

Elaborat

**PRIJEDLOG GRANIČNIH VRIJEDNOSTI
OPASNIH TVARI U SEDIMENTU I BIOTI
U PRIJELAZNIM I PRIOBALNIM
VODAMA**



Studeni 2015.

reguliran Ugovorom broj 04-6739/2-2014 sklopljenim
19.11.2014. između Hrvatskih voda, Ulica grada Vukovara 220,
Zagreb i Instituta Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb.

Voditelj projekta: Dr.sc. Marina Mlakar

Suradnici na Projektu:

Dr.sc. Vlado Cuculić

Dr.sc. Željka Fiket

Dr.sc. Martina Furdek

Dr.sc. Nevenka Mikac

**Dr. sc. Marina
Mlakar (Uvod,
PCB, PAH)**

**Dr. sc. Vlado
Cuculić (Metali)**

**Dr. sc. Željka
Fiket (Uvod,
Metali)**

**Dr. sc. Martina
Furdek (TBT)**

**Dr. sc. Neveka
Mikac (TBT)**

**Institut „Ruđer
Bošković“,
Zavod za
istraživanje
mora
i okoliša.**

U nastojanju da se zaštita i monitoring sedimenata i biote voda uskladi s europskim propisima u području zaštite, monitoringa i upravljanja vodnim područjima, u Republici Hrvatskoj je prije nekoliko godina započeta implementacija Okvirne direktive o vodama (2000/60/EC) kao i Okvirne direktive o morskoj strategiji (2008/56/EC).

Sedimenti i organizmi u prijelaznim i priobalnim vodama su pod različitim utjecajima okoliša, stoga treba utvrditi stupanj opterećenja voda, sedimenata i indikatorskih organizama opasnim tvarima što može biti posljedica geoloških, geomorfoloških, hidroloških i vegetacijskih uvjeta u odnosu na difuzne i točkaste izvore onečišćenja (luke, marine, gradski ispusti otpadnih voda, promet, akvakultura, poljo- privreda). Praćenje stanja vodenih ekosustava dat će smjernice i mjere za spriječavanje prekomjernog unosa toksičnih tvari. To je od posebne važnosti za morski ekosustav u kojem se uzgajaju školjkaši ili ribe za ljudsku upotrebu.

SADRŽAJ

1. UVOD

1.1. Definicija i zemljopisna rasprostranjenost prijelaznih i priobalnih voda Jadrana u RH	1
1.2. Pregled Jadranskih sedimenata - čimbenici koji utječu na geokemijske karakteristike sedimenata	4
1.2.1. <i>Udio karbonata u sedimentu</i>	10
1.3. Onečišćujuće tvari u morskom okolišu	11
1.3.1. <i>Sedimenti</i>	12
1.3.1.1. <i>Postupak normalizacije koncentracije zagađivala u sedimentima morskog okoliša</i>	12
1.3.2. <i>Dagnje</i>	13
1.4. Procjena stupnja onečišćenja i kriteriji za procjenu bioloških efekata	14
1.5. Literatura	18

2. METALI

2.1. Uvod	20
2.2. Pregled postojećih kriterija za ocjenu kvalitete morskog okoliša s obzirom na koncentraciju metala	21
2.3. Analitičke metode za određivanje masenih udjela metala u prirodnim uzorcima	23
2.4. Pregled dostupnih podataka o raspodjeli metala u sedimentima i dagnjama s hrvatske obale Jadrana	24
2.4.1. <i>Raspodjela koncentracija metala u površinskim sedimentima</i>	26
2.4.2. <i>Raspodjela koncentracija metala u dagnjama</i>	32
2.5. Ocjena stupnja onečišćenja sedimenata i dagnji s obzirom na metale	37
2.6. Prijedlog praćenja (monitoringa) metala u sedimentima i dagnjama priobalnih i prijelaznih voda hrvatskog dijela Jadrana	40
2.7. Literatura	42

3. POLIKLORIRANI BIFENILI

3.1. Uvod	44
3.2. Pregled postojećih kriterija za ocjenu kvalitete okoliša s obzirom na koncentracije PCB-a	45
3.3. Analitičke metode za određivanje masenih udjela PCB-a u prirodnim uzorcima	46
3.4. Pregled dostupnih rezultata o raspodjeli PCB-a u sedimentima i dagnjama s hrvatske obale Jadrana	47
3.4.1. <i>Pregled raspodjele koncentracija PCB-a u površinskim sedimentima</i>	48
3.4.2. <i>Raspodjela koncentracija PCB-a u dagnjama</i>	50
3.5. Ocjena stupnja onečišćenja priobalnog morskog okoliša hrvatskog dijela Jadrana PCB-ima	56
3.6. Prijedlog kriterija za ocjenu kvalitete sedimenata i dagnji s obzirom na PCB	59
3.7. Literatura	61

4. TRIBUTILKOSITAR	
4.1. Uvod	63
4.2. Pregled postojećih kriterija za ocjenu kvalitete okoliša s obzirom na koncentracije TBT-a	64
4.3. Analitičke metode za određivanje TBT- a i ostalih butilkositrovih spojeva u prirodnim uzorcima	66
4.4. Pregled rezultata o raspodjeli butilkositrovih spojeva u sedimentima i dagnjama s istočne obale Jadrana	67
4.4.1. <i>Pregled podataka o raspodjeli tributilkositra i ukupnih butilkositrovih spojeva u sedimentima i dagnjama s hrvatske obale Jadrana</i>	68
4.4.1.1. <i>Raspodjela koncentracija u površinskim sedimentima</i>	70
4.4.1.2. <i>Raspodjela koncentracija u dagnjama</i>	72
4.5. Ocjena stupnja zagađenja priobalnog morskog okoliša hrvatskog dijela Jadrana butilkositrovim spojevima	74
4.6. Prijedlog kriterija za ocjenu kvalitete sedimenta i dagnji s obzirom na koncentraciju TBT-a	77
4.7. Prijedlog praćenja (monitoringa) TBT-a u sedimentima i dagnjama priobalnih i prijelaznih voda hrvatskog dijela Jadrana	78
4.8. Literatura	80
5. POLIAROMATSKI UGLJKOVODICI	
5.1. Uvod	82
5.2. Pregled postojećih kriterija za ocjenu kvalitete okoliša s obzirom na koncentraciju PAH-ova	83
5.3. Analitičke metode za određivanje masenih udjela PAH-ova u prirodnim uzorcima	84
5.4. Pregled dostupnih podataka o raspodjeli PAH-ova u sedimentima i dagnjama s hrvatske obale Jadrana	85
5.4.1. <i>Pregled podataka o raspodjeli PAH-ova u površinskim sedimentima i dagnjama</i>	86
5.4.1.1. <i>Raspodjela koncentracija PAH-ova u površinskim sedimentima</i>	87
5.4.1.2. <i>Raspodjela koncentracija PAH-ova u dagnjama</i>	88
5.5. Prijedlog kriterija za ocjenu kvalitete biote i sedimenta s obzirom na PAH-ove	89
5.6. Prijedlog praćenja (monitoringa) PAH-ova u sedimentima i dagnjama priobalnih i prijelaznih voda hrvatskog dijela Jadrana	93
5.7. Literatura	95
6. ZAKLJUČCI	98



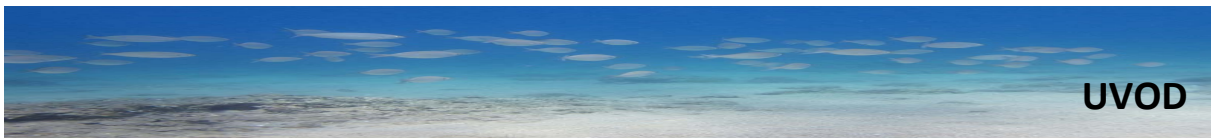
1. UVOD

1.1. Definicija i zemljopisna rasprostranjenost prijelaznih i priobalnih voda Jadrana u RH

Jadransko more je zatvorenoga tipa, ukupne površine oko 138.600 km² (zajedno s otocima). Ukupni volumen Jadranskog mora iznosi oko 35.000 km³. Dio Jadranskog mora koji pripada Republici Hrvatskoj je prostor istočne obale od Prevlake na jugu do rta Savudrije na zapadu, uključujući sve otoke, hridi, te otočje Palagruža. Zbog razvedenosti obale i duga obalna crta (iznosi nešto više od 5.800 km, od čega oko 4.000 km otpada na otočnu obalu 1.185 otoka, otočića i hridi) Hrvatska ima obilje priobalnih voda. Prema definiciji, one se protežu od kopnene obale, odnosno granice prijelaznih voda, preko unutarnjih morskih voda, do linije udaljene jednu nautičku milju od crte od koje se mjeri širina teritorijalnog mora. Ukupno to iznosi 13.650 km², odnosno 44% hrvatskog morskog teritorija.

U područjima priobalnog mora i kopna, gdje more značajno utječe na dinamiku kretanja i na kemijske i ekološke značajke slatkih voda nalaze se prijelazne ili boćate vode. To su vodna tijela kopnenih voda u blizini riječnih ušća koja su djelomično slana uslijed blizine mora odnosno priobalnog pojasa, a djelomično pod utjecajem slatkih voda rijeka koje utječu u Jadransko more (Hrvatske vode, 2013).

Tipovi prijelaznih voda određeni su na temelju obveznih čimbenika: ekoregija, salinitet i raspon plime i oseke te sastav supstrata kao izbornog čimbenika. U odnosu na plimu i oseku u hrvatskom dijelu Jadranskog mora srednji raspon nije veći od 2m, što znači da se radi isključivo o mikroplimnom tipu voda. Sve vode saliniteta manjeg od 0.5 su slatke vode, a prijelazne vode su one raspona saliniteta od 0.5 do više od 20 i razlikuju se 3 tipa: oligohaline ($0.5 < s < 5$), mezohaline ($5 < s < 20$) i polihaline ($s > 20$) vode. Prema tipu supstrata dijele se na one sa sitnozrnatom (više od 50% mulja), odnosno krupnozrnatom sedimentom (manje od 50% mulja).



Značajnije rijeke gdje je prisutan utjecaj mora su Dragonja, Raša i Mirna u Istri. Rječina u Kvarneru te Zrmanja, Krka, Jadro, Cetina, donji tok Neretve i Ombla u Dalmaciji (Tablica 1.1.).

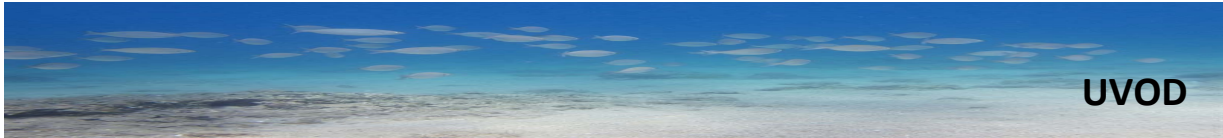
Tablica 1.1. Površine prijelaznih voda rijeka u Jadranskom vodnom području

Rijeka	Površina (km ²)
Dragonja	0.334
Mirna	1.049
Raša	1.530
Rječina	0.782
Zrmanja	32.679
Krka	28.232
Jadro	0.338
Cetina	2.036
Neretva	8.391
Ombla	1.363
UKUPNO	76.734

Prema veličini svoje površine. dominiraju prijelazne vode Zrmanje (43%) i Krke (37%), na Neretvu otpada 11%, a na sve ostale jadranske rijeke manje od 10% od ukupne površine svih prijelaznih voda.

Priobalne vode zauzimaju površinu od 13.650 km². Obuhvaćaju površinske vode unutar crte udaljene jednu nautičku milju od crte teritorijalnih voda. a mogu se protezati do vanjske granice prijelaznih voda. Unutrašnju granicu čini crta niske vode uzduž obala kopna i otoka.

Tema od najveće pozornosti za more i okoliš je zagađivanje sedimenata i biote prijelaznih i priobalnih voda kemijskim zagađivalima. Prema okvirnoj direktivi o vodama (WFD, 2000/60/EZ) i Zakonu o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14) „prijelazne vode“ su tijela površinske vode u blizini ušća rijeka koja su po svojoj naravi boćata uslijed blizine priobalnih voda, ali su pod znatnim utjecajem slatkovodnih dotoka. „Priobalna voda“ je površinska voda s one strane crte koja gleda prema kopnu, a čija je svaka točka na udaljenosti od jedne nautičke milje na strani okrenutoj prema pučini od najbliže točke osnovne crte od koje se mjeri širina teritorijalnih voda te se gdje je to moguće, proteže do vanjske granice prijelaznih voda.“



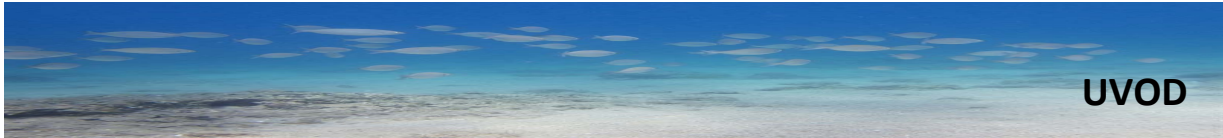
Velik broj organskih spojeva i metala ispuštaju se u prijelazne i priobalne vode iz industrijskih, poljoprivrednih i gradskih izvora. Zagađivala se adsorbiraju na suspendirane čestice i talože u sedimentima. Time postaju izvor toksičnih efekata na bentičke organizme i posredno na ljudsko zdravlje. Prema Zakonu o vodama i Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 73/13) koja je vezana za Okvirnu Direktivu o vodama (2000/60/EZ) Europskog parlamenta i Vijeća. Odluku 2455/201/EZ o popisu prioritetnih opasnih tvari u vodama. 33 prioritetne tvari - 4 metala i njihovi spojevi i 29 organskih onečišćujućih tvari – sintetskih i nesintetskih, prema kojima se određuje kakvoća voda. Dio tih tvari se taloži u sediment, a dio bioakumulira u organizme (školjke, ribe, itd.).

Onečišćujuće tvari koje će biti evaluirane u sedimentima i dagnjama kao referentnim morskim organizmima u ovom elaboratu su:

1. Metali – olovo, živa i kadmij i njihovi spojevi kao prioritetne opasne tvari te bakar, cink i krom.
2. Organska zagađivala – poliklorirani bifenili (PCB) i organokositrovi spojevi, tributilkositar (TBT) kao sintetske organske onečišćujuće tvari te poliaromatski ugljikovodici (PAH).

Na temelju prikupljenih podataka o izmjerenim koncentracijama gore navedenih ekotoksičnih tvari u sedimentima i dagnjama, uzimajući u obzir i granulometriju. odnosno sastav sedimenta, kao i mjesta na kojima su dagnje vađene. razdvojit će se „efekt pozadinskih“ koncentracija, dakle onih prirodnih, od efekata antropogenih pritisaka na ekosustave prijelaznih i priobalnih voda Jadrana u RH. Ti podatci će ukazati na područja pod velikim antropogenim pritiscima, dakle najzagađenija, gore navedenim opasnim tvarima. Uz predložene najniže dozvoljene koncentracije tih tvari u sedimentima i dagnjama, zasigurno će se moći jednostavnije razvijati planovi upravljanja na razini lokalnih jedinica (gradovi. općine). a posebno zaštićenih područja (nacionalni parkovi. parkovi prirode).

Nekoliko čimbenika treba uzeti u obzir koji utječu na količinu i jačinu zagađenja tim toksičnim tvarima. U fino zrnatim sedimentima uz veliku količinu organske tvari toksične se bolje adsorbiraju nego na grubljim česticama sedimenta. Finije čestice se osim toga lakše raspršuju a time se toksične tvari resuspendiraju strujama i prijenose daleko od mjesta primarnog unosa.



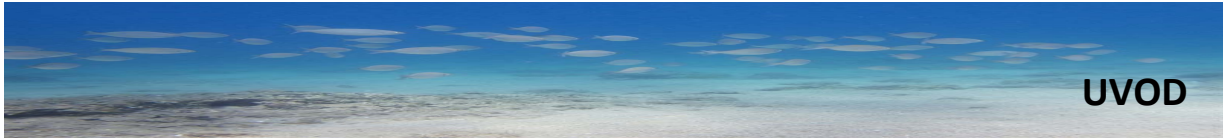
Zbog toga siltni mulj obično sadrži najveće koncentracije zagađivala. U nekim slučajevima sedimenti mogu vezati toksične tvari toliko snažno da više nisu opasne za organizme. Međutim, čestice bogate organskom tvari mogu biti pojedene ili kemikalije mogu biti otpuštene pa toksične tvari ulaze u hranidbeni lanac. Školjkaši, ribe i drugi organizmi bioakumuliraju toksične tvari ugrožavajući druge više vrste uključujući i ljude. Upravo zbog te činjenice služe kao bioindikatorski organizmi koji ukazuju na razinu onečišćenja ili zagađenja morskog ekosustava, odnosno prijelaznih i priobalnih voda.

Anorganski indikatori antropogenog pritiska u okolišu su metali od kojih su najopasniji su živa, kadmij i olovo. Za te elemente na globalnoj skali utvrđeno je da je antropogeni unos veći od prirodnog, zbog čega dolazi do poremećaja prirodnog biogeokemijskog ciklusa metala pa se akumuliraju u sedimentima i vodenim organizmima, a time ulaze u hranidbeni lanac. Cink i bakar su esencijalni elementi, dakle nužno potrebni za metabolizam organizama, no u povećanim koncentracijama su toksični (Long. et al., 1995).

Najčešći indikatori organskog onečišćenja sedimenata prijelaznih i priobalnih voda su pesticidi, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), poliklorirani bifenili (PCB) i tributilkositrovi spojevi (TBT) koji dopijevaju u vode iz poljoprivredne ili industrijske proizvodnje te primjene u zaštiti brodova, a akumuliraju se u sedimentima i bioti. Zbog toga je važno pratiti stanje onečišćenja vodenog okoliša kako bi se pravovremeno i na adekvatan način poduzimale mjere koje će sprječavati prekomjerni unos zagađivala. To je od posebne važnosti za morski ekosustav u kojem se odvijaju aktivnosti uzgoja školjkaša ili ribe za ljudsku upotrebu.

1.2. Pregled Jadranskih sedimenata - čimbenici koji utječu na geokemijske karakteristike sedimenata

Sedimenti igraju važnu ulogu u kruženju tvari u morskom okolišu, izvor su hranjivih tvari, ali i zagađivala. Iako se smatraju odlagalištima brojnih supstanci koje uđu u vodeni sustav, sedimenti posreduju ne samo u njihovom odlaganju, već i u njihovom unosu, otpuštanju i prijelazu između pojedinih dijelova okoliša. Tako različitim procesima tvari iz sedimenta mogu biti vraćene u vodeni

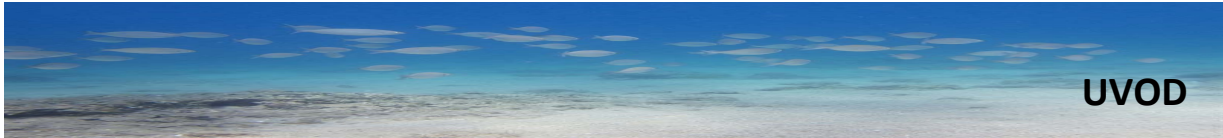


stupac, kao npr. resuspenzijom sedimenta. bioturbacijom ili difuzijom iz sedimenta, utječući na biotu i posredno na čovjeka.

Većina sedimenta u prirodnim vodenim sustavima potječe od erozije drenažnog područja i time se sastoji od mineralne komponente, koja proizlazi iz erozije okolnih stijena i tala, i organske komponente nastale tijekom procesa formiranja tla uključujući biološku i mikrobiološku produkciju i razgradnju. Dodatna organska komponenta rezultat je biološke aktivnosti u samom vodenom tijelu. Znanje o sastavu sedimenta u pogledu veličinskih frakcija i mineralnog sastava. uzimajući u obzir i organsku komponentu. preduvjet je za razumijevanje njegovog porijekla te postojećih uvjeta taloženja. a time i samog utjecaja koje promatrani sediment može imati na okoliš.

Veličina zrna osnovno je fizičko svojstvo sedimenta, a podaci o raspodjeli veličinskih frakcija u sedimentu pridonose saznanjima o postojećim površinskim procesima koji uključuju dinamičke uvjete prijenosa i odlaganja. Stoga je određivanje granulometrijskih karakteristika sedimenata važan preduvjet za razumijevanje procesa u taložnim okolišima, upravljanje kvalitetom voda i očuvanje održivosti ekosustava.

Jadransko more je mali, poluzatvoren dio Mediteranskog mora. Nastalo je nakon posljednjeg razdoblja glacijala, povišenjem razine mora za 125 m čime su potopljene brojni dotadašnji kopneni okoliši (Stanley, 1995). Međutim, istočna i zapadna obala Jadrana razlikuju se morfološki i topografski. Istočna obala je dobro razvedena. pretežno izgrađena od karbonatnih stijena i predstavlja izvorno potopljeno paleokrško područje (Škrivanić i Magdalenić, 1979; Surić i sur., 2005). Razlike u karakteristikama sedimenta između pojedinih mjesta na istočnoj obali posljedica su raznolikosti postojećih morfoloških i hidrodinamskih uvjeta te same geološke podloge. Navedeno područje karakteriziraju relativno kratke rijeke (Mirna, Raša, Rječina, Zrmanja, Krka). s malim slivnim područjima koje obično stvaraju ušća i nose različite količine sedimentnog materijala. Rijeke koje dreniraju flišna područja, najčešće nose znatniju količinu čestica, čime je sedimentacija na riječnim ušćima intenzivnija. Međutim, ukoliko se drenažno područje sastoji dominantno od karbonatnih stijena. prevladava kemijsko trošenje i u konačnici zanemariva sedimentacija (Juračić i Crmarić, 2003).



Zapadnu obalu Jadrana karakterizira šire područje šelfa i značajniji broj rijeka koje dreniraju područje Alpa i Apenina noseći veće količine suspendiranog, pretežno silikatnog materijala kao što su kvarc, feldspat, tinjac, minerali glina i teški minerali (Van Straaten, 1970; Meischner, 1973). Suspendirani materijal se djelovanjem struja raznosi po zapadnom dijelu obale Jadrana djelovanjem struja, pri čemu se krupno zrnate čestice talože pri manjim dubinama, dok se sitno zrnate čestice talože dalje od obale u dubljem moru. Iz navedenog proizlazi da se većina recentne sedimentacije događa pretežno u zapadnom dijelu šelfa.

Prema batimetriji podmorja Jadranskog mora možemo izdvojiti četiri područja. Idući od sjevera prema jugu to su:

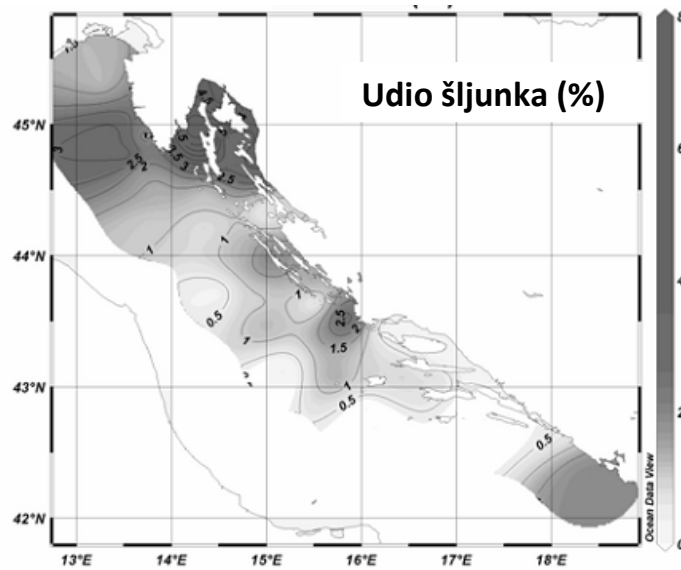
- (1) područje između ušća rijeke Po i Istre. gdje je dno blago razvedeno i maksimalne dubine do 39 m,
- (2) od poteza Ravenna-Pula do crte Ancona-Zadar dubine su pretežno do 70 m,
- (3) prijelazno područje između srednjeg i južnog Jadrana s dubinama od 70 do 200 m,
- (4) od spojnice Monte Gargano–Mljet–Pelješac prema jugu dno je uglavnom na dubinama od 200 do 1 000 m s izraženom razvedenošću.

U južnom dijelu pijesak se uglavnom taloži na plićem. šelfnom i priobalnom području. dok se sitno zrnati sedimenti talože u dubljim dijelovima bazena. Pijesak na šelfu dvojakog je porijekla, dijelom donesen vodotocima s kopna. a dijelom porijeklom od ostatak ljušturica morskih organizama. Međutim, na prostoru šelfa u sjevernom Jadranu režim sedimentacije je drugačiji. neovisan o udaljenosti od obale i o dubini mora. Raspored i debljina recentnih sedimenata na šelfu sjevernog Jadrana rezultat je kompleksne interakcije između donosa materijala s kopna, odnosno položaju ušća rijeka koje u Jadran donose najveći dio materijala i uvjetima raznošenja čestica, prvenstveno djelovanjem morskih struja. Najveći dio nanosa u šelfni prostor sjevernog Jadrana danas dolazi rijekama. Plitki kontinentalni šelf sjevernog Jadrana stoga karakteriziraju sedimenti nastalih donosom litogenih čestica pretežno rijekom Po. Rijeka Po nosi znatne količine silikatnog materijala nastalog trošenjem magmatskih i metamorfnih stijena u zaleđu i u manjoj mjeri karbonatne čestice s područja centralnog i zapadnog dijela Alpa te centralnog dijela Apenina. Ostali izvori materijala taloženog u sjevernom dijelu Jadrana čine rijeke koje se ulijevaju u sjevernom dijelu zapadne obale Jadrana (Adige, Brenta, Piave, Tagliamento, Isonzo) i nose više

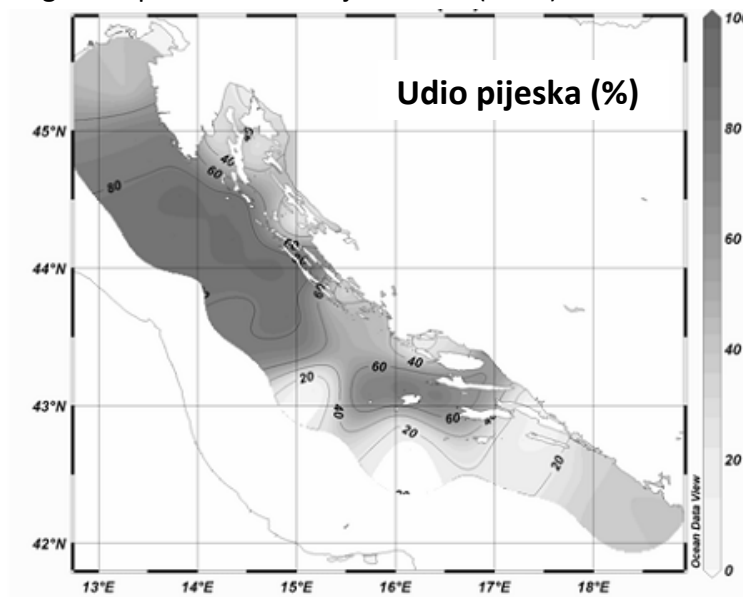


karbonatog detritičnog materijala s područja istočnih Alpa. Opisana sedimentacija ograničena je na područje oko Venecije (Vdović i Juračić, 1993), dok je trošenje crvenice i formiranje biogenih karbonata glavni izvor materijala koji se taloži na području Istre.

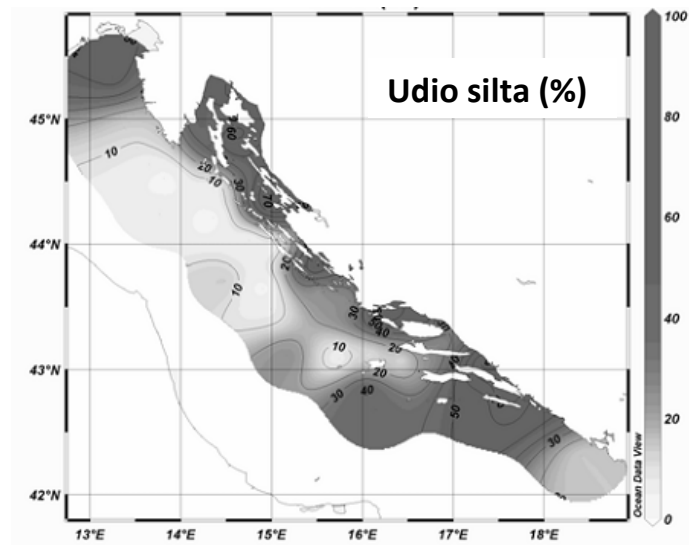
Dosadašnja istraživanja granulometrijskih karakteristika sedimenata obalnog područja istočnog dijela Jadranskog mora su oskudna i uglavnom lokalnog karaktera. Prema istraživanju Matijević i sur. (2008) koje je obuhvatilo sedimente istočne obale Jadrana prosječna veličina zrna sedimenata (M_z) kreće se u rasponu od $1.93 \mu\text{m}$ do $436 \mu\text{m}$ s prosječnom vrijednosti $137 \pm 128 \mu\text{m}$. Udio šljunka je najniži i kreće se od 0% do 10% s prosječnom vrijednosti $1.5 \pm 2\%$ (Slika 1.1.) i uglavnom se sastoji od ostataka karbonatnih skeleta. Najveći udio šljunka određen je u sedimentima jednog od najdubljih kanala na istočnoj obali Jadranskog mora (125 m) i rezultat je trošenja karbonatne podloge i njezine morfologije. Prevladavajuća veličinska frakcija sedimenata istočne obale Jadrana je pijesak i njezin udio se kreće od 0.9% do 95.6% s prosječnom vrijednosti od $53 \pm 34\%$ (Slika 1.2.). Udio pijeska veći od 75% uočen je na nekoliko lokacija u sjevernom i srednjem dijelu dijelu Jadrana. Udio silta kreće se u sedimentima od 0.5% do 94.1% s prosječnom vrijednosti $31 \pm 30\%$ (Slika 1.3.). Udio silta veći od 50% utvrđen je na područjima gdje se u zaleđu troše naslage fliša. Najveći udio silta utvrđen je na ušću rijeke Neretve, najvećem drenažnom bazenu na istočnoj obali Jadrana. Udio muljne frakcije kreće se od 2% do 60% s prosječnom vrijednosti $14 \pm 14\%$ (Slika 1.4). Najveći udio muljne frakcije određen je u Južnoj Jadranskoj kotlini. To područje pod utjecajem je terigenog donosa Albanskim rijekama koje teku duž Albanske i Crnogorske obale i prateći morfologiju obale povremeno odnose materijal sve do Jabučke kotline. Prosječna veličina zrna sedimenata (M_z) sedimenata obuhvaćenih spomenutim istraživanjem kreće se u rasponu od srednje gline $1.93 \mu\text{m}$ do srednjeg pijeska do $435 \mu\text{m}$ s prosječnom vrijednosti $137 \pm 128 \mu\text{m}$.



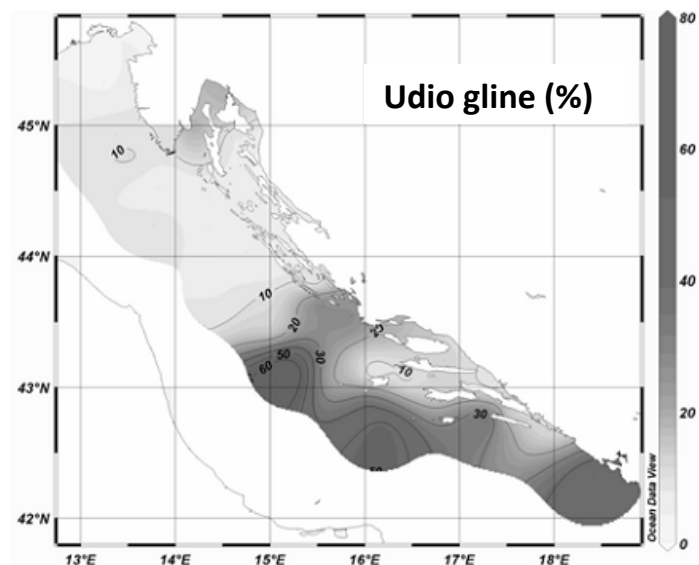
Slika 1.1. Prostorna raspodjela udjela šljunka u površinskim sedimentima istočne obale Jadranskog mora preuzeto iz Matijević i sur. (2008).



Slika 1.2. Prostorna raspodjela udjela pijeska u površinskim sedimentima istočne obale Jadranskog mora preuzeto iz Matijević i sur. (2008).



Slika 1.3. Prostorna raspodjela udjela silta u površinskim sedimentima istočne obale Jadranskog mora preuzeto iz Matijević i sur. (2008).



Slika 1.4. Prostorna raspodjela udjela gline u površinskim sedimentima istočne obale Jadranskog mora preuzeto iz Matijević i sur. (2008).

Literaturni podaci o granulometrijskim karakteristikama sedimenata sjevernog i srednjeg dijela istočne obale Jadrana (Vdović i Juračić, 1993) navode prosječnu veličinu zrna sedimenata



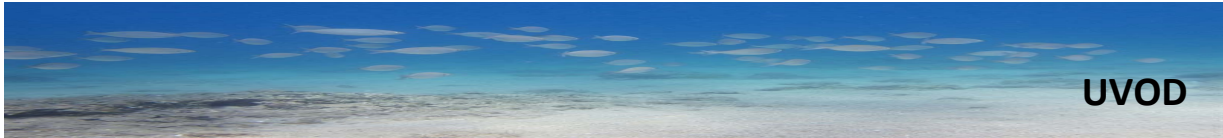
(Mz) na tom području u rasponu od 2.50 μm do 250 μm . Prema istraživanju Stipaničev i Miljuš (1986) provedenom krajem 70-tih i početkom 80-tih godina prošlog stoljeća na dnu otvorenog dijela Jadrana taloži se pretežno sitno zrnati sedimenti do veličine zrna 60 μm . Zastupljenost pijeska u tim sedimentima varira od 0 do 96%, silta od 4% do 73%. gline pretežno od 0 do 30%, a u južnom dijelu Jadrana i iznad 42%.

Mulj je u sedimentu na području istočne strane Jadranskog mora značajnije zastupljen na dubljim dijelovima međuotočnog područja (dijelovi Kvarnera, Srednjeg kanala, Korčulanskog kanala) te u prostorima značajnijeg donosa s kopna (prodeltno područje rijeke Po, Neretvanski kanal). Muljevi u morskim okolišima mogu biti različitog porijekla. Mjesta njihovog taloženja najčešće su okoliši vrlo niske energije okoliša, ispod valne baze ili na mjestima izrazito snažnog donosa muljevitog sedimentnog materijala (pr. ušća rijeka).

1.2.1. Udio karbonata u sedimentu

Površinski sediment istočne strane Jadrana je pretežito biogenog porijekla i karbonatnog sastava s relativno malim udjelom siliciklastične komponente za koju je pretpostavljeno da se nalazi uglavnom u muljevitoj frakciji (Pikelj, 2010; Pikelj i Juračić, 2012). Biogena produkcija karbonata značajna je na cijelom području, ali je značajniji sastavni dio samo u područjima gdje je terigena komponenta zanemariva. Nedostatak klastičnog materijala odraz je krškog karaktera istočne obale Jadrana. Prema Matijević i sur. (2008) udio karbonata u sedimentima istočne obale Jadrana kreće se od 27% do 75% s prosječnom vrijednosti od $47 \pm 14\%$. Navedeno je u skladu s prosječnom vrijednosti udjela karbonata od 61% u sedimentima istočne strane Jadrana koje navodi Pikelj (2010).

Poznato je da se zagađivala, organska i anorganska, u sedimentu vežu na najsitnije čestice zbog njihove relativno velike površine i sastava. Upravo minerali skupine filosilikata i organska tvar, zastupljeni najvećim dijelom u frakciji gline ($< 2 \mu\text{m}$) i finog mulja (2-20 μm), pokazuju najveći afinitet prema elementima u tragovima te organskim zagađivalima. Većina ostalih minerala, uključujući i feldspate i teške minerale, nalazi se u krupnijoj frakciji mulja (20 - 63 μm), dok se frakcija pijeska (63 μm - 2 mm) uglavnom sastoji od karbonata (kalcita, aragonita, dolomita) i/ili



silicijskih minerala (kvarca, opala). Karbonati, kao i silicijski minerali, prirodno sadrže zanemarive količine metala te prividno mogu „razrijediti“ koncentracije elemenata vezane za glinovitu frakciju u promatranom sedimentu, što može dovesti do pogrešne interpretacije antropogenih čimbenika na istraživani sustav.

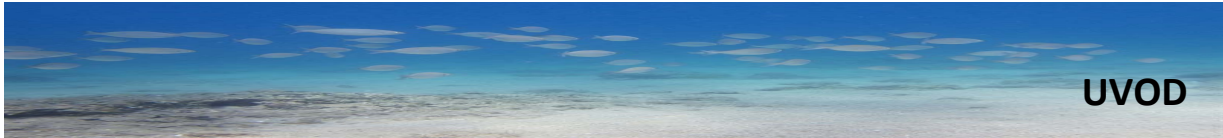
S obzirom na vrlo promjenjiv i u pojedinim područjima istočne obale Jadrana vrlo visok udio karbonata, zbog boljeg razlučivanja ponašanja pojedinih elemenata u sedimentima, potrebno je njihove koncentracije normalizirati. Normalizacija se temelji na ideji da se sadržaj metala u sedimentima mijenja sukladno promjeni sadržaja elementa litogene komponente (Al, Fe, Li ili Ti) ukoliko nije antropogenog porijekla.

Najčešće korišten element za normalizaciju je aluminij, predstavnik skupine alumosilikata, minerala najzastupljenijih u finoj frakciji sedimenta. Zbog njegovog dominantno terigenog porijekla, zanemarivog unosa antropogenim djelovanjem te konzervativnog ponašanja u vodenim sustavima, normalizacijom na aluminij uklanjaju se granulometrijske i mineraloške varijabilnosti u sedimentu (Daskalakis i O'Connor, 1995; Covelli i Fontolan, 1997. Herut i Sandler, 2006; među ostalima). Slične odlike ima i litij, a nedavna su istraživanja ukazala na prednosti njegove primjene upravo za sedimente Mediterana (Aloupi i Angelidis, 2001.).

Zbog brojnih čimbenika koji mogu utjecati na sastav sedimenata te na sam analitički postupak određivanja pojedinih elemenata u njima, preporuka je odrediti barem Li i Al, a po potrebi i druge elemente (Fe, Ti, Sc) te provesti višeparametarsku normalizaciju.

1.3. Onečišćujuće tvari u morskom okolišu

Onečišćujuće tvari su kemijski elementi i spojevi odnosno skupine tvari koje su toksične, postojane i sklone bioakumulaciji u sedimentima i bioti. One uključuju sintetičke organske spojeve (npr. pesticide, protuobraštajna sredstva, farmaceutske proizvode i sl.), ne-sintetičke anorganske i organske spojeve (npr. teške metale, ugljikovodike, itd.).



1.3.1. Sedimenti

Sedimenti igraju ključnu ulogu u geokemijskim i biološkim procesima prijelaznih i priobalnih voda. Sedimenti su skladište za tragove metala i organske tvari/zagađivala, ali i mogući izvor zagađenja. Fizički faktori koji utječu na izmjenu zagađivala. anorganskih i organskih, između vode i sedimenata uključuju hidrodinamičke efekte (suspenzijski/resuspenzijski procesi na granici faza sediment-voda), bioturbacija u sedimentima koja može biti uzrokovana strujama, vjetrom, te salinitet intersticijalnih voda u sedimentu.

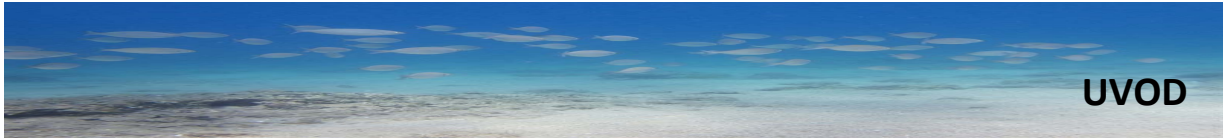
1.3.1.1. Postupak normalizacije koncentracije zagađivala u sedimentima morskog okoliša

Kako bi se spriječilo zagađivanje morskog okoliša stalnim ispuštima i emisijama opasnih tvari cilj njihovog praćenja je postizanje njihovih koncentracija koje su bliske pozadinskim vrijednostima, dakle prirodnim koncentracijama ili vrijednostima bliskim nuli za ona zagađivala koja su isključivo antropogenog porijekla.

S obzirom da koncentracije pojedinih opasnih tvari mogu varirati zbog različitog sastava sedimenta, tj. zbog razlika u veličini čestica te količini organske tvari rezultati mogu dati i krivu procjenu. Kako bi se to izbjeglo vrlo je važno provesti i normalizaciju koncentracija svake pojedine opasne tvari koja se prati u okolišu, bilo organske bilo anorganske. Normalizacija je postupak kojim se koncentracije zagađivala prilagođavaju utjecajima prirodnih promjenjivosti u sastavu sedimenata, veličini zrna, organske tvari i mineraloških značajki. Većina prirodnih i antropogenih tvari, metala i organskih zagađivala, pokazuju puno veći afinitet prema finijim sedimentima (glina, silt). Dakle, veličina zrna i količina organske tvari su najvažniji faktori koji kontroliraju raspodjelu prirodnih i antropogenih komponenti u sedimentima pa je ključno provesti normalizaciju prema tim parametrima sedimenata kako bi se dobio temelj za pouzdanu procjenu vremenskih trendova i smislenih usporedbi o pojavnosti i koncentracijama opasnih tvari u određenim sedimentima.

Postoje dva različita pristupa prilikom postupka normalizacije rezultata:

a. izolacija fine frakcije sijanjem, npr. $<20 \mu\text{m}$. $<63 \mu\text{m}$. smanjuje utjecaj razlike u granulometrijskom sastavu sedimenta, a primjenjuje se i na metale i na organska zagađivala (Ackermann et al., 1983; Klamer et al., 1990; QUASH. 1999). Na krupnozrnate čestice se ne vežu antropogena zagađivala i razrjeđuju njihove koncentracije pa se uklanjaju iz uzoraka. Nadalje,



razlike u sastavu sedimenata zbog njihove geokemijske prirode nakon prosijavanja dodatno se korigiraju uzimajući u obzir ko-faktore;

a. Normalizacija se može provesti i s obzirom na komponente sedimenata koje pokazuju određeni afinitet za konkretna zagađivala, tzv. kapacitet vezanja. Postupak tada uzima u obzir i mineralošku strukturu sedimenta koja sadrži metale.

Parametri koji se trebaju uzimati u obzir prilikom postupka normalizacije su:

b. Kapacitet vezanja sedimenata koji je povezan sa veličinom zrna sedimenta (primarni faktor), odnosno normalizacija se provodi uzimajući u obzir u računanju koncentraciju zagađivala prema veličini zrna (<2 μm);

c. Sadržaj fine frakcije sedimenta se normalizira pomoću koncentracije elemenata koji najbolje predstavljaju finu frakciju sedimenta. kao što su aluminij (Windom et al. 1989) ili litija (Loring, 1991). To su sekundarni ko-faktori;

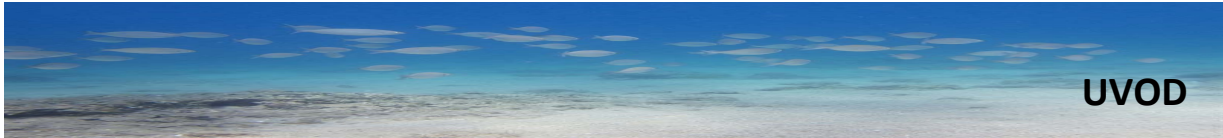
d. Organska tvar (organski ugljik – TOC) je važan ko-faktor zbog snažnog afiniteta za organska zagađivala, ali i za metale u tragovima (Cato, 1977).

1.3.2. Dagnje

Mediterranean Mussel Watch (MMW) za praćenje stanja voda priobalnog mora Mediterana koristi dagnje (*Mytilus galloprovincialis*) kao bioindikatore. Dagnje su sesilni morski organizmi koji hraneći se u idealnim uvjetima, filtriraju i do 80 L morske vode dnevno te na taj način mogu apsorbirati i akumulirati tvari otopljene u morskoj vodi ili adsorbirane na krutim česticama (suspendiranoj tvari). Upravo zbog te mogućnosti akumulacije, dagnje predstavljaju dobar biološki indikator za praćenje zagađenja morskog okoliša.

Prisutnošću u nekom staništu ukazuju na njegovu kvalitetu pa su time važni pokazatelji onečišćenja vodenih ekosustava. Kriteriji za bioindikatorske organizme:

- visoka tolerancija prema povišenim koncentracijama onečišćujućih tvari,
- svojstvo akumulacije onečišćujućih tvari,
- reprezentativni organizam za ispitivanu lokaciju. lako prepoznatljiv. s relativno dugim životnim vijekom koji omogućava praćenje tijekom dužih vremenskih razdoblja, te dovoljna količina tkiva za analize,
- velika tolerancija na variranje saliniteta prijelaznih voda.



Dagnje su pogodna indikatorska vrsta za procjenu priobalnog onečišćenja jer zadovoljavaju većinu navedenih uvjeta i daju informacije o bioraspoloživosti kemijskih spojeva u vodenom stupcu i sedimentu. Svojstva onečišćujućih tvari opasnih za biotu su:

- bioraspoloživost
- teška ili nikakva razgradljivost u ekosustavu mora
- akumulacija i biomagnifikacija
- iznad određenih koncentracija štetno djeluju na žive organizme, posredno i na ljudsko zdravlje.

1.4. Procjena stupnja onečišćenja i kriteriji za procjenu bioloških efekata

Cilj monitoringa je procjena stupnja zagađenosti okoliša, kao i mogućih bioloških učinaka tog zagađenja. Da bi se mogla napraviti procjena da li je vodeni sustav onečišćen/zagađen antropogenim djelovanjem potrebno je definirati pozadinske koncentracije praćenih zagađivala u sedimentu i bioti, tj. za sastavnice ekosustava u kojima se monitoring vrši. Nakon što je utvrđeno da postoji antropogeni utjecaj, tj. da su koncentracije više od pozadinskih vrijednosti potrebno je procijeniti da li te koncentracije mogu rezultirati štetnim učincima na biotu. U tu svrhu, a na temelju ekotoksikoloških istraživanja štetnih učinaka zagađivala na izabrane vodene organizme, obično se definiraju dva kriterija, donja granica ispod koje štetni učinci nisu vjerojatni i gornja granica iznad koje su štetni učinci vrlo vjerojatni.

Najdetaljniji sustav za procjenu pozadinskih vrijednosti te bioloških učinaka zagađivala razvio je OSPAR (OSPAR 2004, 2009) za ocjenu stanja priobalnog sustava sjeverno-istočnog Atlantika, kako bi se identificirala područja koja bi trebala biti pod posebnim režimom praćenja s obzirom na povećane koncentracije opasnih i prioriternih opasnih tvari. Upravo zbog toga se kriteriji koje koristi OSPAR koriste u velikom broju Europskih zemalja. OSPAR koristi slijedeće pojmove za definiranje pozadinskih vrijednosti: BC (Background Concentration) - pozadinske koncentracije, LC – niske koncentracije i BAC (Background Assessment Concentration) - kriterij za procjenu da li je koncentracija značajno viša od pozadinske koncentracije. One služe za procjene rezultata monitoringa u morskom okolišu za tvari koje u okoliš mogu dospjeti i iz prirodnih i iz antropogenih izvora. BAC vrijednosti za tvari koje su isključivo antropogenog porijekla, poput PCB-a i TBT-a, predstavljaju onu koncentraciju koja je "blizu nule" i ispod koje



okoliš nije onečišćen. BC u sedimentima i bioti su one koje predstavljaju koncentracije određenih zagađivala u morskom okolišu na koji nema antropogenog utjecaja. tzv. prirodni okoliš (metali, PAH). U morskom ekosustavu BC vrlo često, a posebno u priobalnim i prijelaznim vodama Jadrana. u kojima se događaju različiti geološki procesi. mogu dovesti do značajnog variranja BC određenih zagađivala. posebno metala u tragovima. Zbog toga prirodne varijacije na lokalnim razinama svakako trebaju biti uzete u obzir za pravilnu interpretaciju rezultata.

Za ocjenu ekotoksičnih učinaka OSPAR definira EAC (*Environmental Assessment Criteria*). koji su dobivenim iscrpnim toksikološkim istraživanjima, a koja su sredstvo ocjene stanja sedimenata i biote. EAC vrijednosti su koncentracije iznad kojih se ne očekuju kronični efekti za morske organizme, dok ispod tih vrijednosti nema neprihvatljivih bioloških učinaka. Izmjereni maseni udjeli onečišćujućih tvari u sedimentu i dagnjama vrijednosti su koje se uspoređuju s kriterijima OSPAR-a (2009) da bi se utvrdilo koji udio izmjerenih uzoraka za pojedine parametre prelazi granicu nakon koje se mogu očekivati toksični efekti (> EAC).

Dio kriterija koje koristi OSPAR preuzet je iz znanstvene literature (Long i sur., 1995) u kojoj su definirane ERL (*Effect Range Low*) kao donja granica i ERM (*Effect Range Medium*) kao gornja granica za ocjenu ekotoksičnih efekata. ERL and ERM trebaju biti uzimane s oprezom jer one nisu granične vrijednosti koje će nedvosmisleno ukazivati da li će doći do ekotoksičnog efekta, s obzirom da je to odnos između ukupnih koncentracija i efekta toksičnosti (O'Connor et al., 2004). Dodatni razlog zbog koje izračunate ERL i ERM vrijednosti nisu pouzdane je činjenica da nije uzeta u obzir veličina čestica koja igra značajnu ulogu u masenim udjelima onečišćujućih tvari u sedimentima. Naime, uzimajući u obzir te vrijednosti za procjenu zagađenja sedimenata. ERL vrijednosti vrlo često će biti premašene posebno kod sitnozrnatih sedimenata. Dodatno, s obzirom da se koncentracije onečišćujućih tvari određuju s obzirom na suhu tvar, mnogi geokemijski faktori sedimenata nisu uzeti u obzir, a utječu na biodostupnost zagađivala (NOAA, 2012).

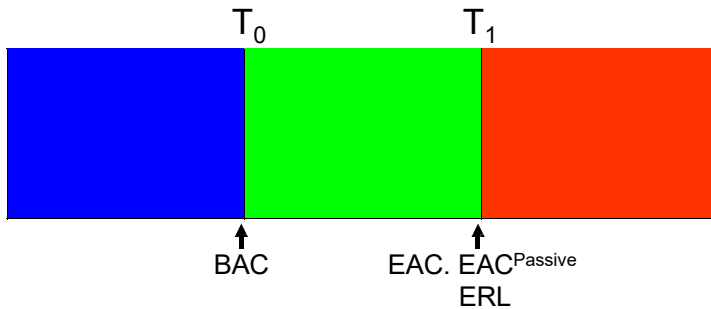
Na slici 1.5. prikazane su boje i relevantne prijelazne točke u svrhu kategoriziranja stanja okoliša s obzirom na anorganska (metali) i organska zagađivala (PAH, PCB).



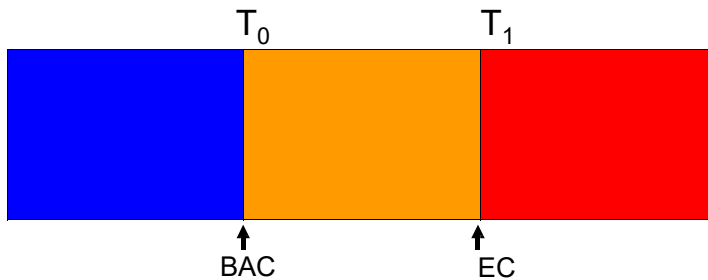
Tablica 1.2. Prijelazne točke za procjenu stanja u sedimentima i bioti prema OSPAR CEMP kriterijima (2009): T_0 = plavo/zeleni prijelaz; T_1 = zeleno/crveni or narančasto/crveni prijelaz.

Zagađivalo	Prijelazna točka	Sediment	Biota
PAH	T_0	BAC	BAC
	T_1	ERL	EAC
PCB	T_0	BAC	BAC
	T_1	EAC	EAC ^{passive}
Metali	T_0	BAC	BAC
	T_1	ERL	EC

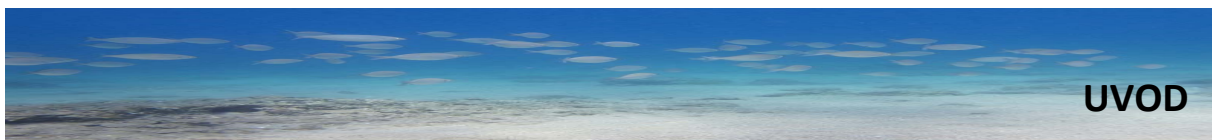
A. Predložene točke prijelaza za PAH-ove i PCB-ove u sedimentima i bioti.



B. Predložene točke prijelaza za metale u bioti



Slika 1.5. Ilustracija relevantnih prijelaznih točaka za kriterije procjene stanja okoliša s obzirom na različita zagađivala (OSPAR 2009).



Tablica 1.3. Opis boja između prijelaznih točaka za kriterije procjene stanja okoliša (OSPAR 2009).

Boja	Značenje boje	Tipovi aktivnosti koje treba poduzeti
Crvena	<u>Neprihvatljiv status.</u> Koncentracije zagađivala su na razini onih koje ugrožavaju okoliš i organizme. čime postoji mogućnost promjena u okolišu, ali i utjecaj na ljudsko zdravlje.	Redovito praćenje stanja okoliša kako bi se utvrdilo trenutno stanje i trendovi zagađenja, kao i moguće aktivnosti u cilju poboljšanja stanja.
Zelena	<u>Prihvatljiv status.</u> Koncentracije zagađivala su na razini koje ne izazivaju rizik za okoliš i organizme.	Redovito i usklađeno praćenje stanja okoliša kako bi se utvrdio trend promjena.
Plava	<u>Prihvatljiv status.</u> Koncentracije su bliske onim "ultimim" ili "pozadinskim" karakterističnim za svaki pojedini okoliš, s posebnim naglaskom na metale.	Redovito praćenje stanja okoliša kako bi se na vrijeme uočile promjene.
Narančasta	Koncentracije su niže od EC graničnih vrijednosti za ribe i školjke, kao i prehrambenih artikala, i iznad pozadinskih, ali rizici od efekata zagađenja nisu sigurni.	

Zelena/crvena i narančasto/crvena prijelazna točka (T_1) za sediment označava koncentracija zagađivala normalizirana na 2.5% organskog ugljika (TOC) odnosno 5% aluminija (istočni Atlantik, OSPAR, 2009). Kriteriji za procjenu prijelaza iz zelenog u crveno su ERL za PAH-ove i metale u sedimentima, odnosno EAC za PCB-ove (Tablica 1.2., Slika 1.5.). Kriteriji za procjenu stanja s obzirom na PAH-ove u dagnjama na prijelaznoj točki T_1 je EAC (preporuka ICES - *International Council for the Exploration of the Sea*). Za PCB-ove u dagnjama kriteriji za procjenu dobiveni su na temelju činjenice da je faktor akumulacije u sedimentima i bioti približno 1, tzv. $EAC^{passive}$. Za ta zagađivala u dagnjama srednje koncentracije trebaju biti klasificirane zelenom bojom za prihvatljivo stanje morskog okoliša. Plavo/zelena prijelazna točka (T_0) je ultimativna točka na kojoj bi koncentracije zagađivala trebale biti kako bi okoliš bio u „dobrom stanju“ (Tablica 1.3.).



1.5. Literatura

Ackermann. F., Bergmann. H, Schleichert. U., 1983. Monitoring of heavy metals in sediments - a question of grain size: <20 μm versus <60 μm . *Env. Techn. Lett.* **4**, 317-328.

Aloupi M., and Angelidis M.O., 2001. Normalization to lithium for the assessment of metal contamination on coastal sediment cores from the Aegean Sea. Greece. *Marine Environmental Research* **52**, 1-12.

Cato. I., 1977. Recent sedimentological and geochemical conditions and pollution problems in two marine areas in south-western Sweden. *Striae* **6**, 158.

Covelli S. and Fontolan G., 1997. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology* **30**, 34-45.

Dasklakis K.D. and O'Connor T.P., 1995. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology* **29**, 470-477.

Herut. B., Sandler. A., 2006. Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean, UNEP/MAP, New York. pp 23.

Hrvatske vode, 2013. Plan upravljanja vodnim područjima. Dodatak II. Analiza značajki Jadranskog vodnog područja.

Juračić. M. i Crmarić. R., 2003. Holocene Sediments and Sedimentation on the River Mouths at the Eastern Adriatic Coast. *3rd Croatian conference on waters, Croatian waters in the 21st century, Proceedings.* 227-233.

Klamer. J.C., Hegeman. W.J.M. i Smedes. F., 1990. Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia* **208**, 213-220.

Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.S., Calder F.D., 1995. Incidence of Adverse Biological Effects within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. *Environmental Management* **19**, 81-97.

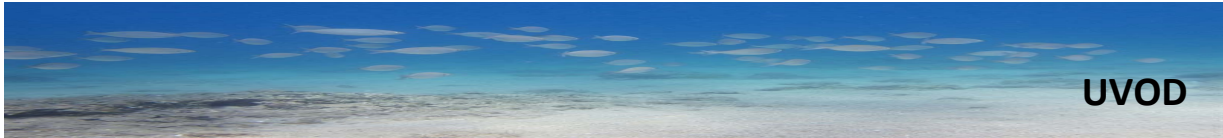
Loring. D. H., 1991. Normalisation of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES J. Mar. Sci.* **48**, 101-115.

Matijević. S., Bogner. D., Morović. M., Tičina. V., Grbec. B., 2008. Characteristics of the sediment along the eastern Adriatic coast (Croatia). *Fresenius Environmental Bulletin* **17**, 1763-1772.

Meischner. D., 1973. Formation processes and dispersal patterns of the sediments along the Istrian coast of the Adriatic, *Rapp. Comm. int. Mer Medit.* **21**, 843-846.

National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA, 1999. Sediment Quality Guidelines Developed for the National Status and Trends Program. <http://www.cma.nos.noaa.gov/publications/sqg.pdf>.

O'Connor, Thomas P., 2004. The Sediment Quality Guideline, ERL, Is Not a Chemical Concentration at the Threshold of Sediment Toxicity. *Marine Pollution Bulletin* **49**, 383-85.



OSPAR, 2004. OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCS) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota. Final report, OSPAR commission.

OSPAR, 2009. CEMP assessment report; 2008/2009. Assessment of trends and concentrations of selected hazardous substances in sediments and biota. OSPAR commission, London.

Pikelj. K., 2010. Sastav i porijeklo površinskih sedimenata dna istočne strane Jadranskog mora. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu. 239 str.

Pikelj. K. i Juračić. M., 2012. Sources and distribution of mixed cool-water carbonate-siliciclastic surface sediment in the Eastern Adriatic Sea. *Knjiga sažetaka 29. međunarodnog sastanka sedimentologa*. Schladming, Austrija, str. 222.

Stanley. D.J., 1995. A global sea-level curve for the late Quaternary: the impossible dream? *Marine Geology* **125**, str. 1-6.

Stipaničev. D. i Miljuš. P., 1986. Recentni sedimenti i neke paleodelte Jadranskog mora. Hidrografski godišnjak, str. 41-50.

Surić. M., Juračić. M., Horvatinčić. N., and Krajcar Bronić. I., 2005. Late Pleistocen-Holocene sea-level rise and the pattern of coastal karst inundation – records from submerged speleothems along the Eastern Adriatic Coast (Croatia). *Marine Geology* **214**, 163-175.

Škrivanić. A. i Magdalenić. Z.. 1979. Cruises of the Research Vessel "Vila Velebita" in the Kvarner Region of the Adriatic Sea IX. Quaternary sea-bottom sediments. *Thalassia Jugosl.* **15**. 149-166.

Van Straaten. L.M.J.U.. 1970. Holocene and Late-Pleistocene sedimentation in the Adriatic Sea. *Geol. Rdsch.* **60**. 106-131.

Vdović. N., Juračić. M., 1993. Sedimentological and surface characteristics of the northern and central Adriatic sediments. *Geologia Croatica* **46**, 157-163.

QUASH, 1999. Sediment Sieving Techniques. QUASH Project Office. FRS Marine Laboratory. PO Box 101, Victoria Road, Aberdeen, AB11 9DB, Scotland.

Windom. H. L. *et al.*, 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the South-eastern United States. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 314-32



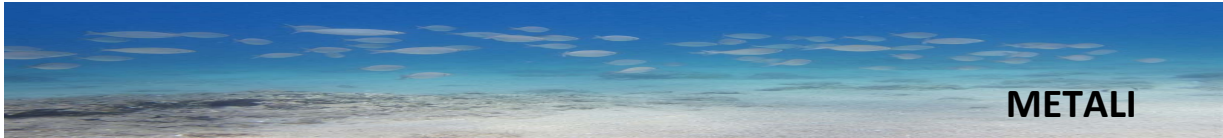
2. METALI

2.1. Uvod

U prirodnim vodama neki su metali biološki neophodni (npr. bakar, cink, mangan, željezo, itd.) ali postaju toksični u višim koncentracijama. Metali koji nisu neophodni uglavnom su toksični već kod vrlo niskih koncentracija (npr. kadmij, živa, olovo, itd.). Antropogeni unos povećava koncentraciju prirodno prisutnih tragova metalnih iona u rijekama, jezerima i morima. Dostupnost metala organizmima, kao i toksični učinci uvelike ovise o njihovim kemijskim vrstama. Prijenos metalnih iona u prirodnim vodama među različitim odjeljcima okoliša (voda, sediment, biota) također ovisi o njihovim kemijskim oblicima. Na primjer, taloženje metala kao dio primarnog procesa odstranjivanja otopljenih metalnih iona iz voda jezera, rijeka i mora događa se procesima njihova vezanja na krutu fazu, lebdeće čestice, odnosno sediment. Zagađenje voda ekotoksičnim metalima uslijed ljudskih aktivnosti postaje ozbiljan ekološki problem, jer je jedan od putova uklanjanja tih metala iz vode ugradnja (bioakumulacija) u jestive organizme, što na kraju ugrožava i samog čovjeka. Tragovi metala adsorbirani na čestice unutar vodene faze talože se na dno, što ima za posljedicu znatno povećanje njihove koncentracije u sedimentima. Pod određenim fizičko-kemijskim uvjetima, tragovi metala unutar sedimenta mogu prijeći u vodenu fazu te time uzrokovati sekundarno zagađenje.

Sedimenti su prirodno skladište, a time i izvor metala, stoga je važno poznavati njihovu prostornu raspodjelu u njima. Za ispravno tumačenje prostorne raspodjele metala u sedimentu važno je obratiti pažnju na reprezentativnost uzorka. granulometriju te sadržaj ugljika (TOC). Naime, čestice velike površine i sedimenti bogati organskim ugljikom vezat će više metala. Kemijske promjene u sedimentu uzrokovane prirodnim i antropogenim aktivnostima mogu rezultirati mobilizacijom/resuspenzijom metala u vodeni stupac.

Proizvodnja i razgradnja organske tvari u vodenom stupcu utječe na raspodjelu brojnih elemenata u tragovima (npr. Cu, Cd, Zn, Fe) ne samo u vodenom mediju, već i sedimentu (Young i Harvey, 1992; Beck i sur., 2008). Priroda veza između pojedinih kemijskih elemenata i organske tvari, prisutne u koloidnom ili suspendiranom obliku ili u samom sedimentu, može varirati od



slabe, ukoliko su elementi vezani adsorpcijom, do vrlo jake, ukoliko se radi o kemijskoj vezi (Saxby, 1969). Organska tvar u sedimentu može sadržavati između 1% i 10% suhe tvari Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Ag, V i Zn (Swanson i sur., 1966; Hirner i sur., 1990). Prema dosadašnjim istraživanjima udio organske tvari (TOC) pokazuje snažnu ovisnost o granulometrijskim karakteristikama sedimenta, povećavajući se smanjenjem veličine zrna (Salomons i Forstner, 1984; Horowitz i Elrick, 1987). Slijedom navedenog, pri interpretaciji koncentracija elemenata u tragovima u sedimentima svakako je potrebno uzeti u obzir i udio organske tvari u njima.

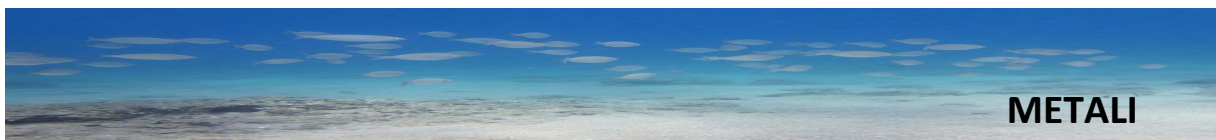
U slatkovodnim, morskim i estuarijskim uzgajalištima organizmi se hrane hranom koja u sebi sadržava razne opasne tvari. Biološkim procesima ti jestivi organizmi mogu ugrađivati tragove metala i preko dozvoljenih koncentracija što postaje izrazita prijetnja za zdravlje ljudi.

Najčešći načini zagađenja vode ekotoksičnim metalima:

- protuobraštajne boje za plovila. kao i herbicidi i insekticidi korišteni u poljoprivredi sadrže u sebi kadmij i bakar,
- plovila koja koriste i olovni benzin unose olovo u morski okoliš,
- komunalnim vodama unose se veće količine cinka nego što je njegova prirodna koncentracija u moru,
- najveći izvori zagađenja živom su sagorijevanja fosilnih goriva i spaljivanja smetlišta, a prenosi se najvećim dijelom zrakom u kojem joj je vrijeme zadržavanja oko jedne godine.

2.2. Pregled postojećih kriterija za ocjenu kvalitete morskog okoliša s obzirom na koncentraciju metala

Maksimalno dozvoljene koncentracije (udjeli) metala u sedimentu nisu propisane u hrvatskom zakonodavstvu. Postoje kriteriji za ocjenu kvalitete morskog okoliša (sediment i biota) koje je razvio OSPAR za područje sjeverno-istočne Atlantske obale, temeljeni na dugogodišnjem monitoringu na nizu lokacija čime su definirane pozadinske vrijednosti zagađivala za to područje (BC i BAC), kao i način normalizacije tih koncentracija, te nekim ekotoksikološkim istraživanjima koja su nadopunila kriterije za ocjenu toksičnosti sedimenta i biote (EAC i EC) za ona zagađivala za koja ona nisu bila dostupna u znanstvenoj literaturi (OSPAR, 2004, 2009) (Tablica 2.2.).



Tablica 2.1. Kriteriji za ocjenu stanja okoliša s obzirom na metale za morski sediment (OSPAR, 2004, 2009) i EPA (usvojeno od OSPAR).

Metal	Normalizirano na 5% Al (mg kg ⁻¹ s.t.)		EPA	
	BC	BAC	ERL	ERM
Hg	0.05	0.07	0.15	0.71
Cd	0.20	0.31	1.2	9.6
Pb	25	38	47	218
Cu	20	27	34	270
Cr	60	81	81	370
Zn	90	122	150	410

ERL vrijednost je definirana kao donjih 10 % koncentracija iz kompleta podataka u sedimentu koji su povezani s biološkim učincima. ERM je medijan koncentracija povezanih s biološkim učincima. Važno je napomenuti da vrijednosti ERL i ERM nisu normalizirane na Al, niti na organski ugljik, za razliku od BC i BAC (normalizirane na 5 % Al).

Tablica 2.2. Kriteriji za ocjenu (OSPAR. 2009. 2009a) stanja okoliša za morske organizme(dagnje). Udjeli metala mg kg⁻¹ s.t.

Metal	LC	BAC	EC
Hg	0.05	0.09	2.5
Cd	0.60	0.96	5.0
Pb	0.80	1.30	7.5

Odredba Europske komisije (The Commission Regulation 1881/2006) (u Tablici 2.2. - EC) određuje najveće dopuštene koncentracije metala u hrani u svrhu zaštite ljudskog zdravlja, tj. da osigura da su koncentracije metala toksikološki prihvatljive. Ova odredba uključuje najveće dopuštene količine Hg, Pb i Cd u školjkašima izražene prema mokroj težini (m.t.). U hrvatskoj



regulativi to je propisano Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 146/2012). Vrijednosti navedene u Tablici identične su onima navedenima u Hrvatskom pravilniku o hrani za školjkaše, ako se maseni udjeli izraženi na mokru težinu (u pravilniku) prevedu u masene udjele izražene na suhu težinu (u OSPARu) i za konverziju koristi faktor 5 (tj 20 % suhe težine u tkivu dagnje), koji je predložio OSPAR.

2.3. Analitičke metode za određivanje masenih udjela metala u prirodnim uzorcima

Analitičke metode su detaljnije opisane u dokumentima Europske komisije (EC, 2010) i organizacije OSPAR (1999, 2002).

1) Analitičke tehnike za koje se koriste destruktivne metode pripreme uzorka:

a) Određivanje metala:

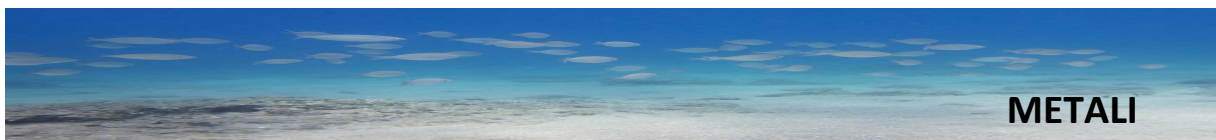
- Elektrokemijske tehnike voltometrije s anodnim (ASV) i katodnim otapanjem (CSV);
- Atomska apsorpcijska spektrometrija hladnih para (AAS-CV). grafitnom peći (AAS-GF) i plamenom (AAS-flame);
- ICP-MS (induktivno spregnuta plazma - masena spektroskopija) ili ICP-AES (atomska emisijska spektroskopija).

b) Određivanje žive:

- Atomska apsorpcijska spektrometrija hladnih para (CV-AAS) - Hg ekstrahirana iz krutog uzorka smjesom dušične i perklorne kiseline (hot plate);
- Atomska apsorpcijska spektrometrija hladnih para (CV-AAS) ili atomska fluorescentna spektrometrija hladnih para (CV-AFS) - Hg ekstrahirana iz krutog uzorka zlatotopkom;
- Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) - Hg ekstrahirana iz krutih uzoraka smjesama čistih kiselina.

2) Analitičke tehnike za koje se koriste nedestruktivne metode pripreme uzorka:

- Fluorescentna analiza X zrakama (XRF);
- Neutronska aktivacijska analiza.



Tablica 2.3. Tipične granice detekcije (OSPAR, 2002) različitih analitičkih tehnika za određivanje metala u tragovima (mg/kg s.t.) temeljene na količini krutog uzorka (0.1 - 1 g).

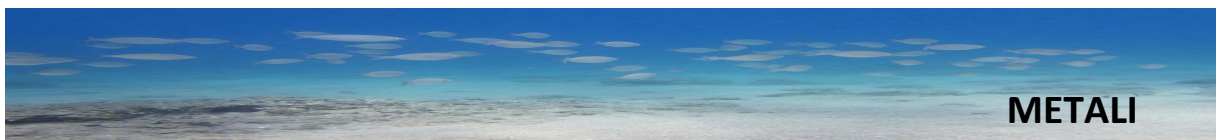
Tehnika	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Hg
ASV / živina kap	0.01	-	0.1	0.1	0.1	-
AAS / plamen	0.5	5	2	5	10	-
AAS / hladnih para. grafitna peć	0.02	<1	<1	<1	-	0.05
ICP - AES	0.5	1	1	5	1	-
ICP - MS	0.01	0.2	0.1	0.2	2	0.05
Fluorescentna spektrometrija	-	-	-	-	-	0.1
Fluorescentna analiza X zrakama (XRF)	-	10	10	10	20	-
Neutronska aktivacijska analiza	1	0.8	-	-	2	0.1

2.4. Pregled dostupnih podataka o raspodjeli metala u sedimentima i dagnjama s hrvatske obale Jadrana

Kako bi se stekao uvid u prostornu raspodjelu koncentracija Cd, Cr, Cu, Pb, Zn i Hg u površinskim sedimentima i bioti (dagnjama) hrvatskog priobalja opisani su dostupni podaci o njihovim masenim udjelima prikupljenim na 41 postaji za sediment i na 23 za biotu.

Lokacije uzorkovanja sedimenta i biote i vrijednosti masenih udjela metala su preuzete iz baze podataka i pokazatelja stanja morskog okoliša, marikulture i ribarstva, Agencije za zaštitu okoliša (AZO). Iz te baze podataka prikazano je ukupno 16 postaja uzorkovanja za sediment i 23 postaje uzorkovanja za biotu (dagnje) u razdoblju od 2006. do 2013. godine (Tablica 1.5).

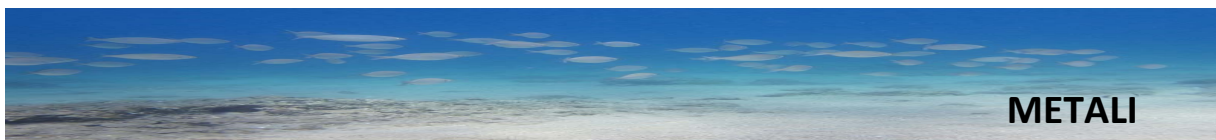
Uz postaje uzorkovanja iz Baze podataka i pokazatelja stanja morskog okoliša, marikulture i ribarstva Agencije za zaštitu okoliša (AZO, Tablica 1.5.) za usporedbu su korišteni i literaturni podaci za metale u sedimentu: Martinčić i sur. (1989, 1990), Valković i sur. (2007), Cuculić i sur. (2009), Cukrov i sur. (2011), Obhođaš i sur. (2012) te Cuculić i sur. (2015) (Tablica 2.4.). Podaci za metale u sedimentu su upotpunjeni samo iz onih literaturnih izvora (22 postaje) gdje su rezultati



prikazani kao maseni udjeli metala izraženi prema suhoj težini u ukupnom (bulk) ili prosijanom (< 2 mm) sedimentu.

Tablica 2.4. Postaje uzorkovanja sedimenta - literaturni izvori.

Naziv postaje	Literatura
Kornati 1 Kornati 2 Zlarin 1 Zlarin 2 Industr. IzljevŠibenik	Martinčić i sur., 1990.
Šibenski zaljev Kaštel. zaljev	Martinčić i sur., 1989.
luka Rijeka 1 luka Rijeka 2	Cukrov i sur., 2011.
Opatija Bakar Kostrena Crikvenica Novi Vinodolski	Valković i sur., 2007
Cavtat 1 Cavtat 2 Cavtat 3 Cavtat 4 Cavtat Ispust Cavtat Vani	Cuculić i sur., 2015.
Mljet	Cuculić i sur., 2009.
Elafiti	Obhodaš i sur., 2012.



2.4.1 Raspodjela koncentracija metala u površinskim sedimentima

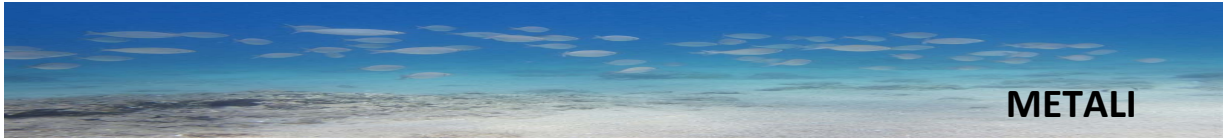
Kako bi se stekao uvid u prostornu raspodjelu koncentracija Cd, Cr, Cu, Pb, Zn i Hg u površinskim sedimentima hrvatskog priobalja uspoređeni su dostupni literaturni podaci o masenim udjelima navedenih metala u površinskim sedimentima prikupljenima na ukupno 19 postaja u razdoblju od 2006. do 2013. godine (AZO) te dodatne 22 postaje (Tablica 2.4.).

Osnovni deskriptivni statistički parametri (minimum, maksimum, srednja vrijednost i standardna devijacija) za raspodjelu koncentracija Cd, Cr, Cu, Hg, Pb i Zn u sedimentima navedeni su u Tablici 2.5. Statistička obrada podataka provedena je upotrebom statističkih programskih paketa Sigma Stat 1.0. i Statistica 6. Značajnost razlika ($p < 0.05$) između pojedinih grupa određena je primjenom neparametrijske Kruskal-Wallis ANOVA metode.

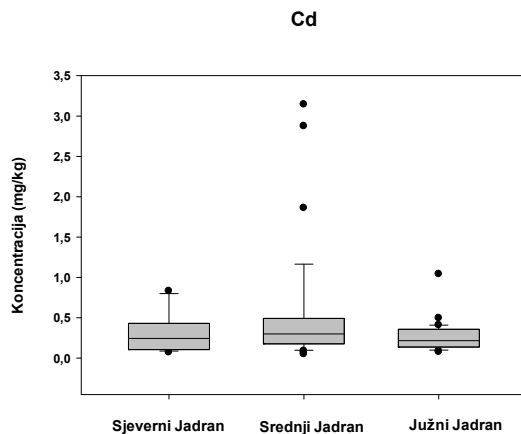
Tablica 2.5. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija metala (mg kg^{-1} s.t.) u sedimentima hrvatskog priobalja (AZO, Tablica 2.4.). n - broj postaja. \bar{x} - srednja vrijednost, Min - minimum, Max - maksimum, Std - standardna devijacija.

Metal	n	\bar{x}	Min	Max	Std
Cu	91	51.3	3.00	524	81.6
Zn	84	131	4.27	741	138
Cr	37	95.1	11.0	410	79.4
Hg	21	0.639	0.025	6.20	1.59
Cd	87	0.39	0.05	3.14	0.50
Pb	92	47.4	3.67	248	45.4

Koncentracije kadmija u sedimentima kreću se u rasponu 0.05 - 3.14 mg kg^{-1} s.m. sa srednjom vrijednosti od 0.39 mg kg^{-1} s.t. Najviše vrijednosti zabilježene su u sedimentu na postajama INA Vinil Kaštela i Martinska, dok su najniže koncentracije navedene za sedimente otoka Zlarina (Martinčić i sur., 1990) i Paga. Osim na navedenim postajama povišene koncentracije kadmija zabilježene su na postajama u neposrednoj blizini većih gradova. Rijeke, Zadra, Šibenika i Splita. Usporedimo li raspodjelu koncentracija kadmija u sedimentima na

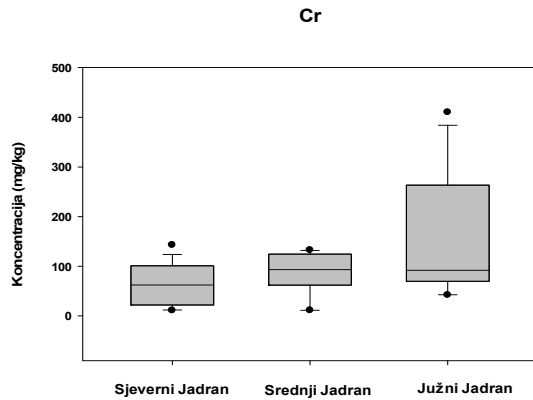


području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedeni sedimenti statistički značajno ($p < 0.05$) ne razlikuju (Slika 2.1.).



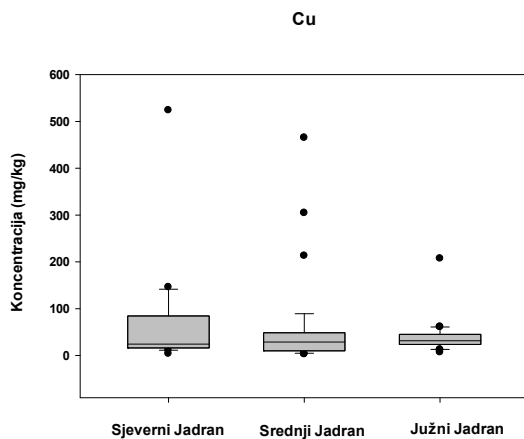
Slika 2.1. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija kadmija u sedimentima sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima („outliers“).

Koncentracije kroma u sedimentima kreću se u rasponu $11 - 410 \text{ mg kg}^{-1}$ s.t., sa srednjom vrijednosti od 95.1 mg kg^{-1} . Najviše vrijednosti zabilježene su u sedimentima južnog Jadrana, na Mljetu (Obhođaš i sur., 2012) te na postaji Dubrovnik, dok su najniže koncentracije navedene za sedimente Kostrene (Valković i sur., 2007) te postaju Martinska. Osim na navedenim postajama povišene koncentracije kroma zabilježene su na postajama u neposrednoj blizini Zadra i Splita. Usporedimo li raspodjelu koncentracija kroma u sedimentima na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedeni sedimenti statistički značajno ($p < 0.05$) ne razlikuju (Slika 2.2.). Visoke koncentracije kroma u sedimentima južnog dijela Jadrana možemo pripisati geološkoj podlozi okolnog područja (Obhođaš i sur., 2012). Izostanak statistički značajne razlike između južnog dijela Jadrana i sjevernog i srednjeg dijela hrvatskog priobalja, u pogledu udjela kroma u sedimentima, možemo pripisati nedovoljnom broju uzoraka na temelju kojih je izvršena statistička analiza.

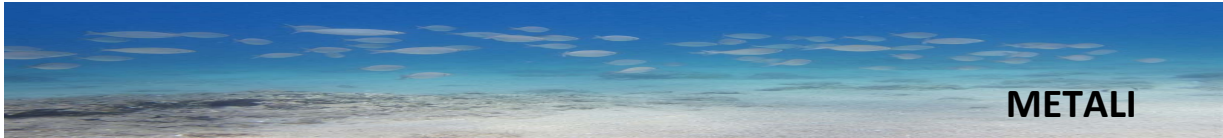


Slika 2.2. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija kroma u sedimentima sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima („outliers“).

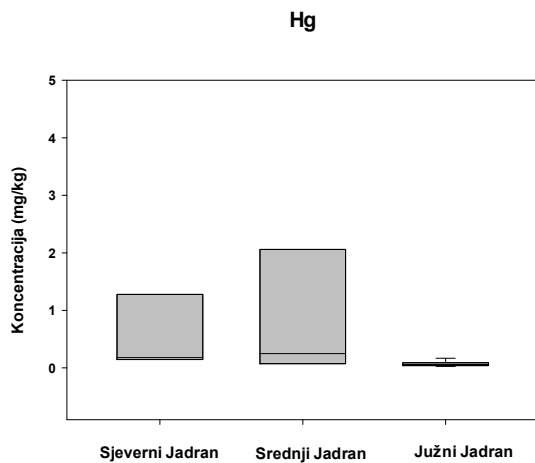
Koncentracije bakra u sedimentima kreću se u rasponu 3.00 - 524 mg kg⁻¹ s.t., sa srednjom vrijednosti od 51.3 mg kg⁻¹. Najviše vrijednosti zabilježene su u sedimentu na postaji INA Vinil Kaštela i na otoku Pagu. dok su najniže koncentracije navedene za sedimente otoka Zlarina (Martinčić i sur., 1990) te postaju Stončica na otoku Visu. Osim na navedenim postajama povišene koncentracije bakra zabilježene su u Bakru, Kostreni i Limskom kanalu te na postajama u neposrednoj blizini većih gradova, Rijeke, Zadra, Šibenika i Splita. Usporedimo li raspodjelu koncentracija bakra u sedimentima na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedeni sedimenti statistički značajno ($p < 0.05$) ne razlikuju (Slika 2.3.).



Slika 2.3. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija bakra u sedimentima sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima („outliers“).

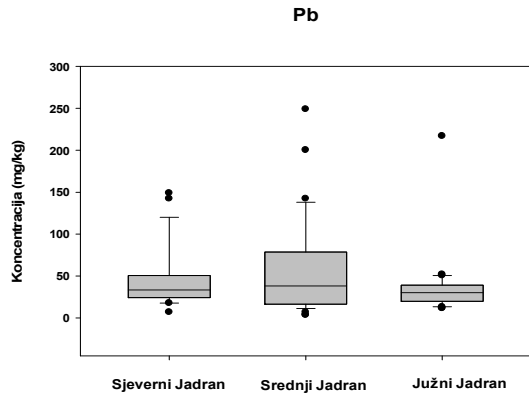
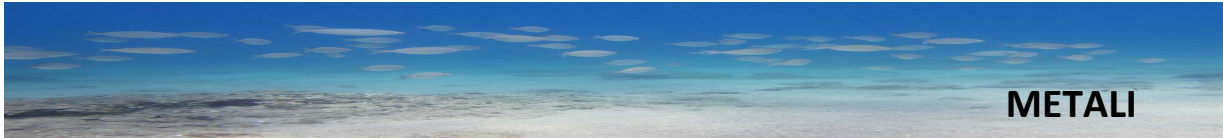


Koncentracije žive u sedimentima kreću se u rasponu 0.025 - 6.20 mg kg⁻¹ s.t., sa srednjom vrijednosti od 0.64 mg kg⁻¹. Najviše vrijednosti, za red veličine više nego na drugim postajama zabilježene su u sedimentu Kaštelanskog zaljeva, 6.20 mg kg⁻¹ (Martinčić i sur., 1989) i luke Rijeka, 4.45 mg kg⁻¹ (Cukrov i sur., 2011), dok su najniže koncentracije navedene za sedimente područja Cavtata (Cuculić i sur., 2015). Usporedimo li raspodjelu koncentracija žive u sedimentima na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedeni sedimenti statistički značajno ($p < 0.05$) ne razlikuju (Slika 2.4.).



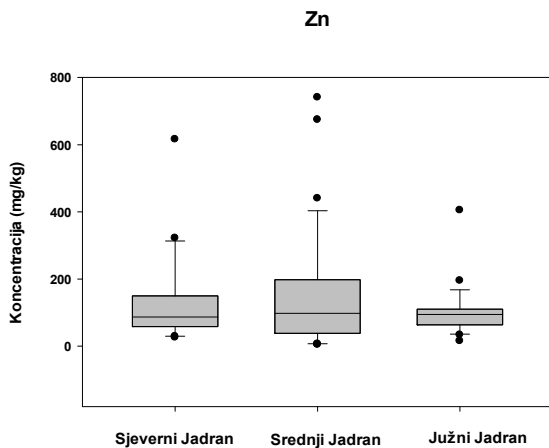
Slika 2.4. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija žive u sedimentima sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima („outliers“).

Koncentracije olova u sedimentima kreću se u rasponu 3.67 - 248 mg kg⁻¹ s.t., sa srednjom vrijednosti od 45.4 mg kg⁻¹. Najviše vrijednosti zabilježene su u sedimentu luke Rijeka (Cukrov i sur., 2011) i u Kaštelanskom zaljevu, dok su najniže koncentracije navedene za sedimente područja Kornata (Martinčić i sur., 1990). Osim na navedenim postajama povišene koncentracije olova zabilježene su u Bakru, Kostreni (Valković i sur., 2007) i Limskom kanalu te na postajama u neposrednoj blizini većih gradova Rijeke, Zadra, Šibenika i Splita. Usporedimo li raspodjelu koncentracija olova u sedimentima na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedeni sedimenti statistički značajno razlikuju ($p = 0.002$) (Slika 2.5.). Pri tome se raspodjela koncentracija olova u sjevernom dijelu Jadrana značajno razlikuje od raspodjele olova u sedimentima srednjeg dijela Jadrana.



Slika 2.5. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija olova u sedimentima sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima („outliers“).

Koncentracije cinka u sedimentima kreću se u rasponu 4.27 - 741 mg kg⁻¹ s.t., sa srednjom vrijednosti od 131 mg kg⁻¹. Najviše vrijednosti zabilježene su u sedimentu Kaštelanskog zaljeva i Bakra (Valković i sur., 2007). dok su najniže koncentracije navedene za sedimente područja Kornata i otoka Zlarina (Martinčić i sur., 1990). Osim na navedenim postajama povišene koncentracije cinka zabilježene su u Kostreni (Valković i sur., 2007) te na postajama u neposrednoj blizini većih gradova Rijeke, Zadra, Šibenika i Splita.



Slika 2.6. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija cinka u sedimentima sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima („outliers“).

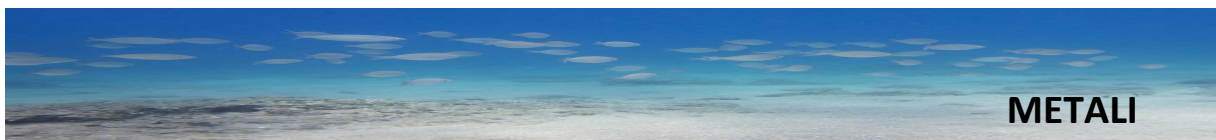
Usporedimo li raspodjelu koncentracija cinka u sedimentima na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedeni sedimenti statistički značajno razlikuju ($p=0.001$) (Slika 2.6.). Pri tome se raspodjela koncentracija cinka u sjevernom dijelu Jadrana značajno razlikuje od raspodjele ovog elementa u preostala dva područja.



Raspodjela koncentracija metala u sedimentima hrvatskog priobalja upućuju na jače izražen utjecaj antropogenih pritisaka na razine promatranih metala u neposrednoj blizini većih gradova i luka (Rijeke, Zadra, Šibenik, Splita i Dubrovnika). Izražena prostorna varijabilnost koncentracija Cd, Cr, Cu, Pb i Zn u sedimentima hrvatskog priobalja može se pripisati varijabilnosti granulometrijskog sastava analiziranih sedimenata, razlici u geološkoj podlozi te antropogenom utjecaju. Kako bi se pravilno interpretirala varijabilnost koncentracija navedenih metala primijenjene su metode normalizacije.

Normalizacija se temelji na ideji da se sadržaj metala u sedimentima mijenja sukladno promjeni sadržaja elementa litogene komponente (Al, Fe, Li ili Ti) ukoliko nije antropogenog porijekla. U ovom slučaju kao referentni elementi korišteni su aluminij i litij. Osim što su dio mineralne rešetke brojnih filosilikata i prisutni u relativno visokim koncentracijama u sedimentima, također odražavaju i varijabilnost s obzirom na veličinu zrna matrice u kojoj su prisutni (Cheevaporn i San Diego-McGlone, 1997). Nadalje, njihova razina u sedimentima najčešće nije pod antropogenim utjecajem. Kao referentne vrijednosti korištene su one izmjerene na referentnoj postaji Stončica na otoku Visu koja je udaljena od kopna i antropogenih izvora onečišćenja.

Usporedimo li raspodjelu normaliziranih koncentracija Cd, Cr, Cu, Pb i Zn u sedimentima na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedeni sedimenti statistički značajno razlikuju ($p < 0.05$) po masenom udjelu Cd ($p_{Al}=0.009$; $p_{Li}=0.015$) i Pb ($p_{Al}=0.012$; $p_{Li}=0.044$), dok za preostale elemente, Cr, Cu i Zn, nije uočena statistički značajna razlika među sedimentima različitih dijelova hrvatskog priobalja. Rezultati analize upućuju na statistički značajne razlike između sedimenata sjevernog i srednjeg Jadrana s obzirom na udio kadmija te između sedimenata srednjeg i južnog Jadrana s obzirom na udio olova u njima. Najveće obogaćenje ovima metalima uočeno je u oba slučaja za sedimente srednjeg Jadrana, na postajama u neposrednoj blizini Šibenika i Splita, što ukazuje na antropogeni doprinos ovih metala u sedimentima. S obzirom na relativno mali broj uzoraka obuhvaćenih statističkom analizom



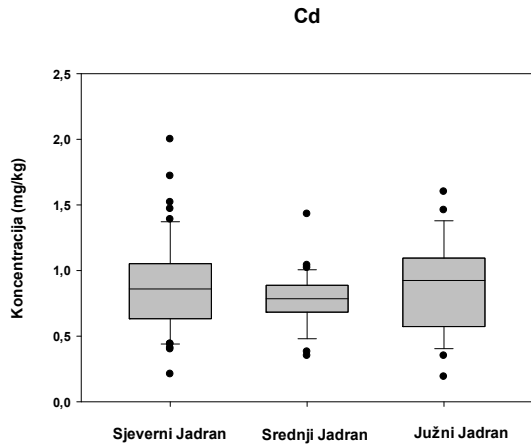
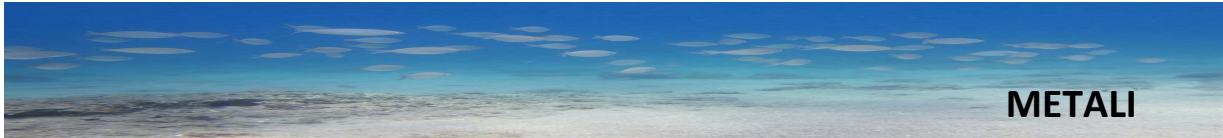
(n=29), pri čemu najveći dio čine upravo sedimenti sa postaja srednjeg dijela Jadrana (n=12) rezultate analize potrebno je tumačiti s oprezom.

2.4.2. Raspodjela koncentracija metala u dagnjama

Kako bi se stekao uvid u prostornu raspodjelu koncentracija Cd, Cr, Cu, Pb, Zn i Hg u morskim organizmima na području hrvatskog priobalja uspoređeni su dostupni literaturni podaci o masenim udjelima navedenih metala u tkivu školjkaša (*Mytilus galloprovincialis*) prikupljenim na ukupno 22 postaje u razdoblju od 2005. do 2013. godine (AZO) (Tablica 1.5). Osnovni deskriptivni statistički parametri (minimum, maksimum, srednja vrijednost i standardna devijacija) za raspodjelu koncentracija Cd, Cr, Cu, Hg, Pb i Zn u tkivu školjkaša navedeni su u Tablici 2.6.

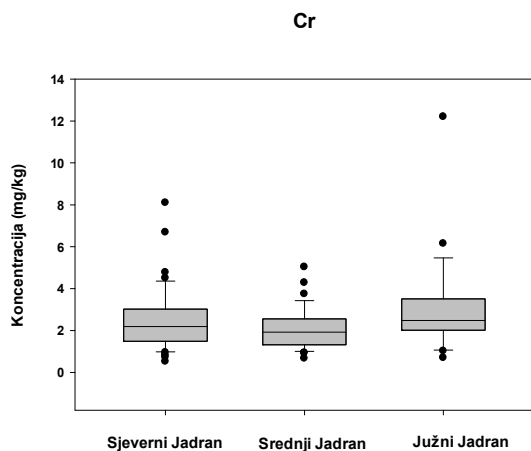
Tablica 2.6. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija metala (mg kg⁻¹ s.t.) u tkivu školjkaša hrvatskog priobalja. n - broj postaja, \bar{x} - srednja vrijednost, Min - minimum, Max - maksimum, Std - standardna devijacija.

Metal	n	\bar{x}	Min	Max	Std
Cu	110	16.9	5.52	369	34.9
Zn	110	173	65.5	564	78.9
Cr	102	2.46	0.520	12.2	1.61
Hg	91	0.589	0.080	10.3	1.45
Cd	110	0.840	0.190	2.00	0.313
Pb	110	3.90	0.480	15.1	3.11



Slika 2.7. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija kadmija u tkivu školjkaša sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima (eng. outliers).

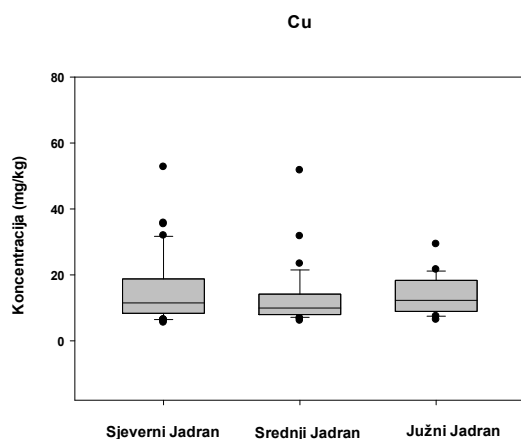
Koncentracije kadmija u tkivu školjkaša kreću se u rasponu 0.19 - 2.00 mg kg⁻¹ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od 0.84 mg kg⁻¹ suhe mase. Promotrimo li prosječne vrijednosti kadmija u tkivu školjkaša po postajama možemo uočiti da su one vrlo slične za većinu postaja i kreću se između 0.8 mg kg⁻¹ suhe mase i 1.2 mg kg⁻¹ suhe mase. Najviše prosječne vrijednosti zabilježene su u tkivu školjkaša sa postaje u Bakarskom zaljevu u 2006. i postaje Rječina kod Rijeke u 2007., dok su najniže koncentracije navedene za uzorke tkiva školjkaša prikupljene na postajama Sv. Ivana-Neretva i kod Pule. Usporedimo li raspodjelu koncentracija kadmija u tkivu školjkaša na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedene koncentracije statistički značajno ($p < 0.05$) ne razlikuju (Slika 2.7.).



Slika 2.8. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija kroma u tkivu školjkaša sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima (eng. outliers).

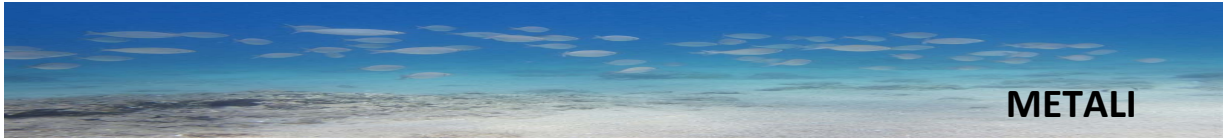


Koncentracije kroma u tkivu školjaka kreću se u rasponu 0.52 - 12.2 mg kg⁻¹ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od 2.46 mg kg⁻¹ suhe mase. Najviše prosječne vrijednosti zabilježene su u tkivu školjaka sa područja južnog Jadrana, na postajama Gruž i Rijeka Dubrovačka, iako sporadično povišene koncentracije nalazimo i na području sjevernog Jadrana, u tkivu školjaka uzorkovanim kod Zadra (Rt Bajlo) i u Lirskom kanalu. Na potonjoj lokaciji uočen je porast udjela kroma u tkivu školjaka od 0.52 mg kg⁻¹ suhe mase 2005. godine. kada su zabilježene najniže koncentracije na cijelom promatranom području. do 6.69 mg kg⁻¹ suhe mase 2010. godine. Usporedimo li raspodjelu koncentracija kroma u tkivu školjaka na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedene koncentracije statistički značajno ($p < 0.05$) ne razlikuju (Slika 2.8.). Povišene koncentracije kroma u tkivu školjaka južnog dijela Jadrana možemo pripisati prirodno povišenim koncentracijama kroma na tom području uvjetovanim geološkom podlogom okolnog područja (Obhodaš i sur., 2012). dok su relativno povišene koncentracije kroma u tkivu školjaka s područja sjevernog dijela Jadrana najvjerojatnije uvjetovane antropogenim utjecajem. Izostanak statistički značajne razlike između južnog dijela Jadrana i sjevernog i srednjeg dijela hrvatskog priobalja, u pogledu udjela kroma u tkivu školjaka, možemo pripisati nedovoljnom broju uzoraka na temelju kojih je izvršena statistička analiza.

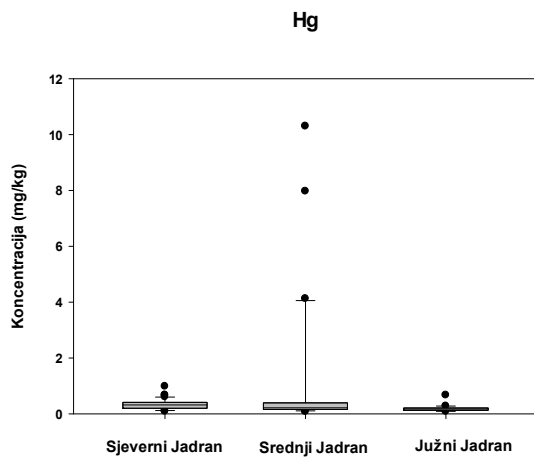


Slika 2.9. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija bakra u tkivu školjaka sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima (eng. outliers).

Koncentracije bakra u tkivu školjaka kreću se u rasponu 5.52 - 369 mg kg⁻¹ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od 16.9 mg kg⁻¹ suhe mase. Radi bolje preglednosti na Slici 2.9. nije prikazana



najviša koncentracija (369 mg kg^{-1}). Širok raspon navedenih koncentracija možemo pripisati visokoj koncentraciji Cu u tkivu školjkaša prikupljenog na postaji Zadar-Borik u 2006. godini, koja je bila i do 25 puta viša od prosječne vrijednosti na preostalim postajama u razdoblju od 2005-2013. godine. Visoke prosječne vrijednosti zabilježene su također i u tkivu školjkaša sa postaja Vranjic i marina Rovinj, dok su najniže koncentracije navedene za uzorke tkiva školjkaša prikupljene na postajama u Limskom kanalu. Usporedimo li raspodjelu koncentracija bakra u tkivu školjkaša na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedene koncentracije statistički značajno ($p < 0.05$) ne razlikuju (Slika 2.9.).



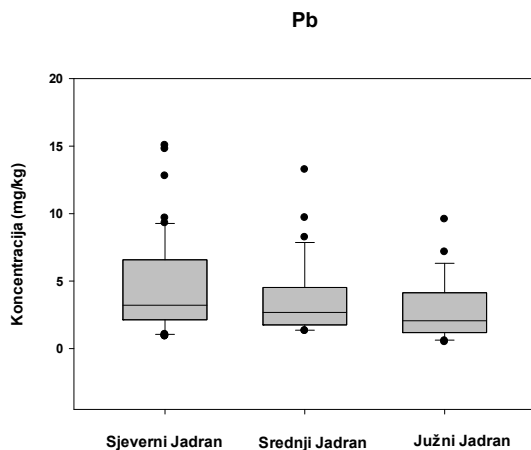
Slika 2.10. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija žive u tkivu školjkaša sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima (eng. outliers).

Koncentracije žive u tkivu školjkaša kreću se u rasponu $0.080 - 10.3 \text{ mg kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od 0.589 mg kg^{-1} suhe mase. Najviše vrijednosti udjela žive u tkivu školjkaša, za red veličine više nego na svim ostalim postajama, zabilježene su u Kaštelanskom zaljevu na postaji Ina Vinil (AZO, 2013). Potonje ne iznenađuju s obzirom na neposrednu blizinu tvornice polivinil-kloridnih masa Adriachem, čiji se ispus otpadnih voda nalazi u blizini postaje za uzorkovanje. U razdoblju 1949. - 1990. na tom se području, u sklopu postojenja Adriavinil (ranije Jugovinil), izvodila klor alkalna elektroliza te se procjenjuje da je tijekom desetljeća u Kaštelanski zaljev iz navedenog postrojenja dospjelo oko 200 t žive. Najniže vrijednosti udjela žive u tkivu školjkaša navedene su za postaje Martinska i Sv. Ivan - Neretva. Usporedimo li raspodjelu



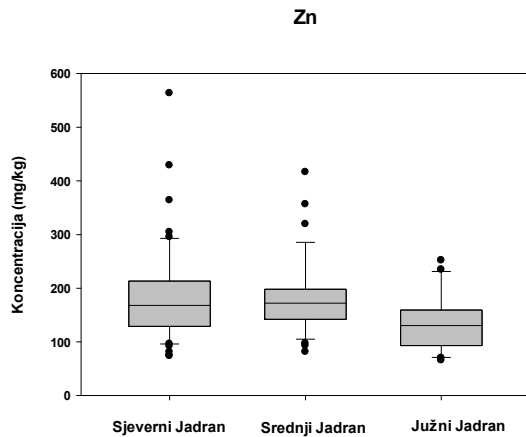
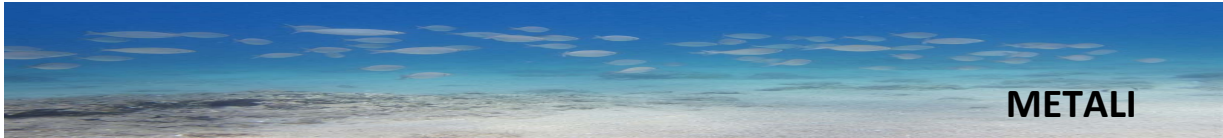
koncentracija žive u tkivu školjkaša na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedene koncentracije statistički značajno razlikuju ($p=0.005$) (Slika 2.10.).

Koncentracije olova u tkivu školjkaša kreću se u rasponu $0.480 - 15.1 \text{ mg kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od 3.90 mg kg^{-1} suhe mase. Najviše vrijednosti zabilježene su u tkivu školjkaša na postajama Vranjic, Borik kod Zadra i Rječina kod Rijeke, dok su najniže koncentracije navedene za postaju Sv. Ivan - Neretva. Povišene koncentracije olova u tkivu školjkaša zabilježene su i na postajama u neposrednoj blizini većih gradova Pule, Splita i Dubrovnika. Usporedimo li raspodjelu koncentracija olova u tkivu školjkaša na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedene koncentracije statistički značajno razlikuju ($p=0.041$) (Slika 2.11.), pri čemu se raspodjela koncentracija olova u sjevernom Jadranu značajno razlikuje od one u tkivu školjkaša južnog Jadrana.



Slika 2.11. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija olova u tkivu školjkaša sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima (eng. outliers).

Koncentracije cinka u tkivu školjkaša kreću se u rasponu $65.5 - 564 \text{ mg kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od 173 mg kg^{-1} suhe mase. Slično kao i kod olova, najviše vrijednosti cinka zabilježene su u tkivu školjkaša uzorkovanih na postajama Borik kod Zadra, Rječina kod Rijeke i Vranjic, dok su najniže koncentracije navedene za postaju Sv. Ivan - Neretva.

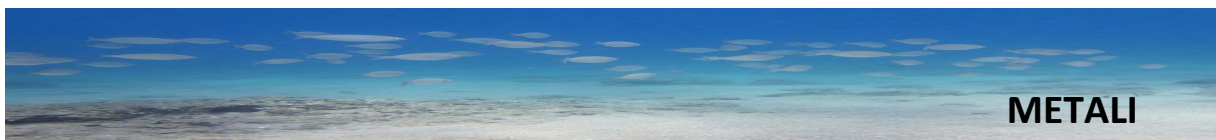


Slika 2.12. Kutijasti dijagram raspodjele koncentracija cinka u tkivu školjkaša sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana s naznačenom minimalnom vrijednosti, donjim kvartilom, medijanom, gornjim kvartilom i maksimalnom vrijednosti te stršećim vrijednostima (eng. outliers).

Usporedimo li raspodjelu koncentracija cinka u tkivu školjkaša na području sjevernog, srednjeg i južnog Jadrana proizlazi da se navedene koncentracije statistički značajno razlikuju ($p=0.017$) (Slika 2.12). Pri tome se raspodjela koncentracija cinka u sjevernom i srednjem dijelu Jadrana značajno razlikuje od raspodjele ovog elementa u tkivu školjkaša južnog Jadrana.

2.5. Ocjena stupnja onečišćenja sedimenata i dagnji s obzirom na metale

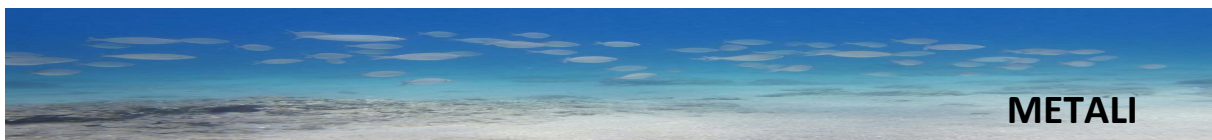
U tablici 2.7. prikazane su srednje vrijednosti masenih udjela metala u sedimentima sa pojedinih postaja (AZO i Tablica 2.4.). Prema OSPAR-u, udjeli metala u sedimentu trebaju se normalizirati na 5% Al (BAC). Ovdje vrijednosti nisu normalizirane, jer su maseni udjeli Al u hrvatskom dijelu Jadrana niži od 5%, s obzirom da su jadranski sedimenti tipično karbonatni sedimenti s niskim udjelom glina. Također, aluminij nije mjereno u većini uzoraka. Stoga su maseni udjeli metala uspoređeni prema ERL kriterijima i samo ilustrativno diskutirani s postojećim BAC vrijednostima (OSPAR) (Tablica 2.1.).



Tablica 2.7. Srednje vrijednosti (mg kg^{-1} s.t.) koncentracija metala u sedimentu na pojedinim postajama (AZO, 2006-2013. i Tablica 2.4.) i usporedba s BAC (OSPAR) i ERL kriterijima (Tablica 2.1.). Plavo - vrijednosti ispod BAC; zeleno - vrijednosti ispod ERL; crveno - vrijednosti iznad ERL.

Postaja	Cu	Zn	Cr	Hg	Cd	Pb
Limski kanal	16.3	54.4	-	0.10	0.23	44.2
Luka Rijeka	207	405	72.6	4.45	1.04	217
Rijeka Rječina	84.5	322	-	0.20	0.57	97.9
Bakarski zaljev	38.1	107	-	0.22	0.43	44.7
Pag	16.6	65.2	75.5	-	0.10	19.9
Zadar	19.8	108	124	-	0.37	54.1
Pašman. kanal	7.4	19.9	-	0.07	0.27	21.3
Kornati	11.73	5.86	-	-	0.17	3.8
Zlarin	3.49	6.18	-	-	0.07	9.5
Martinska	42.63	243.94	11.69	0.20	1.30	43.5
Šibenski zaljev	48.10	212.37	94.13	0.68	0.50	106
INA Vinil						
Kaštela	42.10	128.40	75.70	6.20	1.30	60.5
Vranjic	277.13	574.15	128.27	0.29	1.48	149
Brački kanal	10.75	44.66	-	0.07	0.24	30.1
Sv. Ivan-						
Neretva	22.04	64.19	43.50	0.08	0.32	20.0
Ploče	28.17	101.87	80.75	0.17	0.32	35.2
Dubrovnik	48.57	128.03	180.66	-	0.19	36.9
Mljet	6.80	15.40	-	0.10	0.09	21.3
Cavtat	25.40	52.59	-	0.05	0.16	16.2

Općenito se može reći da stanje okoliša (prema OSPAR) nije prihvatljivo (crvena boja - maseni udjeli u sedimentu iznad ERL vrijednosti) u blizini luka, industrijskih postrojenja i većih gradova na obali (Rijeka, Zadar, Šibenik, Kaštelanski zaljev, Vranjic, Ploče, Dubrovnik). Stanje je prihvatljivo (zeleno boja - maseni udjeli ispod ERL kriterija) na postajama koje su udaljenije od značajnijeg antropogenog utjecaja (Limski kanal, Pašmanski kanal, Brački kanal, Sv. Ivan-Neretva, Mljet). Na ostalim postajama (Pag, Kornati, Zlarin, Cavtat) maseni udjeli svih mjerenih metala bili su značajno ispod BAC vrijednosti (OSPAR), što potvrđuje niski stupanj onečišćenja.

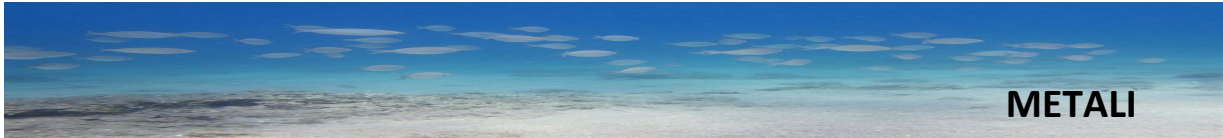


U tablici 2.8. prikazane su srednje vrijednosti masenih udjela metala u bioti (dagnje) sa pojedinih postaja (AZO, 2005-2013). One su uspoređene s dostupnim BAC vrijednostima (OSPAR) i kriterijima (EC) za ocjenu kvalitete stanja okoliša (Tablica 2.2.) za metale Hg, Cd i Pb.

Tablica 2.8. Srednje vrijednosti (mg kg^{-1} s.t.) koncentracija metala u tkivu školjkaša na pojedinih postajama (AZO, 2005.-2013.) i usporedba prema BAC vrijednostima (OSPAR) i EC kriterijima (Tablica 2.2.). Plavo - vrijednosti ispod BAC; narančasto - vrijednosti ispod EC; crveno - iznad EC).

Postaja	Cu	Zn	Cr	Hg	Cd	Pb	BAC	EC
Lim. kanal-vani	7.6	136	2.64	0.25	1.00	1.34	0.09 (Hg)	2.5 (Hg)
Lim. kanal-unutra	8.0	87.4	2.15	0.11	0.72	1.02	0.96 (Cd)	5.0 (Cd)
Pula	24.9	167	1.30	0.36	0.47	8.21	1.30 (Pb)	7.5 (Pb)
Rijeka Rječina	20.6	284	3.18	0.41	1.14	8.78		
Bakarski zaljev	13.7	123	2.64	0.56	0.95	4.78		
Brestova	8.3	172	1.94	0.19	1.15	2.05		
Zadar - rt Bajlo	9.8	183	3.26	0.27	0.79	3.15		
Jadrija	7.1	171	1.41	0.15	0.90	1.56		
Martinska	7.8	133	1.65	0.16	0.75	2.42		
Srima	14.7	179	1.63	0.22	0.99	2.70		
Ina Vinil Kaštela	10.3	173	2.12	5.17	0.80	3.69		
Vranjic	21.2	255	2.53	0.26	0.62	7.27		
Split Bačvice	7.9	164	2.29	0.12	0.51	1.89		
Omiš	11.8	176	3.66	0.37	0.83	1.59		
Sv. Ivan - Neretva	8.4	89	1.73	0.15	0.55	0.93		
Ploče	15.6	137	2.88	0.14	1.13	1.94		
Gruž	16.7	188	3.06	0.30	0.96	5.39		
Rijeka Dubrov.	8.4	89.3	1.73	0.15	0.55	0.93		

Raspodjela koncentracija metala u tkivu školjkaša hrvatskog priobalja, slično kao i kod sedimenata, upućuju na jače izražen utjecaj antropogenih pritisaka na razine promatranih metala u neposrednoj blizini većih gradova i luka (Rijeke, Zadra, Šibenik, Splita i Dubrovnika).



Prema OSPAR smjernicama (OSPAR 2009, 2009a), da bi ocjena kvalitete stanja biote bila „stanje je prihvatljivo“ (plava boja) koncentracije metala moraju biti blizu pozadinskih („background“) ili nule, tj. ispod BAC vrijednosti. Ako su koncentracije u dagnjama između BAC i EC granica (narančasta boja). tada je razmjer učinka onečišćenja neizvjestan. Na svim postajama vrijednosti masenih udjela Hg u sedimentu su iznad BAC vrijednosti, dok je na postaji u Kaštelima količina Hg bila čak iznad EC kriterija za ljudsku prehranu (crveno), radi značajnog antropogenog zagađenja. Vrijednosti koncentracije Hg u tkivu školjkaša na ostalim postajama (narančasto) su između BAC vrijednosti i EC kriterija. Prema OSPAR kriterijima, koncentracije Cd u tkivu školjkaša su uglavnom tipične za nezagađena područja tim metalom (plava boja). Koncentracije olova u školjkašima su premašile EC kriterije na dvije postaje, Pula i Rijeka Rječina, vjerojatno zbog antropogenog utjecaja, dok su na ostalim postajama (osim unutar Linskog kanala, ušća Neretve kod Sv. Ivana te Rijeke Dubrovačke) maseni udjeli olova između BAC i EC vrijednosti.

2.6. Prijedlog praćenja (monitoringa) metala u sedimentima i dagnjama priobalnih i prijelaznih voda hrvatskog dijela Jadrana

Raspodjela navedenih koncentracija metala u sedimentima i tkivu školjkaša svakako pružaju uvid u prostornu raspodjelu metala duž Jadranske obale ukazujući na područja podložna jačim antropogenim pritiscima. Međutim, osim samih masenih udjela za procjenu opterećenosti sedimenata i morskih organizama metalima i općenito procjenu stanja okoliša nužno je odrediti i dodatne parametre. Za ispravnu interpretaciju razine koncentracija metala u sedimentima potrebno je uzeti u obzir i granulometrijske karakteristike sedimenta i udio organske tvari (TOC), a posebno je važno izmjeriti i koncentracije Al ili Li, tj. elemenata vezanih uz litogenu komponentu sedimenta. S obzirom na karbonatnu podlogu drenažnog područja većeg dijela jadranske obale, udio karbonata je još jedan parametar kojeg je potrebno uzeti u obzir pri interpretaciji razina koncentracija metala u sedimentu.

Navedene parametre trebalo bi mjeriti kako bi se za svako područje Jadrana, a podijelili smo ga na sjeverni, srednji i južni, mogle odrediti i pozadinske koncentracije (BC - *Background*



concentrations) koje su karakteristične za čiste prirodne uvjete u morskom okolišu. Naime, lokalni prirodni procesi kao što je geološka varijabilnost i uzlazne struje u priobalnim vodama vrlo često pridonose različitosti pozadinskih koncentracija metala. Posebno je važno mjerenje Al u sedimentima s obzirom da se masenih udjeli metala normaliziraju na postotak Al i na taj način dobivene vrijednosti usporediti s EAC kako bi se ocijenilo stanje morskog okoliša.



2.7. Literatura

Agencija za zaštitu okoliša (AZO), 2015. Baza podataka i pokazatelja stanja morskog okoliša, marikulture i ribarstva. <http://baltazar.izor.hr/azopub/bindex>

Beck, M., Dellwig, O., Schnetger, B., Brumsack, H.-J., 2008. Cycling of trace metals (Mn, Fe, Mo, U, V, Cr) in deep pore waters of intertidal flat sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 2822-2840.

Cheevaporn, V., San Diego-McGlone, M. L., 1997. Aluminium normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of the Gulf of Thailand. *Thammasat International Journal of Science and Technology* **2**, 37-46.

Cuculić, V., Cukrov, N., Kwokal, Ž., Mlakar, M., 2009. Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **81**, 311-320.

Cuculić, V., Ciglencečki-Jušić, I., Cukrov, N., Dautović, J., Grabar, I., 2015. Izvješće o radu na projektu JASPPer IMP 6/14. Institut Ruđer Bošković, Zagreb, 10 str.

Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, S., Hlača, B., Barišić, D., 2011. A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia *Marine Pollution Bulletin* **62**, 154-167.

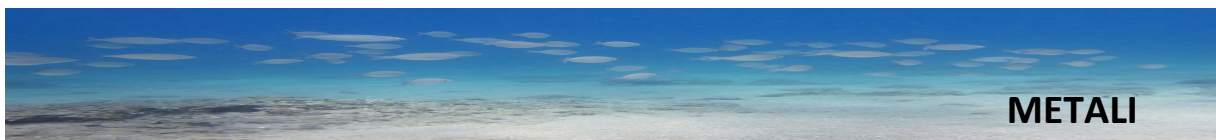
European Commission (EC), 2010. Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC). Guidance document No. 25: On chemical monitoring of sediment and biota under the Water framework directive.

Hirner, A., Kritsotakis, K., Tobschall, H., 1990. Metal-organic associations in sediments -1, comparison of unpolluted recent and ancient sediments and sediments affected by anthropogenic pollution. *Applied Geochemistry* **5**, 491-506.

Horowitz, A., Elrick, K., 1986. An evaluation of air elutriation for sediment particle size separation and subsequent chemical analysis. *Environmental Technology Letters* **7**, 17-26.

Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.L., 1995. Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. *Environmental Management* **19**, 81-97.

Martinčić, D., Kwokal, Ž., Branica, M., 1990. Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments II. The Krka river estuary and the Kornati islands (central Adriatic Sea). *Science of the Total Environment* **95**, 217-225.



Martinčić, D., Kwokal, Ž., Stoepler, M., Branica, M., 1989. Trace metals in sediments from the Adriatic Sea. *Science of the Total Environment* **84**, 135-147.

Obhodaš, J., Valković, V., Matjačić, L., Nađ, K., Sudac, D., 2012. Evaluation of elemental composition of sediments from the Adriatic Sea by using EDXRF technique. *Applied Radiation and Isotopes* **70**, 1392-1395.

OSPAR, 2009. Agreement on CEMP assessment criteria for the QSR 2010. OSPAR Commission.

OSPAR, 2009. Background Document on CEMP assessment criteria for the QSR 2010. OSPAR Commission.

OSPAR, 1999. JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Biota (Agreement 1999-02). OSPAR Commission, update 2010, revision 2012.

OSPAR, 2002. JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments (Agreement 2002-16). OSPAR Commission, update 2015.

OSPAR, 2004. OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCs) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota. OSPAR Commission.

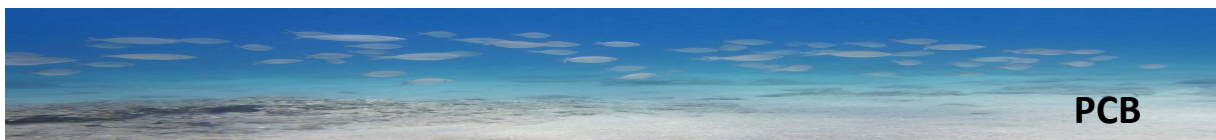
Salomons, W., Forstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle, New York, Springer-Verlag. 349.

Saxby, J., 1969. Metal-organic chemistry of the geochemical cycle. *Reviews of Pure and Applied Chemistry* **19**, 131-150.

Swanson, V., Frist, L., Radar, R., Jr., Huffman, C., Jr., 1966. Metal sorption by northwest Florida humate. *U.S. Geological Survey Professional Paper* **550-C**, 174- 177.

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

Young, L.B., Harvey, H.H., 1992. The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1175-1186.



3. POLIKLORIRANI BIFENILI

3.1. Uvod

Poliklorirani bifenili (PCB) pripadaju velikoj skupini sintetskih aromatskih spojeva koji se međusobno razlikuju u fizikalno–kemijskim i toksikološkim svojstvima te imaju tendenciju bioakumulacije i biomagnifikacije zbog njihove izrazite postojanosti u okolišu. a time i unutar hranidbenih lanaca. Čini ih 209 mogućih kongenera PCB-a ovisno o broju i položaju klorovih atoma u molekuli. Komercijalno su se počeli proizvoditi 1929. godine i nikad se nisu upotrebljavali kao pojedinačni spojevi već uvijek u smjesama koje se međusobno razlikuju po sadržaju klora. Toksikološka istraživanja pokazala su da toksičnost kongenera ovisi o broju i položaju klorovih atoma u molekuli (Tablica 3.1.). Saznanja o njihovoj toksičnosti utjecala su na istraživanja njihove raspodjele u ljudima i okolišu.

Tablica 3.1.. Kemijska imena sedam ključnih kongenera za okoliš po IUPAC-u. indikatora PCB-a.

KONGENER	KEMIJSKO IME
PCB-28	2,4,4' - triklorbifenil
PCB-52	2,2',5,5' - tetraklorbifenil
PCB-101	2,2',4,5,5'- pentaklorbifenil
PCB-118	2,3',4,4',5-pentaklorobifenil
PCB-138	2,2',3,4,4',5'- heksaklorbifenil
PCB-153	2,2',4,4',5,5'- heksaklorbifenil
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5'- heptaklorbifenil

Izvori zagađenja PCB-ima je njihova donedavna upotreba u elektroindustriji i kemijskoj industriji kao dielektrične tekućine u transformatorima i premazi u kondenzatorima. Osim u zatvorenim sustavima primjenjivali su se i u otvorenim hidrauličkim sustavima, kao dodaci mazivima i voskovima. kao plastifikatori u bojama. dodaci papiru za kopiranje, te kao usporivači gorenja. Zbog toga ljudi mogu biti izloženi PCB-ima preko zagađene vode i hrane (riba, meso i mliječni proizvodi). Proizvodnja i uporaba PCB-a je određenim zakonskim propisima ograničena.

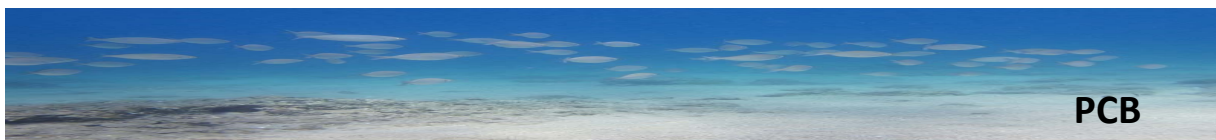


odnosno zabranjena u Europskoj Uniji i u Republici Hrvatskoj Odlukom Vlade o prihvaćanju nacionalnog plana za provedbu Stokholmske konvencije o postojanim organskim onečišćujućim tvarima iz 2008. godine te Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 146/12). Za sedimente na nacionalnoj razini ne postoji takav pravilnik. U Republici Hrvatskoj rizik od onečišćenja PCB-ima je još uvijek prisutan zbog vojnih djelovanja tijekom Domovinskog rata u kojem su oštećeni ili uništeni mnogi elektroenergetski, industrijski i drugi objekti iz kojih je došlo do istjecanja PCB-a.

Dosadašnja znanstvena istraživanja ukazuju na razne negativne učinke PCB-a na ljudsko zdravlje (Domingo, 2007). Razina PCB-a u vodi, tlu/sedimentu i živim organizmima ovisi o fizičko-kemijskim svojstvima i brojnim procesima u okolišu kao što su niska hlapljivost PCB-a, niska topljivost u vodi, lipofilnost, postojanost i sklonost biokoncentriranju. Dokazano je da PCB-i mogu poremetiti endokrinu homeostazu organizma i izazvati reproduktivnu toksičnost te da djeluju imunotoksično, neurotoksično, genotoksično (Carpenter, 2006). Stupanj toksičnosti pojedinog PCB kongenera uvelike ovisi o položaju i broju supstituiranih atoma klora. Najtoksičnijim se smatraju planarni PCB-i koji u orto položaju ne sadrže atome klora (ili sadrže jedan). Strukturna sličnost između planarnih kongenera i dioksina objašnjava njihov mehanizam djelovanja posredovan aril ugljikovodičnim receptorom (AhR), dok su neplanarni PCB-i slabi antagonisti AhR-a.

3.2. Pregled postojećih kriterija za ocjenu kvalitete okoliša s obzirom na koncentracije PCB-a

Kriteriji koji je razvio OSPAR (Oslo/Paris convention) (2004, 2009) za ocjenu kvalitete sedimenta i dagnji područje sjeverno-istočne Atlantske obale, temelje se na saznanjima o toksičnim učincima PCB-a na morske organizme i mikroorganizme. BAC i EAC vrijednosti za koncentracije PCB-a u sedimentu i dagnjama dane su u Tablici 3.2. (OSPAR, 2009). EAC vrijednosti predložene OSPAR-om (OSPAR, 2004) za koncentraciju PCB-a sedimentu i dagnjama prikazane u tablici 3.2., dok su BAC vrijednosti definirane samo za dagnje. Za koncentracije ukupnog PCB-a u sedimentima i vrijednosti ERL i ERM prikazane su u Tablici 3.3.



Tablica 3.2. Kriteriji za procjenu stanja okoliša s obzirom na PCB-ove u morskom sedimentu i dagnjama (OSPAR. 2009).

PCB kongeneri	PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg s.t.}$) sedimenti. normalizirani na 2.5% TOC			PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg s.t.}$) dagnje	
	BC/LC	BAC	< EAC	BAC	EAC ^{passive*}
PCB28	0.0/0.05	0.22	1.7	0.75	3.2
PCB52	0.0/0.05	0.12	2.7	0.75	5.4
PCB101	0.0/0.05	0.14	3.0	0.70	6.0
PCB118	0.0/0.05	0.17	0.6	0.75	1.2
PCB138	0.0/0.05	0.15	7.9	0.60	15.8
PCB153	0.0/0.05	0.19	40	0.60	80
PCB180	0.0/0.05	0.10	12	0.60	24

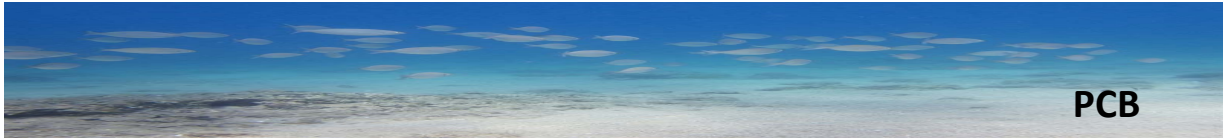
*EAC^{passive} – vrijednosti koje su normalizirane na lipide u tkivu dagnji i u ravnoteži su s EAC u sedimentima.

Tablica 3.3. Kriteriji procjene stanja okoliša za ukupni PCB u morskim sedimentima.

Onečišćujuća tvar	ERL ($\mu\text{g}/\text{kg s.t.}$)	ERM ($\mu\text{g}/\text{kg s.t.}$)	Literatura
Ukupni PCB	34.1	180	Fairey et al., 2001.
Ukupni PCB	22.7	180	S. McCready et al., 2006.

3.3. Analitičke metode za određivanje masenih udjela PCB-a u prirodnim uzorcima

Značajna količina dioksina i dioksinima sličnih PCB-a određuje se orijentacijskom metodom analize koja je validirana te se njome može analizirati velik broj uzoraka u kratkom vremenu. Prilikom uzorkovanja uzorci se moraju čuvati i prevoziti u spremnicima od stakla, aluminijske, polipropilena, odnosno polietilena. Skladištenje i prijevoz moraju biti provedeni tako da se očuva cjelovitost uzorka. Svaki se uzorak u laboratoriju osuši, sitno melje i pomiješa kako bi se uzorci homogenizirali (sito otvora 1 mm). Masa uzorka za ekstrakciju mora biti dovoljna da se zadovolji zahtjev vezan uz osjetljivost.

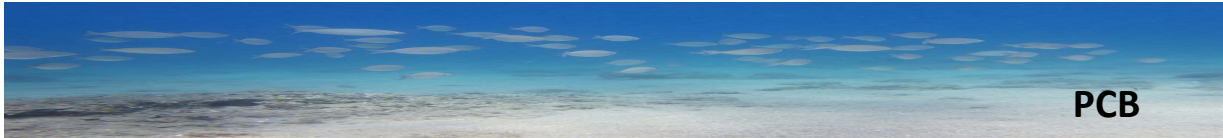


Osnovni zahtjevi za prihvaćanje analitičkih postupaka su visoka osjetljivost i niska granica detekcije, te visoka selektivnost (specifičnost) i točnost. Za većinu kongenera PCB-a dovoljna je osjetljivost u nanogramima (10 – 9 g). Metoda koja koristi vezani sustav plinske kromatografije i spektrometrije masa (GC/MS), mora razlikovati različite kongenere, toksične od ostalih kongenera. Orijentacijske metode mogu obuhvaćati biotestove i GC/MS metode; u potvrdnim metodama primjenjuje se vezani sustav plinske kromatografije visoke razlučivosti i spektrometrije masa visoke razlučivosti (HRGC/HRMS) (Muir and Sverko, 2006; Keith, 1996; je dao pregled US EPA metoda za PCB u sedimentima i biološkim materijalima. Wells and Hess (2000) su objavili revijalni članak o preporučenim metodama za separaciju i izolaciju PCB-a iz sedimenata, tala i biote, dok su de Boer and Law (2003) dali koristan pregled analitičke metodologije za PCB-ove.

3.4. Pregled dostupnih rezultata o raspodjeli PCB-a u sedimentima i dagnjama hrvatske obale Jadrana

Opasne tvari narušavaju ravnotežu ekosustava te narušavaju zdravlje svih organizama u hranidbenom lancu i čovjeka. Općenito, onečišćenje opasnim tvarima može biti rizično za vodeni okoliš ili čovjeka te nepoželjno djelovati na morski okoliš ili kakvoću proizvoda za ljudsku ishranu. S obzirom na zakonodavstvo Republike Hrvatske (RH), koje je reguliralo maksimalno dozvoljene koncentracije u bioti, ali ne u sedimentima moguća je usporedba s objavljenim podacima PCB spojeve (izraženi u ekvivalentima aroklora) u sedimentima s područja Mediterana (Gomez-Gutierrez et al., 2003). Na snazi je i Uredba o uspostavi okvira za djelovanje Republike Hrvatske u zaštiti morskog okoliša (NN 136/11). U okviru provedbe projekta "Zaštita od onečišćenja voda u priobalnom području - Program praćenja stanja Jadranskog mora II. faza", u razdoblju od 2005. do 2013. godine provodilo se praćenje na 18 postaja na nacionalnoj razini za stalnu procjenu stanja Jadranskog mora u okviru provedbe zahtjeva Okvirne direktive o morskoj strategiji.

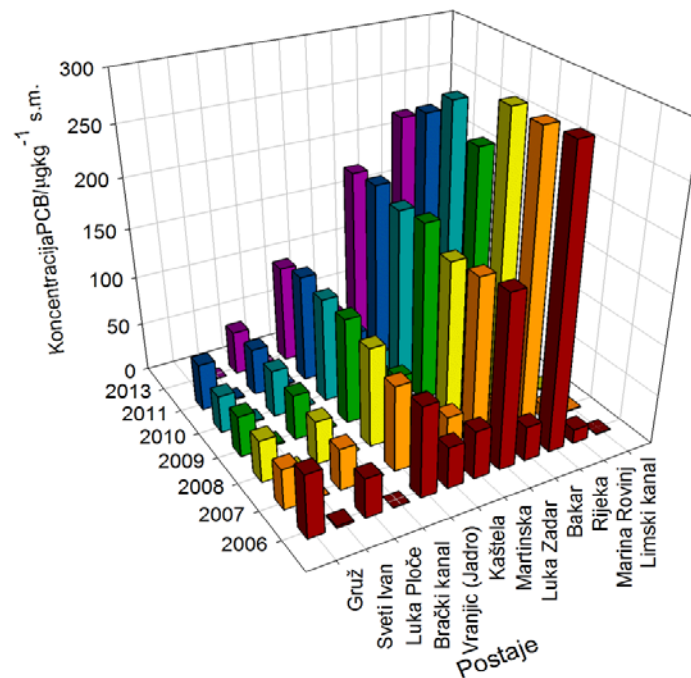
Razine ukupnog PCB-a u sedimentima i školjkama dane su u članku Picera (2000) u kojima da je dan pregled razina i trendova PCB-a u sedimentima Jadrana s područja Istre, luke Rijeka,



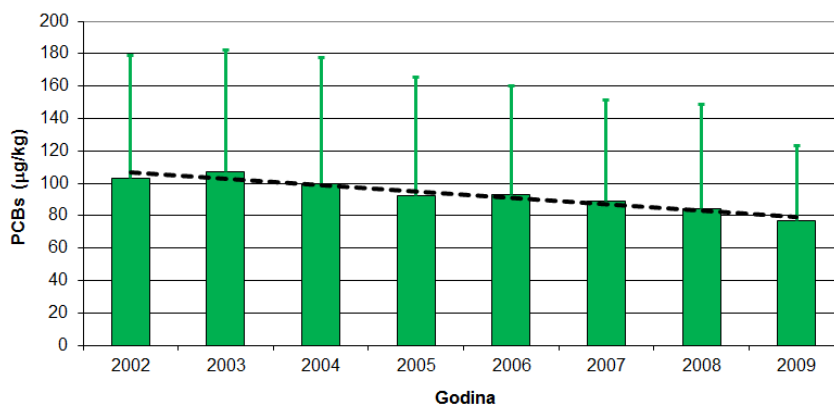
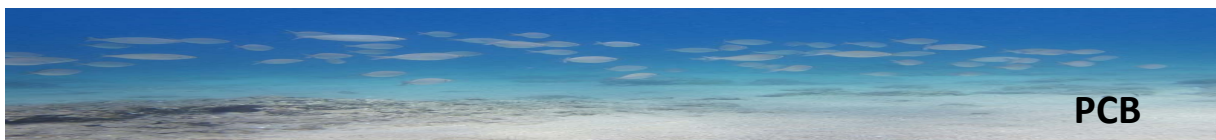
Zadra, Vranskog jezera i Rijeke Dubrovačke (Picer i Picer, 1991. 1993.) i dagnjama (UNEP, 1994; Picer i Picer, 1995; Bolognari et al., 1979).

3.4.1. Pregled raspodjele koncentracija PCB-a u površinskim sedimentima

U sedimentima mjerene su vrijednosti masenih udjela ukupnog PCB-a (PCBx) (AZO). a u dagnjama maseni udjeli 7 pojedinačnih kongenera (IOR, 2014).

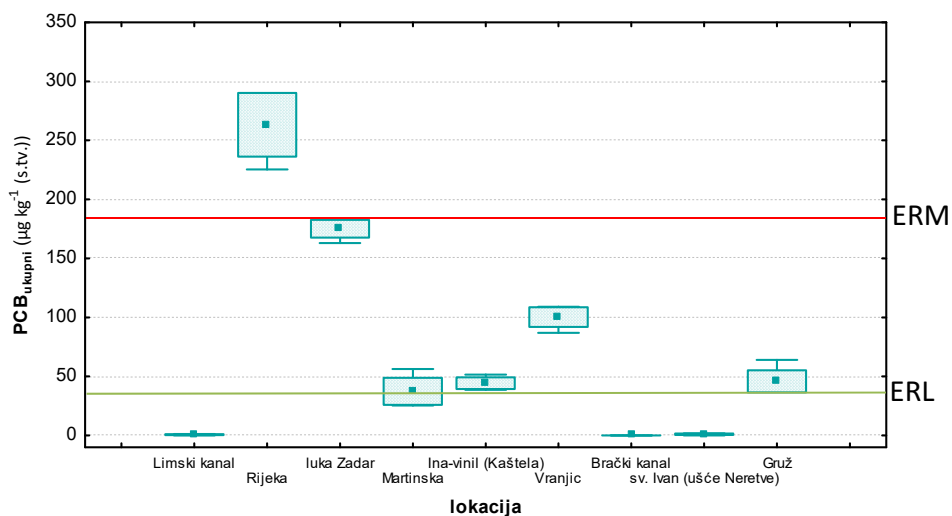


Slika 3.1. Raspodjela koncentracija ukupnog PCB-a u površinskim sedimentima priobalnih voda Jadrana po godinama i postajama.



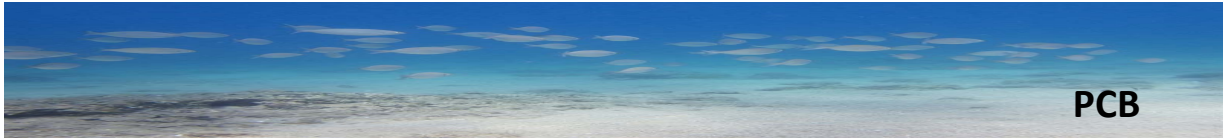
Slika 3.2. Trend prosječnih koncentracija ukupnog PCB-a u površinskim sedimentima Jadrana.

Raspodjela masenih udjela ukupnog PCB-a u površinskim sedimentima pokazuje trend opadanja (Slika 3.2.), s napomenom da je zagađenje je posebno naglašeno u lukama Zadar i Rijeka (Slika 3.1.).



Slika 3.3. Raspodjela ukupnih koncentracija PCB-a u površinskim sedimentima (srednja vrijednost, standardna devijacija, minimum i maksimum); ERL i ERM (McCready et al., 2006).

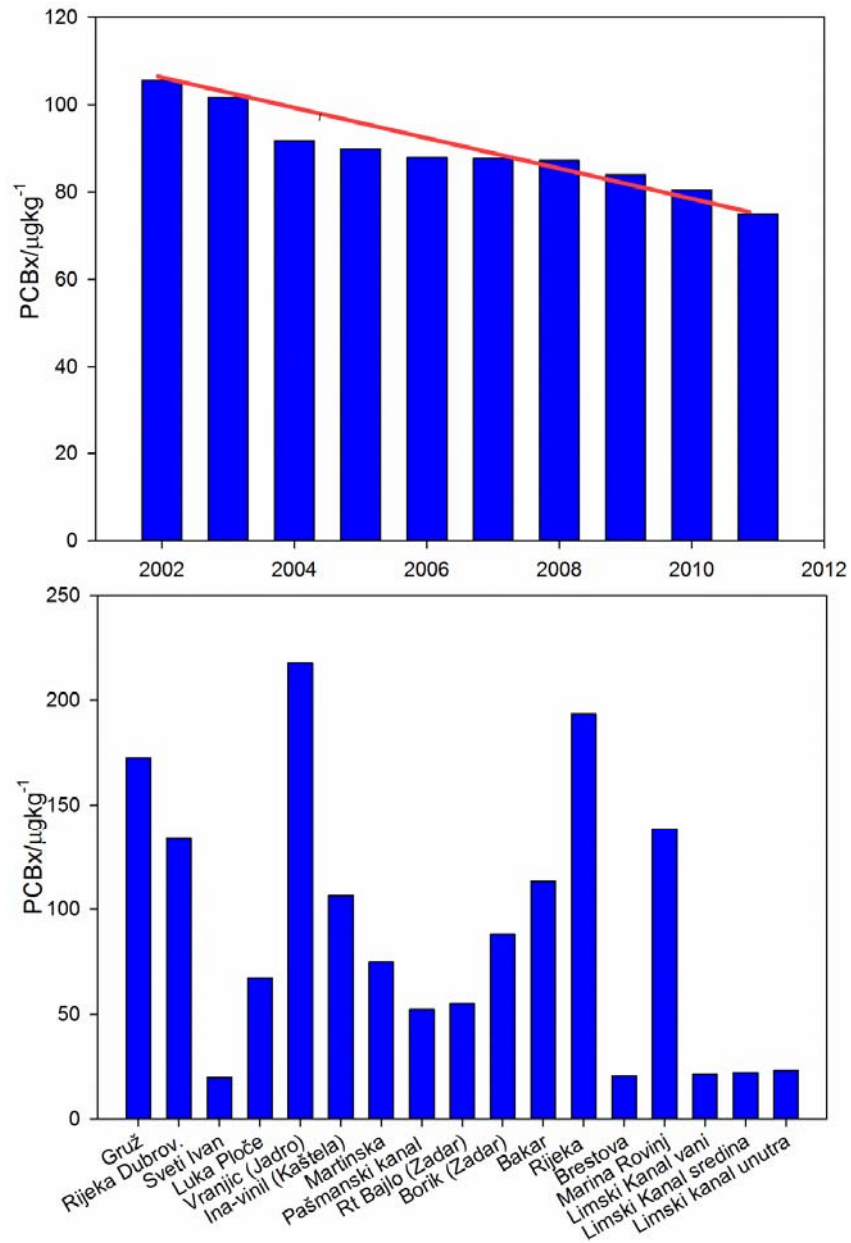
Prosječne koncentracije ukupnog PCB-a u površinskim sedimentima kreću se od $<1.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ do $263.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Slika 3.4). Najmanje koncentracije izmjerene su u površinskom sedimentu Limskog kanala, sv. Ivana na ušću Neretve i Bračkog zaljeva, dok su najzagađeniji uzorci sedimenta prikupljeni u luci Rijeka te luci Zadar. Povišene koncentracije ukupnog PCB-a izmjerene su i u



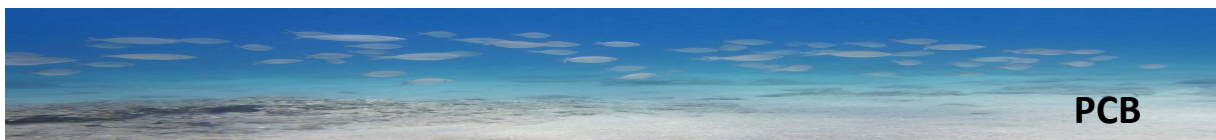
Vranjicu na ušću rijeke Jadro, s prosječnom vrijednosti $100.33 \mu\text{g kg}^{-1}$. Na ostalim postajama. prosječne vrijednosti kretale su se između 37.45 , 44.3 i $45.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ koje se odnose na Martinsku kod Šibenika, Kaštelanski zaljev i Grušku luku. Stoga bi se površinski sediment Limskog zaljeva mogao uzeti kao referentni.

3.4.2. Raspodjela koncentracija PCB-a u dagnjama

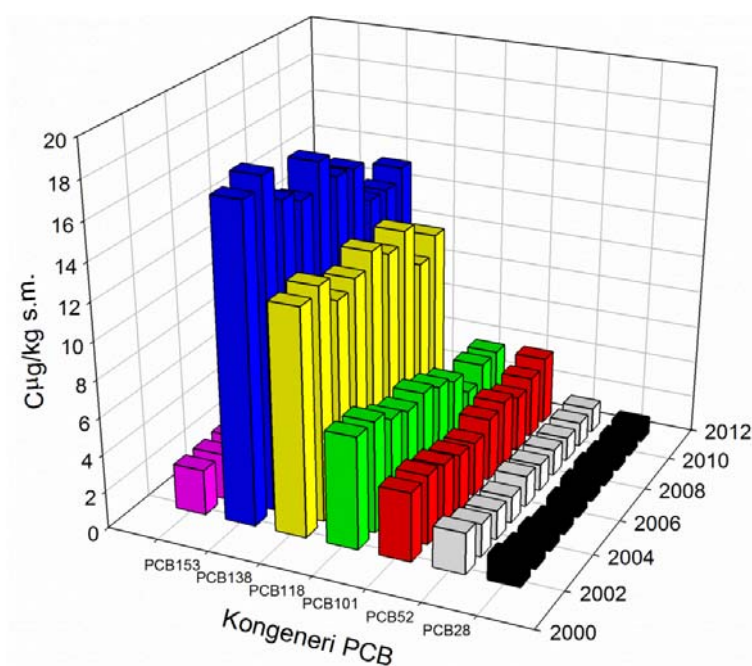
Prema dostupnim podacima mjerene su ukupne koncentracije PCB-a (AZO) i koncentracije 7 kongenera PCB-a (IOR. 2014) u dagnjama kao indikatorskim organizmima. Prosječne koncentracije ukupnog PCB-a u dagnjama po godinama pokazuju postupan pad u razdoblju od 2002. do 2012. godine (Slika 3.4.). Po postajama vrlo visoke prosječne koncentracije uočene su u Gruškoj luci, Rijeci Dubrovačkoj, Vranjicu, luci Rijeka i marini Rovinj, a najmanje na ušću Neretve i u Limskom kanalu.



Slika 3.4. A) Trend prosječnih koncentracija ukupnog PCB-a u suhoj tvari dagnji; B) Raspodjela prosječnih koncentracija ukupnog PCB-a u dagnjama Jadrana po postajama.



Od 7 mjerenih kongenera PCB-a u dagnjama 118 ima najveću toksičnost, a 153 je prisutan s najvećim masenim udjelima. tako da se obično ta dva kongenera koriste pri procjeni stupnja onečišćenja PCB-ovima. Na slici 3.5. prikazana je raspodjela prosječnih masenih udjela 7 kongenera PCB-a po godinama u dagnjama uzorkovanih na 18 lokacija u Jadranu.



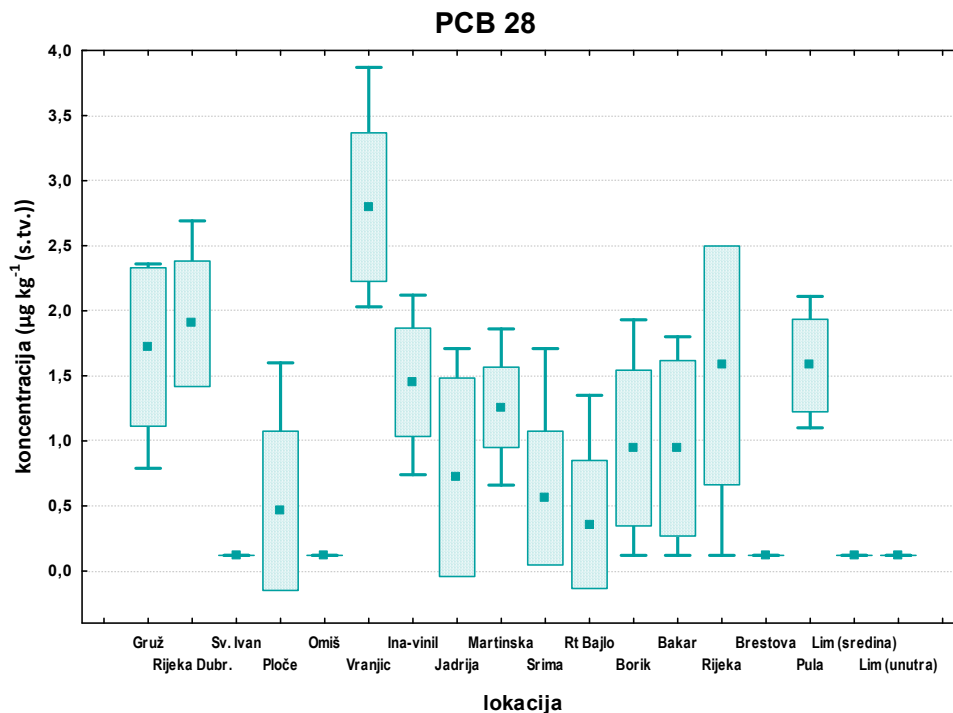
Slika 3.5. Raspodjela prosječnih masenih udjela 7 kongenera PCB-a po godinama u dagnjama uzorkovanim na 18 lokacija u Jadranu.

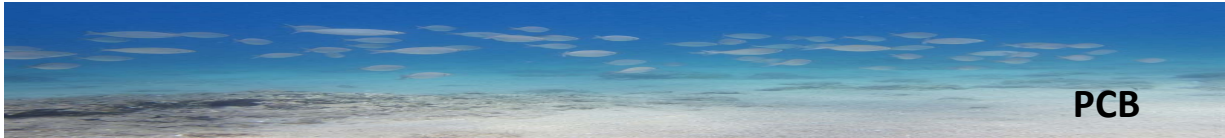
U dagnjama su mjereni maseni udjeli 7 kongenera PCB-a u suhoj tvari dagnji i statističkom obradom dobivene su srednje vrijednosti, maksimum i minimum (Slika 3.6.). Kao što je već napomenuto kongener 118 ima najveću toksičnost, a 153 je prisutan s najvećim udjelima, pa su ta dva kongenera najčešće korištena su pri procjeni stupnja onečišćenja PCB-ovima u tkivu dagnji. Najmanje srednje koncentracije PCB 118 nađene su u tkivu dagnji u Limskom kanalu i sv. Ivan (ušće Neretve), $<0.12 \mu\text{g kg}^{-1}$. Najviši maseni udjeli PCB 118 izmjereni su na postaji Vranjic 15.5 i luka Rijeka $12.29 \mu\text{g kg}^{-1}$ uz napomenu da od 2002. do 2011. postupno opadaju. Taj kongener na gotovo svim lokacijama na kojima je mjereno u dagnjama ima trend opadanja (Jadrija, Martinska,



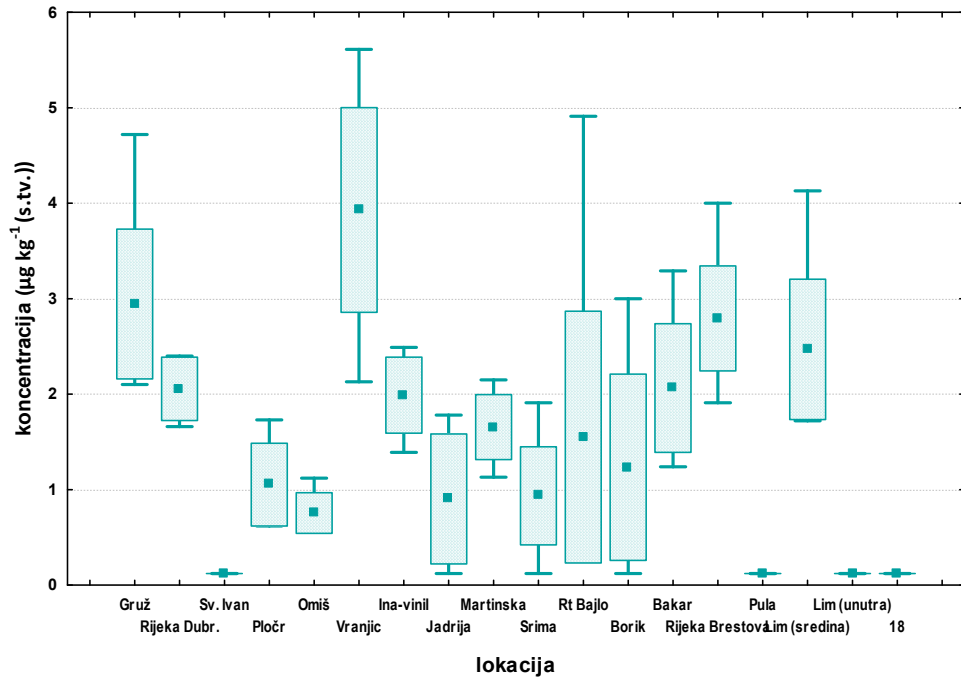
luka Zadar, Bakarski zaljev i Pula). Najveća izmjerena srednja vrijednost kongenera PCB 153 u dagnjama nađena je u luci Rijeka $30.33 \mu\text{g kg}^{-1}$ i Vranjic (Kaštelanski zaljev) $33.53 \mu\text{g kg}^{-1}$, dok je najmanja srednja vrijednost nađena na postaji sv. Ivan 3.2 i u Limskom kanalu $4.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ za koje smo napomenuli da su u površinskim sedimentima nađene i najniže srednje vrijednosti ukupnog PCB-a (Slika 3.5.). Na ostalim postajama srednje vrijednosti kongenera 153 u dagnjama kreću se od $9.54 \mu\text{g kg}^{-1}$ u luci Zadar do $20.29 \mu\text{g kg}^{-1}$ u Bakarskom zaljevu. Maseni udjeli tog kongenera u dagnjama također opadaju od 2002. do 2011. (Martinska, Luka Zadar, Bakarski zaljev, Luka Rijeka i Luka Rijeka).

Na slici 3.8. prikazani su statistički obrađeni podatci masenih udjela pojedinih kongenera PCB-a u dagnjama koji prikazuju njihove prosječne vrijednosti te postaje na kojima su te vrijednosti iznad EAC vrijednosti po OSPAR-u (2009).

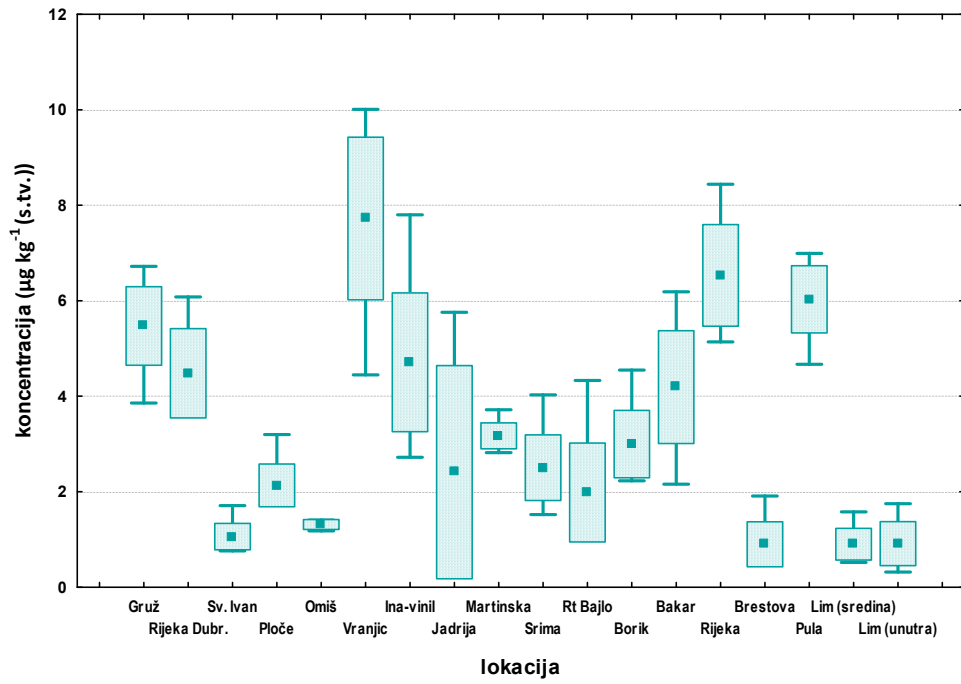


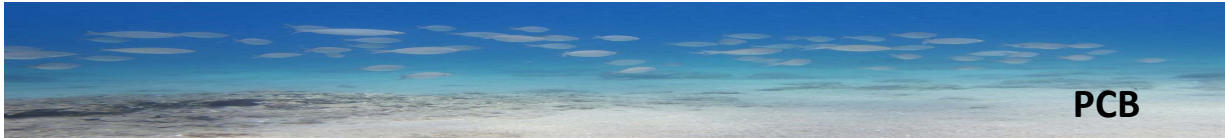


PCB 52



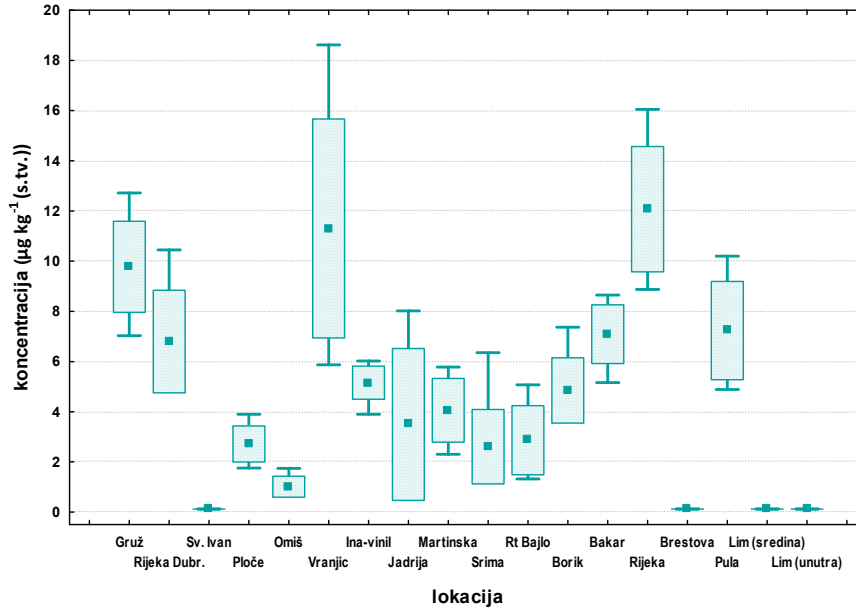
PCB 101



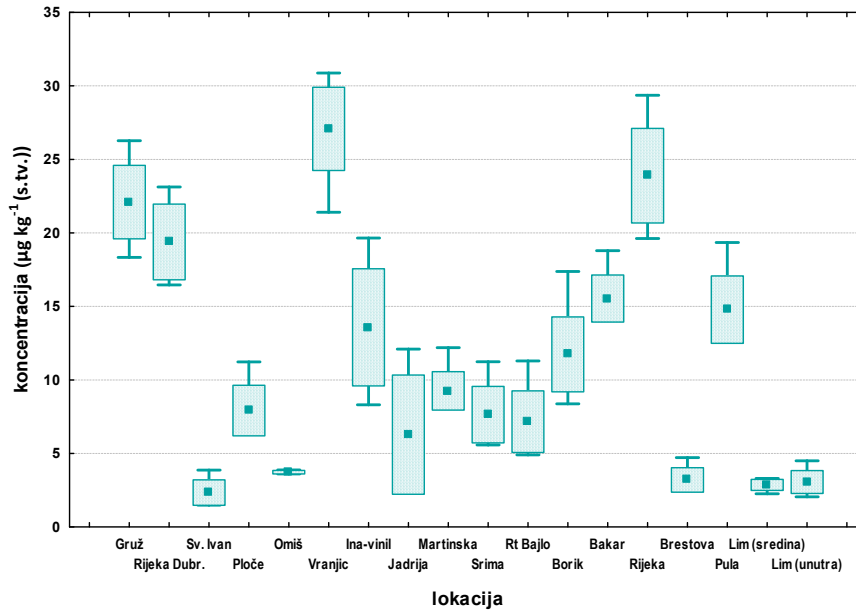


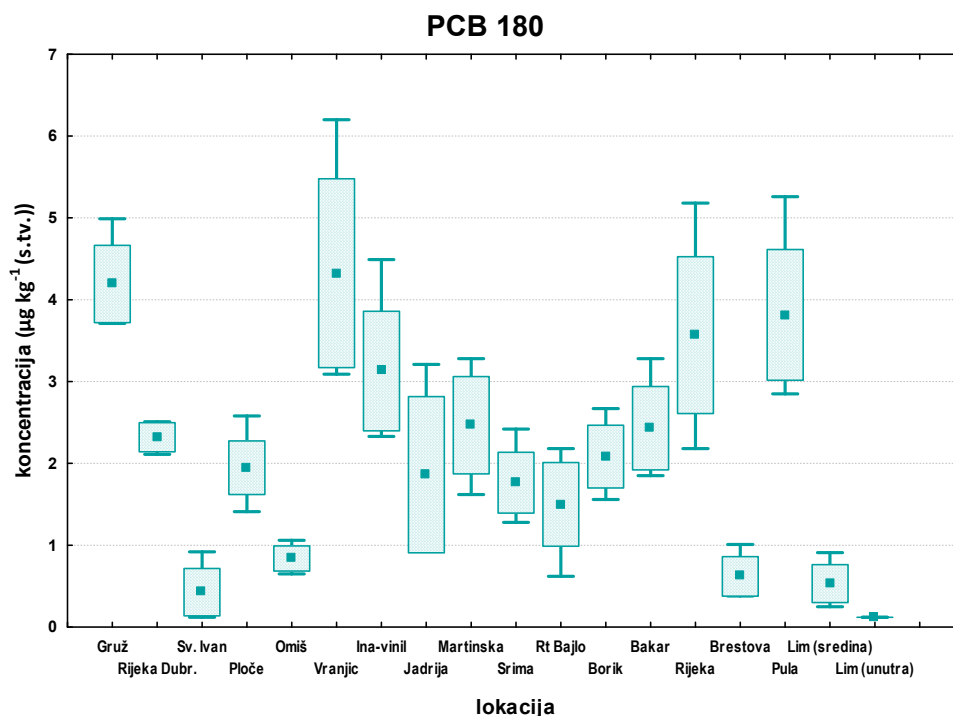
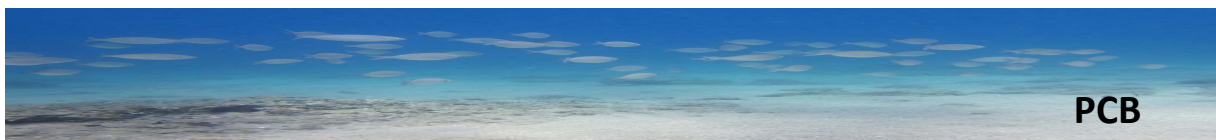
PCB

PCB 118



PCB 138



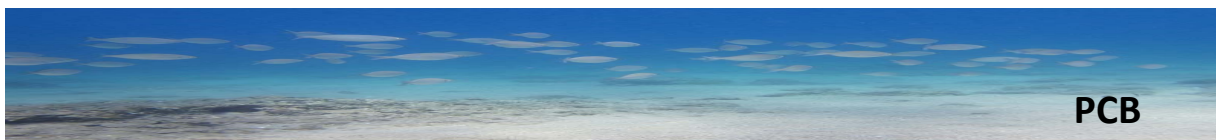


Slika 3.6. Raspodjela prosječnih koncentracija kongenera PCB-a u dagnjama za razdoblje 2002.-2012. (srednja vrijednost, standardna devijacija, minimum i maksimum).

3.5. Ocjena stupnja zagađenja priobalnog morskog okoliša hrvatskog dijela Jadrana PCB-ima

S obzirom da u dostupnoj literaturi nema podataka o kriterijima za ocjenu stupnja zagađenja sedimenata i dagnji pojedinim kongenerima PCB-a osim onih koje je razvio OSPAR, predlaže se da se ti kriteriji prihvate kao kriteriji za ocjenu stupnja zagađenja PCB-a u Hrvatskoj. Predložene EAC vrijednosti definirane su na temelju podataka dobivenih toksikološkim studijama i studijama utjecaja PCB-a na morski okoliš koje su provedene u okviru višegodišnjeg praćenja stanja zagađenja obalnog područja sjeverno-istočnog Atlantika, kao i dostupne znanstvene literature (OSPAR, 2004, 2009). Većina mediteranskih zemalja uključujući Republiku Hrvatsku je, prilikom ocjene DOS-a ("dobrog stanja okoliša") u obalnom području, koristila spomenute kriterije.

Fairey sa suradnicima (2001) i McCready sa suradnicima (2006) su definirali ERL i ERM vrijednosti za koncentracije ukupnog PCB-a koje iznose 22.7 µg kg⁻¹ s.t. odnosno 34.1 µg kg⁻¹ s.t.



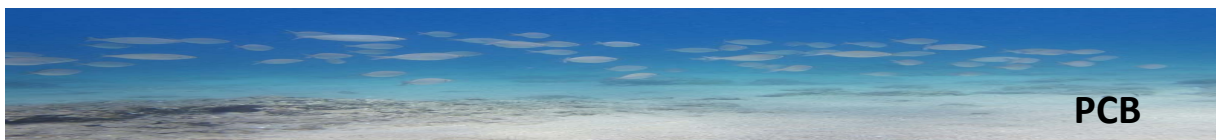
za ERL i $180 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.t. za ERM (Tablica 3.3.). Prema tim vrijednostima procjenjeno je stanje sedimenata s obzirom na ukupni PCB (Tablica 3.4.).

Tablica 3.4. Prikaz ocjene stupnja zagađenja sedimenata prema kriterijima Fairey-a (2001) i McCready-a (2006) (Tablica 3.3.) na temelju izmjerenih koncentracija ukupnog PCB-a (AZO).

Postaja	PCB _{uk} /μgkg ⁻¹ s.t.						
	2013	2011	2010	2009	2008	2007	2006
Limski kanal	0.12		1.33	1.04	0.8	0.6	0.6
Rijeka	225.38	243.25	267.87	239.67	289	287	290
Luka Zadar	180	184	176	181	163	168	174
Martinska	56.3	25.35	34.79	31.97	26.76	38	49
Ina-vinil (Kaštela)		51.48	46.07	47.65	38.62	40	42
Vranjic (Jadro)	99.46	109.07	106.44	107.67	100.64	87	92
Brački kanal	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
Sveti Ivan (ušće Neretve)	0.12	0.82	1.54	1.72	0.76	0.7	1.6
Gruž		47.51	38.08	41.65	43.17	41	64

■ < ERL; ■ <ERM; ■ > ERM

Vrijednosti ukupnog PCB-a u sedimentima na većini lokacija prelazi ERL. osim u Limskom kanalu i na ušću Neretve, dapače u luci Rijeka vrijednosti izmjerenog ukupnog PCB-a značajno prelaze i vrijednosti ERM-a.



Tablica 3.5. Prikaz prosječnih koncentracija kongenera PCB-a u dagnjama od 2002.-2011. i procjena stanja okoliša prema OSPAR-u (IOR, 2014).

Postaja	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180
Limski kanal un.	0.12	0.12	0.91	0.12	3.06	4.82	0.12
Limski kanal sr.	0.12	0.12	0.90	0.12	2.86	4.20	0.53
Pula	1.58	2.47	6.03	7.23	14.79	19.76	3.81
Rijeka	1.58	2.79	6.46	12.29	23.90	30.33	3.57
Bakar	0.94	2.06	4.19	7.28	15.71	20.29	2.43
Zadar	0.36	1.55	1.99	2.86	7.17	9.54	1.50
Martinska	1.26	1.65	3.17	4.06	9.26	13.10	2.47
INA-Vinil	1.45	1.99	4.71	5.16	13.58	18.68	3.13
Jadrija	0.72	0.90	2.41	3.50	6.29	10.75	1.86
Vranjic	2.80	3.93	7.72	11.30	27.08	32.92	4.33
Omiš	0.12	0.75	1.31	1.01	3.73	5.39	0.84
Ploče	0.46	1.05	2.13	2.71	7.92	11.51	1.95
Sveti Ivan	0.12	0.12	1.06	0.12	2.34	2.98	0.43
Rijeka Dubrovačka	1.90	2.06	4.48	8.89	19.39	23.49	2.32
Gruž	1.72	2.94	5.47	9.78	22.10	27.81	4.19

■ < BAC ; ■ > BAC < EAC; ■ >EAC

U tablici 3.5. prikazani su prosječni udjeli za 7 kongenera izmjerenih u dagnjama u razdoblju 2002.-2011. godine. te su naznačene BAC i EAC vrijednosti prema kriterijima OSPAR-a (2009) (Tablica 3.2.) Na gotovo svim lokacijama udjeli PCB-a u dagnjama su bili značajno viši od BAC vrijednosti osim u Limskom kanalu. Uzimajući u obzir izmjerene ukupne masene udjele PCB-ova, odnosno zbroj 7 kongenera, vrijednosti prelaze granicu nakon koje se mogu očekivati toksični efekti (OSPAR, 2009). 7 kongenera PCB-a u uzorcima dagnji i uočeno je da 17 % prelazi EAC, s tim da 70 % uzoraka prelazi EAC za najtoksičniji kongener PCB118 (IOR, 2014). Iz toga možemo zaključiti da stanje morskog okoliša nije zadovoljavajuće s obzirom na masene udjele kongenera PCB-a u dagnjama. U Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih zagađivala u hrani (NN 146/2012) za dagnje te granične vrijednosti nisu navedene, odnosno navodi se samo suma 7 kongenera i to za mokre težine biote. BAC vrijednosti za dagnje predstavljaju onu koncentraciju koja je vrlo blizu nultog zagađenja te se ta područja mogu smatrati nezagađenim PCB-ima. Dakle,



za utvrđivanje prisutnosti zagađenja i ocjenu toksičnog djelovanja PCB-a u zagađenom okolišu, kao osnovnog cilja praćenja stanja i zaštite okoliša, predlaže se koristiti definirane EAC vrijednosti za dagnje i sediment.

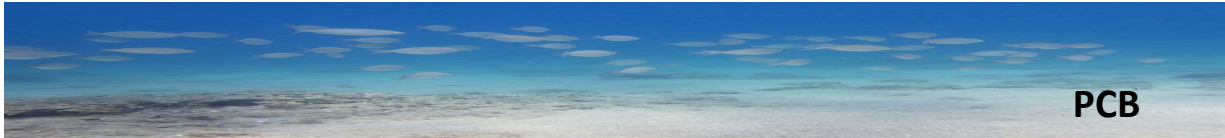
3.6. Prijedlog kriterija za ocjenu kvalitete sedimenata i dagnji s obzirom na PCB

S obzirom da u dostupnoj literaturi nema podataka o kriterijima za ocjenu stupnja zagađenja PCB-ima, odnosno njihovih 7 kongenera osim onih koje je razvio OSPAR (2004, 2009). predlaže se da se ti kriteriji prihvate kao kriteriji za ocjenu stupnja zagađenja PCB-ima u Republici Hrvatskoj. Većina mediteranskih zemalja prilikom ocjene DOS-a ("dobrog stanja okoliša") u obalnom području, koristi spomenute kriterije.

S obzirom da se PCB-i u okoliš unose isključivo antropogenim aktivnostima, njegova prirodna koncentracija je nula te bi i u našoj legislativi pozadinsku koncentraciju kongenera PCB-a to trebalo tako definirati i za sediment i dagnje. U morskom ekosustavu u kojem postoje antropogeni pritisci, a time zagađenje PCB-ima predlaže se korištenje definirane EAC vrijednosti prema OSPAR-u (2009) za sediment i dagnje u svrhu ocjene stanja morskog okoliša.

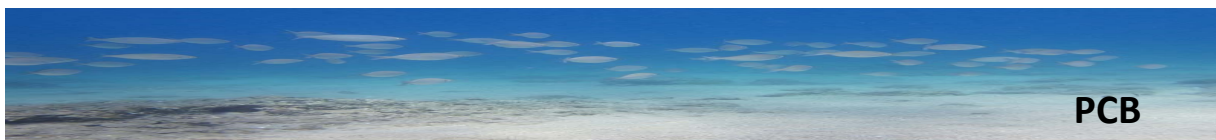
Ustanovljeno trenutno stanje zagađenje sedimenata i dagnji ukupnim PCB-om te pojedinačnim PCB-ovima (7 kongenera u dagnjama) u priobalnim i prijelaznim vodama hrvatskog dijela Jadrana. Rezultati su dovoljni za približnu procjenu stanja Jadrana uz hrvatsku obalu što zahtijeva nužnost sustavnog monitoringa.

Prvenstveno bi trebalo odrediti trenutne koncentracije 7 kongenera PCB-a u sedimentu, jer su akumulirani u površinskim sedimentima i stalan su izvor zagađenja vodenog stupca. Stupanj zagađenja sedimenta kongenerima PCB-a trebalo bi pratiti uz cijelu obalu u prijelaznim i priobalnim vodama, uz posebnu napomenu da bi se uz mjerenje PCB-ova svakako trebamo mjeriti i udio organskog ugljika (TOC) kako bi se vrijednosti mogle normalizirati prema dobivenom TOC-u u svakom pojedinom uzorku te tek tada pomnožiti s prosječnom vrijednosti TOC-a koja je karakteristična za svako pojedino područje. Posebnu pažnju trebalo bi posvetiti sedimentima u lukama (Rovinj, Pula, Rijeka, Zadar, Šibenik, Split i Dubrovnik). Naime, TOC prilikom tumačenja koncentracija PCB-a igra značajnu ulogu u akumulaciji i zadržavanju PCB-ova u sedimentu. Time



će se izbjeći pogrešno tumačenje rezultata prilikom procjene zagađenja neke lokacije PCB-ovima, jer u sedimentima koji imaju visok udjel TOC-a mogu uspješnije adsorbirati organska zagađivala, što znači da njihove izmjerene visoke koncentracije ne moraju biti posljedica većeg unosa PCB-ova u morski okoliš.

PCB-ovi u dagnjama kao indikatorskom organizmu su pouzdan pokazatelj stupnja zagađenja morskog okoliša, čime bi se omogućilo praćenje vremenskog trenda njihovih koncentracija. Mjerenje koncentracije 7 kongenera PCB-a u Jadranskom sedimentu na pojedinim postajama predlaže se jedanput godišnje, dok bi ih u dagnjama bilo preporučljivo određivati 1-2 puta godišnje kako bi se pratile moguće sezonske promjene u razini zagađenja.



3.7. Literatura:

Agencija za zaštitu okoliša: Baza pokazatelja stanja morskog okoliša, marikulture i ribarstva. <http://baltazar.izor.hr/azopub/bindex>.

de Boer, J., Law, R. J., 2003. Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr., A* **1000**, 223-251.

Bolognari, A., Ferro, R., Fossato, V.U., Piatelli, M., Renzoni, A., Viviani, R., 1979. *Journ. Etud. Pollut. CIESM* **4**, 667- 669.

Carpenter, D.O., 2006. Polychlorinated biphenyls (PCBs): routes of exposure and effects on human health. *Rev. Environ. Health* **21**, 1-23.

Domingo, J.L., Bocio, A., 2007. Levels of PCDD/PCDFs and PCBs in edible marine species and human intake: A literature review. *Environment International* **33**, 397–405.

Gomez-Gutierrez, A., Garnacho, E., Bayona, J.M., Albaiges, J., 2007. Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants. *Environmental Pollution* **148**, 396-408.

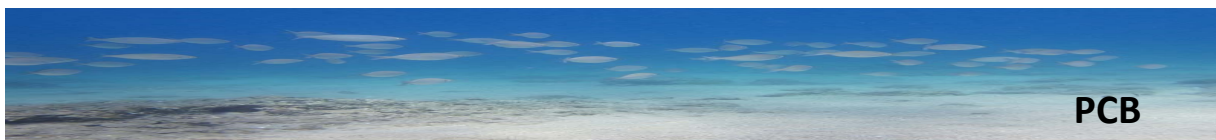
Fairey, R., Long, E.R., Roberts, C. A., Anderson, B.S., Bryn, M.P., Hunt, J.W., Puckett, H.R., Wilson, C.J., 2001. An evaluation of methods for calculating mean sediment quality guideline quotients as indicators of contamination and acute toxicity to amphipods by chemical mixtures. *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**, 2276–2286.

Institut za oceanografiju i ribarstvo, 2014. Skup značajki dobrog stanja okoliša za morske vode pod suverenitetom republike hrvatske i skup ciljeva u zaštiti morskog okoliša i s njima povezanih pokazatelja. Str. 111.

Keith, L.H., 1996. Compilation of EPA's sampling and analysis methods. 2nd edn. CRC Press. Boca Raton, Florida, USA.

McCready, S., Birch, G.F., Long E.R., 2006. Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour. Australia and vicinity — A chemical dataset for evaluating sediment quality guidelines. *Environment International* **32**, 455 – 465.

Muir, D., Sverko, E., 2006. Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal. *Anal. Bioanal. Chem.* **386**, 769-789.



OSPAR, 2009, CEMP assessment report; 2008/2009. Assessment of trends and concentrations of selected hazardous substances in sediments and biota. OSPAR commission, London.

Picer, M., Picer, N., 1991. Long-term trends of DDTs and PCBs in sediment samples collected from the eastern adriatic coastal waters. *Environ. Contam. Toxicol.* **47**, 864–873.

Picer, M., Picer, N., 1993. Levels of some high molecular chlorinated hydrocarbons in sediment samples from the eastern Adriatic coastal waters. *Water Air Soil Pollut.* **68**, 435–447.

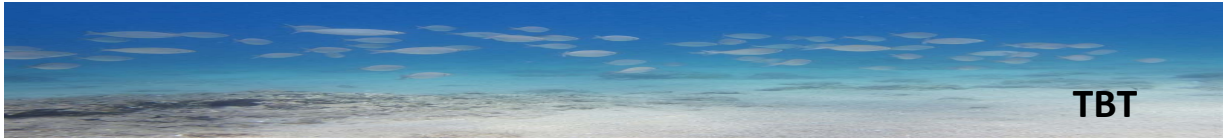
Picer, M., Picer, N., 1995. Levels and long-term trends of polychlorinated biphenyls and DDTs in mussels collected from the eastern Adriatic coastal waters. *Water research* **29**, 2707-2719.

Picer, M., 2000. DDTs and PCBs in the Adriatic Sea. *Croat.Chim.Acta* **73**, 123-186.

UNEP, 1994. Monitoring Programme of the Eastern Adriatic Coastal Area. Report for 1983–1991. MAP Technical Report Series No. 86, Athens.

Wells, D.E., Hess, P., 2000. Separation, clean-up and recoveries of persistent trace organic contaminants from soils, sediment and biological matrices. In: Barceló E (ed) Sample handling and trace analysis of pollutants, techniques, applications and quality assurance. Elsevier, Amsterdam. str. 73–116.

Wells, D.E., Hess, P., 2000. Determination and evaluation of chlorinated biphenyls. In: Barceló E (ed) Sample handling and trace analysis of pollutants. techniques. applications and quality assurance. Elsevier, Amsterdam, str. 239–285.



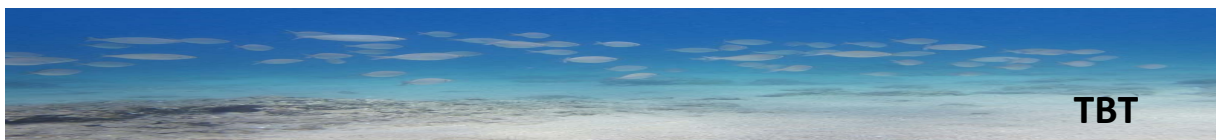
4. TRIBUTILKOSITAR

4.1. Uvod

Prisutnost tributilkositra (TBT. eng. *tributyltin*) u okolišu isključivo je antropogenog karaktera. Nalazi se u morskom i slatkovodnom okolišu. u bioti. sedimentima i tlu, dok je u atmosferi slabo postojan uslijed brze razgradnje fotolizom. Njegova komercijalna primjena vezana je ponajviše uz njegova toksična svojstva pa se koristi u raznim biocidima, insekticidima i pesticidima. Njegova najveća primjena kao biocidnog sredstva odnosi se na protuobraštajne boje u čijoj se formulaciji koristi od 1960-tih godina i time se direktno unosi u morski okoliš (Hoch, 2001). Protuobraštajne boje sprječavaju naseljavanje i rast različitih obraštajnih zajednica na brodovima i drugim konstrukcijama uronjenim u vodu. Nakupljanje obraštaja na brodovima predstavlja problem u pomorskom prometu jer uzrokuje povećanje otpora plovila pri kretanju kroz vodu što za posljedicu ima povećanu potrošnju goriva. Osim u protuobraštajnim bojama, tributilkositar se u morski okoliš unosi i putem komunalnih i industrijskih otpadnih vode te procjednih vode s odlagališta otpada, ali taj unos je mnogo manje značajan i najčešće zanemariv za morski okoliš.

Nakon što je unesen u morski okoliš, tributilkositar podliježe mikrobiološkoj i fotolitičkoj razgradnji na manje supstituirane spojeve (dibutilkositar (DBT) i monobutilkositar (MBT)). bioakumulaciji od strane vodenih organizama te adsorpciji na partikulatnu tvar čijim taloženjem dospijeva u sediment. Međutim, njegova adsorpcija na partikulatnu tvar i sediment reverzibilan je proces te uslijed resuspenzije sedimenta on dospijeva nazad u vodeni stupac. S obzirom na veliku stabilnost i sporu razgradnja TBT-a u sedimentu (vrijeme poluživota iznosi od jedne do nekoliko desetaka godina), sediment se smatra dugotrajnim izvorom TBT-a za zagađenje cijelog morskog ekosustava (Hoch, 2001).

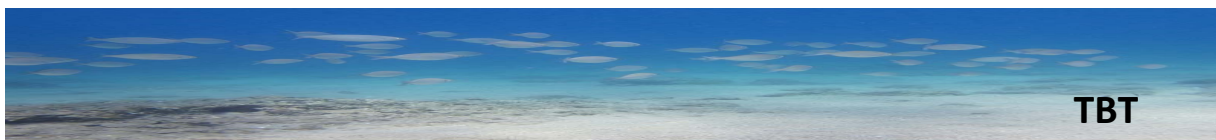
Prednost protuobraštajnih boja na bazi TBT-a spram ostalih protuobraštajnih boja je u izrazito djelotvornoj toksičnosti prema širokom rasponu obraštajnih zajednica već pri niskim koncentracijama od 0.01 do 1 mg L⁻¹ (5-10 puta manja koncentracija nego u slučaju bakrovog oksida), pri čemu ih nije potrebno miješati s drugi biocidnim sredstvima, a isti premaz djelotvoran



je i do 5 godina (Omae, 2003). Zbog navedenih prednosti, boje na bazi TBT-a smatraju se najučinkovitijim ikada korištenim protuobraštajnim premazom. Međutim, sredinom 1980-tih utvrđena je njihova izrazita toksičnost prema mnogim neciljanim vodenim organizmima. Do danas je ustanovljeno kako prisutnost TBT-a u morskom okolišu, između ostalog, uzrokuje usporavanje rasta dagnji, zadebljanje ljuske kamenica i anomalije pri njihovom rastu, smanjivanje populacija pojedinih školjki, imunološku disfunkciju kod riba, povećanje smrtnosti larvi riba te smanjivanje populacije zooplanktona i algi (Hoch, 2001). Ipak, najštetnijim toksičnim učinkom TBT-a smatra se razvoj imposeksa u gastropodama već pri izrazito niskoj koncentraciji TBT-a u vodi od 0.4-2 ng(Sn) L⁻¹ (Omae, 2003). Imposeks je definiran kao razvoj muških spolnih organa na ženskim jedinkama što za posljedicu ima sterilnost ženskih jedinki te moguće lokalno izumiranje vrste. Uslijed navedenog, tributilkositar se danas smatra jednim od najtoksičnijih antropogenih spojeva ikad namjerno unošenih u vodeni okoliš (Omae, 2003), a od 2000. godine uvršten je na listu prioriternih zagađivala Europske Unije (Commission Directive, 2000/62/EC). *International Maritime Organization* (IMO) je 2001. godine donijela Međunarodnu konvenciju o kontroliranju uporabe štetnih protuobraštajnih boja prema kojoj od siječnja 2003. godine protuobraštajne boje na bazi TBT-a ne smiju biti nanošene na brodove, a do siječnja 2008. godine s njih moraju biti u potpunosti uklonjene. Europski parlament donio je zakon kojim se zabranjuje uporaba protuobraštajnih boja s TBT-om pa u odredbi 76/769/EEC, a koja je povezana s direktivom EC 782/2003, stoji kako se TBT i TPhT (eng. *triphenyltin*), ne smiju koristiti kao biocidi u protuobraštajnim bojama od 2003. god.

4.2. Pregled postojećih kriterija za ocjenu kvalitete okoliša s obzirom na koncentracije TBT-a

U svim europskim zemljama, pa tako i u Republici Hrvatskoj, zakonskom regulativom propisane su maksimalno dozvoljene koncentracije TBT-a u površinskim slatkovodnim i morskim vodama. Prema hrvatskoj regulativi koja propisuje maksimalne dozvoljene koncentracije zagađivala u prirodnim vodama (Uredba o opasnim tvarima u vodama NN 137/2008 i Uredba o standardu kakvoće voda NN 73/2013), najveća dozvoljena koncentracija TBT-a u vodenom okolišu



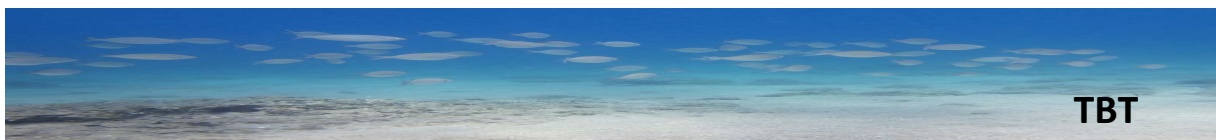
iznosi $0.62 \text{ ng(Sn) L}^{-1}$, odnosno $1.5 \text{ ng(TBT) L}^{-1}$, dok prosječna godišnja koncentracija ne smije biti veća od $0.08 \text{ ng(Sn) L}^{-1}$, odnosno $0.2 \text{ ng(TBT) L}^{-1}$. Navedene maksimalne koncentracije TBT-a u vodenom okolišu preuzete su iz postojećih europskih propisa.

Europskom kao niti hrvatskom regulativom nisu propisane maksimalno dozvoljene koncentracije TBT-a u sedimentu i bioti. Međutim, postoji niz kriterija za ocjenu kvalitete sedimenta i dagnji koje je razvio OSPAR za područje sjeverno-istočne Atlantske obale, a koji su temeljeni na saznanjima o toksičnim učincima TBT-a na populacije raznih morskih organizama i mikroorganizama (OSPAR, 2004, 2009). EAC vrijednosti predložene OSPAR-om (OSPAR, 2004) za koncentraciju TBT-a u vodi, sedimentu i dagnjama prikazane su Tablicom 4.1., dok su BAC vrijednosti, koje definiraju da li su koncentracije značajno više od prirodnih, definirane samo za dagnje. Osim OSPAR-a, maksimalnu dozvoljenu koncentraciju TBT-a u sedimentu predlažu i McCready i sur. (2006) koji su proveli sveobuhvatnu studiju s ciljem definiranja smjernica za kontrolu kvalitete sedimenta u Australiji. Autori predlažu da koncentracija TBT-a u sedimentu ne smije biti veća od $5 \text{ ng(TBT) g}^{-1}(\text{s.tv.})$, što je unutar granica koje predlaže OSPAR ($1.5 \text{ ng(TBT) g}^{-1}(\text{s.tv.})$).

Tablica 4.1. EAC i BAC vrijednosti za koncentraciju TBT-a u dagnjama i sedimentu (OSPAR. 2004).

	dagnje		sediment		
	ng(TBT) g^{-1}	ng(Sn) g^{-1}	ng(TBT) g^{-1}	ng(Sn) g^{-1}	
EAC	donja vrijednost	12	4.9	0.1	0.04
	gornja vrijednost	175	72	1.5	0.62
BAC		5.0	2.0	-	-

S obzirom da su morski organizmi sastavni dio ljudske prehrane, posebice ribe, školjke i ostali mekušci koji akumuliraju TBT. Svjetska zdravstvena organizacije (WHO, eng. *World Health Organization*) je 1999. godine postavila granicu za maksimalnu količinu TBT-a koja se dnevno može unijeti u ljudski organizam bez potencijalnih štetnih posljedica za čovjekovo zdravlje (TDI;



Tolerable Daily Intake). Ta granica iznosi $0.25 \mu\text{g} (\text{kg tjelesna težina})^{-1} \text{ dan}^{-1}$, što znači da čovjek prosječne težine 70 kg dnevno smije u organizam putem hrane unijeti oko $17.5 \mu\text{g}$ TBT.

4.3. Analitičke metode za određivanje TBT- a i ostalih butilkositrovih spojeva u prirodnim uzorcima

Analitička metoda za određivanje butilkositrovih spojeva (MBT, DBT i TBT) u uzorcima sedimenta i tkivu dagnji sastoji se od nekoliko koraka koji uključuju – pripremu uzorka (sušenje, homogeniziranje, mljevenje), ekstrakciju i prekoncentraciju spojeva iz prirodne matrice, odijeljivanje spojeva na odgovarajućoj kromatografskoj koloni te određivanje koncentracije spoja primjenom odgovarajuće detekcijske tehnike. Za ekstrakciju organokositrovih spojeva iz prirodne matrice najčešće se koriste organska otapala, poput heksana, toluena, diklor metana i metanola, a često se koristi i njihova kombinacija s octenom ili kloridnom kiselinom. Postoje različite ekstrakcijske tehnike koje se koriste za istovremenu ekstrakciju i prekoncentriranje analita. Najčešće upotrebljavane su ekstrakcija tekuće-tekuće (LLE. eng. "Liquid-liquid extraction"), ekstrakcija na čvrstoj fazi (SPE. eng. "Solid phase extraction"), mikroekstrakcija na čvrstoj fazi (SPME. eng. "Solid phase microextraction"), SBSE (eng. "Stir bar sorptive extraction") te ekstrakcija uz primjenu mikrovalova (MWAE. eng. "microwave assisted extraction"). Kao separacijska tehnika najčešće se koristi plinska kromatografija koja omogućava istovremeno razdvajanje različitih organokositrovih spojeva te pruža mogućnost spajanja s različitim detektorima. Međutim, separacija plinskom kromatografijom zahtijeva prethodno derivatiziranje spojeva kako bi ih se prevelo u nepolarne tetrasubstituirane i hlapive spojeve, pri čemu se derivatizacija najčešće provodi otopinom natrijetetraetil borata (NaBEt_4) ili Grignardovim reagensom. Tekućinska kromatografija koristi se mnogo rjeđe budući da njome nije omogućena istovremena analiza različitih organokositrovih spojeva u istom uzorku. Najčešće detekcijske tehnike su atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) i atomska emisijska spektrometrija (AES) te spektrometrija masa (MS) i masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS), dok se prilikom separacije plinskom kromatografijom često koristi i optički pulsno-plameno fotometrijski detektor (PFPD).

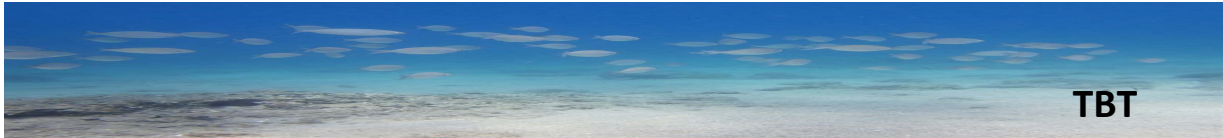


4.4. Pregled rezultata o raspodjeli butilkositrovih spojeva u sedimentima i dagnjama s istočne obale Jadrana

Raspodjela butilkositrovih spojeva u morskom okolišu određuje se mjerenjem njihove koncentracije u vodenom stupcu, sedimentu i bioti. S obzirom da se TBT u vodenom stupcu brzo razgrađuje, analizom uzoraka voda dobiva se informacija o trenutnom zagađenju pojedine lokacije, dok je koncentracija u bioti, s obzirom na usporen metabolizam TBT-a u vodenim organizmima, pouzdaniji pokazatelj prosječnog zagađenja u duljem vremenskom periodu. Nadalje, uslijed sporog taloženja suspendirane tvari s adsorbiranim butilkositrovim spojevima, sediment daje informaciju o zagađenju koje je nastajalo kroz nekoliko godina.

S ciljem što pouzdanije procjene zagađenja nekog područja s TBT-om, osim same koncentracije TBT-a, potrebno je navesti i ukupnu koncentraciju svih butilnih spojeva ($BuT = TBT + DBT + MBT$) budući da je ona pokazatelj cjelokupnog unosa TBT-a u morski okoliš u proteklom vremenskom razdoblju. Naime, DBT i MBT koji su prisutni u morskom okolišu potječu gotovo isključivo od razgradnje TBT-a koji je unesen putem protuobraštajnih boja, pri čemu veliki udio nerazgrađenog TBT-a u okolišu najčešće ukazuje na njegov nedavan unos. U nekim radovima, iako rijetkim, kao mogući dodatni izvori nižesupstituiranih butilnih spojeva (MBT i DBT), spominju se i komunalne otpadne vode. Međutim, statistički značajne korelacije između TBT-a, DBT-a i MBT-a u uzorcima morske vode iz obalnog područja hrvatskog dijela Jadrana pokazuju da na tom području ne postoji značajniji unos nižesupstituiranih butilnih spojeva putem otpadnih voda (Furdek, 2015).

Raspodjela butilkositrovih spojeva u Jadranskom moru najprije je istraživana u Sjevernom Jadranu, odnosno na području Venecije i u Slovenskom primorju. Područje Venecije bilo je značajno zagađeno butilkositrovim spojevima u periodu 1993.-2003. godine te su izmjerene iznimno visoke koncentracije u dagnjama, sedimentu i morskoj vodi (Berto i sur., 2007; Boscolo i sur., 2004; Pellizzato i sur., 2004; Zanon i sur., 2009). Smanjenje zagađenja primijećeno je tek 2004. godine (Pavoni i sur., 2007). Slovenski dio sjevernog Jadrana također je bio značajno zagađen butilkositrovim spojevima u periodu od 2000. do 2002. godine (Milivojevič Nemanič i



sur., 2002; Ščančar i sur., 2007), a smanjenje zagađenja tog područja primjetno je tek u periodu 2005.-2006. godine (Milivojevič Nemanič i sur., 2009).

4.4.1. Pregled podataka o raspodjeli tributilkositra i ukupnih butilkositrovih spojeva u sedimentima i dagnjama s hrvatske obale Jadrana

Iako su protuobraštajne boje na bazi TBT-a u Hrvatskoj zabranjene od 2006. godine, istraživanje prisutnosti butilkositrovih spojeva duž hrvatske obale Jadrana započelo je tek 2009. godine (Furdek i sur., 2012). U sklopu doktorske disertacije (Furdek, 2015) provedeno je sveobuhvatno istraživanje raspodjele organokositrovih spojeva u tri segmenta morskog okoliša (morska voda, dagnje, sediment) prilikom čega je i procijenjen stupanj zagađenja priobalnog morskog okoliša hrvatskog dijela Jadrana TBT-om. Do tada je postojalo tek nekoliko znanstvenih radova koji su navodili pojavu imposeksa kao pouzdanog biološkog indikatora zagađenosti okoliša TBT-om. u populaciji gastropoda *Hexaplex trunculus* na nekoliko lokacija u okolici Rovinja (Garaventa i sur., 2006. 2007), duž srednjeg i južnog Jadrana (Prime i sur., 2006) te u Kaštelanskom zaljevu (Stagličić i sur., 2008).

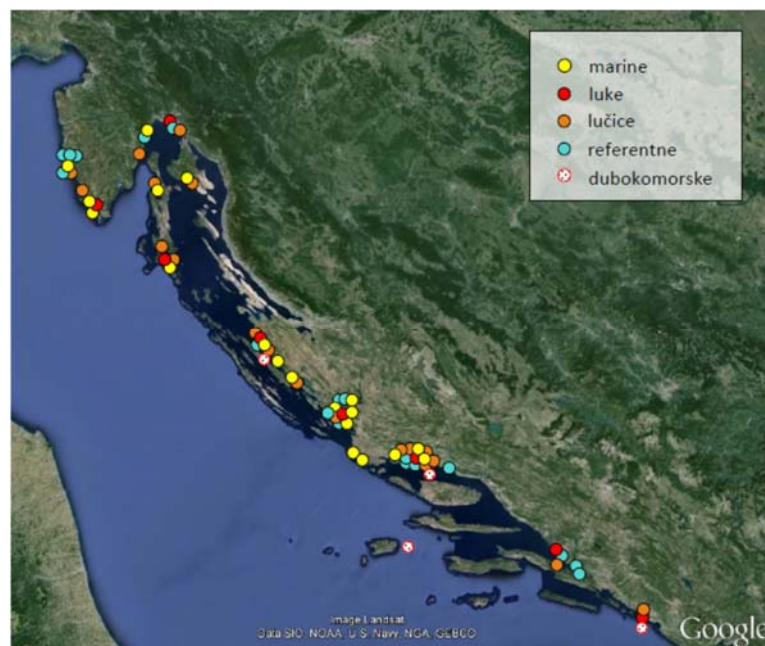
Pregled koncentracija butilkositrovih spojeva u obalnom području hrvatskog dijela Jadrana (svi podaci iz Furdek (2015)) bit će prikazan s obzirom na tip lokacije na kojem je uzorak (dagnje ili sedimenta) prikupljen. S obzirom da se najznačajniji unos butilkositrovih spojeva u morski okoliš odvija putem protuobraštajnih boja, zagađenje određenog područja ovisit će ponajprije o intenzitetu morskog prometa koji se na njemu odvija. U prikazu rezultata lokacije će zato biti podijeljene s obzirom na njihovu namjenu i učestalost morskog prometa u 4 grupe:

- (i) marine (**M**) - područja intenzivnog prometa vezanog uglavnom uz nautički turizam;
- (ii) luke (**L**) - javne gradske ili pretovarne luke;
- (iii) lučice (**LČ**) - smještene u manjim ili većim mjestima na obali i korištene uglavnom za potrebe lokalnog stanovništva;
- (iv) referentne lokacije (**R**) - različita obalna područja koja su smještena na samoj obali ili su udaljenija (do 200 m) od nje te su u većoj ili manjoj mjeri izložena povremenom brodskom prometu. Unatoč tome što su u određenoj mjeri izložene direktnom ili indirektnom morskom

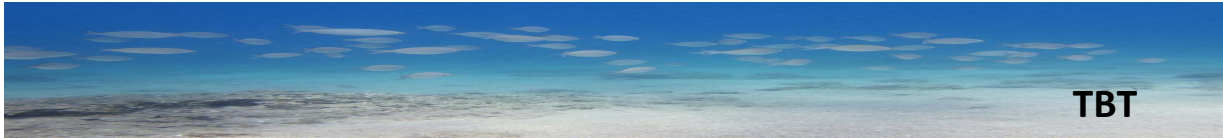


prometu, ove lokacije proglašene su referentnima s obzirom na zagađenje butilkositrovim spojevima jer to nisu područja zadržavanja i sidrenja brodova. U ovu grupu lokacija također spada nekoliko lokacija koje su značajnije udaljene od obale i nalaze se u području dubljeg mora (100 m) te su time u najmanjoj mjeri izložene morskom prometu (**DM**).

Prostorni raspored lokacija prikazan je na slici 4.1.

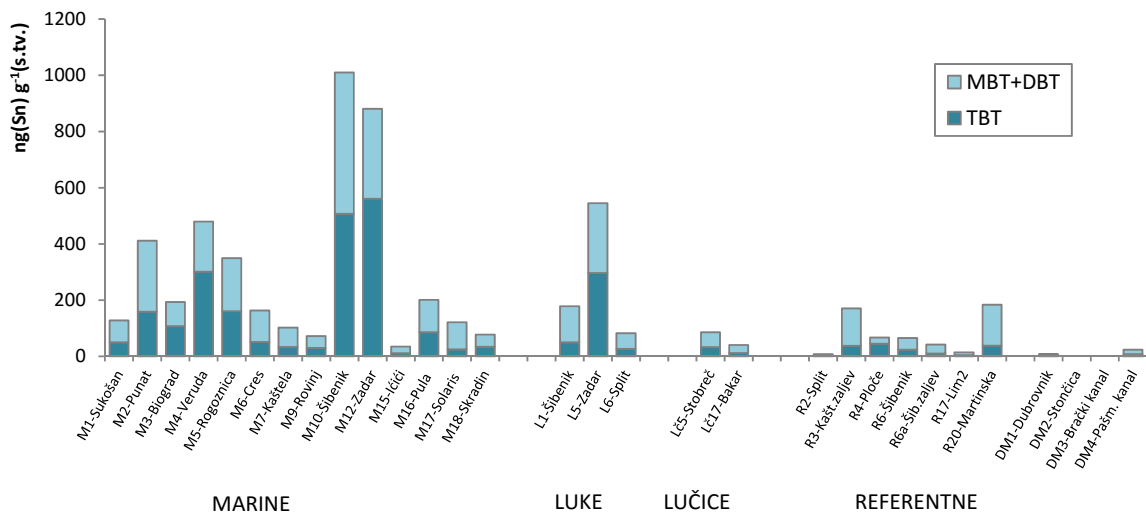


Slika 4.1. Prostorni raspored lokacija s naznačenim tipovima lokacija.

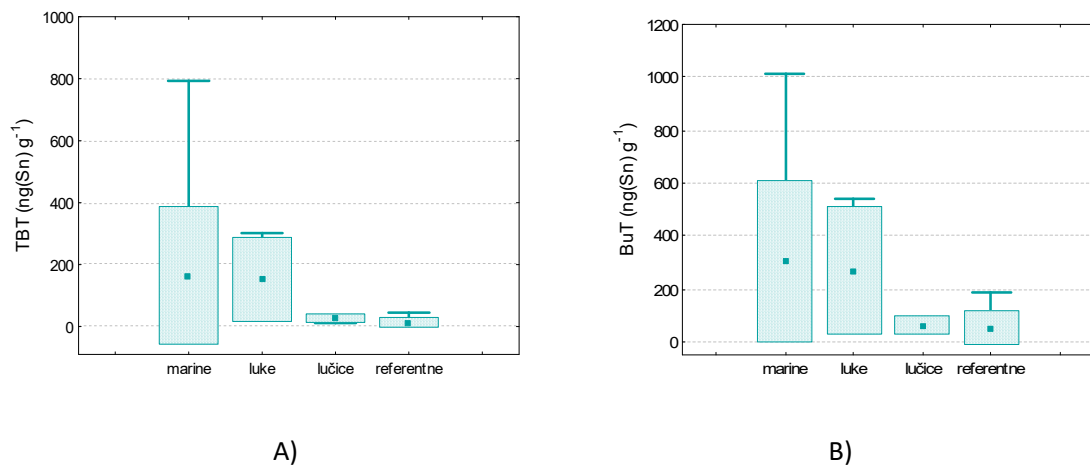


4.4.1.1. Raspodjela koncentracija u površinskim sedimentima

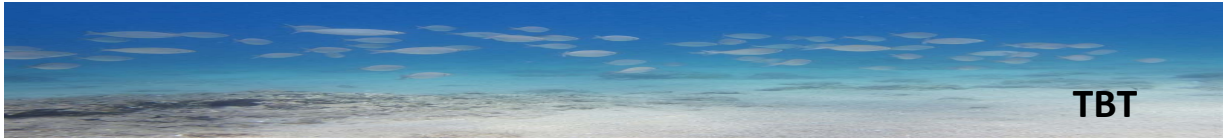
Na slici 4.2. prikazane su koncentracije TBT-a i njegovih razgradnih produkata (MBT-a i DBT-a) u površinskim sedimentima prikupljenim tijekom 2009., 2010. i 2011. godine na ukupno 30 lokacija (14 marina, 3 luke, 2 lučice i 11 referentnih lokacija, od kojih su četiri značajnije udaljene od obale i nalaze se u području dubokog mora).



Slika 4.2. Raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (TBT, DBT, MBT) u površinskim sedimentima.



Slika 4.3. Raspodjela koncentracija TBT-a (A) i ukupnih butilkositrovih spojeva (B) u površinskim sedimentima (srednja vrijednost, standardna devijacija, minimum i maksimum).



Koncentracije ukupnih BuT-a u površinskim sedimentima kreću se od $<1.2 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ do $1010 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$. Najmanja koncentracija izmjerena je u sedimentu iz dubokog mora ispred grada Dubrovnika (DM1). dok je najzagađeniji bio sediment prikupljen u marini Mandalina u Šibeniku.

Koncentracije BuT-a u sedimentima iz marina iznose od 34.9 (Ičići M15) do $1010 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ (Mandalina M10). a prosječna koncentracija jednaka je $302.3 \pm 304.0 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$. U površinskim sedimentima iz luka izmjerene koncentracije BuT-a kreću se od $34.9 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ (Splitska luka L6) do $544.9 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ (Zadarska luka L5). a prosječna koncentracija zabilježena u lukama usporediva je s onom u marinama. Prosječna koncentracija BuT u sedimentima iz lučica iznosi $63.1 \pm 32.0 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ i gotovo je jednaka onoj određenoj na referentnim lokacijama ($53.1 \pm 65.9 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$).

Prosječna koncentracije TBT-a u površinskim sedimentima iz marina ($151.3 \pm 180.1 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$) jednaka je onoj u lukama ($141.8 \pm 127.1 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$). dok je ona u lučicama i referentnim lokacijama otprilike 6 puta niža, jednako kao u slučaju koncentracija ukupnih BuT-a.

Iz priloženih podataka vidljivo je kako su prosječne koncentracije ukupnih BuT-a i TBT-a u marinama i lukama jednake, dok su one u lučicama i na referentnim lokacijama 5-8 puta manje (slike 4.2., 4.3.). Iznimka su referentne lokacije u Kaštelanskom zaljevu (R3) i ušću Krke (R20), gdje su izmjerene koncentracije u površinskim sedimentima ($170.5 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ i $184.1 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$) usporedive s onima određenim u pojedinim lukama i marinama. Na temelju prikazanih raspodjela koncentracija možemo potvrditi kako su marine područja koja su najzagađenija s butilkositrovim spojevima, dok su najmanje zagađene referentne lokacije što je u skladu s podacima o koncentracijama u dagnjama. U sedimentima iz dubokog mora (DM1 i DM4), koja su značajno udaljena od obale, koncentracije su izrazito niske ($3-5 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$), dok na lokacijama Stončica (DM2) i Brački kanal (DM3) butilkositrovi spojevi nisu nađeni.

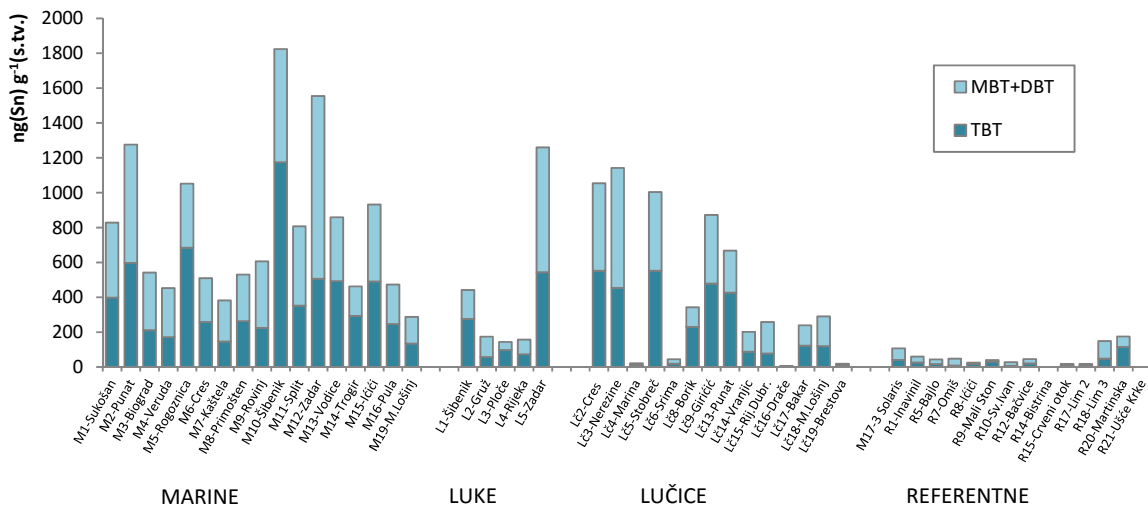
Na velikom broju lokacija koncentracija TBT-a veća je od koncentracija njegovih razgradnih produkata DBT-a i MBT-a. Relativno veliki udio nerazgrađenog TBT-a ($>40\%$ od ukupnih BuT-a) u tim površinskim sedimentima, istaloženim u vremenskom periodu od otprilike 1-5 godina (ovisno o brzini taloženja), posljedica su prije svega spore razgradnje TBT-a u sedimentu ($t_{1/2}$ iznosi od 1



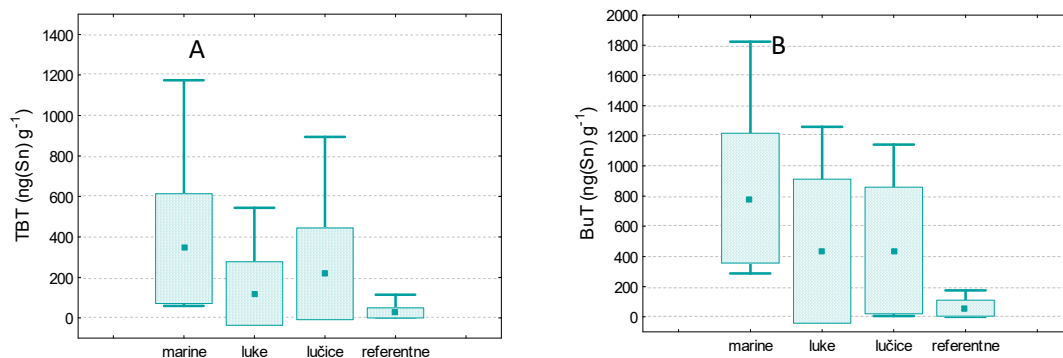
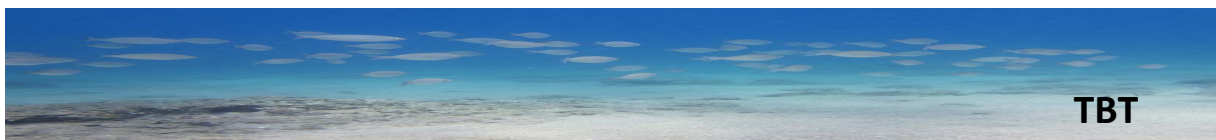
do 15 godina; Omae. 2003), ali i njegovog nedavnog unosa. na što ukazuju prikazane raspodjele koncentracija u dagnjama s istih lokacija.

4.4.1.2. Raspodjela koncentracija u dagnjama

Dagnje se često koriste u svrhu biomonitoringa zagađenja nekog vodenog područja s obzirom da su filtrirajući, nepokretni i lako dostupni te široko rasprostranjeni organizmi, s izraženom sposobnošću bioakumulacije raznih zagađivala. Na slici 4.4. prikazane su koncentracije u dagnjama *M. galloprovincialis* prikupljenim tijekom 2009., 2010., 2011. i 2013. godine na ukupno 50 lokacija (18 marina, 5 luka, 15 lučica i 13 referentnih lokacija) duž cijele obale hrvatskog dijela Jadranskog mora. Osim koncentracije TBT-a, na slici 4.4. prikazana je i koncentracija njegovih razgradnih produkata (MBT+DBT), a njihov zbroj (BuT=TBT+DBT+MBT) daje informaciju o ukupnom unosu TBT-a u promatrani okoliš.



Slika 4.4. Raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (TBT, DBT, MBT) u tkivu dagnje.

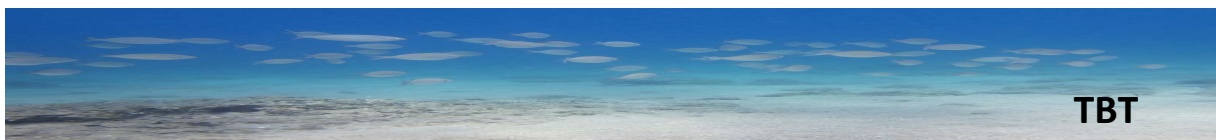


Slika 4.5. Raspodjela koncentracija TBT-a (A) i ukupnih butilkositrovih spojeva (B) u dagnjama (srednja vrijednost, standardna devijacija, minimum i maksimum).

Najmanja koncentracija ukupnih BuT-a jednaka je $9.1 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ (lučica Drače (Lč15)), dok je najveća koncentracija od $1824.3 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ određena u marini Mandalina (M10). Prosječna koncentracija BuT-a u dagnjama najveća je u marinama ($791.7 \pm 432.7 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$), dok je 1.8 puta manja u lučicama, a 2.2 puta manja u lukama. Najniže koncentracije ukupnih BuT-a izmjerene su na referentnim lokacijama, pri čemu je prosječna koncentracija ($54.0 \pm 53.1 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$) otprilike 15 puta manja nego u marinama (slika 4.4., 4.5.).

Koncentracije TBT-a u dagnjama iz marina kreću se od $134.8 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ do $1174.7 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$, dok je prosječna koncentracija jednaka $391.0 \pm 259.3 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$. U lukama i lučicama koncentracije su donekle niže i iznose između $9.1 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ i $551.6 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$, pri čemu je prosječna koncentracija u lučicama ($224.2 \pm 217.6 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$) 1.3 puta veća od one u lukama ($169.8 \pm 231.7 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$). U dagnjama s referentnih lokacija izmjerene su najmanje koncentracije TBT-a, a njihova prosječna koncentracija iznosi $25.2 \pm 29.4 \text{ ng(Sn) g}^{-1}$ i 15 puta je manja nego ona u marinama (slike 4.4., 4.5.).

Iz navedenih podataka proizlazi kako je na ispitivanim lokacijama u promatranom vremenskom periodu (2009.-2013. godina) postojao unos TBT-a u morski okoliš putem protuobraštajnih boja unatoč tome što je njihova upotreba bila zabranjena. Također, podatci pokazuju kako zagađenje morskog okoliša TBT-om ponajprije ovisi o intenzitetu morskog prometa koji se na određenom području odvija.

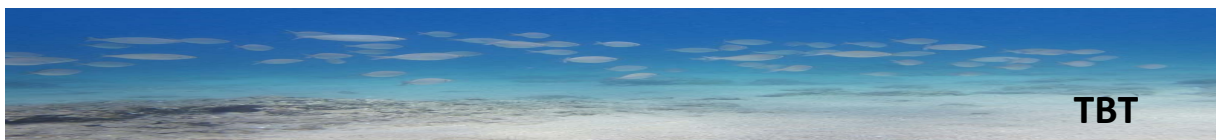


Na većini lokacija, uključujući i referentne lokacije na kojima su izmjerene niske koncentracije uslijed tek povremenog unosa TBT-a u te okoliše, koncentracija TBT-a u tkivu dagnje veća je od koncentracije njegovih razgradnih produkata DBT-a i MBT-a (slika 2), pri čemu njegov prosječan udio u ukupnoj sumi BuT-a najčešće iznosi između 45 % i 55 %. Međutim, visok udio TBT-a u sumi ukupnih BuT-a u dagnjama ne smije se tumačiti isključivo kao posljedica nedavnog unosa TBT-a u morski okoliš budući da je navedeno većim dijelom i posljedica nemogućnosti dagnje da brzo i uspješno metabolizira TBT.

4.5. Ocjena stupnja zagađenja priobalnog morskog okoliša hrvatskog dijela Jadrana butilkositrovim spojevima

Furdek (2015) u svojoj disertaciji pokazuje kako su koncentracije izmjerene u morskoj vodi, dagnjama i sedimentu prikupljenim duž hrvatske obale Jadrana u vremenskom periodu 2009.-2013. godine veće od donje EAC vrijednosti u više od 94 % ispitivanih uzoraka. Od gornje EAC vrijednosti veće su u 80 % uzoraka vode, 65 % uzoraka dagnji te 96 % uzoraka površinskih sedimenata.

S ciljem daljnje ocjene zagađenja hrvatske obale TBT-om i procjene njegovog toksičnog utjecaja u morskom okolišu ispitivanih lokacija, napravljena je procjena prema kriterijima OSPAR-a koja se temelji na klasifikaciji zagađenja u kategorije koje povezuju koncentraciju TBT-a u sedimentu, vodi i dagnjama s toksičnim biološkim učincima na morske organizme, posebice pojavom imposeksa u gastropodama (OSPAR, 2009). Razredi zagađenja s pripadajućim koncentracijskim rasponom i očekivanim stupnjem razvoja imposeksa prikazani su tablicom 4.2.

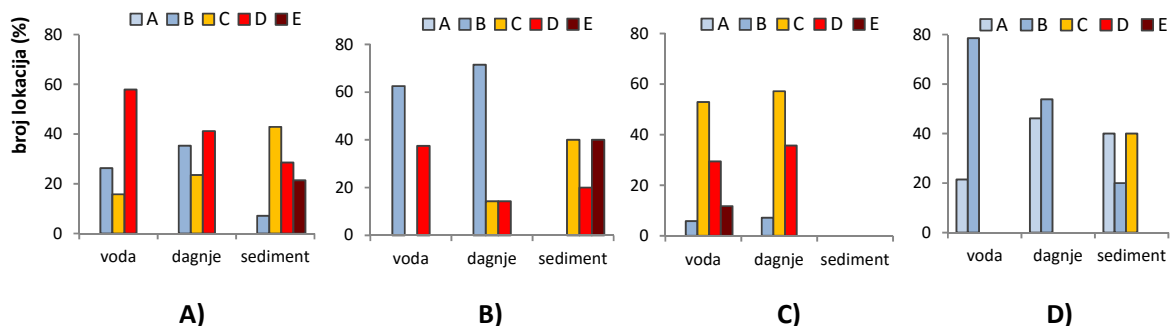
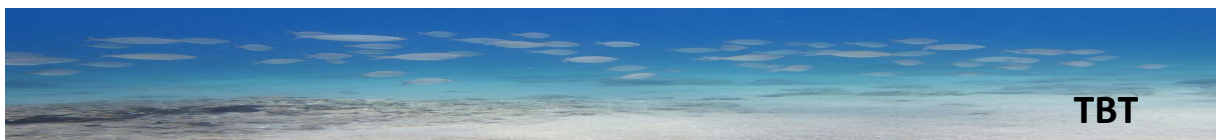


Tablica 4.2. Klasifikacija zagađenja TBT-om prema OSPAR-u (OSPAR. 2009).

razred	imposeks (VDSI)*	morska voda (TBT ng(Sn) L ⁻¹)	dagnje (TBT ng(Sn) g ⁻¹)	sediment (TBT ng(Sn) g ⁻¹)
A	0 - 2	<0.10	<12.3	<0.62
B	2 - 4	0.10 - 2.04	12.3 - 246	0.62 - 20.5
C	4 - 5	2.04 - 3.07	246 - 369	20.5 - 82.0
D	>5	3.07 - 15.4	369 - 1721	82.0 - 205
E		>15.4	>1721	>205

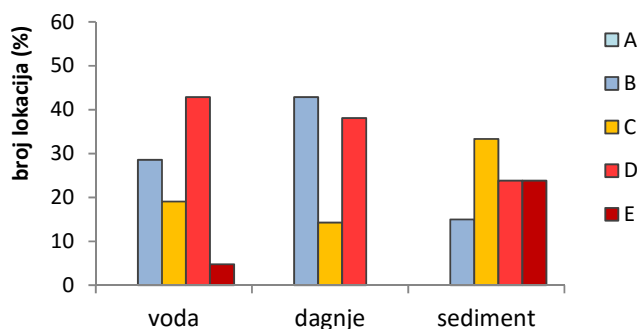
*VDSI – *Vas deferens sequence index*

Rezultati procjene pokazuju da na gotovo svim lokacijama (88 %) osim na ponekim referentnim i dubokomorskim lokacijama. postoji značajna vjerojatnost razvoja imposeksa u gastropodama, dok se na 61 % lokacija može očekivati njegov najveći stupanj razvoja, budući da je zagađenje tih lokacija klasificirano u razrede srednjeg do visokog stupnja zagađenja (C, D i E). Usporedbom zagađenja sva tri segmenta okoliša u svakom od 4 tipa lokacija zasebno (slika 4.6.). srednje do značajno zagađenje procijenjeno u više od 65 % ispitivanih marina (slika 4.6.A), dok je u slučaju lučica čak 85 % lokacija srednje do značajno zagađeno (slika 4.6.C). Koncentracije TBT-a u vodi i dagnjama prikupljenim u lukama pokazuju nešto manje zagađenje (30 % lokacija je srednje do značajno zagađeno), dok se na osnovu koncentracije u sedimentima procjenjuje veće zagađenje tih luka. Referentne lokacije pokazale su se mnogo manje zagađenima (više od 65 % lokacija svrstano u A i B razrede) čime je potvrđeno kako su okoliši koji su izloženi tek povremenom morskom prometu i u kojima nema zadržavanja i sidrenja brodova, podložna manjem zagađenju i toksičnim učincima TBT-a.



Slika 4.6. Prikaz ocjene stupnja zagađenja prema OSPAR-u na temelju koncentracija TBT-a izmjerenih u morskoj vodi, dagnjama i sedimentu za marine (A), luke (B), lučice (C) i referentne lokacije (D).

Usporedba stupnja zagađenja procijenjenog na temelju koncentracija TBT-a izmjerenih u sva tri segmenta morskog okoliša (morska voda, dagnje i sediment) na ukupno 20 lokacija prikazana je slikom 4.7. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da je ocjena zagađenja prema koncentracijama u vodi i dagnjama usporediva, dok je prema sedimentu, kao pokazatelju dugoročnog zagađenja, procijenjeno znatno veće prijašnje zagađenje tih lokacija. Iz navedenog proizlazi da su koncentracije u dagnjama jednako pouzdan pokazatelj sadašnjeg stupnja zagađenja kao koncentracije u vodi, što je posebno važno za naglasiti budući da su u današnje vrijeme koncentracije TBT-a u vodi često vrlo niske ($<5 \text{ ng(Sn) L}^{-1}$) što zahtijeva vrlo osjetljive i skupe analitičke tehnike za njihovo određivanje.



Slika 4.7. Usporedba ocjene zagađenja pojedine lokacije prema OSPAR-u na temelju koncentracija TBT-a izmjerenih u morskoj vodi, dagnjama i sedimentu.



4.6. Prijedlog kriterija za ocjenu kvalitete sedimenta i dagnji s obzirom na koncentraciju TBT-a

S obzirom da u dostupnoj literaturi nema podataka o kriterijima za ocjenu stupnja zagađenja TBT-om osim onih koje je razvio OSPAR, predlaže se da se ti kriteriji prihvate kao kriteriji za ocjenu stupnja zagađenja TBT-om u Hrvatskoj. Predložene BAC i EAC vrijednosti definirane su na osnovu u okviru višegodišnjeg praćenja stanja zagađenja obalnog područja sjeverno-istočnog Atlantika (BAC vrijednosti) te toksikološkim studijama i studijama utjecaja TBT-a na okoliš (EAC vrijednosti) kao i dostupne znanstvene literature (OSPAR 2004, 2009). Većina mediteranskih zemalja je prilikom ocjene DOS-a ("dobrog stanja okoliša") u obalnom području koristila spomenute kriterije uslijed nedostatka drugih definiranih kriterija za područje Mediterana.

OSPAR-om je definirano da koncentracija TBT-a u sedimentu ne bi trebala biti veća od $0.62 \text{ ng(Sn) g}^{-1}(\text{s.tv.})$, odnosno $1.5 \text{ ng(TBT) g}^{-1}(\text{s.tv.})$. Smatra se da pri toj koncentraciji nema toksičnih učinaka niti prema najosjetljivijim morskim organizmima koji žive u sedimentu, kao ni prema onima u vodenom stupcu ukoliko dođe do resuspenzije sedimenta i prelaska TBT-a iz sedimenta nazad u vodeni stupac. Koncentracija u dagnjama ne bi trebala prelaziti granicu od $12 \text{ ng(TBT) g}^{-1}(\text{s.t.})$, odnosno $5 \text{ ng(Sn) g}^{-1}(\text{s.t.})$. BAC vrijednosti su u OSPAR-u predložene samo za dagnje ($5.0 \text{ ng(TBT) g}^{-1}(\text{s.t.})$, odnosno $2.0 \text{ ng(Sn) g}^{-1}(\text{s.t.})$) i predstavljaju onu koncentraciju koja je vrlo blizu nultog zagađenja te se ta područja mogu smatrati nezagađena TBT-om. S obzirom da se TBT u okoliš unosi isključivo antropogenim putem, njegova prirodna koncentracija u okolišu trebala bi biti nula te smatramo da u Hrvatskoj nije potrebno definirati "nultu koncentraciju" (eng. *background*) za sediment i dagnje. Dakle, za utvrđivanje prisutnosti zagađenja i ocjenu toksičnog djelovanja TBT-a u zagađenom okolišu kao osnovnog cilja praćenja stanja i zaštite okoliša, predlaže se koristiti definirane EAC vrijednosti za dagnje i sediment.



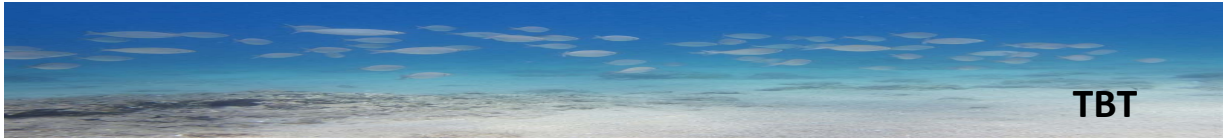
4.7. Prijedlog praćenja (monitoringa) TBT-a u sedimentima i dagnjama priobalnih i prijelaznih voda hrvatskog dijela Jadrana

Ustanovljeno trenutno stanje zagađenja sedimenata i dagnji TBT-om u priobalnim i prijelaznim vodama u Hrvatskom dijelu Jadrana zahtijeva poduzimanje mjera u cilju provedbe monitoringa zagađenja i sprječavanja daljnjeg unosa TBT-a u okoliš putem protuobraštajnih boja.

Prvenstveno bi trebalo odrediti trenutne koncentracije TBT-a u sedimentu jer TBT akumuliran u površinskim sedimentima predstavlja stalan izvor zagađenja vodenog stupca. Premda je TBT najčešće adsorbiran na čestice sedimenta, prilikom resuspenzije sedimenta (uslijed djelovanja valova ili jaružanja dna) dolazi do njegovog ponovnog unosa i otapanja u vodenom stupcu (Furdek, 2015). Stupanj zagađenja sedimenta TBT-om pratio bi se na svim kritičnim lokacijama i to u površinskom sloju sedimenta (prvih 5 do najviše 10 cm) koji je najviše izložen resuspenziji i bioturbaciji. Također, nužno je potrebno usporedno određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC) u svim uzorcima sedimenta kako bi se prilikom tumačenja koncentracija TBT-a u obzir mogao uzeti i sadržaj organske tvari, s obzirom da je pokazana njena značajna uloga u akumulaciji i zadržavanju TBT-a u sedimentu (Furdek, 2015). Time će se izbjeći pogrešno tumačenje rezultata prilikom procjene zagađenja neke lokacije TBT-om. Naime, u sedimentima koji imaju visok udjel TOC-a, izmjerene visoke koncentracije TBT-a mogu biti posljedica uspješnije adsorpcije TBT-a na organsku tvar i njegove sporije razgradnje, a ne većeg unosa TBT-a u taj okoliš (Furdek, 2015).

Trebalo bi također određivati i TBT u dagnjama koje su pouzdan pokazatelj sadašnjeg stupnja zagađenja (kao i koncentracije u vodi). Određivanjem koncentracije u dagnjama ujedno bi se pratio vremenski trend smanjenja koncentracija kao posljedice zabrane upotrebe protuobraštajnih boja na bazi TBT-a u Hrvatskoj što nije moguće praćenjem koncentracije u sedimentu.

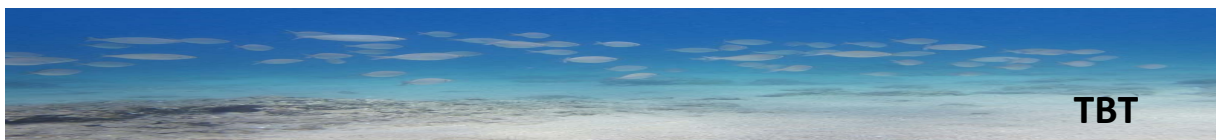
Monitoring zagađenja sedimenata i dagnji potrebno je provoditi na onim lokacijama na kojima je ustanovljen najveći unos TBT-a u morski okoliš, a to su marine (luke nautičkog turizma) i javne gradske luke. Međutim, provjeru stanja zagađenja potrebno je provoditi i u manjim lučicama smještenim uz manja mjesta na obali, s obzirom da je pokazano kako lokalno



stanovništvo još uvijek u značajnoj mjeri koristi zabranjene protuobraštajne boje na bazi TBT-a. Na temelju postojećih podataka trebale bi se odabrati najugroženije lokacije na kojima bi se zatim pratili trendovi zagađenja TBT-om (npr. zagađene marine Zadar, Mandalina, Split, Punat, Veruda, Pula i Vodice; velike i prometne marine Sukošan i Biograd; gradske luke Zadar, Šibenik i Split; zagađene lučice u Rovinju, Cresu, Nerezinama i Stobreču). Međutim, dosadašnjim istraživanjem, koje nije bilo u potpunosti sveobuhvatno, nije pokriveno područje južnog Jadrana te bi bilo potrebno ispitati i niz novih lokacija (npr. luku Gruž, Ploče, itd.) za koje se može očekivati značajno zagađenje TBT-om.

Mjerenje koncentracije u sedimentu na pojedinoj lokaciji predlaže se jedanput godišnje, dok bi koncentraciju TBT-a u dagnjama bilo dobro određivati 2-4 puta godišnje kako bi se pratile moguće sezonske promjene u razini zagađenja te dobili pouzdaniji podaci za praćenje trenda smanjenja zagađenja. S obzirom da je ustanovljeno kako unutar područja marina, luka i lučica postoji značajna heterogenost u prostornoj raspodjeli koncentracija TBT-a (Furdek, 2015), preporuča se uzorke sedimenata i dagnji sakupiti na više mjesta unutar pojedine lokacije te njeno zagađenje procijeniti na temelju srednje vrijednosti koncentracija TBT-a svih poduzoraka prikupljenih na toj lokaciji.

Osim koncentracije TBT-a na temelju koje se procjenjuje njegovo zagađenje i toksično djelovanje u ispitivanom okolišu, predlaže se istovremeno određivanje i njegovih razgradnih produkata DBT-a i MBT-a, kako bi se dobila informacija o cjelokupnom unosu TBT-a u okoliš.



4.8. Literatura:

Berto, D., Giani, M., Boscolo, R., Covelli, S., Giovanardi, O., Massironi, M., Grassia, L., 2007. Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin* **55**, 425-435.

Boscolo, R., Cacciatore, F., Berto, D., Marin, M. G., Giani, M., 2004. Contamination of natural and cultured mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the northern Adriatic Sea by tributyltin and dibutyltin compounds. *Applied Organometallic Chemistry* **18**, 614-618.

Furdek, M., Vahčić, M., Ščančar, J., Milačić, R., Kniewald, G., Mikac, N., 2012. Organotin compounds in seawater and mussels *Mytilus galloprovincialis* along the Croatian Adriatic coast. *Marine Pollution Bulletin* **64**, 189-199.

Furdek, M., 2015. Raspodjela i ponašanje organokositrovih spojeva u priobalnom moru istočnoga dijela Jadrana. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.

Garaventa, F., Centanni, E., Pellizzato F., Faimali, M., Terlizzi, A., Pavoni, B., 2007. Imposex and accumulation of organotin compounds in populations of *Hexaplex trunculus* (Gastropoda, Muricidae) from the Lagoon of Venice (Italy) and Istrian Coast (Croatia). *Marine Pollution Bulletin* **54**, 602-625.

Garaventa, F., Pellizzato F., Faimali, M., Terlizzi, A., Medakovic, D., Geraci, S., Pavoni, B., 2006. Imposex in *Hexaplex trunculus* at some sites on the North Mediterranean Coast as a base-line for future evaluation of the effectiveness of the total ban on organotin based antifouling paints. *Hydrobiologia* **555**, 281-287.

Hoch, M., 2001. Organotin compounds in the environment. *Applied Geochemistry* **16**, 719-743.

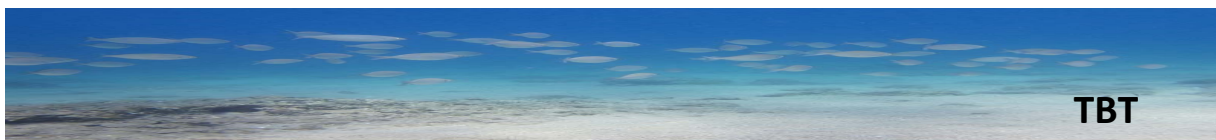
McCready, S., Birch, G.F., Long, E.R., Spyraakis, G., Greely, C.R., 2006. An evaluation of Australian sediment quality guidelines. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **50**, 306-315.

Milivojevič Nemanič, T., Leskovšek, H., Horvat, M., Vrišer, B., Bolje, A., 2002. Organotin compounds in the marine environment of the Bay of Piran, Northern Adriatic Sea. *Journal of Environmental Monitoring* **4**, 426-430.

Milivojevič Nemanič, T., Milačić, R., Ščančar, J., 2009. A survey of organotin compounds in the Northern Adriatic Sea. *Water, Air, and Soil Pollution* **196**, 211-224.

Omae, I., 2003. Organotin antifouling paints and their alternatives. *Applied Organometallic Chemistry* **17**, 81-105.

OSPAR, 2004. OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCs) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota, Final report, OSPAR commission.



OSPAR, 2009. CEMP assessment report; 2008/2009, Assessment of trends and concentrations of selected hazardous substances in sediments and biota, OSPAR commission, London.

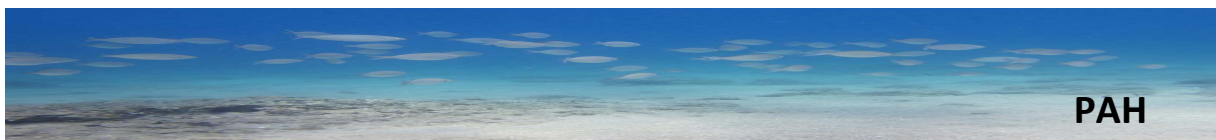
Pavoni, B., Centanni, E., Valcanover, S., Fasolato, M., Ceccato, S., Tagliapietra, D., 2007. Imposex levels and concentrations of organotin compounds (TBT and its metabolites) in *Nassarius nitidus* from the Lagoon of Venice. *Marine Pollution Bulletin* **55**, 505-511.

Pellizzato, F., Centanni, E., Marin, M. G., Moschino, V., Pavoni, B., 2004. Concentrations of organotin compounds and imposex in the gastropod *Hexaplex trunculus* from the Lagoon of Venice. *Science of the Total Environment* **332**, 89-100.

Stagličić, N., Prime, M., Zoko, M., Erak, Ž., Brajčić, D., Blažević, D., Madirazza, K., Jelić, K., Peharda, M., 2008. Imposex incidence in *Hexaplex trunculus* from Kaštela Bay, Adriatic Sea. *Acta Adriatica* **49**, 159-164.

Ščančar, J., Zuliani, T., Turk, T., Milačič, R., 2007. Organotin compounds and selected metals in the marine environment of Northern Adriatic Sea. *Environmental Monitoring and Assessment* **127**, 271-282.

Zanon, F., Rado, N., Centanni, E., Zharova, N., Pavoni, B., 2009. Time trend of butyl- and phenyl-tin contamination in organisms of the Lagoon of Venice (1999-2003). *Environmental Monitoring and Assessment* **152**, 35-45.



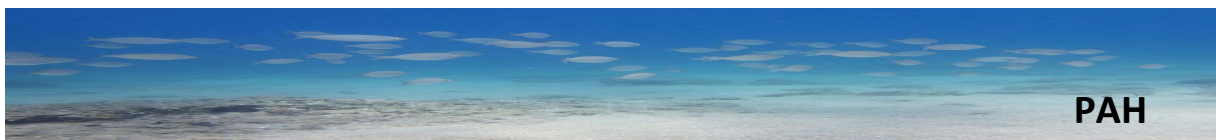
5. Poliaromatski ugljikovodici

5.1. Uvod

Poliaromatski ugljikovodici (PAH) su kemikalije koje često nalazimo u svim segmentima okoliša (vodi, tlu, sedimentima, bioti, zraku i padalinama. PAH-ovi su grupa od oko 10.000 spojeva od kojih su samo neki zastupljeni u značajnim količinama u okolišu (voda, sedimenti i biota). Sastoje se od aromatskih prstenova bez supstituenata. Možemo ih podijeliti u lake PAH-ove koji imaju do četiri benzenska prstena i teške koji sadrže više od četiri benzenska prstena. Teški PAH-ovi su stabilniji, odnosno lipofilniji i samo su neki od njih topljivi u vodi (ATSDR, 1995).

Izvori PAH-ova u okolišu su prirodni ili nastali zbog ljudskog djelovanja. U prirodne izvore ubrajaju se šumski požari i vulkanske erupcije, a u antropogene izgaranje fosilnih goriva, ugljena, smeća, komunalnog otpada te istjecanje nafte. Nastali PAH-ovi se zračnim masama mogu prenijeti na velike udaljenosti i njihova depozicija u kiši/snijegu smatra se značajnim izvorom PAH-ova u površinskim vodama. U atmosferi je glavna reakcija PAH-ova s hidroksilnim radikalima pri čemu nastaju hidroksilirani PAH-ovi (OH-PAH). PAH-ovi su opasne tvari jer se akumuliraju i zadržavaju u okolišu dugi vremenski period, a toksični su, mutageni, teratogeni i kancerogeni. Na listi PAH-ova su oni koji su kategorizirani kao prioritetne opasne tvari koje nalazimo u okolišu (NN 73/13): antracen, benzo(a)piren, benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perilen, benzo(k)fluoranten, di(2-etilheksil)ftalat (DEHP), flouranten, piren. Za neke PAH-ove, kao što su benzo[a]piren, benzo[a]antracen i krizen pokazano je da su uzročnici raka pluća, jednjaka, želuca, debelog crijeva, mokraćnog mjehura, kože i prostate kod ljudi i životinjskih modela. Nadalje, u ljudima i laboratorijskim životinjama nađeno je da PAH-ovi posjeduju reproduktivnu, razvojnu, hemato-, kardio-, neuro- i imunotoksičnost (Choi et al., 2014; Srogi, 2007).

Kad PAH-ovi uđu u morski okoliš, fizički prijenos i mehanički faktori su najodgovorniji za njihovu raspodjelu u sedimentima (Zhao et al., 2014; Yim et al., 2005, 2007). Zbog njihove slabe topljivosti lako se vežu s anorganskom i organskom suspendiranom tvari te se akumuliraju do visokih koncentracija u morskim sedimentima i bioti (Culotta et al., 2006; Zaghdien et al., 2007;



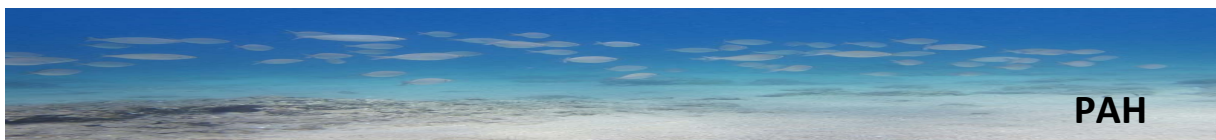
Bouloubassi et al., 2012; Olenycz et al., 2015.). Općenito može se reći da je sudbina PAH-ova depozicija u sedimente nakon prijenosa kroz vodeni stupac.

5.2. Pregled postojećih kriterija za ocjenu kvalitete okoliša s obzirom na koncentraciju PAH-ova

Kriteriji koji je razvio OSPAR (2004, 2009) za ocjenu kvalitete površinskih sedimenta i dagnji za područje sjeverno-istočne Atlantske obale temelje se na saznanjima o koncentraciji tih spojeva u nezagađenim sedimentima (definicija BAC vrijednosti) te toksičnim učincima PAH-ova na morske organizme (definicija EAC vrijednosti). BAC i EAC vrijednosti za koncentracije PAH-ova u površinskim sedimentima dane su u Tablici 5.1. (OSPAR, 2009). EAC vrijednosti predložene OSPAR-om (OSPAR, 2004) za koncentraciju PAH-ova u dagnjama prikazane u tablici 5.2.

Tablica 5.1. Kriteriji za ocjenu površinskih sedimentata s obzirom na pojedine PAH-ove ($\mu\text{g}/\text{kg}$ s.t.).

Spoj	OSPAR kriteriji			McDonald et al. 2000.	Long et al. 1995.		
	BC	BAC (T ₀)	ERL (T ₁)	TEC	ERL	PEC	ERM
BC and BAC normalizirani na 2.5% TOC							
Naftalen	5	8	160	176	160	561	2100
Fenantren	17	32	240	204	240	1170	1500
Anthracen	3	5	85	57.2	85.3	845	1100
Dibenzotiofen	0.6	---	190	-	-	-	-
Fluoranthen	20	39	600	423	600	2230	5100
Piren	13	24	665	195	665	1520	2600
Benz[<i>a</i>]antracen	9	16	261	108	261	1050	1600
Krizen/ Trifenilen	11	20	384	166	384	1290	2800
Benzo[<i>a</i>]piren	15	30	430	150	430	1450	1600
Benzo[<i>ghi</i>]perilen	45	80	85	-	-	-	-
Indeno[1.2.3- <i>cd</i>] piren	50	103	240	-	-	-	-



Tablica 5.2. Kriteriji za ocjenu kvalitete dagnji s obzirom na pojedine PAH-ove ($\mu\text{g}/\text{kg}$ s.t.).

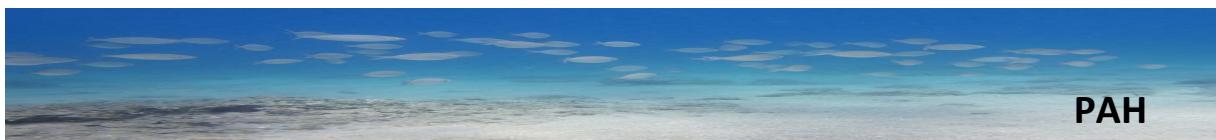
Spoj	LC	Blue < BAC (T0)	Green < EAC (T1)
Naftalen			340
Fenantren	4.0	11.0	1700
Anthracen			290
Dibenzotiofen	5.5	12.2	110
Fluoranthen	4.0	9.0	100
Piren	1.0	2.5	80
Benz[<i>a</i>]antracen	4.0	8.1	
Krizen/ Benzo[<i>a</i>]piren	0.5	1.4	600
Benzo[<i>ghi</i>]perilen	1.5	2.5	110
Indeno[1.2.3-<i>cd</i>] piren	1.0	2.4	

5.3. Analitičke metode za određivanje masenih udjela PAH-ova u prirodnim uzorcima

Za analize sedimenata i biote nakon pravilno uzetih reprezentativnih uzoraka primjenjuju se adekvatne ekstrakcijske metode za PAH-e (Kim et al., 2003; Koh et al., 2006). ali i alternativne kao što je ultra-zvučna ekstrakcija, otapanje u mikro-valovima, tekućinska ekstrakcija pod tlakom ili ekstrakcija superkričnim tekućinama (SFE) (Hawthorne et al., 2000; Hubert et al., 2000; Wong and Wang, 2001). Pino et al. (2003) su npr. složili micelarne mikrovalove s ekstrakcijskom tehnikom SPME (micellar solid-phase microextraction. MSPME) za određivanje PAH-ova u certificiranom morskom sedimentu.

S obzirom da su sedimenti vrlo kompleksni substrati za analize trebaju biti pročišćeni prije analize plinskom kromatografijom (GC) ili u kombinaciji s masenim spektrometrom (GC-MS). Najčešće se koriste metode HPLC, kromatografija kolonama s različitim adsorbensima (silica gel, aluminij, florisil). Kromatografska kolona HP-5 se najčešće koristi uz GC-MS tehniku (Nikolau et al., 2009).

Uzorkovanje sedimenta obavlja se uz pomoć grabila. Uzima se oko 100 g površinskog sedimenta (0-2 cm), zamota u ALU-foliju i pohrani u zamrzivač. Uzorci se liofiliziraju. Ekstrakcija



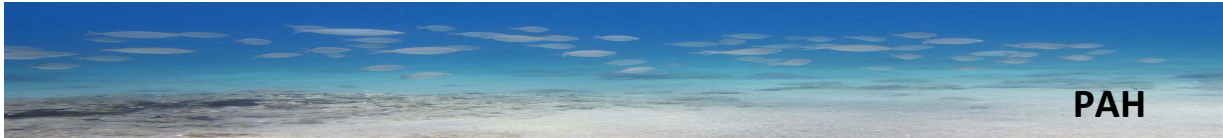
se najčešće vrši pomoću ASE (accelerated solvent extractor) uz DCM kao otapalo. Kvalitativna i Kvantitativna analiza vrši se GC-MS-om. QA/QC postiže se upotrebom internih standarda, slijepih proba i analizom referentnog materijala.

Tablica 5.3. Pregled standardnih metoda i tehnika za određivanje PAH-ova u prirodnim supstratima.

Prioretna supstanca	Standardna metoda	Tehnika
Oktilfenol	ISO 18857-1:2005	GC-MS Nonilfenol
Pentahlorfenol	EN 12673:1998	GC-ECD ili GC-MS
Antracen	ISO 17993:2002	HPLC-fluorescentni detektor
Fluoranten		HPLC-fluorescentni detektor
Benzo(a)piren		HPLC-fluorescentni detektor
Benzo(b)fluoranten		HPLC-fluorescentni detektor
Benzo(k)fluoranten		HPLC-fluorescentni detektor
Naftalen	ISO 17993:2002	HPLC-fluoroscentni detector

5.4. Pregled dostupnih podataka o raspodjeli PAH-ova u sedimentima i dagnjama s hrvatske obale Jadrana

Najviše novijih publikacija o zagađenju morskog okoliša PAH-ovima vezano je za sjeverozapadno područje Mediteranskog mora (Lipiatou et al., 1997; De Luca et al., 2005). dok je veliki manjak podataka s vezanih za područje istočnog (Gogou et al., 2000) i južnog Mediterana, nešto manjkavih podataka vezanih za Alžirsku (Sellali et al., 1992) i Egipatsku obalu (Aboul-Kassim i Simoneit, 1995). Najveći problem jest potpuni nedostatak podataka vezanih za područje južnog i istočnog Mediterana. Sprovieri et al. (2007) su pratili prioritetne PAH-ove u površinskim sedimentima iz Napuljske luke koji variraju od 9 to 31774 ng g⁻¹. Tro- i četveročlani PAH-ovi su predominantni u tim sedimentima s medijanom koncentracija koje su veće od 60–70% ukupnih



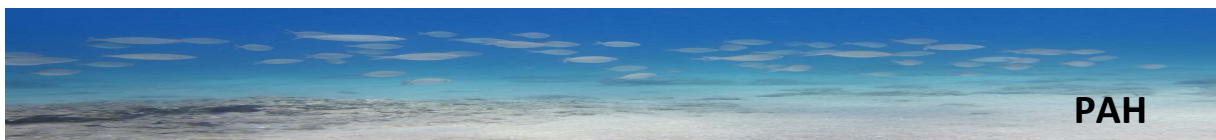
koncentracija PAH-ova. U tom radu nisu uzimane u obzir korelacije s obzirom na veličinu zrna sedimenta ili TOC te raspodjela pojedinačnih PAH-ova ili njihovih kongenera. Medijan koncentracija PAH-ova je u Napuljskoj luci veći nego u većini ostalih Mediteranskih i drugih Europskih luka (Sardinija, Korzika, Španjolska, Francuska i Engleska), ali slična onima izmjeranim u lukama SAD-a, srednjeg istoka i Australskih komercijalnih luka. U sedimentima estuarija rijeke Mersey (UK) izmjerene koncentracije ukupnog PAH-a iznosile su između 626 i 3766 mg/kg, što je vrijednost koja se može usporediti i s drugim lukama u Engleskoj Vane et al. (2007).

5.4.1. Pregled podataka o raspodjeli PAH-ova u površinskim sedimentima i dagnjama

Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 73/13) propisan je standard kakvoće voda za površinske vode, uključivo i priobalne vode i vode teritorijalnog mora te podzemne vode koja uključuje i poliaromatske ugljikovodike (PAH) kao opasne i prioritetne opasne tvari. Uredba se temelji na Okvirnoj direktivi o vodama iz 2000 godine. U legislativi RH PAH-ovi nisu definirani za sedimente niti dagnje, pa zbog toga nisu bili uključeni u programe monitoringa priobalnog mora i prijelaznih voda u cilju ocjenjivanja stanja okoliša. U projektu zaštite od onečišćenja voda u priobalnom području 2. Jadranski monitoring program – faza II iz 2014., predloženi su dodatni pokazatelji za procjenu dobrog stanja okoliša u odnosu na deskriptor 8 koji se odnosi i na koncentracije PAH-ova, te metabolite policikličkih aromatskih ugljikovodika - naftalenski tip, benzo(a)pirenski i pirenski tip.

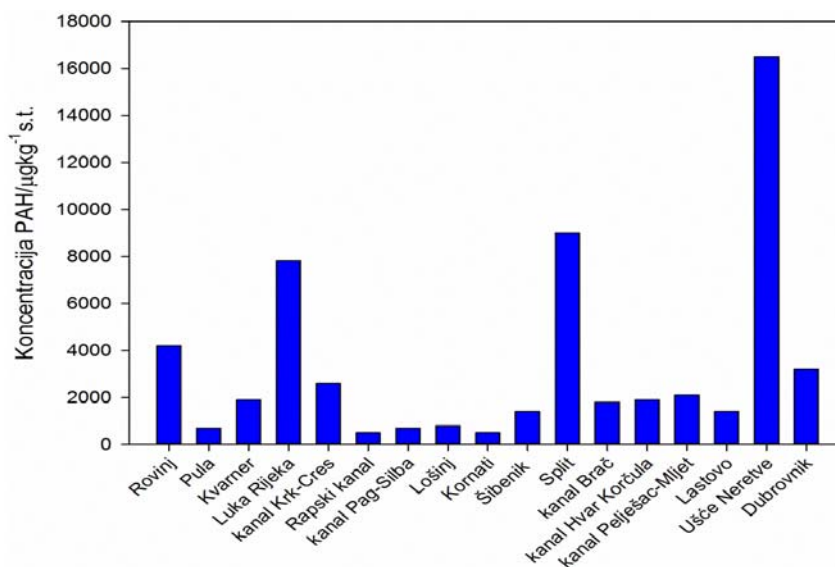
Sadržaji policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH): benzo(a)pirena, krizena, benzo(b)flurantena i benzo(a)antracena u uzorcima školjkaša iz proizvodnih područja za uzgoj dagnji i proizvodnih izlovnih područja su ispod granice određivanja (Slika 5.1.).

Pregled koncentracija ukupnih PAH-ova i njihovih metabolita u sedimentima i dagnjama obalnog područja hrvatskog dijela Jadrana bit će prikazani, statistički obrađeni te će se njihove vrijednosti usporediti s OSPAR-ovim predloženim graničnim vrijednostima koje su ustanovljene na temelju toksikoloških analiza.



5.4.1.1. Raspodjela koncentracija PAH-ova u površinskim sedimentima

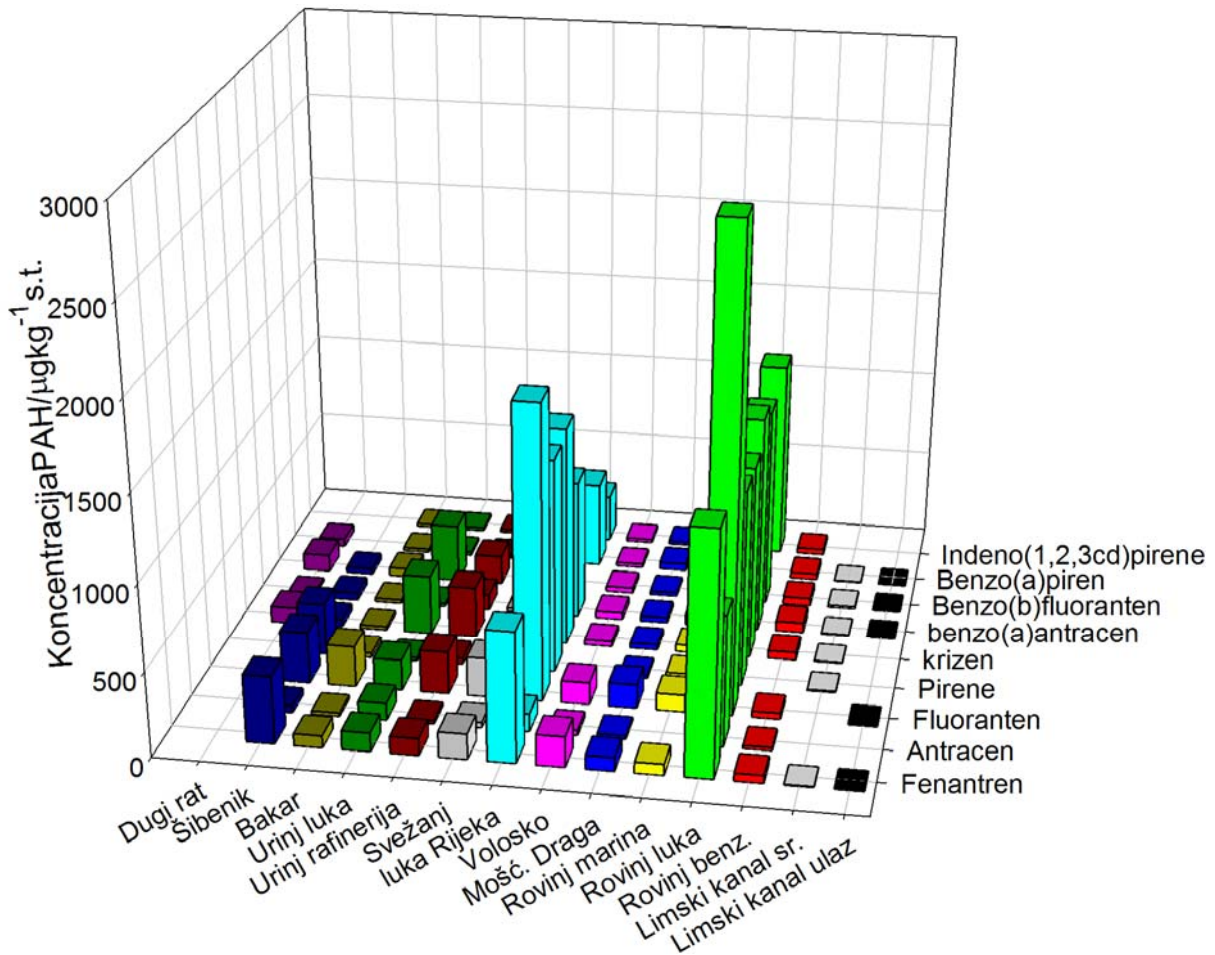
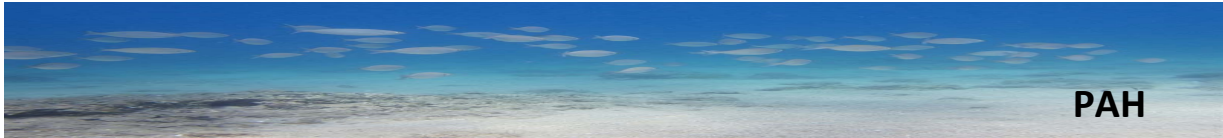
Sediment se mora uzorkovati jednom godišnje i to kao površinski sloj (100 g) sedimenta izvučenog grabilom. Iako postoje sezonske varijacije u količini onečišćivala u sedimentu trend onečišćenja je moguće pratiti i u uzorcima prikupljenim jednom godišnje, ako se uzorkuju uvijek u isto godišnje doba.



Slika 5.1. Koncentracije ukupnog PAH-a u sedimentima (Hrvatske vode, 2013).

Na slici 5.1. prikazani su podaci masenih udjela ukupnog PAH-a. Postaje na kojima su zabilježene izuzetno visoke koncentracije je luka Rijeka, Splitska luka te prijelazne vode ušća Neretve. Kao referentne točke možemo navesti kanale između obale i otoka (Rapski, Pag-Silba) priobalje otoka nacionalnog parka Kornati u kojima su zabilježene najniže koncentracije ukupnog PAH-a oko 500 µg kg⁻¹.

Na slici 5.2. prikazani su maseni udjeli metabolita PAH-ova (prioritetnih opasnih tvari) u sedimentima sjevernog Jadrana i dvije lokacije srednjeg. Značajno povišene koncentracije gotovo svih metabolita PAH-ova izmjereni su u luci Rijeka i u luci Rovinj (Bihari et al., 2007). te nešto povišene u Šibensku kod iskrcajne luke (Legović, 2012).

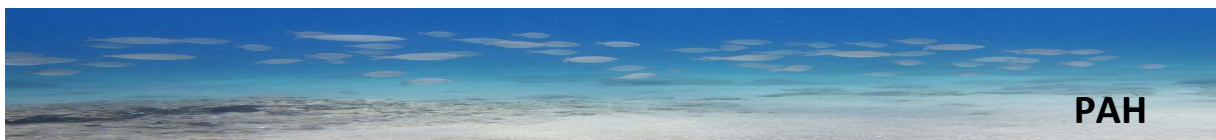


Slika 5.2. Maseni udjeli metabolita PAH-ova u površinskim sedimentima sjevernog i srednjeg Jadrana.

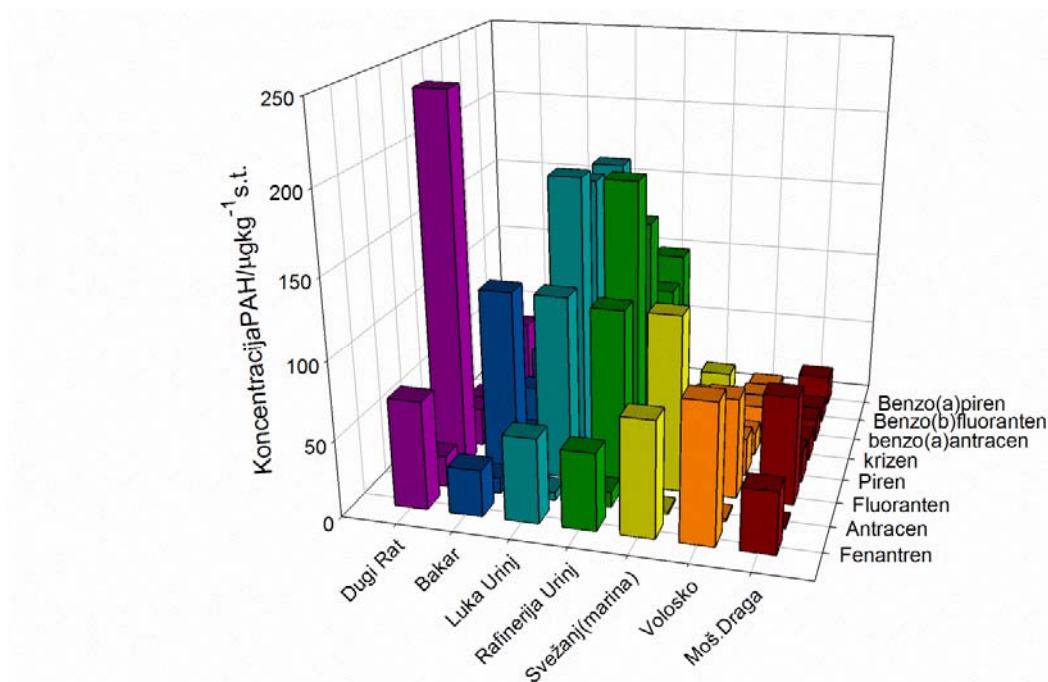
S obzirom da su podatci prikupljeni vezani za jednokratno uzorkovanje i mjerenje PAH-ova podatke nije bilo moguće statistički obraditi.

5.4.1.2. Raspodjela koncentracija PAH-ova u dagnjama

Jedinke dagnje, *Mytilus galloprovincialis* (4-5 cm), prikupljene na području sjevernog Jadrana jednokratno, obrađene su i izmjerene su pojedinačni PAH-ovi tehnikom HPLC uz simultano određivanje različitih PAH spojeva UV-Vis i fluorescentnim detektorima. Visoke vrijednosti svih



PAH-ova zabilježeni su na postajama rafinerija i luka Urinj, marina Svežanj i Dugi Rat posebno za fluoranten (Slika 5.3.). Na svim postajama izuzetno je nizak maseni udio antracena.



Slika 5.3. Maseni udjeli pojedinih PAH-ova u suhoj tvari dagnji na određenim lokacijama.

5.5. Prijedlog kriterija za ocjenu kvalitete biote i sedimenta s obzirom na PAH-ove

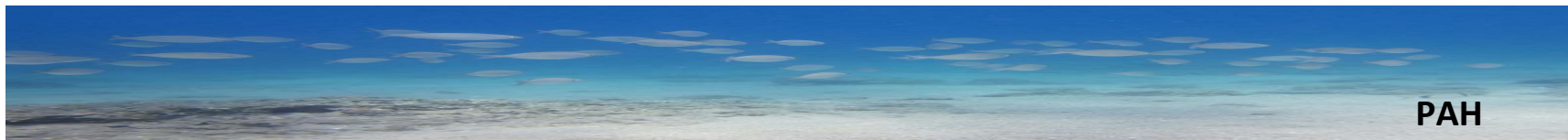
U dostupnoj literaturi nema dovoljno podataka o masenim udjelima PAH-ova u površinskim sedimentima i dagnjama priobalnog mora i prijelaznih voda Jadrana RH, da bi se mogla napraviti kvalitetna analiza tih vrijednosti i prema kojima bi ocijenili kvalitetu površinskih sedimenata i dagnji uzevši u obzir kriterije za ocjenu stupnja zagađenja njihovim pojedinim metabolitima. Predložene vrijednosti <ERL, >ERL<ERM i >ERM za PAH-ove u sedimentima definirane su na temelju podataka iz znanstvene literature (Long i sur., 1995), a preuzeo ih je i OSPAR u svojim izvještajima o stanju zagađenja obalnog područja sjeverno-istočnog Atlantika (OSPAR, 2004, 2009). Za dagnje je OSPAR definirao svoje kriterije za ocjenu da li postoji antropogeni utjecaj (BAC), te je definirao svoje kriterije za ocjenu toksičnosti PAHova za dagnje (EAC). Većina



mediteranskih zemalja uključujući Republiku Hrvatsku, prilikom ocjene DOS-a ("dobrog stanja okoliša") u obalnom području, koristi spomenute kriterije.

U Tablici 5.4. prikazane su maseni udjeli pojedinih PAH-ova izmjereni u površinskim sedimentima te kategorizirani prema kriterijima OSPAR-a (2009) i Longa (1995). Označene su vrijednosti koje su ispod ERL, između ERL i ERM (OSPAR, 2009; Long et al., 1995.) kao što je definirano u tablici 5.1. Kako bi se mogle odrediti vrijednosti BC i BAC za pojedine PAH-ove, što je već navedeno i u poglavlju PCB-ova, u svakom uzorku sedimenta nužno je potrebno izmjeriti i TOC. kako bi se dobivena vrijednost masenog udjela PAH-ova mogla normalizirati. Gotovo sve vrijednosti pojedinih PAH-ova u Rovinjskoj i Riječkoj luci vrijednosti prelaze vrijednost ERL, što znači da takav stupanj zagađenja može ugrožavati biotu na tim postajama. Ostale vrijednosti su ispod vrijednosti ERL.

Vrijednosti masenih udjela pojedinih PAH-ova u dagnjama sjevernog Jadrana u granicama su dozvoljenih, osim na lokacijama rafinerije i luke Urinj (fluoranten, piren, krizen i Benzo(b)fluoranten) (Tablica 5.5.). Kao što je gore navedeno, koncentracije navedenih PAH-ova su na lokacijama uzgajališta dagnji bile ispod granice osjetljivosti metoda koje su korištene za mjerenja.



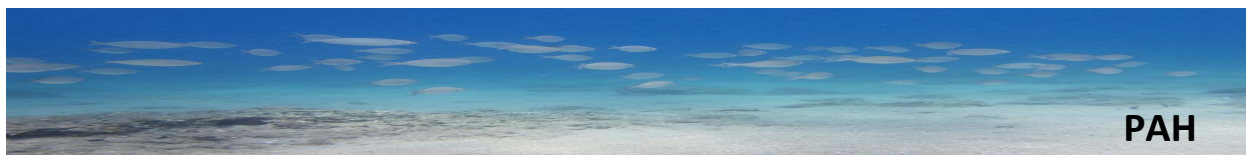
PAH

91

Tablica 5.4. Vrijednosti koncentracija metabolita PAH-ova u sedimentima kategorizirane prema OSPAR-u i Long-u (1995).

Postaja	Limski kanal ulaz	Limski kanal sred.	Rovinj benz.	Rovinj luka	Rovinj marina	Mošć. Draga	Volosko	Rijeka luka	Svežanj	Urinj rafinerija	Urinj luka	Bakar	Šibenik	Dugi Rat
Fenantren	4.28	4.60	46.10	1412	64.70	80	180	763	150	100	110	70	396.00	
Antracen			18.60	765		20	30	103	30	20	100	20		
Fluoranten	9.70		35.50	2758	99.90	140	130	1721	230	250	180	240	305	
Piren		6.70		1149	45.00	18		1253	18	37	18	25	306	
krizen		4.90	45.40	1128	41.70	30	30	1285	20	300	350	20	44	94.00
benz[a]antracen	6.80	4.90	58.60	1265	60.90	30	40	818	19	90	18	20	42	20.00
Benzo[b]fluoranten	7.20	12.60	43.80	1162	41.70	20	30		18	170	340	50	34.40	100.00
Benzo[a]piren	2.10	3.20	34.70		27.70	40	20	502	18	18	18	18		44.00
Indeno(1.2.3cd)piren			30.70	1158	22.30	18	18	277	18	18	18	18		

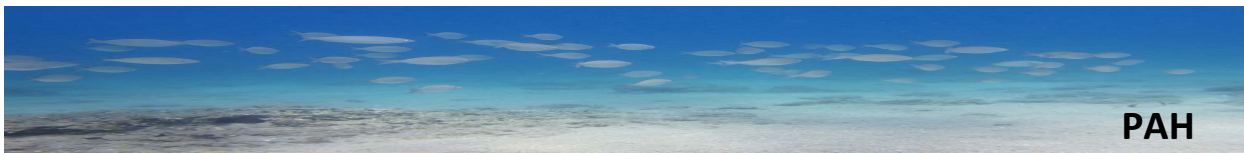
■ > ERL; >ERL ■ <ERM.



Tablica 5.5. Vrijednosti koncentracije metabolita PAH-ova u dagnjama i kategorizirane prema OSPAR-u (2009).

Postaja	Moš.Draga	Volosko	Svežanj	Rafinerija Urinj	Luka Urinj	Bakar	Dugi Rat
Fenantren	40	90	75	50	55	30	70
Antracen	1	1.5	1.5	10	5	10	20
Fluoranten	70	65	115	115	120	120	240
Piren	20	25	10	185	185	12.5	25
Krizen	15	15	10	150	175	30	20
Benzo(a)antracen	15	20	7	45	125	45	20
Benzo(b)fluoranten	10	15	10	85	170	25	50
Benzo(a)piren	20	10	15	100	45	20	18

■ > BAC < EAC; ■ >EAC



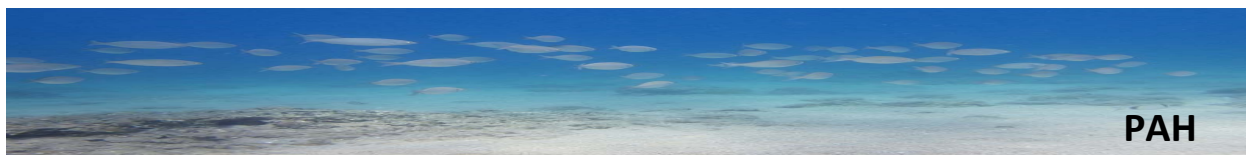
5.6. Prijedlog praćenja (monitoringa) PAH-ova u sedimentima i dagnjama priobalnih i prijelaznih voda hrvatskog dijela Jadrana

Trenutno stanje sedimenata i dagnji morskog okoliša hrvatskog dijela Jadrana PAH-om, kao i njegovim najtoksičnijim spojevima, nije moglo biti procijenjeno zbog vrlo malenog broja podataka u dostupnoj literaturi. S obzirom na nužnost izvještavanja Europske komisije o dobrom stanju morskog okoliša na temelju Uredbe o izradi i provedbi dokumenata strategije upravljanja morskim okolišem i obalnim područjem (NN 112/14) prema Protokolu o integralnom upravljanju obalnim područjem Sredozemlja (NN „Međunarodni ugovori« 8/2012) i Zakona o zaštiti okoliša (NN 80/2013), u narednim godinama uz ostala zagađivala bit će nužno uključiti i mjerenje PAH-ova u vodi, sedimentima i bioti priobalnih i prijelaznih voda Jadrana.

Mjerenje koncentracije u PAH-ova u Jadranskom sedimentu na svim postajama na kojima se uzorkuju sedimenti i biota za ostala organska zagađivala, predlaže se jedanput godišnje, dok u dagnjama bi ih bilo dobro određivati 2-3 puta godišnje kako bi se pratile moguće sezonske promjene u razini zagađenja.

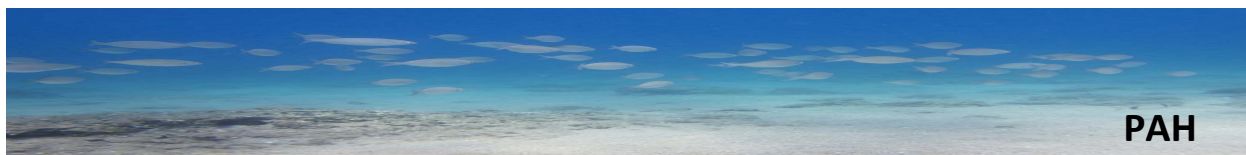
Stoga bi predložene postaje na kojima bi se uzimali reprezentativni uzorci površinskih sedimenata i dagnji u svrhu monitoringa PAH-ova priobalnog mora i prijelaznih voda bile kako je predloženo u tablici 5.6.

Postaje koje su predviđene obuhvaćaju područja koja su pod antropogenim pritiskom, ali i one koje predstavljaju okoliš koji nije (Krk, Palagruža, Vis). Istraživačkim monitoringom bit će moguće predložiti dodatne postaje kako bi se odredili BAC, kao i postaje na kojima bi bile određene vrijednosti pojedinih PAH-ova koji prelaze i granice vrijednosti ERM.



Tablica 5.6. Prijedlog postaja istraživanja koncentracija PAH-ova u sedimentima i dagnjama hrvatskog dijela Jadrana

Postaje	Sedimenti	Školjkaši
Gruž luka	+	+
Mala Neretva	+	+
Luka Ploče	+	+
Brački kanal	+	+
Luka Split	+	+
Kaštelanski zaljev – Vranjic	+	+
Luka Šibenik	+	+
Estuarij Krke	+	+
Pašmanski kanal	+	+
Luka Zadar	+	+
Bakarski zaljev	+	+
Luka Rijeka	+	+
Marina Rovinj	+	+
Limski kanal	+	+
Kvarner-Brestova	+	+
Luka Pula	+	+
Krk	+	+
Palagruža	+	+
Vis	+	+



5.7. Literatura

Aboul-Kassim, T.A.T., Simoneit, B.R.T., 1995. Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the eastern harbour of Alexandria. Egypt. *Marine Pollution Bulletin* **30**, 63–73.

ATSDR, 1995. Chemical and Physical Information, in: Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Atlanta, Georgia, USA, 209–221.

Bihari, N., Fafanđel, M., Piškur, V., 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Ecotoxicological Characterization of Seawater, Sediment, and Mussel *Mytilus galloprovincialis* from the Gulf of Rijeka, the Adriatic Sea, Croatia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **52**, 379–387

Bouloubassi, I., Roussiez, V., Azzoug, M., Lorre, A., 2012. Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin. Gulf of Lions. *Marine Chemistry* **142–144**, 18–28.

Choi, H., Harrison, R., Komulainen, H., Saborit, D.J., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons". WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants. Geneva: World Health Organization, Retrieved 2014-12-12.

Culotta, L., De Stefano, C., Gianguzza, A., Mannino, M.R., Orecchio, S., 2006. The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy). *Marine Chemistry* **99**, 117–127.

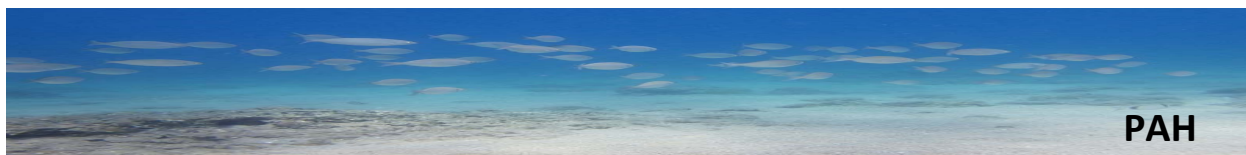
European Commission, Scientific Committee on Food, 2002. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – Occurrence in foods, dietary exposure and health effects.

Gogou, A., Bouloubassi, I., Stephanou, E.G., 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* **68**, 265–282.

Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., Martin, E., Miller, D.J., 2000. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. *Journal of Chromatography A* **892**, 421-433.

Hubert, A., Wenzel, K.-D., Manz, M., Weissflog, L., Engewald, W., Schüürmann, G., 2000. High Extraction Efficiency for POPs in Real Contaminated Soil Samples Using Accelerated Solvent Extraction. *Analytical Chemistry* **72**, 1294 – 1300.

Kim, J.H., Moon, J.K., Li, Q.X., Cho, J.Y., 2003. One-step pressurized liquid extraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytica Chimica Acta* **498**, 55–60.



Koh, C.-H., Khim, J.S., Villeneuve, D.L., Kannan, K., Giesy, J.P., 2006. Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses. *Environmental Pollution* **142**, 39-47.

Legović, T., 2012. Ispitivanje morskog sedimenta i stupca morske vode na području ispred bivše tvornice u luci Šibenik, Izvještaj za Šibensko-Kninsku Županiju.

Lipiatou, E., Tolosa, I., Simo, R., Bouloubassi, I., Dachs, J., Marti, S., Sicre, M.-A., Bayona, J.M., Grimalt, J.O., Saliot, A., Albaiges, J., 1997. Mass budget and dynamics of PAH in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.* **44**, 881–905.

De Luca, G., Furesia, A., Micera, G., Panzanelli, A., Piu, P.C., Pilo, M.I., Spano, N., Sanna, G., 2005. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Pollution Bulletin* **50**, 1223–1232.

Nikolaou, A., Kostopoulou, M., Lofrano, G., Meric, S., 2009. Determination of pahs in marine sediments: analytical methods and environmental concerns. *Global NEST Journal* **11**, 391-405.

Olenycz, M., Sokołowska, A., Niewińska, A., Wołowicz, M., Namieśnik, J., Hummel, H., Jansen, J., 2015. Comparison of PCBs and PAHs levels in European coastal waters using mussels from the *Mytilus edulis* complex as biomonitors. *Oceanologia* **57**, 196–211.

Pino, V., Ayala, J.H., Afonso, A.M., Gonzalez, V., 2003. Micellar microwave-assisted extraction combined with solid-phase microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a certified marine sediment. *Analytica Chimica Acta* **477**, 81–91.

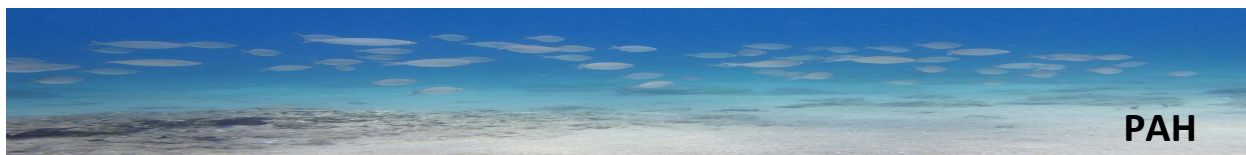
Sprovieri, M., Feo, M.L., Prevedello, L., Manta, D.S., Sammartino, S., Tamburrino, S., Marsella, E., 2007. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere* **67**, 998–1009.

Srogi, K., 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters* **5**, 169–195.

Vane, C.H., Harrison, I., Kim, A.W., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. *Science of The Total Environment* **347**, 112–126.

Yim, U. H., Hong, S. H., Shim, W. J., Oh, J. R., Chang, M., 2005. Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin* **50**, 319-326.

Yim, U. H., Hong, S. H., Shim, W. J., 2007. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea. *Chemosphere* **68**, 85-92.



Zaghden, H., Kallel, M., Elleuch, B., Oudot, J., Saliot, A., 2007. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia. Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* **105**, 70–89.

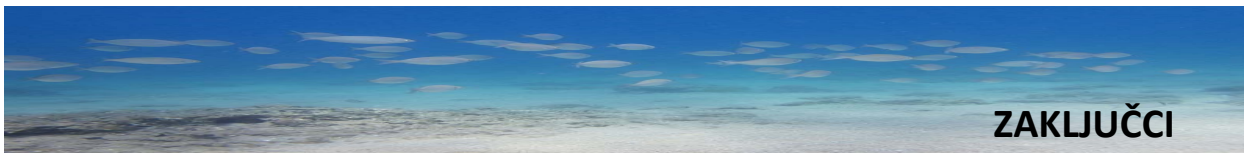
Zhao, S.M., Wang, B., Wang, D.W., Li, X.M., Huang, B., Hu, P., Zhang, L.W., Pan, X.J., 2014. Environmental Behavior of PAHs in Dianchi Lake Distributions. Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Dianchi Lake, China. *Int. J. Environ. Res.* **8**, 317-328.

Wong, P.K., Wang, J., 2001. The accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil over time — a comparison of supercritical fluid and liquid–liquid extraction methods. *Environ. Pollut.* **112**, 407-415.

6. ZAKLJUČCI

Mjerilo kvalitete sedimenata proizlazi iz analitičkih mjerenja, testova toksičnosti i rezultata monitoringa, preporuka je da se određivanje graničnih vrijednosti opasnih tvari temelji na kombinaciji navedenih mjerenja i evaluaciji rezultata monitoringa, a za biotu i na temelju graničnih vrijednosti opasnih tvari u ljudskoj hrani.

Cilj monitoringa je procjena stupnja zagađenosti okoliša, kao i mogućih bioloških učinaka tog zagađenja. Da bi se mogla napraviti procjena da li je vodeni sustav onečišćen/zagađen antropogenim djelovanjem potrebno je definirati pozadinske koncentracije praćenih zagađivala u sedimentu i bioti, tj. za sastavnice ekosustava u kojima se monitoring vrši. Nakon što je utvrđeno da postoji antropogeni utjecaj, tj. da su koncentracije više od pozadinskih vrijednosti potrebno je procijeniti da li te koncentracije mogu rezultirati štetnim učincima na biotu. U tu svrhu, obično se definiraju dva kriterija, pozadinska vrijednost (*background assessment concentration* ili BAC) koja definira granicu između prirodnih koncentracija i koncentracija koje su posljedica antropogenog utjecaja i na osnovu koje se za pojedini sustav može reći da li je onečišćen antropogenim utjecajem ili nije. Zagađenje, tj. antropogeni utjecaj koji ima za posljedicu štetne učinke na vodene organizme, ocjenjuje se na osnovu definiranih ekotoksikoloških kriterija (*effect assessment concentration* ili EAC) koji su definirani na osnovu ekotoksikoloških istraživanja za pojedina zagađivala. Ekotoksikološki kriteriji za pojedina zagađivala su jedinstveni i definiraju se za određene vodene organizme, međutim pozadinske vrijednosti za pojedina zagađivala moraju se definirati za svaki pojedini vodeni sustav jer ovise o njegovim karakteristikama. To je posebno važno za sediment kod kojega geološke karakteristike bazena i određuju sastav i posljedično prirodne koncentracije metala, organske tvari, pa i nekih organskih zagađivala. U slučaju sedimenta također je za svaki pojedini vodeni sustav potrebno odrediti parametre pomoću kojih se vrši tzv. normalizacija koncentracija zagađivala i uklanjaju efekti različitog sastava sedimenta na njihovu akumulaciju. Dakle za svaki vodeni sustav je potrebno definirati raspodjelu i prosječne koncentracije Al (ili nekog drugog elementa koji dobro odražava sastav fine frakcije sedimenta, a



obično nije pod antropogenim utjecajem) te koncentracije organske tvari, obično izražene kao ukupni organski ugljik (engl. TOC). Sveukupno u pregledu dostupnih podataka o anorganskim (metalima) i organskim zagađivalima (PCB, TBT, PAH) ustanovljeno je da je monitoring sedimenata dosad rađen s puno nedostataka i zbog toga nije bilo moguće odrediti pozadinske koncentracije (za metale i PAH), a za PAH do sad nije niti odrađen sustavni monitoring već su dostupni sporadični podatci.

Utvrđeno je da se iz postojećih podataka ne mogu definirati pozadinske vrijednosti za područje hrvatskog Jadrana (posebno za ona zagađivala koja su djelomično prirodnog porijekla kao metali i PAH-ovi), a još manje kriteriji pomoću kojih bi se sprovela normalizacija podataka koji se dobiju monitoringom. Zbog toga bi trebalo sprovesti istraživanje kojim bi se definirale pozadinske vrijednosti za odabrana zagađivala, kao i parametri za njihovu normalizaciju (Al, TOC). Također bi takvo istraživanje trebalo pokazati da li su isti kriteriji primjenjivi na područje cijelog hrvatskog Jadrana ili ih treba posebno definirati za pojedina područja koja pokazuju bitno različite karakteristike sedimenta.

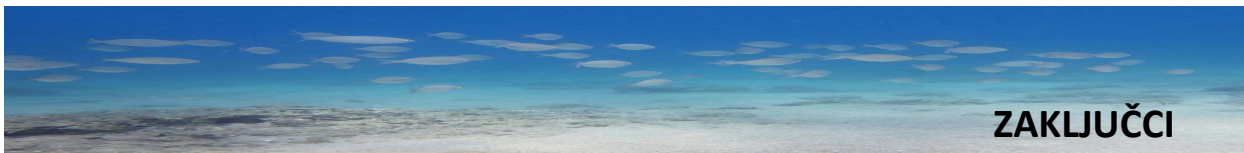
Raspodjela koncentracija metala u sedimentima i tkivu školjkaša u priobalnim i prilaznim vodama hrvatskog dijela Jadrana svakako pružaju uvid u prostornu raspodjelu metala ukazujući na područja pod jačim antropogenim pritiscima. Međutim, za procjenu pozadinskih koncentracija metala u sedimentima i dagnjama, njihovu opterećenost i konačno procjenu stanja okoliša nužno je odrediti i dodatne parametre. Za ispravnu interpretaciju razine koncentracija metala u sedimentima potrebno je uzeti u obzir i granulometrijske karakteristike sedimenta i udio organske tvari, a uz koncentracije metala od interesa svakako je preporuka izmjeriti i koncentracije Al ili Li, tj. elemenata vezanih uz litogenu komponentu sedimenta. S obzirom na karbonatnu podlogu drenažnog područja većeg dijela jadranske obale, udio karbonata je također parametar koji bi se trebao uzeti u obzir pri interpretaciji razina koncentracija metala u sedimentu. Iz navedenog slijedi da dostupni podaci o koncentracijama metala u sedimentu i tkivu školjkaša nisu dovoljni za ispravnu interpretaciju stanja okoliša te je potrebno provesti sustavni monitoring duž cijele

jadranske obale i uz koncentracije metala, odrediti i masene udjele Al/Li, TOC zbog postupka normalizacije, utvrđivanja pozadinskih koncentracija karakterističnih za hrvatski dio Jadrana te EAC vrijednosti za sedimente i dagnje, preuzetih iz OSPAR-a (2009) kako bi se pravilno tumačilo stanje morskog okoliša.

PCB-i se u morski okoliš unose isključivo antropogenim aktivnostima, pa bi njihova pozadinska koncentracija bi za sedimente trebala iznositi 20 µg/kg s.t. za ukupni PCBx, 0.05 µg/kg s.t. za svaki pojedini od 7 kongenera, odnosno 0.5 µg/kg s.t. za svaki pojedini kongener PCB-a u tkivu dagnji. Za EAC vrijednosti predlaže se korištenje vrijednosti za 7 kongenera PCB-a definiranih prema OSPAR-u (2009) i za sediment i dagnje koje su posebno važne za ocjenu stanja okoliša priobalnih i prijelaznih voda Jadrana RH, a time i njihovu zaštitu.

S obzirom da pojedinačni kongeneri PCB-a do sada nisu sustavno mjereni u Jadranskim sedimentima i dagnjama u priobalnim i prijelaznim vodama, njihov monitoring treba uvesti. U svakom uzorku sedimenta treba odrediti udio TOC-a kako bi se dobivene vrijednosti mogle normalizirati. PCB-ovi u dagnjama kao indikatorskom organizmu su pouzdan pokazatelj stupnja zagađenja morskog okoliša, čime bi se omogućilo praćenje vremenskog trenda njihovih koncentracija. Mjerenje koncentracije 7 kongenera PCB-a na svim postajama na kojima je ukazano na zagađenje, predlaže se jedanput godišnje, dok bi ih u dagnjama bilo preporučljivo određivati 1-2 puta godišnje kako bi se pratile moguće sezonske promjene u razini zagađenja. Uz dosada korištene postaje, istraživačkim monitoringom treba utvrditi moguće dodatne postaje na kojima se zabilježe povišene koncentracije PCB-a bilo u sedimentima bilo u dagnjama.

S obzirom da za TBT postoje samo podatci o kriterijima za ocjenu stupnja zagađenja TBT-om koje je razvio OSPAR, predlaže se da se ti kriteriji prihvate kao kriteriji za ocjenu stupnja zagađenja TBT-om u Hrvatskoj. OSPAR-om je definirano da koncentracija TBT-a u sedimentu ne bi trebala biti veća od 1.5 ng(TBT) g⁻¹(s.t.) pri kojoj nema toksičnih učinaka niti prema najosjetljivijim morskim organizmima. Koncentracija u dagnjama ne bi trebala prelaziti granicu od 12 ng(TBT) g⁻¹(s.t.). Monitoring zagađenja sedimenta i dagnji posebno je važno provoditi na



lokacijama marina (luke nautičkog turizma) i javne gradske luke, na kojima je ustanovljen najveći unos TBT-a u morski okoliš, te u manjim lučicama, s obzirom da je pokazano da lokalno stanovništvo još uvijek u značajnoj mjeri koristi zabranjene protuobraštajne boje na bazi TBT-a.

Do sada u godišnji monitoring nisu bili uključeni PAH-ovi, a ni u dostupnoj literaturi nema dovoljno podataka o njihovim masenim udjelima u površinskim sedimentima i dagnjama priobalnog mora i prijelaznih voda Jadrana RH. Predložene pozadinske i ERL (*Effect Range Low*) vrijednosti pojedinih PAH-ova u sedimentima prikazane u tablici 5.1., su normalizirane na 2.5% TOC-a. Za dagnje je OSPAR definirao svoje kriterije za ocjenu da li postoji antropogeni utjecaj (BAC), te je definirao i kriterije za ocjenu toksičnosti PAHova za dagnje (EAC). Većina mediteranskih zemalja uključujući Republiku Hrvatsku, prilikom ocjene DOS-a ("dobrog stanja okoliša") u obalnom području, koristi spomenute kriterije. Kako bi se usvojili specifični kriteriji za PAH-ove u sedimentima i dagnjama priobalnih i prijelaznih voda hrvatskog dijela Jadrana, treba provesti višegodišnji sustavni monitoring. Vrlo je važno da se uz mjerenje masenih udjela PAH-ova u svakom pojedinom uzorku izmjeri i TOC, kao što je napomenuto za PCB i TBT, kako bi vrijednosti bilo moguće normalizirati.