

Izvešće o rezultatima jednokratnog ispitivanja stanja sedimenta u području uvale Mali Lošinj

Institut za oceanografiju i ribarstvo
Šetalište I. Meštrovića 63
P.P. 500
21000 Split, HRVATSKA
Tel: +385 21 408000; Fax: +385 21 358650
E-mail: office@izor.hr, Web: izor.hr



Institute of oceanography and fisheries
Šetalište I. Meštrovića 63
P.O. Box: 500
21000 Split, CROATIA
Tel: +385 21 408000; Fax: +385 21 358650
E-mail: office@izor.hr, Web: izor.hr

Jednokratno ispitivanje stanja sedimenta u području uvale Mali Lošinj

Split, studeni 2022.

Izvršitelj: **Institut za oceanografiju i ribarstvo**

Voditeljica:

Dr. sc. Jelena Lušić

Laboratorij za kemijsku oceanografiju i sedimentologiju

Suradnici:

Dr. sc. Jelena Mandić

Dr. sc. Krešimir Markulin

Laboratorij za kemijsku oceanografiju i sedimentologiju

Ravnateljica:

Dr. sc. Živana Ninčević Gladan

SADRŽAJ

1. UVOD	4
1.1. Metali u tragovima u sedimentu	4
1.2. Policiklički aromatski ugljikovodici u sedimentu	4
2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA	5
3. MATERIJALI I METODE	6
4. REZULTATI	7
4.1. Metali u tragovima u sedimentu	7
4.2. Policiklički aromatski ugljikovodici u sedimentu	11
5. ZAKLJUČAK	15
6. LITERATURA	17

1. UVOD

1.1. Metali u tragovima u sedimentu

Metali u tragovima su sveprisutni u okolišu a njihovo podrijetlo može biti prirodno ili antropogeno. Najznačajniji antropogeni izvori obuhvaćaju otpadne vode iz industrijskih postrojenja, poljoprivrede i rudarstva, izgaranje fosilnih goriva, ispiranja cestovnih površina i komunalne otpadne vode. U morski okoliš dospijevaju rijekama, podzemnim vodama, izmjenom plinova na morskoj površini, putem izravnog ispuštanja neobrađenih otpadnih voda te taloženjem iz atmosfere.

Metali u tragovima su postojani u okolišu i nisu biorazgradivi, a mogu se podijeliti u dvije grupe. U prvu grupu svrstani su esencijalni metali potrebni za odvijanje bioloških funkcija organizama (npr. bakar, cink, željezo i selen), dok druga grupa obuhvaća metale koji su toksični za organizme, neovisno o njihovoj koncentraciji (npr. arsen, olovo, kadmij i živa). Bioraspoloživi spojevi metala apsorbiraju se i akumuliraju u morskim organizmima a neki od njih se i biomagnificiraju u hranidbenom lancu. Akumulacija toksičnih metala u morskim organizmima dovodi do poremećaja u odvijanju fizioloških funkcija a u konačnici do njihovog ugibanja te smanjenja bioraznolikosti ekosustava.

Usljed njihove postojanosti u okolišu i štetnih učinaka bioakumulacije metala potrebno je kontinuirano praćenje njihovih koncentracija u morskom okolišu. Kako bih dobili uvid u stanje onečišćenja okoliša metalima može se mjeriti njihov sadržaj u vodenom stupcu, sedimentu ili morskim organizmima. Mjerenjem sadržaja i istraživanjem dubinskih profila elemenata u sedimentu možemo dobiti informaciju o izvorima i stupnju onečišćenja kroz duže vremensko razdoblje.

1.2. Policiklički aromatski ugljikovodici u sedimentu

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi) su skupina organskih spojeva koji u svojoj strukturi sadrže najmanje dva kondenzirana aromatska prstena. Zbog brojnih procesa u kojima nastaju široko su rasprostranjeni u okolišu, a mjerljivi udjeli PAH-ova pronađeni su i morskom sedimentu udaljenom od obale te u ledu polarnih područja. Zbog izrazito stabilne aromatske strukture i slabe topljivosti u morskoj vodi otporni su na razgradnju te se akumuliraju u sedimentu gdje se zadržavaju dugo vremena. S obzirom na izvore koji ih emitiraju, PAH-ovi se najčešće dijele na prirodne PAH spojeve, koji nastaju prirodnim procesima kao što su bakterijska

razgradnja, šumski požari i vulkanske erupcije; te na antropogene PAH spojeve koji u okoliš dospijevaju izlivanjem nafte i naftnih derivata (petrogeni), ili kao neželjeni produkt nepotpunog sagorijevanja organske tvari u različitim industrijskim postrojenjima i visokotemperaturnim procesima (pirogeni). Najveći udio svih PAH-ova prisutnih u okolišu nastaje u pirogenim procesima kao što su visokotemperaturni procesi u industriji, pomorski i kopneni promet, grijanje kućanstava i drugi.

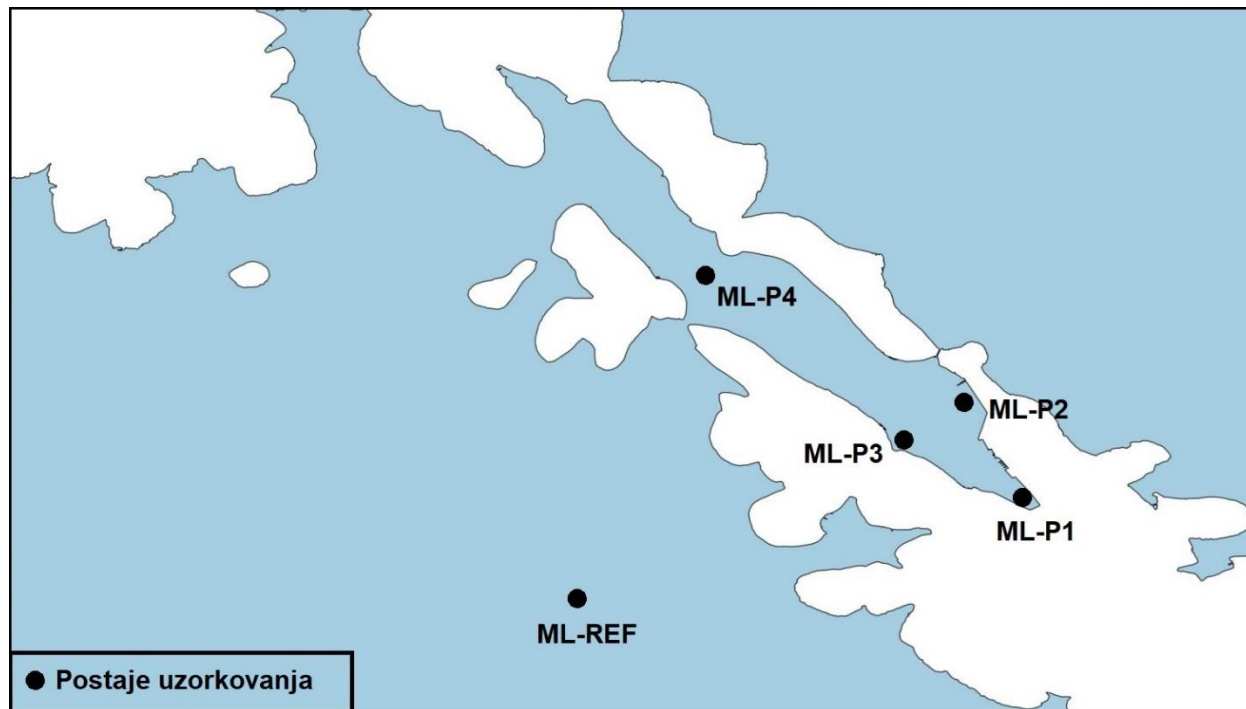
Zbog dokazanih štetnih svojstava, 16 PAH-ova je uvrštenih na popis prioriternih onečišćivala od strane Agencije za zaštitu okoliša SAD-a (US EPA), a također se navode i u Okvirnoj direktivi o morskoj strategiji te Okvirnoj direktivi o vodama, kao i u UNEP/MEDPOL programu jer su postojani na razgradnju, te imaju mutagena, kancerogena i teratogena svojstva zbog čega predstavljaju rizik za zdravlje morskih organizama (GESAMP, 1993; IARC, 2010; Keith, 2014). Sastav i toksičnost PAH spojeva općenito ovisi o njihovom izvoru, pa su tako PAH-ovi nastali u visokotemperaturnim procesima obogaćeni nesupstituiranim PAH-ovima veće molekulske mase, dok su PAH smjese emitirane iz petrogenih izvora obogaćene PAH-ovima male molekulske mase te sadrže visoki udio alkil-supstituiranih PAH-ova. PAH-ovi su uvijek emitirani u okoliš u obliku kompleksne smjese koja može sadržavati preko 300 različitih spojeva. Razlike u sastavu PAH smjese u sedimentu omogućuju određivanje potencijalnih izvora PAH-ova na nekoj lokaciji. Jedan od često korištenih kriterija za procjenu porijekla PAH-ova na nekoj lokaciji je omjer masenog udjela benzo(a)antracena i krizena, čija vrijednost upućuje na prisustvo petrogenih, odnosno, pirogenih izvora onečišćenja, što se onda može upotrijebiti prilikom planiranja aktivnosti i donošenja mjera za sprječavanje onečišćenja na nekom području (Budzinski i sur., 1997; Magi i sur., 2002).

2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Uzorci sedimenta uzeti su na 4 lokacije u području uvale Mali Lošinj te na jednoj lokaciji u području otvorenog mora. Uzorkovanje je obavljeno znanstveno-istraživačkim brodom BIOS DVA u kolovozu 2022. godine. Sediment je uzorkovan pomoću Van-Veen grabila. Uzorci površinskog sloja sedimenta (0–2 cm) pohranjeni su u plastičnim vrećicama i zamrznuti na -20 °C. Prostorni raspored lokacija uzorkovanja u istraživanom području prikazan je u tablici 2.1. i na slici 2.1.

Tablica 2.1. Koordinate i dubine uzorkovanja sedimenta u području uvale Mali Lošinj.

Postaja	Zemljopisna dužina	Zemljopisna širina	Dubina (m)	Datum uzorkovanja
ML-P1	14.467517°	44.533191°	6	11.8.2022.
ML-P2	14.462686°	44.541195°	27	11.8.2022.
ML-P3	14.457517°	44.537730°	31	11.8.2022.
ML-P4	14.441040°	44.551629°	28	11.8.2022.
ML-Ref.	14.430292°	44.524834°	49	11.8.2022.



Slika 2.1. Postaje uzorkovanja sedimenta.

3. MATERIJALI I METODE

Nakon dolaska u laboratorij, uzorci sedimenta su osušeni postupkom liofilizacije i prosijani kroz sito otvora 2 mm. Prosijani uzorci sedimenta (<2 mm) ustinjani su i homogenizirani, a daljnji tijek obrade ovisio je o vrsti analize. Dio homogeniziranih uzoraka odvojen je za analizu žive i ostalih metala dok je dio odvojen za analizu organskih spojeva. Uzorci namijenjeni za analize As, Cd, Cu, Pb i Zn raščinjavani su smjesom koncentriranih kiselina (65% HNO₃, 36% HCl i 48% HF), u zatvorenom mikrovalnom sustavu. Sadržaj As, Cd, Cu, Pb i Zn u tako pripremljenim uzorcima određen je metodom atomske apsorpcijske spektrometrije. Uzorci namijenjeni za analize Hg nisu raščinjavani. Sadržaj žive u usitnjenim i homogeniziranim uzorcima analiziran je

uređajem za direktnu analizu žive metodom atomske apsorpcijske spektrometrije. Osušeni i prosijani uzorci sedimenta namijenjeni za analize policikličkih aromatskih ugljikovodika odvažuju se (otprilike 5 g) u posudice za centrifugiranje te je uzorcima dodano 10 ml acetonitrila. Nakon centrifugiranja u laboratorijskoj cetrifugi, supernatant se odvoji i profiltrira kroz PTFE filter veličine otvora 0,2 μm kako bi se uklonili oni spojevi koju mogu ometati analizu PAH-ova. Pročišćeni ekstrakti sedimenta analizirani su tehnikom visoko djelotvorne tekućinske kromatografije – HPLC korištenjem RP C-18 kromatografske kolone. Kao mobilna faza korištena je smjesa vode i acetonitrila uz rastuće udjele acetonitrila od početnih 50% pa do 100% na kraju ciklusa. Ukupno su određena 4 PAH spoja: benzo(a)antracen, krizen, benzo(a)piren te benzo(b)fluoranten.

4. REZULTATI

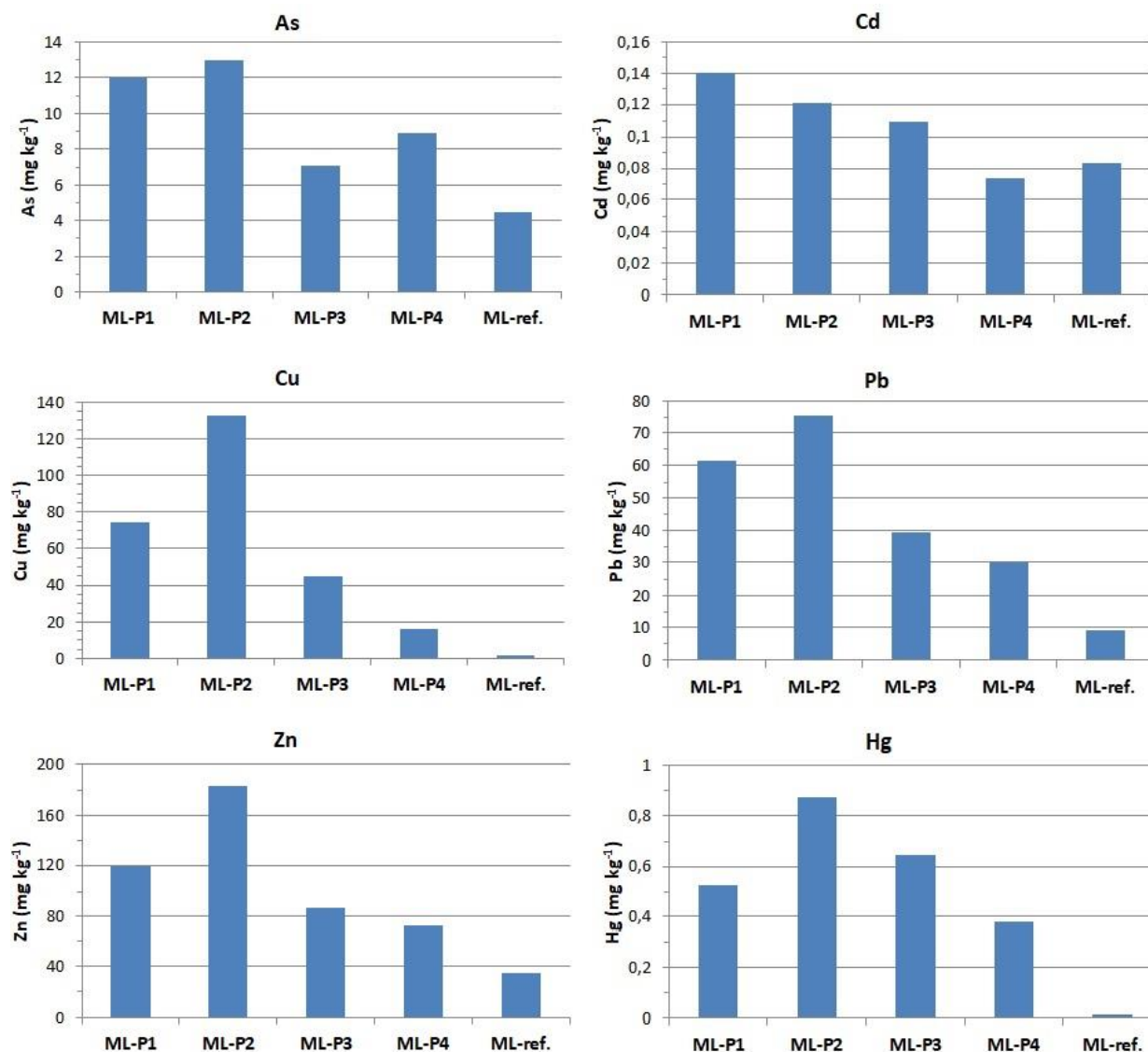
4.1. Metali u tragovima u sedimentu

Izmjereni maseni udjeli metala (As, Cd, Cu, Pb, Zn i Hg) u sedimentu u području uvale Mali Lošinj prikazani su u tablici 4.1.1. i na slici 4.1.1.

Tablica 4.1.1. Maseni udjeli elemenata u tragovima (mg kg^{-1} s.m.) u uzorcima sedimenta u području uvale Mali Lošinj.

Postaja	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg
ML-P1	12,0	0,140	74,7	61,5	118,8	0,526
ML-P2	13,0	0,121	132,7	75,6	183,7	0,870
ML-P3	7,1	0,110	45,2	39,5	86,9	0,647
ML-P4	8,9	0,073	15,9	29,8	73,0	0,382
ML-Ref.	4,5	0,083	1,4	9,2	34,7	0,014

Sadržaj kadmija najniži je u sedimentu na postaji u sredini zaljeva (ML-P4), a najviši na postaji ML-P1 u području lučice. Sadržaj arsena, bakra, olova, cinka i žive najniži je na referentnoj postaji ML-P5, a najviši na postaji ML-P2. Visoke vrijednosti sadržaja većine metala u sedimentu na postaji ML-P2 ukazuju na pojačan antropogeni pritisak uslijed blizine brodogradilišta i trajektnog pristaništa. Povišene vrijednosti sadržaja arsena, bakra, olova i cinka u sedimentu na postaji u području lučice (ML-P1) najvjerojatnije su posljedica primjene zaštitnih premaza protiv korozije i obraštaja na brodicama te aditiva za brodska goriva.



Slika 4.1.1. Maseni udjeli elemenata u tragovima (mg kg^{-1} s.m.) u uzorcima sedimenta u području uvale Mali Lošinj.

S obzirom da na razini EU ni na nacionalnoj razini nema određenih kriterija za ocjenu stanja sedimenta, u svrhu procjene stupnja onečišćenosti sedimenta primijenjene su granične vrijednosti u skladu s Norveškim kriterijima navedenima u publikaciji Bakke i sur. (2010) (Tablica 4.1.2.). Prema navedenim kriterijima sedimente se može svrstati u pet kategorija. Prve dvije kategorije označavaju neonečišćena područja. Treća, četvrta i peta kategorija označavaju umjereno

do jako onečišćena područja. Koncentracije metala unutar graničnih vrijednosti koje označavaju treću, četvrtu i petu kategoriju onečišćenja mogu izazvati toksične učinke na morske organizme.

Tablica 4.1.2. Kriteriji za ocjenu stanja sedimenta.

Element	I Prirodne vrijednosti	II Dobro stanje	III Umjereno onečišćeno	IV Loše stanje	V Vrlo loše stanje
As (mg kg ⁻¹)	<20	20-52	52-76	76-580	>580
Cd (mg kg ⁻¹)	<0,25	0,25-2,6	2,6-15	15-140	>140
Cu (mg kg ⁻¹)	<35	35-51	51-55	55-220	>220
Hg (mg kg ⁻¹)	<0,15	0,15-0,63	0,63-0,86	0,86-2	>1,6
Pb (mg kg ⁻¹)	<30	30-83	83-100	100-720	>720
Zn (mg kg ⁻¹)	<150	150-360	360-590	590-4500	>4500

Usporedba s navedenim kriterijima pokazuje da su izmjerene vrijednosti sadržaja arsena i kadmija na svim postajama na razini prirodnih vrijednosti (Tablica 4.1.3.).

Izmjerene vrijednosti sadržaja bakra na postajama ML-P4 i na referentnoj postaji niže su od 35 mg/kg što se može smatrati prirodnom koncentracijom. Maseni udio bakra u sedimentu postaje ML-P3 malo je povišen, međutim niži je od granične vrijednosti iznad koje može doći do štetnih učinaka na morske organizme pa stanje na toj postaji u odnosu na Norveške kriterije možemo ocijeniti kao dobro. Povišene vrijednosti masenih udjela bakra u sedimentu postaja ML-P1 i ML-P2 predstavljaju opasnost za morske organizme te čak i kod kratkotrajne izloženosti može doći do toksičnih učinaka. Stoga stanje sedimenta na obje postaje ocjenjujemo kao loše (Tablica 4.1.3.).

Izmjerene vrijednosti sadržaja olova na postajama ML-P4 i na referentnoj postaji su usporedive s prirodnim vrijednostima, dok su vrijednosti u sedimentu s ostalih postaja unutar graničnih vrijednosti koje označavaju dobro stanje (Tablica 4.1.3.).

Izmjerene vrijednosti sadržaja cinka na svim postajama, osim na postaji ML-P2, niže su od 150 mg/kg što se može smatrati prirodnom koncentracijom. Sadržaj cinka u sedimentu postaje ML-P2 niži je od granične vrijednosti iznad koje može doći do štetnih učinaka na morske organizme pa stanje na toj postaji u odnosu na Norveške kriterije možemo ocijeniti kao dobro (Tablica 4.1.3.).

Izmjerena vrijednost sadržaja žive na referentnoj postaji niža je od 0,15 mg/kg što se može smatrati prirodnom koncentracijom. Maseni udio žive u sedimentu postaja ML-P1 i ML-P4 malo

je povišen, međutim nalazi se u granicama koncentracija koje ne izazivaju štetne učinke na morske organizme pa stanje na obje postaje možemo ocijeniti kao dobro. U sedimentu postaje ML-P3 izmjerena je povišena vrijednost žive uslijed čega može doći do toksičnih učinaka na morske organizme u slučaju kronične izloženosti. Stoga stanje sedimenta na postaji ML-P3 ocjenjujemo kao umjereno onečišćeno. Značajno viša vrijednost masenog udjela žive u sedimentu postaje ML-P2 predstavlja opasnost za morske organizme već kod kratkotrajne izloženosti. Stoga stanje sedimenta na toj postaji ocjenjujemo kao loše (Tablica 4.1.3.).

Tablica 4.1.3. Procjena stanja sedimenta prema „Norveškim kriterijima“ u odnosu na sadržaj arsena, kadmija, bakra, olova, cinka i žive.

Postaja	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg
ML-P1	Prirodno	Prirodno	Loše	Dobro	Prirodno	Dobro
ML-P2	Prirodno	Prirodno	Loše	Dobro	Dobro	Loše
ML-P3	Prirodno	Prirodno	Dobro	Dobro	Prirodno	Umjereno onečišćeno
ML-P4	Prirodno	Prirodno	Prirodno	Prirodno	Prirodno	Dobro
ML-Ref.	Prirodno	Prirodno	Prirodno	Prirodno	Prirodno	Prirodno

Izmjerene vrijednosti uspoređene su s vrijednostima zabilježenim u prethodnim istraživanjima sedimenata u različitim područjima Jadrana (Tablica 4.1.4.). Usporedba pokazuje da su izmjerene vrijednosti arsena i kadmija na svim postajama relativno niske i odgovaraju vrijednostima zabilježenim u neonečišćenim područjima Jadranske obale.

Vrijednosti bakra, olova i cinka na postajama ML-P3, ML-P4 i ML-Ref. usporedive su s vrijednostima izmjerenima u neonečišćenim područjima Jadranskog mora (Martinčić i sur., 1989; Obhodaš i Valković, 2010), dok se vrijednosti zabilježene na postajama ML-P1 i ML-2 nalaze unutar raspona vrijednosti zabilježenih u područjima izloženima utjecaju antropogenih djelatnosti (Cukrov i sur., 2014; Obhodaš i Valković, 2010). Izmjereni sadržaj žive u sedimentu postaja ML-P4 i ML-Ref. nalazi se unutar raspona vrijednosti zabilježenih u neonečišćenim područjima Jadrana, dok je sadržaj žive u sedimentu postaja ML-P1, ML-P2 i ML-P3 nešto viši i nalazi se unutar

raspona vrijednosti izmjerenih u područjima izloženima pojačanim pritiscima uslijed antropogenih djelatnosti (Cukrov i sur., 2014).

Tablica 4.1.4. Maseni udjeli elemenata u tragovima (mg kg^{-1} s.m.) sedimentima Jadranskog mora.

Područje	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg
Limski kanal ¹	-	0,08-0,29	22-54	14-41	54-127	-
Kornati ¹	-	0,29-0,31	10-18	29-33	47-48	0,24-0,42
Sjeverni Jadran ¹	-	0,13-0,35	10-21	25-44	76-140	0,11-0,43
Sjeverni Jadran ²	1-11	-	4,1-33,4	7-51	29-167	0,09-1,23
Srednji Jadran ²	1-32	-	9,8-32,7	7-14	38-95	0,02-0,25
Južni Jadran ²	1-19	-	21,8-44,9	5-18	58-101	0,07-0,42
Kvarnerski zaljev ³	1,1-524,4	-	5-12640	3-1430	12-11860	-
Bakarski zaljev ⁴	10,3-19	0,17-0,4	30,7-89,3	41,2-71,5	85,5-156	0,33-0,65
Jadransko more (neonečišćena područja) ⁵	1,1-31,2	-	5,2-58,2	2,1-65,6	10,8-110	-
Jadransko more – luke ⁵	2,1-136,5	-	4,8 - 3044	3,6 - 396	11,7 - 2840	-
Jadransko more – marine ⁵	2,9-132,7	-	11,7 - 2761	5,4 - 309	27,7 - 2899	-
Priobalni sediment Jadranskog mora u 2021. godini ⁶	-	0,05 -0,41	-	6,2-66,3	-	0,01-3,95

¹Martinčić i sur. (1989), ²Dolenec i sur. (1998), ³Valković i sur. (2007), ⁴Cukrov i sur. (2014), ⁵Obhodaš i Valković (2010), ⁶<http://baltazar.izor.hr/azopub/bindex>

4.2. Policiklički aromatski ugljikovodici u sedimentu

Izmjereni maseni udjeli PAH-ova (krizen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten i benzo(a)piren) u sedimentu u području uvale Mali Lošinj prikazani su u tablici 4.2.1. Vrijednosti četiriju analiziranih PAH-ova u uzorcima sedimenta bile su niži od $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. na tri postaje: ML-P1, ML-P2, te na referentnoj postaji (ML-Ref.). Najviše vrijednosti svih analiziranih spojeva izmjerene su na postaji ML-P3, koja je smještena uz obalu u jugozapadnom dijelu zaljeva. Povišene vrijednosti analiziranih PAH spojeva izmjerene su i na postaji ML-P4, koja je smještena u sredini zaljeva, ali maseni udjeli izmjerenih PAH spojeva na ovoj postaji su značajno niži. Od ukupno analiziranih PAH spojeva, najviše vrijednosti masenog udjela u sedimentu postaja ML-P3 i ML-P4 izmjerene su za benzo(a)piren, dok su najniži maseni udjeli u sedimentu na ove dvije postaje određeni za benzo(b)fluoranten. Vrijednost masenog udjela benzo(a)pirena u sedimentu postaje ML-P3 bila je tri puta veća od vrijednosti zabilježene na postaji ML-P4, dok su vrijednosti masenog udjela preostalih ispitivanih spojeva na postaji ML-P3 za red veličine više od vrijednosti masenih udjela određenih na postaji ML-P4.

Tablica 4.2.1. Maseni udjeli PAH-ova ($\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.) u uzorcima sedimenta u području uvale Mali Lošinj.

Postaja	Krizen	Benzo(a)antracen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(a)Piren
ML-P1	<1	<1	<1	<1
ML-P2	<1	<1	<1	<1
ML-P3	279,2	318,6	268,8	361,1
ML-P4	38,7	37,8	21,6	124,8
ML-Ref.	<1	<1	<1	<1

U svrhu procjene stupnja onečišćenosti sedimenta PAH-ovima primijenjene su granične vrijednosti u skladu s Norveškim kriterijima navedenima u publikaciji Bakke i sur. (2010) (Tablica 4.2.2.). Prema navedenim kriterijima sedimente se može svrstati u pet kategorija. Prve dvije kategorije označavaju neonečišćena područja, dok treća, četvrta i peta kategorija označavaju umjereno do jako onečišćena područja. Maseni udjeli policikličkih aromatskih ugljikovodika unutar graničnih vrijednosti koje označavaju treću, četvrtu i petu kategoriju onečišćenja mogu izazvati negativne učinke na zdravlje morskih organizama.

Tablica 4.2.2. Kriteriji za ocjenu stanja sedimenta.

Element	I Prirodne vrijednosti	II Dobro stanje	III Umjereno onečišćeno	IV Loše stanje	V Vrlo loše stanje
Krizen ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	<4,4	4,4-280	280-280	280-560	>560
Benzo(a)antracen ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	<3,6	3,6-60	60-90	90-900	>900
Benzo(b)fluoranten ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	<46	46-240	240-490	490-4900	>4900
Benzo(a)piren ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	<6	6-420	420-830	830-4200	>4200

Usporedbom s navedenim kriterijima vidljivo je da su izmjerene vrijednosti masenih udjela svih analiziranih PAH spojeva na postajama ML-P1, ML-P2 te na referentnoj postaji, unutar granica koje odražavaju prirodne vrijednosti PAH-ova u sedimentu (Tablica 4.2.3.).

Izmjerene vrijednosti masenog udjela krizena i benzo(a)pirena na postajama ML-P3, ML-P4 povišene su o odnosu na masene udjele istih spojeva zabilježenim na preostalim postajama, ali su još uvijek unutar granica koje odgovaraju dobrom stanju sedimenta, te ne predstavljaju rizik za

zdravlje morskih organizama. Najlošije stanje sedimenta određeno je na postaji ML-P3, gdje je vrijednost masenog udjela benzo(a)antracena iznosila $318,6 \mu\text{g kg}^{-1}$, što upućuje na povišen rizik za zdravlje morskih organizama. Vrijednost benzo(b)fluorantena na ovoj postaji iznosila je $268,8 \mu\text{g kg}^{-1}$, što odgovara umjereno onečišćenom stanju sedimenta, te predstavlja umjereni rizik za zdravlje morskih organizama.

Tablica 4.2.3. Procjena stanja sedimenta prema „Norveškom kriteriju“ u odnosu na sadržaj krizena, benzo(a)antracena, benzo(b)fluorantena i benzo(a)pirena.

POSTAJA	Krizen	Benzo(a)antracen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(a)piren
ML-P1	Prirodno	Prirodno	Prirodno	Prirodno
ML-P2	Prirodno	Prirodno	Prirodno	Prirodno
ML-P3	Dobro	Loše	Umjereno onečišćeno	Dobro
ML-P4	Dobro	Dobro	Prirodno	Dobro
ML-Ref.	Prirodno	Prirodno	Prirodno	Prirodno

Usporedba s literaturnim podacima o PAH-ovima u sedimentu Jadranskog mora (Tablica 4.2.4.) pokazuje da su vrijednosti analiziranih spojeva u približno jednakim rasponima, ali je maseni udio ukupnih PAH-ova u sedimentu u navedenim studijama znatno veći, što sugerira da je u sedimentu na istraživanom području udio ukupnih PAH-ova značajno viši nego što se može zaključiti na temelju masenog udjela istraživana četiri spoja.

Vrijednost masenog udjela krizena na postaji ML-P3 značajno je viša od vrijednosti masenog udjela krizena u sedimentu postaja otvorenog mora (transekt Split – Mt. Gargano) i Tršćanskog zaljeva, te od vrijednosti određenih u sedimentima obalnog područja većih gradova duž istočne obale Jadrana (Mandić i sur., 2018; Guzella i De Paolis, 1994). Vrijednost masenog udjela krizena u sedimentu postaje ML-P3 niža je od vrijednosti zabilježenih u sedimentu Šibenskog zaljeva, te odgovara vrijednostima izmjenjenim u sedimentu Kaštelanskog zaljeva (Mandić i sur. 2018). Na postaji ML-P4 vrijednost masenog udjela krizena je niska i odgovara vrijednostima zabilježenim u sedimentima manje onečišćenih područja.

Vrijednost masenog udjela benzo(a)antracena na postaji ML-P3 viša je za red veličine od vrijednosti zabilježene u sedimentu postaje ML-P4, te odgovara vrijednostima zabilježenim u

sedimentu vrlo onečišćenih područja kao što je Šibenski zaljev (Mandić et al. 2018) i značajno je viša od vrijednosti zabilježenih u sedimentu otvorenog mora, Tršćanskog zaljeva te ostalih dijelova priobalnog područja Jadranskog mora (Guzela i De Paolis, 1994; Notar i sur., 2001; Mandić i sur., 2018).

Maseni udio benzo(b)fluorantena na postaji ML-P3 odgovara vrijednostima određenim u sedimentu umjereno onečišćenih područja kao što je Kaštelanski zaljev, te sedimentu u priobalju većih gradova duž istočne obale Jadranskog mora (Mandić i sur., 2018). Na postaji ML-P4, udio benzo(b)fluorantena niži je za red veličine od vrijednosti izmjerene u sedimentu postaje ML-P3, te odgovara vrijednostima zabilježenim u sedimentu postaja otvorenog mora (transekt Split – Mt. Gargano), zapadne obale Jadrana, te neonečišćenih područja Tršćanskog zaljeva (Guzela i De Paolis, 1994; Notar i sur., 2001; Mandić i sur., 2018).

Maseni udio benzo(a)pirena u sedimentu postaje ML-P3 odgovara vrijednostima zabilježenim u sedimentima vrlo onečišćenog područja kao što je Šibenski zaljev, dok vrijednost udjela benzo(a)pirena na postaji ML-P4 odgovara vrijednostima zabilježenim u sedimentu umjereno onečišćenih priobalnih područja u blizini većih gradova kao što su priobalje Zadra, Splita i Dubrovnika (Mandić i sur., 2018).

Tablica 4.2.4. Maseni udjeli istraživanih PAH-ova ($\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.) u sedimentima Jadranskog mora.

Područje	Krizen	Benzo(a)antracen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(a)piren
Istočna obala Jadrana ¹	3-98	2-94	22-386	3-136
Transekt Split - Mt. Gargano ¹	0,38-14	0,2-10,7	2-76	0,25-14
Kaštelanski zaljev ¹	4-176	3-80	5-107	2-32
Šibenski zaljev ¹	412-1482	388-1370	917-3838	331-1576
Tršćanski zaljev ³	1-54	1-43	3-76	0,8-44
Zapadna obala Jadrana ²	-	0-30	3-75	1-38

¹Mandić (2016), ²Guzela i De Paolis (1994), ³Notar i suradnici (2001)

Porijeklo onečišćenja PAH-ovima istraženo je računanjem omjera masenog udjela benzo(a)antracena i sume masenih udjela benzo(a)antracena i krizena (BaA/BaA+K) na postajama ML-P3 i ML-P4, budući da su na preostalim dvjema postajama vrijednosti masenih udjela bile ispod granice određivanja. Vrijednosti ovog omjera niže od 0,2 upućuju na petrogene izvore, dok vrijednosti omjera iznad 0,35 upućuju na procese sagorijevanja kao glavnog izvora PAH-ova.

Vrijednosti u rasponu 0,2–0,35 sugeriraju mješovite izvore onečišćenja PAH-ovima, odnosno podjednak doprinos petrogenih i pirogenih izvora (Tablica 4.2.5.).

Tablica 4.2.5. Vrijednost omjera BaA/BaA+K i potencijalni izvori onečišćenja PAH-ovima.

Postaja	BaA/BaA+K	Izvori onečišćenja
ML-P3	0,53	Pirogeni (sagorijevanje)
ML-P4	0,49	Pirogeni (sagorijevanje)

*Kriterij: <0,2 (petrogeni izvori); 0,2–0,35 (mješoviti izvori); >0,35 (pirogeni izvori)

Rezultati dobiveni primjermom dijagnostičkog kriterija upućuju na procese sagorijevanja kao glavni izvor onečišćenja PAH-ovima. Budući da u istraživanom području ne postoji teška industrija, najznačajniji izvor PAH-ova su vjerojatno motori s unutarnjim sagorijevanjem, odnosno pomorski i kopneni promet. S obzirom na to da studijom nisu obuhvaćeni svi PAH spojevi, kao ni svih 16 PAH spojeva s popisa US EPA-e, ne može se u potpunosti eliminirati doprinos petrogenih izvora (nesagorena fosilna goriva).

5. ZAKLJUČAK

Sadržaj arsena, bakra, olova, cinka i žive najniži je na referentnoj postaji ML-P5, a najviši na postaji ML-P2. Sadržaj kadmija najniži je na postaji ML-P4, a najviši na postaji ML-P1. Visoke vrijednosti sadržaja većine metala u sedimentu na postaji ML-P2 ukazuju na pojačan antropogeni pritisak uslijed blizine brodogradilišta i trajektnog pristaništa. Povišene vrijednosti sadržaja arsena, bakra, olova i cinka u sedimentu na postaji u području lučice (ML-P1) najvjerojatnije su posljedica primjene zaštitnih premaza protiv korozije i obraštaja na brodicama te aditiva za brodska goriva.

S obzirom da na razini EU ni na nacionalnoj razini nema određenih kriterija za ocjenu stanja sedimenta, u svrhu procjene stupnja onečišćenosti sedimenta primijenjene su granične vrijednosti u skladu s Norveškim kriterijima navedenima u publikaciji Bakke i sur. (2010). Prema navedenim kriterijima izmjerene vrijednosti sadržaja bakra u sedimentu postaja ML-P1 i ML-P2 predstavljaju opasnost za morske organizme te čak i kod kratkotrajne izloženosti može doći do toksičnih učinaka. Stoga, u odnosu na bakar, stanje sedimenta na postajama ML-P1 i ML-

P2 ocjenjujemo kao loše, dok stanje sedimenta na ostalim postajama možemo ocijeniti kao prirodno ili dobro.

Povišene vrijednosti masenog udjela žive u sedimentu postaje ML-P2 i ML-P3 predstavljaju opasnost za morske organizme u slučaju kratkotrajne ili kronične izloženosti. Stoga, u odnosu na živu, stanje sedimenta na postaji ML-P2 ocjenjujemo kao loše, a stanje sedimenta na postaji ML-P3 kao umjereno onečišćeno. Stanje sedimenta na ostalim postajama možemo ocijeniti kao prirodno ili dobro.

Izmjerene koncentracije arsena, kadmija, olova i cinka u sedimentu svih postaja ne predstavljaju opasnost za morske organizme pa stanje sedimenta u istraženom području u odnosu na navedene metale ocjenjujemo kao prirodno ili dobro.

Izmjerene vrijednosti masenih udjela četiriju PAH spojeva na postajama ML-P1, ML-P2 te na referentnoj postaji odgovaraju prirodnim vrijednostima masenog udjela PAH-ova, budući da su u sedimentu na ovim lokacijama maseni udjeli istraživanih spojeva bili ispod granice određivanja primijenjene metode. Na postaji ML-P3 izmjerene su najviše vrijednosti svih četiriju spojeva. Na ovoj postaji utvrđeno je umjereno onečišćeno stanje s obzirom na benzo(b)fluoranten i loše stanje sedimenta s obzirom na benzo(a)antracen, pa se može zaključiti da na ovoj postaji postoji povećan rizik za zdravlje morskih organizama. Postaja ML-P3 nalazi se uz jugoistočnu obalu zaljeva, u neposrednoj blizini operativnog veza, što je vjerojatno uzrok povišenih vrijednosti PAH-ova na ovoj postaji.

Niske vrijednosti PAH-ova, koje odgovaraju prirodnom stanju, na postajama u blizini brodogradilišta i luke (ML-P1 i ML-P2), u suprotnosti su s vrijednostima metala zabilježenim u sedimentu istih postaja. Razlog tomu vjerojatno su razlike u izvorima onečišćenja, kao i to što su istraživanjem obuhvaćena četiri PAH spoja koja uglavnom nastaju u procesima sagorijevanja, a izostavljeni su petrogeni PAH-ovi koji su glavni sastojak nesagorelih fosilnih goriva. Povišene vrijednosti istraživanih PAH spojeva na centralnoj postaji zaljeva (ML-P4) mogu se objasniti transportom kroz sediment te procesom starenja kojim dolazi do transformacije alkil-supstituiranih PAH-ova male molekulske mase u nesupstituirane PAH-ove veće molekulske mase, što doprinosi povišenim vrijednostima benz(a)antracena i benzo(a)fluorantena na ovoj lokaciji.

Usporedbom s literaturnim podacima može se zaključiti da izmjereni maseni udjeli na postaji ML-P3 odgovaraju vrijednostima zabilježenim u umjereno onečišćenim i vrlo onečišćenim područjima, kao što su pojedina urbanizirana područja duž istočne obale Jadranskog mora te

Šibenski zaljev, dok vrijednosti izmjerene na postaji ML-P4 uglavnom odgovaraju neonečišćenim područjima Jadrana, kao što je područje otvorenog mora (transekt Split – Mt. Gargano) te područje uzduž zapadne obale Jadrana. Potrebno je naglasiti da su vrijednosti masenih udjela istraživanih PAH spojeva na ovim dvjema postajama jednakei kao i vrijednosti tih spojeva u drugim studijama, međutim, ukupni maseni udio svih PAH-ova na tim lokacijama odgovarao je vrlo lošem stanju sedimenta, zbog čega je potrebno oprezno interpretirati prikazane rezultate, budući da se analizom četiriju PAH spojeva ne može pouzdano utvrditi potencijalni rizik za zdravlje ekosustava. Istraživanjem nisu obuhvaćeni niži homolozi PAH-ova (PAH-ovi male molekulske mase), kao ni alkil-supstituirani PAH-ovi čije su vrijednosti tipično povišene u lukama i marinama, pa bi za detaljniju studiju trebalo uključiti i ostale karakteristične spojeve. Analizom svih 16 PAH spojeva s popisa prioritetnih onečišćivala Agencije za zaštitu okoliša SAD-a (US EPA) dobio bi se točniji uvid u stanje sedimenta te točnije procijenio rizik za zdravlje morskih organizama. Primjenom kriterija za određivanje porijekla onečišćenja određeno je pretežno pirogeno porijeklo PAH-ova na postajama ML-P3 i ML-P4, ali bi za točniju procjenu porijekla onečišćenja trebalo primijeniti i druge dijagnostičke kriterije te statističke metode i modele razvijene za određivanje najvažnijih izvora PAH-ova na nekom području, što također iziskuje detaljnu analizu koja uključuje veći broj spojeva.

6. LITERATURA

Bakke, T., Källqvist, T., Ruus, A., Breedveld, G.D., Hylland, K., 2010. Development of sediment quality criteria in Norway. *J. Soils Sediments* 10, 172-178.

Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierrad, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of Sediment Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Gironde Estuary. *Mar. Chem.* 58, 264–269.

Cukrov, N., Frančišković–Bilinski, S., Bogner, D., 2014. Metal contamination recorded in the sediment of the semi–closed Bakar Bay (Croatia). *Environ. Geochem. Health*, 36: 195–208.

Dolenec T., Faganeli J., Pirc S., 1998. Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic Sea. *Geol. Croat.*, 51 (1): 59–73.

GESAMP (1993). Review of Potentially Harmful Substances: Oil and Other Hydrocarbons Including Used Lubricating Oils, Oil Spill Dispersants and Chemicals Used in Offshore Exploration and Exploitation. Impact of Oil and Related Chemicals and Wastes on the Marine Environment, XXII/4. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution, in Reports and Studies (Uk: IMO, London).

Guzzella, L., De Paolis, A., 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Adriatic Sea. *Marine Pollut. Bull.* 28 (3), 159–165. IARC (2010) International Agency for Research on Cancer.

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 92: Some Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures.

Keith, L. H., 2014. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. *Polycyclic Aromatic Compounds* 35, 147–160.

Magi E., Bianco R., Ianni C., Di Carro M., 2002. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment of the Adriatic Sea. *Environ. pollut.* 119, 91–98.

Mandic J., Tronczynski J., Kuspilic G., 2018. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of the Mid-Adriatic and Along the Croatian Coast: Levels, Distributions and Sources. *Environ. pollut.* 242, 519–527.

Martinčić, D., Kwokal, Ž., Branica, M., 1989. Trace metals in sediments from the Adriatic Sea. *Sci. Total Environ.*, 84: 135–147.

Obhodaš, J., Valković, V., 2010. Contamination of the coastal sea sediments by heavy metals. *Appl. Radiat. Isot.*, 68: 807–811.

Notar, M., Leskovšek, H., Faganeli, J., 2001. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 42 (1), 36–44.

Valković, V., Obhodaš, J., Črnjar, M., 2007. Concentration of some elements in the Adriatic coastal sea sediments. Case study: the Kvarner Bay. X-Ray Spectrom., 36: 11–19.