stranded along the Algerian west coast. *Open Journal of Marine Science*. 4, pp. 110 – 117

Kannan, K., Agusa, T., Perrotta, E., Thomas, N. J., Tanabe, S. (2006) Comparison of trace element concentrations in livers of diseased, emaciated and non-diseased southern sea otters from the California coast. *Chemosphere*. 65 (11), pp. 2160 – 2167.

Kandror, K. V. (1999) Insulin regulation of protein traffic in rat adipocyte cells. *Journal of Biological Chemistry*. 274, pp. 25210 – 25217.

Keen, C. L., Zidenberg-Cherr, S. (1994) Manganese toxicity in humans and experimental animals. In: Klimis-Tavantzis, D. J. (ed.) *Manganese in Health and Disease*. Boca Raton, USA, CRC Press, pp. 193 – 205.

Kerem, D., Kent, R., Roditi-Elasar, M., Goffman, O., Scheinin, A., Gol'din, P., 2013. Early physical maturation of female common bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) in the eastern Levantine basin. *Israel Journal of Ecology & Evolution*. 59 (3), pp. 154 – 162.

King, J. C. and Cousins, R. (2014) Zinc. In: Ross, A. C., Caballero, B., Cousins, R. J., Tucker, K. L. and Ziegler, T. R. (eds.) *Modern Nutrition in Health and Disease*. 11th ed. Philadelphia, USA, Lippincott Williams & Wilkins, pp. 189 – 205.

Koury, J. C., Donangelo, C. M., 2003. Zinco, estresse oxidativo e atividade física. *Revista de Nutrição*. 16, pp. 433 – 441.

Kramer, D. R., Llanos, R. M., Mercer, J. F. B. (2003) Molecular basis of copper transport: cellular and physiological functions of Menkes and Wilson disease proteins (ATP7A and ATP7B). In: Zatta, P. (ed.) *Metal Ions and Neurodegenerative Disorders*. Singapore, World Scientific, pp. 207 – 244.

Kubota, R., Kunito, T., Tanabe, S. (2001) Arsenic accumulation in the liver tissue of marine mammals. *Environmental Pollution*. 115, pp. 303 – 312.



Kuehl, D. W., Haebler, R., Potter, C. (1994) Coplanar PCB and metal residues in dolphins from the U.S. Atlantic coast including Atlantic bottlenose obtained during the 1987/88 mass mortality. *Chemosphere*. 28 (6), pp. 1245 – 1253.

Kunito, T., Watanabe, I., Yasunaga, G., Fujise, Y., Tanabe, S. (2002) Using trace elements in skin to discriminate the populations of minke whales in southern hemisphere. *Marine Environmental Research*. 53 (2), pp. 175 – 197.

Kunito, T., Nakamura, S., Ikemoto, T., Anan, Y., Kubota, R., Tanabe, S., Rosas, F. C. W., Fillmann, G., Readman, J. W. (2004) Concentration and subcellular distribution of trace elements in liver of small cetaceans incidentally caught along the Brazilian coast. *Marine Pollution Bulletin*. 49 (7), pp. 574 – 587.

Lahaye, V., Bustamante, P., Dabin, W., Churlaud, C., Caurant, F. (2007a) Trace element levels in foetus–mother pairs of short-beaked common dolphins (*Delphinus delphis*) stranded along the French coasts. *Environment International*. 33 (8), pp. 1021 – 1028.

Lahaye, V., Bustamante, P., Law, R. J., Learmonth, J. A., Santos, M. B., Boon, J. P., Rogan, E., Dabin, W., Addink, M. J., López, A., Zuur, A. F., Pierce, G. J., Caurant, F. (2007b). Biological and ecological factors related to trace element levels in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from European waters. *Marine Environmental Research*. 64, pp. 247 – 266.

Lauwerys, R., Lison, D. (1994) Health risks associated with cobalt exposure — an overview. *Science of The Total Environment*. 150 (1), pp. 1 – 6.

Lavery, T. J., Butterfield, N., Kemper, C. M., Reid, R. J., Sanderson, K. (2008) Metals and selenium in the liver and bone of three dolphin species from South Australia, 1998–2004. *Science of The Total Environment*. 390, pp. 77 – 85.

Law, R. J., Fileman, C. F., Hopkins, A. D., Baker, J. R., Harwood, J., Jackson, D. B., Kennedy, S., Martin, A. R., Morris, R. J. (1991) Concentrations of trace metals in the livers of



marine mammals (seals, porpoises and dolphins) from waters around the British Isles. *Marine Pollution Bulletin*. 22, pp. 183 – 191.

Law, R. J., Jones, B. R., Baker, J. R., Kennedy, S., Milne, R., Morris, R. J., (1992) Trace metals in the livers of marine mammals from the Welsh coast and Irish Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 22, pp. 183 – 191.

Law, R. J., (1996) Metals in marine mammals. In: Beyer, W., Heinz, G., Redmon- Norwood, A. (eds.), *Environmental Contaminants in Wildlife Interpreting Tissue Concentrations*. Boca Raton, USA, CRC Lewis Publishers, pp. 357 – 376.

Law, R. J., Bennett, M. E., Blake, S. J., Allchin, C. R., Jones, B. R., Spurrier, C. J. H. (2001) Metals and organochlorines in pelagic cetaceans stranded on the coasts of England and Wales. *Marine Pollution Bulletin*. 42, pp. 522 – 526.

Law, R. J., Morris, R. J., Allchin, C. R., Jones, B. R., Nicholson, M. D. (2003) Metals and organochlorines in small cetaceans stranded on the east coast of Australia. *Marine Pollution Bulletin*. 46 (9), pp. 1206 – 1211.

Leatherwood, S., Reeves, R. R. (1983) *The Sierra Club handbook of whales and dolphins*. San Francisco, USA, Sierra Club Books.

Lee, C. R., Yoo, C. I., Lee, J. H., Kang, S. K. (2002) Nasal septum perforation of welders. *Industrial Health*. 40, pp. 286 – 289.

Lemos, L. S., de Moura, J. F., Hauser-Davis, R. A., de Campos, R. C., Siciliano, S. (2013) Small cetaceans found stranded or accidentally captured in southeastern Brazil: Bioindicators of essential and non-essential trace elements in the environment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 97, pp. 166 – 175.

Lindemann, M. D. (1996) Organic chromium – the missing link in farm animal nutrition? *Feeding Times*. 1, pp. 8 – 16.



Lison, D. (2015) Cobalt. In: Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M. (eds.) *Handbook on the Toxicology of Metals*. 4th ed. London, UK, Academic Press, Vol. 2, pp. 743 – 763.

Luk E., Jensen, L. T., Culotta, V. C. (2003) The many highways for intracellular trafficking of metals. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. 8, pp. 803 – 809.

Lyons, T. P. (1994) Biotechnology in the feed industry: 1994 and beyond. In: Lyons, P., Jacques, K. A. (eds.) *Proceedings of Alltech's 10th Annual Symposium, Biotechnology in the Feed Industry*, UK, Nottingham University Press, pp. 1 – 50.

Mackey, E. A., Oflaz, R. D., Epstein, M. S., Buehler, B., Porter, B. J., Rowles, T., Wise, S. A., Becker, P. R. (2003) Elemental composition of liver and kidney tissues of rough-toothed dolphins (*Steno bredanensis*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 44 (4), pp. 523 – 532.

Maret, W., Standstead, H. H. (2006) Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 20 (1), pp. 3 – 18.

Mason, R., Bakka, A., Samarawickrama, G. P., Webb, M. (1980) Metabolism of zinc and copper in the neonate: accumulation and function of (Zn, Cu)-metallothionein in the liver of the newborn rat. *British Journal of Nutrition*. 45, pp. 375 – 389.

McArdle, H. J. (1995) The metabolism of copper during pregnancy – a review. *Food Chemistry*. 54, pp. 79 – 84.

McCarthy, T. J., Zeelie, J. J., Krause, D. J. (1992) The antimicrobial action of zinc ion/antioxidant combinations. *Clinical Pharmacology & Therapeutics*. 17 (1), pp. 51 – 54.

Meador, J. P., Ernest, D., Hohn, A. A., Tilbury, K., Gorzelany, J., Worthy, G., Stein, J. E. (1999) Comparison of elements in bottlenose dolphins stranded on the beaches of Texas and Florida in the Gulf of Mexico over a one-year period. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 36, pp. 87 – 98.



Mendez-Fernandez, P., Webster, L., Chouvelon, T., Bustamante, P., Ferreira, M., Gonzalez, A. F. (2014) An assessment of contaminant concentrations in toothed whale species of the NW Iberian Peninsula: Part II. Trace element concentrations. *Science of the Total Environment*. 484, pp.206 – 217.

Mercer, J. F. (2001) The molecular basis of copper-transport diseases. *Trends in Molecular Medicine*. 7 (2), pp. 64 – 69.

Mertz, W. (1992) Chromium: history and nutritional importance. *Biological Trace Element Research*. 32, pp. 3 – 8.

Milbury, P. E., Richer, A. C. (2008) *Understanding the Antioxidant Controversy: Scrutinizing the “Fountain of Youth”*. Westport, Connecticut, USA, Praeger.

Milne, D. B., Sims, R. L. and Ralston, N. V. (1990) Manganese content of the cellular components of blood. *Clinical Chemistry*. 36, pp. 450 – 452.

Minoia, C., Cavalleri, A. (1988) Chromium in urine, serum and red blood cells in the biological monitoring of workers exposed to different chromium valency states. *Science of the Total Environment*. 71, pp. 3323 – 3327.

Monaci, F., Borrel, A., Leonzio, C., Marsili, L., Calzada, N. (1998) Trace elements in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from the western Mediterranean. *Environmental Pollution*. 99, pp. 61 – 68.

Monteiro, S. S., Torres, J., Ferreira, M., Marçalo, A., Nicolau, L., Vingada, J. V., Eira, C. (2016) Ecological variables influencing trace element concentrations in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*, Montagu 1821) stranded in continental Portugal. *Science of The Total Environment*. 544, pp. 837 – 844.

Morris, R. J., Law, R. J., Allchin, C. R., Kelly, C. A., Fileman, C. F. (1989) Metals and organochlorines in dolphins and porpoises of Cardigan Bay, West Wales. *Marine Pollution Bulletin*. 20(10), pp. 512 – 523.



Mowat , D. N. (1994) Organic chromium: a new nutrient for stressed animals. In: Lyons, P., Jacques, K. A. (eds.) *Proceedings of Alltech's 10th Annual Symposium, Biotechnology in the Feed Industry*, UK, Nottingham University Press, pp. 275 – 282.

Muir, D. C. G., Wagemann, R., Grift, N. P., Norstrom, R. J., Simon, M., Lien, J. (1988) Organochlorine chemical and heavy metal contaminants in white-beaked dolphins (*Lagenorhynchus albirostris*) and pilot whales (*Globicephala melaena*) from the coast of Newfoundland, Canada. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 17, pp. 613 – 629.

Nakashima, A. S., Dyck, R. H. (2009) Zinc and cortical plasticity. *Brain Research Reviews*. 59 (2), pp. 347 – 73.

Nishiwaki, M. (1972) General biology. In: Ridgway, S. H. (ed) *Mammals of the sea, biology and medicine*. C. C. Thomas, Springfield, Illinois, USA, pp. 3 – 204.

Noda, K., Ichihashi, H., Loughlin, T. R., Baba, N., Kiyota, M., Tatsukawa, R. (1995) Distribution of heavy metals in muscle, liver and kidney of northern fur seal (*Callorhinus ursinus*) caught off Sanriku, Japan and from the Pribilof Island, Alaska. *Environmental Pollution*. 90 (1), pp. 51 – 59.

Notarbartolo di Sciara, G., Demma, M. (1994) *Guida dei Mammiferi Marini del Mediterraneo*. Padova, Italy, Franco Muzzio Editore.

NTP (2011) *Report on carcinogens: Twelfth edition*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health. Research Triangle Park, USA, pp. 113 – 118.

Okada, S., Taniyama, M., Ohba, H. (1982) Mode of enhancement in ribonucleic acid synthesis directed by chromium (III)-bound deoxyribonucleic acid. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 17, pp. 41 – 49.

O'Shea, T. J., Moore, J. F., Kochman, H. I. (1984) Contaminant concentrations in manatees in Florida. *The Journal of Wildlife Management*. 48, pp. 741 – 748.



Osredkar, J., Sustar, N. (2011) Copper and Zinc, Biological Role and Significance of Copper/Zinc Imbalance. *Journal of Clinical Toxicology*. S3:001.

Outridge, P. M., Scheuhammer, A. M. (1993) Bioaccumulation and toxicology of chromium: implications for wildlife. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 130, pp. 31 – 77.

Pacyna, J. M., Pacyna, E. G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews* 9 (4), pp. 269 – 298.

Panebianco, M. V., Botte, S. E., Negri, M. F., Marcovecchio, J. E., Cappozzo, H. L. (2012) Heavy metals in liver of the Franciscana dolphin, (*Pontoporia blainvillei*), from the southern coast of Buenos Aires, Argentina. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*. 7 (1), pp. 33 – 41.

Parsons, E. C. M., Chan, H. M. (2001) Organochlorine and Trace Element Contamination in Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) from the South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42 (9), pp. 780 – 786.

Pauly, D., Trites, A. W., Capuli, E., Christensen, V. (1998) Diet composition and trophic levels of marine mammals. *ICES Journal of Marine Science*. 55 (3), pp. 467 – 481.

Pettine, M., Millero, F. J. (1990) Chromium speciation in seawater: the probable role of hydrogen peroxide. *Limnology and Oceanography*. 35 (3), pp. 730 – 736.

Plum, L. M., Rink, L., Haase, H. (2010) The essential toxin: impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 7 (4), pp. 1342 – 1365.

Poldan, I. (2004) Analysis of the jaw (Cephalopoda) from the stomachs of bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Adriatic Sea. *Student work. Faculty of Veterinary Medicine, University of Zagreb*.

Prasad, A. S. (1995) Zinc: an overview. *Nutrition* 11, pp. 93 – 99.



Prasad, A. S., Beck, F. W., Grabowski, S. M., Kaplan, J., Mathog, R. H (1997) Zinc deficiency: changes in cytokine production and T-cell subpopulations in patients with head and neck cancer and in noncancer subjects. *Proceedings of the Association of American Physicians*. 109, pp. 68 – 77.

Pravilnik o zaštiti pojedinih vrsta sisavaca (Mammalia) (1995) *Narodne novine*. 31, Zagreb.

Pravilnik o proglašavanju divljih svojti zaštićenim i strogo zaštićenim (2009) *Narodne novine*. 99, Zagreb.

Quaife, C., Hammer, R. E., Mottet, N. K., Palmiter, R. D. (1986) Glucocorticoid regulation of metallothionein during murine development. *Developmental Biology*. 118, pp. 549 – 555.

Rabinowitz, M. B., Gonick, H. C., Levine, S. R., Davidson, M. B. (1983) Clinical trial of chromium and yeast supplements on carbohydrate and lipid metabolism in diabetic men. *Biological Trace Element Research*. 5, pp. 449 – 466.

Reed, L. A., McFee, W. E., Pennington, P. L., Wirth, E. F., Fulton, M. H. (2015) A survey of trace element distribution in tissues of the dwarf sperm whale (*Kogia sima*) stranded along the South Carolina coast from 1990 – 2011. *Marine Pollution Bulletin*. 100 (1), pp. 501 – 506.

Reeves, R. R., Stewar, B. S., Clapham, P. J., Powell, J. A. (2002) *Guideto Marine Mammals of the World*, New York, USA, Alfred A. Knopf.

Rehnberg, G. L., Hein, J. F., Carter, S. D., Linko, R. S., Laskey, J. W. (1982) Chronic manganese oxide administration to preweanling rats: manganese accumulation and distribution. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 6, pp. 217 – 226.

Rice, D. W. (1998) *Marine Mammals of the World, Systematics and Distribution*. Special Publication Number 4. USA, The Society for Marine Mammalogy.



Robeck, T. R., Curry, B. E. Mcbain, J. F., Kraemer, D. C. (1994) Reproductive biology of bottlenosed dolphin (*Tursiops truncatus*) and potential application of advanced reproductive technologies. *Journal of Zoo and Wildlife Medicine*. 25, pp. 321 – 336

Robbins, D. T. (1983) *Wildlife Feeding and Nutrition*. San Diego, USA, Academic Press.

Roditi-Elasar, M., Kerem, D., Hornung, H., Kress, N., Shoham-Frider, E., Goffman, O., Spanier, E. (2003) Heavy metal levels in bottlenose and striped dolphins off the Mediterranean coast of Israel. *Marine Pollution Bulletin*. 46, pp. 503 – 512.

Rojo-Nieto, E., Fernández-Maldonado, C. (2017) Assessing trace elements in striped dolphins from the Strait of Gibraltar: Clues to link the bioaccumulation in the westernmost Mediterranean Sea area and nearest Atlantic Ocean. *Chemosphere*. 178, pp. 41 – 50.

Roth, J. A. (2006) Homeostatic and toxic mechanisms regulating manganese uptake, retention, and elimination. *Biological Research*. 39, pp. 45 - 57.

Salgueiro, M. J., Zubillaga, M., Lysionek, A., Sarabia, M. I., Caro, R., De Paoli, T., Hager, A., Weill, R., Boccio, J. (2000) Zinc as an essential micronutrient: A review. *Nutrition Research*. 20 (5), pp. 737 – 755.

Sandstead, H. H. (1994) Understanding zinc: recent observations and interpretations. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*. 124 (3), pp. 322 – 327.

Santamaria, A. B., Cushing, C. A., Antonini, J. M., Finley, B. L., Mowat, F. S. (2007) State-of-the-science review: Does manganese exposure during welding pose a neurological risk? *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, Critical Reviews*. 10, pp. 417 – 65.

Santamaria, A. B., (2008) Manganese exposure, essentiality & toxicity. *Indian Journal of Medical Research*. 128 (4), pp. 484 – 500.

Saryan, L. A., Reedy, M. (1988) Chromium determinations in a case of chronic acid ingestion. *Journal of Analytical Toxicology*. 12, pp. 162 – 164.



SCF (Scientific Committee for Food) (1993) *Reports of the Scientific Committee for Food, Nutrient and energy intakes for the European Community*. 31st Series, Food – Science and Technique, European Commission, Luxembourg, pp. 1 – 249.

Schrauzer, G. N., Shresta, K. P., Molenaar, T. B., Mead, S. (1986) Effects of chromium supplementation on feed energy utilization and the trace element composition in the liver and heart of glucose-exposed young mice. *Biological Trace Element Research*. 9, pp. 79 – 87.

Schwarz, K., Mertz, Z. (1959) Chromium (III) and glucose tolerance factor. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 85, pp. 292 – 295.

Shoham-Frider, E., Amiel, S., Roditi-Elasar, M., Kress, N. (2002) Risso's dolphin (*Grampus griseus*) stranding on the coast of Israel (eastern Mediterranean). Autopsy results and trace metal concentrations. *Science of The Total Environment*. 295, pp. 157 – 166.

Shoham-Frider, E., Kress, N., Wynne, D., Scheinin, A., Roditi-Elasar, M., Kerem, D. (2009) Persistent organochlorine pollutants and heavy metals in tissues of common bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) from the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean. *Chemosphere*. 77, pp. 621 – 627.

Shoham-Frider, E., Kerem, D., Roditi-Elasar, M., Goffman, O., Morick, D., Yoffe, O., Kress, N. (2014) Trace elements in tissues of cetacean species rarely stranded along the Israeli Mediterranean coast. *Marine Pollution Bulletin*. 83 (1), pp. 376 – 382

Shoham-Frider, E., Goffman, O., Harlavan, Y., Kress, N., Morick, D., Roditi-Elasar, M., Shefer, E., Kerem, D. (2016) Trace elements in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from the Eastern Mediterranean: A 10-years perspective. *Marine Pollution Bulletin*. 109 (1), pp. 624 – 632.

Simmer, K., Thompson, R. P. (1985) Zinc in the fetus and newborn. *Acta Paediatrica Scandinavica. Supplement*. 319, pp. 158 – 163.

Simonsen, L. O., Harbak, H., Bennekou, P. (2012) Cobalt metabolism and toxicology—A brief update. *Science of The Total Environment*. 432, pp. 210 – 215.



Solomons, N. W. (1998) Mild human zinc deficiency produces an imbalance between cell-mediated and humoral immunity. *Nutrition Reviews*. 56, pp. 27 – 28.

Stavros, H.-W., Bossart, G. D. Hulsey, T. C., Fair, P. .A. (2007) Trace element concentrations in skin of free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the southeast Atlantic coast. *Science of The Total Environment*. 388 (1), pp. 300 – 315.

Stavros, H.-W., Bossart, G. D., Hulsey, T. C., Fair, P. A. (2008). Trace element concentrations in blood of freeranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*): influence of age, sex and location. *Marine Pollution Bulletin*. 56, pp. 371 – 379.

Stavros, H.-W., Stolen, M., Durden, W. N., McFee, W., Bossart, G. D., Fair, P. A. (2011) Correlation and toxicological inference of trace elements in tissues from stranded and free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*). *Chemosphere*. 82 (11), pp. 1649 – 1661.

Stearns, D. M., Kennedy, L. J., Courtney, K. D., Giangrande, P. H., Phieffer, L. S., Wetterhahn, K. E. (1995) Reduction of chromium (VI) by ascorbate leads to chromium DNA-binding and DNA strand breaks in vitro. *Biochemistry*. 34, pp. 910 – 919.

Stockin, K. A., Law, R. J., Duignan, P. J., Jones, G. W. Porter, L., Mirimin, L., Meynier, L., Orams, M. B. (2007) Trace elements, PCBs and organochlorine pesticides in New Zealand common dolphins (*Delphinus* sp.). *Science of The Total Environment*. 387 (1), pp. 333 – 345.

Stoecker, B. J. (1999) Chromium absorption, safety, and toxicity. *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*. 12, pp. 163 – 169.

Storelli, M. M., Marcotrigiano, G. O. (2000) Environmental Contamination in Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*): Relationship between levels of metals, methylmercury, and organochlorine compounds in an adult female, her neonate, and a calf. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 64, pp. 333 – 340.

Suzuki, Y., Fukuda, K. (1990) Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid and glutathione with special reference to the rat lung. *Archives of Toxicology*. 64, pp. 169 – 176



Squadrone, S., Brizio, P., Chiaravalle, E., Abete, M. C., (2015) Sperm whales (*Physeter macrocephalus*), found stranded along the Adriatic coast (Southern Italy, Mediterranean Sea), as bioindicators of essential and non-essential trace elements in the environment. *Ecological Indicators*. 58, pp. 418 – 425.

Teigen, S. W., Andersen, R. A., Daae, H. L., Skaare, J. U., (1999) Heavy metal content in liver and kidneys of grey seals (*Halichoerus grypus*) in various life stages correlated with metallothionein levels: some metal-binding characteristics of this protein. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 18, pp. 2364 – 2369.

Thiele, D. J. (2003) Integrating trace element metabolism from the cell to the whole organism. *The Journal of Nutrition*. 133, pp. 1579S – 1580S.

Thompson D.R. (1990). Metal levels in marine vertebrates. In: Furness R. W. and Rainbow P.S. (eds.) *Heavy metals in the marine environment*. Boca Raton, USA, CRC Press, pp. 143 – 182.

Tokar, E. J., Boyd, W. A., Freedman, J. H., Waalkes, M. P. (2013) Toxic effects of metals. In: Klaassen, C. D. (ed.) *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*. 8th ed. New York, USA, McGraw-Hill, pp. 981 – 1030.

Underwood, E. J. (1977) *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*. 4th ed. New York, USA, Academic Press.

Urberg, M., Gemel, M. B. (1987) Evidence for synergism between chromium and nicotinic acid in the control of glucose tolerance in elderly humans. *Metabolism*. 36 (99), pp. 896 – 899.

Valko, M., Morris, H., Cronin, M. T. (2005) Metals, toxicity and oxidative stress. *Current Medicinal Chemistry*. 12 (10), pp. 1161 – 1208.

Vassiliev, V., Harris, Z. L., Zatta, P. (2005) Ceruloplasmin in neurodegenerative diseases. *Brain Research Reviews*. 49 (3), pp. 633 – 640.



Viale, D., (1978) Evidence of metal pollution in cetacea of the western Mediterranean. *Annales de l'Institut océanographique*. 54, pp. 5 – 16.

Vincent, J. B. (2000) The biochemistry of chromium. *Journal of Nutrition*. 130, pp. 715 – 718.

Wagemann, R., Muir, D. (1984) Concentrations of heavy metals and organochlorines in marine mammals of Northern waters: overview and evaluation. *Canadian technical report of fisheries and aquatic sciences*. 1279, pp. 1 – 97.

Wagemann, R., Stewart, R. E. A., Lockhart, W. L., Stewart, B. E. (1988) Trace metals and methyl mercury: associations and transfer in harp seal (*Phoca groenlandica*) mothers and their pups. *Marine Mammal Science*. 4 (4), pp. 339 – 355.

Wagemann, R., Lockhart, L. W., Welch, H., Innes, S. (1995) Arctic marine mammals as integrators and indicators of mercury in the Arctic. *Water, Air, and Soil Pollution*. 80, pp. 683 – 693.

Wagemann, R., Innes, S., Richard, P. R. (1996) Overview and regional and temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic. *Science of The Total Environment*. 186 (1 – 2), pp. 41 – 66.

Wafo, E., Risoul, V., Schembri, T., Lagadec, V., Dhermain, F., Mama, C., Boissery, P., Portugal, H. (2014) Methylmercury and trace element distribution in the organs of *Stenella coeruleoalba* dolphins stranded on the french Mediterranean coast. *Open Environmental Sciences*. 8, pp. 35 – 48.

Watanabe, I., Ichihashi, H., Tanabe, S., Amano, M., Miyazaki, N., Petrov, E. A., Tatsukawa, R. (1996) Trace element accumulation in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from the Lake Baikal. *Environmental Pollution*. 94, pp. 169 – 179.



Watanabe, I., Kunito, T., Tanabe, S., Amano, M., Koyama, Y., Miyazaki, N., Petrov, E.A., Tatsukawa, R., 2002. Accumulation of heavy metals in Caspian seals (*Phoca caspica*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 43, pp. 109 – 120.

WHO/IARC– World Health Organization/International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, pp. 49 – 256.

Wise, J. P., Wise, S. S., Kraus, S., Shaffiey, F., Grau, M., Li Chen, T., Perkins, C., Thompson, W. D., Zheng, T., Zhang, Y., Romano, T. (2008) Hexavalent chromium is cytotoxic and genotoxic to the North Atlantic right whale (*Eubalaena glacialis*) lung and testes fibroblasts. *Mutation Research*. 650, pp. 30 – 38.

Wise, J. P., Payne, R., Wise, S. S., LaCerte, C., Wise, J., Gianios, C., Thompson, W. D., Perkins, C., Zheng, T., Zhu, C., Benedict, L., Kerr, I. (2009) A global assessment of chromium pollution using sperm whales (*Physeter macrocephalus*) as an indicator species *Chemosphere*. 75 (11), pp. 1461 – 1467.

Wittmann, G. (1983) Toxic metals. In: Forstner, U., Wittmann, G. T. W. (eds.) *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Berlin, Germany, Springer-Verlag, pp. 3 – 70.

Wood, C. M., Van Vleet, E. S. (1996) Copper, cadmium and zinc in liver, kidney and muscle tissues of bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) stranded in Florida. *Marine Pollution Bulletin*. 32 (12), pp. 886 – 889.

Worsfold, J., Achterberg, E. P., Bowie, A. R., Sandford, R., Cannizzaro, V., Gardolinski, P. (2002) Flow injection techniques for the in situ monitoring of marine processes. In: Gianguzza, A., Pelizzetti, E., Sammartano, S. (eds.) *Chemistry of Marine Water and Sediments*. Berlin, Germany, Springer-Verlag, pp. 383 – 401.

Yamamoto Y., Honda K., Hidaka H., Tatsukawa R. (1987) Tissue distribution of heavy metals in Weddells seals (*Leptonychotes weddellii*). *Marine Pollution Bulletin*. 18 (4), pp. 164 – 169.



Yang, J., Kunito, T., Tanabe, S., Amano, M., Miyazaki, N. (2002) Trace elements in skin of Dall's porpoises (*Phocoenoides dalli*) from the northern waters of Japan: an evaluation for utilization as non-lethal tracers. *Marine Pollution Bulletin*. 45 (1-12), pp. 230 – 236.

Yang, J., Kunito, T., Anan, Y., Tanabe, S., Miyazaki, N., 2004. Total and subcellular distribution of trace elements in the liver of a mother–fetus pair of Dall's porpoises (*Phocoenoides dalli*) from the Sanriku coast of Japan. *Marine Pollution Bulletin*. 48, pp. 1122 – 1129.

Yang, J., Miyazaki, N., Kunito, T., Tanabe, S. (2006) Trace elements and butyltins in a Dall's porpoises (*Phocoenoides dalli*) from the Sanriku coast of Japan. *Chemosphere*. 63 (3), pp. 449 – 457.

Yasutake, A. and Hirayama, K. (2002) Metal Toxicology. In: Derelanko, M. J., Hollinger, M. A. (eds.) *Handbook of Toxicology*. 2nd ed. Boca Raton, USA, CRC Press, pp. 917 – 959.

Yoshitome, R., Kunito, T., Ikemoto, T., Tanabe, S., Zenke, H., Yamauchi, M., Miyazaki, N., 2003. Global distribution of radionuclides (^{137}Cs and ^{40}K) in marine mammals. *Environmental Science and Technology*. 37 (20), pp. 4597 – 4602.

Zakon o potvrivanju sporazuma o zaštiti kitova (Cetacea) u Crnom moru, Sredozemnom moru i susjednom atlantskom području (ACCOBAMS) (2000) *Narodne novine – meunarodni ugovori*. 6, Zagreb.

Zakon o zaštiti prirode (2005) *Narodne novine*. 70, Zagreb.

Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti prirode (2008) *Narodne novine*. 139, Zagreb.

Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o zaštiti prirode (2011) *Narodne novine*. 57, Zagreb.

Zhou, J. L., Salvador, S. M., Liu, Y. P., Sequeira, M. (2001) Heavy metals in the tissues of common dolphins (*Delphinus delphis*) stranded on the Portuguese coast. *Science of the Total Environment*. 273 (1), pp. 61 – 76.



Zlotkin, S. H., Atkinson, S., Lockitch, G. (1995) Trace elements in nutrition for premature infants. *Clinics in Perinatology*. 22, pp. 223 – 240.

8. ŽIVOTOPIS I POPIS RADOVA



Maja Šokić, dipl. ing. kemijske tehnologije [REDACTED] je završila osnovnu školu i Kemijsku školu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu upisuje 1994. godine te diplomira 2001. godine.

Od 2002. do 2008. godine zapošljava se kao samostalni stručni suradnik u Službi standardizacije i upravljanja kvalitetom Kemika d.d. za proizvodnju kemijskih proizvoda.

Godine 2008. zapošljava se kao stručni suradnik u Hrvatskom veterinarskom institutu u Laboratoriju za određivanje rezidua.

Sudjelovala je na edukacijama i radionicama u zemlji i inozemstvu gdje je usavršavala znanje i vještine iz područja.

Edukacije:

2012. Seer Green Knowledge Centre, UK

- Osposobljavanje za rad na uređaju Optima 8000 ICP OES

2009. LGC, Teddington, UK

- Praktično i teorijsko osposobljavanje za pripremu uzoraka za određivanje organokloriranih i organofosfornih pesticida pomoću GC-MS u različitim matricama

Znanstveno-istraživački rad obuhvaća područje utvrđivanja sadržaja toksičnih i esencijalnih elemenata u hrani životinjskog podrijetla te tkivima divljač i morskih sisavaca sa svrhom istraživanja njihove kontaminacije obzirom na okoliš.

Do sada je objavila 31 izvorni znanstveni i pregledni rad u časopisima citiranim u bazama CC i SCI te 29 znanstvenih radova u drugim časopisima.



POPIS OBJAVLJENIH ZNANSTVENIH RADOVA

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC i SCI- časopisima

Bilandži , N., Tlak Gajger, I., Kosanovi , M., alopek, B., Sedak, M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Boži Luburi , ., Varga, I., oki , M. (2017) Essential and toxic element concentrations in monofloral honeys from southern Croatia. *Food chemistry*.234, pp. 245 – 253.

Bilandži , N., Sedak, M., alopek, B., Boži Luburi , ., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., oki , M., Kmeti , I., Murati, T. (2016) Lead concentrations in raw cow and goat milk collected in rural areas of Croatia from 2010 to 2014. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 96, pp. 645 – 649.

Bilandži , N., oki , M., Sedak, M., uras, M., Gomer i , T., Beni , M. (2016) Copper levels in tissues of dolphins *Tursiops truncatus*, *Stenella coeruleoalba* and *Grampus griseus* from the Croatian Adriatic coast. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 97, pp. 367 – 373.

Varenina, I., Bilandži , N., Solomun Kolanovi , B., Boži , ., Sedak, M., oki , M., Varga, I. (2016) Validation of a liquid chromatography – tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of sulfonamides, trimethoprim and dapsone in muscle, egg, milk and honey. *Food Additives and Contaminants Part A*. 33, pp. 656 – 667.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Boži , . (2015): Determination of macro and microelements in cow, goat and human milk using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectroscopy Letters*. 48 (9), pp. 677 – 684.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., uras, M., Gomer i , T., Beni , M., Šimi , B. (2015) Bioaccumulation of mercury and selenium concentrations in the tissues of five cetacean species from Croatian coastal waters. *Archives of Biological Sciences*. 67 (4), pp.1377 – 1389.



Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., ur ica, B., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I. (2015) Macro- and microelement content differences between milk and yoghurt. *Archives of Biological Sciences*. 67 (4), pp. 1391 – 1397.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Boži , ., Vrbi , A. (2015) Content of macro- and microelements and evaluation of the intake of different dairy products consumed in Croatia. *Journal of food composition and analysis*. 40, pp. 143 – 147.

Bilandži , N., Varenina, I., Solomun Kolanovi , B., Boži , ., oki , M., Sedak, M., Tankovi , S., Poto njak, D., Cvetni , Ž. (2015) Monitoring of aflatoxin M1 in raw milk during four seasons in Croatia. *Food control*. 54, pp. 331 – 337.

Bilandži , N., oki , M., Cvjetko Bubalo, M., Radoj i Redovnikovi , I. (2015) Microorganisms and plants in heavy metal remediation. *Sylvan Journal*. 159 3. sec 2.

Bilandži , N., Boži , ., oki , M., Sedak, M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Tankovi , S., Cvetni , Ž. (2014) Seasonal effect on aflatoxin M1 contamination in raw and UHT milk from Croatia. *Food Control* 40, pp. 260 – 264.

Bilandži , N., Boži , ., oki , M., Sedak, M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Cvetni , Ž. (2014) Assessment of aflatoxin M1 contamination in the milk of four dairy species in Croatia. *Food Control*. 43, pp. 18 – 21.

Bilandži , N., Ga i , M., oki , M., Sedak, M., Ivanec Šipuši , ., Kon urat, A., Tlak Gajger, I. (2014) Major and trace elements levels in multifloral and unifloral honeys in Croatia. *Journal of Food Composition and Analysis*. 33, pp. 132 – 138.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Varenina, I., Solomun Kolanovi , B., Boži , ., Kon urat, A., Brstilo, M., Šimi , B. (2014) Determination of zinc concentrations in foods of animal origin, fish and shellfish from Croatia and assessment of their contribution to dietary intake. *Journal of Food Composition and Analysis*. 35, pp. 61 – 66.



Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Varenina, I., Solomun Kolanovi , B., Boži , ., Kon urat, A. (2014) Content of macro- and microelements in the milk of Croatian coldblood mares during lactation. *Slovenian Veterinary Research* 51 (4), pp. 171 – 177.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Zrn i , S., Orai , D., Varenina, I., Solomun Kolanovi , B., Boži , . (2014) Copper, iron, selenium, zinc and magnesium concentrations in oysters (*Ostrea edulis*) from the Croatian Adriatic coast. *Slovenian Veterinary Research* 51 (3), pp. 147 – 155.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Boži , ., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I. (2014) Trace elements content in cheese, cream and butter. *Mljekarstvo* 64 (3), 150 – 158.

Jakovljevi , T., Cvjetko, M., Sedak, M., oki , M., Bilandži , N., Vorkapi -Fura , J., Radoj i Redovnikovi , I. (2013) Balance of glucosinolates content under Cd stress in two Brassica species. *Plant physiology and biochemistry* 63, pp.99 – 106.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Varenina, I., Solomun Kolanovi , B., Boži , ., Brstilo, M., Sokoli -Mihalak, D., Jurkovi , Z. (2013) Comparative study of iron, magnesium and zinc and daily intakes in certain meats and meat products. *Slovenian Veterinary Research* 50 (3), pp. 103 – 110.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Boži , ., Kon urat, A. (2013) Concentrations of microelements Al, Co, Cr, Li, Mo, Ni, Sb and Sr in the milk of Croatian Coldblood mares. *Mljekarstvo* 63 (3), pp. 150 – 157.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Varenina, I., Solomun Kolanovi , B., Orai , D., Zrn i , S. (2012). Copper content in food of animal origin and fish in Croatia. *Food control* 27, pp. 284– 288.

Bilandži , N., Dež ek, D. oki , M., Sedak, M., Šimi , B., Rudan, N., Brstilo, M., Lisicin, T. (2012). Trace elements in tissues of wild carnivores and omnivores in Croatia. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 88 (1), pp. 94 – 99.



Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Boži , ., Šimi , B., Kon urat, A., Brstilo, M. (2012) Lead content in multifloral honey from central Croatia over a three-year period. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 88 (6), pp. 985 – 989.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., uras Gomer i , M., Gomer i , T., Zadravec, M., Beni , M., Prevendar Crni , A. (2012) Toxic element concentrations in the bottlenose (*Tursiops truncatus*), striped (*Stenella coeruleoalba*) and Risso's (*Grampus Griseus*) dolphins stranded in Eastern Adriatic Sea. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 89 (3), pp. 467 – 473.

Bilandži , N., oki , M., Sedak, M., Varenina, I., Solomun Kolanovi , B., Kon urat, A., Šimi , B., Rudan, N. (2012) Content of five trace elements in different honey types from Koprivnica-Križevci County. *Slovenian veterinary research*. 49 (4), pp. 167 – 175.

Bilandži , N., oki , M., Sedak, M. (2011) Metal content determination in four fish species from the Adriatic Sea. *Food Chemistry*. 124, pp. 1005 – 1010.

Bilandži , N., oki , M., Sedak, M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Kneževi , Z., Beni , M. (2011). Trace element levels in raw milk from northern and southern regions of Croatia. *Food chemistry*. 127, pp. 63 – 66.

Bilandži , N., oki , M., Sedak, M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Kon urat, A., Rudan, N. (2011). Determination of trace elements in Croatian floral honey originating from different regions. *Food chemistry*. 128, pp. 1160 – 1164.

Bilandži , N., Dež ek, D. oki , M., Sedak, M., Solomun, B., Varenina, I., Kneževi , Z., Savica, A. (2010) Concentrations of trace elements in tissues of red fox (*Vulpes vulpes*) and stone marten (*Martes foina*) from suburban and rural areas in Croatia. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 85, pp. 486 – 491.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Šimi , B. (2010) Wild boar tissue levels of cadmium, lead and mercury in seven regions of continental Croatia. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*. 84, pp. 738 – 743.



Bilandži , N., oki , M., Sedak, M. (2010) Survey of arsenic, cadmium, copper, mercury and lead in kidney of cattle, horse, sheep and pigs from rural areas in Croatia. *Food additives and contaminants. Part B, Surveillance*.3, pp. 172 – 177.

Znanstveni radovi u drugim časopisima

Bilandži , N., Sedak, M., alopek, B., oki , M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Boži Luburi , ., Varga, I. (2017) Koncentracije žive u različitim vrstama riba. *Veterinarska stanica*.48 (4), pp. 267 – 276.

Bilandži , N., alopek B., Sedak, M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Boži Luburi , ., Varga, I., oki , M. (2016) Sadržaj teških metala u tri kultivirane vrste gljiva. *Veterinarska stanica*. 47 (5), pp. 405 – 414.

Sedak, M., Bilandži , N., alopek, B., oki , M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Boži Luburi , ., Varga, I., Šimi , B., uras, M., Gomer i , T (2016) Toksikološki metalni – bioindikatori zagađenja u morskom okolišu - II dio: arsen i živa. *Veterinarska stanica*. 47 (1), pp. 35 – 49.

Sedak, M., Bilandži , N., alopek, B., oki , M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I. Boži Luburi , ., Varga, I., Šimi , B., uras, M., Gomer i , T. (2015) Toksikološki metalni – bioindikatori zagađenja u morskom okolišu – I dio: kadmij i olovo. *Veterinarska stanica* .46 (6), pp. 467 – 480.

Bilandži , N., Tlak Gajger, I., alopek, B., Sedak, M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Boži Luburi , ., Varga, I., oki , M. (2015) Sadržaj teških metala i elemenata u tragovima u različitim vrstama meda iz Dubrovačke županije. *Veterinarska stanica*. 46 (5), pp. 359 – 368.

Bilandži , N., Sedak, M., alopek, B., oki , M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Boži , ., Varga, I., Džafi , N., Mišeti , D., Zrn i , S., Orai , D. (2015) Razlike u sadržaju



kemijskih elemenata školjkaša sa obalnih uzgajališta Istre. *Veterinarska stanica*.46 (1), pp. 9 – 17.

oki , M., Bilandži , N., Sedak, M. (2014) Krom - metabolizam i biološke funkcije. *Veterinarska stanica*. 45 (6), pp. 381 – 392.

Vrbi , A., Bilandži , N., Boži , ., Sedak, M., oki , M. (2014) Promotor rasta cink-bacitracin. *Veterinarska stanica*. 45 (4), pp. 249 – 256.

Bilandži , N., Boži , ., Vrbi , A., Varenina, I., Solomun Kolanovi , B., Boži , ., Sedak, M., oki , M. (2014) Ostaci trimetoprima u žumanjku jaja nakon primjene u kokoši nesilica. *Veterinarska stanica*. 45 (2), pp. 73 – 78.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Boži , ., Vrbi , A. (2014) Koncentracije esencijalnih elemenata u pet vrsta sira sa hrvatskog tržišta. *Veterinarska stanica*.45 (1), pp. 5 – 11.

Bilandži , N., oki , M., Sedak, M., Sokoli -Mihalak, D., Jurkovi , M., Gross Boškovi , A. (2013) Razlike u koncentracijama bakra u mesnim proizvodima, ribi i školjkama. *Meso XV*. (4), pp. 275 – 280.

Bilandži , N., oki , M., Sedak, M., Boži , . (2013) Koncentracije organoklornih pesticida i polikloriranih bifenila u masti, mesu svinja i goveda te mesnim proizvodima. *Veterinarska stanica*. 44 (6), pp. 425 – 435.

Bilandži , N., Varenina, I., Boži , ., Sedak, M., oki , M., Solomun Kolanovi , B., Cvetni , Ž. (2013) Aflatoksin M1 u mlijeku i mlije nim proizvodima. *Veterinarska stanica*. 44 (3), pp. 195 – 203.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Boži , ., Kon urat, A. (2013) Usporedna studija sadržaja makro i esencijalnih elemnata u mlijeku razli itih životinjskih vrsta, žena te sojinom mlijeku. *Veterinarska stanica*. 44 (2), pp. 97 – 105.



Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Solomun Kolanovi , B., Varenina, I., Boži , ., Zrn i , S., Orai , D. (2013) Koncentracije toksi nih elemenata kadmija i olova u kamenicama (*Ostrea edulis*). *Veterinarska stanica*. 44 (1), pp. 27 – 34.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M., Šimi , B. (2012) Heavy metal concentrations in tissues of wild boar of continental Croatia. *International Journal of Environmental Protection*. 2 (6), pp. 6 – 9.

oki , M., Bilandži , N. (2012) Željezo – toksikološki i nutritivni aspekti u organizmu. *Meso XIV*. (3), pp. 232 – 238.

oki , M., Bilandži , N., Briški, F. (2012) Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša. *Kemija u industriji*. 61 (7 – 8), pp. 341 – 348.

Bilandži , N., oki , M., Varenina, I., Solomun Kolanovi , B., Sedak, M., Božić, . (2012) Cink – biološke funkcije i bioraspodjeljivost u hrani. *Veterinarska stanica*. 43 (5), pp. 399 – 410.

oki , M., Bilandži , N. (2012) Esencijalni element bakar – toksikologija i nutritivni aspekti. *Veterinarska stanica* 43 (3), pp. 223 – 231.

Solomun Kolanovi , B., Bilandži , N., oki , M., Varenina, I., Sedak, M. (2011) Mehanizam djelovanja, biosinteza i identifikacija beta-laktamskih antibiotika. *Croatian Journal for Food Science and Technology*. 3 (2), pp. 65 – 75.

Bilandži , N., uras Gomer i , M., T. Gomer i , Sedak, M., oki , M. (2011) Koncentracije toksi nih elemenata u tkivima dobrih (*Tursiops truncatus*) i plavobijelih dupina (*Stenella coeruleoalba*) iz Jadranskog mora. *Veterinarska stanica*. 42 (2), pp. 129 – 137.

oki , M., Bilandži , N., Humski, A. (2011) Osiguranje kvalitete u primarnoj proizvodnji mesa. *Meso*. XIII (5), pp. 348 – 354.

Solomun, B., oki , M., Bilandži , N., Varenina, I., Sedak, M., Knežević , Z. (2010) Kromatografske metode za određivanje antibiotika u hrani životinjskog podrijetla – I. dio. *Veterinarska stanica*. 41 (6), pp. 509 – 519.



Bilandži , N., Sedak, M., oki , M. (2010) Koncentracije olova, žive i bakra u tri vrste riba Jadranskog mora. *Veterinarska stanica* 41 (2), pp. 93 – 101.

Bilandži , N., Sedak, M., oki , M. (2010) Sadržaj kadmija, žive i olova u bubrežnom tkivu goveda i svinja. *Meso*. XII (3), pp. 162 – 166.

Kneževi , Z., Bilandži , N., Serdar, M., Sedak, M., oki , M., Varenina, I., Solomun, B. (2010) Nastajanje mutagena u hrani tijekom toplinske obrade. *Meso*. XII (4), pp. 237 – 243.

Kneževi , Z., Bilandži , N., oki , M., Sedak, M. (2010) Sigurnost hrane i pesticidi. *Veterinarska stanica*. 41 (4), pp. 303 – 309.

Bilandži , N., oki , M., Sedak, M. (2009) Koncentracije kadmija i olova u organima divljih svinja lovnih područja Viroviti ko-podravske, Osje ko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. *Veterinarska stanica*. 40 (2), pp. 67 – 74.