

# Thorough surveys of five pilot EPSs conducted

Final Version of April/2022

Deliverable Number D.3.2.2.

<b>Project Acronym</b>	PEPSEA
<b>Project ID Number</b>	10047424
<b>Project Title</b>	Protecting the Enclosed Parts of the Sea in Adriatic from pollution
<b>Priority Axis</b>	2 – Safety and Resilience
<b>Specific objective</b>	2.2 – Increase the safety of the Programme area from natural and man-made disaster
<b>Work Package Number</b>	3
<b>Work Package Title</b>	Planning the response system for sea pollution risks and incidents in EPSs
<b>Activity Number</b>	A.3.2
<b>Activity Title</b>	Thorough surveys of five pilot EPSs conducted
<b>Partner in Charge</b>	PP4 – ŠIBENIK-KNIN COUNTY
<b>Partners involved</b>	LP - ZADAR COUNTY DEVELOPMENT AGENCY ZADRA NOVA , PP3 – SPLIT-DALMATIA COUNTY PP4 - ŠIBENIK-KNIN COUNTY PP6 – PO DELTA VENETO REGIONAL PARK
<b>Status</b>	Final
<b>Distribution</b>	Public

## Summary:

<b>A. LEAD PARTNER – ZADAR COUNTY DEVELOPMENT AGENCY ZADRA NOVA</b> .....	9
I. KARTIRANJE DNA.....	10
KARTIRANJE DNA .....	11
Abstract.....	12
Sažetak .....	12
a) Izrada modela tvrdoće dna.....	13
b) Uzorkovanje površinskih sedimenata .....	18
c) Klasifikacija sedimenata na temelju uzoraka, tvrdoće dna i morfometrijskih kriterija primjenom objektnoorijentiranih analiza.....	24
d) Pregled bentonskih životnih zajednica na tri transekta .....	31
e) Kartiranje staništa cvjetnice <i>Posidonia oceanica</i> .....	47
II. ANALIZA SEDIMENTA .....	55
ANALIZA SEDIMENATA.....	56
Abstract.....	57
Sažetak .....	57
Uvod.....	58
a) Granulometrijska analiza sedimenata.....	59
b) Koncentracije toksičnih metala .....	61
Uvod.....	61
c) Redoks potencijal i pH u sediment.....	69
d) Radionuklidi ( $^{137}\text{Cs}$ , $^{238}\text{U}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{40}\text{K}$ i $^{210}\text{Pb}$ ) u sedimentu.....	71
e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu.....	74
f) Koncentracija organska tvar u sedimentu.....	76
g) Koncentracija organokositrovih spojeva (tributilkositar-TBT, dibutilkositar-DBT i monobutilkositar-MBT) u površinskom sedimentu .....	77
h) Mikrobiološka analiza sedimenta.....	78

i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka .....	81
III. ANALIZA VODE .....	82
ANALIZA VODE .....	83
Abstract.....	84
Sažetak .....	84
a) Fizičko kemijski parametri.....	85
b) Koncentracije toksičnih metala (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Sn, Ni, Co) u vodi .....	89
3b.1 Izvori metala u tragovima u moru .....	91
3b.2 Biogeokemijsko kruženje tragova metala u moru .....	92
3b.2.1 Uklanjanje tragova metala iz vodenog stupca.....	93
3b.2.2 Utjecaj tragova metala na morske organizme.....	96
3b.3 Metali u tragovima u Jadranu.....	98
3b.4. Metali u tragovima u istraživanom području.....	100
3b.4.1. Uzorkovanje .....	100
3b.4.2. Postupak mjerenja .....	100
c) Koncentracija organske tvari u vodi .....	107
d) Koncentracije hranjivih soli u vodi.....	109
e) Sanitarna kvaliteta mora.....	113
f) Zooplankton.....	116
g) Fitoplankton .....	119
h) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka .....	127
<b>B. PROJECT PARTNER 3 – SPLIT-DALMATIA COUNTY .....</b>	<b>129</b>
I. KARTIRANJE DNA.....	130
KARTIRANJE DNA .....	131
Abstract.....	132
Sažetak .....	132
a) Uzorkovanje površinskih sedimenata .....	133

b) Klasifikacija sedimenata na temelju uzoraka, tvrdoće dna i morfometrijskih kriterija primjenom objektnoorijentiranih analiza.....	135
c) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka.....	135
Uvod.....	135
II. ANALIZA SEDIMENTA .....	142
ANALIZA SEDIMENTA .....	143
Abstract.....	144
Sažetak .....	144
Uvod.....	145
a) Granulometrijska analiza sedimenata .....	151
b) Koncentracije toksičnih metala .....	153
c) Redoks potencijal i pH u sedimentu.....	159
d) Radionuklidi ( $^{137}\text{Cs}$ , $^{238}\text{U}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{40}\text{K}$ ) u sedimentu.....	162
e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu .....	166
f) Koncentracija organske tvari u sedimentu .....	170
g) Koncentracija organokositrovih spojeva (tributilkositar-TBT, dibutilkositar-DBT i monobutilkositar-MBT) u površinskom sedimentu .....	171
h) Mikrobiološka analiza sedimenta .....	173
i) obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka .....	176
III. ANALIZA VODE .....	180
ANALIZA VODE .....	181
Sažetak .....	182
Abstract.....	183
a) Fizičko kemijski parametri (pH, temperatura, salinitet, otopljeni kisik, mutnoća, redoks,) u vodenom stupcu.....	184
b) Koncentracije toksičnih metala .....	199
c) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u vodi .....	218
d) Koncentracija organske tvari u vodi .....	221
e) Koncentracije hranjivih soli u vodi.....	223

f) Sanitarna kvaliteta mora .....	228
g) Zooplankton .....	231
h) Fitoplankton.....	234
i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka .....	243
<b>C. PROJECT PARTNER 4 –ŠIBENIK-KNIN COUNTY .....</b>	<b>249</b>
I. KARTIRANJE DNA.....	250
KARTIRANJE DNA .....	251
Sažetak .....	252
Abstract.....	252
a) Izrada modela tvrdoće dna .....	253
Uvod.....	253
b) Uzorkovanje površinskih sedimenata.....	259
c) Klasifikacija sedimenata na temelju uzoraka, tvrdoće dna i morfometrijskih kriterija primjenom objektnoorijentiranih analiza.....	262
d) Pregled bentonskih životnih zajednica na tri transekta .....	269
e) Kartiranje staništa cvjetnice Posidonia oceanica.....	295
f) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka .....	302
II. ANALIZA SEDIMENTA .....	305
ANALIZA SEDIMENATA.....	306
Abstract.....	307
Sažetak .....	307
Uvod.....	308
a) Granulometrijska analiza sedimenata .....	314
b) Koncentracije toksičnih metala .....	316
c) Redoks potencijal i pH u sedimentu.....	322
d) Aktivnosti radionuklida ( $^{137}\text{Cs}$ , $^{238}\text{U}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{40}\text{K}$ ) u sedimentu .....	324
e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu .....	326
f) Koncentracije organske tvari u sedimentu.....	329

g) Koncentracija organokositrovih spojeva (tributilkositar-TBT, dibutilkositar-DBT i monobutilkositar-MBT) u površinskom sedimentu .....	330
h) Mikrobiološka analiza sedimenta .....	332
i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka .....	335
<b>III. ANALIZA VODE .....</b>	<b>338</b>
Analiza vode .....	339
Sažetak .....	340
Abstract .....	340
a) Fizičko kemijski parametri (pH, temperatura, salinitet, otopljeni kisik, mutnoća, redoks,) u vodenom stupcu.....	341
b) Koncentracije toksičnih metala .....	346
c) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u vodi .....	362
d) Koncentracija organske tvari u vodi .....	364
e) Koncentracije hranjivih soli u vodi .....	366
f) Sanitarna kvaliteta mora .....	371
g) Zooplankton .....	373
h) Fitoplankton.....	375
i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka .....	382
Conclusion.....	385
Bibliography .....	386
<b>D. PP6 – PO DELTA VENETO REGIONAL PARK .....</b>	<b>396</b>
List of abbreviations and terms .....	397
Abstract/Executive Summary .....	397
Po Delta.....	398
1.1. Environmental framework.....	398
1.1.1. Hydromorphological Aspects.....	403
Caleri lagoon .....	405
Loss of hydraulic functionality at the sea mouth.....	407
Loss of hydro-morphodynamic functionality lagoon channels.....	408

Poor circulation and flushing time .....	412
Risk of pollution from accidental events .....	414
Canarin lagoon .....	416
Loss of hydraulic functionality at the sea mouth.....	418
Loss of hydro-morphodynamic functionality lagoon channels.....	419
Poor circulation and flushing time .....	423
Fresh water inputs and salinity reduction .....	425
1.1.2. Environmental aspects .....	428
Biodiversity and habitats .....	428
Water environment .....	436
1.2. Programmatic framework.....	440
1.2.1. Main Legislative references.....	440
1.2.2. Planning issues .....	443
Bibliography .....	446

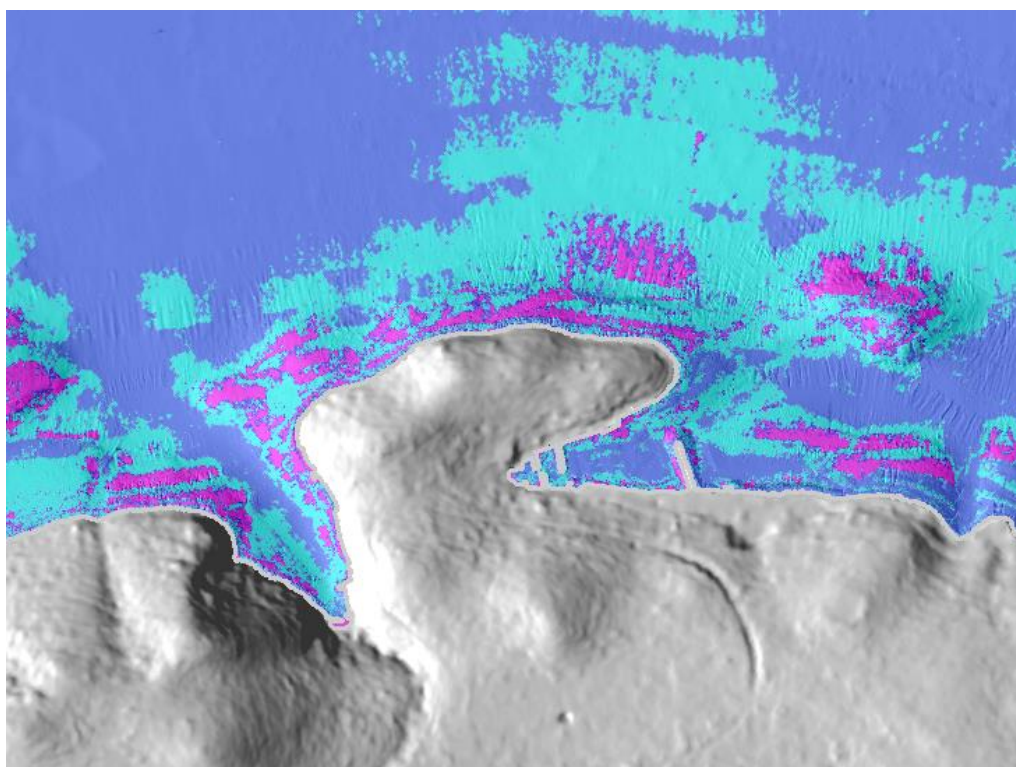


**Remark:**

Due to the extensive and detailed research of the pilot sites, the document was prepared in Croatian language for Croatian partners with a short summary in English. The results from this document were crucial for the development of contingency plans in case of marine pollution, which were made entirely in English and presented as part of the deliverable D.3.4.2. Four detailed contingency plans of pilot EPSs developed.

**A. LEAD PARTNER – ZADAR COUNTY DEVELOPMENT  
AGENCY ZADRA NOVA**

## I. KARTIRANJE DNA



## KARTIRANJE DNA

Podaktivnosti:

- a) Izrada modela tvrdoće dna
- b) Uzorkovanje površinskih sedimenata
- c) Klasifikacija sedimenata na temelju uzoraka, tvrdoće dna i morfometrijskih kriterija primjenom objektnoorijentiranih analiza
- d) Pregled bentonskih životnih zajednica na tri transekta
- e) Kartiranje staništa cvjetnice *Posidonia oceanica*

## Abstract

As a first step, surface mapping of surface facies of the seabed was performed, and based on 3 groups of criteria (depth model, bottom hardness model and field test samples), a bottom hardness model was developed and presented graphically. Sampling of surface sediment and sedimentary crust samples was performed by gravity coring in deeper parts and autonomous diving in shallower parts. A total of 21 locations were sampled. The classification of surface sediments in the study area was performed on the basis of five criteria (morphometric criteria, bottom hardness models, sediment samples, g) DOF and multispectral model and bottom survey by autonomous diving) using GIS analysis. The obtained data are presented graphically. The survey of benthic living communities was performed on three transects within the study area, where the distribution of living communities was determined and an inventory of the associated flora and fauna was made. Mapping of Posedonie settlements was performed on the basis of 5 criteria (depth model, bottom hardness model, field sediment samples, multispectral model and survey of benthic living communities on three profiles). The limiting criteria were depths over 45 meters.

## Sažetak

Kao prvi korak obavljeno je površinsko kartiranje površinskih facijesa morskog dna, te je na temelju 3 grupe kriterija (model dubina, model tvrdoće dna i terenski testni uzorci) izrađen model tvrdoće dna i predstavljen grafički. Uzorkovanje uzoraka površinskih sedimenata i sedimentnih koreva obavljeno je gravitacijskim korerom u dubljim dijelovima i autonomnim ronjenjem u plićim dijelovima. Sveukupno je uzorkovano na 21 lokaciji. Klasifikacija površinskih sedimenata na istraživanom području obavljena je na temelju pet kriterija (morfometrijski kriteriji, modela tvrdoće dna, uzorci sedimenata, g) DOF i multispektralni model i pregled dna autonomnim ronjenjem) primjenom GIS analize. Dobiveni podatci predstavljeni su grafički. Pregled bentonskih životnih zajednica obavljen je na tri transekta unutar istraživanog područja gdje je utvrđen raspored životnih zajednica i napravljena inventarizacija pripadajuće flore i faune. Kartiranje naselja Posedonie obavljeno je na temelju 5 kriterija (model dubina, model tvrdoće dna, terenski uzorci sedimenata, multispektralni model i pregled bentonskih životnih zajednica na tri profila). Ograničavajući kriterij bile su dubine preko 45 metara.

## a) Izrada modela tvrdoće dna

Detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera uvale integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS) drugog izvješća.

### Uvod

Kartiranje površinskih facijesa morskog dna (pijesak, mulj, blatni pijesak, stijene i drugo) trebao bi biti prvi korak u marinskim geološkim studijama jer je presudan za modeliranje procesa sedimentacije, transporta zagađenja, praćenja tektonike i definiranja bentičkih staništa (Dartnell i Gardner 2004; Huang i dr. 2014).

Tvrdoća je svojstvo otpornosti materijala na prodiranje drugoga tijela te je specifična za svaku kemijsku tvar ili mineral. Ona ovisi o rastezljivosti, elastičnoj krutosti, plastičnosti, naprezanju, čvrstoći, žilavosti, viskoelastičnosti i viskoznosti (URL1). Tvrdoća dna je nekoć kartirana interpolacijom analiziranih podataka prikupljenih direktnim uzimanjem uzoraka s dna. Razvoj najnovijih geoprostornih tehnologija poput višesopnog dubinomjera omogućio je izmjeru dubine i intenziteta povratne energije (radarski signal) za utvrđivanje tvrdoće i hrapavosti dna u realnom vremenu sa stopostotnom pokrivenošću (Dartnell i Gardner 2004; Lucieer i Jordan 2007; Brown i dr. 2011; Lucieer i dr. 2013).

"Ispitivanje ultrazvukom (UT) zasniva se na svojstvu širenja ultrazvučnog impulsa kroz homogene materijale i reflektiranja od granice materijala različitih akustičnih impedancija, odnosno od nepravilnosti u materijalu.

Korištenjem ultrazvučnih uređaja i sondi, najčešće na osnovi piezoelektričnog efekta, u ispitni materijal se odašilju ultrazvučni impulsi te primaju odzivi ultrazvučnih impulsa iz materijala uzorka koji se ispituje. Osnovni parametri koji su određeni vrstom vala i njegovim širenjem kroz materijale su frekvencija, valna duljina i brzina širenja vala, koji su povezani jednadžbom:

$$v = \lambda \cdot f$$

gdje je:

v - brzina širenja vala, m/s,

$\lambda$  - valna duljina, m,

f - frekvencija vala, Hz.

Brzina širenja vala (v) konstantna je i različita za svaki materijal, tako da se promjenom frekvencije mijenja valna duljina (Grozdanić, 2019)".

Povratni radarski signal obično se koristi u medicini kada je riječ o ultrazvucima za razumijevanje obilježja ljudskog tijela, a u svijetu hidrografije i znanosti o moru on pomaže razumjeti obilježja morskog

dna. Višesnopni dubinomjeri prikupljaju dva tipa 3D podataka: dubinu dna i povratni radarski signal. Dubina dna izračunava se mjerenjem vremena potrebnog da zvuk napusti sondu uronjenu u vodu te se odbije od dna natrag u nju, dok se povratni radarski signal izračunava mjerenjem količine zvuka koja se odbija od dna i vraća u sondu (URL2). Intenzitet povratnog radarskog signala u velikoj mjeri kontroliraju tri fizička svojstva morskog dna: kontrast akustičke impedancije (tvrdoća), prividna hrapavost i volumna nehomogenost (Jackson 1996, Ferrini and Flood 2006).

Različite vrste dna različito "raspršuju" zvučnu energiju te se na temelju tih podataka dobivaju informacije o relativnoj tvrdoći i hrapavosti dna.

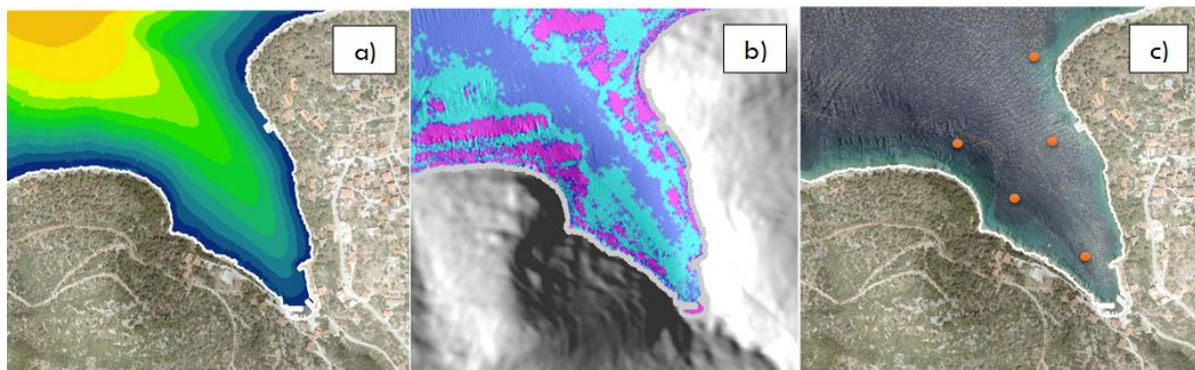
Tvrđe vrste dna koje imaju slabu poroznost, a samim time i veću gustoću (npr. stijene) reflektiraju više zvuka od mekših tipova dna koji su porozniji i manje gustoće (npr. blato) (Ferrini and Flood 2006), dok zaglađena dna reflektiraju više zvuka od neravnog dna (npr. koraljni greben) (Lucieer 2008; Huang i dr. 2013; Huang i dr. 2014; URL2).

Kombinacija prikupljenih podataka o dubini i tvrdoći dna omogućuje izradu vrlo detaljnih 3D prikaza dna i staništa koja su tamo prisutna. Dobivene informacije koriste se u svrhu zaštite morskog, riječnog i jezerskog ekosustava, upravljanje obalnim područjima i sigurnosti plovidbe (Huang i dr., 2013; URL2). Visokorezolucijske višesnopne dubinomjere trenutno koristi većina svjetskih hidrografskih servisa, mornarica i komercijalnih marinskih istraživača zbog visoke kvalitete prikupljenih podataka i mogućnosti snimanja velikih površina dna (Dartnell i Gardner 2004). Korišteni WASSP S3 Multibeam omogućava prikupljanje i prikaz u realnom vremenu podataka o tvrdoći dna u različitim bojama ovisno o tvrdoći same podloge.

### **1.1. Model tvrdoće dna testnog područja**

Model tvrdoće dna izrađen je na temelju 3 grupe kriterija (Slika I-1):

- a) Model dubina
- b) Modela tvrdoće dna
- c) Terenskih testni uzoraka

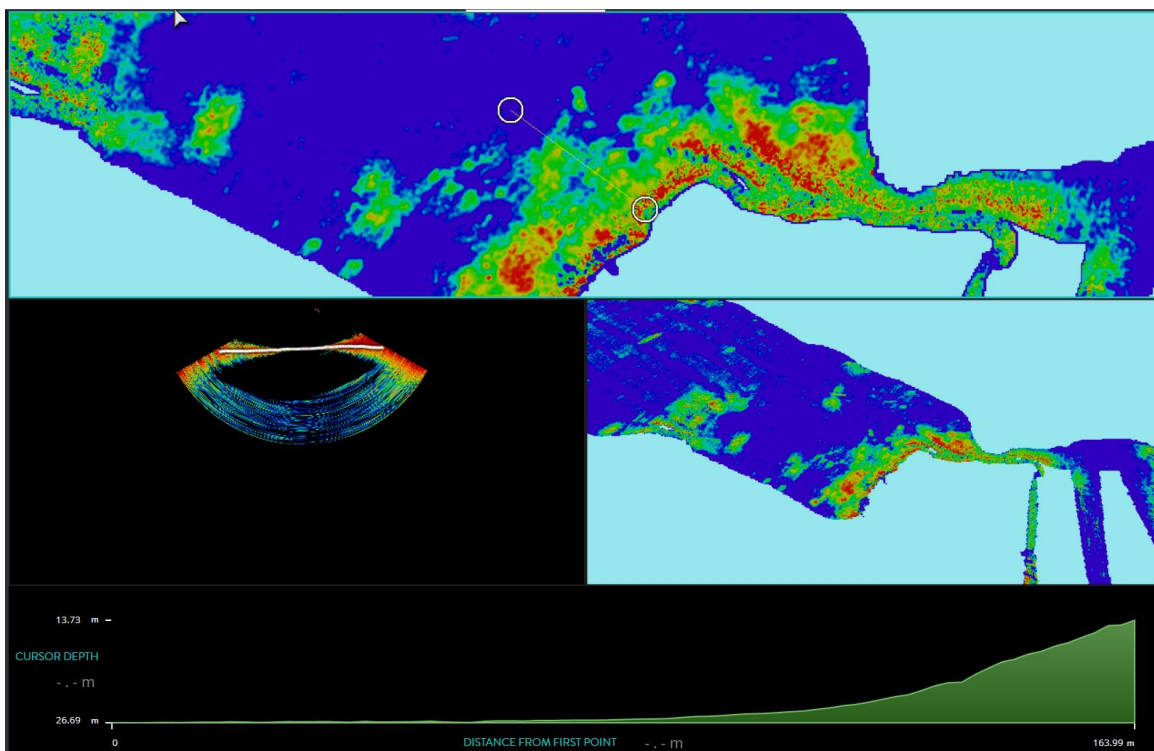


**Slika I-1. Kriteriji za izradu karte tvrdoće dna**

Kombinacija prikupljenih podataka o dubini, tvrdoći i testnim uzorcima dna omogućuje izradu vrlo detaljnih 3D prikaza dna i staništa koja su tamo prisutna. Podatci za izradu modela dubina i tvrdoće prikupljeni su pomoću integralnog mjernog sustava višesnopni dubinomjer WASSP S3 i RTK-GPS uređaja (detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera uvale integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS) drugog izvješća). Testni uzorci (20) prikupljeni su prilikom uzorkovanja sedimenata.

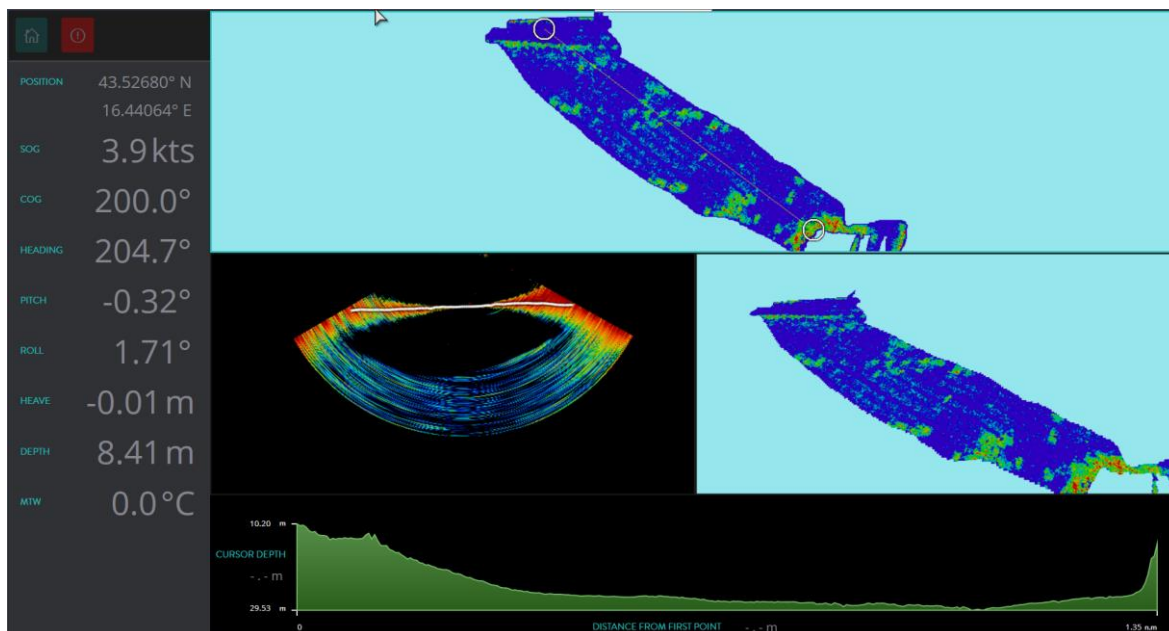
Na slici I-2. je primjer snimljenog dna (dubina) širega područja uvala Sali i Saščica (3D, profil) s višesnopnim dubinomjerom WASSP S3, dok je na slici I-3. prikazano kako uređaj kartira tvrdoću dna.





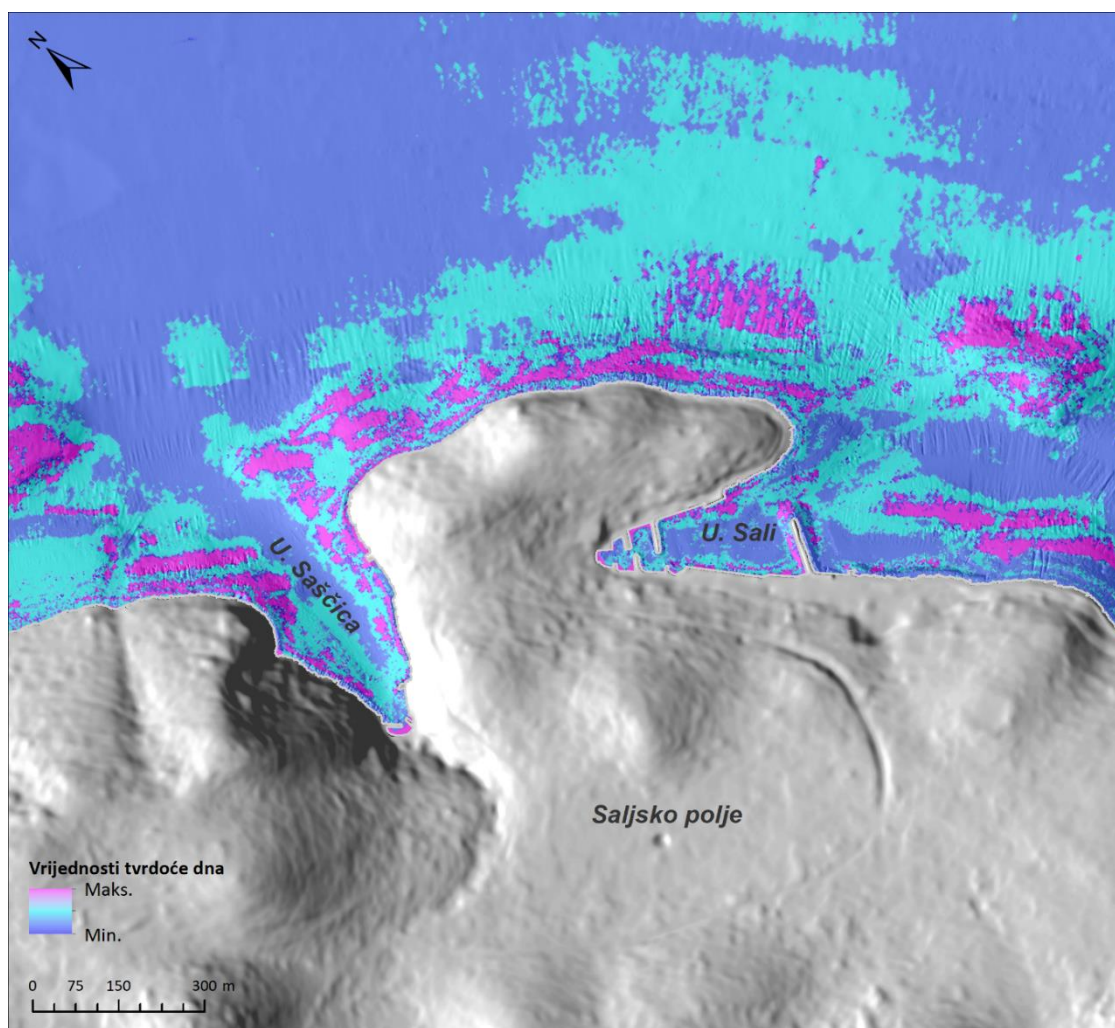
Slika I-2. Primjer snimljenog dna (dubina) djela šireg područja uvala s višesnopnim dubinomjerom WASSP

S3



Slika I-3. Primjer snimljenog dna (tvrdoća) uvala s višesnopnim dubinomjerom WASSP S3

Na slici I-4. prikazana je karta tvrdoće dna. Područja označena rozom bojom ukazuju na najtvrđe podvodne terene (dno) na kojima su zastupljene različite vrste stijena (rastresita i kompaktna stijenska podloga). Područja označena tamnijom plavom bojom ukazuju na mekše podvodne terene na kojima je najzastupljeniji pijesak ili pijesak u kombinaciji s muljem. Treba napomenuti da na izlazne rezultate tvrdoće dna značajno utječe uz brojne korisničko definirane parametre i biljni pokrov koji se nalazi na morskom dnu. Primjerice, ako je posejdonija zastupljena na rastresitoj stijenskoj podlozi (kombinacija stijena i pijeska), vrijednosti tvrdoće dna će biti manje.



**Slika I-4.** Karta tvrdoće dna šireg područja uvala Sali i Sašćica

## b) Uzorkovanje površinskih sedimenata

Sedimenti su prirodno gravitacijski istaloženi materijali na dnu u nekom vodenom sustavu. Najveći dio morskog dna pokriven je sedimentima. To je nevezani materijal koji može biti različite veličine i porijekla. Po porijeklu sedimente možemo podijeliti na:

1. klastične ili litogene – to su sedimenti nastali trošenjem stijena na kopnu, te su onda čestice zrakom, ledom ili vodom transportirane u more gdje su se istaložile na dno.
2. Kemogene ili hidrogene – to su sedimenti koji nastaju precipitacijom direktno iz otopine.
3. Biogeni ili organogeni – to su sedimenti koji nastaju pomoću organizama tj. sastoje se od vanjskih i unutarnjih skeleta organizama i takvi sedimenti prevladavaju u otvorenim morima i na karbonatnim platformama.
4. Kosmogeni – ti sedimenti nastaju od materijala iz svemira i sastoje se od kozmičke prašine i dijelovi meteora.

Naravno da se svaki sediment pa tako i sediment iz pilot lokacije Sali sastoji od svake od ove četiri komponente u različitim omjerima.

Prema veličini čestica (granulometriji) sedimente dijelimo na :

- Šljunak (čestice >2mm)
- Pijesak (čestice od 0,063 do 2 mm)
- Prah (čestice od 0,004 do 0,063 mm)
- Glina (čestice <0,004 mm)

Kao i kod porijekla sediment je skup čestica različite granulometrije. Tako na površini dna pilot područja Sali imamo sedimente različite granulometrije.

Uzorkovanje sedimenta obavljeno je u ljetnom periodu gravitacijskim korerom UWITEC s cijevima od pleksiglasa promjera 90 mm (Slika I-5.).



**Slika I-5.** *Uwitec gravitacijski korer*

Prije uzorkovanja sedimenta, višesnopnim dubinomjerom izradila se je detaljna batimetrijska karta pilot područja s koje su višekriterijskom analizom odabrane lokacije uzorkovanja. Analizom topografije dna i lokacijama potencijalnih ugroza s kopna omogućilo se je uzorkovanje reprezentativnih uzoraka sedimenta.

Postupak same izrade batimetrijske karte, kao i sama karta predstavljeni su u prvom poglavlju ovog izvještaja, te ju nećemo sada ponavljati.

Kao rezultat višekriterijske analize odabrana je 21 lokacija uzorkovanja sedimenta (Slika I-6.)



**Slika I-6.** Lokacije uzorkovanja sedimenta

Samo uzorkovanja sedimenta obavljeno je u tri navrata (svibanj, lipanj i srpanj 2020.).

Uzorkovao se je površinski sediment i sedimentne kolone. U dubljim dijelovima (>10m) uzorkovanje je obavljeno gravitacijskim korerom koji se je spuštao s plovila zaustavljenog na željenoj lokaciji (Slika I-7.).



**Slika I-7.** Uzorkovanje sedimenta gravitacijskim korerom UWITEC s cijevima od pleksiglasa promjera 90 mm (lipanj 2020)

Na lokacijama gdje je dubina mora bila manja od 10 m, te uzorkovanje uz pomoć gravitacijskog korera iz plovila na daje zadovoljavajuće rezultate, uzorkovanje je obavljeno autonomnim ronjenjem (Slika I-8.). Kako su te pliće lokacije u dnu uvale Sali i Sašćica pod intenzivnim antropogenim opterećenjem, uzorkovanje autonomnim ronjenjem je također omogućilo da se prije uzorkovanja kritički analizira lokacija i odabere najpogodnije mjesto za uzorkovati reprezentativni uzorak.



**Slika I-8.** Uzorkovanje sedimenta autonomnim ronjenjem u uvali Sali (svibanj, 2020)

Sedimentne kolone su odmah nakon uzorkovanja podijeljene u poduzorke (površinskih i dubljih slojeva sedimenta (Slika I-9.) te spremljene za pojedinačne analize.



*Slika I-9. Dijeljenje sedimentne kolone u poduzorke.*



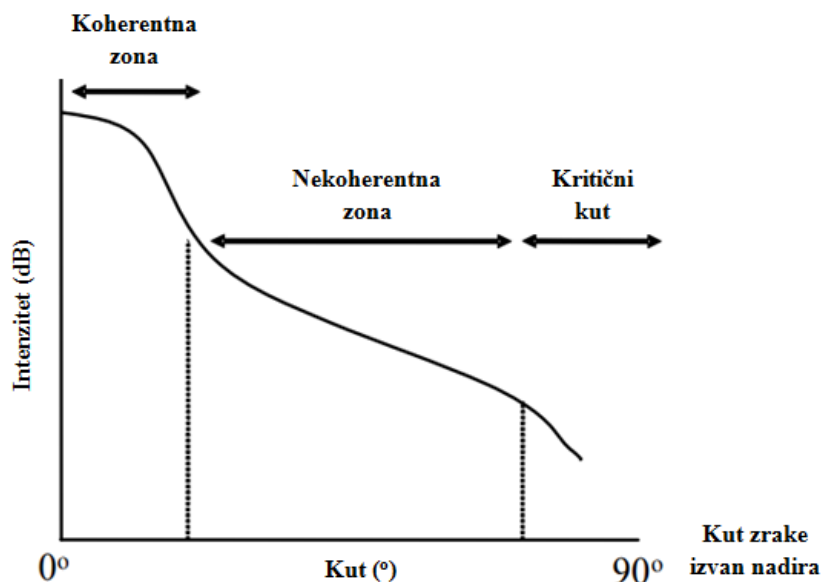
## c) Klasifikacija sedimenata na temelju uzoraka, tvrdoće dna i morfometrijskih kriterija primjenom objektnoorijentiranih analiza

Detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera uvale integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS) drugog izvješća, poglavlju II. Aerofotogrametrijsko snimanje priobalnog pojasa prvog izvješća i poglavlju III. Aero snimanje priobalnog pojasa multispektralnom kamerom (do 5 kanala) drugog izvješća, poglavlju V.d Pregled Bentonskih životnih zajednica na tri transekta drugog izvješća i poglavlju VI. (Analiza Sedimenata) Prvog i drugog izvješća.

### Uvod

Detalji o karakteristikama morskog, jezerskog ili riječnog dna (hrapavost, vrsta sedimenata, veličina zrna, poroznost, gustoća materijala itd.) mogu se detektirati korištenjem tehnologija koje rade na principu zvučnog odjeka. Budući da zvuk može prodrijeti u sedimente i materijal, povratni akustični signal može sadržavati informacije o dubini vode i sedimentima (Anderson, 2007). Znanje o korelaciji akustičkih svojstava i dna vodenog sloja potječe od rane upotrebe marinske akustike (Nafe i Drake, 1964; Morris i dr., 1978). Znanost o akustičnoj klasifikaciji morskog dna novija je, i u velikoj mjeri uvjetovana razvojem komercijalnih sustava, devedesetih godina, za klasificiranje podvodnih sedimenata i staništa. Akustična klasifikacija morskog, jezerskog ili riječnog dna razvijena je primjenom jednosnopnih ultrazvučnih dubinomjera (SBES). U novije vrijeme koriste se bočni (SSS) te osobito višesnopni dubinomjeri (MBES) koji su zbog mogućnosti arealnog snimanja omogućili veću pokrivenost i kontinuirane podatke za akustičnu klasifikaciju i kartiranje dna (Kostylev i dr., 2001).

Akustična klasifikacija morskog dna temelji se na zapažanju da akustični odjek sadržava informacije pomoću kojih bi se mogla klasificirati površinska svojstva sedimenta, prosječne veličine zrna i poroznost podloge. Osim toga, hrapavost sučelja vode i sedimenata uzrokuje rasipanje zvuka, što utječe na koherenciju odjeka (Parrott i dr., 1980). Na taj se način odjek može podijeliti na koherentne i nekoherentne komponente (Slika I-10).

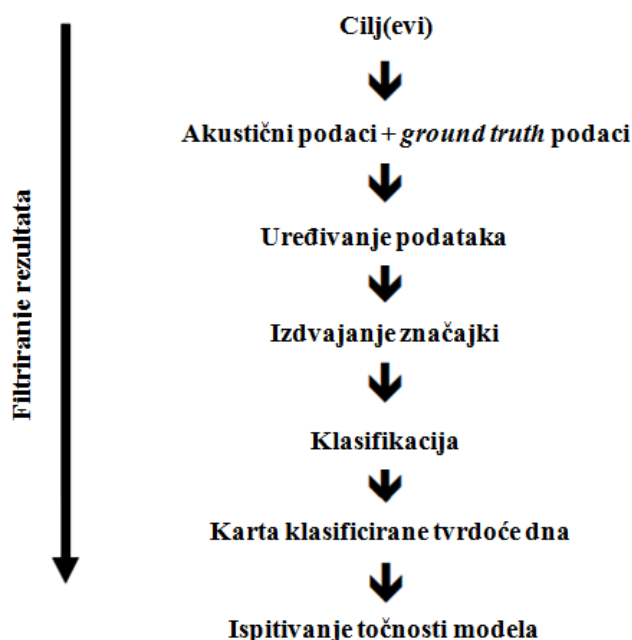


**Slika I-10.** Shematski prikaz akustičnog povratnog signala (dB) odbijenog od morskog dna

Koherentna komponenta obuhvaća signal u vremenskom okviru jednakom trajanju odlaznog pulsa, dok nekoherentna komponenta bilježi signal koji stiže nakon tog vremena (Parrott i dr., 1980). Kako se amplituda i valna duljina hrapavosti površine povećavaju u odnosu na akustičnu valnu duljinu, količina koherentne energije se smanjuje, a količina i trajanje nekoherentne energije se povećava (Clay i Leong, 1974; Sternlicht i de Moustier, 2003a).

Metode klasifikacije dna su brojne, a njihova raznovrsnost je potrebna za dobivanje specifičnih informacija. Preduvjet uspješne klasifikacije s bilo kojim algoritmom je ispravnost prikupljenih podataka. Njihova obrada zahtjeva posebnu pozornost kroz sve korake postupka klasifikacije, od definiranja ciljeva i prikupljanja podataka do konačne klasifikacije (Simard i Stepnowski, 2007).

Akustična klasifikacija morskog dna (ASC) je metodologija za otkrivanje raznih karakteristika morskog, jezerskog ili riječnog dna na daljinu uz pomoć informacija dobivenih iz podataka (akustičnih impulsa) prikupljenih različitim vrstama ultrazvučnih dubinomjera. Pored određenih hardverskih karakteristika svakog ASC sustava, okosnica metode je klasifikacijski modul koji izvlači niz značajki iz akustičnog signala te ih obrađuje i razvrstava u relativno homogene skupine prema postavljenim ciljevima klasifikacije (Simard i Stepnowski, 2007). Klasifikacija uključuje niz koraka, a svaki sljedeći je uvjetovan prethodnim (Slika I-11).



**Slika I-11.** Slijed koraka u postupku klasifikacije ASC

Tehnologija ultrazvučnih dubinomjera iz odjeka morskog dna omogućava izvođenje nekoliko karakteristika potrebnih za klasifikaciju sedimenta dna. One uključuju rekonstruirane značajke samog dna i značajke signalnih ili zvučnih podataka. Dubina dna, koja je ovdje uključena kao pomoćna varijabla, također se smatra značajkom kada su podaci dostupni u visokoj rezoluciji koje omogućavaju bočni i višesnopni dubinomjeri. U tim slučajevima, reljef visoke rezolucije ili hrapavost dna postaju glavno obilježje klasifikacije dna. Od pomoćnih varijabli tu su još nagib, snaga morske struje i sezonske varijacije u temperaturi (Kostylev i dr., 2001). Međutim, za dobivanje dodatnih svojstava dna potrebno je mnogo više informacija od vremenskog zaostatka i brzine zvuka. S obzirom na to da klasifikacijske značajke i pomoćne varijable ovise o korištenoj tehnologiji, bitno je spomenuti samo one vezane uz višesnopni dubinomjer s obzirom na to da je on korišten u ovom istraživanju. Za klasifikaciju tih podataka potrebno je iz povratnog signala, oblika i incidentnog kuta te međudnosa dva uzastopna povratna signala odrediti srednjak, standardnu devijaciju, momente višeg reda, amplitude kvantila i histogram, značajke omjera spektralne snage, značajke pojavljivanja na sivoj razini, fraktalnu dimenziju (Preston i dr., 2004a) ili čvrstoću oblika povratnog radarskog signala kao funkciju incidentnog kuta opisanu skupom parametara (Hughes-Clarke i dr., 1997).

Od subjektivnih metoda klasifikacije za podatke prikupljene višesnopnim dubinomjerom koristi se: Geološka interpretacija visoko-rezolucijskih batimetrijskih i podataka povratnog radarskog signala

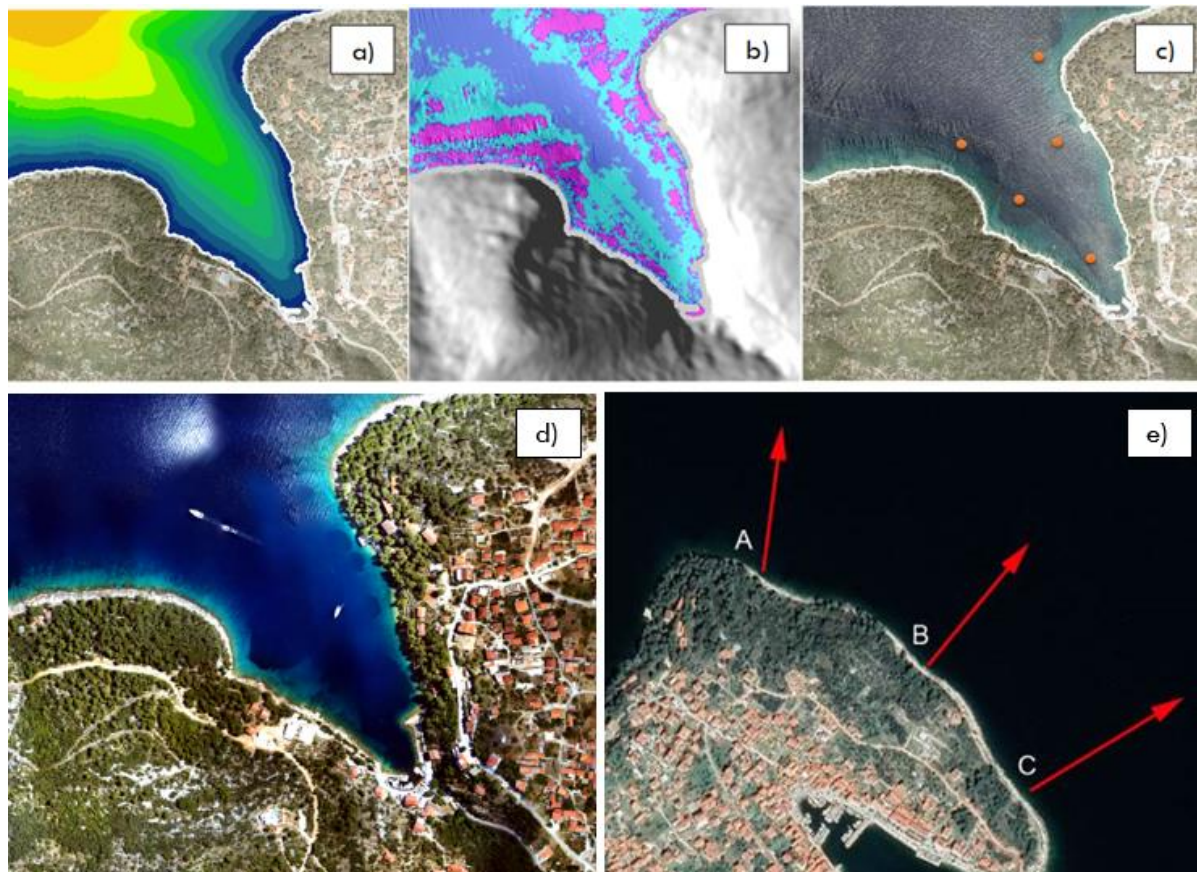
prikupljenih višesnopnim dubinomjerom s *ground-truth* podacima (Todd i dr., 1999) i sklonost bioloških zajednica prema određenim vrstama sedimenta za izradu interpretirane karte staništa (Kostylev i dr., 2001). Od objektivnih metoda koriste se R-analize: klasifikacija temeljena na kutnom odazivu (AR) jačine povratnog radarskog signala dna (Hughes-Clarke i dr., 1997), vektorska kvantizacija (VQ), model Gaussove mješavine (GMM), dinamično iskrivljavanje vremena (DTW), *neutral network*, *fuzzy logic* i stablo odluka (Dung i Stepnowski, 2000; Moszynski i Dung, 2000; Stepnowski i dr., 2003). Koriste se i Q-analize: različite metode analize klastera i druge Q-analize kao npr. analiza glavne koordinate (PcoA), nemetričko multidimenzionalno skaliranje (MDS) (Legendre i Legendre, 1998) te razne teksturalne analize akustičnih podataka (Blondell i dr., 1998).

Posljednjih godina, najkorištenija je Bajezijanska metoda za nenadzirano klasificiranje multispektralnih podataka povratnog radarskog signala dna (Simons i Snellen, 2009; Alevizos i dr., 2015; Snellen i dr., 2018). Metoda se odnosi na unutarnju varijabilnost jačine povratnog radarskog signala (Lyons i Abraham, 1999) pretpostavljajući da histogram izmjenjenog povratnog radarskog signala po snopu odgovara zbroju vrijednosti u Gaussovoj krivulji, gdje svaki skup vrijednosti odgovara određenoj vrsti sedimenta (Simons i Snellen, 2009). Jedno od najvažnijih obilježja Bajezijanske metode je statističko izračunavanje broja klasa koje se mogu akustički razlikovati, a primjenom podataka prikupljenih različitim frekvencijama mogu se utvrditi razlike u broju definiranih klasa među frekvencijama (Gaida i dr. 2018).

### **Metodologija kartiranja sedimenata na širem području uvala Sali i Sašćica**

Klasifikacija sedimenata izrađena je na temelju 5 kriterija primjenom GIS analiza:

- a) Morfometrijskih kriterija (nagib i dubina)
- b) Modela tvrdoće dna
- c) Uzoraka sedimenta
- d) DOF i multispektralni model
- e) Pregled autonomnim ronjenjem

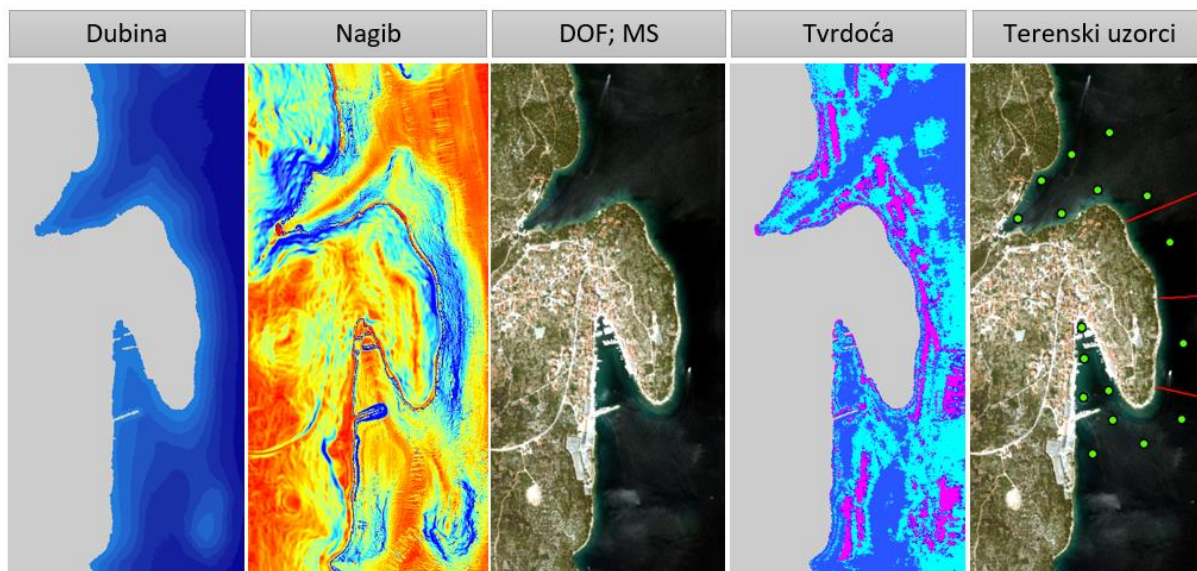


**Slika I-12. Kriteriji za klasifikaciju sedimenata**

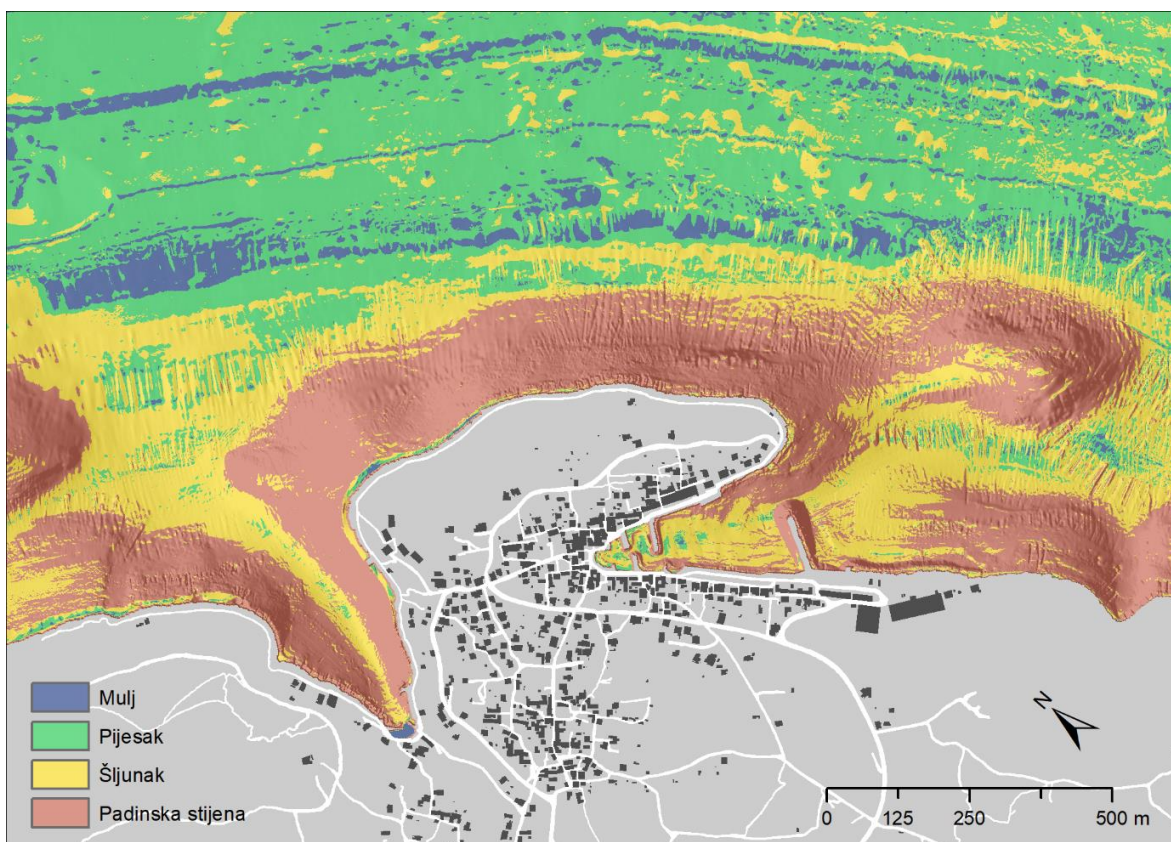
Kombinacija prikupljenih podataka o dubini, tvrdoći, multispektralnim i RGB snimcima, testnim uzorcima i pregledom bentonske životne zajednice na 3 transekta dna omogućuje klasifikaciju sedimenata morskog dna. Podatci za izradu modela dubina i tvrdoće prikupljeni su pomoću integralnog mjernog sustava višesnopni dubinomjer *WASSP S3* i RTK-GPS uređaja (detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera uvale integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS) drugog izvješća). Testni uzorci (20) prikupljeni su prilikom uzorkovanja sedimenata. Pregled bentonskih životnih zajednica su obavljena na tri transekta. DOF i multispektralni model su izrađeni na temelju podataka prikupljenih zračnim snimanjem.

Na temelju primjera dobre prakse, prikupljenih podataka i iskustva sedimente smo podijelili na:

1. Podinsku stijenu ili točnije mjesta bez sedimenta
2. Šljunke (> 2mm)
3. Pijesak (>0,0625 mm i < 2mm)
4. Mulj (<0,0625 mm)



**Slika I-13. Standardizirani kriteriji za klasifikaciju sedimenta**



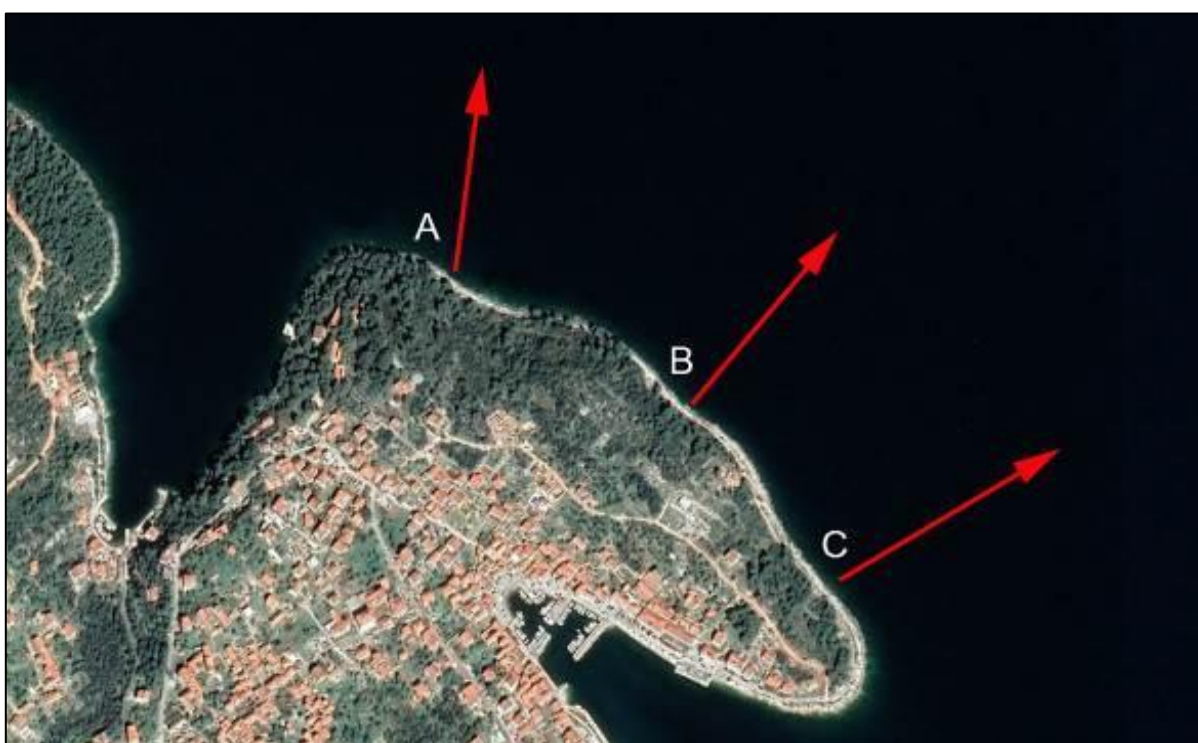
**Slika I-14.** *Karta sedimenata morskog dna*

S obzirom na karakteristike svakog kriterija, te njihovom međusobnom korelacijom i preklapanjem, zaključili smo da se u modelu tvrdoće klasa 1, ili roza boja (raspon vrijednosti od -12 do -18) odnosi se na stijenska masu, što je vidljivo i na RGB i multispektralnim snimcima. Klasa 2 (svijetlo plava boja) do 60 m dubine je šljunak, nakon toga pijesak. Tamno plavo je mulj na nagibima ispod 1 stupnja. Podatci o zastupljenosti sedimenata na određenim dubinama definirane su autonomnim ronjenjem za vrijeme pregleda bentonskih životnih zajednica i uzimanja uzoraka sedimenata. Uz navedene kriterije kao glavni korekcijski kriterij korišten je morfometrijski parametar nagib generiran na modela visoke rezolucije. Reljef visoke rezolucije ili hrapavost dna i nagib postaju glavno obilježje klasifikacije dna. Od pomoćnih varijabli tu su još snaga morske struje i sezonske varijacije u temperaturi (Kostylev i dr., 2001). Terenskim istraživanjem došlo se do generalne spoznaje da sva područja strmija od 10 stupnjeva se odnose na podinsku stijenu. Nagibi od 3 do 10 stupnjeva na šljunak, dok je mulj zastupljen na nagibima manjim od 1 stupanj.

## d) Pregled bentonskih životnih zajednica na tri transekta

### Istraživano područje

Terenska istraživanja obavljena su na 3 postaje između uvala Sali i Sašćica (Slika I-15). Na sva tri profila utvrđen raspored životnih zajednica, te je napravljena inventarizacija pripadajuće flore i faune.

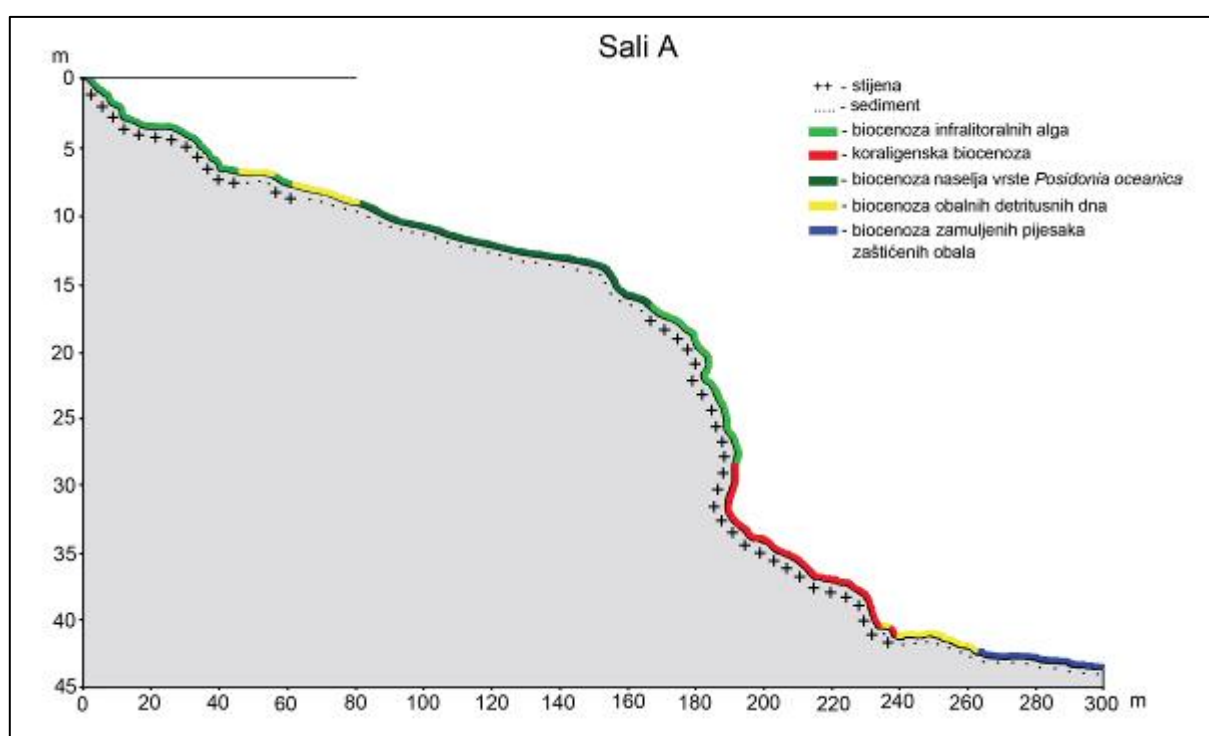


**Slika I-15.** *Istraživani profili između uvala Sali i Sašćica (strelice).*



### Profil Sali A (N 43° 56' 28, E 15° 09' 48)

Istraživana postaja ima relativno blagi nagib morskog dna (Slika I-16.). Od površine do 9 metara dubine dno je hridinasto s razvijenom biocenozom infralitoralnih alga u kojoj prevladavaju zelene alge *Cladophora prolifera* i *Codium bursa*, te smeđe alge *Padina pavonica*, *Cystoseira corniculata* i *Sargassum vulgare*. U rupama stijena u ovoj biocenozi česte su moruzgve *Cereus pedunculatus* i *Cribrinopsis crassa*, te spužva *Aplysina aerophoba*. Na većem kamenju utvrđena je kamenotočna spužva *Cliona celata*. Mjestimično između stijena nalazimo ljuštorni pijesak i biocenozu obalnih detritusnih dna.



Slika I-16. Raspored bentoskih biocenoza na profilu Sali A.



**Slika I-17.** *Biocenoza infralitoralnih alga na profilu Sali A, s dominirajućom algom Codium bursa.*



**Slika I-18.** *Livada morske cvjetnice Posidonija oceanica na profilu Sali A.*



Slika I-19. Spužva *Aplysina aerophoba* na profilu Sali A.



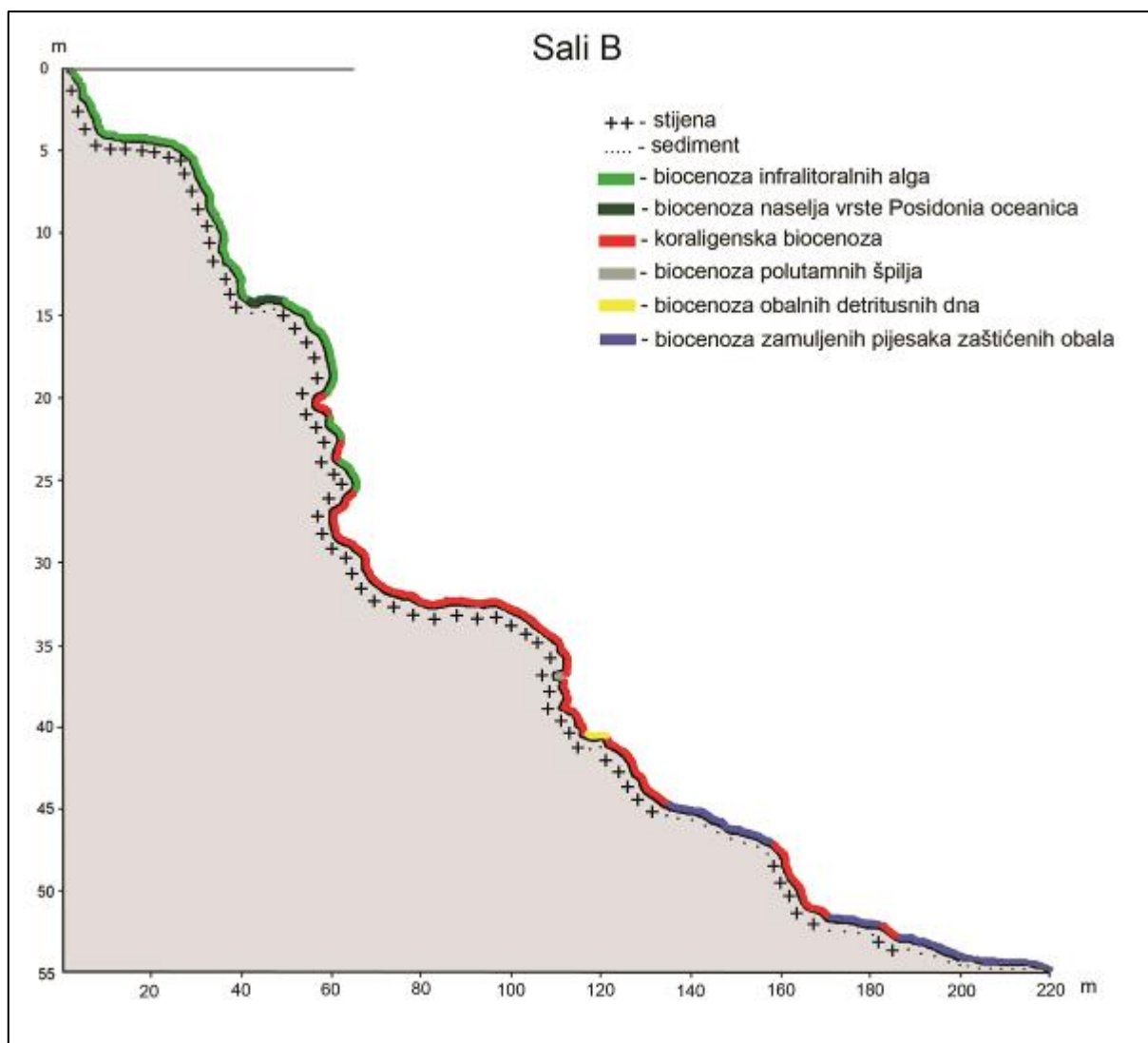
Slika I-20. Koraligenska biocenoza na profilu Sali A.

Na dubini od 7 do 16 metara hridinasto dno postupno prelazi u dno ljuštarnog pijeska s livadom morske cvjetnice *Posidonia oceanica* i manjim brojem plaštenjaka *Phallusia mammilata* koji naseljava biogeno učvršćenu podlogu. Od spužava su česte vrste *Aplysina aerophoba*, *Petrosia ficiformis*, te vrste roda *Ircinia* (Slika I-19.). Od 16 do 28 metra dubine ponovo je dobro razvijena biocenoza fotofilnih alga na čvrstoj, stjenovitoj podlozi. Pronađeno je i nekoliko jedinki raka *Illia nucleus*, karakterističnih za biocenozu naselja morskih cvjetnica, te nekoliko uginulih periski *Pinna nobilis*. Velike ljušture, poput one u periske, su odlične podloge za naseljavanje epibiontskih vrsta. Ovdje nalazimo razne vrste školjkaša, cjevaša s vapnenim cijevima, poput onih iz rodova *Serpula*, *Protula* i *Pomatoceros*, cjevaša s mekanim cijevima poput vrste *Sabella spallanzanii*, zatim razne spužve i mahovnjake. Svi ovi organizmi dodatno učvršćuju sekundarno tvrdo dno i tako stvaraju uvjete za naseljavanje drugih sesilnih životinja, ali i alga. Između 28 i 40 metara dubine na stjenovitoj podlozi utvrđena je koraligenska biocenoza (Slika I-20). Ovdje su utvrđene karakteristične vrste za ovu biocenozu poput kamenih koralja iz roda *Caryophyllia* i žute moruzgve *Parazoanthus axunellae*. Utvrđene su i male kolonije žute gorgonije *Eunicella cavolini*. Od 40 metara prema dubljem dijelu istraživanog područja nastavlja se biocenoza obalnih detritusnih dna većinom prekrivena crvenom algom *Vidalia volubilis*, a utvrđena je i zvjezdača *Astropecten spinulosus*. Na dubini od 42 metra nastavlja se zamuljeni pijesak i biocenoza zamuljenih pijesaka zaštićenih obala.

#### **Profil Sali B (N 43° 56' 24, E 15° 10' 00)**

Istraživana postaja ima relativno strmi nagib morskog dna (Slika I-21.). Na mediolitoralnoj stepenici utvrđena je veća populacija moruzgve *Actinia equina*. U biocenozi fotofilnih alga, koja se spušta do 27 metra dubine, utvrđeni su brojni primjerci kamenog koralja *Balanophyllia europaea*, moruzgve *Aiptasia mutabilis*, te spužva *Petrosia ficiformis* (Slika I-22.). Ovdje također dominiraju zelene alge *Chaetomorpha linum* i *Flabellia petiolata*, te smeđe alge *Halopteris scoparia*, *Padina pavonica*, a najbrojnija je *Cystoseira barbata*. Od životinjskih vrsta česte su *Aplysina aerophoba* i *Cliona viridis*,

kameni koralj *Balanophyllia europaea*, moruzgve *Cribrinopsis crassa* i *Cereus pedunculatus*, zeleni zvjezdan *Bonellia viridis*, te puževi *Cerithium vulgatum*, *Bittium reticulatum* i *Haliotis tuberculata*. Česti su i školjkaši *Mytilaster minimus*, *Arca noae* i *Ostrea edulis*, mnogočetinaš *Protula tubularia*, te trp *Ocnus planci*. O riba su utvrđene plove kneza *Coris julis*, brancina *Dicentrarchus labrax* i trlja *Mullus surmuletus*. Na 15 metara dubine utvrđena je manja livada morske cvjetnice *Posidonia oceanica*.



**Slika I-21.** Raspored bentoskih biocenoza na profilu Sali B.

U rupama na 20 i 23 metara dubine razvijena je koraligenska biocenoza, nastanjena uglavnom crvenim algama i koraljem *Caryophyllia inornata*. Duž strmca na dubini od 26 do 52 metara razvijena je koraligenska biocenoza u kojoj se nalaze mnogo udubina i rupa. Ovdje su vrlo česte vrste kamenih koralja *Leptopsammia pruvoti* i *Caryophyllia inornata*.



**Slika I-22.** *Spužva Petrosia ficiformis na profilu Sali B.*

Od 44 metra dubine nastavlja se pjeskovito-ljuštorno dno koje se spušta pod nagibom od 30° dalje u dubinu. Na stijenama je razvijena koraligenska biocenoza, a na sedimentu biocenoza zamuljenih pijesaka zaštićenih obala. Ovdje uglavnom prevladavaju moruzgve *Phymanthus pulcher* i *Bunodactis verrucosa*, školjkaš *Pecten jacobaeus*, plaštenjak *Phallusia mammilata*, te zvjezdača *Astropecten aranciacus*. Najveća dubina ronjenja bila je 55 metra.



*Slika I-23. Rupe sa koraligenskom biocenozom na profilu Sali B. Dubina 20 metara.*



*Slika I-24. Koraligenska biocenoza na profilu Sali B. Dubina 42 metra.*

### **Postaja Sali C (N 43° 56' 16, E 15° 10' 10)**

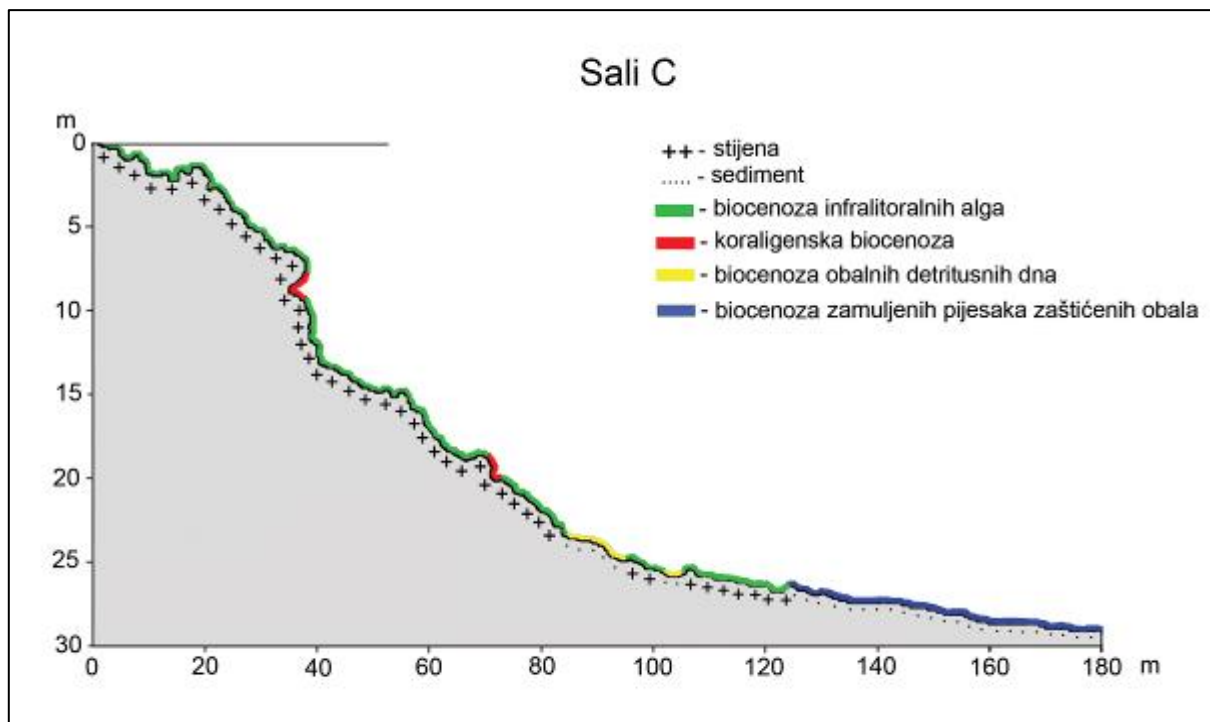
Istraživano dno je nagiba između 35° i 75° (Slika I-25.), a ronilo se do 30 metara dubine. Od površine do 25 metara dubine dno je kamenito s razvijenom biocenozaom infralitoralnih alga (Slika I-26.). Prevladavaju zelene alge *Flabellia petiolata* i *Codium bursa*, smeđe alge *Padina pavonica*, *Cystoseira crinita*, *Dictyota dichotoma* i *Ectocarpus siliculosus*, te crvene alge *Amphiroa rigida*, *Corallina officinalis* i posebno *Vidalia volubilis*. Od životinjskih vrsta dominira kameni koralj *Balanophyllia europaea*, te spužve *Petrosia ficiformis* i *Chondrilla nucula*, školjkaši *Mytilus galloprovincialis* i *Mytilaster minimus*, mnogočetinaš *Serpula vermicularis* i mješčičnica *Halocynthia papillosa* (Slika I-27.). Na 8 i 19 metara dubine razvijen je pretkoraligenski aspekt koraligenske biocenoze sa mnogo rupa i pukotina u stijeni. Ovdje su utvrđene vrste koralja *Leptopsammia pruvoti* i *Caryophyllia inornata* (Slika I-28.).

Podvodne hridi obrasle fotofilnim algama na dubini između 23 i 25 metara mjestimično prelaze u biocenoza obalnih detritusnih dna. Na sekundarno tvrdom dnu nalazimo vrste poput mnogočetinaša *Protula tubularia* i *Serpula vermicularis*. Utvrđen je i školjkaš *Arca noae*, čije su ljušture prekrivene epibiontima, većinom spužvom *Crambe crambe*.

Nakon 25 metara dubine nastavlja se biocenoza zamuljenih pijesaka zaštićenih obala s manjim naseljima morske cvjetnice *Posidonia oceanica*. Unutar naselja morske cvjetnice utvrđene su uginule jedinice plemenite periske *Pinna nobilis*.

Od riba na ovom profilu u nešto većem broju utvrđene su *Serranus cabrilla*, *Coris julis*, *Chromis chromis*, *Gobius bucchichii* i *Symphodus rostratus*. Duž cijelog istraživanog dijela uočeno je mnogo krutog otpada.





**Slika I-25.** Raspored bentoskih biocenoza na profilu Sali C.



**Slika I-26.** Biocenoza fotofilnih alga na profilu Sali C. Dubina 8 metara.



**Slika I-27.** Spužva u *Chondrilla nucula* biocenozi fotofilnih alga na profilu Sali C. Dubina 12 metara.



**Slika I-28.** Kameni koralji *Leptopsammia pruvoti* i *Caryophyllia inornata* u koraligenskoj biocenozi na profilu Sali C. Dubina 21 metar.

## Životne zajednice na istraživanim područjima

Na istraživanim profilima razvijene su sljedeće životne zajednice:

	Kod po: NKS	Natura 2000
1. Biocenoza supralitoralnih stijena	F.4.2.1.	1170
2. Biocenoza gornjih stijena mediolitorala	G.2.4.1.	1170
3. Biocenoza donjih stijena mediolitorala	G.2.4.2.	1170
4. Biocenoza infralitoralnih alga	G.3.6.1.**	1170
5. Biocenoza naselja vrste <i>Posidonia oceanica</i>	G.3.5.1.**	1120
6. Biocenoza obalnih detritusnih dna	G.4.2.2.	1110
7. Korali genska biocenoza	G.4.3.1.**	1170
8. Biocenoza zamuljenih pijesaka zaštićenih obala	G.3.2.3.**	1160
9. Biocenoza polutamnih špilja	G.4.3.2.**	8330

\* - prioritarno stanište – staništa od interesa za cijelu EU; očuvanje takvog staništa zahtjeva određivanje posebno zaštićenih područja prema Direktivi o staništima EU

\*\* - ugrožen i/ili rijetki stanišni tip koji zahtjeva posebne mjere zaštite prema Pravilniku Narodne novine 07/2006 (NKS – Nacionalna klasifikacija staništa NN 07/2006)

## Stanje životnih zajednica na istraživanim postajama

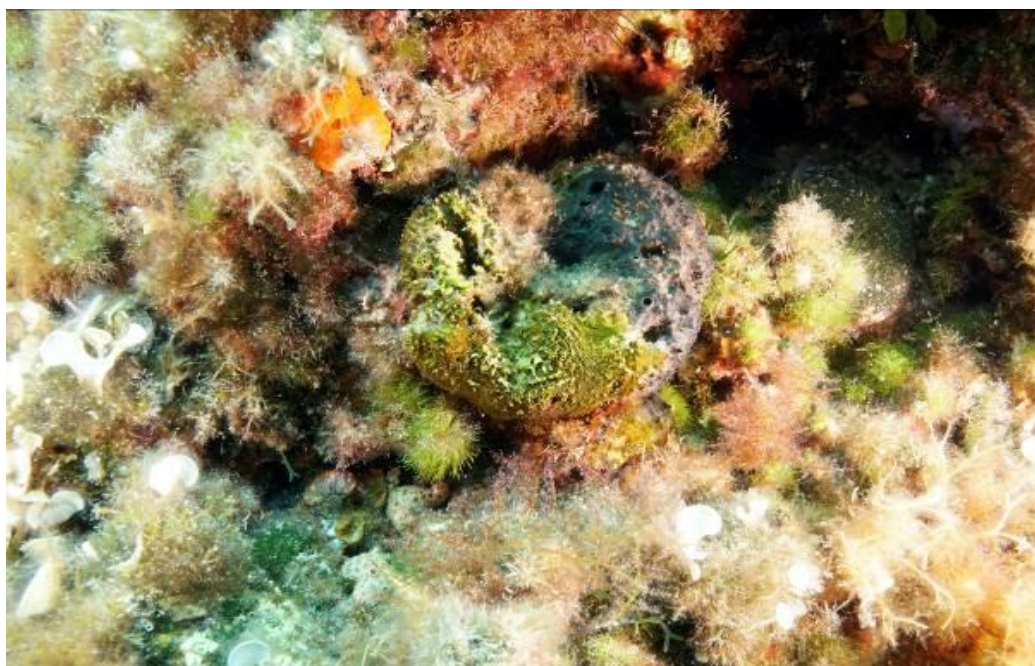
Na svim istraživanim postajama utvrđene su različita staništa Natura 2000. Na postajama naročito dominiraju: Biocenoza infralitoralnih alga (Natura kod: 1170), Koraličenska biocenoza (Natura kod: 1170), Biocenoza obalnih detritusnih dna (Natura kod: 1110) i Biocenoza zamuljenih pijesaka zaštićenih obala (Natura kod: 1160). Sve utvrđene biocenoze su u relativno dobrom stanju, s vrlo malo degradacije (većinom zbog antropogenog utjecaja (kruti otpad i kanalizacija). Utvrđen je jaki utjecaj obližnje kanalizacije mjesta Sali koja na svim istraživanim postajama utječe na pojačano cvjetanje alga, prvenstveno vrsta *Acinetospora crinita* (utvrđena na svim istraživanim postajama) (Slike I-24. i I-25.). Listovi morske cvjetnice *Posidonia oceanica* također su prekriveni su obraštajem, što je povezano s organskim opterećenjem na postajama. Međutim, nisu utvrđene veće populacije drugih vrsta alga koje ukazuju na pretjerano organsko opterećenje (npr. zelena alga *Ulva rigida*). Na području istraživanja od vrsta koje su zaštićene Zakonom o zaštiti prirode utvrđene su morska cvjetnica *Posidonia oceanica* i periska *Pinna nobilis* (NN 73/2016). Sve utvrđene periske su uginule, vjerojatno od trenutne bolesti koja zadnjih dvije godine vlada Sredozemnim morem. Prilikom ronilačkog pregleda na sve 3 postaje utvrđen je antropogeni utjecaj na morsko dno u vidu odbačenog krutog otpada (većinom plastika i staklo sa naseljenim sesilnim morskim organizmima), iako znatno manje od očekivanog s obzirom na blizinu mjesta Sali.



**Slika I-29.** Smeđa alga *Acinetospora crinita* na istraživanoj profilu Sali A.



**Slika I-30.** Smeđa alga *Acinetospora crinita* na istraživanoj profilu Sali C.



**Slika I-31.** *Nekroza tkiva kod spužve Ircinia sp. Na profilu Sali B.*



**Slika I-32.** *Mnogočetinaš Hermodice carunculata na profilu Sali B.*



**Slika I-33.** Invazivna alga *Caulerpa cylindracea* na profilu Sali B.

Brojnost vrsta riba je velika, a posebno treba istaknuti kantare, ušate, piceve i „uvijek prisutne“ crneje.

Nekroza tkiva utvrđena je kod spužava (većinom rod *Ircinia*) i najvjerojatnije je posljedica povišene temperature mora i bakterijske razgradnje nakon cvjetanja alga u ovom području (Slika I-31.).

Jedinke mnogočestinaša *Hermodice carunculata* utvrđene su na svim istraživanim postajama i predstavlja ugrozu za sesilne vrste (poput koralja) (Slika I-32.). Ova vrsta mnogočestinaša postaje sve češća u srednjem Jadranu, a povezuje se s globalnim zagrijavanjem mora.

Na svim istraživanim postajama utvrđena je zelena tropska alga *Caulerpa cylindracea*, na dubinama od 5 do 30 metara (Slika I-33.). Alga tvori sve gušća naselja i zbog brzog rasta i širenja predstavlja veliku opasnost za sesilne organizme biocenize fotofilnih alga i koraligenske biocenoze. Stanje sa ovom invazivnom algom na istraživanim postajama ne odudara od ostalih područja istočnog Jadrana, s obzirom da se ova alga naselila gotovo svugdje.

## e) Kartiranje staništa cvjetnice *Posidonia oceanica*

Detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera uvale integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS) drugog izvješća, poglavlju II. Aerofotogrametrijsko snimanje priobalnog pojasa prvog izvješća i poglavlju III. Aero snimanje priobalnog pojasa multispektralnom kamerom (do 5 kanala) drugog izvješća, poglavlju V.d Pregled Bentonskih životnih zajednica na tri transekta drugog izvješća i poglavlju VI. Prvog i drugog izvješća.

### Uvod

Posidonija (lat. *Posidonia oceanica*), poznata i kao *Oceanski porost* ili *Neptunova trava*, je najpoznatija endemska morska biljka Sredozemnog mora iz skupine cvjetnica, čije stanište čine primarno plići (pretežito od 5 do 40 m dubine<sup>1</sup>) te mekši tipovi morskog dna, prekrivni pijeskom ili muljem (Khallaghi, 2014; Ferretti i dr., 2017.). Osim dubinom i tvrdoćom dna, prostorna distribucija i razvoj livada Posidonije (Slika I-34.) ograničeni su i brojnim okolišnim čimbenicima, poput čistoćom mora, odnosno prisutnošću kemijskih susstanci u morskoj vodi, ali i količinom i dostupnošću nutrijenata te prozirnošću morske vode, odnosno dostupnosti svjetlosti (Vasilijević i dr., 2014.). Posidoniju karakteriziraju izrazita dugovječnost, pri čemu su procjene za pojedine kolonije utvrdile starost i od nekoliko tisuća godina. Također, još jedna značajka Posidonije je izrazito spor rast, zbog čega je ova biljka podložna različitim negativnim utjecajima poput onečišćenja, ili klimatskih promjena.

---

<sup>1</sup> Ovisno o prozirnosti mora (Ferretti i dr., 2017.)





*Slika I-34. Tipične kolonija (livada) Posidonije na plitkom i mekanom tipu dna*

### **1.1. Značaj staništa Posidonije**

Osim što su indikator očuvanosti i kvalitete podmorja, livade Posidonije imaju višestruku drugi značaj (Polina, 2011; Borfecchia i dr., 2013; Khallaghi, 2014.). Posidonija se zbog svog značaja u obogaćivanju podmorja kisikom često naziva plućima mora. Također, livade Posidonije pružaju stanište brojnim morskim organizmima (Ferretti i dr., 2017.), ali i primarni izvor hrane, pozitivno utječući time na sveukupnu bioraznolikost podmorja.

Vrlo je važna uloga livada Posidonije kao stabilizatora nekonsolidiranog mekanog sedimenta u podmorju, gdje ova biljka svojim korijenjem smanjuje utjecaj erozije na odnošenje naslaga sedimenta (Ferretti i dr., 2017.). Tome treba pridodati i umanjenje utjecaja valova i morskih struja na obalnu eroziju, jer kolonije Posidonije često služe kao prirodne barijere koje umanjuju destruktivnu energiju valova (Bonin-Font i dr., 2017.). Kolonije Posidonije predstavljaju i važno spremište ugljika u podmorju, pri čemu neka istraživanja procjenjuju da ove kolonije mogu skladištiti i do 12% ukupne količine ugljika u podmorju (Bostrom, 2011., u Khallaghi, 2014.). Zbog svega navedenog, prisutnost i zdravlje livada Posidonije na određenom prostoru, predstavlja indikator očuvanosti i kvalitete morskih ekosustava (Fornes et al., 2006., u Khallaghi, 2014.).

## 1.2. Potencijalne ugroze za staništa Posidonije

Kolonije Posidonije predstavljaju ekološki vrlo osjetljiva staništa, koja su pod izravnom ugrozom od brojnih različitih negativnih prirodnih ili antropogenih procesa i čimbenika (Khallaghi, 2014.). Raznovrsni procesi, poput olujnih nevremena, različitih bolesti i invazivnih vrsta, zamućenja morske vode, itd. uzrokuju prirodno uništavanje kolonija Posidonije. Međutim, daleko veće posljedice imaju raznovrsni antropogeni negativni učinci, koji su postupno doveli do znatne degradacije staništa Posidonije.

Tu posebice treba istaknuti direktne izvore ugroze, koji zahvaćaju direktno određenu koloniju, poput sidrenja brodova, izgradnje u obalnom području, eksploatacije pijeska, itd., te indirektno izvore ugroze, koji utječu na onečišćenje mora, a samim time i degradaciju staništa Posidonije. Takvi neizravni izvori ugroze uključuju onečišćenje uzrokovano ispuštanjem kanalizacijskih i otpadnih voda, industrijskim zahvatima (npr. eksploatacija ruda, nafte i plina; industrijske otpadne vode, itd.), oslobađanje pesticida i viška nutrijenata s poljoprivrednih površina, itd. Tomu se mogu pridodati i svi negativni učinci antropogeno potaknutih klimatskih promjena, poput povećanje temperature mora, porast morske razine, veća učestalost snažnih nevremena, promjene u morskim strujama, itd., koji također doprinose povećanoj ugroženosti staništa Posidonije. Zbog toga zaštita postojećih staništa Posidonije, kroz ograničavanje daljnjih izvora onečišćenja i potencijalnih ugroza, postaje primarna za očuvanje ovog vrijednog morskog ekosustava. Ključan segment u zaštiti postojećih staništa Posidonije je kartiranje staništa, kojim se pruža uvid u prostornu distribuciju postojećih staništa, ali i u zdravlje biljaka i prisutnost potencijalnih ugroza. S tim ciljem provedeno je i kartiranje staništa Posidonije na širem prostoru istraživanja podmorja oko naselja Sali.

## 1.3. Različiti pristupi kartiranju staništa Posidonije

Prostorni obuhvat i distribucija kolonija, odnosno livada Posidonije su izrazito heterogeni, zbog čega precizno kartiranje staništa predstavlja zahtjevan zadatak (Curran, 2011., u Khallaghi, 2014.).

Klasične, tradicionalne metode kartiranja staništa Posidonije uključivala su zahtjevna i dugotrajna in-situ istraživanja, koja su često obuhvaćala opsežna ronilačka terenska prikupljanja uzoraka i kartiranja. Takvo kartiranje bilo je zbog opsežnosti i dugotrajnosti ograničeno na manja područja, dok je zbog otežanih uvjeta i preciznost kartiranja bila relativno mala. Postupnim razvojem različitih istraživačkih metoda iz sfere GIS-a i daljinskih istraživanja, kartiranje staništa Posidonije na većim površinama je znatno olakšano. Prvotno su različiti oblici zračnih fotografija korišteni za jednostavnu interpretaciju i ručnu digitalizaciju prostornog obuhvata staništa Posidonije, da bi se zatim daljnjim razvojem različitih senzora razvile i brojne druge, naprednije istraživačke metode.

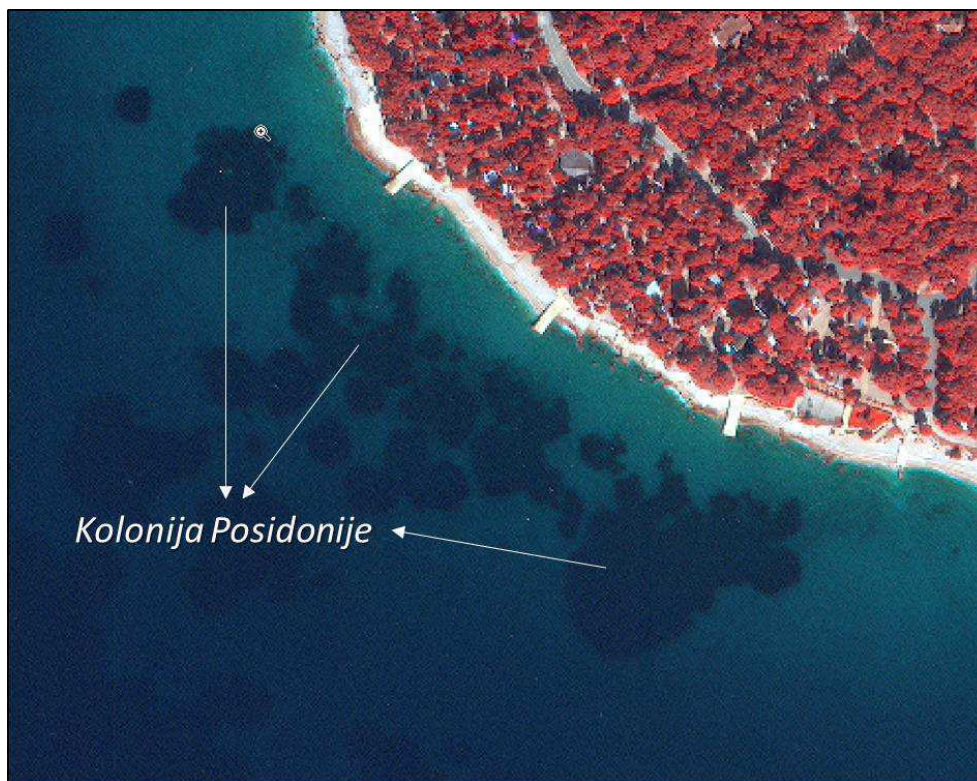
Posebice se unazad nekoliko zadnjih godina intenzivirala upotreba raznovrsnih multispektralnih senzora i kamera, postavljenih na bespilotne letjelice (engl. *unmanned aerial vehicle* – *UAV*) ili podmorska vozila na daljinska upravljanja (engl. *remotely operated underwater vehicle* – *ROV*). S obzirom da različiti tipovi pokrova morskog dna, od stjenovitog, pjeskovitog, muljevitog, pa do kolonija morskih trava imaju različiti spektralni otisak, zbog čega je na multispektralnom snimku znatno lakše uočiti razlučiti prostorni obuhvat pojedinih tipova dna.

Velika prednost upotrebe multispektralnih snimaka za detekciju i kartiranje staništa Posidonije je i u mogućnosti primjene nadzirane ili nenadzirane klasifikacije za grupiranje odgovarajućih spektralnih vrijednosti u klase koje predstavljaju različite tipove pokrova morskog dna.

Međutim, iako primjena multispektralnih snimaka omogućava znatno lakše kartiranja staništa Posidonije, prilikom kartiranja treba voditi računa i o određenim nedostacima ove metode, koji pretežito proizlaze iz interakcije morske vode i reflektirane svjetlosti (npr. odsjaj na površini, apsorpcija spektralnih vrijednosti, itd.).

Primjerice, infracrveni kanal, koji se najčešće koristi za klasifikaciju vegetacije na kopnu, se najbrže apsorbira u morskoj vodi, zbog čega nije iskoristiv za detekciju i klasifikaciju morske vegetacije. Zbog toga su za klasifikaciju i kartiranje staništa Poseidonije iskoristivi isključivo spektralni kanali vezani za vidljivi dio spektra (RGB), i to samo do određene dubine, određene prozirnošću morske vode.

Vrlo važan podatak pri provođenju kartiranja staništa Posidonije je podatak o prostornim varijacijama u tvrdoći dna. Naime, s obzirom da Posidonija raste na isključivo mekšim tipovima dna (npr. pjeskovitim ili muljevitim), kartiranje tvrdoće dna također može pružiti uvid u mogući prostorni obuhvat kolonije Posidonije. Zbog toga se često u kartiranju staništa Posidonije koriste i podaci o tvrdoći dna, prikupljeni u sklopu sustavnih batimetrijskih izmjera. Time ne samo da se omogućava detekcija dijelova dna odgovarajuće tvrdoće, već se omogućava i izdvajanje optimalnih dubina za kartiranje Posidonije (npr. detekcija pjeskovitog dna do dubine od 40 m).



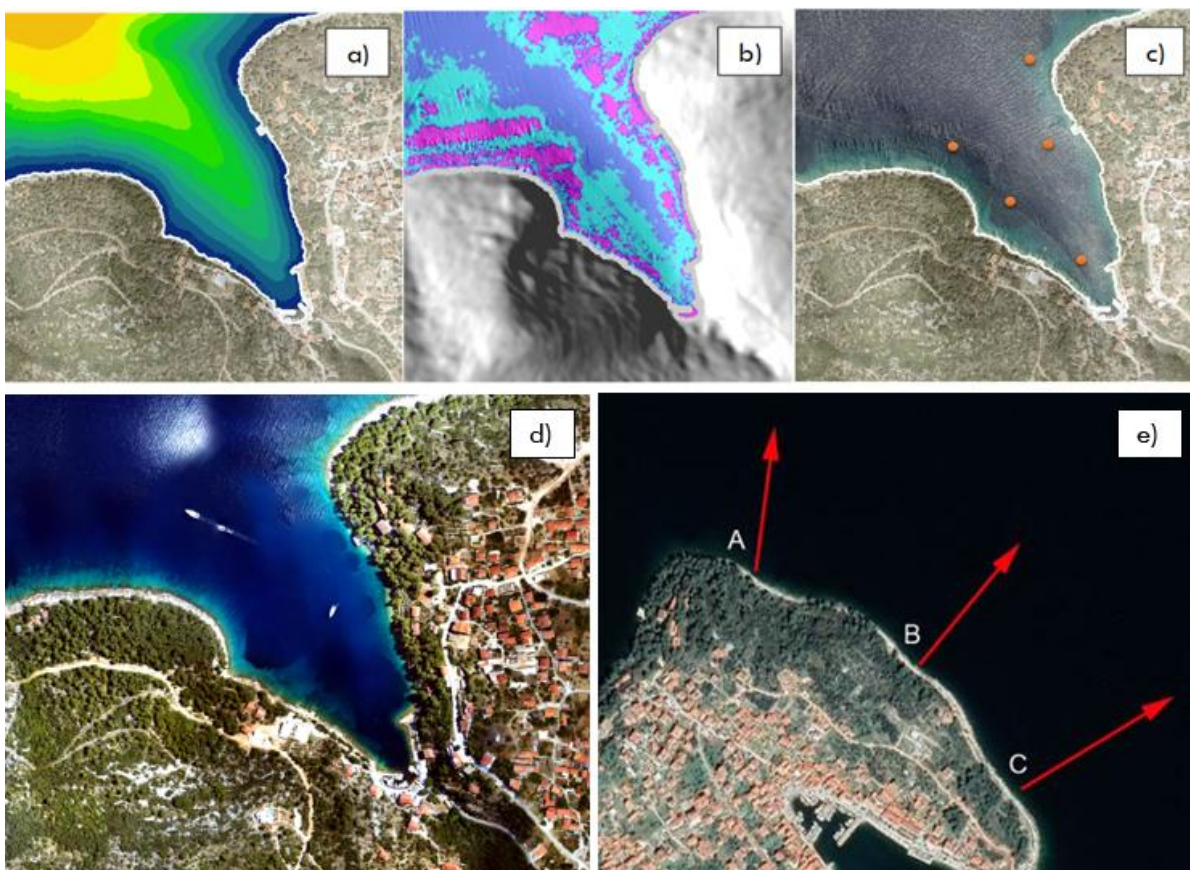
*Slika I-35. Kolonija Posidonije na multispektralnom snimku visoke rezolucije*

## Metodologija kartiranja Posejdonije na širem području uvala Sali i Sašćica

Karta Posejdonije izrađen je na temelju 5 kriterija (Slika I-36.):

- a) Model dubina,
- b) Model tvrdoće dna,
- c) Terenskih testni uzoraka sedimenata
- d) Multispektralni model
- e) Bentonske životne zajednice na 3 transekta

Ograničavajući kriteriji (dubine preko 45 m)

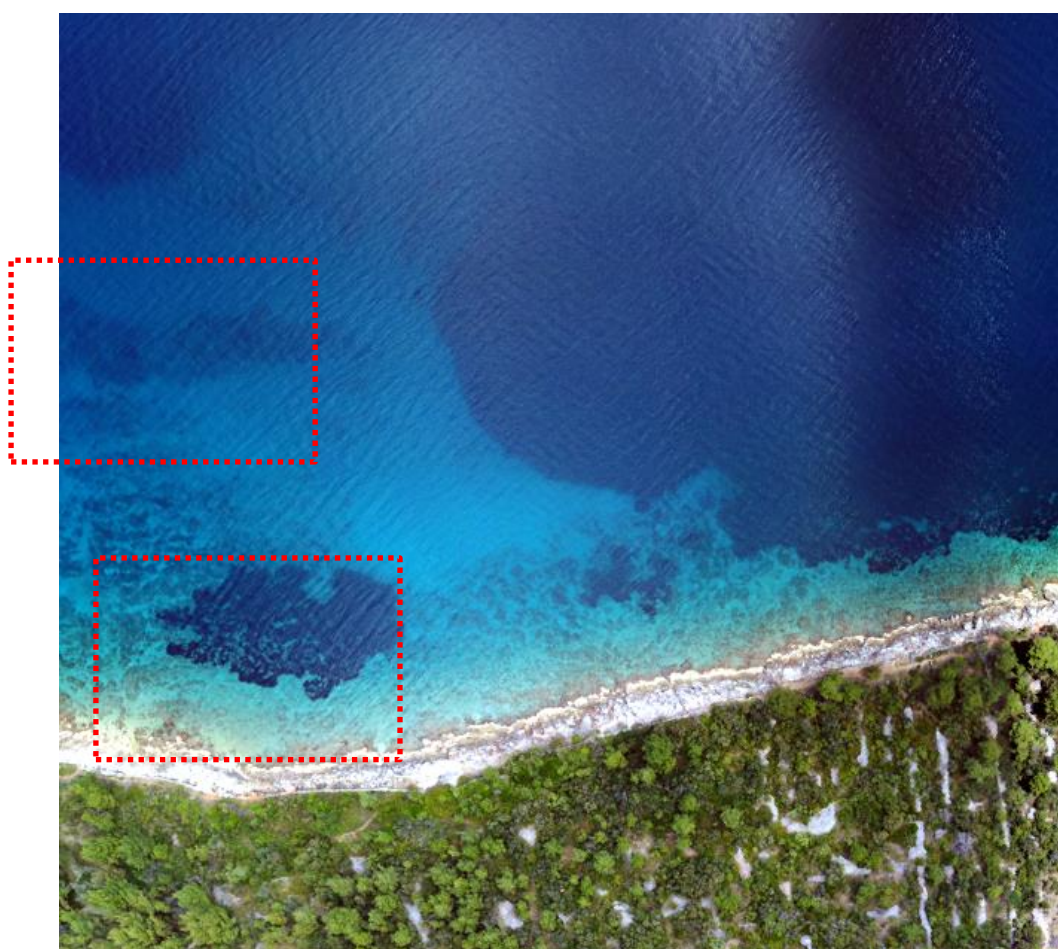


**Slika I-36. Kriteriji za izradu karte Posejdonije**

Kombinacija prikupljenih podataka o dubini, tvrdoći, multispektralnim snimcima, testnim uzorcima i bentonske životne zajednice na 3 transekta dna omogućuje izradu detaljnih prikaza dna i staništa

Posejdonije. Podatci za izradu modela dubina i tvrdoće prikupljeni su pomoću integralnog mjernog sustava višesnopni dubinomjer WASSP S3 i RTK-GPS uređaja (detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera uvale integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS) drugog izvješća).

Testni uzorci (20) prikupljeni su prilikom uzorkovanja sedimenata. Pregled bentonskih životnih zajednica su uzorkovana na tri transekta. DOF i multispektralni model su izrađeni na temelju podataka prikupljenih zračnim snimanjem.



**Slika I-37.** *Primjer kolonije Posejdonije u širem području uvale Sašćica*



**Slika I-38.** *Primjer granične linija između kolonije Posejdonije i stijenske osnove*

## II. ANALIZA SEDIMENTA





## ANALIZA SEDIMENATA

- a) Granulometrijska analiza sedimenata
- b) Koncentracije toksičnih metala
- c) Redoks potencijal i pH u sedimentu
- d) Radionuklidi ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  i  $^{210}\text{Pb}$ ) u sedimentu
- e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu
- f) Koncentracija organska tvar u sedimentu
- g) Koncentracija organokositrovih spojeva (tributilkositar-TBT, dibutilkositar-DBT i monobutilkositar-MBT) u površinskom sedimentu
- h) Mikrobiološka analiza sedimenta
- i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

## Abstract

Marine sediment is a sensitive indicator for monitoring pollutants in the marine environment because in all aquatic ecosystems sediment is the final destination of pollutants that enter a water system. In the sediment columns, the pH and redox potential were determined in the field, while on the samples of sediments from the investigated area, several analyzes were performed in the laboratory. Thus, microbiological analysis of sediments was performed; the granulometric system was determined by analytical sieves (63  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 1 mm, 2 mm and 4 mm); the concentration of PAHs, toxic metals, organic matter and TBT was measured; the activity of radionuclides in the sediment was counted. The obtained results of sediment analysis indicate that part of the sediments was, but is currently under a strong anthropogenic influence, which is especially true of the bottom of the bay Sašćica and the most indented part of the bay Sali. Certain organic and inorganic pollutants in certain sediments of the investigated area pose a serious danger to the living world of the bottom and the one that is connected to the bottom in one part by its life cycle.

## Sažetak

Morski sediment je osjetljivi indikator za praćenje zagađivala u morskom okolišu jer svim vodenim ekosustavima sediment predstavlja krajnje odredište zagađivala koji uđu u neki vodeni sustav. U sedimentnim kolonama je na terenu određen pH i redoks potencijal, dok je na uzorcima sedimenata s istraživanog područja obavljeno je više analiza u laboratoriju. Tako je obavljena mikrobiološka analiza sedimenata; određen je granulometrijski sustav analitičkim sitima (63  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 1 mm, 2 mm i 4 mm); izmjerena je koncentracija PAH-ova, toksičnih metala, organske tvari i TBT-a; izbrojana je aktivnost radionuklida u sedimentu. Dobiveni rezultati analize sedimenata ukazuju da je dio sedimenata bio, ali je i trenutno pod snažnim antropogenim utjecajem što se naročito odnosi na dno uvale Sašćica i najjuvčeniји dio uvale Sali. Određena organska i anorganska zagađivala u pojedinim sedimentima istraživanog područja predstavljaju ozbiljnu opasnost za živi svijet dna i onog koji je svojim životnim ciklusom u jednom dijelu vezan za dno.

## Uvod

Morski sediment je osjetljivi indikator za praćenje zagađivala u morskom okolišu, zato što se zagađivala izraženo akumuliraju u sedimentu te s organskom tvari stvaraju različite komplekse. U svim vodenim ekosustavima sediment predstavlja krajnje odredište zagađivala koji uđu u neki vodeni sustav. Pod određenim fizikalno-kemijskim uvjetima, zagađivala unutar sedimenta mogu prijeći u vodenu fazu te time uzrokovati sekundarno zagađenje. Tako sedimenti nisu samo spremište zagađivala, nego i njihov stalan izvor za organizme, posebno one životom i prehranom vezane za dno, stoga je njihova analiza nužna za svaku procjenu stanja u vodenom okolišu.

## a) Granulometrijska analiza sedimenata

Granulometrijski sastav sedimenta jedan je od najvažnijih parametara fizičkih značajki tla. To je postotni maseni udjel primarnih čestica u sedimentu, klasificiranih prema veličini, odnosno ekvivalentnom promjeru. Većina klasifikacija čestica sedimenta prema veličini temelji se na Atteberovoj podjeli, koja definira glinu kao čestice promjera manjeg od 2  $\mu\text{m}$ , prah od 2  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$ , pijesak od 50  $\mu\text{m}$  do 2000  $\mu\text{m}$  i šljunak veći od 2mm. Radi se o česticama koje su prema prirodi sedimentacije (u skladu sa Stokesovim zakonom) ekvivalentne promjerima sferičnih čestica. Granice između pojedinih frakcija ovise o stupnju razvoja klasifikacije i njenoj namjeni.

Uzorci sedimenta za granulometrijsku analizu uzorkovani su gravitacijskim korerom Uwitec u svibnju i lipnju 2020. Prije analiza uzorci su liofilizirani tj. osušeni smrzavanjem. Granulometrijska analiza obavljena je na tresilici za prosijavanje AS 200 Digit - RETSCH s analitičkim sitima 63  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 1 mm, 2 mm i 4 mm da bi se utvrdio maseni udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu

Dobiveni rezultati prikazani su u tablici II-1.

**Tablica II-1 Granulometrijska analiza sedimenata**

	<b>4 mm</b>	<b>2 mm</b>	<b>1 mm</b>	<b>0,25 mm</b>	<b>0,063 mm</b>	<b>&lt; 0,063 mm</b>
<b>SA 1/1</b>	2,64	3,84	2,79	11,32	60,09	19,51
<b>SA 1/2</b>	4,25	4,15	4,25	18,18	49,97	19,19
<b>SA 1/3</b>	3,70	3,94	4,93	21,88	45,69	19,86
<b>SA 1/4</b>	4,78	7,03	6,57	22,77	37,93	15,91
<b>SA 1/5</b>	5,19	6,21	7,09	26,31	42,28	12,91
<b>SA 3/1</b>	1,67	3,34	17,09	54,43	29,76	0,79
<b>SA 3/2</b>	0,05	2,64	13,08	59,84	23,85	0,55
<b>SA 3/3</b>	0,38	2,97	13,67	59,55	22,91	0,52
<b>SA 3/4</b>	0,55	3,84	16,64	60,49	18,30	0,18
<b>SA 16/1</b>	14,21	24,25	18,09	17,10	23,46	2,88
<b>SA 16/2</b>	4,35	9,74	11,16	23,22	46,15	5,39
<b>SA 16/3</b>	3,82	8,84	8,51	22,52	48,19	8,12
<b>SA 16/4</b>	0,81	3,38	6,38	26,42	52,40	10,61
<b>SA 16/5</b>	0,38	2,50	4,62	21,59	55,63	15,29
<b>SA 16/6</b>	2,12	2,57	3,16	15,75	63,06	13,33
<b>SA 16/7</b>	0,00	1,31	4,17	20,68	59,17	14,67
<b>SA 16/8</b>	0,96	4,36	5,32	21,24	53,81	14,31
<b>SA 16/9</b>	1,72	9,62	9,66	15,76	47,81	15,44
<b>SA 16/10</b>	0,00	11,31	10,92	19,70	41,00	17,08
<b>SA 16 B</b>	9,49	15,56	11,54	20,61	32,90	9,91

## b) Koncentracije toksičnih metala

### Uvod

Metali su važan čimbenik svakog vodenog okoliša, jer o njima ovisi bioraznolikost vodenog ekosustava. U okolišu su oduvijek prirodno prisutni, a njihova koncentracija regulirana je prirodnim procesima. Osim za održanje života, metali su prisutni i u mnogim drugim procesima unutar nekog vodenog sustava. Koncentracija metala u vodama kontrolirana je atmosferskom precipitacijom i trošenjem stijena i tla, a razvojem ljudske civilizacije njihova koncentracija raste u vodama. Industrija, otpadne vode, kućanski i industrijski otpad i riječni donos doprinose povećanoj koncentraciji metala u moru. Urbani razvoj sve više rezultira povišenim zagađenjima na lokacijama u blizini velikih gradova/tvornica/luka. Zrakom se također prenosi sve više metala koji se ispuštaju u obliku čestica ili para. Mjerenjem koncentracije metala u tragovima pratimo ljudski utjecaj na lokalnoj i globalnoj prirodnoj skali, jer su koncentracije mnogih porasle zbog pretjerane ljudske eksploatacije prirode i razvoja industrije. Važno je imati na umu da metali nisu biorazgradivi i da jednom uneseni u okoliš zauvijek ostaju njegov dio. Metali u prirodnim vodama raspodjeljuju se između otopljenih anorganskih i organski formi, a jednim dijelom vezani su i za plivajuće čestice različite veličine.

„Ekotoksični metali“ su metali koji su u svojoj otopljenoj fazi „otrovni“ za živi svijet. Nekada se više koristio termin „teški metali“, što nije potpuno prikladno, jer su i neki „laki metali“, kao što je recimo berilij otrovni, a neki „teški“ kao što je recimo željezo nisu otrovni. Točnije je koristiti izraz „metali u tragovima“ ili „tragovi metala“, jer se nalaze u prirodi u malim koncentracijama (< 1 µg/L), važni su za mnoge organizme kao mikronutrijenti, a ako pređu granicu toksičnosti postaju toksični za organizme i tada je prikladniji termin „ekotoksični metali“. Tako npr. kada su cink i bakar u vodenom sustavu prisutni u tragovima, vrlo su važan faktor u fiziološkom funkcioniranju živih organizama jer reguliraju mnoge biokemijske procese. Međutim, isti metali, ako su prisutni u povećanim koncentracijama mogu imati različite toksične učinke na živa bića unutar vodenog ekosustava, a time posredno i na čovjeka. Neki metali kao što su živa, kadmij i olovo toksični su već kod vrlo niskih koncentracija.

U posljednjih stotinjak godina koncentracija metala u vodenom okolišu, a posebno u urbanim sredinama, ponajviše ovisi o antropogenom utjecaju koji može biti vrlo promjenjiv stoga ga je postalo neophodno pratiti i procjenjivati.

S obzirom na činjenicu da u zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama ekotoksičnih metala u sedimentu, za procjenu rizika njihovog štetnog djelovanja na organizme morskog dna koristiti ćemo smjernice za kvalitetu morskog sedimenta

(Sediment Quality Guidelines, SQG) koje je izdala Američka agencija za zaštitu okoliša (Environmental Protection Agency, EPA).

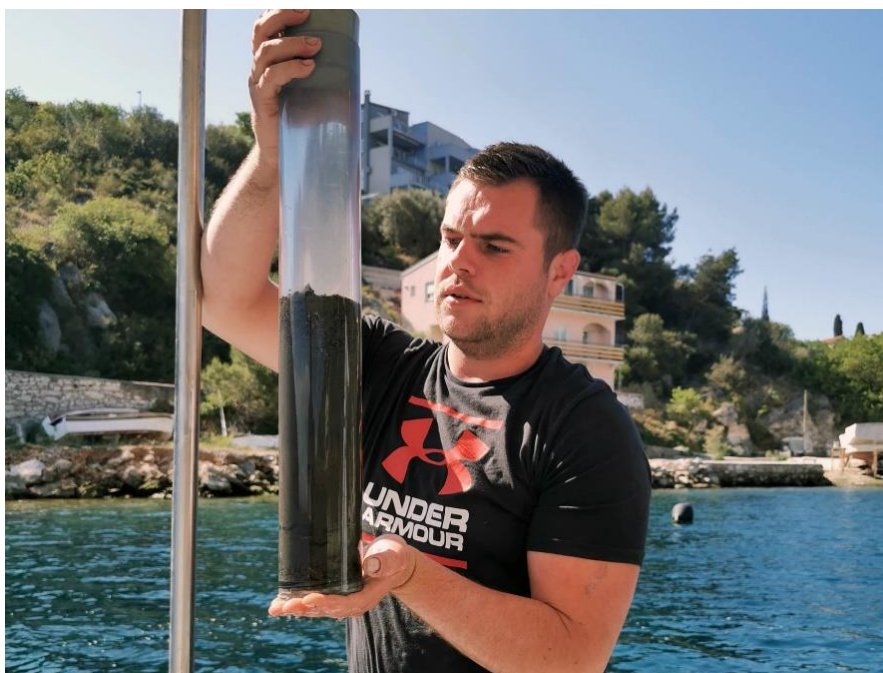
Smjernice korištene u svrhu procjene ekotoksikološkog značaja koncentracija elemenata u sedimentu u ovoj studiji su: ERL (effect range low) i ERM (effect range median) (Tablica II-2.).

**Tablica II-2 Smjernice za kvalitetu morskog sedimenta (SQG)**

mg/kg	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	As	Ag
<b>ERL</b>	0,15	1,2	46,7	34	150	81	20,9	8,2	1,0
<b>ERM</b>	0,71	9,6	218	270	410	370	51,6	70	3,7

Ispod ERL koncentracija ne očekuje se nikakav negativni efekt na bentičke organizme. Kod koncentracija ekotoksičnih metala iznad ERL granice, a ispod ERM se vrlo rijetko očekuje pojavljivanje negativnog utjecaja na bentičke organizme. Za koncentracije ekotoksičnih metala iznad ERM granice postoji velika vjerojatnost pojave ozbiljnog negativnog utjecaja na zdravlje bontonskih zajednica.

Uzorkovanje sedimenta za određivanje koncentracije toksičnih metala u njima (Slika II-1.) obavljeno je u svibnju i lipnju 2020.



**Slika II-1** *Korer sa sedimentnom kolonom (svibanj 2020)*

Uzorci sedimenta za određivanje koncentracija toksičnih metala su nakon uzorkovanja smrznuti, te liofilizirani (sušenje smrzavanjem) (Slika II-2) .





**Slika II-2** Liofilizator na morskoj postaji Instituta Ruđer Bošković.

Nakon sušenja, sedimenti su razoreni postupkom „hot plate“ (Slika II-3.) smjesom triju koncentriranih kiselina visoke čistoće: perklornom ( $\text{HClO}_4$ ), dušičnom ( $\text{HNO}_3$ ) i fluovodičnom (HF).



**Slika II-3** Razaranje sedimenata postupkom „hot plate“

Koncentracije toksičnih metala u otopljenom uzorku odredile su se na HR ICPMS-u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, a dobivene koncentracije prikazane su u tablicama II-3 do II-5.

Prema smjernice za kvalitetu morskog sedimenta (Tablica II-2 ) samo dva uzorka sedimenta (SA 1B i SA 2/5) spadaju u on gdje su očekivani negativni efekti na biotu, dok je 19 drugih (Tablica II-3) svrstanu u grupu gdje su mogući negativni efekti. Kako neki uzorci (SA 1A, SA 2A, SA 2/1, SA 2/2, SA 2/3, SA 16/2, SA 16/3, SA 16/4, SA 16/5, SA 16/6, SA 16/7, SA 16/8, SA 16/13 i SA 16 B) s više toksičnih metala prelaze ERL granicu tu su negativni efekti vjerojatniji.

Ako bi upotrijebili Norvešku klasifikaciju (Bakke i sur., 2010) situacija sa sedimentima bi bila još i opasnija, a to se naročito odnositi na koncentracije bakra.

**Tablica II-3** *Koncentracija ( $\mu\text{g/g}$ ) toksičnih metala u sedimentu (boldane su vrijednosti veće od ERL granice, a crvene vrijednosti su više od ERM granice)*

	Cd	Pb	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	As	Sn	Mn
SA 1/1	0,174	27,29	<b>212</b>	123	1,12	8,60	10,80	3,05	9,39	44,1
SA 1A	0,216	13,82	<b>238</b>	<b>258</b>	1,97	13,82	18,80	1,76	0,21	54,3
SA 1B	0,339	<b>69,21</b>	<b>375</b>	<b>225</b>	1,98	15,20	26,67	<b>11,69</b>	38,24	60,7
SA 2A	0,183	<b>74,47</b>	<b>194</b>	<b>199</b>	1,32	10,16	16,62	6,69	6,50	51,8
SA 2B	0,058	11,37	<b>34</b>	26	0,26	2,06	3,88	1,80	1,78	17,7
SA 2/1	0,203	<b>55,44</b>	<b>186</b>	141	1,10	9,17	18,26	5,87	27,07	51,8
SA 2/2	0,395	17,45	<b>346</b>	<b>217</b>	1,80	14,53	22,28	7,19	15,05	43,5
SA 2/3	0,771	21,51	<b>208</b>	<b>163</b>	1,68	9,45	13,62	3,73	1,74	34,2
SA 2/4	0,330	1,90	<b>180</b>	129	1,45	12,75	7,41	5,27	2,17	26,5
SA 2/5	0,445	<b>56,26</b>	<b>201</b>	<b>424</b>	1,64	11,00	21,30	6,62	21,65	40,8
SA 3/1	0,092	30,68	<b>37</b>	48	0,69	4,50	8,65	5,69	12,33	59,3
SA 16/1	0,194	26,74	<b>61</b>	66	2,50	12,07	17,26	6,08	1,49	54,7
SA 16/2	0,228	17,22	<b>103</b>	92	6,25	14,87	19,73	<b>16,14</b>	12,41	56,4
SA 16/3	0,201	25,86	<b>336</b>	86	3,16	20,53	21,88	<b>13,87</b>	17,63	71,9
SA 16/4	0,166	8,69	<b>36</b>	77	2,33	13,64	17,83	<b>11,27</b>	6,41	54,2
SA 16/5	0,174	4,28	<b>37</b>	40	3,31	16,82	19,30	<b>10,29</b>	7,13	65,1
SA 16/6	0,211	15,12	<b>44</b>	49	3,35	15,88	27,26	<b>10,73</b>	6,92	91,0
SA 16/7	0,229	18,16	<b>35</b>	39	3,20	17,10	32,04	<b>10,49</b>	6,19	88,0
SA 16/8	0,268	19,98	<b>34</b>	32	3,72	17,74	28,41	<b>11,81</b>	4,10	67,8
SA 16/9	0,229	0,97	21	28	3,47	17,55	23,57	2,90	0,15	58,5
SA 16/13	0,326	5,45	19	30	4,34	<b>22,78</b>	27,26	<b>8,47</b>	1,95	92,2
SA 16B	0,424	16,35	<b>33</b>	46	3,69	20,55	27,37	<b>17,94</b>	7,00	68,7

Koncentracije makro elemenata (Tablica II-4 ) mogu ukazivati na izvor sedimentiranih čestica. Kako je bilo i očekivano sedimenti uvale Sašćica sadrže značajniju terigenu komponentu od onih iz uvale Sali što je posljedica bujičnih donosa u samu uvalu. To je najizrazitije istaknuto kod koncentracija aluminija kao indikatora minerala glina, ali kalcija kao indikatora karbonata.

**Tablica II-4** *Koncentracija ( $\mu\text{g/g}$ ) makro-elemenata u sedimentu*

	Li	Al	K	Ca	Na	Mg	Ti	Sr	Fe
<b>SA 1/1</b>	3,59	3367	1400	30174	4406	3637	300	202	3187
<b>SA 1A</b>	2,88	922	1607	9260	5994	2723	318	61	6928
<b>SA 1B</b>	6,54	6398	2872	28558	13480	4635	1071	166	9084
<b>SA 2A</b>	2,95	2528	1323	38354	7043	4253	326	318	7180
<b>SA 2B</b>	1,29	48	540	36787	2736	3845	33	366	957
<b>SA 2/1</b>	2,87	1332	1409	37550	4490	2652	446	283	4363
<b>SA 2/2</b>	3,69	3466	1655	12133	6227	2257	589	54	5851
<b>SA 2/3</b>	3,58	3199	1469	27845	5220	2974	322	168	3696
<b>SA 2/4</b>	3,87	1642	1499	5222	5453	1169	295	24	941
<b>SA 2/5</b>	5,34	5556	1731	49518	6798	4192	540	239	6832
<b>SA 3/1</b>	2,25	1344	685	76855	3864	5712	135	649	3842
<b>SA 16/1</b>	6,03	5212	2706	56390	16694	10538	403	314	7504
<b>SA 16/2</b>	6,65	2289	2438	10778	12220	5225	838	90	7152
<b>SA 16/3</b>	6,37	4624	2573	36965	4296	10981	863	215	9557
<b>SA 16/4</b>	5,32	4660	2766	9716	3209	8254	740	49	8608
<b>SA 16/5</b>	8,33	4555	3207	9548	4084	7495	1121	44	5303
<b>SA 16/6</b>	6,17	4115	2533	15779	3393	7358	1196	75	9116
<b>SA 16/7</b>	7,41	4529	3302	27632	3619	9111	1279	107	9068
<b>SA 16/8</b>	6,72	7956	3090	28734	3877	5800	1292	142	10901
<b>SA 16/9</b>	6,81	6995	3314	19649	5728	3866	728	113	6639
<b>SA 16/13</b>	12,48	5605	3956	14140	10276	3914	1105	71	6942
<b>SA 16B</b>	8,80	4558	3112	15050	14730	5413	1003	89	10031

Koncentracije mikro elemenata (Tablica II-5) daju nam daljnje informacije o sedimentima istraživanog područja.

**Tablica II-5 Koncentracija ( $\mu\text{g/g}$ ) mikro-elemenata u sedimentu**

	<b>Rb</b>	<b>Mo</b>	<b>Sb</b>	<b>Cs</b>	<b>Tl</b>	<b>U</b>	<b>V</b>	<b>Ba</b>
<b>SA 1/1</b>	6,80	1,15	1,91	0,38	0,15	2,36	7,54	29,06
<b>SA 1A</b>	4,85	0,64	2,11	0,11	0,22	2,31	9,27	9,85
<b>SA 1B</b>	12,45	4,82	1,24	0,73	0,38	3,71	27,01	64,27
<b>SA 2A</b>	5,89	0,69	0,77	0,31	0,13	2,01	10,68	77,22
<b>SA 2B</b>	2,35	0,30	0,10	0,17	0,08	1,01	2,26	14,74
<b>SA 2/1</b>	5,47	1,39	0,47	0,20	0,17	2,43	11,86	84,69
<b>SA 2/2</b>	6,59	9,54	0,87	0,31	0,27	5,35	20,75	11,83
<b>SA 2/3</b>	6,35	3,77	0,60	0,33	0,21	3,82	11,48	27,55
<b>SA 2/4</b>	5,10	5,68	0,56	0,12	0,18	2,62	17,85	5,23
<b>SA 2/5</b>	9,46	7,30	1,12	0,59	0,38	4,32	20,00	63,59
<b>SA 3/1</b>	3,39	0,51	0,18	0,21	0,10	1,32	7,29	17,05
<b>SA 16/1</b>	10,47	1,47	0,43	0,60	0,37	5,04	12,90	60,92
<b>SA 16/2</b>	8,40	8,48	0,63	0,22	0,40	3,78	28,98	11,65
<b>SA 16/3</b>	8,14	5,86	0,52	0,33	0,27	4,04	24,20	33,92
<b>SA 16/4</b>	5,02	5,05	0,53	0,14	0,25	4,26	17,83	6,02
<b>SA 16/5</b>	9,40	6,53	0,61	0,43	0,30	3,89	25,43	3,71
<b>SA 16/6</b>	7,16	8,24	0,64	0,27	0,31	4,75	24,57	8,31
<b>SA 16/7</b>	9,56	10,07	0,69	0,47	0,38	6,04	27,56	15,47
<b>SA 16/8</b>	4,47	14,32	0,81	0,15	0,25	6,20	32,24	28,75
<b>SA 16/9</b>	5,94	5,74	0,74	0,25	0,25	7,69	17,12	17,91
<b>SA 16/13</b>	12,74	16,74	0,98	0,30	0,45	8,84	27,16	17,63
<b>SA 16B</b>	11,44	38,08	1,45	0,70	0,44	9,70	41,47	23,03

## c) Redoks potencijal i pH u sediment

Sedimentne jezgre za određivanje pH i redoks potencijala u sedimentu uzorkovane su gravitacijskim korerom Uwitec s akrilnim korerima u kojima je na svakih 1 cm izbušena rupa za ulaz elektrode (Slika II-4). Prije uzorkovanja rupe u koreru su prekrivene ljepljivom trakom tipa „power tape“.



**Slika II-4** Uzorkovanje sedimentnih jezgara za određivanje pH i redoks potencijala

Prilikom mjerenja pH i redoks potencijala u sedimentu, ljepljiva traka se buši redom od površine prema dubljim dijelovima sedimentne jezgre, te su njoj instrumentom Mettler MP 120 i pripadajućim sondama mjeri pH i redoks (Slika II-5).

Rezultati mjerenja pH u sedimentnim kolonama prikazano je u tablici II-6.



*Slika II-5 Mjerenje pH i redoks potencijala u sedimentu*

*Tablica II-6 pH i redoks potencijalu u prvih 10 cm sedimenta*

Dubina	SA 1		SA 4		SA 16	
	pH	redoks (mV)	pH	redoks (mV)	pH	redoks (mV)
0	7,55	79	7,50	117	7,50	200
1	7,71	-73	7,65	23	7,65	30
2	7,77	-207	7,88	-278	7,88	-346
3	7,77	-294	7,90	-266	7,90	-338
4	7,88	-458	7,90	-320	7,90	-426
5	7,88	-454	7,90	-390	7,90	-424
6	7,86	-446	7,92	-377	7,92	-404
7	7,86	-423	7,92	-437	7,92	-458
8	7,90	-373	7,89	-444	7,89	-431
9	7,90	-412	7,89	-385	7,89	-429
10	7,87	-469	7,90	-420	7,90	-458

## d) Radionuklidi ( $^{137}\text{Cs}$ , $^{238}\text{U}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{40}\text{K}$ i $^{210}\text{Pb}$ ) u sedimentu

Nestabilne atomske jezgre nazivamo radionuklidima. U okolišu se javlja više od 60 prirodnih radionuklida. Oni s dugačkim vremenom poluraspada (npr. uran) koje danas susrećemo u okolišu, sastavni su dio planeta Zemlje od njenog nastanka. Smješteni su u dubljim dijelovima Zemljine kore, te magmatskim procesima (intruzivnim i efuzivnim) dolaze bliže Zemljinoj površini i tako dospijevaju u vodu i atmosferu, ugrađujući se pri tome i u biosferu.

Danas prirodne radionuklide nalazimo u padalinama, površinskim i podzemnim vodama, morima i oceanima, a samim time i u bioti.

Prirodni radionuklidi (redni broj  $\geq 83$ ) mogu se grupirati u četiri radioaktivna niza: uranov, aktinijev, neptunijev i torijev. Vrijeme poluraspada najdužeg člana neptunijevog raspadnog niza kraće je za tri reda veličine od starosti svemira te ih kao prirodne više ne susrećemo u okolišu. Nizovi počinju primarnim dugoživućim radionuklidima ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$ ) koji se alfa ili beta raspadima preko sekundarnih članova niza raspadaju te završavaju nekim od stabilnih izotopa olova (Barišić, 1988; Barišić, 1993). Za ovo istraživanje određene su aktivnosti nekih radionuklida iz uranovog i torijevog niza.

Iz uranovog niza mjerena je aktivnost početnog člana  $^{238}\text{U}$  s vremenom poluraspada od  $4,5 \times 10^9$  godina, te  $^{226}\text{Ra}$  s vremenom poluraspada od 1600 godina (Barišić, 1993).

U morima i oceanima aktivnost  $^{238}\text{U}$  je relativno ujednačena i iznosi prosječno  $40,7 \text{ Bqm}^{-3}$  (Bloch, 1980), a njegove koncentracije u pornoj vodi su između 4 i  $120 \mu\text{gL}^{-1}$  (Kniewald i Branica, 1988).

Otopljene uranske vrste u morskoj vodi ne pokazuju izraženiju tendenciju vezanja na čestice tako da je manje od 0,1% ukupnog urana u svjetskim morima i oceanima vezano na čestice i to većinom u labilne komplekse (Hirose i Sagimura, 1991).

Aktivnost  $^{238}\text{U}$  od  $12,45 \text{ Bqkg}^{-1}$  suhe mase odgovara koncentraciji od 1 ppm urana (Barišić, 1996).

Koncentracije  $^{226}\text{Ra}$  i ostalih radionuklida uranovog niza u morskoj vodi niže su od koncentracija urana (Szabo, 1967). Obzirom na izraženi štetni utjecaj radona ( $^{222}\text{Rn}$ ) na ljudsko zdravlje, vrlo bitno je poznavanje njegovog neposrednog prethodnika ( $^{226}\text{Ra}$ ) u raspadnom nizu urana (Barišić, 1993).

Iz torijevog niza mjerena je aktivnost početnog člana  $^{232}\text{Th}$  s vremenom poluraspada od  $1,4 \times 10^{10}$  godina (Barišić, 1993).

Koncentracije  $^{232}\text{Th}$  u slatkim vodama su vrlo niske zbog njegove slabe topivosti pri normalnim uvjetima te ga u vodotocima susrećemo skoro isključivo na suspendiranim česticama (Leiser i Hill, 1992). Kao



posljedica izuzetno niske topivosti torija u vodama, aktivnost  $^{232}\text{Th}$  otopljenog u morskoj vodi iznosi svega nekoliko tisućitih dijelova  $\text{Bqm}^{-3}$  (Barišić, 1993). Aktivnost  $^{232}\text{Th}$  od  $4,06 \text{ Bqkg}^{-1}$  suhe mase odgovara koncentraciji od 1 ppm torija (Barišić, 1996). Prosječne koncentracija torija u Zemljinoj kori su 8 ppm, u granitima 20 ppm, u bazaltima 1,5 ppm, u šejlovima 12 ppm, u pješčenjacima 1,7 ppm, u tlima 5 ppm, a u karbonatima 1,7 ppm (Prohić, 1998).

Zastupljenost prirodnog izotopa kalija ( $^{40}\text{K}$ ) kao beta-gama emitera s vremenom poluraspada  $1,28 \times 10^9$  godina, u sedimentima približno je proporcionalna zastupljenosti minerala glina. Koncentracije  $^{40}\text{K}$  su najčešće nešto manje kada su sedimenti bogati organskom tvari. Aktivnosti  $^{40}\text{K}$  vrlo često premašuju 50% ukupne radioaktivnosti prisutne u tlu, za razliku od minerala i stijena u kojima je rjeđe zastupljen. Aktivnost izotopa  $^{40}\text{K}$  od  $309,28 \text{ Bqkg}^{-1}$  suhe mase odgovara koncentraciji ukupnog kalija od 1% (Barišić, 1996). Prosječne koncentracije kalija u karbonatima su 0,47 ppm (Prohić, 1998).

Za razliku od prirodnih, umjetni ili antropogeni radionuklidi nastaju ljudskim djelovanjem. Kao najčešći izvori navode se nuklearne eksplozije (testne), te rad i havarije nuklearnih reaktora.

Antropogeni radionuklid  $^{137}\text{Cs}$  s vremenom poluraspada 30,17 godina je u prirodni okoliš prvi puta dospio tijekom atmosferskih atomskih eksplozija 1945. godine.

Prva globalna depozicija  $^{137}\text{Cs}$  događa se tijekom razdoblja intenzivnog atmosferskog testiranja nuklearnog oružja (1951.-1958.) s maksimumom 1957.-1958. (Norris i Arkin, 1998). Još izraženiji maksimum uslijedio je tijekom 1961. i 1962. godine kada dolazi do novog razdoblja intenzivnog testiranja atomskog oružja (Norris i Arkin, 1998).

Za naše krajeve najznačajnije je posljednje veliko ispuštanje  $^{137}\text{Cs}$  u atmosferu koje se je dogodilo prilikom havarije reaktora nuklearne elektrane u Černobilu 26. travnja 1986. godine. Tada je u okoliš otpušteno  $1,85 \times 10^{18} \text{ Bq}$  umjetnih radionuklida bez plemenitih plinova (Lulić i sur., 1990).

U zavisnosti od količine padalina tih dana i koncentracije  $^{137}\text{Cs}$  u njima, aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  na tlu su varirale u odnosu 1:50, dok taj omjer prije havarije u Černobilu nije prelazio omjer 1:3.

Mjerenje aktivnosti radionuklida ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$ ) u uzorcima površinskog sedimenta obavljena je gamaspektrometrijski u Laboratoriju za Radioekologiju, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković, a dobiveni rezultati su prikazani u tablici II-7.

**Tablica II-7. Aktivnosti radionuklida ( $Bqkg^{-1}$  suhe mase)**

	$^{40}K$	$^{232}Th$	$^{137}Cs$	$^{210}Pb$	$^{226}Ra$	$^{238}U$
<b>SA-18/1</b>	213 ± 21	17,3 ± 2,6	1,71 ± 0,40	113 ± 33	21,0 ± 2,9	27,7 ± 8,8
<b>SA-18/2</b>	239 ± 24	19,1 ± 3,0	1,83 ± 0,58	108 ± 33	21,1 ± 1,6	38 ± 10
<b>SA-18/3</b>	234 ± 24	17,9 ± 2,9	1,60 ± 1,53	97 ± 30	19,0 ± 2,9	34 ± 11
<b>SA-18/4</b>	270 ± 27	24,5 ± 3,7	1,92 ± 0,69	94 ± 29	23,3 ± 3,5	35 ± 11
<b>SA-18/5</b>	251 ± 32	27,9 ± 5,0	0,74 ± 0,44	59 ± 13	25,2 ± 3,5	28,3 ± 8,8
<b>SA-18/6</b>	240 ± 32	24,8 ± 4,9	0,79 ± 0,50	39,1 ± 9,2	27,6 ± 3,9	28,3 ± 8,9
<b>SA-18/7</b>	263 ± 33	28,1 ± 5,1	0,58 ± 0,43	34,3 ± 8,5	28,6 ± 3,7	27,1 ± 8,0

Iz raspodjele aktivnosti radionuklida istaloženi sediment iz dubljih dijelova uvale Sašćica možemo podijeliti u dvije grupe. U prvu grupu spada površinski sloj (1-8 cm) istaložen u zadnjih desetak godina i dublji sloj (8-14 cm) koji sadrži sedimente starije od trideset godina. Također raspodjela aktivnosti radionuklida ukazuje da je starija grupa sedimentata bila pod jačim terigenim donosom u odnosu na mlađe slojeve.

## e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu

Policiklički aromatski ugljikovodici su jedna od najrasprostranjenijih organskih zagađivala. To su organski spojevi koji nastaju izgaranjem organske tvari tijekom različitih industrijskih procesa i u domaćinstvu, a građeni su od dva ili više aromatskih prstena. Lipofilni su i slabo topljivi u vodi, nestabilni, osjetljivi na svjetlo, a otporni na toplinu i koroziju.

Kao kemijski spoj, policiklički aromatski ugljikovodik je bilo koji spoj građen od ugljika i vodika povezanih u više aromatskih prstenova. Prema tome, spojeva koji su tako građeni može biti beskonačno mnogo. Međutim, samo manji broj pronađen je u prirodi i/ili sintetiziran u laboratoriju, većinom građeni od tri, četiri ili pet prstenova. Iako benzen ima slična kemijska i toksična svojstva kao AH-ovi, te se može u tom aspektu promatrati kao i PAH-ovi, ne pripada u skupinu PAH spojeva jer ima samo jedan aromatski prsten. Najjednostavniji složeni aromatski ugljikovodik je naftalen, a građen je od 2 povezana aromatska prstena. Po nekim autorima naftalen također nije PAH spoj, već su to samo oni koji imaju 3 ili više prstenova u strukturi. Fenantren i antracen se sastoje od 3 aromatska prstena pa se smatraju najjednostavnijim PAH-ovima.

Uzorkovanje sedimenta za određivanje koncentracije PAH-ova obavljeno je skupa s uzorkovanjem sedimenta za analizu toksičnih metala. Uzorak sedimenta je osušen na 40°C, nakon čega je prosijan kroz sito promjera 2mm za analizu PAH-ova.

Analize su obavljene vlastitim metodama M 160-200, Izdanje 1, od 13.11.2019. (Alebić-Juretić; 2011) u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije u Zdravstveno-ekološkom odjelu. A dobiveni rezultati prikazani su u tablici II-8.

**Tablica II-8** *Koncentracija PAH-ova ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) u sedimentu*

	SA16	SA16a	SA1	SA9/1	SA9/2	SA9a/1	SA9a/2	SA9a/3
<b>Naftalen</b>	71,2	3,95	1,84	5,83	5,13	7,11	7,37	6,96
<b>Acenaftilen</b>	34,4	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
<b>Acenafen</b>	398	38,1	4,8	2,08	1,52	2,82	1,52	<1,00
<b>Fluoren</b>	682	60,6	10,5	3,83	2,85	4,81	2,69	2,83
<b>Fenantren</b>	8035	1038	126	40,7	35	56	28,7	33,1
<b>Antracen</b>	1832	211	34,6	6,4	5,09	7,53	4,19	3,55
<b>Fluoranten</b>	14606	2717	174	69	68,2	89,9	56,2	51,1
<b>Piren</b>	12653	2460	142	63,5	63,1	83,8	54	49,2
<b>Benzo(a)antracen</b>	7390	1662	90,7	38,1	35,5	45,3	32,6	26,4
<b>Krizen</b>	7019	1617	84,2	36,1	33,6	43,6	34,3	27,6
<b>Benzo(b)fluoranten</b>	10475	2936	174	64,2	48,9	56,8	44	32,9
<b>Benzo(k)fluoranten</b>	13066	3461	77,9	63,4	58	67,8	51,2	41,9
<b>Benzo(a)piren</b>	6751	1895	89,4	30,8	17,7	25,1	18,2	21,4
<b>Dibenzo(a,h)antracen</b>	346	117	22,1	1,56	1,32	1,43	1,14	<1,00
<b>Benzo(h,g,i)perilen</b>	2884	907	46,5	17	12,9	14,7	9,87	10,5
<b>Indeno(1,2,3-cd)piren</b>	7133	2143	107	39,8	24,3	27,3	16,1	22,0

S obzirom da u zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama fenola, mineralnih ulja i PAH-ova u sedimentu, za procjenu rizika njihovog štetnog djelovanja korištene su smjernice za kvalitetu morskog sedimenta (Sediment Quality Guidelines, SQG) navedene u radu Burtona iz 2002 godine i Bokke i suradnika iz 2010.

Sukladno tome, nađene koncentracije PAH-ova u uvali Sašćica (SA16 i SA16a) predstavljaju ozbiljniju prijetnju živom svijetu.

## f) Koncentracija organska tvar u sedimentu

Uzorci sedimenta za određivanje koncentracije ukupne organske tvari su uzorkovani u svibnju i lipnju 2020. te su u analizirani u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković iz Zagreba, a dobiveni rezultati prikazani su u tablici II-9.

**Tablica II-9** Koncentracije organskog ugljika (%)

postaja	TOC	postaja	TOC
SA_1	1,81	SA_3/3	2,10
SA_1A	2,22	SA_3/4	2,10
SA_1/2	1,22	SA_16	2,20
SA_1/3	1,22	SA_16/1	2,00
SA_1/4	1,18	SA_16/2	2,00
SA_1/5	1,10	SA_16/3	2,00
SA_2	2,10	SA_16/4	2,00
SA_2A	2,20	SA_16/5	2,00
SA_2/1	1,90	SA_16/6	2,00
SA_2/2	1,90	SA_16/7	2,00
SA_2/3	1,90	SA_16/8	2,00
SA_2/4	1,80	SA_16/9	1,90
SA_2/5	1,80	SA_16/10	1,80
SA_3/1	2,10	SA_16/11	1,80
SA_3/2	2,10		

## g) Koncentracija organokositrovih spojeva (tributikositar-TBT, dibutikositar-DBT i monobutikositar-MBT) u površinskom sedimentu

U 7 uzoraka sedimenta provedeno je analitičko određivanje butilkositrovih spojeva (tributikositar (TBT), dibutikositar (DBT) i monobutikositar (MBT)). Uzorci su analizirani u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i keminamiku nanočestica na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

### Analitička metoda

Ekstrakcija butilkositrovih spojeva provedena je iz 2 g suhog, usitnjenog i homogeniziranog sedimenta upotrebom octene kiseline i ultrasoničnog miješanja, a kao derivatizirajući reagens korišten je natrijev tetraetilborat. Derivatizirani spojevi ekstrahirani su u organsko otapalo (heksan).

Koncentracija butilkositrovih spojeva određena je metodom plinske kromatografije s pulsno-plamenom fotometrijskom detekcijom (GC-PFPD). Korištena je metoda kalibracije sa standardnim dodatkom, a kontrola kvalitete mjerenja provedena je istovremenim određivanjem koncentracije u odgovarajućem certificiranom referentnom materijalu.

Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici II-10

**Tablica II-10.** Koncentracija tributikositra (TBT), dibutikositra (DBT) i monobutikositra (MBT) ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

	MBT	DBT	TBT
SA 1B	285,6	262,2	305,3
SA 2/2	249,9	344,7	454,2
SA 2B	34,4	11,8	62,2
SA 3/1	23,5	6,7	9,8
SA 16/3	27,3	29,5	51,6
SA 16/6	17,3	13,0	15,8
SA 16/8	4,2	2,9	2,7

Na osnovu koncentracije TBT-a u sedimentu napravljena je njegova procjena (Bakke i sur., 2010), te su sedimenti iz dna uvala Sali (SA 1B i SA 2/2) svrstani u jako loše, dok su sedimenti s postaja SA 2B i SA 16/3 svrstani u loše. Sedimenti s postaja SA 1/3 i SA 16/6 svrstani su u kategoriju umjereno zagađenih do su dublji slojevi u uvali Sašćica (SA 16/8) svrstani u III kategoriju koja još uvijek spada u dobro stanje.

## h) Mikrobiološka analiza sedimenta

Uzorci sedimenta za mikrobiološke analize su uzorkovani u svibnju i lipnju 2020. te su u tijeku analize u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković iz Zagreba.

### Materijali i metode

#### Izolacija DNA

DNA iz uzorka je izoliran pomoću Qiagen Power soil kiti slijedeći uputstva. Potom fragment gena za 16S rRNA (regija V3-V4) umnožen je PCR-om koristeći posebno dizajnirane početnice koje su sadržavale na 5' kraj genski specifičnih sljedova (27Fmod i 519Rmodbio) vezane barkod sljedove, specifične za svaki uzorak, na koje su se nastavljali adapterski sljedovi, potrebni za vezivanje na agarozne granule. PCR volumena 25 µl sadržavao je: 1X Green GoTaq Flexi pufer za PCR, 1,5 mM MgCl<sub>2</sub>, 0,2 mM smjesu NTP-a, 0,15 mg goveđeg serumskog albumina (BSA, engl. Bovine Serum Albumine), 0,2 µM svake početnice, 0,625 U Taq polimeraze (GoTaq Flexi DNA Polymerase, Promega, SAD). Program umnažanja započinjao je preddenaturacijom 5 min na 95°C, nastavljao se s 30 ciklusa koji su se sastojali od: denaturacije 40 s na 94°C, sparivanja početnica 40 s na 53°C i produljenja lanca 1 min na 70°C, te je završavao konačnim produljenjem lanca 10 min na 70°C. Poznata je sklonost PCR-a k neravnomjernom umnažanju određenog nukleotidnog slijeda u slučajevima kada kalup predstavlja populacija različitih molekula DNA.

Kako bi se smanjio utjecaj PCR-a k neravnomjernom umnažanju određenog nukleotidnog slijeda, kada kalup predstavlja populacija različitih molekula DNA, svaki je uzorak umnožen u četiri zasebne reakcije.

Umnoženi produkti su skupljeni, pročišćeni koristeći Wizard SV Gel and PCR Clean-Up System (Promega, SAD) i poslani na pirosekvenciranje u Eurofins (Ebersberg, Njemačka).

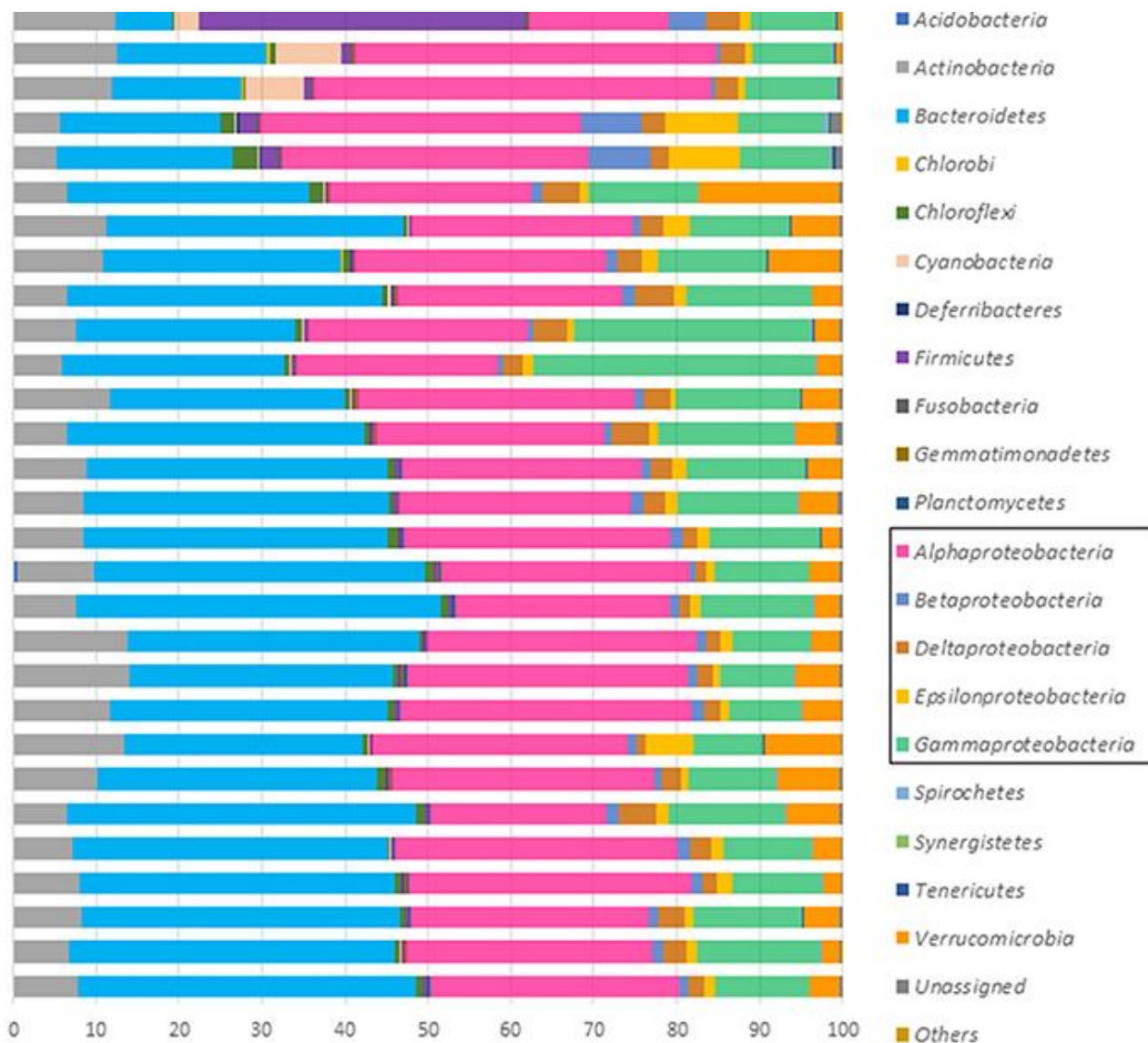
#### Analiza nukleotidnih sljedova gena za 16S rRNA

SFF datoteke (engl. Standard Flowgram Format) ekstrahirane su pomoću sff\_extract skripte (dostupno na [http://bioinf.comav.upv.es/sff\\_extract/index.html](http://bioinf.comav.upv.es/sff_extract/index.html)) koristeći sff\_extract -c naredbu koja omogućuje provjeru kvalitete nukleotidnih sljedova prilikom ekstrakcije. Datoteke fasta sortirane su na temelju ugrađenih barkod sljedova u zasebne datoteke koristeći softver mothur. Nukleotidni sljedovi koji se nisu u potpunosti podudarali s nukleotidnim slijedom barkoda ili genski specifične lijeve početnice

odstranjeni su u koraku sortiranja. Dobivene fasta datoteke koje su sadržavale sve sekvencirane nukleotidne sljedove specifične za pojedini uzorak procesirane su prema Ionescu i sur., 2012 SILVAngs softverom (<https://www.arb-silva.de/ngs>). Ukratko, nukleotidni sljedovi sravnjeni su sa SILVA bazom nukleotidnih sljedova (SILVA small-subunit [SSU] rRNA SEED) koristeći softver SINA (engl. SILVA Incremental Aligner). Sljedovi s lošom kvalitetom sravnjenja (SINA: identitet sravnjenja manji od 50 i rezultat sravnjenja manji od 40) odstranjeni su kao potencijalne kontaminacije ili artefakti. Dodatno, odstranjeni su svi nukleotidni sljedovi kraći od 200 pb, s više od 2% višeznačnih nukleotida ili s više od 2% homopolimera. Identificirani su identični nukleotidni sljedovi (proces dereplikacije) i grupirani u OTU-e na 97% identiteta slijeda koristeći program cd-hit-est (verzija 3.1.2; <http://www.bioinformatics.org/cd-hit>) u *accurate* načinu rada ignorirajući nesravnjene dijelove.

Reprezentativni nukleotidni slijed svakog OTU-a klasificiran je usporedbom s bazom SILVA SSU Ref (verzija 115; <http://www.arb-silva.de>) koristeći BLASTn softver (verzija 2.2.22+ ili 2.2.28+; <http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>) uz standardne postavke.





**Slika II-6** Uzorci kod DNA analize su poredani u slijedećem nizu (SA1, SA 1a, SA1/2, SA-1/3, SA 1/4, SA 1/5, SA 2, SA 2a, SA 2/1, SA 2/2, SA 2/3, SA 2/4, SA 2/5, SA 3/1, SA 3/2, SA 3/3, SA 3/14, SA 16, SA 16/1, SA 16/2, SA 16/3, SA 16/4, SA 16/5, SA 16/6, SA 16/7, SA 16/8, SA 16/9, SA 16/10, SA 16/11)

Istraživani sedimenti su pokazali vrlo slične mikrobne zajednice na razini porodice (Slika II-6). Navedeni rezultat je bio za očekivati s obzirom na relativno bliska mjesta uzorkovanja. Najznačajnije porodice u istraživanim uzrocima bile su Bacteroidetes i Alphaproteobacteria. Firmicutes su utvrđeni u većem broju u uzroku Sali 1, a Gammaproteobacteria u uzrocima SA 2/2 i SA 2/3. Utvrđena mikrobna raznolikost slična je drugim obalnim sedimentima.

## i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

Dobiveni rezultati analize sedimenata ukazuju da je dio sedimenata bio, ali je i trenutno pod snažnim antropogenim utjecajem što se naročito odnosi na dno uvale Sašćica gdje je malo remontno brodogradilište, ali i gdje bujice donose isprani materijal. U sedimentima uvale Sašćica pronađene su povišene koncentracije toksičnih metala, tributil kositra i policikličkih aromatskih ugljikohidrata.

Međutim, i najjuvčeni dio uvale Sali također pokazuje antropogeno zagađenje s pronađenim povišenim koncentracijama toksičnih metala i TBT-a.

**Istaložena organska i anorganska zagađivala u tim sedimentima predstavljaju ozbiljnu opasnost za živi svijet dna i onog koji je svojim životnim ciklusom u jednom dijelu vezan za dno.**

### III. ANALIZA VODE



## ANALIZA VODE

- a) Fizičko kemijski parametri
- b) Koncentracije toksičnih metala (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Sn, Ni, Co) u vodi
- c) Koncentracija organske tvari u vodi
- d) Koncentracije hranjivih soli u vodi
- e) Sanitarna kvaliteta mora
- f) Zooplankton
- g) Fitoplankton
- h) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

## Abstract

During the summer and winter seasons in the water of the investigated area, measurements of physicochemical parameters were performed with a multiparameter CTD probe. Separately for each season, the concentrations of toxic metals, organic matter, nutrient salts were measured in the sea samples and the sanitary quality of the sea was determined and all samples were characterized as excellent and good. Concentrations of toxic metals are mostly at the level expected for areas that are not under significant anthropogenic impact, the increase in concentrations is clearly visible in the mooring zone of vessels in the port of Sali. Nutrient salt concentrations and total organic matter are in the range characteristic of oligotrophic coastal areas. The qualitative composition of zooplankton up to the level of higher taxa was determined and the highest abundance of network zooplankton was recorded at the top of Sali bay in the winter, while the lowest was determined in Sašćica bay. A total of 31 phytoplankton taxa from the families Bacillariophyceae, Dinophyceae, Chryptophyceae, Euglenophyceae, Prymnesiophyceae and Chlorophyceae were recorded. According to the number of cells per liter, the most represented family for the winter period was Bacillariophyceae in all localities, except in the locality SA 12 where Bacillariophyceae with the family Chlorophyceae were equally represented, while for the summer period the most represented family was Bacillariophyceae in all localities.

## Sažetak

Tijekom ljetne i zimske sezone u vodi istraživanog područja obavljena su mjerenja fizičko kemijskih parametra višeparametarskom CTD sondom. Zasebno za svaku sezonu u uzorcima mora izmjerene su koncentracije toksičnih metala, organske tvari, hranjivih soli i utvrđena je sanitarna kvaliteta mora i svi su uzorci okarakterizirani kao izvrsni i dobri. Koncentracije toksičnih metala pretežito su na razini očekivanih za područja koje nisu pod značajnijim antropogenim utjecajem, porast koncentracija je jasno vidljiv u zoni privezišta plovila u luci Sali. Koncentracije hranjivih soli i ukupne organske tvari su u rasponu svojstvenom za oligotrofna priobalna područja. Određen je kvalitativni sastav zooplanktona do razine viših taksona i najveća abundancija mrežnog zooplanktona zabilježena je u vrhu uvala Sali u zimskom periodu, dok je najniža određena u uvali Sašćoca. Ukupno je zabilježeno 31 taksona fitoplanktona iz porodica Bacillariophyceae, Dinophyceae, Chryptophyceae, Euglenophyceae, Prymnesiophyceae i Chlorophyceae. Prema broju stanica po litri najzastupljenija porodica za zimski period bila je Bacillariophyceae u svim lokalitetima, osim u lokalitetu SA 12 gdje su podjednako bile zastupljene Bacillariophyceae s porodicom Chlorophyceae, dok je za ljetni period najzastupljenija porodica bila Bacillariophyceae u svim lokalitetima.

## a) Fizičko kemijski parametri

Osnovni parametri kakvoće voda su tzv. osnovni fizičko-kemijski parametri: temperatura, otopljeni kisik, vodljivost (salinitet za morsku vodu) i pH. Znatne varijacije u vrijednostima tih parametara mogu nepovoljno utjecati na ekološko stanje prirodne vodene sredine. Eutrofikacijski procesi i posljedice koje oni imaju za ekološke prilike u vodenom okolišu ovise o nekoliko čimbenika, među kojima su značajni klimatološki uvjeti, ali i antropogeni utjecaju (npr. unos nutrijenata). Zbog toga su mjerenja tih parametara standardi u monitoring programima prirodnih voda.

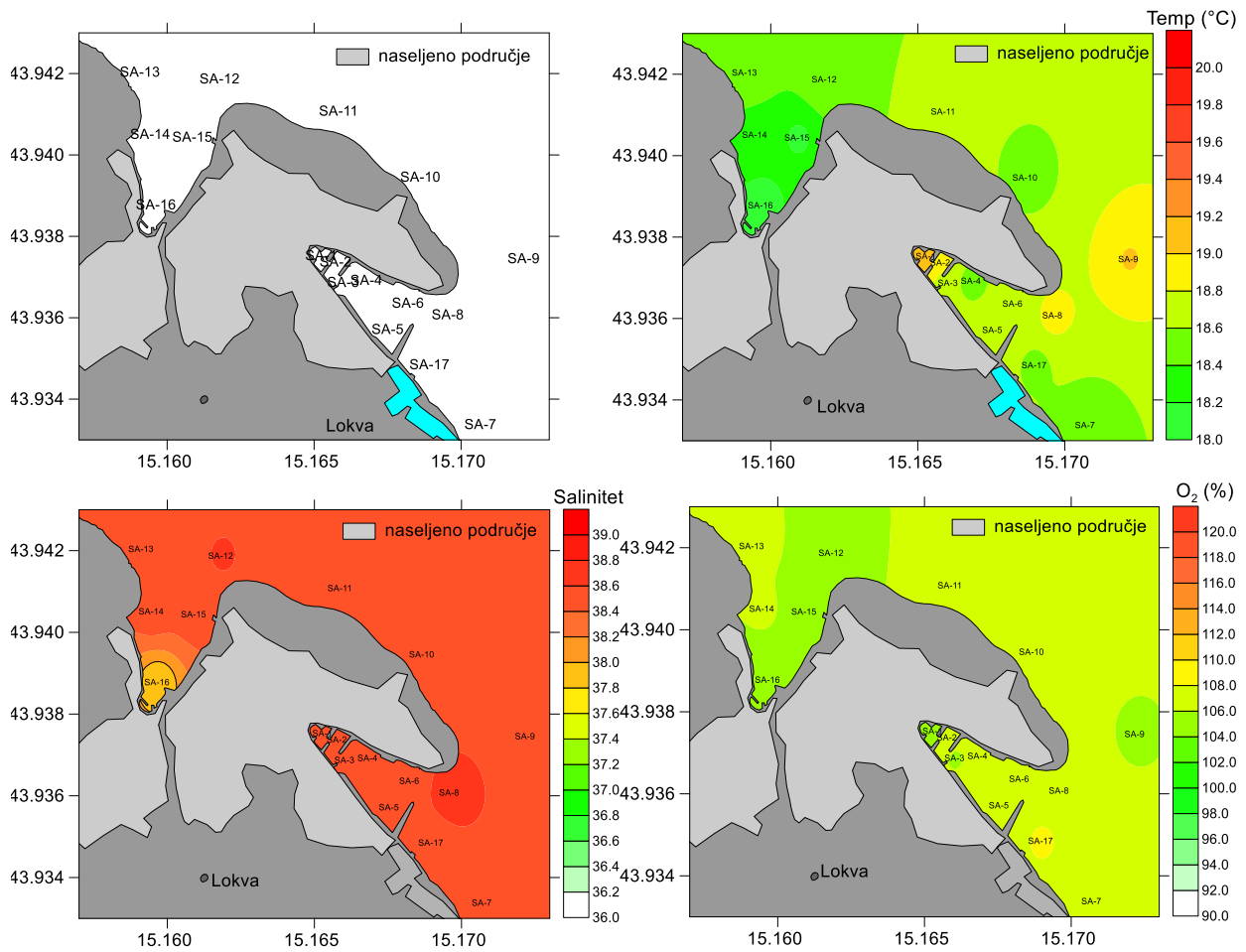
Vertikalna raspodjela saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila-a na istraživanim postajama određena je višeparametarskom CTD sondom EXO2 (YSI, Xylem) prikazanoj na Slici III-1.



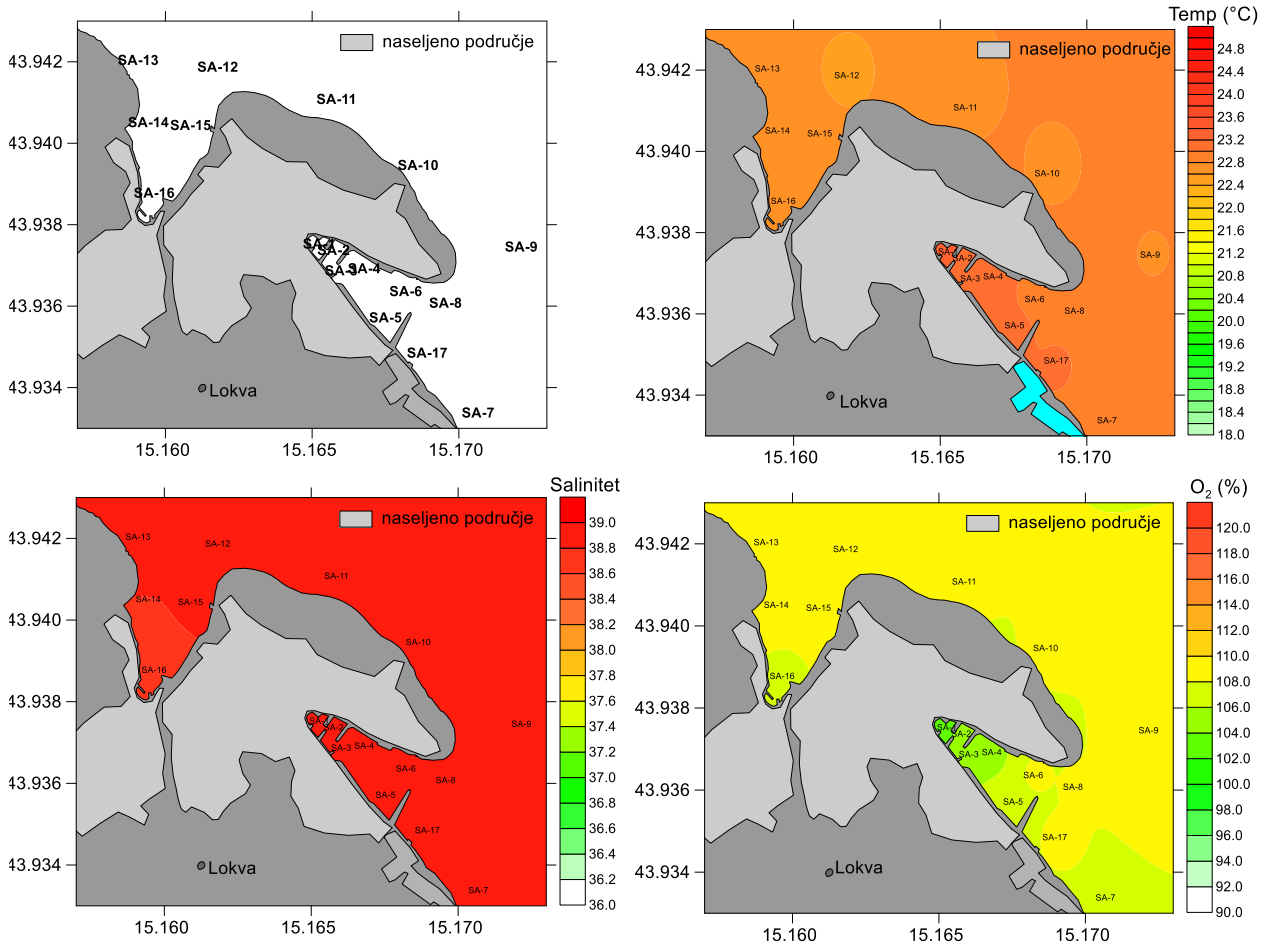
**Slika III-1.** Višeparametarska CTD sonda, EXO2 (YSI, Xylem).

U istraživanom području, za potrebe ovog projekta obavljena su ispitivanja vodenog stupca i sakupljanje uzoraka za kemijske i biološke analize na 17 postaja, kako je prikazano na slici III-2 i to za dva vremenska perioda, zimski i ljetni.

Na Slici III-2 i III-3 prikazane prostorne raspodjele saliniteta, temperature i otopljenog kisika u površinskom sloju mora (0,5 - 1 m) za zimski i ljetni period, dok su skupni podaci na kojima se vide rasponi vrijednosti navedenih parametara u vertikalnom stupcu vode zimskog perioda prikazani na Slici III-4. Vrlo slična raspodjela saliniteta i otopljenog kisika dobivena je i za ljetno uzorkovanje, dok je očekivano temperatura bila viša, pogotovu u površinskim slojevima (<10 m).

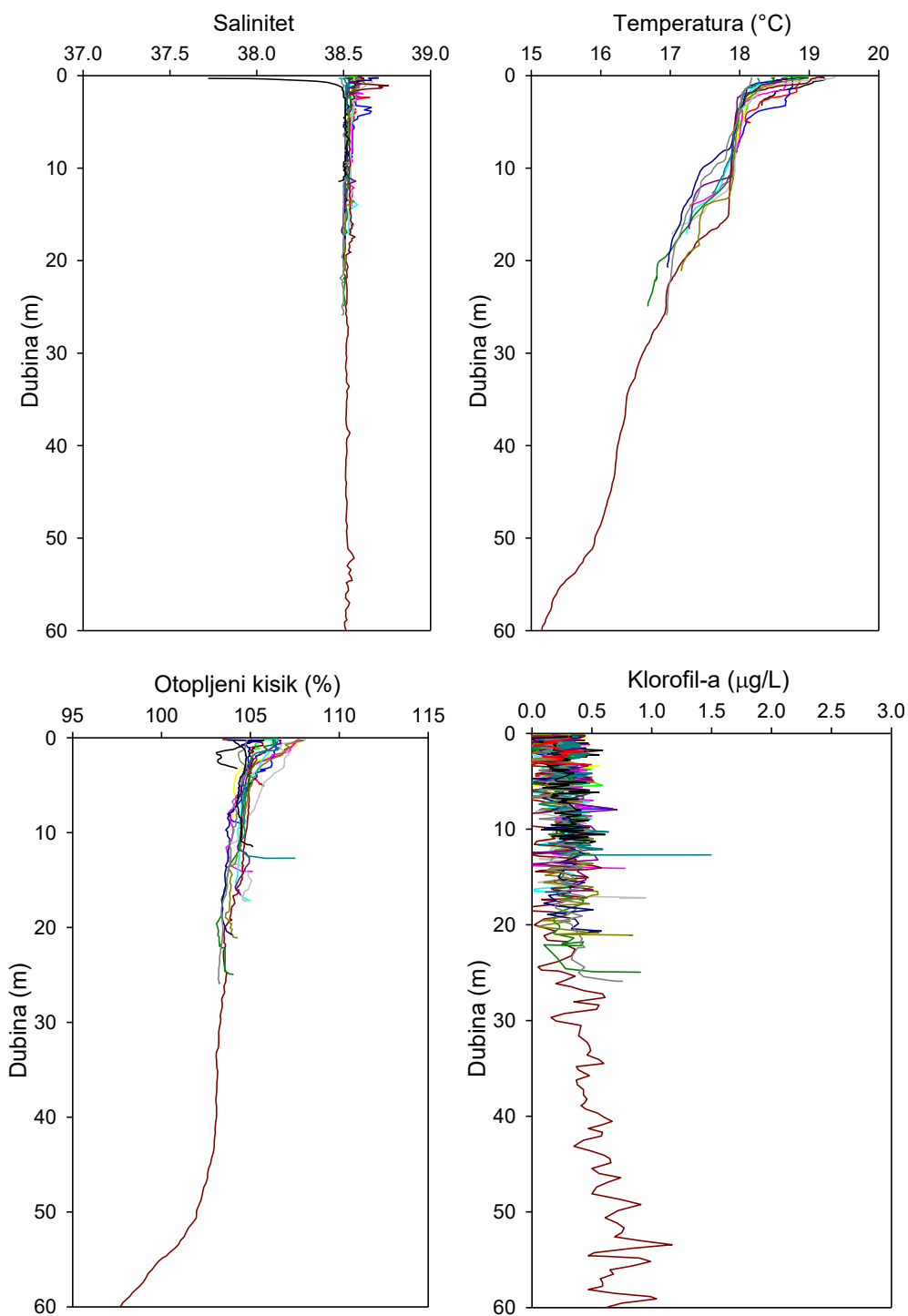


**Slika III-2.** Mapa istraživanog područja s naznačenim postajama za uzorkovanje vodenog stupca i prikaz raspodjele temperature, saliniteta i otopljenog kisika za zimski period.



**Slika III-3.** Mapa istraživanog područja s naznačenim postajama za uzorkovanje vodenog stupca i prikaz raspodjele temperature, saliniteta i otopljenog kisika za "ljetni" period.





**Slika III-4.** Vertikalni profili saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila-a na istraživanim postajama za zimski period.

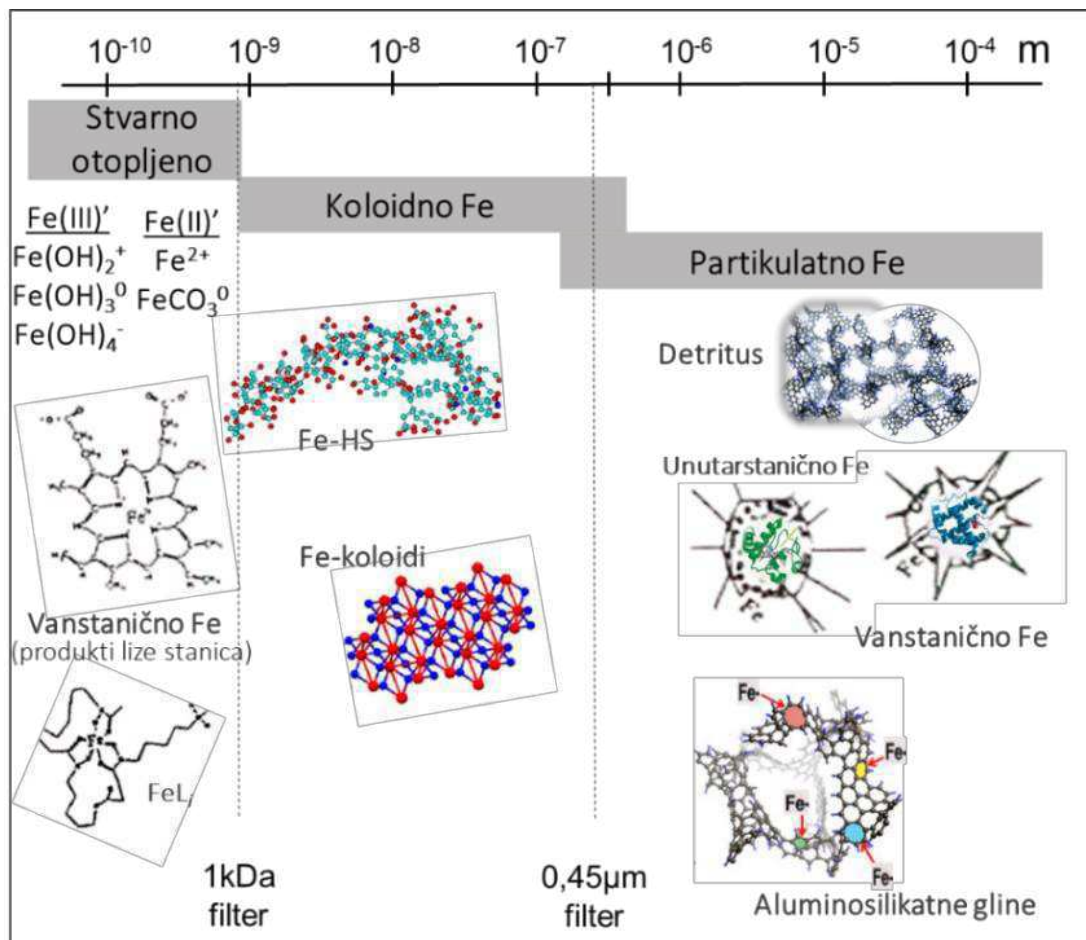
## b) Koncentracije toksičnih metala (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Sn, Ni, Co) u vodi

Od 92 prirodna elementa većina ih je određena u morskoj vodi, gdje se svrstavaju u četiri glavne skupine: otopljeni atmosferski plinovi, hranjive soli neophodne u primarnoj proizvodnji, makrokonstituenti, te mikrokonstituenti. Metali u morskoj vodi obuhvaćaju vrlo širok raspon koncentracija, od  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  za natrij do  $0,5 \times 10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}$  za iridij. Koncentracija od  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (1 ppm mase) je određena kao granica koja razdvaja makrokonstituente („major“) i mikrokonstituente („minor“) (Bruland i Lohan 2006). Mikrokonstituenti obuhvaćaju i elemente u tragovima, koji se nalaze u koncentracijama manjim od  $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  (1 ppb mase) te ultra-tragove u koncentracijama manjim od  $10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  (1 ppt mase) (Mason 2013). Za pojedine elemente u tragovima se često koriste nazivi „teški metali“ ili „eko-toksični metali“ kao oznaka onečišćenja i toksičnosti, iako neki od njih, poput arsena ili selenija, zapravo nisu metali. Naziv teški metali podrazumijeva listu metala koja se razlikuje ovisno o širokom rasponu proturječnih definicija. Neke od definicija uzimaju u obzir gustoću elemenata dok se druge odnose na atomsku masu, atomski broj, kemijska svojstva ili tek na njihov relativni toksični utjecaj (Duffus 2002). Kako bi se izbjegle zabune izazvane različitim značenjem ovog izraza preporučuje se korištenje sveobuhvatnog naziva metali odnosno elementi u tragovima (engl. *trace elements* – TE). Problem kod naziva toksični metali je u tome što se odnosi i na mnoge esencijalne elemente koji su toksični tek pri povišenim koncentracijama. Važno je napomenuti da je kod određivanja toksičnosti vrlo važna i specijacija određenog elementa. Specijacija elemenata je prema definiciji njihova raspodjela između različitih kemijskih vrsta koje zajedno predstavljaju njihovu ukupnu koncentraciju (Templeton i dr. 2000).

Često se koriti i pojam kemijska frakcija. Kemijska frakcija je skupina kemijskih oblika operativno podijeljenih prema fizikalnim (npr. veličina, topljivost) ili kemijskim (npr. vezanje, reaktivnost) svojstvima (Whitfield i Turner 1986). Najjednostavnija i najčešća je fizikalna podjela prema veličini na suspendiranu, koloidnu i stvarno otopljenu frakciju. Suspendirana i koloidna frakcija se operativno razdvajaju filterom veličine pora  $0,45 \mu\text{m}$  (u zadnje vrijeme sve više se koristi i filter pora  $0,2 \mu\text{m}$ ) dok je stvarno otopljena frakcija manja od 1 kDa (Gledhill i Buck 2012). Na Slici III-5 je, na primjeru željeza, prikazana specijacija metala u morskoj vodi i raspodjela specija među navedenim frakcijama. Metali u partikulatnoj frakciji se nalaze adsorbirani ili ugrađeni u organske i anorganske čestice ili površine organizama (različite biološke membrane) dok se u otopljenom obliku pojavljuju kao slobodni hidratizirani ioni ili kao kompleksi vezani na organske ili anorganske ligande (jednadžba 1). Ova raspodjela ovisi o njihovim fizikalno-kemijskim osobinama te o osobinama sustava u kojem se nalaze kao što će biti detaljnije objašnjeno kasnije.

$$[M] = [M^{n+}] + \Sigma[MX] + \Sigma[ML] + \Sigma[M_{\text{čest.}}] \quad (1)$$

gdje je  $[M^{n+}]$  – koncentracija slobodnog hidratiziranog iona metala,  
 $\Sigma[MX]$  – zbroj koncentracija anorganskih kompleksa metala,  
 $\Sigma[ML]$  – zbroj koncentracija organskih kompleksa metala,  
 $\Sigma[M_{\text{čest.}}]$  – zbroj koncentracija metala vezanih na čestice.



Slika III-5. Specije željeza u morskoj vodi i njihova raspodjela među frakcijama definiranim prema veličini.

### 3b.1 Izvori metala u tragovima u moru

Prirodni izvor elemenata u tragovima (dalje TE) je litosfera, a mehanizmi unosa u morski okoliš su putem rijeka u koje dopijevaju ispiranjem iz tla i erozijom stijena te magmatski procesi. Erupcijom vulkana nastaje značajna količina materijala koji se unosi u more, no ta je aktivnost vrlo neredovita. Hidrotermalne izvori i prisutni plinovi imaju važan utjecaj na sastav morske vode, a posljedica su magmatskih procesa. Antropogeni izvori imaju sve veći utjecaj na koncentracije TE, posebno rudarstvo, promet i proizvodni procesi, a zatim i poljoprivreda, otpadne vode i odlagališta otpada (Mason 2013; Richir i Gobert 2016).

Atmosfera, također, može biti važan put za mnoge tvari koje se unose u more, posebno za TE (Duce 1986). Unos u oceane iz atmosfere može se odvijati suhom (eolski transport) ili mokrom depozicijom (oborine) te difuzijom plinova. Primjer suhe depozicije su poznate „žute kiše“ tj. saharski materijal vjetrom transportiran u Europu i Mediteran (Prezerakos i dr. 2010). Za većinu TE transport se odvija primarno kroz partikulatnu frakciju (suspendirani materijal u rijekama i aerosoli u atmosferi). Iznimka su hlapivi metali ili elementi koji stvaraju hlapive spojeve, poput olova, žive ili arsena čiji je dominantni unos atmosferskim putem u plinovitoj fazi (Mason 2013). Unos u partikulatnoj frakciji je dominantan za elemente koji imaju značajan udio u sastavu Zemljine kore, a čije su oksidirane specije slabo topive kao što su željezo, mangan i aluminij. „Žute kiše“ su vrlo važan način unosa za ove elemente. Velik utjecaj na njihov transport rijekama do oceana ima miješanje slatke i slane vode u estuarijskom okolišu gdje zbog razlike u ionskoj jakosti i pH vrijednosti te smanjenjem protoka dolazi do koagulacije i taloženja čestica, a time i na njih vezanih metala. Oksidi i hidroksidi ovih metala su vrlo reaktivni prema drugim metalima, posebno olovo (Mason 2013).

Taloženjem unutar estuarija se ukloni više od 90% metala u partikulatnoj frakciji (Mason 2013) te vrlo mali dio dopiše do otvorenog mora. Na procese TE unutar estuarija imaju utjecaj i različiti biotički procesi, poput biološke produktivnosti i mikrobiološke razgradnje, a od velike je važnosti i koncentracija te sastav i struktura prisutne organske tvari zbog utjecaja na specijaciju i raspodjelu koncentracija metala duž estuarija.

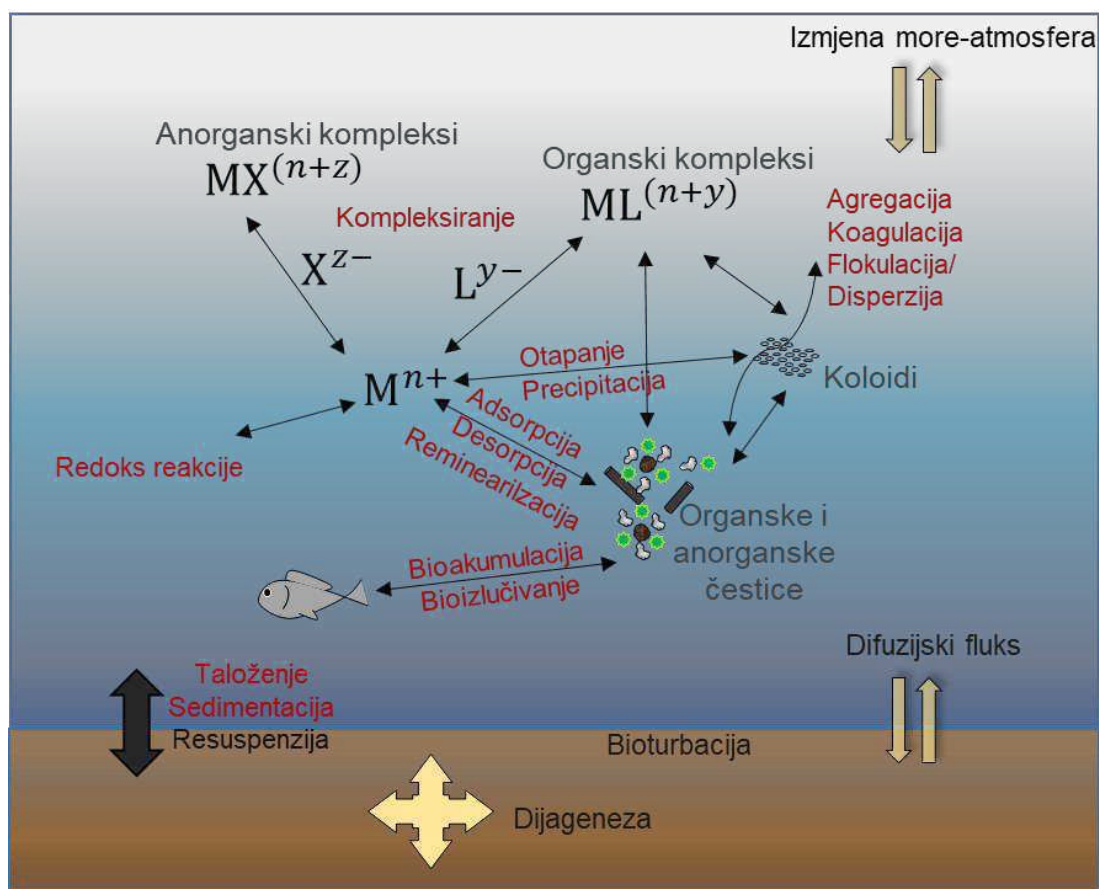
Tako na primjer koncentracije bakra, cinka, nikla i kobalta duž estuarija, zbog stvaranja jakih organskih kompleksa, većinom prate raspodjelu koncentracija organske tvari (Cindrić 2015).

U vodenim tijelima estuarija većina je organske tvari kopnenog porijekla te se većinom radi o humičnim spojevima (huminska i fulvinska kiselina; engl. *humic substances* – HS) (Hansell i Carlson 2014). Prema tome, na sudbinu TE unutar estuarija u najvećoj mjeri utječe sklonost vezanja na partikulatne tvari; organske i anorganske kao i živu biomasu. Za određivanje raspodjele određenih konstituenata prilikom miješanja slatke i morske vode se često koristi ovisnost koncentracije promatranog konstituenta o

salinitetu. Ako je ova ovisnost linearna i prati teoretsku liniju miješanja govorimo o konzervativnom ponašanju dok nekonzervativno ponašanje uključuje uklanjanje ili dodavanje unutar estuarija. Dodavanje može biti posljedica bioloških procesa (Mason 2013), resuspenzije sedimenta (Ujević i dr. 2010) ili desorpcija s čestica (Mason 2013) kao što je slučaj za kadmij zbog većeg afiniteta prema kloridnim ionima (Cindrić i dr. 2015). U većini svjetskih estuarija je odnos saliniteta i ukupne koncentracije većine TE, kao i organske tvari, obrnuto proporcionalan (Mason 2013), ali postoje iznimke od ovog uobičajenog odnosa rijeke i oceana. Primjer su naše krške rijeke sa svojstvom samopročišćavanja i bez značajnih antropogenih utjecaja, kao što su rijeka Krka i njezin estuarij. Niža koncentracija u rijeci Krki nego na otvorenom obalnom području je pronađena za kadmij, bakar, cink, olovo, kobalt, platinu i krom (Cindrić i dr. 2015; Pađan i dr. 2020 ; Pađan i dr. 2019).

### 3b.2 Biogeokemijsko kruženje tragova metala u moru

Biogeokemijski ciklusi TE unutar vodenog stupca uključuju kompleksna međudjelovanja različitih fizikalno-kemijskih i bioloških procesa (Slika III-6) od kojih su najznačajniji otapanje/precipitacija, adsorpcija na organske i mineralne čestice (engl. *scavenging*) te vezanje na organske i anorganske ligande, zatim oksido-redukcijske reakcije, biološke reakcije, remineralizacija i sedimentacija/resuspenzija.



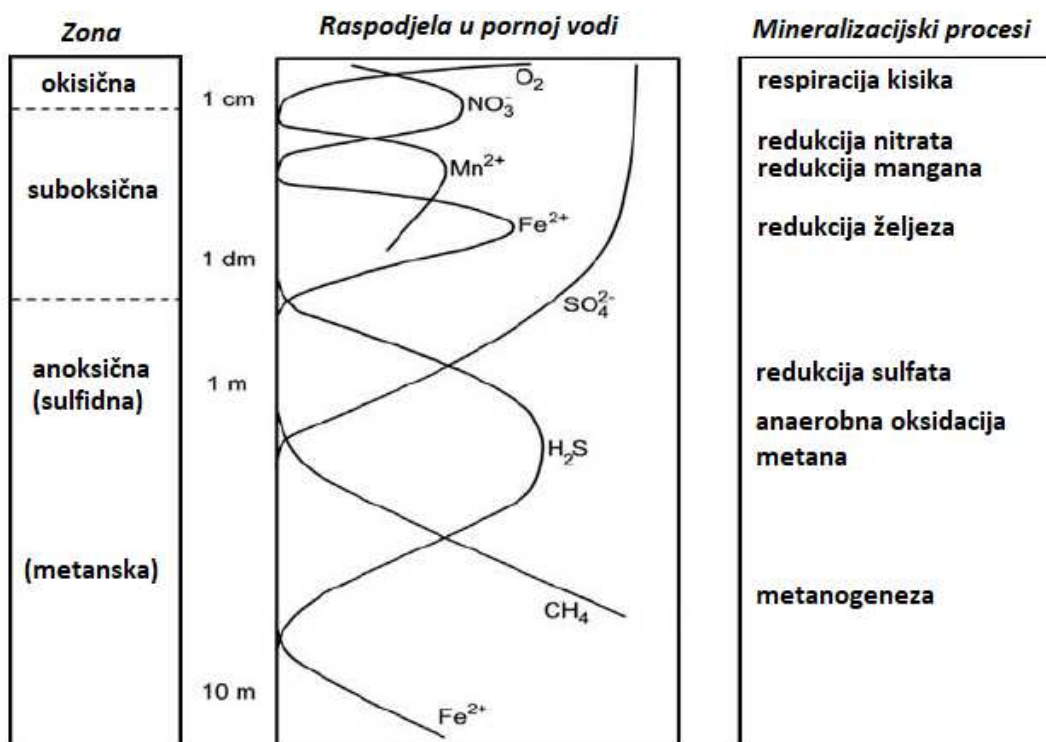
**Slika III-6.** Shema glavnih biogeokemijskih procesa koji sudjeluju u kontroli i specijaciji elemenata u tragovima unutar različitih faza.

### 3b.2.1 Uklanjanje tragova metala iz vodenog stupca

Za razliku od organske tvari koja uključuje i razna organska onečišćivala koja se mogu razgraditi do manje štetnih spojeva različitim biološkim ili kemijskim procesima TE su nerazgradivi, a do njihovog uklanjanja iz vodnog stupca dolazi unosom u žive organizme ili vezanjem na partikulatni materijal koji ih nosi prema dnu. Velik dio ovih čestica te na njih vezanih metala se reciklira u vodenom stupcu, međutim dio potone, taloži se na dnu te se konačno ukopa u sediment. U sediment se metali unose precipitacijom, adsorpcijom ili kompleksiranjem s oksidima i organskim ligandima, a acidifikacijom, promjenom redoks potencijala ili koncentracije organskih liganada može doći do remobilizacije metala iz sedimenta u vodeni stupac.

Glavni procesi na granici sediment-vodeni stupac su depozicija, difuzija, resuspenzija, bioturbacija, i dijageneza (Slika III-7). Dijageneza je termin koji se odnosi na procese u sedimentu izravno ili posredno povezane s razgradnjom organske tvari. Na slici III-7 prikazana je raspodjela osnovnih kemijskih vrsta koje mikroorganizmi koriste za oksidaciju organske tvari (Jørgensen i Kasten 2006). Reducirajući uvjeti nakon depozicije sedimenta stvaraju uvjete za imobilizaciju metala pri čemu oni mijenjaju redoks stanje i precipitiraju ili tvore netopive sulfide (Belzile i Tessier 1990). Nakon što se kisik potroši na aerobnu respiraciju mikroorganizmi koriste druge elektron akceptore, redosljedom prema manjoj energetske dobiti; nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ), oksidi mangana ( $\text{Mn}^{4+}$ ) te oksidi željeza ( $\text{Fe}^{3+}$ ) u suboksičnoj zoni, potom sulfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) u anoksičnoj zoni. Osim sulfata kao krajnji elektron akceptori mogu poslužiti i druge sumporne vrste kao što su tiosulfati ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) i elementarni sumpor ( $\text{S}^0$ ). U još dubljem sedimentu, uslijed nedostatka oksidirajućih vrsta, dolazi do razgradnje organskog ugljika do metana ( $\text{CH}_4$ ) i ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ).

Mikrobiološka redukcija sulfata rezultira proizvodnjom velikih količina  $\text{H}_2\text{S}$ . Većina proizvedenog  $\text{H}_2\text{S}$  se reoksidira no značajan dio ulazi u reakcije uz nastajanje metalnih sulfida. Većina divalentnih metala tvore netopive sulfide koji imobiliziraju metale prenoseći ih u sediment (Allen i dr. 1993). Najčešće dolazi do nastajanja pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (Tang i dr. 2002), zbog velike količine prisutnih Fe oksihidroksida i lake redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  u anoksičnim uvjetima. Sulfidi u najvećoj mjeri kontroliraju biološke i kemijske procese TE u sedimentu (Klinkhammer i Palmer 1991). Otopljene sulfidne specije dominantni su ligand za metale u anoksičnim uvjetima, ali mogu biti i važan ligand u potpuno oksičnom okolišu.



Slika III-7. Mineralizacijski procesi u sedimentu (Jørgensen i Kasten 2006).

Remobilizacija tragova metala iz anoksičnog sedimenta uglavnom je posljedica mikrobiološke oksidacije pirita i drugih sulfida (Tessier i dr. 1996; Huy i dr. 2020).

Pri oksidacijskim uvjetima uz promjenu topljivosti TE mogu prijeći iz metalnih sulfida u karbonate, oksihidrokside, okside ili silikate. Važnu ulogu u ciklusu TE unutar sedimenta ima i kruženje željeza i mangana po okisično-anoksičnoj granici odnosno redukcija (otapanje njihovih oksida) i oksidacija (precipitacija). Uklanjanje TE iz sedimenta se ubrzava kompleksiranjem s organskom tvari koja se transportira do granice sediment-vodeni stupac gdje se remineralizira pri čemu dolazi do otpuštanja TE ponovno u vodeni stupac.



### 3b.2.2 Utjecaj tragova metala na morske organizme

Prema njihovoj ulozi u biološkim procesima metale dijelimo na esencijalne i neesencijalne. Nedostatak esencijalnih metala ograničava rast i razvoj organizama dok neesencijalni metali nemaju nikakvu poznatu biološku ulogu.

Primjer su živa i olovo, koji su toksični već kod vrlo niskih koncentracija. Prema EU Water Framework Directive (Directive 2013/39/EU) ovi metali se uz kadmij smatraju prioritarnim onečišćujućim tvarima te je njihova bioraspoloživost navedena kao preporučena mjera kakvoće vode (Cindrić i dr. 2017; Vukosav i dr. 2014). Do nedavno je i kadmij smatran neesencijalnim elementom, međutim, dokazana je njegova uloga kao zamjena za cink u enzimu ugljikova anhidraza, važnom za razvoj fitoplanktona (Mason 2013). Ova dvostruka uloga vrijedi i za druge esencijalne TE, poput bakra i selenija koji isto tako imaju toksične učinke pri povišenim koncentracijama. Prema tome, za svaki esencijalni TE postoji optimalan raspon koncentracija. Granica njihove toksičnosti određena je koncentracijom slobodnog metala koja je toksična za 5% vrsta u ekosustavu (engl. *hazardous concentration* – HC5) (Duran i Beiras 2013).

Glavni esencijalni metali su, redoslijedom prema zastupljenosti u fitoplanktonskim vrstama: Fe ~ Zn > Mn ~ Ni ~ Cu >> Co ~ Cd (Lohan i Tagliabue 2018). Iako prema zahtjevima organizama općenito vrijedi ovaj stehiometrijski omjer, postoje značajna odstupanja unutar fitoplanktonskih stanica uslijed promjene u dostupnosti ovih elemenata (Lohan i Tagliabue 2018). Neki organizmi su u mogućnosti zamijeniti metalne ione kada dođe do njihove nestašice ili se prilagoditi smanjenoj koncentraciji. Međutim, drugi su zahtjevima rasta u potpunosti ovisni o određenom metalnom ionu što može ograničiti njihov rast. Željezo se smatra biolimitirajućim elementom jer niska koncentracija bioraspoloživog željeza kronično ograničava primarnu produktivnost fitoplanktona i cijanobakterija u značajnom dijelu oceana. To je posljedica njegove slabe topljivosti u morskim uvjetima jednako kao i niske razine unosa.

Metaloenzimi koji sadrže željezo su neophodni za mnoge životne procese kao što je prijenos elektrona za vrijeme fotosinteze, staničnog disanja, fiksacije dušika te redukcije sulfata.

Željezo ima važan utjecaj i na ciklus dušika, jer je uključen u katalizu svih redoks transformacija dušika. Važan je za nitrat reduktazu, koja se nalazi u fitoplanktonu i heterotrofnim bakterijama kao i za biosintezu klorofila (Sunda i Huntsman 1995). Potvrđena je hipoteza da je nedostatak željeza ograničavajući faktor primarne proizvodnje (Martin i Fitzwater 1988) čak i u područjima bogatim nutrijentima (Coale i dr. 1996; Martin i dr. 1994). Ova područja bogata nutrijentima, ali s niskim rastom fitoplanktona i odgovarajućim niskim razinama klorofila (engl. *high-nutrient, low-chlorophyll* – HNLC) čine oko 40% ukupne površine oceana (Lohan i Tagliabue 2018).

Za određivanje utjecaja metala na prisutne organizme važno je poznavanje njegove bioraspoloživosti na koju utječu biotski čimbenici poput metaboličke aktivnosti te abiotski čimbenici kao što su koncentracija i specijacija.

Specijacija metala je vrlo važna jer pojedine kemijske vrste imaju različitu bioraspoloživost i određivanje ukupne koncentracije ne daje dovoljno informacija. Te se u biološke stanice uglavnom prenose u ionskom obliku kroz ionske kanale te se bioraspoloživim specijama općenito smatraju slobodni hidratizirani ioni i otopljeni

frakcija metala vezanih u labilne anorganske ligie. Dodatno, TE mogu prijeći membransku barijeru putem specifičnih transportnih mehanizama poput vezanja s proteinskim nosiocima ili prijenosom preko hidrofilnih membranskih kanala. Metali u nepolarnom obliku (topivi u lipidima), uključujući alkil-TE spojeve i neutralne lipofilne anorganske vrste, mogu prelaziti biološku membranu difuzijom (Richir i Gobert 2016). Organski ligandi stvaranjem stabilnih kompleksa s TE mogu smanjiti ili povećati njihovu bioraspoloživost, ovisno o metalu i rezultirajućem kompleksu.

Vežanje TE na organske ligande pri čemu nastaju kompleksi koji nisu bioraspoloživi može s jedne strane smanjiti njihovu toksičnost, a s druge ograničiti rast i ugroziti opstanak vrsta.

Neki mikroorganizmi imaju sposobnost izlučivanja određenih organskih liganada kako bi vezali TE i na taj način ih učinili bioraspoloživima u slučaju njihova nedostatka (Vraspir i Butler 2009) ili im smanjili bioraspoloživost u slučaju povišenih i potencijalno toksičnih koncentracija (Di Toro i dr. 2001). Prema tome, evolucijskom prilagodbom ekstrakcija metala pomoću biogenih organskih liganada može biti jedan od načina adaptacije na nepovoljne uvjete i preživljavanja morskih organizama. Nakon apsorpcije, metali se transportiraju u unutarnje organe radi korištenja, skladištenja ili eventualnog oslobađanja. Ravnotežna razina TE je određena sposobnošću organizma da ih izluči. Kada je apsorpcija brža od metabolizma i izlučivanja može doći do bioakumulacije odnosno postizanja visokih koncentracija te se ponekad ne postiže ravnoteža.

Na ovaj način može doći do toksičnih učinaka čak i ako razina TE u okolišu nije visoka. Biokoncentracija je srodan, ali specifičniji pojam, koji se odnosi samo na unos i akumulaciju tvari iz vode. Nasuprot tome, bioakumulacija se odnosi na unos iz svih izvora uključujući i hranu (Alexander 1999). Poseban pojam koji se razmatra je biomagnifikacija. Odnosi se na prijenos TE unutar hranidbenog lanaca na viši trofički stupanj te njihovu amplifikaciju isključivo putem hrane (Gray 2002). Međutim, neki autori pod biomagnifikacijom podrazumijevaju općeniti porast koncentracije TE unutar hranidbenog lanca što uključuje i unos iz drugih izvora (Strandberg i dr. 1998). Osim što utječe na bioraspoloživost, specijacija je važna iz još jednog razloga.

Naime, TE mogu imati različit utjecaj na organizme ovisno o speciji u kojoj se nalaze. Primjer je krom koji se, kao što je već navedeno, u moru nalazi u dva oksidacijska stanja pri čemu  $\text{Cr}^{3+}$  ima biološku ulogu dok je  $\text{Cr}^{6+}$  toksičan za životinje i ljude (kao kancerogen i mutagen) već kod niskih koncentracija (Dayan i Paine 2001).

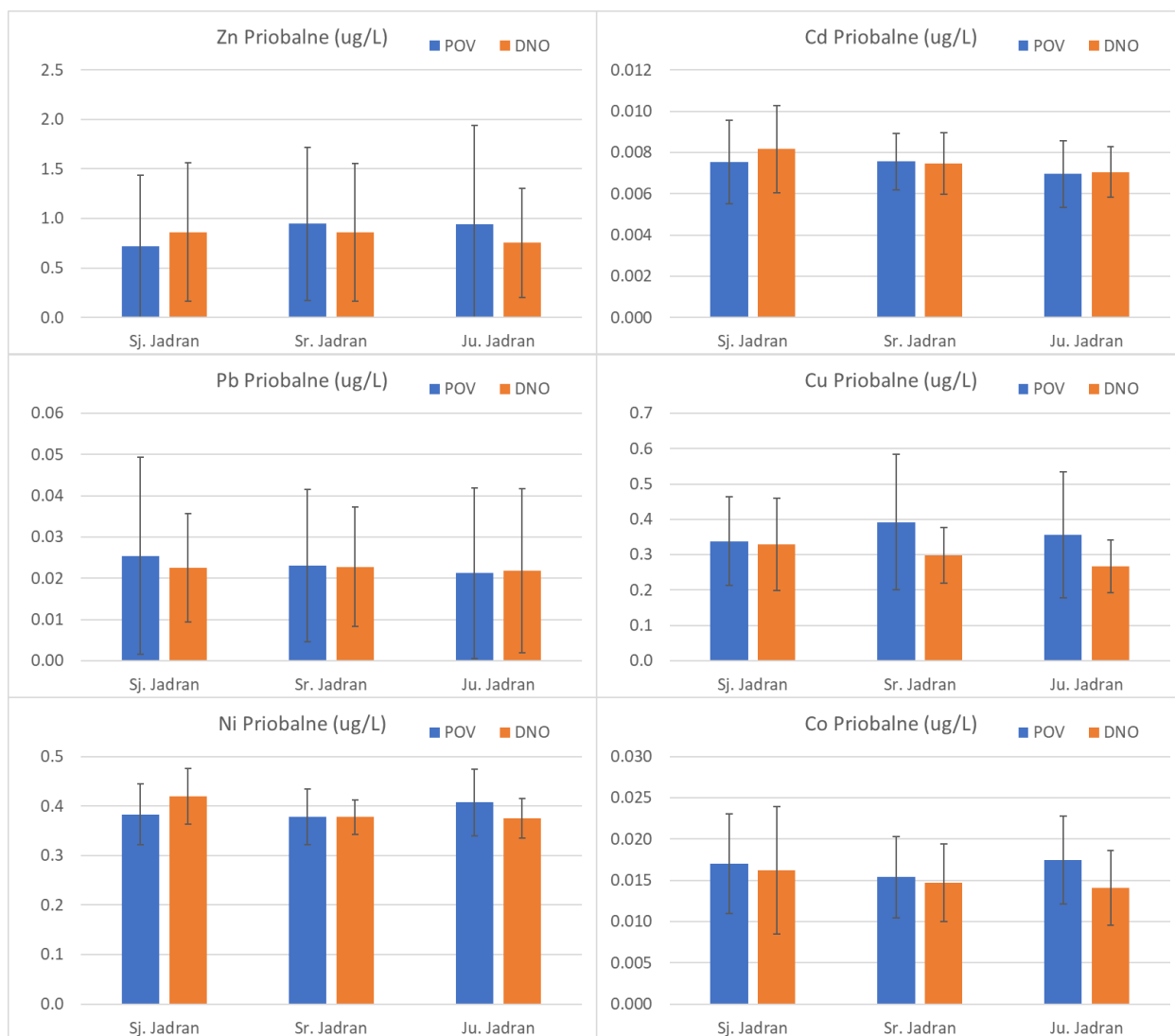
Općenito, niži oksidi elemenata kao što su arsen, antimon i kobalt su otrovniji od njihovih stabilnijih viših oksida. Razlog tome je tendencija nižih oksida oksidaciji u stabilna, viševalentna stanja, pritom narušavajući stanične procese (Luckey i Venugopal 1977). Međutim, krom je nestabilniji, a time i toksičniji u višem oksidacijskom stanju. Unutar organizama, prilikom njegove redukcije do stabilnijeg  $\text{Cr}^{3+}$  dolazi do stvaranja citotoksičnih i genotoksičnih radikala (Templeton 2015). Još jedan primjer važnosti specijacije je živa, koja je poznata kao jedan od najopasnijih onečišćivala. Iako su svi oblici žive potencijalno toksični i bioakumulativni (Krželj i dr. 2011), najtoksičnija specija je metil-živa (Storelli i dr. 2003). Metil-živa je organski spoj koji najčešće nastaje mikrobiološkom transformacijom anorganskih specija u vodenim sedimentima.

Zbog svoje lipofilne prirode, ovaj organometalni spoj lako prodire kroz stanične membrane i veže se na nukleofilne skupine u enzimima koji sudjeluju u sintezi proteina. Razlog najveće toksičnosti navedene specije je u tome što ovim putem stvara stabilne spojeve s dugim poluvremenom zadržavanja u tkivima, zbog čega se lako akumulira u organizmima te biomagnificira kroz hranidbeni lanac (Storelli i dr. 2003).

### 3b.3 Metali u tragovima u Jadranu

Metali u tragovima u morskoj vodi prijelaznih i priobalnih voda u Jadranu istražuju se već desetke godina, a sustavno praćenje od strane nadležnih tijela Republike Hrvatske (Hrvatske vode) započeto je 2014. godine i od tada se kontinuirano odvija.

Uzorkovanja se obavljaju na ukupno 25 postaja u prijelaznim vodama, te 37 postaja u priobalnom dijelu Jadrana. Na slici III-8 su prikazane srednje vrijednosti izmjerenih koncentracija u priobalnom dijelu Jadrana za period 2014-2018. Može se konstatirati da nema značajnih razlika u koncentracijama metala u tragovima između sjevernog, srednjeg i južnog dijela Jadrana. Mjerene koncentracije su na razini koje se i očekuju za čisto more i sukladne su vrijednostima iz publiciranih radova.

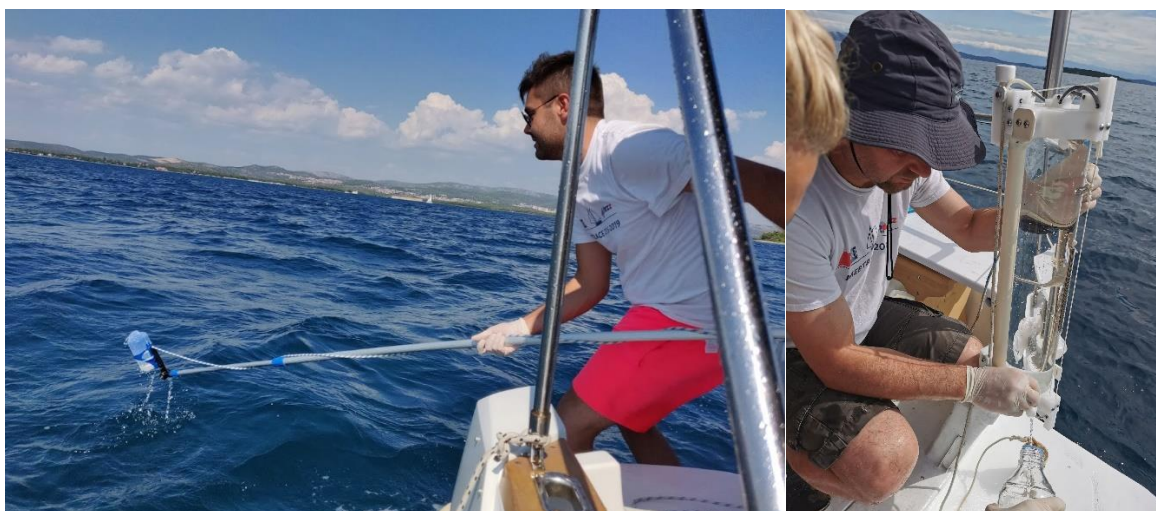


**Slika III-8. Srednje vrijednosti koncentracija metala u tragovima u površinskom i pridnenom sloju morske vode za tri područja u Jadranu. Naznačena je i 1 standardna devijacija raspona svih mjerenih koncentracija ("brkovi"). Period: 2014-2018.**

## 3b.4. Metali u tragovima u istraživanom području

### 3b.4.1. Uzorkovanje

Tehnika pojedinačnog uzimanja uzoraka ("*grab sampling*") korištena je za uzorkovanje površinskog sloja mora. Na kraju teleskopskog štapa od ~ 3 m postavljena je čista FEP boca od 1 L, a nakon ispiranja tri puta s ambientalnom vodom, uzet je uzorak na dubini od oko 0,5 m (Slika III-9). Uzorci iz vodenog stupca uzimani su pomoću vlastito izrađenog crpca. Nakon uzorkovanja, 125 mL uzorka je filtrirano preko 0,22 µm celulozno-acetatnog filtra (Sartorius) koristeći filtere u kapsuli i uz pomoć šprice. Nakon filtriranja uzorci su zakiseljeni na pH < 2 dodatkom ultra-čiste HNO<sub>3</sub> (Carl Roth).



**Slika III-9.** Tehnika uzimanja pojedinačnog uzorka površinskog mora korištenjem teleskopskog štapa i crpca.

### 3b.4.2. Postupak mjerenja

Prije mjerenja su uzorci tijekom 24 h bili izloženi UV zračenju kako bi se razorili jaki organski kompleksi metala. Za uzorkovanje i čuvanje uzoraka isključivo su korištene „metalfree“ bočice od fluorirane plastike (FEP).

Određivanje koncentracije otopljenih metala voltametrijskim tehnikama izvedeno je na uređaju EcoChemie  $\mu$ AUTOLAB 3 multimode potenciostatu (Utrecht, Nizozemska) uz korištenje troelektrodnog sustava Metrohm 663 VA STAND (Herissau, Švicarska). Kao radna elektroda korištena je živina kap, referentna elektroda bila je Ag|AgCl (zas. NaCl), a za protuelektrodu upotrijebljena je Pt-žica. Mjerenja su izvedena na automatiziranom sustavu koji uključuje uređaj za izmjenu uzoraka (napravljen na LFKT/IRB-u) i birete za doziranje dodataka metala Cavro XE 1000 Modular Digital Pump (Cavro Scientific Instruments, Inc., Sunnyvale, California, SAD), uz pripadajuću software-sku podršku (Slika III-10.)

Koncentracije Cd, Pb, Cu i Zn određene su metodom diferencijalno pulsne voltametrije s anodnim otapanjem (DPASV). Metoda se temelji na predkoncentriranju metala iz otopine u živinu kap procesom redukcije uz stvaranje amalgama. Vrijeme i potencijal akumulacije podešava se prema očekivanoj koncentraciji i metalu koji se određuje. U slijedećem koraku se metali iz živine kapi ponovno vraćaju u otopinu procesom oksidacije pri čemu se registriraju karakteristični signali čiji položaj označava o kojem se metalu radi, a visina signala je proporcionalna koncentraciji.



**Slika III-10.** Automatizirani voltametrijski sustav za određivanje koncentracija Zn, Cd, Pb, Cu, Ni i Co.

Koncentracije Ni i Co određene su metodom adsorptivne voltametrije s katodnim otapanjem (AdCSV). Kod ove se metode u uzorak dodaje organski ligand (nioksim ili dimetil-glioksim) poznate koncentracije koji s Ni i Co stvara jaki kompleks koji se adsorbira na živinu kap tijekom faze predkoncentriranja. Nakupljeni kompleksi se potom reduciraju, te se mjere karakteristični signali. Za određivanje koncentracija metala korištena je metoda dodatka standarda, koja uključuje postupno dodavanje poznate količine metala u otopinu i mjerenje, te kreiranje kalibracijskih pravaca koji služe za konačni izračun koncentracija. Granica određivanja iznosi od 1 do 10 ng/L, ovisno o metalu, a kontrola kvalitete

mjerena se provjerava istovremenim određivanjem metala u certificiranom uzorku morske vode CASS-5 (NRC CNRC).

### 3b.4.3. Rezultati mjerenja

U tablicama III-1. i III-2. dane su vrijednosti koncentracija metala u tragovima za zimski i ljetni period, dok su na slikama III-11 i III-12 prikazane njihove prostorne raspodjele u površinskom sloju.

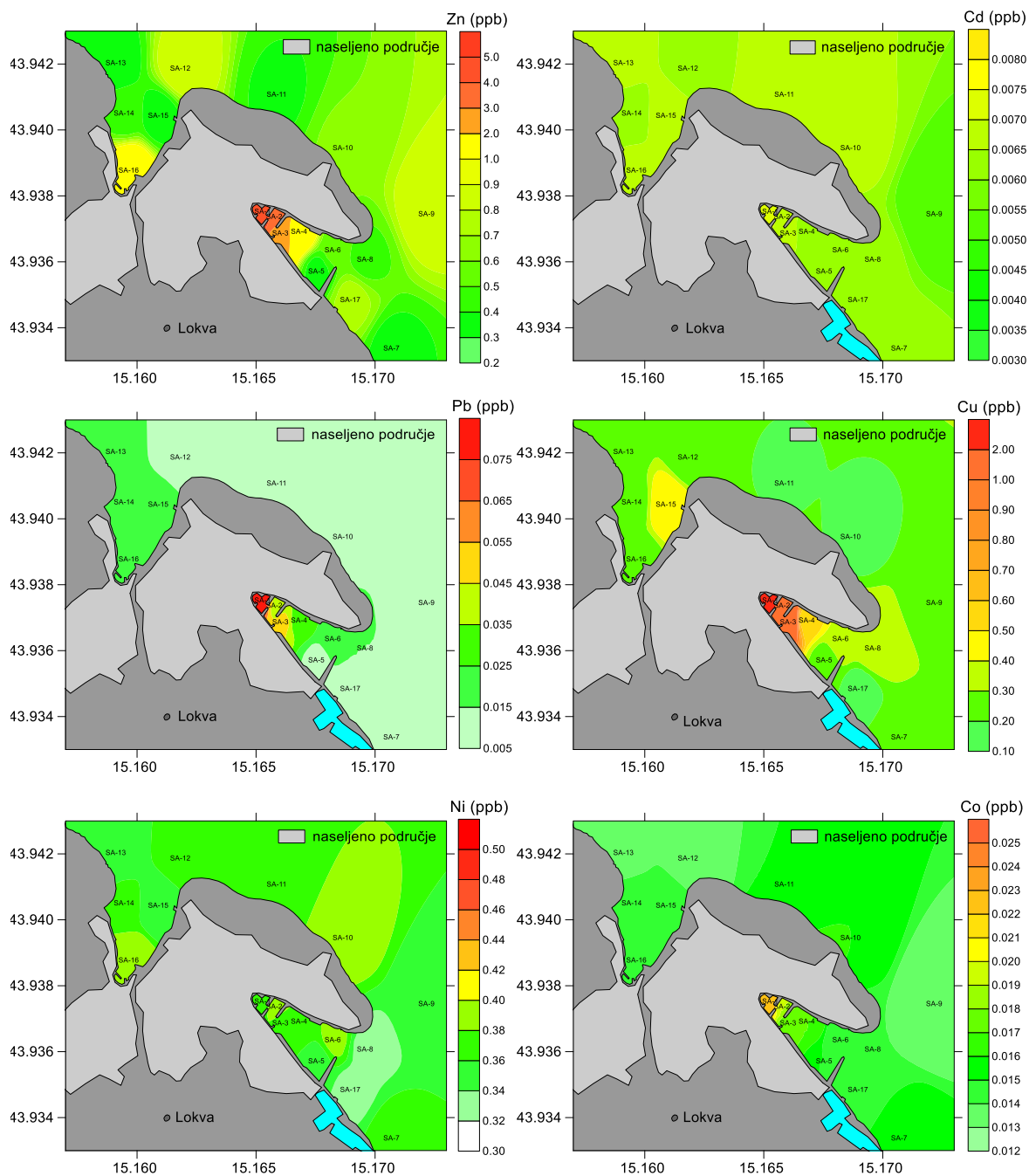
**Tablica III-1 Koncentracije metala o vodenom stupcu u zimskim uzorcima**

	[Zn](ug/L)	±	[Cd](ug/L)	±	[Pb](ug/L)	±	[Cu](ug/L)	±	[Ni](ug/L)	±	[Co](ug/L)	±	[Hg](ng/L)
Lokva	0.635	0.055	0.003	0.001	0.015	0.003	2.950	0.295	0.281	0.022	0.015	0.003	2.0
SA1	4.875	0.308	0.007	0.001	0.081	0.006	2.207	0.063	0.363	0.026	0.023	0.001	-
SA2	3.521	0.399	0.007	0.001	0.041	0.004	1.578	0.160	0.395	0.021	0.019	0.001	-
SA3	2.281	0.209	0.007	0.001	0.046	0.006	1.169	0.077	0.370	0.045	0.017	0.002	-
SA4	1.214	0.091	0.006	0.001	0.031	0.003	0.520	0.021	0.376	0.026	0.017	0.002	1.6
SA5	0.373	0.050	0.006	0.001	0.014	0.001	0.271	0.020	0.352	0.050	0.015	0.003	-
SA6	0.516	0.059	0.006	0.001	0.018	0.001	0.387	0.031	0.383	0.046	0.014	0.003	1.2
SA7	0.375	0.050	0.006	0.002	0.012	0.002	0.250	0.013	0.367	0.049	0.016	0.002	2.2
SA8	0.477	0.039	0.006	0.001	0.015	0.002	0.379	0.029	0.336	0.047	0.014	0.002	-
SA9/1	0.862	0.068	0.005	0.001	0.006	0.002	0.250	0.035	0.348	0.038	0.013	0.001	2.0
SA9/2	1.202	0.102	0.006	0.000	0.010	0.002	0.208	0.055	0.375	0.033	0.014	0.003	2.0
SA9/3	0.442	0.048	0.006	0.001	0.011	0.003	0.180	0.049	0.346	0.039	0.013	0.002	11.0
SA10	0.608	0.056	0.007	0.001	0.012	0.002	0.169	0.035	0.389	0.026	0.016	0.002	2.3
SA11	0.392	0.053	0.007	0.001	0.013	0.002	0.190	0.035	0.368	0.040	0.015	0.002	-
SA12/1	0.888	0.133	0.006	0.001	0.012	0.002	0.232	0.036	0.372	0.043	0.013	0.002	4.0
SA12/2	0.314	0.031	0.006	0.001	0.013	0.002	0.221	0.057	0.364	0.037	0.014	0.002	-
SA12/3	0.314	0.035	0.006	0.001	0.012	0.003	0.176	0.023	0.347	0.030	0.015	0.001	-
SA13	0.355	0.058	0.007	0.001	0.016	0.002	0.269	0.049	0.344	0.013	0.013	0.001	-
SA14	0.441	0.031	0.006	0.001	0.018	0.002	0.247	0.050	0.364	0.044	0.015	0.002	3.0
SA15	0.352	0.030	0.007	0.001	0.016	0.004	0.496	0.059	0.345	0.034	0.015	0.001	-
SA16	1.222	0.091	0.007	0.001	0.016	0.002	0.252	0.017	0.395	0.031	0.014	0.001	3.0
SA17	0.729	0.090	0.004	0.001	0.011	0.004	0.171	0.027	0.336	0.028	0.014	0.002	-

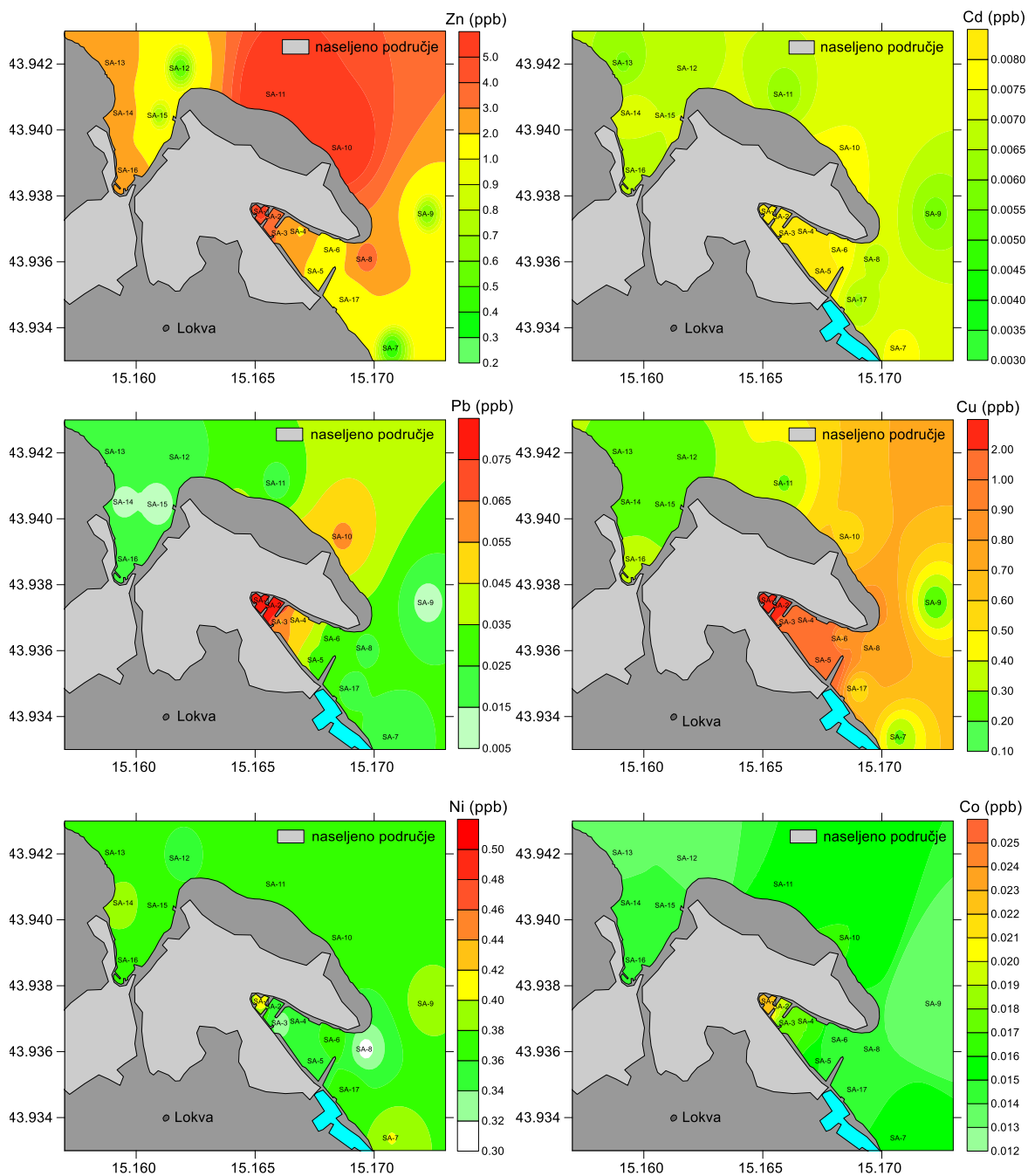
**Tablica III-2** *Koncentracije metala o vodenom stupcu u ljetnim uzorcima*

	[Zn](ug/L)	±	[Cd](ug/L)	±	[Pb](ug/L)	±	[Cu](ug/L)	±	[Ni](ug/L)	±	[Co](ug/L)	±	[Hg](ng/L)
SA1	5.717	0.718	0.009	0.001	0.134	0.019	2.561	0.231	0.420	0.046	0.038	0.005	3
SA2	2.979	0.385	0.009	0.001	0.082	0.011	2.174	0.227	0.340	0.049	0.026	0.003	4
SA3	2.925	0.272	0.008	0.001	0.054	0.008	1.690	0.153	0.327	0.054	0.022	0.002	-
SA4	1.911	0.153	0.009	0.001	0.049	0.004	1.825	0.232	0.347	0.025	0.017	0.004	-
SA5	1.752	0.171	0.009	0.001	0.032	0.002	1.573	0.057	0.349	0.031	0.015	0.004	4
SA6	1.313	0.111	0.008	0.001	0.028	0.003	0.775	0.061	0.376	0.163	0.017	0.003	-
SA7	0.407	0.052	0.008	0.001	0.015	0.002	0.277	0.010	0.401	0.054	0.018	0.002	5
SA8	3.402	0.376	0.007	0.001	0.022	0.003	0.711	0.038	0.311	0.040	0.016	0.002	-
SA9/1	0.604	0.047	0.006	0.001	0.011	0.001	0.222	0.032	0.392	0.040	0.013	0.003	5
SA9/2	0.407	0.045	0.008	0.002	0.021	0.004	0.220	0.015	0.362	0.026	0.013	0.003	4
SA9/3	0.500	0.046	0.007	0.001	0.018	0.004	0.222	0.030	0.381	0.057	0.013	0.002	4
SA10	7.461	0.746	0.008	0.000	0.057	0.008	0.562	0.052	0.376	0.046	0.017	0.002	7
SA11	8.654	1.198	0.006	0.001	0.020	0.004	0.291	0.064	0.376	0.026	0.016	0.002	-
SA12/1	0.501	0.110	0.007	0.001	0.019	0.004	0.226	0.027	0.354	0.029	0.013	0.003	5
SA12/2	1.467	0.170	0.006	0.001	0.016	0.009	0.231	0.038	0.384	0.044	0.016	0.002	11
SA12/3	0.626	0.061	0.006	0.001	0.014	0.003	0.227	0.027	0.368	0.029	0.012	0.003	30
SA13	2.402	0.189	0.006	0.002	0.019	0.002	0.253	0.004	0.371	0.020	0.018	0.002	25
SA14	2.347	0.634	0.007	0.001	0.013	0.002	0.200	0.034	0.389	0.029	0.017	0.003	-
SA15	0.714	0.153	0.007	0.000	0.010	0.000	0.212	0.000	0.365	0.034	0.018	0.003	25
SA16	2.187	0.294	0.007	0.001	0.020	0.005	0.350	0.072	0.376	0.030	0.015	0.003	31
SA17	1.180	0.113	0.006	0.002	0.021	0.003	0.502	0.071	0.373	0.032	0.018	0.003	107





**Slika III-11.** Prostorna raspodjela Zn, Cd i Pb, Cu, Ni i Co u površinskom sloju morske vode za zimsko uzorkovanje



**Slika III-12.** Prostorna raspodjela Zn, Cd i Pb, Cu, Ni i Co u površinskom sloju morske vode za ljetno uzorkovanje

### Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u vodi

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi) jedni su od najrasprostranjenijih tipova organskih zagađivala. Glavni putevi unošenja PAH-ova u okoliš su pirolitički procesi i upotreba nafte i njezinih derivata.

Analiza koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika u morskoj i slatkoj vodi na pilot lokaciji Sali obavljena je u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije u Zdravstveno-ekološkom odjelu.

Dobivene vrijednosti za zimski period prikazane su u Tablici III-3.

**Tablica III-3** Koncentracije PAH-va ( $\mu\text{g/L}$ ) u vodi

	lokva	SA16	SA12	SA9	SA7	SA4	SA1
Fluoranten	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010
Naftalen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)piren	<0,000050	<0,000050	<0,000050	0,00017	0,000097	<0,000050	<0,000050
Benzo(b)fluoranten	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Benzo(k)fluoranten	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(h,g,i)perilen	<0,000050	<0,000050	0,000093	0,0006	0,00016	<0,000050	<0,000050
Indeno(1,2,3-cd)piren	<0,00010	<0,00010	<0,00010	0,0012	0,0006	<0,00010	<0,00010
Acenaftilen	<0,010	0,01	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Acenafen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Fluoren	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Fenantren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Antracen	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Piren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Krizen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Dibenzo(a,h)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	0,00066	<0,00020	<0,00020	<0,00020

Prema Bakke i sur. iz 2010. sve izmjerene koncentracije PAH-ova u vodi odražavaju dobro stanje.

## c) Koncentracija organske tvari u vodi

Voda je prikupljena vertikalnim crpcem u čiste polikarbonatne boce (Slika III-13).



**Slika III-13.** Uzorkovanje vode za potrebe određivanja koncentracija organske tvari (svibanj, 2020)

Uzorci za analizu su spremljeni u čiste kivete na nisku temperaturu i potom korišteni za mjerenje koncentracije ukupnog otopljenog ugljika (TOC) metodom visoko-temperaturne katalitičke oksidacije (Elementar, vario TOC<sup>®</sup> cube).

Kako bi se postigli što točniji rezultati, provedena je kalibracija poznatih koncentracija standardnih otopina: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> za anorganski ugljik te C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> za organski ugljik. Provedena kalibracija i mjerenja su tri put replicirana, s injektiranim volumenom od 0,8 mL. Kao otapalo i "blank value" korištena je deionizirana ultrapure voda tipa 1 (Direct-Q<sup>®</sup> Water Purification System).

Dobiveni rezultati za zimsko i ljetno uzorkovanje prikazani su u Tablici III-4.

**Tablica III-4** *Koncentracija ukupne organske tvari (mg/L) za zimsko i ljetno uzorkovanje.*

ZIMSKO			LJETNO	
Postaja	TOC mg/L		Postaja	TOC mg/L
<b>SA1</b>	0,8		<b>SA9/1</b>	0,8
<b>SA2</b>	0,8		<b>SA9/2</b>	0,6
<b>SA3</b>	0,6		<b>SA10</b>	0,8
<b>SA4</b>	0,6		<b>SA12/1</b>	1,6
<b>SA5</b>	0,8		<b>SA12/2</b>	1,2
<b>SA6</b>	0,8		<b>SA12/3</b>	0,8
<b>SA7</b>	0,6		<b>SA16</b>	1,2
<b>SA8</b>	0,6			
<b>SA9</b>	0,6			
<b>SA10</b>	0,6			
<b>SA11</b>	0,6			
<b>SA12</b>	0,7			
<b>SA13</b>	0,6			
<b>SA14</b>	0,6			
<b>SA15</b>	0,6			
<b>SA16</b>	0,6			
<b>SA17</b>	0,6			
<b>LOKVA</b>	2,4			

## d) Koncentracije hranjivih soli u vodi

Koncentracija hranjivih soli (fosfata, amonijaka, nitrita, nitrata i silikata) određena je u morskoj postaji Martinska Instituta Ruđer Bošković iz Zagreba. Sva mjerenja obavljena su na spektrofotometru (Analytikjena SPECORD 200) korištenjem kiveta od 1 cm. Sve korištene kemikalije su p.a. čistoće.

### **Određivanje fosfata**

Određivanje reaktivnog fosfora temelji se na metodi koju su predložili Strickland i Parsons (1968). Uzorak reagira s kompozitnim reagensom koji sadrži amonijev molibdat, askorbinsku kiselinu i kalijev antimonil-tartarat. Rezultirajući kompleks reducirana je *in situ* kako bi se dobila otopina plave boje, čija se apsorbancija mjeri spektrofotometrijski na valnoj dužini od 889 nm.

Reagensi:

- Amonijev heptamolibdat tetrahidrat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- Sulfatna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Askorbinska kiselina ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )
- Antimon kalijev tartarat ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2$ )
- Standardna otopina fosfata ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

### Postupak

Priprema kompozitnog reagensa koja se dobije miješanjem amonijev heptamolibdat tetrahidrat, sulfatne kiseline, askorbinske kiseline i antimon kalijevog tartarata u omjeru 1 : 2.5 : 1 : 0.5. Iz standardne otopine fosfata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima.

Sam postupak određivanja fosfata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka gdje se na 4.5 mL slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka doda 4.5 mL svježe pripremljenog kompozitnog reagensa.

### **Određivanje amonijaka**

Određivanje amonijaka temelji se na mjerenju apsorbancije indofenola dobivenog reakcijom kod visokih pH između amonijaka, fenola i hipoklorita na valnoj dužini od 635 nm.

Reagensi:

- Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )
- Natrijev nitroprusid ( $\text{C}_5\text{FeN}_6\text{Na}_2\text{O}$ )
- Natrijev diklorizocijanurat dihidrat ( $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Natrijev citrat dihidrat ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

- Natrijev hidroksid (NaOH)
- Klorovodična kiselina (HCl)
- Etanol (EtOH)
- Natrij hipoklorit (NaClO)
- Amonij sulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

#### Postupak

Prije dodatka reagens u uzorak se dodaje otopina fenola nakon čega se dodaje kompozitni reagens sastavljen od natrijevog citrata i natrijev diklorizocijanurat dihidrata u omjeru 1 : 1. Iz standardne otopine amonijaka razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u

uzorcima. Sam postupak određivanja amonijaka sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka.

#### **Određivanje nitrata**

Metoda za određivanje bazira se na redukciji nitrata do nitrita pomoću V(III) gdje nastali nitrit reagira s Greiss reagensom (smjesa N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid s sulfanil amida). Absorbancija nastalog kompleksa mjeri se na valnoj dužini od 540 nm.

Reagensi:

- Kloridna kiselina (HCl)
- Vanadij (III) klorid (VCl<sub>3</sub>)
- N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>\*2HCl)
- Sulfanil amid (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)
- Natrij nitrat (NaNO<sub>3</sub>)

#### Postupak

Prije određivanja nitrata priprema se kompozitni reagens otapanjem soli vanadij (III) klorida u razrijeđenoj otopini HCl uz dodatak sulfanil amida i N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorida. Iz standardne otopine nitrata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima. Sam postupak određivanja nitrata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka.

#### **Određivanje nitrita**

Postupak određivanja nitrita temelji se na reakciji nitrita s Greiss reagensom (smjesa N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid s sulfanil amida). Absorbancija nastalog kompleksa mjeri se na valnoj dužini od 540 nm.

#### Reagensi:

- Natrij nitrit ( $\text{NaNO}_2$ )
- Kloridna kiselina ( $\text{HCl}$ )
- Octena kiselina
- N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ )
- Sulfanil amid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ )

#### Postupak

Prije određivanja nitrata priprema se kompozitni reagens otapanjem soli sulfanil amida i N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorida u razrijeđenoj otopini  $\text{HCl}$ . Iz standardne otopine nitrata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima. Sam postupak nitrata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka.

#### **Određivanje silikata**

Postupak određivanja silikata temelji se na formiranju  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  nakon čega slijedi redukcija Mo uz nastanak Mo kompleksa (heteropolymolybdate) čija se apsorbanacija mjeri na valnoj dužini od 810 nm.

#### Reagensi:

- Natrijev heksafluorosilikat ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )
- Kloridna kiselina ( $\text{HCl}$ )
- Sulfatna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Amonij heptamolibat tetrahidrat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- 4-(Metilaminofenol) hemisulfat
- Natrijev sulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )
- Oksalna kiselina ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )

#### Postupak

Prije određivanja silikata priprema se kompozitni reagens koji se sastoji od 4-(Metilaminofenol) hemisulfata, natrijevog sulfita, oksalne kiseline i sulfatne kiseline.

Iz standardne otopine silikata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima. Sam postupak određivanja silikata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka.

Dobiveni rezultati prikazani su u tablici III-5 i tablici III-6.



**Tablica III-5** Koncentracije hranjivih soli tijekom zimske sezone ( $\mu\text{g/L}$ )

Zimsko	c ( $\text{PO}_4^-$ )	c ( $\text{NH}_4^+$ )	c ( $\text{NO}_2^-$ )	c ( $\text{NO}_3^-$ )	c ( $\text{SiO}_3^{2-}$ )
SA1	2,64	7,33	0,49	13,57	402,8
SA4	0,87	37,56	0,76	31,20	425,6
SA7	0,91	1,83	0,38	119,98	790,4
SA9/1	1,09	0,92	0,54	53,06	98,8
SA 9/3	0,59	12,37	1,74	20,50	744,8
SA12	0,50	17,40	0,55	61,95	2128,0
SA16	0,59	32,98	0,95	644,80	1542,8

**Tablica III-6** Koncentracije hranjivih soli tijekom ljetne sezone ( $\mu\text{g/L}$ )

ljetno	c ( $\text{PO}_4^-$ )	c ( $\text{NH}_4^+$ )	c ( $\text{NO}_2^-$ )	c ( $\text{NO}_3^-$ )	c ( $\text{SiO}_3^{2-}$ )
lokva	6,65	36,18	0,70	78,08	2219,2
SA1	2,64	175,88	0,76	2,86	463,6
SA2	1,32	35,27	0,92	24,57	1383,2
SA3	0,64	7,79	0,24	11,76	326,8
SA4	1,00	27,48	0,26	357,37	372,4
SA5	1,23	7,79	2,27	105,36	516,8
SA7	1,09	19,24	0,30	494,23	1976,0
SA 9/1	1,18	45,34	0,53	186,15	790,4
SA 9/3	0,96	4,12	0,80	15,80	296,4
SA10	2,00	16,49	1,52	587,23	5160,4
SA12/1	0,41	2,29	0,56	21,25	3526,4
SA12/2	2,55	4,58	0,72	9,65	1307,2
SA12/3	0,77	33,89	0,43	59,24	2994,4
SA16	1,55	4,12	1,09	1107,69	6756,4

## e) Sanitarna kvaliteta mora

Kriteriji za ocjenjivanje kakvoće mora na plažama, kao i metode ispitivanja propisani su Uredbom o kakvoći mora za kupanje (NN 73/08), koja je usklađena sa Direktivom Europskog parlamenta 2006/7/EZ iz veljače 2006. godine o upravljanju kakvoćom voda za kupanje, Smjernicama za kakvoću mora za kupanje u Sredozemlju Mediteranskog akcijskog plana Ujedinjenih naroda za okoliš (UNEP/MAP) i kriterijima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO). Uredba propisuje standarde kakvoće mora za kupanje na plaži, granične vrijednosti mikrobioloških pokazatelja i druge značajke mora. U odnosu na raniju Uredbu o standardima kakvoće mora na morskim plažama (NN 33/96) granične vrijednosti nove Uredbe su više jer zadovoljavaju sigurnosne kriterije kakvoće vode namijenjene kupanju, sportu i rekreaciji koje se primjenjuju u zemljama Europske unije.

Za potrebe ovog istraživanja obavljeno je zimsko (Tablica III-7.) i ljetno uzorkovanje (Tablica III-8.)

**Tablica III-7 Podaci o sanitarnoj kvaliteti mora (zimski sezona)**

Postaja	P/O	Jačina	Smjer	KPU	KDU	Vrijeme	Vidljivo	CE/	E.coli/
		J/U	N/S/W/E	O/U/J	O/J/U	S/O	onečiš.	100ml	100ml
SA	O	-	-	O	O	O	NE	<60	<100
SA1	O	-	-	O	O	O	NE	<60	<100
SA2	O	-	-	O	O	O	NE	<60	<100
SA3	O	-	-	O	O	O	NE	<60	<100
SA4	O	-	-	O	O	O	NE	70	<100
SA5	O	-	-	O	O	O	NE	90	<100
SA6	O	-	-	O	O	O	NE	<60	<100
SA7	O	-	-	O	O	O	NE	<60	<100
SA8	O	-	-	O	O	O	NE	<60	<100
SA9	O	-	-	O	O	O	NE	<60	<100
SA10	O	-	-	O	O	O	NE	<60	<100
SA11	O	-	-	O	U	O	NE	90	<100
SA12	O	-	-	O	U	O	NE	<60	<100
SA13	O	-	-	O	U	O	NE	<60	<100
SA14	O	-	-	O	U	O	NE	<60	<100
SA15	O	-	-	O	U	O	NE	<60	<100
SA16	O	-	-	O	U	O	NE	<60	<100
SA17	O	-	-	O	U	O	NE	<60	<100
LOKVA	O	-	-	O	U	O	DA	300	150

vjetar: prisutan (P) ili odsutan (O); jačina: jak (J) ili umjeren (U); smjer: sjeverni (N), južni (S), istočni (E), zapadni (W); Kiša dan prije uzorkovanja (KPU) i na dan uzorkovanja (KDU): odsutna (O), umjeren (U), jaka (J); Vrijeme: sunčano (S), oblačno (O); CE – crijevni enterokoki

**Tablica III-8** Podaci o sanitarnoj kvaliteti mora (ljetna sezona)

Postaja	P/O	Jačina	Smjer	KPU	KDU	Vrijeme	Vidljivo	CE/	E.coli/
		J/U	N/S/W/E	O/U/J	O/J/U	S/O	onečiš.	100ml	100ml
SA9/1	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
SA9/2	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
SA9/3	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
SA10	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
SA12/1	O	-	-	O	O	S	NE	70	<100
SA12/2	O	-	-	O	O	S	NE	90	<100
SA12/3	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
SA16	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100

vjetar: prisutan (P) ili odsutan (O); jačina: jak (J) ili umjeren (U); smjer: sjeverni (N), južni (S), istočni (E), zapadni (W); Kiša dan prije uzorkovanja (KPU) i na dan uzorkovanja (KDU): odsutna (O), umjerena (U), jaka (J); Vrijeme: sunčano (S), oblačno (O); CE – crijevni enterokoki

Prema Uredbi o kakvoći mora za kupanje (NN 73/2008) i Uredbi o kakvoći voda za kupanje (NN 51/2014) svi izmjereni uzorci su ili izvrsni ili dobri i omogućuju kupanje.

## f) Zooplankton

Uzorci za analizu mrežnog zooplanktona prikupljeni su 25. svibnja 2020. i 18. srpnja 2020. na po sedam postaja na istraživanom području. Uzorkovanje je obavljeno planktonskom mrežom gustoće tkanja svile 53  $\mu\text{m}$ , promjera otvora 0,20 m, okomitim potezima od dna do površine. Na svakoj postaji uzorkovalo se dvostrukim potezima. Za analizu uzoraka korištena je binokularna lupa Olympus SZX9. Pregledan je cijeli uzorak, a kvalitativni sastav zooplanktona određen je do razine viših taksona, osim za kopepoda gdje je analiza obavljena do razine reda. Rezultati su dani u tablicama III-9a i III-9b.

Najveća abundancija ukupnog mrežnog zooplanktona tijekom obavljenih istraživanja zabilježena je na postaji SA1 25. svibnja 2020. (2590 jed./ $\text{m}^3$ ), dok je najmanja vrijednost abundancije zabilježena na postaji SA16 25. svibnja 2020. (130 jed./ $\text{m}^3$ ). Kvalitativni sastav mrežnog zooplanktona karakterističan je za obalno i kanalno područje istočnog dijela srednjeg Jadrana. Izrazito dominantna skupina na svim postajama su veslonošci (Copepoda), među kojima osobito dominiraju redovi Calanoida i Harpacticoida. U svibnju su zabilježene veće vrijednosti abundancije ličinki školjkaša (Bivalvia), osobito na unutarnjim postajama, dok je u srpnju, pored veslonožaca, zabilježena veća gustoća populacija rašljoticalaca (Cladocera). Od ostalih skupina značajnije su prisutne ličinke puževa (Gastropoda) te juvenilni i odrasli repnjaci (Appendicularia).

**Tablica III-9a** Kvalitativni i kvantitativni sastav mrežnog zooplanktona (jed. m<sup>-3</sup>) na istraživanom području 25. svibnja 2020.

Postaja	SA1	SA4	SA7	SA9	SA10	SA12	SA16
Dubina (m)	3	8	15	54	27	23	11
HYDROMEDUSAE	0	8	3	2	0	3	0
SIPHONOPHORAE	0	0	0	2	0	6	0
CLADOCERA	21	4	10	14	17	21	0
COPEPODA							
Calanoida nauplii	21	56	22	6	0	14	23
Calanoida	1975	131	119	157	137	80	38
Poecilostomatoida	159	155	76	104	61	75	61
Cyclopoida	53	8	16	41	29	12	0
Harpacticoida	0	0	3	4	2	0	3
PTEROPODA	0	0	0	2	0	0	0
CHAETOGNATHA	0	0	3	0	0	0	3
APPENDICULARIA	21	72	49	7	6	18	0
LARVAE							
Bivalvia	265	40	39	13	11	8	3
Gastropoda	53	20	17	8	15	8	0
Cirripedia	11	8	3	0	0	0	0
Decapoda	11	0	3	0	0	0	0
Echinodermata	0	0	0	2	0	0	0
Ukupno	2590	502	364	363	278	245	130

**Tablica III-9b. Kvalitativni i kvantitativni sastav mrežnog zooplanktona (jed. m<sup>-3</sup>) na istraživanom području 18. srpnja 2020.**

Postaja	SA6	SA7	SA9	SA10	SA12	SA13	SA16
Dubina (m)	9	14	55	27	24	20	11
HYDROMEDUSAE	14	5	1	0	0	2	0
SIPHONOPHORAE	14	9	2	0	3	0	0
CLADOCERA	361	246	73	150	239	247	104
COPEPODA							
Calanoida nauplii	21	27	7	12	16	14	17
Calanoida	389	287	81	90	165	111	46
Poecilostomatoida	276	246	94	64	119	96	35
Cyclopoida	205	123	38	52	42	22	17
Harpacticoida	326	296	45	81	133	99	98
PTEROPODA	7	0	0	1	0	0	0
CHAETOGNATHA	0	0	1	0	3	0	0
APPENDICULARIA	170	59	6	8	32	18	35
LARVAE							
Bivalvia	35	18	9	5	3	16	12
Gastropoda	42	14	8	8	3	5	29
Polychaeta	0	0	5	1	0	0	0
Cirripedia	0	0	0	2	3	5	0
Decapoda	21	9	1	2	3	3	0
Echinodermata	14	0	5	2	3	2	0
Ukupno	1897	1338	376	479	764	639	394

## g) Fitoplankton

### 3g.1. Uvod

Fitoplanktoni su jednostanični autotrofni i miksotrofni organizmi koji lebde u vodenom stupcu. Razvijaju se u eufotičkoj zoni, gdje uz pomoć sunčeve svjetlosti kroz proces fotosinteze izgrađuju novu organsku tvar. Riječ je o primarnim proizvođačima organske tvari, čija ukupna godišnja neto proizvodnja iznosi između  $15 \times 10^9$  i  $18 \times 10^9$  tona ugljika te su temelj su života u moru. Dinoflagelati su uz dijatomeje najvažniji predstavnici mikrofitoplanktona, ali i nanofitoplanktona. Poznato je oko 2000 recentnih vrsta koje su raspoređene u jedan razred i 8 redova. Naseljavaju morske, slatke i brakične vode. Pretežno su planktonski, iako su poznati i betonski predstavnici. Najzastupljeniji su u toplim morima, a u temperiranim su morima brojniji u toplijem dijelu godine. Dinoflagelati su većinom jako dobri plivači kojima su svojstvene dnevne vertikalne migracije. Danju su stanice blizu površine, gdje se koriste svjetlosnom energijom za fotosintezu. Noću stanice migriraju u dublje slojeve, gdje upijaju i skladište višak hranjivih soli. Dijatomeje (alge kremenjašice) su jednostanični autotrofni organizmi koji žive pojedinačno ili u kolonijama. Nalazimo ih u moru, bočatoj i slatkoj vodi te u vlažnoj zemlji. Postoje planktonski oblici i oni koji žive na substratu ili su za njega pričvršćeni. Dijatomeje nemaju bičeve, lebde u vodi i u potpunosti ovise o horizontalnom i vertikalnom gibanju vodenih masa.

Karakteristični predstavnici određenih ekosustava i njihova abundancija mogu govoriti puno o tipu vode (morska, slatka ili bočata), kvaliteti (toksične vrste), produktivnosti, stupnju trofije (eutrofan, oligotrofan ili mezotrofan vodeni stupac) i slično.

Zbog svoje važnosti kao primarnog proizvođača u morskoj hranidbenoj mreži, središnje uloge u procesima morskog ekosustava i brze reakcije na promjene hranjivih tereta i uvjeta okoline, fitoplankton je jedan od bitnih bioloških elemenata koji se razmatraju u Okvirnoj direktivi o vodama (WFD).

### 3g.2. Materijali i metode

Uzorci morske vode za morfološku analizu fitoplanktona prikupljeni su u svibnju 2020. godine (25.05.2020.) na 7 lokaliteta (SA 1, SA 4, SA 7, SA 9, SA 10, SA 12 i SA 16) i u srpnju 2020 godine (18.07.2020.) na 7 lokaliteta (SA 9/1, SA 9/3, SA 10, SA 12/1, SA 12/2, SA 12/3 i SA 16) obale Sali prema standardnim metodama uzorkovanja. Prikupljeni uzorci su fiksirani otopinom neutraliziranog formaldehida te korišteni za karakterizaciju fitoplanktonske zajednice. Na svakom lokalitetu prikupljeno je 400 ml morske vode. Poduzorci od 50 ml sedimentirani su 24 sata u komoricama za sedimentaciju. Abundancija stanica određena je brojanjem stanica inverznim mikroskopom Zeiss Axio Observer metodom prema Utermöhl (1958). Stanice su se brojale po probnim poljima i transektima.



Prvo su se brojale stanice veličine 220  $\mu\text{m}$  u pola transekta na povećanju od 400 $\times$ . Brojne nanoplanktonske stanice brojale su se odabranim probnim poljima na povećanju od 400 $\times$  (dinoflagelati nano frakcije, kriptofita, zeleni flagelati). Potom su pregledani transekti na povećanju 200 $\times$  i pomoću faznog kontrasta gdje su brojane stanice mikroplanktona. Nakon toga su na povećanju 100 $\times$  pregledavane obje polovice dna komorice i na taj su se način brojale velike stanice male abundancije. Vrste mikrofitoplanktona koje su se pojavljivale u velikom broju, su izbrojane metodom nasumce odabranih probnih polja pod povećanjem 200 $\times$ .

Točnost brojanja ovom metodom iznosi  $\pm 10\%$ . Tako dobivene vrijednosti preračunate su u broj stanica po litri morske vode s različitim faktorima konverzije te analizirane u programu Excel.

### 3g.3. Struktura zajednice fitoplanktona

Zajednica fitoplanktona istraživana u svibnju na obalnom području Sali obuhvatila je sedam postaja površinskih voda. Ukupno je zabilježeno 31 taksona fitoplanktona iz porodica *Bacillariophyceae*, *Dinophyceae*, *Chryptophyceae*, *Euglenophyceae*, *Prymnesiophyceae* i *Chlorophyceae*. Najveći broj taksona zabilježen je u porodici *Bacillariophyceae* s ukupno 13 taksona. Najveći ukupni broj stanica po litri zabilježen je na lokalitetima SA 9 i SA 12, dok je najmanji na lokalitetima SA 1 i SA 7. Najveći broj taksona zabilježen je na lokalitetu SA 12, dok je najmanji na lokalitetu SA 16.

Taksonomski sastav fitoplanktona u svibnju na istraživanom području prikazan je u Tablici III-10. s učestalosti pojavljivanja te maksimalnim brojem stanica po litri po zabilježenom taksonu. S obzirom na učestalost pojavljivanja taksona u zajednici fitoplanktona, dominantni taksoni u svibnju su iz reda Centrales (*Bacillariophyceae*), *Hillea fusiformis* (*Chryptophyceae*) i *Ceratium fusus* (*Dinophyceae*) (Slika III-14).



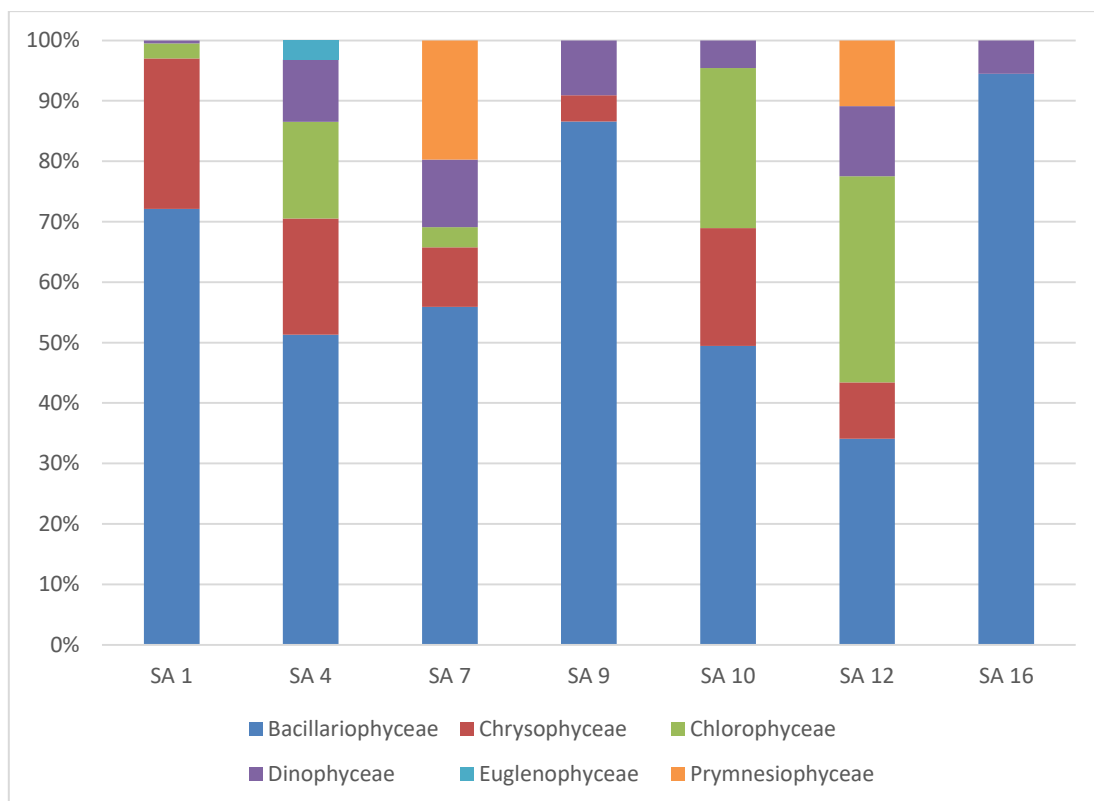
**Slika III-14.** *Ceratium fusus* (Ehrenberg) Dujardin na povećanju 400x na lokalitetu SA 4 u svibnju.

**Tablica III-10.** Taksonomski sastav fitoplanktona na području Sali u svibnju (Fr-učestalost pojavljivanja; Max-maksimalan broj stanica po litri).

Taxa	Fr %	Max (stanica/L)
<b>Bacillariophyceae</b>		
<i>Chaetoceros minimus</i> (Levander) D.Marino, G.Giuffre, M.Montresor & A.Zingone	14	2555
<i>Cocconeis scutellum</i> Ehrenberg	14	5110
<i>Cyclotella</i> ssp.	57	12025
<i>Cylindrotheca closterium</i> (Ehrenberg) Reimann & J.C.Lewin	28	2405
<i>Guinardia flaccida</i> (Castracane) H.Peragallo	14	1277
<i>Hemiaulus hauckii</i> Grunow ex Van Heurck	28	8760
<i>Lioloma pacificum</i> (Cupp) Hasle	14	1277
<i>Navicula</i> spp.	28	4808
<i>Nitzschia longissima</i> (Brébisson) Ralfs	14	2555
<i>Nitzschia</i> ssp.	57	37960
<i>Pleurosigma balticum</i> (Ehrenberg) W.Smith	28	4810
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp.	57	26790
Ostale dijatomeje <i>Centrales</i>	100	58400
<b>Chlorophyceae</b>		
<i>Carteria marina</i> Wulff	57	8460
Nanoplankton	42	56210
<b>Chrysophyceae</b>		

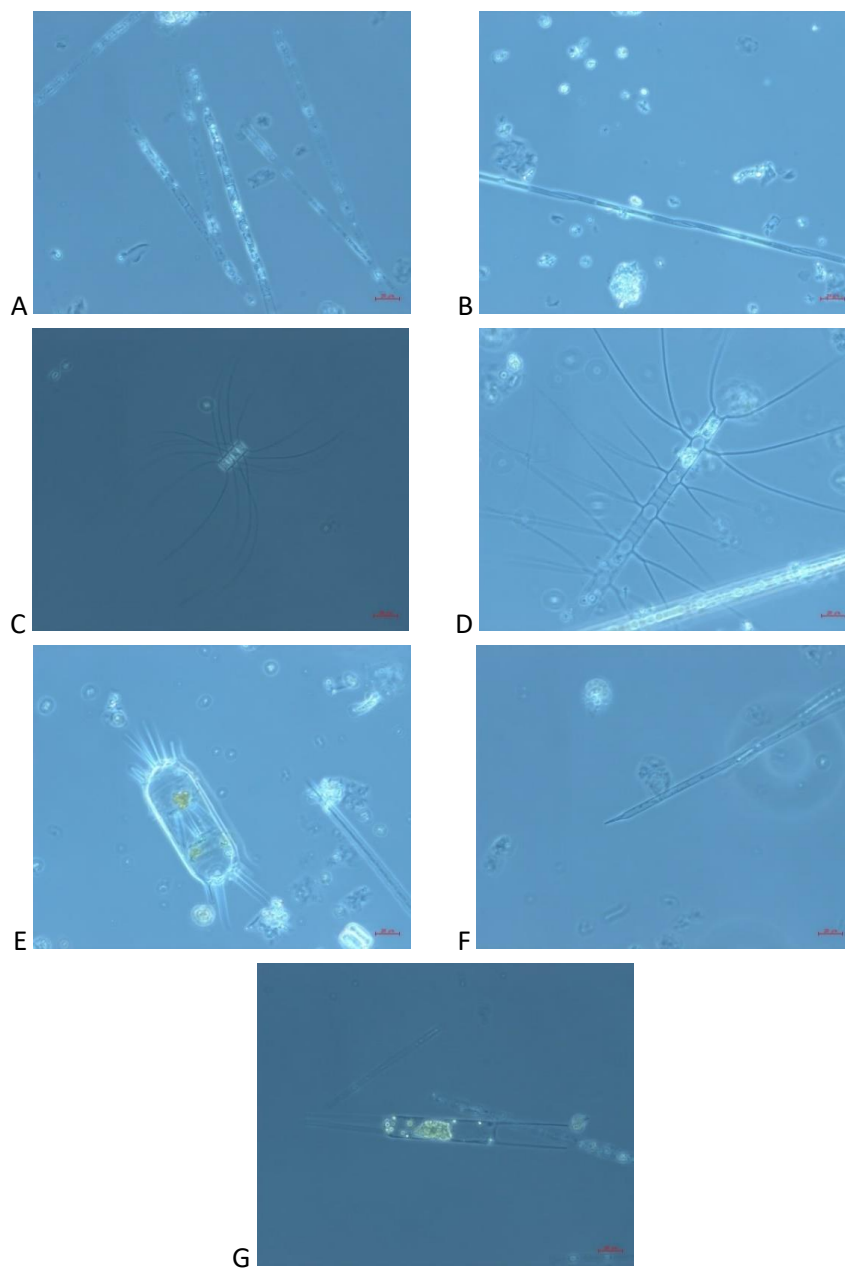
<i>Chroomonas</i> sp.	42	7050
<i>Hillea fusiformis</i> (J.Schiller) J.Schiller	85	17520
<b>Dinophyceae</b>		
<i>Ceratium furca</i> (Ehrenberg) Claparède & Lachmann	14	1277
<i>Ceratium fusus</i> (Ehrenberg) Dujardin	71	584
<i>Ceratium symmetricum</i> Pavillard	28	1410
<i>Gonyaulax</i> sp.	42	2555
<i>Gymnodinium</i> sp.	42	8760
<i>Gyrodinium</i> sp.	57	4304
<i>Oxytoxum</i> sp.	28	2152
<i>Prorocentrum</i> sp.	14	7665
<i>Protoperdinium</i> sp.	14	5110
<b>Euglenophyceae</b>		
<i>Eutreptiella</i> sp.	14	2152
<b>Prymnesiophyceae</b>		
<i>Chrysocromulina</i> sp.	14	5840
<i>Prymnesium</i> sp.	14	10220
<i>Rhabdosphaera</i> sp.	14	2555
<i>Calyptrosphaeria</i> sp.	14	5110

Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) u svibnju prikazan je na Slici III-15.



**Slika III-15.** Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) u svibnju.

Zajednica fitoplanktona istraživana u srpnju na obalnom području Sali obuhvatila je sedam postaja površinskih voda. Ukupno je zabilježeno 31 taksona fitoplanktona iz porodica *Bacillariophyceae*, *Dinophyceae*, *Chryptophyceae*, *Euglenophyceae*, *Prymnesiophyceae* i *Chlorophyceae*. Najveći broj taksona zabilježen je u porodici *Bacillariophyceae* s ukupno 20 taksona (Slika III-16). Najveći ukupni broj stanica po litri zabilježen je na lokalitetima SA 12/1 i SA 12/2, dok je najmanji na lokalitetu SA 9/3. Najveći broj taksona zabilježen je na lokalitetu SA 9/3, dok je najmanji na lokalitetu SA 16.



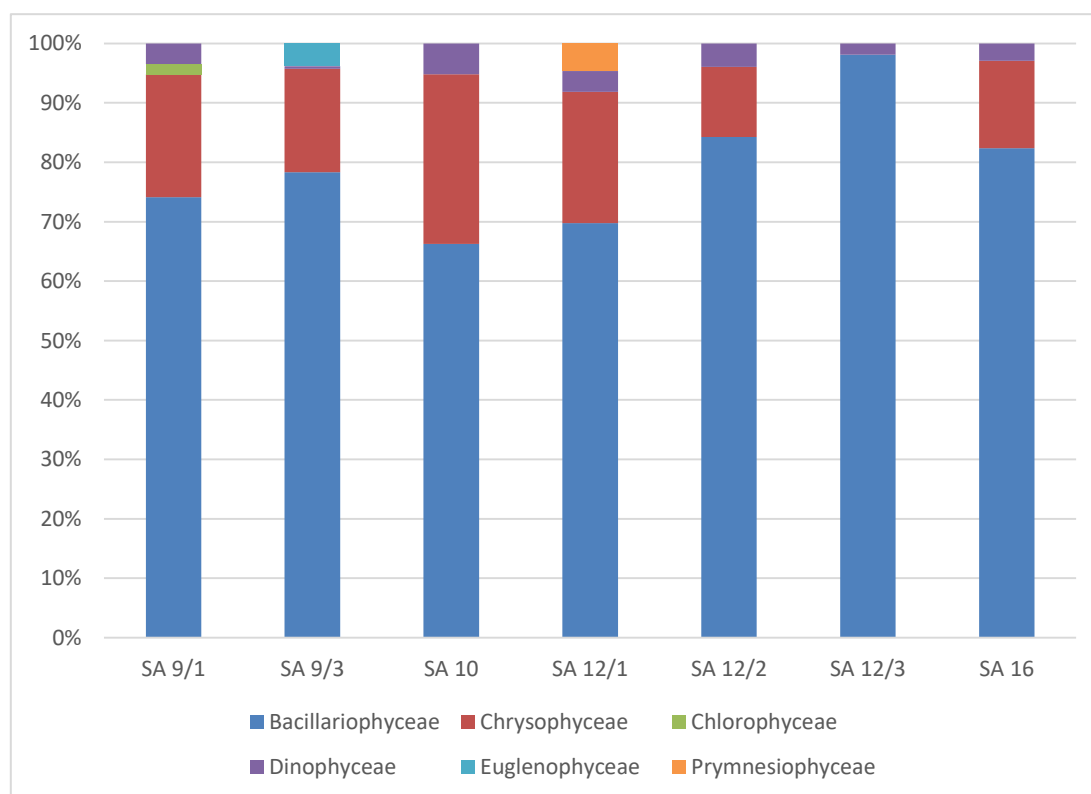
**Slika III-16.** *Leptocylindrus danicus* Cleve (A), *Pseudo-nitzschia* sp. (B), *Chaetoceros convolutus* Castracane (C), *Chaetoceros decipiens* Cleve (D), *Odontella mobiliensis* (Bailey) Grunow (E), *Proboscia alata* (Brightwell) Sundström (F) i *Hemiaulus hauckii* Grunow ex Van Heurck (G) na povećanju 400x u srpnju.

**Tablica III-11** Taksonomski sastav fitoplanktona na području Sali u srpnju (Fr-učestalost pojavljivanja; Max-maksimalan broj stanica po litri).

Taxa	Fr %	Max (stanica/L)
<b>Bacillariophyceae</b>		
<i>Chaetoceros convolutus</i> Castracane	14	3145
<i>Chaetoceros decipiens</i> Cleve	28	13628
<i>Chaetoceros lauderi</i> Ralfs ex Lauder	14	2929
<i>Chaetoceros</i> sp.	14	16352
<i>Chaetoceros tortissimus</i> Gran	14	2555
<i>Cyclotella</i> sp.	28	11680
<i>Eucampia cornuta</i> (Cleve) Grunow	14	6290
<i>Guinardia flaccida</i> (Castracane) H.Peragallo	14	3407
<i>Guinardia striata</i> (Stolterfoth) Hasle	100	15725
<i>Hemiaulus hauckii</i> Grunow ex Van Heurck	28	6814
<i>Hemiaulus sinensis</i> Greville	14	2920
<i>Leptocylindrus danicus</i> Cleve	14	163520
<i>Melosira</i> sp.	14	3145
<i>Navicula</i> sp.	14	3145
<i>Nitzschia</i> sp.	14	2726
<i>Odontella mobiliensis</i> (Bailey) Grunow	14	1572
<i>Proboscia alata</i> (Brightwell) Sundström	71	14600
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp.	42	59755
<i>Skeletonema costatum</i> (Greville) Cleve	14	3145
<b>Chlorophyceae</b>		
<i>Carteria marina</i> Wulff	14	3407
<b>Chrysophyceae</b>		
<i>Dictyocha fibula</i> Ehrenberg	14	3145
<i>Hillea fusiformis</i> (J.Schiller) J.Schiller	85	16356
Nanoplankton <i>Chrysophyceae</i>	85	45990
<b>Dinophyceae</b>		
<i>Ceratium longirostrum</i> Gourret	14	629
<i>Gymnodinium cucumis</i> Schütt	14	2555
<i>Gymnodinium</i> sp.	14	2555
<i>Gyrodinium</i> sp.	71	10220
<i>Prorocentrum</i> sp.	14	6814
<i>Protoperidinium pallidum</i> (Ostenfeld) Balech	28	2920
<b>Euglenophyceae</b>		
<i>Euglena</i> sp.	14	6290
<b>Prymnesiophyceae</b>		
<i>Chrysocromulina</i> sp.	14	10904

Taksonomski sastav fitoplanktona u srpnju na istraživanom području prikazan je u Tablici III-11 s učestalosti pojavljivanja te maksimalnim brojem stanica po litri po zabilježenom taksonu. S obzirom na učestalost pojavljivanja taksona u zajednici fitoplanktona, dominantni taksoni u srpnju su iz porodice *Bacillariophyceae* *Leptocylindrus danicus* Cleve i *Pseudo-nitzschia* sp. (Slika III-17).

Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) u svibnju prikazan je na Slici III-17. Prema broju stanica po litri najzastupljenija porodica bila je *Bacillariophyceae* u svim lokalitetima.



**Slika III-17.** Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) u srpnju.

## h) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

Tablični i grafički prikazi rezultata analiza u vodenom stupcu dani su u prethodnim odjeljcima, a u nastavku su izneseni osnovni zaključci.

Salinitet se i u zimskom i ljetnom periodu kretao oko vrijednost 38,6, a samo je na postaji S16 u uvali Šašćica, salinitet neznatno niži u zimskom periodu zbog dotoka slatke vode na površini.

Izmjerene vrijednosti temperature vode su u rasponu od 16 do 18 °C za "zimski" period, dok su u "ljetnom" izmjerene vrijednosti od 22,5 do 23,3 °C. Temperatura vode i njena raspodjela po dubini je očekivana za oba perioda godine. Stratifikacija vodenog stupca s obzirom na temperaturu zabilježena je za oba perioda.

Zasićenost otopljenog kisika bila je u oba perioda u rasponu od 98-110%, što je uobičajeno za vodeni stupac za niskoproduktivna (oligotrofna) područja. Blago smanjenje kisika na većim dubinama (postaja S9) posljedica je razgradnje organske tvari i potrošnje kisika.

Koncentracije metala u tragovima uglavnom su na razini očekivanih za područje koje nije pod utjecajem antropogenog donosa. Porast koncentracija je jasno vidljiv u zoni privežišta plovila u luci Sali, što je i bilo očekivano zbog većeg antropogenog pritiska, a posebice zbog otapanja metala iz protuobraštajnih boja s plovila (Zn, Cu, Pb). Osim povećanja koncentracije Hg u pridnenom sloju na postaji S9 (zimski period), utjecaj podzemnih ispusta otpadnih voda (postaje S9 i S12) nije se odrazio na koncentracije ostalih metala. Međutim, iz ljetnog uzorkovanja vidljivo je da su koncentracije žive u uvali Sali 3 do 4 puta više od prosječnih za obalno more srednjeg Jadrana (1,6 ng/L), dok su u uvali Sašćica i do dvadeset puta više.

Posebno je iznenadila postaja ispred tvornice ribljih konzervi „Mardešić“ gdje je tijekom ljetnog uzorkovanja izmjerena koncentracija od 107 ng/L što je veliko povećanje i za to bi trebalo utvrditi uzrok. Koncentracije PAH-ova u vodenom stupcu izrazito su niske i ispod su granice određivanja.

Koncentracije ukupne organske (TOC) tvari su u rasponu karakterističnom za oligotrofno područje i uglavnom su se kretale između 0,6 i 0,8 mg/L. Maksimalno zabilježena vrijednost TOC-a je iznosila 1,6 mg/L, što je također u očekivanim granicama za čiste površinske vode.

Koncentracije hranjivih soli u vodenom stupcu istraživanih postaja bile su u rasponu vrijednosti koji je karakterističan za priobalna područja. Vrijednosti nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) bile su u rasponu od 0,003 do 1,11 mg/L, pri čemu je najviša koncentracija nitrata izmjerena u srpnju na postaji SA16, što je vjerojatno posljedica povećanog intenziteta antropogenih aktivnosti uslijed ljetne sezone a što potvrđuju i visoke vrijednosti koncentracije drugih istraživanih hranjivih soli na toj lokaciji. Koncentracije otopljenog silicija bile su u



rasponu od 0,327 do 6,756 mg/L što je također u skladu s vrijednostima utvrđenim za Jadransko more. Na pojedinim postajama, na kojima je uzorkovanje izvršeno tijekom svibnja i srpnja, uočavaju se više koncentracije otopljenog silicija u srpnju što vjerojatno posljedica fitoplanktonskih cvatnji. Niske koncentracije fosfata i nitrita uočene su na svim postajama što je u skladu s uobičajenim vrijednostima za Jadransko more, gdje je primarna proizvodnja limitirana niskim koncentracijama fosfata.

Prema rezultatima danim u Tablicama III-7. i III-8., temeljem obje Uredbe o kvaliteti vode i mora za kupanje svi ispitani morski uzorci se mogu okarakterizirati kao izvrsni i dobri, dok je voda lokve u Sajskom polju također okarakterizirana kao dobra za kupanje.

Prema broju stanica po litri najzastupljenija porodica za zimski period bila je *Bacillariophyceae* u svim lokalitetima, osim u lokalitetu SA 12 gdje su podjednako bile zastupljene *Bacillariophyceae* s porodicom *Chlorophyceae*, dok je za ljetni period najzastupljenija porodica bila *Bacillariophyceae* u svim lokalitetima.

## **B. PROJECT PARTNER 3 – SPLIT-DALMATIA COUNTY**

## I. KARTIRANJE DNA



## KARTIRANJE DNA

- a) Uzorkovanje površinskih sedimenata
- b) Klasifikacija sedimenata na temelju uzoraka, tvrdoće dna i morfometrijskih kriterija primjenom objektnoorijentiranih analiza
- c) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

## Abstract

A detailed bathymetric map of the pilot area from which the sediment sampling sites were selected by multicriteria analysis was prepared with a multi-beam depth sounder. Analysis of the bottom topography and locations of potential threats from the mainland enabled the sampling of representative sediment samples. As a result of multicriteria analysis, 30 sediment sampling sites were selected. Sediment sampling was performed in the summer with a UWITEC gravity corer with 90 mm diameter Plexiglas pipes. Based on 4 groups of criteria (morphometric criterion (slope and depth), bottom hardness model, sediment samples and autonomous diving survey), a bottom hardness model was developed and presented graphically.

## Sažetak

Višesnopnim dubinomjerom izradila se je detaljna batimetrijska karta pilot područja s koje su višekriterijskom analizom odabrane lokacije uzorkovanja sedimenta. Analizom topografije dna i lokacijama potencijalnih ugroza s kopna omogućilo se je uzorkovanje reprezentativnih uzoraka sedimenta. Kao rezultat višekriterijske analize odabrano je 30 lokacija uzorkovanja sedimenta. Uzorkovanje sedimenta obavljeno je u ljetnom periodu gravitacijskim korerom UWITEC s cijevima od pleksiglasa promjera 90 mm. Na temelju 4 grupe kriterija (morfometrijski kriterij (nagib i dubina), modela tvrdoće dna, uzorci sedimenta i pregled autonomnim ronjenjem) izrađen model tvrdoće dna i predstavljen grafički.

## a) Uzorkovanje površinskih sedimenata

Uzorkovanje sedimenta obavljeno je u ljetnom periodu gravitacijskim korerom UWITEC s cijevima od pleksiglasa promjera 90 mm (Slika I-1.).

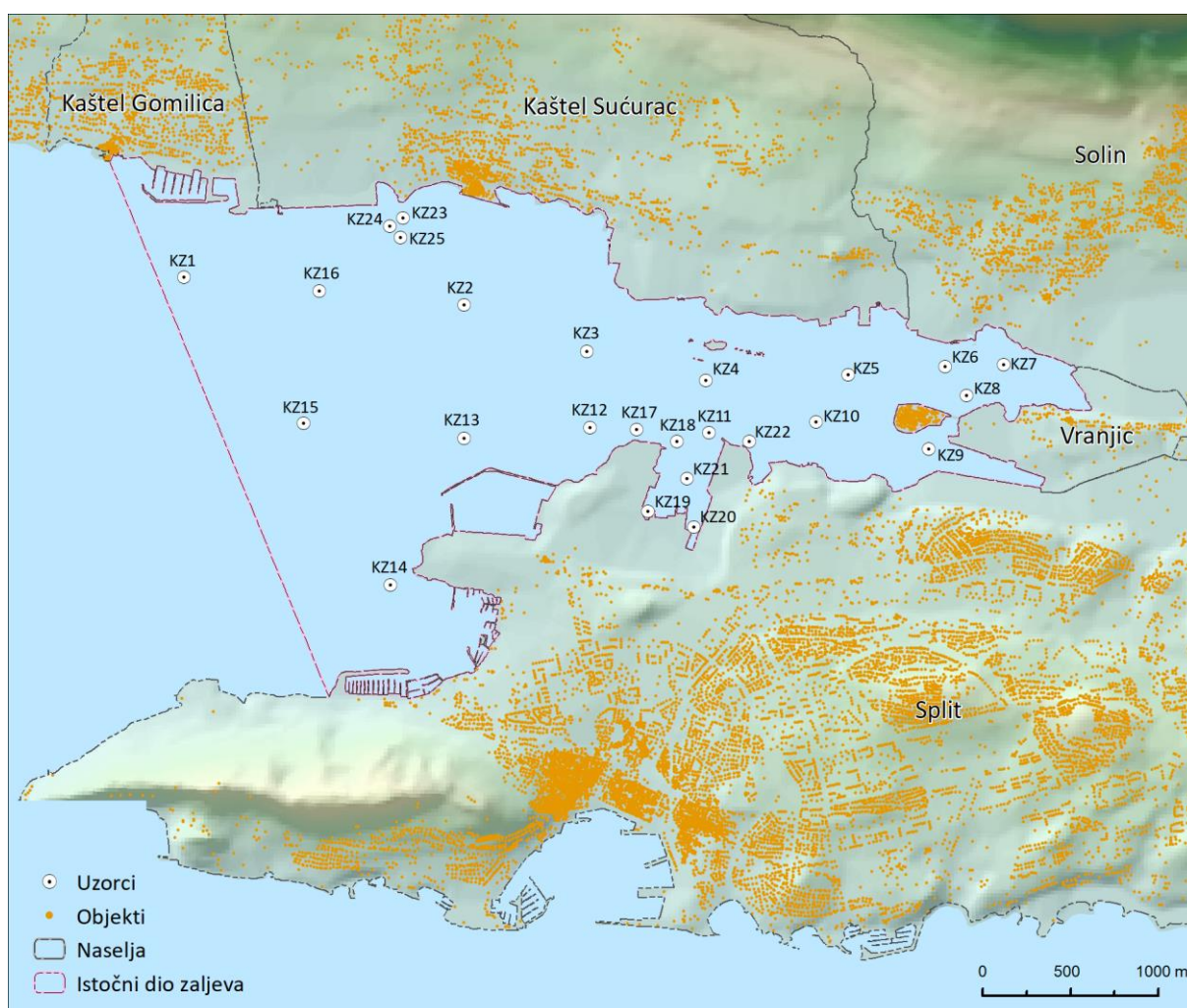


**Slika I-1.** Gravitacijski korer spreman za uzorkovanje

Prije uzorkovanja sedimenta, višesnopnim dubinomjerom izradila se je detaljna batimetrijska karta pilot područja s koje su višekriterijskom analizom odabrane lokacije uzorkovanja. Analizom topografije dna i lokacijama potencijalnih ugroza s kopna omogućilo se je uzorkovanje reprezentativnih uzoraka sedimenta.

Postupak same izrade batimetrijske karte, kao i sama karta predstavljeni su u prvom poglavlju ovog izvještaja, te ju nećemo sada ponavljati.

Kao rezultat višekriterijske analize odabrano je 30 lokacija uzorkovanja sedimenta (Slika I-2.)



**Slika I-2.** Lokacije uzorkovanja sedimenta

Sedimentne kolone su odmah nakon uzorkovanja podijeljene u poduzorke površinskih i dubljih slojeva sedimenta te spremljene za pojedinačne analize.

## b) Klasifikacija sedimenata na temelju uzoraka, tvrdoće dna i morfometrijskih kriterija primjenom objektnoorijentiranih analiza

## c) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

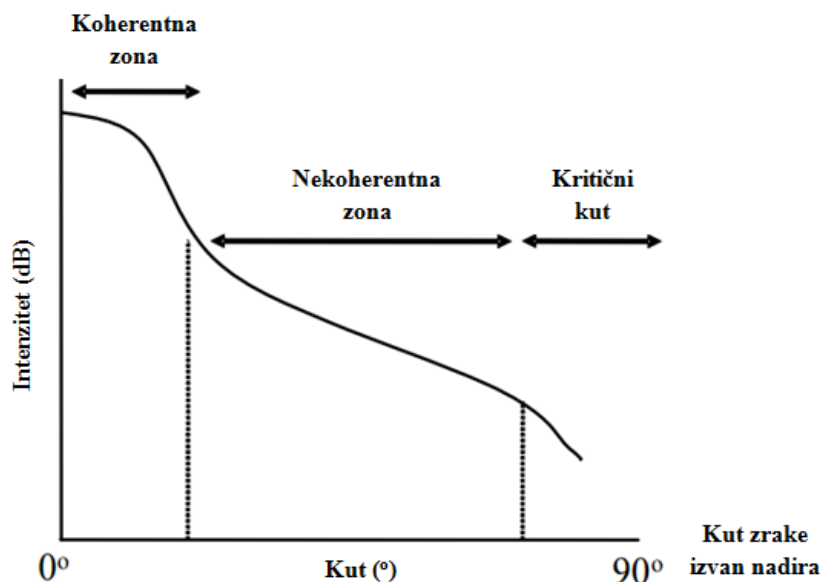
Detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera oko točaka uzorkovanja sedimenata integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS) drugog izvješća, poglavlju i II. (Analiza Sedimenata).

### Uvod

Detalji o karakteristikama morskog, jezerskog ili riječnog dna (hrapavost, vrsta sedimenata, veličina zrna, poroznost, gustoća materijala itd.) mogu se detektirati korištenjem tehnologija koje rade na principu zvučnog odjeka. Budući da zvuk može prodrijeti u sedimente i materijal, povratni akustični signal može sadržavati informacije o dubini vode i sedimentima (Anderson, 2007). Znanje o korelaciji akustičkih svojstava i dna vodenog sloja potječe od rane upotrebe marinske akustike (Nafe i Drake, 1964; Morris i dr., 1978). Znanost o akustičnoj klasifikaciji morskog dna novija je, i u velikoj mjeri uvjetovana razvojem komercijalnih sustava, devedesetih godina, za klasificiranje podvodnih sedimenata i staništa. Akustična klasifikacija morskog, jezerskog ili riječnog dna razvijena je primjenom jednosnopnih ultrazvučnih dubinomjera (SBES). U novije vrijeme koriste se bočni (SSS) te osobito višesnopni dubinomjeri (MBES) koji su zbog mogućnosti arealnog snimanja omogućili veću pokrivenost i kontinuirane podatke za akustičnu klasifikaciju i kartiranje dna (Kostylev i dr., 2001).

Akustična klasifikacija morskog dna temelji se na zapažanju da akustični odjek sadržava informacije pomoću kojih bi se mogla klasificirati površinska svojstva sedimenta, prosječne veličine zrna i poroznost podloge. Osim toga, hrapavost sučelja vode i sedimenata uzrokuje rasipanje zvuka, što utječe na koherenciju odjeka (Parrott i dr., 1980). Na taj se način odjek može podijeliti na koherentne i nekoherentne komponente (Slika I-3).



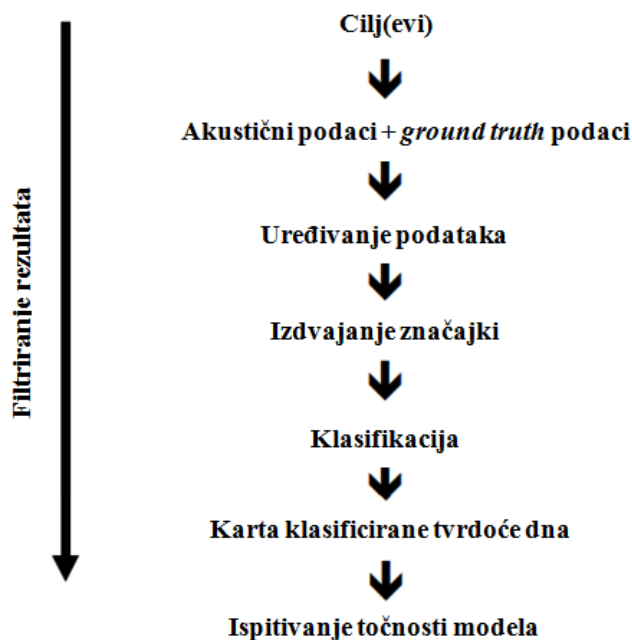


**Slika I-3.** Shematski prikaz akustičnog povratnog signala (dB) odbijenog od morskog dna

Koherentna komponenta obuhvaća signal u vremenskom okviru jednakom trajanju odlaznog pulsa, dok nekoherentna komponenta bilježi signal koji stiže nakon tog vremena (Parrott i dr., 1980). Kako se amplituda i valna duljina hrapavosti površine povećavaju u odnosu na akustičnu valnu duljinu, količina koherentne energije se smanjuje, a količina i trajanje nekoherentne energije se povećava (Clay i Leong, 1974; Sternlicht i de Moustier, 2003a).

Metode klasifikacije dna su brojne, a njihova raznovrsnost je potrebna za dobivanje specifičnih informacija. Preduvjet uspješne klasifikacije s bilo kojim algoritmom je ispravnost prikupljenih podataka. Njihova obrada zahtjeva posebnu pozornost kroz sve korake postupka klasifikacije, od definiranja ciljeva i prikupljanja podataka do konačne klasifikacije (Simard i Stepnowski, 2007).

Akustična klasifikacija morskog dna (ASC) je metodologija za otkrivanje raznih karakteristika morskog, jezerskog ili riječnog dna na daljinu uz pomoć informacija dobivenih iz podataka (akustičnih impulsa) prikupljenih različitim vrstama ultrazvučnih dubinomjera. Pored određenih hardverskih karakteristika svakog ASC sustava, okosnica metode je klasifikacijski modul koji izvlači niz značajki iz akustičnog signala te ih obrađuje i razvrstava u relativno homogene skupine prema postavljenim ciljevima klasifikacije (Simard i Stepnowski, 2007). Klasifikacija uključuje niz koraka, a svaki sljedeći je uvjetovan prethodnim (Slika I-4).



**Slika I-4.** Slijed koraka u postupku klasifikacije ASC

Tehnologija ultrazvučnih dubinomjera iz odjeka morskog dna omogućava izvođenje nekoliko karakteristika potrebnih za klasifikaciju sedimenta dna. One uključuju rekonstruirane značajke samog dna i značajke signalnih ili zvučnih podataka. Dubina dna, koja je ovdje uključena kao pomoćna varijabla, također se smatra značajkom kada su podaci dostupni u visokoj rezoluciji koje omogućavaju bočni i višesnopni dubinomjeri. U tim slučajevima, reljef visoke rezolucije ili hrapavost dna postaju glavno obilježje klasifikacije dna. Od pomoćnih varijabli tu su još nagib, snaga morske struje i sezonske varijacije u temperaturi (Kostylev i dr., 2001). Međutim, za dobivanje dodatnih svojstava dna potrebno je mnogo više informacija od vremenskog zaostatka i brzine zvuka. S obzirom na to da klasifikacijske značajke i pomoćne varijable ovise o korištenoj tehnologiji, bitno je spomenuti samo one vezane uz višesnopni dubinomjer s obzirom na to da je on korišten u ovom istraživanju. Za klasifikaciju tih podataka potrebno je iz povratnog signala, oblika i incidentnog kuta te međudnosa dva uzastopna povratna signala odrediti srednjak, standardnu devijaciju, momente višeg reda, amplitude kvantila i histogram, značajke omjera spektralne snage, značajke pojavljivanja na svojoj razini, fraktalnu dimenziju (Preston i dr., 2004a) ili čvrstoću oblika povratnog radarskog signala kao funkciju incidentnog kuta opisanu skupom parametara (Hughes-Clarke i dr., 1997).

Od subjektivnih metoda klasifikacije za podatke prikupljene višesnopnim dubinomjerom koristi se: Geološka interpretacija visoko-rezolucijskih batimetrijskih i podataka povratnog radarskog signala

prikupljenih višesnopnim dubinomjerom s *ground-truth* podacima (Todd i dr., 1999) i sklonost bioloških zajednica prema određenim vrstama sedimenta za izradu interpretirane karte staništa (Kostylev i dr., 2001). Od objektivnih metoda koriste se R-analize: klasifikacija temeljena na kutnom odazivu (AR) jačine povratnog radarskog signala dna (Hughes-Clarke i dr., 1997), vektorska kvantizacija (VQ), model Gaussove mješavine (GMM), dinamično iskrivljavanje vremena (DTW), *neutral network*, *fuzzy logic* i stablo odluka (Dung i Stepnowski, 2000; Moszynski i Dung, 2000; Stepnowski i dr., 2003). Koriste se i Q-analize: različite metode analize klastera i druge Q-analize kao npr. analiza glavne koordinate (PcoA), nemetričko multidimenzionalno skaliranje (MDS) (Legendre i Legendre, 1998) te razne teksturalne analize akustičnih podataka (Blondell i dr., 1998).

Posljednjih godina, najkorištenija je Bajezijanska metoda za nenadzirano klasificiranje multispektralnih podataka povratnog radarskog signala dna (Simons i Snellen, 2009; Alevizos i dr., 2015; Snellen i dr., 2018). Metoda se odnosi na unutarnju varijabilnost jačine povratnog radarskog signala (Lyons i Abraham, 1999) pretpostavljajući da histogram izmjerene povratnog radarskog signala po snopu odgovara zbroju vrijednosti u Gaussovoj krivulji, gdje svaki skup vrijednosti odgovara određenoj vrsti sedimenta (Simons i Snellen, 2009). Jedno od najvažnijih obilježja Bajezijanske metode je statističko izračunavanje broja klasa koje se mogu akustički razlikovati, a primjenom podataka prikupljenih različitim frekvencijama mogu se utvrditi razlike u broju definiranih klasa među frekvencijama (Gaida i dr. 2018).

### **Metodologija kartiranja sedimenata na testnom području istočnog dijela Kaštelanskog zaljeva**

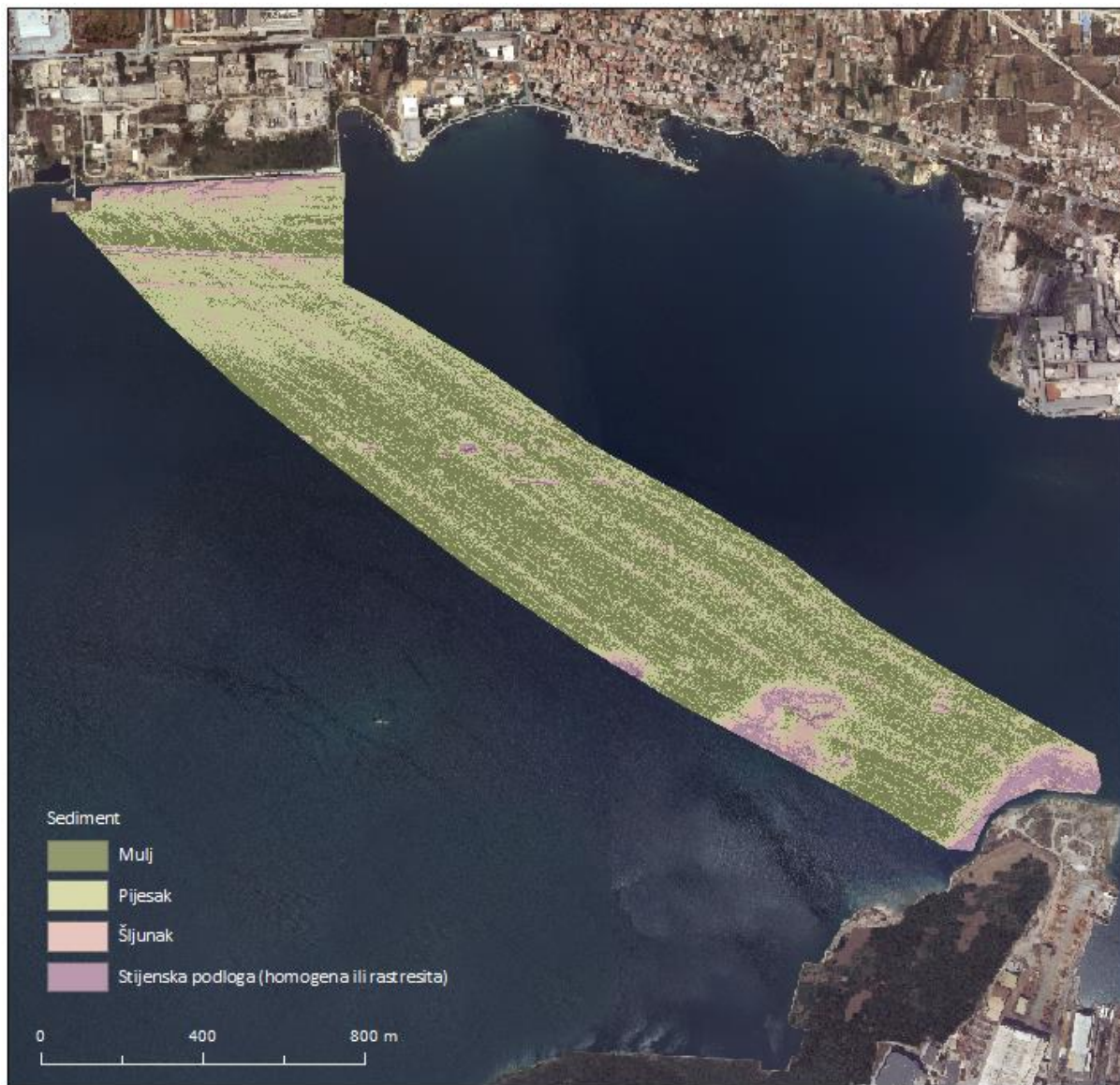
Klasifikacija sedimenata izrađena je na temelju 4 kriterija primjenom GIS analiza:

- a) Morfometrijskih kriterija (nagib i dubina)
- b) Modela tvrdoće dna
- c) Uzoraka sedimenta
- d) Pregled autonomnim ronjenjem

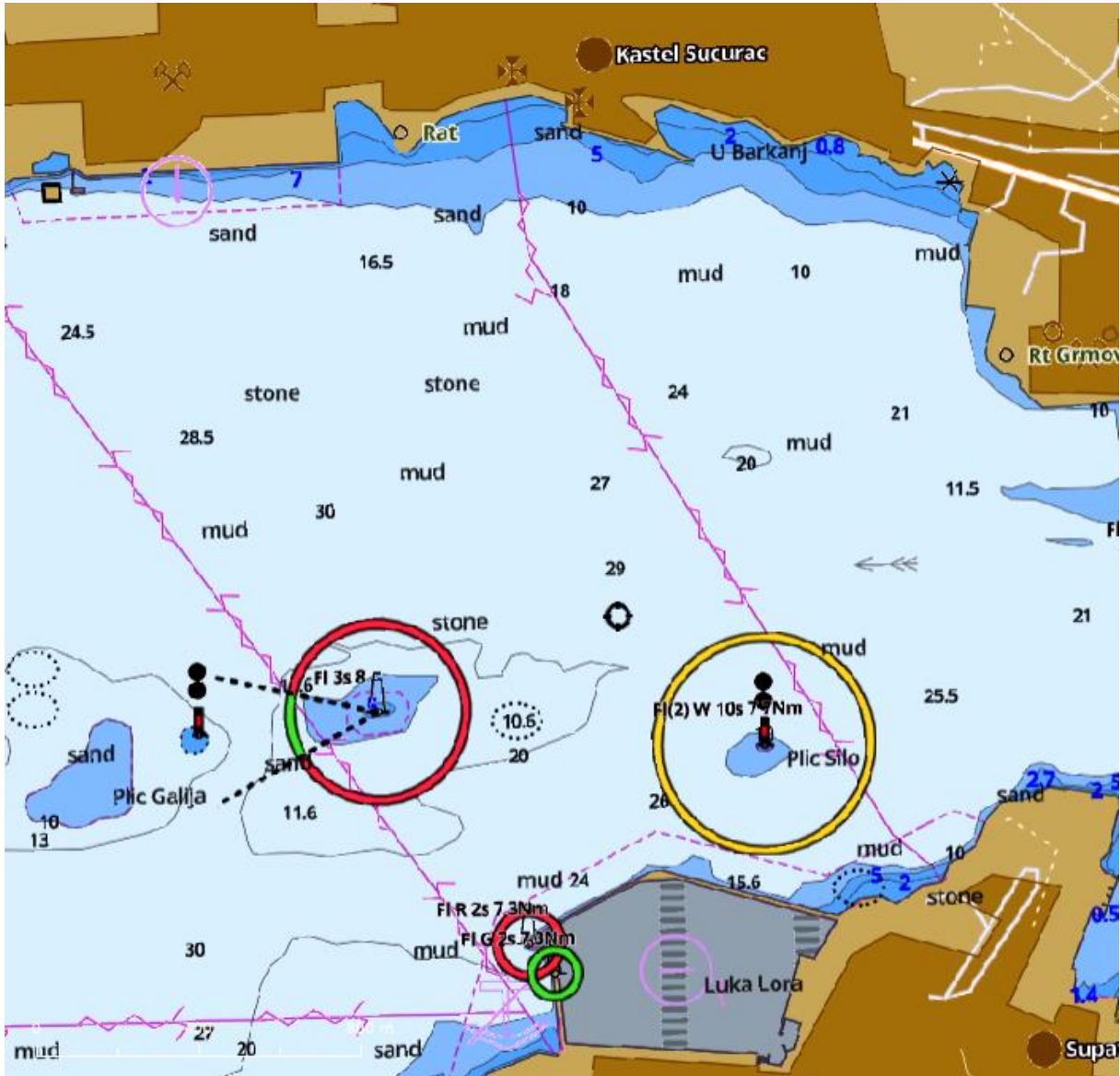
Kombinacija prikupljenih podataka o dubini, tvrdoći i testnim uzorcima omogućuje klasifikaciju sedimenata morskog dna. Podatci za izradu modela dubina i tvrdoće prikupljeni su pomoću integralnog mjernog sustava višesnopni dubinomjer WASSP S3 i RTK-GPS uređaja (detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera uvale integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS). Testni uzorci prikupljeni su prilikom uzorkovanja sedimenata.

Na temelju primjera dobre prakse, prikupljenih podataka i iskustva sedimente smo podijelili na:

1. Podinsku stijenu ili točnije mjesta bez sedimenta
2. Šljunke (> 2mm)
3. Pijesak (>0,0625 mm i < 2mm)
4. Mulj (<0,0625 mm)



**Slika I-5.** *Karta sedimenata morskog dna*



## II. ANALIZA SEDIMENTA



## ANALIZA SEDIMENTA

- a) Granulometrijska analiza sedimenata
- b) Koncentracije toksičnih metala (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Sn, Ni, Co) u sedimentu
- c) Redoks potencijal i pH u sedimentu
- d) Radionuklidi ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ) u sedimentu
- e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu
- f) Koncentracija organske tvari u sedimentu
- g) Koncentracija organokositrovih spojeva (tributilkositar-TBT, dibutilkositar-DBT i monobutilkositar-MBT) u površinskom sedimentu
- h) Mikrobiološka analiza sedimenta
- i) obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka



## Abstract

Marine sediment is a sensitive indicator for monitoring pollutants in the marine environment because in all aquatic ecosystems sediment is the final destination of pollutants that enter a water system. In sediment columns, pH and redox potential were determined in the field, while on samples of sediments from the investigated area, several analyzes were performed in the laboratory. Thus, microbiological analysis of sediments was performed; the granulometric system was determined by analytical sieves (63  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 1 mm, 2 mm and 4 mm); the concentration of PAHs, toxic metals, organic matter and TBT was measured; the activity of radionuclides in the sediment was counted. The obtained results of the sediment analysis indicate that part of the sediment was, but is currently under a strong anthropogenic influence, which especially refers to the area in front of the former Jugovnil factory and to the wider area of the North Port and Brodosplit shipyard. This is particularly pronounced in mercury in sediment whose high values pose a serious danger to the living world of the bottom and to the one which is in one part bound to the bottom by its life cycle. Likewise, the values of TBT in the sediment are extremely high and also pose a permanent threat to the living world of the eastern part of the Kastela Bay.

## Sažetak

Morski sediment je osjetljivi indikator za praćenje zagađivala u morskom okolišu jer svim vodenim ekosustavima sediment predstavlja krajnje odredište zagađivala koji uđu u neki vodeni sustav. U sedimentnim kolonama je na terenu određen pH i redoks potencijal, dok je na uzorcima sedimenata s istraživanog područja obavljeno je više analiza u laboratoriju. Tako je obavljena mikrobiološka analiza sedimenata; određen je granulometrijski sustav analitičkim sitima (63  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 1 mm, 2 mm i 4 mm); izmjerena je koncentracija PAH-ova, toksičnih metala, organske tvari i TBT-a; izbrojana je aktivnost radionuklida u sedimentu. Dobiveni rezultati analize sedimenata ukazuju da je dio sedimenata bio, ali je i trenutno pod snažnim antropogenim utjecajem što se naročito odnosi prostor ispred bivše tvornice Jugovnil i na širi prostor Sjeverne luke i brodogradilišta Brodosplit. To je posebice izraženo kod žive u sedimentu čije visoke vrijednosti predstavljaju ozbiljnu opasnost za živi svijet dna i onog koji je svojim životnim ciklusom u jednom dijelu vezan za dno. Jednako tako i vrijednosti TBT-a u sedimentu su izrazito visoke i također predstavljaju trajnu prijetnju za živi svijet istočnog dijela Kaštelanskog zaljeva.

## Uvod

Sedimenti su prirodno gravitacijski istaloženi materijali na dnu u nekom vodenom sustavu. Najveći dio morskog dna pokriven je sedimentima. To je nevezani materijal koji može biti različite veličine i porijekla. Po porijeklu sedimente možemo podijeliti na:

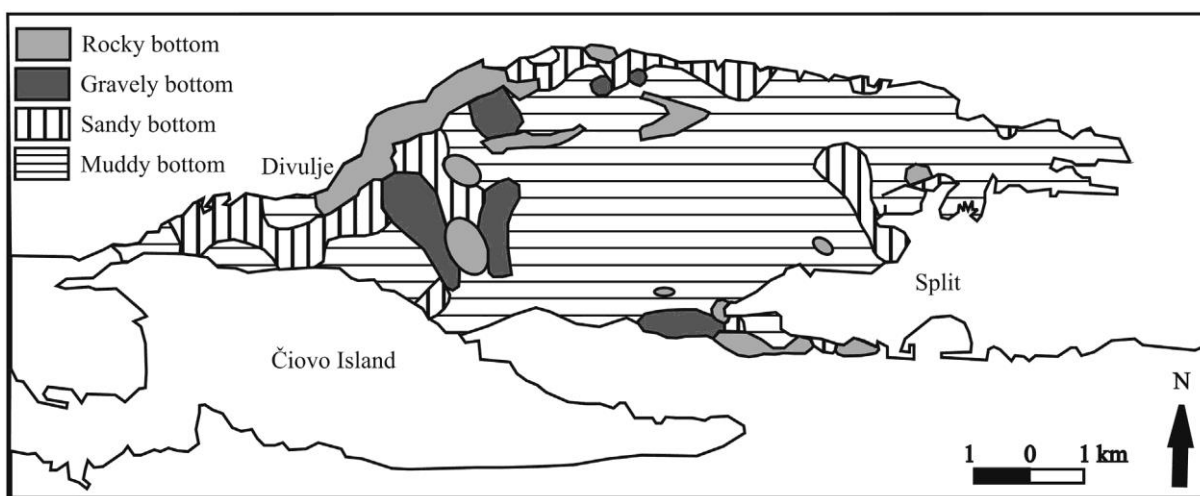
5. klastične ili litogene – to su sedimenti nastali trošenjem stijena na kopnu, te su onda čestice zrakom, ledom ili vodom transportirane u more gdje su se istaložile na dno.
6. Kemogene ili hidrogene – to su sedimenti koji nastaju precipitacijom direktno iz otopine.
7. Biogeni ili organogeni – to su sedimenti koji nastaju pomoću organizama tj. sastoje se od vanjskih i unutarnjih skeleta organizama i takvi sedimenti prevladavaju u otvorenim morima i na karbonatnim platformama.
8. Kosmogeni – ti sedimenti nastaju od materijala iz svemira i sastoje se od kozmičke prašine i dijelovi meteora.

Naravno da se svaki sediment pa i sediment iz Kaštelanskog zaljeva sastoji od svake od ove četiri komponente u različitim omjerima.

Prema veličini čestica (granulometriji) sedimente dijelimo na :

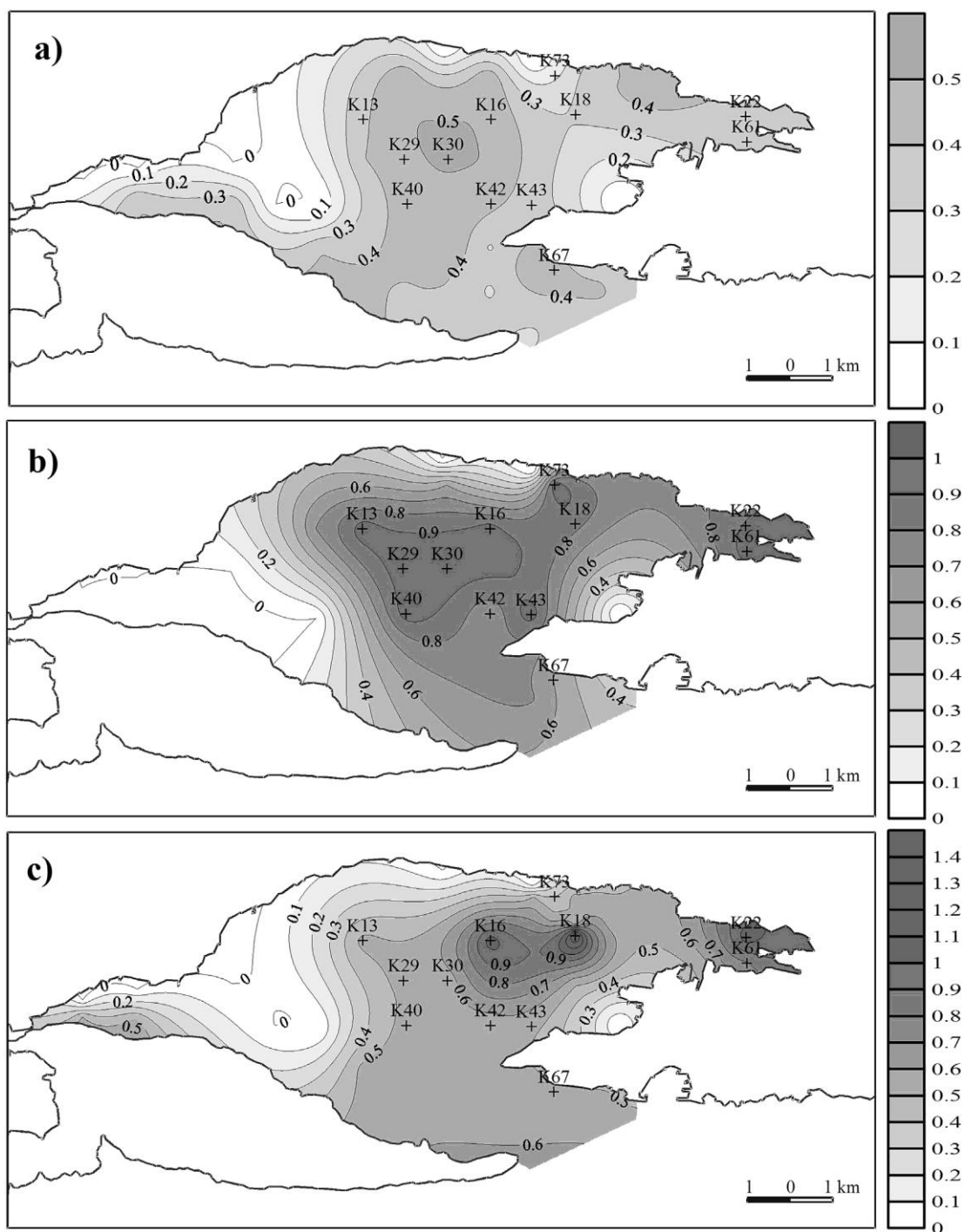
- Šljunak (čestice >2mm)
- Pijesak (čestice od 0,063 do 2 mm)
- Prah (čestice od 0,004 do 0,063 mm)
- Glina (čestice <0,004 mm)

Kao i kod porijekla sediment je skup čestica različite granulometrije. Tako na površini dna Kaštelanskog zaljeva imamo sedimente različite granulometrije (Slika II-1)



**Slika II-1.** Granulometrijska raspodjela sedimenata Kaštelskog zaljeva (Alfirević, 1980; Lovrenčić Mikelić i sur, 2017)

Važan parametar kod sedimentacije je i njena brzina tj. brzina sedimentacije. Ona se izražava kao visina istaloženog sedimenta po godini (mm/god) ili po masi istaloženog sedimenta godišnje (g/god). Brzina sedimentacije se određuje preko vremenskih markera. Kod nas se najviše upotrebljava prirodni radionuklid  $^{210}\text{Pb}$  i umjetni radionuklid  $^{137}\text{Cs}$ . Brzina sedimentacije za Kaštelski zaljev određena je upotrebom vertikalne raspodjele aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  u sedimentu (Lovrenčić Mikelić i sur., 2017). Tijekom tih istraživanja brzina sedimentacije je određena za tri karakteristična vremenska perioda (1954.-2005., 1963.-2006/6., 1986.-2005/6.) u zavisnosti od upotrijebljenoga maksimuma aktivnosti umjetnog radionuklida  $^{137}\text{Cs}$ . Naime, pri određivanju brzine sedimentacije upotrebom  $^{137}\text{Cs}$  koriste se njegova dva poznata maksimuma otpuštanje u okoliš. Prvi, 1952. godina vezan je za Francusko atmosfersko testiranje atomskog oružja iznad Sahare, dok je drugi maksimum 1986. godina vezan za nesreću u nuklearnoj elektrani u Černobilu. Za područje Kaštelskog zaljeva za razdoblje 1954.-2005. procijenjena brzina sedimentacije je 29-49 mm/g, dok je za period 1963.-2006/6. procijenjena od 58 do 95 mm. Za period 1986.-2005/6. procijenjena je od 50 do 132 mm/an (Slika II-2). Kao što je vidljivo brzina sedimentacije u Kaštelskom zaljevu je rasla s vremenom kao izravna posljedica intenzivne antropogene aktivnosti.



**Slika II-2.** Karta raspodjela brzine sedimentacije Kaštelskog zaljeva za tri vremenska perioda a) 1954.-2005., b)1963.-2006/6. c) 1986.-2005/6 (Lovrenčić Mikelić i sur. 2017)

U istraživanom području, istočni dio Kaštelanskog zaljeva, brzina sedimentacije je najveća što je direktna posljedica donosa sedimenta rijekom Jadro. Najdublji središnji dijelovi Kaštelanskog zaljeva također imaju visoku brzinu sedimentacije, ali su izvan istraživanog područja.

U svim vodenim ekosustavima sediment je krajnje odlagalište svih zagađivala pa tako i ekotoksičnih metala, s mogućnošću da se promjenom fizičko-kemijskih uvjeta vrata otapanjem u vodeni stupac. Tako sedimenti nisu samo rezervoar zagađivala, nego i stalan izvor zagađivala za vodene organizme, posebno bentičke.

Prema tome praćenje koncentracija ekotoksičnih metala u sedimentu je neophodno kako bi se utvrdilo recentno stanje antropogenog opterećenja nekog područja, ali i provjerilo kako je to bilo u daljoj prošlosti. Naime, sediment posjeduje osobinu da „pamti“ događaje, te analizirajući sedimentne kolone tj. sedimentne slojeve možemo rekonstruirati događaje tijekom prošlosti. To zahtjeva prije svega pravilno uzorkovanje sedimenata i dopremanje neporemećenih do laboratorija.

Cilj istraživanja sedimenta Kaštelanskog zaljeva je ispitati povijest antropogenog opterećenja ekotoksičnim metalima njegovog istočnog dijela. Prostorna raspodjela zagađivala ispitati će se kroz analizu minimalno trideset površinskih uzoraka sedimenta, dok će se povijest antropogenog pritiska ispitati prateći promjenu koncentracije zagađivala u stupcu sedimenta. Uzorkovanje sedimenta obaviti će se u ljetnom periodu gravitacijskim korerom UWITEC s cijevima od pleksiglasa promjera 90 mm (Slika II-3). Prije uzorkovanja sedimenta, višesnopnim dubinomjerom će se izraditi detaljna batimetrijska karta odabranih područja da bi se omogućilo uzorkovanje reprezentativnih uzoraka.



**Slika II-3.** *Uwitec gravitacijski korer*

Kaštelanski zaljev je zbog dugotrajne izloženosti antropogenom utjecaju kako kroz intenzivnu poljoprivredu u zaleđu, tako i brzu industrijalizaciju početkom dvadesetog stoljeća i još intenzivniju nakon drugog svjetskog rata doživio značajne negativne posljedice po morski okoliš. Kako su negativne posljedice antropogenog pritiska bili vrlo uočljive u Kaštelanskom zaljevu provedena su brojna istraživanja (Alfirević, S., 1980; Barić i sur., 1995; Barić i sur., 1992; Bogner i sur., 1997; Bogner i sur., 1998; Bogner i sur., 2004; Bogner i sur., 2005, Buljac i sur., 2011; Lovrenčić Mikelić i sur., 2017;

Lovrenčić Mikelić i sur., 2013; Kljaković-Gašpić, 2006; Kwokal i sur., 2002; Matijević i sur., 2008; Mikac i sur., 2006; Milun i sur., 2004; Nodilo, 2014; Odžak i sur., 2000; Odžak i sur., 2001; Oreščanin i sur., 2006, Oreščanin i sur., 2005, Ujević i sur., 2000, Ujević i sur., 2010).

Podaci dobiveni ovim istraživanjem usporediti će se s podacima iz literature da bi se procijenilo stanje istraživanog područja i uočile tendencije. Brzina remedijacije ili oporavka antropogeno snažno promijenjenog područja će nam biti vrlo značajno pri izradi modela i procjeni intenziteta remedijacije ovog morskog okoliša nakon nekog budućeg incidenta.

## a) Granulometrijska analiza sedimenata

Granulometrijski sastav sedimenta jedan je od najvažnijih parametara fizičkih značajki tla. To je postotni maseni udjel primarnih čestica u sedimentu, klasificiranih prema veličini, odnosno ekvivalentnom promjeru. Većina klasifikacija čestica sedimenta prema veličini temelji se na Atteberovoj podjeli, koja definira glinu kao čestice promjera manjeg od 2  $\mu\text{m}$ , prah od 2  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$ , pijesak od 50  $\mu\text{m}$  do 2000  $\mu\text{m}$  i šljunak veći od 2mm. Radi se o česticama koje su prema prirodi sedimentacije (u skladu sa Stokesovim zakonom) ekvivalentne promjerima sferičnih čestica. Granice između pojedinih frakcija ovise o stupnju razvoja klasifikacije i njenoj namjeni.

Uzorci sedimenta za granulometrijsku analizu uzorkovani su gravitacijskim korerom Uwitec u svibnju i lipnju 2020. Prije analiza uzorci su liofilizirani tj. osušeni smrzavanjem. Granulometrijska analiza obavljena je na tresilici za prosijavanje AS 200 Digit - RETSCH s analitičkim sitima 63  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 1 mm, 2 mm i 4 mm da bi se utvrdio maseni udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu

Dobiveni rezultati prikazani su u tablici II-1.

**Tablica II-1. Granulometrijski podatci sedimenata Kaštelanskog zaljeva**

	4 mm	2 mm	1 mm	0,25 mm	0,063 mm	< 0,063 mm
KZ 2/1	0,7	2,7	3,1	2,7	13,3	77,5
KZ 2/2	0,0	2,3	2,7	3,3	15,1	76,6
KZ 2/3	1,1	2,3	3,1	2,5	12,2	78,8
KZ 2/4	1,1	2,3	2,7	4,7	14,7	74,5
KZ 2/5	0,0	3,1	1,7	2,1	11,7	81,4
KZ 2/6	1,1	2,7	2,7	3,2	13,3	77,0
KZ 2/7	0,0	2,3	3,2	2,7	13,3	79,1
KZ 2/8	1,3	2,8	2,9	5,1	11,7	76,2
KZ 2/9	1,5	2,7	3,1	2,7	12,3	77,7
KZ 2/10	0,0	2,2	1,7	3,1	11,7	81,3
KZ 7/1	0,0	1,7	8,0	2,0	4,0	84,3
KZ 7/2	2,1	0,7	10,3	1,1	5,7	80,1
KZ 7/3	0,0	4,4	7,4	2,3	11,7	74,2
KZ 7/4	1,2	1,7	6,8	2,0	8,0	80,3
KZ 7/5	2,3	2,1	5,1	4,6	8,7	77,2
KZ 7/6	0,0	1,7	8,0	7,1	5,1	78,1
KZ 7/7	0,7	3,7	6,2	4,4	7,6	77,4



KZ 8/1	4,4	3,7	4,4	4,4	2,1	81,0
KZ 8/2	4,7	3,5	4,4	6,4	5,7	75,3
KZ 8/3	6,1	4,4	5,3	4,7	7,7	71,8
KZ 8/4	3,9	3,9	3,9	2,0	4,5	81,8
KZ 8/5	4,4	5,1	4,4	3,3	3,7	79,1
KZ 8/6	3,7	3,3	4,7	7,1	3,7	78,1
KZ 8/7	2,5	2,2	6,2	4,4	7,6	77,1
KZ 8/8	2,3	2,1	4,1	5,6	8,7	77,2
KZ 8/9	4,1	3,9	2,0	7,7	8,2	74,1
KZ 9/1	1,7	0,8	3,3	17,7	29,2	54,4
KZ 9/2	0,1	0,6	2,6	13,1	23,9	59,8
KZ 9/3	0,4	0,5	3,0	13,7	22,9	59,6
KZ 9/4	0,6	0,2	3,8	16,6	18,3	60,5
KZ 9/5	0,8	6,4	3,4	10,6	26,4	52,4
KZ 9/6	0,4	4,6	2,5	15,3	21,6	55,6
KZ 9/7	2,1	3,2	2,6	13,3	15,8	63,1
KZ 9/8	0,0	4,2	1,3	14,7	20,7	59,2
KZ 9/9	1,0	5,3	4,4	14,3	21,2	53,8
KZ 9/10	2,2	2,7	5,3	10,9	22,7	56,2
KZ 9/11	0,0	1,7	8,1	13,3	19,7	57,2
KZ 12/1	7,7	5,2	11,1	3,4	5,1	67,5
KZ 12/2	1,5	8,1	2,3	5,5	17,1	65,5
KZ 12/3	2,1	2,9	8,7	14,1	7,2	65,0
KZ 12/4	10,1	13,7	2,2	1,7	14,5	57,8
KZ 12/5	0,0	11,7	3,3	5,2	7,9	71,9
KZ 12/6	2,3	7,5	10,5	7,7	5,3	66,7
KZ 12/7	2,3	6,9	8,2	9,7	8,7	64,2
KZ 23/1	3,3	7,1	5,5	3,7	17,3	63,1
KZ 23/2	2,1	5,5	11,1	5,7	13,3	62,3
KZ 23/3	0,0	7,7	6,5	11,3	21,2	53,3
KZ 23/4	6,4	9,9	3,2	7,1	15,7	57,7
KZ 23/5	4,7	6,5	5,7	5,1	10,7	67,3
KZ 23/6	3,3	7,1	5,9	3,7	15,2	64,8
KZ 23/7	3,5	6,8	7,7	2,8	17,1	62,1

## b) Koncentracije toksičnih metala

Metali su važan čimbenik svakog vodenog okoliša, jer o njima ovisi bioraznolikost vodenog ekosustava. U okolišu su oduvijek prirodno prisutni, a njihova koncentracija regulirana je prirodnim procesima. Osim za održanje života, metali su prisutni i u mnogim drugim procesima unutar nekog vodenog sustava. Koncentracija metala u vodama kontrolirana je atmosferskom precipitacijom i trošenjem stijena i tla, a razvojem ljudske civilizacije njihova koncentracija raste u vodama. Industrija, otpadne vode, kućanski i industrijski otpad i riječni donos doprinose povećanoj koncentraciji metala u moru. Urbani razvoj sve više rezultira povišenim zagađenjima na lokacijama u blizini velikih gradova/tvornica/luka. Zrakom se također prenosi sve više metala koji se ispuštaju u obliku čestica ili para. Mjerenjem koncentracije metala u tragovima pratimo ljudski utjecaj na lokalnoj i globalnoj prirodnoj skali, jer su koncentracije mnogih porasle zbog pretjerane ljudske eksploatacije prirode i razvoja industrije. Važno je imati na umu da metali nisu biorazgradivi i da jednom uneseni u okoliš zauvijek ostaju njegov dio. Metali u prirodnim vodama raspodjeljuju se između otopljenih anorganskih i organski formi, a jednim dijelom vezani su i za plivajuće čestice različite veličine.

„Ekotoksični metali“ su metali koji su u svojoj otopljenoj fazi „otrovni“ za živi svijet. Nekada se više koristio termin „teški metali“, što nije potpuno prikladno, jer su i neki „laki metali“, kao što je recimo berilij otrovni, a neki „teški“ kao što je recimo željezo nisu otrovni. Točnije je koristiti izraz „metali u tragovima“ ili „tragovi metala“, jer se nalaze u prirodi u malim koncentracijama ( $< 1 \mu\text{g/L}$ ), važni su za mnoge organizme kao mikronutrijenti, a ako pređu granicu toksičnosti postaju toksični za organizme i tada je prikladniji termin „ekotoksični metali“. Tako npr. kada su cink i bakar u vodenom sustavu prisutni u tragovima, vrlo su važan faktor u fiziološkom funkcioniranju živih organizama jer reguliraju mnoge biokemijske procese.

Međutim, isti metali, ako su prisutni u povećanim koncentracijama mogu imati različite toksične učinke na živa bića unutar vodenog ekosustava, a time posredno i na čovjeka. Neki metali kao što su živa, kadmij i olovo toksični su već kod vrlo niskih koncentracija.

U posljednjih stotinjak godina koncentracija metala u vodenom okolišu, a posebno u urbanim sredinama, ponajviše ovisi o antropogenom utjecaju koji može biti vrlo promjenjiv stoga ga je postalo neophodno pratiti i procjenjivati.

S obzirom na činjenicu da u zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama ekotoksičnih metala u sedimentu, za procjenu rizika njihovog štetnog djelovanja na organizme morskog dna koristiti ćemo smjernice za kvalitetu morskog sedimenta

(Sediment Quality Guidelines, SQG) koje je izdala Američka agencija za zaštitu okoliša (Environmental Protection Agency, EPA).

Smjernice korištene u svrhu procjene ekotoksikološkog značaja koncentracija elemenata u sedimentu u ovoj studiji su: ERL (effect range low) i ERM (effect range median) (Tablica II-2.).

**Tablica II-2 Smjernice za kvalitetu morskog sedimenta (SQG)**

mg/kg	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	As	Ag
<b>ERL</b>	0,15	1,2	46,7	34	150	81	20,9	8,2	1,0
<b>ERM</b>	0,71	9,6	218	270	410	370	51,6	70	3,7

Ispod ERL koncentracija ne očekuje se nikakav negativni efekt na bentičke organizme. Kod koncentracija ekotoksičnih metala iznad ERL granice, a ispod ERM se vrlo rijetko očekuje pojavljivanje negativnog utjecaja na bentičke organizme. Za koncentracije ekotoksičnih metala iznad ERM granice postoji velika vjerojatnost pojave ozbiljnog negativnog utjecaja na zdravlje bontonskih zajednica.

Uzorkovanje sedimenta za određivanje koncentracije toksičnih metala u njima (Slika II-4.) obavljeno je tijekom ljeta 2020.



**Slika II-4. Uzorkovanje sedimenta**

Kako je akvatorij Kaštelanskog zaljeva duže vrijeme poznat kao izrazito onečišćen s živom (Kljaković-Gašpić i sur., 2006; Kwokal i sur., 2002; Mikac i sur. 2006) posebna pažnja obraćena je na analizu koncentracija žive u sedimentima Kaštelanskog zaljeva.

U tu svrhu uzorkovane su tri sedimentne kolone (KZ 2, KZ 7 i KZ 23) da bi se mogle vidjeti promjene opterećenosti živom morskog okoliša. Lokacija KZ 2 i KZ 23 su locirane u neposrednoj blizini bivše

tvornice Jugovinil kao glavnog izvora žive za morski okoliš Kaštelanskog zaljeva, dok je postaja KZ 7 locirana na ušću rijeke Jadro kao mogućeg izvora žive. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici II-3.

**Tablica II-3. Koncentracije žive u sedimentima Kaštelanskog zaljeva. Boldane se vrijednosti veće od ERL granica, crveno su označene vrijednosti veće od ERM granica (Burton, 2002)**

	Hg (mg/kg)		Hg (mg/kg)		Hg (mg/kg)
KA 2/1	<b>1,53</b>	KA 7/1	<b>0,84</b>	KA 23/1	<b>4,00</b>
KA 2/2	<b>2,31</b>	KA 7/2	<b>0,80</b>	KA 23/2	<b>3,70</b>
KA 2/3	<b>2,30</b>	KA 7/3	<b>0,83</b>	KA 23/3	<b>3,45</b>
KA 2/4	<b>2,61</b>	KA 7/4	<b>0,82</b>	KA 23/4	<b>4,60</b>
KA 2/5	<b>3,40</b>	KA 7/5	<b>0,65</b>	KA 23/5	<b>4,40</b>
KA 2/6	<b>3,10</b>	KA 7/6	<b>0,83</b>	KA 23/6	<b>4,00</b>
KA 2/7	<b>2,27</b>	KA 7/7	<b>1,05</b>	KA 23/7	<b>3,70</b>
KA 2/8	<b>2,20</b>	KA 7/8	<b>1,01</b>	KA 23/8	<b>1,40</b>
KA 2/9	<b>0,94</b>	KA 7/9	<b>0,90</b>	KA 23/9	<b>0,86</b>
KA 2/10	<b>0,74</b>			KA 23/10	<b>1,50</b>
				KA 23/11	<b>0,33</b>

Rezultati multielementne analize sedimenata prikazani su u Tablici II-4a-b.

**Tablica II-4a. Koncentracija ( $\mu\text{g/g}$ ) toksičnih metala u sedimentu (boldane su vrijednosti veće od ERL granice, a crvene vrijednosti su više od ERM granice)**

uzorak	Cd	Pb	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	Sn	Mn
K2-1	0,361	33,67	25,47	110,0	7,36	<b>49,6</b>	<b>85,1</b>	4,850	345
K2-2	0,367	32,71	26,31	110,3	7,79	<b>52,4</b>	<b>91,2</b>	4,236	343
K2-3	0,334	32,60	28,99	111,1	7,45	<b>50,6</b>	<b>88,4</b>	2,694	324
K2-4	0,399	38,50	24,89	112,4	7,52	<b>48,0</b>	<b>84,9</b>	3,985	328
K2-5	0,495	35,04	<b>53,08</b>	122,7	9,54	<b>138,2</b>	<b>131,8</b>	4,319	362
K2-6	0,440	33,42	<b>38,27</b>	104,4	8,83	<b>92,4</b>	<b>107,8</b>	3,687	340
K2-7	0,369	28,78	27,94	79,4	7,90	<b>72,5</b>	<b>89,7</b>	2,898	312
K2-10	0,402	23,42	32,54	74,4	9,27	<b>100,1</b>	<b>108,5</b>	3,490	362
K7-1	0,427	31,26	<b>35,73</b>	108,3	5,52	<b>56,6</b>	<b>80,0</b>	1,876	217
K7-2	0,521	35,40	32,84	116,8	5,60	<b>40,6</b>	73,3	1,867	229
K7-3	0,465	35,82	<b>51,89</b>	134,6	6,50	<b>80,4</b>	<b>99,9</b>	0,835	246
K7-4	0,516	36,73	<b>42,79</b>	129,2	5,84	<b>59,2</b>	<b>86,2</b>	1,270	246
K7-5	0,568	38,19	<b>35,18</b>	128,4	5,53	<b>42,4</b>	<b>85,0</b>	1,778	247
K7-6	0,586	36,95	33,87	124,6	5,26	<b>38,7</b>	78,7	2,057	241
K7-7	0,573	37,57	<b>34,01</b>	119,9	5,28	<b>35,3</b>	76,0	1,727	246
K7-8	0,676	39,66	33,76	129,2	5,40	<b>42,0</b>	77,7	5,098	238
K7-9	0,627	40,41	33,27	138,1	5,26	<b>36,3</b>	75,3	0,209	246
K23-1	0,367	28,50	39,78	<b>357,0</b>	6,60	<b>68,9</b>	<b>91,3</b>	3,099	265
K23-2	0,450	32,00	<b>49,53</b>	<b>357,7</b>	7,45	<b>94,0</b>	<b>112,6</b>	5,093	280
K23-3	0,415	28,64	35,23	175,9	6,75	<b>72,0</b>	<b>84,7</b>	2,917	268
K23-4	0,437	33,00	32,65	132,2	7,20	<b>72,0</b>	<b>92,4</b>	3,488	290
K23-5	0,440	34,02	<b>52,87</b>	138,6	8,87	<b>131,2</b>	<b>129,0</b>	3,699	317
K23-6	0,377	30,55	<b>37,38</b>	93,5	7,57	<b>93,6</b>	<b>100,6</b>	3,117	296
K23-7	0,304	31,46	24,75	88,9	7,08	<b>59,6</b>	80,8	1,399	293
K23-11	0,340	16,56	25,73	58,1	7,75	<b>80,7</b>	<b>84,8</b>	1,992	291

**Tablica II-4b. Koncentracija ( $\mu\text{g/g}$ ) makro-elemenata u sedimentu**

uzorak	Li	Al	Fe	Sr	Ti	Rb	V	Cs	Tl	U
K2-1	39,0	30314	17282	394	1922	57,2	64,7	4,99	0,44	1,88
K2-2	38,2	30779	17555	407	2032	57,4	66,9	5,02	0,44	1,97
K2-3	35,5	29614	16938	407	1757	55,9	63,5	4,75	0,43	2,42
K2-4	36,6	29895	17354	427	1935	58,4	64,6	4,93	0,46	2,58
K2-5	37,8	30538	17234	390	1968	59,6	70,8	5,15	0,48	3,21
K2-6	37,4	30221	17290	405	1955	58,2	71,3	5,19	0,47	3,12
K2-7	34,8	27671	15739	361	1784	53,6	64,2	4,64	0,43	2,85
K2-10	44,5	35379	18574	371	2160	68,9	73,8	6,00	0,54	2,70
K7-1	25,5	22079	12661	368	1456	40,7	51,3	3,41	0,42	2,05
K7-2	27,8	23703	13604	297	1587	43,7	55,2	3,76	0,47	2,66
K7-3	26,9	23258	12552	290	1302	42,3	49,2	3,59	0,46	2,69
K7-4	26,8	23558	13036	282	1539	41,8	52,7	3,54	0,47	2,82
K7-5	25,5	23220	13230	284	1793	41,3	51,5	3,51	0,49	2,94
K7-6	24,3	22153	12765	277	1724	39,9	49,2	3,33	0,46	2,92
K7-7	24,7	22480	12580	281	1575	40,6	49,3	3,41	0,48	2,89
K7-8	24,6	21773	12464	293	1699	40,1	48,6	3,37	0,49	3,23
K7-9	24,5	22088	12287	294	1087	39,4	47,2	3,31	0,49	3,17
K23-1	24,4	20943	14246	624	1423	39,4	52,3	3,53	0,36	2,19
K23-2	29,3	24060	14811	508	1605	45,9	55,4	4,23	0,43	3,09
K23-3	28,2	22276	14177	493	1470	42,8	51,3	3,86	0,39	2,70
K23-4	32,3	22738	15329	427	1663	49,2	58,8	4,48	0,44	3,17
K23-5	32,6	23835	15941	444	1740	52,2	63,9	4,84	0,49	3,34
K23-6	30,5	21867	15220	513	1637	48,1	59,5	4,42	0,43	2,82
K23-7	32,5	22853	15823	442	1660	51,2	60,9	4,72	0,47	2,92
K23-11	33,3	25180	15177	485	1601	54,1	60,8	4,88	0,48	2,50

### c) Redoks potencijal i pH u sedimentu

Sedimentne jezgre za određivanje pH i redoks potencijala u sedimentu uzorkovane su gravitacijskim korerom Uwitec s akrilnim korerima u kojima je na svakih 1 cm izbušena rupa za ulaz elektrode (Sl. II-5). Prije uzorkovanja rupe u koreru su prekrivene ljepljivom trakom tipa „power tape“.



**Slika II-5. Uzorkovanje sedimentnih jezgara za određivanje pH i redoks potencijala**



Prilikom mjerenja pH i redoks potencijala u sedimentu, ljepljiva traka se buši redom od površine prema dubljim dijelovima sedimentne jezgre, te su njoj instrumentom Mettler MP 120 i pripadajućim sondama mjeri pH i redoks (Slika II-6).



*Slika II-6. Mjerenje pH i redoks potencijala u sedimentu*

Rezultati mjerenja pH i redoks vrijednosti u tri sedimentne kolone prikazani su u tablici II-5.

**Tablica II-5** pH i redoks potencijal u prvih 10 cm sedimenta

Dubina (cm)	KZ 7		KZ 9		KZ 12	
	pH	redoks (mV)	pH	redoks (mV)	pH	redoks (mV)
0	7,62	-90	7,57	75	7,55	100
1	7,78	-120	7,67	-299	7,67	-102
2	7,77	-420	7,87	-223	7,77	-310
3	7,78	-472	7,88	-268	7,77	-416
4	7,87	-497	7,91	-385	7,91	-430
5	7,87	-475	7,90	-426	7,89	-435
6	7,86	-496	7,92	-421	7,90	-409
7	7,85	-483	7,90	-421	7,92	-412
8	7,92	-494	7,87	-410	7,87	-401
9	7,91	-484	7,89	-415	7,89	-387
10	7,87	-495	7,91	-417	7,91	-385

## d) Radionuklidi ( $^{137}\text{Cs}$ , $^{238}\text{U}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{40}\text{K}$ ) u sedimentu

Nestabilne atomske jezgre nazivamo radionuklidima. U okolišu se javlja više od 60 prirodnih radionuklida. Oni s dugačkim vremenom poluraspada (npr. uran) koje danas susrećemo u okolišu, sastavni su dio planeta Zemlje od njenog nastanka. Smješteni su u dubljim dijelovima Zemljine kore, te magmatskim procesima (intruzivnim i efuzivnim) dolaze bliže Zemljinoj površini i tako dospijevaju u vodu i atmosferu, ugrađujući se pri tome i u biosferu.

Danas prirodne radionuklide nalazimo u padalinama, površinskim i podzemnim vodama, morima i oceanima, a samim time i u bioti.

Prirodni radionuklidi (redni broj  $\geq 83$ ) mogu se grupirati u četiri radioaktivna niza: uranov, aktinijev, neptunijev i torijev. Vrijeme poluraspada najdužeg živućeg člana neptunijevog raspadnog niza kraće je za tri reda veličine od starosti svemira te ih kao prirodne više ne susrećemo u okolišu. Nizovi počinju primarnim dugoživućim radionuklidima ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$ ) koji se alfa ili beta raspadima preko sekundarnih članova niza raspadaju te završavaju nekim od stabilnih izotopa olova (Barišić, 1988; Barišić, 1993). Za ovo istraživanje određene su aktivnosti nekih radionuklida iz uranovog i torijevog niza.

Iz uranovog niza mjerena je aktivnost početnog člana  $^{238}\text{U}$  s vremenom poluraspada od  $4,5 \times 10^9$  godina, te  $^{226}\text{Ra}$  s vremenom poluraspada od 1600 godina (Barišić, 1993).

U morima i oceanima aktivnost  $^{238}\text{U}$  je relativno ujednačena i iznosi prosječno  $40,7 \text{ Bqm}^{-3}$  (Bloch, 1980), a njegove koncentracije u pornoj vodi su između 4 i  $120 \mu\text{gL}^{-1}$  (Kniewald i Branica, 1988).

Otopljene uranske vrste u morskoj vodi ne pokazuju izraženiju tendenciju vezanja na čestice tako da je manje od 0,1% ukupnog urana u svjetskim morima i oceanima vezano na čestice i to većinom u labilne komplekse (Hirose i Sagimura, 1991).

Aktivnost  $^{238}\text{U}$  od  $12,45 \text{ Bqkg}^{-1}$  suhe mase odgovara koncentraciji od 1 ppm urana (Barišić, 1996).

Koncentracije  $^{226}\text{Ra}$  i ostalih radionuklida uranovog niza u morskoj vodi niže su od koncentracija urana (Szabo, 1967). Obzirom na izraženi štetni utjecaj radona ( $^{222}\text{Rn}$ ) na ljudsko zdravlje, vrlo bitno je poznavanje njegovog neposrednog prethodnika ( $^{226}\text{Ra}$ ) u raspadnom nizu urana (Barišić, 1993).

Iz torijevog niza mjerena je aktivnost početnog člana  $^{232}\text{Th}$  s vremenom poluraspada od  $1,4 \times 10^{10}$  godina (Barišić, 1993).

Koncentracije  $^{232}\text{Th}$  u slatkim vodama su vrlo niske zbog njegove slabe topivosti pri normalnim uvjetima te ga u vodotocima susrećemo skoro isključivo na suspendiranim česticama (Leiser i Hill, 1992). Kao

posljedica izuzetno niske topivosti torija u vodama, aktivnost  $^{232}\text{Th}$  otopljenog u morskoj vodi iznosi svega nekoliko tisućitih dijelova  $\text{Bq m}^{-3}$  (Barišić, 1993). Aktivnost  $^{232}\text{Th}$  od  $4,06 \text{ Bq kg}^{-1}$  suhe mase odgovara koncentraciji od 1 ppm torija (Barišić, 1996). Prosječne koncentracija torija u Zemljinoj kori su 8 ppm, u granitima 20 ppm, u bazaltima 1,5 ppm, u šejlovima 12 ppm, u pješčenjacima 1,7 ppm, u tlima 5 ppm, a u karbonatima 1,7 ppm (Prohić, 1998).

Zastupljenost prirodnog izotopa kalija ( $^{40}\text{K}$ ) kao beta-gama emitera s vremenom poluraspada  $1,28 \times 10^9$  godina, u sedimentima približno je proporcionalna zastupljenosti minerala glina. Koncentracije  $^{40}\text{K}$  su najčešće nešto manje kada su sedimenti bogati organskom tvari. Aktivnosti  $^{40}\text{K}$  vrlo često premašuju 50% ukupne radioaktivnosti prisutne u tlu, za razliku od minerala i stijena u kojima je rjeđe zastupljen. Aktivnost izotopa  $^{40}\text{K}$  od  $309,28 \text{ Bq kg}^{-1}$  suhe mase odgovara koncentraciji ukupnog kalija od 1% (Barišić, 1996). Prosječne koncentracije kalija u karbonatima su 0,47 ppm (Prohić, 1998).

Za razliku od prirodnih, umjetni ili antropogeni radionuklidi nastaju ljudskim djelovanjem. Kao najčešći izvori navode se nuklearne eksplozije (testne), te rad i havarije nuklearnih reaktora.

Antropogeni radionuklid  $^{137}\text{Cs}$  s vremenom poluraspada 30,17 godina je u prirodni okoliš prvi puta dospio tijekom atmosferskih atomskih eksplozija 1945. godine.

Prva globalna depozicija  $^{137}\text{Cs}$  događa se tijekom razdoblja intenzivnog atmosferskog testiranja nuklearnog oružja (1951.-1958.) s maksimumom 1957.-1958. (Norris i Arkin, 1998). Još izraženiji maksimum uslijedio je tijekom 1961. i 1962. godine kada dolazi do novog razdoblja intenzivnog testiranja atomskog oružja (Norris i Arkin, 1998).

Za naše krajeve najznačajnije je posljednje veliko ispuštanje  $^{137}\text{Cs}$  u atmosferu koje se je dogodilo prilikom havarije reaktora nuklearne elektrane u Černobilu 26. travnja 1986. godine. Tada je u okoliš otpušteno  $1,85 \times 10^{18} \text{ Bq}$  umjetnih radionuklida bez plemenitih plinova (Lulić i sur., 1990).

U zavisnosti od količine padalina tih dana i koncentracije  $^{137}\text{Cs}$  u njima, aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  na tlu su varirale u odnosu 1:50, dok taj omjer prije havarije u Černobilu nije prelazio omjer 1:3.

Rezultati aktivnosti radionuklida u sedimentima Kaštelanskog zaljeva prikazani su u Tablici II-6.

Tablici II-6. Aktivnosti radionuklida (Bq/kg) suhe mase (Lovrenčić, 2011)

	<sup>40</sup> K	<sup>232</sup> Th	<sup>137</sup> Cs	<sup>226</sup> Ra	<sup>238</sup> U
KZ 2/1	388±23	18,8±1,1	6,4±1,0	25,6±1,5	27,2±5,4
KZ 2/2	337±18	17,0±1,0	5,8±0,7	21,4±1,2	26,6±4,1
KZ 2/3	313±19	18,0±1,1	5,2±0,8	21,4±1,3	35,1±5,0
KZ 2/4	332±18	18,6±1,1	4,5±0,7	20,3±1,2	28,5±4,4
KZ 2/5	365±19	21,5±1,2	2,7±0,6	20,8±1,2	22,7±4,1
KZ 2/6	353±19	20,4±1,1	1,6±0,7	18,4±1,2	24,9±4,3
KZ 2/7	302±17	18,3±1,1	1,2±0,7	18,0±1,1	26,9±4,3
KZ 2/8	271±16	17,0±1,0	< 0,2	15,4±1,1	23,3±4,1
KZ 7/1	355±24	20,3±1,6	8,0±1,2	17,4±1,9	34±11
KZ 7/2	341±21	20,5±1,4	9,8±1,1	19,3±1,7	38,4±9,2
Kz 7/3	344±20	22,3±1,2	9,8±0,7	26,1±1,3	32,5±4,9
KZ 7/4	378±21	19,2±1	9,8±1,0	29,0±1,6	31,6±5,2
KZ 7/5	362±20	23,3±1,0	5,7±1,0	26,4±1,4	29,7±4,8
KZ 7/6	377±21	24,1±1,3	2,4±0,7	25,4±1,5	26,8±4,5
KZ 7/7	376±21	27,0±1,4	1,4±0,4	26,6±1,4	21,3±4,9
KZ 7/8	382±20	26,4±1,3	1,4±0,7	23,4±1,4	23,5±4,5
KZ 9/1	352±26	16,1±1,6	8,1±1,3	21,5±2,3	30±12
KZ 9/2	311±26	17,0±1,8	9,4±1,6	23,5±2,6	39±14
KZ 9/3	339±25	17,3±1,6	11,6±1,4	28,6±2,3	46±13
KZ 9/4	328±24	17,3±1,6	7,3±1,3	23,7±2,1	46±10
KZ 9/5	271±20	16,5±1,3	3,8±0,9	18,1±1,7	52±10
KZ 9/6	326±23	22,1±1,6	6,5±1,1	20,3±1,8	37±11
KZ 9/7	352±21	22,8±1,6	8,8±1,0	21,3±1,6	44±9
KZ 9/8	341±19	21,7±1,4	1,5±0,8	19,3±1,4	32±8
KZ 11/1	249±11	15,5±1,1	3,0±0,7	19,2±1,4	22,3±7,6
KZ 11/2	267±16	14,5±1,1	4,1±0,6	16,8±1,3	26,1±8,6
KZ 11/3	301±17	18,1±1,2	3,7±0,5	18,3±1,3	36±7,4
KZ 11/4	308±17	17,7±1,2	2,4±0,7	16,7±1,2	31±7,2
KZ 11/5	336±19	21,0±1,4	1,3±0,7	19,3±1,4	43±8,4
KZ 11/6	311±17	19,8±1,2	1,3±0,5	15,9±1,2	37,9±6,8
KZ 11/7	328±18	20,9±1,3	1,0±0,6	18,4±1,3	43±7,3
KZ 11/8	269±17	18,5±1,4	< 0,6	17,0±1,4	33,7±8,0

KZ 15/1	442±27	24,9±1,8	6,7±1,4	19,8±2,1	40±11
KZ 15/2	437±23	22,4±1,5	6,9±0,9	18,6±1,6	31,5±7,9
KZ 15/3	435±23	24,0±1,5	6,2±0,7	19,4±1,6	32,2±7,6
KZ 15/4	411±22	26,4±1,6	3,2±0,9	17,9±1,5	32,2±7,6
KZ 15/5	465±24	29,6±1,8	2,4±1,1	19,9±1,7	39,6±9,3
KZ 15/6	447±22	26,8±1,5	0,6±0,7	17,7±1,4	32,7±7,5
KZ 15/7	421±21	26,0±1,4	0,5±0,7	15,9±1,3	26±7
KZ 15/8	390±20	25,0±1,4	< 0,4	15,9±1,3	31±8
KZ 15/9	390±20	25,0±1,4	< 0,4	15,9±1,3	31±8
KZ 23/1	187±12	11,6±0,9	2,8±0,6	20,4±1,2	22,0±5,8
KZ 23/2	167±11	11,2±0,8	2,4±0,4	16,7±1,1	16,4±5,3
KZ 23/3	192±11	13,3±0,8	1,1±0,3	14,4±0,9	16,7±4,7
KZ 23/4	188±12	13,8±0,9	0,4±0,5	14,1±1,0	16,2±5,1
KZ 23/5	148±10	12,0±0,8	< 0,3	10,8±0,9	20,1±4,8
KZ 23/6	153±11	13,9±0,9	< 0,3	12,9±1,0	17,1±5,3
KZ 23/7	116±9	10,6±0,8	< 0,3	12,6±0,9	18,9±5,0
KZ 23/8	107±9	10,5±0,7	< 0,3	14,5±1,0	35,1±5,3
KZ 25/1	93±27	10,5±2,0	< 1,3	22,2±1,3	29±24
KZ 25/2	114±17	11,4±1,4	0,8±1,1	22,5±1,4	29±12

## e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu

Policiklički aromatski ugljikovodici su jedna od najrasprostranjenijih organskih zagađivala. To su organski spojevi koji nastaju izgaranjem organske tvari tijekom različitih industrijskih procesa i u domaćinstvu, a građeni su od dva ili više aromatskih prstena. Lipofilni su i slabo topljivi u vodi, nestabilni, osjetljivi na svjetlo, a otporni na toplinu i koroziju.

Kao kemijski spoj, policiklički aromatski ugljikovodik je bilo koji spoj građen od ugljika i vodika povezanih u više aromatskih prstenova. Prema tome, spojeva koji su tako građeni može biti beskonačno mnogo. Međutim, samo manji broj pronađen je u prirodi i/ili sintetiziran u laboratoriju, većinom građeni od tri, četiri ili pet prstenova. Iako benzen ima slična kemijska i toksična svojstva kao PAH-ovi, te se može u tom aspektu promatrati kao i PAH-ovi, ne pripada u skupinu PAH spojeva jer ima samo jedan aromatski prsten. Najjednostavniji složeni aromatski ugljikovodik je naftalen, a građen je od 2 povezana aromatska prstena. Po nekim autorima naftalen također nije PAH spoj, već su to samo oni koji imaju 3 ili više prstenova u strukturi. Fenantren i antracen se sastoje od 3 aromatska prstena pa se smatraju najjednostavnijim PAH-ovima.

Uzorkovanje sedimenta za određivanje koncentracije PAH-ova obavljeno je skupa s uzorkovanjem sedimenta za analizu toksičnih metala. Uzorak sedimenta je osušen na 40°C, nakon čega je prosijan kroz sito promjera 2mm za analizu PAH-ova.

Analize su obavljene vlastitim metodama M 160-200, Izdanje 1, od 13.11.2019. (Alebić-Juretić; 2011) u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije u Zdravstveno-ekološkom odjelu. A dobiveni rezultati prikazani su u tablici II-7, II-8 i II-9.

**Tablica II-7. Koncentracija PAH-ova ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) u sedimentnoj koloni postaje KZ 2 s ocjenama zagađenja (Bakke i sur., 2010).**

	KZ 2/1	KZ 2/2	KZ 2/3	KZ 2/4	KZ 2/5	KZ 2/6	KZ 2/7
<b>Naftalen</b>	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
<b>Acenaftilen</b>	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
<b>Acenafen</b>	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
<b>Fluoren</b>	1,26	<1,00	<1,00	1,18	1,35	<1,00	1,17
<b>Fenantren</b>	20,90	8,02	13,80	13,80	14,80	11,00	12,30
<b>Antracen</b>	3,48	1,00	1,88	1,79	1,85	1,23	1,34
<b>Fluoranten</b>	35,70	12,70	21,80	24,60	18,20	17,20	15,60
<b>Piren</b>	33,60	12,50	22,70	23,90	20,40	18,10	16,90
<b>Benzo(a)antracen</b>	11,50	4,29	5,88	7,93	4,75	4,70	3,44
<b>Krizen</b>	10,80	4,06	5,39	7,21	5,06	4,29	3,26
<b>Benzo(b)fluoranten</b>	15,20	5,66	8,24	11,90	6,86	6,41	4,37
<b>Benzo(k)fluoranten</b>	18,00	7,21	10,20	11,60	8,59	8,28	7,18
<b>Benzo(a)piren</b>	7,34	2,56	4,28	4,30	4,44	3,34	2,69
<b>Dibenzo(a,h)antracen</b>	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
<b>Benzo(h,g,i)perilen</b>	2,38	<1,00	1,37	2,03	1,40	1,19	<1,00
<b>Indeno(1,2,3-cd)piren</b>	4,55	1,35	2,50	4,25	2,78	2,24	1,46



**Tablica II-8. Koncentracija PAH-ova ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) u sedimentnoj koloni postaje KZ 7 s ocjenama zagađenja (Bakke i sur., 2010).**

	KZ 7/1	KZ 7/2	KZ 7/3	KZ 7/4	KZ 7/5	KZ 7/6	KZ 7/7	KZ 7/8	KZ 7/9
<b>Naftalen</b>	<1,00	<1,00	3,32	3,42	3,17	3,02	3,50	2,74	2,67
<b>Acenaftilen</b>	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
<b>Acenafen</b>	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
<b>Fluoren</b>	1,65	<1,00	1,82	1,65	2,82	1,37	1,69	1,38	2,35
<b>Fenantren</b>	16,3	10,3	16,0	15,2	28	13,3	12,7	12,1	15,7
<b>Antracen</b>	2,43	1,4	2,61	1,83	4,46	2,19	1,91	1,72	2,91
<b>Fluoranten</b>	26,2	19,9	28,8	28,7	45,3	23,2	26,8	23,6	30,3
<b>Piren</b>	26,2	19,4	24,0	25,7	38,2	20,5	23,8	20,5	25,4
<b>Benzo(a)antracen</b>	8,2	6,1	11,3	10,8	12,7	7,54	9,85	10,8	12,3
<b>Krizen</b>	9,96	5,97	12	10,9	11,6	6,17	8,22	9,68	10,7
<b>Benzo(b)fluoranten</b>	27,7	6,69	15	16,8	15,4	9,41	13,3	15,8	17,5
<b>Benzo(k)fluoranten</b>	15,2	7,65	18,3	12,8	12,6	9,68	12,2	11,5	13,3
<b>Benzo(a)piren</b>	7,01	2,37	4,24	5,42	6,19	3,2	5,1	7,57	7,82
<b>Dibenzo(a,h)antracen</b>	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
<b>Benzo(h,g,i)perilen</b>	2,88	1,24	2,67	4,13	3,56	1,81	3,51	3,63	3,72
<b>Indeno(1,2,3-cd)piren</b>	4,04	1,42	4,38	6,97	6,95	2,61	6,26	5,34	5,42

**Tablica II-9. Koncentracija PAH-ova ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) u sedimentnoj koloni postaje KZ 9 i KZ23 s ocjenama zagađenja (Bakke i sur., 2010).**

	KZ 9/1	KZ 9/2	KZ 9/18	KZ 23/1	KZ 23/2	KZ 23/3	KZ 23/4	KZ 23/5	KZ 23/11
<b>Naftalen</b>	2,96	4,88	3,03	2,52	2,54	3,12	2,58	2,65	2,21
<b>Acenaftilen</b>	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
<b>Acenafen</b>	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
<b>Fluoren</b>	3,86	5,64	2,54	<1,00	1,18	2,57	<1,00	2,15	<1,00
<b>Fenantren</b>	31,2	45,0	19,1	10,0	10,9	19,2	7,4	20,0	4,35
<b>Antracen</b>	6,71	8,32	3,73	1,16	1,46	3,37	1,35	2,8	<1,00
<b>Fluoranten</b>	57,3	74,5	28,3	20,7	19,5	24,1	15,0	27,8	5,5
<b>Piren</b>	52,1	72,7	27,1	18,9	16,9	21,0	11,8	23,8	4,1
<b>Benzo(a)antracen</b>	31,2	30,6	<1,00	8,28	9,55	11,5	7,89	11,0	2,67
<b>Krizen</b>	27,8	34,7	<1,00	11	9,35	10,3	7,08	12,2	2,65
<b>Benzo(b)fluoranten</b>	38,7	33,9	19,9	19,1	13,8	17,2	10,3	14,8	3,87
<b>Benzo(k)fluoranten</b>	35,7	30,2	16,9	12,6	11,2	15,8	9,25	11,6	3,63
<b>Benzo(a)piren</b>	27,4	24,7	6,22	10	8,28	8,88	8,3	9,6	2,8
<b>Dibenzo(a,h)antracen</b>	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
<b>Benzo(h,g,i)perilen</b>	9,66	8,68	1,72	5,18	5,56	3,55	3,31	4,3	1,38
<b>Indeno(1,2,3-cd)piren</b>	12,9	10,8	2,17	9,84	9,72	3,9	4,36	6,1	2,16

S obzirom da u zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama fenola, mineralnih ulja i PAH-ova u sedimentu, za procjenu rizika njihovog štetnog djelovanja korištene su smjernice za kvalitetu morskog sedimenta (Sediment Quality Guidelines, SQG) navedene u radu Burtona iz 2002 godine i Bokke i suradnika iz 2010.

Prema tim smjernicama koncentracije pojedinih PAH-ova u sedimentu Kaštelanskog zaljeva su nešto povišene, ali nisu zabrinjavajuće.

## f) Koncentracija organske tvari u sedimentu

Uzorci sedimenta za određivanje koncentracije ukupne organske tvari su uzorkovani u svibnju i lipnju 2020. te su u analizirani u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković iz Zagreba, a dobiveni rezultati prikazani su u tablici II-10.

**Tablica II-10. Koncentracije organskog ugljika (%)**

Uzorak	Koncentracija organske tvari (%)	Uzorak	Koncentracija organske tvari (%)
KZ 2/1	2,1	KZ 8/1	3,1
KZ 2/2	2,1	KZ 8/2	3,1
KZ 2/3	2,4	KZ 8/3	2,8
KZ 2/4	2,2	KZ 8/4	2,6
KZ 2/5	2,5	KZ 8/5	2,5
KZ 2/6	2,7	KZ 8/6	2,9
KZ 2/7	2,7	KZ 8/7	2,2
KZ 7/1	3,1	KZ 23/1	2,1
KZ 7/2	3,1	KZ 23/2	2,2
KZ 7/3	3,2	KZ 23/3	2,4
KZ 7/4	2,7	KZ 23/4	2,3
KZ 7/5	2,1	KZ 23/5	2,2
KZ 7/6	2,2	KZ 23/6	2,8
KZ 7/7	2,5	KZ 23/7	3,2
KZ 7/8	2,5	KZ 6/1	3,2
KZ 7/9	2,8	KZ 6/2	3,2
KZ 7/10	3,2	KZ 6/3	3,1
KZ 7/11	3,3	KZ 6/4	3,0
KZ 9/1	2,6	KZ 6/5	2,9
KZ 9/2	2,5	KZ 6/6	2,9
KZ 9/3	2,2	KZ 6/7	2,2
KZ 9/4	2,1	KZ 12/1	2,4
KZ 9/5	3,2	KZ 12/2	2,4
KZ 9/6	3,1	KZ 12/3	2,4
KZ 9/7	2,0	KZ 12/4	2,7

## g) Koncentracija organokositrovih spojeva (tributilkositar-TBT, dibutilkositar-DBT i monobutilkositar-MBT) u površinskom sedimentu

U 7 uzoraka sedimenta provedeno je analitičko određivanje butilkositrovih spojeva (tributilkositar (TBT), dibutikositar (DBT) i monobutilkositar (MBT)). Uzorci su analizirani u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i keminamiku nanočestica na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

### **Analitička metoda**

Ekstrakcija butilkositrovih spojeva provedena je iz 2 g suhog, usitnjenog i homogeniziranog sedimenta upotrebom octene kiseline i ultrasoničnog miješanja, a kao derivatizirajući reagens korišten je natrijev tetraetilborat. Derivatizirani spojevi ekstrahirani su u organsko otapalo (heksan).

Koncentracija butilkositrovih spojeva određena je metodom plinske kromatografije s pulsno-plamenom fotometrijskom detekcijom (GC-PFPD). Korištena je metoda kalibracije sa standardnim dodatkom, a kontrola kvalitete mjerenja provedena je istovremenim određivanjem koncentracije u odgovarajućem certificiranom referentnom materijalu

Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici II-11.

**Tablica II-11. Koncentracija TBT ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) u sedimentima Kaštelanskog zaljeva s ocjenama zagađenja (Bakke i sur., 2010)**

uzorak	TBT	Ocjena zagađenja prema Bakke i sur. (2010)
2/1	21,6	loše (IV. kategorija)
2/2	24,6	loše (IV. kategorija)
2/3	19,5	umjereno (III. kategorija)
2/4	24,4	loše (IV. kategorija)
2/5	11,8	umjereno (III. kategorija)
2/6	10,8	umjereno (III. kategorija)
2/7	13,4	umjereno (III. kategorija)
23/1	11,3	umjereno (III. kategorija)
23/2	16,9	umjereno (III. kategorija)
23/3	103,9	jako loše (V. kategorija)
23/4	24,7	loše (IV. kategorija)
23/5	16,4	umjereno (III. kategorija)
23/11	1,6	dobro (II. kategorija)
7/1	17,5	umjereno (III. kategorija)
7/2	18,5	umjereno (III. kategorija)
7/3	20,6	loše (IV. kategorija)
7/4	21,6	loše (IV. kategorija)
7/5	20,4	loše (IV. kategorija)
7/6	38,4	loše (IV. kategorija)
7/7	105,6	jako loše (V. kategorija)
7/8	58,1	loše (IV. kategorija)
7/9	46,1	loše (IV. kategorija)
9/1	332,7	jako loše (V. kategorija)
9/2	383,1	jako loše (V. kategorija)
9/18	333,0	jako loše (V. kategorija)

## h) Mikrobiološka analiza sedimenta

Uzorci sedimenta za mikrobiološke analize su uzorkovani u svibnju i lipnju 2020. te su analizirani u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković iz Zagreba.

### Materijali i metode

#### **Izolacija DNA**

DNA iz uzoraka je izoliran pomoću Qiagen Power soil kitta slijedeći uputstva. Potom fragment gena za 16S rRNA (regija V3-V4) umnožen je PCR-om koristeći posebno dizajnirane početnice koje su sadržavale na 5' kraj genski specifičnih sljedova (27Fmod i 519Rmodbio) vezane barkod sljedove, specifične za svaki uzorak, na koje su se nastavljali adapterski sljedovi, potrebni za vezivanje na agarozne granule. PCR volumena 25 µl sadržavao je: 1X Green GoTaq Flexi pufer za PCR, 1,5 mM MgCl<sub>2</sub>, 0,2 mM smjesu NTP-a, 0,15 mg goveđeg serumskog albumina (BSA, engl. Bovine Serum Albumine), 0,2 µM svake početnice, 0,625 U Taq polimeraze (GoTaq Flexi DNA Polymerase, Promega, SAD). Program umnažanja započinjao je preddenaturacijom 5 min na 95°C, nastavljao se s 30 ciklusa koji su se sastojali od: denaturacije 40 s na 94°C, sparivanja početnica 40 s na 53°C i produljenja lanca 1 min na 70°C, te je završavao konačnim produljenjem lanca 10 min na 70°C. Poznata je sklonost PCR-a k neravnomjernom umnažanju određenog nukleotidnog slijeda u slučajevima kada kalup predstavlja populacija različitih molekula DNA.

Kako bi se smanjio utjecaj PCR-a k neravnomjernom umnažanju određenog nukleotidnog slijeda, kada kalup predstavlja populacija različitih molekula DNA, svaki je uzorak umnožen u četiri zasebne reakcije.

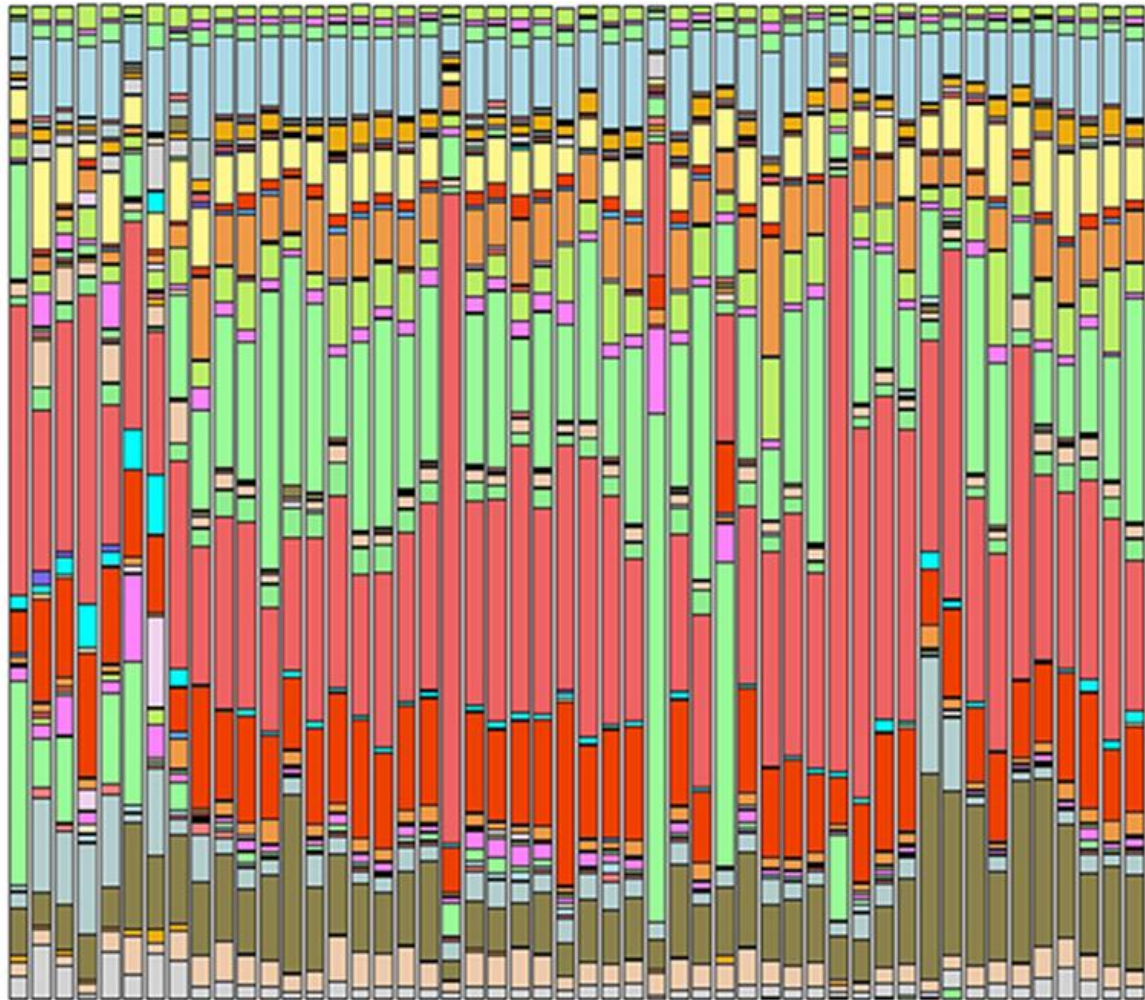
Umnoženi produkti su skupljeni, pročišćeni koristeći Wizard SV Gel and PCR Clean-Up System (Promega, SAD) i poslani na pirosekvenciranje u Eurofins (Ebersberg, Njemačka).

#### **Analiza nukleotidnih sljedova gena za 16S rRNA**

SFF datoteke (engl. Standard Flowgram Format) ekstrahirane su pomoću sff\_extract skripte (dostupno na [http://bioinf.comav.upv.es/sff\\_extract/index.html](http://bioinf.comav.upv.es/sff_extract/index.html)) koristeći sff\_extract -c naredbu koja omogućuje provjeru kvalitete nukleotidnih sljedova prilikom ekstrakcije. Datoteke fasta sortirane su na temelju ugrađenih barkod sljedova u zasebne datoteke koristeći softver mothur. Nukleotidni sljedovi koji se nisu u potpunosti podudarali s nukleotidnim slijedom barkoda ili genski specifične lijeve početnice odstranjeni su u koraku sortiranja. Dobivene fasta datoteke koje su sadržavale sve sekvencirane nukleotidne sljedove specifične za pojedini uzorak procesirane su prema Ionescu i sur., 2012 SILVAngs softverom (<https://www.arb-silva.de/ngs>). Ukratko, nukleotidni sljedovi srađnjeni su sa SILVA bazom nukleotidnih sljedova (SILVA small-subunit [SSU] rRNA SEED) koristeći softver SINA (engl. SILVA Incremental Aligner). Sljedovi s lošom kvalitetom srađnjenja (SINA: identitet srađnjenja manji od 50 i

rezultat sravnjenja manji od 40) odstranjeni su kao potencijalne kontaminacije ili artefakti. Dodatno, odstranjeni su svi nukleotidni sljedovi kraći od 200 pb, s više od 2% višeznačnih nukleotida ili s više od 2% homopolimera. Identificirani su identični nukleotidni sljedovi (proces dereplikacije) i grupirani u OTU-e na 97% identiteta slijeda koristeći program cd-hit-est (verzija 3.1.2; <http://www.bioinformatics.org/cd-hit>) u accurate načinu rada ignorirajući nesravnjene dijelove.

Reprezentativni nukleotidni slijed svakog OTU-a klasificiran je usporedbom s bazom SILVA SSU Ref (verzija 115; <http://www.arb-silva.de>) koristeći BLASTn softver (verzija 2.2.22+ ili 2.2.28+; <http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>) uz standardne postavke.



- |                         |                       |                                 |
|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| ■ AEGEAN-245            | ■ Flavobacteriia      | ■ Pla3_lineage                  |
| ■ Acidimicrobia         | ■ Fusobacteria        | ■ Ipla4_lineag                  |
| ■ Acidobacteria         | ■ Gammaproteobacteria | ■ Planctomycetacia              |
| ■ Actinobacteria        | ■ Gemmatimonadetes    | ■ Proteobacteria_Incertae_Sedis |
| ■ Alphaproteobacteria   | ■ Group_C3            | ■ S085                          |
| ■ Anaerolineae          | ■ Holophagae          | ■ SAR202_clade                  |
| ■ Ardicatenia           | ■ Lgnavibacteria      | ■ Soil_Crenarchaeotic_Group(SC) |
| ■ BD7-11                | ■ JG30-KFCM66         | ■ Sphingobacteriia              |
| ■ Bacilli               | ■ TB23                | ■ Spirochaetes                  |
| ■ Bacteroidia           | ■ KD4-96              | ■ Subgroup_22                   |
| ■ Betaproteobacteria    | ■ MSB-5B2             | ■ Thermoleophilii               |
| ■ Caldilineae           | ■ Marine_Group_1      | ■ Thermoplasmata                |
| ■ Clostridia            | ■ Nitrospira          | ■ Verrucomicrobiae              |
| ■ Cyanobacteria         | ■ Nitrospira          | ■ unclassified                  |
| ■ Cytophagia            | ■ OM190               | ■ uncultured                    |
| ■ Deinococci            | ■ OPB35_soil_group    | ■ unidentified_bacterium_wb1_H1 |
| ■ Deltaproteobacteria   | ■ Opitutae            | ■ vadinHA49                     |
| ■ Epsilonproteobacteria | ■ Phycitphaerae       | ■ Other                         |

Slika II-7. Uzorci kod DNA analize



## i) obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

### a) Granulometrijska analiza sedimenata

Granulometrijska analiza pokazala je očekivane rezultate tj. da je većina čestica (>50%) veličine mulja (< 0,063 mm) s time da postaje KZ 2, KZ 7 i KZ8 imaju i više od 70% čestica veličine mulja. To ukazuje na nisku energiju vode. Čestica veličine pijeska (2mm < i > 0,063 mm) ima od 20 do 40 %, dok čestica šljunka (>2mm) ima najčešće ispod 10%. Međutim u sloju od 6 do 8 cm na postaji KZ12 ima više od 20% šljunka.

### b) Koncentracije toksičnih metala (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Sn, Ni, Co) u sedimentu

Obzirom da je akvatorij Kaštelanskog zaljeva duže vrijeme poznat kao područje izrazito onečišćen s živom posebna pažnja obraćena je na analizu koncentracija žive u sedimentima Kaštelanskog zaljeva, te su uzorkovane tri sedimentne kolone (KZ 2, KZ 7 i KZ 23). Postaje KZ 2 i KZ 23 su locirane u neposrednoj blizini ispusta bivše tvornice Jugovinil, kasnije Adriachem kao glavnog izvora žive za morski okoliš Kaštelanskog zaljeva. Postaja KZ 7 locirana je na ušću rijeke Jadro kao još jednog potencijalnog izvora žive za morski okoliš. Izmjerene koncentracije žive u sedimentu su nekoliko puta više od ERL granica kada su vjerojatne negativne posljedice tako da možemo neosporno tvrditi da živa ima negativan utjecaj na živi svijet Kaštelanskog zaljeva. Posebno je zabrinjavajuće što su koncentracije još uvijek nakon toliko godina još vrlo visoke u površinskom sedimentu i tako lako dostupne organizmima.

Glavni izvor žive za okoliš Kaštelanskog zaljeva je kako je već navedeno bivša tvornica Jugovnila. U ruševini tvornice ostale su prolivene nepoznate količine žive po tlu (Slika II-8). Kako u krug tvornice nije moguće ući, sadašnje stanje nije bilo moguće provjeriti, ali u svakom slučaju nužna je **hitna sanacija** područja bivše tvornice od ostataka žive. Kako se živa dalje širi pretežno zrakom predstavlja permanentnu opasnost za okolno stanovništvo.



**Slika II-8.** *kapljice žive na tlu tvornice (2005)*

Od ostalih toksičnih metala, najviše zabrinjavajuće su povišene koncentracije nikla koje su kao i kod žive najviše u blizini ispusta bivše tvornice Jugovinil. Uz nikal, pronađene su i povišene koncentracije bakra i kroma, ali s manjim potencijalom za ugrozu živog svijeta Kaštelanskog zaljeva.

### **c) Redoks potencijal i pH u sedimentu**

Redoks potencijal u stupcu sedimenta na sve tri lokacije ukazuje reduktivne uvijete u sedimentu već od njegove same površine, što indicira povećani unos organske tvari. Raspodjela pH vrijednosti je više-manje jednolika.

### **d) Radionuklidi ( $^{137}\text{Cs}$ , $^{238}\text{U}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{40}\text{K}$ ) u sedimentu**

Iz raspodjele aktivnosti radionuklida u sedimentu možemo vidjeti da s postaja KZ 23 i KZ 25 imaju manji udio terigenih glina, ali da i niti u jednom uzorku sedimenata aktivnosti radionuklida u njima ne predstavljaju opasnost za živi svijet Kaštelanskog zaljeva.

### **e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu**

S obzirom da u zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama PAH-ova u sedimentu, za procjenu rizika njihovog štetnog djelovanja korištene su smjernice za kvalitetu morskog sedimenta (Sediment Quality Guidelines, SQG) navedene u radu Burtona iz 2002 godine i Bokke i suradnika iz 2010. Prema tim smjericama koncentracije pojedinih PAH-ova u sedimentu Kaštelanskog zaljeva su nešto povišene, ali ne predstavljaju opasnost za živi svijet Kaštelanskog zaljeva.

### **f) Koncentracija organske tvari u sedimentu**

Koncentracije organskog ugljika u sedimentu kreću se od 2 do 3 % i te vrijednosti odgovaraju vrijednostima zabilježenim u drugim obalnim sedimentima zaštićenih uvala Jadranskog mora.

### **g) Koncentracija organokositrovih spojeva (tributilkositar-TBT, dibutilkositar-DBT i monobutilkositar-MBT) u površinskom sedimentu**

S obzirom da u zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama TBT u sedimentu, za procjenu rizika njegovog štetnog djelovanja korištene su Norveške vrijednosti (Bokke i sur., 2010.). Određene koncentracije TBT-a u sedimentima ukazuju na zagađeni okoliš s time da je stanje izrazito loše u sedimentima Sjeverne luka (KZ, 9), a loše kod ušća rijeke Jadro u Kaštelanski zaljev (KZ7).

#### **h) Mikrobiološka analiza sedimenta**

Bakterijske zajednice u sedimentu Kaštelanskog zaljeva predstavljaju tipične zajednice obalnih mora u kojima dominiraju *Alphaproteobacteria*, *Deltaproteobacteria*, *Bacilli*, *Clostridia* i *Gammaproteobacteria*. Povećani broj *Bacilla* u pojedinim uzorcima može biti upućivati u snažnije procese u kojima nastaju anoksične zone zbog povećanog unosa hranjivih tvari.

### III. ANALIZA VODE



## ANALIZA VODE

- a) Fizičko kemijski parametri
- b) Koncentracije toksičnih metala (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Sn, Ni, Co) u vodi
- c) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u vodi
- d) Koncentracija organske tvari u vodi
- e) Koncentracije hranjivih soli u vodi
- f) Sanitarna kvaliteta mora
- g) Zooplankton
- h) Fitoplankton
- i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

## Sažetak

Tijekom ljetne i zimske sezone u vodi istočnog dijela Kaštelanskog zaljeva obavljena su mjerenja fizičko kemijskih parametara višeparametarskom CTD sondom. Salinitet u zimskom periodu se kretao u rasponu od 29 do 38 što je i očekivano za ovo područje. Salinitet u ljetnom periodu se kretao u rasponu od 36.1 do 38.6. Niži saliniteti u površinskom sloju posljedica su miješanja morske vode sa slatkom vodom rijeke Jadro koja utječe u istočni dio zaljeva, što se posebno uočava na postaji K8 pokazujući i smjer kretanja bočate vode u površinskom sloju mora. Zasebno za svaku sezonu u uzorcima mora izmjerene su koncentracije toksičnih metala, organske tvari, policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ovi), hranjivih soli i utvrđena je sanitarna kvaliteta mora, te se stanje može okarakterizirati kao izvrsni i dobri. Lošija sanitarna kvaliteta (zadovoljavajuća) je zabilježena samo u području brodogradilišta, međutim to područje ionako nije predviđeno za kupanje. Također je ispitano stanje fito i zoo planktona. Kvalitativni sastav mrežnog zooplanktona karakterističan je za obalno i zaljevsko područje istočnog dijela srednjeg Jadrana. Izrazito dominantna skupina na svim postajama su rakovi veslonošci (Copepoda), među kojima osobito dominiraju kopepoditi i odrasle jedinke iz reda Poecilostomatoida te, s nešto manjim udjelom, razvojni stadiji i odrasle jedinke iz reda Calanoida. Uspoređujući rezultate brojnosti fitoplanktona i zastupljenosti skupina fitoplanktona tijekom zimske i ljetne sezone na istraživanim lokalitetima Kaštelanskog zaljeva uočene su velike razlike koje su uzrokovane donosom organske tvari koje je doprinijelo cvjetanju mora te smanjenju raznolikosti na tim postajama. Tijekom zimskog uzorkovanja u moru ispred brodogradilišta Brodosplit izmjerene su povišene koncentracije cinka, olova, bakra i nikla što ponovljena mjerenja nisu potvrdila, kao ni ljetno uzorkovanje. Međutim, koncentracije žive u vodi su bile konstantno povišene. Zbog višegodišnjeg korištenja žive u nekadašnjoj tvornici "Jugovinil", znatno povišene koncentracije žive u vodenom stupcu u zaljevu nisu neočekivane. S obzirom da je koncentracija Hg u obalnom području srednjeg Jadrana ok 0.6-0.7 ng/L, koncentracije u uzetim uzorcima su više za 5 do 170 puta. Iako već dugo godina nema ispuštanja žive u morski okoliš, već ranije unesene količine koje su skladištene u sedimentu predstavljaju i dalje vrlo veliku prijetnju za ekosustav Kaštelanskog zaljeva. Osim otpuštanja iz sedimenta, veliki dio žive u morski okoliš dolazi iz atmosfere zbog žive koja je prisutna u tlima u području nekadašnje tvornice. Najviše koncentracije a oba uzorkovanja izmjerene su u južnom dijelu istraživanog područja, u području brodogradilišta i postaji nasuprot luke "Lora".

## Abstract

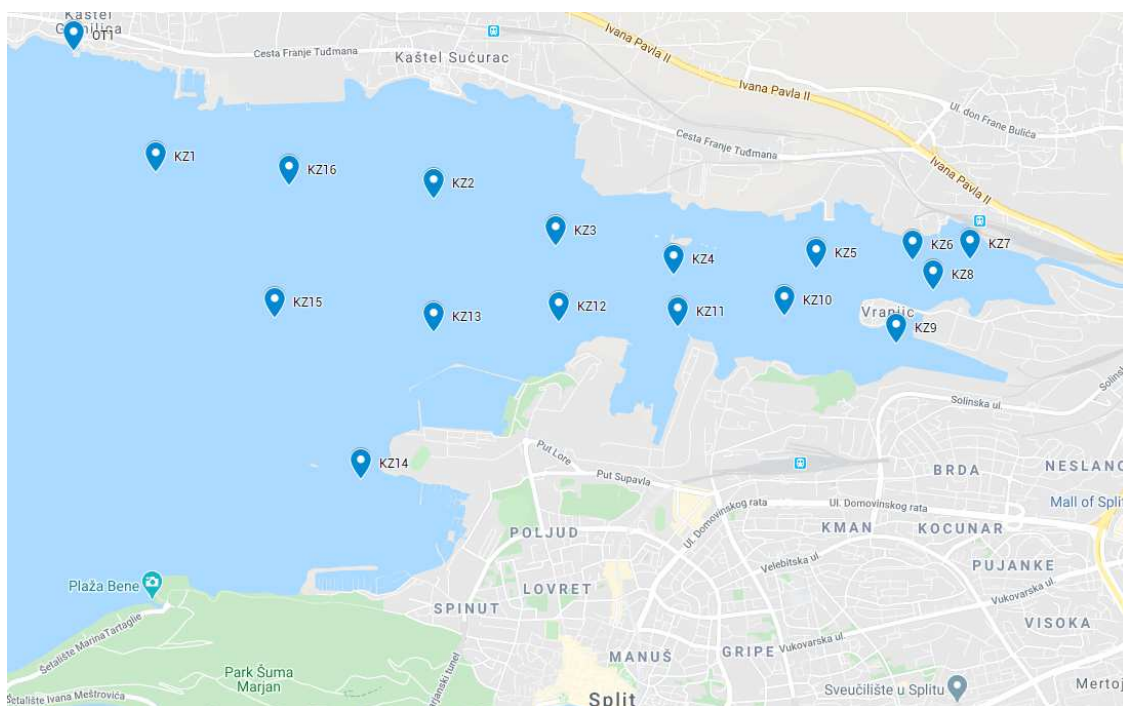
During the summer and winter seasons in the water of the eastern part of Kaštela Bay, measurements of physical and chemical parameters were performed with a multiparameter CTD probe. Salinity in the winter ranged from 29 to 38, which is expected for this area. Salinity in the summer ranged from 36.1 to 38.6. Lower salinities in the surface layer are due to the mixing of sea water with fresh water of the river Jadro, which affects the eastern part of the bay, which is especially noticeable at station K8 showing the direction of brackish water in the surface layer of the sea. Separately for each season in sea samples the concentrations of toxic metals, organic matter, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nutrient salts were measured and the sanitary quality of the sea was determined, and the condition can be characterized as excellent and good. Poorer sanitary quality (satisfactory) was recorded only in the shipyard area, however this area is not intended for bathing anyway. The condition of phyto and zoo plankton was also examined. Qualitative composition of network zooplankton is characteristic for the coastal and bay area of the eastern part of the central Adriatic. Extremely dominant group at all stations are Copepoda crustaceans, among which copepods and adult individuals of the order Poecilostomatoids and, with a slightly smaller share, developmental stages and adult individuals of the order Calanoida are particularly dominant. Comparing the results of phytoplankton abundance and the presence of phytoplankton groups during the winter and summer seasons in the investigated localities of Kaštela Bay, large differences were observed caused by the yield of organic matter that contributed to the flowering of the sea and reduced diversity at these stations. During the winter sampling in the sea in front of the Brodosplit shipyard, elevated concentrations of zinc, lead, copper and nickel were measured, which was not confirmed by repeated measurements, as well as summer sampling. However, mercury concentrations in water were constantly elevated. Due to the long-term use of mercury in the former Jugovinil factory, significantly increased concentrations of mercury in the water column in the bay are not unexpected. Since the concentration of Hg in the coastal area of the central Adriatic is about 0.6-0.7 ng / L, the concentrations in the samples taken are 5 to 170 times higher. Although there has been no release of mercury into the marine environment for many years, the previously introduced quantities stored in the sediment still pose a very great threat to the Kastela Bay ecosystem. In addition to release from sediment, much of the mercury in the marine environment comes from the atmosphere due to the mercury present in the soils in the area of the former factory. The highest concentrations and both samplings were measured in the southern part of the study area, in the area of the shipyard and the station opposite the port "Lora".



## a) Fizičko kemijski parametri (pH, temperatura, salinitet, otopljeni kisik, mutnoća, redoks,) u vodenom stupcu

Osnovni parametri kakvoće voda su tzv. osnovni fizičko-kemijski parametri: temperatura, otopljeni kisik, vodljivost (salinitet za morsku vodu) i pH. Znatne varijacije u vrijednostima tih parametara mogu nepovoljno utjecati na ekološko stanje prirodne vodene sredine. Eutrofikacijski procesi i posljedice koje oni imaju za ekološke prilike u vodenom okolišu ovise o nekoliko čimbenika, među kojima su značajni klimatološki uvjeti, ali i antropogeni utjecaju (npr. unos nutrijenata). Zbog toga su mjerenja tih parametara standardi u monitoring programima prirodnih voda.

U području Kaštelanskog zaljeva, za potrebe ovog projekta obavljena su ispitivanja vodenog stupca i sakupljanje uzoraka za kemijske i biološke analize na 16 postaja, kako je prikazano na slici III-1.



**Slika III-1.** Karta područja Kaštelanskog zaljeva s naznačenim postajama za uzorkovanje vodenog stupca i mjerenje fizičko kemijskih parametara.

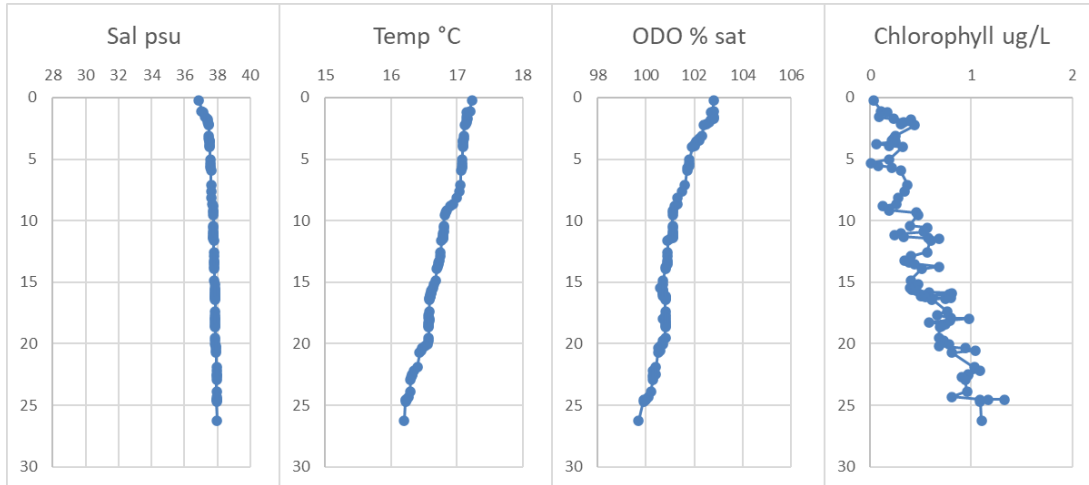
Vertikalna raspodjela saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila-a na istraživanim postajama određena je višeparametarskom CTD sondom EXO2 (YSI, Xylem) prikazanoj na slici III-2.



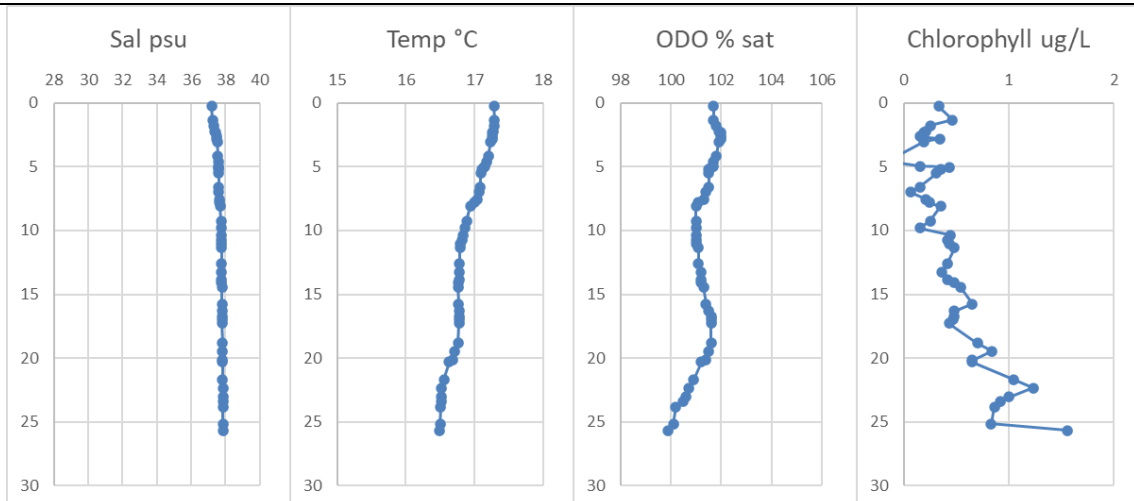
**Slika III-2.** Višeparametarska CTD sonda, EXO2 (YSI, Xylem) i uzorkovanje vode.

Pojedinačni vertikalni profili saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila-*a* za svaku postaju pojedinačno prikazani su na slici III-3. Skupne slike na kojima se vide rasponi vrijednosti navedenih parametara u vertikalnom stupcu vode su prikazani na slici III-4, dok su na slici III-5 prikazane prostorne raspodjele saliniteta, temperature i otopljenog kisika u površinskom sloju mora (0,5 - 1 m).

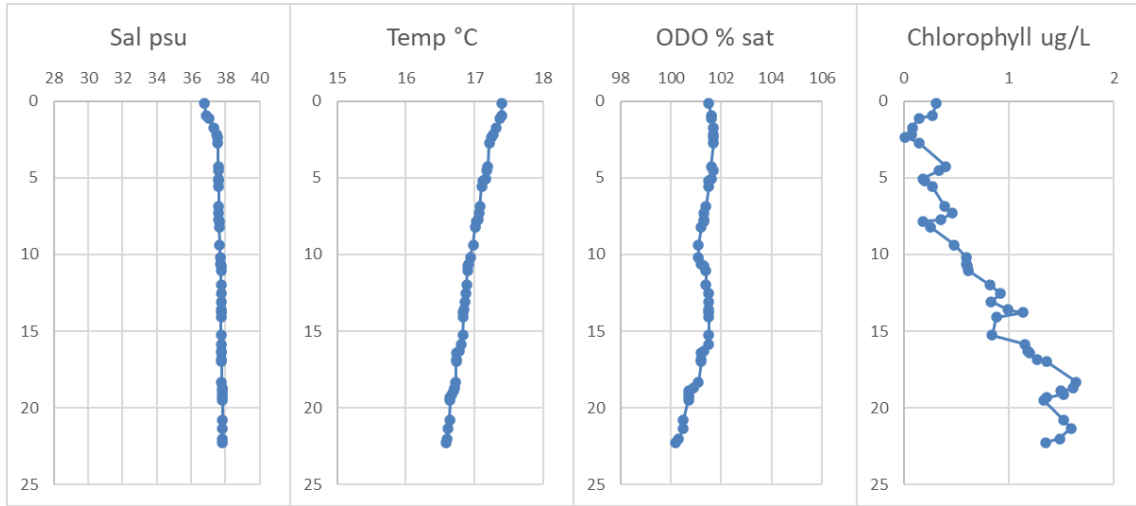
K1



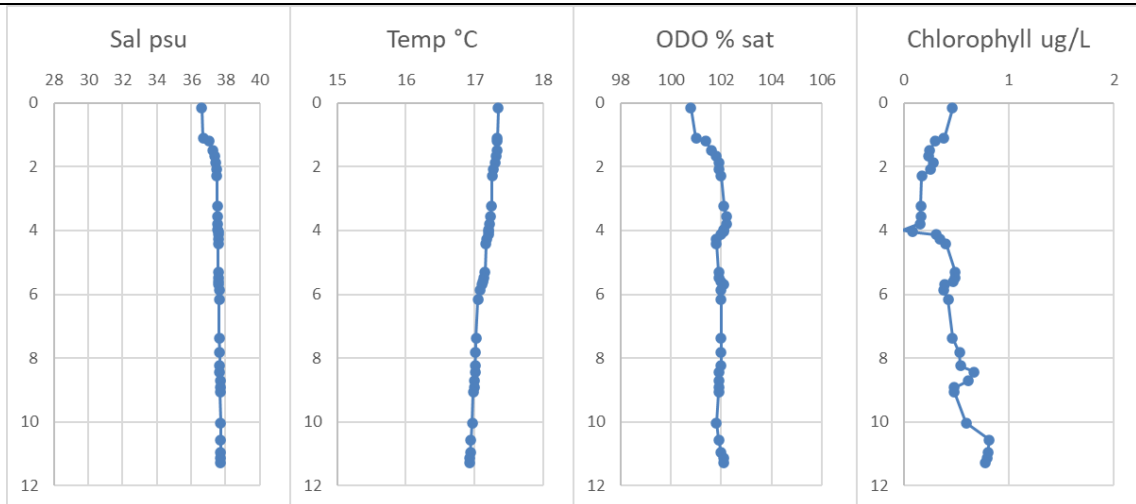
K2



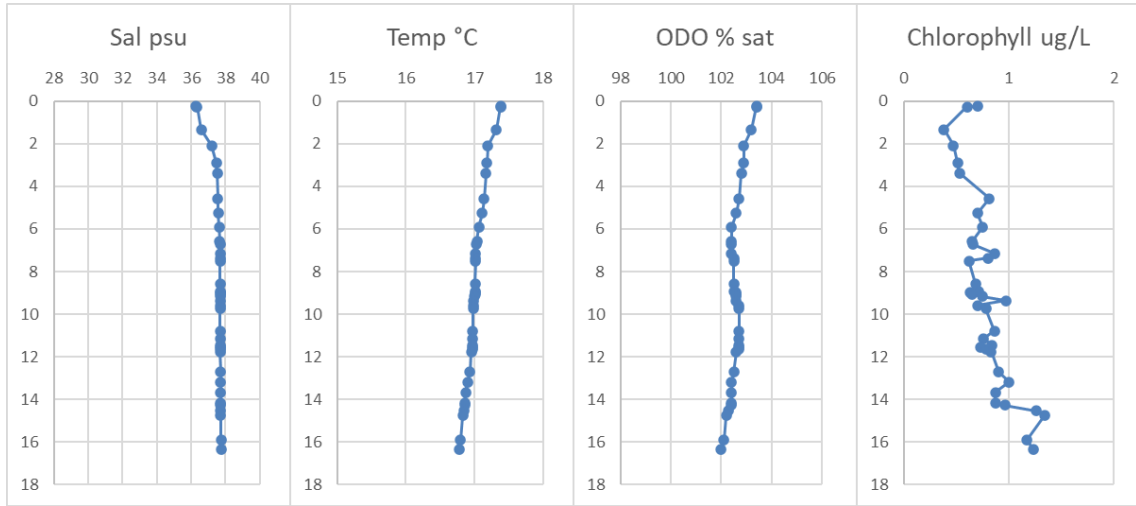
K3



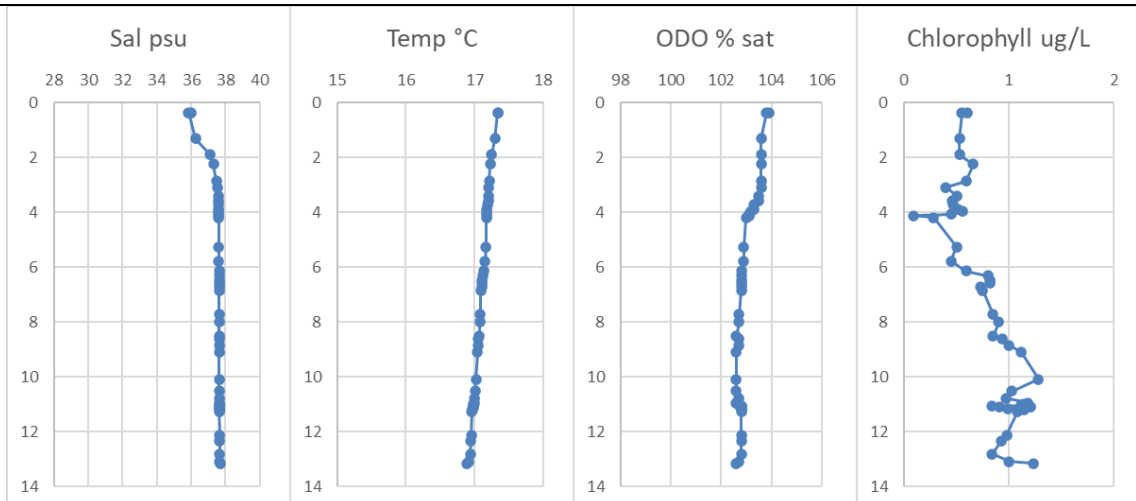
K4



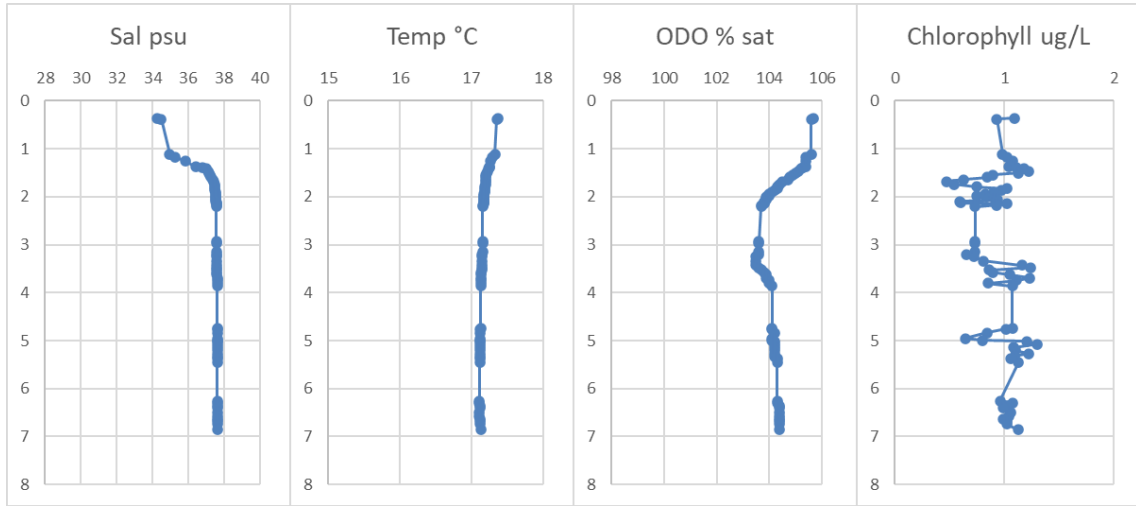
K5



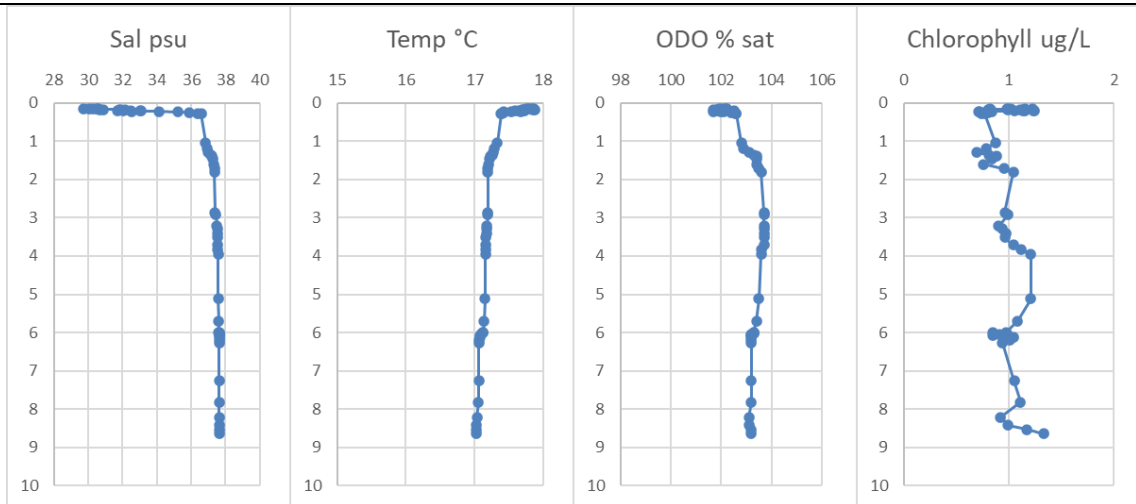
K6



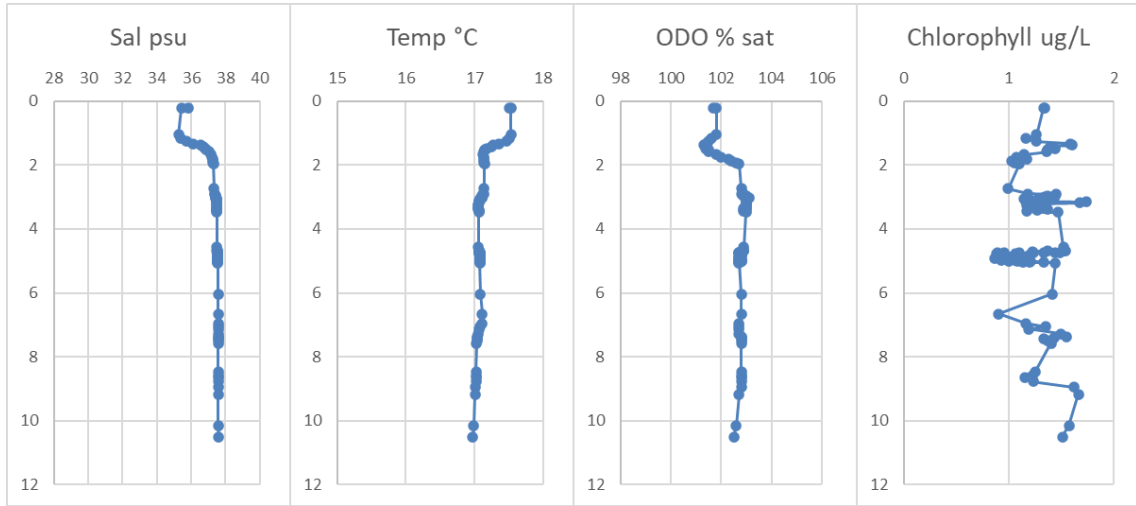
K7



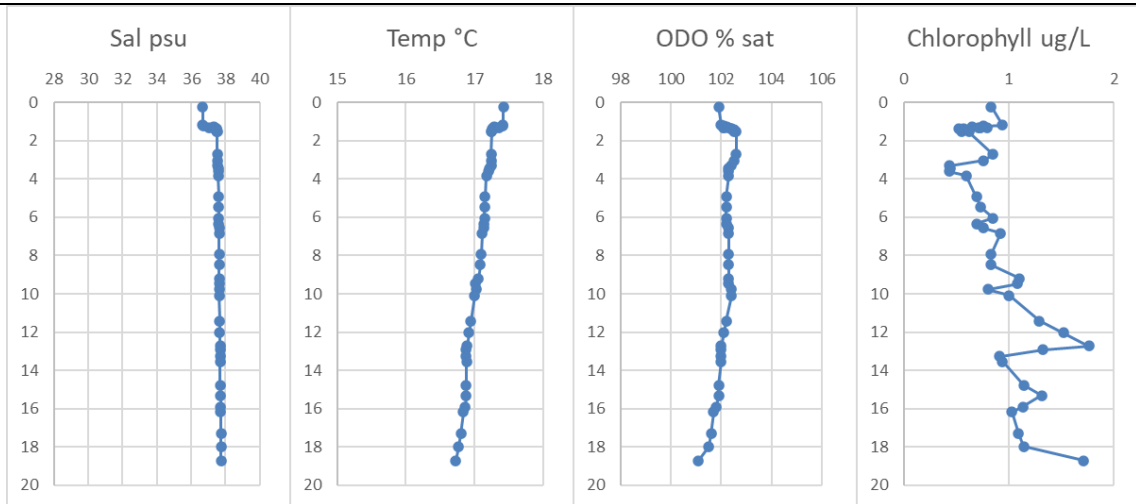
K8



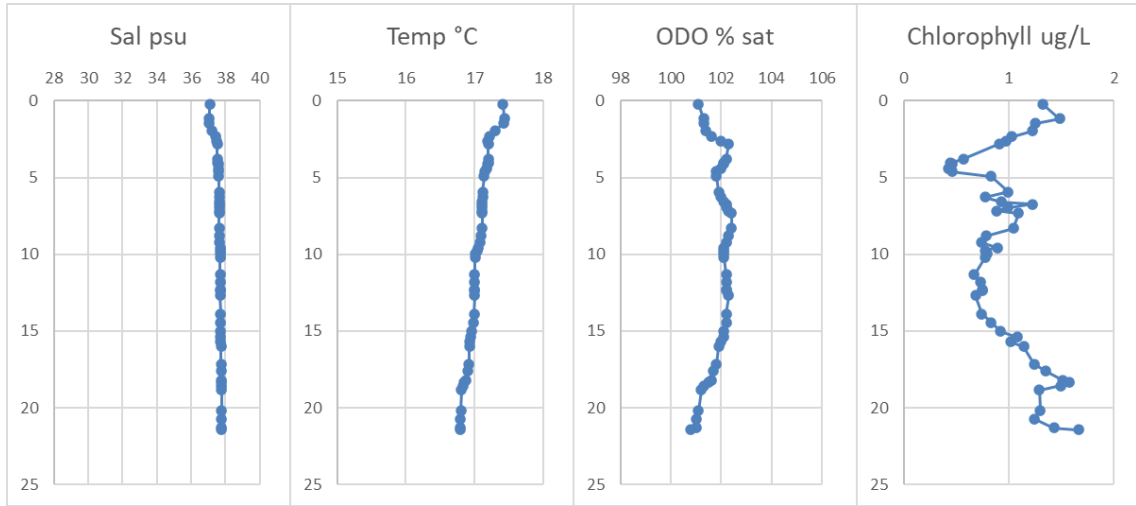
K9



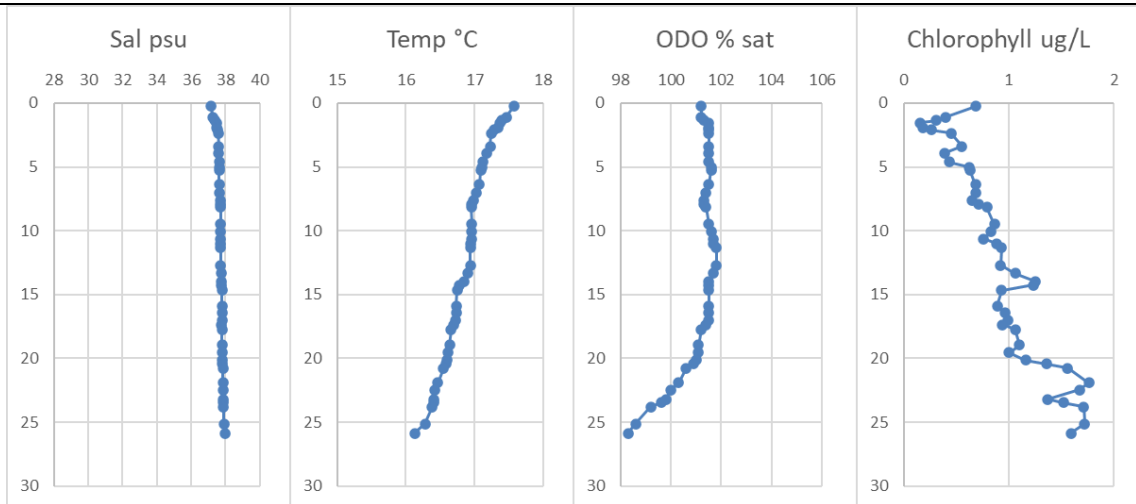
K10



K11

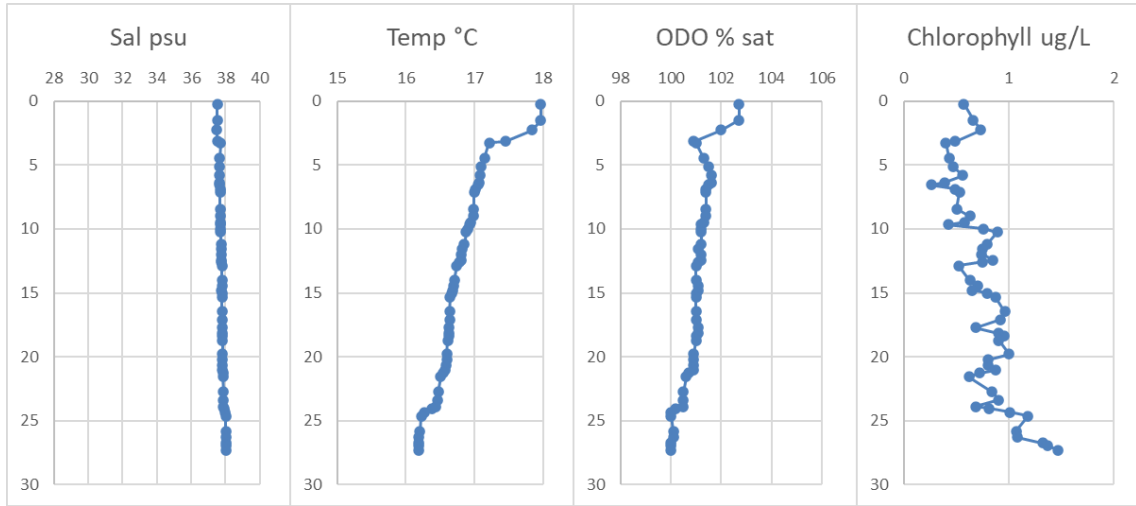


K12

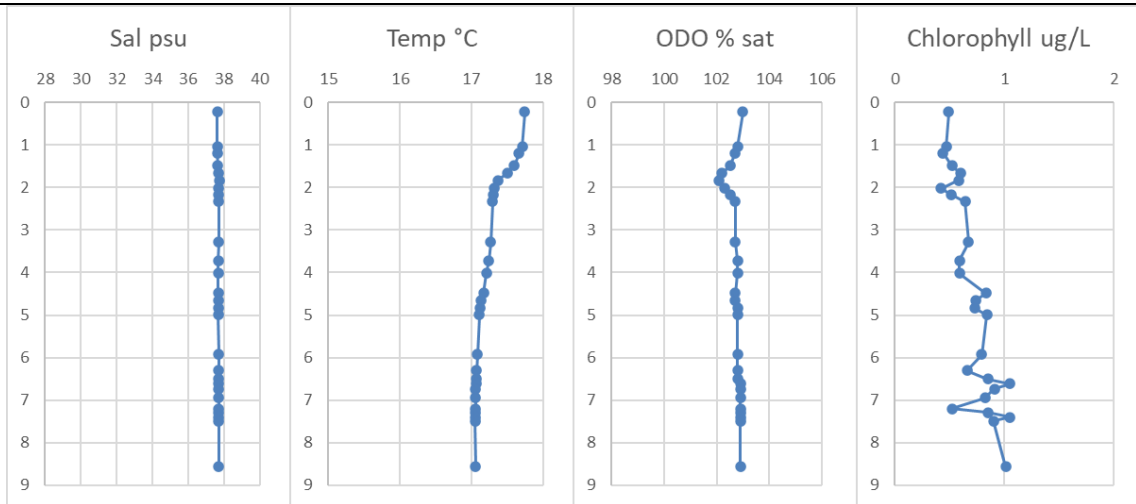


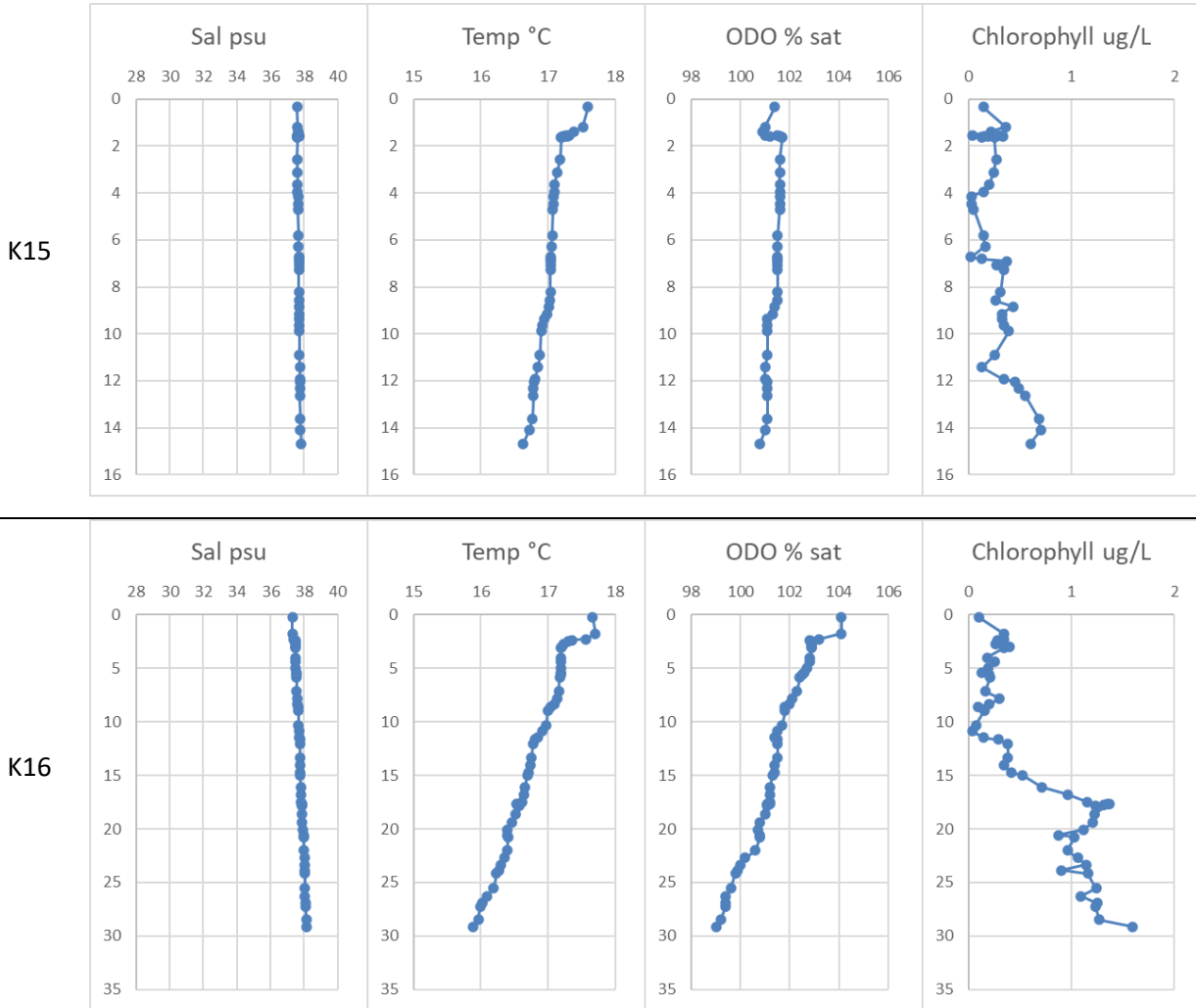


K13

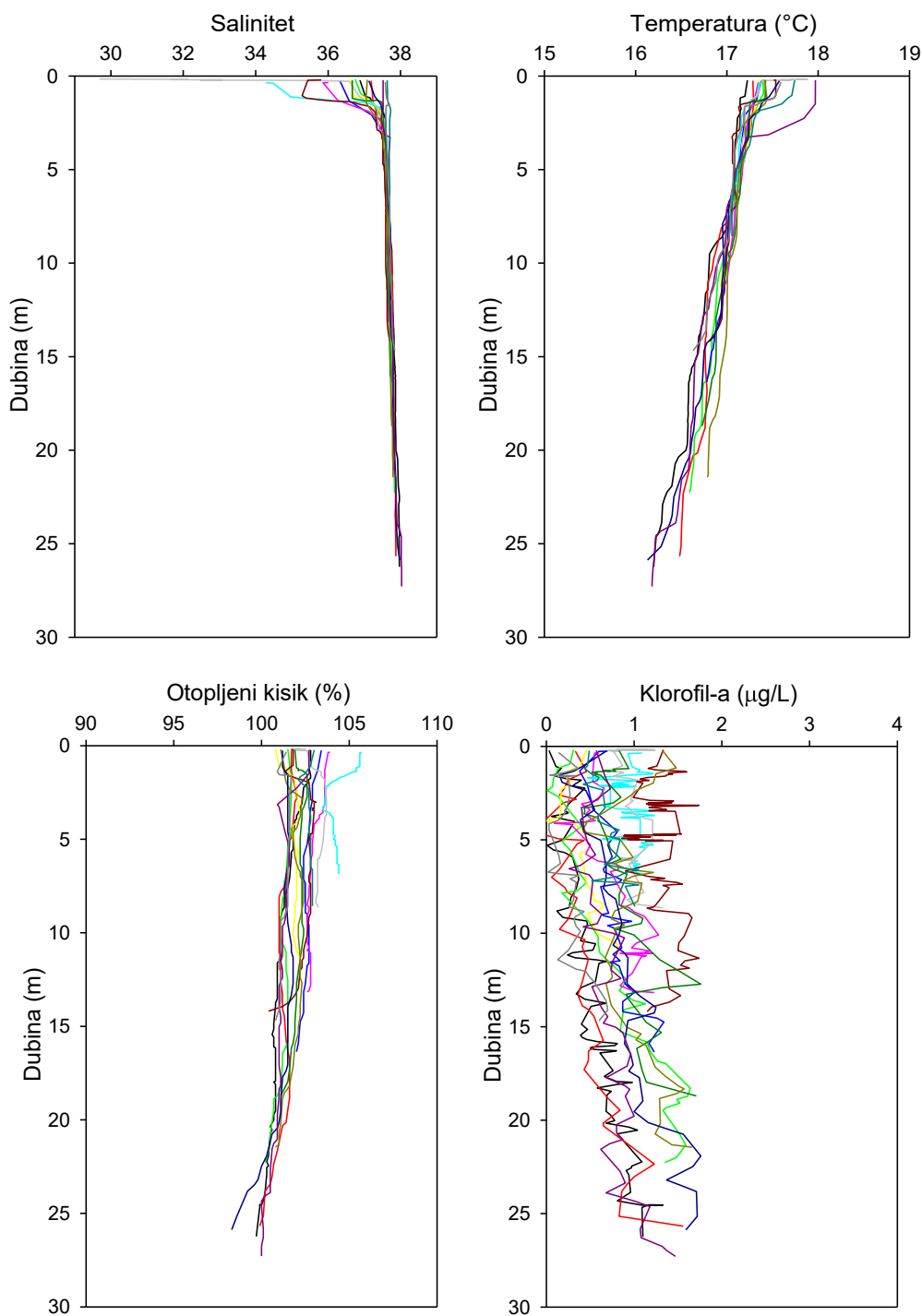


K14

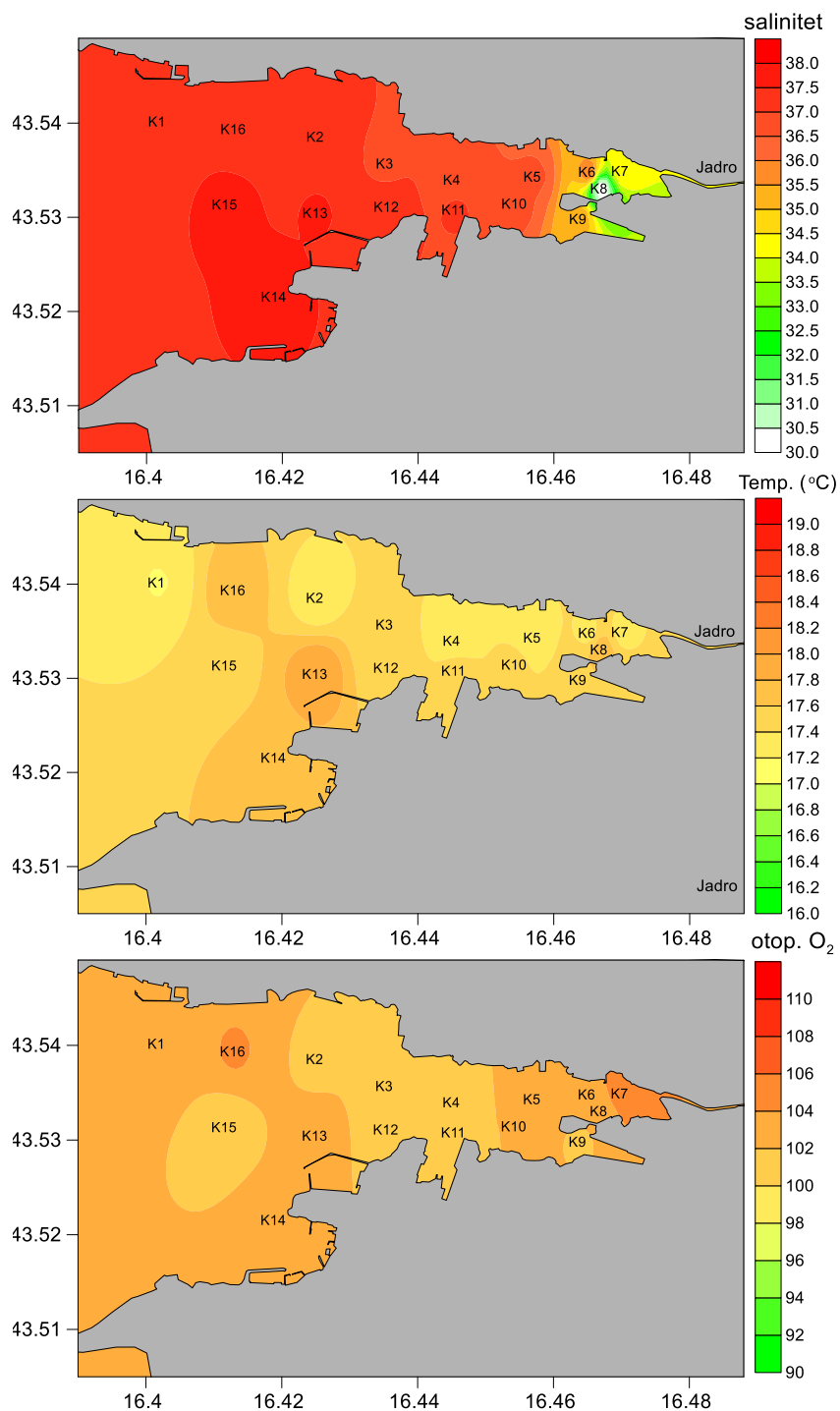




**Slika III-3.** Vertikalni profili saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila na mjernim postajama u Kaštelanskom zaljevu

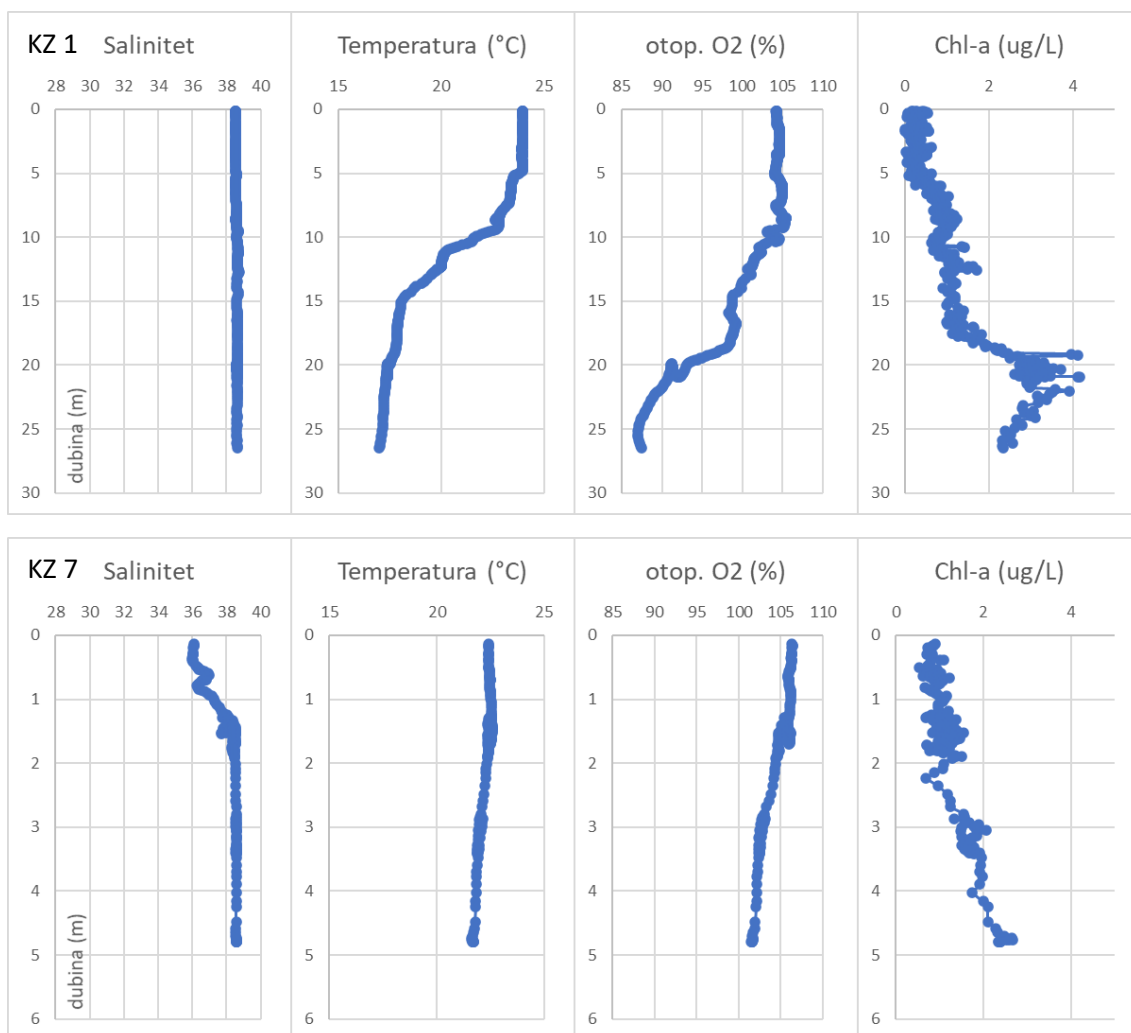


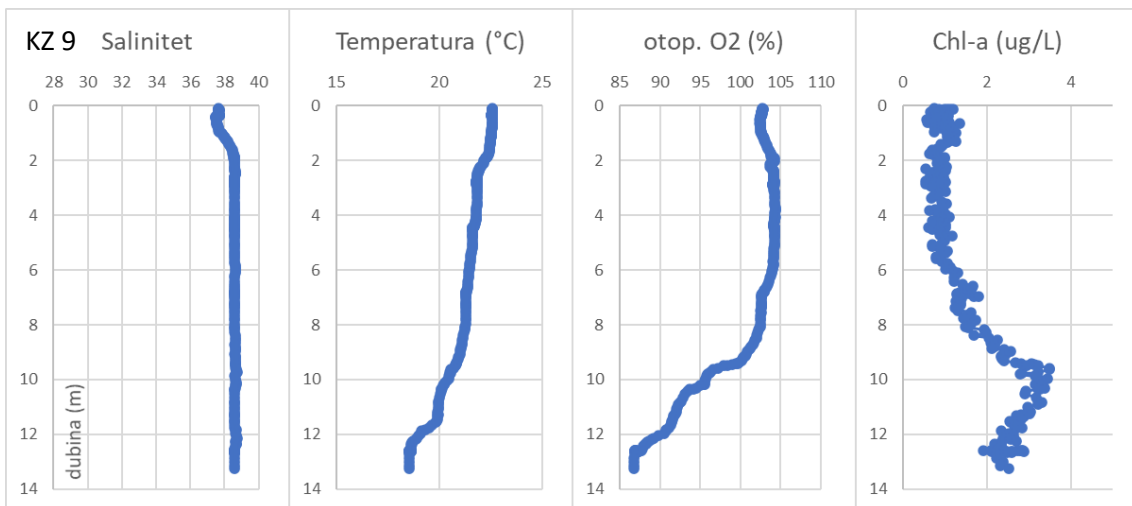
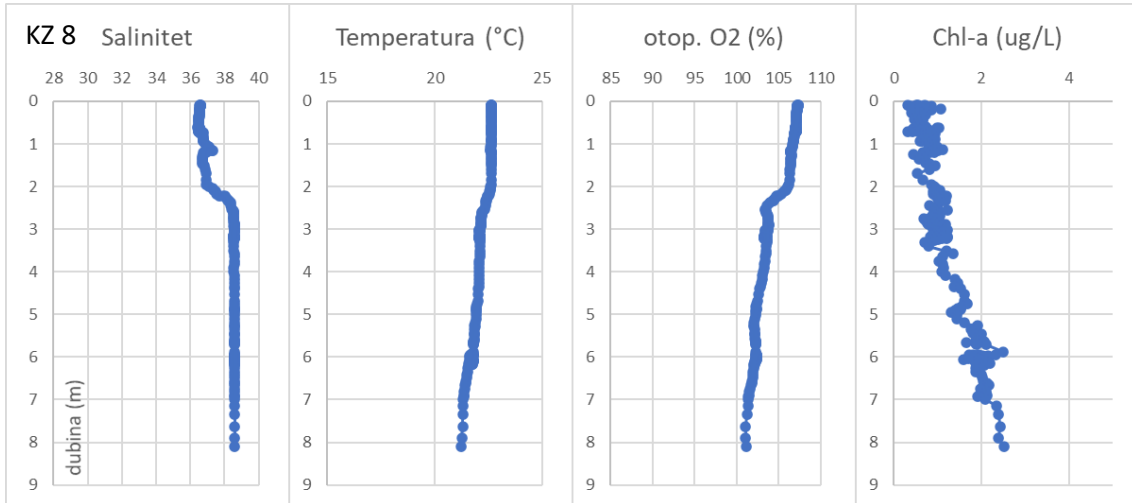
**Slika III-4.** Vertikalni profili saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila-a na istraživanim postajama u Kaštelanskom zaljevu.

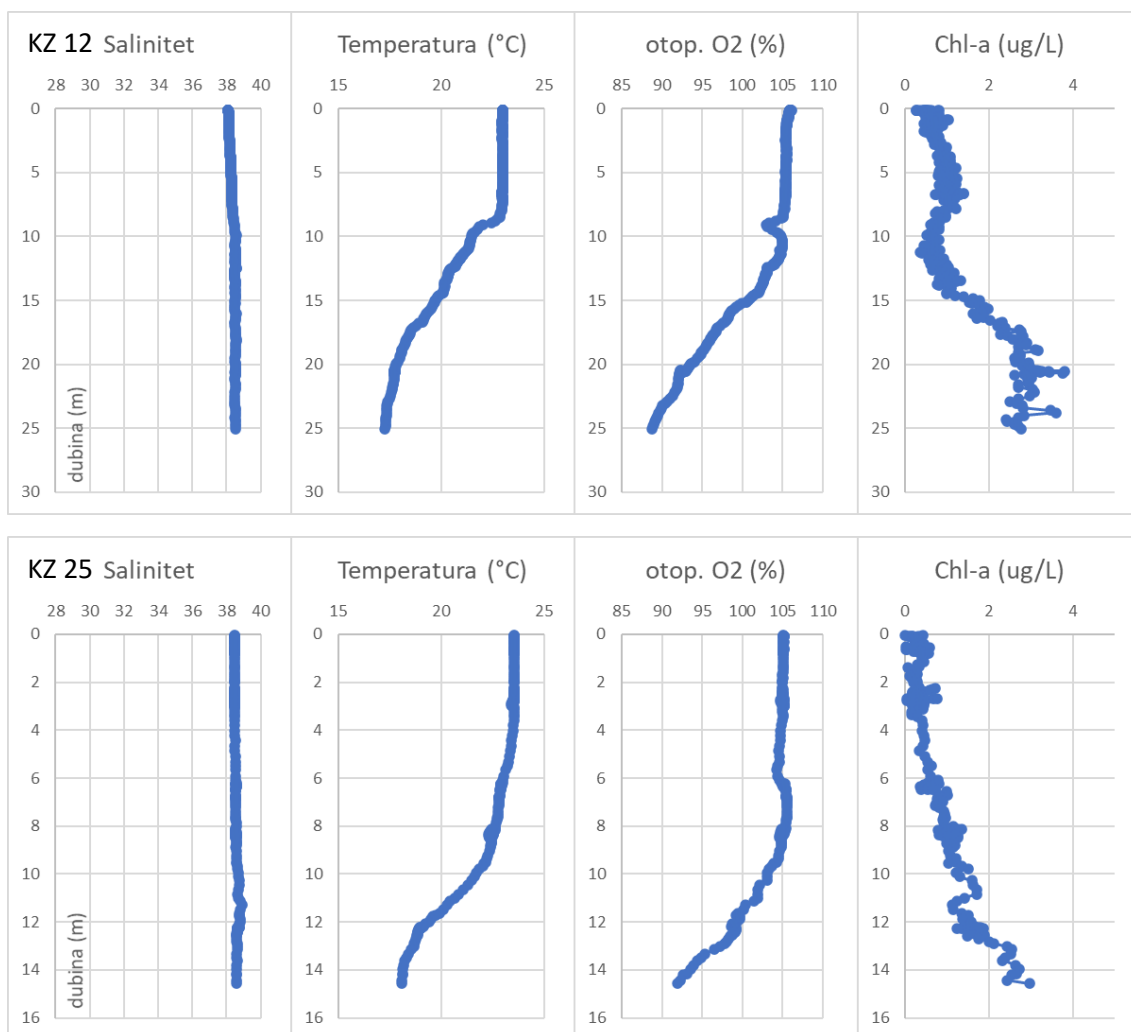


**Slika III-5.** Prostorne raspodjele saliniteta, temperature i otopljenog kisika na istraživanim postajama u Kaštelskom zaljevu.

Pojedinačni vertikalni profili saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila-*a* za svaku postaju tijekom ljetnog uzorkovanja pojedinačno prikazani su na Slici III-6.







**Slika III-6.** Vertikalni profili saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila-a na istraživanim postajama u Kaštelanskom zaljevu.

## b) Koncentracije toksičnih metala

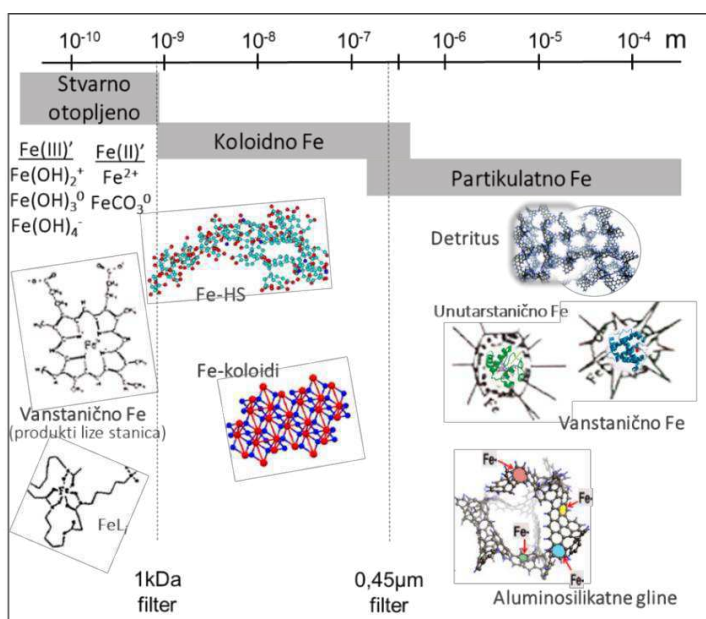
Od 92 prirodna elementa većina ih je određena u morskoj vodi, gdje se svrstavaju u četiri glavne skupine: otopljeni atmosferski plinovi, hranjive soli neophodne u primarnoj proizvodnji, makrokonstituenti te mikrokonstituenti. Metali u morskoj vodi obuhvaćaju vrlo širok raspon koncentracija, od  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  za natrij do  $0,5 \times 10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}$  za iridij. Koncentracija od  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (1 ppm mase) je određena kao granica koja razdvaja makrokonstituente („major“) i mikrokonstituente („minor“) (Bruland and Lohan 2006). Mikrokonstituenti obuhvaćaju i elemente u tragovima, koji se nalaze u koncentracijama manjim od  $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  (1 ppb mase) te ultra-tragove u koncentracijama manjim od  $10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  (1 ppt mase) (Mason 2013). Za pojedine elemente u tragovima se često koriste nazivi „teški metali“ ili „eko-toksični metali“ kao oznaka onečišćenja i toksičnosti, iako neki od njih, poput arsena ili selenija, zapravo nisu metali. Naziv teški metali podrazumijeva listu metala koja se razlikuje ovisno o širokom rasponu proturječnih definicija. Neke od definicija uzimaju u obzir gustoću elemenata dok se druge odnose na atomsku masu, atomski broj, kemijska svojstva ili tek na njihov relativni toksični utjecaj (Duffus 2002). Kako bi se izbjegle zabune izazvane različitim značenjem ovog izraza preporučuje se korištenje sveobuhvatnog naziva metali odnosno elementi u tragovima (engl. *trace elements* – TE). Problem kod naziva toksični metali je u tome što se odnosi i na mnoge esencijalne elemente koji su toksični tek pri povišenim koncentracijama. Važno je napomenuti da je kod određivanja toksičnosti vrlo važna i specijacija određenog elementa. Specijacija elemenata je prema definiciji njihova raspodjela između različitih kemijskih vrsta koje zajedno predstavljaju njihovu ukupnu koncentraciju (Templeton et al. 2000). Često se koristi i pojam kemijska frakcija. Kemijska frakcija je skupina kemijskih oblika operativno podijeljenih prema fizikalnim (npr. veličina, topljivost) ili kemijskim (npr. vezanje, reaktivnost) svojstvima (Whitfield and Turner 1986).

Najjednostavnija i najčešća je fizikalna podjela prema veličini na suspendiranu, koloidnu i stvarno otopljenu frakciju. Suspendirana i koloidna frakcija se operativno razdvajaju filterom veličine pora  $0,45 \mu\text{m}$  (u zadnje vrijeme sve više se koristi i filter pora  $0,2 \mu\text{m}$ ) dok je stvarno otopljena frakcija manja od 1 kDa (Gledhill and Buck 2012). Na slici III-7 je, na primjeru željeza, prikazana specijacija metala u morskoj vodi i raspodjela specija među navedenim frakcijama. Metali u partikulatnoj frakciji se nalaze adsorbirani ili ugrađeni u organske i anorganske čestice ili površine organizama (različite biološke membrane) dok se u otopljenom obliku pojavljuju kao slobodni hidratizirani ioni ili kao kompleksi vezani na organske ili anorganske ligande (jednadžba 1). Ova raspodjela ovisi o njihovim fizikalno-kemijskim osobinama te o osobinama sustava u kojem se nalaze (objašnjeno kasnije).



$$[M] = [M^{n+}] + \Sigma[MX] + \Sigma[ML] + \Sigma[M_{\text{čest.}}] \quad (1)$$

gdje je  $[M^{n+}]$  – koncentracija slobodnog hidratiziranog iona metala,  
 $\Sigma[MX]$  – zbroj koncentracija anorganskih kompleksa metala,  
 $\Sigma[ML]$  – zbroj koncentracija organskih kompleksa metala,  
 $\Sigma[M_{\text{čest.}}]$  – zbroj koncentracija metala vezanih na čestice.



Slika III-7. Specije željeza u morskoj vodi i njihova raspodjela među frakcijama definiranim prema veličini.

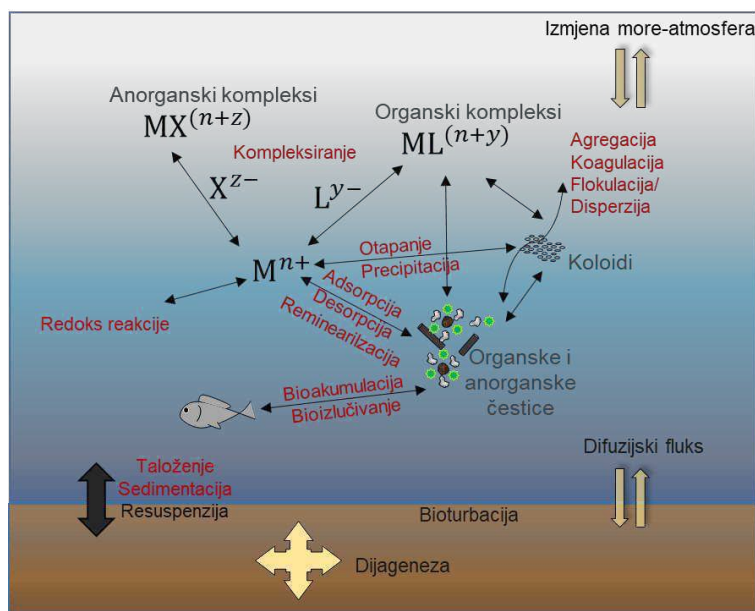
### 1. Izvori metala u tragovima u moru

Prirodni izvor elemenata u tragovima (dalje TE) je litosfera, a mehanizmi unosa u morski okoliš su putem rijeka u koje dopijevaju ispiranjem iz tla i erozijom stijena te magmatski procesi. Erupcijom vulkana nastaje značajna količina materijala koji se unosi u more, no ta je aktivnost vrlo neredovita. Hidrotermalne izvori i prisutni plinovi imaju važan utjecaj na sastav morske vode, a posljedica su magmatskih procesa. Antropogeni izvori imaju sve veći utjecaj na koncentracije TE, posebno rudarstvo, promet i proizvodni procesi, a zatim i poljoprivreda, otpadne vode i odlagališta otpada (Mason 2013; Richir and Gobert 2016). Atmosfera, također, može biti važan put za mnoge tvari koje se unose u more, posebno za TE (Duce 1986). Unos u oceane iz atmosfere može se odvijati suhom (eolski transport) ili mokrom depozicijom (oborine) te difuzijom plinova. Primjer suhe depozicije su poznate „žute kiše“ tj. saharski materijal vjetrom transportiran u Europu i Mediteran (Prezerakos et al. 2010). Za većinu TE transport se odvija primarno kroz partikulatnu frakciju (suspendirani materijal u rijekama i aerosoli u

atmosfera). Iznimka su hlapivi metali ili elementi koji stvaraju hlapive spojeve, poput olova, žive ili arsena čiji je dominantni unos atmosferskim putem u plinovitoj fazi (Mason 2013). Unos u partikulatnoj frakciji je dominantan za elemente koji imaju značajan udio u sastavu Zemljine kore, a čije su oksidirane specije slabo topive kao što su željezo, mangan i aluminij. „Žute kiše“ su vrlo važan način unosa za ove elemente. Velik utjecaj na njihov transport rijekama do oceana ima miješanje slatke i slane vode u estuarijskom okolišu gdje zbog razlike u ionskoj jakosti i pH vrijednosti te smanjenjem protoka dolazi do koagulacije i taloženja čestica, a time i na njih vezanih metala. Oksidi i hidroksidi ovih metala su vrlo reaktivni prema drugim metalima, posebno olovo (Mason 2013). Taloga unutar estuarija se ukloni više od 90% metala u partikulatnoj frakciji (Mason 2013) te vrlo mali dio dopiše do otvorenog mora.

Na procese TE unutar estuarija imaju utjecaj i različiti biotički procesi, poput biološke produktivnosti i mikrobiološke razgradnje, a od velike je važnosti i koncentracija te sastav i struktura prisutne organske tvari zbog utjecaja na specijaciju i raspodjelu koncentracija metala duž estuarija. Tako na primjer koncentracije bakra, cinka, nikla i kobalta duž estuarija, zbog stvaranja jakih organskih kompleksa, većinom prate raspodjelu koncentracija organske tvari (Cindrić 2015). U vodenim tijelima estuarija većina je organske tvari kopnenog porijekla te se većinom radi o humičnim spojevima (huminska i fulvinska kiselina; engl. *humic substances* – HS) (Hansell and Carlson 2014). Prema tome, na sudbinu TE unutar estuarija u najvećoj mjeri utječe sklonost vezanja na partikulatne tvari; organske i anorganske kao i živu biomasu. Za određivanje raspodjele određenih konstituenata prilikom miješanja slatke i morske vode se često koristi ovisnost koncentracije promatranog konstituenta o salinitetu. Ako je ova ovisnost linearna i prati teoretsku liniju miješanja govorimo o konzervativnom ponašanju dok nekonzervativno ponašanje uključuje uklanjanje ili dodavanje unutar estuarija. Dodavanje može biti posljedica bioloških procesa (Mason 2013), resuspenzije sedimenta (Ujević et al. 2010) ili desorpcija s čestica (Mason 2013) kao što je slučaj za kadmij zbog većeg afiniteta prema kloridnim ionima (Cindrić et al. 2015). U većini svjetskih estuarija je odnos saliniteta i ukupne koncentracije većine TE, kao i organske tvari, obrnuto proporcionalan (Mason 2013), ali postoje iznimke od ovog uobičajenog odnosa rijeke i oceana. Primjer su naše krške rijeke sa svojstvom samopročišćavanja i bez značajnih antropogenih utjecaja, kao što su rijeka Krka i njezin estuarij. Niža koncentracija u Krki nego na otvorenom obalnom području je pronađena za kadmij, bakar, cink, olovo, kobalt, platinu i krom (Cindrić et al. 2015; Pađan et al. 2020 ; Pađan et al. 2019).

## 2. Biogeokemijsko kruženje tragova metala u moru



Slika III-8. Shema glavnih biogeokemijskih procesa koji sudjeluju u kontroli i specijaciji elemenata u tragovima unutar različitih faza.

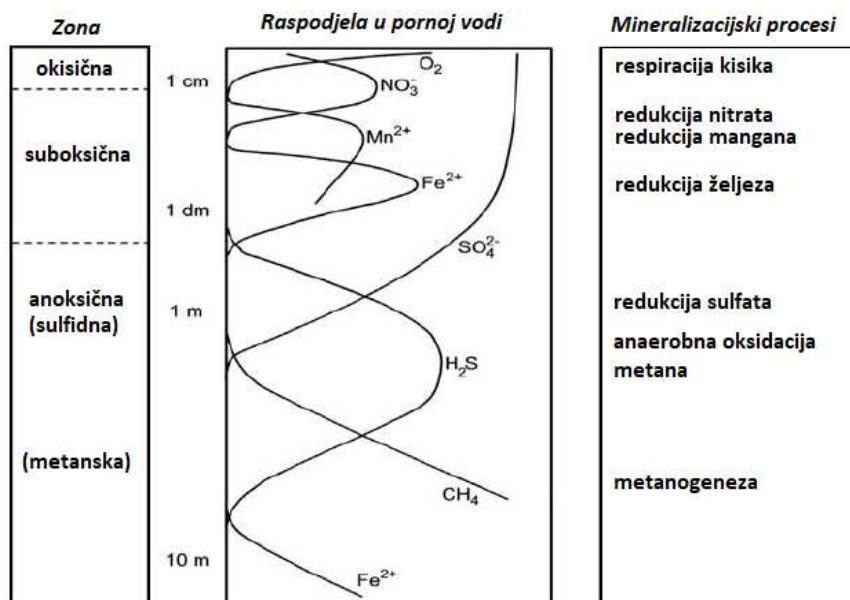
Biogeokemijski ciklusi TE unutar vodenog stupca uključuju kompleksna međudjelovanja različitih fizikalno-kemijskih i bioloških procesa (Slika III-8) od kojih su najznačajniji otapanje/precipitacija, adsorpcija na organske i mineralne čestice (engl. *scavenging*) te vezanje na organske i anorganske ligande, zatim oksido-redukcijske reakcije, biološke reakcije, remineralizacija i sedimentacija/resuspenzija.

### 2.1 Uklanjanje tragova metala iz vodenog stupca

Za razliku od organske tvari koja uključuje i razna organska onečišćivala koja se mogu razgraditi do manje štetnih spojeva različitim biološkim ili kemijskim procesima TE su nerazgradivi, a do njihovog uklanjanja iz vodnog stupca dolazi unosom u žive organizme ili vezanjem na partikulatni materijal koji ih nosi prema dnu. Velik dio ovih čestica te na njih vezanih metala se reciklira u vodenom stupcu, međutim dio potone, taloži se na dnu te se konačno ukopa u sediment. U sediment se metali unose precipitacijom, adsorpcijom ili kompleksiranjem s oksidima i organskim ligandima, a acidifikacijom, promjenom redoks potencijala ili koncentracije organskih liganada može doći do remobilizacije metala iz sedimenta u vodeni stupac. Glavni procesi na granici sediment-vodeni stupac su depozicija, difuzija, resuspenzija, bioturbacija, i dijageneza (slika III-6). Dijageneza je termin koji se odnosi na procese u

sedimentu izravno ili posredno povezane s razgradnjom organske tvari. Na slici III-9 prikazana je raspodjela osnovnih kemijskih vrsta koje mikroorganizmi koriste za oksidaciju organske tvari (Jørgensen and Kasten 2006). Reducirajući uvjeti nakon depozicije sedimenta stvaraju uvjete za imobilizaciju metala pri čemu oni mijenjaju redoks stanje i precipitiraju ili tvore netopive sulfide (Belzile and Tessier 1990). Nakon što se kisik potroši na aerobnu respiraciju mikroorganizmi koriste druge elektron akceptore, redosljedom prema manjoj energetskej dobiti; nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ), oksidi mangana ( $\text{Mn}^{4+}$ ) te oksidi željeza ( $\text{Fe}^{3+}$ ) u suboksičnoj zoni, potom sulfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) u anoksičnoj zoni. Osim sulfata kao krajnji elektron akceptori mogu poslužiti i druge sumporne vrste kao što su tiosulfati ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) i elementarni sumpor ( $\text{S}^0$ ). U još dubljem sedimentu, uslijed nedostatka oksidirajućih vrsta, dolazi do razgradnje organskog ugljika do metana ( $\text{CH}_4$ ) i ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ).

Mikrobiološka redukcija sulfata rezultira proizvodnjom velikih količina  $\text{H}_2\text{S}$ . Većina proizvedenog  $\text{H}_2\text{S}$  se reoksidira no značajan dio ulazi u reakcije uz nastajanje metalnih sulfida. Većina dvovalentnih metala tvore netopive sulfide koji imobiliziraju metale prenoseći ih u sediment (Allen et al. 1993). Najčešće dolazi do nastajanja piritra ( $\text{FeS}_2$ ) (Tang et al. 2002), zbog velike količine prisutnih Fe oksihidroksida i lake redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  u anoksičnim uvjetima. Sulfidi u najvećoj mjeri kontroliraju biološke i kemijske procese TE u sedimentu (Klinkhammer and Palmer 1991). Otopljene sulfidne specije dominantni su ligand za metale u anoksičnim uvjetima, ali mogu biti i važan ligand u potpuno oksičnom okolišu.



Slika III-9. Mineralizacijski procesi u sedimentu (Jørgensen and Kasten 2006).

Remobilizacija tragova metala iz anoksičnog sedimenta uglavnom je posljedica mikrobiološke oksidacije piritra i drugih sulfida (Tessier et al. 1996; Huy et al. 2020)). Pri oksidacijskim uvjetima uz promjenu

topljivosti TE mogu prijeći iz metalnih sulfida u karbonate, oksihidrokside, okside ili silikate. Važnu ulogu u ciklusu TE unutar sedimenta ima i kruženje željeza i mangana po oksično-anoksičnoj granici odnosno redukcija (otapanje njihovih oksida) i oksidacija (precipitacija). Uklanjanje TE iz sedimenta se ubrzava kompleksiranjem s organskom tvari koja se transportira do granice sediment-vodeni stupac gdje se remineralizira pri čemu dolazi do otpuštanja TE ponovno u vodeni stupac.

## **2.2 Utjecaj tragova metala na morske organizme**

Prema njihovoj ulozi u biološkim procesima metale dijelimo na esencijalne i neesencijalne. Nedostatak esencijalnih metala ograničava rast i razvoj organizama dok neesencijalni metali nemaju nikakvu poznatu biološku ulogu. Primjer su živa i olovo, koji su toksični već kod vrlo niskih koncentracija.

Prema EU Water Framework Directive (Directive 2013/39/EU) ovi metali se uz kadmij smatraju prioritetnim onečišćujućim tvarima te je njihova bioraspoloživost navedena kao preporučena mjera kakvoće vode (Cindrić et al. 2017; Vukosav et al. 2014). Do nedavno je i kadmij smatran neesencijalnim elementom, međutim, dokazana je njegova uloga kao zamjena za cink u enzimu ugljikova anhidraza, važnom za razvoj fitoplanktona (Mason 2013). Ova dvostruka uloga vrijedi i za druge esencijalne TE, poput bakra i selenija koji isto tako imaju toksične učinke pri povišenim koncentracijama. Prema tome, za svaki esencijalni TE postoji optimalan raspon koncentracija. Granica njihove toksičnosti određena je koncentracijom slobodnog metala koja je toksična za 5% vrsta u ekosustavu (engl. *hazardous concentration* – HC5) (Duran and Beiras 2013). Glavni esencijalni metali su, redosljedom prema zastupljenosti u fitoplanktonskim vrstama:  $Fe \sim Zn > Mn \sim Ni \sim Cu \gg Co \sim Cd$  (Lohan and Tagliabue 2018). Iako prema zahtjevima organizama općenito vrijedi ovaj stehiometrijski omjer, postoje značajna odstupanja unutar fitoplanktonskih stanica uslijed promjene u dostupnosti ovih elemenata (Lohan and Tagliabue 2018). Neki organizmi su u mogućnosti zamijeniti metalne ione kada dođe do njihove nestašice ili se prilagoditi smanjenoj koncentraciji. Međutim, drugi su zahtjevima rasta u potpunosti ovisni o određenom metalnom ionu što može ograničiti njihov rast. Željezo se smatra biolimitirajućim elementom jer niska koncentracija bioraspoloživog željeza kronično ograničava primarnu produktivnost fitoplanktona i cijanobakterija u značajnom dijelu oceana. To je posljedica njegove slabe topljivosti u morskim uvjetima jednako kao i niske razine unosa. Metaloenzimi koji sadrže željezo su neophodni za mnoge životne procese kao što je prijenos elektrona za vrijeme fotosinteze, staničnog disanja, fiksacije dušika te redukcije sulfata. Željezo ima važan utjecaj i na ciklus dušika, jer je uključen u katalizu svih redoks transformacija dušika. Važan je za nitrat reduktazu, koja se nalazi u fitoplanktonu i heterotrofnim bakterijama kao i za biosintezu klorofila (Sunda and Huntsman 1995). Potvrđena je hipoteza da je nedostatak željeza ograničavajući faktor primarne proizvodnje (Martin and Fitzwater 1988) čak i u područjima bogatim nutrijentima (Coale et al. 1996; Martin et al. 1994). Ova područja bogata nutrijentima, ali s niskim rastom fitoplanktona i odgovarajućim niskim razinama klorofila (engl. *high-nutrient, low-chlorophyll* – HNLC) čine oko 40% ukupne površine oceana (Lohan and Tagliabue 2018).

Za određivanje utjecaja metala na prisutne organizme važno je poznavanje njegove bioraspoloživosti na koju utječu biotski čimbenici poput metaboličke aktivnosti te abiotski čimbenici kao što su koncentracija i specijacija. Specijacija metala je vrlo važna jer pojedine kemijske vrste imaju različitu bioraspoloživost i određivanje ukupne koncentracije ne daje dovoljno informacija. TE se u biološke stanice uglavnom prenose u ionskom obliku kroz ionske kanale te se bioraspoloživim specijama općenito smatraju slobodni hidratizirani ioni i otopljeni frakcija metala vezanih u labilne anorganske ligande. Dodatno, TE mogu prijeći membransku barijeru putem specifičnih transportnih mehanizama poput vezanja s proteinskim nosiocima ili prijenosom preko hidrofilnih membranskih kanala. Metali u nepolarnom obliku (topivi u lipidima), uključujući alkil-TE spojeve i neutralne lipofilne anorganske vrste, mogu prelaziti biološku membranu difuzijom (Richir and Gobert 2016). Organski ligandi stvaranjem stabilnih kompleksa s TE mogu smanjiti ili povećati njihovu bioraspoloživost, ovisno o metalu i rezultirajućem kompleksu. Vezanje TE na organske ligande pri čemu nastaju kompleksi koji nisu bioraspoloživi može s jedne strane smanjiti njihovu toksičnost, a s druge ograničiti rast i ugroziti opstanak vrsta. Neki mikroorganizmi imaju sposobnost izlučivanja određenih organskih liganada kako bi vezali TE i na taj način ih učinili bioraspoloživima u slučaju njihova nedostatka (Vraspir and Butler 2009) ili im smanjili bioraspoloživost u slučaju povišenih i potencijalno toksičnih koncentracija (Di Toro et al. 2001). Prema tome, evolucijskom prilagodbom ekstrakcija metala pomoću biogenih organskih liganada može biti jedan od načina adaptacije na nepovoljne uvjete i preživljavanja morskih organizama. Nakon apsorpcije, metali se transportiraju u unutarnje organe radi korištenja, skladištenja ili eventualnog oslobađanja. Ravnotežna razina TE je određena sposobnošću organizma da ih izluči. Kada je apsorpcija brža od metabolizma i izlučivanja može doći do bioakumulacije odnosno postizanja visokih koncentracija te se ponekad ne postiže ravnoteža. Na ovaj način može doći do toksičnih učinaka čak i ako razina TE u okolišu nije visoka. Biokoncentracija je srodan, ali specifičniji pojam, koji se odnosi samo na unos i akumulaciju tvari iz vode. Nasuprot tome, bioakumulacija se odnosi na unos iz svih izvora uključujući i hranu (Alexander 1999). Poseban pojam koji se razmatra je biomagnifikacija. Odnosi se na prijenos TE unutar hranidbenog lanca na viši trofički stupanj te njihovu amplifikaciju isključivo putem hrane (Gray 2002). Međutim, neki autori pod biomagnifikacijom podrazumijevaju općeniti porast koncentracije TE unutar hranidbenog lanca što uključuje i unos iz drugih izvora (Strandberg et al. 1998). Osim što utječe na bioraspoloživost, specijacija je važna iz još jednog razloga. Naime, TE mogu imati različit utjecaj na organizme ovisno o speciji u kojoj se nalaze. Primjer je krom koji se, kao što je već navedeno, u moru nalazi u dva oksidacijska stanja pri čemu  $\text{Cr}^{3+}$  ima biološku ulogu dok je  $\text{Cr}^{6+}$  toksičan za životinje i ljude (kao kancerogen i mutagen) već kod niskih koncentracija (Dayan and Paine 2001). Općenito, niži oksidi elemenata kao što su arsen, antimon i kobalt su otrovniji od njihovih stabilnijih viših oksida. Razlog tome je tendencija nižih oksida oksidaciji u stabilna, viševalentna stanja, pritom narušavajući stanične procese (Luckey and Venugopal 1977). Međutim, krom je nestabilniji, a time i toksičniji u višem oksidacijskom stanju. Unutar organizama, prilikom njegove redukcije do stabilnijeg  $\text{Cr}^{3+}$  dolazi do stvaranja citotoksičnih i genotoksičnih radikala (Templeton 2015). Još jedan primjer važnosti specijacije je živa,

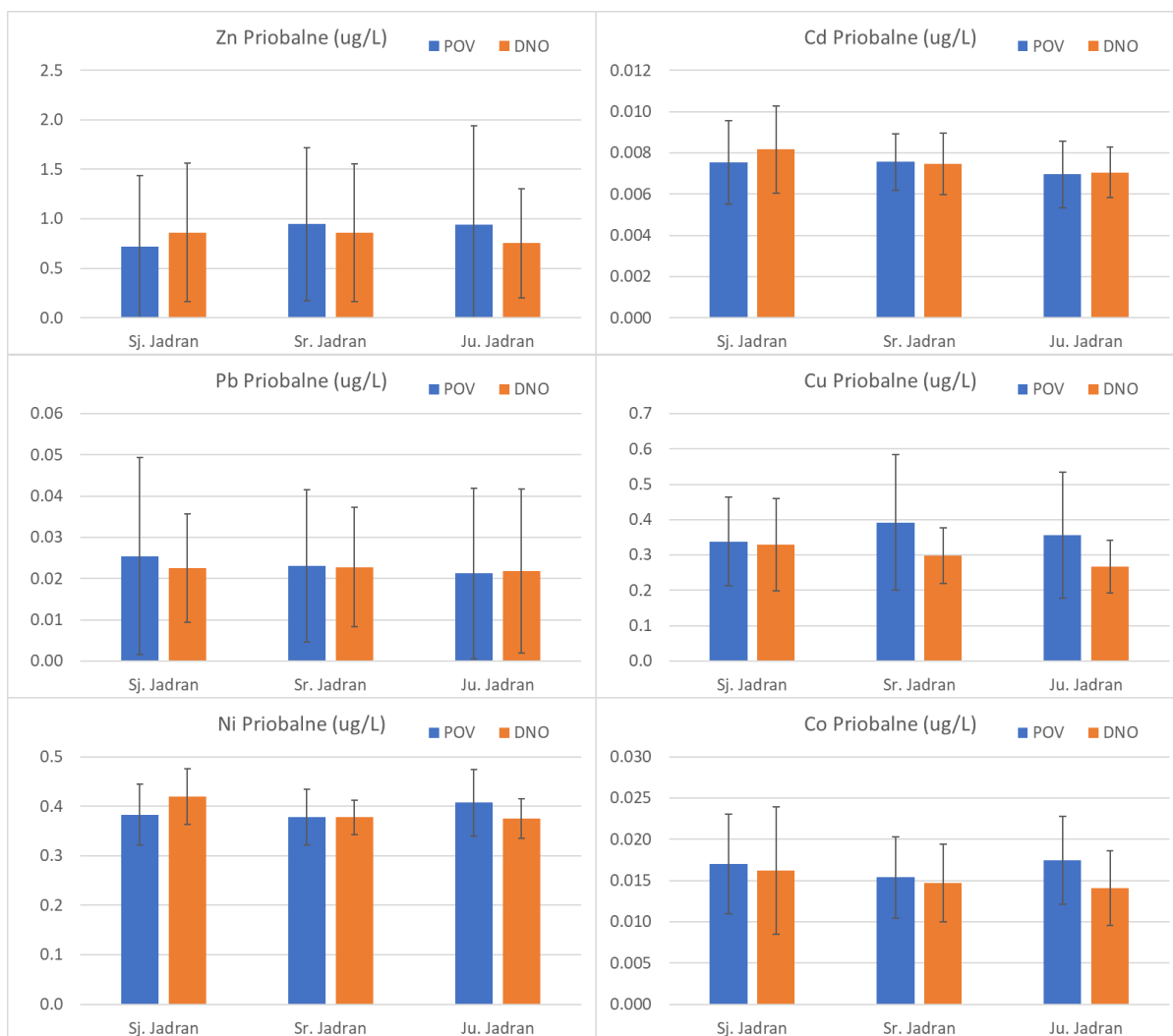
koja je poznata kao jedan od najopasnijih onečišćivala. Iako su svi oblici žive potencijalno toksični i bioakumulativni (Krželj et al. 2011), najtoksičnija specija je metil-živa (Storelli et al. 2003).

Metil-živa je organski spoj koji najčešće nastaje mikrobiološkom transformacijom anorganskih specija u vodenim sedimentima. Zbog svoje lipofilne prirode, ovaj organometalni spoj lako prodire kroz stanične membrane i veže se na nukleofilne skupine u enzimima koji sudjeluju u sintezi proteina. Razlog najveće toksičnosti navedene specije je u tome što ovim putem stvara stabilne spojeve s dugim poluvremenom zadržavanja u tkivima, zbog čega se lako akumulira u organizmima te biomagnificira kroz hranidbeni lanac (Storelli et al. 2003).

### **3. Metali u tragovima u Jadranu**

Metali u tragovima u morskoj vodi prijelaznih i priobalnih voda u Jadranu istražuju se već desetke godina, a sustavno praćenje od strane nadležnih tijela Republike Hrvatske (Hrvatske vode) započeto je 2014. godine i od tada se kontinuirano odvija. Uzorkovanja se obavljaju na ukupno 25 postaja u prijelaznim vodama, te 37 postaja u priobalnom dijelu Jadrana. U sklopu tog monitoringa su i 2 postaje u zoni obuhvata ove studije i to na pozicijama koje odgovaraju postajama KZ1 i KZ7.

Na slici III-10 su prikazane srednje vrijednosti izmjerenih koncentracija u priobalnom dijelu Jadrana za period 2014-2018. Može se konstatirati da nema značajnih razlika u koncentracijama metala u tragovima između sjevernog, srednjeg i južnog dijela Jadrana. Mjerene koncentracije su na razini koje se i očekuju za čisto more i sukladne su vrijednostima iz publiciranih radova.



**Slika III-10.** Srednje vrijednosti koncentracija metala u tragovima u površinskom i pridnom sloju morske vode za tri područja u Jadranu. Naznačena je i 1 standardna devijacija raspona svih mjerenih koncentracija ("brkovi"). Period: 2014-2018.



## 4. Metali u tragovima u Kaštelanskom zaljevu

### 4.1. Uzorkovanje

Tehnika pojedinačnog uzimanja uzoraka ("*grab sampling*") korištena je za uzorkovanje površinskog sloja mora. Na kraju teleskopskog štapa od ~ 3 m postavljena je čista FEP boca od 1 L, a nakon ispiranja tri puta s ambientalnom vodom, uzet je uzorak na dubini od oko 0,5 m (Slika III-11). Uzorci iz vodenog stupca uzimani su pomoću Niskin crpca. Nakon uzorkovanja, 125 mL uzorka je filtrirano preko 0,22  $\mu\text{m}$  celulozno-acetatnog filtra (Sartorius) koristeći filtere u kapsuli i uz pomoć šprice. Nakon filtriranja uzorci su zakiseljeni na  $\text{pH} < 2$  dodatkom ultra-čiste  $\text{HNO}_3$  (Carl Roth).



Slika III-11. Tehnika uzimanja pojedinačnog uzorka površinskog mora korištenjem teleskopskog štapa.

### 4.2. Postupak mjerenja

Prije mjerenja su uzorci tijekom 24 h bili izloženi UV zračenju kako bi se razorili jaki organski kompleksi metala. Za uzorkovanje i čuvanje uzoraka isključivo su korištene „metalfree“ bočice od fluorirane plastike (FEP). Određivanje koncentracije otopljenih metala voltametrijskim tehnikama izvedeno je na uređaju ECOChemie  $\mu\text{AUTOLAB3}$  multimode potencijostatu (Utrecht, Nizozemska) uz korištenje troelektrodnog sustava Metrohm 663 VA STAND (Herissau, Švicarska). Kao radna elektroda korištena je živina kap, referentna elektroda bila je  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  (zas.  $\text{NaCl}$ ), a za protuelektrodu upotrijebljena je Pt-žica. mjerenja su izvedena na automatiziranom sustavu koji uključuje uređaj za izmjenu uzoraka (napravljen na LFKT/IRB-u) i birete za doziranje dodatka metala Cavo XE 1000 Modular Digital Pump (Cavo Scientific Instruments, Inc., Sunnyvale, California, SAD), uz pripadajuću software-sku podršku (Slika III-12.)



**Slika III-12.** Automatizirani voltametrijski sustav za određivanje koncentracija Zn, Cd, Pb, Cu, Ni i Co.

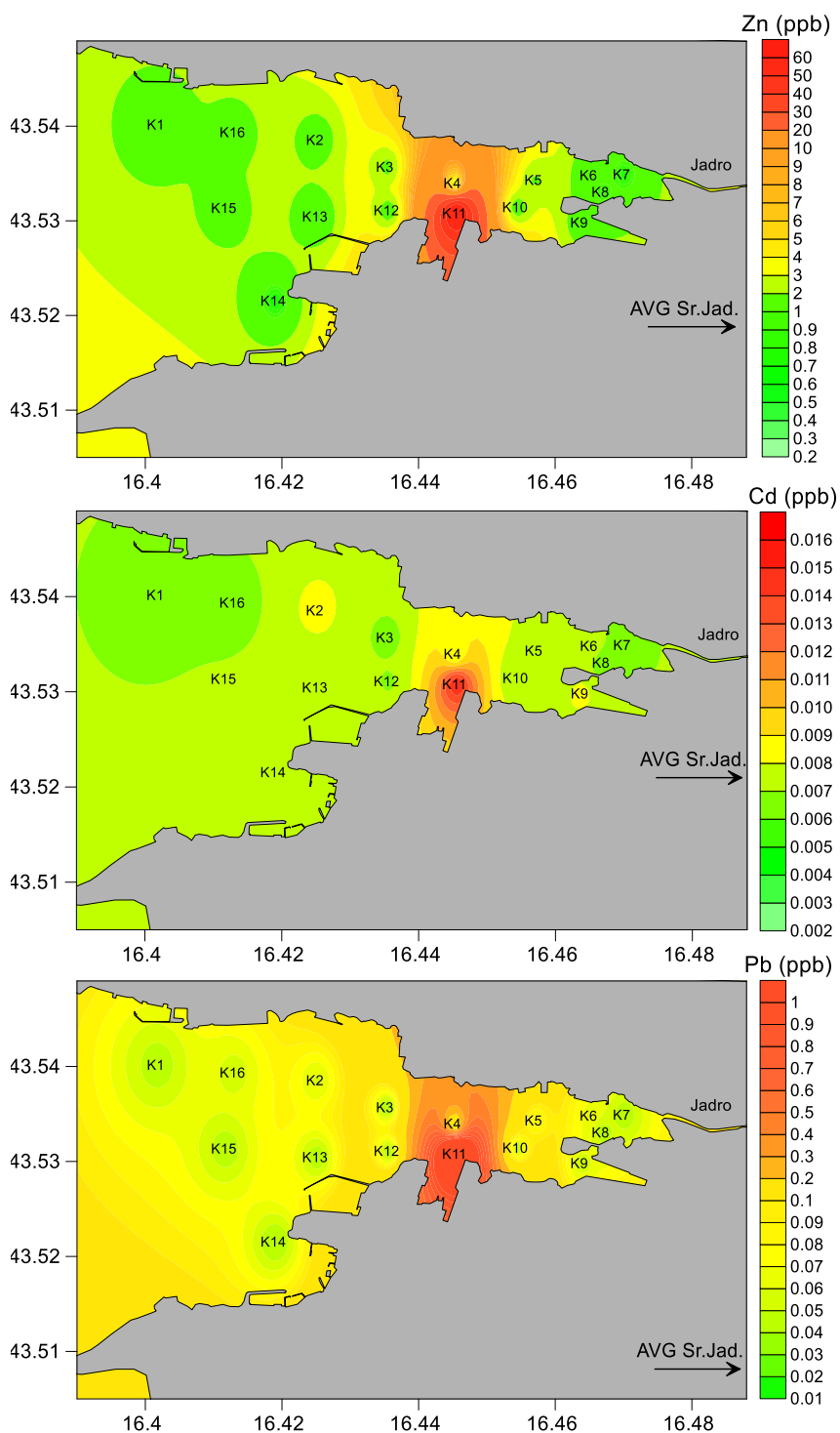
Koncentracije Cd, Pb, Cu i Zn određene su metodom diferencijalno pulsne voltametrije s anodnim otapanjem (DPASV). Metoda se temelji na predkoncentriranju metala iz otopine u živinu kap procesom redukcije uz stvaranje amalgama. Vrijeme i potencijal akumulacije podešava se prema očekivanoj koncentraciji i metalu koji se određuje. U sljedećem koraku se metali iz živine kapi ponovno vraćaju u otopinu procesom oksidacije pri čemu se registriraju karakteristični signali čiji položaj označava o kojem se metalu radi, a visina signala je proporcionalna koncentraciji. Koncentracije Ni i Co određene su metodom adsorptivne voltametrije s katodnim otapanjem (AdCSV). Kod ove se metode u uzorak dodaje organski ligand (nioksim ili dimetil-glioksim) poznate koncentracije koji s Ni i Co stvara jaki kompleks koji se adsorbira na živinu kap tijekom faze predkoncentriranja. Nakupljeni kompleksi se potom reduciraju, te se mjere karakteristični signali. Za određivanje koncentracija metala korištena je metoda dodatka standarda, koja uključuje postupno dodavanje poznate količine metala u otopinu i mjerenje, te kreiranje kalibracijskih pravaca koji služe za konačni izračun koncentracija. Granica određivanja iznosi od 1 do 10 ng/L, ovisno o metalu, a kontrola kvalitete mjerenja se provjerava istovremenim određivanjem metala u certificiranom uzorku morske vode CASS-5 (NRC CNRC).

### **5. Raspodjela metala u tragovima**

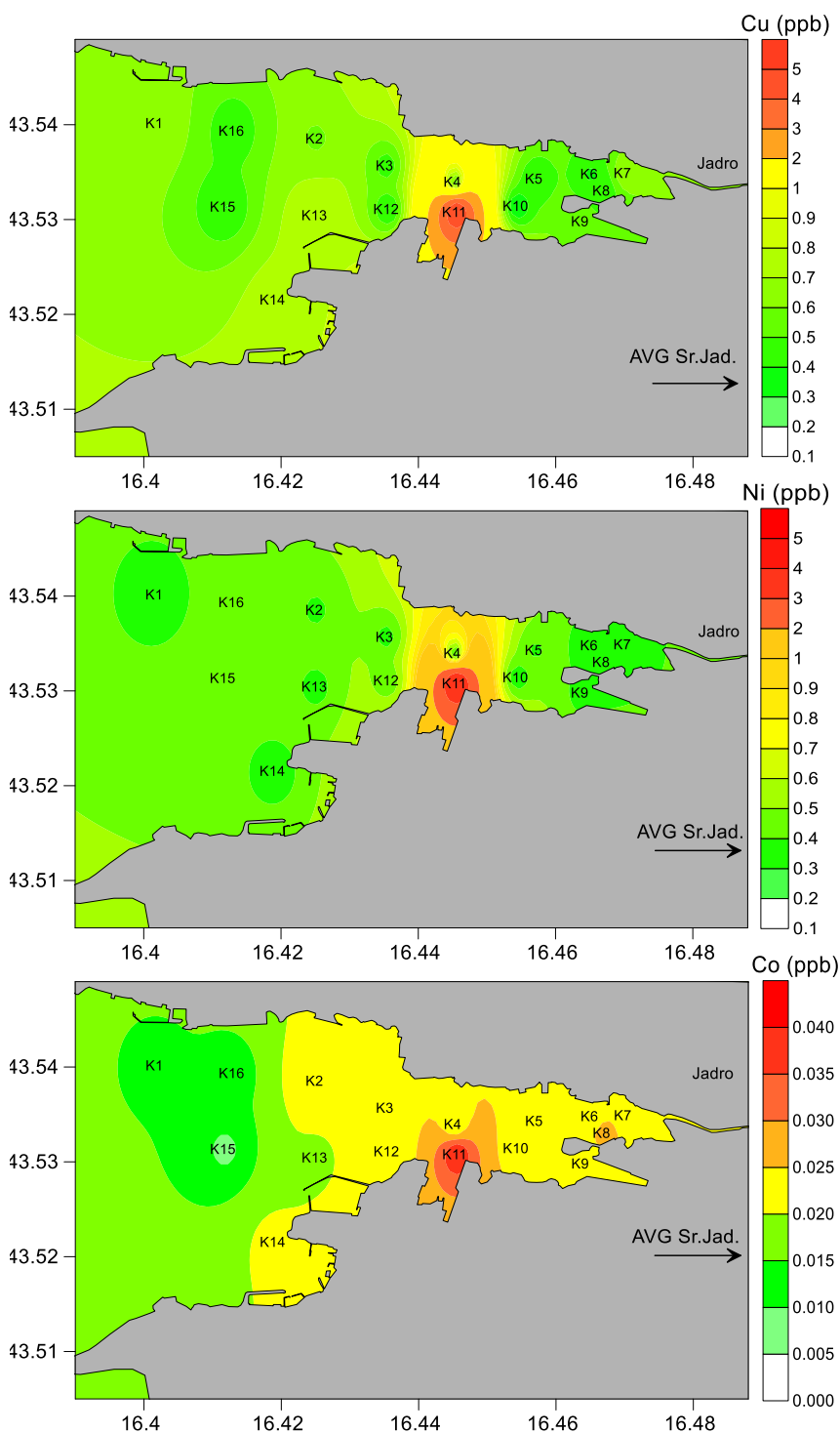
Vrijednosti koncentracija otopljenih metala u tragovima u svim uzetim uzorcima za zimsko uzorkovanje dane su u Tablici III-1., a raspodjele koncentracija u površinskom sloju grafički su prikazane na slikama III-13 i III-14. Za usporedbu, za svaki metal je na kolor-skali slika strelicom označena srednja vrijednost koncentracije izmjerena za područje srednjeg Jadrana u sklopu monitoringa priobalnih voda (Kušpilić, 2017).

**Tablica III-1. Vrijednosti koncentracija otopljenih metala u tragovima u uzorcima s postaja u Kaštelanskom zaljevu za zimsko uzorkovanje. Za usporedbu, na kraju tablicu se dane vrijednosti prosječne godišnje koncentracije (PGK, µg/L) metala u vodama (NN 61/16).**

Postaja	Dub (m)	Zn (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)	Cu (µg/L)	Ni (µg/L)	Co (µg/L)
KZ 1-1	0,5	1,222±0,092	0,0065±0,0016	0,044±0,006	0,680±0,070	0,350±0,084	0,014±0,002
KZ 1-2	7	6,560±0,597	0,0072±0,0012	0,075±0,006	0,719±0,044	0,355±0,024	0,018±0,001
KZ 1-3	20	1,080±0,117	0,0077±0,0007	0,047±0,003	0,255±0,033	0,247±0,020	0,014±0,004
KZ 2	0,5	1,282±0,203	0,0083±0,0013	0,058±0,010	0,587±0,110	0,387±0,029	0,028±0,002
KZ 3	0,5	1,655±0,158	0,0066±0,0009	0,038±0,005	0,449±0,056	0,365±0,039	0,023±0,002
KZ 4	0,5	2,134±0,302	0,0080±0,0007	0,073±0,006	0,522±0,043	0,366±0,036	0,021±0,002
KZ 5-1	0,5	1,852±0,115	0,0078±0,0005	0,073±0,005	0,391±0,040	0,388±0,025	0,024±0,002
KZ 5-2	7	1,129±0,150	0,0083±0,0017	0,050±0,004	0,346±0,041	0,444±0,035	0,018±0,002
KZ 5-3	14	0,730±0,068	0,0084±0,0015	0,048±0,004	0,357±0,055	0,322±0,044	0,020±0,005
KZ 6	0,5	1,102±0,143	0,0075±0,0007	0,066±0,005	0,382±0,034	0,321±0,022	0,021±0,002
KZ 7	0,5	0,746±0,116	0,0065±0,0007	0,042±0,003	0,685±0,023	0,319±0,043	0,024±0,002
KZ 8	0,5	0,845±0,046	0,0064±0,0009	0,043±0,005	0,399±0,052	0,349±0,021	0,027±0,004
KZ 9-1	0,5	1,319±0,181	0,0082±0,0015	0,053±0,008	0,551±0,070	0,373±0,028	0,022±0,003
KZ 9-2	5	1,039±0,155	0,0081±0,0014	0,054±0,005	0,498±0,066	0,361±0,014	0,019±0,002
KZ 9-3	10	1,586±0,228	0,0070±0,0014	0,056±0,007	0,474±0,104	0,341±0,028	0,020±0,004
KZ 10	0,5	1,252±0,238	0,0070±0,0010	0,048±0,005	0,299±0,035	0,338±0,030	0,023±0,003
<b>KZ 11</b>	0,5	<b>64,913±6,194</b>	0,0150±0,0020	<b>2,162±0,313</b>	<b>4,944±0,544</b>	<b>5,596±3,645</b>	0,040±0,002
KZ 12	0,5	1,291±0,123	0,0069±0,0008	0,039±0,003	0,389±0,043	0,427±0,023	0,022±0,002
KZ 13	0,5	0,921±0,060	0,0072±0,0009	0,042±0,005	0,800±0,099	0,374±0,038	0,019±0,002
KZ 14	0,5	0,711±0,145	0,0074±0,0013	0,040±0,003	0,738±0,072	0,354±0,050	0,021±0,002
KZ 15	0,5	1,604±0,193	0,0070±0,0003	0,043±0,012	0,397±0,055	0,410±0,046	0,009±0,001
KZ 16	0,5	1,598±0,162	0,0065±0,0022	0,055±0,015	0,429±0,046	0,408±0,049	0,013±0,002
KZ 17	0,5	2,275±0,339	0,008±0,001	0,056±0,005	1,215±0,046	0,452±0,024	0,024±0,002
KZ 18	0,5	2,987±0,304	0,007±0,001	0,042±0,004	1,353±0,104	0,510±0,038	0,034±0,002
KZ 19	0,5	3,178±0,246	0,007±0,001	0,039±0,003	1,305±0,059	0,474±0,012	0,024±0,001
KZ 20	0,5	4,501±0,807	0,008±0,001	0,057±0,008	2,565±0,334	0,438±0,020	0,021±0,001
KZ 21	0,5	3,287±0,379	0,008±0,000	0,051±0,003	2,239±0,197	0,433±0,061	0,022±0,003
KZ 22	0,5	3,862±0,492	0,008±0,001	0,044±0,009	1,520±0,114	0,427±0,013	0,021±0,002
PGK		40	0,2	1,32	5	8,6	-



**Slika III-13.** Prostorna raspodjela Zn, Cd i Pb u površinskom sloju morske vode Kaštelskog zaljeva za zimsko uzorkovanje.

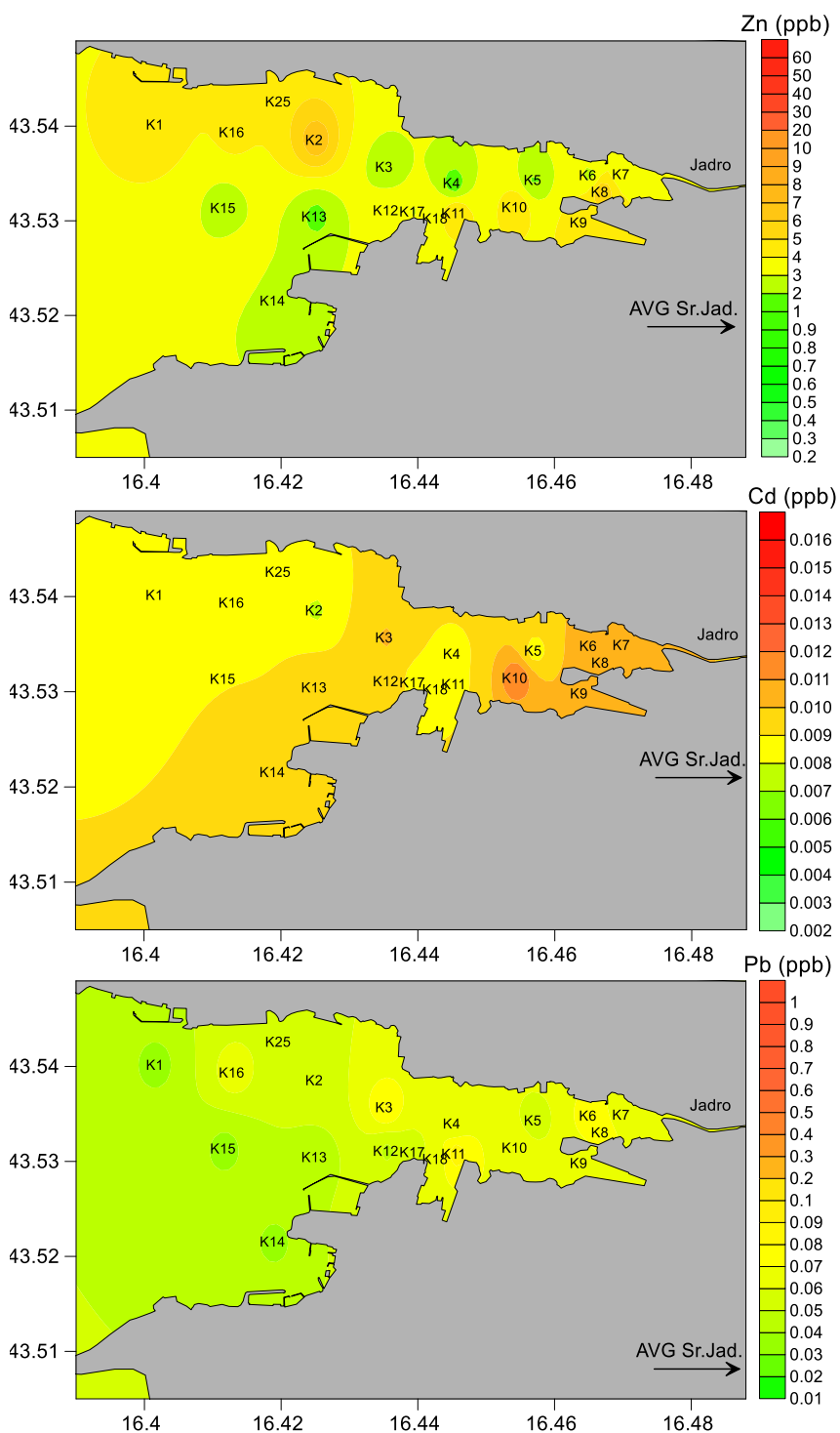


**Slika III-14.** Prostorna raspodjela Cu, Ni i Co u površinskom sloju morske vode Kaštelskog zaljeva za zimsko uzorkovanje.

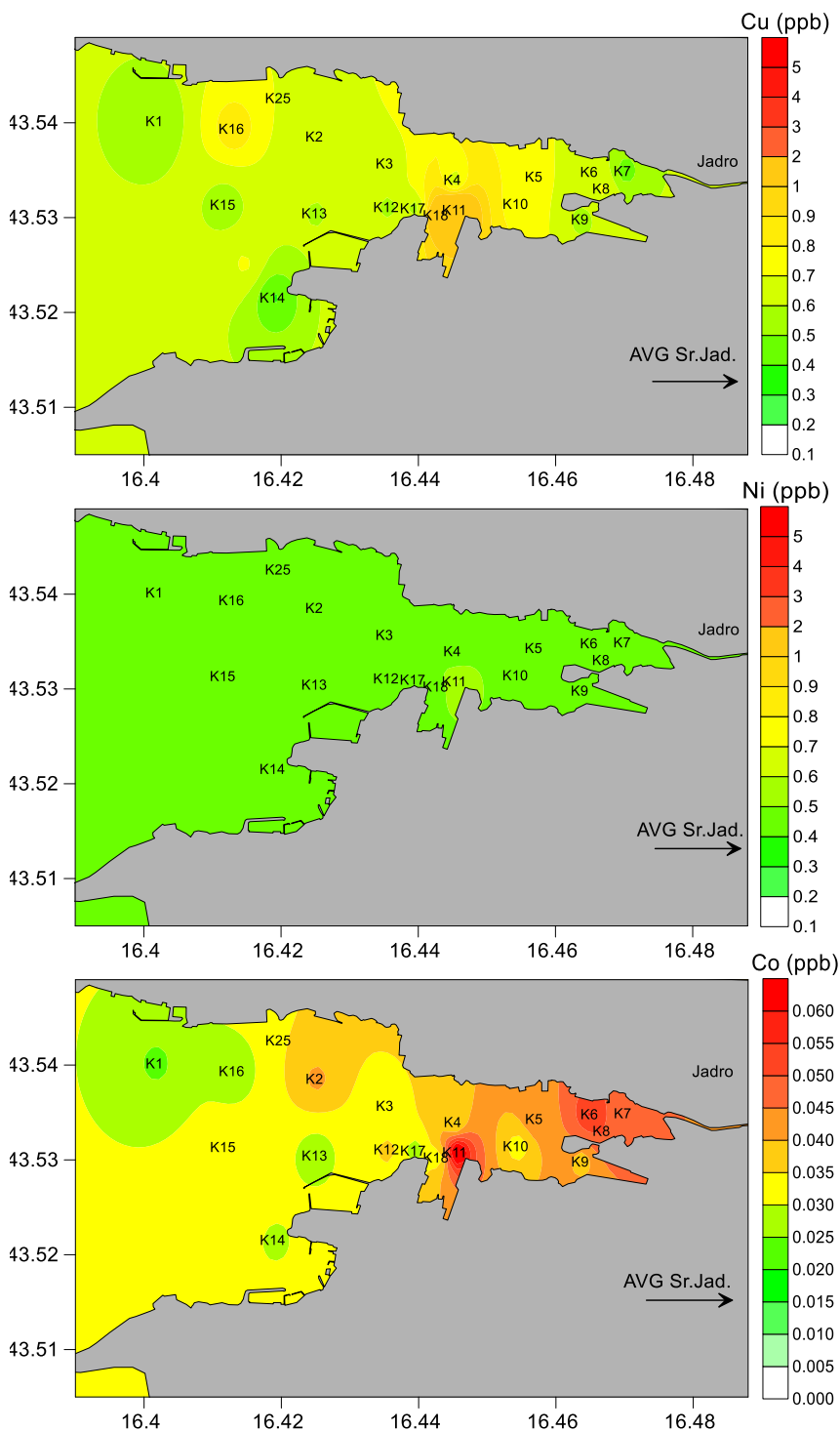
Vrijednosti koncentracija otopljenih metala u tragovima u svim uzetim uzorcima tijekom ljetnog uzorkovanja dane su u Tablici III-2., a raspodjele koncentracija u površinskom sloju grafički su prikazane na slikama III-15 i III-16. Za usporedbu, za svaki metal je na kolor-skali slika strelicom označena srednja vrijednost koncentracije izmjerena za područje srednjeg Jadrana u sklopu monitoringa priobalnih voda (Kušpilić, 2017).

**Tablica III-2. Vrijednosti koncentracija otopljenih metala u tragovima u uzorcima s postaja u Kaštelanskom zaljevu za ljetno uzorkovanje. Za usporedbu, na kraju tablicu se dane vrijednosti prosječne godišnje koncentracije (PGK,  $\mu\text{g/L}$ ) metala u vodama (NN 61/16).**

Postaja	Dub (m)	Zn ( $\mu\text{g/L}$ )	Cd ( $\mu\text{g/L}$ )	Pb ( $\mu\text{g/L}$ )	Cu ( $\mu\text{g/L}$ )	Ni ( $\mu\text{g/L}$ )	Co ( $\mu\text{g/L}$ )
KZ 1-1	0,5	4,679±1,329	0,008±0,002	0,038±0,005	0,513±0,059	0,424±0,052	0,024±0,002
KZ 1-2	10,0	3,193±0,302	0,009±0,001	0,056±0,007	0,493±0,038	0,435±0,055	0,041±0,002
KZ 1-3	20,0	3,313±0,387	0,009±0,001	0,029±0,002	0,401±0,047	0,408±0,021	0,034±0,003
KZ 2	0,5	6,704±0,491	0,008±0,001	0,057±0,004	0,610±0,036	0,444±0,018	0,041±0,002
KZ 3	0,5	2,309±1,465	0,010±0,001	0,081±0,011	0,634±0,068	0,412±0,028	0,031±0,002
KZ 4	0,5	1,304±0,404	0,009±0,001	0,061±0,009	0,639±0,036	0,413±0,026	0,034±0,003
KZ 5	0,5	1,886±0,000	0,009±0,000	0,053±0,000	0,711±0,000	0,442±0,034	0,044±0,002
KZ 6	0,5	2,707±0,000	0,011±0,000	0,074±0,000	0,648±0,000	0,445±0,014	0,056±0,003
KZ 7	0,5	3,298±0,159	0,010±0,000	0,065±0,000	0,458±0,000	0,452±0,009	0,045±0,003
KZ 8	0,5	5,898±0,452	0,011±0,002	0,075±0,011	0,712±0,098	0,498±0,023	0,050±0,004
KZ 9-1	0,5	4,650±0,564	0,010±0,001	0,064±0,009	0,572±0,049	0,471±0,042	0,038±0,003
KZ 9-2	5,0	4,559±0,555	0,009±0,001	0,050±0,010	0,338±0,035	0,434±0,019	0,030±0,001
KZ 9-3	10,0	5,853±0,680	0,010±0,001	0,093±0,008	0,451±0,041	0,480±0,013	0,039±0,002
KZ 10	0,5	4,744±0,489	0,012±0,002	0,070±0,008	0,764±0,060	0,482±0,030	0,033±0,003
KZ 11	0,5	5,061±0,389	0,009±0,001	0,087±0,009	1,486±0,093	0,608±0,023	0,070±0,005
KZ 12-1	0,5	3,566±0,192	0,010±0,001	0,048±0,004	0,576±0,035	0,468±0,023	0,036±0,003
KZ 12-2	10,0	1,097±0,065	0,009±0,000	0,028±0,003	0,271±0,025	0,406±0,032	0,026±0,002
KZ 12-3	20,0	2,673±0,197	0,010±0,001	0,032±0,002	0,317±0,018	0,415±0,017	0,025±0,001
KZ 13	0,5	1,701±0,162	0,010±0,013	0,042±0,004	0,593±0,032	0,405±0,017	0,027±0,003
KZ 14	0,5	1,993±0,137	0,009±0,001	0,038±0,004	0,394±0,023	0,443±0,017	0,029±0,003
KZ 15	0,5	2,459±0,047	0,009±0,019	0,037±0,005	0,554±0,037	0,424±0,020	0,031±0,002
KZ 16	0,5	4,273±0,000	0,008±0,000	0,065±0,000	0,864±0,000	0,479±0,058	0,028±0,003
KZ 17	0,5	2,965±0,000	0,009±0,000	0,053±0,000	0,559±0,000	0,462±0,026	0,028±0,003
KZ 18	0,5	3,904±0,883	0,008±0,006	0,066±0,008	1,249±0,111	0,460±0,026	0,032±0,002
KZ 25	0,5	3,772±0,443	0,009±0,001	0,041±0,005	0,710±0,033	0,458±0,032	0,033±0,002
PGK		40	0,2	1,32	5	8,6	-



**Slika III-15.** Prostorna raspodjela Zn, Cd i Pb u površinskom sloju morske vode Kaštelanskog zaljeva za ljetno uzorkovanje



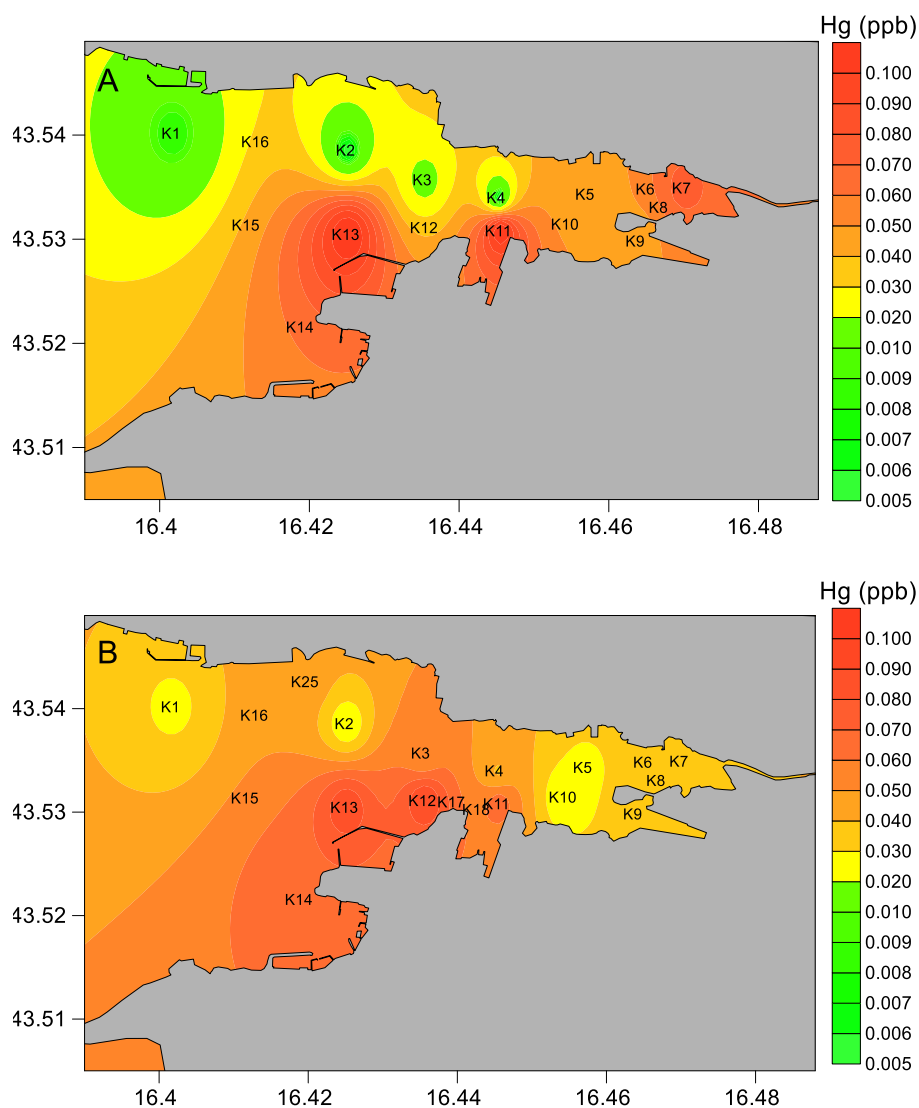
**Slika III-16.** Prostorna raspodjela Cu, Ni i Co u površinskom sloju morske vode Kaštelskog zaljeva za ljetno uzorkovanje



Zbog svoje specifičnosti i očekivano povišene koncentracije žive u Kaštelanskom zaljevu, rezultati za Hg su zbog bolje preglednosti izdvojeni u zasebne tablice i slike. Vrijednosti koncentracija žive (Hg) uzetim uzorcima tijekom zimskog i ljetnog uzorkovanja dane su u Tablici III-3., a raspodjele koncentracija u površinskom sloju grafički su prikazane na slikama III-17.

**Tablica III-3. Vrijednosti koncentracija žive (Hg) u uzorcima s postaja u Kaštelanskom zaljevu za zimsko i ljetno uzorkovanje.**

Zimsko uzorkovanje			Ljetno uzorkovanje		
Postaja	Dubina (m)	Hg (ug/L)	Postaja	Dubina (m)	Hg (ug/L)
KZ 1/1	0.5	0.008	KZ 1/1	0.5	0.028
KZ 1/2	7	0.007	KZ 1/2	7	0.020
KZ 1/3	20	0.006	KZ 1/3	20	0.022
KZ 2	0.5	0.005	KZ 2/1	0.5	0.022
KZ 3	0.5	0.016	KZ 2/2	5	0.030
KZ 4	0.5	0.003	KZ 2/3	20	0.028
KZ 5	0.5	0.041	KZ 3	0.5	0.050
KZ 7	0.5	0.073	KZ 4	0.5	0.039
KZ 9	0.5	0.045	KZ 5	0.5	0.028
KZ 13	0.5	0.110	KZ 7	0.5	0.039
			KZ 9	0.5	0.033
			KZ 10	0.5	0.020
			KZ 11	0.5	0.065
			KZ 12	0.5	0.090
			KZ 13	0.5	0.088
			KZ 14	0.5	0.070
			KZ 23	0.5	0.045



**Slika III-17.** Prostorna raspodjela Hg u površinskom sloju morske vode Kaštelanskog zaljeva za zimsko i ljetno uzorkovanje

## c) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u vodi

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi) jedni su od najrasprostranjenijih tipova organskih zagađivala. Glavni putevi unošenja PAH-ova u okoliš su pirolitički procesi i upotreba nafte i njezinih derivata.

Analiza koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika u morskoj i slatkoj vodi na pilot lokaciji Kaštelanskog zaljeva obavljena je u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije u Zdravstveno-ekološkom odjelu.

Dobivene vrijednosti za zimski period prikazane su u Tablici III-4., dok su vrijednosti za ljetni period prikazane u Tablici III-5

**Tablica III-4. Koncentracije PAH-va ( $\mu\text{g/L}$ ) u vodi tijekom zimskog razdoblja**

	KZ 22	KZ 15	KZ 14	KZ 13	KZ 12	KZ 11
Fluoranten	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010
Naftalen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)piren	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Benzo(b)fluoranten	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Benzo(k)fluoranten	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(h,g,i)perilen	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Indeno(1,2,3-cd)piren	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Acenaftilen	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Acenafen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Fluoren	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Fenantren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Antracen	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Piren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Krizen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Dibenzo(a,h)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020

	KZ 9	KZ 8	KZ 7	KZ 6	KZ 3	KZ 1
Fluoranten	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010
Naftalen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)piren	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Benzo(b)fluoranten	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Benzo(k)fluoranten	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	0,0002
Benzo(h,g,i)perilen	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Indeno(1,2,3-cd)piren	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Acenaftilen	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Acenafen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Fluoren	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Fenantren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Antracen	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Piren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Križen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Dibenzo(a,h)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020

**Tablica III-5. Koncentracije PAH-va ( $\mu\text{g/L}$ ) u vodi tijekom ljetnog razdoblja**

	KZ 23	KZ 16	KZ15	KZ 14	KZ13	KZ 12
Fluoranten	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010
Naftalen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)piren	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Benzo(b)fluoranten	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Benzo(k)fluoranten	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(h,g,i)perilen	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Indeno(1,2,3-cd)piren	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Acenaftilen	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Acenafen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Fluoren	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Fenantren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Antracen	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Piren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Križen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Dibenzo(a,h)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020

	KZ 11	KZ 10	KZ 9	KZ 8	KZ 7	KZ 5
Fluoranten	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010
Naftalen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)piren	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Benzo(b)fluoranten	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Benzo(k)fluoranten	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(h,g,i)perilen	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Indeno(1,2,3-cd)piren	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Acenaftilen	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Acenafen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Fluoren	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Fenantren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Antracen	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Piren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Krizen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Dibenzo(a,h)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020

	KZ 4	KZ 3	KZ 2/1	KZ 2/2	KZ 2/3	KZ1
Fluoranten	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010
Naftalen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)piren	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Benzo(b)fluoranten	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Benzo(k)fluoranten	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	0,0002
Benzo(h,g,i)perilen	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Indeno(1,2,3-cd)piren	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Acenaftilen	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Acenafen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Fluoren	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Fenantren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Antracen	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Piren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Krizen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Dibenzo(a,h)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020

## d) Koncentracija organske tvari u vodi

Voda je prikupljena vertikalnim crpcem u čiste polikarbonatne boce (Slika III-18).

Uzorci za analizu su spremljeni u čiste kivete na nisku temperaturu i potom korišteni za mjerenje koncentracije ukupnog otopljenog ugljika (TOC) metodom visoko-temperaturne katalitičke oksidacije (Elementar, vario TOC<sup>®</sup> cube).



**Slika III-18.** Uzorkovanje vode za potrebe određivanja koncentracija organske tvari

Kako bi se postigli što točniji rezultati, provedena je kalibracija poznatih koncentracija standardnih otopina:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  za anorganski ugljik te  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$  za organski ugljik. Provedena kalibracija i mjerenja su tri put replicirana, s injektiranim volumenom od 0,8 mL. Kao otapalo i "blank value" korištena je deionizirana ultrapure voda tipa 1 (Direct-Q<sup>®</sup> Water Purification System).

Dobiveni rezultati za zimsko i ljetno uzorkovanje prikazani su u Tablici III-6.

**Tablica III-6. Koncentracija ukupne organske tvari (mg/L) za zimsko i ljetno uzorkovanje.**

ZIMSKO		LJETNO	
Postaja	TOC mg/L	Postaja	TOC mg/L
KZ 1	1,2	KZ1/1	1,9
KZ 2	1,2	KZ 1/2	2,2
KZ 3	1,2	KZ 1/3	1,0
KZ 4	2,6	KZ 2	1,6
KZ 5	2,8	KZ 4	1,0
KZ 6	2,8	KZ 5/1	1,2
KZ 7	2,6	KZ 5/2	1,0
KZ 8	2,6	KZ 5/3	1,0
KZ 9	2,6	KZ 6	1,8
KZ 10	2,6	KZ 7	2,2
KZ 11	2,6	KZ 8	2,1
KZ 12	2,7	KZ 9	2,3
KZ 13	2,6	KZ 9/2	1,0
KZ 14	2,6	KZ 9/3	1,0
KZ 15	2,6	KZ 10	2,2
KZ 16	2,6	KZ 11	2,1
KZ 17	2,6	KZ 12	2,1
KZ 18	2,4	KZ 13	1,3
KZ 19	2,8	KZ 14	1,2
KZ 20	2,2	KZ 15	1,9
KZ 21	2,7	KZ 16	1,9
KZ 22	2,7	KZ 23	2,0
KZ 23	1,4		

## e) Koncentracije hranjivih soli u vodi

Koncentracija hranjivih soli (fosfata, amonijaka, nitrita, nitrata i silikata) određena je u morskoj postaji Martinska Instituta Ruđer Bošković iz Zagreba. Sva mjerenja obavljena su na spektrofotometru (Analytik Jena SPECORD 200) korištenjem kiveta od 1 cm. Sve korištene kemikalije su p.a. čistoće.

### **Određivanje fosfata**

Određivanje reaktivnog fosfora temelji se na metodi koju su predložili Strickland i Parsons (1968). Uzorak reagira s kompozitnim reagensom koji sadrži amonijev molibdat, askorbinsku kiselinu i kalijev antimonil-tartarat. Rezultirajući kompleks reducirana je *in situ* kako bi se dobila otopina plave boje, čija se apsorbancija mjeri spektrofotometrijski na valnoj dužini od 889 nm.

Reagensi:

- Amonijev heptamolibdat tetrahidrat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- Sulfatna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Askorbinska kiselina ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )
- Antimon kalijev tartarat ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2$ )
- Standardna otopina fosfata ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

### Postupak

Priprema kompozitnog reagensa koja se dobije miješanjem amonijev heptamolibdat tetrahidrat, sulfatne kiseline, askorbinske kiseline i antimon kalijevog tartarata u omjeru 1 : 2.5 : 1 : 0.5. Iz standardne otopine fosfata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima.

Sam postupak određivanja fosfata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka gdje se na 4.5 mL slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka doda 4.5 mL svježe pripremljenog kompozitnog reagensa.



### **Određivanje amonijaka**

Određivanje amonijaka temelji se na mjerenju apsorpcije indofenola dobivenog reakcijom kod visokih pH između amonijaka, fenola i hipoklorita na valnoj dužini od 635 nm.

Reagensi:

- Fenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)
- Natrijev nitroprusid (C<sub>5</sub>FeN<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>O)
- Natrijev diklorizocijanurat dihidrat (C<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>\*2H<sub>2</sub>O)
- Natrijev citrat dihidrat (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O)
- Natrijev hidroksid (NaOH)
- Klorovodična kiselina (HCl)
- Etanol (EtOH)
- Natrij hipoklorit (NaClO)
- Amonij sulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### Postupak

Prije dodatka reagens u uzorak se dodaje otopina fenola nakon čega se dodaje kompozitni reagens sastavljen od natrijevog citrata i natrijev diklorizocijanurat dihidrata u omjeru 1 : 1. Iz standardne otopine amonijaka razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u

uzorcima. Sam postupak određivanja amonijaka sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka.

### **Određivanje nitrata**

Metoda za određivanje bazira se na redukciji nitrata do nitrita pomoću V(III) gdje nastali nitrit reagira s Greiss reagensom (smjesa N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid s sulfanil amida). ApSORBANCija nastalog kompleksa mjeri se na valnoj dužini od 540 nm.

Reagensi:

- Kloridna kiselina (HCl)
- Vanadij (III) klorid (VCl<sub>3</sub>)
- N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>\*2HCl)
- Sulfanil amid (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)
- Natrij nitrat (NaNO<sub>3</sub>)

### Postupak

Prije određivanja nitrata priprema se kompozitni reagens otapanjem soli vanadij (III) klorida u razrijeđenoj otopini HCl uz dodatak sulfanil amida i N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorida. Iz standardne otopine nitrata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima. Sam postupak određivanja nitrata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka.

### **Određivanje nitrita**

Postupak određivanja nitrita temelji se na reakciji nitrita s Greiss reagensom (smjesa N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid s sulfanil amida). Absorbancija nastalog kompleksa mjeri se na valnoj dužini od 540 nm.

Reagensi:

- Natrij nitrit ( $\text{NaNO}_2$ )
- Kloridna kiselina (HCl)
- Octena kiselina
- N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ )
- Sulfanil amid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ )

### Postupak

Prije određivanja nitrata priprema se kompozitni reagens otapanjem soli sulfanil amida i N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorida u razrijeđenoj otopini HCl. Iz standardne otopine nitrita razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima. Sam postupak nitrita sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka.

### **Određivanje silikata**

Postupak određivanja silikata temelji se na formiranju  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  nakon čega slijedi redukcija Mo uz nastanak Mo kompleksa (heteropolymolybdate) čija se abosorbancija mjeri na valnoj dužini od 810 nm.

Reagensi:

- Natrijev heksafluorosilikat ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )
- Kloridna kiselina (HCl)
- Sulfatna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Amonij heptamolibdat tetrahidrat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- 4-(Metilaminofenol) hemisulfat
- Natrijev sulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )
- Oksalna kiselina ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )

### Postupak

Prije određivanja silikata priprema se kompozitni reagens koji se sastoji od 4-(Metilaminofenol) hemisulfata, natrijevog sulfita, oksalne kiseline i sulfatne kiseline.

Iz standardne otopine silikata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima. Sam postupak određivanja silikata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka.

Dobiveni rezultati prikazani su u tablici III-7 i tablici III-8.

**Tablica III-7. Koncentracija hranjivih soli ( $\mu\text{g/L}$ ) zimska sezona**

	$c(\text{PO}_4^-)$	$c(\text{NH}_4^+)$	$c(\text{NO}_2^-)$	$c(\text{NO}_3^-)$	$c(\text{SiO}_4^{2-})$
KZ 1	0,380	4,63	0,313	4,71	46,75
KZ 1/2	3,420	4,44	0,175	4,53	54,68
KZ 1/3	<DL	2,93	0,143	4,45	60,22
KZ 1/4	<DL	2,93	0,143	4,45	60,22
KZ 2	2,280	3,07	0,350	4,46	76,07
KZ 3	15,580	3,85	0,317	4,58	142,64
KZ 4	33,060	2,93	0,331	4,40	280,52
KZ 5/1	11,780	3,71	0,469	4,56	336,78
KZ 5/2	3,800	4,58	0,294	4,47	89,54
KZ 5/3	15,960	9,57	0,248	4,46	41,21
KZ 5/4	15,960	9,57	0,248	4,46	41,21
KZ 6	<DL	22,85	0,478	5,01	933,47
KZ 7	7,220	4,08	0,552	562,70	1347,00
KZ 8	11,020	3,80	0,368	4,58	942,18
KZ 9/1	13,300	4,58	0,501	4,77	502,39
KZ 9/2	1,900	3,48	0,368	4,55	80,83
KZ 9/3	17,480	8,20	0,368	4,48	38,83
KZ 9/4	17,480	8,20	0,368	4,48	38,83
KZ 10	2,660	4,95	0,667	4,52	219,50
KZ 11	1,520	4,76	0,354	4,30	75,28
KZ 12	1,900	3,62	0,662	4,50	64,19
KZ 13	1,140	1,97	0,271	46,69	33,28
KZ 14	3,420	2,70	0,202	4,55	40,41
KZ 15	<DL	3,25	0,110	4,59	24,57
KZ 16	2,660	1,65	0,313	4,38	100,64

**Tablica III-8. Koncentracija hranjivih soli ( $\mu\text{g/L}$ ) ljetna sezona**

	$c(\text{PO}_4^-)$	$c(\text{NH}_4^+)$	$c(\text{NO}_2^-)$	$c(\text{NO}_3^-)$	$c(\text{SiO}_4^{2-})$
KZ 1/1	1,140	7,19	0,207	59,40	167,99
KZ 1/2	1,900	8,11	0,101	11,59	1477,86
KZ 1/3	4,560	6,96	0,225	24,42	110,94
KZ 1/4	4,560	6,96	0,225	24,42	110,94
KZ 2/1	<DL	6,69	0,189	2,47	660,09
KZ 2/2	1,140	6,50	0,350	2,56	215,54
KZ 2/3	10,260	6,41	0,276	2,62	135,50
KZ 2/4	10,260	6,41	0,276	2,62	135,50
KZ 3	0,380	27,53	0,391	2,42	232,97
KZ 4	33,440	7,97	0,216	69,75	293,20
KZ 5	8,360	12,96	0,368	24,68	477,83
KZ 7	0,2320	0,8957	0,0162	0,043	26,693
KZ 9	4,560	8,66	0,354	3,37	488,13
KZ 10	<DL	7,37	0,345	2,51	269,42
KZ 11	1,520	9,16	0,589	2,60	292,40
KZ 12/1	0,000	4,40	0,244	2,46	254,37
KZ 12/2	0,070	4,90	0,344	2,47	254,37
KZ 12/3	0,090	5,10	0,444	2,46	254,37
KZ 13	0,000	5,45	0,216	2,44	88,75
KZ 14	14,060	3,11	0,212	2,46	76,86
KZ 15	1,140	5,22	0,267	6,93	135,50
KZ 16	17,860	10,03	0,170	6,85	116,49
KZ 23	0,086	15,71	0,262	6,20	110,40

## f) Sanitarna kvaliteta mora

Kriteriji za ocjenjivanje kakvoće mora na plažama, kao i metode ispitivanja propisani su Uredbom o kakvoći mora za kupanje (NN 73/08), koja je usklađena sa Direktivom Europskog parlamenta 2006/7/EZ iz veljače 2006. godine o upravljanju kakvoćom voda za kupanje, Smjernicama za kakvoću mora za kupanje u Sredozemlju Mediteranskog akcijskog plana Ujedinjenih naroda za okoliš (UNEP/MAP) i kriterijima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO). Uredba propisuje standarde kakvoće mora za kupanje na plaži, granične vrijednosti mikrobioloških pokazatelja i druge značajke mora. U odnosu na raniju Uredbu o standardima kakvoće mora na morskim plažama (NN 33/96) granične vrijednosti nove Uredbe su više jer zadovoljavaju sigurnosne kriterije kakvoće vode namijenjene kupanju, sportu i rekreaciji koje se primjenjuju u zemljama Europske unije.

Za potrebe ovog istraživanja obavljeno je zimsko (Tablica III-9.) i ljetno uzorkovanje (Tablica III-10).

**Tablica III-9. Podaci o sanitarnoj kvaliteti mora (zimski sezona). CE - crijevni enterokoki, E.coli - Escherichia coli**

Postaja	P/O	Jačina	Smjer	KPU	KDU	Vrijeme	Vidljivo	CE/	E.coli/
		J/U	N/S/W/E	O/U/J	O/J/U	S/O	onečiš.	100ml	100ml
KZ 1	P	U	N	O	O	O	NE	<60	<100
KZ 2	P	U	N	O	O	O	NE	<60	<100
KZ 3	P	U	N	O	O	O	NE	<60	<100
KZ 4	P	U	N	O	O	O	NE	100	<100
KZ 5	P	U	N	O	O	O	NE	70	<100
KZ 6	P	U	N	O	O	O	NE	90	<100
KZ 7	P	U	N	O	O	O	NE	120	<100
KZ 8	P	U	N	O	O	O	NE	120	<100
KZ 9	P	U	N	O	O	O	NE	100	<100
KZ 10	P	U	N	O	O	O	NE	90	<100
KZ 11	P	U	N	O	O	O	NE	150	120
KZ 12	P	U	N	O	O	O	NE	180	200
KZ 13	P	U	N	O	O	O	NE	200	200
KZ 14	P	U	N	O	O	O	NE	150	200
KZ 15	P	U	N	O	O	O	NE	120	200
KZ 16	P	U	N	O	O	O	NE	120	200
KZ 17	P	U	N	O	O	O	NE	180	200
KZ 18	P	U	N	O	O	O	NE	150	300
KZ 19	P	U	N	O	O	O	NE	140	150
KZ 20	P	U	N	O	O	O	NE	120	150
KZ 21	P	U	N	O	O	O	NE	140	150
KZ 22	P	U	N	O	O	O	NE	150	150
KZ 23	P	U	N	O	O	O	NE	<60	<100
KZ 24	P	U	N	O	O	O	NE	<60	<100
KZ 25	P	U	N	O	O	O	NE	<60	<100

vjetar: prisutan (P) ili odsutan (O); jačina: jak (J) ili umjeren (U); smjer: sjeverni (N), južni (S), istočni (E), zapadni (W); Kiša dan prije uzorkovanja (KPU) i na dan uzorkovanja (KDU): odsutna (O), umjeren (U), jaka (J); Vrijeme: sunčano (S), oblačno (O); CE – crijevni enterokoki

Kakvoća mora: **Izvrсна**, **dobra**, **zadovoljavajuća**

**Tablica III-10. Podaci o sanitarnoj kvaliteti mora (ljetna sezona). CE - crijevni enterokoki, E.coli - Escherichia coli**

Postaja	P/O	Jačina	Smjer	KPU	KDU	Vrijeme	Vidljivo	CE/	E.coli/
		J/U	N/S/W/E	O/U/J	O/J/U	S/O	onečiš.	100ml	100ml
KZ 1/1	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 1/2	O	-	-	O	O	S	NE	66	<100
KZ 1/3	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 2	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 3	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 4	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 5/1	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 5/2	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 5/3	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 6	O	-	-	O	O	S	NE	75	<100
KZ 7	O	-	-	O	O	S	NE	70	<100
KZ 8	O	-	-	O	O	S	NE	68	<100
KZ 9/1	O	-	-	O	O	S	NE	90	<100
KZ 9/2	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 9/3	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 10	O	-	-	O	O	S	NE	77	<100
KZ 11	O	-	-	O	O	S	NE	68	<100
KZ 12	O	-	-	O	O	S	NE	69	<100
KZ 13/1	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 13/2	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 13/3	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 14	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KZ 15	O	-	-	O	O	S	NE	88	<100
KZ 16	O	-	-	O	O	S	NE	85	<100
KZ 23	O	-	-	O	O	S	NE	66	<100

vjetar: prisutan (P) ili odsutan (O); jačina: jak (J) ili umjeren (U); smjer: sjeverni (N), južni (S), istočni (E), zapadni (W); Kiša dan prije uzorkovanja (KPU) i na dan uzorkovanja (KDU): odsutna (O), umjeren (U), jaka (J); Vrijeme: sunčano (S), oblačno (O); CE – crijevni enterokoki

Kakvoća mora: **izvrsna, dobra, zadovoljavajuća**

## g) Zooplankton

Uzorci za analizu mrežnog zooplanktona prikupljeni su tijekom zimskog i ljetnog razdoblja 2020. na 13 postaja na istraživanom području Kaštelanskog zaljeva. Uzorkovanje je obavljeno planktonskom mrežom gustoće tkanja svile 53  $\mu\text{m}$ , promjera otvora 0,2 m, okomitim potezima od dna do površine. Na svakoj postaji uzorkovalo se dvostrukim potezima. Uzorci su konzervirani u 2,5 % otopini neutraliziranog formaldehida. Za analizu uzoraka korištena je binokularna lupa Olympus SZX9. Pregledan je cijeli uzorak, a kvalitativni sastav zooplanktona određen je do razine viših taksona, osim za skupinu rakova veslonožaca (Copepoda), gdje je analiza obavljena do razine reda. Rezultati su prikazani u Tablici III-11 i III-12.

**Tablica III-11.** Kvalitativni i kvantitativni sastav mrežnog zooplanktona (jed.  $\text{m}^{-3}$ ) na istraživanom području tijekom zimskog razdoblja

Postaja Dubina (m)	KZ 1 26	KZ 3 22	KZ 8 7,5	KZ 9 13	KZ 11 20,5	KZ 12 23	KZ 14 6
HYDROMEDUSAE	0	0	0	20	2	22	0
CLADOCERA	0	17	0	14	12	0	21
COPEPODA							
Calanoida nauplii	176	168	272	333	87	310	127
Calanoida	225	162	883	568	298	510	573
Poecilostomatoida	392	544	3057	2117	1591	1329	2463
Cyclopoida	0	29	0	39	0	89	0
Harpacticoida	10	17	0	39	37	0	42
APPENDICULARIA	1	17	68	5	0	0	21
LARVAE							
Bivalvia	6	58	0	255	62	244	170
Gastropoda	5	29	0	59	37	0	42
Polychaeta	0	0	0	0	2	3	0
Cirripedia	0	0	0	20	0	66	42
Decapoda	11	1	0	2	3	0	0
Echinodermata	0	6	0	0	0	0	5
<b>Ukupno</b>	<b>921</b>	<b>1050</b>	<b>4280</b>	<b>3457</b>	<b>2131</b>	<b>2573</b>	<b>3506</b>



**Tablica III-12.** *Kvalitativni i kvantitativni sastav mrežnog zooplanktona (jed. m<sup>-3</sup>) na istraživanom području tijekom ljetnog razdoblja*

Postaja Dubina (m)	KZ 1	KZ 2	KZ 5	KZ 7	KZ 9	KZ 10	KZ 11
	26	23	15,5	5	13	17,5	20,5
HYDROMEDUSAE	0	0	0	0	0	0	25
CLADOCERA	44	11	16	51	39	15	50
COPEPODA							
Calanoida nauplii	88	11	82	306	314	51	25
Calanoida	1127	166	526	1274	549	320	522
Poecilostomatoida	563	853	8021	6064	9525	1325	2237
Cyclopoida	29	66	99	255	118	44	25
Harpacticoida	93	33	0	662	235	109	37
PTEROPODA	0	0	0	0	0	0	0
CHAETOGNATHA	2	0	0	0	0	0	0
APPENDICULARIA	0	0	33	0	39	0	25
LARVAE							
Bivalvia	5	78	164	0	39	7	25
Gastropoda	0	11	0	51	0	4	25
Polychaeta	0	0	0	51	39	0	0
Cirripedia	20	66	131	0	0	80	199
Decapoda	5	1	4	510	0	0	0
Echinodermata	5	0	0	0	0	7	0
Pisces larvae	0	0	0	0	0	7	0
<b>Ukupno</b>	<b>1982</b>	<b>1297</b>	<b>9077</b>	<b>9229</b>	<b>10897</b>	<b>1969</b>	<b>3194</b>

**Tablica III-12. (nastavak)**

Postaja	KZ12	KZ13	KZ14	KZ15	KZ16	KZ23
Dubina (m)	236	25	6	13	27	24
HYDROMEDUSAE	22	20	0	0	0	42
CLADOCERA	111	102	594	10	0	0
COPEPODA						
Calanoida nauplii	111	0	0	0	28	42
Calanoida	742	489	2590	225	632	1040
Poecilostomatoida	3655	825	3397	392	764	2420
Cyclopoida	22	61	85	39	57	85
Harpacticoida	155	194	977	49	66	42
PTEROPODA	0	0	0	0	0	1
CHAETOGNATHA	4	3	27	0	2	0
APPENDICULARIA	1	3	127	0	1	0
LARVAE						
Bivalvia	288	61	1401	1009	47	255
Gastropoda	66	0	85	0	0	42
Polychaeta	3	0	0	0	0	0
Cirripedia	377	183	679	0	94	42
Decapoda	3	0	0	98	0	1
Echinodermata	177	82	467	2	0	0
Pisces larvae	0	0	0	0	1	0
<b>Ukupno</b>	<b>5738</b>	<b>2023</b>	<b>10430</b>	<b>1825</b>	<b>1694</b>	<b>4015</b>

## h) Fitoplankton

### Uvod

Fitoplanktoni su jednostanični autotrofni i miksotrofni organizmi koji lebde u vodenom stupcu. Razvijaju se u eufotičkoj zoni, gdje uz pomoć sunčeve svjetlosti kroz proces fotosinteze izgrađuju novu organsku tvar. Riječ je o primarnim proizvođačima organske tvari, čija ukupna godišnja neto proizvodnja iznosi između  $15 \times 10^9$  i  $18 \times 10^9$  tona ugljika te su temelj su života u moru. Dinoflagelati su uz dijatomeje najvažniji predstavnici mikrofitoplanktona, ali i nanofitoplanktona. Poznato je oko 2000 recentnih vrsta koje su raspoređene u jedan razred i 8 redova. Naseljavaju morske, slatke i brakične vode. Pretežno su planktonski, iako su poznati i bentoski predstavnici. Najzastupljeniji su u toplim morima, a u temperiranim su morima brojniji u toplijem dijelu godine. Dinoflagelati su većinom jako dobri plivači kojima su svojstvene dnevne vertikalne migracije. Danju su stanice blizu površine, gdje se koriste svjetlosnom energijom za fotosintezu. Noću stanice migriraju u dublje slojeve, gdje upijaju i skladište višak hranjivih soli. Dijatomeje (alge kremenjašice) su jednostanični autotrofni organizmi koji žive pojedinačno ili u kolonijama. Nalazimo ih u moru, bočatoj i slatkoj vodi te u vlažnoj zemlji. Postoje planktonski oblici i oni koji žive na substratu ili su za njega pričvršćeni. Dijatomeje nemaju bičeve, lebde u vodi i u potpunosti ovise o horizontalnom i vertikalnom gibanju vodenih masa.

Karakteristični predstavnici određenih ekosustava i njihova abundancija mogu govoriti puno o tipu vode (morska, slatka ili bočata), kvaliteti (toksične vrste), produktivnosti, stupnju trofije (eutrofan, oligotrofan ili mezotrofan vodeni stupac) i slično. Zbog svoje važnosti kao primarnog proizvođača u morskoj hranidbenoj mreži, središnje uloge u procesima morskog ekosustava i brze reakcije na promjene hranjivih tereta i uvjeta okoline, fitoplankton je jedan od bitnih bioloških elemenata koji se razmatraju u Okvirnoj direktivi o vodama (WFD).

### Materijali i metode

Uzorci morske vode za morfološku analizu fitoplanktona prikupljeni su tijekom zimske sezone na 7 lokaliteta (KZ 1, KZ 3, KZ 8, KZ 9, KZ 11, KZ 12 i KZ 14) i tijekom ljetne na 18 lokaliteta (KZ 1, KZ 2, KZ 3, KZ 4, KZ 5, KZ 6, KZ 7, KZ 8, KZ 9, KZ 10, KZ 11, KZ 12, KZ 13, KZ 14, KZ 15, KZ 17, KZ 22 i KZ 23) Kaštelanskog zaljeva prema standardnim metodama uzorkovanja. Prikupljeni uzorci su fiksirani otopinom neutraliziranog formaldehida te korišteni za karakterizaciju fitoplanktonske zajednice. Na svakom lokalitetu prikupljeno je 400 ml morske vode. Poduzorci od 50 ml sedimentirani su 24 sata u komoricama za sedimentaciju. Abundancija stanica određena je brojanjem stanica inverznim mikroskopom Zeiss Axio Observer metodom prema Utermöhl (1958). Stanice su se brojale po probnim poljima i transektima. Prvo su se brojale stanice veličine  $220\mu\text{m}$  u pola transekta na povećanju od  $400\times$ .

Brojne nanoplanktonske stanice brojale su se odabranim probnim poljima na povećanju od 400× (dinoflagelati nano frakcije, kriptofita, zeleni flagelati). Potom su pregledani transekti na povećanju 200× i pomoću faznog kontrasta gdje su brojane stanice mikroplanktona. Nakon toga su na povećanju 100× pregledavane obje polovice dna komorice i na taj su se način brojale velike stanice male abundancije. Vrste mikrofitoplanktona koje su se pojavljivale u velikom broju, su izbrojane metodom nasumce odabranih probnih polja pod povećanjem 200×. Točnost brojanja ovom metodom iznosi  $\pm 10\%$ . Tako dobivene vrijednosti preračunate su u broj stanica po litri morske vode s različitim faktorima konverzije te analizirane u programu Excel.

### **Struktura zajednice fitoplanktona**

Zajednica fitoplanktona istraživana u lipnju na području Kaštelanskog zaljeva obuhvatila je sedam postaja površinskih voda. Taksonomski sastav fitoplanktona u lipnju na istraživanom području prikazan je u Tablici III-13 s učestalosti pojavljivanja te maksimalnim brojem stanica po litri po zabilježenom taksonu.



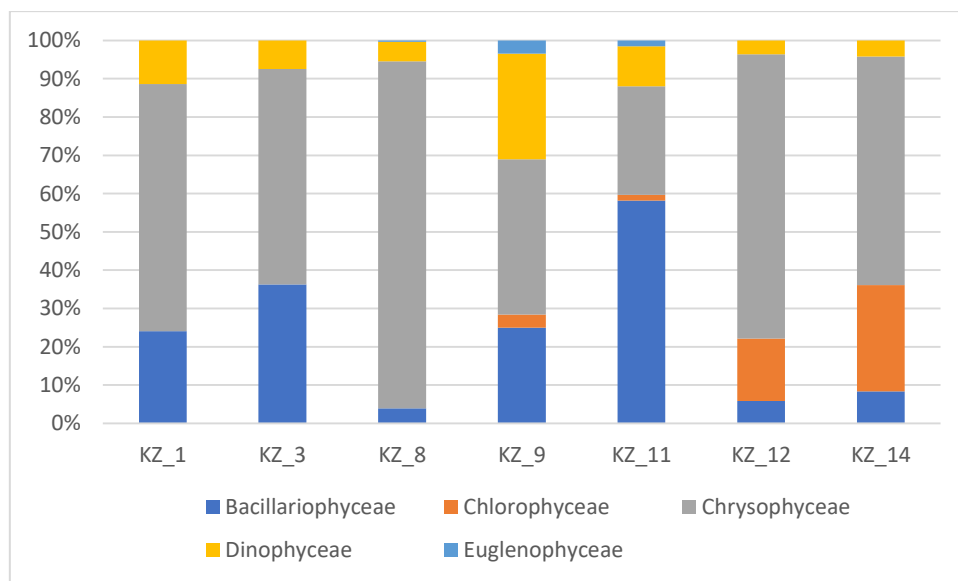
**Slika III-19.** Prikaz zajednice fitoplanktona na postaji KZ 11 tijekom zimske sezone. Povećanje 400x.

Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) u lipnju prikazan je na slici III-19.

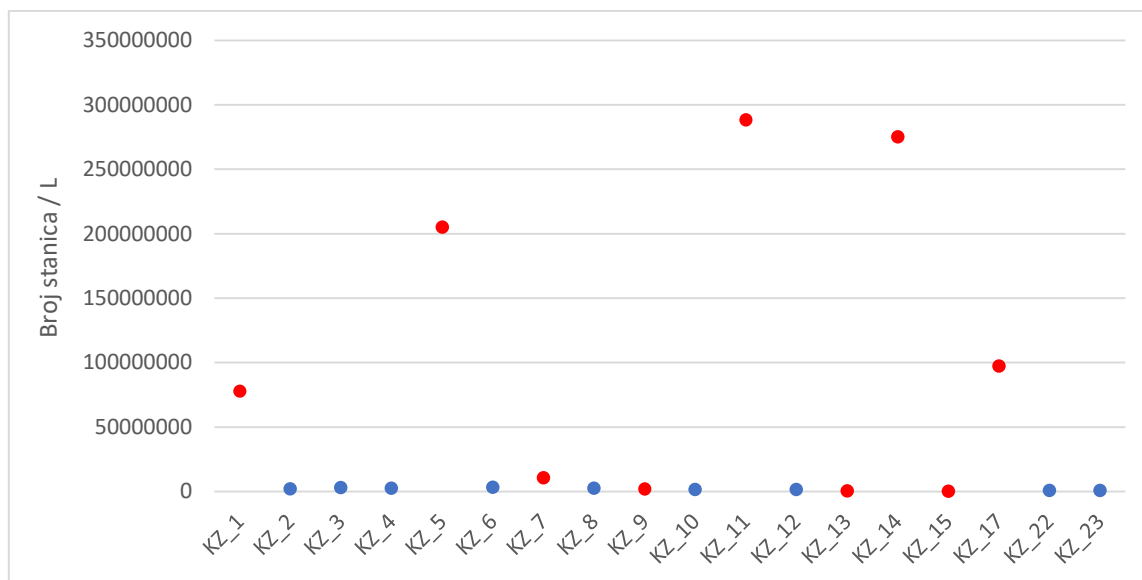
**Tablica III-13.** Taksonomski sastav fitoplanktona na području Kaštelanskog zaljeva tijekom zimske sezone (Fr-učestalost pojavljivanja; Max-maksimalan broj stanica po litri).

Taxa	Fr %	Max (stanica/L)
<b>Bacillariophyceae</b>		
<i>Achnanthes longipes</i> C.Agardh	14.29	9086
<i>Amphora</i> sp.	14.29	7434
<i>Asterolampra</i> sp.	14.29	16356
<i>Asteromphalus</i> sp.	42.86	89958
<i>Chaetoceros danicus</i> Cleve	14.29	40890
<i>Chaetoceros</i> sp.	28.57	10222
<i>Chaetoceros tetrastichon</i> Cleve	28.57	4543
<i>Cyclotella</i> sp.	85.71	37170
<i>Entomoneis pulchra</i> (Bailey) Reimer	14.29	4543
<i>Hemiaulus hauckii</i> Grunow ex Van Heurck	28.57	3717
<i>Lyrella lyra</i> (Ehrenberg) Karayeva	14.29	4543
<i>Melosira</i> sp.	14.29	2920
<i>Navicula</i> sp.	71.43	49068
<i>Nitzschia longissima</i> (Brébisson) Ralfs	28.57	11151
<i>Nitzschia sicula</i> (Castracane) Hustedt	14.29	5111
<i>Nitzschia</i> sp.	28.57	8178
<i>Orthoneis fimbriata</i> (Brightwell) Grunow	14.29	13629
<i>Pleurosigma elongatum</i> W.Smith	28.57	4543
<i>Proboscia alata</i> (Brightwell) Sundström	28.57	4088
<i>Prorocentrum arcuatum</i> Issel	57.14	18172
<i>Prorocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller	14.29	18172
<i>Psammodictyon panduriforme</i> (W.Gregory) D.G.Mann	14.29	8178
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp.	42.86	40887
<i>Synedra</i> sp.	14.29	4543
<i>Thalassionema</i> sp.	28.57	15333
<b>Chlorophyceae</b>		
<i>Pyramimonas</i> sp.	42.86	14868
<i>Tetraselmis</i> sp.	28.57	102220
<b>Chrysophyceae</b>		

<i>Dictyocha fibula</i> Ehrenberg	28.57	40890
<i>Dinobryon</i> sp.	28.57	3717
<i>Hillea fusiformis</i> (J.Schiller) J.Schiller	71.43	81774
<i>Mesocena</i> sp.	14.29	16356
Nanoplankton	100	799155
<i>Rhodomonas</i> sp.	57.14	22715
<b>Dinophyceae</b>		
<i>Ceratium furca</i> (Ehrenberg) Claparède & Lachmann	14.29	2044
<i>Ceratium horridum</i> (Cleve) Gran	14.29	3717
<i>Ceratium longirostrum</i> Gouret	14.29	1460
<i>Ceratium pentagonum</i> Gouret	14.29	1460
<i>Ceratium symmetricum</i> Pavillard	14.29	1460
<i>Dinophysis</i> sp.	42.86	8178
<i>Gonyaulax</i> sp.	28.57	18585
<i>Gymnodinium simplex</i> (Lohmann) Kofoid & Swezy	14.29	5111
<i>Gyrodinium fusiforme</i> Kofoid & Swezy	42.86	14868
<i>Gyrodinium</i> sp.	57.14	16356
<i>Heterodinium</i> sp.	14.29	4543
<i>Prorocentrum</i> sp.	14.29	3717
<i>Protoperidinium globulum</i> (Stein) Balech	14.29	40887
<i>Protoperidinium</i> sp.	57.14	18585
<i>Protoperidinium steinii</i> (E.G.Jørgensen) Balech	57.14	37170
<i>Pyrophacus</i> sp.	71.43	11151
<b>Euglenophyceae</b>		
<i>Eutreptia</i> sp.	42.86	14868

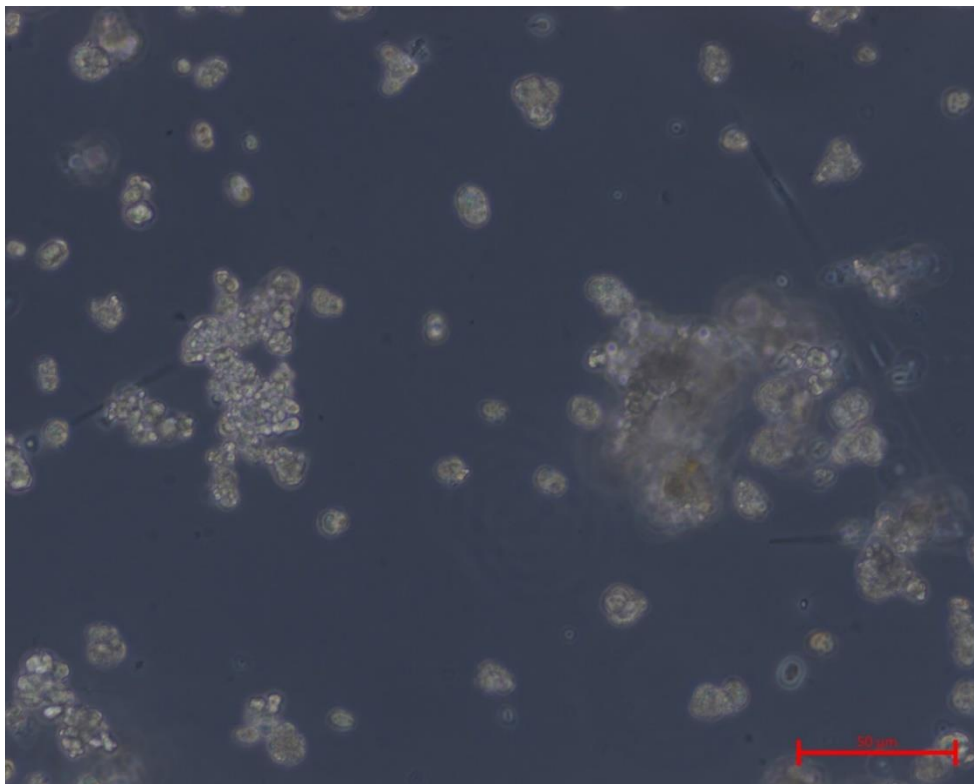


**Slika III-20.** Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) u lipnju na području Kaštelanskog zaljeva.



**Slika III-21.** Ukupni broj stanica po litri zabilježen je na lokalitetima u rujnu na području Kaštelanskog zaljeva. Crvena boja označava lokalitete gdje je zabilježena vrsta *Phaeocystis* sp.

Taksonomski sastav fitoplanktona u rujnu na istraživanom području prikazan je u Tablici III-14 s učestalosti pojavljivanja te maksimalnim brojem stanica po litri po zabilježenom taksonu. Primjer zajednice fitoplanktona na postaji KZ 11 tijekom ljetne sezone dan je na slici III-21.



**Slika III-22.** Prikaz zajednice fitoplanktona na postaji KZ 11 tijekom ljetne sezone. Povećanje 400x.

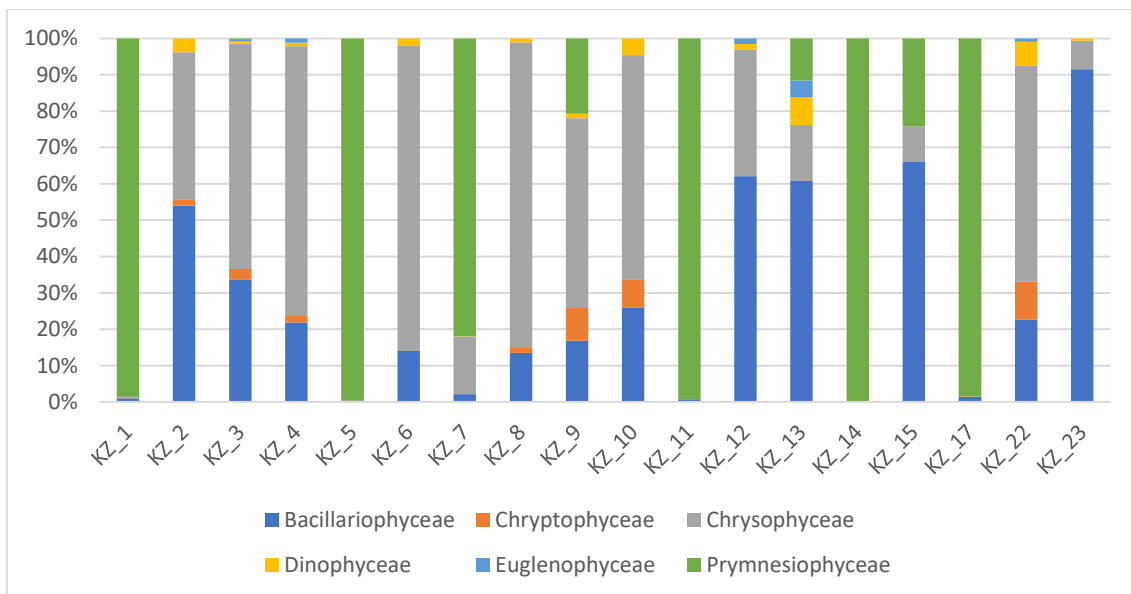
Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) tijekom ljetne sezone prikazana je na slici III-22.



**Tablica III-14. Taksonomski sastav fitoplanktona na području Kaštelanskog zaljeva u lipnju (Fr-učestalost pojavljivanja; Max-maksimalan broj stanica po litri).**

Taxa	Fr %	Max (stanica/L)
<b>Bacillariophyceae</b>		
<i>Amphora ostrearia</i> Brébisson ex Kützing	5.56	5111
<i>Bacteriastrum</i> sp.	5.56	20446
<i>Chaetoceros affinis</i> Lauder	11.11	16356
<i>Chaetoceros danicus</i> Cleve	5.56	8178
<i>Chaetoceros decipiens</i> Cleve	11.11	73602
<i>Chaetoceros lauderi</i> Ralfs ex Lauder	16.67	57246
<i>Chaetoceros perpusillus</i> Cleve	5.56	10222
<i>Chaetoceros simplex</i> Ostefeld	22.22	40892
<i>Chaetoceros</i> sp.	22.22	40892
<i>Chaetoceros tenuissimus</i> Meunier	27.78	81784
<i>Cocconeis</i> sp.	16.67	15333
<i>Corethron hystrix</i> Hensen	5.56	6815
<i>Cyclotella</i> sp.	61.11	153345
<i>Cylindrotheca closterium</i> (Ehrenberg) Reimann & J.C.Lewin	11.11	10223
<i>Dactyliosolen fragilissimus</i> (Bergon) Hasle	5.56	4089
<i>Detonula pumila</i> (Castracane) Gran	5.56	20444
<i>Eucampia cornuta</i> (Cleve) Grunow	5.56	10223
<i>Guinardia flaccida</i> (Castracane) H.Peragallo	11.11	10223
<i>Guinardia striata</i> (Stolterfoth) Hasle	50.00	20446
<i>Halopappus</i> sp.	44.44	24534
<i>Leptocylindrus danicus</i> Cleve	72.22	204460
<i>Licmophora reichardtii</i> Grunow	5.56	10223
<i>Licmophora</i> sp.	16.67	10223
<i>Lithodesmium</i> sp.	5.56	4089
<i>Melosira moniliformis</i> C.Agardh	5.56	10223
<i>Navicula</i> sp.	44.44	51115
<i>Nitzschia longissima</i> (Brébisson) Ralfs	61.11	408920
<i>Nitzschia sicula</i> (Castracane) Hustedt	11.11	10223
<i>Nitzschia</i> sp.	33.33	81780
<i>Proboscia alata</i> (Brightwell) Sundström	38.89	102230
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp.	94.44	1472112
<i>Skeletonema costatum</i> (Greville) Cleve	22.22	10223

<i>Synedropsis hyperborea</i> (Grunow) G.R.Hasle, L.K.Medlin & E.E.Syvertsen	5.56	8178
<i>Thalassionema nitzschioides</i> (Grunow) Mereschkowsky	11.11	10223
<i>Thalassionema</i> sp.	22.22	255575
<i>Thalassiothrix</i> sp.	11.11	10222
<b>Chryptophyceae</b>		
<i>Chromulina</i> sp.	5.56	40888
<i>Chroomonas</i> sp.	38.89	171738
<i>Chrysocromulina</i> sp.	16.67	74965
<b>Chrysophyceae</b>		
<i>Hillea fusiformis</i> (J.Schiller) J.Schiller	77.78	562265
Nanoplankton	72.22	1788850
<i>Rhodomonas</i> sp.	44.44	306690
<b>Dinophyceae</b>		
<i>Ceratium fusus</i> (Ehrenberg) Dujardin	5.56	2556
<i>Ceratium longirostrum</i> Gourret	11.11	2556
<i>Ceratium</i> sp.	5.56	2556
<i>Dinophysis</i> sp.	33.33	10223
<i>Diplopsalis</i> sp.	5.56	10223
<i>Gonyaulax</i> sp.	5.56	5111
<i>Gymnodinium simplex</i> (Lohmann) Kofoid & Swezy	22.22	10223
<i>Gymnodinium</i> sp.	11.11	13630
<i>Gyrodinium</i> sp.	38.89	54520
<i>Prorocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller	16.67	10223
<i>Prorocentrum scutellum</i> B.Schröder	5.56	8178
<i>Prorocentrum</i> sp.	5.56	6815
<i>Prorocentrum triestinum</i> J.Schiller	16.67	20446
<i>Protoperdinium globulum</i> (Stein) Balech	11.11	10223
<i>Protoperdinium</i> sp.	22.22	20446
<i>Protoperdinium steinii</i> (E.G.Jørgensen) Balech	16.67	16356
<b>Euglenophyceae</b>		
<i>Eutreptia</i> sp.	38.89	25555
<b>Prymnesiophyceae</b>		
<i>Phaeocystis</i> sp.	50.00	286244000
<i>Rhabdosphaera tignifer</i> Schiller	5.56	10223



**Slika III-23.** Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) tijekom ljetne sezone na području Kaštelanskog zaljeva.

## i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

Tablični i grafički prikazi rezultata analiza u vodenom stupcu dani su u prethodnim odjeljcima, a u nastavku su izneseni osnovni zaključci za svaki od mjernih parametara.

### a) Fizičko kemijski parametri

#### *Zimski period*

Salinitet u zimskom periodu se kretao u rasponu od 29 do 38 što je i očekivano za ovo područje. Niži saliniteti u površinskom sloju posljedica su miješanja morske vode sa slatkom vodom rijeke Jadro koja utječe u istočni dio zaljeva, što se posebno uočava na postaji K8 pokazujući i smjer kretanja bočate vode u površinskom sloju mora.

Izmjerene vrijednosti temperature vode su u rasponu od 16 do 18 °C. Temperatura vode i njena raspodjela po dubini je očekivana za zimski period godine. Izražena stratifikacija vodenog stupca s obzirom na temperaturu nije uočena. Male razlike temperature u površinskom sloju posljedica su dnevnog zagrijavanja, odnosno razlici u vremenu mjerenja profila - više temperature su izmjerene na postajama koje su mjerene kasnije. Na primjer, razlika u temperaturama između postaja KZ1 i KZ16 koje su prostorno udaljene samo 1 km je ~ 0.4 °C. Brzina zagrijavanja iznosila je ~0.05 °C/h.

Zasićenje otopljenim kisikom su bile u rasponu od 98 do 106 %, što je u očekivanim okvirima dobro oksičnog sustava. Automatska mjerenja klorofila-*a* sa sondom su pokazala vrlo niske koncentracije, koje su lagano rasle od površine prema dubljim slojevima mora. Obrnuti trendovi kisika i klorofila-*a* nisu neuobičajeni u čistim vodama u odsutnosti značajne primarne produkcije.

#### *Ljetni period*

Salinitet u ljetnom periodu se kretao u rasponu od 36.1 do 38.6. Kao i za zimski period niži saliniteti u površinskom sloju posljedica su miješanja morske vode sa slatkom vodom rijeke Jadro koja utječe u istočni dio zaljeva.

Izmjerene vrijednosti temperature vode za ljetni period su u rasponu od 17 do 24 °C. Temperatura vode i njena raspodjela po dubini je očekivana za ovaj period godine. Izražena stratifikacija vodenog stupca s obzirom na temperaturu (termoklina) je uočena na dubini ispod 10 m. Temperatura površinskog sloja mora bila je niža u istočnom području zaljeva, vjerojatno zbog utoka rijeke Jadro s nižom temperaturom,

ali i miješanja površinske vode s dubljim hladnijim slojevima uslijed puhanja bure tijekom uzorkovanja i manje dubine na tim postajama.

Zasićenje otopljenim kisikom su bile u rasponu od 87 do 107 %, što je u očekivanim okvirima dobro oksičnog sustava. Međutim, vidljiv je jasan pad otopljenog kisika na većim dubinama, vjerojatno kao posljedica razgradnje organske tvari nastale ljetnih mjeseci. Automatska mjerenja klorofila-*a* sa sondom su pokazala vrlo niske koncentracije, koje su lagano rasle od površine prema dubljim slojevima mora.

## **b) Koncentracije toksičnih metala (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Sn, Ni, Co) u vodi**

### *Zimski period*

S izuzetkom jedne postaje (KZ11), razine koncentracija metala su u očekivanim granicama za priobalno more i znatno su ispod granice prema uredbi o standardu kakvoće voda (NN 96/19) za prosječnu godišnju koncentraciju (PGK) (Tablica III-1). Niske razine koncentracija se jasno uočavaju i na slikama III-13 i III-14 s obzirom na pripadajuću boju u usporedbi sa srednjom vrijednosti za srednji Jadran (zeleno područje). Nešto više koncentracije su dobivene za Pb, što nije neočekivano s obzirom na blizinu različitih izvora antropogenog unosa s kopna. Na postaji KZ11 su izmjerene znatno više koncentracije svih metala u odnosu na ostatak postaja. Povećanje je iznosilo od 2x (Cd, Co) do 43x (Zn, Pb). S obzirom da se postaja nalazi neposredno uz brodogradilište „Brodosplit“, pretpostavka je da je ono i izvor ovog onečišćenja. Koncentracije za Zn i Pb na postaji K11 prelaze PGK vrijednosti, dok je za Cu na razini PGK. Evidentan je vrlo veliki skok i u koncentraciji Ni, ali je izmjerene koncentracija na 65% vrijednosti PGK. Daljnja uzorkovanja bi trebala potvrditi da li su povećane koncentracije metala stalno prisutna, ili u ovom slučaju možemo govoriti o pojedinačnom događaju.

Iako na slikama nije jasno vidljivo zbog visoke skale uslijed visoke koncentracije Cu na postaji KZ 11, podaci iz tablice pokazuju da su nešto više koncentracije Cu izmjerene na postajama koje su bliže područjima u kojima su usidrena plovila. Naime, zbog otapanja Cu iz protuobraštajnih premaza plovila, očekivano je povećanje njegove koncentracije u blizini takvih područja u površinskom sloju mora. Povećanje koncentracije na određenoj postaji ovisi o nizu parametara, ali najznačajniji utjecaj ima faktor "razrijeđenja", odnosno struje koje uzrokuju miješanje površinskog sloja mora: što je postaja dalje od izvora i što je izmješavanje vode jače, to će porast koncentracije Cu biti niži.

Iako je na postaji KZ 11 zabilježen vrlo visoki skok u koncentracijama gotovo svih metala, zbog navedenih faktora "razrijeđenja" utjecaj se nije odrazio i na susjedne postaje, odnosno zagađenje je bilo isključivo lokalno.

### *Ljetni period*

Razine koncentracija metala su u očekivanim granicama za priobalno more i znatno su ispod granice prema uredbi o standardu kakvoće voda (NN 96/19) za prosječnu godišnju koncentraciju (PGK) (Tablica III-2). Nešto više koncentracije su izmjerene na postaji K11 koja se nalazi u području brodogradilišta "Brodosplit", ali su te koncentracije niže nego na prethodnom uzorkovanju. Prema tome, može se reći da je povećanje koncentracije svih metala na postaji K11 u zimskom uzorkovanju vjerojatno bio pojedinačni događaj. Međutim, nepoznato je da li se takvo zagađenje ponavlja i u kojim vremenskim razmacima. Za utvrđivanje učestalosti i identificiranja izvora povećanih koncentracija metala u tragovima na postaji K11, bilo bi potrebno sprovesti detaljna istraživanja područja s visokom frekvencijom uzorkovanja. Niske razine koncentracija na ostalim postajama se jasno uočavaju i na slikama III-15 i III-16 s obzirom na pripadajuću boju u usporedbi sa srednjom vrijednosti za srednji Jadran (zeleno područje). Nešto više koncentracije su dobivene za Co nego u prethodnom uzorkovanju, a vezano je za područje utoka rijeke Jadro i brodogradilišta.

Zbog višegodišnjeg korištenja žive u nekadašnjoj tvornici "Jugovinil", znatno povišene koncentracije žive u vodenom stupcu u zaljevu nisu neočekivane. S obzirom da je koncentracija Hg u obalnom području srednjeg Jadrana ok 0.6-0.7 ng/L, koncentracije u uzetim uzorcima su više za 5 do 170 puta. Iako već dugo godina nema ispuštanja žive u morski okoliš, već ranije unesene količine koje su skladištene u sedimentu predstavljaju i dalje vrlo veliku prijetnju za ekosustav Kaštelanskog zaljeva. Osim otpuštanja iz sedimenta, veliki dio žive u morski okoliš dolazi iz atmosfere zbog žive koja je prisutna u tlima u području nekadašnje tvornice. Značajan utjecaj na koncentraciju i raspodjelu žive u površinskom sloju mora imaju vremenske prilike, ponajviše vjetar (smjer) i oborine. Najviše koncentracije a oba uzorkovanja izmjerene su u južnom dijelu zaljeva, u području brodogradilišta i postaji nasuprot luke "Lora".

### **c) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u vodi**

Koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ovi) u svim uzetim uzorcima bile su izrazito niske i gotovo za sve uzorke su bile ispod granice određivanja. Prema tome, nisu uočeni potencijalni izvori koji bi uzrokovali povećanje PAH-ova u morskoj vodi.

### **d) Koncentracija organske tvari u vodi**

Koncentracije ukupne organske (TOC) tvari su u rasponu očekivanom za obalno područje i kretale su se između 1,0 i 2,8 mg/L. Nešto više koncentracije TOC-a u odnosu na obalno more Jadrana mogu se protumačiti povećanom produkcijom rano-jesenskom i ljetnom periodu.

#### e) Koncentracije hranjivih soli u vodi

##### *Zimski period*

Vrijednosti koncentracije fosfata na istraživanim postajama bile su unutar raspona od ispod granica detekcije (KZ 6) do 0,348  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (KZ 4), s prosječnom vrijednošću od 0,0834  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Prosječna vrijednost koncentracije nitrita iznosila je 0,0078. Vrijednosti koncentracije amonijaka bile su u rasponu od 0,092  $\mu\text{mol L}^{-1}$  koliko je izmjereno na postaji KZ 16 do 1,27  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , koliko je izmjereno na postaji KZ 6. Najviša vrijednost koncentracije nitrata izmjerena je na postaji KZ 13 (0,753  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) dok je najviša vrijednost otopljenog silicija u ovom razdoblju, izmjerena na postaji smještenoj u blizini ušća Jadro KZ 7 (14,64  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

##### *Ljetni period*

Vrijednosti koncentracije hranjivih soli u uzorcima vode sakupljenim u ljetnom periodu, također su unutar od prije utvrđenog raspona koncentracija hranjivih soli u području Kaštelanskog zaljeva. Koncentracije otopljenog fosfora, nitrita i amonijaka u uzorcima morske vode sakupljenim u ljetnom periodu uglavnom su niže od koncentracija utvrđenih u zimskom periodu, dok su vrijednosti koncentracije otopljenog silicija više od vrijednosti utvrđenih u zimskom periodu. U ovom razdoblju, na postaji KZ4, izmjerena je najviša koncentracija nitrata (1,125  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) što se može objasniti povećanim donosom uslijed ispiranja poljoprivrednih i obradivih zemljišta. Niske vrijednosti koncentracije hranjivih soli dušika i fosfora na svim istraživanim postajama vjerojatno su posljedica osiromašenja vodenog stupca hranjivih solima što je karakteristično za ljetno razdoblje. Povišena vrijednost koncentracije otopljenog silicija na postaji KZ7 vjerojatno je posljedica riječnog donosa budući da je postaja KZ 7 smještena na samom ušću rijeke Jadro.

#### f) Sanitarna kvaliteta mora

Prema rezultatima danim u Tablicama III-97. i III-10., temeljem obje Uredbe o kvaliteti vode i mora za kupanje ispitani morski uzorci u području mogućeg kupanja se mogu okarakterizirati kao izvrsni i dobri. Lošija sanitarna kvaliteta (zadovoljavajuća) je zabilježena samo u području brodogradilišta, međutim to područje ionako nije predviđeno za kupanje.

### g) Zooplankton

Najveće abundancije ukupnog mrežnog zooplanktona tijekom istraživanja u području Kaštelanskog zaljeva zabilježene su u ljetnom razdoblju 2020. s maksimalnim vrijednostima gustoće populacija na postajama KZ9 (10.897 jed./m<sup>3</sup>) i KZ14 (10.430 jed./m<sup>3</sup>). U zimskom razdoblju nađene su znatno manje vrijednosti gustoće populacija ukupnog zooplanktona s minimumom od 921 jed./m<sup>3</sup> na postaji KZ1. Kvalitativni sastav mrežnog zooplanktona karakterističan je za obalno i zaljevsko područje istočnog dijela srednjeg Jadrana. Izrazito dominantna skupina na svim postajama su rakovi veslonošci (Copepoda), među kojima osobito dominiraju kopepoditi i odrasle jedinke iz reda *Poecilostomatoidea* te, s nešto manjim udjelom, razvojni stadiji i odrasle jedinke iz reda *Calanoida*. Od ostalih skupina veću abundanciju imaju ličinački stadiji školjkaša (*Bivalvia*), a u rujnu se uz školjkaše brojnošću ističu i ličinke rakova vitičara (*Cirripedia*). Dobiveni rezultati u skladu su s dosadašnjim rezultatima istraživanja u području Kaštelanskog zaljeva (Vidjak i sur., 2012).

### h) Fitoplankton

#### Zimski period

Ukupno je zabilježeno 50 taksona fitoplanktona iz porodica *Bacillariophyceae*, *Dinophyceae*, *Chrysophyceae*, *Euglenophyceae* i *Chlorophyceae*. Najveći broj taksona zabilježen je u porodici *Bacillariophyceae* s ukupno 25 taksona. Najveći ukupni broj stanica po litri zabilježen je na lokalitetu KZ 8, dok je najmanji na lokalitetu KZ 1. Najveći broj taksona zabilježen je na lokalitetu KZ 11 (primjer na slici III-18), dok je najmanji na lokalitetu KZ 14.

S obzirom na učestalost pojavljivanja taksona u zajednici fitoplanktona, najučestaliji taksoni u lipnju su iz reda *Centrales* (*Bacillariophyceae*), *Hillea fusiformis* (*Chrysophyceae*) i *Pyrophacus* sp. (*Dinophyceae*).

Prema broju stanica po litri najzastupljenija porodica bila je *Chrysophyceae* s predstavnicima nanoplanktona u svim lokalitetima, osim u lokalitetu KZ 11 gdje je najzastupljenija bila porodica *Bacillariophyceae*.

#### Ljetni period

Ukupno je zabilježeno 61 taksona fitoplanktona iz porodica *Bacillariophyceae*, *Chrysophyceae*, *Chryptophyceae*, *Dinophyceae*, *Euglenophyceae* i *Prymnesiophyceae*. Najveći broj taksona zabilježen je u porodici *Bacillariophyceae* s ukupno 36 taksona. Najveći ukupni broj stanica po litri zabilježen je na lokalitetu KZ 11, dok je najmanji na lokalitetu KZ 15. Najveći broj taksona zabilježen je na lokalitetu KZ 14, dok je najmanji na lokalitetu KZ 11. Tijekom istraživanog ljetnog razdoblja zabilježeno je cvjetanje mora na pet lokaliteta KZ 1, KZ 5, KZ 11, KZ 14 i KZ 7 (Slika III-20). Cvjetanje mora je uzrokovala vrsta *Phaeocystis* sp. iz porodice *Prymnesiophyceae*. *Phaeocystis* sp. je zabilježen i na lokalitetima KZ 7, KZ 9, KZ 13 i KZ 15 u znatno manjem broju.



S obzirom na učestalost pojavljivanja taksona u zajednici fitoplanktona, najučestaliji taksoni u rujnu su iz reda *Pseudo-nitzschia* sp. (*Bacillariophyceae*), *Hillea fusiformis* (*Chrysophyceae*) i *Leptocylindrus danicus* (*Bacillariophyceae*).

Prema broju stanica po litri najzastupljenija porodica u uzorcima KZ 1, KZ 5, KZ 7, KZ 11, KZ 14 i KZ 17 bila je *Prymnesiophyceae* koja je na navedenim postajama uzrokovala cvjetanje mora. Najzastupljenija porodica u uzorcima KZ 2, KZ 12, KZ 13, KZ 15 i KZ 23 bila je *Bacillariophyceae*, dok je u uzorcima KZ 3, KZ 4, KZ 6, KZ 8, KZ 9, KZ 10 i KZ 22 bila najzastupljenija porodica *Chrysophyceae*.

Uspoređujući rezultate brojnosti fitoplanktona i zastupljenosti skupina fitoplanktona tijekom zimske i ljetne sezone na istraživanim lokalitetima Kaštelanskog zaljeva uočene su velike razlike koje su uzrokovane donosom organske tvari koje je doprinijelo cvjetanju mora te smanjenju raznolikosti na tim postajama.

## C. PROJECT PARTNER 4 –ŠIBENIK-KNIN COUNTY

## I. KARTIRANJE DNA



## KARTIRANJE DNA

- a) Izrada modela tvrdoće dna
- b) Uzorkovanje površinskih sedimenata
- c) Klasifikacija sedimenata na temelju uzoraka, tvrdoće dna i morfometrijskih kriterija primjenom objektnoorijentiranih analiza
- d) Pregled bentonskih životnih zajednica na tri transekta
- e) Kartiranje staništa cvjetnice *Posidonia oceanica*
- f) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

## Sažetak

Na temelju detaljne batimetrijske karte pilot područja kanala Sv. Ante višekriterijskom analizom odabrane su lokacije uzorkovanja sedimenta, koje je i provedeno gravitacijskim korerom. Obavljena je klasifikacija sedimenata na temelju uzoraka, tvrdoće dna i morfometrijskih kriterija primjenom objektnoorijentiranih analiza, te je izrađen model tvrdoće dna i predstavljen grafički. Na tri transekta je obavljen pregled bentonskih životnih zajednica, te je istraženo pojavljivanje staništa morske cvjetnice *Posidonia oceanica*.

## Abstract

Based on a detailed bathymetric map of the pilot area of the St. Anthony's Channel, sediment sampling locations were selected by applying the multicriteria analysis. Sampling was performed by using gravity corer. Sediment was classified based on samples characteristics, bottom hardness and morphometric criteria using object-oriented analyses. A bottom hardness model was developed and presented graphically. Survey of benthic communities were performed on three transects, and the occurrence of *Posidonia oceanica* seagrass habitat was investigated.

## a) Izrada modela tvrdoće dna

Detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera kanala Sv. Ante integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS).

### Uvod

Kartiranje površinskih facijesa morskog dna (pijesak, mulj, blatni pijesak, stijene i drugo) trebao bi biti prvi korak u marinskim geološkim studijama jer je presudan za modeliranje procesa sedimentacije, transporta zagađenja, praćenja tektonike i definiranja bentičkih staništa (Dartnell i Gardner 2004; Huang i dr. 2014).

Tvrdoća je svojstvo otpornosti materijala na prodiranje drugoga tijela te je specifična za svaku kemijsku tvar ili mineral. Ona ovisi o rastezljivosti, elastičnoj krutosti, plastičnosti, naprezanju, čvrstoći, žilavosti, viskoelastičnosti i viskoznosti (URL1). Tvrdoća dna je nekoć kartirana interpolacijom analiziranih podataka prikupljenih direktnim uzimanjem uzoraka s dna. Razvoj najnovijih geoprostornih tehnologija poput višesnopnog dubinomjera omogućio je izmjeru dubine i intenziteta povratne energije (radarski signal) za utvrđivanje tvrdoće i hrapavosti dna u realnom vremenu sa stopostotnom pokrivenošću (Dartnell i Gardner 2004; Lucieer i Jordan 2007; Brown i dr. 2011; Lucieer i dr. 2013).

"Ispitivanje ultrazvukom (UT) zasniva se na svojstvu širenja ultrazvučnog impulsa kroz homogene materijale i reflektiranja od granice materijala različitih akustičnih impedancija, odnosno od nepravilnosti u materijalu.

Korištenjem ultrazvučnih uređaja i sondi, najčešće na osnovi piezoelektričnog efekta, u ispitni materijal se odašilju ultrazvučni impulsi te primaju odzivi ultrazvučnih impulsa iz materijala uzorka koji se ispituje. Osnovni parametri koji su određeni vrstom vala i njegovim širenjem kroz materijale su frekvencija, valna duljina i brzina širenja vala, koji su povezani jednadžbom:

$$v = \lambda * f$$

gdje je:

v - brzina širenja vala, m/s,

$\lambda$  - valna duljina, m,

f - frekvencija vala, Hz.

Brzina širenja vala (v) konstantna je i različita za svaki materijal, tako da se promjenom frekvencije mijenja valna duljina (Grozđanić, 2019)".

Povratni radarski signal obično se koristi u medicini kada je riječ o ultrazvucima za razumijevanje obilježja ljudskog tijela, a u svijetu hidrografije i znanosti o moru on pomaže razumjeti obilježja morskog dna. Višesnopni dubinomjeri prikupljaju dva tipa 3D podataka: dubinu dna i povratni radarski signal.

Dubina dna izračunava se mjerenjem vremena potrebnog da zvuk napusti sondu uronjenu u vodu te se odbije od dna natrag u nju, dok se povratni radarski signal izračunava mjerenjem količine zvuka koja se odbija od dna i vraća u sondu (URL2). Intenzitet povratnog radarskog signala u velikoj mjeri kontroliraju tri fizička svojstva morskog dna: kontrast akustičke impedancije (tvrdoća), prividna hrapavost i volumna nehomogenost (Jackson 1996, Ferrini and Flood 2006).

Različite vrste dna različito "raspršuju" zvučnu energiju te se na temelju tih podataka dobivaju informacije o relativnoj tvrdoći i hrapavosti dna.

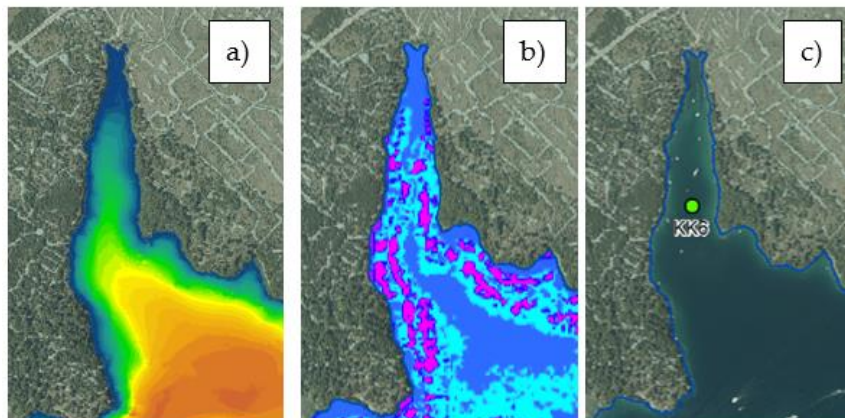
Tvrde vrste dna koje imaju slabu poroznost, a samim time i veću gustoću (npr. stijene) reflektiraju više zvuka od mekših tipova dna koji su porozniji i manje gustoće (npr. blato) (Ferrini and Flood 2006), dok zaglađena dna reflektiraju više zvuka od neravnog dna (npr. koraljni greben) (Lucieer 2008; Huang i dr. 2013; Huang i dr. 2014; URL2).

Kombinacija prikupljenih podataka o dubini i tvrdoći dna omogućuje izradu vrlo detaljnih 3D prikaza dna i staništa koja su tamo prisutna. Dobivene informacije koriste se u svrhu zaštite morskog, riječnog i jezerskog ekosustava, upravljanje obalnim područjima i sigurnosti plovidbe (Huang i dr., 2013; URL2). Visokorezolucijske višesnopne dubinomjere trenutno koristi većina svjetskih hidrografskih servisa, mornarica i komercijalnih marinskih istraživača zbog visoke kvalitete prikupljenih podataka i mogućnosti snimanja velikih površina dna (Dartnell i Gardner 2004). Korišteni WASSP S3 Multibeam omogućava prikupljanje i prikaz u realnom vremenu podataka o tvrdoći dna u različitim bojama ovisno o tvrdoći same podloge.

## **1.2. Model tvrdoće dna testnog područja**

Model tvrdoće dna izrađen je na temelju 3 kriterija (Slika V-1):

- d) Model dubina
- e) Modela tvrdoće dna
- f) Terenskih testnih uzoraka

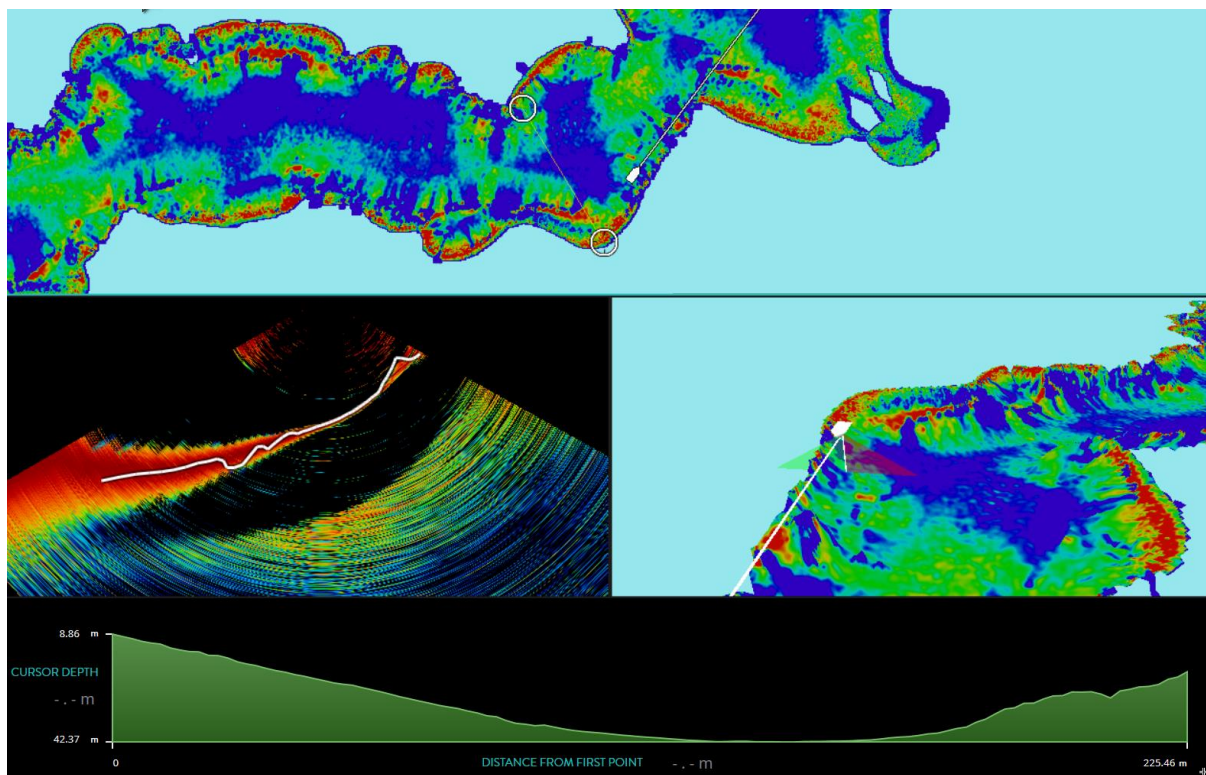


**Slika V-1** Kriteriji za izradu karte tvrdoće dna

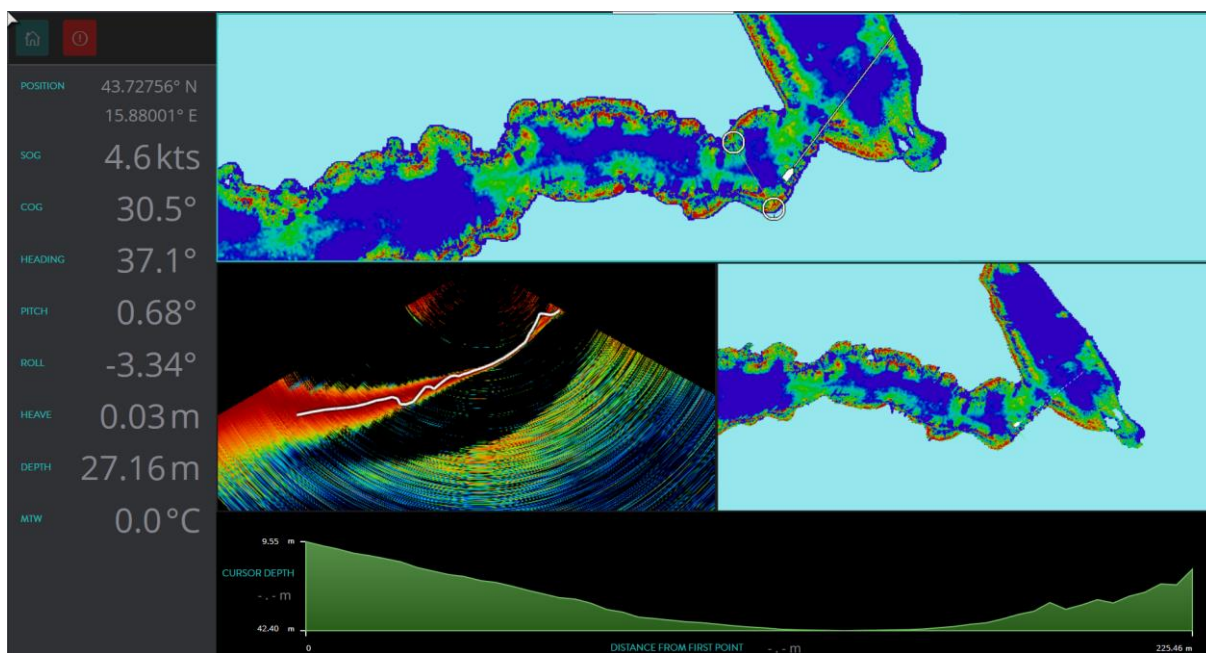
Kombinacija prikupljenih podataka o dubini, tvrdoći i testnim uzorcima dna omogućuje izradu vrlo detaljnih 3D prikaza dna i staništa koja su tamo prisutna. Podatci za izradu modela dubina i tvrdoće prikupljeni su pomoću integralnog mjernog sustava višesnopni dubinomjer *WASSP S3* i RTK-GPS uređaja (detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Testni uzorci (14) prikupljeni su prilikom uzorkovanja sedimenata.

Na slici V-2 je primjer snimljenog dna (dubina) kanala Sv. Ante (3D, profil) s višesnopnim dubinomjerom *WASSP S3*, dok je na slici V-3. prikazano kako uređaj kartira tvrdoću dna.



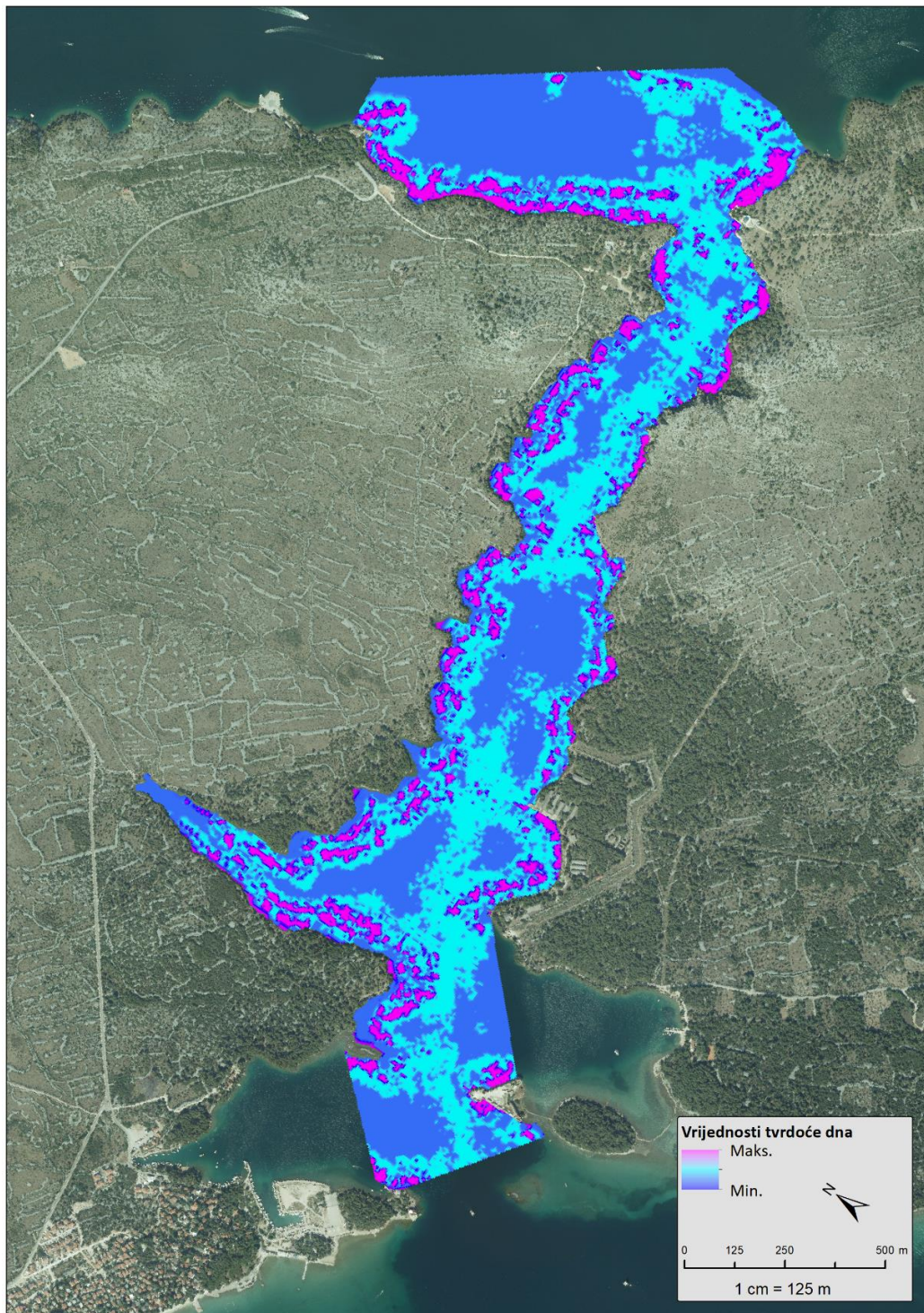


**Slika V-2** *Primjer snimljenog dna (dubina) djela kanala s višesopnim dubinomjerom WASSP S3*



**Slika V-3** *Primjer snimljenog dna (tvrdoća) kanala s višesopnim dubinomjerom WASSP S3*

Na slici V-4 prikazana je karta tvrdoće dna. Područja označena rozom bojom ukazuju na najtvrđe podvodne terene (dno) na kojima su zastupljene različite vrste stijena (rastresita i kompaktna stijenska podloga). Područja označena tamnijom plavom bojom ukazuju na mekše podvodne terene na kojima je najzastupljeniji pijesak ili pijesak u kombinaciji s muljem. Treba napomenuti da na izlazne rezultate tvrdoće dna značajno utječe uz brojne korisničko definirane parametre i pokrov koji se nalazi na morskom dnu. Primjerice, ako je određena vegetacija zastupljena na rastresitoj stijenskoj podlozi (kombinacija stijena i pijeska), vrijednosti tvrdoće dna će biti manje.



**Slika V-4** Karta tvrdoće dna u kanalu Sv. Ante

## b) Uzorkovanje površinskih sedimenata

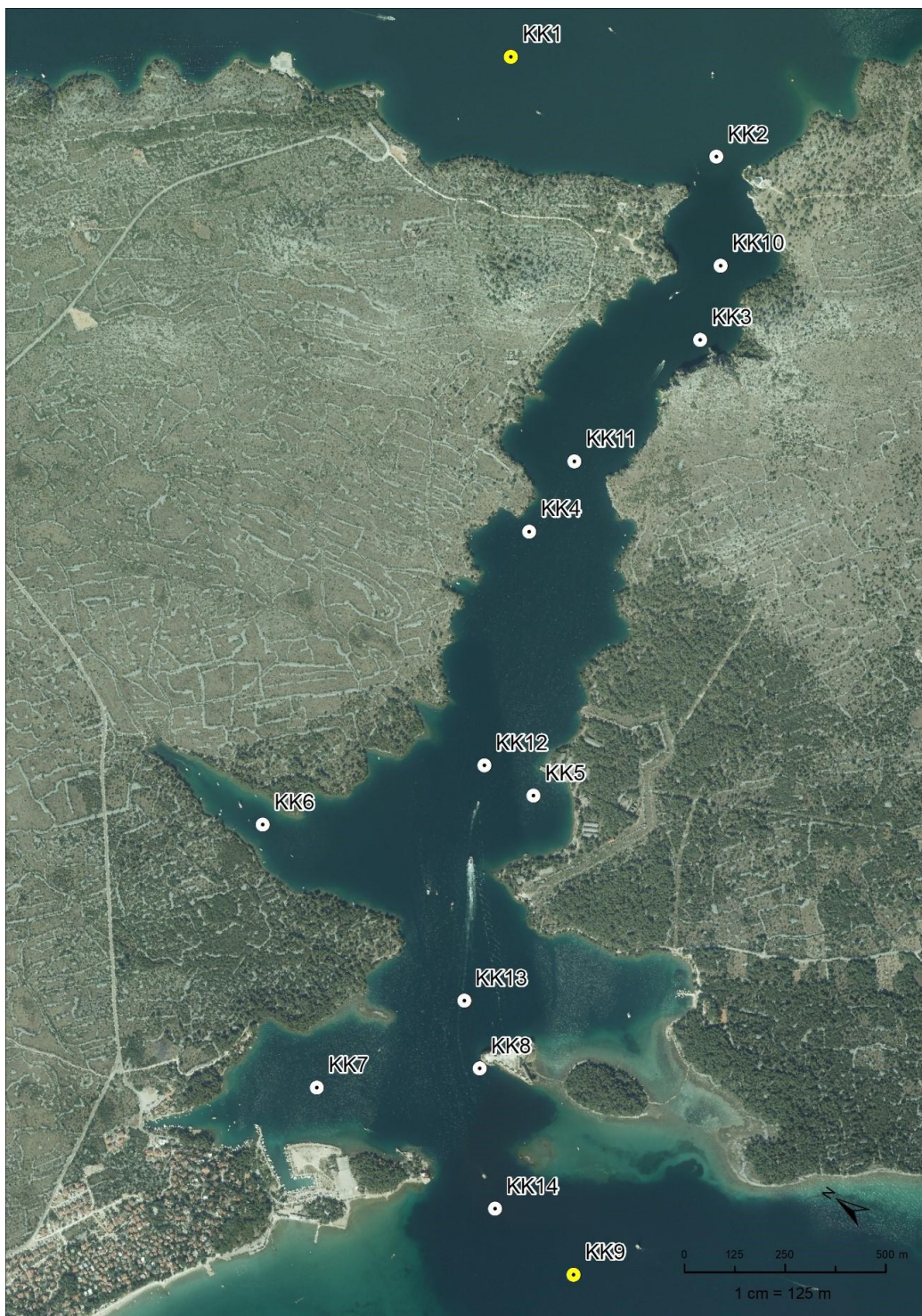
Uzorkovanje sedimenta obavljeno je u zimskom periodu gravitacijskim korerom UWITEC s cijevima od pleksiglasa promjera 90 mm (Slika V-5.).



*Slika V-5 Gravitacijski korer spreman za uzorkovanje*

Prije uzorkovanja sedimenta, višesnopnim dubinomjerom izradila se je detaljna batimetrijska karta pilot područja (poglavlje I) s koje su višekriterijskom analizom odabrane lokacije uzorkovanja. Analizom topografije dna i lokacijama potencijalnih ugroza s kopna omogućilo se je uzorkovanje reprezentativnih uzoraka sedimenta.

Postupak same izrade batimetrijske karte, kao i sama karta predstavljeni su u prvom poglavlju ovog izvještaja, te ju nećemo sada ponavljati. Kao rezultat višekriterijske analize odabrane su lokacije uzorkovanja sedimenta. Unutar pilot lokacije uzorkovanje površinskih sedimenata je izvršeno na 12 lokacija, dok su 2 lokacije (žuta boja) uzete kao referentni uzorci izvan pilot lokacije (Slika V-6).



**Slika V-6** lokacije uzorkovanja sedimenta

Sedimentne kolone (slika V-7) su odmah nakon uzorkovanja podijeljene u poduzorke površinskih i dubljih slojeva sedimenata te spremljene za pojedinačne analize.



**Slika V-7** Sedimentna kolona na morskoj postaji Martinska spremna za dijeljenje u poduzorke

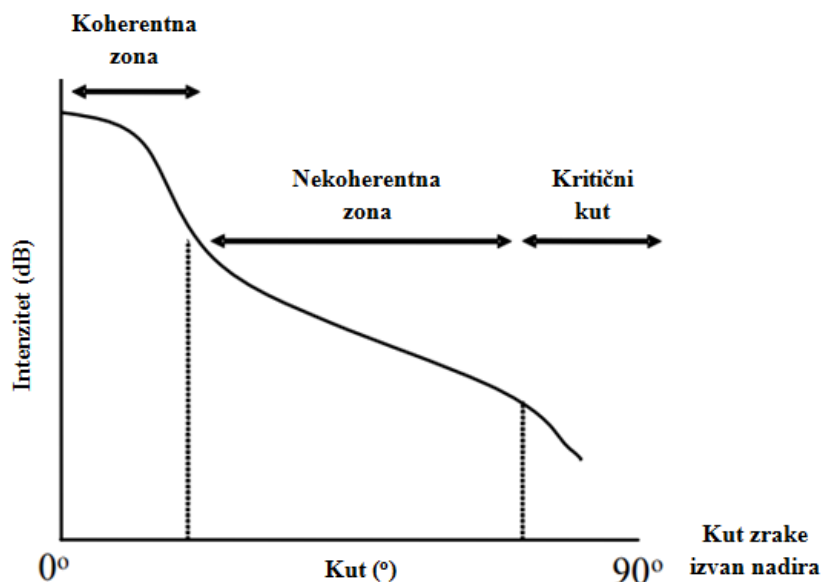
## c) Klasifikacija sedimenata na temelju uzoraka, tvrdoće dna i morfometrijskih kriterija primjenom objektnoorijentiranih analiza

Detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera kanala integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS), poglavlju II. Aerofotogrametrijsko snimanje priobalnog pojasa i poglavlju III. Aero snimanje priobalnog pojasa multispektralnom kamerom (do 5 kanala), poglavlju V.d Pregled Bentonskih životnih zajednica na tri transekta i poglavlju VI. Analiza Sedimenata.

### Uvod

Detalji o karakteristikama morskog, jezerskog ili riječnog dna (hrapavost, vrsta sedimenata, veličina zrna, poroznost, gustoća materijala itd.) mogu se detektirati korištenjem tehnologija koje rade na principu zvučnog odjeka. Budući da zvuk može prodirjeti u sedimente i materijal, povratni akustični signal može sadržavati informacije o dubini vode i sedimentima (Anderson, 2007). Znanje o korelaciji akustičkih svojstava i dna vodenog sloja potječe od rane upotrebe marinske akustike (Nafe i Drake, 1964; Morris i dr., 1978). Znanost o akustičnoj klasifikaciji morskog dna novija je, i u velikoj mjeri uvjetovana razvojem komercijalnih sustava, devedesetih godina, za klasificiranje podvodnih sedimenata i staništa. Akustična klasifikacija morskog, jezerskog ili riječnog dna razvijena je primjenom jednosnopnih ultrazvučnih dubinomjera (SBES). U novije vrijeme koriste se bočni (SSS) te osobito višesnopni dubinomjeri (MBES) koji su zbog mogućnosti arealnog snimanja omogućili veću pokrivenost i kontinuirane podatke za akustičnu klasifikaciju i kartiranje dna (Kostylev i dr., 2001).

Akustična klasifikacija morskog dna temelji se na zapažanju da akustični odjek sadržava informacije pomoću kojih bi se mogla klasificirati površinska svojstva sedimenta, prosječne veličine zrna i poroznost podloge. Osim toga, hrapavost sučelja vode i sedimenata uzrokuje rasipanje zvuka, što utječe na koherenciju odjeka (Parrott i dr., 1980). Na taj se način odjek može podijeliti na koherentne i nekoherentne komponente (Slika V-8).



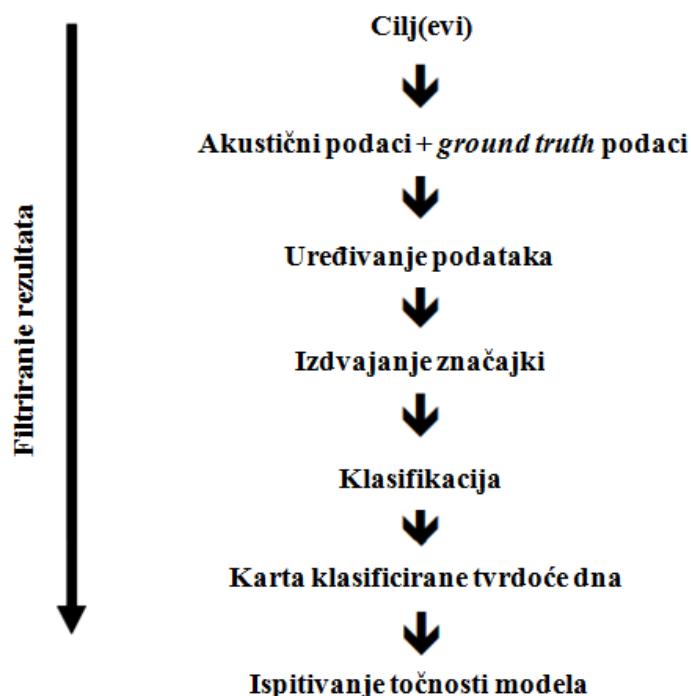
**Slika V-8** Shematski prikaz akustičnog povratnog signala (dB) odbijenog od morskog dna

Koherentna komponenta obuhvaća signal u vremenskom okviru jednakom trajanju odlaznog pulsa, dok nekoherentna komponenta bilježi signal koji stiže nakon tog vremena (Parrott i dr., 1980). Kako se amplituda i valna duljina hrapavosti površine povećavaju u odnosu na akustičnu valnu duljinu, količina koherentne energije se smanjuje, a količina i trajanje nekoherentne energije se povećava (Clay i Leong, 1974; Sternlicht i de Moustier, 2003a). Metode klasifikacije dna su brojne, a njihova raznovrsnost je potrebna za dobivanje specifičnih informacija.

Preduvjet uspješne klasifikacije s bilo kojim algoritmom je ispravnost prikupljenih podataka. Njihova obrada zahtjeva posebnu pozornost kroz sve korake postupka klasifikacije, od definiranja ciljeva i prikupljanja podataka do konačne klasifikacije (Simard i Stepnowski, 2007).

Akustična klasifikacija morskog dna (ASC) je metodologija za otkrivanje raznih karakteristika morskog, jezerskog ili riječnog dna na daljinu uz pomoć informacija dobivenih iz podataka (akustičnih impulsa) prikupljenih različitim vrstama ultrazvučnih dubinomjera. Pored određenih hardverskih karakteristika svakog ASC sustava, okosnica metode je klasifikacijski modul koji izvlači niz značajki iz akustičnog signala te ih obrađuje i razvrstava u relativno homogene skupine prema postavljenim ciljevima klasifikacije (Simard i Stepnowski, 2007). Klasifikacija uključuje niz koraka, a svaki sljedeći je uvjetovan prethodnim (Slika V-9).





**Slika V-9** Slijed koraka u postupku klasifikacije ASC

Tehnologija ultrazvučnih dubinomjera iz odjeka morskog dna omogućava izvođenje nekoliko karakteristika potrebnih za klasifikaciju sedimenta dna. One uključuju rekonstruirane značajke samog dna i značajke signalnih ili zvučnih podataka.

Dubina dna, koja je ovdje uključena kao pomoćna varijabla, također se smatra značajkom kada su podaci dostupni u visokoj rezoluciji koje omogućavaju bočni i višesnopni dubinomjeri. U tim slučajevima, reljef visoke rezolucije ili hrapavost dna postaju glavno obilježje klasifikacije dna. Od pomoćnih varijabli tu su još nagib, snaga morske struje i sezonske varijacije u temperaturi (Kostylev i dr., 2001). Međutim, za dobivanje dodatnih svojstava dna potrebno je mnogo više informacija od vremenskog zaostatka i brzine zvuka. S obzirom na to da klasifikacijske značajke i pomoćne varijable ovise o korištenoj tehnologiji, bitno je spomenuti samo one vezane uz višesnopni dubinomjer s obzirom na to da je on korišten u ovom istraživanju. Za klasifikaciju tih podataka potrebno je iz povratnog signala, oblika i incidentnog kuta te međuodnosa dva uzastopna povratna signala odrediti srednjak, standardnu devijaciju, momente višeg reda, amplitude kvantila i histogram, značajke omjera spektralne snage, značajke pojavljivanja na sivoj razini, fraktalnu dimenziju (Preston i dr., 2004a) ili čvrstoću oblika povratnog radarskog signala kao funkciju incidentnog kuta opisanu skupom parametara (Hughes-Clarke i dr., 1997).

Od subjektivnih metoda klasifikacije za podatke prikupljene višesnopnim dubinomjerom koristi se: Geološka interpretacija visoko-rezolucijskih batimetrijskih i podataka povratnog radarskog signala prikupljenih višesnopnim dubinomjerom s *ground-truth* podacima (Todd i dr., 1999) i sklonost bioloških zajednica prema određenim vrstama sedimenta za izradu interpretirane karte staništa (Kostylev i dr., 2001).

Od objektivnih metoda koriste se R-analize: klasifikacija temeljena na kutnom odazivu (AR) jačine povratnog radarskog signala dna (Hughes-Clarke i dr., 1997), vektorska kvantizacija (VQ), model Gaussove mješavine (GMM), dinamično iskrivljavanje vremena (DTW), *neutral network*, *fuzzy logic* i stablo odluka (Dung i Stepnowski, 2000; Moszynski i Dung, 2000; Stepnowski i dr., 2003).

Koriste se i Q-analize: različite metode analize klastera i druge Q-analize kao npr. analiza glavne koordinate (PcoA), nemetričko multidimenzionalno skaliranje (MDS) (Legendre i Legendre, 1998) te razne teksturalne analize akustičnih podataka (Blondell i dr., 1998).

Posljednjih godina, najkorištenija je Bajezijanska metoda za nenadzirano klasificiranje multispektralnih podataka povratnog radarskog signala dna (Simons i Snellen, 2009; Alevizos i dr., 2015; Snellen i dr., 2018). Metoda se odnosi na unutarnju varijabilnost jačine povratnog radarskog signala (Lyons i Abraham, 1999) pretpostavljajući da histogram izmjerenog povratnog radarskog signala po snopu odgovara zbroju vrijednosti u Gaussovoj krivulji, gdje svaki skup vrijednosti odgovara određenoj vrsti sedimenta (Simons i Snellen, 2009). Jedno od najvažnijih obilježja Bajezijanske metode je statističko izračunavanje broja klasa koje se mogu akustički razlikovati, a primjenom podataka prikupljenih različitim frekvencijama mogu se utvrditi razlike u broju definiranih klasa među frekvencijama (Gaida i dr. 2018).

### **Metodologija kartiranja sedimenata u kanalu Sv. Ante**

Klasifikacija sedimenata izrađena je na temelju 5 kriterija primjenom GIS analiza:

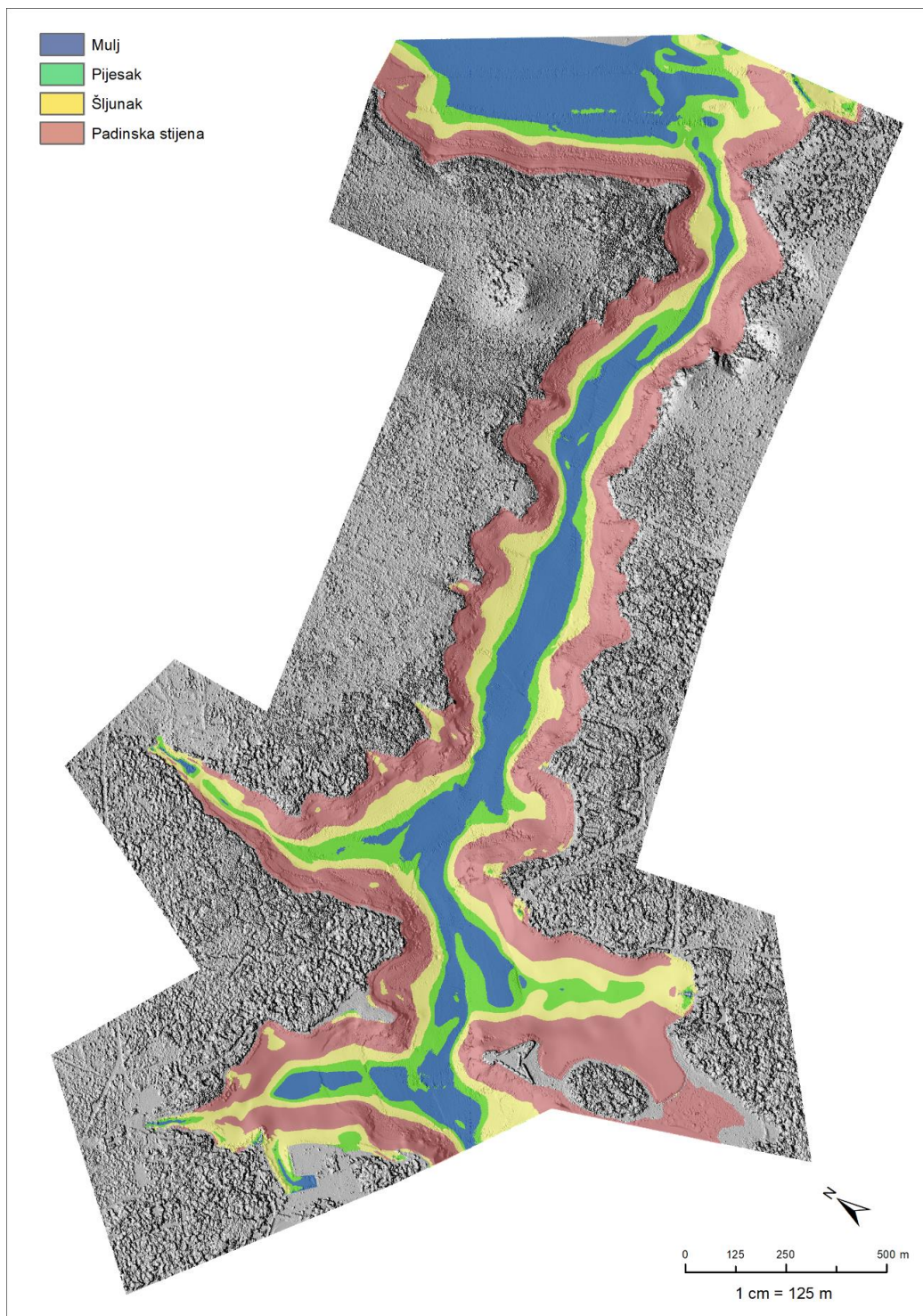
- a) Morfometrijskih kriterija (nagib i dubina)
- b) Modela tvrdoće dna
- c) Uzoraka sedimenta
- d) DOF i multispektralni model
- e) Pregled autonomnim ronjenjem

Kombinacija prikupljenih podataka o dubini, tvrdoći, multispektralnim i RGB snimcima, testnim uzorcima i pregledom bentonske životne zajednice na 3 transekta dna omogućuje klasifikaciju sedimenata morskog dna.

Podatci za izradu modela dubina i tvrdoće prikupljeni su pomoću integralnog mjernog sustava višesnopni dubinomjer WASSP S3 i RTK-GPS uređaja (detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera kanala integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS). Testni uzorci (14) prikupljeni su prilikom uzorkovanja sedimenata. Pregled bentonskih životnih zajednica su obavljena na tri transekta. DOF i multispektralni model su izrađeni na temelju podataka prikupljenih zračnim snimanjem.

Na temelju primjera dobre prakse, prikupljenih podataka i iskustva sedimente smo podijelili na:

1. Podinsku stijenu (homogena ili rastresita)
2. Šljunke (> 2mm)
3. Pijesak (>0,0625 mm i < 2mm)
4. Mulj (<0,0625 mm)



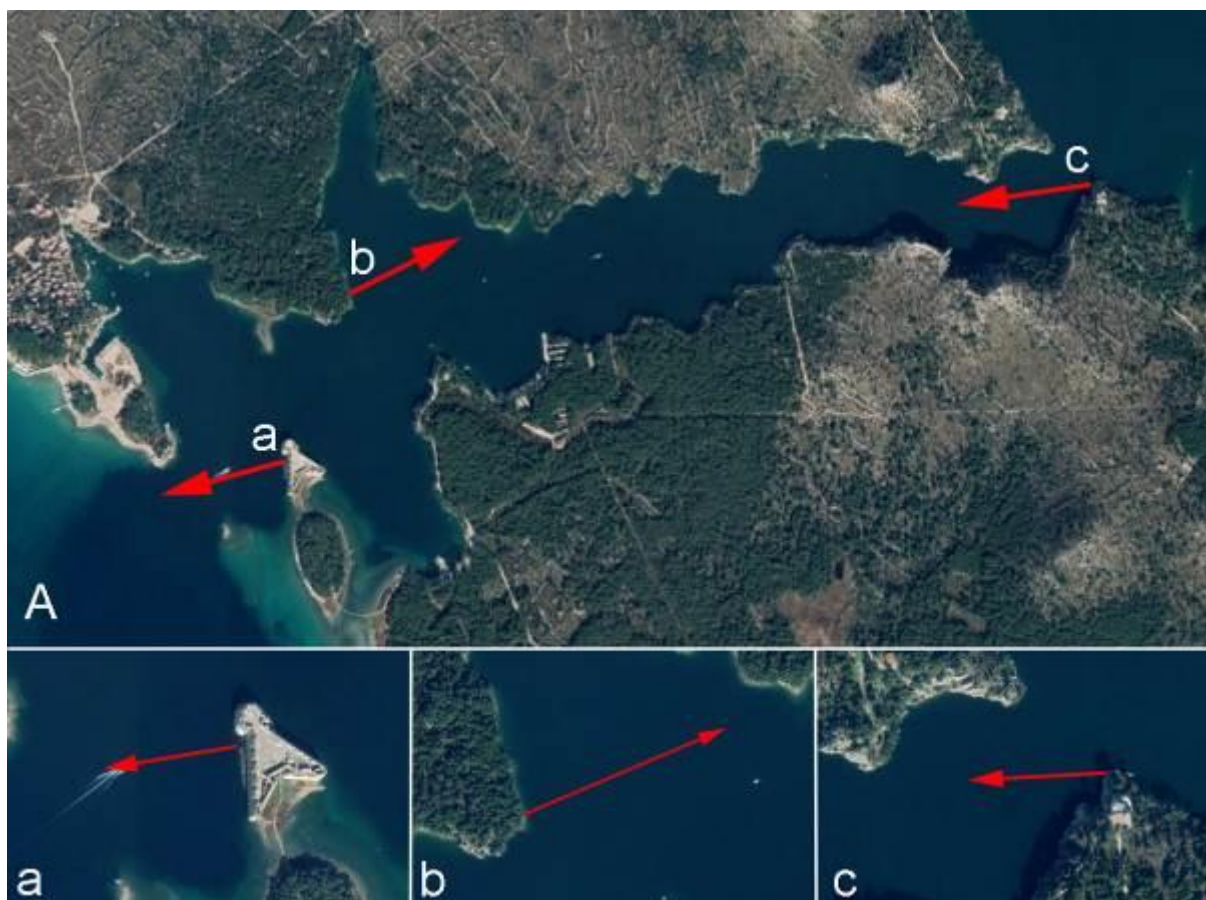
**Slika V-12** *Karta sedimenata morskog dna*

S obzirom na karakteristike svakog kriterija, te njihovom međusobnom korelacijom i preklapanjem, zaključili smo da se u modelu tvrdoće klasa 1, ili roza boja (raspon vrijednosti od -13 do -18) odnosi se na stijensku masu, što je vidljivo i na RGB i multispektralnim snimcima. Tamno plavo je mulj na nagibima ispod 3 stupnja. Podatci o zastupljenosti sedimenata na određenim dubinama definirane su autonomnim ronjenjem za vrijeme pregleda bentonskih životnih zajednica i uzimanja uzoraka sedimenata. Uz navedene kriterije kao glavni korekcijski kriterij korišten je morfometrijski parametar nagib generiran na modelu visoke rezolucije. Reljef visoke rezolucije ili hrapavost dna i nagib postaju glavno obilježje klasifikacije dna. Od pomoćnih varijabli tu su još snaga morske struje i sezonske varijacije u temperaturi (Kostylev i dr., 2001). Terenskim istraživanjem došlo se do generalne spoznaje da sva

područja strmija od 15 stupnjeva se odnose na podinsku stijenu, koja može biti homogena ili rastresita. Na blažima nagibima na podinskoj stijeni često su u tankim naslagama zastupljeni šljunak i pijesak. Nagibi od 6 do 15 stupnjeva na šljunak, dok je mulj zastupljen na nagibima manjim od 3 stupnja.

## d) Pregled bentonskih životnih zajednica na tri transekta

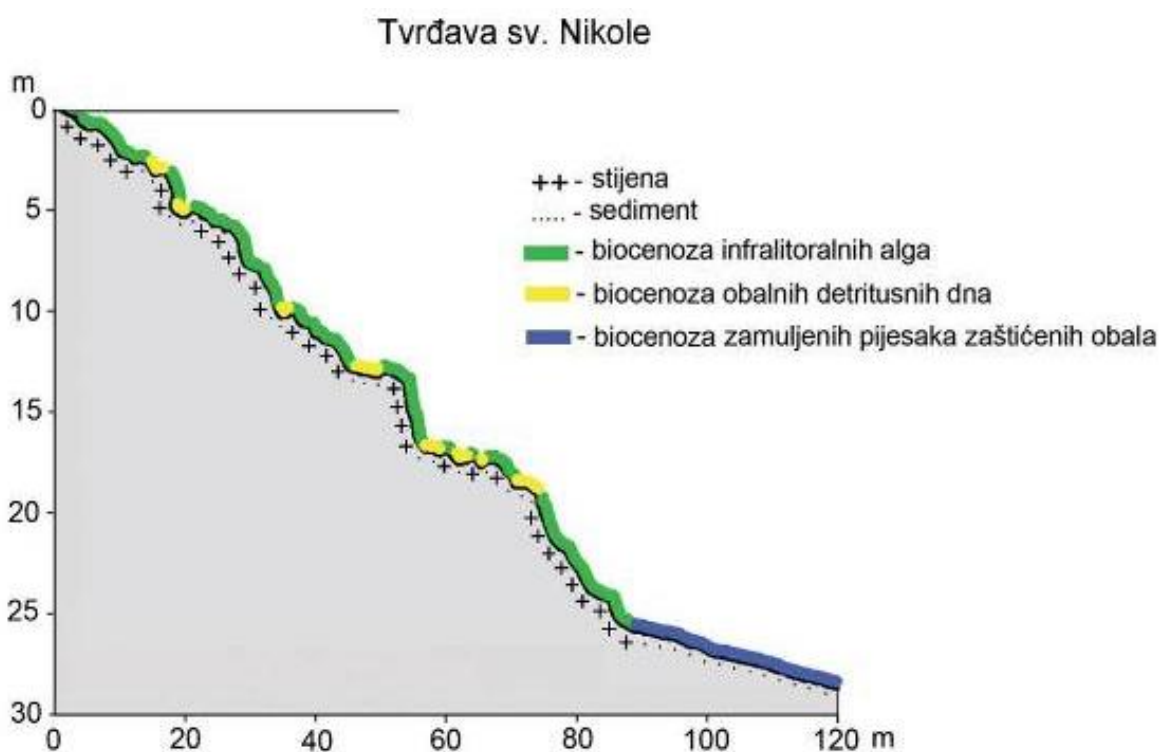
Terenska istraživanja obavljena su na 3 postaje u kanalu sv. Ante; tvrđava sv. Nikole, uvala Čapljena i rt južni Turan (Slika 1). Na sva tri profila utvrđen raspored životnih zajednica, te je napravljena inventarizacija pripadajuće flore i faune.



**Slika V-13** Istraživano područje u kanalu Sv. Ante (A). Istraživani profili (strelice): Tvrđava sv. Nikole (a), uvala Čapljena (b), rt južni Turan (c).

### Postaja Tvrđava sv. Nikole (N 43° 43' 17, E 15° 51' 14)

Istraživana postaja nalazi se sa zapadne strane tvrđave Sv. Nikole na ulazu u kanal Sv. Ante. Od površine (uz zidine) nagib morskog dna pada do 25 metara dubine pod kutom od 25% (Slika V-14). Od površine do 26 metara dubine dno je hridinasto s naslagama većih gromada kamenja antropogenog porijekla (Slika V-15). Ovdje nalazimo biocenozu infralitoralnih alga u kojoj prevladavaju zelene alge *Cladophora prolifera*, *Anadyomene stelata*, *Codium bursa* i *C. fragile*. Od smeđih alga prevladava *Padina pavonica*, a od crvenih *Peyssonnelia rubra* i *Amphiroa rigida* (Slika V-16).



**Slika V-14** Raspored bentoskih biocenoza na postaji Sv. Nikola.

Od spužava su česte *Aplysina aerophoba*, *Petrosia ficiformis*, *Chondrosia reniformis* i *Ircinia* sp. Biocenoza obalnih detritusnih dna česta je između stijena i većeg kamenja. Ovdje je česta moruzgva *Cereus pedunculatus*, dok je na stijenama utvrđen kameni koralj *Cladocora caespitosa* (Slika V-17). Između stijena i kamenih gromada nalazi se siparište sa dosta odbačenog građevinskog materijala (Slika V-18). Na udubinama između stijena i kamenja utvrđena je slabije razvijena koralgenska biocenoza.

Ovdje većinom nalazimo spužve *Chondrilla nucula* i *Chondrosia reniformis*, te više jedinki škrapinice *Scorpaena notata* (Slika V-19). Na stijeni te gromadama kamenja utvrđeni su školjkaš *Mytilus galloprovincialis*, cjevaši iz rodova *Serpula*, *Protula*, te *Sabella spallanzanii*. Od 26 metara dubine nastavlja se biocenoza zamuljenih pijesaka zaštićenih obala. Utvrđeno je nekoliko jedinki plaštenjaka *Phallusia mammilata*, te zvjezdače *Astropecten auranciacus*. Od riba su duž istraživanog profila utvrđeni šarag *Dipodus sargus*, fratar *Diplodus vulgaris* i brancin *Dicentrarchus labrax*.



**Slika V-15** Kamene gromade na postaji Sv. Nikola, s dominirajućom biocenozom infralitoralnih alga.





**Slika V-16** *Biocenoza infralitoralnih alga s dominirajućom zelenom algom *Codium bursa* i spužvom *Aplysina aerophoba* na postaji Sv. Nikola.*



**Slika V-17** Kameni koralj *Cladocora caespitosa* na postaji Sv. Nikola.



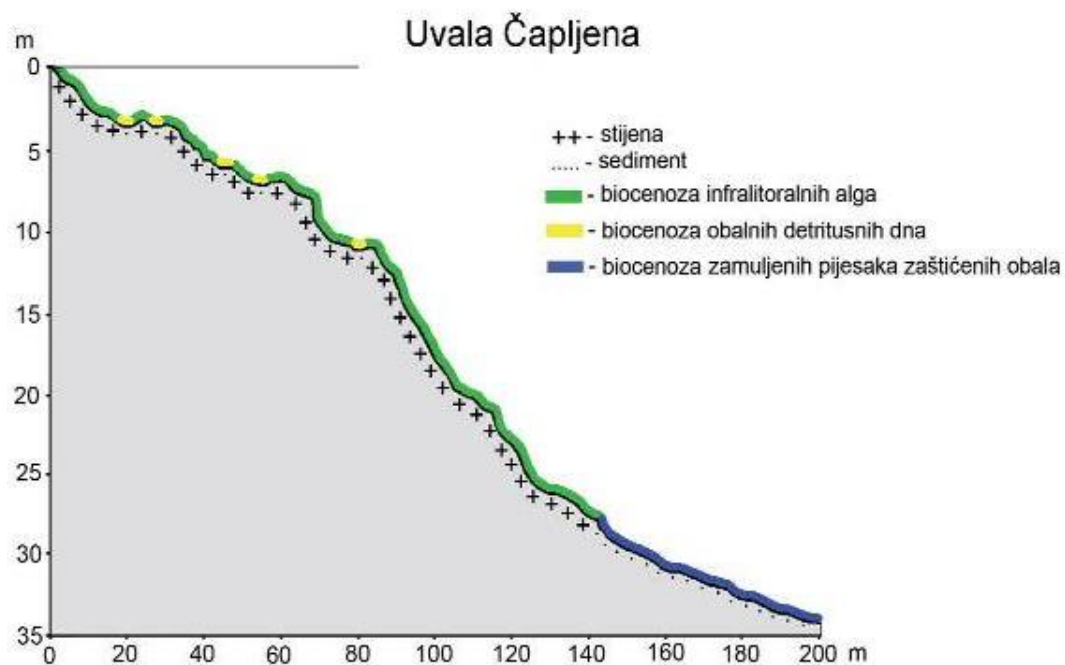
**Slika V-18** Siparište na postaji Sv. Nikola.



Slika V-19 Škrpinica *Scorpaena notata* na postaji Sv. Nikola.

#### Postaja Uvala Čapljena (N 43° 43' 32, E 15° 51' 22)

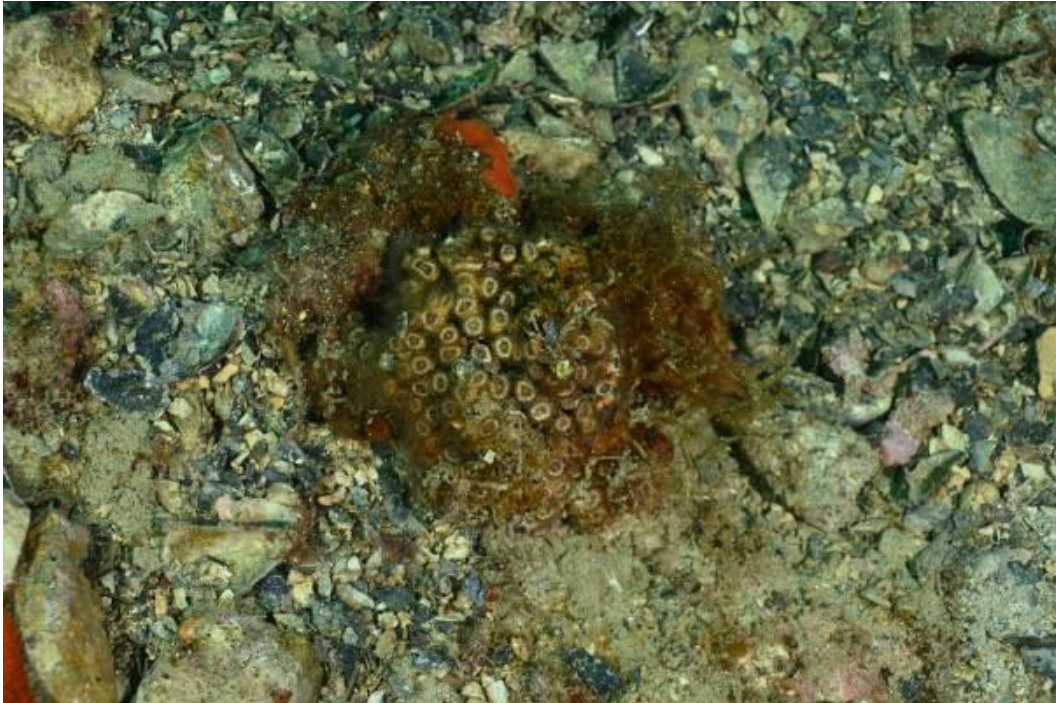
Istraživana postaja nalazi se na sjevernoj strani kanala Sv. Ante (Slika V-13). Istraživana postaja pada pod kutom od 30° do dubine od 12 metara, a dalje se nastavlja strmije pod kutom od 60° do dubine od 26 metara (Slika V-20). Biocenoza infralitoralnih alga razvijena je do 28 metra dubine. Između većih kamenja i stijena nalazimo sediment i biocenozu obalnih detritusnih dna. Od alga dominiraju zelene alge *Codium bursa*, *C. vermilara* i *Dasycladus vermicularis*, smeđe alge *Colpomenia sinuosa*, te crvene alge *Lithophyllum racemus*, *Peyssonnelia rubra* i *P. polymorpha*. Od spužava u biocenozi infralitoralnih alga utvrđene su *Aplysina aerophoba*, *Chondrosia reniformis* i *Petrosia ficiformis*, a nešto dublje i *Axinella cannabina* (Slika V-20). Iako je more bočato utvrđene su i vrste koje izbjegavaju ovakav okoliš, poput kamenih koralja *Balanophyllia europaea* i *Cladocora caespitosa*, te moruzgve *Anemonia viridis* (Slika V-21). Od riba su utvrđene plove crneja *Chromis chromis*, kneza *Coris julis*, brancina *Dicentrarchus labrax* i trlja *Mullus surmuletus*.



**Slika V-19** Raspored bentoskih biocenoza na postaji uvala Čapljena.



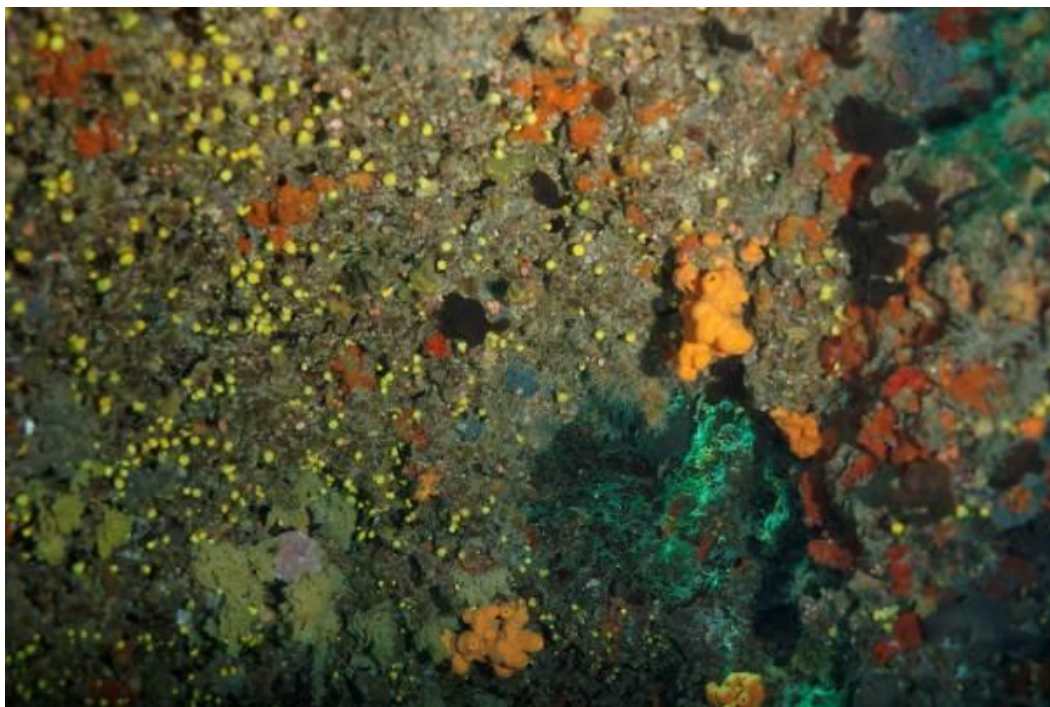
**Slika V-20** Spužve *Aplysina aerophoba*, *Chondrosia reniformis* i *Petrosia ficiformis* u biocenozi infralitoralnih alga na postaji uvala Čapljena.



Slika V-21 Kameni koralj *Cladocora caespitosa* na postaji uvala Čapljina. Dubina 12 metara.



Slika V-22 Zvezdača *Marthasterias glacialis* na postaji uvala Čapljina. Dubina 18 metara.



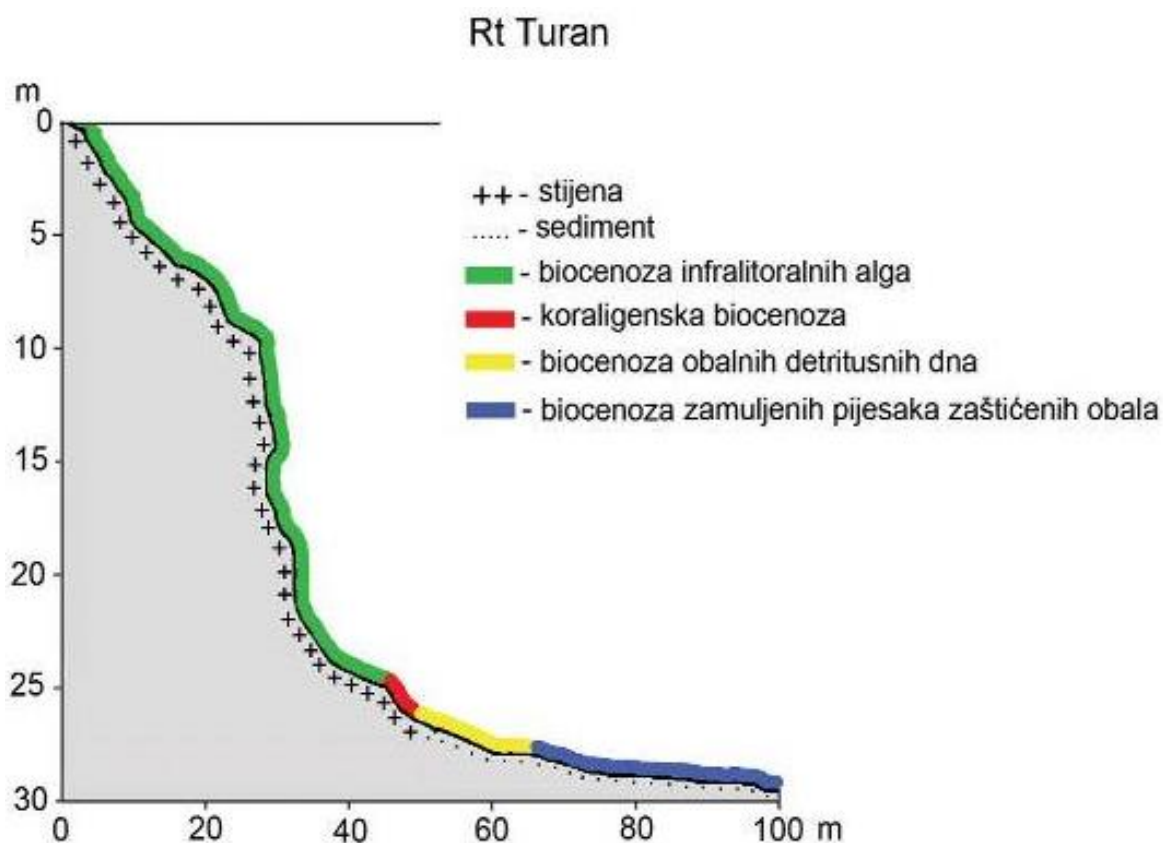
**Slika V-23** Koraligenska biocenoza na postaji uvala Čaplj1na. Dubina 28 metara.

U manjim rupama između 22 i 28 metara dubine razvijena je koraligenska biocenoza, sa karakterističnim vrstama spužava poput vrste *Clathrina clathrus* i *Agelas oroides* i koraljima *Caryophyllia inornata* i *Leptopsammia pruvoti*.

Od 28 metara dubine nastavlja se pjeskovito-ljuštuno dno s biocenozom zamuljenih pijesaka zaštićenih obala koje se spušta pod nagibom od 30° dalje u dubinu. Ovdje su utvrđene spužva *Tethya aurantium*, moruzgve *Phymanthus pulcher* i *Cerianthus membranaceus*, školjkaš *Pecten jacobaeus*, te plaštenjaci *Aplidium conicum*, *Phallusia mammilata* i *P. fumigata*. Najveća dubina ronjenja bila je 35 metara.

### Postaja Rt južni Turan (N 43° 43' 42, E 15° 52' 51)

Istraživana postaja nalazi se na južnoj strani, na kraju kanala Sv. Ante, kod ulaza u Šibensku luku (Slika V-13). Do 10 metara dubine istraživano dno je nagiba od 50°, a nakon toga pada pod kutom od 80° do dubine od 22 metra (Slika V-24). Nakon toga se dno nastavlja u dubinu pod kutom od 20°. Od površine do 24 metara dubine dno je kamenito s razvijenom biocenoza infralitoralnih alga (Slika V-25). Jednako kao i na postaji Čapljena prevladavaju zelene alge *Codium bursa*, *C. vermilara*, *Flabellia petiolata* i *Dasycladus vermicularis*, smeđe alge *Dictyota dichotoma* i *Colpomenia sinuosa*, te crvene alge *Lithophyllum racemus*, *Peyssonnelia rubra*, *P. polymorpha* i *Vidalia volubilis*.



Slika V-24 Raspored bentoskih biocenoza na postaji Rt Turan.

Od životinjskih vrsta dominiraju spužve *Aplysina aerophoba*, *Petrosia ficiformis* i *Chondrilla nucula*, školjkaši *Mytilus galloprovincialis* i *Mytilaster minimus*, mnogočetinaš *Serpula vermicularis* i *Sabella spallanzanii*, te mješčičnice *Halocynthia papillosa* i *Didemnum* sp. (Slika V-26). Na dubini između 24 i 27 metara nalazimo koraligensku biocenu, iako ovu biocenu nalazimo i u zasjenjenim mjestima (u rupama i pukotinama u stijeni) od 20 metara dubine. Ovdje su utvrđene brojne jedinice spužve *Axinella cannabina*, vrste kamenih koralja *Leptopsammia pruvoti* i *Caryophyllia inornata*, moruzgve *Parazoanthus axinellae* i *Cerianthus membranaceus*, te mahovnjak *Smittina cervicornis* (Slike V-27, V-28 i V-29). Podvodne hridi obrasle fotofilnim algama na dubini od 26 metara prelaze u biocenu obalnih detritusnih dna, a od 27 metara nastavlja se biocenoza zamuljenih pijesaka zaštićenih obala.



**Slika V-25** Biocenoza fotofilnih alga na postaji Rt Turan. Dubina 10 metara.



U ovoj biocenozi su utvrđene spužva *Tethya aurantium*, moruzgva *Phymanthus pulcher*, školjkaši *Pecten jacobaeus*, *Acanthocardia tuberculata* i *Limaria hians*, te plaštenjaci *Aplidium conicum*, *A. elegans*, *Phallusia mammilata* i *P. fumigata*. Na većem kamenju i krutom otpadu česte su kolonije žute zadružne moruzgve *Parazoanthus axinellae* na spužvi *Axinella damicornis*.



**Slika V-26** Mješčićnica *Didemnum sp.* na postaji Rt Turan. Dubina 15 metara.



**Slika V-27.** *Moruzgva Cerianthus membranaceus* na postaji Rt Turan. Dubina 26 metara.



**Slika V-28** Spužva *Axinella cannabina* u koraligenskoj biocenozi na postaji Rt Turan. Dubina 26 metara.



**Slika V-29** Mahovnjak *Smittina cervicornis* u koraligenskoj biocenozi na postaji Rt Turan. Dubina 26 metara.



**Slika V-30** Žuta zadružna moruzgva *Parazoanthus axinellae* na spužvi *Axinella damicornis* u biocenozi obalnih detritusnih dna na postaji Rt Turan. Dubina 27 metara.

Od riba na istraživanim postajama u većem broju su utvrđene vrste *Spicara maena*, *Dicentrarchus labrax*, *Mullus surmuletus*, *Serranus cabrilla*, *Coris julis*, *Chromis chromis*, *Gobius bucchichii*, *Symphodus rostratus*, *Oblada melanura*, *Diplodus vulgaris*, *D. sargus* i *Lithognathus mormyrus* (Slika 8). Duž cijelog istraživanog dijela uočeno je mnogo krutog otpada. Najveća dubina ronjenja bila je 30 metara.

### Životne zajednice na istraživanim područjima

Na istraživanim profilima razvijene su sljedeće životne zajednice:

	Kod po: NKS	Natura 2000
1. Biocenoza supralitoralnih stijena	F.4.2.1.	1170
2. Biocenoza gornjih stijena mediolitorala	G.2.4.1.	1170
3. Biocenoza donjih stijena mediolitorala	G.2.4.2.	1170
4. Biocenoza infralitoralnih alga	G.3.6.1.**	1170
5. Biocenoza obalnih detritusnih dna	G.4.2.2.	1110
6. Koraličenska biocenoza	G.4.3.1.**	1170
7. Biocenoza zamuljenih pijesaka zaštićenih obala	G.3.2.3.**	1160
8. Biocenoza polutamnih špilja	G.4.3.2.**	8330

\* - prioritarno stanište – staništa od interesa za cijelu EU; očuvanje takvog staništa zahtjeva određivanje posebno zaštićenih područja prema Direktivi o staništima EU

\*\* - ugrožen i/ili rijetki stanišni tip koji zahtjeva posebne mjere zaštite prema Pravilniku Narodne novine 07/2006 (NKS – Nacionalna klasifikacija staništa NN 07/2006)

## Stanje životnih zajednica na istraživanim postajama

Na svim istraživanim postajama utvrđene su različita staništa Natura 2000. Na postajama dominiraju: Biocenoza infralitoralnih alga (Natura kod: 1170), Koralijska biocenoza (Natura kod: 1170), Biocenoza obalnih detritusnih dna (Natura kod: 1110) i Biocenoza zamuljenih pijesaka zaštićenih obala (Natura kod: 1160). Zbog položaja istraživanih postaja (kanal Sv. Ante) i rijeke Krke koja donosi slatku vodu na površini, te bočatu do 2-3 metra dubine, staništa su vrlo zanimljiva. Većinom dominiraju vrste filtratori, koji su uobičajeni uz ušća rijeka ili podmorskih vrulja. Utvrđene biocenoze su u dobrom stanju, iako je jak negativan antropogeni utjecaj većinom kroz krupni, kruti otpad, te prisutnost kanalizacije grada Šibenika.



Slika V-31 Zadržna moruzgva *Parazoanthus axinellae* na istraživanoj postaji Rt Turan.



**Slika V-32** Bačeni krupni otpad na postaji Sv. Nikola.

Brojnost jedinki utvrđenih vrsta je velika, primarno zbog obilja zooplanktonske hrane za vrste filtratore (Slika V-31). Na vrstama nisu utvrđeni znakovi bakterijskih bolesti i nekroza tkiva. Odbačeni krupni otpad sesilnim vrstama služi kao podloga za rast (Slike V-22 i V-23). Nisu utvrđene invazivne vrste poput zelene alge *Caulerpa cylindracea*, najvjerojatnije zbog boćate vode.



*Slika V-33 Automobilska guma prerasla spužvom Spirastrella cunctatrix na postaji uvala Čapljena.*

**Tablica 1.** Popis morske flore i faune zabilježene prilikom terenskih istraživanja na području kanala SV. Ante. Stupnjevi abundancije: cc - vrlo česta vrsta; c - česta vrsta; + - obično prisutna vrsta; r - rijetka vrsta; rr - vrlo rijetka vrsta (prema Pérès i Gamulin-Brida, 1973). sv. Nikole, uvala Čapljena i rt južni Turan.

Vrsta	Sv. Nikola	U. Čapljena	Rt Turan
<b>CHLOROPHYTA - ZELENE ALGE</b>			
<i>Anadyomene stellata</i> (Wulfen) C. Agardh	c		
<i>Chaetomorpha linum</i> (Müller) Kützing	cc	c	+
<i>Cladophora prolifera</i> (Roth) Kutzing	c		r
<i>Codium adhaerens</i> (Cabrera) C. Agardh	+	+	r
<i>Codium bursa</i> (Linnaeus) C. Agardh	c	c	c
<i>Codium vermilara</i> (Olivi) Delle Chiaje	c	cc	+
<i>Dasycladus vermicularis</i> (Scopoli) Krasser	r	c	+
<i>Codium fragile</i> (Suringar) Hariot	c	c	c
<i>Enteromorpha</i> sp.	+	+	+
<i>Flabellia petiolata</i> (Turra) Nizamuddin	c	c	c
<i>Halimeda tuna</i> (Ellis et Solander) Lamouroux	+	r	
<i>Ulva rigida</i> C. Agardh			c
<i>Valonia utricularis</i> (Roth) C. Agardh		+	
<b>PHAEOPHYTA - SMEĐE ALGE</b>			
<i>Colpomenia sinuosa</i> (Mertens ex Roth) Derbès.	+	c	+
<i>Dictyota dichotoma</i> (Hudson) Lamouroux	c	+	+
<i>Ectocarpus siliculosus</i> (Dillwyn) Lyngbye	r		+
<i>Halopteris scoparia</i> (Linnaeus) Sauvageau		c	r



<i>Hincksia sandriana</i> (Zanardini) Silva	<b>c</b>	<b>+</b>	
<i>Padina pavonica</i> (Linnaeus) Thivy	<b>c</b>	<b>c</b>	<b>c</b>
<i>Sargassum vulgare</i> C. Agardh	<b>+</b>	<b>r</b>	<b>r</b>
<i>Zanardinia prototypus</i> Nardo	<b>r</b>		
<b>RHODOPHYTA - CRVENE ALGE</b>			
<i>Amphiroa rigida</i> Lamouroux	<b>c</b>	<b>c</b>	<b>c</b>
<i>Antithamnion cruciatum</i> (C. Agardh) Nägeli	<b>+</b>		
<i>Bangia atropurpurea</i> (Roth) C. Agardh	<b>c</b>	<b>r</b>	
<i>Botryocladia microphysa</i> (Hamel) Kylin	<b>+</b>	<b>+</b>	
<i>Catenella repens</i> (Lightfoot) Batters	<b>c</b>	<b>c</b>	<b>+</b>
<i>Gelidium pusillum</i> (Stackhouse) Le Jolis	<b>+</b>	<b>r</b>	
<i>Gelidium</i> sp.	<b>+</b>		
<i>Jania longifurca</i> Zanardini	<b>c</b>	<b>c</b>	<b>r</b>
<i>Jania rubens</i> (Linnaeus) Lamouroux	<b>r</b>		
<i>Lithophyllum incrustans</i> Philippi		<b>r</b>	
<i>Lithophyllum racemus</i> (Lamarck) Foslie	<b>c</b>	<b>c</b>	<b>c</b>
<i>Peyssonnelia polymorpha</i> (Zanardini) Schmitz	<b>+</b>	<b>c</b>	<b>c</b>
<i>Peyssonnelia rubra</i> (Greville) J. Agardh	<b>cc</b>	<b>cc</b>	<b>cc</b>
<i>Peyssonnelia squamaria</i> (Gmelin) Decaisne	<b>+</b>		
<i>Polysiphonia elongata</i> (Hudson) Sprengel	<b>+</b>	<b>+</b>	
<i>Pseudolithophyllum expansum</i> (Philippi) Lem.	<b>+</b>		
<i>Rytiphloea tinctoria</i> (Clemente) C. Agardh		<b>r</b>	<b>+</b>
<i>Vidalia volubilis</i> (Linnaeus) J. Agardh	<b>cc</b>	<b>+</b>	<b>c</b>

<i>Womersleyella setacea</i> (Hollenberg) R. E. Norris	+		
<i>Wrangelia penicillata</i> (C. Agardh) C. Agardh	c	c	r
<b>PORIFERA - SPUŽVE</b>			
<i>Agelas oroides</i> (Schmidt, 1864)	+	c	+
<i>Aplysina aerophoba</i> Schmidt, 1862	cc	cc	cc
<i>Axinella cannabina</i> (Esper, 1794)	c	c	c
<i>Axinella damicornis</i> (Esper, 1794)	+	+	c
<i>Chondrilla nucula</i> Schmidt, 1862	+	+	c
<i>Chondrosia reniformis</i> Nardo, 1847	c	c	c
<i>Clathrina clathrus</i> (Schmidt, 1864)	+	c	+
<i>Cliona celata</i> Grant, 1826	+	+	r
<i>Cliona viridis</i> (Schmidt, 1862)	c	+	+
<i>Crambe crambe</i> (Schmidt, 1862)	+	+	+
<i>Ircinia muscarum</i> (Schmidt, 1862)	+	+	+
<i>Ircinia</i> sp.	c	c	c
<i>Petrosia ficiformis</i> (Poiret, 1798)	cc	cc	cc
<i>Spirastrella cunctatrix</i> Schmidt, 1868	+	+	r
<i>Tethya aurantium</i> (Pallas, 1766)	rr	c	+
<b>CNIDARIA - ŽARNJACI</b>			
<i>Anemonia viridis</i> (Forsk., 1775)	c	c	+
<i>Balanophyllia europaea</i> (Risso, 1826)	c	c	c
<i>Bunodactis verrucosa</i> (Pennant, 1777)	+	+	

<i>Caryophyllia inornata</i> (Duncan, 1878)	c	c	c
<i>Cereus pedunculatus</i> (Pennant, 1777)	c	+	+
<i>Cerianthus membranaceus</i> (Spallanzani, 1784)	+	c	+
<i>Condylactis aurantiaca</i> (Delle Chiaje, 1825)	r		
<i>Cribrinopsis crassa</i> (Andres, 1883)	c	c	+
<i>Cladocora caespitosa</i> (Linnaeus, 1767)	c	c	+
<i>Epizoanthus arenaceus ingeborgae</i> Pax, 1952	+	r	
<i>Eudendrium rameum</i> Cabioch, 1970	r		
<i>Leptosammia pruvoti</i> Lacaze-Duthiers, 1897	c	c	c
<i>Parazoanthus axinellae</i> Schmidt, 1862	cc	cc	cc
<i>Phymanthus pulcher</i> Andres, 1883	c	+	+
<b>NEMERTINA - VRPČARI</b>			
<i>Notospermus geniculatus</i> (Delle Chiaje, 1828)	rr		+
<b>ECHIURIDA - ZVJEZDANI</b>			
<i>Bonellia viridis</i> Rolando, 1821	+	+	r
<b>MOLLUSCA - MEKUŠCI</b>			
<i>Bittium reticulatum</i> (da Costa, 1790)	+	c	c
<i>Conus mediterraneus</i> Hwass in Bruguière, 1792	+		
<i>Gibbula magus</i> (Linnaeus, 1767)	r	+	r
<i>Haliotis tuberculata</i> Linnaeus, 1758	rr	+	+
<i>Hexaplex trunculus</i> (Linnaeus, 1758)	+		

<i>Rissoa monodonta</i> Philippi, 1836	+	+	c
<i>Serpulorbis arenaria</i> (Linnaeus, 1758)	+	+	
<i>Vexillum savigny</i> (Payraudeau, 1826)		r	+
<i>Acanthocardia tuberculata</i> (Linnaeus, 1758)			r
<i>Arca noae</i> Linnaeus, 1758	+	c	+
<i>Cardium</i> sp.	c		
<i>Chlamys glabra</i> (Linnaeus, 1758)		r	+
<i>Chlamys varia</i> (Linnaeus, 1758)	+		
<i>Gastrochaena dubia</i> (Pennant, 1777)	+		
<i>Glycymeris glycymeris</i> (Linnaeus, 1758)	+		
<i>Laevicardium oblongum</i> (Gmelin, 1791)		+	rr
<i>Lima lima</i> (Linnaeus, 1758)	+		
<i>Limaria hians</i> (Gmelin, 1791)		+	+
<i>Lithophaga lithophaga</i> (Linnaeus, 1758)	c	+	c
<i>Modiolus barbatus</i> (Linnaeus, 1758)	+	r	
<i>Mytilaster minimus</i> (Poli, 1795)	c	c	+
<i>Mytilus galloprovincialis</i> Lamarck, 1819	cc	cc	cc
<i>Ostrea edulis</i> Linnaeus, 1758	c	c	+
<i>Pecten jacobaeus</i> Linnaeus, 1758	+	c	+
<i>Venus verrucosa</i> Linnaeus, 1758	+	+	c
<b>POLYCHAETA - MNOGOČETINAŠI</b>			
<i>Bispira mariae</i> Lo Bianco, 1893	+	+	+
<i>Eupolymnia nebulosa</i> (Montagu, 1818)	+		

<i>Hermodice carunculata</i> (Pallas, 1766)	+	+	+
<i>Lagisca extenuata</i> (Grube, 1840)		+	
<i>Myxicola infundibulum</i> Montagu, 1915	+	+	+
<i>Protula tubularia</i> (Montagu, 1803)	c	c	c
<i>Sabella pavonina</i> Savigny, 1820	+	+	c
<i>Sabella spallanzanii</i> (Gmelin, 1791)	c	c	c
<i>Serpula vermicularis</i> (Linnaeus, 1767)	c	+	c
<b>CRUSTACEA - RAKOVI</b>			
<i>Galathea strigosa</i> (Linnaeus, 1767)	+	+	
<i>Maja squinado</i> (Herbst, 1788)	rr		
<i>Munida rugosa</i> (Fabricius, 1775)	rr	+	+
<i>Pagurus prideaux</i> Leach, 1815	+		
<i>Palaemon elegans</i> Risso, 1816	r	r	+
<i>Scyllarides latus</i> (Latreille, 1803).	rr	+	
<b>BRYOZOA - MAHOVNJACI</b>			
<i>Myriapora truncata</i> (Pallas, 1766)	+	+	+
<i>Pentapora fascialis</i> (Pallas, 1766)	+	r	
<i>Schizobrachiella sanguinea</i> (Norman, 1868)	rr		+
<i>Schizomavella auriculata</i> (Hassall, 1842)	+	+	
<i>Smittina cervicornis</i> (Pallas, 1766)	+	+	+
<b>ECHINODERMATA - BODLIKAŠI</b>			

<i>Holothuria tubulosa</i> Gmelin, 1788	+		
<i>Ocnus planci</i> (Brandt, 1835)	+	C	+
<i>Sphaerechinus granularis</i> (Lamarck, 1816)	+	+	
<i>Astropecten aranciacus</i> (Linnaeus, 1758)	C	+	+
<i>Coscinasterias tenuispina</i> (Lamarck, 1816)	+		
<i>Echinaster sepositus</i> (Retzius, 1783)	C	+	+
<i>Marthasterias glacialis</i> (Linnaeus, 1758)	+	C	+
<i>Ophioderma longicaudum</i> (Retzius, 1805)	+		
<i>Ophiothrix fragilis</i> (Abildgaard, 1789)	+		
<b>TUNICATA - PLAŠTENJACI</b>			
<i>Aplidium conicum</i> (Olivi, 1792)	+	C	+
<i>Aplidium elegans</i> (Giard, 1872)	r		+
<i>Ascidia mentula</i> Müller, 1776			+
<i>Halocynthia papillosa</i> (Linnaeus, 1767)	CC	+	C
<i>Didemnum sp.</i>		+	+
<i>Microcosmus sabatieri</i> Roule, 1885	C	C	CC
<i>Phallusia fumigata</i> Grube, 1864	+	+	C
<i>Phallusia mammilata</i> (Cuvier, 1815)	CC	CC	CC
<b>PISCES - RIBE</b>			
<i>Apogon imberbis</i> (Linnaeus, 1758)	+	r	
<i>Chromis chromis</i> (Linnaeus, 1758)	CC	CC	CC
<i>Coris julis</i> (Linnaeus, 1758)	C	C	C

<i>Dicentrarchus labrax</i> (Linnaeus, 1758)	<b>c</b>	<b>c</b>	<b>+</b>
<i>Diplodus annularis</i> (Linnaeus, 1758)	<b>+</b>	<b>r</b>	
<i>Diplodus puntazzo</i> (Cetti, 1777)	<b>r</b>		<b>+</b>
<i>Diplodus sargus</i> (Linnaeus, 1758)	<b>cc</b>	<b>c</b>	<b>c</b>
<i>Diplodus vulgaris</i> (Geoffroy Saint-Hilaire, 1817)	<b>cc</b>	<b>c</b>	<b>c</b>
<i>Gobius auratus</i> Risso, 1810	<b>+</b>	<b>c</b>	
<i>Gobius bucchichii</i> Steindachner, 1870	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>c</b>
<i>Gobius cruentatus</i> Gmelin, 1789	<b>r</b>		
<i>Lithognathus mormyrus</i> (Linnaeus, 1758)		<b>+</b>	<b>c</b>
<i>Mullus surmuletus</i> Linnaeus, 1758	<b>c</b>	<b>c</b>	<b>+</b>
<i>Oblada melanura</i> (Linnaeus, 1758)	<b>c</b>	<b>c</b>	<b>c</b>
<i>Parablennius rouxi</i> (Cocco, 1833)		<b>r</b>	<b>+</b>
<i>Sarpa salpa</i> (Linnaeus, 1758)	<b>r</b>		
<i>Scorpaena notata</i> Rafinesque, 1810	<b>c</b>	<b>+</b>	<b>+</b>
<i>Serranus cabrilla</i> (Linnaeus, 1758)	<b>+</b>		<b>c</b>
<i>Serranus hepatus</i> (Linnaeus, 1758)	<b>r</b>	<b>+</b>	<b>+</b>
<i>Serranus scriba</i> (Linnaeus, 1758)	<b>r</b>		<b>rr</b>
<i>Spicara maena</i> (Linnaeus, 1758)	<b>+</b>	<b>c</b>	<b>r</b>
<i>Symphodus mediterraneus</i> (Linnaeus, 1758)		<b>+</b>	
<i>Symphodus melanocerus</i> (Linnaeus, 1758)		<b>r</b>	<b>+</b>
<i>Symphodus rostratus</i> (Bloch, 1797)	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>c</b>
<i>Symphodus tinca</i> (Linnaeus, 1758)	<b>+</b>	<b>r</b>	<b>+</b>

## e) Kartiranje staništa cvjetnice *Posidonia oceanica*

Detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera kanala Sv. Ante integralnim mjernim sustavom (multibeam, IMU, RTK-GPS), poglavlju II. Aerofotogrametrijsko snimanje priobalnog pojasa prvog izvješća i poglavlju III. Aero snimanje priobalnog pojasa multispektralnom kamerom (do 5 kanala) prvog izvješća, poglavlju V.d Pregled Bentonskih životnih zajednica na tri transekta drugog izvješća i poglavlju VI. Prvog i drugog izvješća.

### Uvod

Posidonija (lat. *Posidonia oceanica*), poznata i kao *Oceanski porost* ili *Neptunova trava*, je najpoznatija endemska morska biljka Sredozemnog mora iz skupine cvjetnica, čije stanište čine primarno plići (pretežito od 5 do 40 m dubine<sup>2</sup>) te mekši tipovi morskog dna, prekrivni pijeskom ili muljem (Khallaghi, 2014; Ferretti i dr., 2017.). Osim dubinom i tvrdoćom dna, prostorna distribucija i razvoj livada Posidonije (Sl. 29.) ograničeni su i brojnim okolišnim čimbenicima, poput čistoćom mora, odnosno prisutnošću kemijskih susstanci u morskoj vodi, ali i količinom i dostupnošću nutrijenata te prozirnošću morske vode, odnosno dostupnosti svjetlosti (Vasilijevic i dr., 2014.). Posidoniju karakteriziraju izrazita dugovječnost, pri čemu su procjene za pojedine kolonije utvrdile starost i od nekoliko tisuća godina. Također, još jedna značajka Posidonije je izrazito spor rast, zbog čega je ova biljka podložna različitim negativnim utjecajima poput onečišćenja, ili klimatskih promjena.

---

<sup>2</sup> Ovisno o prozirnosti mora (Ferretti id r., 2017.)





**Slika V-34.** Tipične kolonija (livada) Posidonije na plitkom i mekanom tipu dna

### 1.1. Značaj staništa Posidonije

Osim što su indikator očuvanosti i kvalitete podmorja, livade Posidonije imaju višestruku drugi značaj (Polina, 2011; Borfecchia i dr., 2013; Khallaghi, 2014.). Posidonija se zbog svog značaja u obogaćivanju podmorja kisikom često naziva plućima mora. Također, livade Posidonije pružaju stanište brojnim morskim organizmima (Ferretti i dr., 2017.), ali i primarni izvor hrane, pozitivno utječući time na sveukupnu bioraznolikost podmorja.

Vrlo je važna uloga livada Posidonije kao stabilizatora nekonsolidiranog mekanog sedimenta u podmorju, gdje ova biljka svojim korijenjem smanjuje utjecaj erozije na odnošenje naslaga sedimenta (Ferretti i dr., 2017.). Tome treba pridodati i umanjene utjecaja valova i morskih struja na obalnu eroziju, jer kolonije Posidonije često služe kao prirodne barijere koje umanjuju destruktivnu energiju valova (Bonin-Font i dr., 2017.).

Kolonije Posidonije predstavljaju i važno spremište ugljika u podmorju, pri čemu neka istraživanja procjenjuju da ove kolonije mogu skladištiti i do 12% ukupne količine ugljika u podmorju (Bostrom, 2011., u Khallaghi, 2014.). Zbog svega navedenog, prisutnost i zdravlje livada Posidonije na određenom prostoru, predstavlja indikator očuvanosti i kvalitete morskih ekosustava (Fornes et al., 2006., u Khallaghi, 2014.).

## 1.2. Potencijalne ugroze za staništa Posidonije

Kolonije Posidonije predstavljaju ekološki vrlo osjetljiva staništa, koja su pod izravnom ugrozom od brojnih različitih negativnih prirodnih ili antropogenih procesa i čimbenika (Khallaghi, 2014.). Raznovrsni procesi, poput olujnih nevremena, različitih bolesti i invazivnih vrsta, zamućenja morske vode, itd. uzrokuju prirodno uništavanje kolonija Posidonije. Međutim, daleko veće posljedice imaju raznovrsni antropogeni negativni učinci, koji su postupno doveli do znatne degradacije staništa Posidonije.

Tu posebice treba istaknuti direktne izvore ugroze, koji zahvaćaju direktno određenu koloniju, poput sidrenja brodova, izgradnje u obalnom području, eksploatacije pijeska, itd., te indirektno izvore ugroze, koji utječu na onečišćenje mora, a samim time i degradaciju staništa Posidonije. Takvi neizravni izvori ugroze uključuju onečišćenje uzrokovano ispuštanjem kanalizacijskih i otpadnih voda, industrijskim zahvatima (npr. eksploatacija ruda, nafte i plina; industrijske otpadne vode, itd.), oslobađanje pesticida i viška nutrijenata s poljoprivrednih površina, itd. Tomu se mogu pridodati i svi negativni učinci antropogeno potaknutih klimatskih promjena, poput povećanje temperature mora, porast morske razine, veća učestalost snažnih nevremena, promjene u morskim strujama, itd., koji također doprinose povećanoj ugroženosti staništa Posidonije. Zbog toga zaštita postojećih staništa Posidonije, kroz ograničavanje daljnjih izvora onečišćenja i potencijalnih ugroza, postaje primarna za očuvanje ovog vrijednog morskog ekosustava.

Ključan segment u zaštiti postojećih staništa Poseidonije je kartiranje staništa, kojim se pruža uvid u prostornu distribuciju postojećih staništa, ali i u zdravlje biljaka i prisutnost potencijalnih ugroza.

## 1.3. Različiti pristupi kartiranju staništa Posidonije

Prostorni obuhvat i distribucija kolonija, odnosno livada Posidonije su izrazito heterogeni, zbog čega precizno kartiranje staništa predstavlja zahtjevan zadatak (Curran, 2011., u Khallaghi, 2014.).

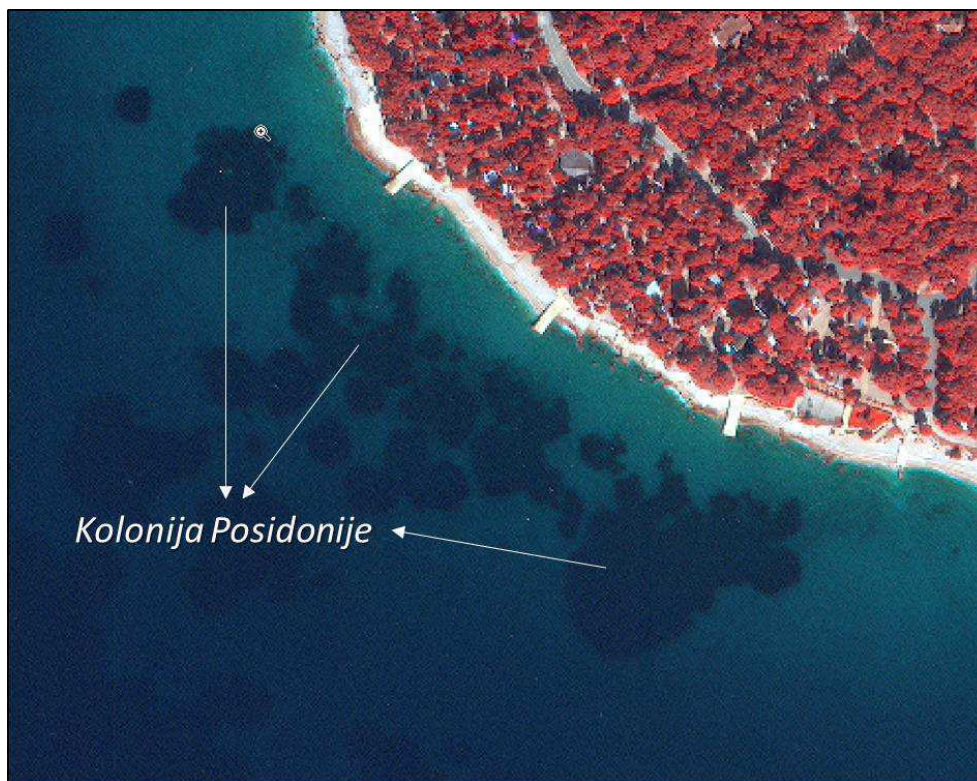
Klasične, tradicionalne metode kartiranja staništa Posidonije uključivala su zahtjevna i dugotrajna in-situ istraživanja, koja su često obuhvaćala opsežna ronilačka terenska prikupljanja uzoraka i kartiranja. Takvo kartiranje bilo je zbog opsežnosti i dugotrajnosti ograničeno na manja područja, dok je zbog otežanih uvjeta i preciznost kartiranja bila relativno mala. Postupnim razvojem različitih istraživačkih metoda iz sfere GIS-a i daljinskih istraživanja, kartiranje staništa Posidonije na većim površinama je znatno olakšano. Prvotno su različiti oblici zračnih fotografija korišteni za jednostavnu interpretaciju i ručnu digitalizaciju prostornog obuhvata staništa Posidonije, da bi se zatim daljnjim razvojem različitih senzora razvile i brojne druge, naprednije istraživačke metode.

Posebice se unazad nekoliko zadnjih godina intenzivirala upotreba raznovrsnih multispektralnih senzora i kamera, postavljenih na bespilotne letjelice (engl. *unmanned aerial vehicle* – *UAV*) ili podmorska vozila na daljinska upravljanja (engl. *remotely operated underwater vehicle* – *ROV*). S obzirom da različiti tipovi pokrova morskog dna, od stjenovitog, pjeskovitog, muljevitog, pa do kolonija morskih trava imaju različiti spektralni otisak, zbog čega je na multispektralnom snimku znatno lakše uočiti razlučiti prostorni obuhvat pojedinih tipova dna. Velika prednost upotrebe multispektralnih snimaka za detekciju staništa Posidonije je i u mogućnosti primjene nadzirane ili nenadzirane klasifikacije za grupiranje odgovarajućih spektralnih vrijednosti u klase koje predstavljaju različite tipove pokrova morskog dna.

Međutim, iako primjena multispektralnih snimaka omogućava znatno lakše kartiranje staništa Posidonije, prilikom kartiranja treba voditi računa i o određenim nedostacima ove metode, koji pretežito proizlaze iz interakcije morske vode i reflektirane svjetlosti (npr. odsjaj na površini, apsorpcija spektralnih vrijednosti, itd.).

Primjerice, infracrveni kanal, koji se najčešće koristi za klasifikaciju vegetacije na kopnu, se najbrže apsorbira u morskoj vodi, zbog čega nije iskoristiv za detekciju i klasifikaciju morske vegetacije. Zbog toga su za klasifikaciju i kartiranje staništa Poseidonije iskoristivi isključivo spektralni kanali vezani za vidljivi dio spektra (RGB), i to samo do određene dubine, određene prozirnošću morske vode.

Vrlo važan podatak pri provođenju kartiranja staništa Posidonije je podatak o prostornim varijacijama u tvrdoći dna. Naime, s obzirom da Posidonija raste na isključivo mekšim tipovima dna (npr. pjeskovitim ili muljevitim), kartiranje tvrdoće dna također može pružiti uvid u mogući prostorni obuhvat kolonije Posidonije. Zbog toga se često u kartiranju staništa Posidonije koriste i podaci o tvrdoći dna, prikupljeni u sklopu sustavnih batimetrijskih izmjera. Time ne samo da se omogućava detekcija dijelova dna odgovarajuće tvrdoće, već se omogućava i izdvajanje optimalnih dubina za kartiranje Posidonije (npr. detekcija pijeskovitog dna do dubine od 40 m).



**Slika V-35.** Kolonija Posidonije na multispektralnom snimku visoke rezolucije

Kombinacija prikupljenih podataka o dubini, tvrdoći, multispektralnim snimcima, testnim uzorcima i bentonske životne zajednice na 3 transektu dna omogućuje izradu detaljnih prikaza dna i staništa. Podatci za izradu modela dubina i tvrdoće prikupljeni su pomoću integralnog mjernog sustava višesnopni dubinomjer WASSP S3 i RTK-GPS uređaja (detaljan opis korištenih metoda, tehnika i procedura prilikom prikupljanja i obrade podataka je detaljno pojašnjen u poglavlju I. Batimetrijska i geodetska izmjera kanala integralnim mjernim sustavom.

Testni uzorci (14) prikupljeni su prilikom uzorkovanja sedimenata. Pregled bentonskih životnih zajednica su uzorkovana na tri transektu. DOF i multispektralni model su izrađeni na temelju podataka prikupljenih zračnim snimanjem.

Korištena metodologija i tehnologija omogućila je kartiranje smeđih alga *Cystoseira barbata f. repens* (slika V-36), svojite koja se razvija jedino u bočatim vodama, (Slika V-37 i V-38). Međutim, detaljnijom analizom uzoraka nije zabilježena zastupljenost Posejdonije što potvrđuje i Završni izvještaj o rezultatima praćenja stanja fizikalno-kemijskih parametara i bioloških zajednica područja ekološke mreže Natura 2000 Ušće Krke (HR30007171) koju je proveo Institut za oceanografiju i ribarstvo.



**Slika V-36** Smeđa alga *Cystoseira barbata f. repens* iz uvale Čapljina



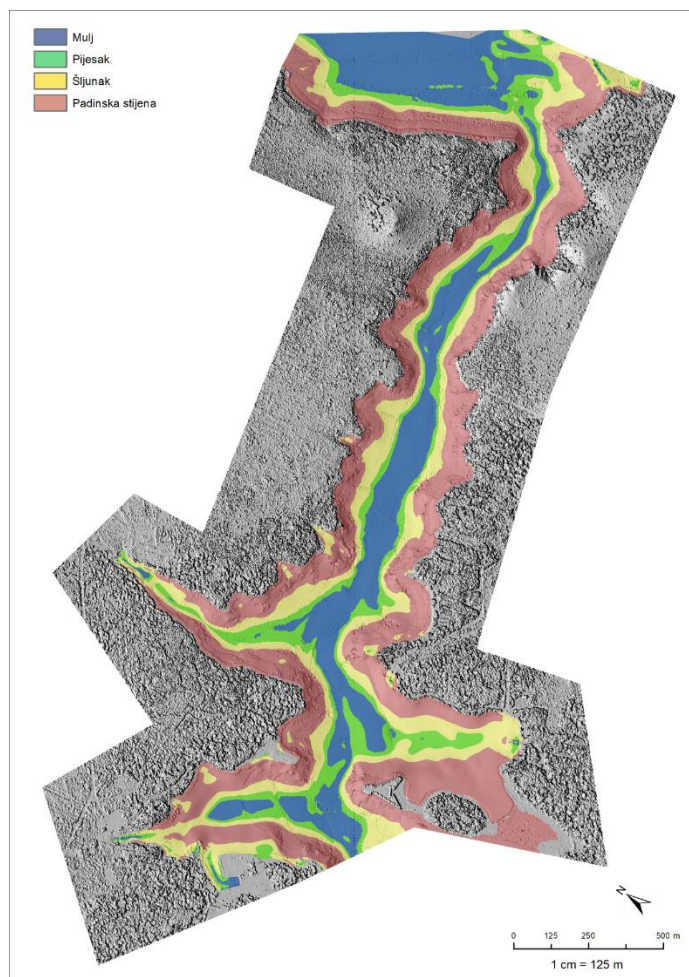
**Slika V-36.** Primjer kolonije smeđe alga *Cystoseira barbata f. repens* u uvali Čapljina



*Slika V-37. Primjer granične linija između kolonije i stjenske osnove*

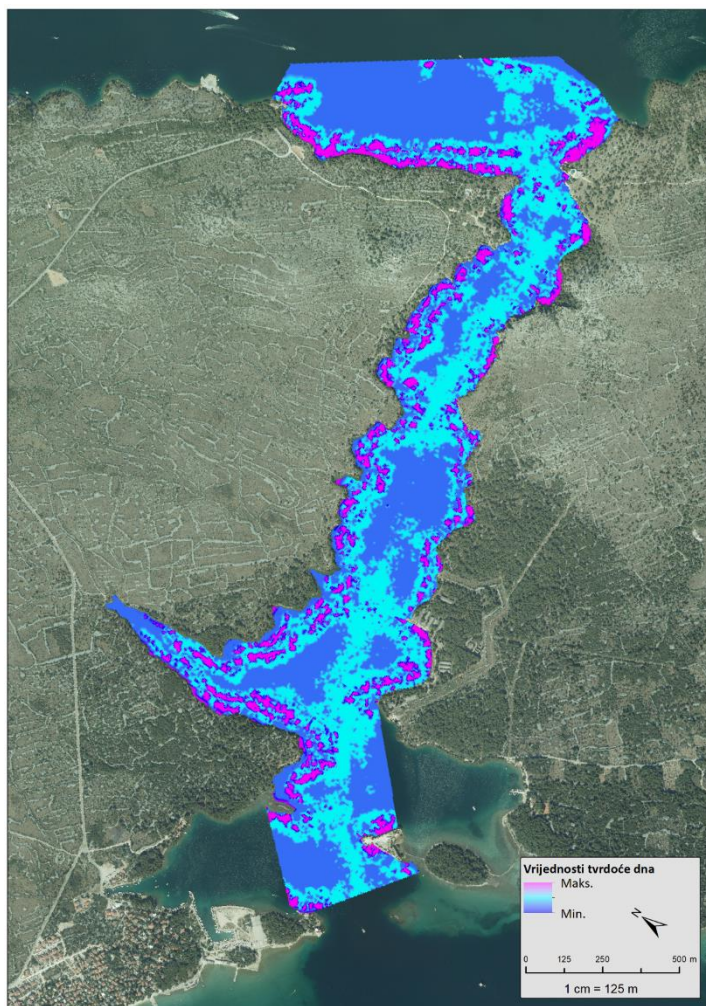
## f) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

Proces obrade, analize, interpretacije i vizualizacije prikupljenih podataka je gotovo u potpunosti sadržan u navedenim potpoglavljima te se teško može samostalno prezentirati. Naime, navedena poglavlja, svaka pojedinačno, čine kompleksan proces modeliranja podataka koji ima elemente obrade, analize, interpretacije i vizualizacije. Međutim, u ovom dijelu će biti istaknuti neki od najboljih primjera prethodno izvedenih aktivnosti. U kontekstu vizualizacije istaknut je izvrstan primjer karte sedimenata morskog dna koji je izrađen na temelju prikupljenih i obrađenih podataka te koristeći napredne vizualizacijske tehnike (Slika V-38).



**Slika V-38** Karta sedimenata morskog dna

U kontekstu obrade podataka potrebno je istaknuti širok spektar alata i programa korištenih u procesu obrade točaka i podataka o tvrdoći dna prikupljenih višesnopnim dubinomjerom (*multibeam*). Višesnopni dubinomjeri prikupljaju dva tipa 3D podataka: dubinu dna i povratni radarski signal. Dubina dna izračunava se mjerenjem vremena potrebnog da zvuk napusti sondu uronjenu u vodu te se odbije od dna natrag u nju, dok se povratni radarski signal izračunava mjerenjem količine zvuka koja se odbija od dna i vraća u sondu (URL2). Intenzitet povratnog radarskog signala u velikoj mjeri kontroliraju tri fizička svojstva morskog dna: kontrast akustičke impedancije (tvrdoća), prividna hrapavost i volumna nehomogenost (Jackson 1996, Ferrini and Flood 2006). Na slici V-39. prikazan je model tvrdoće dna u kanalu Sv. Ante.



**Slika V-39** Karta tvrdoće dna u kanalu Sv. Ante



U kontekstu analize potrebno je istaknuti poglavlje pregleda bentonskih životnih zajednica na tri transekta gdje je utvrđeno da su na svim istraživanim postajama utvrđena različita staništa Natura 2000. Na postajama dominiraju: Biocenoza infralitoralnih alga (Natura kod: 1170), Koraličenska biocenoza (Natura kod: 1170), Biocenoza obalnih detritusnih dna (Natura kod: 1110) i Biocenoza zamuljenih pijesaka zaštićenih obala (Natura kod: 1160). Zbog položaja istraživanih postaja (kanal Sv. Ante) i rijeke Krke koja donosi slatku vodu na površini, te boćatu do 2-3 metra dubine, staništa su vrlo zanimljiva. Većinom dominiraju vrste filtratori, koji su uobičajeni uz ušća rijeka ili podmorskih vrulja. Utvrđene biocenoze su u dobrom stanju, iako je jak negativan antropogeni utjecaj većinom kroz krupni, kruti otpad, te prisutnost kanalizacije grada Šibenika. Brojnost jedinki utvrđenih vrsta je velika, primarno zbog obilja zooplanktonske hrane za vrste filtratore. Na vrstama nisu utvrđeni znakovi bakterijskih bolesti i nekroza tkiva. Odbačeni krupni otpad sesilnim vrstama služi kao podloga za rast. Nisu utvrđene invazivne vrste poput zelene alge *Caulerpa cylindracea*, najvjerojatnije zbog boćate vode.

## II. ANALIZA SEDIMENTA



## ANALIZA SEDIMENATA

- a) Granulometrijska analiza sedimenata
- b) Koncentracije toksičnih metala (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Sn, Ni, Co) u sedimentu
- c) Redoks potencijal i pH u sedimentu
- d) Aktivnosti radionuklida ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ) u sedimentu
- e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu
- f) Koncentracije organske tvari u sedimentu
- g) Koncentracija organokositrovih spojeva (tributilkositar - TBT, dibutilkositar - DBT i monobutilkositar - MBT) u površinskom sedimentu
- h) Mikrobiološka analiza sedimenta
- i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

## Abstract

Sediment is a sensitive indicator for monitoring pollutants in the marine environment because in all aquatic ecosystems sediment is the final repository of pollutants that enter a water system. Redox potential and pH were measured in sediment columns in the field, while in the laboratory several different analyses were performed, including microbiological analysis, the grain size analysis, measurement of the concentrations of PAH, toxic metals, TBT and organic matter and determination of the activities of radionuclides. The obtained results of sediment analysis indicate that part of the sediments in the past was under a significant negative anthropogenic impact. However, due to the current position of pollutants in the sediment, no negative impact on biota is expected.

## Sažetak

Morski sediment je osjetljivi indikator za praćenje zagađivala u morskom okolišu jer svim vodenim ekosustavima sediment predstavlja krajnje odredište zagađivala koji uđu u neki vodeni sustav. U sedimentnim kolonama je na terenu određen pH i redoks potencijal, dok je na uzorcima sedimenata obavljeno je više analiza u laboratoriju. Obavljena je mikrobiološka analiza sedimenata; određen je granulometrijski sastav, izmjerena je koncentracija PAH-ova, toksičnih metala, organske tvari i TBT-a, izbrojana je aktivnost radionuklida u sedimentu. Dobiveni rezultati analize sedimenata ukazuju da je dio sedimenata u prošlosti bio pod značajnijim negativnim antropogenim utjecajem. Međutim uslijed sadašnjeg položaja zagađivala u sedimentu ne očekuje se negativni utjecaj na biotu.

## Uvod

Sediment je nevezan materijal koji je gravitacijski istaložen na dnu u nekom vodnom sustavu (more, jezera, rijeke). Čestice koje čine sediment mogu biti različite veličine i porijekla. Po porijeklu sedimente možemo podijeliti na:

1. klastične ili litogene – to su sedimenti nastali trošenjem stijena na kopnu, te su onda čestice zrakom, ledom ili vodom transportirane u vodni okoliš gdje su se istaložile na dno.
2. Kemogene ili hidrogene – to su sedimenti koji nastaju precipitacijom direktno iz otopine.
3. Biogeni ili organogeni – to su sedimenti koji nastaju pomoću organizama tj. sastoje se od vanjskih i unutarnjih skeleta organizama te takvi sedimenti prevladavaju u otvorenim morima i na karbonatnim platformama.
4. Kosmogeni – to su sedimenti koji se sastoje od materijala iz svemira; kozmičke prašine i dijelova meteora, te ne predstavljaju značajnu komponentu sedimenta.

Za podjelu sedimenta na osnovu veličine čestica razvijeno je nekoliko klasifikacija, odnosno ljestvica, koje se primjenjuju u različitim strukama. U sedimentologiji je najčešće u primijeni Wentworthova ljestvica kojom se sediment prema veličini čestica dijeli na:

- Šljunak (čestice >2mm)
- Pijesak (čestice od 0,063 do 2 mm)
- Prah (čestice od 0,004 do 0,063 mm)
- Glina (čestice <0,004 mm)

Maseni udio čestica u sedimentu, klasificiranih prema veličini, naziva se granulometrijski sastav sedimenta. Granulometrijski sastav je jedan od najvažnijih fizikalnih parametara sedimenta zato što pruža informacije o podrijetlu, transportu, taloženju i sortiranju čestica. Također, veoma je važan čimbenik koji utječe na akumuliranje onečišćivala u sedimentu. Naime, onečišćivala se prvenstveno akumuliraju na sitnozrnatim česticama sedimenta.

Brzina sedimentacije je još jedan veoma važan parametar u svim vrstama sedimentoloških istraživanja, uključujući i procjenu unosa onečišćivala u vodnom okolišu. Kada govorimo o brzini sedimentacije, potrebno je razlikovati dva termina koja se koriste u literaturi: (i) linearna brzina sedimentacije (debljina sedimenta u jedinici vremena) i (ii) masena brzina akumulacije sedimenta (masa suhog sedimenta po jedinici površine i vremena). Posebno je važno razlikovati navedene pojmove kada se uspoređuju sedimenti različite poroznosti. U literaturi koja se bavi relativno recentnim sedimentima visoke poroznosti najčešće se upotrebljava masena brzina akumulacije sedimenta; odnosno kratice AR ili MAR

(eng. (mass) accumulation rate). Za linearnu brzinu sedimentacije upotrebljava se kratica SR (eng. sedimentation rate) (Einsele, 2000).

I linearna brzina sedimentacije i masena brzina akumulacije sedimenta definirane su na osnovu nekog odsječka sedimenta debljine  $z$ , koji je omeđen donjom i gornjom datiranom granicom, te predstavlja vremenski interval  $t$ . Linearna brzina sedimentacije predstavlja srednju vrijednost za promatrani odsječak. Zasniva se na pretpostavci (koja nije uvijek ispravna) da se taloženje sedimenta u promatranom vremenu odvijalo neprekidno, te pri konstantnoj brzini.

$$\text{brzina sedimentacije} = \frac{z}{t}$$

Mjerne jedinice koje se koriste su: mm/god, mm/kgod (1 kgod=1000 god), cm/god, cm/kgod ili m/Mgod (1 Mgod=1x10<sup>6</sup> god).

Linearna brzina sedimentacije nije mjera kojom se precizno i kvantitativno izražava taloženje čestica u okolišu, zato što recentniji sedimenti imaju veću poroznost od sedimenta na većoj dubini koji se kompaktiraju pod težinom mlađih naslaga.

Dakle, linearne brzine sedimentacije koje su izračunate bez uzimanja u obzir poroznosti, smanjuju se s povećanjem dubine. Unatoč tome, brzina sedimentacije se često koristi u sedimentologiji i geologiji zato što dobivanje preciznijih vrijednosti ili nije moguće ili zahtjeva jako puno vremena.

Masena brzina akumulacije sedimenta definirana je kao masa suhog sedimenta  $W$  istaložena u vremenskom intervalu  $t$  na jediničnoj površini  $A$ :

$$\text{masena brzina akumulacije sedimenta} = \frac{W}{A \cdot t}$$

Mjerne jedinice koje su u upotrebi su: mg/cm<sup>2</sup>/god, g/m<sup>2</sup>/god, kg/ m<sup>2</sup>/god ili g cm<sup>2</sup>/Mgod.

Brzine sedimentacije mogu se veoma razlikovati, ovisno o pojedinom okolišu. Generalno, možemo reći da se brzina sedimentacije smanjuje kako se udaljavamo od izvora sedimenta, odnosno od kopna ili područja visoke biološke produkcije.

Kao što je već spomenuto, za izračunavanje brzine sedimentacije potrebno je znati vremenski interval u kojem se određena količina sedimenta istaložila. Postoji čitav niz metoda kojima možemo odrediti ili izračunati taj vremenski interval: (i) radiometrijske metode kojima određujemo apsolutnu starost nekog sedimenta. U ovu skupinu spadaju metode temeljene na analizi radioaktivnih izotopa (<sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>C, <sup>7</sup>Be, <sup>239,240</sup>Pu, <sup>234</sup>Th i <sup>14</sup>C) i metode bazirane na luminiscenciji; (ii) metode koje omogućuju procjenu starosti, kao što je kronologija na temelju varvi; (iii) metode utvrđivanja istovremenih horizonata ili stratigrafskih

markera, kao što su paleomagnetizam, tefrokronologija i stratigrafija kisikovim izotopima. Kada se želi izračunati brzina sedimentacije recentnog sedimenta, mogu se koristiti metode kod kojih sami određujemo vremenski interval, a mjerimo količinu akumuliranog sedimenta, kao što su npr. metoda zamke za sediment i metoda marker horizonta. Za datiranje jezgri sedimenta starosti do ~100 godina najčešće se upotrebljavaju prirodni radionuklid  $^{210}\text{Pb}$ , te umjetni radionuklid  $^{137}\text{Cs}$ .  $^{210}\text{Pb}$  je radioaktivni izotop koji se javlja u prirodi kao jedan od potomaka raspadnog niza  $^{238}\text{U}$ , a ima široku primjenu u prirodnim i fizikalnim znanostima za datiranje, trasiranje i modeliranje biogeokemijskih ciklusa u okolišu. Goldberg (1963, citirano prema Mabit i sur., 2014) je prvi primijenio  $^{210}\text{Pb}$  za datiranje jezgri leda, a nakon toga uslijedilo je datiranje jezerskih (Krishnaswamy i sur., 1971) i marinski (Koide i sur., 1972) sedimenata. Od tog vremena  $^{210}\text{Pb}$  se koristi za datiranje sedimentnih naslaga iz raznih taložnih okoliša: jezera, poplavnih ravnica, estuarija, priobalnih morskih okoliša. S obzirom da vrijeme poluraspada ovog radioaktivnog izotopa iznosi 22,3 godine upotrebljava se za datiranje recentnih sedimenata, odnosno ovom metodom se mogu odrediti brzine sedimentacije u posljednjih 100-150 godina (Mabit i sur., 2014).

$^{137}\text{Cs}$  je antropogeni radioaktivni izotop vremena poluraspada 30,2 godine, koji je dospio u atmosferu kao rezultat testiranja termonuklearnih bombi koja su provedena od početka 50-ih do početka 70-ih godina prošlog stoljeća. Prva pojava  $^{137}\text{Cs}$  u sedimentu označava 1954. godinu (po nekim autorima 1952.), pa se sloj u kojem se zabilježi prva pojava  $^{137}\text{Cs}$  naziva  $^{137}\text{Cs}$  horizont (Jeter, 2000). Najveća koncentracija  $^{137}\text{Cs}$  postignuta je 1963. godine, nakon čega se koncentracije smanjuju zbog prestanka izvođenja termonuklearnih pokusa. 1986. godine nuklearna nesreća elektrane u Černobilu unijela je nove znatne količine ovog izotopa u atmosferu. Taloženje  $^{137}\text{Cs}$  u sediment se odvija i danas, ali u mnogo manjim količinama, kao posljedica erozije tla. U sedimentima iz Jadranskog mora moguće je vidjeti utjecaj testiranja nuklearnog oružja iz 1963. godine, te Černobilsku nesreću iz 1986. U slučajevima kada je u sedimentnoj jezgri određena prisutnost  $^{137}\text{Cs}$ , ali bez izraženih maksimuma, brzina sedimentacije se izračunava na temelju  $^{137}\text{Cs}$  horizonta – sloja koji označava površinski sediment iz 1954. godine (Lovrenčić Mikelić i sur., 2017).

Brzine sedimentacije u estuariju rijeke Krke određene su korištenjem metode  $^{137}\text{Cs}$  (Cukrov i sur., 2007).

Na temelju raspodjele aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$ , estuariji je podijeljen u četiri sedimentacijska područja. Kanal sv. Ante pripada četvrtom sedimentacijskom području koje je karakterizirano vrlo niskom brzinom sedimentacije. Za sam kanal Sv. Ante brzina sedimentacije nije precizno izračunata, ali se može procijeniti na 0,2 mm/god.

Kao i u drugim taložnim okolišima, porijeklo sedimenta u estuariju može biti atmosferski i riječni donos, biološka aktivnosti ili erozija okolnih stijena. Izvori sedimenta mogu se značajno razlikovati među pojedinim dijelovima estuarija, pa primjerice u području višeg saliniteta prevladava biološka aktivnost, dok je u gornjim dijelovima estuarija obično dominantan terigeni unos (Bianchi, 2007). Prethodna sedimentološka istraživanja pokazala su da sličan obrazac vrijedi i za estuariji rijeke Krke, odnosno, da u

donjem dijelu estuarija, uključujući i kanal sv. Ante, prevladava biogena karbonatna sedimentacija koja je više pod marinskim utjecajem pridnenih struja koje ulaze u estuariji, a manje pod utjecajem terigenog donosa materijala s kopna.

Povijesno gledano, estuariji su kao prijelazna područja između morskog i kopnenog okoliša veoma pogodni za nastanjivanje. Stoga su danas estuariji diljem svijeta žarišta širokog spektra ljudskih djelatnosti te mjesta velikog lučkog, industrijskog, urbanog i rekreacijskog razvoja (Ridgwaya i Shimmielb, 2002). S obzirom na intenzivan antropogeni pritisak, ovi složeni i krhki okoliši često primaju velike količine onečišćivala, kao što su ekotoksični metali i policiklički aromatski ugljikovodici. (Kennish, 2016). Jednom kad onečišćivala dospiju u vodni okoliš, ona se brzo i učinkovito uklanjaju iz vodenog stupca adsorpcijom na površinu čestica, taloženjem i ugradnjom u biogeni materijal. Međutim, sediment nije samo krajnje odredište onečišćivala, već i potencijalni sekundarni izvor iz kojeg se onečišćivala mogu otpuštati u pridneni vodeni stupac kao rezultat brojnih bioloških i fizikalno-kemijskih procesa (Saulnier i Mucci, 2000; Tankere-Muller i sur., 2007; Cukrov i sur., 2011).

Sediment je i sastavni dio hranidbenog lanca, pa predstavlja dugotrajni izvor zagađivala za organizme koji se hrane u/na sedimentu ili prerađuju sam sediment (Burton, 2002).

Donos onečišćivala rijekama jedan je od najčešćih izvora onečišćenja u estuarijima u svijetu. No, to nije slučaj s estuarijom rijeke Krke zato što je najveći dio slatkovodnog toka Krke zaštićen kao nacionalni park, nema donosa onečišćenja rijekom Krkom te se estuarij smatra relativno čistim. Najveći izvor onečišćenja za estuariji Krke je antropogeni utjecaj grada Šibenika koji je prouzrokovao povišenje udjela nekih metala i PAH-ova u sedimentu Šibenskog zaljeva (Mikac i sur., 1989; Martinčić i sur., 1989, 1990; Kwokal i sur., 2002; Bogner i sur., 2004; Cukrov i sur., 2008; Mandić i sur., 2018). Glavni onečišćivači su bili tvornica elektroda i feromangana (TEF), remontno brodogradilište, luka za pretovar rasutih tereta i neobrađene otpadne vode.

Industrijski razvoj grada Šibenika započeo je 1900. godine izgradnjom tvornice karbida i cijanamida u Crnici (predgrađu tadašnjeg Šibenika), na mjestu kasnije tvornice elektroda i ferolegura (TEF). Novi proizvodni ciklus započinje neposredno prije Drugog svjetskog rata orijentacijom proizvodnje na ferolegure (feromangan, silikomangan, silikozrcalovina, silikokalcij, ferovolfram i feromolibden, itd.) (<http://tef.hr/>). Tvornica TEF radila je do sredine devedesetih, a tijekom cijelog proizvodnog razdoblja nije provedena strategija za kontrolu onečišćenje. Industrijski dim i prašina emitirali su se izravno u zrak, dok se metalurška troska odlagala na području tvornice (Oreščanin i sur., 2004). Ovakva praksa dovela je do degradacije okoliša u okolici tvornice, što je vidljivo iz onečišćenja tla (Oreščanin i sur., 2004, 2009) i sedimenata (Cukrov i sur., 2008) metalima, te onečišćenja sedimenata organskim zagađivačima (Mandić i dr., 2018). Nakon zaustavljanja proizvodnje, provedena je demontaža tvorničkih pogona. Međutim, na lokaciji su ostale različite vrste otpada: feromanganska troska, katran, fenolni ostaci, karburundum, kovarina, reciklirani separirani granulati, otpadne grafitne elektrode i dr.



Tlo je bilo zagađeno mineralnim ugljikovodicima i policikličkim aromatskim ugljikovodicima. Stoga je bila potrebna sanacija zemljišta koja je provedena u nekoliko odvojenih faza i privedena kraju početkom 2013. godine (<http://tef.hr/>).

Kada je riječ o Luci Šibenik valja istaknuti kako je to jedna od najstarijih luka za prekrcaj rasutih i generalnih tereta u Republici Hrvatskoj. Počeci šibenske luke usko su povezani s istraživanjem ugljena u zaleđu započetim 1834. godine. Oko 60-70 tisuća tona godišnje izvozilo se kroz luku u Trst, Siriju, Tursku i Egipat. S vremenom se Luka Šibenik razvijala, izgradila se željeznička pruga, nabavila lučka mehanizacija i izgradila nova operativna obala. Od sredine 50-ih, izgradnjom 125 m nove obale i 67 000 m<sup>2</sup> otvorenog prostora, Luka Šibenik je postala luka za rasute terete. Od 1982. godine, kada je izgrađen novi terminal za rasuti teret, šibenska luka specijalizirala se za prekrcaj sirovih fosfata i umjetnih gnojiva. Danas luka ima godišnji kapacitet od 2 milijuna tona i sastoji se od tri specijalizirana terminala: terminala za prekrcaj fosfata, terminala za rasuti i generalni teret i terminala za drvo (<http://lukasibenik.hr/>). Analizom sedimenta uzetog u blizini luke uočene su povišene koncentracije ekotoksičnih metala koje ukazuju na dugogodišnje onečišćenja tog prostora (Mikac i sur., 2006; Cukrov i sur., 2008; Cukrov i sur., 2020).

Uvala sv. Petra je još jedno područje estuarija rijeke Krke koje je izloženo dugogodišnjim antropogenim pritiscima, što je vidljivo iz analize datirane sedimentne jezgre koja ukazuje na teško zagađenje sedimenta živom (Cukrov i sur., 2020). Od 1905. godine ovo je područje bilo središnja austrougarska pomorska baza. Neposredno nakon Drugog svjetskog rata remontno brodogradilište započinje s radom. S godinama brodogradilište raste te je 1990. imalo više od 1 000 zaposlenika. Sredinom 2000-ih brodogradilište je privatizirano, a aktivnosti brodogradilišta proširene su na remont, servisiranje i održavanje jahti i mega jahti te izgradnju komercijalnih brodova (<https://tehnika.lzmk.hr/>). Istodobno, dio područja je prenamijenjen u nautičku marinu. Danas marina ima kapacitet od 440 vezova, dužine od 10 m do 70 m, s maksimalnim gazom od 5,5 m (<https://www.d-marin.com/hr/marine/mandalina/>).

Dugogodišnji ekološki problem na području grada Šibenika svako su bile i otpadne vode (uključujući industrijske) koje su se izravno i bez ikakve pročišćavanja ispuštale u estuarij. Ovakva praksa dovela je do degradacije okoliša u obliku obogaćivanja vode hranjivim tvarima (Gržetić i sur., 1991; Svensen i sur., 2007) i onečišćenja vode i sedimenta metalima (Mikac i sur., 1989, 2005, 2006; Cukrov i sur., 2008). Da bi se riješio ovaj problem, izgrađen je sustav za odvodnju i pročišćavanje kojim se pročišćena otpadna voda ispušta kroz 5 km dugi podmorskog ispust van estuarija, južno od otoka Zlarina. U novije vrijeme, intenzivni razvoj nautičkog turizma predstavlja ozbiljnu sezonsku prijetnju ekosustavu estuarija, zato što uzrokuju povišene koncentracije ekotoksičnih metala u vodenom stupcu (Cindrić i sur., 2015).

S obzirom na navedeno, može se utvrditi kako je analiza sedimenta veoma važan korak u procjeni recentnog antropogenog opterećenja nekog okoliša, ali i u rekonstrukciji unosa onečišćivala u okoliš u prošlosti. Za pouzdanu interpretaciju sedimentnog zapisa i rekonstrukciju događaja tijekom prošlosti, potrebno je analizirati sedimentne jezgre, odnosno cilindrične uzorke materijala s morskog dna koji

zahvaćaju stratigrafske slojeve po dubini uz očuvanje slijeda taloženja (mlađi sedimenti su na vrhu, a stariji na dnu). Ova vrsta analize prije svega zahtjeva pravilno uzorkovanje sedimenta i njegovo neporemećeno dopremanje do laboratorija kako bi se očuvao slijed taloženja.

Istraživanjem sedimenta kanala sv. Ante utvrdit će se povijest antropogenog opterećenja ovog dijela estuarijskog okoliša, kao i njegovo sadašnje stanje. Pri procjeni stanja istraživanog područja koristit će se podaci dobiveni ovim istraživanjem te podaci iz dostupne literature. Procjena antropogenog utjecaja i stanja sedimenta iznimno je važna pri izradi modela brzine remedijacije ili oporavka područja nakon nekog budućeg (potencijalnog) incidenta.

## a) Granulometrijska analiza sedimenata

Uzorci sedimenta za granulometrijsku analizu uzorkovani su gravitacijskim korerom (jezgrilom) (Uwitec, Austrija). Odmah nakon uzorkovanja, uzorci su zamrznuti, te potom osušeni metodom liofilizacije, pri kojoj se voda iz zamrznutih uzorka uklanja sublimacijom u visokom vakuumu. Granulometrijski sastav sedimenta određen je metodom sijanja na tresilici za prosijavanje AS 200 Digit - RETSCH s analitičkim sitima 63 µm, 125 µm, 250 µm, 1 mm i 2 mm.

Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama VI-1a,b.

**Tablica VI-1a.** Granulometrijski sastav sedimenta iz kanala Sv. Ante. Vrijednosti su izražene kao maseni udjeli (%) pojedine frakcije u uzorku sedimenta.

Uzorak	>2 mm	1 mm	0,25 mm	0,125mm	0,063 mm	<0,063 mm
KK2 (0-5cm)	0,0	0,0	0,5	6,9	22,4	70,3
KK2 (5-10cm)	1,3	2,3	4,3	5,8	21,4	65,0
KK10 (0-2cm)	1,3	0,0	6,2	14,2	22,1	56,2
KK10 (2-4cm)	1,0	1,1	9,0	10,8	19,2	58,8
KK10 (4-6cm)	3,5	2,9	8,2	15,3	18,3	51,9
KK10 (6-8cm)	2,5	2,4	11,3	13,8	18,9	51,0
KK10 (8-10cm)	1,0	0,0	6,8	13,9	24,1	54,3
KK10 (10-15cm)	0,7	0,0	5,4	16,8	23,2	53,8
KK11 (0-2cm)	0,8	2,2	20,8	28,1	18,9	29,2
KK11 (2-4cm)	0,0	3,1	20,5	21,7	20,2	34,5
KK11 (4-6cm)	0,0	4,4	24,2	22,5	18,9	30,0
KK11 (6-8cm)	1,5	2,6	22,7	18,3	21,7	33,2
KK11 (8-10cm)	1,3	3,5	21,4	18,4	20,9	34,5
KK12 (0-5cm)	0,5	0,0	20,0	28,0	19,4	32,1
KK12 (5-10cm)	1,2	0,0	23,9	32,5	21,5	20,9
KK13 (0-2cm)	0,4	0,0	7,3	12,3	21,8	58,1
KK13 (0-5cm)	0,7	0,0	6,4	11,2	22,4	59,4
KK13 (5-10cm)	1,4	0,0	8,6	18,5	20,4	51,2
KK13 (10-15cm)	2,2	0,0	5,8	24,3	20,9	46,8
KK14 (0-2cm)	0,5	1,3	7,3	14,0	22,2	54,7

**Tablica VI-1b.** Granulometrijski sastav sedimenta iz kanala Sv. Ante. Vrijednosti su izražene kao maseni udjeli (%) mulja, pijeska i šljunka u uzorku sedimenta.

Uzorak	Mulj (glina + silt)	Pijesak	Šljunak
KK2 (0-5cm)	70,3	29,7	0,0
KK2 (5-10cm)	65,0	33,8	1,3
KK10 (0-2cm)	56,2	42,5	1,3
KK10 (2-4cm)	58,8	40,2	1,0
KK10 (4-6cm)	51,9	44,7	3,5
KK10 (6-8cm)	51,0	46,5	2,5
KK10 (8-10cm)	54,3	44,7	1,0
KK10 (10-15cm)	53,8	45,4	0,7
KK11 (0-2cm)	29,2	70,0	0,8
KK11 (2-4cm)	34,5	65,5	0,0
KK11 (4-6cm)	30,0	70,0	0,0
KK11 (6-8cm)	33,2	65,2	1,5
KK11 (8-10cm)	34,5	64,2	1,3
KK12 (0-5cm)	32,1	67,5	0,5
KK12 (5-10cm)	20,9	77,9	1,2
KK13 (0-2cm)	58,1	41,5	0,4
KK13 (0-5cm)	59,4	39,9	0,7
KK13 (5-10cm)	51,2	47,5	1,4
KK13 (10-15cm)	46,8	51,0	2,2
KK14 (0-2cm)	54,7	44,8	0,5

## b) Koncentracije toksičnih metala

Metali su važan čimbenik svakog vodnog okoliša, jer o njima ovisi bioraznolikost ekosustava. U okolišu su prirodno prisutni, a njihova koncentracija u vodama kontrolirana je atmosferskom precipitacijom i trošenjem stijena i tla. Iako su metali prirodno prisutni u okolišu, njihove su koncentracije globalno povećane zbog ljudskih aktivnosti, kao što su industrija, rudarenje, ispuštanje otpadnih voda i poljoprivreda. Urbani razvoj sve više rezultira zagađenjem priobalnih okoliša na lokacijama u blizini velikih gradova/tvornica/luka. Zrakom se također prenosi sve više metala koji se ispuštaju u obliku čestica ili para. Važno je imati na umu da metali nisu biorazgradivi i da jednom uneseni u okoliš zauvijek ostaju njegov dio. Metali u prirodnim vodama raspodjeljuju se između otopljenih anorganskih i organskih formi, a jednim dijelom vezani su i za suspendirane čestice različite veličine.

„Ekotoksični metali“ su metali koji su u svojoj otopljenoj fazi „otrovni“ za živi svijet. Nekada se više koristio termin „teški metali“, što nije potpuno prikladno, jer su i neki „laki metali“, kao što je recimo berilij otrovni, a neki „teški“ kao što je recimo željezo nisu otrovni. Točnije je koristiti izraz „metali u tragovima“ ili „tragovi metala“, jer se nalaze u prirodi u malim koncentracijama ( $< 1 \mu\text{g/L}$ ), važni su za mnoge organizme kao mikronutrijenti, a ako prijeđu granicu toksičnosti postaju toksični za organizme i tada je prikladniji termin „ekotoksični metali“. Tako npr. kada su cink i bakar u vodnom sustavu prisutni u tragovima, vrlo su važan faktor u fiziološkom funkcioniranju živih organizama jer reguliraju mnoge biokemijske procese. Međutim, isti metali, ako su prisutni u povećanim koncentracijama mogu imati različite toksične učinke na živa bića unutar vodnog ekosustava, a time posredno i na čovjeka. Neki metali kao što su živa, kadmij i olovo toksični su već kod vrlo niskih koncentracija. U posljednjih stotinjak godina koncentracija metala u vodnom okolišu, a posebno u urbanim sredinama, ponajviše ovisi o antropogenom utjecaju koji može biti vrlo promjenjiv stoga ga je postalo neophodno pratiti i procjenjivati.

Određivanje ukupne koncentracije metala u sedimentu prvi je korak u procjeni zagađenja. Međutim, na taj način ne saznajemo ništa o potencijalnoj toksičnosti za organizme koji žive u/na sedimentu. Za predviđanje bioloških efekata na bentos, razvijeno je nekoliko smjernica kvalitete sedimenta (eng. Sediment quality guidelines, SQG) (Burton, 2002). S obzirom na činjenicu da u zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama ekotoksičnih metala u sedimentu, za procjenu rizika njihovog štetnog djelovanja na organizme morskog dna koristiti ćemo smjernice za kvalitetu morskog sedimenta koje je izdala američka Nacionalna agencija za istraživanje oceana i atmosfere (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA). Na temelju ekotoksikoloških podataka iz morskih okoliša SAD-a, definirane su dvije granične vrijednosti – ERL (effect range low) i ERM (effect range medium), izračunate kao 10. i 50. percentil ekotoksikološkog skupa podataka (Long i sur., 1995). ERL vrijednost označava koncentracijsku granicu za onečišćujuću tvar iznad koje su

mogući negativni utjecaji na organizme (ispod ERL koncentracija ne očekuje se nikakav negativni efekt na bentičke organizme), dok je ERM vrijednost koncentracijska granica iznad koje su vrlo vjerojatni štetni učinci na organizme. Vrijednosti smjernica ERL i ERM za metale prikazane su u Tablici VI-2.

**Tablica VI-2. Smjernice kvalitete morskog sedimenta (SQG) za metale prema Long i sur., 1995**

mg/kg	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	As	Ag
<b>ERL</b>	0,15	1,2	46,7	34	150	81	20,9	8,2	1,0
<b>ERM</b>	0,71	9,6	218	270	410	370	51,6	70	3,7

Uzorkovanje sedimenta za određivanje koncentracija toksičnih metala (Slika VI-1.) obavljeno je u listopadu 2020. Uzorci sedimenta za određivanje koncentracija toksičnih metala su odmah nakon uzorkovanja zamrznuti, te liofilizirani. Nakon sušenja, sedimenti su razoreni postupkom „hot plate“ smjesom triju koncentriranih kiselina visoke čistoće: perklornom ( $\text{HClO}_4$ ), dušičnom ( $\text{HNO}_3$ ) i fluovodičnom (HF). Koncentracije toksičnih metala u razorenim uzorcima određene su na HR ICP-MS u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu. Dobivene koncentracije prikazane su u tablicama VI-3a,b.



**Slika VI-1. Uzorkovanje sedimenta**

S obzirom da su u akvatoriju estuarija rijeke Krke, preciznije, u njegovom donjem dijelu pronađene povišene koncentracija žive (Mikac i sur., 1989, 2006; Kwokal i sur., 2002; Cukrov i sur., 2020), posebna pažnja posvećena je analizi žive u sedimentu. U tu svrhu uzorkovane su četiri sedimentne jezgre (KK10, KK11, KK13 i KK14), od kojih su dvije (KK10 i KK11) podijeljene u poduzorke debljine 2 cm, kako bi se promjene u antropogenom unosu žive kroz povijest mogle odrediti s većom razlučivošću. Uzorci sedimenta su razoreni kako je opisano i za ekotoksične metale, a potom su koncentracije žive izmjerene atomskom apsorpcijskom spektrometrijom metodom hladne pare u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici VI-4.

Usporedbom koncentracija ekotoksičnih metala sa smjernicama za kvalitetu sedimenta utvrđeno je kako koncentracije Ni u uzorcima KK10 (10-15 cm) i KK13 (10-15 cm) prelaze ERM koncentracijsku granicu, što znači da su štetni učinci na biotu vrlo vjerojatni. S obzirom da su oba uzorka s veće dubine (10-15 cm) vjerojatno su te koncentracije posljedica negativnog antropogenog utjecaja na području grada Šibenika u prošlosti. U još 14 uzoraka sedimenta (KK2 0-5 cm, KK2 5-10 cm, KK10 2-4 cm, KK10 4-6 cm, KK10 6-8 cm, KK10 8-10 cm, KK11 4-6 cm, KK11 6-8 cm, KK11 8-10 cm, KK12 0-5 cm, KK13 0-2 cm, KK13 0-5 cm, KK13 5-10 cm i KK14 0-2 cm) pronađene su koncentracije metala koje upućuju na mogućnost negativnog utjecaja na živi svijet, i to s obzirom na Pb, Cu, Ni, Cr, As i/ili Mn. U jezgrama KK10 i KK11, koje su podijeljene u poduzorke s većom vertikalnom razlučivošću, uočen je generalni trend smanjenje koncentracije od veće dubine prema manjoj za one metale koje si u tim jezgrama prešli ERL granicu, što upućuje na smanjenje antropogenog pritiska na području kanala Sv. Ante u novije vrijeme.

**Tablica VI-3a.** Koncentracije ( $\mu\text{g/g}$ ) toksičnih metala u sedimentu kanala Sv. Ante. Vrijednosti veće od ERL granica su prikazane podebljano, dok su crveno označene vrijednosti veće od ERM granica (Long i sur., 1995)

Uzorak	Cd	Pb	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	As	Mn
KK2 (0-5cm)	0,196	17,3	13,9	128,0	6,72	<b>33,9</b>	40,7	<b>13,06</b>	491
KK2 (5-10cm)	0,435	<b>46,8</b>	29,4	139,2	8,14	<b>50,4</b>	66,2	<b>13,29</b>	591
KK10 (0-2cm)	0,123	14,3	5,2	48,3	3,30	5,0	20,1	4,76	309
KK10 (2-4cm)	0,265	29,2	13,9	85,0	6,09	25,4	38,5	<b>9,34</b>	412
KK10 (4-6cm)	0,337	29,3	17,2	94,6	6,98	30,2	49,2	<b>10,36</b>	420
KK10 (6-8cm)	0,256	19,6	13,7	67,1	6,74	29,8	45,2	<b>11,16</b>	297
KK10 (8-10cm)	0,355	26,8	15,2	88,2	7,13	34,8	58,1	<b>10,82</b>	344
KK10 (10-15cm)	0,415	34,2	20,7	102,6	7,94	<b>52,3</b>	64,9	<b>12,66</b>	402
KK11 (0-2cm)	0,194	21,5	14,8	82,4	7,44	27,5	36,4	5,69	432
KK11 (2-4cm)	0,251	22,7	16,6	96,5	6,27	23,4	49,9	7,52	545
KK11 (4-6cm)	0,357	44,8	20,5	107,6	6,66	<b>46,5</b>	55,2	<b>9,18</b>	507
KK11 (6-8cm)	0,411	<b>66,8</b>	24,4	129,6	7,42	<b>45,6</b>	<b>86,2</b>	<b>10,90</b>	505
KK11 (8-10cm)	0,445	<b>53,1</b>	21,3	112,1	7,95	<b>36,3</b>	75,7	<b>12,04</b>	407
KK12 (0-5cm)	0,244	28,4	10,7	65,4	5,65	16,0	47,8	<b>9,46</b>	388
KK12 (5-10cm)	0,236	24,4	15,2	82,8	5,59	21,4	49,0	6,89	392
KK13 (0-2cm)	0,133	13,7	9,6	47,3	4,33	<b>26,2</b>	30,7	7,43	221
KK13 (0-5cm)	0,226	15,3	12,3	66,4	5,96	<b>51,4</b>	50,5	<b>12,48</b>	244
KK13 (5-10cm)	0,307	<b>53,4</b>	<b>39,6</b>	137,3	6,89	<b>27,7</b>	64,7	7,92	463
KK13 (10-15cm)	0,275	36,9	<b>59,5</b>	122,6	8,97	<b>55,6</b>	<b>87,3</b>	<b>8,28</b>	329
KK14 (0-2cm)	0,146	18,2	3,9	49,7	3,51	<b>32,2</b>	33,3	<b>10,21</b>	194



**Tablica VI-3b.** *Koncentracija analiziranih elemenata ( $\mu\text{g/g}$ ) u sedimentu kanala Sv. Ante.*

Uzorak	Li	Al	Fe	Ti	Rb	V	Cs	U	Mo	Sn
KK2 (0-5cm)	20,2	1948	16604	725	21,5	38,4	1,82	4,19	2,42	2,82
KK2 (5-10cm)	37,1	26010	16062	1528	44,8	70,3	3,28	5,92	2,41	5,67
KK10 (0-2cm)	12,2	747	5140	430	16,8	17,0	1,49	1,14	0,36	1,78
KK10 (2-4cm)	29,3	3194	11764	1096	35,5	40,1	3,41	2,23	0,96	3,13
KK10 (4-6cm)	39,6	7697	14802	1472	49,5	55,5	4,69	2,44	0,92	3,82
KK10 (6-8cm)	38,5	5206	14302	1414	47,5	51,0	4,44	2,33	0,93	3,31
KK10 (8-10cm)	46,3	15841	16376	1710	57,3	63,4	5,01	2,64	1,28	4,71
KK10 (10-15cm)	53,4	25983	15281	2251	71,9	79,6	6,17	4,00	1,64	4,46
KK11 (0-2cm)	24,3	794	13744	767	29,6	36,7	3,00	4,85	2,60	1,95
KK11 (2-4cm)	26,9	14407	10327	991	37,8	36,4	3,24	2,87	1,16	3,72
KK11 (4-6cm)	31,9	3182	12075	1166	35,6	56,1	3,36	5,62	3,97	4,29
KK11 (6-8cm)	42,7	23283	16142	1623	51,2	77,6	4,41	6,24	2,71	0,52
KK11 (8-10cm)	47,3	25993	19164	1813	50,6	114,1	4,50	13,48	7,26	5,69
KK12 (0-5cm)	21,2	9800	10181	1070	27,9	48,0	2,38	5,33	1,84	2,82
KK12 (5-10cm)	25,9	9680	9758	1154	36,2	40,8	3,00	2,82	1,73	3,79
KK13 (0-2cm)	13,6	1847	8576	460	14,5	31,3	1,33	3,46	1,65	2,14
KK13 (0-5cm)	24,1	6626	9637	1099	33,5	61,1	2,64	6,85	3,34	3,50
KK13 (5-10cm)	31,9	18304	13415	1306	42,1	72,8	3,60	5,66	2,12	-0,32
KK13 (10-15cm)	38,3	22849	17581	1406	42,8	146,6	4,04	17,59	3,31	-0,55
KK14 (0-2cm)	14,3	3155	9435	570	16,1	28,9	1,33	2,07	0,61	1,58

Koncentracije žive u svim analiziranim uzorcima prelaze ERL koncentracijski limit smjernica kvalitete sedimenta (Long i sur. 1995), a čak u 10 uzoraka (KK10 0-2 cm, KK10 2-4 cm, KK10 4-6 cm, KK10 6-8 cm, KK11 0-2 cm, KK11 2-4 cm, KK11 4-6 cm, KK11 6-8 cm, KK11 8-10 cm) i ERM koncentracijski limit. Dakle, sedimenti u kanalu Sv. Ante predstavljaju opasnost za živi svijet, zato što je na svim lokacija uzorkovanja utvrđena mogućnost negativnog utjecaja, te na lokacijama KK10 i KK11 i vrlo velika vjerojatnost negativnih efekata na biotu.

**Tablica VI-4.** Koncentracije žive ( $\mu\text{g/g}$ ) u sedimentu kanala Sv. Ante. Vrijednosti veće od ERL granica su prikazane podebljano, dok su crveno označene vrijednosti veće od ERM granica (Long i sur., 1995)

Uzorak	Hg	Uzorak	Hg	Uzorak	Hg
KK10 (0-2cm)	<b>0,712</b>	KK11 (0-2cm)	<b>0,743</b>	KK13 (0-5cm)	0,383
KK10 (2-4cm)	<b>0,853</b>	KK11 (2-4cm)	<b>0,726</b>	KK13 (5-10cm)	0,447
KK10 (4-6cm)	<b>0,843</b>	KK11 (4-6cm)	<b>1,1</b>	KK13 (10-15cm)	0,317
KK10 (6-8cm)	<b>0,75</b>	KK11 (6-8cm)	<b>1,5</b>	KK14 (0-5cm)	0,3
KK10 (8-10cm)	0,36	KK11 (8-10cm)	<b>1</b>	KK14 (5-10cm)	0,377
KK10 (10-15cm)	0,297	KK11 (10-15cm)	0,487	KK14 (10-15cm)	0,286

## c) Redoks potencijal i pH u sedimentu

Sedimentne jezgre za određivanje pH i redoks potencijala u sedimentu uzorkovane su gravitacijskim korerom Uwitec s akrilnim korerima u kojima je na svakih 1 cm izbušena rupa za ulaz elektrode (Sl. VI-2). Prije uzorkovanja rupe u koreru su prekrivene ljepljivom trakom tipa „power tape“.



**Slika VI-2.** Uzorkovanje sedimentnih jezgara za određivanje pH i redoks potencijala

Prilikom mjerenja pH i redoks potencijala u sedimentu, ljepljiva traka se buši redom od površine prema dubljim dijelovima sedimentne jezgre, te su njoj instrumentom Mettler MP 120 i pripadajućim sondama mjeri pH i redoks (Slika VI-3). Rezultati mjerenja pH i redoks vrijednosti u tri sedimentne kolone prikazani su u tablici VI-5.



Slika VI-3. Mjerenje pH i redoks potencijala u sedimentu

Tablica VI-5. pH i redoks potencijal u prvih 10 cm sedimenta iz kanala Sv. Ante

Dubina (cm)	KK10		KK12		KK13	
	pH	redoks (mV)	pH	redoks (mV)	pH	redoks (mV)
0	7,55	67	7,57	90	8,32	70
1	7,47	-27	7,56	-117	8,52	-56
2	7,47	-152	7,47	-179	8,47	-271
3	7,48	-267	7,35	-242	8,42	-233
4	7,45	-283	7,37	-369	8,07	-396
5	7,38	-313	7,41	-235	7,79	-414
6	7,38	947	7,41	-426	7,77	-392
7	7,37	-338	7,42	-420	7,81	-335
8	7,37	-266	7,41	-397	7,87	-409
9	7,39	-263	7,40	-387	8,12	-440
10	7,42	-255	7,41	-375	8,11	-427

## d) Aktivnosti radionuklida ( $^{137}\text{Cs}$ , $^{238}\text{U}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{40}\text{K}$ ) u sedimentu

Nestabilne atomske jezgre nazivamo radionuklidima. U okolišu se javlja više od 60 prirodnih radionuklida. Oni s dugačkim vremenom poluraspada (npr. uran) koje danas susrećemo u okolišu, sastavni su dio planeta Zemlje od njenog nastanka. Smješteni su u dubljim dijelovima Zemljine kore, te magmatskim procesima (intruzivnim i efuzivnim) dolaze bliže Zemljinoj površini i tako dospijevaju u vodu i atmosferu, ugrađujući se pri tome i u biosferu. Danas prirodne radionuklide nalazimo u padalinama, površinskim i podzemnim vodama, morima i oceanima, a samim time i u bioti.

Prirodni radionuklidi (redni broj  $\geq 83$ ) mogu se grupirati u četiri radioaktivna niza: uranov, aktinijev, neptunijev i torijev. Vrijeme poluraspada najdužeg člana neptunijevog raspadnog niza kraće je za tri reda veličine od starosti svemira te ih kao prirodne više ne susrećemo u okolišu. Nizovi počinju primarnim dugoživućim radionuklidima ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$ ) koji se alfa ili beta raspadima preko sekundarnih članova niza raspadaju te završavaju nekim od stabilnih izotopa olova (Barišić, 1988; Barišić, 1993). Za ovo istraživanje određene su aktivnosti nekih radionuklida iz uranovog i torijevog niza.

Iz uranovog niza mjerena je aktivnost početnog člana  $^{238}\text{U}$  s vremenom poluraspada od  $4,5 \times 10^9$  godina, te  $^{226}\text{Ra}$  s vremenom poluraspada od 1600 godina (Barišić, 1993). U morima i oceanima aktivnost  $^{238}\text{U}$  je relativno ujednačena i iznosi prosječno  $40,7 \text{ Bqm}^{-3}$  (Bloch, 1980), a njegove koncentracije u potpunoj vodi su između  $4$  i  $120 \mu\text{gL}^{-1}$  (Kniewald i Branica, 1988). Otopljene uranske vrste u morskoj vodi ne pokazuju izraženiju tendenciju vezanja na čestice tako da je manje od 0,1% ukupnog urana u svjetskim morima i oceanima vezano na čestice i to većinom u labilne komplekse (Hirose i Sagimura, 1991). Aktivnost  $^{238}\text{U}$  od  $12,45 \text{ Bqkg}^{-1}$  suhe mase odgovara koncentraciji od 1 ppm urana (Barišić, 1996). Koncentracije  $^{226}\text{Ra}$  i ostalih radionuklida uranovog niza u morskoj vodi niže su od koncentracija urana (Szabo, 1967). Obzirom na izraženi štetni utjecaj radona ( $^{222}\text{Rn}$ ) na ljudsko zdravlje, vrlo bitno je poznavanje njegovog neposrednog prethodnika ( $^{226}\text{Ra}$ ) u raspadnom nizu urana (Barišić, 1993).

Iz torijevog niza mjerena je aktivnost početnog člana  $^{232}\text{Th}$  s vremenom poluraspada od  $1,4 \times 10^{10}$  godina (Barišić, 1993). Koncentracije  $^{232}\text{Th}$  u slatkim vodama su vrlo niske zbog njegove slabe topivosti pri normalnim uvjetima te ga u vodotocima susrećemo skoro isključivo na suspendiranim česticama (Leiser i Hill, 1992). Kao posljedica izuzetno niske topivosti torija u vodama, aktivnost  $^{232}\text{Th}$  otopljenog u morskoj vodi iznosi svega nekoliko tisućitih dijelova  $\text{Bqm}^{-3}$  (Barišić, 1993). Aktivnost  $^{232}\text{Th}$  od  $4,06 \text{ Bqkg}^{-1}$  suhe mase odgovara koncentraciji od 1 ppm torija (Barišić, 1996). Prosječne koncentracija torija u Zemljinoj kori su 8 ppm, u granitima 20 ppm, u bazaltima 1,5 ppm, u šejlovima 12 ppm, u pješčenjacima 1,7 ppm, u tlima 5 ppm, a u karbonatima 1,7 ppm (Prohić, 1998).

Zastupljenost prirodnog izotopa kalija ( $^{40}\text{K}$ ) kao beta-gama emitera s vremenom poluraspada  $1,28 \times 10^9$  godina, u sedimentima približno je proporcionalna zastupljenosti minerala glina. Koncentracije  $^{40}\text{K}$  su najčešće nešto manje kada su sedimenti bogati organskom tvari. Aktivnosti  $^{40}\text{K}$  vrlo često premašuju 50% ukupne radioaktivnosti prisutne u tlu, za razliku od minerala i stijena u kojima je rjeđe zastupljen. Aktivnost izotopa  $^{40}\text{K}$  od  $309,28 \text{ Bqkg}^{-1}$  suhe mase odgovara koncentraciji ukupnog kalija od 1% (Barišić, 1996). Prosječne koncentracije kalija u karbonatima su 0,47 ppm (Prohić, 1998).

Za razliku od prirodnih, umjetni ili antropogeni radionuklidi nastaju ljudskim djelovanjem. Kao najčešći izvori navode se nuklearne eksplozije (testne), te rad i havarije nuklearnih reaktora. Za naše krajeve najznačajnije je posljednje veliko ispuštanje  $^{137}\text{Cs}$  u atmosferu koje se je dogodilo prilikom havarije reaktora nuklearne elektrane u Černobilu 26. travnja 1986. godine. Tada je u okoliš otpušteno  $1,85 \times 10^{18}$  Bq umjetnih radionuklida bez plemenitih plinova (Lulić i sur., 1990). U zavisnosti od količine padalina tih dana i koncentracije  $^{137}\text{Cs}$  u njima, aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  na tlu su varirale u odnosu 1:50, dok taj omjer prije havarije u Černobilu nije prelazio omjer 1:3.

Rezultati aktivnosti radionuklida u sedimentima kanala Sv. Ante prikazani su u Tablici VI-6.

**Tablici VI-6. Aktivnosti radionuklida (Bq/kg) u sedimentu kanala Sv. Ante**

Uzorak	$^{40}\text{K}$	$^{232}\text{Th}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{238}\text{U}$
KK2 (0-5cm)	$179 \pm 25$	$15,5 \pm 3,3$	$2,87 \pm 0,59$	$234 \pm 29$	$82,5 \pm 8,9$	$136 \pm 19$
KK10 (0-5cm)	$248 \pm 29$	$15,6 \pm 2,9$	$4,59 \pm 0,72$	$164 \pm 18$	$21,9 \pm 2,8$	$35,3 \pm 8,3$
KK10 (5-10cm)	$299 \pm 34$	$18,4 \pm 3,2$	$4,71 \pm 0,82$	$103 \pm 13$	$22,7 \pm 2,9$	$41,5 \pm 8,7$
KK12 (0-5cm)	$190 \pm 26$	$15,5 \pm 3,3$	$2,73 \pm 0,57$	$202 \pm 26$	$54,6 \pm 6,2$	$72 \pm 13$
KK12 (5-10cm)	$197 \pm 31$	$14,2 \pm 2,8$	$2,87 \pm 0,94$	$136 \pm 19$	$45,0 \pm 6,8$	$58 \pm 11$
KK13 (0-5cm)	$195 \pm 26$	$15,9 \pm 3,2$	$2,18 \pm 0,50$	$91 \pm 14$	$45,4 \pm 5,3$	$68 \pm 12$
KK13 (5-10cm)	$236 \pm 31$	$14,2 \pm 3,3$	$5,27 \pm 0,88$	$140 \pm 19$	$50,5 \pm 5,9$	$66 \pm 13$

## e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu

Policiklički aromatski ugljikovodici su jedni od najrasprostranjenijih organskih zagađivala. To su organski spojevi koji nastaju izgaranjem organske tvari tijekom različitih industrijskih procesa i u domaćinstvu, a građeni su od dva ili više aromatskih prstena. Lipofilni su i slabo topljivi u vodi, nestabilni, osjetljivi na svjetlo, a otporni na toplinu i koroziju.

Kao kemijski spoj, policiklički aromatski ugljikovodik je bilo koji spoj građen od ugljika i vodika povezanih u više aromatskih prstenova. Prema tome, spojeva koji su tako građeni može biti beskonačno mnogo. Međutim, samo manji broj pronađen je u prirodi i/ili sintetiziran u laboratoriju, većinom građeni od tri, četiri ili pet prstenova. Iako benzen ima slična kemijska i toksična svojstva kao PAH-ovi, te se može u tom aspektu promatrati kao i PAH-ovi, ne pripada u skupinu PAH spojeva jer ima samo jedan aromatski prsten. Najjednostavniji složeni aromatski ugljikovodik je naftalen, a građen je od 2 povezana aromatska prstena. Po nekim autorima naftalen također nije PAH spoj, već su to samo oni koji imaju 3 ili više prstenova u strukturi. Fenantren i antracen se sastoje od 3 aromatska prstena pa se smatraju najjednostavnijim PAH-ovima.

Uzorkovanje sedimenta za određivanje koncentracije PAH-ova obavljeno je skupa s uzorkovanjem sedimenta za analizu toksičnih metala. Uzorci sedimenta za analizu PAH-ova su osušeni na 40°C, nakon čega su prosijani kroz sito promjera 2 mm. Analize su obavljene vlastitim metodama M 160-200, Izdanje 1, od 13.11.2019. (Alebić-Juretić; 2011) u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije u Zdravstveno-ekološkom odjelu. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici VI-7.

Kao i u slučaju ekotoksičnih metala, ni za fenole, mineralna ulja i PAH-ove još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama u sedimentu u Republici Hrvatskoj.

Stoga su za procjenu štetnog djelovanja PAH-ova korištene smjernice kvalitete sedimenta koje je objavila NOAA, na temelju rada Longa i sur., 1995. Granične vrijednosti ERL i ERM za PAH-ove su prikazane u Tablici VI-8. Prema navedenim smjernicama, koncentracije PAH-ova u sedimentu kanala Sv. Ante ne predstavljaju opasnost za živi svijet.

**Tablica VI-7. Koncentracija PAH-ova ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) u sedimentu kanala Sv. Ante**

	KK2	KK10	KK10	KK12	KK12	KK13	KK12
	0-5 cm	0-5 cm	5-10 cm	0-5 cm	5-10 cm	0-5 cm	5-10 cm
Naftalen	3,00	2,29	<1,00	2,25	1,04	1,30	2,25
Acenaftilen	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
Acenafen	6,83	6,37	2,55	6,00	5,34	3,94	7,70
Fluoren	6,50	7,34	3,44	6,48	5,57	4,14	6,34
Fenantren	73,6	91,2	57,7	90,3	66,0	43,7	77,2
Antracen	14,6	17,8	11,1	16,8	13,2	8,73	12,7
Fluoranten	140	174	113	114	114	68,1	80,2
Piren	131	164	109	114	107	67,0	89,4
Benzo(a)antracen	86,3	95,8	49,8	32,8	46,3	24,2	18,1
Krizen	87,2	100	42,0	29,7	42,8	25,0	15,7
Benzo(b)fluoranten	170	169	50,0	28,6	46,3	20,8	9,92
Benzo(k)fluoranten	141	150	40,9	30,6	40,1	19,7	10,3
Benzo(a)piren	100	98,1	30,9	17,8	26,1	13,4	9,22
Dibenzo(a,h)antracen	5,92	5,21	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
Benzo(h,g,i)perilen	49,6	52,4	12,9	7,60	13,2	4,60	3,40
Indeno(1,2,3-cd)piren	120	87,9	15,1	9,04	14,1	6,08	5,28



**Tablica VI-8. Smjernice kvalitete morskog sedimenta (SQG) za PAH-ove prema Long i sur., 1995**

	<b>ERL</b>	<b>ERM</b>
<b>Naftalen</b>	160	2100
<b>Acenaftilen</b>	44	640
<b>Acenafen</b>	16	500
<b>Fluoren</b>	19	540
<b>Fenantren</b>	240	1500
<b>Antracen</b>	85,3	1100
<b>Fluoranten</b>	600	5100
<b>Piren</b>	665	2600
<b>Benzo(a)antracen</b>	261	1600
<b>Krizen</b>	384	2800
<b>Benzo(a)piren</b>	430	1600
<b>Dibenzo(a,h)antracen</b>	63,4	260

## f) Koncentracije organske tvari u sedimentu

Uzorci sedimenta za određivanje koncentracije organske tvari u sedimentu su uzorkovani na jesen 2020., te su u analizirani u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković iz Zagreba. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici VI-09.

**Tablica VI-9.** Koncentracije organskog tvari izražena preko organskog ugljika ugljika (%) u sedimentu kanala Sv. Ante

Uzorak	C <sub>org</sub> (%)
KK2 (0-5cm)	1,1
KK2 (5-10cm)	1,1
KK10 (0-2cm)	1,4
KK10 (2-4cm)	1,2
KK10 (4-6cm)	1,5
KK10 (6-8cm)	1,7
KK10 (8-10cm)	1,7
KK10 (10-15cm)	1,7
KK11 (0-2cm)	2,1
KK11 (2-4cm)	2,1
KK11 (4-6cm)	2,2
KK11 (6-8cm)	1,7
KK11 (8-10cm)	1,1
KK12 (0-5cm)	1,2
KK12 (5-10cm)	1,5
KK13 (0-2cm)	1,5
KK13 (0-5cm)	1,8
KK13 (5-10cm)	2,2
KK13 (10-15cm)	2,3
KK14 (0-2cm)	1,6

## g) Koncentracija organokositrovih spojeva (tributilkositar-TBT, dibutilkositar-DBT i monobutilkositar-MBT) u površinskom sedimentu

U 7 uzoraka sedimenta provedeno je analitičko određivanje butilkositrovih spojeva (tributilkositar (TBT), dibutilkositar (DBT) i monobutilkositar (MBT)). Uzorci su analizirani u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i keminamiku nanočestica na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

Ekstrakcija butilkositrovih provedena je iz 2 g suhog, usitnjenog i homogeniziranog sedimenta upotrebom octene kiseline i ultrasoničnog miješanja, a kao derivatizirajući reagens korišten je natrijev tetraetilborat. Derivatiziran spoj ekstrahiran je u organsko otapalo (heksan). Koncentracija TBT-a određena je metodom plinske kromatografije s pulsno-plamenom fotometrijskom detekcijom (GC-PFPD). Korištena je metoda kalibracije sa standardnim dodatkom, a kontrola kvalitete mjerenja provedena je istovremenim određivanjem koncentracije u odgovarajućem certificiranom referentnom materijalu. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici VI-10.

Kao što je i slučaj s ekotoksičnim metalima i PAH-ovima, ni za TBT ne postoji uredba o propisanim koncentracijama u sedimentu u Republici Hrvatskoj, stoga je za procjenu zagađenja sedimenta TBT-om korišten norveški sustav klasifikacije okoliša, definiran u svrhu upravljanja okolišem (dobro: 1-5 ng(TBT)/g, umjereno: 5-20 ng(TBT)/g, loše: 20-100 ng(TBT)/g, vrlo loše: >100 ng(TBT)/g)(Bakke i sur., 2010). Većina analiziranih uzoraka svrstana je u kategoriju umjereno zagađenih, dok je jedan uzorak (KK11 6-8 cm) svrstan u kategoriju jako lošeg stanja.

**Tablica VI-10.** *Koncentracija TBT, DBT i MBT ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) u sedimentu kanala Sv. Ante s ocjenama zagađenja (Bakke i sur., 2010)*

	<b>MBT</b>	<b>DBT</b>	<b>TBT</b>	<b>Ocjena zagađenja prema Bakke et al. (2010)</b>
KK11 (0-2 cm)	8,85	7,05	<b>15,9</b>	umjereno (III. kategorija)
KK11 (2-4 cm)	11,48	13,44	<b>15,5</b>	umjereno (III. kategorija)
KK11 (4-6 cm)	12,84	9,08	<b>18,8</b>	umjereno (III. kategorija)
KK11 (6-8 cm)	31,59	153,41	<b>344,0</b>	jako loše (V. kategorija)
KK10 (0-2 cm)	8,57	10,21	<b>10,5</b>	umjereno (III. kategorija)
KK13 (0-2 cm)	6,33	2,51	<b>14,4</b>	umjereno (III. kategorija)
KK14 (0-2 cm)	5,69	5,00	<b>10,7</b>	umjereno (III. kategorija)

## h) Mikrobiološka analiza sedimenta

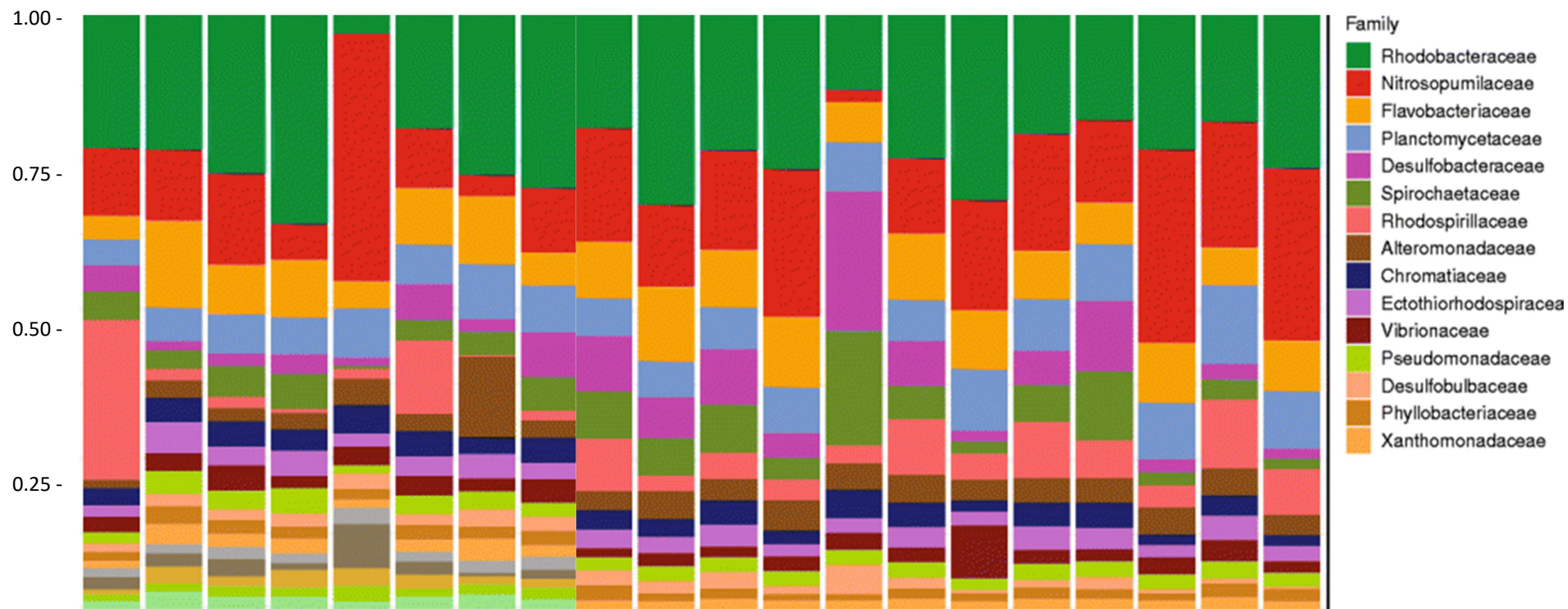
20 uzoraka sedimenta za mikrobiološke analize uzorkovani su na jesen 2020. te su analizirani u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković iz Zagreba.

DNA iz uzoraka je izoliran pomoću Qiagen Power soil kiti slijedeći uputstva. Potom je fragment gena za 16S rRNA (regija V3-V4) umnožen PCR-om koristeći posebno dizajnirane početnice koje su sadržavale na 5' kraj genski specifičnih sljedova (27Fmod i 519Rmodbio) vezane barkod sljedove, specifične za svaki uzorak, na koje su se nastavljali adapterski sljedovi, potrebni za vezivanje na agarozne granule. PCR volumena 25 µl sadržavao je: 1X Green GoTaq Flexi pufer za PCR, 1,5 mM MgCl<sub>2</sub>, 0,2 mM smjesu NTP-a, 0,15 mg goveđeg serumskog albumina (BSA, engl. Bovine Serum Albumine), 0,2 µM svake početnice, 0,625 U Taq polimeraze (GoTaq Flexi DNA Polymerase, Promega, SAD). Program umnažanja započinjao je preddenaturacijom 5 min na 95°C, nastavljao se s 30 ciklusa koji su se sastojali od: denaturacije 40 s na 94°C, sparivanja početnica 40 s na 53°C i produljenja lanca 1 min na 70°C, te je završavao konačnim produljenjem lanca 10 min na 70°C. Poznata je sklonost PCR-a k neravnomjernom umnažanju određenog nukleotidnog slijeda u slučajevima kada kalup predstavlja populacija različitih molekula DNA.

Kako bi se smanjio utjecaj PCR-a k neravnomjernom umnažanju određenog nukleotidnog slijeda, kada kalup predstavlja populacija različitih molekula DNA, svaki je uzorak umnožen u četiri zasebne reakcije. Umnoženi produkti su skupljeni, pročišćeni koristeći Wizard SV Gel and PCR Clean-Up System (Promega, SAD) i poslani na pirosekvenciranje u Eurofins (Ebersberg, Njemačka).

SFF datoteke (engl. Standard Flowgram Format) ekstrahirane su pomoću sff\_extract skripte (dostupno na [http://bioinf.comav.upv.es/sff\\_extract/index.html](http://bioinf.comav.upv.es/sff_extract/index.html)) koristeći sff\_extract -c naredbu koja omogućuje provjeru kvalitete nukleotidnih sljedova prilikom ekstrakcije. Datoteke fasta sortirane su na temelju ugrađenih barkod sljedova u zasebne datoteke koristeći softver mothur. Nukleotidni sljedovi koji se nisu u potpunosti podudarali s nukleotidnim slijedom barkoda ili genski specifične lijeve početnice odstranjeni su u koraku sortiranja. Dobivene fasta datoteke koje su sadržavale sve sekvencirane nukleotidne sljedove specifične za pojedini uzorak procesirane su prema Ionescu i sur., 2012 SILVAngs softverom (<https://www.arb-silva.de/ngs>). Ukratko, nukleotidni sljedovi sravnjeni su sa SILVA bazom nukleotidnih sljedova (SILVA small-subunit [SSU] rRNA SEED) koristeći softver SINA (engl. SILVA Incremental Aligner). Sljedovi s lošom kvalitetom sravnjenja (SINA: identitet sravnjenja manji od 50 i rezultat sravnjenja manji od 40) odstranjeni su kao potencijalne kontaminacije ili artefakti. Dodatno, odstranjeni su svi nukleotidni sljedovi kraći od 200 pb, s više od 2% višeznačnih nukleotida ili s više od 2% homopolimera. Identificirani su identični nukleotidni sljedovi (proces dereplikacije) i grupirani u OTU-e na 97% identiteta slijeda koristeći program cd-hit-est (verzija 3.1.2; <http://www.bioinformatics.org/cd-hit>) u accurate načinu rada ignorirajući nesravnjene dijelove.

Reprezentativni nukleotidni slijed svakog OTU-a klasificiran je usporedbom s bazom SILVA SSU Ref (verzija 115; <http://www.arb-silva.de>) koristeći BLASTn softver (verzija 2.2.22+ ili 2.2.28+; <http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>) uz standardne postavke.



Slika VI-4. Uzorci kod DNA analize

## i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

### a) Granulometrijska analiza sedimenata

Granulometrijska analiza sedimenta pokazala je da udijeli mulja i pijeska variraju u rasponu ~30-70%, s tim da su veći udijeli krupnozrnatih čestica zabilježeni u središnjem dijelu kanala Sv. Ante. Udio čestica veličine šljunka (>2 mm) je manji od 5% u svim analiziranim uzorcima. Prethodna istraživanja su pokazala kako su krupnije čestice u donjem dijelu estuarija biogenog porijekla, točnije, da su najzastupljeniji fragmenti ljuštura školjka i kućice foraminifera (Juračić i Prohić, 1991; Bogner, 2001).

### b) Koncentracije toksičnih metala

Određivanje koncentracije metala u sedimentu prvi je korak u procjeni zagađenja nekog vodnog okoliša, ali za procjenu potencijalne toksičnosti za organizme koji žive u/na sedimentu potrebno je izmjerene koncentracije usporediti sa smjernicama kvalitete sedimenta. Kako u zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama ekotoksičnih metala u sedimentu, za procjenu rizika njihovog štetnog djelovanja na organizme morskog dna korištene su smjernice za kvalitetu morskog sedimenta koje je izdala američka Nacionalna agencija za istraživanje oceana i atmosfere (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA). Njima su određene dvije granične vrijednosti: ERL (effect range low) i ERM (effect range low). ERL vrijednost označava koncentracijsku granicu za onečišćujuću tvar iznad koje su mogući negativni utjecaji na organizme, dok je ERM vrijednost koncentracijska granica iznad koje su vrlo vjerojatni štetni učinci na organizme (Long i sur., 1995). Usporedbom izmjerenih koncentracije s ERL i ERM graničnim vrijednostima, utvrđeno je da sediment kanala Sv. Ante predstavlja opasnost za živi svijet. Posebno su zabrinjavajuće koncentracije žive, koje su povišene na svim lokacijama uzorkovanja. Prostorna raspodjela koncentracije žive ukazuje na smanjenje vrijednosti od ulaza u kanal sa strane Šibenika prema tvrđavi Sv. Nikole, što ukazuje na smanjenje koncentracija s povećanjem udaljenosti od samog izvora zagađenja. Prostorna raspodjela žive u sedimentu estuarija rijeke Krke ukazala je na postojanje nekoliko izvora žive na prostoru Šibenskog zaljeva, od kojih je najznačajnije brodogradilište, a slijedi ga Luka Šibenik (Cukrov i sur., 2020). Ipak, živa se većinom taloži u blizini mjesta unosa, te nema značajnijeg širenja onečišćenja van estuarija, pa tako ni u sam kanal Sv. Ante. Naime, iako su koncentracije žive u kanalu sv. Ante povišene, one su ipak značajno niže od onih izmjerenih u sedimentu u blizini antropogenih izvora onečišćenja. Od ostalih ekotoksičnih metala, opasnost za živi svijet u kanalu Sv. Ante predstavljaju Ni, As, Cr, Pb i Cu. Koncentracije Ni prelaze ERM vrijednost na lokacijama KK10 i KK13 na dubini 10-15 cm što upućuje na povećani antropogeni unos u prošlosti. Koncentracije ostalih navedenih metala prelaze ERL graničnu vrijednost, ali ne u svim



analiziranim poduzorcima. U jezgrama KK10 i KK11, uočen je generalni trend smanjenje koncentracije od veće dubine prema manjoj za one metale koje si u tim jezgrama prešli ERL granicu, što upućuje na smanjenje antropogenog pritiska na području kanala Sv. Ante u novije vrijeme.

### **c) Redoks potencijal i pH u sedimentu**

Redoks potencijal u stupcu sedimenta na sve tri lokacije (KK10, KK12 i KK13) ukazuje na reduktivne uvijete već od same površine sedimenta, što indicira povećani unos organske tvari. Vertikalna raspodjela pH vrijednosti u jezgrama KK10 i KK12 je uglavnom jednolika, dok je nešto veća varijabilnost uočena u jezgri KK13, vjerojatno kako posljedica različitih procesa povezanih s razgradnjom organske tvari. Na sve tri lokacije pH vrijednosti pokazuju generalni trend smanjenja s povećanjem dubine sedimenta.

### **d) Radionuklidi ( $^{137}\text{Cs}$ , $^{238}\text{U}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{40}\text{K}$ ) u sedimentu**

Vertikalne raspodjela aktivnosti  $^{40}\text{K}$  u sedimentnim jezgrama ukazuju na promjene u sedimentaciji, odnosno na smanjenje terigenog donosa materijala u novije vrijeme. Aktivnosti radionuklida  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  u sedimentu kanala Sv. Ante su višestruko veće od onih zabilježenih u nezagađenim obalnim sedimentima Jadrana (Barišić i sur., 1996). Prethodna istraživanja su pokazala da povišene aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  potječu od fosfatne rude koje se prekrca u Luci Šibenik (Cukrov, 2006; Cuculić i sur., 2006). Ipak, kako su i navedena istraživanja pokazala, radionuklidi  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  se prvenstveno talože u blizini mjesta njihovog unosa, te estuarij rijeke Krke djeluje kao svojevrsna „klopka za radionuklide“. To je vidljivo i iz prostorne raspodjele  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  u sedimentu kanala Sv. Ante. Naime, najviše aktivnosti zabilježene su na lokaciji KK2, prije samog ulaza u kanal, odnosno, na točki uzorkovanja koja je najbliža izvoru onečišćenja. Kako bilo, aktivnosti radionuklida u niti jednom uzorku sedimenta ne predstavljaju opasnost za živi svijet kanala Sv. Ante.

### **e) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u sedimentu**

S obzirom da u zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama PAH-ova u sedimentu, za procjenu rizika njihovog štetnog djelovanja korištene su smjernice za kvalitetu morskog sedimenta (Sediment Quality Guidelines, SQG) prema Long i sur., 1995. Usporedbom izmjerenih koncentracija PAH-ova sa smjernicama kvalitete sedimenta, ustanovljeno je da sediment u kanalu Sv. Ante ne predstavlja opasnost za živi svijet.

### **f) Koncentracije organske tvari u sedimentu**

Koncentracije organske tvari izražene kroz koncentraciju organskog ugljika u sedimentu kreću se od 1,1% do 2,3%, te su u skladu s vrijednostima zabilježenim u drugim obalnim sedimentima zaštićenih uvala Jadranskog mora.

#### **g) Koncentracije tributilkositar-TBT, dibutilkositar-DBT i monobutilkositar-MBT u sedimentu**

U zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama TBT-a u sedimentu, stoga je za procjenu zagađenja sedimenta TBT-om korišten norveški sustav klasifikacije okoliša, definiran u svrhu upravljanja okolišem (Bakke i sur., 2010). Koncentracije izmjerene u sedimentu kanala Sv. Ante ukazuju na umjereno onečišćenje TBT-om. Međutim, uzorak s dubine 6-8 cm na lokaciji KK11 ukazuje na vrlo loše stanje sediment s obzirom na udio TBT-a.

#### **h) Mikrobiološka analiza sedimenta**

Analizirani sedimenti su predstavljaju tipične zajednice obalnih mora u kojima dominiraju *Alphaproteobacteria* (*Rhodobacteraceae*), *Bacteroidetes* (*Flavobacterium*) *Deltaproteobacteria* *Gammaproteobacteria* te Archea (*Nitrosopumilaceae*). *Rhodobacteraceae* se vrlo često izoliraju iz sedimenta jer imaju ulogu u razgradnji organske tvari, te imaju značajnu ulogu u razgradnji dimetilsulfoniopropionata, važnog spoja u kruženju sumpora koji nastaje tijekom fitoplanktonskih cvatova.

### III. ANALIZA VODE



## Analiza vode

- a) Fizičko kemijski parametri
- b) Koncentracije toksičnih metala (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Sn, Ni, Co) u vodi
- c) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u vodi
- d) Koncentracija organske tvari u vodi
- e) Koncentracije hranjivih soli u vodi
- f) Sanitarna kvaliteta mora
- g) Zooplankton
- h) Fitoplankton
- i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

## Sažetak

Tijekom ljetne i zimske sezone u kanalu Sv. Ante obavljena su mjerenja fizičko kemijskih parametra višeparametarskom CTD sondom. Zasebno za svaku sezonu u uzorcima mora izmjerene su u laboratoriju koncentracije toksičnih metala, organske tvari, policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ovi), hranjivih soli i utvrđena je sanitarna kvaliteta mora, te se stanje može okarakterizirati kao izvrsno i dobro. Također je sezonski ispitano stanje fito i zoo planktona koje je bilo odgovarajuće za obalni pojas Jadranskog mora.

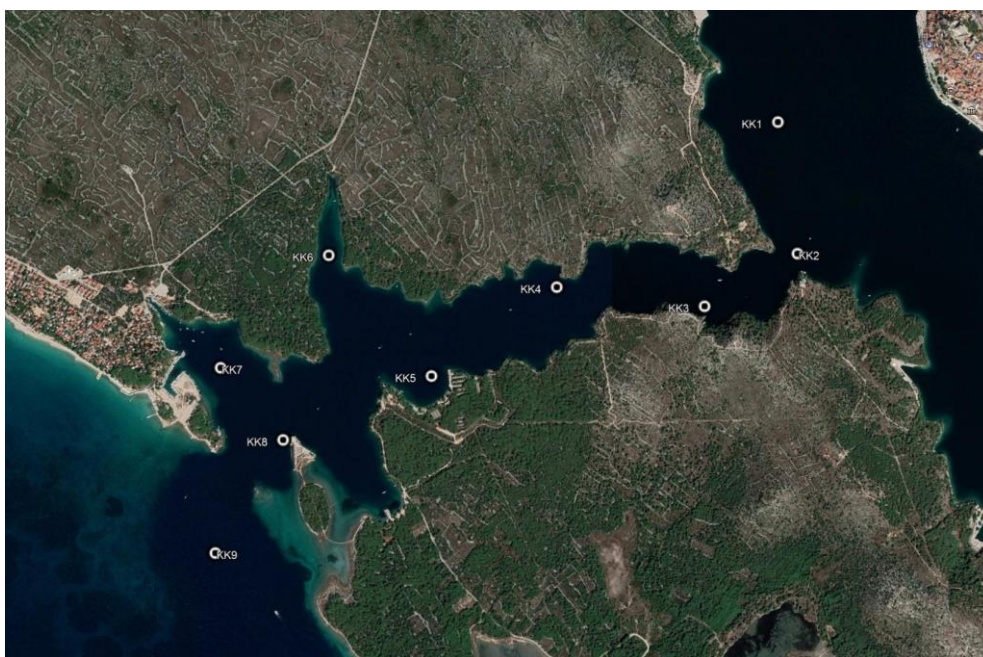
## Abstract

During the summer and winter seasons physicochemical parameters were measured in the St. Anthony's Channel by using a multiparameter CTD probe. Seawater samples were collected in both seasons and concentrations of toxic metals, organic matter, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and nutrients were measured in the laboratory. Moreover, sanitary quality of the sea was examined and characterized as excellent and good. The condition of phyto- and zooplankton was also seasonally examined, and results corresponded to those reported for the coastal belt of the Adriatic Sea.

## a) Fizičko kemijski parametri (pH, temperatura, salinitet, otopljeni kisik, mutnoća, redoks,) u vodenom stupcu

Osnovni parametri kakvoće voda su tzv. osnovni fizičko-kemijski parametri: temperatura, otopljeni kisik, vodljivost (salinitet za morsku vodu) i pH. Znatne varijacije u vrijednostima tih parametara mogu nepovoljno utjecati na ekološko stanje prirodne vodene sredine. Eutrofikacijski procesi i posljedice koje oni imaju za ekološke prilike u vodenom okolišu ovise o nekoliko čimbenika, među kojima su značajni klimatološki uvjeti, ali i antropogeni utjecaju (npr. unos nutrijenata). Zbog toga su mjerenja tih parametara standardi u monitoring programima prirodnih voda.

U istraživanom području kanal Sv. Ante za potrebe ovog projekta obavljena su ispitivanja vodenog stupca i sakupljanje uzoraka za kemijske i biološke analize na 9 postaja, kako je prikazano na slici VII-1.



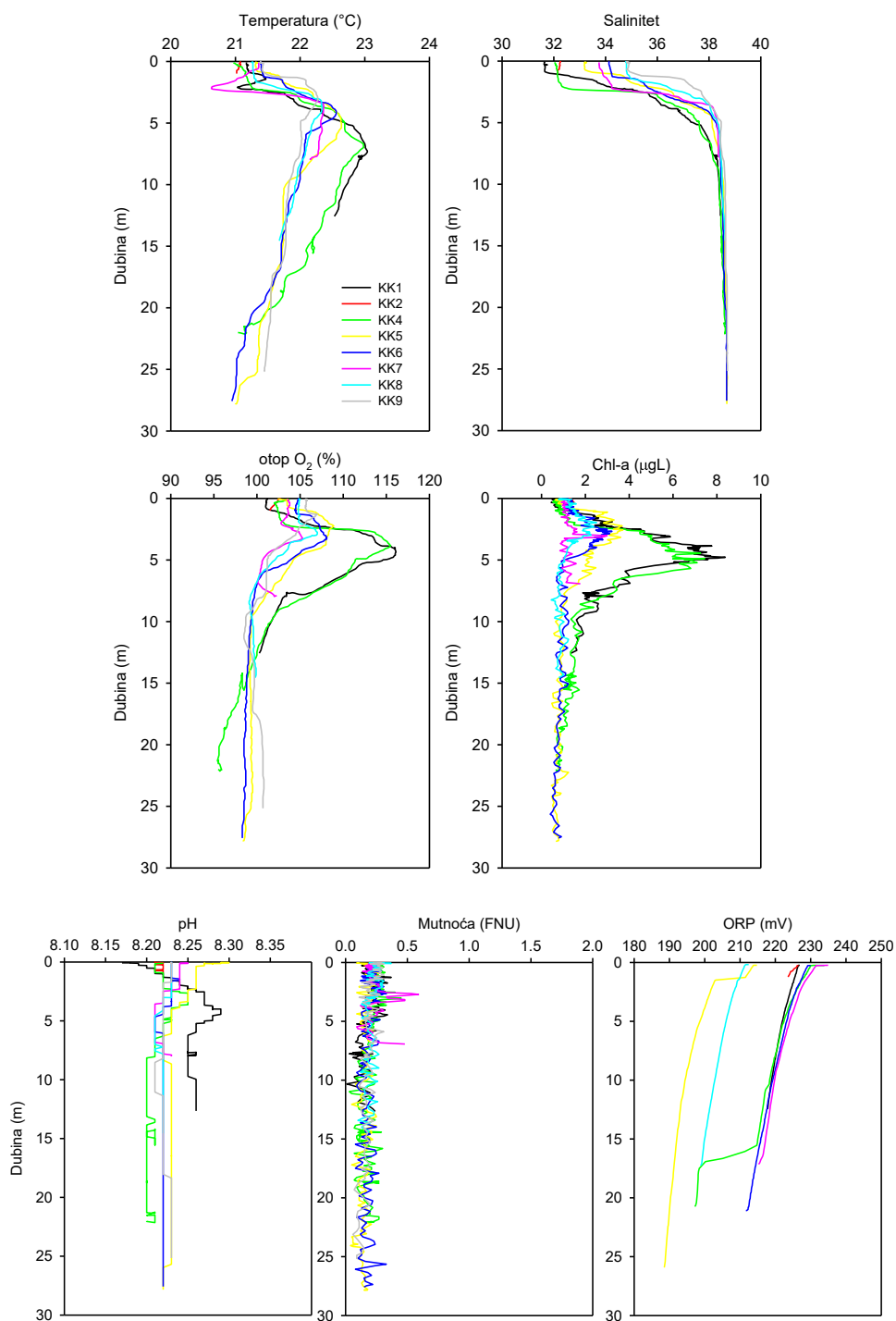
*Slika VII-1. Mapa područja Kanala Sv. Ante s naznačenim postajama za uzorkovanje vodenog stupca i mjerenje fizičko kemijskih parametara.*

Vertikalna raspodjela saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila-*a* na istraživanim postajama određena je višeparametarskom CTD sondom EXO2 (YSI, Xylem) prikazanoj na slici VII-2.



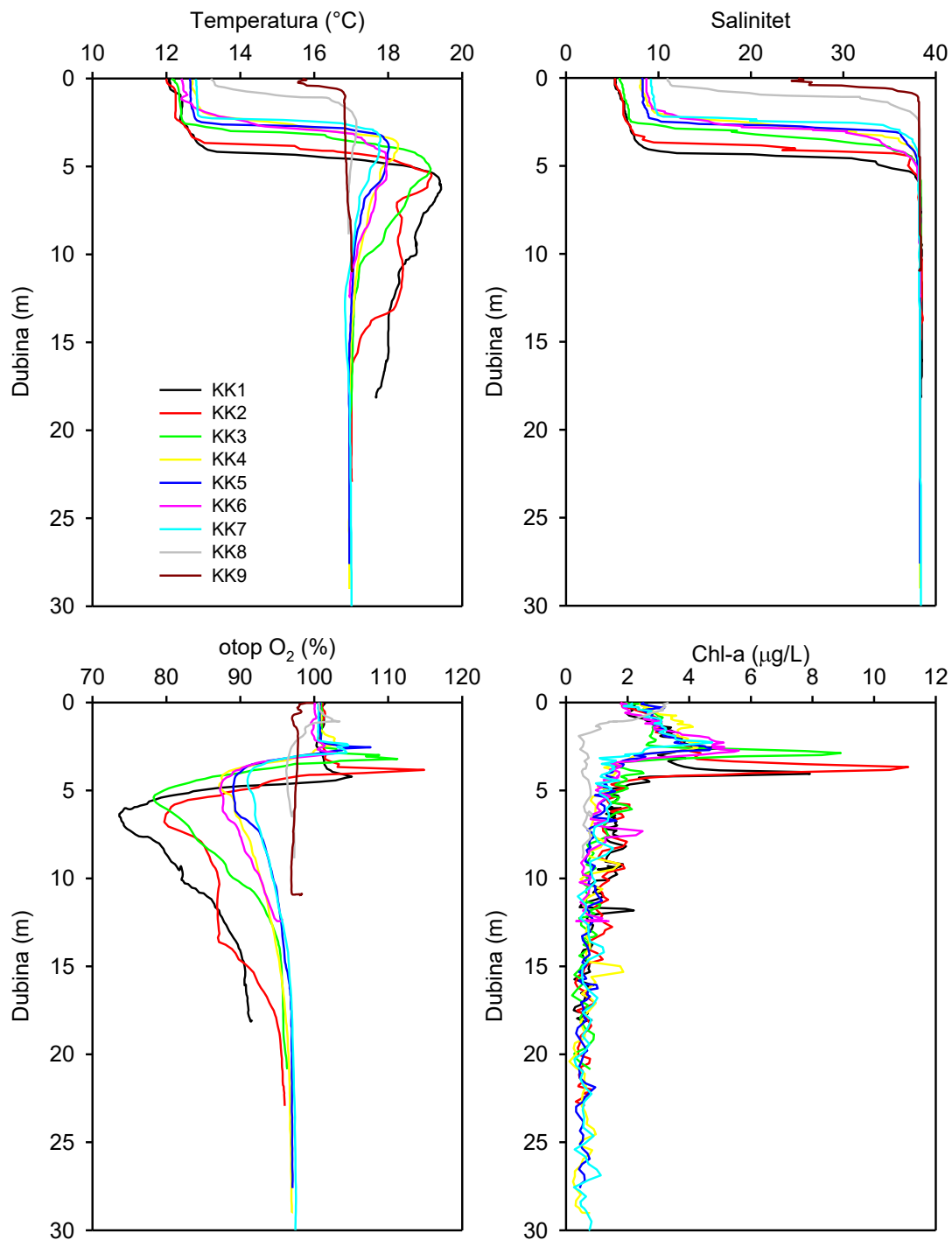
**Slika VII-2.** Višeparametarska CTD sonda, EXO2 (YSI, Xylem) i uzorkovanje

Pojedinačni vertikalni profili saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila-*a* za svaku postaju pojedinačno prikazani su skupno na slikama VII-3a i VII-3b, i to za ljetni i zimski period, dok su na slikama VII-4a i VII-4b prikazane prostorne raspodjele saliniteta, temperature, otopljenog kisika i klorofila-*a* u površinskom sloju mora (0,5 - 1 m).

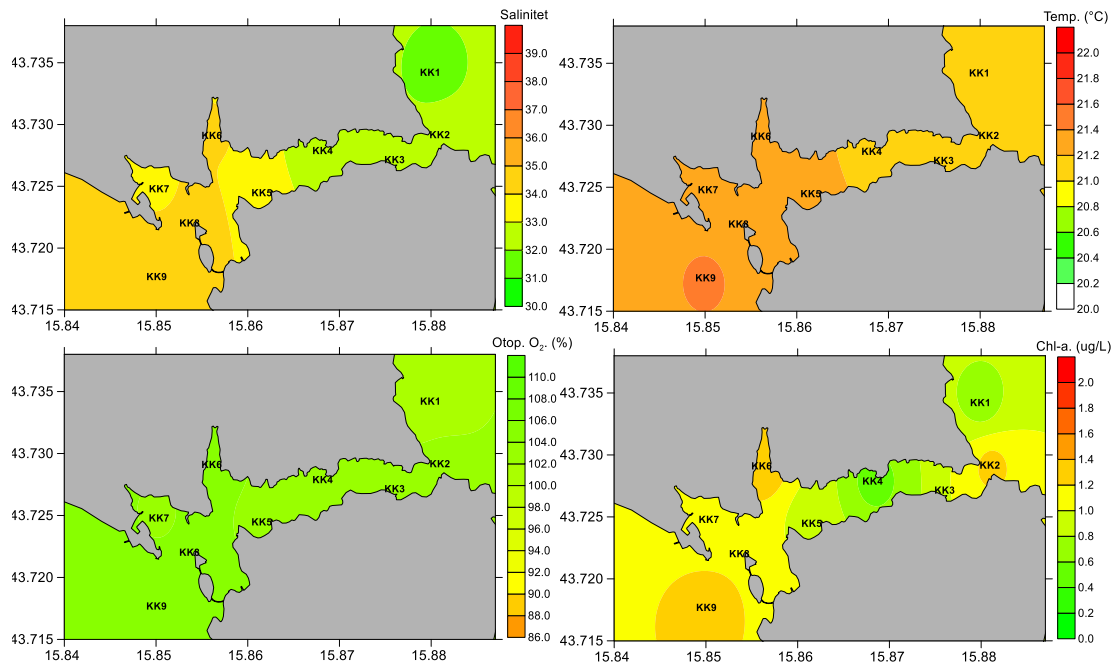


**Slika VII-3a.** Vertikalni profili temperature, saliniteta, otopljenog kisika, klorofila-a, pH, mutnoće i redoksa na istraživanim postajama rujnu 2020.

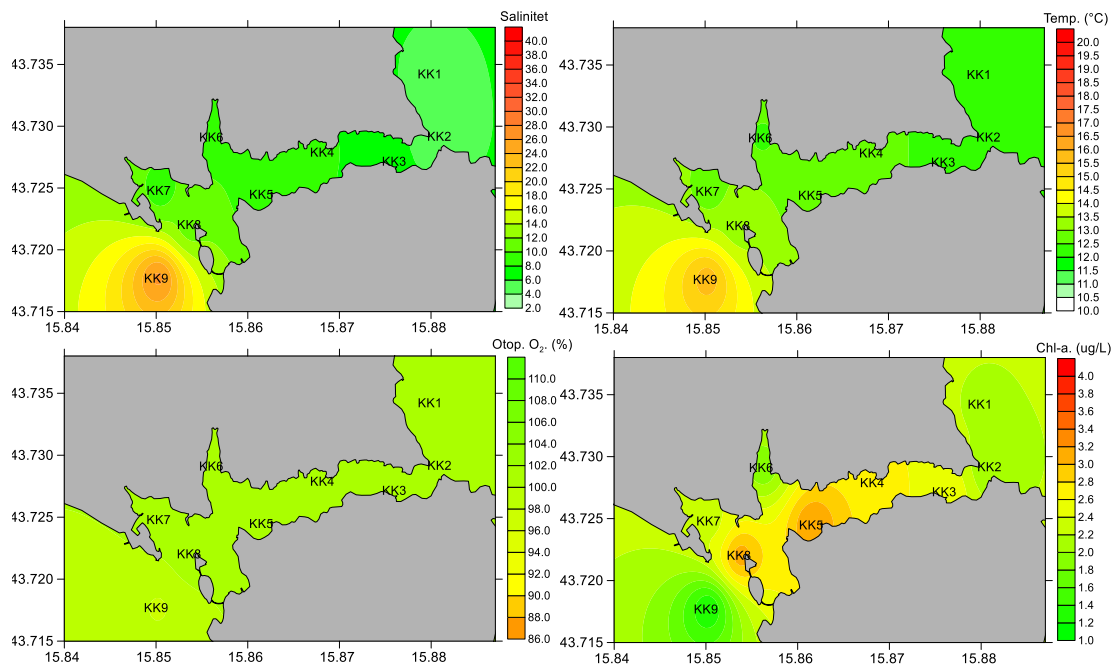




**Slika VII-3b.** Vertikalni profili temperature, saliniteta, otopljenog kisika, klorofila-a, pH, mutnoće i redoksa na istraživanim u prosincu 2020.



**Slika VII-4a.** Prostorne raspodjele saliniteta, temperature i otopljenog kisika na istraživanim postajama u površinskom sloju morske vode u kanalu Sv. Ante tijekom ljetne sezone



**Slika VII-4b.** Prostorne raspodjele saliniteta, temperature i otopljenog kisika na istraživanim postajama u površinskom sloju morske vode u kanalu Sv. Ante tijekom zimske sezone

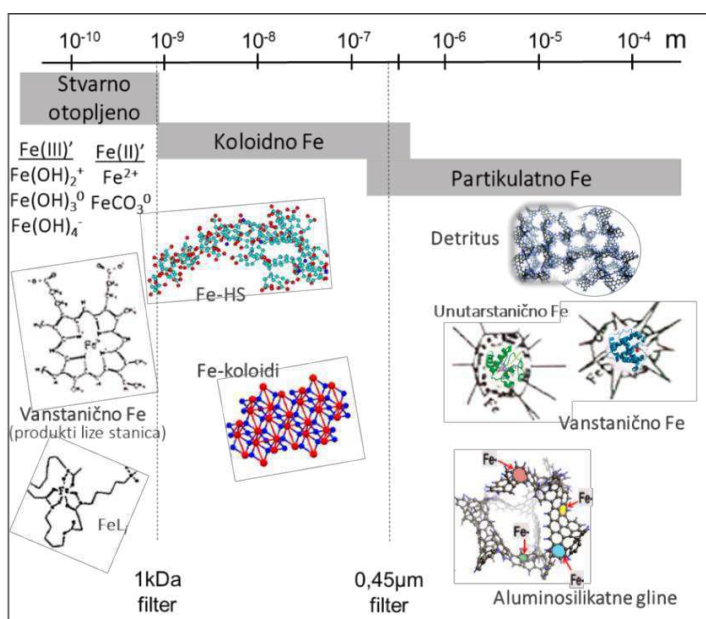
## b) Koncentracije toksičnih metala

Od 92 prirodna elementa većina ih je određena u morskoj vodi, gdje se svrstavaju u četiri glavne skupine: otopljeni atmosferski plinovi, hranjive soli neophodne u primarnoj proizvodnji, makrokonstituenti te mikrokonstituenti. Metali u morskoj vodi obuhvaćaju vrlo širok raspon koncentracija, od  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  za natrij do  $0,5 \times 10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}$  za iridij. Koncentracija od  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (1 ppm mase) je određena kao granica koja razdvaja makrokonstituente („major“) i mikrokonstituente („minor“) (Bruli i Lohan 2006). Mikrokonstituenti obuhvaćaju i elemente u tragovima, koji se nalaze u koncentracijama manjim od  $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  (1 ppb mase) te ultra-tragove u koncentracijama manjim od  $10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  (1 ppt mase) (Mason 2013). Za pojedine elemente u tragovima se često koriste nazivi „teški metali“ ili „eko-toksični metali“ kao oznaka onečišćenja i toksičnosti, iako neki od njih, poput arsena ili selenija, zapravo nisu metali. Naziv teški metali podrazumijeva listu metala koja se razlikuje ovisno o širokom rasponu proturječnih definicija. Neke od definicija uzimaju u obzir gustoću elemenata dok se druge odnose na atomsku masu, atomski broj, kemijska svojstva ili tek na njihov relativni toksični utjecaj (Duffus 2002). Kako bi se izbjegle zabune izazvane različitim značenjem ovog izraza preporučuje se korištenje sveobuhvatnog naziva metali odnosno elementi u tragovima (engl. *trace elements* – TE). Problem kod naziva toksični metali je u tome što se odnosi i na mnoge esencijalne elemente koji su toksični tek pri povišenim koncentracijama. Važno je napomenuti da je kod određivanja toksičnosti vrlo važna i specijacija određenog elementa. Specijacija elemenata je prema definiciji njihova raspodjela između različitih kemijskih vrsta koje zajedno predstavljaju njihovu ukupnu koncentraciju (Templeton i sur. 2000). Često se koriti i pojam kemijska frakcija. Kemijska frakcija je skupina kemijskih oblika operativno podijeljenih prema fizikalnim (npr. veličina, topljivost) ili kemijskim (npr. vezanje, reaktivnost) svojstvima (Whitfield i Turner 1986).

Najjednostavnija i najčešća je fizikalna podjela prema veličini na suspendiranu, koloidnu i stvarno otopljenu frakciju. Suspendirana i koloidna frakcija se operativno razdvajaju filterom veličine pora  $0,45 \mu\text{m}$  (u zadnje vrijeme sve više se koristi i filter pora  $0,2 \mu\text{m}$ ) dok je stvarno otopljena frakcija manja od 1 kDa (Gledhill i Buck 2012). Na slici VII-5 je, na primjeru željeza, prikazana specijacija metala u morskoj vodi i raspodjela specija među navedenim frakcijama. Metali u partikulatnoj frakciji se nalaze adsorbirani ili ugrađeni u organske i anorganske čestice ili površine organizama (različite biološke membrane) dok se u otopljenom obliku pojavljuju kao slobodni hidratizirani ioni ili kao kompleksi vezani na organske ili anorganske ligie (jednadžba 1). Ova raspodjela ovisi o njihovim fizikalno-kemijskim osobinama te o osobinama sustava u kojem se nalaze (objašnjeno kasnije).

$$[M] = [M^{n+}] + \Sigma[MX] + \Sigma[ML] + \Sigma[M_{\text{čest.}}] \quad (1)$$

gdje je  $[M^{n+}]$  – koncentracija slobodnog hidratiziranog iona metala,  
 $\Sigma[MX]$  – zbroj koncentracija anorganskih kompleksa metala,  
 $\Sigma[ML]$  – zbroj koncentracija organskih kompleksa metala,  
 $\Sigma[M_{\text{čest.}}]$  – zbroj koncentracija metala vezanih na čestice.



Slika VII-5. Specije željeza u morskoj vodi i njihova raspodjela među frakcijama definiranim prema veličini.

### 1. Izvori metala u tragovima u moru

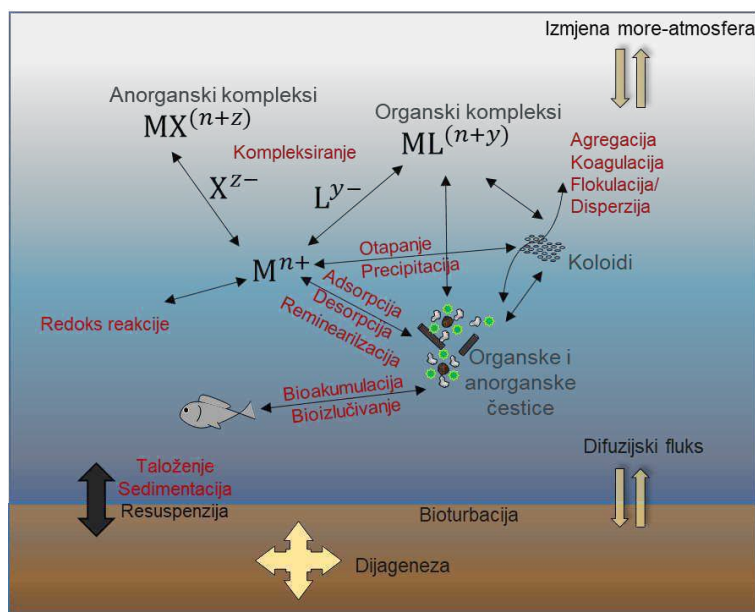
Prirodni izvor elemenata u tragovima (dalje TE) je litosfera, a mehanizmi unosa u morski okoliš su putem rijeka u koje dopijevaju ispiranjem iz tla i erozijom stijena te magmatski procesi. Erupcijom vulkana nastaje značajna količina materijala koji se unosi u more, no ta je aktivnost vrlo neredovita. Hidrotermalni izvori i prisutni plinovi imaju važan utjecaj na sastav morske vode, a posljedica su magmatskih procesa. Antropogeni izvori imaju sve veći utjecaj na koncentracije TE, posebno rudarstvo, promet i proizvodni procesi, a zatim i poljoprivreda, otpadne vode i odlagališta otpada (Mason 2013; Richir i Gobert 2016). Atmosfera, također, može biti važan put za mnoge tvari koje se unose u more, posebno za TE (Duce 1986). Unos u oceane iz atmosfere može se odvijati suhom (eolski transport) ili mokrom depozicijom (oborine) te difuzijom plinova. Primjer suhe depozicije su poznate „žute kiše“ tj. saharski materijal vjetrom transportiran u Europu i Mediteran (Prezerakos i sur. 2010). Za većinu TE transport se odvija primarno kroz partikulatnu frakciju (suspendirani materijal u rijekama i aerosoli u atmosferi). Iznimka su hlapivi metali ili elementi koji stvaraju hlapive spojeve, poput olova, žive ili arsena

čiji je dominantni unos atmosferskim putem u plinovitoj fazi (Mason 2013). Unos u partikulatnoj frakciji je dominantan za elemente koji imaju značajan udio u sastavu Zemljine kore, a čije su oksidirane specije slabo topive kao što su željezo, mangan i aluminij. „Žute kiše“ su vrlo važan način unosa za ove elemente. Velik utjecaj na njihov transport rijekama do oceana ima miješanje slatke i slane vode u estuarijskom okolišu gdje zbog razlike u ionskoj jakosti i pH vrijednosti te smanjenjem protoka dolazi do koagulacije i taloženja čestica, a time i na njih vezanih metala. Oksidi i hidroksidi ovih metala su vrlo reaktivni prema drugim metalima, posebno olovo (Mason 2013). Talожenjem unutar estuarija se ukloni više od 90% metala u partikulatnoj frakciji (Mason 2013) te vrlo mali dio dospije do otvorenog mora.

Na procese TE unutar estuarija imaju utjecaj i različiti biotički procesi, poput biološke produktivnosti i mikrobiološke razgradnje, a od velike je važnosti i koncentracija te sastav i struktura prisutne organske tvari zbog utjecaja na specijaciju i raspodjelu koncentracija metala duž estuarija. Tako na primjer koncentracije bakra, cinka, nikla i kobalta duž estuarija, zbog stvaranja jakih organskih kompleksa, većinom prate raspodjelu koncentracija organske tvari (Cindrić 2015). U vodenim tijelima estuarija većina je organske tvari kopnenog porijekla te se većinom radi o humičnim spojevima (huminska i fulvinska kiselina; engl. *humic substances* – HS) (Hansell i Carlson 2014). Prema tome, na sudbinu TE unutar estuarija u najvećoj mjeri utječe sklonost vezanja na partikulatne tvari; organske i anorganske kao i živu biomasu. Za određivanje raspodjele određenih konstituenata prilikom miješanja slatke i morske vode se često koristi ovisnost koncentracije promatranog konstituenta o salinitetu. Ako je ova ovisnost linearna i prati teoretsku liniju miješanja govorimo o konzervativnom ponašanju dok nekonzervativno ponašanje uključuje uklanjanje ili dodavanje unutar estuarija. Dodavanje može biti posljedica bioloških procesa (Mason 2013), resuspenzije sedimenta (Ujević i sur. 2010) ili desorpcija s čestica (Mason 2013) kao što je slučaj za kadmij zbog većeg afiniteta prema kloridnim ionima (Cindrić i sur. 2015). U većini svjetskih estuarija je odnos saliniteta i ukupne koncentracije većine TE, kao i organske tvari, obrnuto proporcionalan (Mason 2013), ali postoje iznimke od ovog uobičajenog odnosa rijeke i oceana. Primjer su naše krške rijeke sa svojstvom samopročišćavanja i bez značajnih antropogenih utjecaja, kao što su rijeka Krka i njezin estuarij. Niža koncentracija u Krki nego na otvorenom obalnom području je pronađena za kadmij, bakar, cink, olovo, kobalt, platinu i krom (Cindrić i sur. 2015; Pađan i sur. 2020 ; Pađan i sur. 2019).

## **2. Biogeokemijsko kruženje tragova metala u moru**

Biogeokemijski ciklusi TE unutar vodenog stupca uključuju kompleksna međudjelovanja različitih fizikalno-kemijskih i bioloških procesa (Slika VII-6) od kojih su najznačajniji otapanje/precipitacija, adsorpcija na organske i mineralne čestice (engl. *scavenging*) te vezanje na organske i anorganske ligie, zatim oksido-redukcijske reakcije, biološke reakcije, remineralizacija i sedimentacija/resuspenzija.



Slika VII-6. Shema glavnih biogeokemijskih procesa koji sudjeluju u kontroli i specijaciji elemenata u tragovima unutar različitih faza.

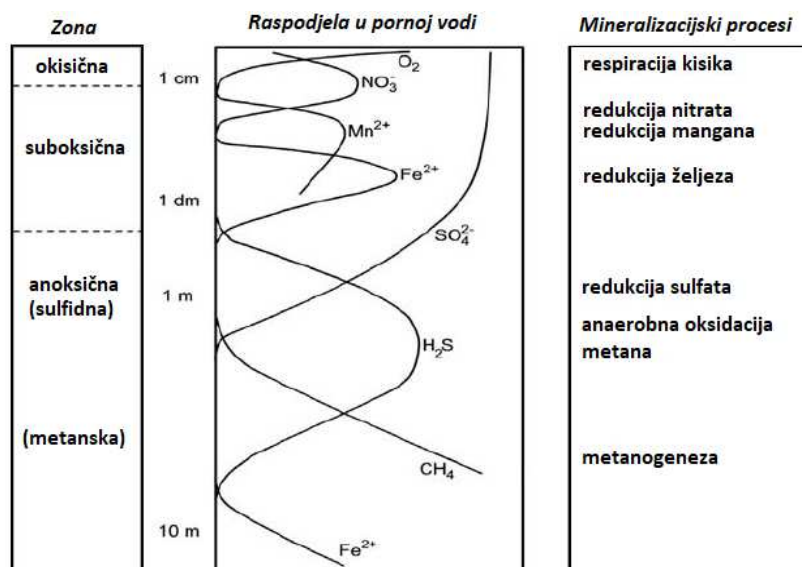
## 2.1 Uklanjanje tragova metala iz vodenog stupca

Za razliku od organske tvari koja uključuje i razna organska onečišćivala koja se mogu razgraditi do manje štetnih spojeva različitim biološkim ili kemijskim procesima TE su nerazgradivi, a do njihovog uklanjanja iz vodenog stupca dolazi unosom u žive organizme ili vezanjem na partikulatni materijal koji ih nosi prema dnu. Velik dio ovih čestica te na njih vezanih metala se reciklira u vodenom stupcu, međutim dio potone, taloži se na dnu te se konačno ukopa u sediment.

U sediment se metali unose precipitacijom, adsorpcijom ili kompleksiranjem s oksidima i organskim ligandima, a acidifikacijom, promjenom redoks potencijala ili koncentracije organskih liganada može doći do remobilizacije metala iz sedimenta u vodeni stupac. Glavni procesi na granici sediment-vodeni stupac su depozicija, difuzija, resuspenzija, bioturbacija, i dijageneza (slika VII-6). Dijageneza je termin koji se odnosi na procese u sedimentu izravno ili posredno povezane s razgradnjom organske tvari. Na slici VII-9 prikazana je raspodjela osnovnih kemijskih vrsta koje mikroorganizmi koriste za oksidaciju organske tvari (Jørgensen i Kasten 2006). Reducirajući uvjeti nakon depozicije sedimenta stvaraju uvjete za imobilizaciju metala pri čemu oni mijenjaju redoks stanje i precipitiraju ili tvore netopive sulfide (Belzile i Tessier 1990). Nakon što se kisik potroši na aerobnu respiraciju mikroorganizmi koriste druge elektrone akceptore, redosljedom prema manjoj energetskej dobiti; nitrati ( $NO_3^-$ ), oksidi mangana ( $Mn^{4+}$ ) te oksidi

željeza ( $\text{Fe}^{3+}$ ) u suboksičnoj zoni, potom sulfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) u anoksičnoj zoni. Osim sulfata kao krajnji elektron akceptori mogu poslužiti i druge sumporne vrste kao što su tiosulfati ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) i elementarni sumpor ( $\text{S}^0$ ). U još dubljem sedimentu, uslijed nedostatka oksidirajućih vrsta, dolazi do razgradnje organskog ugljika do metana ( $\text{CH}_4$ ) i ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ).

Mikrobiološka redukcija sulfata rezultira proizvodnjom velikih količina  $\text{H}_2\text{S}$ . Većina proizvedenog  $\text{H}_2\text{S}$  se reoksidira no značajan dio ulazi u reakcije uz nastajanje metalnih sulfida. Većina divalentnih metala tvore netopive sulfide koji imobiliziraju metale prenoseći ih u sediment (Allen i sur. 1993). Najčešće dolazi do nastajanja pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (Tang i sur. 2002), zbog velike količine prisutnih Fe oksihidroksida i lake redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  u anoksičnim uvjetima. Sulfidi u najvećoj mjeri kontroliraju biološke i kemijske procese TE u sedimentu (Klinkhammer i Palmer 1991). Otopljene sulfidne specije dominantni su ligi za metale u anoksičnim uvjetima, ali mogu biti i važan ligi u potpuno oksičnom okolišu.



Slika VII-7. Mineralizacijski procesi u sedimentu (Jørgensen i Kasten 2006).

Remobilizacija tragova metala iz anoksičnog sedimenta uglavnom je posljedica mikrobiološke oksidacije pirita i drugih sulfida (Tessier i sur. 1996; Huy i sur. 2020)). Pri oksidacijskim uvjetima uz promjenu topljivosti TE mogu prijeći iz metalnih sulfida u karbonate, oksihidrokside, okside ili silikate. Važnu ulogu u ciklusu TE unutar sedimenta ima i kruženje željeza i mangana po oksično-anoksičnoj granici odnosno redukcija (otapanje njihovih oksida) i oksidacija (precipitacija). Uklanjanje TE iz sedimenta se ubrzava kompleksiranjem s organskom tvari koja se transportira do granice sediment-vodeni stupac gdje se remineralizira pri čemu dolazi do otpuštanja TE ponovno u vodeni stupac.

## 2.2 Utjecaj tragova metala na morske organizme

Prema njihovoj ulozi u biološkim procesima metale dijelimo na esencijalne i neesencijalne. Nedostatak esencijalnih metala ograničava rast i razvoj organizama dok neesencijalni metali nemaju nikakvu poznatu biološku ulogu. Primjer su živa i olovo, koji su toksični već kod vrlo niskih koncentracija.

Prema EU Water Framework Directive (Directive 2013/39/EU) ovi metali se uz kadmij smatraju prioritarnim onečišćujućim tvarima te je njihova bioraspoloživost navedena kao preporučena mjera kakvoće vode (Cindrić i sur. 2017; Vukosav i sur. 2014). Do nedavno je i kadmij smatran neesencijalnim elementom, međutim, dokazana je njegova uloga kao zamjena za cink u enzimu ugljikova anhidraza, važnom za razvoj fitoplanktona (Mason 2013). Ova dvostruka uloga vrijedi i za druge esencijalne TE, poput bakra i selenija koji isto tako imaju toksične učinke pri povišenim koncentracijama. Prema tome, za svaki esencijalni TE postoji optimalan raspon koncentracija. Granica njihove toksičnosti određena je koncentracijom slobodnog metala koja je toksična za 5% vrsta u ekosustavu (engl. *hazardous concentration* – HC5) (Duran i Beiras 2013). Glavni esencijalni metali su, redosljedom prema zastupljenosti u fitoplanktonskim vrstama: Fe ~ Zn > Mn ~ Ni ~ Cu >> Co ~ Cd (Lohan i Tagliabue 2018). Iako prema zahtjevima organizama općenito vrijedi ovaj stehiometrijski omjer, postoje značajna odstupanja unutar fitoplanktonskih stanica uslijed promjene u dostupnosti ovih elemenata (Lohan i Tagliabue 2018). Neki organizmi su u mogućnosti zamijeniti metalne ione kada dođe do njihove nestašice ili se prilagoditi smanjenoj koncentraciji. Međutim, drugi su zahtjevima rasta u potpunosti ovisni o određenom metalnom ionu što može ograničiti njihov rast. Željezo se smatra biolimitirajućim elementom jer niska koncentracija bioraspoloživog željeza kronično ograničava primarnu produktivnost fitoplanktona i cijanobakterija u značajnom dijelu oceana. To je posljedica njegove slabe topljivosti u morskim uvjetima jednako kao i niske razine unosa. Metaloenzimi koji sadrže željezo su neophodni za mnoge životne procese kao što je prijenos elektrona za vrijeme fotosinteze, staničnog disanja, fiksacije dušika te redukcije sulfata. Željezo ima važan utjecaj i na ciklus dušika, jer je uključen u katalizu svih redoks transformacija dušika. Važan je za nitrat reduktazu, koja se nalazi u fitoplanktonu i heterotrofnim bakterijama kao i za biosintezu klorofila (Sunda i Huntsman 1995). Potvrđena je hipoteza da je nedostatak željeza ograničavajući faktor primarne proizvodnje (Martin i Fitzwater 1988) čak i u područjima bogatim nutrijentima (Coale i sur. 1996; Martin i sur. 1994). Ova područja bogata nutrijentima, ali s niskim rastom fitoplanktona i odgovarajućim niskim razinama klorofila (engl. *high-nutrient, low-chlorophyll* – HNLC) čine oko 40% ukupne površine oceana (Lohan i Tagliabue 2018).

Za određivanje utjecaja metala na prisutne organizme važno je poznavanje njegove bioraspoloživosti na koju utječu biotski čimbenici poput metaboličke aktivnosti te abiotski čimbenici kao što su koncentracija i specijacija. Specijacija metala je vrlo važna jer pojedine kemijske vrste imaju različitu bioraspoloživost i određivanje ukupne koncentracije ne daje dovoljno informacija. TE se u biološke stanice uglavnom prenose u ionskom obliku kroz ionske kanale te se bioraspoloživim specijama općenito



smatraju slobodni hidratizirani ioni i otopljena frakcija metala vezanih u labilne anorganske ligie. Dodatno, TE mogu prijeći membransku barijeru putem specifičnih transportnih mehanizama poput vezanja s proteinskim nosiocima ili prijenosom preko hidrofilnih membranskih kanala. Metali u nepolarnom obliku (topivi u lipidima), uključujući alkil-TE spojeve i neutralne lipofilne anorganske vrste, mogu prelaziti biološku membranu difuzijom (Richir i Gobert 2016). Organski ligii stvaranjem stabilnih kompleksa s TE mogu smanjiti ili povećati njihovu bioraspoloživost, ovisno o metalu i rezultirajućem kompleksu. Vezanje TE na organske ligie pri čemu nastaju kompleksi koji nisu bioraspoloživi može s jedne strane smanjiti njihovu toksičnost, a s druge ograničiti rast i ugroziti opstanak vrsta. Neki mikroorganizmi imaju sposobnost izlučivanja određenih organskih liganada kako bi vezali TE i na taj način ih učinili bioraspoloživima u slučaju njihova nedostatka (Vraspir i Butler 2009) ili im smanjili bioraspoloživost u slučaju povišenih i potencijalno toksičnih koncentracija (Di Toro i sur. 2001).

Prema tome, evolucijskom prilagodbom ekstrakcija metala pomoću biogenih organskih liganada može biti jedan od načina adaptacije na nepovoljne uvjete i preživljavanja morskih organizama. Nakon apsorpcije, metali se transportiraju u unutarnje organe radi korištenja, skladištenja ili eventualnog oslobađanja. Ravnotežna razina TE je određena sposobnošću organizma da ih izluči. Kada je apsorpcija brža od metabolizma i izlučivanja može doći do bioakumulacije odnosno postizanja visokih koncentracija te se ponekad ne postiže ravnoteža. Na ovaj način može doći do toksičnih učinaka čak i ako razina TE u okolišu nije visoka. Biokoncentracija je srodan, ali specifičniji pojam, koji se odnosi samo na unos i akumulaciju tvari iz vode. Nasuprot tome, bioakumulacija se odnosi na unos iz svih izvora uključujući i hranu (Alexier 1999). Poseban pojam koji se razmatra je biomagnifikacija. Odnosi se na prijenos TE unutar hranidbenog lanaca na viši trofički stupanj te njihovu amplifikaciju isključivo putem hrane (Gray 2002). Međutim, neki autori pod biomagnifikacijom podrazumijevaju općeniti porast koncentracije TE unutar hranidbenog lanca što uključuje i unos iz drugih izvora (Striberg i sur. 1998). Osim što utječe na bioraspoloživost, specijacija je važna iz još jednog razloga. Naime, TE mogu imati različit utjecaj na organizme ovisno o speciji u kojoj se nalaze.

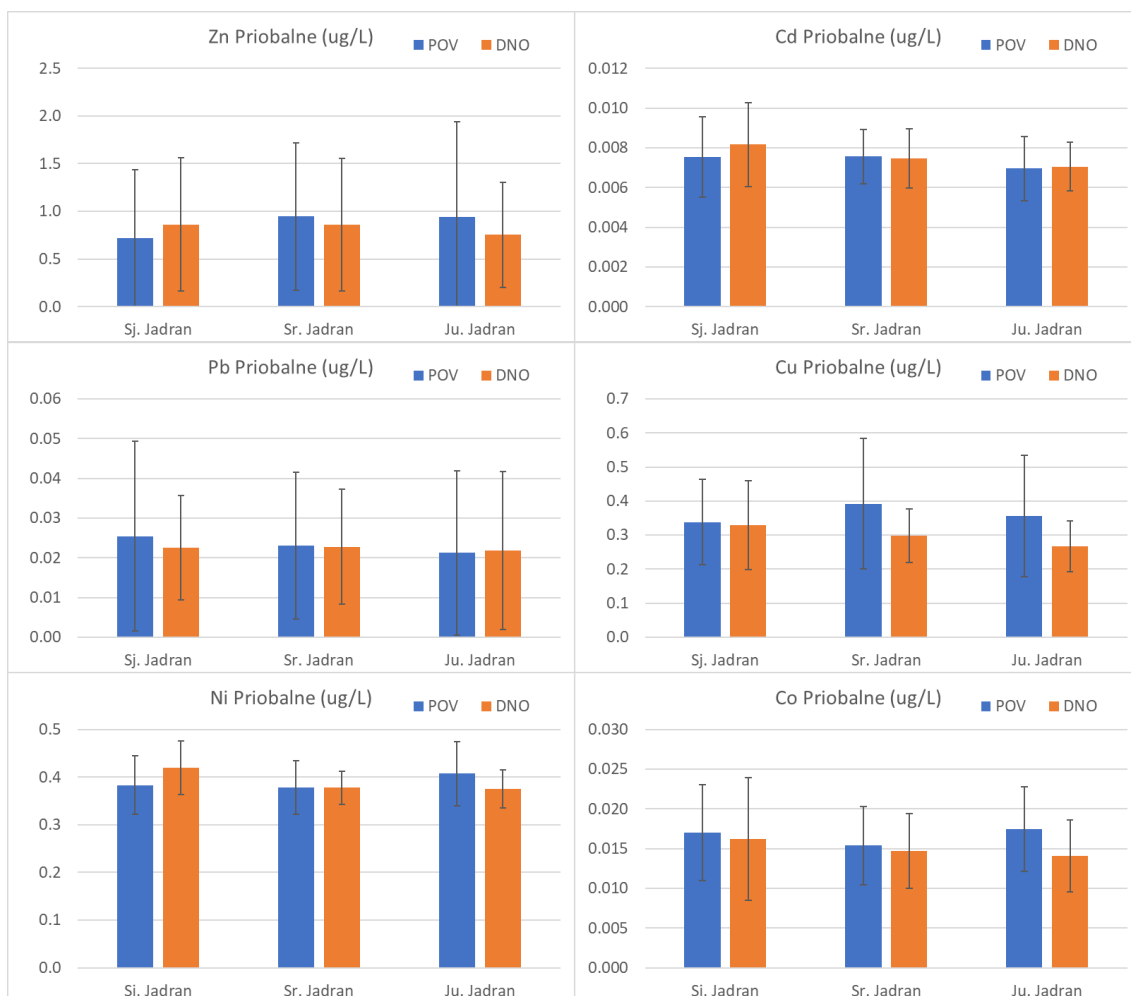
Primjer je krom koji se, kao što je već navedeno, u moru nalazi u dva oksidacijska stanja pri čemu  $\text{Cr}^{3+}$  ima biološku ulogu dok je  $\text{Cr}^{6+}$  toksičan za životinje i ljude (kao kancerogen i mutagen) već kod niskih koncentracija (Dayan i Paine 2001). Općenito, niži oksidi elemenata kao što su arsen, antimon i kobalt su otrovniji od njihovih stabilnijih viših oksida. Razlog tome je tendencija nižih oksida oksidaciji u stabilna, viševalentna stanja, pritom narušavajući stanične procese (Luckey i Venugopal 1977). Međutim, krom je nestabilniji, a time i toksičniji u višem oksidacijskom stanju. Unutar organizama, prilikom njegove redukcije do stabilnijeg  $\text{Cr}^{3+}$  dolazi do stvaranja citotoksičnih i genotoksičnih radikala (Templeton 2015). Još jedan primjer važnosti specijacije je živa, koja je poznata kao jedan od najopasnijih onečišćivala. Iako su svi oblici žive potencijalno toksični i bioakumulativni (Krželj i sur. 2011), najtoksičnija specija je metil-živa (Storelli i sur. 2003).

Metil-živa je organski spoj koji najčešće nastaje mikrobiološkom transformacijom anorganskih specija u vodenim sedimentima. Zbog svoje lipofilne prirode, ovaj organometalni spoj lako prodire kroz stanične membrane i veže se na nukleofilne skupine u enzimima koji sudjeluju u sintezi proteina. Razlog najveće toksičnosti navedene specije je u tome što ovim putem stvara stabilne spojeve s dugim poluvremenom zadržavanja u tkivima, zbog čega se lako akumulira u organizmima te biomagnificira kroz hranidbeni lanac (Storelli i sur. 2003).

### **3. Metali u tragovima u Jadranu**

Metali u tragovima u morskoj vodi prijelaznih i priobalnih voda u Jadranu istražuju se već desetke godina, a sustavno praćenje od strane nadležnih tijela Republike Hrvatske (Hrvatske vode) započeto je 2014. godine i od tada se kontinuirano odvija. Uzorkovanja se obavljaju na ukupno 25 postaja u prijelaznim vodama, te 37 postaja u priobalnom dijelu Jadrana. U sklopu tog monitoringa su i 2 postaje u zoni obuhvata ove studije i to na pozicijama koje odgovaraju postajama KZ1 i KZ7.

Na slici VII-8 su prikazane srednje vrijednosti izmjerenih koncentracija u priobalnom dijelu Jadrana za period 2014-2018. Može se konstatirati da nema značajnih razlika u koncentracijama metala u tragovima između sjevernog, srednjeg i južnog dijela Jadrana. Mjerene koncentracije su na razini koje se i očekuju za čisto more i sukladne su vrijednostima iz publiciranih radova.



**Slika VII-8.** Srednje vrijednosti koncentracija metala u tragovima u površinskom i pridnenom sloju morske vode za tri područja u Jadranu. Naznačena je i 1 standardna devijacija raspona svih mjerenih koncentracija ("brkovi"). Period: 2014-2018.

## 4. Metali u tragovima u kanalu Sv. Ante

### 4.1. Uzorkovanje

Tehnika pojedinačnog uzimanja uzoraka ("*grab sampling*") korištena je za uzorkovanje površinskog sloja mora. Na kraju teleskopskog štapa od ~ 3 m postavljena je čista FEP boca od 1 L, a nakon ispiranja tri puta s ambientalnom vodom, uzet je uzorak na dubini od oko 0,5 m (Slika VII-9). Uzorci iz vodenog stupca uzimani su pomoću crpca tipa "Niskin". Nakon uzorkovanja, 125 mL uzorka je filtrirano preko 0,22

µm celulozno-acetatnog filtra (Sartorius) koristeći filtere u kapsuli i uz pomoć šprice. Nakon filtriranja uzorci su zakiseljeni na pH < 2 dodatkom ultra-čiste HNO<sub>3</sub> (Carl Roth).



**Slika VII-9.** Tehnika uzimanja pojedinačnog uzorka površinskog mora korištenjem teleskopskog štapa.

#### **4.2. Postupak mjerenja**

Prije mjerenja su uzorci tijekom 24 h bili izloženi UV zračenju kako bi se razorili jaki organski kompleksi metala. Za uzorkovanje i čuvanje uzoraka isključivo su korištene „metalfree“ bočice od fluorirane plastike (FEP). Određivanje koncentracije otopljenih metala voltometrijskim tehnikama izvedeno je na uređaju ECOChemie µAUTOLAB3 multimode potencijostatu (Utrecht, Nizozemska) uz korištenje troelektrodnog sustava Metrohm 663 VA STI (Herissau, Švicarska). Kao radna elektroda korištena je živina kap, referentna elektroda bila je Ag|AgCl (zas. NaCl), a za protuelektrodu upotrijebljena je Pt-žica. Mjerenja su izvedena na automatiziranom sustavu koji uključuje uređaj za izmjenu uzoraka (napravljen na LFKT/IRB-u) i birete za doziranje dodatka metala Cavro XE 1000 Modular Digital Pump (Cavro Scientific Instruments, Inc., Sunnyvale, California, SAD), uz pripadajuću software-sku podršku (Slika VII-10.)



**Slika VII-10.** *Automatizirani voltametrijski sustav za određivanje koncentracija Zn, Cd, Pb, Cu, Ni i Co.*

Koncentracije Cd, Pb, Cu i Zn određene su metodom diferencijalno pulsne voltametrije s anodnim otapanjem (DPASV). Metoda se temelji na predkoncentriranju metala iz otopine u živinu kap procesom redukcije uz stvaranje amalgama. Vrijeme i potencijal akumulacije podešava se prema očekivanoj koncentraciji i metalu koji se određuje. U slijedećem koraku se metali iz živine kapi ponovno vraćaju u otopinu procesom oksidacije pri čemu se registriraju karakteristični signali čiji položaj označava o kojem se metalu radi, a visina signala je proporcionalna koncentraciji. Koncentracije Ni i Co određene su metodom adsorptivne voltametrije s katodnim otapanjem (AdCSV). Kod ove se metode u uzorak dodaje organski ligi (nioksim ili dimetil-glioksim) poznate koncentracije koji s Ni i Co stvara jaki kompleks koji se adsorbira na živinu kap tijekom faze predkoncentriranja.

Nakupljeni kompleksi se potom reduciraju, te se mjere karakteristični signali. Za određivanje koncentracija metala korištena je metoda dodatka standarda, koja uključuje postupno dodavanje poznate količine metala u otopinu i mjerenje, te kreiranje kalibracijskih pravaca koji služe za konačni izračun koncentracija. Granica određivanja iznosi od 1 do 10 ng/L, ovisno o metalu, a kontrola kvalitete mjerenja se provjerava istovremenim određivanjem metala u certificiranom uzorku morske vode CASS-5 (NRC CNRC).

### **5. Raspodjela metala u tragovima**

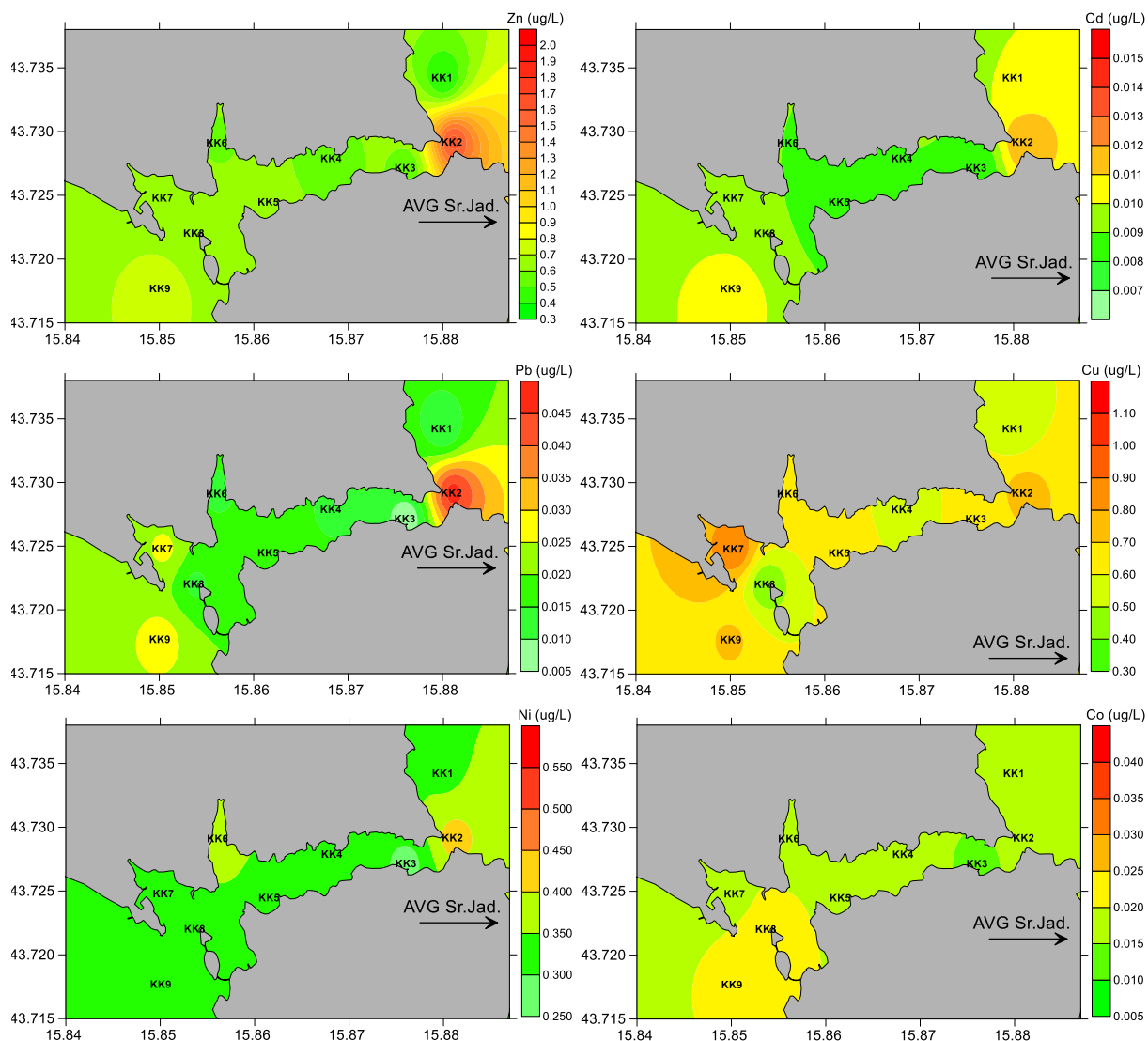
Vrijednosti koncentracija otopljenih metala u tragovima u svim uzetim uzorcima za ljetno uzorkovanje dane su u Tablici VII-1a, a za zimsko uzorkovanje u Tablici VII-1b. Prostorne raspodjele koncentracija u površinskom sloju grafički su prikazane na slikama VII-13a i VII-13b. Za usporedbu, za svaki metal je na kolor-skali slika strelicom označena srednja vrijednost koncentracije izmjerena za područje srednjeg Jadrana u sklopu monitoringa priobalnih voda (Kušpilić, 2017).

**Tablica VII-1a. Vrijednosti koncentracija otopljenih metala u tragovima u uzorcima s postaja u kanalu Sv. Ante za uzorkovanje u rujnu 2020. Za usporedbu, na kraju tablicu se dane vrijednosti prosječne godišnje koncentracije (PGK, µg/L) metala u vodama (NN 61/16).**

Postaja	Dubina (m)	Zn (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)	Cu (µg/L)	Ni (µg/L)	Co (µg/L)
KK1	0,5	0,395±0,025	0,010±0,001	0,011±0,002	0,539±0,030	0,342±0,017	0,018±0,004
KK2-1	0,5	1,632±0,073	0,012±0,001	0,047±0,003	0,749±0,026	0,417±0,028	0,018±0,003
KK2-2	5	0,593±0,040	0,010±0,001	0,015±0,002	0,648±0,025	0,449±0,051	0,027±0,002
KK2-3	10	0,883±0,052	0,010±0,001	0,036±0,002	0,678±0,023	0,329±0,035	0,015±0,003
KK2-4	15	0,382±0,037	0,009±0,001	0,041±0,003	0,249±0,021	0,346±0,047	0,020±0,002
KK3	0,5	0,523±0,043	0,008±0,001	0,007±0,001	0,603±0,028	0,288±0,021	0,013±0,002
KK4	0,5	0,525±0,039	0,009±0,001	0,014±0,002	0,561±0,058	0,303±0,045	0,018±0,003
KK5	0,5	0,611±0,032	0,008±0,001	0,020±0,002	0,634±0,042	0,328±0,022	0,019±0,004
KK6	0,5	0,587±0,033	0,009±0,001	0,014±0,002	0,679±0,017	0,381±0,062	0,016±0,004
KK7	0,5	0,680±0,043	0,009±0,001	0,026±0,012	0,891±0,290	0,323±0,066	0,018±0,006
KK8-1	0,5	0,642±0,070	0,009±0,001	0,014±0,002	0,401±0,026	0,338±0,022	0,025±0,004
KK8-2	5	0,707±0,037	0,009±0,001	0,017±0,001	0,625±0,039	0,386±0,031	0,018±0,002
KK8-3	10	0,346±0,046	0,007±0,001	0,017±0,002	0,238±0,014	0,335±0,027	0,018±0,003
KK8-4	15	0,148±0,015	0,007±0,001	0,013±0,001	0,198±0,025	0,414±0,025	0,020±0,004
KK9	0,5	0,740±0,084	0,011±0,001	0,027±0,003	0,703±0,022	0,347±0,014	0,020±0,001
PGK		40	0,2	1,32	5	8,6	-

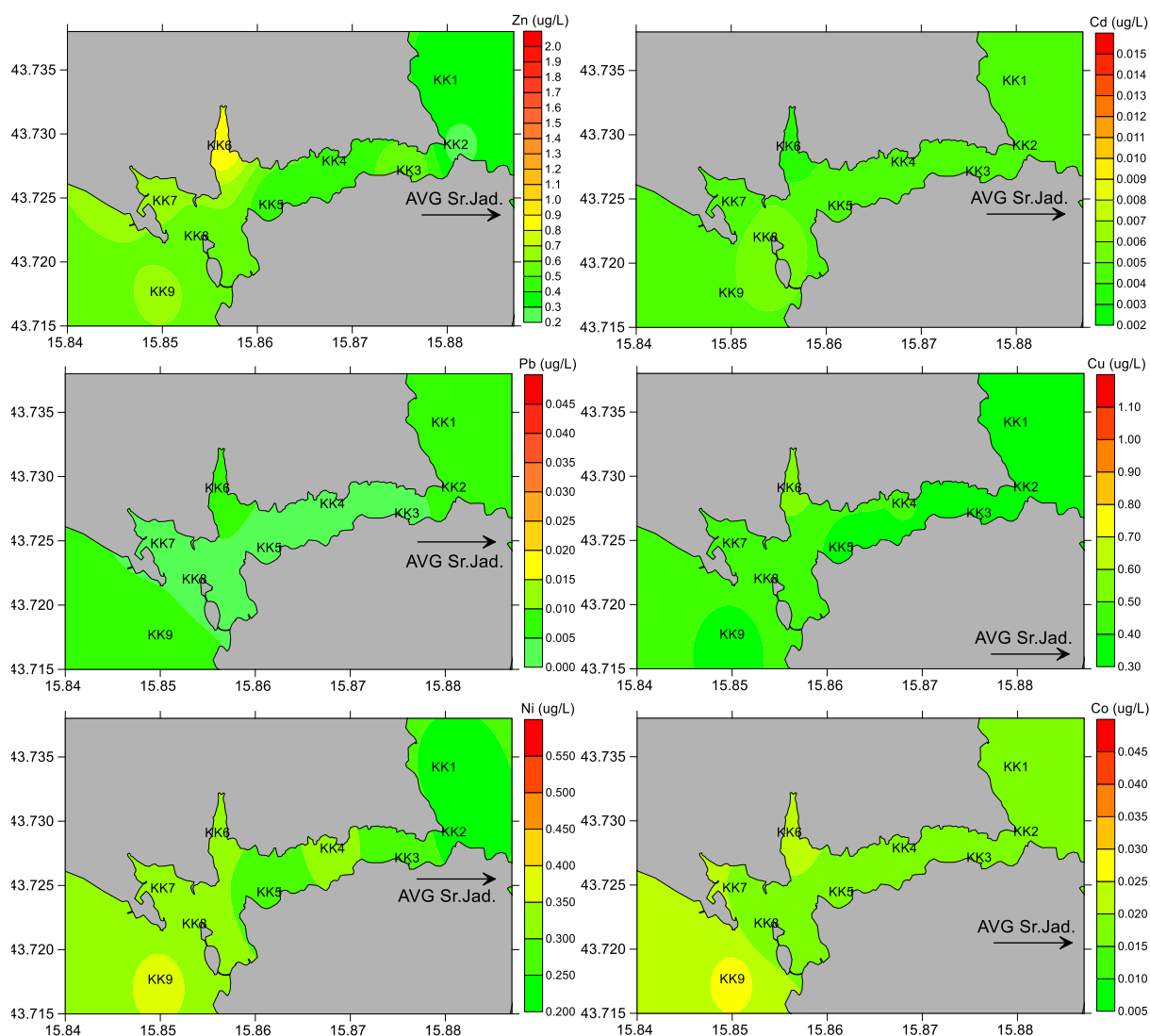
**Tablica VII-1b.** Vrijednosti koncentracija otopljenih metala u tragovima u uzorcima s postaja u kanalu Sv. Ante za uzorkovanje u rujnu 2020. Za usporedbu, na kraju tablicu se dane vrijednosti prosječne godišnje koncentracije (PGK, µg/L) metala u vodama (NN 61/16).

Postaja	Dubina (m)	Zn (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)	Cu (µg/L)	Ni (µg/L)	Co (µg/L)
KK1	0,5	0,354±0,027	0,004±0,001	0,007±0,002	0,353±0,013	0,240±0,006	0,015±0,002
KK2-1	0,5	0,263±0,026	0,004±0,001	0,007±0,002	0,315±0,018	0,228±0,009	0,019±0,001
KK2-2	5	0,454±0,018	0,005±0,001	0,002±0,001	0,334±0,028	0,223±0,021	0,015±0,002
KK2-3	10	0,507±0,039	0,010±0,001	0,026±0,005	0,286±0,017	0,388±0,012	0,014±0,003
KK2-4	15	0,219±0,019	0,011±0,003	0,009±0,003	0,207±0,036	0,407±0,041	0,014±0,001
KK3	0,5	0,556±0,028	0,004±0,001	0,004±0,004	0,323±0,012	0,278±0,010	0,016±0,002
KK4	0,5	0,484±0,032	0,004±0,005	0,004±0,010	0,402±0,044	0,314±0,004	0,018±0,001
KK5	0,5	0,402±0,025	0,005±0,001	0,003±0,004	0,375±0,011	0,281±0,010	0,017±0,002
KK6	0,5	0,909±0,087	0,003±0,000	0,008±0,002	0,544±0,026	0,305±0,010	0,023±0,004
KK7	0,5	0,604±0,033	0,004±0,001	0,004±0,003	0,452±0,018	0,306±0,013	0,020±0,001
KK8-1	0,5	0,553±0,025	0,006±0,001	0,003±0,004	0,442±0,014	0,302±0,019	0,016±0,002
KK8-2	5	0,407±0,081	0,007±0,001	0,018±0,003	0,322±0,019	0,435±0,020	0,021±0,002
KK8-3	10	1,496±0,110	0,006±0,001	0,011±0,001	0,255±0,014	0,523±0,018	0,016±0,007
KK8-4	15	0,241±0,262	0,009±0,002	0,008±0,004	0,228±0,035	0,481±0,015	0,017±0,001
KK9	0,5	0,607±0,042	0,005±0,002	0,008±0,003	0,373±0,027	0,371±0,012	0,027±0,001
PGK		40	0,2	1,32	5	8,6	-



**Slika VII-13a.** Prostorna raspodjela Zn, Cd, Pb, Cu, Ni i Co u površinskom sloju morske vode u kanalu Sv. Ante u rujnu 2020.



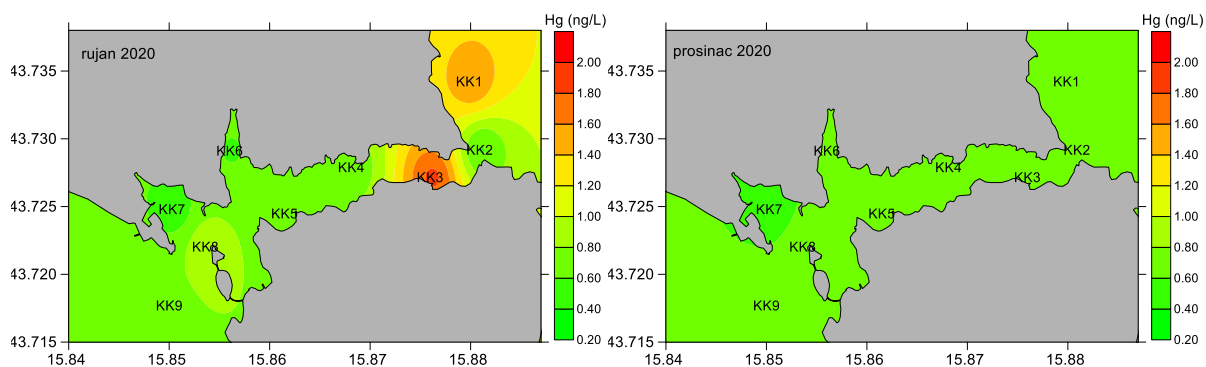


**Slika VII-13a.** Prostorna raspodjela Zn, Cd, Pb, Cu, Ni i Co u površinskom sloju morske vode u kanalu Sv. Ante u rujnu 2020.

Zbog svoje specifičnosti, rezultati za Hg su zbog bolje preglednosti izdvojeni u zasebnu tablicu i slike. Vrijednosti koncentracija žive (Hg) u uzorcima uzetim u rujnu 2020 dane su u Tablici VII-2., a raspodjele koncentracija u površinskom sloju grafički su za oba uzorkovanja prikazane na slikama VII-14.

**Tablica VII-2. Vrijednosti koncentracija žive (Hg) u uzorcima s postaja u kanalu Sv. Ante za uzorkovanje u rujnu i prosincu 2020.**

Postaja	rujan	prosinač
	ng/L	ng/L
KK1	1,55	0.60
KK2/1	0,59	0.70
KK2/2	0,68	0.80
KK2/3	0,31	0.90
KK2/4	1,4	0.50
KK3	1,84	0.70
KK4	0,69	0.60
KK5	0,65	0.60
KK6	0,59	0.70
KK7	0,5	0.50
KK8/1	0,94	0.70
KK8/2	0,51	0.50
KK8/3	7,04	0.60
KK8/4	0,87	0.40
KK9	0,78	0.70



**Slika VII-14. Prostorna raspodjela Hg u površinskom sloju morske vode u kanalu Sv. Ante u rujnu i prosincu 2020.**

## c) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) u vodi

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi) jedni su od najrasprostranjenijih tipova organskih zagađivala. Glavni putevi unošenja PAH-ova u okoliš su pirolitički procesi i upotreba nafte i njezinih derivata.

Analiza koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika u morskoj i slatkoj vodi na pilot lokaciji kanal Sv. Ante obavljena je u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije u Zdravstveno-ekološkom odjelu. Dobivene vrijednosti za ljetni period prikazane u Tablici VII-3a, a za zimski period u Tablici VII-3b.

**Tablica VII-3a. Koncentracije PAH-va ( $\mu\text{g/L}$ ) u vodi tijekom ljetnog razdoblja**

	KK1	KK2	KK4	KK5	KK6	KK7	KK8
Fluoranten	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010
Naftalen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)piren	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Benzo(b)fluoranten	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Benzo(k)fluoranten	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(h,g,i)perilen	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Indeno(1,2,3-cd)piren	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Acenaftilen	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Acenafen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Fluoren	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Fenantren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Antracen	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Piren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Krizen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Dibenzo(a,h)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020

**Tablica VII-3b. Koncentracije PAH-va ( $\mu\text{g/L}$ ) u vodi tijekom zimskog razdoblja**

	KK1	KK2	KK4	KK5	KK6	KK7	KK8
Fluoranten	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010
Naftalen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)piren	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Benzo(b)fluoranten	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Benzo(k)fluoranten	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(h,g,i)perilen	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050	<0,000050
Indeno(1,2,3-cd)piren	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	0,00043
Acenaftilen	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Acenafen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Fluoren	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Fenantren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Antracen	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050	<0,00050
Piren	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Benzo(a)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Krizen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020
Dibenzo(a,h)antracen	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020	<0,00020

## d) Koncentracija organske tvari u vodi

Voda je prikupljena vertikalnim crpcem u čiste polikarbonatne boce (Slika VII-13).

Uzorci za analizu su spremljeni u čiste kivete na nisku temperaturu i potom korišteni za mjerenje koncentracije ukupnog otopljenog ugljika (TOC) metodom visoko-temperaturne katalitičke oksidacije (Elementar, vario TOC<sup>®</sup> cube).



**Slika VII-13.** Uzorkovanje vode za potrebe određivanja koncentracija organske tvari

Kako bi se postigli što točniji rezultati, provedena je kalibracija poznatih koncentracija standardnih otopina:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  za anorganski ugljik te  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$  za organski ugljik. Provedena kalibracija i mjerenja su tri put replicirana, s injektiranim volumenom od 0,8 mL. Kao otapalo i "blank value" korištena je deionizirana ultrapure voda tipa 1 (Direct-Q<sup>®</sup> Water Purification System).

Dobiveni rezultati za ljetno uzorkovanje prikazani su u Tablici VII-4a za ljetni, i zimski period.

**Tablica VII-4. Koncentracija ukupne organske tvari (mg/L) za ljetno i zimsko uzorkovanje.**

Postaja	TOC (mg/L)	
	rujan 2020	prosinac 2020
KK1	1,2	1,2
KK2	1,2	1,2
KK4	1,2	1,2
KK5	2,6	1,6
KK6	2,8	1,8
KK7	2,8	1,8
KK8/1	2,6	1,6
KK8/2	2,6	1,6
KK8/3	2,6	1,6
KK8/4	2,6	1,6
KK9	2,6	1,6

## e) Koncentracije hranjivih soli u vodi

Koncentracija hranjivih soli (fosfata, amonijaka, nitrita, nitrata i silikata) određena je 20 uzoraka na morskoj postaji Martinska Instituta Ruđer Bošković iz Zagreba. Sva mjerenja obavljena su na spektrofotometru (Analytik Jena SPECORD 200) korištenjem kiveta od 1 cm. Sve korištene kemikalije su p.a. čistoće.

### **Određivanje fosfata**

Određivanje reaktivnog fosfora temelji se na metodi koju su predložili Strickli i Parsons (1968). Uzorak reagira s kompozitnim reagensom koji sadrži amonijev molibdat, askorbinsku kiselinu i kalijev antimonitartarat. Rezultirajući kompleks reducirana je *in situ* kako bi se dobila otopina plave boje, čija se apsorpcija mjeri spektrofotometrijski na valnoj dužini od 889 nm.

Reagensi:

- Amonijev heptamolibdat tetrahidrat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- Sulfatna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Askorbinska kiselina ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )
- Antimon kalijev tartarat ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2$ )
- Standardna otopina fosfata ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

### Postupak

Priprema kompozitnog reagensa koja se dobije miješanjem Amonijev heptamolibdat tetrahidrat, sulfatne kiseline, askorbinske kiseline i antimon kalijevog tartarata u omjeru 1 : 2.5 : 1 : 0.5. Iz standardna otopine fosfata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardna koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima.

Sam postupak određivanja fosfata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardna otopina i uzoraka gdje se na 4.5 mL slijepe probe, standardna otopina i uzoraka doda 4.5 mL svježe pripremljenog kompozitnog reagensa.

### **Određivanje amonijaka**

Određivanje amonijaka temelji se na mjerenju apsorpcije indofenola dobivenog reakcijom kod visokih pH između amonijaka, fenola i hipoklorita na valnoj dužini od 635 nm.

Reagensi:

- Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )
- Natrijev nitroprusid ( $\text{C}_5\text{FeN}_6\text{Na}_2\text{O}$ )
- Natrijev diklorizocijanurat dihidrat ( $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Natrijev citrat dihidrat ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

- Natrijev hidroksid (NaOH)
- Klorovodična kiselina (HCl)
- Etanol (EtOH)
- Natrij hipoklorit (NaClO)
- Amonij sulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

#### Postupak

Prije dodatka reagens u uzorak se dodaje otopina fenola nakon čega se dodaje kompozitni reagens sastavljen od natrijevog citrata i natrijev diklorizocijanurat dihidrata u omjeru 1 : 1. Iz standardna otopine amonijaka razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardna koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima. Sam postupak određivanja amonijaka sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardna otopina i uzoraka.

#### **Određivanje nitrata**

Metoda za određivanje bazira se na redukciji nitrata do nitrita pomoću V(III) gdje nastali nitrit reagira s Greiss reagensom (smjesa N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid s sulfanil amida). Absorbancija nastalog kompleksa mjeri se na valnoj dužini od 540 nm.

Reagensi:

- Kloridna kiselina (HCl)
- Vanadij (III) klorid (VCl<sub>3</sub>)
- N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>\*2HCl)
- Sulfanil amid (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)
- Natrij nitrat (NaNO<sub>3</sub>)

#### Postupak

Prije određivanja nitrata priprema se kompozitni reagens otapanjem soli vanadij (III) klorida u razrijeđenoj otopini HCl uz dodatak sulfanil amida i N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorida. Iz standardna otopine nitrata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardna koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima. Sam postupak određivanja nitrata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardna otopina i uzoraka.

#### **Određivanje nitrita**

Postupak određivanja nitrita temelji se na reakciji nitrita s Greiss reagensom (smjesa N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid s sulfanil amida). Absorbancija nastalog kompleksa mjeri se na valnoj dužini od 540 nm.



**Reagensi:**

- Natrij nitrit ( $\text{NaNO}_2$ )
- Kloridna kiselina ( $\text{HCl}$ )
- Octena kiselina
- N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorid ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ )
- Sulfanil amid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ )

**Postupak**

Prije određivanja nitrata priprema se kompozitni reagens otapanjem soli sulfanil amida i N-(1-naftil)etilendiamin dihidroklorida u razrijeđenoj otopini  $\text{HCl}$ . Iz standardne otopine nitrata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima. Sam postupak nitrata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardna otopina i uzoraka.

**Određivanje silikata**

Postupak određivanja silikata temelji se na formiranju  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  nakon čega slijedi redukcija Mo uz nastanak Mo kompleksa (heteropolymolybdate) čija se apsorpcija mjeri na valnoj dužini od 810 nm.

**Reagensi:**

- Natrijev heksafluorosilikat ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )
- Kloridna kiselina ( $\text{HCl}$ )
- Sulfatna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Amonij heptamolibdat tetrahidrat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- 4-(Metilaminofenol) hemisulfat
- Natrijev sulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )
- Oksalna kiselina ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )

**Postupak**

Prije određivanja silikata priprema se kompozitni reagens koji se sastoji od 4-(Metilaminofenol) hemisulfata, natrijevog sulfita, oksalne kiseline i sulfatne kiseline.

Iz standardne otopine silikata razrjeđenjem se napravi 4 do 5 standardnih koncentracija koje odgovaraju rasponu koncentracija očekivanih u uzorcima. Sam postupak određivanja silikata sastoji se u mjerenju najmanje dvije slijepe probe, standardnih otopina i uzoraka.

Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama VII-5ai VII-5b.

**Tablica VII-5a. Koncentracije hranjivih soli ( $\mu\text{g/L}$ ) ljetno uzorkovanje.**

Postaja	c ( $\text{PO}_4^-$ )	c ( $\text{NH}_4^+$ )	c ( $\text{NO}_2^-$ )	c ( $\text{NO}_3^-$ )	c ( $\text{SiO}_4^{2-}$ )
KK1	2,021	2,640	< LOQ*	6,640	8,023
KK2	8,489	2,859	< LOQ	1,210	6,521
KK4	8,894	0,916	< LOQ	1,047	4,024
KK5	10,51	2,420	< LOQ	1,344	3,923
KK6	5,255	1,723	< LOQ	2,148	4,353
KK7	5,255	0,953	< LOQ	2,840	2,455
KK8	12,13	5,719	< LOQ	1,346	2,556
KK9	4,447	4,546	< LOQ	2,062	0,894

\*<LOQ= ispod razine određivanja (below quantification limit)

**Tablica VII-5b. Koncentracije hranjivih soli ( $\mu\text{g/L}$ ) zimsko uzorkovanje.**

Postaja	c ( $\text{PO}_4^-$ )	c ( $\text{NH}_4^+$ )	c ( $\text{NO}_2^-$ )	c ( $\text{NO}_3^-$ )	c ( $\text{SiO}_4^{2-}$ )
KK1	7,308	1,748	< QL	9,281	3,153
KK2/1	6,394	11,667	< QL	9,346	2,967
KK2/4	1,827	1,997	< QL	3,727	0,279
KK3	8,221	0,658	< QL	2,092	3,180
KK4	7,764	9,522	4,742	6,139	3,160
KK5	9,135	3,745	< QL	1,898	2,951
KK6	10,505	1,816	5,002	2,534	3,154
KK7	5,938	1,124	< QL	2,172	3,145
KK8/1	6,851	1,226	5,192	5,494	3,058
KK8/4	3,197	1,805	< QL	0,970	0,135
KK 9	3,575	2,723	< QL	3,207	0,277

Prosječna vrijednost koncentracije nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) na svim istraživanim postajama iznosila je  $37,57 \pm 29,73 \mu\text{mol L}^{-1}$  s najvišom vrijednošću od  $107,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  koliko je izmjereno na postaji KK1. Široki raspon vrijednosti koncentracija određen je i za otopljeni silicij ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ):  $9,63 - 86,45 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; s prosječnom vrijednošću koncentracije od  $44,11 \pm 24,68 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Najviše vrijednosti koncentracije nitrata i otopljenog silicija izmjerene su na postaji KK1 te opadaju udaljavanjem od obale što je vjerojatno posljedica slabljenja utjecaja slatkovodnih dotoka rijeke Krke ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) te slabljenja antropogenog utjecaja udaljavanjem od obale ( $\text{NO}_3^-$ ). Prosječna vrijednost koncentracije otopljenog amonijaka ( $\text{NH}_4^+$ ) iznosila

je  $0,151 \pm 0,094 \mu\text{mol L}^{-1}$  a ortofosfata ( $\text{PO}_4^{3-}$ )  $0,075 \pm 0,035 \mu\text{mol L}^{-1}$ , što je unutar raspona vrijednosti određenog za prijelazne vode. Vrijednosti koncentracije nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ) na svim istraživanim postajama bile su ispod granica određivanja metode (<QL).

Minimalne, maksimalne i prosječne koncentracija hranjivih soli za zimsko uzorkovanje dane su u tablici VII-5c. Prosječna vrijednost koncentracije fosfata iznosila je  $6,71 \pm 2,6 \mu\text{g L}^{-1}$ . Najniža vrijednost koncentracije ortofosfata iznosila je  $1,83 \mu\text{g L}^{-1}$  (KK 2/4) a najviša  $10,50 \mu\text{g L}^{-1}$ ; koliko je izmjereno na postaji KK6. Niske vrijednosti otopljenog fosfora u skladu su s dosadašnjim spoznajama prema kojima su ortofosfati ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) limitirajući faktor primarne proizvodnje u Jadranu.

Vrijednosti koncentracije amonijaka bile su unutar raspona  $0,66 \mu\text{g L}^{-1} - 11,67 \mu\text{g L}^{-1}$  s prosječnom vrijednošću  $3,53 \pm 3,84 \mu\text{g L}^{-1}$ . Najniža vrijednost koncentracije otopljenog amonijaka određena je na postaji KK3, a najviša na postaji KK2/1 (tablica VII-6.).

**Tablica VII-5c.** Srednja vrijednost (AV), standardna devijacija (STD), najmanja (MIN) i najveća vrijednost (MAX) koncentracije hranjivih soli ( $\mu\text{g/L}$ ) za zimsko uzorkovanje.

Postaja	c ( $\text{PO}_4^-$ )	c ( $\text{NH}_4^+$ )	c ( $\text{NO}_2^-$ )	c ( $\text{NO}_3^-$ )	c ( $\text{SiO}_4^{4-}$ )
<b>AV</b>	6,71	3,53	4,98	4,37	2,52
<b>STD</b>	2,60	3,84	0,23	3,07	1,22
<b>MIN</b>	10,50	0,66	<LOQ*	0,97	0,13
<b>MAX</b>	1,83	11,67	5,19	9,35	3,18

\*<LOQ= ispod razine određivanja (below quantification limit)

Najviša vrijednost koncentracije nitrita -  $\text{NO}_2^-$  određena je na postaji KK 8/1 i iznosila je  $5,19 \mu\text{g L}^{-1}$ ; dok je, na većini istraživanih postaja, vrijednost koncentracije nitrita bila ispod vrijednosti granice određivanja (<QL): KK1, KK2/1, KK2/4, KK3, KK5, KK7 i KK8/4.

Široki rasponi vrijednosti koncentracija na istraživanim postajama određeni su za nitrata ( $0,97 \text{ mg L}^{-1} - 9,35 \text{ mg L}^{-1}$ ) i ortosilikate ( $0,13 \text{ mg L}^{-1} - 3,18 \text{ mg L}^{-1}$ ) s prosječnim vrijednostima od  $4,37 \pm 3,07 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\text{NO}_3^-$ ) i  $2,52 \pm 1,22 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). Najviše vrijednosti nitrata i ortosilikata određene su na postajama u blizini obala zaljeva što je vjerojatno posljedica većeg antropogenog unosa te jačeg utjecaja slatkovodnih dotoka rijeke Krke.

## f) Sanitarna kvaliteta mora

Kriteriji za ocjenjivanje kakvoće mora na plažama, kao i metode ispitivanja propisani su Uredbom o kakvoći mora za kupanje (NN 73/08), koja je usklađena sa Direktivom Europskog parlamenta 2006/7/EZ iz veljače 2006. godine o upravljanju kakvoćom voda za kupanje, Smjernicama za kakvoću mora za kupanje u Sredozemlju Mediteranskog akcijskog plana Ujedinjenih naroda za okoliš (UNEP/MAP) i kriterijima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO). Uredba propisuje standarde kakvoće mora za kupanje na plaži, granične vrijednosti mikrobioloških pokazatelja i druge značajke mora. U odnosu na raniju Uredbu o standardima kakvoće mora na morskim plažama (NN 33/96) granične vrijednosti nove Uredbe su više jer zadovoljavaju sigurnosne kriterije kakvoće vode namijenjene kupanju, sportu i rekreaciji koje se primjenjuju u zemljama Europske unije. Za potrebe ovog istraživanja obavljeno je ljetno i zimsko uzorkovanje, a rezultati su prikazani u Tablicama VII-6a i VII-6b.

**Tablica VII-6a. Podaci o sanitarnoj kvaliteti mora (ljetna sezona). CE - crijevni enterokoki, E.coli - Escherichia coli**

Postaja	P/O	Jačina	Smjer	KPU	KDU	Vrijeme	Vidljivo	CE/	E.coli/
		J/U	N/S/W/E	O/U/J	O/J/U	S/O	onečiš.	100ml	100ml
KK1	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KK2	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KK4	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KK5	O	-	-	O	O	S	NE	100	<100
KK6	O	-	-	O	O	S	NE	70	<100
KK7	O	-	-	O	O	S	NE	90	<100
KK8/1	O	-	-	O	O	S	NE	120	<100
KK8/2	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KK8/3	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KK8/4	O	-	-	O	O	S	NE	<60	<100
KK9	O	-	-	O	O	S	NE	<60	120

vjetar: prisutan (P) ili odsutan (O); jačina: jak (J) ili umjeren (U); smjer: sjeverni (N), južni (S), istočni (E), zapadni (W); Kiša dan prije uzorkovanja (KPU) i na dan uzorkovanja (KDU): odsutna (O), umjeren (U), jaka (J); Vrijeme: sunčano (S), oblačno (O); CE – crijevni enterokoki

**Tablica VII-6b. Podaci o sanitarnoj kvaliteti mora (zimska sezona). CE - crijevni enterokoki, E.coli - Escherichia coli**

Postaja	P/O	Jačina		Smjer		KPU	KDU	Vrijeme	Vidljivo	CE/ 100ml	E.coli/ 100ml
		J/U	N/S/W/E	O/U/J	O/J/U						
KK1	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 2	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 2/2	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 2/3	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 2/4	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 3	O	-	-	O	O	O	O	NE	70	<100	
KK 4	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 5	O	-	-	O	O	O	O	NE	100	<100	
KK 6	O	-	-	O	O	O	O	NE	70	<100	
KK 7	O	-	-	O	O	O	O	NE	100	<100	
KK 7/2	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 7/3	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 7/4	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 8	O	-	-	O	O	O	O	NE	70	<100	
KK 8/2	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 8/3	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 8/4	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 9	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	
KK 14	O	-	-	O	O	O	O	NE	<60	<100	

Kakvoća mora: **izvrsna**, **dobra**, **zadovoljavajuća**

## g) Zooplankton

Uzorci za analizu mrežnog zooplanktona prikupljeni su u ljetnoj (rujan) i zimskoj (Prosinac) sezoni 2020. na sedam postaja na istraživanom području. Uzorkovanje je obavljeno planktonskom mrežom gustoće tkanja svile 53  $\mu\text{m}$ , promjera otvora 0,2 m, okomitim potezima od dna do površine. Na svakoj postaji uzorkovalo se dvostrukim potezima. Uzorci su konzervirani u 2,5 % otopini neutraliziranog formaldehida. Za analizu uzoraka korištena je binokularna lupa Olympus SZX9. Pregledan je cijeli uzorak, a kvalitativni sastav zooplanktona određen je do razine viših taksona, osim za skupinu rakova veslonožaca (Copepoda), gdje je analiza obavljena do razine reda.

**Tablica VII-7a.** Kvalitativni i kvantitativni sastav mrežnog zooplanktona (jed.  $\text{m}^{-3}$ ) na istraživanom području u rujnu 2020.

Postaja Dubina (m)	KK1	KK2	KK4	KK5	KK6	KK7	KK8
HYDROMEDUSAE	0	22	0	0	0	15	0
SIPHONOPHORAE	0	0	0	0	0	29	0
CLADOCERA	245	609	756	331	451	349	211
COPEPODA							
Calanoida nauplii	10	89	33	102	20	58	37
Calanoida	500	731	575	713	823	786	447
Poecilostomatoida	137	155	99	153	235	58	87
Cyclopoida	1999	2559	2120	1146	1058	1631	1019
Harpacticoida	69	188	230	76	176	73	37
APPENDICULARIA	127	144	197	306	196	218	199
LARVAE							
Bivalvia	69	33	115	102	20	116	149
Gastropoda	0	0	33	25	0	58	0
Cirripedia	88	166	131	255	98	247	112
Decapoda	0	22	33	0	0	15	12
Echinodermata	0	0	33	51	39	29	25
Pisces ova/larve	0	11	6	0	0	2	0
<b>Ukupno</b>	<b>3244</b>	<b>4747</b>	<b>4428</b>	<b>3338</b>	<b>3217</b>	<b>3700</b>	<b>2399</b>

Rezultati za ljetno uzorkovanje dani su u Tablici VII-7. Najveće abundancije ukupnog mrežnog zooplanktona na istraživanom području zabilježene su na postajama KK2 (4.747 jed./ $\text{m}^3$ ) i KK4 (4.428 jed./ $\text{m}^3$ ), dok je najmanja gustoća populacije ukupnog zooplanktona bila na postaji KK8 (2.399 jed./ $\text{m}^3$ ). Općenito uzevši, vrijednosti abundancije ukupnog zooplanktona nisu bitno varirale na svim istraživanim postajama. Gustoća populacija mrežnog zooplanktona na cijelom istraživanom području bila je znatno

niža u zimskom nego ljetnom periodu (Tablica VII-7b). Najveće abundancije ukupnog mrežnog zooplanktona na istraživanom području zabilježene su na postajama KK4 (1.055 jed./m<sup>3</sup>) i KK9 (1.019 jed./m<sup>3</sup>), dok je najmanja gustoća populacije ukupnog zooplanktona bila na postajama KK5 (226 jed./m<sup>3</sup>) i KK9 (367 jed./m<sup>3</sup>) (Tablica VII-7b).

**Tablica VII-7b.** Kvalitativni i kvantitativni sastav mrežnog zooplanktona (jed. m<sup>-3</sup>) na istraživanom području u prosincu 2020.

Postaja	KK1	KK2	KK4	KK5	KK7	KK8	KK9
Dubina (m)	37,6	37,0	28,7	32,0	33,0	33,7	41,0
HYDROMEDUSAE	6	3	9	0	12	0	1
SIPHONOPHORAE	24	7	1	4	15	2	2
CLADOCERA	264	93	124	44	131	174	56
COPEPODA							
Copepoda nauplii	78	21	53	4	104	38	12
Calanoida	163	231	399	64	266	204	127
Poecilostomatoida	21	48	71	20	35	60	28
Cyclopoida	281	334	204	36	100	45	22
Harpacticoida	85	65	107	12	120	106	40
PTEROPODA	0	0	0	0	0	8	3
CHAETOGNATHA	3	0	2	4	4	8	9
APPENDICULARIA	27	10	9	6	42	30	25
TUNICATA	2	0	0	0		0	0
LARVAE							
Bivalvia	30	14	22	8	8	23	6
Gastropoda	3	3	9	1	12	15	0
Polychaeta	0	0	0	4	15	1	6
Cirripedia	14	3	27	16	0	0	22
Decapoda	1	3	0	0	0	0	1
Echinodermata	12	14	18	4	8	8	3
Pisces ova/larve	6	0		0	0	8	3
<b>Ukupno</b>	<b>1019</b>	<b>850</b>	<b>1055</b>	<b>226</b>	<b>872</b>	<b>729</b>	<b>367</b>

## h) Fitoplankton

### Uvod

Fitoplanktoni su jednostanični autotrofni i miksotrofni organizmi koji lebde u vodenom stupcu. Razvijaju se u eufotičkoj zoni, gdje uz pomoć sunčeve svjetlosti kroz proces fotosinteze izgrađuju novu organsku tvar. Riječ je o primarnim proizvođačima organske tvari, čija ukupna godišnja neto proizvodnja iznosi između  $15 \times 10^9$  i  $18 \times 10^9$  tona ugljika te su temelj su života u moru. Dinoflagelati su uz dijatomeje najvažniji predstavnici mikrofitoplanktona, ali i nanofitoplanktona. Poznato je oko 2000 recentnih vrsta koje su raspoređene u jedan razred i 8 redova. Naseljavaju morske, slatke i brakične vode. Pretežno su planktonski, iako su poznati i bentoski predstavnici. Najzastupljeniji su u toplim morima, a u temperiranim su morima brojniji u toplijem dijelu godine. Dinoflagelati su većinom jako dobri plivači kojima su svojstvene dnevne vertikalne migracije. Danju su stanice blizu površine, gdje se koriste svjetlosnom energijom za fotosintezu. Noću stanice migriraju u dublje slojeve, gdje upijaju i skladište višak hranjivih soli. Dijatomeje (alge kremenjašice) su jednostanični autotrofni organizmi koji žive pojedinačno ili u kolonijama. Nalazimo ih u moru, bočatoj i slatkoj vodi te u vlažnoj zemlji. Postoje planktonski oblici i oni koji žive na substratu ili su za njega pričvršćeni. Dijatomeje nemaju bičeve, lebde u vodi i u potpunosti ovise o horizontalnom i vertikalnom gibanju vodenih masa.

Karakteristični predstavnici određenih ekosustava i njihova abundancija mogu govoriti puno o tipu vode (morska, slatka ili bočata), kvaliteti (toksične vrste), produktivnosti, stupnju trofije (eutrofan, oligotrofan ili mezotrofan vodeni stupac) i slično. Zbog svoje važnosti kao primarnog proizvođača u morskoj hranidbenoj mreži, središnje uloge u procesima morskog ekosustava i brze reakcije na promjene hranjivih tereta i uvjeta okoline, fitoplankton je jedan od bitnih bioloških elemenata koji se razmatraju u Okvirnoj direktivi o vodama (WFD).

### Materijali i metode

Uzorci morske vode za morfološku analizu fitoplanktona prikupljeni su tijekom ljetne sezone 2020. godine na 7 lokaliteta (KK 1, KK 2, KK 4, KK 5, KK 6, KK 7 i KK 8) u šibenskom zaljevu prema standardnim metodama uzorkovanja. Na istim postajama prikupljeno je 7 uzoraka i tijekom zimske sezone. Prikupljeni uzorci su fiksirani otopinom neutraliziranog formaldehida te korišteni za karakterizaciju fitoplanktonske zajednice. Na svakom lokalitetu prikupljeno je 400 ml morske vode. Poduzorci od 50 ml sedimentirani su 24 sata u komoricama za sedimentaciju. Abundancija stanica određena je brojanjem stanica inverznim mikroskopom Zeiss Axio Observer metodom prema Utermöhl (1958). Stanice su se brojale po probnim poljima i transektima. Prvo su se brojale stanice veličine  $220\mu\text{m}$  u pola transekta na povećanju od  $400\times$ .

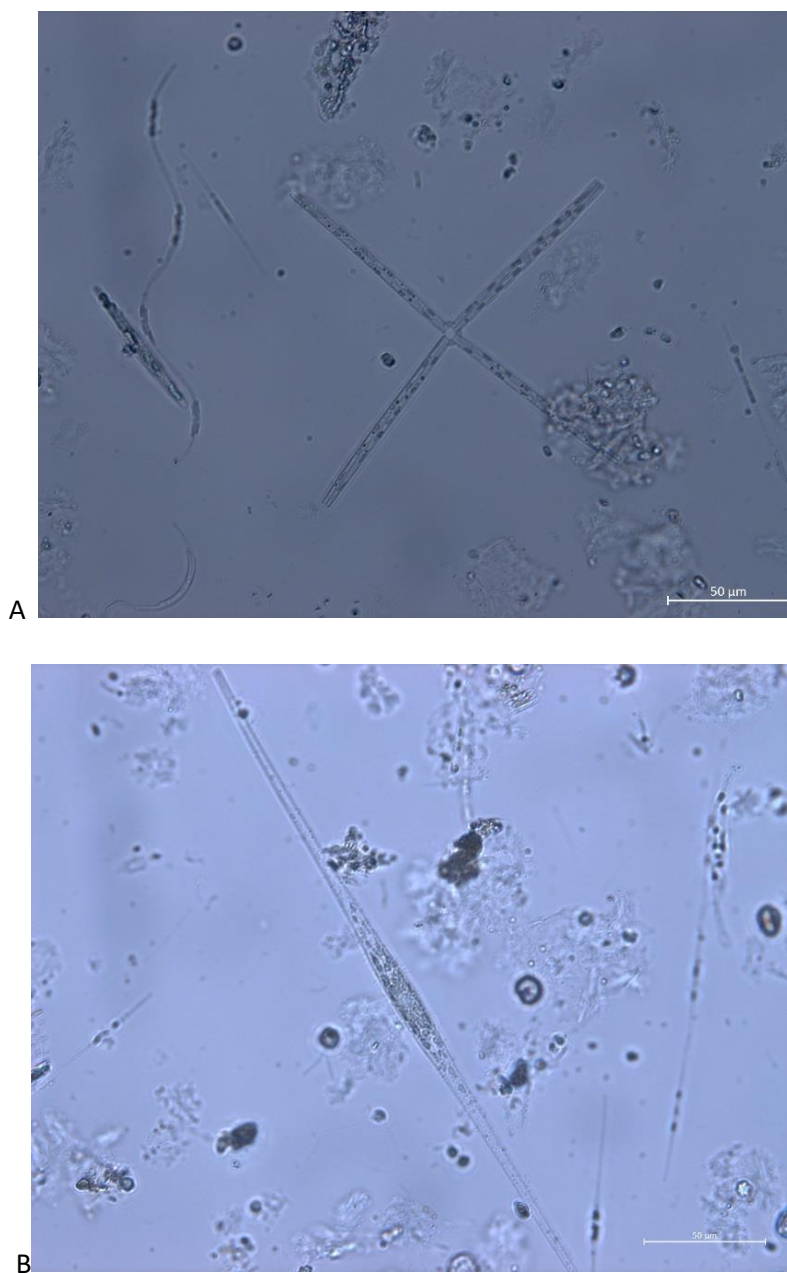


Brojne nanoplanktonske stanice brojale su se odabranim probnim poljima na povećanju od 400× (dinoflagelati nano frakcije, kriptofita, zeleni flagelati). Potom su pregledani transekti na povećanju 200× i pomoću faznog kontrasta gdje su brojane stanice mikroplanktona. Nakon toga su na povećanju 100× pregledavane obje polovice dna komorice i na taj su se način brojale velike stanice male abundancije. Vrste mikrofitoplanktona koje su se pojavljivale u velikom broju, su izbrojane metodom nasumce odabranih probnih polja pod povećanjem 200×. Točnost brojanja ovom metodom iznosi  $\pm 10$  %. Tako dobivene vrijednosti preračunate su u broj stanica po litri morske vode s različitim faktorima konverzije te analizirane u programu Excel.

### **Struktura zajednice fitoplanktona**

Zajednica fitoplanktona istraživana u tijekom ljetne sezone u šibenskom zaljevu obuhvatila je sedam postaja površinskih voda. Ukupno je zabilježeno 22 taksona fitoplanktona iz porodica Bacillariophyceae, Dinophyceae, Chrysophyceae, Prymnesiophyceae i Chlorophyceae. Najveći broj taksona zabilježen je u porodici Bacillariophyceae s ukupno 10 taksona. Najveći ukupni broj stanica po litri zabilježen je na lokalitetima KK 4 i KK 7, dok je najmanji na lokalitetu KK 8. Najveći broj taksona zabilježen je na lokalitetu KK 6, dok je najmanji na lokalitetu KK 5.

Taksonomski sastav fitoplanktona u tijekom ljetne sezone na istraživanom području prikazan je u Tablici VII-8 s učestalosti pojavljivanja te maksimalnim brojem stanica po litri po zabilježenom taksonu. S obzirom na učestalost pojavljivanja taksona u zajednici fitoplanktona, dominantni taksoni u tijekom ljetne sezone su iz porodice Chryophyceae (Nanoplankton i Rhodomonas sp.) i Bacillariophyceae (Pseudo-nitzschia sp.) (Slika VII-14).

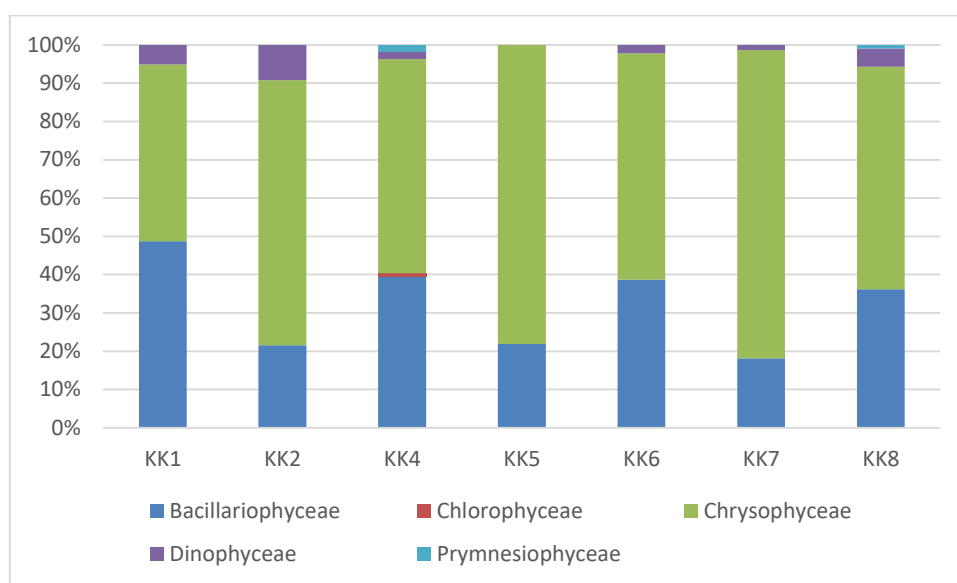


**Slika VII-14** Prikaz zajednice fitoplanktona na povećanju 400x zabilježenu na lokalitetu KK 6 (A, B).

**Tablica VII-8** Taksonomski sastav fitoplanktona na području šibenskog zaljeva tijekom ljetne sezone (Fr-učestalost pojavljivanja; Max-maksimalan broj stanica po litri).

Taxa	Fr %	Max (stanica/L)
<b>Bacillariophyceae</b>		
<i>Bleakeleya notata</i> (Grunow) Round	57.14	92007
<i>Chaetoceros</i> sp.	71.43	32712
<i>Cyclotella</i> sp.	42.86	54520
<i>Guinardia striata</i> (Stolterfoth) Hasle	14.29	4543
<i>Leptocylindrus danicus</i> Cleve	28.57	13629
<i>Navicula</i> sp.	42.86	13630
<i>Nitzschia</i> sp.	28.57	9086
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp.	100.00	286244
<i>Synedra</i> sp.	14.29	13629
<i>Thalassionema</i> sp.	57.14	36344
<b>Chlorophyceae</b>		
<i>Pyramimonas</i> sp.	14.29	10223
<b>Chrysophyceae</b>		
<i>Chroomonas</i> sp.	28.57	99297
<i>Dictyocha fibula</i> Ehrenberg	14.29	3407
Nanoplankton	100.00	940470
<i>Rhodomonas</i> sp.	100.00	75933
<b>Dinophyceae</b>		
<i>Gonyaulax</i> sp.	28.57	4543
<i>Gymnodinium</i> sp.	42.86	13630
<i>Gyrodinium</i> sp.	71.43	13630
<i>Prorocentrum</i> sp.	28.57	13630
<i>Protoberidinium</i> sp.	28.57	6815
<i>Pyrophacus</i> sp.	28.57	13628
<b>Prymnesiophyceae</b>		
<i>Rhabdosphaera</i> sp.	28.57	20446

Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) prikazan je na Slici VII-15. Prema broju stanica po litri najzastupljenija porodica bila je *Chrysophyceae* u svim lokalitetima, osim u lokalitetu KK 1 gdje su podjednako bile zastupljene *Chrysophyceae* s porodicom *Bacillariophyceae*.



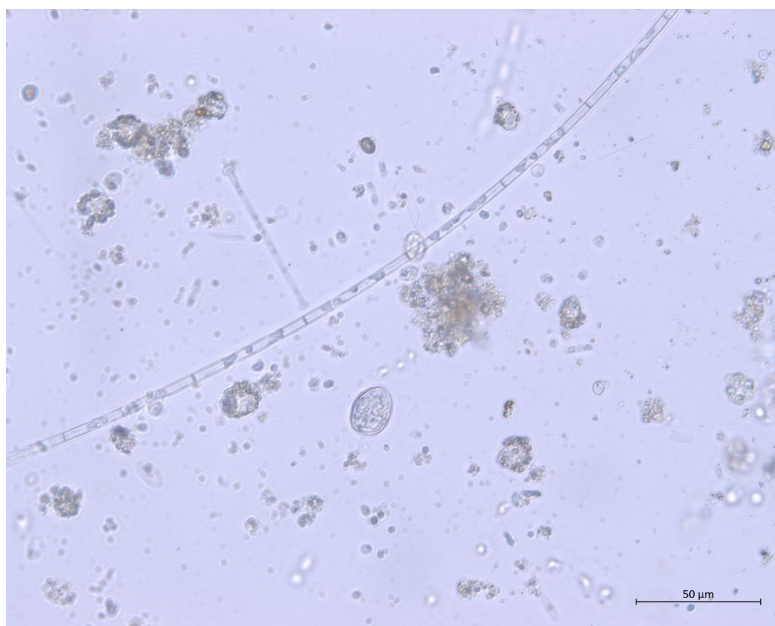
**Slika VII-15** Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica (%) po litri

Zajednica fitoplanktona istraživana u prosincu u šibenskom zaljevu obuhvatila je sedam postaja površinskih voda. Ukupno je zabilježeno 28 taksona fitoplanktona iz porodica Bacillariophyceae, Dinophyceae, Chrysophyceae i Chlorophyceae. Najveći broj taksona zabilježen je u porodici Bacillariophyceae s ukupno 20 taksona. Najveći ukupni broj stanica po litri zabilježen je na lokalitetu KK 1 (Slika VII-15), dok je najmanji na lokalitetu KK 9. Najveći broj taksona zabilježen je na lokalitetu KK 1 i KK 2, dok je najmanji na lokalitetu KK 7.

Taksonomski sastav fitoplanktona u prosincu na istraživanom području prikazan je u Tablici VII-9 s učestalosti pojavljivanja te maksimalnim brojem stanica po litri po zabilježenom taksonu. S obzirom na učestalost pojavljivanja taksona u zajednici fitoplanktona, dominantni taksoni u prosincu su iz porodice Bacillariophyceae (*Chaetoceros* sp., *Cyclotella* sp.) i Chryophyceae (Nanoplankton).

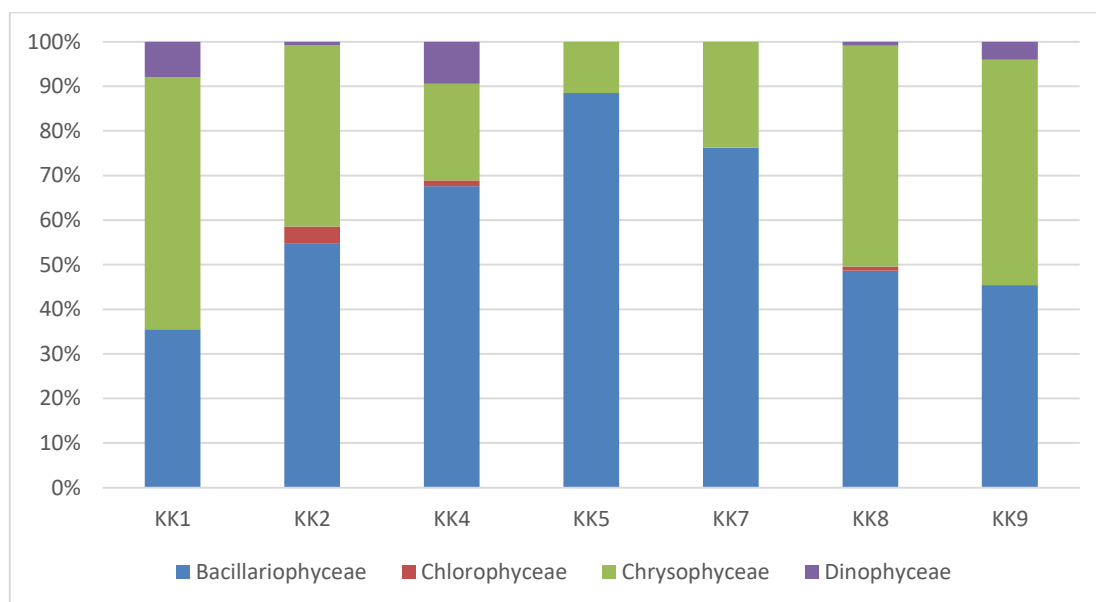
Tablica VII-9 Taksonomski sastav fitoplanktona na području šibenskog zaljeva u prosincu (Fr-učestalost pojavljivanja; Max-maksimalan broj stanica po litri).

Taxa	Fr %	Max (stanica/L)
<b>Bacillariophyceae</b>		
<i>Achnantes</i> sp.	14.29	9086
<i>Amphiprora decussata</i> Grunow	14.29	8178
<i>Amphora</i> sp.	14.29	4543
<i>Bleakeleya notata</i> (Grunow) Round	42.86	20446
<i>Chaetoceros</i> sp.	100.00	204460
<i>Chaetoceros vixvisibilis</i> Schiller	14.29	8178
<i>Cocconeis scutellum</i> Ehrenberg	14.29	4089
<i>Cyclotella</i> sp.	100.00	310764
<i>Cylindrotheca closterium</i> (Ehrenberg) Reimann & J.C.Lewin	14.29	3717
<i>Dictyocha fibula</i> Ehrenberg	14.29	4089
<i>Diploneis</i> sp.	14.29	4089
<i>Fragilaria</i> sp.	28.57	102230
<i>Leptocylindrus danicus</i> Cleve	85.71	54520
<i>Licmophora</i> sp.	14.29	4543
<i>Navicula</i> sp.	85.71	122670
<i>Nitzschia</i> sp.	28.57	16356
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp.	71.43	155382
<i>Skeletonema</i> sp.	28.57	68145
<i>Thalassionema nitzschioides</i> (Grunow) Mereschkowsky	28.57	18172
<i>Thalassiosira</i> sp.	28.57	13630
<b>Chlorophyceae</b>		
<i>Crucigenia</i> sp.	28.57	13630
<i>Pyramimonas</i> sp.	28.57	11151
<b>Chrysophyceae</b>		
Nanoplankton	100.00	858690
<i>Rhodomonas</i> sp.	71.43	163560
<b>Dinophyceae</b>		
<i>Gymnodinium</i> sp.	14.29	8178
<i>Gyrodinium</i> sp.	57.14	106314
<i>Prorocentrum</i> sp.	28.57	8178
<i>Protoperidinium</i> sp.	14.29	8178



**Slika VII-15** Prikaz zajednice fitoplanktona na povećanju 400x zabilježenu na lokalitetu KK 1 u prosincu.

Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) u prosincu prikazan je na Slici VII-16



**Slika VII-16** Zastupljenost fitoplanktonskih skupina s obzirom na broj stanica po litri (%) u prosincu.

## i) Obrada, analiza, interpretacija i vizualizacija prikupljenih podataka

Salinitet se u ljetnom periodu u površinskom sloju mora kretao u rasponu od 31 do 35 što je i očekivano za ovo područje, dok je u zimskom periodu bio znatno niži (u rasponu od 5 do 25) zbog većeg protoka rijeke Krke. Niži saliniteti u površinskom sloju posljedica su miješanja morske vode sa slatkom vodom rijeke Krke. Zbog nižeg protoka Krke koji je uobičajen za ljetni period, kad je površinski salinitet dostigao vrijednosti iznad 31, dok je u zimskom periodu pao na 5.

Izmjerene vrijednosti temperature vode su u rasponu od 21 do 23 °C za ljetni, odnosno 12 do 19 °C za zimski period. Temperatura vode i njena raspodjela po dubini je očekivana za oba perioda. Za oba perioda uočen je blagi porast temperature do područja halokline, a zatim ponovni pad, što je uobičajeno za estuarij rijeke Krke.

Koncentracije otopljenog kisika su bile u rasponu od 98 do 115 % za ljetni period, odnosno 75 do 115% za zimski period. U ljetnom period raspon zasićenosti kisikom je u očekivanim okvirima dobro oksičnog sustava, dok je za zimski period uočen blagi pad zasićenosti na dubini ispod halokline kao posljedica razgradnje prirodne organske tvari. Karakteristični porasti koncentracije otopljenog kisika uočeni su u području halokline, slično kao i za klorofil-*a*.

Razine koncentracija metala su u očekivanim granicama za priobalno more i znatno su ispod granice prema uredbi o standardu kakvoće voda (NN 96/19) za prosječnu godišnju koncentraciju (PGK). Izmjerene koncentracije su niže u zimskom nego u ljetnom periodu, što je i očekivano i u skladu s prethodnim saznanjima o kretanju koncentracija metala u tragovima u ovom području (Cindrić et al., 2015). Naime, u ljetnom periodu nešto više koncentracije metala posljedica su intenzivnijih aktivnosti na moru (nautički turizam), te uz manji protok rijeke Krke, pojedini metali imaju blago povišenu koncentraciju na postaji KK2.

U zimskom periodu kada je protok Krke znatno veći, koncentracije su niže jer je za većinu metala koncentracija u rijeci Krki niža nego u morskoj vodi (Cindrić et al., 2015). Vertikalne raspodjele koncentracija metala po dubini odražavaju konzervativni karakter, odnosno uglavnom s između vrijednosti na površini i u donjem morskom sloju. Može se zaključiti da su koncentracije metala uglavnom niske i na razini obalnog područja sednjeg Jadrana, unatoč blizini grada Šibenika i aktivnosti na moru.

Koncentracije PAH-ova u vodenom stupcu izrazito su niske i ispod su granice određivanja te ne predstavljaju problem stalnog onečišćenja, osim u slučaju iznenadnih zagađenja prouzrokovanim havarijom na moru i izlivanja nafter i njezinih derivata.

Koncentracije ukupne organske tvari (TOC) su u rasponu karakterističnom za oligotrofno područje i uglavnom su se kretale u rasponu do 1,2 do 2,8 mgC/L. Maksimalno zabilježena vrijednost TOC-a je iznosila 2,8 mg/L, što je u očekivanim granicama za čiste vode u ljetom periodu i povećane primarne produkcije.

Niske vrijednosti koncentracije otopljenih fosfata, amonijaka i nitrita u ljetnom periodu posljedica su stratificiranosti vodenog stupca što je u skladu s dosadašnjim spoznajama i rezultatima istraživanja u područjima estuarija, prema kojima dolazi do pojave stratifikacije vodenog stupca tijekom ljetne sezone, osiromašnja površinskog sloja hranjivim solima te obogaćenja pridnenog sloja. Uočene povišene vrijednosti nitrata u površinskom sloju vjerojatno su posljedica pojačanog antropogenog unosa u obalnom području što potvrđuje i smanjenje koncentracije nitrata udaljavanjem od obala. Dobiveni rezultati upućuju na to da, u istraživanom razdoblju, nije došlo do značajnijeg pada temperature atmosfere koje bi uzrokovalo hlađenje površinskog sloja, vertikalno miješanje vodenog stupca te posljedično, „uzdizanje“ (*engl.* upwelling) hranjivih soli iz pridnenog sloja. Pojava „uzdizanja“ hranjivih soli iz pridnenog u više slojeve vodenog stupca glavni je pokretač primarne proizvodnje u moru pa se može zaključiti da u istraživanom razdoblju još nije došlo do jesenske cvatnje fitoplanktona.

Utvrđene vrijednosti koncentracije istraživanih hranjivih soli dušika, fosfora i silicija za zimski period na većini postaja u skladu su s rezultatima drugih istraživanja u području prijelaznih voda, te upućuju na dobru vertikalnu izmiješanost vodenog stupca što je karakteristično za razdoblje nakon „upwellinga“ i jesenske cvatnje fitoplanktona.

Ukoliko se dobiveni rezultati usporede s graničnim vrijednostima kategorija ekološkog stanja za osnovne fizikalno kemijske pokazatelje u prijelaznim vodama (*Uredba o standardu kakvoće voda - NN 96/2019*) uočava se vrlo dobro (referentno) stanje na većini istraživanih postaja.

S obzirom na koncentracije ortofosfata, vrlo dobro (referentno) stanje postignuto je na svim postajama osim na postaji KK6 gdje je utvrđeno dobro ekološko stanje.

Ukupna koncentracija otopljenih anorganskih spojeva dušika ( $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ) na većini istraživanih postaja odgovara vrlo dobrom odnosno dobrom stanju; dok je na postaji KK2/1, koncentracija ovog pokazatelja neznatno viša od granične vrijednosti utvrđene za dobro ekološko stanje pa se može zaključiti da je u istraživanom području tijekom prosinca postignuto vrlo dobro (referentno), odnosno dobro ekološko stanje.

Prema rezultatima sanitarne kvalitete mora, a temeljem obje Uredbe o kvaliteti vode i mora za kupanje većina ispitanih uzoraka se može okarakterizirati kao izvrsna ili dobra, dok je jedino na postaji KK-8 utvrđeno da je voda tek zadovoljavajuće kvalitete zbog prisutnosti crijevnih enterokoka.



Kvalitativni sastav mrežnog zooplanktona za ljetni period uobičajen je za zaljevsko područje istočnog dijela srednjeg Jadrana, uz dominaciju rakova veslonožaca (Copepoda), među kojima se, na svim postajama, posebno ističe red Poecilostomatoida. Od ostalih skupina veće vrijednosti abundancije postižu rakovi rašljoticalci (Cladocera), apendikularije (Appendicularia) te ličinački stadiji rakova vitičara (Cirripedia) i školjkaša (Bivalvia). Gustoća populacija mrežnog zooplanktona na cijelom istraživanom području bila je znatno niža u zimskom nego ljetnom periodu. Kvalitativni sastav za zimsko uzorkovanje također je uobičajen za zaljevsko i kanalsko područje istočnog dijela srednjeg Jadrana. Najbrojnija skupina su bili rakovi veslonošci (Copepoda), uz dominaciju redova Calanoida i Cyclopoida. Od ostalih planktonskih skupina veće vrijednosti abundancije zabilježene su među rakovima rašljoticalcima (Cladocera) i repašima (Appendicularia), dok od meroplanktonskih oblika veću brojnost postižu ličinački stadiji rakova vitičara (Cirripedia) i školjkaša (Bivalvia).

Zajednica fitoplanktona istraživana u tijekom ljetne sezone u šibenskom zaljevu obuhvatila je sedam postaja površinskih voda. Ukupno je zabilježeno 22 taksona fitoplanktona iz porodica Bacillariophyceae, Dinophyceae, Chrysophyceae, Prymnesiophyceae i Chlorophyceae. Najveći broj taksona zabilježen je u porodici Bacillariophyceae s ukupno 10 taksona. Prema broju stanica po litri najzastupljenija porodica bila je *Chrysophyceae* u svim lokalitetima, osim u lokalitetu KK 1 gdje su podjednako bile zastupljene *Chrysophyceae* s porodicom *Bacillariophyceae*.

Tijekom zimske sezone prema broju stanica po litri najzastupljenija porodica bila je *Bacillariophyceae* u lokalitetima KK2, KK4, KK5 i KK7, dok je su lokalitetima KK 1, KK8 i KK9 podjednako bile zastupljene *Chrysophyceae* s porodicom *Bacillariophyceae*.

## Conclusion

Based on a detailed bathymetric map of the pilot area of the St. Anthony's Channel, sediment sampling locations were selected by applying the multicriteria analysis. Sampling was performed by using gravity corer. Sediment was classified based on samples characteristics, bottom hardness and morphometric criteria using object-oriented analyses. A bottom hardness model was developed and presented graphically. Survey of benthic communities were performed on three transects, and the occurrence of *Posidonia oceanica* seagrass habitat was investigated.

Sediment is a sensitive indicator for monitoring pollutants in the marine environment because in all aquatic ecosystems sediment is the final repository of pollutants that enter a water system. Redox potential and pH were measured in sediment columns in the field, while in the laboratory several different analyses were performed, including microbiological analysis, the grain size analysis, measurement of the concentrations of PAH, toxic metals, TBT and organic matter and determination of the activities of radionuclides. The obtained results of sediment analysis indicate that part of the sediments in the past was under a significant negative anthropogenic impact. However, due to the current position of pollutants in the sediment, no negative impact on biota is expected.

During the summer and winter seasons physicochemical parameters were measured in the St. Anthony's Channel by using a multiparameter CTD probe. Seawater samples were collected in both seasons and concentrations of toxic metals, organic matter, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and nutrients were measured in the laboratory. Moreover, sanitary quality of the sea was examined and characterized as excellent and good. The condition of phyto- and zooplankton was also seasonally examined, and results corresponded to those reported for the coastal belt of the Adriatic Sea.

## Bibliography

- ✓ ALFA-TEST, Procjena rizika od velikih nesreća za grad Šibenik, 2018, 182 str
- ✓ Alexander, D. E., (1999): Bioaccumulation, bioconcentration, biomagn.. Environmental Geology 38, 3-44.
- ✓ Bakke, T., Källqvist, T., Ruus, A., Breedveld, G.D. i Hylland, K. (2010): Development of 532 sediment quality criteria in Norway. Journal of Soils and Sediments, 10, 172-178.
- ✓ Barišić, D., Vertačnik, A., Lulić, S., Mihelčić, G., Sondi, I., Juračić, M., Prohić, E. i Crmarić, R. (1996): Radiological characteristics of recent marine sediments of the Adriatic sea. International Seminar on the Use of Isotope Techniques in Marine Environmental Studies. Athens, Greece, IAEA-SR-194/8.
- ✓ Barišić, D., Lulić, S. i Miletić, P. (1992): Radium and Uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters, Water Research, 26, 5, 607-611.
- ✓ Belamarić, G., Kurtela Ž. i Bošnjak R., (2016) Procjena rizika pomorske nezgode za akvatorij luke Šibenik, Naše more, 63, 87-97.
- ✓ Bianchi, T.S. (2007): Biogeochemistry of estuaries. Oxford University Press New York, 706 str.
- ✓ Bilinski, H., Kwokal, Ž. i Branica, M. (1996): Formation of some manganese minerals from ferromanganese factory waste disposed in the Krka River Estuary. Water Research, 30, (3), 490-500.
- ✓ Bonacci, O. i Ljubenković, I. (2005): Nove spoznaje o hidrologiji rijeke Krke. Hrvatske Vode, 13, 52, 265-281.
- ✓ Bogner, D. (2001): Površinski sedimenti i sedimentacija na dijelu sjevernojadranskog Hrvatskog šelfa, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 203 str.
- ✓ Bogner, D., Ujević, I., Zvonarić, T. i Barić, A. (2004): Distribution of selected trace metals in coastal surface sediments from the middle and south adriatic sea. Fresenius Environmental Bulletin, 13, 1281-1287.
- ✓ Branica, M., Kwokal, Ž., Peharec, Ž., Martinčić, D., Pižeta, I. i Zelić, M. (1989): Trace metal speciation along a vertical profile of the Krka river estuary. Abstract of the 1st Int. Symp. On Small Estuaries, Primošten, Yugoslavia, May 21-27, 46-47.
- ✓ Burton Jr, G.A. (2002): Sediment quality criteria in use around the world. Limnology, 3, 65-76.
- ✓ Cabioch, J., Floch, J-Y., Le Toquin, A., Boudouresque, C-F., Meinesz, A., Verlaque, M. (1992) Guide des Algues des Mers d'Europe. Delachaux et Niestlé. 1-232.

- ✓ Calvo, J. C. C. (1995) El Ecosistema Marino Mediterráneo. Guía de su Flora y Fauna. Equipo de Diseño. La Luna de Madrid S. A. 1-797.
- ✓ Cindrić, A.-M., Garnier, C., Oursel, B., Pižeta, I. i Omanović, D. (2015): Evidencing the natural and anthropogenic processes controlling trace metals dynamic in a highly stratified estuary: The Krka River estuary (Adriatic, Croatia). *Marine Pollution Bulletin*, 94, 199-216.
- ✓ Cindrić, A.-M., Cukrov, N., Durrieu, G., Garnier, C., Pižeta, I., Omanović, D. (2017): Evaluation of discrete and passive sampling (Diffusive Gradient in Thin films - DGT) approach for the assessment of trace metal dynamics in marine waters – a case study in a small harbor.
- ✓ Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., Gordon, et al., 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 383, 495–501.
- ✓ Cuculić, V., Cukrov, N., Barišić, D. i Mlakar, M. (2006): Uranium in sediments, mussels (*Mytilus sp.*) and seawater of the Krka river estuary. *J. Environ. Radioactivity*, 59, 59-70.
- ✓ Cukrov, N., Barišić, D. i Branica, M. (2004): Content of the  $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$  &  $^{137}\text{Cs}$  in the recent sediments of the Krka river estuary, 37<sup>th</sup> CIESM CONGRESS (Barcelona, 7-11 June 2004), 20.
- ✓ Cukrov, N., Barišić, D. (2006): Spatial Distribution of  $^{40}\text{K}$  and  $^{232}\text{Th}$  in Recent Sediments of the Krka River Estuary. *Croatica chemica acta*. 79, 1; 115-118.
- ✓ Cukrov, N., Barišić, D., Juračić, M. (2007): Calculated Sedimentation Rate in the Krka River Estuary Using Vertical Distribution of  $^{137}\text{Cs}$ , 38<sup>th</sup> CIESM congress proceedings. Istanbul: CIESM, 81-81.
- ✓ Cukrov, N., Frančičković-Bilinski, S., Mikac, N., Roje, V. (2008): Natural and anthropogenic influences recorded in sediments from the Krka river estuary (Eastern Adriatic coast), evaluated by statistical methods. *Fresenius Environmental Bulletin*. 17, 7A; 855-863.
- ✓ Cukrov, N., Mlakar, M., Cuculić, V., Barišić, D., (2009) Origin and transport of  $^{238}\text{U}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in riverine, estuarine and marine sediments of the Krka River, Croatia. *Journal of environmental radioactivity*. 100, 6; 497-504.
- ✓ Cukrov, N., Frančičković-Bilinski, S., Hlača, B. i Barišić, D. (2011): A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 154-167.
- ✓ Cukrov, Nu., Doumandji, N., Garnier, C., Tucaković, I., Dang, D.H., Omanović, D. i Cukrov, Ne. (2020): Anthropogenic mercury contamination in sediments of Krka River estuary (Croatia). *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 7628–7638.
- ✓ Dayan, A. D., Paine, A. J., (2001): Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000. *Human & experimental toxicology* 20, 439-451.

- ✓ Di Toro, D. M., Allen, H. E., Bergman, H. L., Meyer, J. S., Paquin, P. R., Santore, R. C., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 20, 2383-2396.
- ✓ Duce, R. A. (1986): The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus, and iron species on marine biological productivity., p. 497-529. In P. Buat-Ménard [ed.], *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*. Springer.
- ✓ Duffus, J. H., (2002): "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry* 74, 793-807.
- ✓ Duran, I., Beiras, R., (2013): Ecotoxicologically based marine acute water quality criteria for metals intended for protection of coastal areas. *Sci. Total Environ.* 463, 446-453.
- ✓ EKO-MONITORING d.o.o. (2017). *Elaborat zaštite okoliša za ocjenu o potrebi procjene utjecaja zahvata na okoliš rekonstrukcija, sanacija i dogradnja kupališta Jadrija, Grad Šibenik*. Varaždin: Grad Šibenik.
- ✓ EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša d.o.o. (2019). *ELABORAT ZAŠTITE OKOLIŠA - Zahvat: Izgradnja zgrade pomorsko-putničkog terminala Luke Šibenik s uređenjem prometnih površina i instalacija iz obuhvata III.faze*. Zagreb: Lučka uprava Šibenik.
- ✓ Einsele, G. (2000): *Sedimentary Basins - Evolution, Facies, and Sediment Budget*. Springer, Berlin, 792 str.
- ✓ Emery, W., Thomson, R., (1998): *Data Analysis Methods in Physical Oceanography*. Pergamon, Oxford.
- ✓ Falciai, L., Minervini, R. (1992): *Guida dei Crostacei Decapodi d'Europa*. Science naturali. Muzzio. 1-282.
- ✓ Fingas (2015) *Handbook of Oil Spill Science and Technology*.
- ✓ Furdek M. (2015) *Raspodjela i ponašanje organokositrenih spojeva u priobalnom moru istočnog dijela Jadrana, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb*.
- ✓ Foreman, M. G. G., (1996): *Manual for tidal heights and prediction*. Tech. rep., Institute of Ocean Science,
- ✓ Patricia Bay, Victoria B.C.
- ✓ Gledhill, M., Buck, K. N., (2012) *The organic complexation of iron in the marine environment: a review*. *Frontiers in microbiology* 3, 1-17.
- ✓ Godin, G., (1972): *The Analysis of Tides*. University of Toronto Press, Toronto.
- ✓ Gržetić, Z. (1990): *Osnovna hidrološka i kemijska svojstva estuarija Krke*. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 170 str.
- ✓ Gržetić, Z., Precali, R., Degobbis, D. i Škrivanić, A. (1991): *Nutrient enrichment and phytoplankton response in an Adriatic karstic estuary*. *Marine Chemistry*, 32 (2–4), 313-331.

- ✓ Hansell, D. A., Carlson, C. A. (2014): Biogeochemistry of marine dissolved organic matter. Academic Press.
- ✓ Hrvatski hidrografki institut.: (2012.): Peljar I.: Jadransko more - istočna obala - 5 izdanje. Split: Hrvatski hidrografki institut.
- ✓ Huy Duc Dang, Nicolas Layglon, Nicolas Ferretto, Dario Omanović, Jean Ulrich Mullot, Véronique Lenoble, Stéphane Mounier, Cédric Garnier. (2020): Kinetic processes of copper and lead remobilization during sediment resuspension of marine polluted sediments, *Science of the Total Environment*, 698, 134120
- ✓ Institut za oceanografiju i ribarstvo. (2020.). Završni izvještaj o rezultatima praćenja stanja fizikalno-kemijskih parametara i bioloških zajednica područja ekološke mreže Natura 2000 Ušće Krke (HR30007171). Šibenik: Javna ustanova za upravljanje zaštićenim područjima i drugim zaštićenim dijelovima prirode Šibensko – kninske županije – Priroda.
- ✓ IPZ UNIPROJEKT TERRA d.o.o. (srpanj 2019.). Elaborat zaštite okoliša – izgradnja stambenog naselja Podsolarsko ocjena o potrebi procjene utjecaja zahvata na okoliš. Zagreb: Podsolarsko riviera d.o.o.
- ✓ IRES EKOLOGIJA d.o.o. za zaštitu prirode i okoliša. (travanj 2019.). ELABORAT ZAŠTITE OKOLIŠA - Ocjena o potrebi procjene utjecaja zahvata „Rekonstrukcija i sanacija tvrđave sv. Nikole u Šibeniku“ na okoliš. Zagreb: Javna ustanova za upravljanje zaštićenim područjima i drugim zaštićenim dijelovima prirode Šibensko-kninske županije – Priroda.
- ✓ Janeković, I., Kuzmić, M., (2005): Numerical simulation of the adriatic sea principal tidal constituents. *Annales Geophysicae* 23 (10), 3207–3218.
- ✓
- ✓ Jardas, I. (1996): Jadranska ihtiofauna. Školska knjiga Zagreb. 1-533.
- ✓ Jerončić A., Ocjena ekološkog stanja mora na području Kaštelanskog zaljeva, Dubrovnika, Podstrane i Pelješca prema trofičkom indeksu TRIX. Fakultet kemije i tehnologije, Sveučilište u Splitu, Split, 2017.
- ✓ Jeter, H.W. (2000): Determining the ages of recent sediments using measurements of trace radioactivity. *Terra et Aqua*, 78, 21-28.
- ✓ Juračić, M. (1987): Mehanizmi sedimentacije u nekim estuarijima Jadrana, svojstva recentnih sedimenata i suspendirane tvari, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 103 str.
- ✓ Juračić, M. (1992): Sedimentation in some Adriatic Karstic river mouths (are they estuaries or rias. Proceedings of the international symposium “Geomorphology and sea” and the meeting of the geomorphological commission of the Carpatho-Balkan countries, Mali Lošinj, Septembar 22-26 1992, 55-63.
- ✓ Juračić M. i Prohić, E. (1986): Transfer of heavy metals by suspended matter in the Krka River estuary, Yugoslavia. *Rapp. Comm. Int. Mer Medit.*, 30/2, 133.

- ✓ Juračić, M. i Prohić, E. (1991): Mineralogy, Sources of particles, and sedimentation in the Krka River Estuary (Croatia), *Geološki Vjesnik* 44, 195-200.
- ✓ Jørgensen, B. B., Kasten, S. (2006): Sulfur cycling and methane oxidation, p. 271-309. *Marine geochemistry*.
- ✓ Klinkhammer, G. P., Palmer, M. R., (1991): Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1799-1806.
- ✓ Koide, M., Soutar, A. i Goldberg, E.D. (1972): Marine geochronology with <sup>210</sup>Pb. *Earth and Planetary Science Letters*, 14, 442-446.
- ✓ Kennish, M.J. (2016) *Encyclopedia of Estuaries*. Springer.
- ✓ Krishnaswamy, S., Lal, D., Martin, J. i Meybeck, M. (1971): Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 11, 407-414.
- ✓ Krželj, M., Kuzmanić-Šamija, R., Lakoš, V., Šimat, V., Krželj, V. (2011): Problem unosa žive u organizam prehranom namirnicama iz mora, p. 92-101. In I. Barić [ed.], *Nasljedne metaboličke bolesti 2011, Djeca, metali i nove bolesti*. Medicinska naklada.
- ✓ Kušpilić, G. Rezultati sustavnog istraživanja kakvoće prijelaznih i priobalnih voda u 2016. i 2017. godini - Preliminarni rezultati istraživanja kemijskog i ekološkog stanja prijelaznih voda.
- ✓ Kwokal, Z., Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H. i Branica, M. (2002): A comparison of anthropogenic mercury pollution in Kaštela Bay (Croatia) with pristine estuaries in Ore (Sweden) and Krka (Croatia). *Marine Pollution Bulletin*, 44, 1152-1157.
- ✓ Legović, T. (1991): Exchange of water in a stratified estuary with application to Krka (Adriatic). *Marine Chemistry*, 32, 121-135.
- ✓ Legović, T., Petricioli, D. i Žutić, V. (1991): Hypoxia in a pristine stratified estuary (Krka, Adriatic Sea). *Marine Chemistry*, 32, 347-359.
- ✓ Legović T., Žutić V., Viličić D. and Gržetić Z. (1996) Transport of silica in a stratified estuary. *Marine Chemistry*, 53, 69-80.
- ✓ Lista opasnih kemikalija čiji je promet ograničen odnosno zabranjen, NN, 17/2006.
- ✓ Liu, J., Hrustić, E., Du, J., Gašparović, B., Čanković, M., Cukrov, N., Zhu, Z., Zhang, R. (2019): Net submarine groundwater-derived dissolved inorganic nutrients and carbon input to the oligotrophic stratified karstic estuary of the Krka River (Adriatic Sea, Croatia). *Journal of geophysical research-oceans*. 124, 6; 4334-4349.
- ✓ Lohan, M. C., Tagliabue, A., (2018): Oceanic micronutrients: trace metals that are essential for marine life. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology* 14, 385-390.
- ✓ Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L. i Calder, F.D. (1995): Incidence of Adverse Biological Effects within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. *Environmental Management*, 19, 81-97.

- ✓ Lovrenčić Mikelić, I., Oreščanin, V. i Škaro, K. (2017): Variation of sedimentation rate in the semi-enclosed bay determined by <sup>137</sup>Cs distribution in sediment (Kaštela Bay, Croatia). *Journal of environmental radioactivity*, 166, 112-125.
- ✓ Luckey, T. D., Venugopal, B. (1977): *Metal toxicity in mammals 1: Physiologic and chemical basis for metal toxicity*. Plenum press.
- ✓ Mabit, L., Benmansour, M., Abril, J., Walling, D., Meusburger, K., Iurian, A., Bernard, C., Tarján, S., Owens, P. i Blake, W. (2014): Fallout <sup>210</sup>Pb as a soil and sediment tracer in catchment sediment budget investigations: a review. *Earth-science reviews*, 138, 335-351.
- ✓ Mandić, J., Tronczyński, J. i Kušpilić, G. (2018): Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the mid-Adriatic and along the Croatian coast: Levels, distributions and sources. *Environmental Pollution*, 242, 519-527.
- ✓ Martinčić, D., Kwokal, Z., Stoeppler, M. i Branica, M. (1989): Trace-Metals in Sediments from the Adriatic Sea. *Science of the Total Environment*, 84, 135-147.
- ✓ Martinčić, D., Kwokal, Ž. i Branica, M. (1990): Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fraction of sediments. II The Krka River Estuary and the Kornati islands (Central Adriatic Sea). *Science of Total Environment*, 95, 217-225.
- ✓ Martin, J. H., Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, et. al., (1994): Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 371, 123-129.
- ✓ Martin, J. H., Fitzwater, S. E., (1988): Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature* 331, 341-343.
- ✓ Mason, R. P. (2013): *Trace metals in aquatic systems*. John Wiley & sons.
- ✓ Mikac, N., Kwokal, Ž., May, K. i Branica, M. (1989): Mercury distribution in the Krka River Estuary (eastern Adriatic coast). *Marine Chemistry*, 28, 109-126.
- ✓ Mikac, N. i Kwokal, Ž. (1997): Distribution of mercury species in the water column of the stratified Krka River Estuary. *Croatica Chemica Acta*, 70, 271-288.
- ✓ Mikac, N., Roje, V., Dautović, J., Kniewald, G. i Cukrov, N. (2005): Raspodijela 30-tak metala i metaloida u sedimentu i vodi estuarija rijeke Krke. *Knjiga sažetaka RIJEKA KRKA I NACIONALNI PARK "KRKA*, 47.
- ✓ Mikac, N., Roje, V., Cukrov, N. i Foucher, D. (2006): Mercury in aquatic sediments and soils from Croatia. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 57, 325.
- ✓ MMPI. (2013. - 2015.). *Pravilnik o sigurnosti pomorske plovidbe u unutarnjim morskim vodama i teritorijalnom moru Republike Hrvatske te načinu i uvjetima obavljanja nadzora i upravljanja pomorskim prometom*. "Narodne novine" br. 79/2013., 140/2014., 57/2015. Zagreb: Narodne novine .
- ✓ Oreščanin, V., Barišić, D., Mikelić, L., Lovrenčić, I., Rubčić, M., Rozmarić-Mačefat, M. i Lulić, S, (2004): *Environmental Contamination Assessment of the Surroundings of the ex-*



Šibenik's Ferro-manganese Smelter, Croatia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, A39, 9, 2493-2506.

- ✓ Oreščanin, V., Mikelić, I.L., Mikelić, L., Rubčić, M. i Lulić, S. (2009): The influence of past metallurgical activity on the concentration of heavy metals in the soil/grass system in Šibenik (Croatia). *International journal of environment and pollution*, 37, 437-449.
- ✓ Orlić, M., Ferenčak, M., Gržetić, Z., Limić, N., Pasarić, Z., Smirčić, A., (1991): High-frequency oscillations observed in the krka estuary. *Marine Chemistry* 32 (2), 137–151.
- ✓ Pađan, J., Marcinek, S., Cindrić, A. M., Layglon, N., Garnier, C., Garcia, A. C., Omanović, D., (2020): Determination of sub-pico-molar levels of platinum in the pristine Krka River estuary (Croatia) using improved voltammetric methodology. *Environmental Chemistry*, 172, 77-84.
- ✓ Pađan, J., Marcinek, S., Cindrić, A. M., Layglon, N., Lenoble, V., Salaün, P., Garnier, C., Omanović, D., (2019): Improved voltammetric methodology for chromium redox speciation in estuarine waters. *Analytica Chimica Acta*, 1089, 40-47.
- ✓ Pawłowicz, R., Beardsley, B., Lentz, S., (2002): Classical tidal harmonic analysis including error estimates. in *MATLAB using T\_TIDE*. *Computers and Geosciences* 28 (8), 929–937.
- ✓ Percival, D., Walden, A., (1993): *Spectral Analysis for Physical Applications: Multitaper and Conventional Univariate Techniques*. Cambridge University Press.
- ✓ Pope, G. T., Goto, Y. (1991): *European Seashells. I Polyplacophora, Caudofoveata, Solenogastera, Gastropoda*. Hemmen. 1-352.
- ✓ Pope, G. T., Goto, Y. (1993): *European Seashells. II Scaphopoda, Bivalvia, Cephalopoda*. Hemmen. 1-221.
- ✓ Pravilniku o redu i uvjetima korištenja lučkog područja kojim upravlja Lučka uprava Šibenik . (lipanj 2016.). Šibenik : Lučka uprava Šibenik.
- ✓ Pravilnik o uvjetima i načinu održavanja reda u lukama, NN 10/2008.
- ✓ Prezerakos, N. G., Paliatsos, A. G., Koukouletsos, K. V., (2010): Diagnosis of the relationship between dust storms over the Sahara desert and dust deposit or coloured rain in the South Balkans. *Advances in Meteorology*, doi:10.1155/2010/760546.
- ✓ Prohić, E. (1984): *Raspodjela elemenata u tragovima u recentnim sedimentima estuarija Krke*. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 200 str.
- ✓ Prohić, E. (1998): *Geokemija*. Targa, Zagreb, 554 str.
- ✓ Prohić, E. i Kniewald, G. (1987): Heavy metal distribution in recent sediments of the Krka River Estuary - an example of sequential extraction analysis. *Marine Chemistry*, 22, 279-297.

- ✓ Prohić, E. i Juračić, M. (1989): Heavy metals in sediments - Problems concerning determination of the anthropogenic influence. Study in the Krka River estuary, eastern Adriatic coast, Yugoslavia. *Environmental Geology and Water Sciences*, 13, 145-151.
- ✓ Richir, J., Gobert, S., (2016): Trace Elements in Marine Environments: Occurrence, Threats and Monitoring with Special Focus on the Costal Mediterranean. *Journal of environmental and analytical toxicology* 6, 349-368.
- ✓ Ridgway, J. i Shimmield, G. (2002): Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 55, 903-928.
- ✓ Riedl, R., (1991) Fauna e flora del Mediterraneo. Franco Muzzio, Padova. 1-777.
- ✓ Sabelli, B., Giannuzzi-Savelli, R., Bedulli, D. (1990): Catalogo annotato dei moluschi marini del Mediterraneo. 1. S. I. M. Bologna. 1-348.
- ✓ Saulnier, I. i Mucci, A. (2000): Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, 15, 191-210.
- ✓ Schmidt, H. (1972): Prodrum zu einer Monographie der mediterranen Aktinien. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart. 1-146.
- ✓ Storelli, M. M., Stuffer, R. G., Storelli, A., Marcotrigiano, G. O., 2003. Total mercury and methylmercury content in edible fish from the Mediterranean Sea. *Journal of food protection* 66, 300-303.
- ✓ Sunda, W. G., Huntsman, S. A., (1995): Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton. *Marine Chemistry* 50, 189-206.
- ✓ Surić, M., Juračić, M., Horvatinčić, N. i Bronić, I. K. (2005): Late Pleistocene-Holocene sea-level rise and the pattern of coastal karst inundation: records from submerged speleothems along the Eastern Adriatic Coast. *Marine Geology* 214, 163-175.
- ✓ Šurija, B. (1993): Raspodjela Pb, Cd, Cu i Zn u odabranim frakcijama sedimenata estuarija rijeke Krke, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 92 str.
- ✓ Šurija, B. i Branica, M. (1995): Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka River Estuary obtained by sequential extraction. *Sci. Total Environ.*, 170, 101-118.
- ✓ Svensen, C., Viličić, D., Wassmann, P., Arashkevich, E. i Ratkova, T. (2007): Plankton distribution and vertical flux of biogenic matter during high summer stratification in the Krka estuary (Eastern Adriatic). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71, 381-390.
- ✓ TABLIČNI PRIKAZI METEOROLOŠKIH VELIČINA, POLOŽAJA I VISINA ZA KLIMATSKI MJERODAVNE METEOROLOŠKE POSTAJE. (2015). Dohvaćeno iz narodne-novine.nn.hr:<https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/dodatni/432856.pdf>

- ✓ Tankere-Muller, S., Zhang, H., Davison, W., Finke, N., Larsen, O., Stahl, H. i Glud, R.N. (2007): Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. *Marine Chemistry*, 106, 192-207.
- ✓ Tang, D., Warnken, K. W., Santschi, P. H., (2002) Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters. *Marine Chemistry* 78, 29-45.
- ✓ Templeton, D. M., (2015): Speciation in metal toxicity and metal-based therapeutics. *Toxics* 3, 170-186.
- ✓ Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L. G., Muntau, H., Van Leeuwen, H. P., Lobinski, R., (2000): Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure and applied chemistry* 72, 1453-1470.
- ✓ Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., Devitre, R. R., Leppard, G. G., (1996): "Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic.
- ✓ Tortonese, E. (1965): Echinodermata. *Fauna d'Italia*, 6. Calderini, Bologna. 1-419.
- ✓ Turk, T. (1996): Živalski svet Jadranskega morja. DSZ Ljubljana. 1-456.
- ✓ Ujević, I., Kljaković-Gašpić, Z., Bogner, D., (2010): Utjecaj suspendirane tvari na akumulaciju kadmija u sediment Kaštelanskog zaljeva, Jadransko more, Hrvatska. *Acta Adriatica: international journal of Marine Sciences* 51, 79-88.
- ✓ Upravno vijeće Lučke uprave Šibensko-kninske županije. (23. prosinac 2008.). Pravilnik o redu u lukama Šibensko - kninske županije. Šibenik: Lučka uprava Šibensko - kninske županije .
- ✓ Uredba o standardu kakvoće voda, (NN 73/2013; NN 151/ 2014; NN 78/2015; NN 61/2016).
- ✓ Viličić D., Legović T., Žutić V., (1989) Vertical distribution of phytoplankton in a stratified estuary. *Aquatic Sciences*, 51, 31-46.
- ✓ Vraspir, J. M., Butler, A., (2009): Chemistry of marine ligands and siderophores. *Marine Science* 1, 43-63.
- ✓ Vučetić T. i sur. (2009) The Great Adriatic flood of 21 June 1978 revisited: An overview of the reports, *Physics and Chemistry of the Earth*, 34, 894-903.
- ✓ Vukosav, P., Mlakar, M., Cukrov, N., Kwokal, Ž., Pižeta, I., Pavlus, N., Špoljarić, I., Vurnek, M., Omanović, D., (2014): Heavy metal contents in water, sediment and fish in a karst aquatic ecosystem of the Plitvice Lakes National Park (Croatia). *Environmental science and pollution research* 21, 3826-3839.
- ✓ Weinberg, S. 1993. *Découvrir la Méditerranée*. Nathan Paris 1-351.
- ✓ Whitfield, M., Turner, D. R., (1986): Chemical speciation in tropical waters—A cautionary tale. *Science of the Total Environment* 58, 9-35.
- ✓ Windom, H. L. (1992): Contamination of the marine environment from land-based sources. *Marine Pollution Bulletin*, 25(1-4), 32-36.

- ✓ Zavodnik, D., Šimunović, A. (1997): Beskralješnjaci morskog dna Jadrana. Svjetlost Sarajevo. 1-217.
- ✓ Zibrowius, H. (1980): Les Scléreactiniales de la Méditerranée et de l'Atlantique nord-oriental. Mé. Inst. Océanogr. 11. 1-284.

## **D. PP6 – PO DELTA VENETO REGIONAL PARK**

## List of abbreviations and terms

ARPAV	Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto
DGR	Delibera Giunta Regionale (Regional Council Resolution)

## Abstract/Executive Summary

The protection of the Enclosed Parts of the Sea in the Adriatic from pollution is the main aim of PEPSEA project, with a special attention in proposing measures to tackle pollution originated from accidental events. WP3 is dedicated to planning the response system to pollution risks in EPS.

Planning the response system as a whole must encompass prevention aspects, therefore – in marine environment – the items of hydrodynamics, morphology and safeguard of natural, social and economics assets.

The study focuses on two areas of the Po Delta, located at North (Caleri lagoon) and South (Sacca del Canarin) of the Po Delta.

The area of the Po Delta is the result of manifold processes given by the interrelation of such a complex transition environment with effects induced by human activities. Quite an important amount of knowledge has been gained along the years and public administrations (Reclamation Consortium, Regional Government and the Po Delta Veneto Regional Park) elaborated several projects aimed at restoring morphological equilibrium as well as safeguarding environmental, social and economic context of the area. The present study is based on the knowledge gained so far and resumes dominant ecosystem's features from both the hydromorphological and the environmental point of view.

## Po Delta

### 1.1. Environmental framework

The Po River is the most important Italian river and its delta represents a wetland of outmost importance at European level, with an extension of about 180 km<sup>2</sup>. Similarly to what happens in every transition system, the lagoon environment is the result of a delicate dynamic equilibrium between inland and marine dynamics.

Human intervention is fundamental in maintaining such a delicate equilibrium, even if sometimes it produces strong impacts. In recent times, gas extraction operated in the area since the first half of past century until early '60s provoked important sinking phenomena, which in some areas reached 2 -3 metres heavily exposing the population and the whole area to flooding. That was one of the reasons motivating the elaboration of a Plan of Interventions in the framework of Mediterranean Integrated Programmes since 1988. That Plan was followed by General Programme of the Interventions - elaborated by the Delta del Po Reclamation Consortium in 2015 (Consorzio di Bonifica Delta del Po, 2015) and the "Guidelines for the execution of interventions in the coastal area of the Po Delta (Regione del Veneto, 2018).

The institution Po Delta Veneto Regional Park, established in 1997, aims at the protection, valorisation and restoration of environmental, historical and cultural assets of the territory as well as promoting and favouring local communities' traditional activities and way of life.

The Delta area encompasses several lagoons (Caleri, Vallona, Barbamarco, Batteria, Burcio, Basson the so-called "Allagamento Bonelli") and bays ("sacche") such as the "Sacca del Canarin" and "Sacca degli Scardovari". In Figura 1.1-1 the whole area is represented and Caleri lagoon (North Delta) and Sacca del Canarin (South Delta) are highlighted.



**Figura 1.1-1 Study area: “Caleri lagoon” and “Sacca del Canarin”**

Caleri lagoon (Figura 1.1-2) is the second biggest lagoon of the Delta and occupies an area of about 10 km<sup>2</sup> between Adige River mouth (north border) and the “Porto Levante” Po River mouth (south border). It communicates with the sea through two inlets: Caleri Mouth and Varco Pozzatini (a regulated artifact) which gives access to the Marinetta-Vallona lagoon system.

The Caleri lagoon actually is not connected to any Po River branches and is not suffering of the excess of fresh water inputs occurring in the other lagoons. Fresh water inputs are quite scarce and originates mostly from drainage plants’ pumping stations and from the many fish farms (ten, covering about 30 km<sup>2</sup>) surrounding the lagoon itself. Such a type of bordering causes the absence of cane thicket. (Verza e Cattozzo, 2015). Considering its 1000 hectares of extension, an area of about 10% of the lagoon is used for molluscs farming. *Tapes philippinarum* production during the year 2008 was reported at about 900 tons/y (partial data, Provincia di Rovigo - Bioprogramm, 2013).

The “Sacca del Canarin” (Figura 1.1-3) covers an area of about 6.5 km<sup>2</sup> between two Po River branches: Busa di Scirocco, at north, and Busa del Bastimento at South, with an average depth of between 1.0 and



1.2 m. There is only one sea inlet and the bay is presently suffering of scarce water circulation as well as of environmental stresses due to fresh water inputs originating from Po River branches and from two drainage plants' pumping stations (Boscolo e Pellestrina). More precisely, the "Sacca" belongs to the "Basson-Canarin" system that is considered the most complex of the Delta (Verza e Cattozzo, 2015). Despite such a complexity the system lacks one very important morphological element: the marshes environment. The coastal strip between the two Po River mouths of Po della Pila, i.e. "Busa Dritta" and "Busa di Scirocco", is characterized by absence of rigid coastal defense work, so that the Delta is growing due to the riverine solid transport (Ruol e Pinato, 2016). *Tapes philippinarum* production during the year 2008 was reported at about 2000 tons/y (Provincia di Rovigo - Bioprogramm, 2013) using about 80 hectares, i.e. about 10% of the whole area. Unfortunately in recent years the reduction in the hydrodynamic circulation caused by sedimentation processes and the excess of fresh water inputs led to a progressive depletion of macrobenthic communities and finally to a reduction of productivity (Regione del Veneto, 2019).

Tav. 1.3.1.c  
Sistema lagunare costiero  
CALERI



Figura 1.1-2. Caleri lagoon (Verza e Cattozzo, 2015).



Figura 1.1-3 Basson-Canarin lagoon system (Verza e Cattozzo, 2015).

### 1.1.1. Hydromorphological Aspects

Dynamicty is the main feature of a lagoon; its shapes are continuously changing. Human interventions aim at a costant balance between the dynamics linked to river inputs and those linked to marine intrusion and coastal processes. The manifold Po River branches, real driver of Delta's hydrodynamics (Falcieri et al, 2013, Maicu et al., 2018), brings sediment which is transported along the coast through northern Adriatic circulation contributing in shaping sand bars ans littorals.

The river and drainage/irrigation system network play also an important role in terms of pollutants loads as well as fresh water input, which influences the development of vegetational associations and zoocenosis along the salinity gradients typical of ecotonal environments. Such input is variable in time, due to meteoroclimatic variability, but is changing also as a consequence of human interventions in the upstream river auctions. The interventions determined a general decrease in sedimentary inputs, which necessarily also entails the retreat of the coast line, a weakening of the coastlines and an aggravation of erosive phenomena together with a simplification of the network of internal channels, especially during storm surges.

These phenomena result in a general flattening of the lagoons, but above all in an important reduction in the hydrodynamics and water circulation and, in a vicious circle, a reduction in the efficiency of the mouths of communication between the sea and the lagoons.

The reduction of officiosity of the mouths and internal channels, as well as the flattening of the shallows, bring with it other implications such as a decrease in the safety of navigation and therefore an increase in the risk of accidents.

The particular environmental, social and landscape value of the Po Delta area has aroused the interest of institutions as well as of the world of research and professionals. Numerous experimental campaigns, studies and projects - also internationally - have produced a substantial amount of studies. In particular, the University of Padua, the CNR-ISMAR and various engineering studies have developed various modeling approaches and tools.

In recent times the aforementioned study by Maicu et al. (2018) investigated the hydrodynamics of the Delta through a 3D model, highlighting the role played by the river in regulating the coastal baroclinic circulation, arriving to estimate the renewal times of the lagoon waters, the distribution of the flows between the different branches<sup>3</sup>, and the good general turnover in terms of mass balance. However, the

---

<sup>3</sup> Also the Regione del Veneto, through its technical agency ARPAV (2012) – Dipartimento per la sicurezza del Territorio – estimated the distribution of flow among Po River branches.

study confirms in particular the limited exchange and circulation at the Sacca del Canarin and the distinctly marine characteristics of the Caleri lagoon.

The hydrodynamic aspects that characterize the Lagoon of Caleri and the Sacca del Canarin have also been recently investigated by Ipros Ingegneria Ambientale s.r.l. on behalf of the Po Delta Veneto Regional Park as part of the studies "Numerical modeling to support monitoring activities and the design and implementation of interventions in the Lagoon of Caleri and in the Lagoon of Barbamarco on the Po Delta" (Ente Parco - Ipros, 2018a) and "Numerical modeling to support monitoring activities and the design and implementation of interventions in the Sacca del Canarin on the Po delta", (Ente Parco - Ipros, 2018b).

The hydrodynamic mathematical model made it possible to simulate the general dynamics of the lagoon currents induced by the tide and wind and to identify the bodies of water most penalized from the point of view of hydrodynamic circulation and water exchange. The aim of the modeling was to analyze the current state of the lagoon, evaluate the functionality of the interventions carried out to improve the hydraulic regime and point out the need for adjustments or for the implementation of new interventions.

The two-dimensional simulation software used for the investigations describes, under various motion conditions, the circulation of currents on the shallow lagoon beds (induced by the action of the tide and the wind) and the connected phenomena of convective and diffusive transport that allow to survey the mixing and the water exchange in the different parts of the lagoon basin.

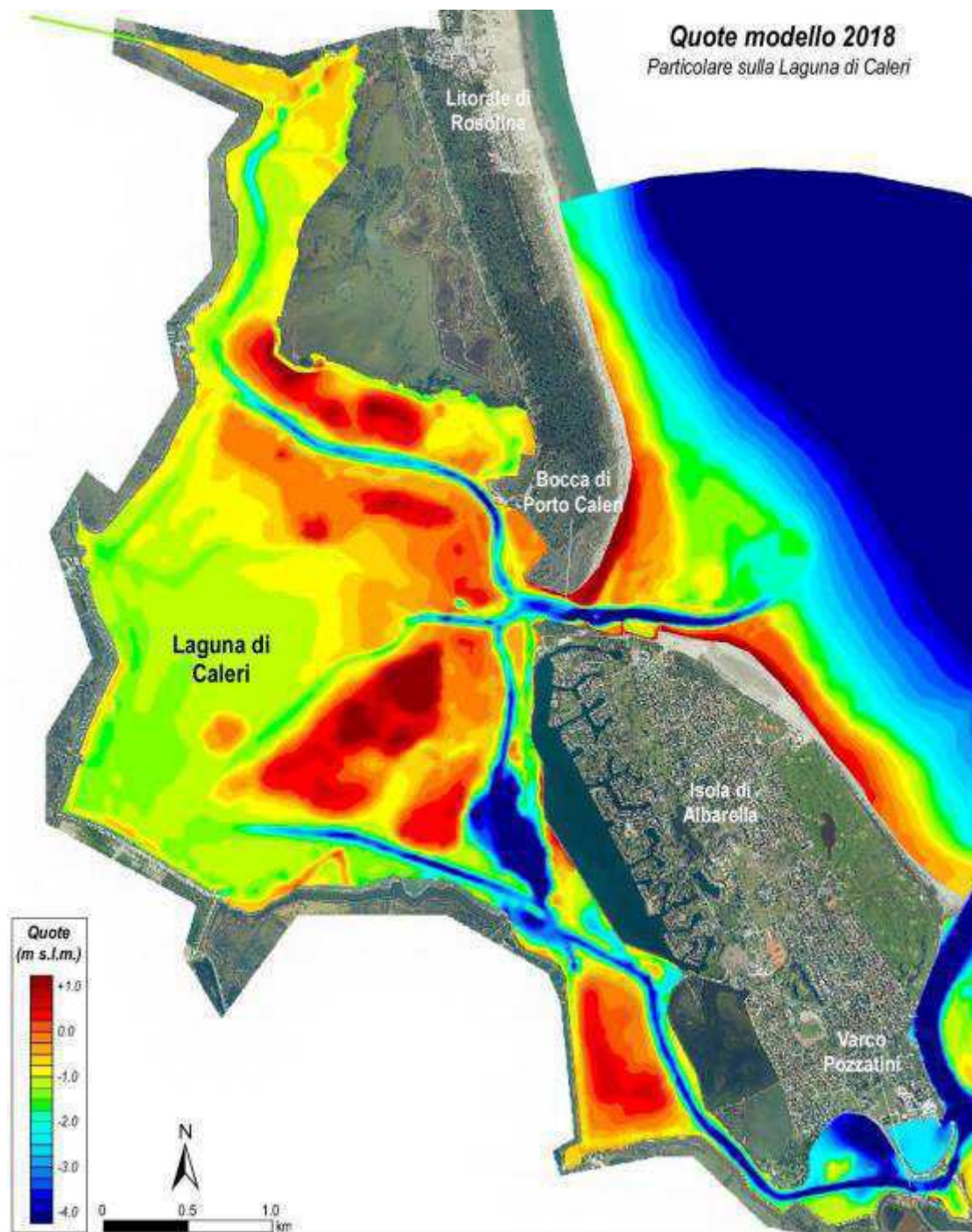
Below are some considerations drawn from the results of the modeling study developed for the Caleri lagoon and the Sacca del Canarin in order to investigate the problems associated with:

- loss of hydraulic functionality of the lagoon mouth;
- loss of hydro-morphodynamic functionality of the lagoon canals;
- poor circulation, excessive residence times and penalization of water exchange in peripheral lagoon areas;
- diffusion of fresh water of fluvial origin in the lagoon, reduction of the salinity of the lagoon waters and scarce exchange with marine waters through the mouth (in particular for the Sacca del Canarin);
- risk from possible pollution, even accidental.

## Caleri lagoon

Caleri lagoon schematization (Figura 0-1) was obtained from the bathymetry of the lagoon detected in September 2018 and the LIDAR analysis carried out in April 2018 on the entire coastal strip of the Po Delta.

The model includes, in addition to the Caleri lagoon, also a large band of sea in front which allows you to correctly place the boundary conditions in the open sea. It also includes the nearby Laguna Marinetta - Vallona, which is connected to the Caleri lagoon through the Varco Pozzatini, near the island of Albarella, to take into account the non-negligible flow rates that the two lagoons exchange with each other due to the action of the tide. Finally, it includes the Po di Levante, Po di Brondolo and Canal Bianco up to the support of Baricetta, to take into account the effects that these bodies of water have on the dynamics of the tidal currents in the Marinetta - Vallona lagoon, the course of the Po di Maistra and a strip of sea in front of the lagoons of Caleri and Marinetta - Vallona extended approximately up to the bathymetric -15.



**Figura 0-1** Caleri lagoon schematization. Base: ortofoto volo LIDAR aprile 2018 Regione del Veneto, georeferenziata - Fonte: Ente Parco – Ipros, 2018a

## Loss of hydraulic functionality at the sea mouth

The study highlighted the main aspects of the morphological evolution undergone by the mouth of Porto Caleri between 1962 and today through the overlapping of georeferenced aerial photos found in the "Geographical Archive of the Po Delta Lagoons", of the portal created by the Reclamation Consortium Delta del Po in support of lagoon monitoring activities (<http://sil.deltapo.it/web>).

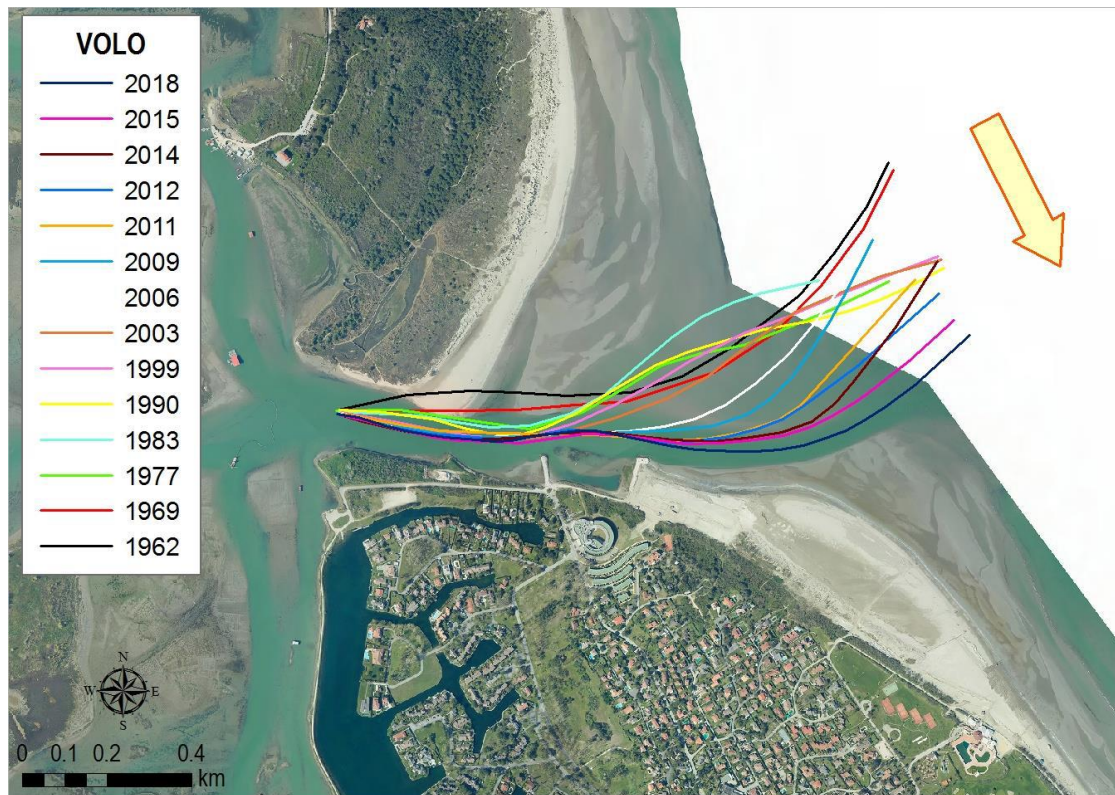
From the comparison of the aerial photos, it has been found that, while on the one hand it seems evident that the interventions carried out to defend the island of Albarella from the end of the 1960s have contributed to changing the layout of the canal in its western part (inside the lagoon) and central, on the other it has emerged that, in recent years, the most external section of the canal itself has undergone the greatest changes. In particular, it should be noted that as a result of the advancement of the sandy deposits that delimit the northern mouth (Rosolina coast), the canal has progressively moved southward in recent years, narrowing the width of its section, and that this trend does not seem to have stopped.

The recent construction of the two groynes on the southern side of the mouth has allowed consolidating the direction of the axis of the canal in the WEST-EAST direction, favoring the maintenance of the seabed. However, the efficiency of the mouth is still penalized by the provision of sandy sediments from the North which slide into the canal reducing its depth.

Through the hydrodynamic modeling it was therefore possible to evaluate the effects of the outgoing and incoming flows at the mouth:

- outside the mouth, especially in the outgoing flow phase, the tidal current remains substantially confined in the mouth channel up to the open;
- in the incoming flow phase, part of the current entering the lagoon also comes from the flats that mark the mouth channel on its northern side. Considering the intensity of the currents and the reduced depth of the seabed, it has been verified that the currents themselves can transport not negligible quantities of sandy sediments into the mouth channel.





**Figura 0-1** Axis of Caleri mouth channel derived from aerial photos from 1962 to 2018 - Source: Ente Parco – Ipros, 2018a

These morphological dynamics generally involve the narrowing of the width of the channel of the mouth channel, with consequent increase in speed and penalization of hydraulic efficiency, and the interruption of the channels immediately inside, which penalizes the tidal flows that occur through the mouth itself and the exchange of lagoon waters.

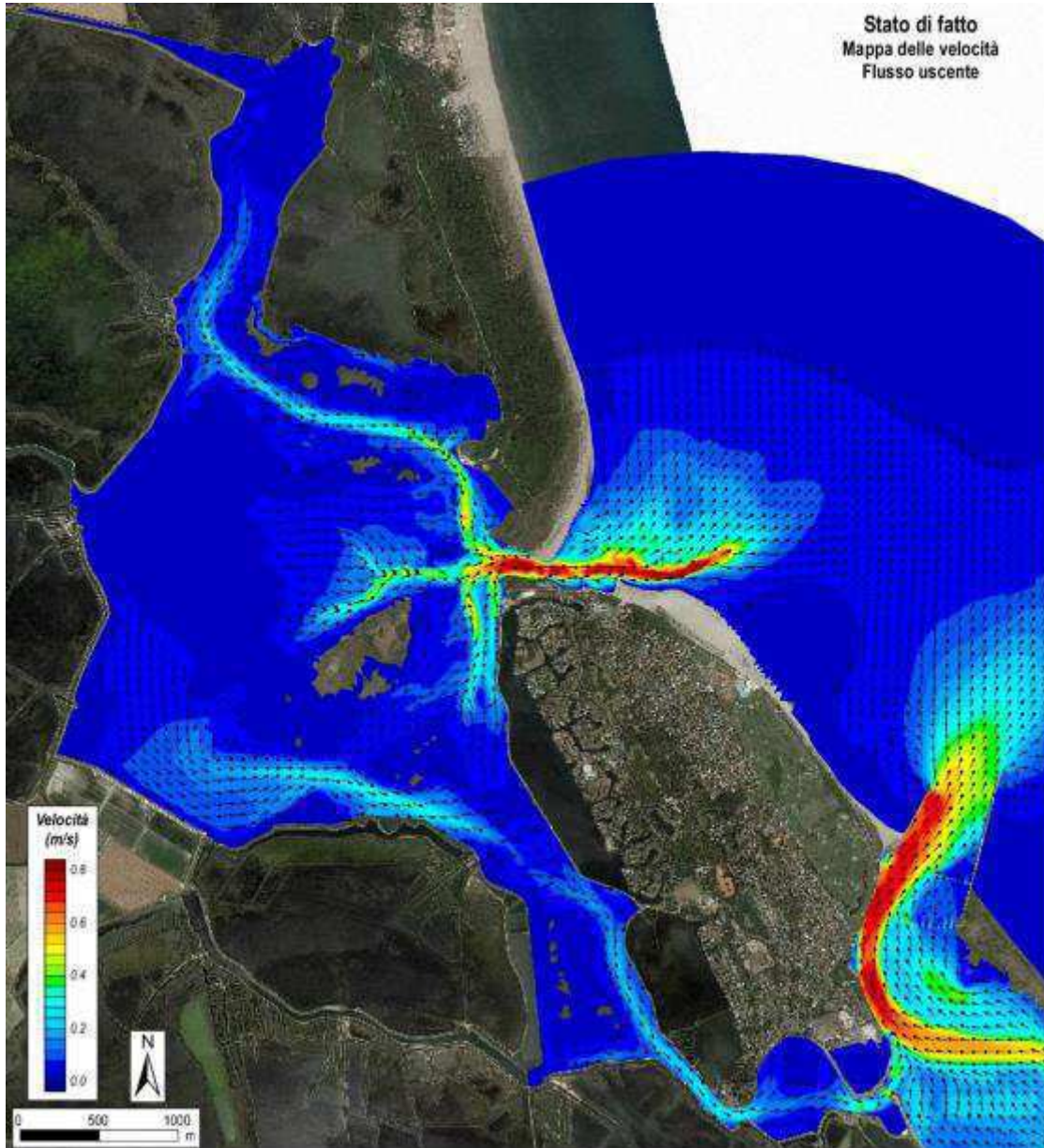
## Loss of hydro-morphodynamic functionality lagoon channels

From the hydrodynamic modeling it is possible to grasp some main aspects of the tidal circulation within the lagoon canals:

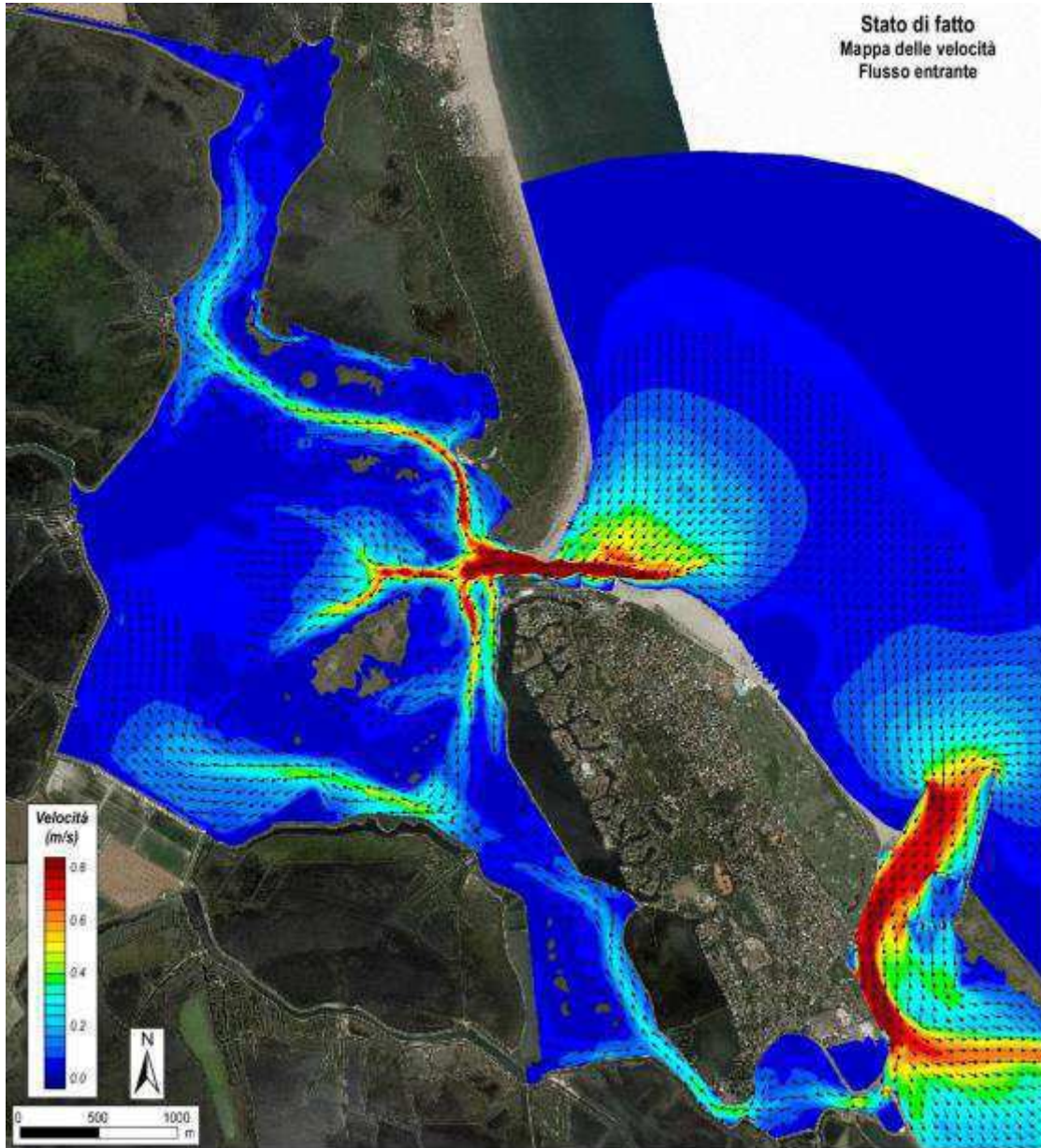
- the higher speeds of the current both in incoming and outgoing flow are concentrated in the areas closest to the mouth. In these areas the speed itself exceeds 0.8 m/s with peaks of just over 1.0 m/s in the narrowing of the mouth itself. The speed of the current remains sustained along the canal branches which branch off from the mouth towards the north (branch A), towards the west (branch D) and towards the south (branch B);

- in the western part of the lagoon, beyond the marshes and shallows carved by the aforementioned main channel branches (which represents the so-called "flood delta" or "flow delta") the action of the tide is very weak (maximum speeds lower than 10 cm/s);
- the maps also highlight the complexity of the circulation of the tidal currents that is established in the southern part of the lagoon where the strip of water is located which separates the basins of influence of the Bocca and Varco Pozzatini. In fact, it can be observed that, while keeping the gate open, in the incoming flow phase the currents that feed the pools of water located along the south-western edge (which separates the lagoon from the adjacent Valle Capitanìa) are fed almost exclusively by the mouth. Conversely, in the outgoing flow phase, always maintaining the opening of the Pozzatini gate, the flows coming from the same bodies of water also belong, at least in part, to the gate itself.

It can therefore be concluded that the currents in the innermost part of the basin, towards the western margin, are weak or almost absent, where the action of the tide does not arrive and where the exchange of water depends on the slower and more uncertain dispersive processes linked to the action of the wind. The canals of the western part of the lagoon are therefore not very active.



**Figura 0-1** Maximum speeds during outflow phase. Source: Ente Parco – Ipros, 2018a



**Figura 0-2** Maximum velocities during incoming flow phase. Source: Ente Parco – Ipros, 2018a

## Poor circulation and flushing time

The Caleri lagoon model allowed to evaluate the parameter called "Local Flushing Time" which can be considered a very effective parameter for evaluations of practical interest on the capacity of water renewal in semi-confined tidal basins, as is the case of Caleri.

From the results of the simulations, it was possible to observe that the Flushing Time is quite low (less than 5 days) in the whole body of water pertaining to the mouth. Low values of the Flushing Time (less than 10 days) were also detected along the canal branches departing from the mouth towards the interior of the lagoon (branches A, B, D).

The Flushing Time was high throughout the western portion of the lagoon, beyond the belt of shallows and marshes which is located in the central part of the lagoon itself and which constitutes the so-called "flow delta". In these areas, due to the absence of channels that favor the propagation of the tidal currents and the triggering of secondary circulation phenomena, the water masses move locally but, in fact, are not renewed except in very long times based on the action of the diffusive processes alone, and on the random action of the wind.

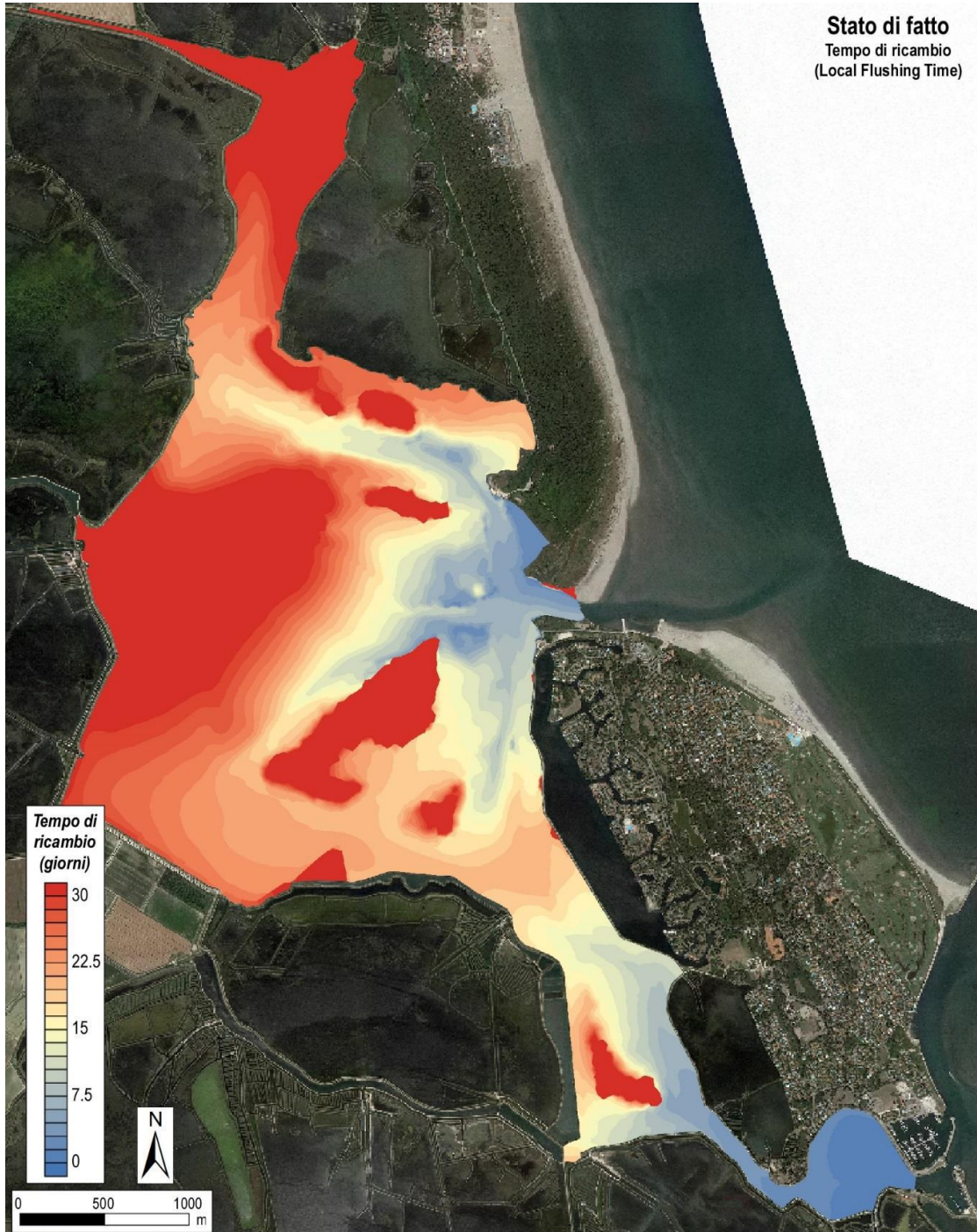
Low Flushing Time values are also found near Varco Pozzadini, the positive effects of which extend substantially to the northern limit of the first of the two confined basins that occupy the west side of the island of Albarella. Further north, beside the second of the two aforementioned basins, Flushing Time is somewhat longer in the stretches of water where, in fact, the "watershed belt" is established, which separates the basins of influence of the mouth and Varco Pozzadini.

In conclusion, the feeding of the lagoon from the two mouths (the actual mouth and the Varco Pozzadini) inevitably leads to the formation of the watershed belt that separates the basins of influence of each mouth, and in which the currents are very weak or almost absent.

It can therefore be said that the modeling simulations have quantified the Flushing Time of the lagoon, which is contained within acceptable values (a few days at most) in all the stretches of water close to the mouth and in the first stretch of the channels that from the mouth branch out into the lagoon.

In the innermost parts of the lagoon and along the western margin, the Flushing Time values are considerably longer, indicating conditions of substantial stagnation of the waters.

In the stretches of water next to the Varco Pozzadini, the Flushing Time values are in turn relatively limited, due to the exchanges that take place with the Marinetta - Vallona lagoon.



**Figura 0-1** Local Flushing Time in December 2018 – Source: Ente Parco – Ipros, 2018a

## Risk of pollution from accidental events

On the basis of the maps of the maximum speeds during the flood tide, shown in Figura 0-1 and Figura 0-2, it is possible in a completely qualitative way to identify the main vulnerabilities in the event of any accidental spills within the lagoon.

Possible sources of pollutants into the lagoon waters could be any spills of hydrocarbons from boats and motor boats moored in – or moving from and to - Porto Caleri and Porto Mocenigo, rather than from a possible naval accident at sea just off the coast.

There are two further possible critical issues that must be taken into consideration in relation to the spread of pollutants in the Caleri Lagoon:

- Diffusion of pollutants in the upstream rivers, which due to the coastal currents, once they reach the mouth of the sea, could enter the lagoon through the two mouths; in this sense, it will be necessary to use appropriate systems for the interception of pollutants along the two mouths in order to avoid their entry and diffusion along the lagoon canals;
- Entry of pollutants through the water discharged from the water pumps or from the flow regulation devices present along the lagoon end; evidently, these contributions must necessarily be avoided by the managing body of the aforementioned hydraulic artefact in order to avoid their diffusion within the lagoon.

For each of the aforementioned locations, a possible diffusion of a pollutant was evaluated as the tide flow and the currents in the internal channels changed. All areas with poor internal circulation appeared to be particularly critical, having been calculated from the modeling of Ipros Ingegneria Ambientale s.r.l. a water changeover time of up to 30 days.

In the event of accidental spill occurring during flood tide, some internal areas have been identified (Figura 0-1) at particularly reduced speeds (maximum speeds below 10 cm/s), where it is believed that the possible dispersion of a pollutant could be more concentrated.

In particular:

- A spill in Porto Caleri could cause, due to the effect of the currents, an accumulation of pollutants in the most western parts (locality Valle Casonetto) and north of the lagoon (towards Rosolina Mare), where the current speeds are substantially zero and the Flushing Times are particularly long (of the order of 30 days); it is estimated that a particle of pollutant takes about 5 hours to reach the most extreme areas in the north, which in any case is less than a flood tide cycle, equal to an average of 6 hours; therefore, although the speeds in the terminal part of the channel heading north are very low, it's not possible to conclude that the area near Rosolina Mare is free from pollution phenomena;

- A spill of pollutants at Porto Mocenigo would have similar effects, being the flow of the current directed towards the western part of the lagoon (Valle Casonetto locality); in this case, considering the proximity of the two areas, the pollutants would take a relatively short time to spread to the site in question;
- Similar effects could be found if the entry of pollutants occurred from the sea through the Bocca di Caleri, even if in this case the diffusion times could be longer;
- The monitoring and control of Varco Pozzatini is also very important, especially in consideration of the large, very confined area dedicated to shellfish farming and the breeding of oysters right near the passage. In this area the current speeds are not particularly high, the Flushing Time is short (1-2 days) in consideration of the relative proximity to the sea inlet, but for the same reason it could be reached quickly enough by one spread originating in the sea.

The following table provides an estimate of the times of diffusion of pollutants to the most critical areas in case of flood tide and the relative water Flushing Times deduced from the Figura 0-1:

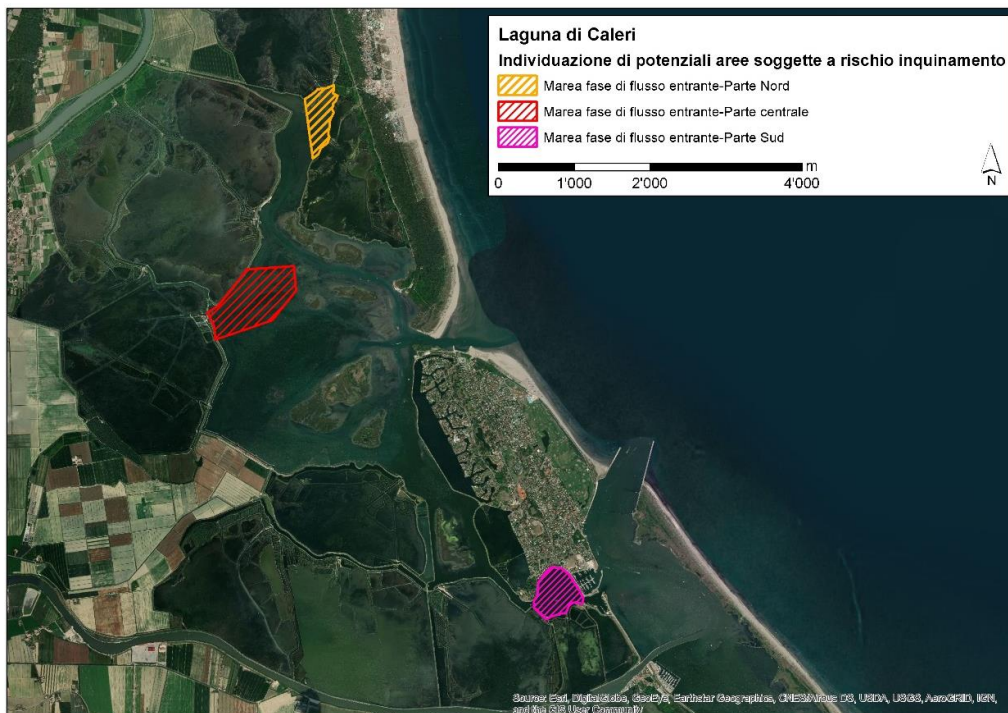
**Tabella 0-1 Estimate of pollutant's diffusion times toward most critical areas and flushing times**

Spill area	Critical area	Distance (km)	Diffusion time (h)	Flushing time (d)
Bocca	Area nord (località Rosolina Mare)	5.0	4 ÷ 5	25-30
	Area ovest (località Valle Casonetto)	4.0	3 ÷ 4	25-30
Porto Caleri	Area nord (località Rosolina Mare)	4.0	3 ÷ 4	25-30
	Area ovest (località Valle Casonetto)	3.0	2 ÷ 3	25-30
Porto Mocenigo	Area ovest (località Valle Casonetto)	2.5	3 ÷ 4	25-30
Varco Pozzatini	Area sud (località area di molluschicoltura)	0.7	0,5 ÷ 1	2-3



Conversely, in the event of an ebb tide, there are no particularly critical areas, as the current speeds are sufficiently high (maximum speeds between 0.2 and 0.6 m/s) to allow the waters to flow out to sea through the mouth di Caleri and the Varco Pozzadini.

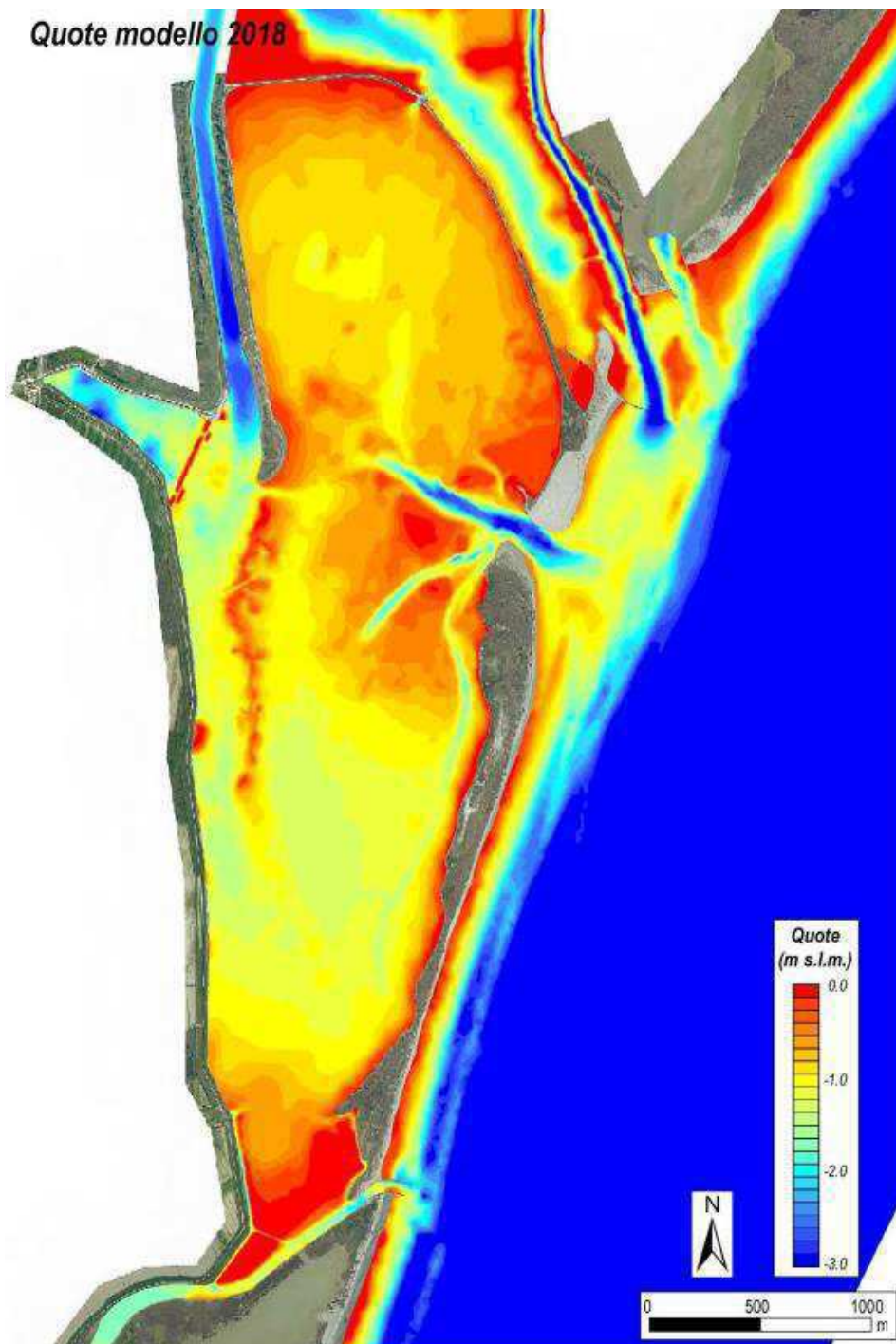
For further information on the circulation of pollutants, however, it is considered essential to prepare a suitable transport and diffusion model of the pollutants in the Caleri lagoon in order to carefully verify the areas subject to a higher risk of pollution.



**Figura 0-1** Critical areas in case of spill during flood tide

## Canarin lagoon

As far as the Sacca del Canarin modelling is concerned, elaborated in the aforementioned study (Ente Parco – Ipros, 2018), in addition to a 2D analysis, a three-dimensional multi-layer with variable density one was also made. The aim was to describe the diffusion in the lagoon of the fresh water coming from the connections with the nearby branches of the Po (Busa di Scirocco and Busa del Bastimento) and that of fresh water transferred into the sea by the same branches of the Po that return to the lagoon through the mouth. The schematization of the Sacca (**Figura 0-1**) was obtained from the bathymetry detected in September 20118 and LIDAR analysis executed in April 2018 on the entire coastal strip of the Po Delta.



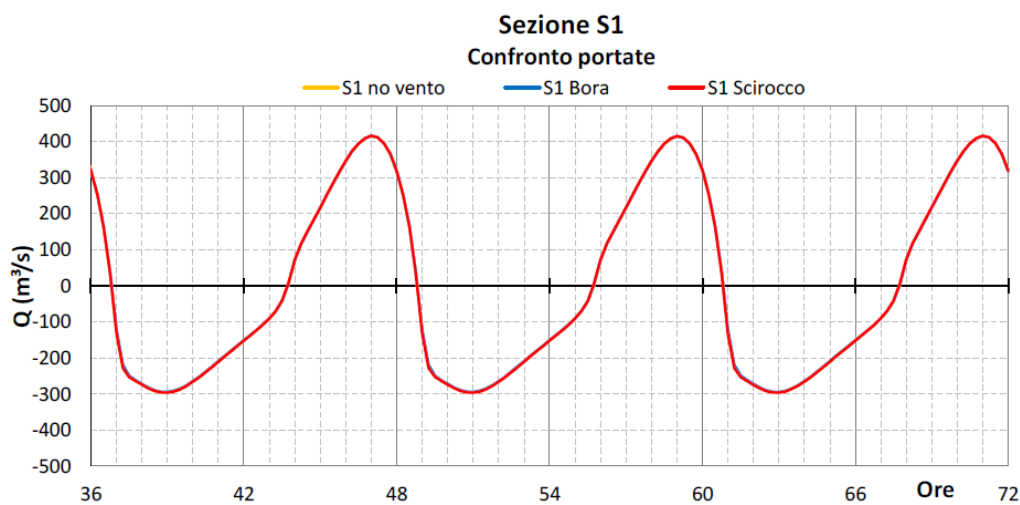
**Figura 0-1** Sacca del Canarin schematization. Base: ortofoto volo LIDAR aprile 2018 Regione del Veneto, georeferenziata. Source: Ente Parco – Ipros, 2018b

In addition to the Sacca del Canarin area, the model includes a large band of sea which allows you to correctly position the boundary conditions in the open sea. It also includes the delta branches of the Po to schematize the dynamics of the river flows which, in ordinary and flood conditions of the river, determine both the fresh water inlets that enter the lagoon through the aforementioned passages to the north and south, and the dynamics of stratification and mixing between fresh and salt water in the marine area in front of the mouth.

## Loss of hydraulic functionality at the sea mouth

The results of the simulations with the model show that the highest speeds of the current, both in the incoming and outgoing flow phase, are observed in the areas close to the mouth, with values greater than 0.5 m/s and with peaks greater than 1 m/s calculated in the narrowing of the mouth.

The study also shows that the water exchange through the sea inlet is not affected by the wind and its direction, but only by the tide.



**Figura 0-1** Comparison between flow at the mouth (S1 section) with no wind, Bora wind (35°) and Scirocco (135°) wind. It's not possible to distinguish different patterns. Source: Ente Parco – Ipros, 2018b

The morphology of the seabed in the areas adjacent to the mouth is subject to continuous mutations caused by the effect of the tide and storm surges. These morphological dynamics involve, in general, the narrowing of the mouth channel, with consequent increase in speed and penalization of hydraulic

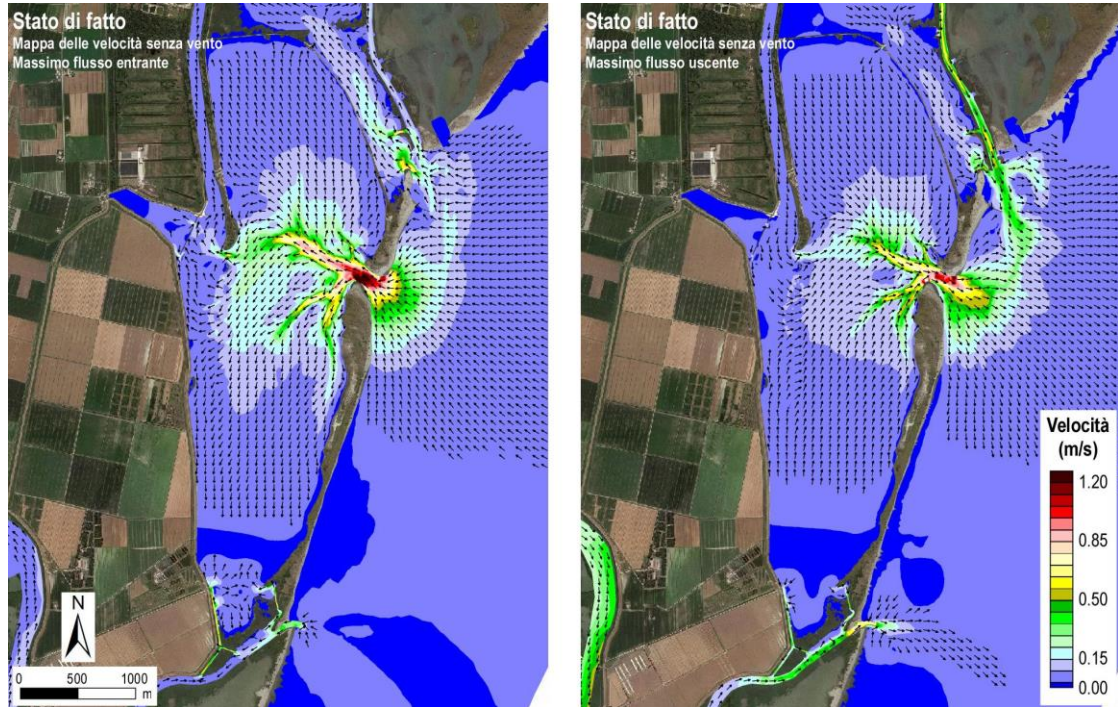
efficiency as well as the interruption of the channels immediately inside. This phenomenon penalizes the tidal flows that occur through the mouth itself and the exchange of lagoon waters.

## Loss of hydro-morphodynamic functionality lagoon channels

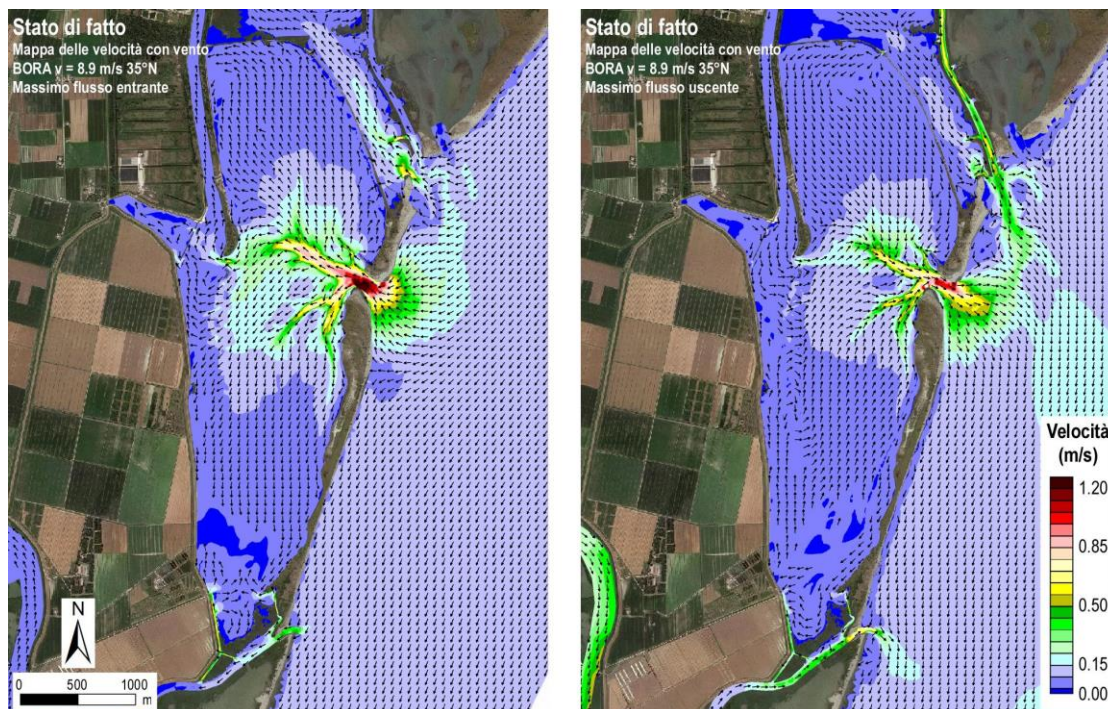
As regards the circulation of the lagoon currents induced by the tide and the wind examined through the mathematical modeling in conditions of maximum incoming and outgoing flow (Figura 0-1, Figura 0-2 e Figura 0-3) some important aspects can be grasped:

- the highest speeds of the current, both in incoming and outgoing flow, are concentrated in the areas closest to the mouth. In these areas the speed itself exceeds 0.5 m/s with peaks of just over 1 m/s in the narrowing of the mouth itself. Outside these areas, the action of the tide is very weak (maximum speeds below 10 cm/s). The preferential lines of the current are those along the canal branches adjacent to the mouth, which have recently been reactivated with dredging operations. It is observed that these routes go west and south while they are practically absent, due to the absence of canals, towards the northern basin;
- it is observed that in the southern part of the Sacca a "partiacque" zone is established where the speeds practically approach zero. To the south of this belt the tidal dynamics is evidently controlled by exchanges through the nearby mouth of the Po (the Busa del Bastimento), connected to the lagoon through two channels (the so-called "paradelli");
- it is observed that in the northern part of the Sacca the currents in proximity to the passage connecting with the external river branch have the same direction as those that flow through the mouth, for which reason there is not a real watershed belt;
- finally, it is noted that the effect of the wind on the tidal circulation is modest, both in the case of the Bora wind and in the case of the Scirocco wind. Obviously, due to the action of the wind, the current intensifies in the open sea, where the action of the tide is not significant, but does not change significantly within the Sacca.

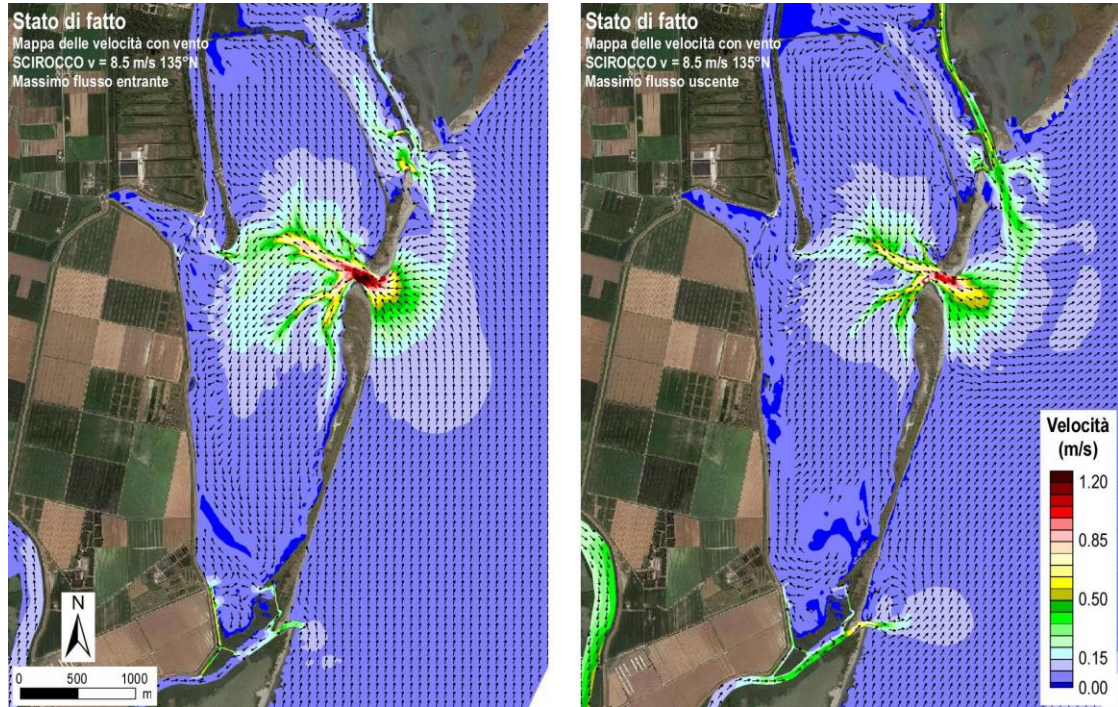
From these considerations, it can be deduced that the action of the tide cannot reach the most peripheral parts of the lagoon, in particular, in the southern part, the two channels connecting the branches of the mouth of the Po represent the only ways for a partial water exchange.



**Figura 0-1** Maximum speeds during flood tide (left) and ebb tide (right) with no wind – Source: Ente Parco – Ipros, 2018b



**Figura 0-2** Maximum speeds during flood tide (left) and ebb tide (right) in case of Bora wind - Source: Ente Parco – Ipros, 2018b



**Figura 0-3** Maximum speeds during flood tide (left) and ebb tide (right) in case of Scirocco wind - Source: Ente Parco – Ipros, 2018b

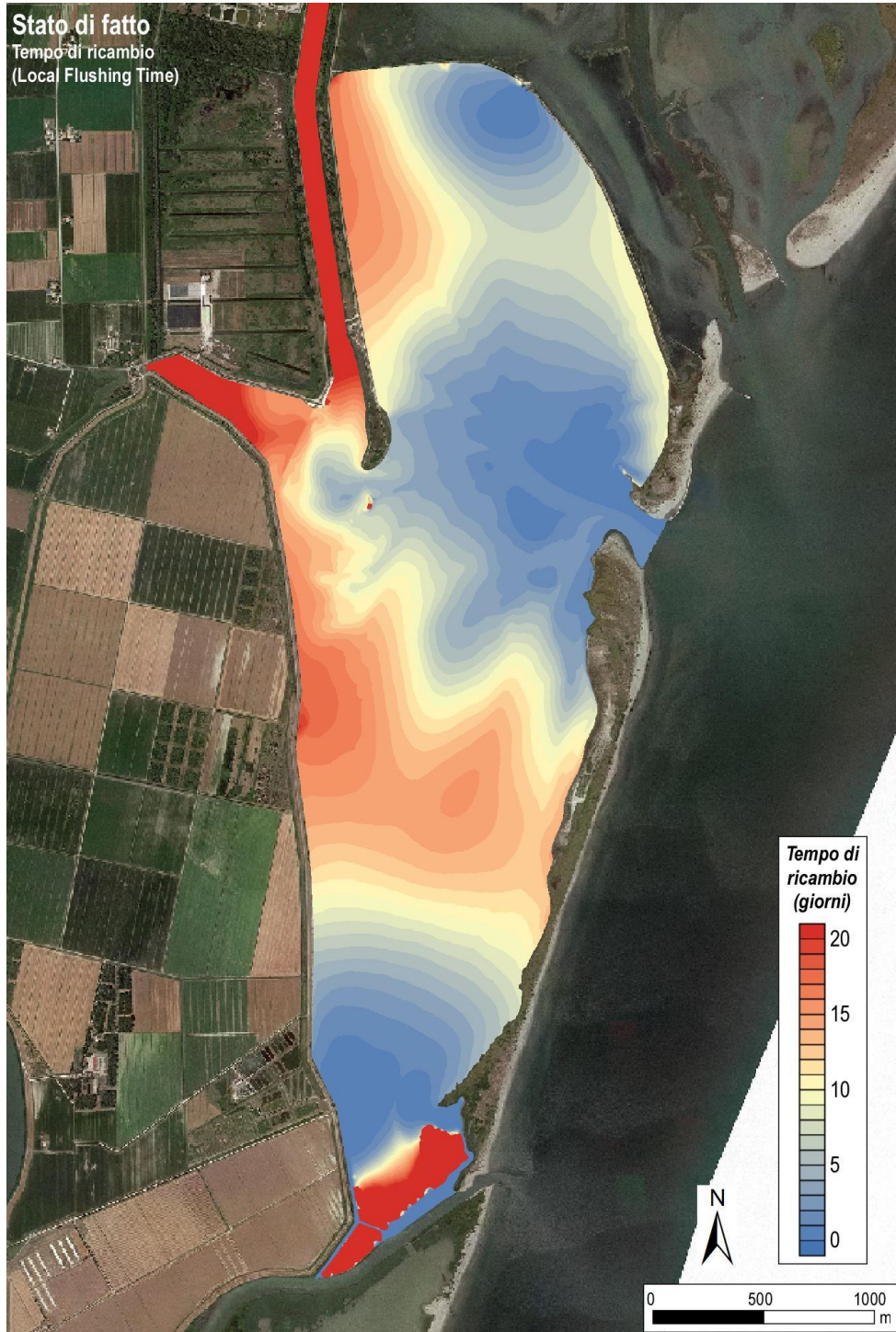
## Poor circulation and flushing time

The modeling study assessed the "Local Flushing Time" which can be considered a very effective parameter for evaluations of practical interest on the water renewal capacity in semi-confined tidal basins, as is the case with the Sacca of Canarin.

From the results of the simulations, it has been observed that the Flushing time is short (less than 5 days) in the whole body of water afferent to the mouth with lower values in the bodies of water pertaining to the small north passage and in the areas in communication with the fluvial branches to the south. The highest values are recorded in the central part and along the margins and in particular, in the discharge basin of the Boscolo dewatering pump. In these areas, due to the lack of branches of internal channels capable of spreading the tidal current, the water masses move locally, but in fact they are not renewed except in very long times and only due to diffusion phenomena. This indicates the presence of water stagnation phenomena.

In the areas close to the connection channels between the lagoon and the nearby branches of the Po, the Flushing time values are very short. This indicates that, although the model assumes the Po river in lean conditions implying low flows entering the lagoon, such flows have a significant effect on water changes. In fact, the lagoon-river exchanges are not in equilibrium, but the flow rates directed from the river to the lagoon prevail over those directed in the opposite direction. Consequently, unlike the tidal exchanges through the mouth which on average have a zero balance, the exchanges with the river induce a direct net flow from the river to the lagoon which produces significant effects on the local exchange of waters.





**Figura 0-1 Local Flushing Time – Source: Ente Parco – Ipros, 2018b**

## Fresh water inputs and salinity reduction

The study shows how the waters of the Sacca exchange with the waters coming from the river Po through two communication routes: a small passage in the North, which in normal conditions conveys  $3 \div 4 \text{ m}^3/\text{s}$  of fresh water, and a second place to the south that in normal conditions conveys flow rates of the order of  $12 \text{ m}^3/\text{s}$  into the lagoon.

The model highlights how the southern passage in connection with the Busa di Scirocco plays a fundamental role in the diffusion of fresh water in the lagoon. This is because, although the flow exchanged is not very high - in quantitative terms - compared to the exchanges that take place at the mouth, it is still very relevant for the effects it can have on the salty content of the Sacca. All the more if we consider that the evaluation does not take into consideration the contribution of the further canal (or "paradello") existing at the southern end of the Sacca, which connects the Sacca itself with the Busa del Bastimento near the mouth of the latter. Although there is no direct measurement, the model estimates a fresh water supply of around  $25 \div 30\%$  compared to that of the main passage.

The criticality of these contributions lies in the fact that these are permanently directed towards the lagoon without following the trend of the tide, thus significantly affecting salinity in the bodies of water in the marginal areas of the Sacca.

It follows, on the one hand, that the introduction of fresh water from these passages tends to progressively invade and saturate the lagoon bodies of water from the rear edge without interacting with the tidal dynamics, on the other that in the areas where these passages introduce fresh water the residence time of the fresh water itself is very long.

### Risk of pollution from accidental events

From the analysis of the currents and residence times, it is possible to make some qualitative considerations by checking two possible scenarios: spillage inside the Lagoon and entry of polluted water through the mouth and the north and south passages.

Possible sources of pollutants could be any spills from boats and motor boats moored at the Boscolo dewatering basin or in navigation within the lagoon or spills from a possible naval accident at sea not far from the coast or the occurrence of a spill in the waters of the river Po.

The possibility of a pollution event originating from the dewatering pumps or from the flow regulation devices present along the lagoon border must also be taken into consideration; evidently, these contributions must necessarily be avoided by the managing body of the aforementioned hydraulic structures in order to avoid their diffusion within the lagoon.

For each of the feasible sources of pollution, a possible spread and dispersion within the lagoon was assessed as the tide and currents in the internal canals vary.

The analysis of the currents within the lagoon both ebb and flood tide highlights large areas not adequately reached by the tidal currents. The consequence of this is that if the spillage takes place in these areas, the lagoon would not be able to guarantee rapid water exchange. In fact, the water renewal times are in the order of 15-20 days, with consequent persistence of the pollutant in the waters, entrusting the re-mixing of the waters only with the effects of secondary circulation induced by the wind, albeit discontinuous and uncertain. The same problem occurs in the event that the spill occurs inside the drainage basin of the Boscolo dewatering pump (which communicates with the lagoon waters only through two small passages) as well as in the canal of the Enel power plant.



**Figura 0-1** *Critical areas in the Sacca del Canarin*

In the event of spillage into the sea during flood tide conditions, entry into the lagoon would occur through the mouth. The currents in the entrance channel would disperse the pollutant throughout the north lagoon in an estimated time of 2-3 hours, up to the southern part of the watershed separation strip in just over 3 hours. The renewal times of the two areas are different and are estimated at 5 ÷ 8 days for the north lagoon while around double for the south belt.

In case the pollutant came upstream from the river Po, the entry into the lagoon would take place through the northern passage which, although small, causes the pollutant to be dispersed very slowly in the northern part by the currents. However the branches of the internal channels of the lagoon are able to guarantee a very short renewal time, in the order of a few days.

On the contrary, if the pollution came from the connection to the south with the Busa del Bastimento through the two so-called "paradelli" channels, the presence of the watershed separation area would create a sort of buffer zone against the dispersion of the pollutant thus protecting the rest of the lagoon, circumscribing the problems to the southern part and in any case in a few days the waters would be completely renewed.

The flows that the two rivers convey in the lagoon under normal conditions are of the order of  $3 \div 4 \text{ m}^3/\text{s}$  from the north passage and about  $12 \text{ m}^3/\text{s}$  through the single southern passage while there is no direct estimate of the flow exchanged by the second channel placed near the mouth all the way, the model calculation indicates that it provides a water contribution equal to about  $25 \div 30\%$  compared to that of the main passage. These flows can increase, even if not much, in the event that the river's hydrometric levels are sustained during soft and flood events. However, it should be remembered that exchanges through the gates are permanent and are not affected by the trend of the tide.

The following table provides an estimate of the times of diffusion of pollutants to the most critical areas and the relative water renewal times deduced from Figura 0-1:

**Tabella 0-1 Estimate of pollutant's diffusion times toward most critical areas and flushing times**

Spill area	Critical area	Distance (km)	Diffusion time (h)	Flushing time (d)
Bocca	Area nord	2.3	$2 \div 3$	5 - 8
	Area ovest (in prossimità bacino idrovora Boscolo)	1.6	$0 \div 1$	3 - 8
	Area sud (fascia partiacque)	3.2	$2 \div 3$	10 - 15
Varco nord	Area nord	2.3	$2 \div 3$	5 - 8
Varco sud	Area sud (fascia partiacque)	0.8	$1 \div 2$	2 - 3

For further information on the circulation of pollutants, it is essential to prepare a suitable transport and diffusion model of the pollutants in the Canarin lagoon in order to carefully verify the areas subject to a higher risk of pollution.

The progressive prevalence of river flows entails further considerable ecosystem problems as better illustrated in the following paragraph. The reduction of salinity in fact determines difficult conditions for the establishment of the fauna and flora typical of brackish environments, bivalve molluscs are more subject to potential anoxic crises and other fish resources find few suitable environments as nursery and shelter areas.

These phenomena also have serious repercussions on the socio-economic context of the entire delta area, as the shellfish farms and the exploitation of fish resources represent the first source of income for an important part of the population, especially in the municipalities of Rosolina and Porto Tolle.

## 1.1.2. Environmental aspects

### Biodiversity and habitats

The uniqueness of the lagoon environment consists in an incomparable wealth in terms of biodiversity and presence of valuable habitats.

The salt marshes are islets formed by silt-clay sediments constantly emerged except in periods of high tide. In these environments, vegetation characterized by typical adaptations to salinity (halophilous) develops. Among the main species present, we find *Salicornia veneta*, *Arthrocnemum fruticosum*, *Limonium serotinum*, *Aster tripolium*, *Puccinellia palustris* and *Inula crithmoides*. These plants perform an important stabilizing action, thanks to their protection, construction and soil reconstruction capabilities. In fact, they dissipate the energies of currents and winds, maintain the shade and therefore the humidity and cohesion of the soils, protect the surfaces with the root systems, capture and retain the debris and sediment brought by the tides.

At the mouths of the river, where the supply of fresh water prevails over the salty one of the sea, there are the "bonelli", muddy soils emerging at low tide, in which a thick reed bed mainly consisting of *Phragmites australis* develops.

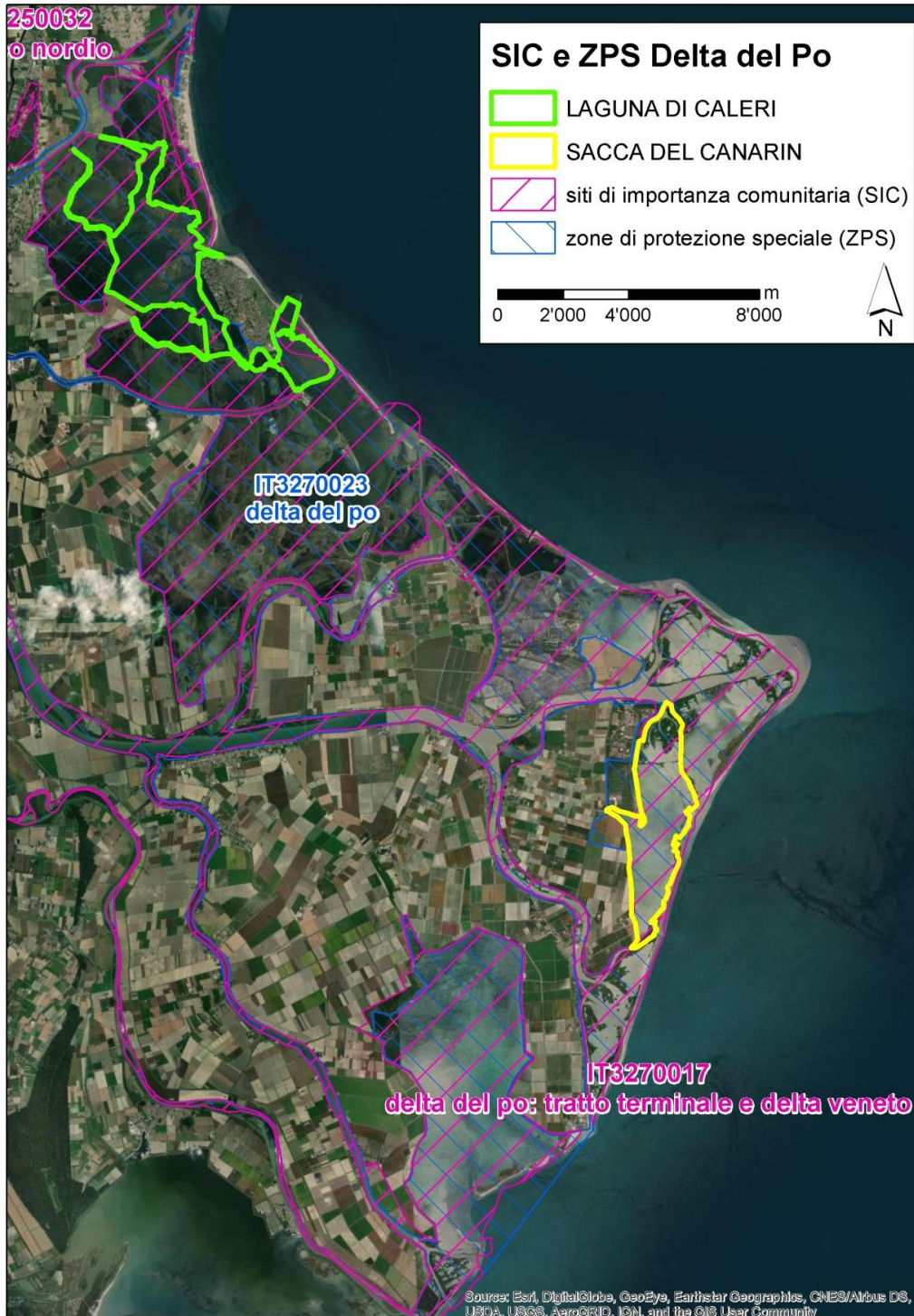
The sand stripes ("scanni") of the littoral, intrinsically unstable and constantly evolving, are affected, on the one hand, by the "construction" phenomena related to the supply of sediments and, on the other, by "destructive" phenomena such as marine and wind erosion. Numerous anthropogenic interventions are added to the natural disturbing agents. It follows that the natural vegetation series are altered and interpenetrated, giving rise to complex and difficult to frame mosaics. The marked dynamism of the

“scanni” determines the continuous change in the vegetation and habitats that grow on them. It can be said that a habitat on the beach is unlikely to maintain its perimeter from year to year, with extreme examples even of disappearance or reappearance of entire bands of vegetation.

As reported in the coastal lagoon Atlas of the Po Delta (Verza and Cattozzo, 2015), the vegetation seriation of the areas of the “scanni” can be summarized as follows:

- aphitic zone (shoreline, without vegetation)
- debris deposit area with cakileto (*Salsolo kali - Cakiletum marítimae*)
- embryonic mobile dunes with agropireto (*Sporobolo arenarii Agropyretumjuncei*)
- white dunes with ammophilet (*Echinophoro spinosae Ammophiletum arenariae*)
- stable gray dunes with tortulo scabioseto (*Tortulo Scabiosetum*)
- dunes with annual meadows with silenus vulpieto (*Silenus colored* and Vulpietum membranaceae)
- rear dune or buffer area (spartinieto)
- lagoon margin (halophilous species; reeds; halophile reeds)

The Delta area is included in SIC IT3270017, called "Po Delta: terminal stretch and Venetian delta" and in SPA IT3270023 "Po Delta" (Figura 0-1).



**Figura 0-1 SIC and SPA areas in the Po Delta**

As illustrated by Figura 0-1, SIC area is almost completely included in SPA IT3270023 "Delta del Po".

According to the Standard Data Form, the site is represented by a river system characterized by a stretch of river of considerable size and capacity, with delta system, dune-coastal systems, wetland valleys, sandy formations (sandbars) and river islands with floodplains.

The quality and importance of the site are determined by the "presence of complex vegetation associations, with wide reed beds and psammophilous and halophilic series. Strips of thermophilic and hygrophilic forest". In particular, the types of habitats that characterize SIC IT3270017 "Po Delta: terminal stretch and Veneto delta" are as follows:

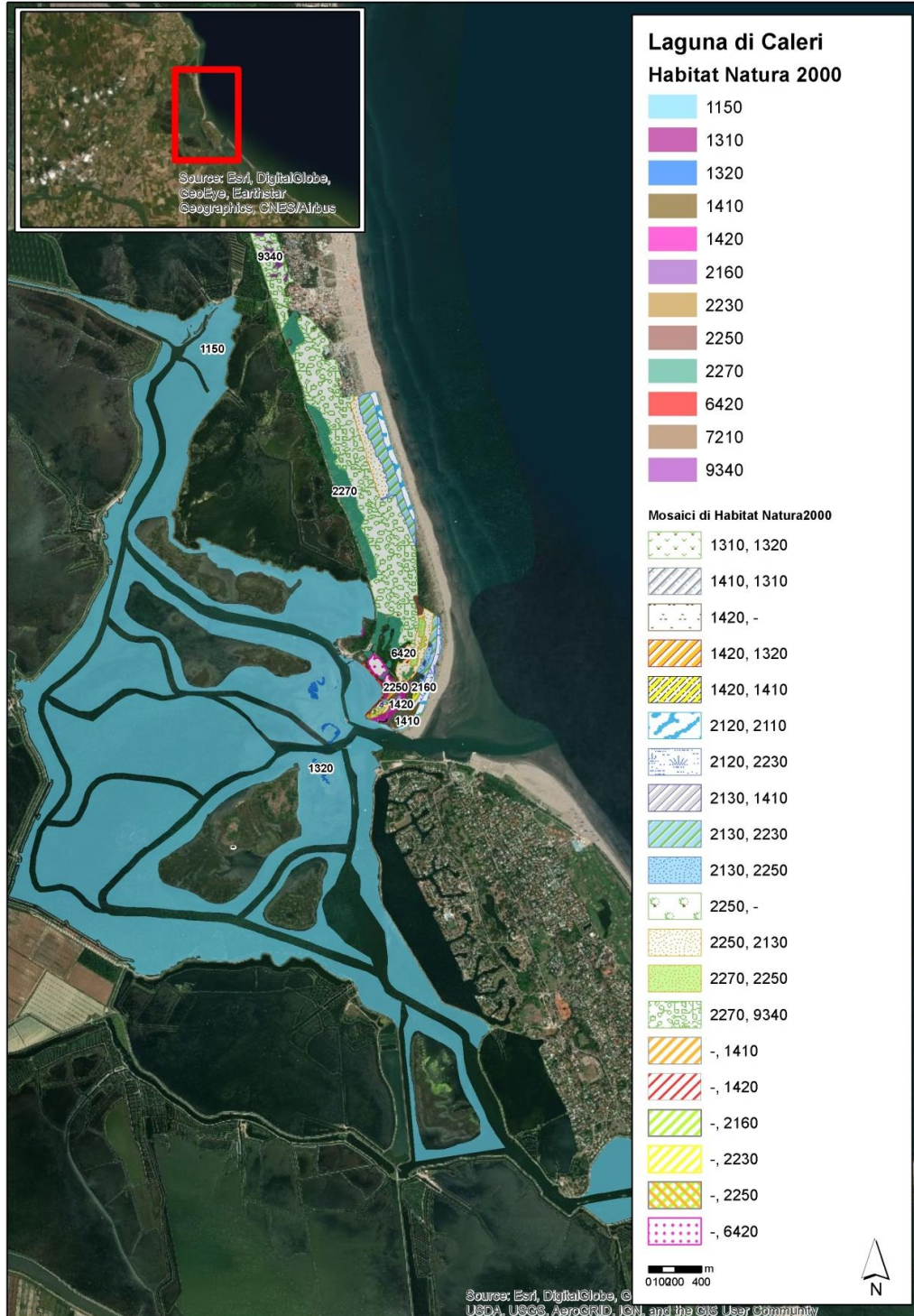
- 1110 Sandbanks which are slightly covered by sea water all the time
- 1130 Estuaries
- 1140 Mudflats and sandflats not covered by seawater at low tide
- 1150\* Lagune costiere
- 1210 Vegetazione annua delle linee di deposito marine
- 1310 Vegetazione pioniera a *Salicornia* e altre specie annuali delle zone fangose e sabbiose
- 1320 Prati di *Spartina* (*Spartinion maritimae*)
- 1410 Pascoli inondati mediterranei (*Juncetalia maritimi*)
- 1420 Praterie e fruticeti alofili mediterranei e termoatlantici (*Sarcocornetea fruticosi*)
- 1510\* Mediterranean salt steppes (*Limonietaia*)
- 2110 Dune mobili embrionali
- 2120 Dune mobili del cordone litorale con presenza di *Ammophila arenaria* ("dune bianche")
- 2130\* Dune costiere fisse a vegetazione erbacea ("dune grigie")
- 2160 Dune con presenza di *Hippophaë rhamnoides*
- 2190 Depressioni umide interdunari
- 2250\* Dune costiere con *Juniperus* spp.
- 2270\* Dune con foreste di *Pinus pinea* e/o *Pinus pinaster*
- 6420 Praterie umide mediterranee con piante erbacee alte del *MolinioHoloschoenion*
- 7210\* Paludi calcaree con *Cladium mariscus* e specie del *Caricion davallianae*
- 91E0\* Alluvial forests with *Alnus glutinosa* and *Fraxinus excelsior* (*AlnoPadion*, *Alnion incanae*, *Salicion albae*)



- 92A0 *Salix alba* and *Populus alba* galleries
- 9340 *Quercus ilex* e *Quercus rotundifolia* forests

As regards the fauna aspects, the quality and importance of the site derive from its relevance as a site for the nesting, migration and wintering of aquatic birds. The area of the “scanni” represents an important site for the nesting of some Charadriiformes species. Some floodplain areas with vast reeds and tree coverings allow the nesting of Ardeidae, Rallidae and Passeriformes.

In particular, the habitats present in the two areas covered by this Plan are shown in the Figura 0-2 e Figura 0-3. Tabella 0-1 and Tabella 0-2 show the extent of each of them.



**Figura 0-2** Habitats present in the area of Caleri lagoon

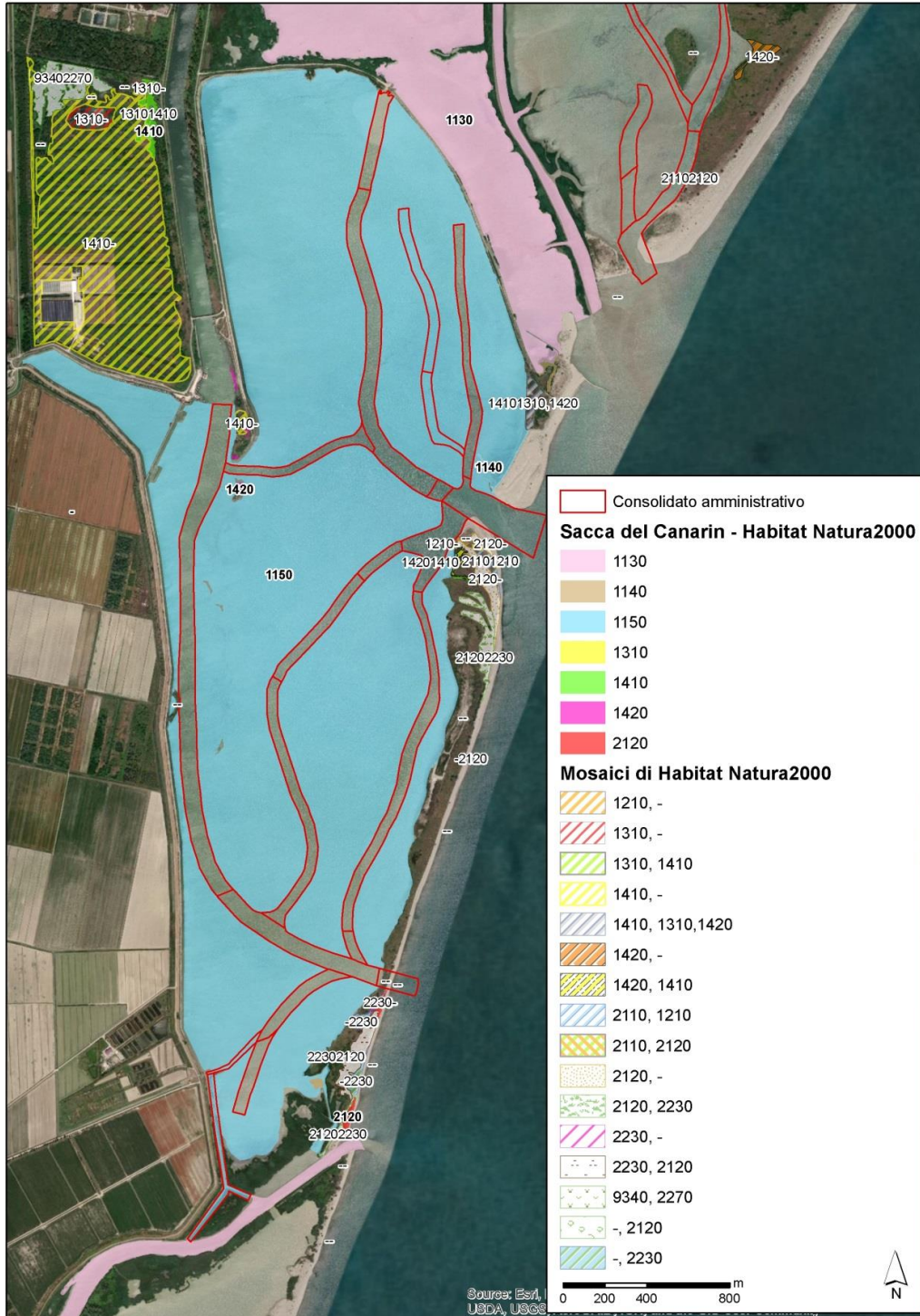


Figura 0-3 Habitats present in the area of Sacca del Canarin

**Tabella 0-1** *Estensione degli habitat nella laguna di Caleri*

<b>cod. Natura 2000 (puro o mosaico)</b>	<b>Superficie (ha)</b>
1150	628,31
1310	0,05
1320	2,63
1410	1,27
1420	2,36
2160	0,29
2230	0,45
2250	1,70
2270	19,08
6420	1,83
7210	0,04
9340	1,44
1310/1320	0,08
1410/1310	0,10
1420/1320	0,66
1420/1410	0,04
2120/2110	5,57
2120/2230	2,27
2130/1410	0,05
2130/2230	11,27
2130/2250	11,23
2270/2250	1,78
2270/9340	72,16

**Tabella 0-2** *Estensione degli habitat nella Sacca del Canarin*

<b>cod. Natura 2000 (puro o mosaico)</b>	<b>Superficie (ha)</b>
1210	496,49
1130	139,49
1140	1,43
1150	529,43
1310	2,70
1410	73,38
1420	1,61
2120	3,06
2230	0,21
1210/2110	0,75
2120/2230	5,85
2110/2120	0,00
1410/1420	0,44
1310/1410	0,11
2270/9340	5,16

## Water environment

The variability in the contributions of fresh waters, nutrients and pollutants from the Po branches, as well as the morphological and hydrodynamic aspects described above contribute in defining the ecological conditions of the transition systems of the Po Delta.

The variability in nutrient concentrations follows seasonal dynamics (linked to biological consumption processes by primary producers and subsequent release following degradation phenomena) and dynamics linked to meteorological and hydrological conditions, with consequent wide inter-annual

differences. In 2018, the concentrations of dissolved inorganic nitrogen (DIN) in almost all deltaic lagoons were on average above the threshold (420 µg/l for polyhaline water bodies), identified by DM 260/2010 for the classification of ecological status of transitional water bodies for the implementation of Directive 2000/60. This highlights a general excess of this nutrient, more evident for the lagoons of Vallona, Barbamarco and Canarin, with average annual concentrations of DIN higher than 800 µg/l. Caleri lagoon is less critical, with dissolved nitrogen concentrations below the threshold. The branches of the Po Delta investigated in the same transitional waters monitoring activity show quite higher concentrations of DIN, equal to about 2 mg/l in the last years of monitoring, although a reference threshold value has not yet been identified for this type of environment (Po di Maistra, Pila, Tolle, Gnocca, Goro).

The wide availability of nutrients, together with the conditions of high turbidity, characteristics of shallow microtidal environments, favor the presence of macrophytic communities of scarce ecological value, with the growth of opportunistic species well adapted to eutrophic environments (Sfriso et al., 2016). The presence of these species, which has also been documented in the lagoons of the Ferrara basin (Pellizzari et al., 2009), influences the value of the MaQI index. Such an index is used for the evaluation of the macrophyte biological quality element (EQB), for the purpose of classification of ecological status of transition water bodies according to directive 2000/60/EC and its implementation decrees at national level (Legislative Decree 152/2006, DM 260/2010).

In the three-year monitoring period 2014-2016 (DGR 893 issued 19/06/2018) the water bodies corresponding to the lagoons of the Po Delta were all classified in **Poor** ecological status or, in the only case of the Marinetta lagoon, Bad. This judgment results from the integration of multiple indicators including macrophytic communities (in a Poor status in all water bodies) and macrobenthic communities (in a Good status only for the Barbamarco lagoon, from Poor to Bad in other cases).

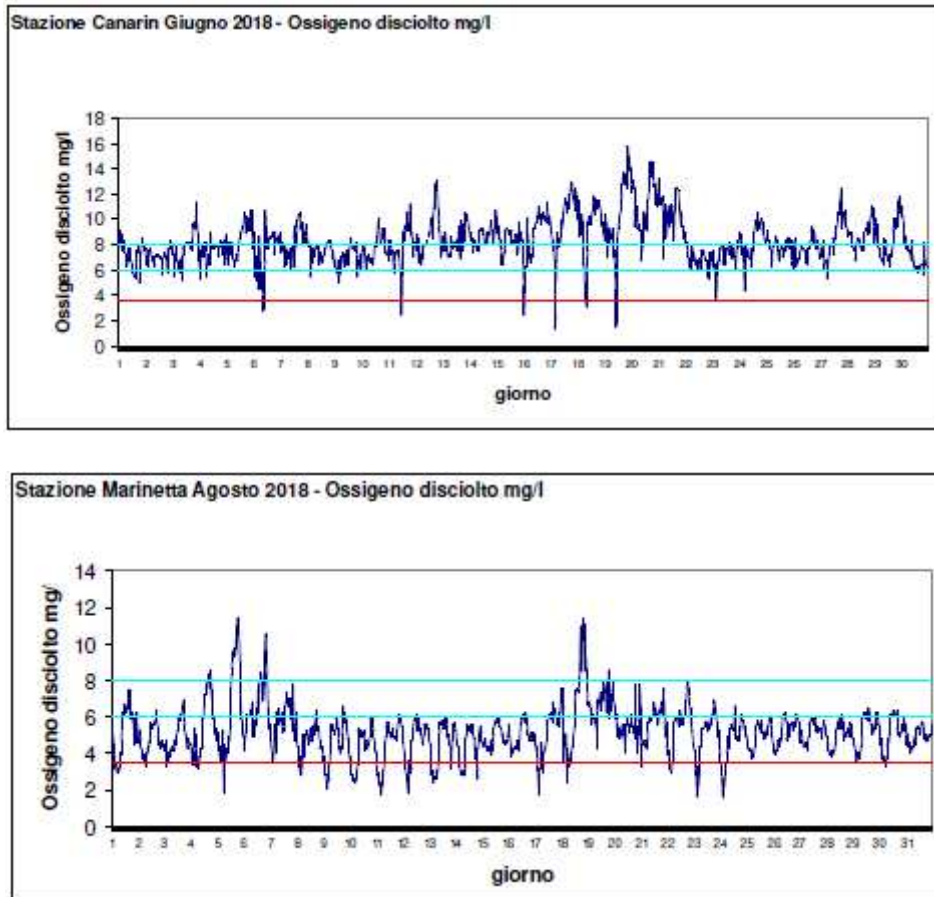
In the following year of monitoring (2018), the application of the M-AMBI index to the results of the monitoring of benthic macroinvertebrates led to confirming the status judgment Sufficient for the Sacca del Canarin, while an improvement was found in the Caleri lagoon, which goes into a Good state. The nearby lagoon of Marinetta appears however in a Bad state. In the same year, the analysis of the macrophytic component indicates a prevalence of laminar and filamentous Ulvaceae and various species of Gracilariaceae, with the presence of recently introduced invasive species or typical of eutrophicated environments and with scarce water exchange. In addition, no marine phanerogams were detected. Monitoring therefore confirms, with reference to macrophytes, the assignment of a **Poor** quality status to all lagoons of the Po Delta, with the exception of the Marinetta lagoon, whose status is defined as bad (ARPAV, 2018).

A Poor status of the macrophytic component corresponds to a situation in which blooms of some species are possible, favored by eutrophic conditions, which then tend to degenerate into dystrophic conditions producing extensive anoxias and deaths of benthic organisms and fish (Sfriso et al., 2016, ARPAV, 2018). In the Sacca del Canarin, as in other deltaic lagoons, for example in the summer (ARPAV, 2018), the presence of Ulvacee and Gracilariacee with alterations in the conditions of oxygenation was reported. The anomalous presence of toxic microalgae (*Heterosigma akashiwo*) giving a reddish coloring to waters and potentially dangerous for fish has been reported as well.

The data of the year 2018 (ARPAV, 2018) highlights some critical oxygenation situations (indirect evaluation through analysis of the relationship between volatile acid sulphides and labile iron in the sediment), with frequent hypoxia or episodic anoxia in the lagoons of Barbamarco, Canarin and Scardovari, as already happened in 2017. Furthermore, the continuous monitoring of dissolved oxygen at the different buoys located in the lagoons of the Po Delta identify the occurrence of some episodes of hypoxia / anoxia with dissolved oxygen values that drop below 2 mg/L or 1 mg/L in almost all deltaic lagoons, without however highlighting consequences for clam farms (ARPAV, 2018a). Figura 1.1-1 shows two examples of the trend of dissolved oxygen in the Sacca del Canarin (southern delta) and in the Marinetta lagoon (northern delta), in two months of the summer.

In the Sacca del Canarin in particular, possible anoxia can be favored by excess of fresh water input from Po di Scirocco in periods of soft water and during specific weather conditions, being able to determine a stratification of the water column, with consequent reduction of dissolved oxygen in bottom waters. Although *Tapes philippinarum* is a species with a high degree of adaptability, the environmental changes experienced in recent years in the Sacca del Canarin, with a reduction in tidal exchanges and a reduction in the circulation of water, can favor the establishment of situations of depletion of the dissolved oxygen, with potential impact on shellfish farming.

The compliance of the waters for the life of the molluscs is assessed by ARPAV on the basis of the parameters indicated by Legislative Decree 152/2006. The lagoons suffer from the presence of faecal coliforms, which in some cases present exceedances of the legal limits. In 2018, three water bodies, Caleri-Marinetta, Barbamarco and Canarin, were found to be non-compliant for the total coliform parameter.



**Figura 0-1** Dissolved oxygen at Sacca del Canarin (delta sud, June 2018) and at Laguna di Marinetta (delta nord, August 2018). The two light blue lines indicate the optimal range for shellfish (*Tapes philippinarum*) growth. The red line indicates the vital limit. Source: ARPAV, 2018a.

With regard to the chemical quality of the water, ARPAV monitoring detects compliance with the quality standards of Legislative Decree 172/2015. The CHEMICAL status of the lagoons of the Po Delta, in accordance with the implementation of Directive 2000/60/EC, is **Good** with reference to the water matrix and the 2014-2016 evaluation period in all water bodies, with the exception of the lagoon of Marinetta for exceeding the quality standard relating to para-tert octylphenol, detected only in 2014. In the subsequent years of monitoring, the results confirm the absence of exceedances as regards the priority substances in water.

A possible problem is instead related to triphenyltin which in some cases has led to exceedances of the quality standard in water. The substance is included in the list of specific pollutants that are monitored for the purpose of classifying ecological status (Tab 1/B of Legislative Decree 172/2015). In 2016 the



exceedance concerned the lagoons of Caleri, Marinetta and Scardovari as well as the delta river mouths excluding that of Maistra. In 2017 exceedances were detected only in some river mouths, while in 2018 there are no exceedances. The almost ubiquitous presence of some pesticides such as Terbutilazine, Metolachlor, Azoxystrobin and Bentazone (ARPAV, 2016, 2017, 2018) was also detected, even if with low concentrations.

## 1.2. Programmatic framework

### 1.2.1. Main Legislative references

At **European** level, the regulatory reference currently in force and binding on Strategic Environmental Assessment is represented by Directive 2001/42/EC concerning the evaluation of the effects of certain plans and programs on the environment.

The Directive aims to ensure a high level of environmental protection and to contribute to the integration of environmental considerations when drawing up and adopting plans and programs in order to promote sustainable development, ensuring that environmental assessment is carried out for certain plans and programs that can have significant effects on the environment.

The Strategic Environmental Assessment is useful for activating a participatory and coherent decision-making process and for the realization of sustainable development. It is, in fact, a fundamental moment of verification of the sustainability of the set of planned actions.

Furthermore, it is important to remember Directive 85/337/EEC relating to the Environmental Impact Assessment of projects and the three main pillars of the European regulatory framework regarding environmental protection: "Habitat" Directive (92/43/EEC), "Birds" Directive (2009/147/EC) and the "Water Framework Directive" (2000/60/EC).

In particular, with the Habitat Directive (Directive 92/43/EEC) the European ecological network "Natura 2000" was established: a complex of sites characterized by the presence of habitats and species both animal and plant, of Community interest (indicated in Annexes I and II of the Directive) whose function is to guarantee the long-term survival of biodiversity present on the European continent.

The network is made up of Special Protection Areas (SPAs) - established in accordance with the Birds Directive (2009/147/EEC) in order to rigorously protect the sites where the ornithic species contained in Annex 1 of the same live - and by Special Areas of Conservation (SACs) established under the Habitats

Directive in order to contribute to maintaining or restoring a natural habitat (Annex 1 of Directive 92/43/EEC) or a species (Annex 2 of the Directive 92/43/EEC) in a satisfactory state of conservation.

At **national** level, the Italian State has implemented the aforementioned European directive, with Legislative Decree no. 152 (also called "Environmental Code"), modified in the part relating to the EIA and the SEA by Legislative Decree no. 4 of 2008 "Further corrective and supplementary provisions of Legislative Decree 3 April 2006, n. 152, containing environmental regulations" and by Legislative Decree 29 June 2010, n. 128 "Amendments and additions to Legislative Decree 3 April 2006, 152 cd " Corrections on Air-EIA-Ippc ".

The environmental assessment of plans and programs that can have a significant impact on the environment, as established in art. 4 of Legislative Decree 152/2006 and subsequent amendments, "has the aim of guaranteeing a high level of environmental protection and contributing to the integration of environmental considerations when drafting, adopting and approving such plans and programs ensuring that they are consistent and contribute to the conditions for sustainable development".

Other environmental directives have been transposed at national level by Presidential Decree 8 September 1997, n. 357-Regulation implementing Directive 92/43/EEC on the conservation of natural and semi-natural habitats, as well as wild flora and fauna and its subsequent amendments and additions.

From an administrative point of view, the "Natura 2000" sites (SPAs and SACs) are subject to a particular protection regime. The current rules prescribe that every intervention (urban-territorial plan, building project etc.) is preliminarily evaluated to verify if it determines habitat degradation or disturbances of animal and plant species. In the event of negative consequences, the intervention must be modified according to alternative design solutions, or measures to mitigate and compensate the effects must be provided.

Finally, at the **regional** level, the legal context is partially enriched with the Regional Law of 23 April 2004, n. 11, "Rules for the governance of the territory", which, transposing the obligations set by Directive 2001/42/EC, forces to perform the SEA in case of territorial and urban plans of Regions, Provinces and Municipalities (PTRC, PTCP, PAT and PATI), so as to highlight "the congruity of the planning choices (...) with respect to their sustainability objectives, the possible synergies with the other planning tools, also identifying the alternatives considered in the preparation of the plan, the potential impacts, as well as the mitigation and/or compensation measures to be included in the plan "(art. 4, paragraph 3, LR 11/2004). The same L.R. 11/2004 provides in art. 46, paragraph 1, lett. a) the preparation by the Regional Council of a disciplinary act which regulates "the sustainability and compatibility checks necessary for the preparation of territorial and urban planning instruments with

particular reference to the community directive n. 2001/42/CE on strategic environmental assessment (SEA)".

The Veneto Region has also issued other various Regional Council Deliberations regarding SEA.

Furthermore, in compliance with European and national legislation, various provisions have been issued by the Veneto Region regarding the protection of habitats, in particular the most relevant are:

- D.G.R. of 11 December 2007, no. 4059 - Natura 2000 European Ecological Network. Establishment of new Special Protection Areas, identification of new Sites of Community Importance and modifications to existing sites in compliance with the obligations deriving from the application of Directives 79/409/EEC and 92/43/EEC. Database update;
- D.G.R. of April 17, 2007, no. 1066 - Approval of new technical specifications for the identification and cartographic restitution of habitats and species habitats in the Natura 2000 network of the Veneto Region. Amendment to D.G.R. 4441 of 30.12.2005;
- D.G.R. n. 1709 of 24/10/2014 "Conservation Measures of the Special Areas of Conservation (SAC) of the Natura 2000 Network (Article 4, paragraph 4, of Directive 92/43/EEC). Reformulation of articles Conservation Measures";
- D.G.R. 2299 of 2014 - New provisions relating to the implementation of the community directive 92/43/EEC and Presidential Decree 357/1997 and subsequent amendments Methodological guide for incidence assessment. Procedures and operating procedures;
- D.G.R. 786 of 2016 - Approval of the Conservation Measures of the Special Areas of Conservation (SAC) of the Natura 2000 Network;
- D.G.R. 1331 of 2017 - Conservation Measures of the Special Conservation Areas (SACs) of the Natura 2000 Network (Article 4, paragraph 4, of Directive 92/43/EEC). Changes and additions;
- D.G.R. 1400 of 2017 - New provisions relating to the implementation of the community directive 92/43/EEC and Presidential Decree 357/1997 and subsequent amendments. Approval of the new "Methodological Guide for Impact Assessment. Procedures and operating procedures", as well as other operating subsidies and revocation of the D.G.R. n. 2299 of 9.12.2014.

Finally, with reference to the aspects related to the management of the coastline, the L.R. n. 38 of 28/11/2014 established that "the Veneto Region directly manages the overall management of the Veneto coast, the mouths and sea quarries offshore exclusively with the procedures set out in Legislative Decree 163/2006 and subsequent amendments or through the Veneto Coastal Basin Section".

## 1.2.2. Planning issues

As regards the spatial planning tools in force, the following plans have been taken into consideration:

at regional level:

- Regional Development Program (PRS) approved in 2007;
- Regional Territorial Coordination Plan (PTRC) approved in 1992 and being updated;
- Area Plan of the Po Delta approved in 1994;
- Plan of the Po Delta Regional Park adopted in 2012;
- General Land Reclamation and Protection Plan approved in 2010;
- Regional fish charter

at the province level:

- Province Territorial Coordination Plan (PTCP) approved in 2012;
- Fish map of the Province of Rovigo Lagoon and valley areas

at municipal level:

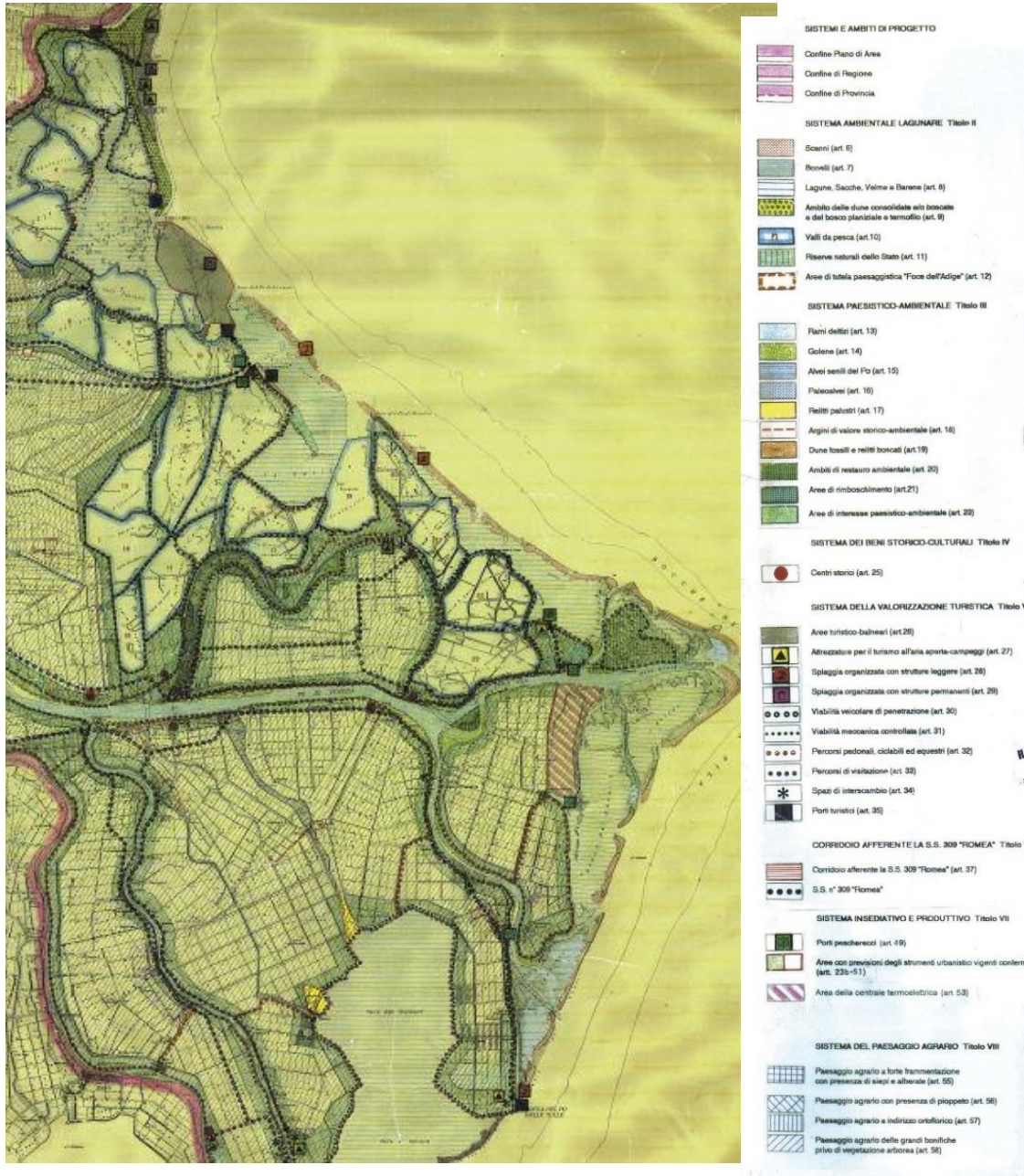
- P.A.T. of the Municipality of Rosolina adopted in 2011;
- P.A.T. of the Municipality of Porto Tolle adopted in 2009.

In particular, at the regional level, for the PRS, the Po Delta area falls within the targeted support areas due to the conformation of the territory which poses usability problems and complex environmental management issues. It is an area where man has been able to develop important activities such as fishing, valliculture and the cultivation of molluscs, which today are accompanied by traditional and new tourist activities, connected to the use of an environment of great naturalistic value. The conditions for their permanence and strengthening must therefore be guaranteed by ensuring "in the first place a careful work of hydraulic maintenance and continuous vivification of the lagoons".

The Po Delta Area Plan includes a greater degree of definition of the planning precepts for the territory that affects the municipalities of Rosolina, Porto Viro, Taglio di Po, Porto Tolle, Corbola, Ariano nel Polesine and reduced part of the municipalities of Loreo and Papozze. Article. 2 of the Plan legislation, states that the following areas belonging to the Natura 2000 Network are included in the area under study:

- • \* SIC IT3270017 "Po Delta: terminal stretch and Venetian delta";
- • \* SPA IT3270023 "Po Delta".

In particular, Table 1 "System and Projects' areas" (**Figura 1.2.2-1**), identifies the area as "Lagoons, bays, mudflats and marshes" regulated by art. 8 of the implementing legislation. Article. 8 of the prescriptions and constraints states that "reclamation interventions are prohibited, as well as soil excavations, without prejudice to the works of arrangement, hydraulic defense and maintenance or improvement of the water fushing, as well as works related to activities of aquaculture and fishing, which must be carried out favoring naturalistic engineering criteria or in any case adopting solutions and techniques that respect the environmental and ecological systems present. The alteration of the position and the course of the canals and "ghebi" is prohibited, except as provided in the specific vivification projects of the lagoons, duly approved by the competent bodies for the purpose of depollution, revitalization and increase of the productivity of the lagoon environments; constant maintenance of the completed projects is permitted on these works. Maintenance of the main canals and deposit of the resulting soil in suitable areas is allowed, taking into account the morphological structure of the places, as well as the plant species present there. For the purpose of restoring eroded lagoon systems and for vivification of the lagoons, sediments deriving from maintenance or restoration of lagoon canals can be used, compatibly with their quality characteristics, and in compliance with the altimetric profiles typical of marshes and mudflats (... )".



**Figura 1.2.2-1** Sistemi ed ambiti di progetto, Piano d'Area Delta del Po

## Bibliography

ARPAV, 2012. Dipartimento per la sicurezza del Territorio. Sulla ripartizione delle portate del Po tra i vari rami e le bocche a mare del delta: esperienze storiche e nuove indagini all'anno 2011. Relazione n° 02/12.

ARPAV, 2016. Monitoraggio delle acque di transizione della regione Veneto. Analisi dei dati osservati nell'anno 2016. Rapporto Tecnico.

ARPAV, 2017. Monitoraggio delle acque di transizione della regione Veneto. Analisi dei dati osservati nell'anno 2017. Rapporto Tecnico.

ARPAV, 2018. Monitoraggio delle acque di transizione della regione Veneto. Analisi dei dati osservati nell'anno 2018. Rapporto Tecnico.

ARPAV, 2018a. Monitoraggio ambientale delle lagune del delta del Po. Anno 2018.

Casatta, N., Stefani, F., Pozzoni, F. et al. 2016. Endocrine-disrupting chemicals in coastal lagoons of the Po River delta: sediment contamination, bioaccumulation and effects on Manila clams. Environ Sci Pollut Res 23, 10477–10493. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5656-3>

Consorzio di Bonifica Delta del Po, 2010. Piano Generale di Bonifica e Tutela del Territorio. Legge Regionale 08.05.2009 art.23, n.12 - D.G.R. 26.01.2010 n.102.

Consorzio di Bonifica Delta del Po, 2015. Piano Operativo degli interventi per la manutenzione e gestione delle lagune del Delta del Po – Art. 29 L.R. n. 7/99. Service Tecnico: IPROS srl.

Ente Parco Regionale del Veneto del Delta del Po – Regione del Veneto, 2015a. “Lavori di vivificazione della Sacca di Scardovari, della laguna di Barbamarco e della laguna di Caleri per la valorizzazione di habitat e specie protette tramite lo scavo di canali sublagunari, la realizzazione di velme e barene”.

Ente Parco Regionale del Veneto del Delta del Po – Regione del Veneto, 2015b. “Lavori di vivificazione della Sacca del Canarin per la valorizzazione di habitat e specie protette tramite lo scavo di canali sublagunari, la realizzazione di velme e barene e la protezione dello scanno a mare”.

Ente Parco Regionale del Veneto del Delta del Po, 2016. Intervento relativo al progetto “Lavori di vivificazione della Sacca del Canarin per la valorizzazione di habitat e specie protette tramite lo scavo di canali sublagunari, la realizzazione di velme e barene e la protezione dello scanno a mare”. Caratterizzazione dei materiali di scavo della Sacca del Canarin. Indagine Ambientale. Esecutore: Tecnologica srl.

Ente Parco Regionale del Veneto del Delta del Po – Ipros, 2018a. “Modellazione numerica a supporto delle attività di monitoraggio e della progettazione e realizzazione degli interventi nella Laguna di Caleri e nella Laguna di Barbamarco sul Delta del Po”.

Ente Parco Regionale del Veneto del Delta del Po – Ipros, 2018b. “Modellazione numerica a supporto delle attività di monitoraggio e” della progettazione e realizzazione degli interventi nella Sacca del Canarin sul delta del Po”.

Falcieri, F., Benetazzo, A., Bergamasco A., Bonaldo D. Carniel S. Sclavo M., Russo A., 2013. Po river plume patterns variability and dynamics: a numerical modeling and statistical approach. Geophysical Research Abstracts. Vol. 45, EGU2013.

Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environ. Manag. 19, 81–97.

Maicu, F., De Pascalis, F., Ferrarin, C., & Umgiesser, G., 2018. Hydrodynamics of the Po River-Delta-Sea system. Journal of Geophysical Research: Oceans, Volume 123. <https://doi.org/10.1029/2017JC013601>.

Mascolo, G., Murgolo, S., Stefani, F., Viganò, L., 2019. Target and suspect contaminants of emerging concern in the Po River Delta lagoons, Estuarine, Coastal and Shelf Science, Volume 230, 2019, 106424, ISSN 0272-7714, <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.106424>

Pellizzari M., Naldi M., Castaldelli G., Ghion F., Manfredini E., Piccoli F., Viaroli P., 2009. Salt and brackish lagoons of the southern Po Delta. In: Flora and Vegetation of the Italian transitional water systems. A cura di: Cecere E., Petrocelli A., Izzo G.; Sfriso A. Edizione CORILA. Venezia.

Pitacco, V., Mistri, M., Ferrari C. R., Sfriso, A., Sfriso, A.A., Munari, C., 2020. Multiannual Trend of Micro-Pollutants in Sediments and Benthic Community Response in a Mediterranean Lagoon (Sacca di Goro, Italy). Water 2020, 12, 1074; doi:10.3390/w12041074.

Provincia di Rovigo - Bioprogramm, 2013. Carta ittica Provinciale delle Aree lagunari e vallive (zona C). Studio per la valutazione di incidenza. Esecutore: Bioprogramm Soc.Coop.

Regione del Veneto – Ente Parco Regionale del Veneto del Delta del Po, 2010. Piano di Gestione della ZPS IT3270023 – Delta del Po.

Regione del Veneto – Bioprogramm, 2015. “Lavori di vivificazione della Sacca del Canarin per la valorizzazione di habitat e specie protette tramite lo scavo di canali sublagunari, la realizzazione di velme e barene e la protezione dello scanno a mare”. Studio di Incidenza Ambientale (ai sensi D.P.R. n. 120/03 e D.G.R.V. n. 2299/2014). Esecutore: Bioprogramm Soc.Coop.



Regione del Veneto, 2018. Direzione Operativa – Unità Organizzativa Genio Civile Rovigo. Realizzazione di lavori di manutenzione e sistemazione da effettuarsi negli ambiti della fascia costiera del Delta del Po, compresi gli interventi di manutenzione delle lagune. Linee Guida Integrate ed adeguate all’esito dell’autorità regionale per la valutazione di incidenza ambientale del 12.03.2018. Esecutore: Agri.Te.Co srl.

Regione del Veneto, 2018a. Direzione Operativa – Unità Organizzativa Genio Civile Rovigo. Realizzazione di lavori di manutenzione e sistemazione da effettuarsi negli ambiti della fascia costiera del Delta del Po, compresi gli interventi di manutenzione delle lagune. Linee Guida Integrate ed adeguate all’esito dell’autorità regionale per la valutazione di incidenza ambientale del 12.03.2018. Studio per la Valutazione di Incidenza. Esecutore: Agri.Te.Co srl.

Regione del Veneto, 2019. Direzione Agroambiente Programmazione e Gestione ittica e faunistico-venatoria. Carta ittica regionale. Documento Preliminare (ai sensi DGR 791/2009 - Allegato A). Esecutore: Bioprogramm Soc.Coop - Aquaprogram s.r.l. - Dr. Thomas Busatto.

Ruol P. e Pinato T., 2016. Gestione integrata della zona costiera. Studio e monitoraggio per la definizione degli interventi di difesa dei litorali dall’erosione nella Regione Veneto - Linee Guida. Università degli Studi di Padova – Regione del Veneto.

Verza E., Cattozzo L., 2015. Atlante lagunare costiero del Delta del Po.

Viganò, L., Stefani, F., Casatta, N., Mascolo, G., Murgolo, S., Roscioli, C., Zonta, R., 2019. Contamination Levels and Spatial Distribution in the Lagoons of the Po River Delta: Are Chemicals Exerting Toxic Effects? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 231, 2019, 106467, ISSN 0272-7714, <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.106467>.

Sfriso, A., Facca, C., Bon, D., & Buosi, A., 2016. Macrophytes and ecological status assessment in the Po delta transitional systems, Adriatic Sea (Italy). Application of Macrophyte Quality Index (MaQI). *Acta Adriatica: International Journal of Marine Sciences*, 52, 209-226.

Zonta, R., Cassin, D., Pin, R., Dominik, J., 2019. Assessment of heavy metal and As contamination in the surface sediments of Po delta lagoons (Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 225, 2019, 106235. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.05.017>.