

Originalni naučni rad

## SADRŽAJ PESTICIDA I TOKSIČNIH ELEMENATA U JETRI LABUDOVA (*CYGNUS OLOR*)

Željko Mihaljev, Brankica Kartalović, Biljana Božić, Marko Pajić, Dejan Bugarski, Jelena Petrović, Vladimir Polaček\*

### Kratak sadržaj

Labudovi su divlje ptice vodenih staništa i pripadaju porodici *Anatidae*, rodu *Anseriformes*. S obzirom na stanište, način života i ishranu, labudovi predstavljaju značajnu bioindikatorsku vrstu za monitoring zagađivača u prirodi. Hrane se uglavnom vodenim biljkama i zelenim algama koje predstavljaju direktan pokazatelj zagađenja životne sredine i vodenih staništa. Poznato je da se pesticidi kao i toksični elementi akumuliraju i perzistiraju u vodenim ekosistemima i vodenim organizmima (alge, ribe, beskičmenjaci itd.) i preko lanca ishrane dospevaju i u kopnene biljke, životinje i čoveka. Cilj ovog rada je bio utvrđivanje stepena ugroženosti labudova kao zaštićene vrste, usled štetnog dejstva pesticida i toksičnih elemenata. Priprema uzoraka za određivanje pesticida je urađena u skladu sa multirezidualnom metodom QuEChERS. Ova metoda pripreme se zasniva na ekstrakciji sa acetonitrilom u prisustvu soli. Za kvantifikaciju rezidua pesticida korišćen je gasni hromatograf sa masenim detektorom, Agilent Technology GCMSD 7890B/5977A sa elektronskom jonizacijom i kvadropolnim detektorom. Uzorci za merenje toksičnih elemenata pripremljeni su metodom mikrotalasne digestije u sistemu Ethos, Microwave Labstation, Milestone, a određivanje je izvršeno tehnikom Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry na instrumentu Agilent ICP-MS 7700 preko izotopa:  $^{75}\text{As}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  i  $^{66}\text{Zn}$ . Rezultati ispitivanja pesticida pokazuju da je u svim analiziranim uzorcima njihov sadržaj veoma nizak i nalazi se ispod granice kvantifikacije upotrebljene metode. Na osnovu izmerenih vrednosti toksičnih elemenata, može se zaključiti, da se njihov sadržaj kretao u intervalu, i to: za arsen 0.004 – 0.027 mg/kg; za kadmijum 0.023 – 0.473 mg/kg; za živu 0.007 – 0.188 mg/kg; za olovo 0.108 – 0.248 mg/kg; za bakar 81 – 810 mg/kg; za gvožđe 362 – 3288 mg/kg i za cink 21 – 127 mg/kg. Dobijeni rezultati ispitivanja ukazuju da je lokalitet prirodnog rezervata „Koviljsko-petrovaradinski rit“ nezagađen pesticidima ali da treba u daljim ispitivanjima, na većem broju uzoraka, utvrditi uzroke značajno povećanog sadržaja nekih toksičnih elemenata (Cd, Hg, Cu, Fe) u ispitivanim uzorcima jetre labudova.

Ključne reči: labudovi, jetra, pesticidi, toksični elementi

\* Željko Mihaljev, Brankica Kartalović, Biljana Božić, Marko Pajić, Dejan Bugarski, Jelena Petrović, Vladimir Polaček

Naučni institut za veterinarstvo „Novi Sad“, Rumenački put 20, 21000 Novi Sad, Srbija

Korespondentni autor: Željko Mihaljev, imejl: zeljko@niv.ns.ac.rs

DOI: 10.7251/VETJ1702192M

UDK 636.5/.6.09:616.91]:632.95.024

*Original scientific paper*

## THE CONTENT OF PESTICIDES AND TOXIC ELEMENTS IN THE SWAN'S LIVER (*CYGNUS OLOR*)

Željko Mihaljev, Brankica Kartalović, Biljana Božić, Marko Pajić, Dejan Bugarski, Jelena Petrović, Vladimir Polaček\*

### Abstract

Swans are wild birds living in water habitats and belong to the Anatidae family, Anseriformes order. Considering their habitat, way of living and diet, swans represent a significant bioindicator species for monitoring of environmental pollutants. Their diet is composed of water plants and green algae which are direct indicators of environmental and water habitat pollution. It is known that pesticides as well as toxic elements accumulate and persist in water ecosystems and water organisms (algae, fish, invertebrates, etc.) and reach embriophyte, animals and humans through the food chain. The aim of this paper is to determine the extent to which swans are endangered, as a protected species, due to harmful effects of pesticides and toxic elements. The sample preparation for determining pesticides has been conducted in accordance with the Multiresidue Method QuEChERS. This preparation method is based on the extraction with acetonitrile in the presence of salt. Gas chromatography with mass spectrometry has been used for quantification of pesticide residues. Agilent Technology GCMSD 7890B/5977A with electron ionization and quadrupole mass spectrometer. The samples for toxic element measurement have been prepared using the method of microwave digestion in the system Ethos, Microwave Labstation, Milestone and determination has been conducted using the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry technique on the Agilent ICP-MS 7700 instrument through isotopes: <sup>75</sup>As, <sup>111</sup>Cd, <sup>201</sup>Hg, <sup>208</sup>Pb, <sup>56</sup>Fe, <sup>63</sup>Cu and <sup>66</sup>Zn. Pesticide examination results show their low content in all analysed samples, below quantification limit of the used method. According to the measured values of toxic elements, it can be concluded that their content range was the following: for arsen 0.004-0.027 mg/kg; for cadmium 0.023-0.473 mg/kg; for mercury 0.007-0.188 mg/kg; for lead 0.108 -0.248 mg/kg; for copper 81-810 mg/kg; for iron 362-3288 mg/kg and for zinc 21 -127 mg/kg. The obtained examination results indicate the absence of pesticide pollution at the locality of the natural reserve „Koviljsko-petrovaradinski rit“. However, the causes of

\* Željko Mihaljev, Brankica Kartalović, Biljana Božić, Marko Pajić, Dejan Bugarski, Jelena Petrović, Vladimir Polaček  
Scientific Veterinary Institute „Novi Sad“, Rumenački put 20, 21000 Novi Sad, Srbija

significantly higher content of toxic elements (Cd, Hg, Cu, Fe) in the examined samples in the swan's liver should be further examined on a larger number of samples.

Key words: swans, liver, pesticides, toxic elements

## UVOD

Labudovi su divlje ptice vodenih staništa i pripadaju rodu *Anseriformes*. Malo je podataka u literaturi o brojnosti populacije, teritorijalnom ponašanju kao i migratornim putevima ove vrste ptica u Srbiji. Međutim, zna se da je kod ove vrste divljih ptica trend veličine areala u povećanju, tj. širenju. Crvenokljuni labud (*Cygnus olor*) je jedina vrsta labudova koja se u našoj zemlji od osamdesetih godina prošlog veka i gnezdi na području Vojvodine i povremeno uz Savu i Dunav, sa južne strane (Puzović i sar., 2001). Tokom epizootije visoko patogene avijarne influence podtipa H5N8 u Srbiji krajem 2016. i početkom 2017. godine, visok mortalitet uočen je kod crvenokljunih labudova, sa lokaliteta specijalnog rezervata prirode „Koviljsko-petrovaradinski rit“ (Božić i sar., 2016).

Specijalni rezervat prirode „Koviljsko-petrovaradinski rit“ je prirodno dobro od izuzetnog značaja i svrstano je u prvu kategoriju zaštite. Vrednosti ovog prirodnog dobra ogledaju se u očuvanosti i raznovrsnosti flore i faune, naročito ornitofaune. Stanište je velikog broja ptica (oko 200 vrsta) uključujući i migratorne vrste ptica. Zbog bogate flore veoma je značajan izvor hrane migratornim vrstama ptica tokom reproduktivnog perioda. Procenjeno je da je u zimskom perio-

du populacija crvenokljunih labudova na ovom lokalitetu oko 150–200 jedinki.

Tokom zime 2016–2017 kao posledica infekcije izazvane visoko patogenim sojem avijarne influence H5N8 došlo je do značajnog smanjenja brojnosti populacije labudova sa ovog područja. Uginuli labudovi nisu bili prstenovani i iz tog razloga se ne može tačno utvrditi njihovo poreklo. Rezultati ranijih istraživanja dokazuju da su prstenovani primerci labudova u našoj zemlji poreklom iz zapadne Mađarske i južne Poljske (Žuljević, 2003).

Leševi labudova bili su dobrog kondicionog stanja i uhranjenosti s obzirom na vremenske i temperaturne uslove za zimski period. Tom prilikom sakupljani su uzorci organa i tkiva uginulih labudova radi patoanatomskih, molekularnih i hemijskih ispitivanja.

Labudovi predstavljaju značajnu sentinel vrstu i bioindikator za monitoring zagađivača u prirodi. Hrane se uglavnom vodenim biljkama i zelenim algama koje predstavljaju direktan pokazatelj zagađenja životne sredine i vodenih staništa. Poznato je da se teški metali akumuliraju i perzistiraju u vodenim ekosistemima i vodenim organizmima (alge, ribe, beskičmenjaci itd.) i preko lanca ishrane dospavaju i u kopnene biljke,

životinje i čoveka. Zbog intenzivne poljoprivredne proizvodnje i nekontrolisane upotrebe hemijskih sredstava u poljoprivredi i šumarstvu, stvoren je niz nepovoljnih činilaca za čitav ekosistem. Cilj ovog rada jeste ispitivanje koncentracije pesticida i toksičnih elemenata kod ove vrste ptica.

## MATERIJAL I METODE

Uzorci tkiva jetre prikupljeni su od 6 nasumično izabраних uginуlih labudova (2 јединке ženskog pola i 4 јединке muškog pola). Uzorci jetre čuvani su u plastičnim kesama u frižideru do analize.

Priprema uzoraka je urađena u skladu sa multirezidualnom metodom QuEChERS. Ova metoda pripreme se zasniva na ekstrakciji sa acetonitriлом u prisustvu soli. Za kvantifikaciju rezidua pesticida korišćen je gasni hromatograf sa masenim detektorom, Agilent Technology GCMSD 7890B/5977A sa elektronskom jonizacijom i kvadropolnim detektorom. Pri analizi je upotrebljavan standard pesticida čistoće 99%, proizvođača Sigma-Aldrich. Korišćeni rastvarači su visoke čistoće, bez prisustva rezidua pesticida, hexan, metanol i acetonitril (Sigma-Aldrich). Od soli za ekstrakciju je korišćen anhidrovani magnezijum sulfat i natrijum acetat. Za prečišćavanje uzoraka su korišćena disperzna SPE punjenja i to Bundesil C18, sa prečnikom pora od 40  $\mu\text{m}$  i Bundesil PSA, sa prečnikom pora od 40  $\mu\text{m}$  proizvođača Merck (Darmstadt, Germany). Koncentracija OCP-a u osnovnom rastvoru smeše pesticida bila je 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Radni rastvor pesticida od 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  je pravljen tako što je 0,1

mL osnovnog rastvora razblaživano u sudu zapremine 10 ml sa heksanom. Serija kalibracionih rastvora je dobijena razblaživanjem radnog rastvora, tako da je napravljeno pet kalibracionih rastvora u koncentracionom opsegu od 0,005 do 0,5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

Za eliminisanje uticaja matriksa, rađena je i kalibracija kroz matriks koji ne sadrži tragove pesticida. Odmerene probe uzoraka su kontaminirane sa radnim rastvorom pesticida, tako da se sadržaj pesticida u njima nalazio u opsegu od 0,005 do 0,01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

Osnovni i radni rastvor pesticida čuvani su u frižideru na 4 °C i to ne duže od tri meseca za osnovni rastvor, odnosno ne duže od јedne nedelje za radni rastvor. Uzorci matrix spike i uzorci jetre su pripremani na isti način, u skladu sa QuEChERS metodom. Odmeravano je po 3 g uzorka i zatim prenošeno u polietilensku tubu od 50 mL, a zatim dodavano po 3 mL dejonizovane vode i 3 mL acetonitrila. Uzorci su intezivno mešani na Vortex-u, nakon čega je dodavano po 3 g anhidrovanog magnezijum sulfata i po 1 g anhidrovanog natrijum acetata. Nakon intenzivnog mešanja na Vortex-u tokom 1 min, dolazilo je do egzotermne reakcije. Uzorci su zatim centrifugirani u trajanju od 5 min na 3000 rpm. Zatim je po 1 mL gornjeg sloja acetonitrilnog ekstrakta prenošeno u tubu od 5 mL koja je sadržala 150 mg anhidrovanog magnezijum sulfata, 100 mg PSA i 50 mg C18. Sadržaj tube je centrifugiran u trajanju od 5 min na 3000 rpm. Nakon centrifugiranja dobijani su

prečišćeni, bistri ekstrakti. Zapremina od 0,5 mL ekstrakta je uparavana u struji azota, gotovo do suva i rekonstituisana sa heksanom. Ovako pripremljen uzorak je spreman za određivanje sadržaja pesticida na GC-MS-u (Kartalović i sar., 2015).

Organohlorni pesticidi razdvajani su na DB-5MS koloni (30m•0.25µm•0.25mm). Zapremina uzorka od 4 µL (splitless mode) injektovana je pri konstantnom pritisku od 11,36 psi i protoku kroz kolonu gasa nosača od 1,2 mL/min. Gas nosač je helijum čistoće 99,999%. Korišćen je temperaturni program sa temperaturom injektora od 250°C i temperaturom detektora od 280°C tako što se temperaturni program pećnice kretao od početnih 75°C u trajanju od 0,5 min, a potom se brzinom od 10°C/min temperatura povećavala do 300°C i na njoj se zadržavala u trajanju od 2 min. Ukupno trajanje temperaturnog programa, pa prema tome i ukupno vreme analize je iznosilo 25 min. Retenciono vreme, molekulska težina i joni od interesa za analizu izomera OCP-a prikazani su u Tabeli 1. Obrada dobijenih podataka je urađena kroz MassHunter Software. Analiza performansi metode je rađena u kalibracionom opsegu od 0,005 do 0,1 µg/g. Uzorci za merenje toksičnih elemenata pripremljeni su metodom mikrotalasne digestije u sistemu Ethos, Microwave Labstation, Milestone. Razaranje je izvršeno sa 8ml razblažene HNO<sub>3</sub> (2:1) i 2ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) na t<sub>max</sub>=180°C. Zadata program mikrotalasne digestije ukupno je trajao 30 min. sa max. snagom od 1000W. Ispitivani toksični elementi

određeni su tehnikom spregnute plazme sa masenom detekcijom, na instrumentu Agilent ICP-MS 7700 preko izotopa: 75As, 111Cd, 201Hg, 208Pb, 56Fe, 63Cu i 66Zn i to pri sledećim uslovima merenja: Arsen (He-M, IT 1 s/P), Kadmijum (NoG-M, IT 1 s/P), Živa (NoG-M, IT 1 s/P), Olovo (NoG-M, IT 0.1 s/P), Gvožđe (He-M, IT 0.1 s/P), Bakar (He-M, IT 0.1 s/P) i Cink (He-M, IT 0.1 s/P). Za izradu kalibracionih krivih korišćeni su sertifikovani standardi AccuTrace™ Reference Standard (USA) koncentracije 1000µg/ml, a za utvrđivanje efikasnosti mikrotalasne digestije i hemijskog prinosa metode upotrebljen je uzorak za kontrolu kvaliteta ispitivanja sa dodeljenim vrednostima i definisanim rasponima: Fapas QC Material Data Sheet, T07182Qcsale, Matrix-Canned Fish.

## REZULTATI

Dobijena retenciona vremena, molekulska masa analiziranog jedinjenja, jon najjačeg intenziteta – target jon kao i sekundarni i tercijalni joni (Q1 i Q2) prikazani su u tabeli 1. U tabeli 2 dati su eksperimentalni podaci koji potvrđuju da je upotrebljena standardna metoda gasno-masene hromatografije naučno opravdana i ispunjava sve neophodne uslove za kvalitetno i pouzdano određivanje pesticida u ispitivanim uzorcima. Izmereni sadržaj toksičnih elemenata u jetri labudova, prikazan je u tabeli 3 kao srednja vrednost od 6 merenja kao i interval varijacije svih pojedinačnih merenja.

**Tabela 1.** Retenciono vreme ( $t_r$ ), molekulska masa (MW), primarni (target) jon (T) i sekundarni i tercijalni jon (Qualifier Ions, Q1, Q2) za HCH izomere

Pesticid	$t_r$ (min)	MW	T	Q1	Q2
$\alpha$ HCH	11,28	290.8	183	181	219
$\beta$ HCH	12,47	290.8	219	181	183
$\gamma$ HCH (lindan)	12,57	290.8	181	183	109
$\delta$ HCH	13,74	290.8	109	219	183
Heptahlor	15,74	370	272	235	237
Aldrin	17,40	362	263	220	291
heptahlore- poksid	19,55	386	353	81	355
trans hlordan	20,88	406	373	375	-
alfa endosulfan	21,46	404	195	159	133
cis hlordan	21,71	406	373	375	-
pp'DDE	22,84	378	79	277	239
dieldrin	23,09	316	246	176	211
Endrin	23,80	378	263	191	226
endosulfan	24,26	404	195	157	159
pp'DDE	24,90	318	235	165	237
endrin aldehid	25,065	378	67	345	-
endosulfansul- fat	25,97	420	272	274	387
pp'DDT	26,26	352	235	165	200
metoksihlor	26,88	344	227	165	184
endrin keton	27,46	240	317	67	-

**Tabela 2.** Preciznost, ponovljivost, hemijski prinos, linearnost, granica kvantifikacije (LOQ) i granica detekcije (LOD) gasno-masene metode određivanja pesticida

Pesticid	Preciznost (%)	Ponovljivost (%)	Prinos (%)	Linearnost ( $r^2$ )	LOQ (mg/kg)	LOD (mg/kg)
alfa bhc	2,21	13,32	129,75	0,9985	0,0045	0,0014
beta bhc	3,86	7,58	102,37	0,9967	0,0046	0,0014
lindan	9,35	8,06	107,8	0,9977	0,005	0,0015
delta bhc	5,74	15,03	111,42	0,9979	0,001	0,0003
heptahlor	9,95	17,16	128,18	0,9960	0,0036	0,0011
aldrin	3,32	1,58	112,24	0,9985	0,0045	0,0014
heptahlorepoksid	7,68	1,84	106,09	0,9979	0,0021	0,0006
trans hlordan	13,22	5,1	100,63	0,9983	0,0036	0,0011
alfa endosulfan	4,14	15,86	110,19	0,9979	0,0024	0,0007
cis hlordan	14,82	4,78	104,16	0,9981	0,0032	0,001
ppDDE	1,22	14,58	123,76	0,9987	0,0048	0,0015
dieldrin	10,27	15,53	115,4	0,9980	0,0046	0,0014
endrin	9,29	12,87	123,48	0,9941	0,0034	0,001
endosulfan II	9,65	1,63	100,92	0,9978	0,0046	0,0014
pp DDD	5,35	4,63	113,3	0,9952	0,0043	0,0013
endosulfan sulfat	5,7	12,06	103,55	0,9953	0,0049	0,0015
pp DDT	6,17	10,67	102,42	0,9948	0,0047	0,0014
metoxihlor	2,94	17,3	98,04	0,9966	0,0047	0,0014
<b>min</b>	<b>1,22</b>	<b>1,58</b>	<b>98,04</b>	<b>0,9913</b>	<b>0,0010</b>	<b>0,0003</b>
<b>max</b>	<b>14,82</b>	<b>17,30</b>	<b>129,75</b>	<b>0,9987</b>	<b>0,0050</b>	<b>0,0015</b>

**Tabela 3.** Sadržaj toksičnih elemenata u ispitivanim uzorcima jetre labudova

Ispitivani element Vrsta Uzorka	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
Jetra * $\bar{x}$ =	0.012	0.162	0.053	0.176	342.8	1210	65.9
labuda *I.v.=	0.004 -0.027	0.023 -0.473	0.007 -0.188	0.108 -0.248	81.2 -810.0	362.3 -3288.0	21.3 -126.7

\* $\bar{x}$  – srednja vrednost svih izmerenih vrednosti (n=6)

\* I.v. – Interval varijacije (raspon) = |min.vrednost – max.vrednost|

## DISKUSIJA

Na osnovu rezultata određivanja pesticida u jetri labudova, metodom gasno-masene hromatografije, možemo zaključiti da se u svim analiziranim uzorcima utvrđeni nivo ispitivanih pesticida nalazi ispod granice kvantifikacije (LOQ) korišćene metode (Tabela 2). Saznanja o mogućem štetnom delovanju mnogih organohlornih pesticida (kumulativnost, perzistentnost, toksičnost) uslovia su da se njihova primena ograniči ili potpuno zabrani. To je dovelo do značajnog smanjenja njihovog prisustva u životnoj sredini, što potvrđuju i naši rezultati, s obzirom na to da ni u jednom od analiziranih uzoraka jetre labudova nisu utvrđeni ostaci nekog od ispitivanih pesticida. Kapetanov i sar., 2015, u svojim radovima takođe iznose rezultate nalaženja pesticida u prirodi i unutrašnjim organima divljih ptica.

Od ispitivanih elemenata, arsen predstavlja jedan od najvećih toksikoloških rizika za divlje životinje, s obzirom na to da se u velikoj meri koristi za izradu insekticida, herbicida i u šumarstvu kao sredstvo za zaštitu drveća. Kao što se iz prikazanih rezultata vidi (Tabela 3), izmerena količina arsena u jetri labudova nije značajna (0.004 – 0.027 mg/kg) obzirom da se arsen akumulira u jetri, odakle se sporo oslobađa i raspoređuje u druga tkiva. Ovaj zaključak se takođe odnosi i na sadržaj olova (0.108 - 0.248 mg/kg), čiji je sadržaj relativno nizak i veoma ujednačen kod svih ispitanih uzoraka, jer prema literaturnim podacima (Lawrence, 1994) a i prema našim višegodišnjim ispitivanjima nakupljanje olova u jetri uvek je značajno veće nego u ostale organe i tkiva (Mihaljev i sar., 2014).



Pored arsena i olova, kadmijum takođe predstavlja veoma toksičnu supstancu jer unošenje veće količine kadmijuma u organizam dovodi do mnogobrojnih, štetnih metaboličkih promena kod mnogih vrsta životinja. Kadmijum se, od svih organa, najviše deponuje prvenstveno u jetri. Naši rezultati pokazuju (Tabela 3) da je prosečan sadržaj kadmijuma u ispitanim uzorcima jetre iznosio 0.162 mg/kg, međutim, kod nekih ispitanih jedinki dostizao je i vrednost od 0.473 mg/kg. Slične rezultate za koncentraciju kadmijuma u jetri divljih ptica, dobijali smo i u našim ranijim istraživanjima (Mašić i sar., 2001).

Živa je neesencijalni element i zbog niskog potencijala za prirodnu detoksikaciju a veoma izražene težnje ka deponovanju, naročito u jetri, jedan je od najopasnijih kontaminanata u životnoj sredini. Rezultati naših ispitivanja ukazuju da je živa prisutna u merljivim količinama kod svih ispitanih uzoraka jetre labudova a izmerene vrednosti su se kretale u intervalu 0.007 – 0.188 mg/kg. Ovakav nalaz je u skladu sa rezultatima drugih autora (*Schummer i sar., 2011*) kao i sa našim ranijim ispitivanjima (Mihaljev i sar., 2003).

Iz rezultata datih u Tabeli 3. sledi da su u ispitanim uzorcima jetre labudova izmerene najveće količine gvožđa, bakra i cinka i u proseku su iznosile: za Fe, 1210 mg/kg, za Cu 342.8 mg/kg i za Zn 65.9 mg/kg, što je u potpunosti u skladu sa dosadašnjim saznanjima o bioakumulaciji i ekskreciji ovih elemenata iz organizma ptica (*Navdeep*

*and Hanju, 2013*). Ovi teški metali se posle resorpcije u krv, veoma brzo raznose do ćelija raznih tkiva i organa, a tolerancija organizma prema ovim metalima zavisi od njihove koncentracije i međusobnog odnosa (*Kastori, 1997*). Na osnovu naših rezultata, sadržaj gvožđa u nativnim uzorcima jetre labudova veoma varira, a neuobičajeno visoke vrednosti kreću se i do 3288 mg/kg.

Ako životinje kontinuirano unose bakar, njegov višak se akumulira u različitim tkivima a prvenstveno u jetri gde oštećuje njene funkcije. Intoksikaciju bakrom mogu izazvati njegova mnogobrojna jedinjenja koja se koriste u poljoprivredi. Naša merenja pokazuju da se sadržaj bakra u jetri ispitanih labudova kretao u intervalu od 81.2 do 810.0 mg/kg sa prosečnom vrednošću od 343 mg/kg što je u korelaciji sa našim prethodnim ispitivanjima (Mihaljev i sar., 2012).

S obzirom na to da cink ima veoma široku primenu u industriji kao i u proizvodnji fungicida i pesticida, predstavlja veoma značajan kontaminant životne sredine. Nakon unošenja u organizam u većoj količini, on stupa u veoma složene metaboličke interakcije sa drugim mikroelementima u jetri, a prvenstveno sa gvožđem i bakrom (Ćupić i Mihaljev, 2010). Rezultati prikazani u Tabeli 3. pokazuju da je količina cinka u ispitanim uzorcima jetre labudova veoma ujednačena (21.3 – 126.7 mg/kg) sa prosečnom vrednošću od 65.9 mg/kg.

## ZAKLJUČAK

U ispitivanim uzorcima jetre određen je sadržaj pesticida i toksičnih elemenata: olova, kadmijuma, arsena i žive. Određen je sadržaj i gvožđa, bakra i cinka – elemenata koji imaju značajnu fiziološku ulogu u organizmu, ali ako se unesu u organizam u prekomernim količinama, mogu imati i toksične efekte. Rezultati ovog istraživanja ukazuju da su u uzorcima jetre labudova, od ispitivanih hemijskih kontaminanata najviše zastupljeni gvožđe, bakar i cink. Takođe je veoma važno napomenuti i iznenađujuće prisustvo kadmijuma i žive u povećanim koncentracijama kod nekih uzoraka jetre. Zato, u daljim istraživanjima, treba obratiti posebnu pažnju na utvrđivanje uzroka i porekla ovih elemenata u zemljištu i biljkama. To nas upućuje na to da zagađenje hemijskim kontaminantima u svim delovima biosfere treba sistematski pratiti da bi se uočili eventualni trendovi povećanja, a u cilju što efikasnije zaštite životne sredine. Da bi se i divlje ptice efikasno zaštitile od ovih opasnih agenasa, trebalo bi ispitati što je moguće veći broj uzoraka, kako bi se locirali izvori zagađenja i dobila realnija ekološka slika ispitivanih područja.

## ZAHVALNOST/ ACKNOWLEDGMENTS

Istraživanje je finansijski podržano od strane Ministarstva za obrazovanje, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Projekat br. TR31084).

## LITERTURA

1. Božić B., Pajić M., Petrović T., Pelić M., Samojlović M., Polaček V. (2016): Pathologic changes in swans infected with highly pathogenic avian influenza ( H5N8) virus. *Archives of Veterinary Medicine*, 9, 2, 77–86.
2. Kartalović B., Mihaljev Ž., Prica N., Jakšić S., Živkov-Baloš M., Ćirković M. (2015): Validacija metode za utvrđivanje rezidua organohlornih pesticida u namirnicama i hrani za životinje, *Arhiv veterinarske medicine*, 8, 1, 37–46.
3. Kastori, R. (1997): Heavy Metals in the Environment, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, str. 261–297.
4. Kapetanov M., Ljubojević D., Ratajac R., Živkov-Baloš M., Stojanov I., Prica N., Mihaljev Ž. (2015): Relationship between the use of pesticides and survival of grey partridge in Vojvodina, *Ecologica*, 22, 79, 434–437.
5. Lawrence J. B. (1994): A review of lead poisoning in swans, *Camp. Biochem. Physiol.* 108C. 3, 25–267.
6. Mašić Z., Kljajić R., Mihaljev Ž., Živkov-Baloš M., Đilas S. (2001): Teški metali u životnoj sredini kao faktor poremećaja zdravlja životinja, 13. Savetovanje veterinarara Srbije, Zbornik radova, referat po pozivu, Zlatibor, 115–126.

7. Mihaljev Ž., Kartalović B., Prica N., Jakšić S., Živkov-Baloš M. (2014): Sadržaj pesticida i toksičnih elemenata u mesu i unutrašnjim organima divljači (područje Vojvodine), Zbornik radova, 3 Međunarodni simpozijum o lovstvu „Savremeni aspekti održivog gazdovanja populacijama divljači“, Zemun – Beograd.
8. Mihaljev Ž., Živkov-Baloš M., Kapetanov M., Jakšić S. (2012): Sadržaj mikroelemenata u divljim pticama sa područja Vojvodine, Međunarodni simpozijum o lovstvu „Savremeni aspekti održivog gazdovanja populacijama divljači“, Zemun-Beograd, 129–131.
9. Mihaljev Ž., Živkov-Baloš M., Ratajac R. (2003): Rasprostranjenost žive u različitim uzorcima iz životne sredine. Ekološki pokret grada Novog Sada, Novi Sad.
10. Navdeep K., Hanju K. (2013): Heavy Metals concentration in excreta of free living wild Birds as indicator of environmental contamination, The bioscan, 8 (3): 1089–1093.
11. Puzović, S., Simić, D., Saveljić, D., Gergelj, J., Tucakov, M., Stojnić, N., Hulo, I., Ham, I., Vizi, O., Šćiban, M., Ružić, M., Vučanović, M., Jovanović, T. (2003): Ptice Srbije i Crne Gore – veličine gnezdilišnih populacija i trendovi: 1990–2002. Ciconia 12: 35–120.
12. Schummer M.L., Scott A. Petrie A.S., Shannon S. Badzinski S.S., Misty Deming M., Wei Chen Yu W., Belzile N. (2011): Elemental Contaminants in Livers of Mute Swans on Lakes Erie and St. Clair, Arch Environ Contam Toxicol.
13. Ćupić Ž., Mihaljev Ž. (2010): Uloga i značaj cinka u ishrani ljudi i životinja, Hemijski pregled, god. 51, Srpsko hemijsko društvo, br 5, 121–124.
14. Žuljević, A . (2003): Brojnost i poreklo jata crvenokljunog labuda *Cygnus olor* u Podunavlju u Bačkoj tokom zime 2002/2003, Ciconia 12: 130–135.

Rad primljen: 18.6.2017.

Rad prihvaćen: 7.8.2017.