Policiklički aromatski spojevi u sedimentu srednjeg i južnog Jadrana

Mandić, Jelena

Doctoral thesis / Disertacija

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split / Sveučilište u Splitu**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:226:024050

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

Repository of University Department of Marine Studies

SVEUČILIŠTE U SPLITU, SVEUČILIŠNI ODJEL ZA STUDIJE MORA
SVEUČILIŠTE U DUBROVNIKU
INSTITUT ZA OCEANOGRAFIJU I RIBARSTVO, SPLIT

Poslijediplomski sveučilišni studij Primijenjene znanosti o moru

Jelena Mandić

POLICIKLIČKI AROMATSKI SPOJEVI U SEDIMENTU SREDNJEG I JUŽNOG JADRANA

Doktorska disertacija

Split, 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU, SVEUČILIŠNI ODJEL ZA STUDIJE MORA
SVEUČILIŠTE U DUBROVNIKU
INSTITUT ZA OCEANOGRAFIJU I RIBARSTVO, SPLIT

Poslijediplomski sveučilišni studij Primijenjene znanosti o moru

Jelena Mandić

POLICIKLIČKI AROMATSKI SPOJEVI U SEDIMENTU SREDNJEG I JUŽNOG JADRANA

Doktorska disertacija

Split, 2016.

Ova doktorska disertacija izrađena je u Laboratoriju za kemijsku oceanografiju i sedimentologiju mora, Instituta za oceanografiju i ribarstvo u Splitu i Laboratoriju za biogeokemiju organskih onečišćivala, instituta Ifremer, (*fran.* Laboratoire Biogéochimie des contaminants organiques, Institut Français de Recherche pour l'exploitation de la Mer) u Nantes-u u Francuskoj; pod vodstvom prof. dr. sc. Maje Pavele Vrančić, u sklopu Međusveučilišnoga poslijediplomskog doktorskog studija „Primijenjene znanosti o moru" pri Sveučilištu u Splitu i Sveučilištu u Dubrovniku.

Ovom prilikom izrazila bih svoju zahvalnost svima koji su mi pomagali tijekom doktorskog istraživanja te izrade ove disertacije:

Voditelju Laboratorija za kemijsku oceanografiju i sedimentologiju mora, ***Grozdanu Kušpiliću****, na pomoći i podršci prilikom osmišljavanja i realizacije doktorskog istraživanja;*

Mentorici, profesorici ***Maji Paveli Vrančić****, na savjetima, vodstvu i podršci tijekom doktorskog studija.*

Jaceku Tronczynskom*, što mi je omogućio izradu praktičnog dijela doktorata u laboratorijima instituta Ifremer, na njegovim savjetima i pomoći tijekom samog boravka;*

Nadege Belly*, na njenoj pomoći u laboratorijskom radu tijekom boravka u Ifremer-u;*

voditeljici Laboratorija za biogeokemiju organskih onečišćivala, ***Celine Tixier****, na podršci i prijateljstvu tijekom boravka u Ifremer Institutu;.*

predsjednici povjerenstva za ocjenu disertacije, ***Ivani Ujević*** *te članovima,* ***Stjepanu Orhanoviću****,* ***Grozdanu Kušpiliću*** *i* ***Vesni Milun*** *na savjetima i trudu koji su uložili kako bi ovaj rad bio što kvalitetniji.*

kapetanu i svim članovima posade istraživačkog broda Bios Dva: ***Darku, Davoru, Roji, , Mariu i Mićunoviću****; na pomoći pri uzorkovanju i terenskom radu.*

Također se zahvaljujem kolegama iz Laboratorija za kemijsku oceanografiju i sedimentologiju mora, za podršku i pomoć u svakodnevnom radu a posebno ***Danijeli Bogner****, na njenoj pomoći pri određivanju fizikalno-kemijskih svojstava sedimenta te* ***Jeri Veži****, na moralnoj podršci i prijateljstvu tijekom proteklih godina.*

Od srca se zahvaljujem ***Špiri, Kreši, Ivani, Sobu, Kenny-u, Bani, Meriju i Dei*** *na bezuvjetnom prijateljstvu svih ovih godina.*

I za kraj, veliko Hvala ***ocu Anti, majci Branki i bratu Frani****, na svoj podršci, ljubavi i strpljenju koje mi svakodnevno pružaju.*

SADRŽAJ:

SAŽETAK……...VII
ABSTRACT……...VIII
§ 1. UVOD……..1
1.1. Svrha i ciljevi doktorskog istraživanja…….3
§ 2. LITERATURNI PREGLED……..6
2.1. Podjela, struktura i nomenklatura policikličkih aromatskih spojeva……...6
2.2. Fizikalno-kemijska svojstva policikličkih aromatskih spojeva……10
2.3. Nastanak i izvori policikličkih aromatskih spojeva…….……...…….....11
2.4. Kruženje policikličkih aromatskih spojeva u okolišu…….……...…...14
2.4.1. Izmjena PAH-ova između atmosfere i površinskog sloja mora.....…….....…..…….....14
2.4.2. Raspodjela PAH-ova u vodenom stupcu……...…….…….…….....15
2.4.3. Taloženje PAH-ova u sedimentu…...…...……..……..16
2.5. Razgradnja policikličkih aromatskih spojeva u prirodnim vodama…….....16
2.5.1. Fotolitička razgradnja PAH-ova…….....….……...16
2.5.2. Biološka razgradnja PAH-ova…….……...17
2.6. Metaboličke transformacije i toksičnost policikličkih aromatskih spojeva…...…….…...17
2.6.1. Metabolizam PAH-ova……..……..17
2.6.2. Toksičnost PAH-ova……...…….18
2.7. Zakoni i propisi ……..……..19
§ 3. MATERIJALI I METODE…….……..…….....22
3.1. Područja istraživanja……..……22
3.1.1. Priobalno područje.……...…….……22
3.1.2. Područje transekta Kaštelanski zaljev – Mt. Gargano (Italija)...……..24
3.1.3. Kaštelanski zaljev……...……25
3.1.4. Šibenski zaljev……...……...27
3.2. Uzorkovanje sedimenta i priprema uzoraka za analizu……..…….28
3.3. Određivanje fizikalno - kemijskih svojstava sedimenta……...…….....29
3.3.1. Određivanje udjela organske tvari u sedimentu……...…….....29
3.3.2. Određivanje ukupnog organskog ugljik u sedimentu…….……...…….....29
3.3.3. Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta……...……..…….....29
3.4. Analiza policikličkih aromatskih spojeva u uzorcima sedimenta.....……....30
3.4.1. Određivanje suhe mase sedimenta i priprema za ekstrakciju…….....……..31
3.4.2. Ekstrakcija otapalom pod visokim tlakom-ASE……...…….....31
3.4.3. Čišćenje i odjeljivanje ekstrakta uzoraka sedimenta…….……....…….....33
3.4.3.1. Priprema silicijevog (IV) oksida i aluminijevog (III) oksida…....…….....33
3.4.3.2. Priprema kolona za čišćenje i odjeljivanje…….....……...33
3.4.3.3.Čišćenje i odjeljivanje uzoraka……...……...33
3.4.4. Uklanjanje elementarnog sumpora……..….....……....34

3.4.5. Instrumentalna analiza……..…….....35
3.4.5.1. Identifikacija policikličkih aromatskih spojeva……..…….....36
3.4.5.2. Kvantitativna analiza policikličkih aromatskih spojeva…..…….....37
3.5. Određivanje porijekla policikličkih aromatskih spojeva……..…….....43
3.5.1. Određivanje porijekla primjenom dijagnostičkih kriterija…..…….....43
3.5.2. Određivanje porijekla primjenom PCA analize……..…….....44
3.5.3. Određivanje porijekla primjenom PMF modela……..…….....44
3.6. Određivanje toksičnosti i stupnja onečišćenja…….....…….....46
3.6.1. Određivanje potencijalne toksičnosti PAH-ova.……...…….....46
3.6.2. Određivanje stupnja onečišćenja PAH-ovima ……....…….....48
§ 4. REZULTATI……..…….....49
4.1. Fizikalno-kemijska svojstva sedimenta……..…….....49
4.1.1. Granulometrijski sastav sedimenta……..…….....49
4.1.2. Organska tvar i organski ugljik u uzorcima sedimenta…...…….....53
4.2. Maseni udijeli policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu……..…….....56
4.2.1. Maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u priobalnom području…..…….....56
4.2.2. Maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva na području transekta Kaštelanski zaljev – Mt.Gargano (Italija).....…….....…...……..…….....64
4.2.3. Maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u Kaštelanskom zaljevu…..…….69
4.2.4. Maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u Šibenskom zaljevu…….....….73
4.2.5. Sastav smjese PAH-ova s obzirom na udio spojeva s različitim brojem aromatskih prstena (AP) u strukturi…….....…….....……79
4.3. Porijeklo policikličkih aromatskih spojeva…..…….....……81
4.3.1. Porijeklo PAH-ova prema rezultatima dijagnostičkih omjera…….....……..81
4.3.2. Porijeklo PAH-ova prema rezultatima analize glavnih komponenti – PCA .....…….87
4.3.3. Porijeklo PAH-ova prema rezultatima PMF modela …….…….....89
4.4. Toksičnost i stupanj onečišćenja PAH-ovima…….....…….……93
4.4.1. Toksičnost sedimenta prema TEL/PEL i ERL/ERM kriterijima ….....……93
4.4.2. Toksičnost sedimenta prema kriteriju „OSPAR" komisije ….....….....97
4.4.3. Stupanj onečišćenja policikličkim aromatskim spojevima……....….....……99
§5. RASPRAVA……..…….....101
5.1. Fizikalno-kemijska svojstva sedimenta……..…….....101
5.1.1. Granulometrijski sastav sedimenta ……..…….....……101
5.1.2. Udio organske tvari (OT) i organskog ugljika (TOC-a) u sedimentu.....…….....102
5.2. Maseni udijeli policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu……..…….....103
5.2.1. Područje priobalja…….....103
5.2.2. Područje Transekta Kaštelanski zaljev –Mt.Gargano (Italija)……..…….....……...105
5.2.3. Kaštelanski zaljev…….....……..……107
5.2.4. Šibenski zaljev……..…….....…….....109

5.2.5. Udio PAH-ova s različitim brojem aromatskih prstena (AP) u strukturi.....……..110
*5.2.6. Prirodni policiklički aromatski spojevi u sedim*entu.…….…..…….111
5.3. Porijeklo PAH-ova u sedimenu srednjeg i južnog Jadrana….....……...111
5.3.1. Analiza porijekla onečišćenja primjenom dijagnostičkih kriterija.....….……111
5.3.2. PCA analiza porijekla onečišćenja……...……...…….113
5.3.3.PMF analiza porijekla onečišćenja …….....……...…….113
5.4.Toksičnost policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu…….....…….……116
5.5. Odnos fizikalno-kemijskih svojstava sedimenta i masenih udjela PAH-ova u sedimentu.....…….....……...117
§ 6. ZAKLJUČAK….....……...……...……..120
§ 7. LITERATURA……….....…….....……...……125
§ 8. PRILOZI...…….....……..IX
§ 9. ŽIVOTOPIS...…….....……...…….XXX

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Splitu, Sveučilišni Odjel za studije mora
Sveučilište u Dubrovniku **Doktorska disertacija**
Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split
Poslijediplomski sveučilišni studij: Primijenjene znanosti o moru
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Interdisciplinarne prirodne znanosti

POLICIKLIČKI AROMATSKI SPOJEVI U SEDIMENTU SREDNJEG I JUŽNOG JADRANA

Jelena Mandić

Disertacija je izrađena u: Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split
i
Institut Français de Recherche pour l'exploitation de la Mer, Nantes, Francuska

Sažetak

Maseni udjeli policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ova) određeni su u 50 uzoraka površinskog sedimenta sakupljenog s 29 lokacija u području Jadrana. Vrijednosti masenih udjela bile su u rasponu od 14,98 do 23970,92 μg kg^{-1}. Najviše vrijednosti masenih udjela PAH-ova izmjerene su u sedimentu Šibenskog zaljeva, a najniže vrijednosti izmjerene su u sedimentima otvorenog mora. Nesupstituirani PAH-ovi prevladavali su u sedimentima Šibenskog zaljeva i priobalnog područja, a metil-supstituirani PAH-ovi u sedimentima otvorenog mora i Kaštelanskog zaljeva. Istraživanjem masenih udjela PAH-ova u sedimentu u područjima transekta te Šibenskog i Kaštelanskog zaljeva u različitim vremenskim razdobljima nisu uočene sezonske promjene masenih udjela PAH-ova u sedimentu. Istraživanjem porijekla onečišćenja utvrđeno je pirogeno porijeklo PAH-ova u sedimentu na većini postaja u području priobalja i Šibenskog zaljeva, dok je u području otvorenog mora utvrđeno petrogeno porijeklo. U Kaštelanskom zaljevu utvrđen je podjednak doprinos pirogenih i petrogenih izvora ukupnom masenom udjelu PAH-ova u sedimentu. Od tri primijenjene metode za istraživanje porijekla PAH-ova, *Positive Matrix Factorisation* (PMF) analiza pruža najdetaljnije informacije o porijeklu onečišćenja. Potencijalna toksičnost sedimenta utvrđena je na svim postajama u Šibenskom zaljevu, na jednoj postaji u Kaštelanskom zaljevu te na dvjema postajama u priobalju. Visok stupanj onečišćenja PAH-ovima utvrđen je u području industrijske luke Splita, u priobalnom području Zadra te u području Bračko-splitskog kanala, dok je na preostalim postajama u Kaštelanskom zaljevu i u području priobalja utvrđen umjeren stupanj onečišćenja. Nizak stupanj onečišćenja određen je na postajama otvorenog mora, dok je na svim postajama u Šibenskom zaljevu utvrđen vrlo visoki stupanj onečišćenja, pa se čitavo područje Šibenskog zaljeva može nazvati „vrućom točkom". Linearnom regresijskom analizom utvrđena je statistički značajna korelacija između masenih udjela PAH-ova u sedimentu i udjela ukupnog organskog ugljika i organske tvari te slaba ili nikakva povezanost masenog udjela PAH-ova i granulometrijskog sastava.

168 stranica, 72 slike, 21 tablica, 140 literaturna navoda, 10 priloga, jezik izvornika hrvatski jezik.
Rad je pohranjen u Nacionalnoj sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Knjižnici Instituta za Oceanografiju i Ribarstvo u Splitu.
Ključne riječi: PAH, Jadransko more, sediment, porijeklo PAH-ova, dijagnostički omjeri, PMF, PCA, SQA, onečišćenje.
Mentor: Dr. sc. Maja Pavela-Vrančić; redoviti profesor u trajnom zvanju
Ocjenjivači: 1. Dr. sc. Ivana Ujević, viši znanstveni suradnik
2. Dr. sc. Stjepan Orhanović, docent
3. Dr. sc. Grozdan Kušpilić, viši znanstveni suradnik
Rad prihvaćen: 21. 11. 2016.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Split, University Department of Marine Studies
University of Dubrovnik **PhD thesis**
Institute of Oceanography and Fisheries, Split

PhD in Natural science, research field Interdisciplinary Natural Science

POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS IN THE SEDIMENT OF THE MIDDLE AND SOUTHERN ADRIATIC SEA

Jelena Mandić

Thesis performed at Institute of Oceanography and Fisheries, Split, Croatia

and

Institut Français de Recherche pour l'exploitation de la Mer, Nantes, Francuska

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were investigated in 50 sediment samples collected at 29 locations in the Adriatic Sea. Total PAH concentrations ranged from 14,98 to 23970,92 μg kg^{-1}. The highest PAH levels were determined in sediments from the Šibenik Bay and the lowest PAH levels were determined in open sea sediments. Unsubstituted PAHs predominated in sediments from the Šibenik Bay and the coastal area, while methyl-substituted PAHs were dominant in sediments from the open sea area and the Kaštela Bay. Benzofluorantenes were dominant PAH compounds in most of investigated samples. A seasonal trend in PAH concentrations wasn't observed in any investigated area. The pyrogenic origin of PAHs was determined for each station in the Šibenik Bay and the majority of stations in the Coastal area, while in the open sea area PAH originated from petrogenic sources. Equal contribution of pyrogenic and petrogenic sources to PAH sediment levels was determined in the Kaštela Bay. Among three examined methods for the identification of PAH sources, Positive Matrix Factorization (PMF) provided the most detailed and accurate informations on the PAHs' origin. According to the applied criteria, a high environmental risk was determined in each station of the Šibenik Bay; in station near Industrial port of Split and in two stations in Coastal zone; in Zadar area and in the area of Brac-Split Channel. A high level of pollution was determined in the area of Industrial port of Split in Kaštela Bay, in the Zadar area and in the Brač-Split Channel, whereas moderate pollution was determined in other investigated stations of the Kaštela Bay and the Coastal area. A low level of pollution was determined for each station in the open sea area. Due to a very high level of pollution, determined at each station of the Šibenik Bay, the entire Šibenik Bay can be considered a HOT SPOT area. Significant linear correlation was observed between PAH levels and the levels of total organic carbon (TOC) and organic matter (OM). Weak or non-existing linear correlation was determined between PAH levels and sediment grain-size distribution.

168 pages, 72 figures, 21 tables, 140 references, original in Croatian.
Thesis deposited in National and University Library, Zagreb, Croatia; University Library of Split, Split, Croatia; Library at the Institute of Oceanography and Fisheries, Split.
Keywords: PAH, Adriatic Sea, sediment, PAH sources, toxicity, PMF, PCA, pollution.
Supervisor: Professor Maja Pavela-Vrančić, PhD
Reviewers: 1. Senior Research Associate Ivana Ujević, PhD
2. Assistant professor Stjepan Orhanović, PhD
3. Senior Research Associate Grozdan Kušpilić, PhD
Thesis accepted: 21. 11. 2016.

§ 1. UVOD

Policiklički aromatski spojevi u okolišu predmet su brojnih znanstvenih istraživanja u posljednjih 30 godina, otkako je Američka agencija za zaštitu okoliša (*engl.* US Environmental Protection Agency, USEPA) zbog dokazane toksičnosti uvrstila 16 policikličkih aromatskih ugljikovodika (*engl.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH) na listu prioritetnih onečišćivala u okolišu (USEPA, 1980). Istraživanjem policikličkih aromatskih spojeva u sedimentima svjetskih mora i Sredozemnog mora, utvrđeno je da su najviši maseni udjeli ovih spojeva pronađeni u urbanim i industrijskim područjima, iako su mjerljive količine pronađene i u najizoliranijim područjima na svijetu kao što su arktički led i snijeg (Kawamura i Suzuki, 1994; Masclet i sur., 2000) te duboko-oceanski sediment (Ohkouchi i sur., 1999).

U tablici 1.1. prikazani su maseni udijeli PAH-ova u sedimentu, u različitim područjima Sredozemnog mora i svjetskih mora.

Tablica 1.1. Maseni udjeli PAH-ova u sedimentu u različitim područjima svjetskih mora i Sredozemnog mora izraženo u μg kg^{-1} suhe mase (s.m.)

PODRUČJE		*w* (PAH) μg kg^{-1} s.m.	BIBLIOGRAFSKI IZVOR PODATAKA
SVJETSKA MORA	Florida, SAD	1086000	Miles i Delfino, 1999.
	Barentsovo more, Rusija	208	Savinov i sur., 2003.
	Daya Bay, Kina	1134	Zhou i Maskaoui, 2003.
	Rio de Plata estuarij, Argentina	1300	Colombo i sur., 2005.
	Meksički zaljev	12400	Ponce-Velez i sur., 2006.
SREDOZEMNO MORE	Crno more	1250	Wakeham i sur., 1996.
	Korzika	86,5	Benlahcen i sur., 1997.
	Tulon, luka	48090	Benlahcen i sur., 1997.
	Balearsko otočje	127	Baumard i sur., 1998.
	Barcelona, luka	8400	Baumard i sur., 1998.
	Kretsko more	158,5	Gogou i sur., 2000.
	Jonsko more	5193	Storelli i Marcotrigiano, 2000.
	Istočni Mediteran	1056	Tsapakis i sur., 2003.
	Ligursko more	26247	Bertolotto i sur., 2003.
	Luka Porto-Tores, Sardinija	1210	De Luca i sur., 2004.
	Napulj, luka, Italija	31774	Sprovieri i sur. 2007.

Unatoč velikom broju istraživanja o policikličkim spojevima u Sredozemnom moru, istraživanja u Jadranskom moru uglavnom su provedena u području sjevernog Jadrana te u zapadnom dijelu, uz obalu Italije (tablica 1.2.).

Tablica 1.2. Rasponi izmjerenih masenih udjela PAH-ova u sedimentu u različitim područjima Jadranskog mora. *Ukupni PAH-ovi (T-PAH-ovi) izraženi kao ekvivalentna količina krizena u μg kg^{-1} suhe mase (s.m.).

PODRUČJE	*w*(PAH) μg kg^{-1} s.m.	BIBLIOGRAFSKI IZVOR PODATAKA
Obalno područje Bari Trst	31 – 527	Guzzella i De Paolis, 1994.
Istočna obala Jadrana	500 – 2000*	Dujmov i sur., 1994.
Venecijanska Laguna	184 – 201678	Fattore i sur., 1997.
Tršćanski zaljev	30 – 600	Notar i sur., 2001.
Chioggia i Ancona	24 – 501	Magi i sur., 2002.
Venecijanska Laguna	315 – 16474	Frignani i sur., 2003.
Rovinjsko područje	32 – 13681	Bihari i sur., 2006.
Tršćanski zaljev	600 – 800	Heath i sur., 2006.
Mar Piccolo, Taranto	380 – 12750	Cardellichio i sur., 2007.
Riječki zaljev	52 – 12532	Alebić-Juretić, 2011.

U većini dosadašnjih istraživanja policikličkih spojeva u morskom okolišu određivano je 16 ili manje PAH spojeva s USEPA liste prioritetnih tvari. Razvojem detektora visoke razlučivosti, kao što je masena spektroskopija, omogućeno je detaljno praćenje velikog broja policikličkih spojeva i njihovih alkiliranih izomera. Budući da se PAH-ovi u okolišu uvijek pojavljuju u obliku kompleksne smjese, koja osim PAH-ova sadrži alkil-supstituirane PAH-ove, heterocikličke spojeve kisika i dušika, poznavanje sastava smjese na nekoj lokaciji omogućava određivanje porijekla ovih spojeva i identifikaciju najznačajnijih onečišćivača na nekom području. Dobiveni podaci važni su u sprječavanju daljnjeg onečišćenja kroz modernizaciju postrojenja, strožu kontrolu emisije PAH-ova ili potpunu zabranu i premještanje pojedinih aktivnosti.

Porijeklo policikličkih aromatskih spojeva u morskom sedimentu uglavnom je istraživano primjenom dijagnostičkih kriterija (Hites i sur., 1980; Gschwend i Hites, 1981; Sicre i sur., 1987; Lipitaou i sur., 1993; Budzinski i sur, 1997; Ohkouchi i sur.,1999; Pereira i sur.,

1999; Gui-Peng, 2000; Yunker i sur., 2002; Zheng i sur., 2002) i statističkih modela. Najčešće korišteni dijagnostički kriteriji za razlikovanje pirogenih od petrogenih PAH-ova:

- omjer zbroja koncentracije PAH-ova male molekulske mase i PAH-ova velike molekulske mase;
- udio fluorena u smjesi fluorena i pirena;
- udio fluorantena u smjesi fluorantena i pirena;
- udio antracena u smjesi antracena i fenantrena;
- udio benzo*[a]*antracena u smjesi benzo*[a]*antracena i krizena;
- udio indeno*[1,2,3-cd]*pirena u smjesi indeno*[1,2,3-cd]*pirena i benzo*[ghi]*perilena;
- udio fenantrena u smjesi fenantrena i metil-fenantrena,
- omjer koncentracije benzo*[a]*pirena i benzo*[ghi]*perilena.

Upotreba statističkih alata za određivanje porijekla onečišćenja na nekoj lokaciji noviji je pristup u određivanju porijekla PAH-ova od primjene dijagnostičkih kriterija. Najčešće korištene metode su analiza glavnih komponenti odnosno „*Principal Component Analysis*“ (PCA) te rojna analiza (El Nemr i sur., 2006; Iqbal i sur., 2008; Specchiulli i sur., 2011). Osim ove dvije metode, porijeklo PAH-ova u različitim uzorcima iz okoliša istraživano je primjenom različitih modela temeljenih na kemijskoj ravnoteži mase (*engl.* Chemical mass balance). USEPA je razvila *Positive Matrix Factorisation* (PMF) model, koji se primjenjuje u svrhu određivanja porijekla onečišćenja (Chun-Hui i sur., 2010; Lin i sur., 2011).

1.1. Svrha i ciljevi doktorskog istraživanja

U ovom radu istražena je prostorna raspodjela policikličkih aromatskih spojeva u sedimentima srednjeg i južnog Jadrana, odnosno od Paga na sjeveru do Dubrovnika na jugu. Istražene su promjene u sastavu smjese i količini PAH-ova u sedimentu udaljavanjem od obalnog područja. Svrha istraživanja bila je dobiti informacije o količinama, porijeklu i potencijalnoj toksičnosti policikličkih aromatskih spojeva u Jadranu za morske organizme te istražiti utjecaj različitih fizikalno-kemijskih svojstava sedimenta na akumulaciju i postojanost policikličkih spojeva u sedimentu.

Iako se pojam „policiklički aromatski ugljikovodici, PAH“ odnosi samo na spojeve koji u svojoj strukturi sadrže isključivo atome vodika i kisika (IUPAC, 1998), u ovom radu

pojam PAH odnosi se na sve istraživane policikličke spojeve, dok se za alkil-supstituirane spojeve koristi pojam alkil-PAH ili metil-PAH. Za heterocikličke spojeve s kisikom i sumporom korišten je izraz O-PAH, odnosno S-PAH.

Ciljevi doktorskog istraživanja su:

1. Odrediti masene udjele 45 policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva u sedimentu na 11 lokacija u priobalnom području od Paga do Dubrovnika.
2. Istražiti prostornu raspodjelu i sezonske razlike u količini PAH-ova u sedimentu Kaštelanskog zaljeva mjerenjem masenih udjela PAH-ova na četiri postaje u veljači i kolovozu te na tri postaje u listopadu.
3. Odrediti masene udjele policikličkih aromatskih spojeva u sedimentima otvorenog mora.
4. Odrediti raspodjelu PAH-ova u sedimentu s obzirom na udaljenost od obale, mjerenjem masenih udjela policikličkih spojeva na 6 postaja duž profila Kaštelanski zaljev-Monte Gargano (Mt. Gargano) u veljači i kolovozu.
5. Istražiti prostornu i sezonske raspodjelu te porijeklo PAH-ova u Šibenskom zaljevu mjerenjem masenih udjela u uzorcima sedimenta uzorkovanih na pet postaja u veljači, kolovozu i listopadu te trima dodatnim postajama smještenim u lukama ili pristaništima različitih namjena unutar Šibenskog zaljeva: turističkoj luci-marini, teretnoj luci te pristaništu za potrebe prijevoza sirovina i proizvoda iz nekadašnje tvornice elektroda i ferolegura, TEF.
6. Istražiti porijeklo PAH-ova na svim istraživanim lokacijama upotrebom dijagnostičkih omjera, primjenom multivarijantne statističke analize glavnih komponenti (*engl.* Principal Component Analysis, PCA) te upotrebom receptorskog modela *Positive Matrix Factorisation* (PMF).
7. Procijeniti toksičnost PAH-ova upotrebom različitih kriterija za procjenu kvalitete sedimenta.
8. Odrediti fizikalno-kemijska svojstva sedimenta (tip i granulometrijski sastav, udio organske tvari i ukupnog organskog ugljika).
9. Ustanoviti odnos između određivanih fizikalno-kemijskih svojstava sedimenta i masenih udjela ukupnih PAH-ova kao i specifičnih grupa PAH-ova.

Postavljene hipoteze:

$H0_1$: Ne postoji razlika između masenih udjela policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu u blizini urbaniziranih i industrijaliziranih područja i masenih udjela policikličkih aromatskih spojeva u sedimentima otvorenog mora.

$H0_2$: Ne postoji razlika u sastavu smjese policikličkih spojeva u sedimentu u priobalnom području u odnosu na sedimente otvorenog mora.

$H0_3$: Ne postoje sezonske razlike u masenim udjelima i sastavu smjese policikličkih aromatskih spojeva u Šibenskom i Kaštelanskom zaljevu.

$H0_4$: Ne postoje sezonske razlike u masenim udjelima i sastavu smjese policikličkih aromatskih spojeva u sedimentima otvorenog mora.

$H0_5$: Ne postoji značajna statistička korelacija između masenih udjela ukupnih policikličkih aromatskih spojeva i sadržaja organske tvari odnosno organskog ugljika u sedimentu.

$H0_6$: Ne postoji značajna statistička korelacija između pojedinih podgrupa PAH-ova u sedimentu i sadržaja organske tvari, odnosno organskog ugljika u sedimentu.

$H0_7$: Ne postoji značajna statistička korelacija između masenih udjela ukupnih policikličkih aromatskih spojeva i pojedinih podgrupa u sedimentu i udjela sitnih čestica u sedimentu.

$H0_8$: Nema razlike u rezultatima o porijeklu PAH-ova dobivenih primjenom dijagnostičkih omjera od rezultata dobivenih PCA analizom i rezultatima dobivenih primjenom PMF modela.

$H0_9$: Nema značajne razlike između porijekla policikličkih aromatskih spojeva u priobalnom području i području otvorenog mora.

$H0_{10}$: Maseni udjeli policikličkih aromatskih ugljikovodika u sedimentima istraživanog područja niži su od vrijednosti koje predstavljaju rizik za zdravlje ekosustava.

$H0_{11}$: Nema razlike između stupnja onečišćenja policikličkim aromatskim spojevima na različitim lokacijama.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Podjela, struktura i nomenklatura policikličkih aromatskih spojeva

Policiklički aromatskih spojevi su velika skupina organskih spojeva sastavljenih od kondenziranih aromatskih prstena (Pine, 1994). S obzirom na strukturu dijele se na policikličke aromatske ugljikovodike (PAH-ove), derivate policikličkih aromatskih ugljikovodika te heterocikličke poliaromatske spojeve (IUPAC, 1998).

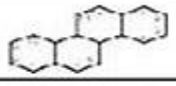
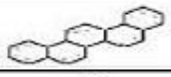
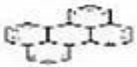
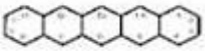
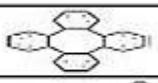
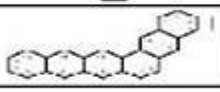
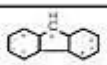
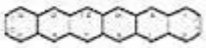
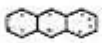
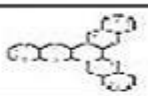
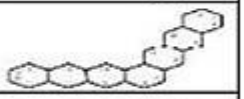
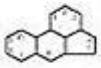
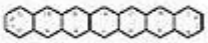
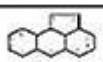
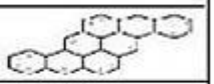
PAH-ovi su podgrupa policikličkih aromatskih spojeva koji u svojoj strukturi sadrže najmanje dva kondenzirana aromatska prstena sastavljena isključivo od atoma ugljika i vodika (IUPAC, 1998). S obzirom na broj kondenziranih aromatskih prstena u strukturi mogu se podijeliti na PAH-ove male molekulske mase tj. one PAH spojeve koji sadrže manje od četiri kondenzirana prstena te PAH-ove velike molekulske mase koji sadrže četiri ili više aromatskih prstena u svojoj strukturi.

Pojam derivati PAH-ova odnosi se na policikličke aromatske ugljikovodike kod kojih je jedan ili više atoma vodika zamijenjeno alkilnom grupom, dok se pod pojmom heterociklički aromatski spojevi podrazumijevaju oni spojevi kojima je atom ugljika u aromatskom prstenu zamijenjen atomom kisika, dušika ili sumpora. Derivati PAH-ova često se nazivaju i alkil-PAH-ovi dok se PAH-ovi sastavljeni od atoma ugljika i vodika nazivaju ne-supstituirani, izvorni ili „roditeljski“ PAH spojevi. Heterociklički aromatski spojevi kisika, sumpora i dušika nazivaju se još i S-PAH-ovi, O-PAH-ovi, odnosno N-PAH-ovi ovisno o vrsti heteroatoma kojega sadrže. Kao i PAH-ovi, heterociklički aromatski spojevi kod kojih je jedan ili više atoma vodika zamijenjeno alkilnom skupnim nazivaju se alkil-S-PAH-ovi, alkil-O-PAH-ovi, odnosno alkil-N-PAH-ovi.

Nomenklatura PAH-ova slijedi IUPAC-ova pravila imenovanja spojeva koji u svojoj strukturi sadrže kondenzirane aromatske prstene (IUPAC, 1998). Pri imenovanju pojedinog spoja polazi se od trivijalnog imena najvećeg fragmenta u molekuli.

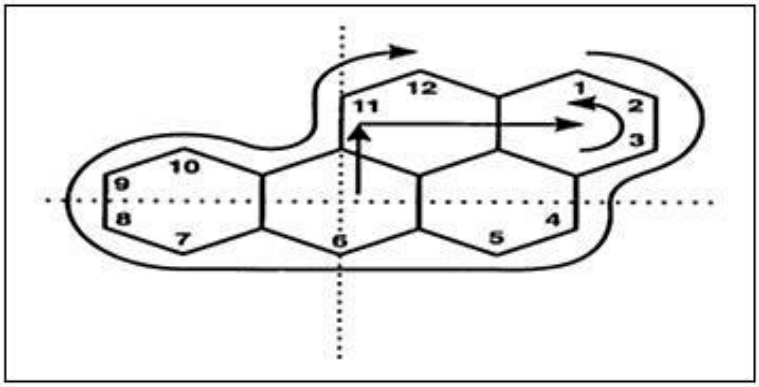
Policiklički aromatski spojevi, prepoznati i identificirani IUPAC-ovom konvencijom, prikazani su na slici 2.1.1.

Prilikom imenovanja molekule, ukoliko je moguće, polazi se od onog fragmenta koji je naveden što niže na slici (koji sadrži najviše aromatskih prstena) tako da za daljnje imenovanje preostanu samo najjednostavniji privjesci na prstenu.

Pentalen		Krizen	
Inden		Naftacen (tetracen)	
Naftalen		Plejaden	
Azulen		Picen	
Heptalen		Perilen	
Bifenilen		Pentafen	
as-Indacen		Pentacen	
s-Indacen		Tetrafenilen	
Acenaftilen		Heksafen	
Fluoren		Heksacen	
Fenalen		Rubicen	
Fenantren		Koronen	
Antracen		Trinaftilen	
Fluoranten		Heptafen	
Acefenantrilen		Heptacen	
Aceantrilen		Pirantren	
Trifenilen		Ovalen	
Piren			

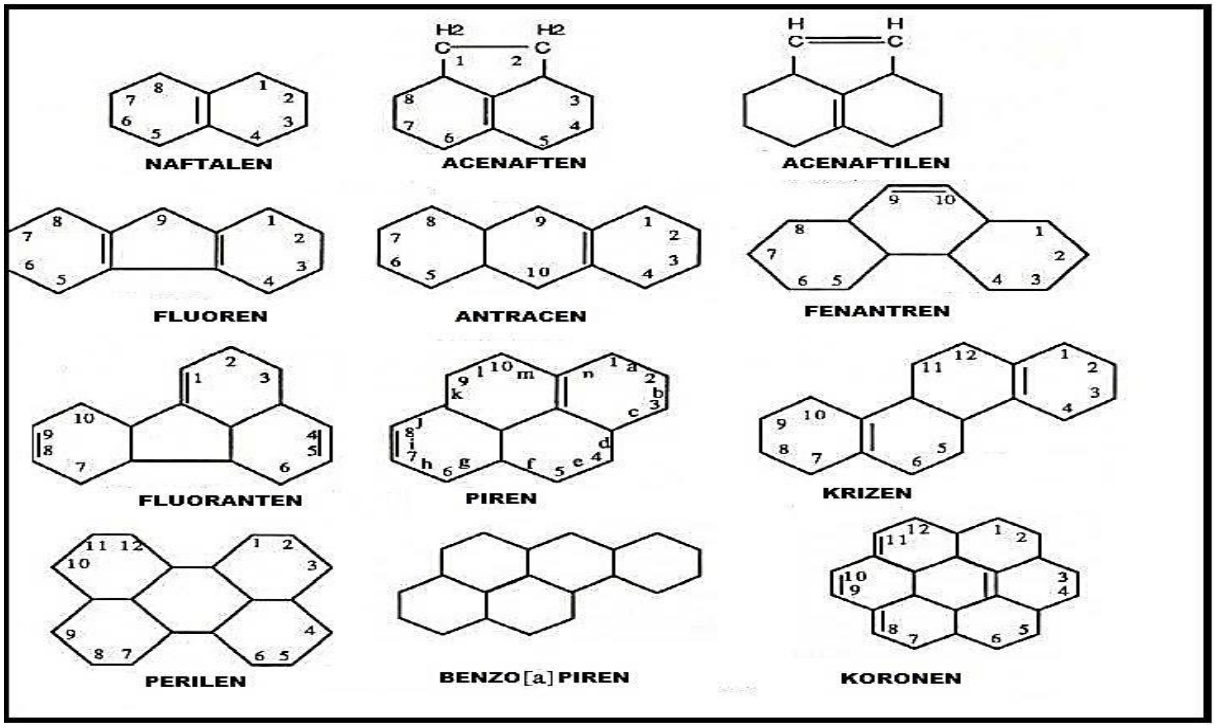
Slika 2.1.1. Prikaz struktura i trivijalnih naziva policikličkih aromatskih spojeva (IUPAC 1998)

Brojčano označavanje (numeriranje) započinje s gornjim, krajnje desnim prstenom i to s onim atomom ugljika koji se nalazi u strukturi samo jednog prstena, odnosno koji nije kondenziran. Brojčano označavanje se dalje odvija u smjeru kazaljke na satu, na način da se označavaju samo oni atomi ugljika koji su vezani za atom vodika (slika 2.1.2.).



Slika 2.1.2. Prikaz načina brojčanog označavanja ugljikovih atoma.

Brojčano označavanje atoma ugljika u molekulama antracena i fenantrena ne podliježe navedenom pravilu (slika 2.1.3).



Slika 2.1.3. Strukture, trivijalni nazivi i način brojčanog označavanja atoma ugljika kod policikličkih aromatskih ugljikovodika.

Broj mogućih izomera za molekule koje se sastoje od šesteročlanih prstena ugljika prikazani su u tablici 2.1.1.

Tablica 2.1.1. Prikaz broja teorijskih izomera, sintetiziranih izomera te izomera uvrštenih na popis prema IUPAC-u (IUPAC, 1998)**,** za molekule PAH-ova sastavljene od šesteročlanih aromatskih prstena.

Mr	**Molekulska formula**	**Broj prstena**	**Broj unutarnjih atoma ugljika**	**Broj teorijskih izomera**	**Broj sintetiziranih izomera**	**Broja izomera uvrštenih u popis (IUPAC, 1998**
78	C_6H_6	1	0	1	1	1
128	$C_{10}H_8$	2	0	1	1	1
178	$C_{14}H_{10}$	3	0	2	2	2
202	$C_{16}H_{10}$	4	2	1	1	1
228	$C_{18}H_{12}$	4	0	5	5	5
252	$C_{20}H_{12}$	5	2	3	3	3
276	$C_{22}H_{12}$	6	4	2	2	2
278	$C_{22}H_{14}$	5	0	12	12	12
300	$C_{24}H_{12}$	7	6	1	1	1
302	$C_{24}H_{14}$	6	2	13	13	13
326	$C_{26}H_{14}$	7	4	9	5	9
328	$C_{26}H_{16}$	6	0	37	27	37
350	$C_{28}H_{14}$	8	6	8	5	8
352	$C_{28}H_{16}$	7	2	62	24	45
374	$C_{30}H_{14}$	9	8	3	2	3
376	$C_{30}H_{16}$	8	4	58	11	50
378	$C_{30}H_{18}$	7	0	>123	23	93
398	$C_{32}H_{14}$	10	10	1	1	1
400	$C_{32}H_{16}$	9	6	46	7	40
402	$C_{32}H_{18}$	8	2	> 289	16	8
424	$C_{34}H_{16}$	10	8	37	2	16
426	$C_{34}H_{18}$	9	4	mnogo	8	14
428	$C_{34}H_{20}$	8	0	> 411	8	11
448	$C_{36}H_{16}$	11	10	20	2	20
450	$C_{36}H_{18}$	10	6	mnogo	-	9
452	$C_{36}H_{20}$	9	2	mnogo	-	13
478	$C_{38}H_{22}$	9	0	> 1489	6	5

Iz tablice 2.1.1 vidljivo je da je broj mogućih izomera PAH-ova velik, bez obzira da li se promatraju teorijski ili sintetizirani izomeri. Stoga su u ovom rada detaljno istraživani oni policiklički aromatski spojevi koji se najčešće pojavljuju u okolišu te oni za koje je utvrđeno toksično djelovanje na morske organizme.

2.2. Fizikalno - kemijska svojstva policikličkih aromatskih spojeva

Čisti, nesupstituirani, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH-ovi) obično su, pri sobnoj temperaturi, obojene krutine kristalinične strukture (NRCC, 1983; Slooff i sur., 1989). Fizikalna svojstva PAH spojeva razlikuju se ovisno o strukturi i molekulskoj masi. Osim naftalena, svi PAH spojevi su netopljivi ili slabo topljivi u vodi te imaju nizak do srednje visok napon para. Topljivost opada s povećanjem broja prstena u strukturi, pa je tako naftalen najviše topljiv među svim PAH spojevima. Alkil-supstituirani PAH-ovi manje su topljivi od nesupstituiranih roditeljskih PAH-ova, a topljivost opada povećanjem stupnja alkilacije (NRCC, 1983; Pine, 1994; Vollhardt i Schore, 1999). Iznimke su benzo*[a]*antracen, koji je manje topljiv od metil ili etil-benzo*[a]*antracena te krizen koji je manje topljiv od metil i dimetil-krizena. Linearni PAH-ovi općenito su slabije topljivi od svojih nelinearnih homologa, pa je tako antracen manje topljiv od fenantrena, a naftacen je manje topljiv od krizena, benzo*[a]*antracena ili trifenilena (NRCC, 1983; Slooff i sur., 1989; Pine, 1994; Vollhardt i Schore, 1999). Zbog veće koncentracije otopljenih soli u morskoj vodi, PAH-ovi su slabije topljivi u morskoj nego u slatkoj vodi (Mitra i sur., 1999; NAS, 1975). Topljivost PAH-ova raste povećanjem temperature, kao i u prisustvu površinski aktivnih tvari poput humične ili fulvične kiseline. Koeficijent raspodjele između oktanola i vode, Kow (*engl.* octanol/water partition coefficient), je relativno visok, iz čega proizlazi da se ovi spojevi dobro adsorbiraju na suspendirane krute čestice prisutne u vodenom stupcu te da su skloni bioakumulaciji u morskim/vodenim organizmima. U tablici 2.2.1. prikazani su neki policiklički aromatski spojevi i fizikalno-kemijske karakteristike svakog spoja.

Tablica 2.2.1. Molekulska formula, molekulska masa (Mr), temperatura vrenja (Tv), koeficijent raspodijele oktanol-voda (Kow) i topljivost u vodi odabranih policikličkih aromatskih spojeva.

NAZIV SPOJA	MOLEKULSKA FORMULA	Mr	Tv (°C)	Log Kow	Topljivost u vodi pri 25 °C (μg L^{-1})
naftalen	$C_{10}H_8$	128,2	218	3,37	12500-34000
antracen	$C_{14}H_{10}$	178,2	340	4,46	45
fenantren	$C_{14}H_{10}$	178,2	340	4,50	1000
benzo*[a]*piren	$C_{20}H_{12}$	252,3	496	6,06	3,8
dibenzo*[a,h]*antracen	$C_{22}H_{14}$	278,3	524	6,86	0,5
benzo*[g,h,i]*perilen	$C_{22}H_{12}$	276,4	545	6,78	0,26
indeno*[1,2,3-cd]*piren	$C_{22}H_{12}$	276,3	536	6,58	62
dibenzotiofen	$C_{12}H_8S$	184,3	333	4,38	1470
dibenzo*[b,d]*furan	$C_{12}H_8O$	168,2	287	4,12	3100

Iz tablice 2.2.1. vidljivo je da su, osim naftalena, svi PAH-ovi manje topljivi u vodi od heterocikličkih aromatskih spojeva, imaju nižu temperaturu vrenja te niži koeficijent raspodijele između oktanola i vode (Kow). PAH-ovi slabo apsorbiraju infracrvenu svjetlost u području valnih duljina između 7-14 μm, pa je njihov doprinos efektu staklenika malen. Heterociklički aromatski spojevi sumpora i kisika pokazuju slična fizikalno-kemijska svojstva kao i PAH-ovi: na sobnoj temperaturi su bijele ili bezbojne krutine kristalinične strukture. Koeficijent raspodjele Kow, im je također visok, pa će se i ovi spojevi, kao i PAH-ovi, u morskom okolišu adsorbirati na čestice suspendirane tvari prisutne u vodenom stupcu. Zbog izraženog svojstva lipofilnosti, svi policiklički aromatski spojevi podložni su bioakumulaciji u morskim i vodenim organizmima.

2.3. Nastanak i izvori policikličkih aromatskih spojeva

Policiklički aromatski spojevi mogu nastati prirodnim pojavama kao što su šumski požari, erupcije vulkana, dijageneza i biosinteza, a nalaze se i u fosilnim gorivima kao što su ugljen, nafta i naftni derivati (NRCC, 1983; Gogou i sur., 2000). Količine ovih spojeva u okolišu nastale prirodnim procesima, neznatne su u odnosu na količine emitirane iz antropogenih izvora (Neff, 1979; NRC, 1983; Sloof i sur., 1989).

Količina PAH-ova koju antropogeni izvori emitiraju u okoliš povezana je s gustoćom naseljenosti na određenom području te s industrijskom razvijenošću pojedinog područja (NRCC, 1983; Kennicut i sur., 1992; Ibrahim, 2004).

PAH-ovi dospijevaju u vodu i tlo na brojne načine: izlijevanjem nafte, taloženjem iz atmosfere, industrijskim, gradskim i komunalnim ispustima, odlaganjem otpada onečišćenog PAH-ovima (NRCC, 1983; Kennicut i sur., 1992; Ibrahim, 2004) i dr. Procjeđivanjem kroz tlo i ispiranjem urbanih površina policiklički aromatski spojevi dospijevaju u rijeke, podzemne vode i u more.

S obzirom na porijeklo i način dospijevanja u okoliš, policiklički spojevi mogu se podijeliti na prirodne i antropogene.

1. Prirodni policiklički aromatski spojevi dospijevaju u okoliš iz prirodnih izvor kao što su bakterijska razgradnja, šumski požari, vulkanske erupcije i smole četinjača.

Količina PAH-ova u okolišu nastalih izravnom bio-sintezom smatra se beznačajnom, a smjese u sedimentu nastale biološkom sintezom jednostavne su strukture (Neff, 1979).

Glavni prirodni proces nastanka PAH-ova je dijageneza, pri čemu dolazi do transformacije organske tvari u komponente fosilnog goriva. Ovaj proces odvija se pri niskim

temperaturama, a njime nastaje sirova nafta i ugljen koji sadrže složenu smjesu organskih spojeva.

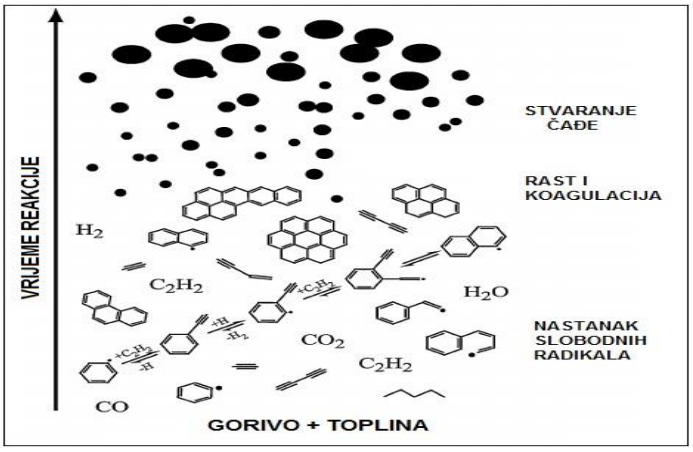
2. Antropogeni policiklički aromatski spojevi dospijevaju u okoliš uslijed različitih ljudskih djelatnosti, a dijele se u dvije podskupine:

a) Petrogeni PAH-ovi, koji su u okoliš dospjeli obradom ili slučajnim ispuštanjem fosilnih goriva. Ugljen sadrži složene makromolekule različitog sastava. Pirolizom ugljena nastaje velik broj složenih PAH-ova i heterocikličkih spojeva dušika, sumpora i kisika. Tipični PAH-ovi nastali ukapljivanjem ugljena sadrže od tri do pet prstena u strukturi, kao što su fenantren, fluoren i benzo*[a]*piren (Neff, 1979; NRCC, 1983; Sloof i sur., 1989; Kennicut i sur., 1992; Gogou i sur., 2000; Ibrahim, 2004).

Sastav sirove nafte ovisi o izvoru nafte, tlaku i temperaturi prilikom nastanka, strukturi i kemijskom sastavu izvornih stijena i uvjetima u ležištu. Sirova nafta u prosjeku sadrži 30% alkana, 50% cikloalkana, 15% aromatske frakcije, 5% heterocikličkih spojeva s dušikom, kisikom i sumporom, te promjenjive koncentracije organometalnih spojeva s vanadijem, niklom, željezom, natrijem, kalcijem, bakrom i uranom. Naftni derivati koji će nastati procesom rafinacije određeni su intervalom vrenja pojedine vrste sirove nafte i mogu sadržavati značajne udjele policikličkih aromatskih spojeva. Za sirovu naftu karakteristično je da sadrži značajnu količinu alkil-supstituiranih naftalena i fenantrena (Neff, 1979).

b) Pirogeni PAH-ovi nastaju u industrijskim postrojenjima kao produkt nepotpunog sagorijevanja organske tvari. Najveći udio svih PAH-ova prisutnih u okolišu porijeklom je iz različitih procesa sagorijevanja od kojih su najvažniji industrijski procesi te ispušni plinovi motora s unutarnjim sagorijevanjem.

Na slici 2.3.1. prikazan je mehanizam stvaranja policikličkih aromatskih spojeva u procesima sagorijevanja.



Slika 2.3.1. Nastanak policikličkih aromatskih spojeva tijekom procesa sagorijevanja.

Na početku reakcije, pri visokoj temperaturi dolazi do cijepanja složenih organskih molekula iz goriva na slobodne radikale manje molekulske mase koji se međusobno povezuju stvarajući PAH-ove (Lima i sur., 2005). Na količinu i sastav smjese nastale sagorijevanjem organske tvari utjecat će kemijski sastav goriva, temperatura, vrijeme trajanja reakcije i količina zraka, odnosno kisika, koja je na raspolaganju pri gorenju. Od svih navedenih parametara, temperatura ima najveći utjecaj na sastav novonastale smjese (Neff, 1979; NRCC, 1983; Sloof i sur., 1989; Kennicut i sur., 1992; Gogou i sur., 2000; Ibrahim, 2004; Lima i sur., 2005), pa će tako pirolitičkim cijepanjem pri nižim temperaturama nastati alkil-supstituirani PAH-ovi, a pri povišenim temperaturama od približno 2000 °C nastaju uglavnom nesupstituirani PAH spojevi. Udio heterocikličkih spojeva kisika, dušika i sumpora u smjesi, koja će nastati sagorijevanjem, ovisi o sastavu goriva.

Postoji nekoliko komercijalnih primjena PAH-ova u industriji: koriste se za dobivanje farmaceutskih proizvoda, u industriji boja, poljoprivrednih, fotografskih, plastičnih i ostalih kemijskih proizvoda. PAH-ovi se nalaze u asfaltu koji se koristi u izgradnji cesta te u različitim građevinskim smolama. Neki PAH spojevi posebno se sintetiziraju te koriste u elektronici, dobivanju funkcionalne plastike te tehnologiji dobivanja tekućih kristala. Heterociklički aromatski spojevi kisika i sumpora nemaju komercijalnu primjenu niti se ciljano proizvode već su jedna od komponenti fosilnih goriva ili sporedni produkti procesa nepotpunog sagorijevanja organske tvari.

2.4. Kruženje policikličkih aromatskih spojeva u okolišu

Atmosfera je glavni medij kroz koji se policiklički aromatski spojevi prenose kroz okoliš (Suess, 1976; Bjørseth i sur., 1979; Tsapakis i sur., 2003). PAH-ovi su u atmosferi najčešće adsorbirani na krute čestice ali mogu biti prisutni u plinovitoj fazi (Pupp i sur.,1974; Pierce i Katz, 1975; Miguel i Friedlander, 1978; Neff, 1979; NRCC, 1983; Bjørseth i Ramdhal, 1985; Slooff i sur., 1989). PAH-ovi adsorbirani na krute čestice mogu se prenositi na velike udaljenosti od izvora prije nego se iz atmosfere uklone mokrim/suhim taloženjem ili kemijskim pretvorbama (Lunde i Bjørseth, 1977; Neff, 1979; NRCC, 1983). Prolaskom kroz atmosferu, PAH-ovi su podložni procesima oksidacije s ozonom i hidroksilacije, a oba procesa potpomognuta su sunčevim zračenjem (Lyman i sur., 1982; NRCC, 1983; Slooff i sur., 1989). Postojanost PAH-ova i otpornost na razgradnju izravno je razmjerna sadržaju organske tvari čestice na koju su adsorbirani te količini u kojoj su adsorbirani (Korfmacher i sur, 1980; NRCC, 1983; Behymer i Rites, 1988).

Kad PAH-ovi dospiju u vodeni sustav, na njihovu raspodjelu utjecat će različiti fizikalno-kemijski i biološki procesi u kojima sudjeluju (Pupp i sur., 1974; Pierce i Katz, 1975; Miguel i Friedlander, 1978; Neff, 1979; NRCC, 1983; Bjørseth i Ramdhal, 1985; Slooff i sur., 1989; Cincinelli i sur., 2001). Ovi procesi uključuju otapanje, raspodjelu između tekuće i krute faze, hidraulični prijenos, bioakumulaciju, fotolitičku razgradnju (fotolizu), biološku razgradnju, taloženje i resuspendiranje iz sedimenta, isparavanje te izmjenu plinova na granici voda-zrak.

2.4.1. Izmjena PAH-ova između atmosfere i površinskog sloja mora

Granični površinski mikrosloj najvažnije je područje za izmjenu tvari između atmosfere i vodenog stupca (Cincinelli i sur, 2001). PAH-ovi male molekulske mase nalazit će se dijelom u čestičnoj fazi a dijelom u plinovitoj fazi, dok će se teže hlapljivi PAH-ovi, veće molekulske mase, najvećim dijelom nalaziti u čestičnoj fazi.

Debljina površinskog mikrosloja određuje se uzorkovanjem i obično se kreće između 0,03 - 1000 μm. Kemijski i biološki sastav površinskog mikrosloja ovisi o okolišnim uvjetima kao što su jakost sunčevog zračenja, temperatura, intenzitet vjetra i količina oborina. Snažni vjetrovi i valovi razaraju mikrosloj i stvaraju tzv. sprej fazu, koja je također bitna za proces prijenosa PAH-ova. Površinski mikrosloj sadrži različite kemijske spojeve kao što su otopljena organska tvar i krute organske čestice, zbog čega je mikrosloj u osnovi organske

prirode što omogućuje koncentriranje velikog broja organskih onečišćivala, posebno hidrofobnih kao što su PAH-ovi (Lunde i Bjørseth, 1977; Neff, 1979; NRCC, 1983).

Pretpostavlja se da se mjehurići zraka mogu adsorbirati na organski materijal koji se nalazi u dijelu vodenog stupca neposredno ispod površine te zajedno s njim proći kroz površinski mikrosloj oslobađajući tako organske molekule iz površinskog sloja u atmosferu (Lunde i Bjørseth, 1977; Cincinelli i sur., 2001).

2.4.2. Raspodjela PAH-ova u vodenom stupcu

Na konačnu koncentraciju PAH-ova u vodenom stupcu utječu procesi isparavanja, fotolitičke razgradnje, hidrolize, biološke razgradnje, te procesi adsorpcije na čestice krute tvari i taloženja u sedimentu (NRCC, 1983; Eisler, 1987, Slooff i sur., 1989). Zbog hidrofobne prirode te slabe topljivosti u vodi, PAH-ovi su u vodenom stupcu uglavnom adsorbirani na krute čestice (Harrison i sur. 1975; Wakeham i sur., 1980). U ravnotežnom stanju ova se pojava opisuje koeficijentom raspodjele Kp ili Kd koji predstavljaju omjer koncentracije PAH-ova u krutoj fazi i koncentracije PAH-ova u otopljenoj fazi (De Luca i sur. 2004; Brion i Pelletier, 2005).

Na koeficijent raspodjele podjednako utječu svojstva same čestice kao i svojstva otopine u kojoj se nalazi. Pod svojstvima čestice podrazumijevaju se udio organskog ugljika, veličina, oblik i vrsta čestice. Čestice mogu biti biotskog i abiotskog porijekla te mogu biti alohtone (čestice koje su u prirodne vode dospjele iz različitih kopnenih izvora) ili autohtone (čestice nastale primarnom proizvodnjom u prirodnim vodama). Sadržaj organske tvari najvažnije je svojstvo čestice o kojemu ovisi raspodjela hidrofobnih spojeva (De Luca i sur., 2004; Brion i Pelletier, 2005). Prisutnost otopljenih organskih makromolekula, poput fulvične i humične kiseline, poboljšava topljivost te time utječe na raspodjelu i biološku dostupnost PAH-ova. PAH-ovi adsorbirani na čestice manje su podložni procesu isparavanja i razgradnje, ali su dostupniji za ulazak u hranidbeni lanac te prijenos u sedimentu (De Luca i sur., 2004; Brion i Pelletier, 2005). Brzina isparavanja ovisi o atmosferskim uvjetima, morskim strujanjima te molekulskoj masi pojedinog spoja. PAH-ovi u vodenom stupcu podložni su i procesu biološke razgradnje. Vrijeme potrebno da se u aerobnim uvjetima procesom biološke razgradnje koncentracija smanji na polovicu početne vrijednosti iznosi 0,5-20 dana za naftalen, te 0,6-5,2 godine za piren (USEPA, 1990). U vodenom stupcu odvija se i proces foto-oksidacije kojim se koncentracija benzo*[a]*pirena smanji na polovicu za 0,6 dana-1,2 godine, dok je za antracen potrebno 0,1-4,4 godine (Radding i suradnici, 1976). Većinom se

PAH-ovi iz vodenog stupca uklanjaju taloženjem u sedimentu (NRCC, 1983; Herbes i Schwall, 1978).

2.4.3. Taloženje PAH-ova u sedimentu

Taloženjem organske tvari, hidrofobna onečišćavala uklanjaju se iz vodenog stupca. Istaloženi PAH-ovi mogu ponovno dospjeti u pridneni sloj vodenog stupca i ta izmjena na granici voda-sediment odvija se putem mikrobne hranidbene mreže i resuspendiranjem sedimenta (Kennicut i sur., 1992; Gogou i sur., 2000; Ibrahim, 2004; Boonyatumanond i sur., 2006). Zatrpavanje organskih onečišćivala i raspodjela u sedimentu određeni su procesom bioturbacije sedimenta do koje dolazi pod utjecajem bentoskih organizama. Raspodjela PAH-ova između čestica sedimenta i porne vode u sedimentu ovisi o svojstvima samog sedimenta: vrsti i veličini čestica, sadržaju organskog ugljika u sedimentu, pornoj vodi, itd. Sedimenti su konačni spremnik PAH-ova gdje se isti sporo transformiraju te zadržavaju dugi niz godina (Payne i sur., 1988; Vandermeulen, 1989). Vrijeme potrebno da se biološkom razgradnjom maseni udio u sedimentu smanji za polovicu početne vrijednosti iznosi 0,3-129 dana za naftalen, a 3-58 godina za benzo*[a]*piren.

2.5. Razgradnja policikličkih aromatskih spojeva u prirodnim vodama

Policiklički aromatski spojevi u vodenom okolišu podložni su razgradnji pod utjecajem biotskih i abiotskih procesa. Najvažniji procesi pri kojima dolazi do transformacije i razgradnje ovih spojeva u morskom okolišu su fotolitička oksidacija, kemijska oksidacija i biodegradacija.

2.5.1. Fotolitička razgradnja PAH-ova

Fotolitička razgradnja PAH-ova (oksidacija PAH-ova potaknuta sunčevim zračenjem) u vodenom stupcu odvija se uz pomoć singletnog kisika, slobodnih hidroksilnih radikala, ozona ili drugih kemijskih vrsta kao jakih oksidansa (Korfmacher i sur., 1980; NRCC, 1983; Behymer i Rites, 1988). Reakcija najčešće ide u smjeru nastanka endoperoksida, kod kojih daljnjim cijepanjem ili fotolizom dolazi do raspada cikličke strukture te dealkilacije pri čemu nastaju jednostavniji produkti oksidacije. (Radding i sur., 1976). U vodenim sustavima intenzitet foto-oksidacije ovisi o intenzitetu sunčeva zračenja, količini otopljenog kisika i temperaturi. Brzina razgradnje opada s porastom dubine zbog smanjenja intenziteta sunčevog zračenja u dubljim slojevima vodenog stupca; zatim smanjenjem temperature i opadanjem

zasićenosti kisikom. Fotolitičkom razgradnjom dolazi do selektivne razgradnje alkiliranih aromatskih spojeva za razliku od procesa biološke razgradnje za koji nije uočena selektivnost (Radding i sur., 1976; Korfmacher i sur., 1980; NRCC, 1983; Behymer i Rites, 1988).

2.5.2. Biološka razgradnja PAH-ova

Uspješnost procesa biološke razgradnje PAH-ova ovisi podjednako o fizikalno-kemijskim karakteristikama pojedinog PAH spoja kao i o uvjetima u okolišu pri kojima se odvija razgradnja (Herbes i sur., 1978). Od fizikalno-kemijskih svojstava PAH-ova, na brzinu i uspješnost razgradnje najveći utjecaj imaju: kemijska struktura, veličina molekule, prisutnost substituenata, lipofilnost, topljivost u vodi, hlapljivost te koncentracija u kojoj su prisutni u morskoj vodi. Najvažniji okolišni parametri koji utječu na proces biološke razgradnje PAH-ova su pH, temperatura, raspoloživost kisika, salinitet, intenzitet svjetla, koncentracija anorganskih hranjivih soli te brojnost i karakteristike mikrobnih zajednica (NRCC, 1983; USEPA, 1990). Otpornost PAH-ova na razgradnju raste s porastom molekulske mase spoja, odnosno porastom broja prstena u strukturi. Brzina razgradnje opada s padom temperature zbog usporavanja enzimske aktivnosti. Porastom saliniteta opada topljivost PAH-ova, a time i biološka dostupnost za razgradnju. Za mikrobiološku razgradnju PAH-ova važan parametar je dostupnost kisika budući da je razgradnja brža i uspješnija u aerobnim uvjetima (Herbes i sur., 1978; NRCC, 1983; USEPA, 1990). Populacije bakterija i gljiva sposobnih za razgradnju PAH-ova u morskoj ili slatkoj vodi relativno su niske, osim u jako onečišćenim područjima. Kako većina vrsta ne može koristiti PAH-ove kao izvor ugljika, porast populacija u visoko onečišćenim područjima je posljedica nemogućnosti ugradnje ugljika iz drugih izvora. Populacija mikroorganizama sposobnih za razgradnju PAH-ova i organskog ugljika u morskom i slatkovodnom sedimentu su veće u kisikom bogatim sedimentima. Mala ili nikakva razgradnja očekuje se u anoksičnim uvjetima (Herbes i sur., 1978).

2.6. Metaboličke transformacije i toksičnost policikličkih aromatskih spojeva

2.6.1. Metabolizam PAH-ova

Policiklički aromatski ugljikovodici u okolišu su neaktivni spojevi i u svom izvornom obliku nisu kancerogeni (Millemann i sur., 1984; Metcalfe i sur., 1990; Meador i sur., 1995; D'Adamo i sur., 1997; Francioni i sur., 2007). Tek nakon što dospiju u organizam, ovi spojevi se metabolički transformiraju u kancerogene oblike. Mehanizam aktivacije policikličkih

aromatskih ugljikovodika u organizmu je dobro poznat i jednak za sve kancerogene policikličke aromatske spojeve.

Prva faza metaboličke transformacije je reakcija oksidacije katalizirana enzimskim sustavom citokrom P-450, odnosno enzimima CYP1A1, CYP1A2 ili CYP1B1, nakon koje dolazi do reakcije hidroksilacije koja je katalizirana enzimom epoksid-hidrolaza. Hidroksilacijom se povećava reaktivnost ovih spojeva prema molekulama DNA i proteinima; lako se vežu za nukleofilne dijelove makročestica stvarajući adukte koji mogu uzrokovati oštećenje proteina ili mutaciju DNA što vodi nastanku raka. Da bi došlo do oštećenja, međuprodukt koji je nastao u prvoj metaboličkoj fazi mora biti stabilan dovoljno dugo da može doći do reakcije s DNA. U drugoj fazi nastavlja se transformacija u topljivije oblike. Jedna od reakcija transformacije je konjugacija s glutationom koja je katalizirana enzimom glutation-S-transferaza. Nastali konjugirani spoj ne može se vezati na DNA ili proteine, pa tako glutation, osim što pospješuje izlučivanje ovih spojeva iz organizma, štiti stanice od štetnih mutacija. Spojevi čiji su međuprodukti dovoljno stabilni da mogu stvarati adukte smatraju se kancerogenim i mutagenim spojevima.

Većina produkata metabolizma PAH-ova izlučuje se sustavom za izlučivanje (Krahn i sur., 1987; D'Adamo i sur., 1997). Metabolizam policikličkih aromatskih spojeva u jedno-komponentnom sustavu razlikuje se od metabolizma u binarnoj ili ternarnoj smjesi zbog međusobnog natjecanja ovih spojeva za aktivno mjesto enzima, do čega dolazi kada je sustav izložen smjesi različitih PAH-ova. Metabolizam pojedinog PAH spoja u smjesi PAH–ova može biti sporiji ili brži od metabolizma istog spoja u jednokomponentnom ili dvokomponentnom sustavu, dok će u nekim slučajevima, međuprodukti nekog spoja koji nastaju u prvom stupnju metaboličke reakcije potpuno zaustaviti metabolizam nekog drugog PAH spoja u smjesi.

2.6.2. Toksičnost PAH-ova

Toksičnost policikličkih aromatskih spojeva za žive organizme može se manifestirati kao akutna ili kao kronična toksičnost (Hebes i sur, 1978; Eisler, 1987; D'Adamo i sur., 1997; Francioni i sur., 2007). PAH-ovi male molekulske mase se bolje otapaju u morskoj vodi od PAH-ova velike molekulske mase pa se brže prenose kroz staničnu stjenku zbog čega u većini slučajeva uzrokuju akutno trovanje morskih organizama. PAH-ovi veće molekulske mase se, zbog slabe topljivosti u vodi, talože u tkivima s povišenim udjelom lipida te se postepeno otpuštaju i metaboliziraju pri čemu mogu nastati štetni međuprodukti koji reagiraju s DNA i uzrokuju kronična oboljenja organizama Policiklički aromatski spojevi koji se tijekom

metaboličke reakcije vežu na biološke membrane mijenjaju način odvijanja fizioloških procesa osmoze i ionske izmjene te tako ometaju procese prijenosa u neuronima, kontrakciju mišića i osmotsku regulaciju. Polarni metaboliti ovih spojeva, zbog povećane reaktivnosti i topljivosti u vodi, mogu uzrokovati akutno trovanje morskih organizama. Neki spojevi toksični su samo u prisutnosti UV svijetla. (Metcalfe i sur., 1990; Meador i sur., 1995; D'Adamo i sur., 1997; Francioni i sur., 2007).

Akutna toksičnost PAH-ova za morske organizme razlikuje se ovisno o morskom organizmu te pojedinom spoju. Općenito se smatra da za istu vrstu organizma, toksičnost raste s porastom molekulske mase policikličkog spoja kojemu je izložen (ASTDR, 1990b).

Centar za Zdravlje Dječjeg Okoliša (*engl.* The Center for Children's Environmental Health) istraživao je štetnost PAH-ova po ljudsko zdravlje te su uočili da je izloženost visokoj koncentraciji PAH-ova tijekom trudnoće povezana s nižim kvocijentom inteligencije djeteta te obolijevanjem od astme u ranom djetinjstvu (Santodonto, 1981; IARC, 1983). Uočena je i statistički značajna povezanost izloženosti PAH-ovima majki tijekom trudnoće s nižom težinom novorođenčadi, preranim porodom, i pojavom srčanih mana. Analize krvi beba izloženih PAH-ovima pokazuju oštećenja DNA povezana s kancerogenezom. Praćenjem daljnjeg razvoja djece uočeno je da se djeca izložena povišenim koncentracijama PAH-ova u pred-natalnom dobu sporije razvijaju te da pokazuju izraženije poremećaje u ponašanju u odrasloj dobi (Santodonto, 1981; ATSDR, 1996; EPA, 1995; IARC, 1987).

2.7. Zakoni i propisi

PAH-ovi su toksični za žive organizme te su prijetnja ljudskom zdravlju i cjelokupnom ekosustavu. Europska komisija, (*engl.* European Commision, EC), svjetska zdravstvena organizacija (*engl.* World Health Organization, WHO), i brojne druge upozoravaju na štetnost ovih spojeva te su doneseni brojni zakoni i pravilnici kojima se ograničava ili potpuno zabranjuje prisustvo ovih spojeva u hrani ili okolišu. Iako se utjecaj pojedinog PAH spoja na ljudsko zdravlje i mehanizam toksičnosti razlikuju, sljedećih osamnaest PAH-ova navedeno je u registru Agencije za toksične tvari i bolesti (*engl.* Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR): acenaften, acenaftilen, antracen, benzo*[a]*antracen, benzo*[a]*piren, benzo*[e]*piren, benzo*[b]*fluoranten, benzo*[g,h,i]*perilen, benzo*[j]*fluoranten, benzo*[k]*fluoranten, krizen, koronen, dibenzo*[a,h]*antracen, fluoranten, fluoren, indeno*[1,2,3-cd]* piren, fenantren, piren (ASTDR, 1990). Ova lista obuhvaća EPA-inu listu od 16 spojeva, nadopunjenu s još dva PAH spoja: koronen i benzo*[k]*fluoranten (USEPA, 1980).

Kao članica Europske unije, Hrvatska je obvezna implementirati direktivne Europske unije svoje zakonodavstvo. Pregled važnijih zakon i pravilnika o ograničavanju količine PAH-ova:

1. Prema članku 15. stavak 2. Zakona o hrani, Ministarstvo zdravlja, uz suglasnost ministarstva poljoprivrede Republike Hrvatske, donijelo je Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, kojim je količina PAH-ova u vodi za piće ograničena na maksimalno 0,1 μg L^{-1} (NN, 47/08).
2. U cilju usklađivanja zakonske legislative te slijedeći preporuke Europske komisije, Ministarstvo zaštite prirode je na temelju članka 70. stavak 3. Zakona o vodama donijelo „Uredbu o opasnim tvarima u vodama“ po kojoj se koncentracija PAH-ova u slatkovodnim vodama i moru ograničava na iznos od maksimalno 1 μg L^{-1}, dok je za pojedine PAH-ove s dokazanim kancerogenim i mutagenim svojstvima maksimalna dozvoljena koncentracija u prirodnim vodama 0,2 μg L^{-1} (NN, 137/08)
3. Uredbom EU komisije br. 835/2011 izmijenjena je uredba br. 1881/2006 u pogledu najveće dopuštene količine policikličkih aromatskih ugljikovodika u hrani prema kojoj je najveća dopuštena količina benzo*[a]*pirena u školjkašima (svježi, rashlađeni ili smrznuti) 5,0 μg kg^{-1} dok je najveća dopuštena količina izražena kao zbroj benzo*[a]*pirena, benzo*[b]*fluorantena i krizena 30 μg kg^{-1} a u dimljenim školjkašima 6,0 μg kg^{-1}, odnosno zbroj 35 μg kg^{-1} (Commission Regulation 835/2011/EC).

Odlukom Europskog parlamenta „Decision No. 2455/2001/EC“, PAH-ovi su svrstani među prioritetne opasne tvari u vodi, da bi se 2008. godine u sklopu Direktive o standardima kvalitete okoliša (*engl.* Directive on Environmental Quality Standards), Directive 2008/105/EC, donijela Okvirna direktiva o vodama (*engl.* Water Framework Directive) koja svrstava PAH-ove među 33 prioritetne tvari čiju je prisutnost u prirodnim vodama potrebno strogo kontrolirati, uključivanjem u parametre istraživanja nacionalnih monitoring programa (Directive 2008/105/EC).

Okvirna direktiva o morskoj strategiji (engl. Marine strategy framework directive) ima za cilj zaštititi i očuvati područja teritorijalnih voda pojedinih država članica Europske unije (Directive 2000/60/EC). Cilj programa je postizanje tzv. Dobrog stanja okoliša (*engl.* Good Environmental status). Program se sastoji od nekoliko faza:

1. Početna procjena stanja prijelaznih i priobalnih voda te otvorenog mora;

2. Utvrđivanje što znači „Dobro stanje okoliša“ za teritorijalne vode pojedine države;
3. Određivanje ciljeva koji se žele postići i indikatora po kojima će se pratiti napredak u ostvarivanju tih ciljeva;
4. Uspostava nacionalnih monitoring programa;
5. Razvoj programa mjera i akcija koje je potrebno poduzeti kako bi se postiglo „Dobro stanje okoliša“ do 2020. godine;
6. Revizija stanja morskog okoliša i priprema drugog ciklusa.

Osim u Morskoj strategiji, PAH-ovi su kao prioritetna onečišćivala u okolišu uvrštena u brojne druge konvencije i deklaracije (Stockholmska deklaracija, Barcelonska konvencija) koje imaju za cilj očuvati i zaštiti morski okoliš od onečišćenja.

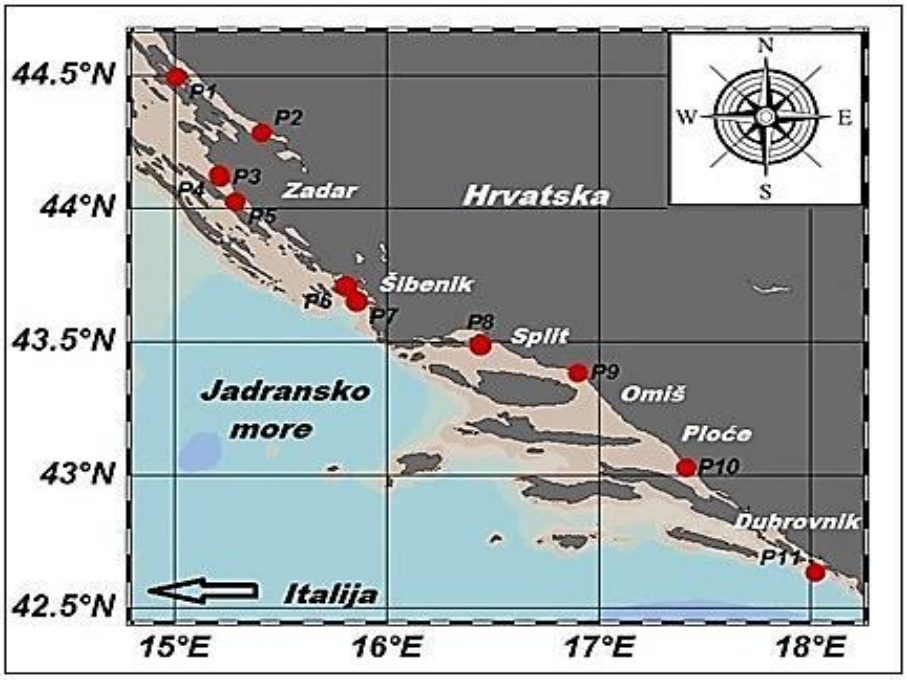
§ 3. MATERIJALI I METODE

3.1. Područje istraživanja

Policiklički aromatski spojevi istraživani su na ukupno 29 postaja smještenih u srednjem i južnom dijelu istočnog Jadrana. Područje istraživanja podijeljeno je na četiri dijela: priobalno područje, transekt Kaštelanski zaljev – Mt. Gargano (Italija), Kaštelanski zaljev i Šibenski zaljev.

3.1.1. Priobalno područje

Policiklički aromatski spojevi istraživani su na 11 postaja u priobalnom području od otoka Paga na sjeveru do grada Dubrovnika na jugu (slika 3.1.1.). Lokacije uzorkovanja smještene su u blizini urbanih i/ili industrijskih područja, odnosno u područjima s izraženim antropogenim pritiscima.



Slika 3.1.1 Lokacije uzorkovanja sedimenta u priobalnom području srednjeg i južnog Jadrana.

U tablici 3.1.1. navedeni su geografski položaj, dubina na postaji, područje u kojemu se nalazi te datum uzimanja uzoraka sedimenta. Postaja P1 smještena je u blizini otoka Paga, ispred grada Paga i ne nalazi se pod znatnim antropogenim pritiscima. Na otoku je razvijena turistička djelatnost, pa je na ovom području povremeno intenzivan nautički promet. Postaja P2 smještena je u blizini grada Starigrada u području uvučenom u kopno, između Velebitskog

kanala na sjeverozapadu te Karinskog zaljeva na jugoistoku. Područje se nalazi pod umjerenim pritiscima antropogenih aktivnosti od kojih su najznačajnije promet i turizam.

Tablica 3.1.1. Podaci o postajama u priobalnom području: naziv postaje, područje, datum uzorkovanja sedimenta, dubina i geografski položaj postaja.

POSTAJA	PODRUČJE	DATUM	DUBINA (m)	GEOGRAFSKI POLOŽAJ	
P1	Otok Pag	12.03.2013.	49	44,49005 N	15,01010 E
P2	Starigrad	13.03.2013.	49	44,28272 N	15,41285 E
P3	Zadar (Zapad)	13.03.2013.	33	44,11375 N	15,21542 E
P4	Zadar - Luka Gaženica	14.02.2013.	34	44,12576 N	15,21077 E
P5	Biograd	16.03.2013.	61	44,02318 N	15,28622 E
P6	Šibenik (ulaz u kanal Sv. Ante)	13.03.2013.	52	43,70396 N	15,80645 E
P7	Šibenski kanal	13.03.2013.	25	43,65000 N	15,86183 E
P8	Split – Z. Obala	16.02.2013.	38	43,48643 N	16,44183 E
P9	Omiš	16.02.2013.	37	43,38127 N	16,90387 E
P10	Ploče	17.03.2013.	21	43,02608 N	17,41188 E
P11	Dubrovnik	20.03.2013.	110	42,63339 N	18,02187 E

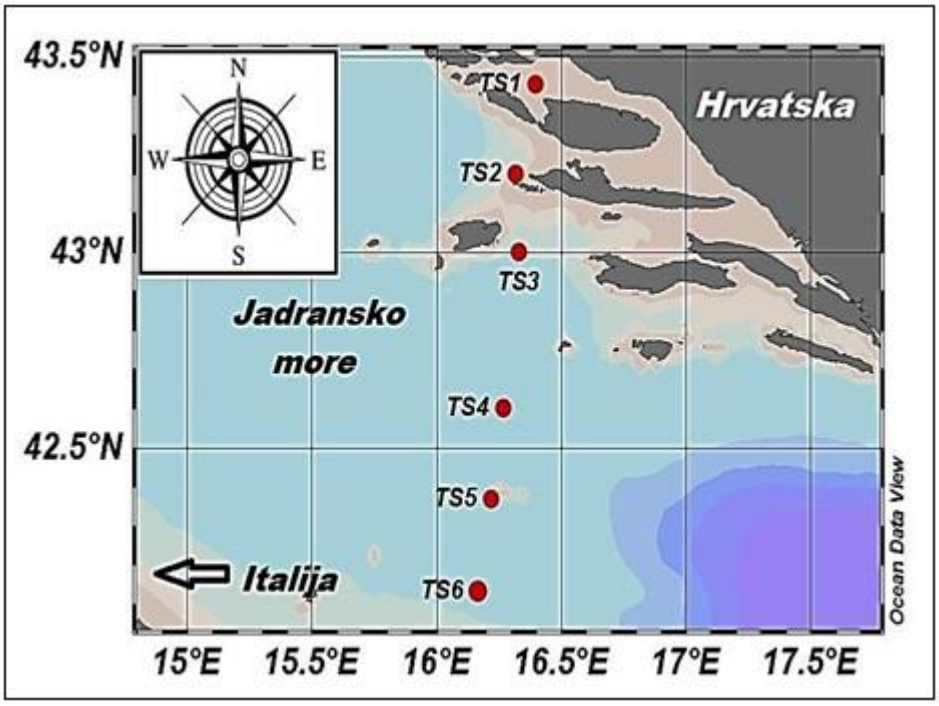
Postaja P3 nalazi se u blizini Zadra, ispred poluotoka, u području luke Zadar. Na postaji su izraženi pritisci lučkih, industrijskih i urbanih aktivnosti te cestovnog i pomorskog prometa. Postaja P4 nalazi se u blizini luke Gaženica kojom se rasteretila putnička luka Zadar smještena na poluotoku. Luka je započela s radom 2015. godine te u trenutku sakupljanja uzoraka nije bila aktivna. Postaja P5 nalazi se u blizini Biograda, a najveći utjecaj na postaju imaju aktivnosti vezane uz pomorski i cestovni promet. Postaje P6 i P7 nalaze se u blizini grada Šibenika. Postaja P6 nalazi se na samom ulazu u kanal sv. Ante te se povremeno nalazi pod značajnim pritiscima pomorskog prometa, najčešće u toplijem razdoblju godine kada je pojačana turistička aktivnost i nautički promet. Postaja P7 smještena je u Šibenskom kanalu, između Šibenika i otoka Zlarina te se povremeno nalazi pod pritiscima pomorskog prometa. Postaja P8 smještena je u putničkoj luci Split te se nalazi pod stalnim antropogenim pritiscima urbanih aktivnosti grada i aktivnosti vezanih za pomorski promet budući da je najvažnija luka u srednjem Jadranu za prijevoz putnika. Postaja P9 smještena je u Bračko-splitskom kanalu u

blizini grada Omiša. Pod utjecajem je pomorskog prometa koji se odvija kanalom, cestovnog prometa koji se odvija na obali te urbanih aktivnosti od obližnjih naselja. Postaja P10 smještena je ispred ulaza u luku Ploče te se ne nalazi pod značajnijim pritiscima. Postaja P11 smještena je u blizini Dubrovnika i nalazi se pod utjecajem grada Dubrovnika te intenzivnog pomorskog prometa koji se odvija u ovom području.

3.1.2. Područje transekta Kaštelanski zaljev – Mt Gargano (Italija)

Policiklički aromatski spojevi istraživani su na šest postaja smještenih duž transekta Kaštelanski zaljev – Mt. Gargano. Lokacije uzorkovanja prikazane su na slici 3.1.2.

Postaja TS1 smještena je u priobalnom području dok je preostalih pet postaja smješteno u području otvorenog mora. Postaja TS2 nalazi se u horizontalnoj ravnini s otokom Hvarom, dok se postaja TS3 nalazi u blizini otoka Visa. Postaja TS5 smještena je u horizontalnoj ravnini s Palagružom dok je postaja TS6 20 nautičkih milja udaljena od rta Mt. Gargano na zapadnoj obali Jadrana. Postaje na području transekta nalaze se pod najmanjim antropogenim utjecajem, a najintenzivnija djelatnost u ovom području je pomorski promet.



Slika 3.1.2. Lokacije uzorkovanja sedimenta u području transekta K. zaljev – Mt. Gargano.

Uzorci na postajama transekta uzeti su tijekom veljače i kolovoza 2013. godine kako bi se istražile sezonske razlike u sastavu i količini polickličkih aromatskih spojeva. Na postaji T6

uzorci sedimenta sakupljeni su tijekom veljače 2013. godine, dok u kolovozu 2013. godine postaja TS6 nije istraživana.

U tablici 3.1.2. navedeni su geografski položaj, dubina na postaji te datumi uzrokovanja sedimenta.

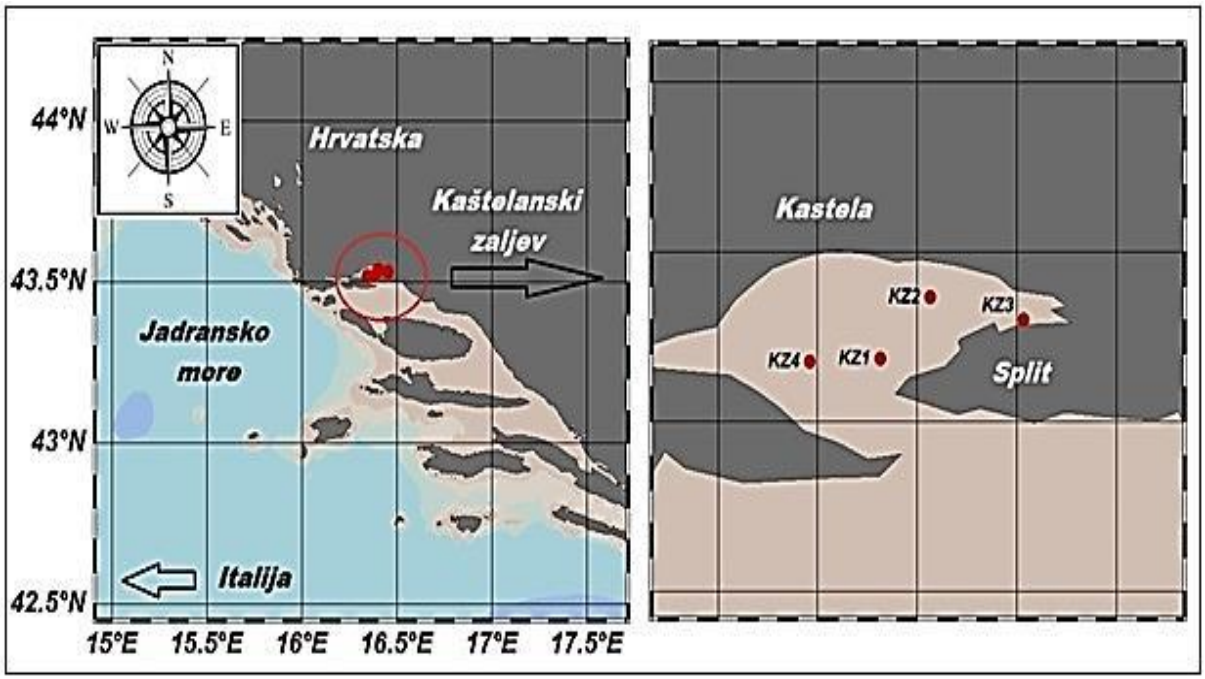
Tablica 3.1.2. Podaci o postajama u području transekta K. zaljev-Mt. Gargano: naziv postaje, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca i geografski položaj postaja.

POSTAJA	DATUM	DUBINA (m)	GEOGRAFSKI POLOŽAJ	
TS1	18.02.2013. 26.08.2013.	52	43,42666 N	16,39833 E
TS2	18.02.2013 25.08.2013	78	43,20000 N	16,31666 E
TS3	19.02.2013. 24.08.2013	105	43,00000 N	16,33330 E
TS4	18.02.2013 24.08.2013.	175	42,60000 N	16,26833 E
TS5	18.02.2013. 23.08.2013	102	42,36660 N	16,22000 E
TS6	18.02.2013	116	42,13330 N	16,16660 E

3.1.3.Kaštelanski zaljev

Kaštelanski zaljev s površinom od približno 61 km^2 je najveći zaljev u području srednje Dalmacije. Na obalama zaljeva smješteni su gradovi Split, Kaštela, Solin i Trogir. Najznačajnije aktivnosti koje se odvijaju na obalama zaljeva su metalna industrija, industrija cementa, teretna luka i brodogradilište, a čitavo područje se nalazi pod znatnim antropogenim pritiscima uslijed cestovnog i pomorskog prometa te ostalih pritisaka koji su najizraženiji u sjeveroistočnom dijelu zaljeva. U sjeveroistočni dio zaljeva ulijeva se rijeka Jadro dok je na istočnim obalama zaljeva smješten grad Split. Policiklički aromatski spojevi istraživani su na četiri lokacije u Kaštelanskom zaljevu. Kako bi se utvrdile sezonske promjene u sastavu i količini smjese policikličkih aromatskih spojeva, uzorci s pojedine postaje uzeti su tri puta: u veljači, kolovozu i listopadu 2013. godine.

Na slici 3.1.3. prikazane su lokacije uzorkovanja sedimenta za analizu policikličkih aromatskih spojeva u području Kaštelanskog zaljeva.



Slika 3.1.3. Lokacije uzorkovanja sedimenta u području Kaštelanskog zaljeva.

U tablica 3.1.3. navedeni su podaci o postajama u području Kaštelanskog zaljeva: naziv i opis postaje, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca i geografski položaj postaja.

Tablica 3.1.3. Podaci o postajama u području Kaštelanskog zaljeva: naziv i opis postaje, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca i geografski položaj postaja.

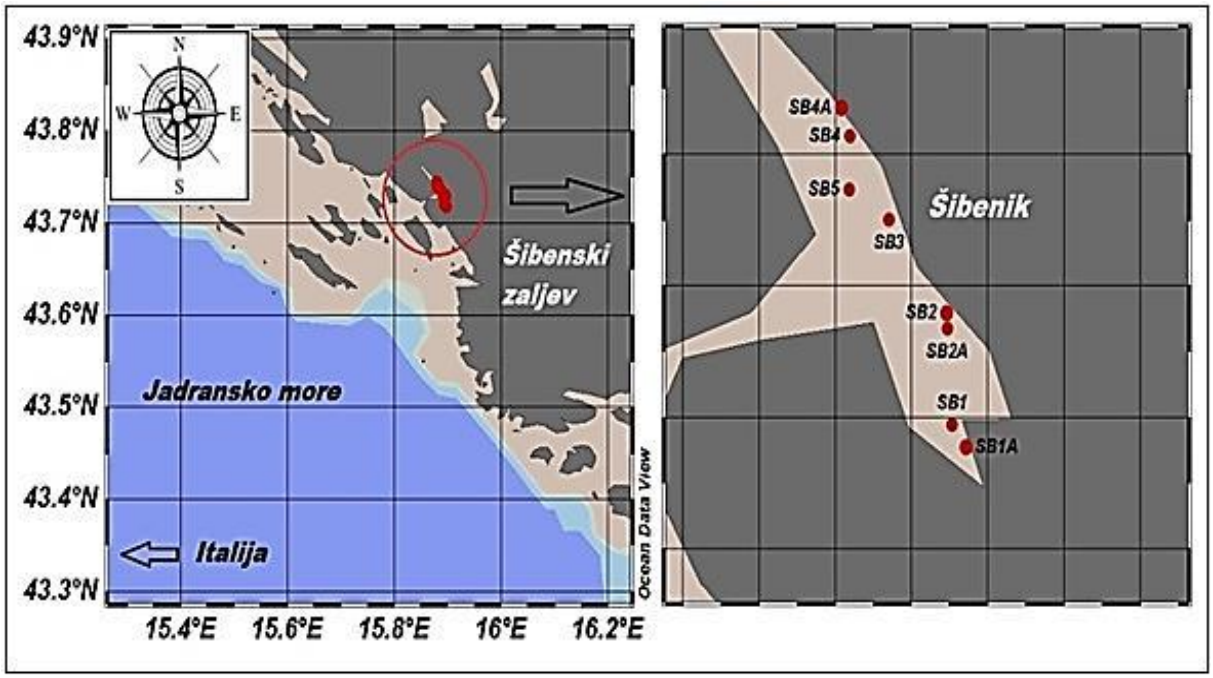
POSTAJA	OPIS	DATUM	DUBINA m	GEOGRAFSKI POLOŽAJ	
KZ1	Centralna postaja u zaljevu	20.02.2013. 13.08.2013. 15.10.2013.	38	43,51833 N	16,38166 E
KZ2	U blizini područja bivše tvornice „INA VINIL“.	20.02.2013. 13.08.2013. -	30	43,53641 N	16,40658 E
KZ3	Istočni dio zaljeva, područje industrijske luke Split	20.02.2013. 13.08.2013. 15.10.2013.	18	43,53000 N	16,45333 E
KZ4	Zapadni dio zaljeva	20.02.2013. 13.08.2013. 15.10.2013.	22	43,51766 N	16,34633 E

Uzorci sedimenta na postaji KZ2 uzeti su dva puta tijekom 2013. godine: u veljači i kolovozu.

3.1.4. Šibenski Zaljev

Šibenski zaljev s ukupnom površinom od približno 4 km^2 s područjem priobalja povezan je uskim kanalom sv. Ante. Šibenski zaljev je područje estuarija rijeke Krke te je godinama bio jedno od visoko eutrofiziranih područja u Jadranu. S obzirom da je područje zaljeva duboko uvučeno u kopno, otežana je cirkulacija iz i unutar zaljeva što uzrokuje gomilanje nutrijenata i onečišćivala u području zaljeva. Na obalama zaljeva je kroz prošlost bila razvijena metalna i metalo-prerađivačka industrija, a u posljednja tri desetljeća, intenzitet industrijskih aktivnosti je značajno smanjen te dolazi do jačanja turističke djelatnosti. Danas su na području zaljeva smještene luke različitih namjena te se na području povremeno odvija intenzivan pomorski promet.

Na slici 3.1.4. prikazane su lokacije uzorkovanja sedimenta u području Šibenskog zaljeva.



Slika 3.1.4. Lokacije uzorkovanja sedimenta u području Šibenskog zaljeva.

Uzorci sedimenta na postajama SB1-SB4 uzeti su tri puta tijekom godine: u veljači, kolovozu i listopadu 2013., a na postaji SB5 u veljači i kolovozu. U listopadu 2013. uzorci sedimenta sakupljeni su na trima dodatnim postajama (SB1A, SB2A, SB4A) koje su smještene unutar samog područja luka različitih namjena te su najmanje udaljene od obale. Postaja SB5 nalazi se na sredini zaljeva te je najviše udaljena od obala.

U tablici 3.1.4. prikazani su geografski položaj, dubina na postaji te datumi uzorkovanja postaje uz kratak opis područja u kojem se nalazi pojedina postaja.

Tablica 3.1.4. Podaci o postajama u Šibenskom zaljevu: naziv i opis postaje, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca i geografski položaj postaja.

POSTAJA	OPIS	DATUM	DUBINA m	GEOGRAFSKI POLOŽAJ	
SB1	Istočni dio zaljeva: ispred nautičke luke/marine		27	43,71939 N	15,89540 E
SB2	Ispred glavne luke Šibenik	15.02.2013 21.08.2013	17	43,72787 N	15,89468 E
SB3	Područje ribarske luke	16.10.2013	16	43,73498	15,88711 E
SB4	Područje ispred nekadašnje tvornice „TEF“		38	43,74136 N	15,88195 E
SB5	Centralna postaja u Šibenskom zaljevu	15.02.2013 21.08.2013	35	43,73730 N	15,88183 E
SB1A	Nautička marina	16.10.2013	14	43,71965 N	15,89792 E
SB2A	Glavna luka Šibenik	16.10.2013	17	43,72675 N	15,89471 E
SB4A	Pristanište za potrebe tvornice TEF	16.10.2013	31	43,74350 N	15,88080 E

3.2. Uzorkovanje sedimenta i priprema za analizu

Uzorci sedimenta za analizu policikličkih aromatskih spojeva sakupljeni su tijekom 2013. godine s istraživačkog broda „BIOS DVA“ uz pomoć Van Veen-ovog grabila.

Površinski sloj sedimenta debljine 0-2 cm omotan je u prethodno žarenu (pri 450 ºC) aluminijsku foliju te pohranjen u zamrzivač na -18 ºC, odmah nakon uzorkovanja. Pri uzorkovanju sedimenta korišten je prethodno očišćen i žaren (pri 450 ºC) metalni pribor te se tijekom čitavog postupka uzorkovanja i analize izbjegavao dodir s plastičnim materijalima kako ne bi došlo do onečišćenja uzoraka. Zamrznuti uzorci sedimenta preneseni su u laboratorij i čuvani u zamrzivaču do trenutka analize. Smrznuti uzorci sedimenta liofilizirani su tijekom 5 dana kako bi se osiguralo potpuno sušenje uzoraka. Uzorci su izvagani prije i nakon postupka liofilizacije kako bi se odredio sadržaj vode. Osušeni uzorak sedimenta podijeljen je na dva dijela, od kojih je jedan iskorišten za analizu fizikalno-kemijskih svojstava sedimenta, a drugi dio za analizu polickličkih aromatskih spojeva.

3.3. Određivanje fizikalno - kemijskih svojstava sedimenta

3.3.1.Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta

Granulometrijski sastav sedimenta određen je kombiniranom metodom prosijavanja i aerometriranja. Izvagani uzorak suhog sedimenta prosijava se kroz seriju sita veličine otvora mrežice 4, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 i 0,063 mm. Granulometrijski sastav frakcije sedimenta manje od 0,063 mm određuje se metodom aerometriranja po Casagrande-u (Strmac, 1952). Karakterizacija pojedinih frakcija vrši se prema Wentworthovoj skali: čestice veličine šljunka s nominalnim promjerom od 2 mm, čestice veličine pijeska s nominalnim promjerom manjim od 2 mm a većim od 63 μm, čestice veličine sita s nominalnim promjerom <62,5 μm odnosno >4 μm te čestice gline s nominalnim promjerom manjim od < 4 μm (Wentworth, 1996).

3.3.2. Određivanje udjela organske tvari u sedimentu

Udio organske tvari određen je gravimetrijskom metodom (Bogner, 2001). U lončić za žarenje izvaže se otprilike 0,5 g prethodno osušenog, usitnjenog i prosijanog sedimenta. Lončići se potom suše 24 sata u sušioniku pri temperaturi od 110 °C. Nakon hlađenja, lončići s uzorcima sedimenta ponovo se izvažu. Ugljik u karbonatnom obliku uklanja se dodatkom 30% H_2O_2. Nakon sušenja, lončići s uzorcima sedimenta žare se tijekom šest sati pri temperaturi od 450 °C. Organska tvar odredi se kao gubitak mase žarenjem na 450 °C prema formuli:

$$w(OT) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} x\ 100\%$$

gdje je:

m_1 = masa uzorka sedimenta prije sušenja pri 110 °C;

m_2 = masa uzorka sedimenta nakon sušenja pri 110 °C;

m_3 = masa uzorka sedimenta nakon tretmana s H_2O_2 i žarenja pri 450 °C.

3.3.3. Određivanje ukupnog organskog ugljika

Ukupni organski ugljik (*engl*. Total Organic Carbon, TOC) određen je kombiniranom metodom kemijsko-termičke oksidacije. Metoda se zasniva na kemijskoj oksidaciji uzoraka sedimenta otopinom 1 M HCl čime se iz uzorka uklanja anorganski ugljik (karbonatni C). U prethodno izvagane srebrne kapsule izvaže se uz pomoć elektronske precizne vage oko 10 mg sedimenta i zabilježi masa. Kapsule s uzorcima sedimenta postave se u eksikator na čijem se dnu nalazi posudica s konc. HCl. Nakon sat vremena, uzorci se suše u sušioniku pri 100 ºC

kako bi se uklonila zaostala kiselina. Kapsule s uzorcima sedimenta ponovo se izvažu, zatim zatvore i prenesu u CHNOS analizator gdje se uzorci termički oksidiraju pri 375 ºC uz protok zraka od 200 mL min^{-1}. TOC se na koncu odredi na temelju količine CO_2 nastalog sagorijevanjem pri 1030 ºC.

3.4. Analiza policikličkih aromatskih spojeva u uzorcima sedimenta

Uzorci sedimenta za analizu policikličkih aromatskih spojeva prosijani su kroz sito veličine promjera na mrežici od 250 μm kako bi se uklonili komadići šljunka i drugi krupniji materijal. Prosijani sediment prenesen je u prethodno očišćene i žarene staklene posude te premješten u laboratorij IFREMER instituta u Nantesu na daljnju analizu. Laboratorijsko posuđe i pribor koji je korišten za pripremu i analizu uzoraka prije upotrebe ispran je metanolom visoke čistoće (atrasol), a zatim tri puta s mili-Q-UV vodom te potom žaren na 450 ºC.
Uređaji korišteni u radu su:

- Liofilizator, Christ Alpha I-5 (SciQuip, Shropshire, UK);
- Uređaj za visokotlačnu ekstrakciju otapalom, Acelerated Solvent Extractor – ASE Dionex 200 (Thermo Fisher Scientific LTD, Waltham, Massachusets, SAD);
- Rotacijski vakuum uparivač: Buchi Rotavapor R 205 (Sigma Aldrich, St. Luis, Missouri, SAD);
- CHN analizator, Carlo Erba/ThermoFinnigan 1106 Costech Elemental (Thermo Fisher Scientific LTD, Waltham, Massachusets, SAD);
- Sustav za pripravu i automatsko injektiranje standarda: CTC CombiPAL (Agilent Santa Clara, Kalifornija, SAD);
- Plinski kromatograf, Agilent 6890 (Agilent, Santa Clara, Kalifornija, SAD);
- Maseni Spektroskop, Agilent 5973 N (Agilent, Santa Clara, Kalifornija, SAD);
- Kromatografska kolona: DB-5MS, faza 5% fenil -95% metil-polisiloksan, duljina 60 m, unutarnji promjer 0,25 mm, debljina filma faze 0,25 μm (Agilent, Santa Clara, Kalifornija, SAD);
- Računalni program za prikupljanje i obradu podataka: Agilent MSD Chemstation (Agilent, Santa Clara, Kalifornija, SAD).

Kemikalije korištene u radu su:

- heksan, Atrasol, RS, Carlo Erba Reagents SAS, Val de Reuil, Francuska;
- diklorometan, Atrasol, RS, Carlo Erba Reagents SAS, Val de Reuil, Francuska;

- metanol, Atrasol, RS, Carlo Erba Reagents SAS, Val de Reuil, Francuska;
- izooktan, Atrasol, RS, Carlo Erba Reagents SAS, Val de Reuil, Francuska;
- klorovodična kiselina, 30%, suprapur, Sigma Aldrich, St. Luis, Missouri, SAD;
- strugotine bakra, >99,9%, Sigma Aldrich, Missouri, SAD;
- aluminijev oksid, 70-230 Mesh, Sigma Aldrich, Missouri, SAD;
- silicijev oksid, 100-200 Mesh, Sigma Aldrich, Missouri, SAD;
- natrijev sulfat, > 99,0% bezvodni, Sigma Aldrich Missouri, SAD;
- srebrne kapsule, dimenzije 5 mm x 9 mm, Mickro Kemi AB, Uppsala, Švedska.

Sve otopine standarda, korištene pri analizi, pripravljene su u laboratoriju Ifremer instituta. Na preciznoj analitičkoj vagi (±0,006 mg pogreške na masu od 1-10 mg) odvaže se određena masa policikličkog aromatskog spoja ili smjese spojeva, premjesti u staklene kapsule i nadopuni s odgovarajućom količinom otapala. Kako bi se spriječio gubitak otapala isparavanjem korištene su smjese otapala različite hlapljivosti.

3.4.1. Određivanje suhe mase sedimenta i priprema za ekstrakciju

Prije same ekstrakcije, na preciznoj vagi izvaže se otprilike 1 g sedimenta na prethodno izvaganom satnom staklu i postavi u sušionik na 105 ºC. Nakon dvanaest sati, satna stakalca s uzorkom sedimenta ponovno se izvažu, a udio vlage odredi se prema izrazu:

$$udio\ vlage\ (\%) = \frac{(m_1\ - m_2)\ \times 100}{m_1 - T}$$

gdje je:

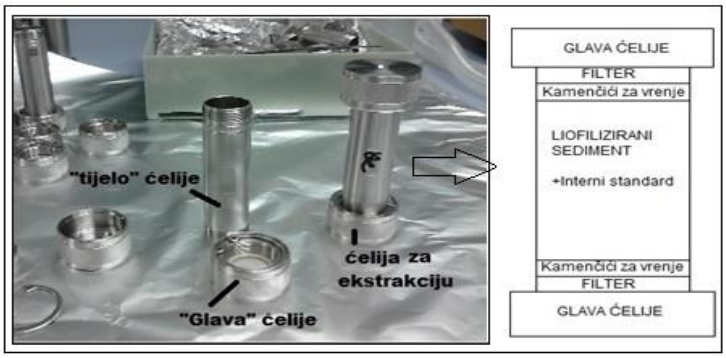
m_1 = masa satnog stakla s uzorkom sedimenta prije sušenja

m_2 = masa satnog stakla s uzorkom sedimenta nakon sušenja

T = masa praznog satnog stakla

3.4.2. Ekstrakcija otapalom pod visokim tlakom

U prethodno očišćene ćelije za ekstrakciju (slika 3.4.2.1) izvaže se otprilike 10 g sedimenta i doda 150 µL otopine internog standarda (fenantren-d_{10} i benzo*[e]*piren-d_{10}) koja služi za kontrolu kvalitete ukupne analize i izračunavanje faktora iskorištenja.



Slika 3.4.2.1. Prikaz osnovnih dijelova i presjeka ćelije za ASE ekstrakciju

Na vrh sedimenta dodaju se kamenčići za vrenje i celulozni filtar kako je prikazano na slici 3.4.2.1. Ćelije se potom zatvaraju i postavljaju u uređaj za ekstrakciju pod visokim tlakom (*engl*. Accelerated Solvent Extraction, ASE) kako je prikazano na slici 3.3.2.2. Kao otapalo korišten je diklorometan. U svakoj seriji od devet uzoraka korištena je slijepa proba kojom se kontrolira moguće onečišćenje uzoraka.

Slika 3.4.2.2. Uređaj za ekstrakciju otapalom pod visokim tlakom (ASE): 1) ćelije za ekstrakciju s uzorkom 2) epruvete za skupljanje ekstrakta 3) otapala za ekstrakciju.

Diklorometanski ekstrakt pojedinog uzorka sakuplja se u dvije odvojene epruvete koje se nakon ekstrakcije spoje te prenesu u tikvicu s okruglim dnom. Uzorci se potom uparavaju u rotacijskom vakuum uparivaču dok se ne postigne volumen od približno 5 mL. Upareni uzorak ispere se s malom količinom heksana i prebaci u epruvetu volumena 15 mL te potom koncentrira u struji dušika. Kad se postigne volumen od 1 mL, stjenke epruvete isperu se s 0,5 mL izooktana te nastave koncentrirati u struji dušika do volumena od 0,5 mL.

3.4.3.Čišćenje i odjeljivanje ekstrakta uzoraka sedimenta

3.4.3.1. Priprema silicijevog (IV) oksida i aluminijevog (III) oksida:

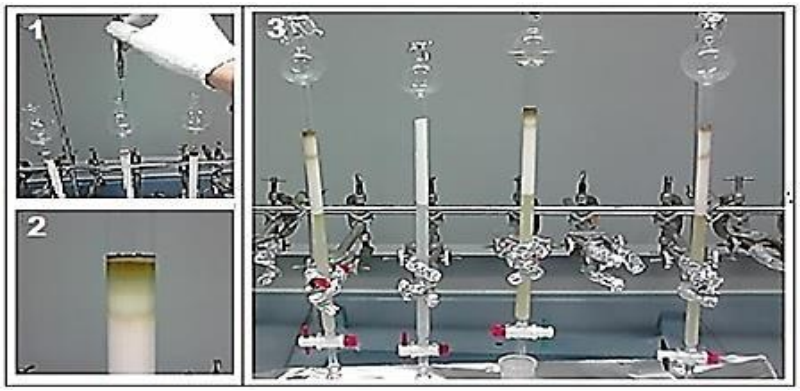
SiO_2 i Al_2O_3 izvažu se u zasebnim Erlenmayerovim tikvicama i isperu smjesom metanola i diklorometana u omjeru 50:50 kako bi se uklonile eventualne nečistoće. Tikvice se zatim ostave u sušioniku na temperaturi od 100 ºC preko noći kako bi se uklonio višak otapala. Osušeni Al_2O_3 aktivira se u žarnoj peći pri 320 ºC, a SiO_2 pri 150 ºC u trajanju od 12 sati. Deaktivacija se vrši dodatkom MILI-Q-UV vode u količini od 5% od ukupne mase SiO_2/Al_2O_3, nakon čega se tikvice mehanički miješaju dva sata. Nakon miješanja, tikvice se hermetički zatvore kako bi se spriječio dodir sa zrakom. Ovako pripremljeni SiO_2 i Al_2O_3 mogu se koristiti 24 sata nakon aktivacije, a najduže tri dana od aktivacije.

3.4.3.2. Priprema kolona za čišćenje i odjeljivanje:

Na dno staklene kolone duljine 30 cm i unutarnjeg promjera 1 cm doda se staklena vuna te se čitava kolona ispere metanolom. Potom se na dno kolone doda mala količina Na_2SO_4 i ponovno ispere propuštanjem metanola. Nakon toga kroz kolonu se dva puta propusti heksan, a potom se kolona napuni heksanom do vrha. U staklenu čašu izvaže se 7,000 ± 0,001 g prethodno pripremljenog SiO_2, pomiješa s heksanom te oprezno prenese na kolonu pazeći pritom da kolona ne ostane suha. Isti postupak ponovi se s Al_2O_3.

3.4.3.3. Čišćenje i odjeljivanje uzoraka:

Upareni i koncentrirani uzorak se uz pomoć mikro-injekcija doda na vrh kolone (slika 3.4.3.3.1.).



Slika 3.4.3.3.1. Čišćenje i odjeljivanje uzoraka kromatografijom na koloni: 1) dodavanje uzorka na kolonu uz pomoć mikro-injekcije.; 2) adsorbirane nečistoće iz uzorka; 3) kromatografske kolone s uzorcima

Kolona s uzorkom zatim se ispire sljedećim otapalima /smjesama otapala:
Za F0 frakciju - 12 mL 100% heksana
Za F1 frakciju - 32 mL 100% heksana
Za F2 frakciju - 30 mL smjese heksan:diklorometan u volumnom omjeru 90:10
Za F3 frakciju - 30 mL smjese heksan:diklorometan u volumnom omjeru 75:25

Frakcije F1, F2 i F3 sakupljaju se zajedno u tikvicu s okruglim dnom te uparavaju u rotacijskom uparivaču do volumena od približno 5 mL. Upareni uzorci oprezno se prenesu u staklene epruvete te koncentriraju u struji dušika do volumena od 0,5 mL (slika 3.3.3.3.2.).

3.4.4. Uklanjanje elementarnog sumpora

Prije same instrumentalne analize potrebno je iz uzoraka ukloniti elementarni sumpor koji se veže na aktivna mjesta u koloni što ometa analizu te skraćuje vijek trajanja same kolone. Elementarni sumpor uklanja se dodatkom strugotina bakra koje je prethodno potrebno aktivirati. Aktivacija bakra provodi se dodatkom konc. HCl nakon čega se strugotine bakra ispiru ultračistom vodom sve dok se ne postigne neutralan pH te se čuvaju u acetonu kako bi se spriječio dodir sa zrakom. Strugotine bakra dodaju se u epruvete s ekstraktima sedimenta pri čemu dolazi do adsorpcije sumpora na aktivnu površinu bakra i stvaranja CuS što uzrokuje tamnjenje bakra. Strugotine se dodaju sve dok bakar ne prestane tamniti u dodiru s uzorkom. Uzorak se zatim oprezno prenese u staklene bočice tzv. viale upotrebom mikro-injekcija.

3.4.5. Instrumentalna analiza

Analiza policikličkih aromatskih spojeva provedena je spregnutom tehnikom plinske kromatografije i masene spektroskopije (GC-MS). Uvjeti rada plinskog kromatografa i masenog spektroskopa koji su korišteni pri analizi policikličkih aromatskih spojeva navedeni su u tablici 3.3.5.

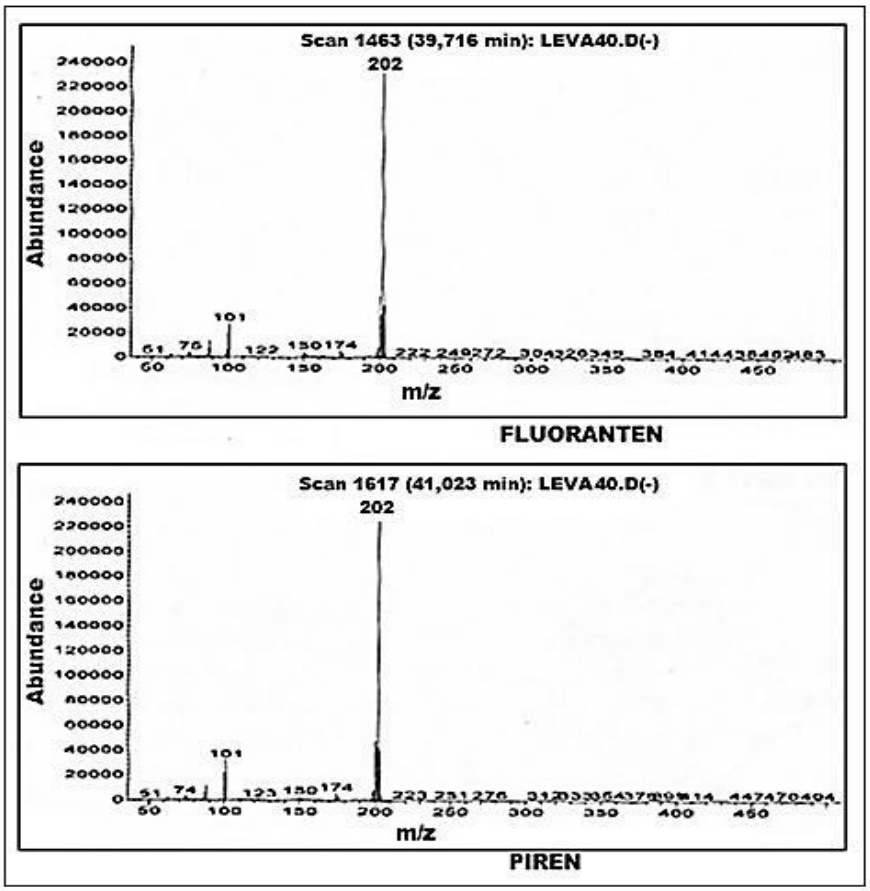
Tablica 3.4.5. Uvjeti rada uređaja GC-MS za analizu policikličkih aromatskih spojeva.

GC-MS	**Uvjeti rada instrumenta**
Plinski kromatograf: Agilent 6890	
Injektiranje uzorka	Vrsta injekcije „On column“
Injektirani Volumen	1 μL
Brzina injektiranja	10 μL s^{-1}
Temperatura injektiranja	50 ºC
Kapilarna kolona	DB-5MS
Faza	5% fenil -95% metil-polisiloksan
Duljina kolone	60 m
Unutarnji promjer	0,25 mm
Debljina filma	0,25 μm
Predkolona	Da
Plin nosilac	Helij
Linearna brzina	24 cm s^{-1}
Protok	0,8 mL min^{-1}
Elektronska kontrola tlaka	Da
Peć kromatografa	
Početna temperatura peči	50 ºC, zadržavanje 1 min
Prvi temperaturni gradijent	15 ºC min^{-1}
Prva razina temperature	100 ºC
Drugi temperaturni gradijent	4 ºC min^{-1}
Konačna temperatura	300 ºC, zadržavanje 20 minuta
Spektrometar masa: Agilent 5973 N	Kvadrupol
Elektronska ionizacija	70 eV
Raspon masa	40 – 400 AMU
Temperatura sučelja	280 ºC
Temperatura ionskog izvora	230 ºC
Temperatura detekcije	100 ºC

3.4.5.1 Identifikacija policikličkih aromatskih spojeva

Identifikacija policikličkih aromatskih spojeva u ekstraktima uzoraka sedimenta provodi se prikupljanjem kompletnog spektra masa spojeva u TIC (*engl*. Total Ionic Current) modu. Identitet svakog spoja dodatno se provjerava usporedbom vremena zadržavanja u kromatografskoj koloni.

Na slici 3.3.5.1. prikazani su spektri mase dvaju izomera: fluorantena i pirena. Iz slike je vidljivo da je karakteristični fragmentni ion (Mr = 202) fluorantena jednak fragmentnom ionu pirena, ali zbog različitog afiniteta prema stacionarnoj fazi, kolonu napuštaju u različitim vremenima što omogućava njihovu identifikaciju.



Slika 3.3.5.1. Spektri masa fluorantena i pirena dobiveni snimanjem u TIC modu.

3.4.5.2. Kvantitativna analiza policikličkih aromatskih spojeva

Kvantitativna analiza policikličkih aromatskih ugljikovodika izvršena je u SIM modu (*engl*. Selected Ion Monitoring). Metoda se zasniva na snimanju ionske struje odabranog molekulskog iona koji ima najintenzivniji signal i/ili je najspecifičniji ionski fragment određenog spoja. Najvažniji parametri za prikupljanje podataka u SIM modu prikazani su u tablici 3.4.5.2.1.

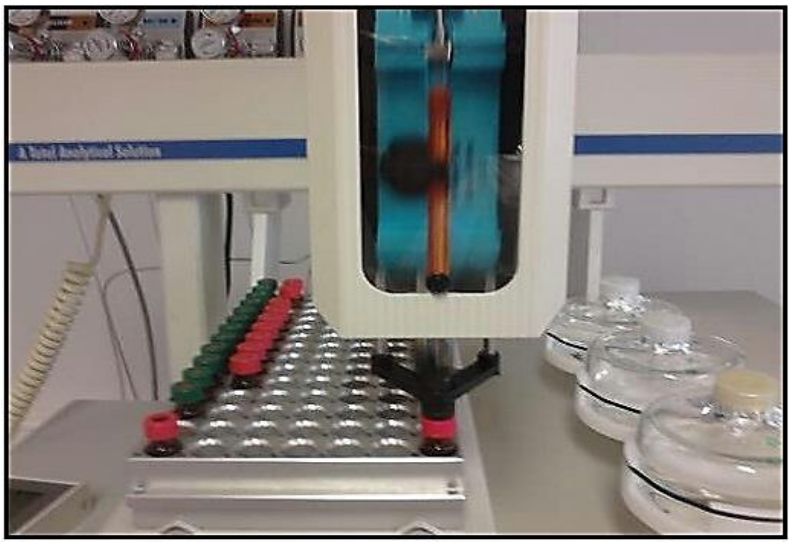
Tablica 3.4.5.2.1. Karakteristične grupe iona s vremenima zadržavanja za svaku pojedinu grupu, vrijeme zadržavanja u analizatoru masa i molekulske mase fragmentnih iona u grupi.

Broj grupe iona	**Vrijeme zadržavanja (min)**	**Vrijeme zadržavanja u analizatoru masa „dwell time“ (s)**	**Ioni u grupi (AMU)**					
1	8,00	100	126	136	142			
2	21,00	100	152	156	160			
3	23,70	100	154	164	168	170		
4	26,80	80	166	176	180	182	184	
5	31,60	80	178	184	188	194	196	198
6	35,30	100	192	198				
7	36,60	100	206	212				
8	39,40	80	202	206	212	216	220	226
9	44,65	100	216	219	220			
10	45,30	100	226	228	230	234	240	
11	48,58	90	242	248				
12	52,00	100	252	256	264	266		
13	65,00	100	266	276	278	288	300	302

Za kalibraciju instrumenta korištena je interna standardna otopina „MAYA“ koja sadrži smjesu sljedećih spojeva: naftalen, 2-metilnaftalen, 1-metilnaftalen, 1,6-dimetilnaftalen, acenaftilen, acenaften, 2,3,5-trimetilnaftalen, fluoren, metilfluoren, dibenzo*[b,d]*furan, fenantren, antracen, 3-metilfenantren, 2-metilfenantren, 2-metilantracen, 9-metilfenantren,1-metilfenantren, 3,6-dimetilfenantren, 1,6-dimetilfenantren, 1,7-dimetilfenantren, dibenzotiofen, fluoranten, piren, reten, 1-metilpiren, benzo*[b]*nafto*[1,2-d]*tiofen, benzo*[b]*nafto*[2,3-d]*tiofen, benzo*[a]*antracen, krizen, 1-metilkrizen, benzo*[b+j]*fluoranten, benzo*[k]*fluoranten, benzo*[e]*piren, benzo*[a]*piren, perilen, indeno*[1,2,3-cd]*piren,

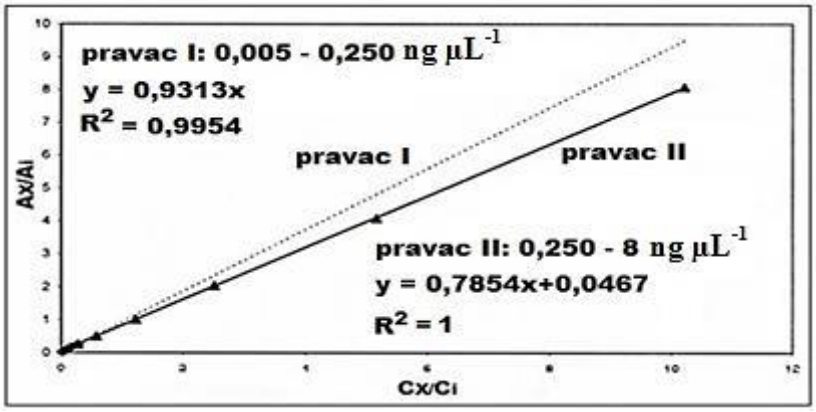
dibenzo*[a,h]*antracen, picen, benzo*[g,h,i]*perilen, nafto*[1,2-k]*fluoranten, dibenzo*[a,e]*piren, koronen. Za kalibraciju se koristi deset razina koncentracije standarda „MAYA“ u rasponu od 0,005 do 8 ng μL^{-1} (0,005; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 4 i 8 ng μL^{-1}).

Prije analize uzorcima se dodaje interni standard „DTR9“ koji služi za kvantitativno određivanje spojeva u uzorku (slika 3.4.5.2.1.). Otopina internog standarda „DTR9“ sadrži sljedeće deuterirane PAH spojeve: acenaften-d_{10}, fluoren-d_{10}, piren-d_{10}, benzo*[a]*antracen- d_{12} i indeno*[1,2,3-cd]*piren-d_1. Osim u uzorke, DTR9 standard dodaje se i u sve kalibracijske otopine „Maya“, a dodavanje se vrši uređajem za automatsku pripravu standarda COMBI PAL.



Slika 3.4.5.2.1. Priprava kalibracijskih standarda i dodavanje „DTR9“ standarda u uzorke uz pomoć automatiziranog sustava „COMBI PAL“.

Nakon dodavanja DTR9 standarda, staklene bočice (*engl*. vial) s uzorcima i otopinama standarda postave se na za to predviđena mjesta u uređaju za automatsko injektiranje uzorka u GC-MS uređaj, na način da se između svake pojedine serije od 5 uzoraka postave dvije otopine „Maya“ standarda; jedan niske koncentracije (manje od 0,25 ng μL^{-1}) i jedan standard visoke koncentracije (više od 0,25 ng μL^{-1}). Za kvantitativno određivanje svakog spoja koriste se dvije kalibracijske krivulje (3.3.5.2.2.), jedna za područje linearnosti niskih koncentracija (0,005- 0,5 ng μL^{-1}), pri čemu je zadano da kalibracijski pravac prolazi kroz ishodište (nulu), te jedna za područje linearnosti visokih koncentracija (0,25-8 ng μL^{-1}).



Slika 3.4.5.2.2. Kalibracijski pravac za fluoranten u području koncentracije 0,005 - 0,25 ng μL^{-1} (pravac I) i 0,250 - 8 ng μL^{-1} (pravac II)

Faktor odziva (*engl*. Response Factor, RF) definiran je sljedećom jednadžbom:

$$\mathrm{RF} = \frac{A_x \times C_i}{A_i \times C_x} \qquad (1)$$

gdje je

A_X odziv (površina ispod signala) karakterističnog fragmentnog iona određivanog spoja (u standardnoj otopini);

A_i je odziv (površina ispod signala) iona deuteriranog spoja (u standardnoj otopini);

C_X je koncentracija određivanog spoja (u standardnoj otopini);

C_i je koncentracija deuteriranog spoja (u standardnoj otopini).

Koncentracija određenog spoja u ekstraktu uzorka izračuna se prema sljedećoj formuli:

$$\mathrm{C_A} = \frac{\mathrm{C_e} \times \mathrm{V_e}}{\mathrm{m}} \qquad (2)$$

gdje je

C_A maseni udio spoja u uzorku (µg kg^{-1} suhe mase sedimenta);

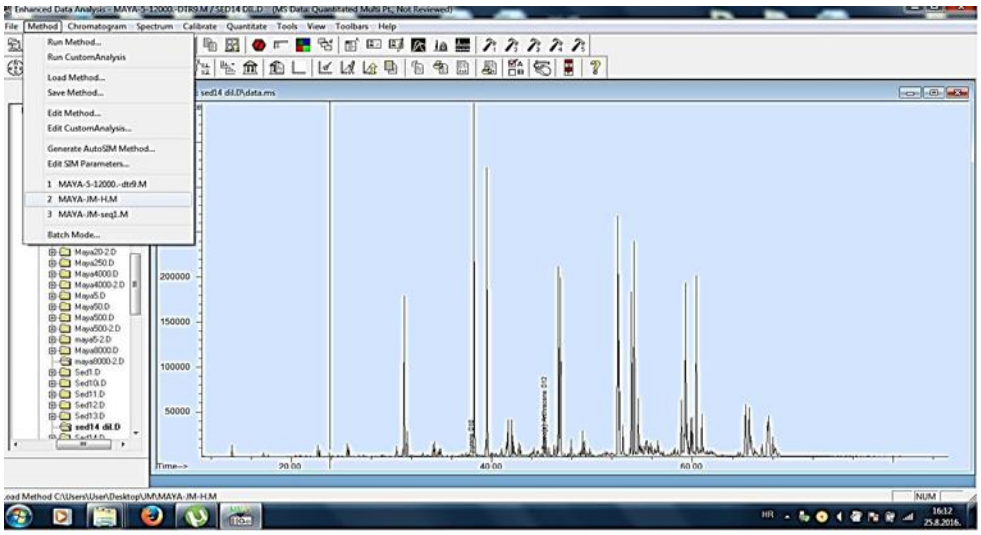
C_e je koncentracija tog istog spoja u ekstraktu izračunata na temelju kalibracijske krivulje (µg mL^{-1});

V_e je konačni volumen ekstrakta (mL);

m je masa uzorka (kg suhe mase sedimenta).

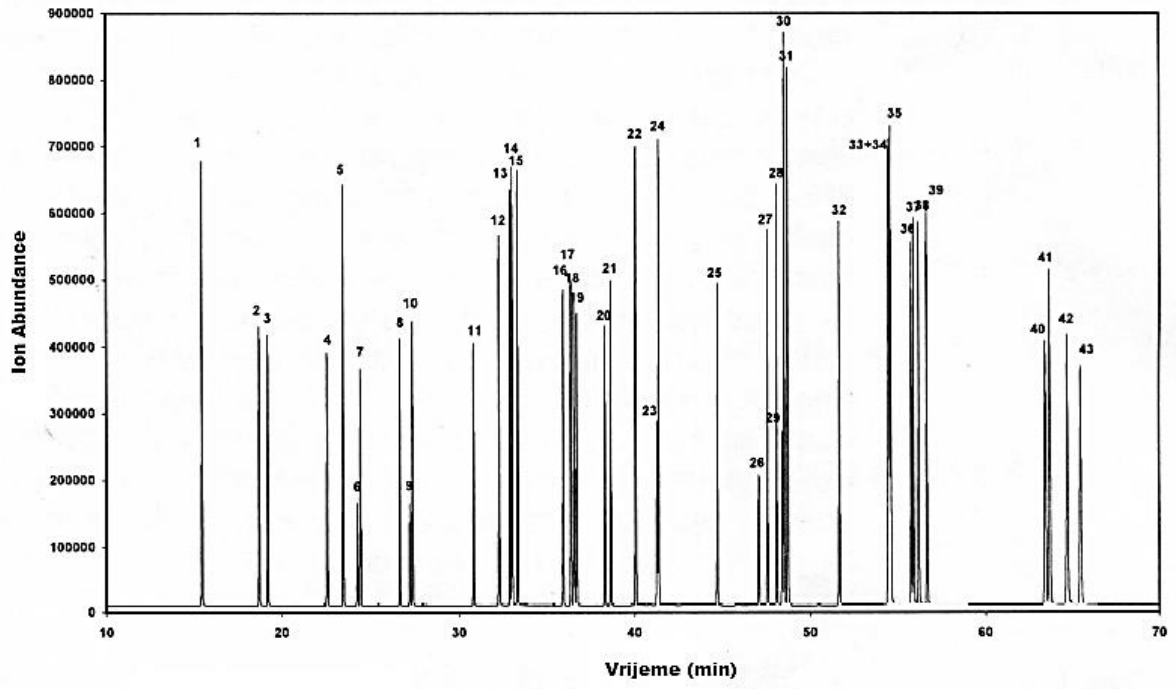
Jedan skup uzoraka, koji je analiziran GC-MS-om, sadržavao je deset ekstrakata uzorka sedimenta, deset otopina kalibracijskog standarda s različitom koncentracijom roditeljskih spojeva, slijepu probu, interni standard za kontrolu cjelokupnog postupka te po jedan uzorak

referentnog materijala. Analiza podataka dobivenih GC-MS analizom izvršena je uz pomoć specijaliziranog programa Agilent MSD Chemstation (slika 3.4.5.2.3.).



Slika 3.4.5.2.3. Obrada podataka dobivenih GC-MS-om pomoću programa „Agilent MSD Chemstation“.

Na slici 3.4.5.2.4. prikazan je kromatogram smjese policikličkih aromatskih spojeva s vremenima zadržavanja u DB5-MS koloni dugoj 60 m, unutarnjeg promjera 0,25 mm te debljine filma faze 0,25 μm.



Slika 3.4.5.2.4. Kromatogram smjese PAH-ova dobiven snimanjem u SIM modu korištenjem DB5-MS kolone.

Brojevi koji se nalaze iznad pojedinog signala na slici 3.4.5.2.4. označavaju sljedeće spojeve: (1) naftalen, (2) 2-metilnaftalen, (3) 1-metilnaftalen, (4) 1,6-dimetilnaftalen, (5) acenaftilen, (6) acenaften-d_{10} -QS (kvantifikacijski standard), (7) acenaften, (8) 2,3,5-trimetilnaftalen, (9) fluoren-d_{10}-QS, (10) fluoren, (11) 1-metilfluoren, (12) dibenzotiofen, (13) fenantren-d_{10}-IS (interni standard), (14) fenantren, (15) antracen, (16) 3-metilfenantren, (17) 2-metilantracen, (18) 9-metilfenantren, (19) 1-metilfenantren, (20) 2,8-dimetildibenzotiofen, (21) 3,6-dimetildibenzotiofen, (22) fluoranten, (23) piren-d_{10}-QS, (24) piren, (25) 1-metilpiren, (26) benzo*[b]*nafto*[2,1-d]*tiofen, (27) benzo*[b]*nafto*[1,2-d]*tiofen, (28) benzo*[b]*nafto*[2,3-d]*tiofen, (29) benzo*[a]*antracen-d_{12}-IS, (30) benzo*[a]*antracen, (31) krizen, (32) 1-metilkrizen, (33) benzo*[b]*fluoranten, (34) benzo*[j]*fluoranten, (35) benzo*[k]*fluoranten, (36) benzo*[e]*piren-d_{12}-IS, (37) benzo*[e]*piren, (38) benzo*[a]*piren, (39) perilen, (40) indeno*[1,2,3-cd]*piren, (41) dibenzo*[a,h]*antracen, (42) picen, (43) benzo*[g,h,i]* perilen.

Na slici 3.4.5.2.4. je prikazano uspješno odjeljivanje svih spojeva u smjesi, osim izomera benzo*[b]*fluorantena i benzo*[j]*fluorantena koje nije moguće razdvojiti te kolonu napuštaju zajedno, što rezultira dvostrukim signalom-pikom za ova dva izomera (34+35).

U tablici 3.4.5.2.2. popisani su određivani policiklički aromatski spojevi zajedno s karakterističnim fragmentnim ionom i deuteriranim kalibracijskim standardom na temelju kojega se vrši kvantitativno određivanje.

Tablica 3.4.5.2.2. Popis analiziranih spojeva: fragmentni ion za kvantifikaciju i deuterirani kalibracijski standard za kvantitativno određivanje.

NAZIV SPOJA	KRATICA	KVANTIFIKACIJSKI ION m/z	KVANTIFIKACIJSKI STANDARD
PAH-ovi i alkilirani homolozi			
Naftalen	N	128	Acenaften-d_{10}
C1-Naftaleni	C1-N	142	Acenaften-d_{10}
C2-Naftaleni	C2-N	156	Acenaften-d_{10}
C3-Naftaleni	C3-N	170	Acenaften-d_{10}
C4-Naftaleni	C4-N	184	Acenaften-d_{10}
Acenaften	ACE	152	Acenaften-d_{10}
Acenaftilen	ACI	154	Acenaften-d_{10}
Fluoren	F	166	Fluoren-d_{10}
C1-Fluoreni	C1-F	180	Fluoren-d_{10}
C2-Fluoreni	C2-F	194	Fluoren-d_{10}
Antracen	ANT	178	Fluoren-d_{10}
Fenantren	FEN	178	Fluoren-d_{10}
C1-Fenantreni	C1-FEN	192	Fluoren-d_{10}
C2-Fenantreni	C2-FEN	206	Fluoren-d_{10}
C3-Fenantreni	C3-FEN	220	Fluoren-d_{10}
Fluoranten	FL	202	Piren-d_{10}
Piren	P	202	Piren-d_{10}
C1-Pireni	C1-P	216	Piren-d_{10}
C2-Pireni	C2-P	230	Piren-d_{10}
Reten	RET	219	Piren-d_{10}
Perilen	PER	252	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
Benzo[a]antracen	BaA	228	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
Krizen	K	228	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
C1-Krizeni	C1-K	242	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
C2-Krizeni	C2-K	256	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
C3-Krizeni	C3-K	270	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
Benzo*[a]*piren	BaP	252	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
Benzo*[e]*piren	BeP	252	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
Dibenzo*[a,e]*piren	DBP	302	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
Benzo*[k]*fluoranten	BkFL	252	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
Benzo*[b+j]*fluoranten	BbjFL	252	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
C1-Benzofluoranteni	C1-BFL	266	Benzo*[a]*antracen-d_{12}
Nafto*[1,2-k]*fluoranten	NaftoFL	302	Indeno*[1,2,3-cd]*piren-d_{10}
Benzo*[ghi]*perilen	BghiPER	276	Indeno*[1,2,3-cd]*piren-d_{10}
Dibenzo*[a,h]*antracen	DBA	278	Indeno*[1,2,3-cd]*piren-d_{10}
Indeno[*1,2,3-cd]*piren	IP	276	Indeno*[1,2,3-cd]*piren-d_{10}
Koronen	KOR	300	Indeno*[1,2,3-cd]*piren-d_{10}
Izomeri Mr 302	MR-302	302	Indeno*[1,2,3-cd]*piren-d_{10}
Heterociklički spojevi sumpora i alkilirani homolozi			
Dibenzotiofeni	DBT	184	Fluoren-d_{10}
C1-Dibenzotiofen	C1-DBT	198	Fluoren-d_{10}
C2-Dibenzotiofen,	C2-DBT	212	Fluoren-d_{10}
Benzo*[b]*naftotiofeni	BNT	234	Piren-d_{10}
C1- Benzo*[b]*naftotiofeni	C1-BNT	248	Piren-d_{10}
Heterociklički spojevi kisika i Alkilirani homolozi			
Dibenzo*[b,d]*furani	DBF	168	Fluoren-d_{10}
C1 - Dibenzo*[b,d]*furani	C1-DBF	182	Fluoren-d_{10}
C2 - Dibenzo*[b,d]*furani	C2-DBF	196	Fluoren-d_{10}

3.5. Određivanje porijekla policikličkih aromatskih spojeva

Porijeklo policikličkih aromatskih spojeva u uzorcima sedimenta određeno je primjenom dijagnostičkih kriterija, statističke analize glavnih komponenti (*engl.* Principal Component Analysis, PCA) te primjenom receptorskog modela „*Positive Matrix Factorisation*".

3.5.1. Određivanje porijekla primjenom dijagnostičkih kriterija

Za određivanje porijekla PAH-ova primjenom dijagnostičkih kriterija korišteni su sljedeći omjeri:

- Omjer masenog udjela fluorantena i sume fluorantena i pirena: FLA/(FLA+P). Vrijednosti omjera manje od 0,1 odgovaraju petrogenim izvorima, a vrijednosti veće od 0,1 odgovaraju pirogenim izvorima (Soclo i sur., 2000; Tobiszewski i Namiesnik, 2012; Yunker i sur., 2002).
- Omjer masenog udjela antracena i sume antracena i fenantrena: A/(A+F). Vrijednosti omjera manje od 0,4 odgovaraju petrogenim izvorima, od 0,4-0,5 mješovitim izvorima, a vrijednosti veće od 0,5 odgovaraju pirogenim izvorima (Soclo i sur., 2000; Tobiszewski i Namiesnik, 2012; Yunker i sur., 2002).
- Omjer masenog udjela benzo*[a]*antracena i sume benzo*[a]*antracena i krizena: BaA/(BaA+K). Vrijednosti omjera manje od 0,2 odgovaraju petrogenim izvorima, od 0,2-0,35 mješovitim izvorima, a vrijednosti veće od 0,35 odgovaraju pirogenim izvorima (Soclo i sur., 2000; Yunker i sur., 2002; Tobiszewski i Namiesnik, 2012).
- Omjer masenog udjela indeno*[123-cd]*pirena i sume indeno*[123-cd]*pirena i benzo*[ghi]*pirena: IP/(IP+BPer). Vrijednosti omjera manje od 0,2 odgovaraju petrogenim izvorima, a vrijednosti veće od 0,2 odgovaraju pirogenim izvorima (Soclo i sur., 2000; Yunker i sur., 2002; Tobiszewski i Namiesnik, 2012).
- Omjer masenog udjela pirogenih PAH-ova i masenog udjela ukupnih PAH-ova: piro-PAH/∑PAH. Vrijednosti omjera manje od 0,5 odgovaraju petrogenim izvorima, a vrijednosti približno jednake 1 odgovaraju pirogenim izvorima (Lima i sur., 2005; Tobiszewski i Namiesnik, 2012).
- Omjer masenog udjela benzo*[a]*pirena i benzo*[ghi]*perilena: BaP/Bper. Vrijednosti omjera manje od 0,6 upućuju na motore s unutarnjim sagorijevanjem, a vrijednosti veće od 0,6 na ostale procese sagorijevanja (Tobiszewski i Namiesnik, 2012).

- Omjer masenog udjela PAH-ova male molekulske mase (manje od 3 prstena u strukturi) i PAH-ova velike molekulske mase (3-6 prstena u strukturi): LMPAH/HMPAH. Vrijednosti omjera manje od 1 odgovaraju pirogenim izvorima, a vrijednosti veće od 1 odgovaraju pirogenim izvorima (Yunker i sur., 2002; Lima i sur., 2005; Zhang i sur., 2008; Tobiszewski i Namiesnik, 2012).
- Omjer masenog udjela ukupnih PAH-ova i alkil-supstituiranih PAH-ova: ∑PAH/C-PAH. Vrijednosti omjera manje od 1 odgovaraju petrogenim izvorima, od 1-2 mješovitim izvorima, a vrijednosti veće od 2 odgovaraju pirogenim izvorima (Lima i sur., 2005).

3.5.2. Određivanje porijekla primjenom multivarijantne statističke analize glavnih komponenti – PCA analize

Analiza glavnih komponenti (*engl.* Principal Component Analysis, PCA) je tehnika kojom se iz početnih varijabli stvaraju nove, sintetske varijable koje su ustvari linearna kombinacija izvornih varijabli. Maksimalan broj novih varijabli koje mogu nastati jednak je broju izvornih, a novonastale varijable nisu međusobno korelirane.

Analiza glavnih komponenti u ovom radu primijenjena je u svrhu određivanja porijekla policikličkih aromatskih spojeva. Kao ulazni podaci odabrani su maseni udjeli policikličkih spojeva u sedimentu za sve postaje priobalja, za postaje transekta Šibenskog i Kaštelanskog zaljeva uzorkovane u veljači. Analiza je provedena uz pomoć programa STATISTICA 8.0.36. Prije same analize podaci o masenim udjelima policikličkih aromatskih spojeva prilagođeni su na način da su se svi mono-, di-, tri- i tetra-metil izomeri pojedinog spoja zbrojili i tretirali kao jedna varijabla kako bi se smanjio broj izvornih varijabli. Broj faktora/komponenti izoliranih iz varijabli određen je prema Kaiserovom pravilu kojim se zadržavaju samo oni faktori čije su svojstvene vrijednosti (*engl*. eigenvalue) više od 1. Primijenjena je Varimax rotacija odnosno ortogonalna (nekolerirana) rotacija na sirovim, nenormaliziranim podatcima kojom se maksimizira varijanca opterećenja faktora (*engl*. Factor Loadings) na način da se visoke vrijednosti opterećenja „loadings“, povisuju a niske snižavaju (Wehrens, 2011).

3.5.3. Određivanje porijekla primjenom modela „Positive matrix factorisation, PMF“

PMF model je receptorski model zasnovan na kemijskoj ravnoteži masa (engl. Chemical Mass Balance-CMB) koji je razvila američka agencija za zaštitu okoliša - USEPA u svrhu određivanja izvora onečišćenja na nekom području. (EPA, 2014.)

Podaci o masenim udjelima spojeva u uzorcima mogu se promatrati kao matrica podataka-*X* od *i* za *j* dimenzija u kojoj je za svaki uzorak *i* određeno j kemijskih spojeva s mjernom nesigurnošću *u*. Ovi podaci razlože se na matricu doprinosa novonastalog faktora i na profil pojedinog faktora (jednadžba 1). Cilj modela je postići ravnotežu između koncentracije (masenih udjela) određivanih spojeva i broja faktora (izvora) - *p*, koji emitiraju smjesu spojeva - *f*, te odrediti udio-*g* kojim pojedini faktor doprinosi ukupnoj masi pojedinog spoja (jednadžba 2).

Modelom su dozvoljeni samo ona rješenja prema kojima su doprinosi izvora pozitivne vrijednosti u svim uzorcima. Model se matematički izražava kao:

$$X=GF+E \quad (1)$$

odnosno

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

gdje je:

X_{ij} maseni udio spoja j izmjeren u uzorku i;

p je broj faktora koji doprinose uzorku;

g_{ik} je doprinos faktora k uzorku i;

f_{kj} je maseni udio spoja j u profilu faktora k;

e_{ij} je pogreška modela za spoj j izmjerena u uzorku i.

U ovom radu korišten je EPA PMF 5.0 program koji je besplatno preuzet s internetskih stranica USEPA (www.epa.gov). Kao ulazni podaci za model odabrani su maseni udjeli PAH-ova određeni na postajama u priobalju, na postajama transekta u veljači te na postajama u Kaštelanskom i Šibenskom zaljevu u veljači i listopadu. Kao mjerna nesigurnost korištene su granice detekcije za svaki uzorak. Zadani broj faktora mijenjao se pri svakoj analizi pri čemu se kontrolirala vrijednost Qrobust (EPA, 2014) . Kao konačni rezultat odabrano je rješenje za koje je vrijednost Qrobust najmanja što je postignuto za 4 faktora (Lin i sur., 2013; Lang i sur., 2013). Sastav smjese koju emitira pojedini izvor (faktor) uspoređen je s literaturnim podacima o sastavima smjesa koje nastaju u različitim procesima sagorijevanja kao i s podacima o sastavu pojedinih vrsta fosilnih goriva i petrokemijskih proizvoda. (Bdzusek i sur., 2004; Wong i sur., 2001; Boonyatumanond i sur., 2006; NIST, 2009; Stout i Emsbo-Mattingly, 2008; Khalili i sur., 2011; Cao i sur., 2011; Lang i sur., 2013).

3.6. Određivanje toksičnosti i stupnja onečišćenja

3.6.1. Određivanje potencijalne toksičnosti PAH-ova

Određivanje potencijalne toksičnosti odnosno rizika za okoliš kao posljedice onečišćenja PAH-ovima izvršeno je usporedbom izmjerenih masenih udjela u sedimentu s masenim udjelima PAH-ova za koje je uočeno da koincidiraju sa štetnim posljedicama na zdravlje živih organizama (Burton, 2002). Kanadsko ministarstvo okoliša (*engl*. Canadian Council of Ministers of the Environment) predložilo je tzv. TEL (*engl.* Tresshold effect level) i PEL (*engl.* Probable effect level) kriterije za procjenu kvalitete sedimenta koje se proizašle iz rezultata terenskih istraživanja pa je tako TEL vrijednost 10-ti percentil (10%) vrijednosti masenog udjela onečišćivala u sedimentu pri kojoj je utvrđeno da dolazi do štetnih posljedica za žive organizme dok PEL vrijednost predstavlja medijan vrijednosti pri kojoj je utvrđeno da dolazi do štetnih posljedica za žive organizme (CCME, 2001).

Drugi par kriterija za procjenu kvalitete sedimenta su ERL (engl. Effect Range Low) i ERM (engl. Effect Range Medium) vrijednosti koje, u matematičkom smislu, predstavljaju isto što i TEL/PEL vrijednosti pa je tako ERL vrijednost 10-ti percentil (10%) vrijednosti a ERM medijan vrijednosti masenog udjela PAH-ova u sedimentu pri kojoj je uočeno da dolazi do štetnih utjecaja na zdravlje živih organizama. Razlika između TEL/PEL i ERL/ERM kriterija je u bazi podataka na temelju koje su izračunate granične vrijednosti, pa su tako TEL i PEL kriteriji izračunati na temelju šire baze podataka o vrijednostima masenih udjela PAH-ova u sedimentu koji koincidiraju s pojavom štetnih posljedica na organizme (Burton, 2002, Long et al., 2002.)

U tablicama 3.6.1.1. navedene su TEL/ PEL i ERL/ERM vrijednosti za 13 individualnih PAH-ova i zbroj PAH-ova koji su korišteni pri određivanju potencijalne toksičnosti sedimenta.

Tablica 3.6.1.1.Tresshold Effect Level (TEL), Probable Effect Level (PEL), Effect Range Low (ERL) i Effect Range Medium – (ERM) vrijednosti kao kriteriji za procjenu okolišnog rizika.

SPOJ	KRATICA	TEL (μg kg^{-1})	PEL(μg kg^{-1})	ERL (μg kg^{-1})	ERM (μg kg^{-1})
Acenaften	**ACI**	10	90	20	500
Acenaftilen	**ACE**	10	130	40	640
Antracen	**A**	50	240	90	1100
Fluoren	**F**	20	140	20	540
Naftalen	**N**	30	390	160	2100
Fenantren	**FEN**	90	540	240	1500
Benzo*[a]*antracen	**BaA**	70	690	260	1600
Benzo*[b]*fluoranten	**BbFL**	70	710	320	1880
Benzo*[k]*fluoranten	**BkFL**	60	610	280	1620
Benzo*[a]*piren	**BaP**	90	760	430	1600
Krizen	**K**	110	850	380	2800
Fluoranten	**FL**	110	1490	600	5100
Piren	**P**	150	1400	660	2600
T-PAH	**∑PAH**	870	8040	3500	23580

Uz navedena dva kriterija, upotrijebljen je i kriterij koji preporuča OSPAR komisija (tablica 3.6.2.), a koji razlikuje dvije razine masenih udjela PAH-ova: BAC (*engl*. Background Assesment Concentration) i ERL vrijednost te se smatra da maseni udjeli PAH-ova ispod BAC vrijednosti ne predstavljaju rizik za okoliš, dok vrijednosti iznad ERL vrijednosti predstavljaju visoki rizik za zdravlje živih organizama. Vrijednosti masenih udjela veće od BAC, a niže od ERL vrijednosti predstavljaju umjereni rizik za okoliš.

Tablica 3.6.1.2. Background Assesment Concentration (BAC) i Effect Range Low (ERL) vrijednosti kao kriteriji za procjenu okolišnog rizika koje preporuča „OSPAR“ komisija.

SPOJ	KRATICA	BAC (μg kg^{-1})	ERL (μg kg^{-1})
Naftalen	**N**	8	160
Fenantren	**FEN**	32	240
Antracen	**A**	5	85
Fluoranten	**FLA**	39	600
Piren	**P**	24	665
Benzo*[a]*antracen	**BaA**	16	261
Krizen	**K**	20	384
Benzo*[a]*piren	**BaP**	30	430
Benzo*[ghi]*perilen	**BPer**	80	85
Indeno*[123-cd]*piren	**IP**	103	240

3.6.2. Određivanje stupnja onečišćenja PAH-ovima

Stupanj onečišćenja PAH-ovima na nekom području određuje se prema vrijednosti masenog udjela ukupnih PAH-ova u sedimentu. Za određivanje stupnja onečišćenja najčešće je korišten kriterij prikazan u tablici 3.6.3. (Arias i sur., 2010).

Tablica 3.6.2.1.. Kriterij za procjenu stupnja onečišćenja PAH-ovima na nekom području.

w (T-PAH) µg kg^{-1} s. m. s.	**Stupanj onečišćenja**	**Oznaka**
< 100	niski stupanj onečišćenja	
100 - 1000	umjereni stupanj onečišćenja	
1000 - 2500	visoki stupanj onečišćenja	
> 2500	vrlo visoki stupanj onečišćenja	

§ 4. REZULTATI

4.1. Fizikalno-kemijska svojstva sedimenta

4.1.1. Granulometrijski sastav sedimenta

Sastav sedimenta prema veličini čestica određen je kao udio šljunka odnosno udio čestica promjera većeg od 2 mm; udio pijeska (čestica promjera od 0,063 mm do 2 mm) te udio mulja odnosno čestica promjera manjeg od 0,063 mm što predstavlja sumu udjela čestica veličine gline i silta (Folk, 1954; Folk i Ward, 1957).

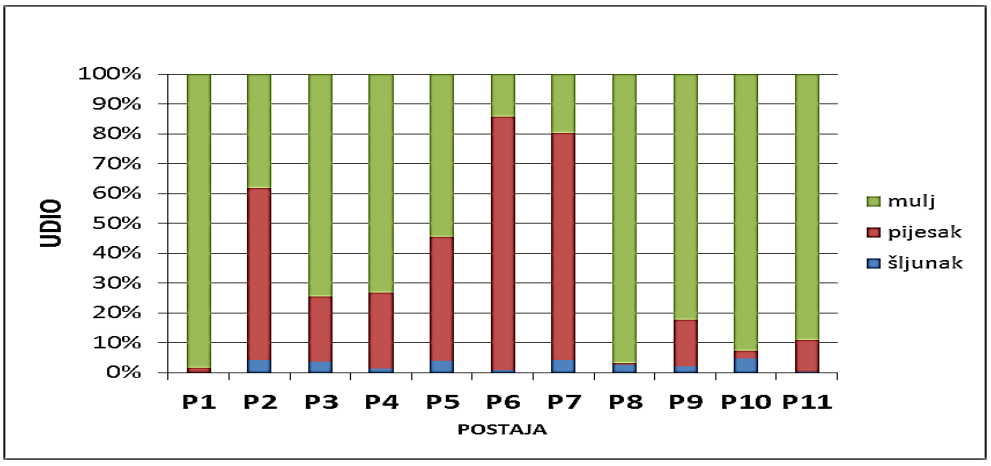
Analizom granulometrijskog sastava sedimenta (tablica 4.1.1.1.) uočava se da je sediment na većini postaja u priobalnom području i područjima Kaštelanskog i Šibenskog zaljeva muljevitog tipa s različitim udjelima pijeska i šljunka ovisno o lokaciji. Na većini postaja u području transekta utvrđen je pjeskoviti tip sedimenta.

Tablica 4.1.1.1. Tip sedimenta na istraživanim postajama prema Folkovoj klasifikaciji (Folk, 1954; Folk i Ward, 1957).

	POSTAJA	TIP SEDIMENTA		POSTAJA	TIP SEDIMENTA
PRIOBALJE	P1	Mulj	KAŠTELANSKI ZALJEV	KZ1 II	Mulj
	P2	Neznatno šljunkovito muljeviti pijesak		KZ1 VIII	Neznatno šljunkoviti mulj
	P3	Neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj		KZ1 X	Mulj
	P4	Neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj		KZ2 II	Mulj
	P5	Neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj		KZ2 VIII	Neznatno šljunkoviti mulj
	P6	Muljeviti pijesak		KZ3 II	Neznatno šljunkoviti mulj
	P7	Neznatno šljunkovito muljeviti pijesak		KZ3 VIII	Šljunkoviti mulj
	P8	Neznatno šljunkoviti mulj		KZ3 X	Pjeskoviti mulj
	P9	Neznatno šljunkoviti mulj		KZ4 II	Šljunkoviti pijesak
	P10	Neznatno šljunkoviti mulj		KZ4 VIII	Šljunkovito muljeviti pijesak
	P11	Šljunkoviti mulj		KZ4 X	Šljunkovito muljeviti pijesak
PODRUČJE TRANSEKTA K. ZALJEV – MT. GARGANO	TS1 II	Pjeskoviti mulj	ŠIBENSKI ZALJEV	SB1 II	Neznatno šljunkoviti mulj
	TS1 VIII	Neznatno šljunkoviti mulj		SB1 VIII	Neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj
	TS2 II	Muljeviti pijesak		SB1 X	Neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj
	TS2 VIII	Muljeviti pijesak		SB2 II	Neznatno šljunkoviti mulj
	TS3 II	Neznatno šljunkovito muljeviti pijesak		SB2 VIII	Mulj
	TS3 VIII	Neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj		SB2 X	Mulj
	TS4 II	Muljeviti pijesak		SB3 II	Šljunkoviti pijesak
	TS4 VIII	Muljeviti pijesak		SB3 VIII	Šljunkovito muljeviti pijesak
	TS5 II	Šljunkoviti pijesak		SB3 X	Muljevito pjeskoviti šljunak
	TS5 VIII	Šljunkoviti pijesak		SB4 II	Šljunkoviti mulj
	TS6 II	Mulj		SB4 VIII	Neznatno šljunkoviti mulj
				SB4 X	Šljunkoviti mulj
				SB5 II	Mulj
				SB5 VIII	Mulj
				SB1A	Pjeskoviti mulj
				SB2A	Muljevito pjeskoviti šljunak
				SB4A	Šljunkoviti pijesak

*** mulj predstavlja zbroj masenih udjela čestica veličine silta i čestica veličine gline**

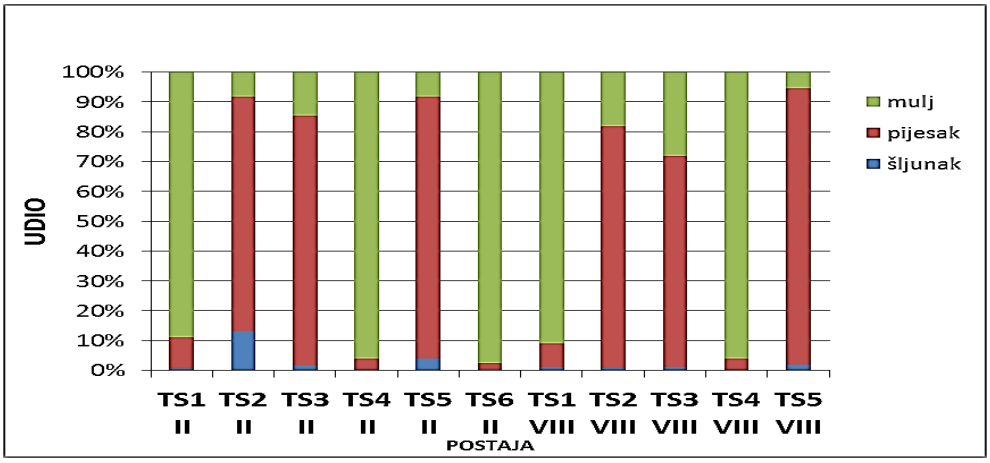
Prema Folku, pjeskoviti tip sedimeta određen je na dvije postaje, dok je na ostalim postajama u priobalnom području utvrđen muljeviti tip sedimenta (tablica 4.1.1.1). Udio čestica mulja u sedimentu na postajama u priobalnom području bio je u rasponu od 14% koliko je izmjereno na postaji P6, smještenoj na ulazu u Šibenski zaljev, do 98,39% koliko je izmjereno na postaji P1 u blizini otoka Paga (slika 4.1.1.1.). Na svim postajama u području priobalja udio čestica šljunka bio je manji od udjela ostalih frakcija u sedimentu. Najveći udio šljunka u iznosu od 4,73% izmjeren je na postaji ispred luke Ploće (P10), dok sediment na postaji u blizni otoka Paga (P1) nije sadržavao čestice šljunka. Najvećio udio pjeskovite frakcije u sedimentu utvrđen je na postajma P2, P6 i P7 gdje je udio čestica veličine pijeska u ukupnoj masi sedimenta iznosio 57,72; 84,88 i 76,14%. Najmanji udio pjeskovite frakcije u sedimentu (0,56%) izmjeren je na području Splitske luke (postaja P8).



Slika 4.1.1.1. Maseni udjeli šljunka, pijeska i mulja (silt+glina) u sedimentu na postajama u priobalnom području.

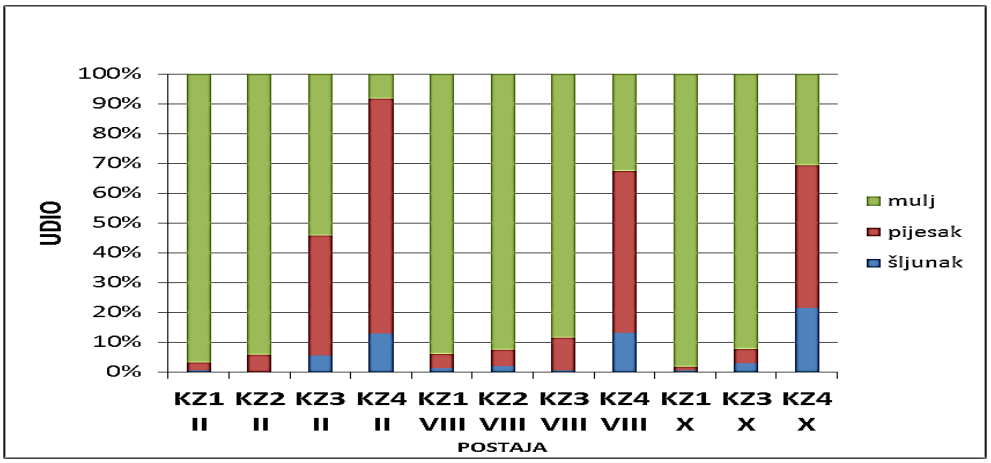
U sedimentu, na većini postaja u području transekta, prevladava pjeskovita frakcija (slika 4.1.1.2.). Najveći udio čestica veličine pijeska određen je u sedimentu na postaji TS5 tijekom ljetnog razdoblja kad je udio pjeskovite frakcije iznosio 82,62%. Najveći udio mulja u sedimentu u području transekta određen je na postaji TS6, gdje je udio čestica mulja iznosio 97,62% ukupne mase sedimenta. Muljevita frakcija prevladavala je i u sedimentu na postaji TS1 gdje je udio mulja iznosio 87,97% u zimskom razdoblju, odnosno 92,08% u ljetnom razdoblju. Najveći udio čestica veličine šljunka u iznosu od 13,6% izmjeren je na postaji TS2 u zimskom razdoblju, dok sediment na postaji TS4 u istom razdoblju nije sadržavao čestice veličine šljunka. Udio muljevite frakcije u sedimentu bio je viši u zimskom nego u ljetnom

razdoblju na svim postajama osim na postaji TS5, gdje je udio muljevite frakcije u ljetnom razdoblju (8,18%) bio viši nego u zimskom razdoblju.



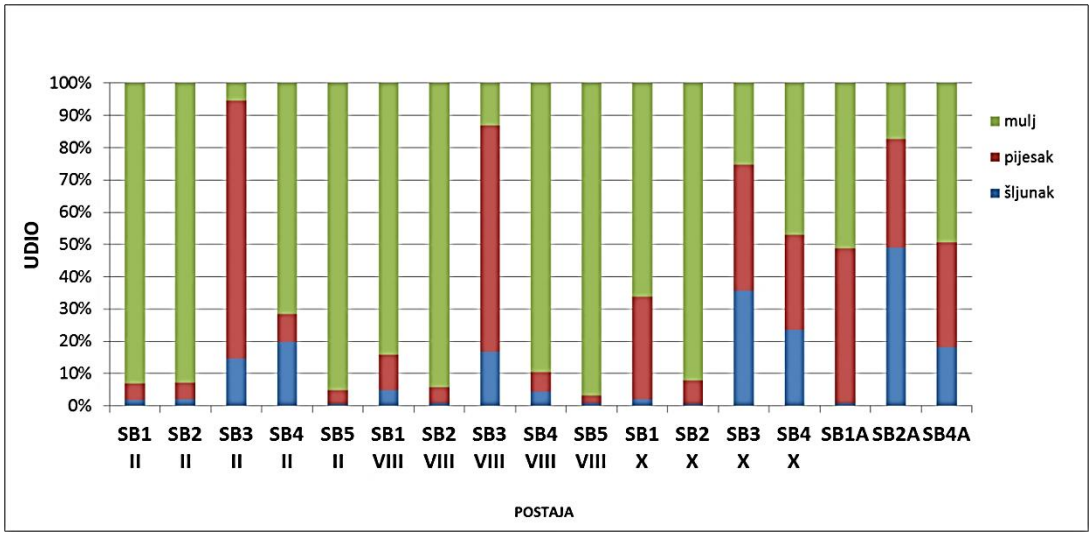
Slika 4.1.1.2. Maseni udjeli šljunka, pijeska i mulja (silt+glina) u sedimentu na postajama u području transekta Kaštelanski zaljev-Mt. Gargano (Italija).

Na slici 4.1.1.3. prikazani su rezultati granulometrijske analize sedimenta za postaje na području Kaštelanskog zaljeva. Najveći udio pjeskovite frakcije (76,7%) izmjeren je na postaji KZ4 tijekom zimskog razdoblja, a najmanji udio pjeskovite frakcije određen je na postaji KZ1 u listopadu. Na svim postajama u Kaštelanskom zaljevu, izuzev postaje KZ4, utvrđen je muljeviti tip sedimenta. Najveći udio mulja u sedimentu iznosio je 98,38% koliko je izmjereno na postaji KZ1 u listopadu dok je najmanji udio mulja u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu iznosio 8,20%, koliko je utvrđeno na postaji KZ4 u veljači 2013. Udio šljunkovite frakcije u sedimentu bio je najveći na postaji KZ4 gdje je u listopadu utvrđeno 21,38% čestica veličine šljunka. Najviši udio čestica veličine mulja u svim uzorcima sedimenta iz područja Kaštelanskog zaljeva utvrđen je u listopadu, dok je na postaji KZ2, za koju ne postoje podaci za listopad, najveći udio čestica veličine mulja utvrđen u veljači 2013. g.



Slika 4.1.1.3. Maseni udjeli šljunka, pijeska i mulja (silt+glina) u sedimentu na postajama u području Kaštelanskog zaljeva.

Granulometrijski sastav sedimenta na području Šibenskog zaljeva prikazan je na slici 4.1.1.4. Iz slike je vidljivo da na većini postaja u sedimentu prevladavaju čestice mulja. Pjeskoviti tip sedimenta utvrđen je na postaji SB3 tijekom sva tri razdoblja, dok je šljunkoviti tip sedimenta utvrđen samo na postaji SB7. Najveći udio čestica veličine mulja određen je na postaji SB5 u ljetnom razdoblju i iznosio je 96,85%, a najmanji udio čestica veličine mulja u iznosu od 5,49% određen je na postaji SB3 u zimskom razdoblju. Najmanji udio šljunkovitih čestica iznosio je 0,62% (postaja SB5, kolovoz), a najveći udio šljunkovitih čestica iznosio je 49,07% koliko je određeno na postaji SB7. Udio čestica veličine pijeska bio je u rasponu od 4,09% (postaja SB5, veljača) do 79,91% (postaja SB3, veljača).

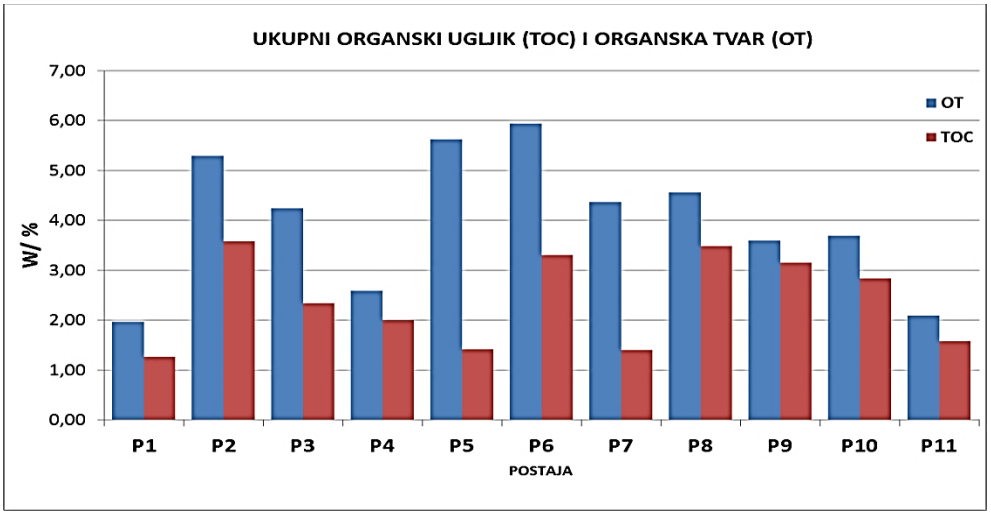


Slika 4.1.1.4. Maseni udjeli (%) šljunka, pijeska i mulja (silt+glina) u sedimentu na postajama u području Šibenskog zaljeva.

4.1.2. Organska tvar i ukupni organski ugljik u uzorcima sedimenta

Sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC-a) u sedimentima na ukupnom istraživanom području bio je u rasponu od 0,586% (postaja KZ4, listopad) do 9,50% (postaja SB2, veljača). Najviši udio ukupnog organskog ugljika (TOC-a) i organske tvari (OT) u uzorcima sedimenta na ukupnom istraživanom području izmjeren je u Šibenskom zaljevu, a najmanji udjeli TOC-a i OT izmjereni su na postajama u području transekta Kaštelanski zaljev – Mt. Gargano.

Na slici 4.1.2.1. prikazani su maseni udjeli organske tvari (OT) i ukupnog organskog ugljika (TOC-a) izmjereni u sedimentima postaja u priobalnom području.

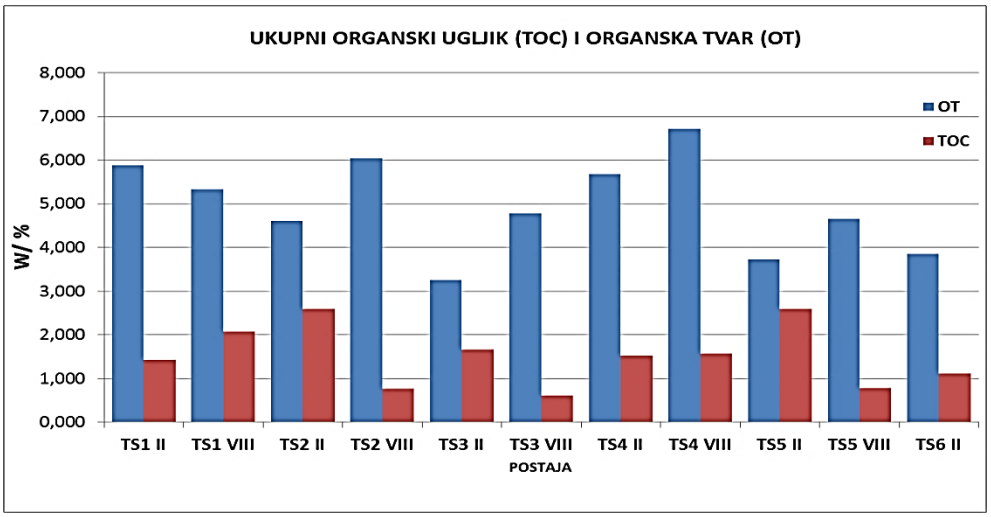


Slika 4.1.2.1 Maseni udjeli organske tvari (OT) i ukupnog organskog ugljika (TOC-a) u sedimentu na postajama u priobalnom području.

Maseni udio OT u sedimentu na postajama u priobalju bio je u rasponu od 1,97% koliko je izmjereno na postaji u blizini otoka Paga (postaja P1) do 5,94% koliko je izmjereno ispred ulaza u kanal Sv. Ante (postaja P6). Najveći maseni udio TOC-a u sedimentu priobalnog područja iznosio je 3,58% (postaja P2), a najmanji maseni udio TOC-a iznosio je 1,265 % koliko je izmjereno na postaji u blizini otoka Paga (postaja P1).

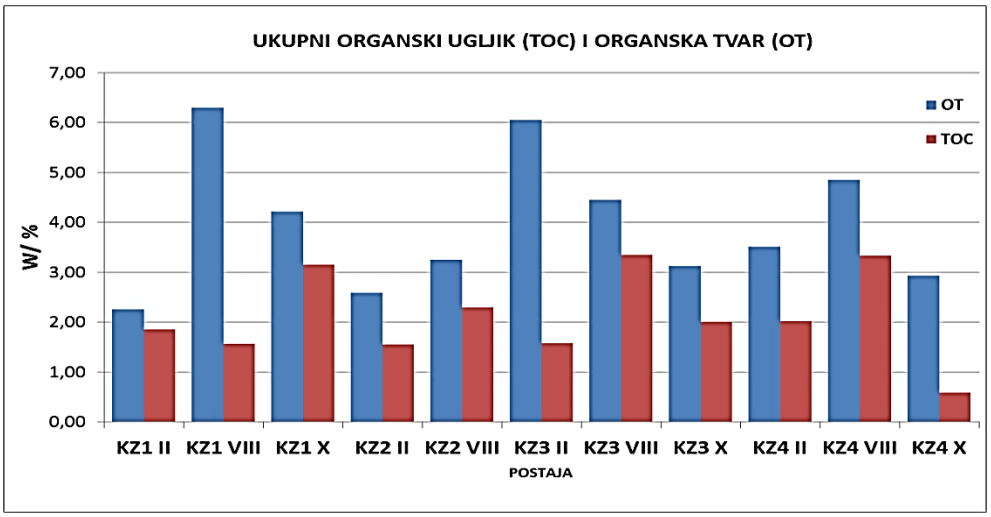
Maseni udjeli organske tvari (OT) i organskog ugljika (TOC-a) u sedimentu na postajama u području transekta prikazani su na slici 4.1.2.2. Udio OT bio je u rasponu od 3,25% (postaja TS3, veljača 2013.) do 6,71% (postaja TS4, kolovoz 2013). Najniži maseni udio TOC-a u području transekta bio je 0,61% koliko je izmjereno na postaji TS6 u veljači, a najviša vrijednost TOC-a u sedimentu izmjerena je na postaji TS5 u veljači 2013. kad je maseni udio TOC-a iznosio 2,6%. Maseni udio OT na postaji TS3 u veljači bio je niži od vrijednosti OT izmjerene u kolovozu, dok su na svim ostalim postajama u području transekta maseni udjeli

OT u veljači bili viši od vrijednosti OT u kolovozu. Udio TOC-a u sedimentu na postaji TS1 bio je viši u kolovozu nego u veljači, a na ostalim postajama u području transekta više vrijednosti TOC-a izmjerene su u kolovozu 2013. godine.



Slika 4.1.2.2. Maseni udjeli organske tvari (OT) i ukupnog organskog ugljika (TOC-a) u sedimentu na postajama u području transekta K. zaljev – Mt. Gargano (Italija).

Na slici 4.1.2.3. prikazane su vrijednosti masenih udjela OT i TOC-a u sedimentu izmjerene na postajama u Kaštelanskom zaljevu u različitim razdobljima 2013. godine.

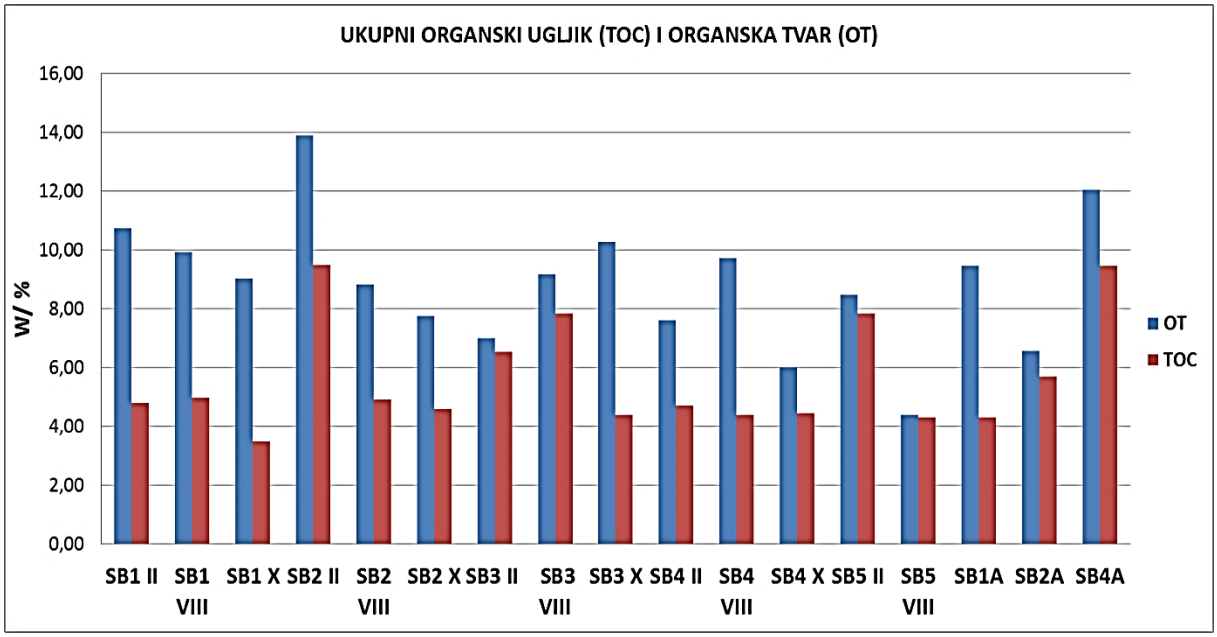


Slika 4.1.2.3. Maseni udjeli organske tvari (OT) i ukupnog organskog ugljika (TOC-a) u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu.

Vrijednosti OT u sedimentu bile su u rasponu od 2,25% (postaja KZ1, veljača 2013.) do 6,30% (postaja KZ1, kolovoz 2013.). Najniži maseni udio TOC-a iznosio je 0,586% koliko je

izmjereno u listopadu na postaji KZ4, a najviši udio TOC-a u iznosu od 3,35% izmjeren je na postaji KZ3 u kolovozu 2013. Na postajama KZ1, KZ2 i KZ4 najviše vrijednosti OT izmjerene su u kolovozu, dok su najniže vrijednosti OT na postajama KZ1 i KZ2 izmjerene u veljači, a na postaji KZ4 u listopadu 2013. Najviša vrijednost TOC-a na postaji KZ1 izmjerena je u listopadu 2013., a na postaji KZ3 u kolovozu 2013. godine. Na postaji K2, vrijednosti OT i TOC-a u veljači bile su niže od vrijednosti izmjerenih u kolovozu, a najveće sezonske razlike u masenim udjelima OT i TOC-a zabilježene su na postaji KZ1.

Maseni udjeli organske tvari OT i organskog ugljika TOC u sedimentu na postajama u Šibenskom zaljevu prikazani su na slici 4.1.2.4.



Slika 4.1.2.4. Maseni udjeli organske tvari (OT) i ukupnog organskog ugljika (TOC-a) u sedimentu na postajama u Šibenskom zaljevu.

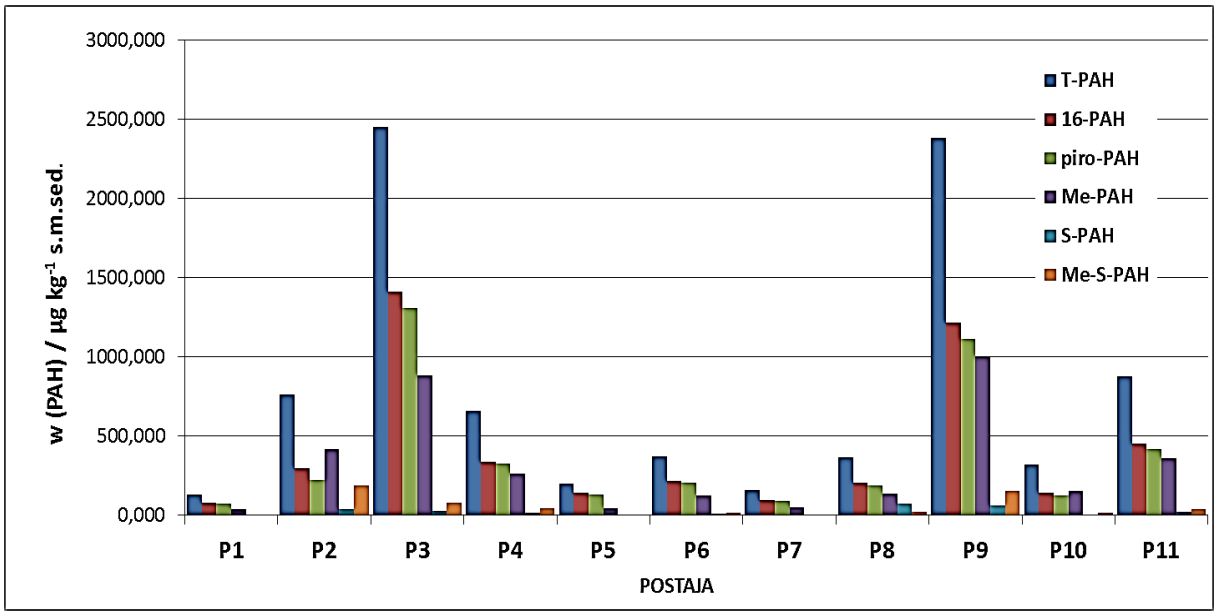
Vrijednosti masenih udjela OT na postajama u Šibenskom zaljevu bile su u rasponu od 4,4% (postaja SB5, kolovoz) do 13,90% (postaja SB2, veljača) dok su vrijednosti TOC-a u sedimentu Šibenskog zaljeva bile rasponu od 3,49% (postaja SB1, listopad) do 9,50% koliko je izmjereno na postaji SB2 u veljači 2013. Na postajama SB1, SB2, SB5, najviše vrijednosti OT izmjerene su u veljači dok su na postajama SB3 i SB4 najviše vrijednosti masenih udjela OT u sedimentu izmjerene u kolovozu 2013. Najveće sezonske razlike u masenim udjelima TOC-a u Šibenskom zaljevu uočene su na postaji SB2 gdje je vrijednost TOC-a bila u rasponu od 4,60% (listopad) do 9,50% koliko je izmjereno u veljači.

4.2. Maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu

Vrijednosti masenih udjela policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva izmjerenih na pojedinoj istraživanoj postaji u području priobalja prikazane su grafički, dok su za postaje koje su istraživane više puta tijekom 2013. godine, grafički prikazane prosječne vrijednosti masenih udjela policikličkih spojeva u smjesi. Brojčane vrijednosti masenih udjela za svako pojedino razdoblje mjerenja priložene su u dodatku 1 (tablice 8.1.1. – 8.1.5).

4.2.1. Maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u priobalnom području

Na slici 4.2.1.1. prikazane su vrijednosti masenih udjela u sedimentu na postajama u priobalnom području za sljedeće skupine policikličkih aromatskih spojeva: ukupni policiklički aromatski spojevi (T-PAH), šesnaest policikličkih aromatskih ugljikovodika uvrštenih na EPA listu prioritetnih tvari (16–PAH), policiklički aromatski spojevi koji nastaju u procesima sagorijevanja (piro-PAH) te metil-supstituirani PAH-ovi i metil-supstituirani heterociklički aromatski spojevi sumpora (Me-S-PAH).

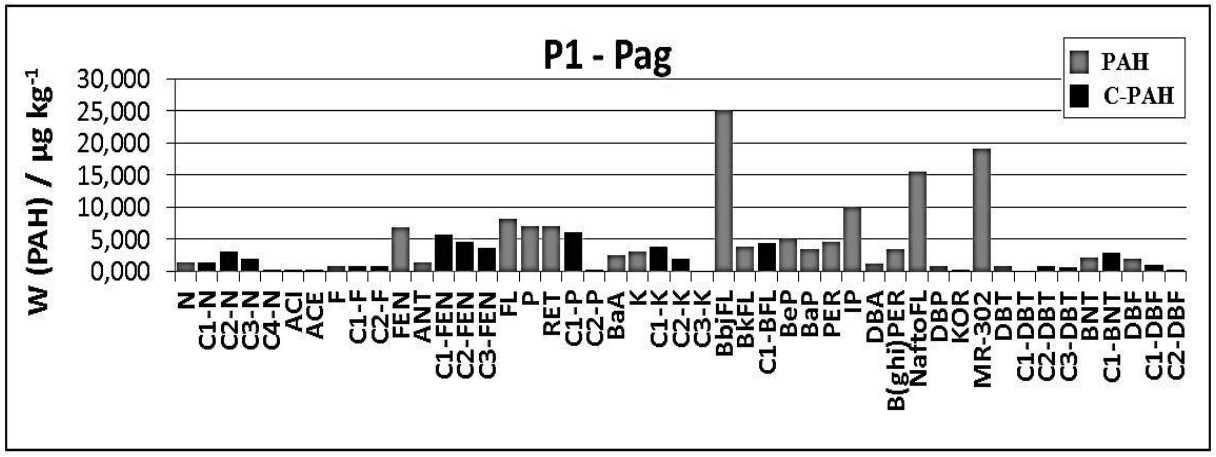


Slika 4.2.1.1. Maseni udijeli ukupnih PAH-ova (T-PAH), 16 EPA PAH-ova (16-PAH), pirogenih PAH-ova (piro-PAH), metil-supstituiranih PAH-ova (Me-PAH), heterocikličkih aromatskih spojeva sumpora (S-PAH) i metil-supstituiranih heterocikličkih aromatskih spojeva sumpora (Me-S-PAH) u sedimentima na postajama u priobalnom području.

Najveći udijeli policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu na postajama u području priobalja određeni su na postaji P3 gdje je maseni udio T-PAH-ova iznosio 2449,47 µg kg^{-1} suhe mase sedimenta, a maseni udio 16-PAH-ova iznosio je 1411,43 µg kg^{-1}. Na ovoj postaji izmjeren je i najveći maseni udio piro-PAH-ova u iznosu od 1310,34 µg kg^{-1}, dok je udio Me-

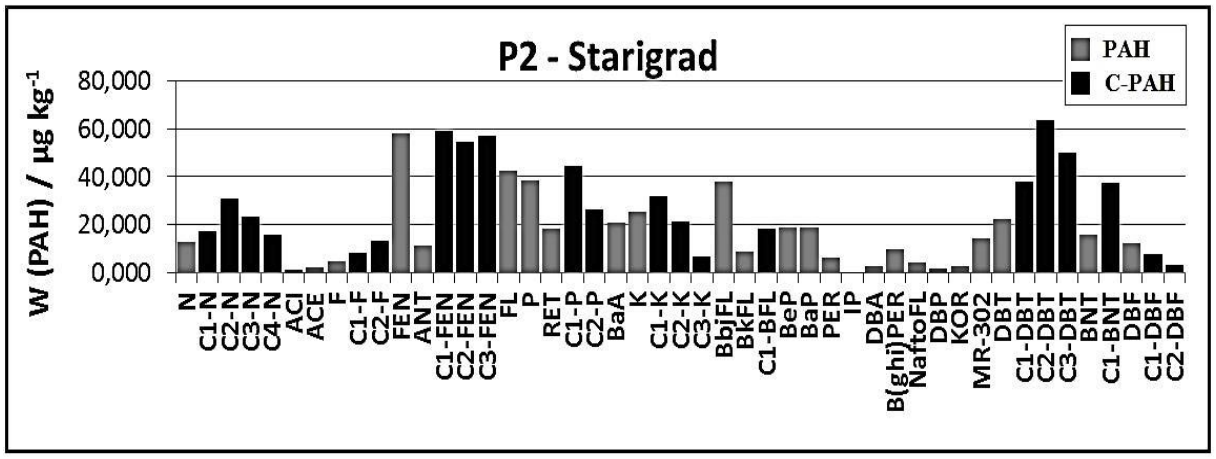
PAH-ova bio niži i iznosio je 881,66 μg kg^{-1}. Udio S-PAH-ova u sedimentu iznosio je 27,5 μg kg^{-1}, dok je maseni udio Me-S-PAH-ova u sedimentu bio tri puta viši i iznosio je 80,55 μg kg^{-1}. Visoke vrijednosti masenih udjela policikličkih aromatskih spojeva izmjerene su i u sedimentu u blizini Omiša, na postaji P9. Maseni udio T-PAH-ova na ovoj postaji iznosio je 2384,55 μg kg^{-1}, a maseni udio 16-PAH-ova bio je 1215,508 μg kg^{-1}. Maseni udio Me-PAH-ova na ovoj postaji bio je niži od udjela piro-PAH-ova (1111,72 μg kg^{-1}) i iznosio je 1005,26 μg kg^{-1}. U sedimentu na ovoj postaji maseni udio Me-S-PAH-ova iznosio je 153,25 μg kg^{-1} i bio je viši od masenog udjela S-PAH-ova (64,96 μg kg^{-1}). Najniže vrijednosti policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu u priobalnom području izmjerene su na postaji P1. Maseni udio T-PAH-ova u sedimentu na ovoj postaji iznosio je 130,54 μg kg^{-1}, a udio 16-PAH 78,65 μg kg^{-1}. Udio piro-PAH-ova iznosio je 73,062 μg kg^{-1}, a maseni udio Me-PAH-ova u sedimentu na postaji P1 iznosio je 38,90 μg kg^{-1}. Udio metil-supstituiranih heterocikličkih spojeva u sedimentu bio je viši od udjela S-PAH-ova (3,03 μg kg^{-1}) i iznosio je 4,46 μg kg^{-1}. Maseni udio piro-PAH-ova u sedimentu bio je veći od masenog udjela Me-PAH-ova na ukupno devet postaja u priobalju (postaje P1, P3, P5, P6, P7, P8, P9 i P11), dok je na preostalim postajama u istraživanom području (postaja P2 i P10) u sedimentu prevladavala Me-PAH frakcija.

Na slici 4.2.1.2. prikazani su maseni udjeli policikličkih aromatskih ugljikovodika u sedimentu na postaji P1, u blizini otoka Paga. Dominantni spojevi bili su BbjFL s masenim udjelom od 25,049 μg kg^{-1} i alkilirani izomeri spojeva molekulske mase 302 (Mr -302) s masenim udjelom u sedimentu od 19,142 μg kg^{-1}. Od ukupnih metil-supstituiranih PAH-ova u sedimentu najviše je C1-P s masenim udjelom od 5,66 μg kg^{-1}.



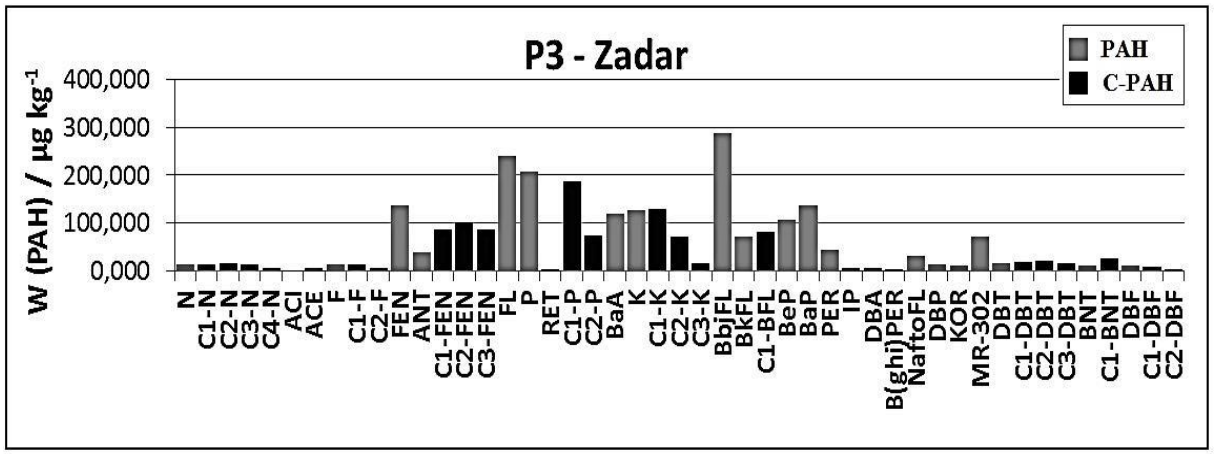
Slika 4.2.1.2. Maseni udijeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P1 (otok Pag).

Na postaji P2, smještenoj u blizini Starigrada, dominantni spojevi u sedimentu bili su C2-DBT s masenim udjelom od 63,39 μg kg^{-1} te metil-supstituirani fenantreni s udjelom C1-FEN od 58,95 μg kg^{-1}; C2-FEN od 54,30 μg kg^{-1} i masenim udjelom C3-FEN od 57, 24 μg kg^{-1} (slika 4.2.1.3). Od ukupnih nesupstituiranih PAH-ova u sedimentu, najviše vrijednosti masenih udjela izmjerene su za fenantren (58,25 μg kg^{-1}), fluoranten (42,29 μg kg^{-1}), piren (38,59 μg kg^{-1}) i benzo*[b+j]* fluoranten (38,06 μg kg^{-1}).



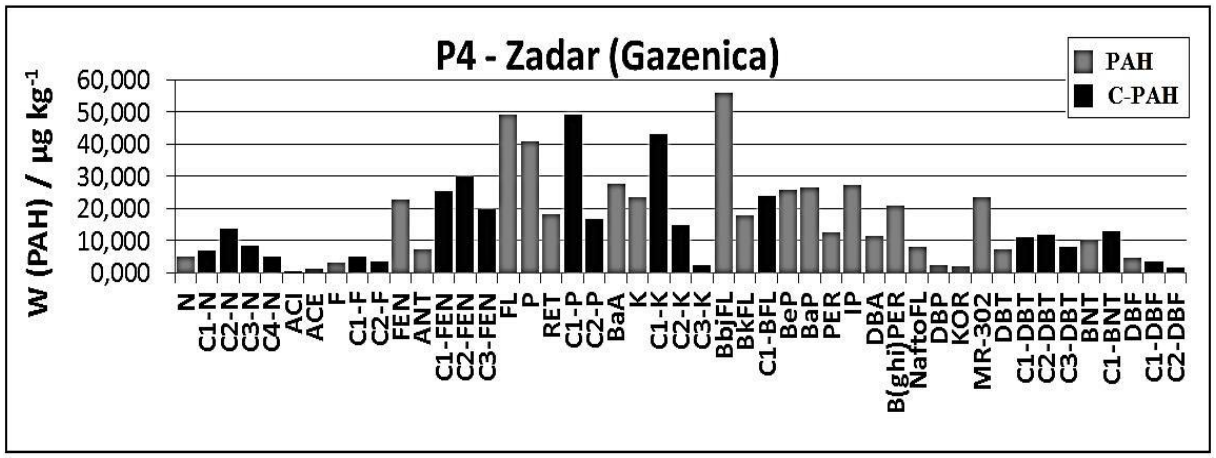
Slika 4.2.1.3. Maseni udijeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P2 (Starigrad).

U smjesi policikličkih spojeva u sedimentu na postaji P3 (slika 4.2.1.4.) dominantni spojevi su nesupstituirani PAH-ovi. BbjFL najviše je zastupljen u sedimentu s masenim udjelom od 287,83 μg kg^{-1}, a potom fluoranten s masnim udjelom od 239,189 μg kg^{-1} i piren čiji je maseni udio u sedimentu iznosio 207,463 μg kg^{-1}. Od metil-supstituiranih PAH-ova najzastupljeniji su metil-supstituirani pireni (C1-P) s masenim udjelom u sedimentu od 186,17 μg kg^{-1} .



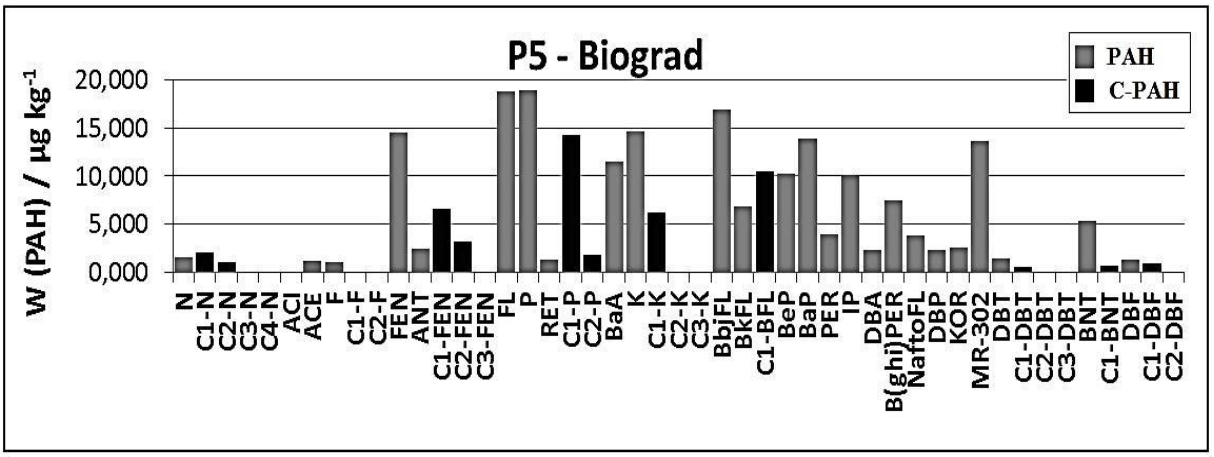
Slika 4.2.1.4. Maseni udijeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P3 (Zadar-zapad).

Na postaji P4, u području luke Gaženica dominantni policiklički spojevi u sedimentu su metil-supstituirani PAH-ovi (slika 4.2.1.5.). Od pojedinačnih PAH spojeva, benzo*[b+j]*fluoranteni su skupina s najvišim masenim udjelom u sedimentu u iznosu od 55,99 μg kg^{-1}. Vrijednosti masenih udjela C1-P iznosile su 49,26 μg kg^{-1}, a C1-K 43,23 μg kg^{-1}. Udio S-PAH-ova u sedimentu na ovoj postaji bio je viši u odnosu na ukupni maseni udio policikličkih spojeva, prvenstveno metil-supstituiranih izomera dibenzotiofena (C1-DBT, C2-DBT i C3-DBT) i benzonaftotiofena (C1-BNT).



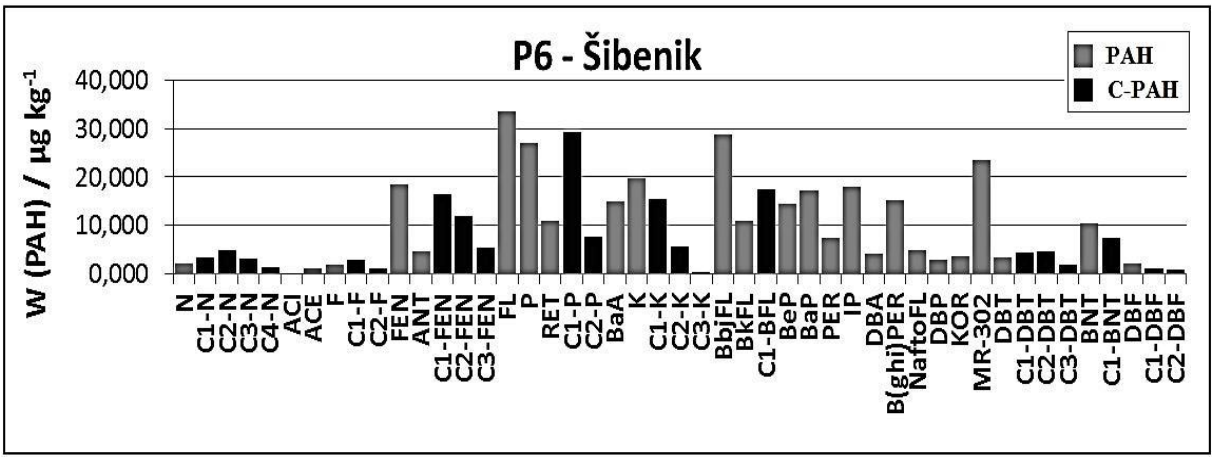
Slika 4.2.1.5. Maseni udijeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P4 (Zadar-luka Gaženica).

U smjesi policikličkih spojeva u sedimentu na postaji P5, u blizini Biograda, prevladavali su nesupstituirani PAH spojevi (slika 4.2.1.6). Od svih istraživanih spojeva u sedimentu, piren je bio zastupljen u najvišem udjelu od 18,9 μg kg^{-1}. Osim pirena, u sedimentu na postaji P3 izmjereni su povišeni udjeli fluorantena s masenim udjelom u sedimentu od 18,82 μg kg^{-1}, benzo*[b+j]*fluorantena s udjelom od 16,92 μg kg^{-1}, krizena s udjelom od (14,60 μg kg^{-1}), benzo*[a]*pirena s udjelom od 13,87 μg kg^{-1} i izomera alkiliranih PAH spojeva molekulske mase MR-302 čiji je maseni udio u sedimentu iznosio 13,63 μg kg^{-1}. Dominantni metil-supstituirani spojevi u sedimentu bili su C1-P s vrijednošću masenog udjela u iznosu od 14,22 μg kg^{-1} i C1-BFL s vrijednošću masenog udjela od 10,51 μg kg^{-1}. U sedimentu su izmjerene niske vrijednosti masenih udjela S-PAH-ova i O-PAH-ova, a dominantna skupina heterocikličkih aromatskih spojeva u smjesi bila je skupina izomera BNT-a s masenim udjelom u sedimentu od 5,31 μg kg^{-1}.



Slika 4.2.1.6. Maseni udijeli (µg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P5 (Biograd).

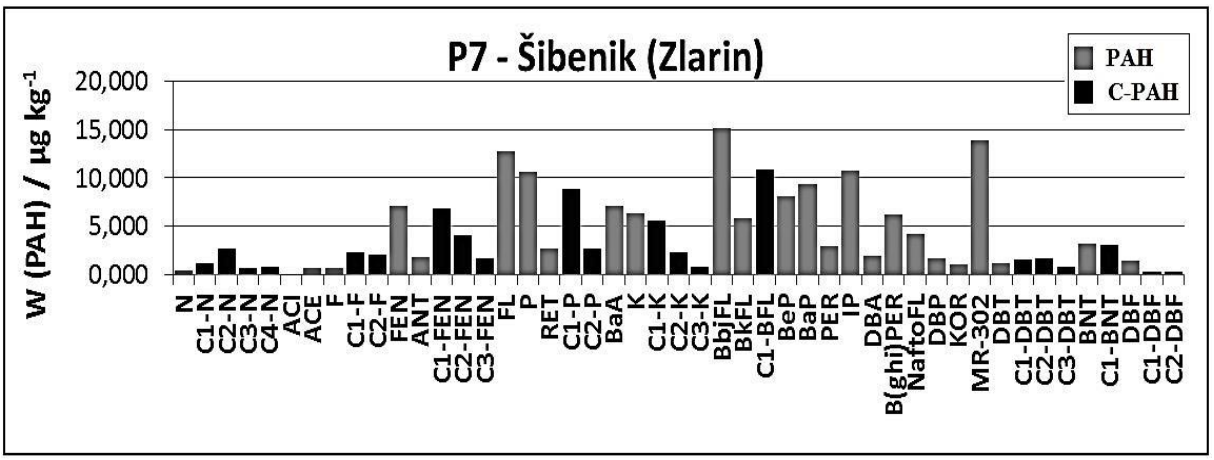
U sedimentu na postaji P6 na ulazu u kanal Sv. Ante, izmjereni su viši masene udjeli nesupstituiranih PAH-ova u odnosu na supstituirane (slika 4.2.1.7.). Dominantni spojevi u smjesi bili su fluoranten s masenim udjelom od 33,58 µg kg^{-1}, benzo*[b+j]*fluoranteni s masenim udjelom od 28,90 µg kg^{-1}, pireni s masenim udjelom od 27,13 µg kg^{-1} i izomeri spojeva molekulske mase 302 (MR-302) s masenim udjelom od 23,46 µg kg^{-1}. Najzastupljenija skupina metil-supstituiranih PAH-ova u sedimentu bila je C1-P s masenim udjelom od 29,36 µg kg^{-1} i C1-BFL čiji je maseni udio u sedimentu iznosio 17,55 µg kg^{-1}, dok su dominantni heterociklički aromatski spojevi bili BNT i C1-BNT.



Slika 4.2.1.7. Maseni udijeli (µg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P6 (Šibenik - ulaz u kanal Sv. Ante).

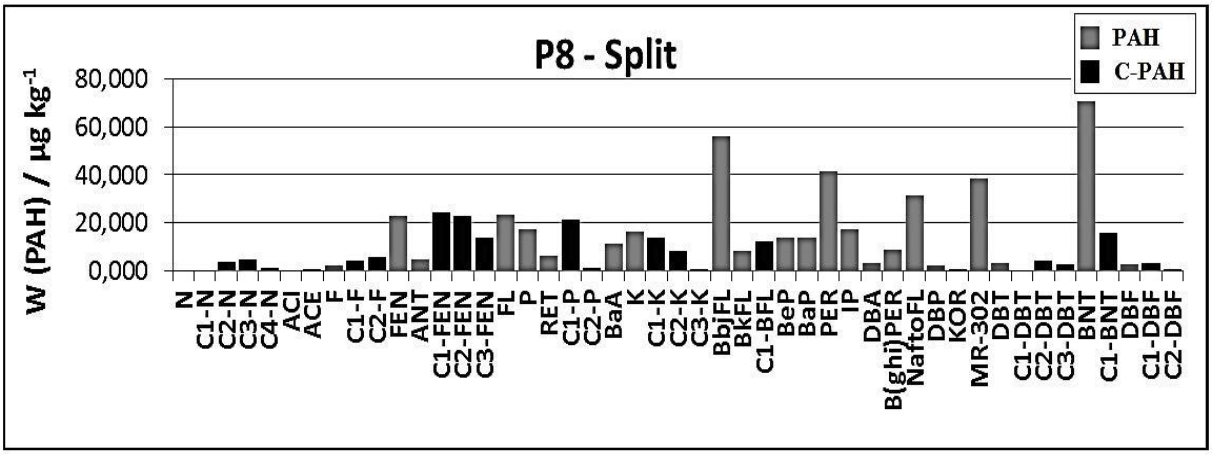
Nesupstituirani PAH-ovi bili su najzastupljeniji PAH spojevi u sedimentu na postaji P7, smještenoj u blizini otoka Zlarina (slika 4.2.1.8). Maseni udio BbjFL u sedimentu bio je najviši i iznosio 15,12 µg kg^{-1}. Maseni udio MR-302 iznosio je 13,90 µg kg^{-1}, dok su maseni

udjeli fluorantena i pirena iznosili 12,73 μg kg^{-1}, odnosno 10,58 μg kg^{-1}. Od svih istraživanih metil-supstituiranih PAH-ova u sedimentu, najzastupljeniji su bili C1-BFL s udjelom od 10,81 μg kg^{-1} i C1-P s masenim udjelom u sedimentu u iznosu od 8,85 μg kg^{-1}. Najzastupljeniji heterociklički aromatski spojevi u sedimentu bili su BNT i C1-BNT.



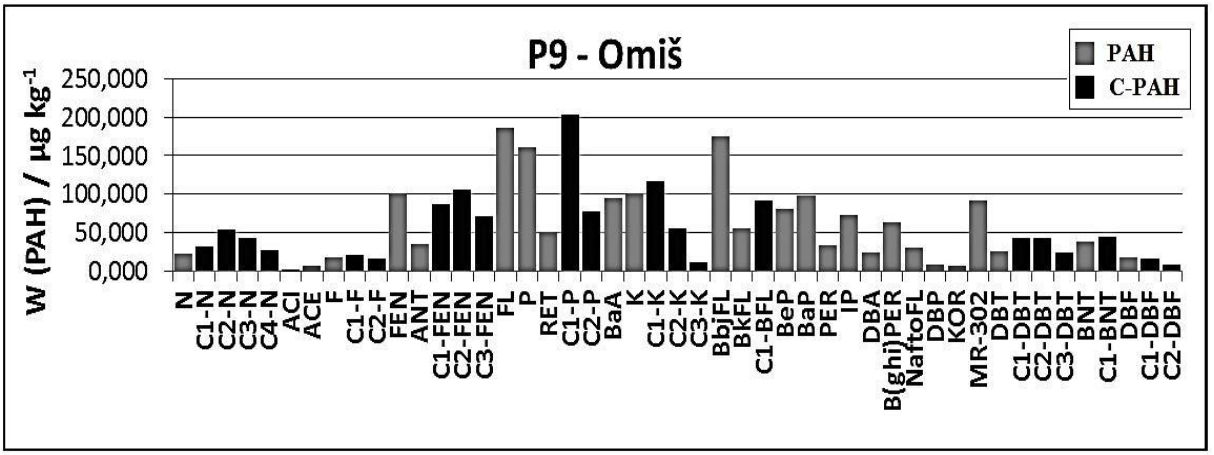
Slika 4.2.1.8. Maseni udijeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P7 (Šibenik-otok Zlarin).

Na postaji P8, smještenoj u području Splitske luke, dominantni PAH spojevi u sedimentu bili su BNT izomeri s masenim udjelom u iznosu od 70,40 μg kg^{-1} i BbjFL s masenim udjelom od 55,93 μg kg^{-1} (slika 4.2.1.9.). U sedimentu su izmjereni visoki udjeli perilena u iznosu od 41,30 μg kg^{-1}, MR-302 frakcije s masenim udjelom od 38,42 μg kg^{-1} i nafto*[1,2-k]*fluorantena s masenim udjelom u sedimentu u iznosu od 31,15 μg kg^{-1}. Ukupni udio nesupstituiranih PAH-ova bio je više od udjela metil-supstituiranih PAH-ova, a najzastupljeniji metil-supstituirani PAH-ovi u sedimentu bili su C1-FEN s udjelom od 24,49 μg kg^{-1} i C2-FEN s masenim udjelom u sedimentu u iznosu od 22,81 μg kg^{-1}.



Slika 4.2.1.9. Maseni udijeli (µg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P8 (Split-luka).

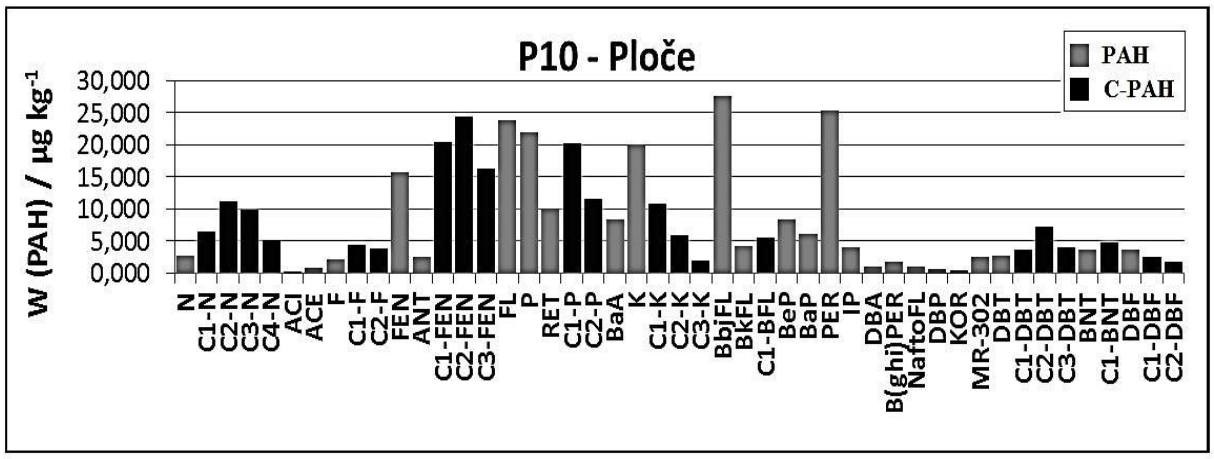
Maseni udio policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu na postaji P9, u blizini Omiša, prikazani su na slici 4.2.1.10. Maseni udio supstituiranih PAH-ova u sedimentu bio je viši od masenog udjela nesupstituiranih roditeljskih PAH-ova s najvišim udjelom C1-P u iznosu od 203,93 µg kg^{-1}. U sedimentu su utvrđene povišene vrijednosti udjela fluorantena čiji je maseni udio u sedimentu iznosio 186,03 µg kg^{-1}, pirena s masenim udjelom u iznosu od 160,44 µg kg^{-1} i benzo*[b+j]*fluorantena s vrijednošću masenog udjela u sedimentu u iznosu od 175,37 µg kg^{-1}. PAH smjesa na ovoj postaji sadržavala je povišene udjele C-FEN i C-K, a od ukupnih heterocikličkih aromatskih spojeva najviše vrijednosti masenih udjela u sedimentu izmjerene su za C1-BNT čiji je udio u sedimentu iznosio 43,89 µg kg^{-1} , zatim za C1-DBT s udjelom od 42,91 µg kg^{-1} te za C2-DBT čiji je maseni udio u sedimentu iznosio 42,69 µg kg^{-1}.



Slika 4.2.1.10. Maseni udijeli (µg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P9 (Omiš – Dugi Rat).

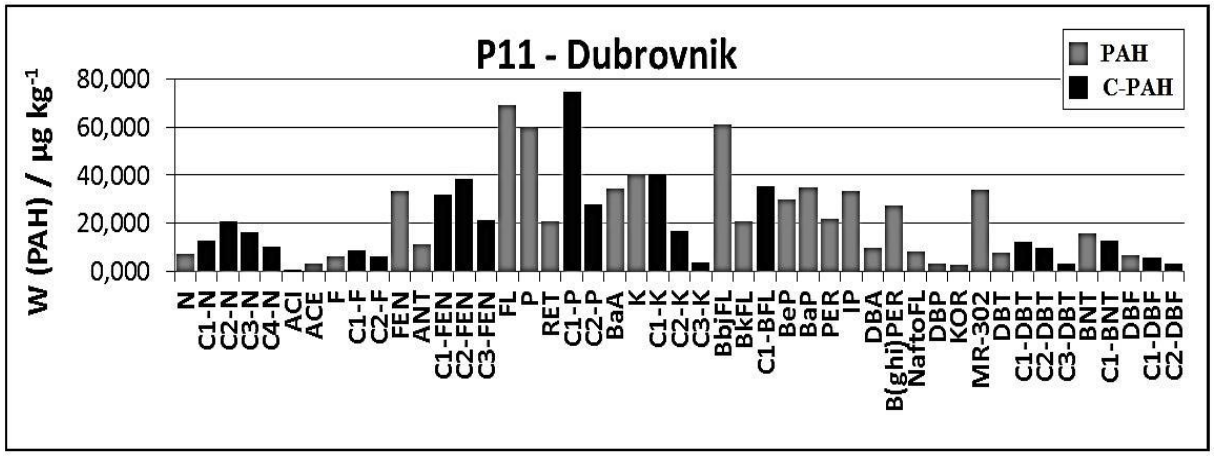
Vrijednosti masenih udjela policikličkih aromatski spojeva na postaji P10, smještenoj na ulazu u luku Ploče, prikazani su na slici 4.2.1.11. Dominantni nesupstituirani PAH-ovi u

sedimentu bili su BbjFL s masenim udjelom od 27,58 μg kg^{-1}; PER s masenim udjelom od 25,40 μg kg^{-1}; FL s masenim udjelom od 23,83 μg kg^{-1}; P s masenim udjelom od 21,9 μg kg^{-1} te K s masenim udjelom od 19,80 μg kg^{-1}. Od svih metil-supstituiranih PAH-ova, u sedimentu su najviše zastupljeni bili C-FEN i C-P. Dominantni heterociklički spojevi sumpora bili su C2-DBT te C1-BNT.



Slika 4.2.1.11. Maseni udijeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P10 (Ploče).

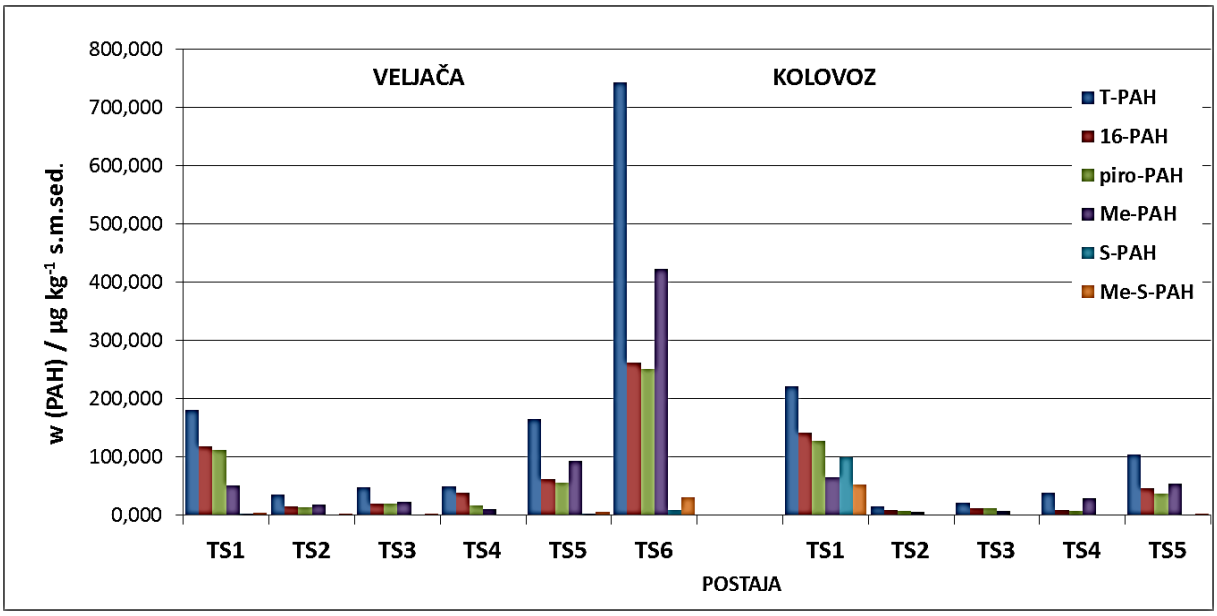
Na slici 4.2.1.12. prikazani su maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu na postaji P11 u blizini Dubrovnika. Iz slike je vidljivo da je C1-P frakcija najzastupljenija u smjesi s masenim udjelom u iznosu od 74,64 μg kg^{-1}, a potom fluoranten s udjelom od 69,06 μg kg^{-1}, BbjFL s udjelom od 61,00 μg kg^{-1} te piren s masenim udjelom u sedimentu u iznosu od 60,00 μg kg^{-1} .



Slika 4.2.1.12. Maseni udijeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji P11 (Dubrovnik).

4.2.2. Maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u području transekta Kaštelanski zaljev – Mt. Gargano (Italija)

Na slici 4.2.2.1 prikazani su maseni udjeli T-PAH-ova, 16-PAH-ova, piro-PAH-ova i Me-PAH-ova, S-PAH-ova i Me-S-PAH-ova na postajama u području transekta Kaštelanski zaljev-Mt. Gargano izmjereni tijekom veljače i kolovoza 2013. godine.



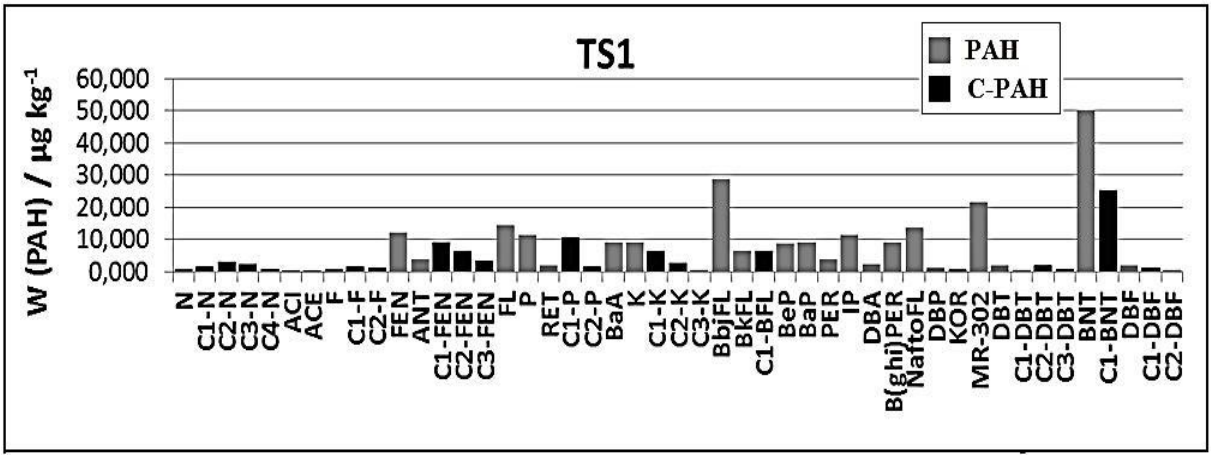
Slika 4.2.2.1. Maseni udijeli ukupnih PAH-ova (T-PAH), 16 EPA PAH-ova (16-PAH), pirogenih (piro-PAH), metil-supstituiranih PAH-ova (Me-PAH), heterocikličkih aromatskih spojeva sumpora (S-PAH) i metil-supstituiranih heterocikličkih aromatskih spojeva sumpora (Me-S-PAH) u sedimentu na postajama u području transekta Kaštelanski zaljev-Mt. Gargano (Italija), u veljači i kolovozu 2013.g

Iz slike je vidljivo da je maseni udio T-PAH-ova u oba istraživana perioda opadao s porastom udaljenosti od istočne obale Jadrana te ponovno rastao približavanjem zapadnoj obali. Najviše vrijednosti masenih udjela T-PAH-ova, u iznosu od 763,91 µg kg^{-1}, izmjerene su na postaji TS6, najmanje udaljenoj od zapadne obale Jadrana. Udio 16-PAH-ova na ovoj postaji bio je tri puta manji te je iznosio 262,74 µg kg^{-1}. Maseni udio metil-supstituiranih PAH-ova u sedimentu iznosio je 422,47 µg kg^{-1}, dok je maseni udio piro-PAH-ova bio niži i iznosio je 251,38 µg kg^{-1}. Od heterocikličkih spojeva sumpora, u sedimentu na postaji TS6 najzastupljeniji su bili Me-S-PAH-ovi s vrijednošću masenog udjela od 31,60 µg kg^{-1}. Najniži maseni udjeli T-PAH-ova na području transekta utvrđeni su na postaji TS2 u kolovozu, kad je u sedimentu izmjereno 14,98 µg kg^{-1} T-PAH-ova. U istom razdoblju na TS2 postaji maseni udio 16-PAH bio je 8,763 µg kg^{-1}, a maseni udio piro-PAH-ova iznosio je 7,83 µg kg^{-1}. Maseni udjeli metil-supstituiranih PAH-ova na TS2 postaji bio je 5,42 µg kg^{-1}, a dominantni

heterociklički aromatski spojevi sumpora bili su Me-S-PAH-ovi s masenim udjelom u sedimentu od 1,16 μg kg^{-1}.

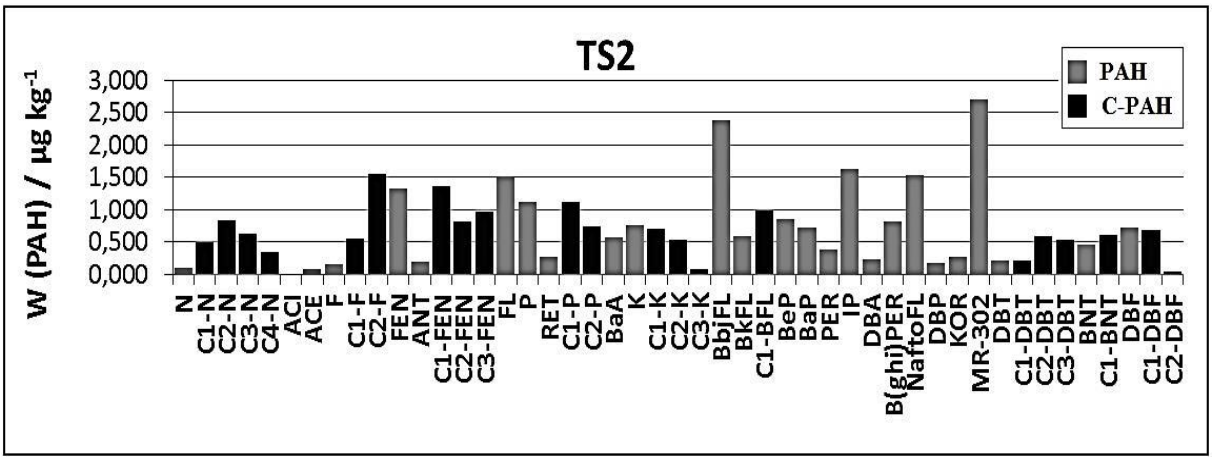
Vrijednosti masenih udjela PAH-ova na postaji TS1 u veljači bile su niže od vrijednosti masenih udjela izmjerenih u kolovozu, dok su na svim ostalim istraživanim postajama u području transekta maseni udjeli PAH-ova u veljači bili viši od masenih udjela u kolovozu za sve četiri skupine PAH-ova. U veljači je na postajama TS1 i TS4 udio piro-PAH-ova bio viši od udjela Me-PAH-ova dok je u kolovozu udio Me-PAH-ova bio niži od udjela piro-PAH-ova na tri od ukupno pet istraživanih postaja postaje TS1, TS2 i TS3).

Na slici 4.2.2.2. prikazane su prosječne vrijednosti masenih udjela policikličkih aromatskih na postaji TS1. Dominantni spojevi u smjesi bili su BNT s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 49,78 μg kg^{-1}. Prosječne vrijednosti masenih udjela BbjFL, MR-302 i C1-BNT bile su povišene u odnosu na prosječne vrijednosti ostalih spojeva u smjesi te su iznosile 28,91 μg kg^{-1} (BbjFL), 21,77 μg kg^{-1} (MR-302) i 25,38 μg kg^{-1} (C1-BNT).



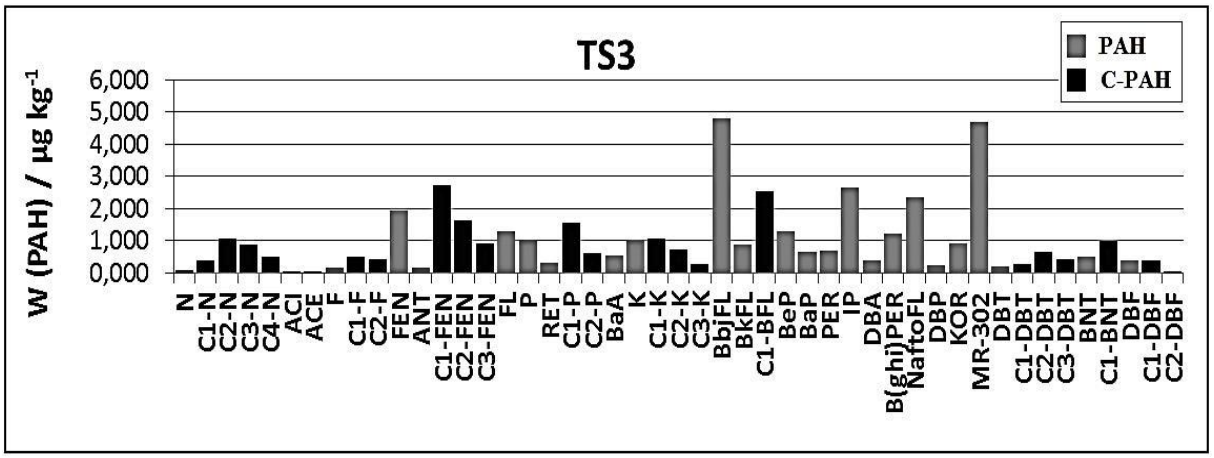
Slika 4.2.2.2. Prosječne vrijednosti masenih udjela (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji TS1.

Dominantni policiklički aromatski spojevi u sedimentu na postaji TS2 bili su MR-302, s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 2,714 μg kg^{-1}, i BbjFL s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 2,38 μg kg^{-1} (slika 4.2.2.3). Sediment na TS2 postaji sadržavao je povišene udjele S-PAH-ova i O-PAH-ova, pa je tako najviše zastupljeni S-PAH u sedimentu bio C1-BNT s masenim udjelom u iznosu od 0,616 μg kg^{-1} i C2-DBT čiji je maseni udio u sedimentu iznosio 0,592 μg kg^{-1}. DBF i C1-DBF bili su najzastupljeniji O-PAH spojevi, s prosječnom vrijednošću masenog udjela u sedimentu u iznosu od 0,723 μg kg^{-1} (DBF), odnosno 0,69 μg kg^{-1} (C1-DBF).



Slika 4.2.2.3. Prosječne vrijednosti masenih udjela (µg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji TS2.

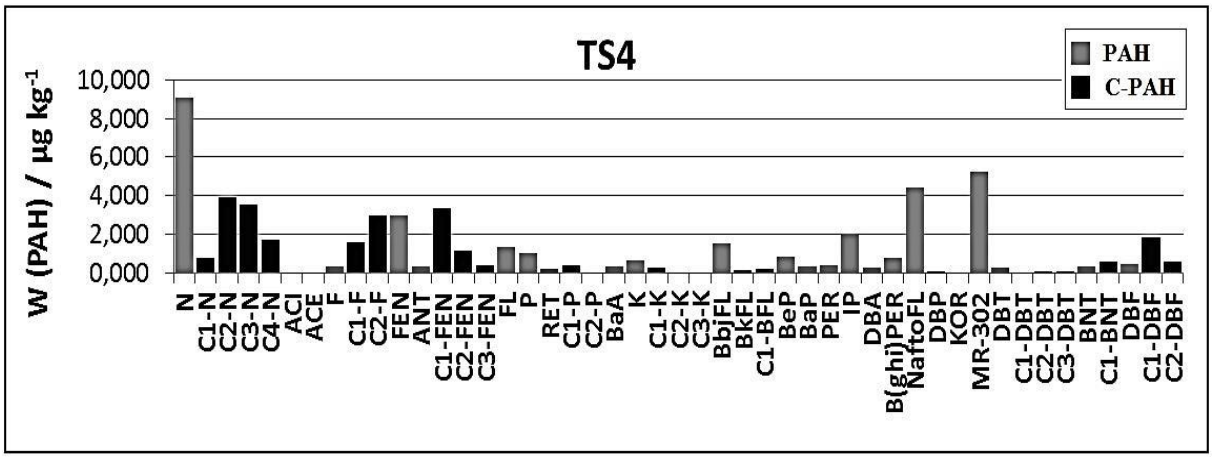
U sedimentu na postaji T3 dominantni PAH spojevi bili su BbjFL, s vrijednošću masenog udjela od 4,82 µg kg^{-1} i MR-302, s vrijednošću masenog udjela od 4,70 µg kg^{-1} (slika 4.2.2.4). Od metil supstituiranih PAH-ova u sedimentu na postaji TS3 izmjereno je najviše C1-FEN, s masenim udjelom od 2,73 µg kg^{-1}, i C1-BFL s prosječnom vrijednošću masenog udjela u iznosu od 2,55 µg kg^{-1}. C1-BNT spojevi najzastupljeniji su heterociklički aromatski spojevi u sedimentu s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 1,0 µg kg^{-1}.



Slika 4.2.2.4. Prosječne vrijednosti masenih udjela (µg kg^{-1}) policiklički aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji TS3.

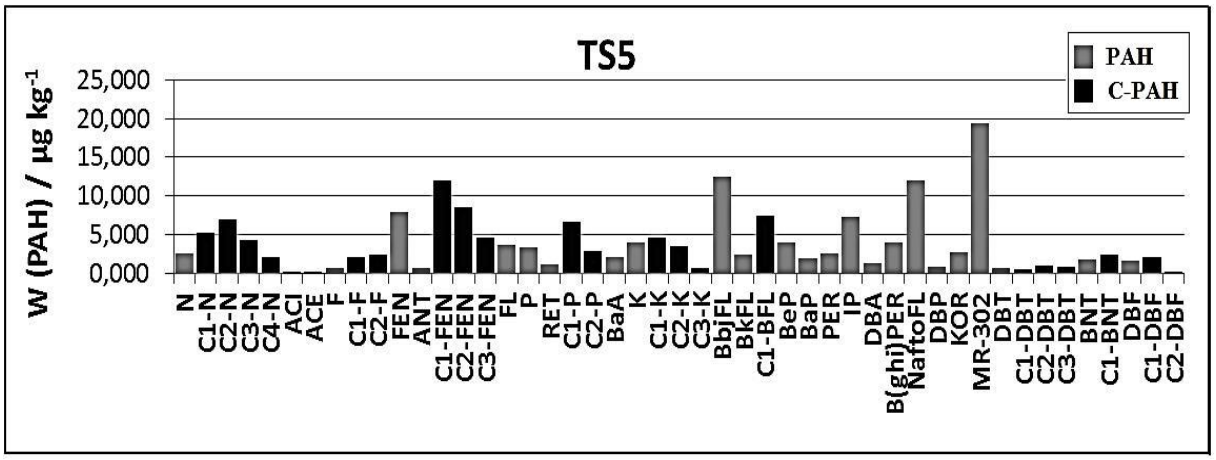
Na postaji TS4 (slika 4.2.2.5) dominantan spoj u sedimentu bio je naftalen s masenim udjelom od 9,1 µg kg^{-1}. U sedimentu na ovoj postaji, maseni udjeli metil-supstituiranih naftalena bili su povišeni u odnosu na ostale spojeve u PAH smjesi, posebno dimetil-naftalena, čiji je maseni udio u sedimentu iznosio 3,95 µg kg^{-1} i trimetil-naftalena s masenim udjelom u sedimentu od 3,53 µg kg^{-1}. U sedimentu su izmjereni i povišeni udjeli C1-FEN u iznosu od

3,37 μg kg^{-1}, dok je među heterocikličkim aromatskim spojevima najzastupljeniji bio C1-DBF s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 1,82 μg kg^{-1}.



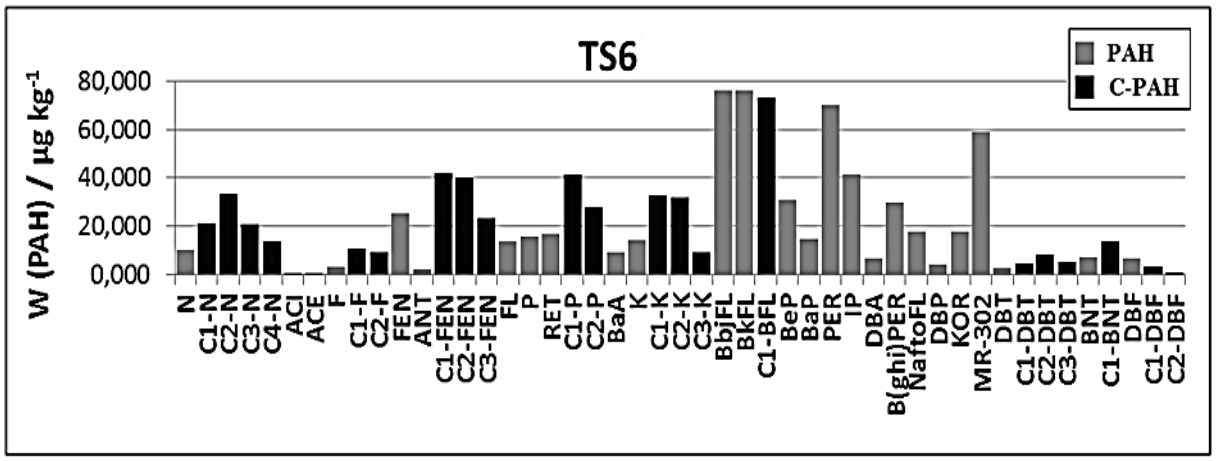
Slika 4.2.2.5. Prosječne vrijednosti masenih udjela (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji TS4.

Prosječne vrijednosti masenih udjela na postaji TS5 prikazane su na slici 4.2.2.6. Iz slike je vidljivo da su maseni udjeli ukupnih metil-supstituiranih PAH-ova viši od masenih udjela ukupnih nesupstituiranih PAH-ova. Dominantni spojevi bili su MR-302, s prosječnom vrijednošću masenog udjela u sedimentu u iznosu od 19,33 μg kg^{-1} , zatim BbjFL s vrijednošću udjela od 12,44 μg kg^{-1}, i NaftoFL s prosječnom vrijednošću masenog udjela u sedimentu u iznosu od 12,04 μg kg^{-1}. Među supstituiranim PAH spojevima najviše prosječne vrijednosti masenog udjela u sedimentu izmjerene su za C1-FEN, C2-FEN te C1-BFL, dok heterociklički aromatski spojevi sumpora nisu bili zastupljeni u povišenom udjelu u odnosu na druge spojeve u smjesi.



Slika 4.2.2.6. Prosječne vrijednosti masenih udjela (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji TS5.

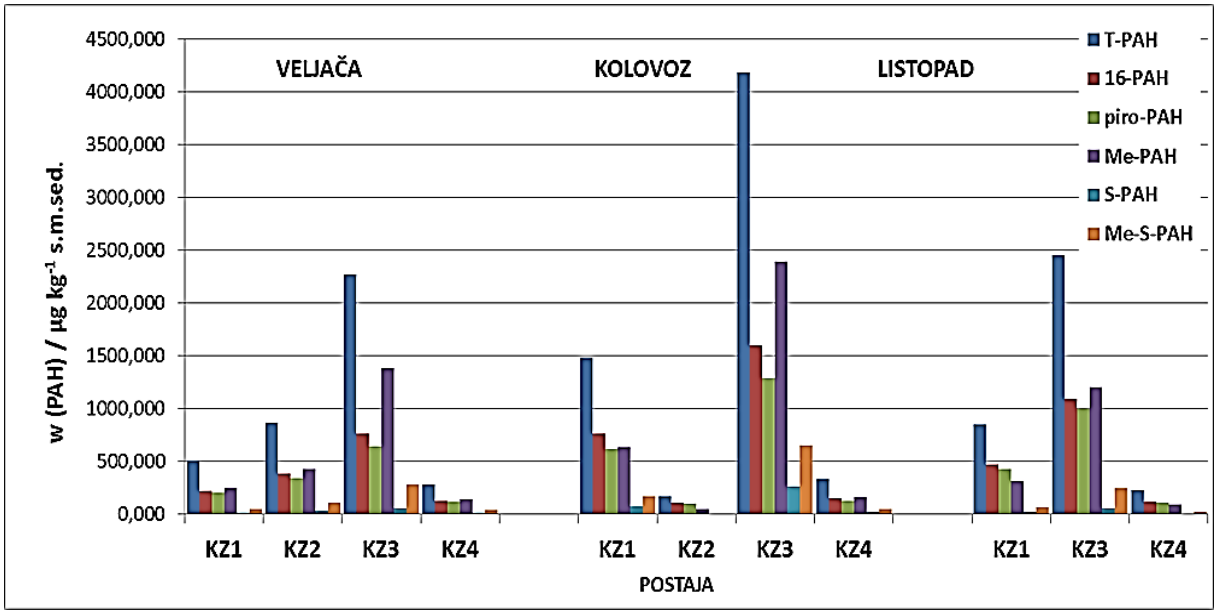
Policiklički aromatski spojevi u sedimentu na postaji TS6 istraživani su samo tijekom veljače 2013. godine, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.2.2.7. Dominantni PAH spojevi u sedimentu su metil-supstituirani PAH spojevi, a od pojedinačnih spojeva dominiraju BbjFL s masenim udjelom od 76,12 μg kg^{-1}, BkFL s masenim udjelom od 76,12 μg kg^{-1}, C1-BFL s masenim udjelom od 73,34 μg kg^{-1} te perilen s masenim udjelom u sedimentu od 70,10 μg kg^{-1}. PAH smjesa sadržavala je povišene udjele metil-fenantrena, metil-pirena i metil-naftalena dok je među heterocikličkim spojevima kisika i sumpora u sedimentu najzastupljeniji C1-BNT s vrijednošću masenog udjela od 13,83 μg kg^{-1}.



Slika 4.2.2.7. Maseni udjeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji TS6.

4.2.3. Maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u Kaštelanskom zaljevu

Maseni udjeli T-PAH-ova, piro-PAH-ova, 16-PAH-ova, Me-PAH-ova, S-PAH-ova i Me-S-PAH-ova u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu prikazani su na slici 4.2.3.1.



Slika 4.2.3.1. Maseni udjeli ukupnih PAH-ova (T-PAH), 16 EPA PAH-ova (16-PAH), pirogenih (piro-PAH), metil-supstituiranih PAH-ova (Me-PAH), heterocikličkih aromatskih spojeva sumpora (S-PAH) i metil-supstituiranih heterocikličkih aromatskih spojeva sumpora (Me-S-PAH) u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu u veljači, kolovozu i listopadu 2013.g

Najviša vrijednost masenih udjela T-PAH-ova u području Kaštelanskog zaljeva iznosila je 4187,81 µg kg^{-1} koliko je izmjereno na postaji KZ3 u kolovozu 2013. g. Na ovoj postaji u kolovozu, maseni udio Me-PAH-ova bio je dvostruko viši od udjela piro-PAH-ova i iznosio je 2397,44 µg kg^{-1}. Udio 16-PAH iznosio je 1597,83 µg kg^{-1}, dok su dominantni heterociklički spojevi sumpora bili Me-S-PAH-ovi s vrijednošću masenog udjela u sedimentu od 657,84 µg kg^{-1}. Najniža vrijednost T-PAH-ova u iznosu od 171,56 µg kg^{-1} izmjerena je na postaji KZ2 u kolovozu. U tom razdoblju, na postaji KZ2 udio piro-PAH-ova iznosio je 103,30 µg kg^{-1} dok je udio Me-PAH-ova bio niži i iznosio je 47,40 µg kg^{-1}. Vrijednost masenog udjela Me-S-PAH-ova bila je 5,19 µg kg^{-1} što je približno jednako vrijednosti masenog udjela S-PAH-ova čija je vrijednost masenog udjela u sedimentu na postaji KZ2 iznosila 4,82 µg kg^{-1}.

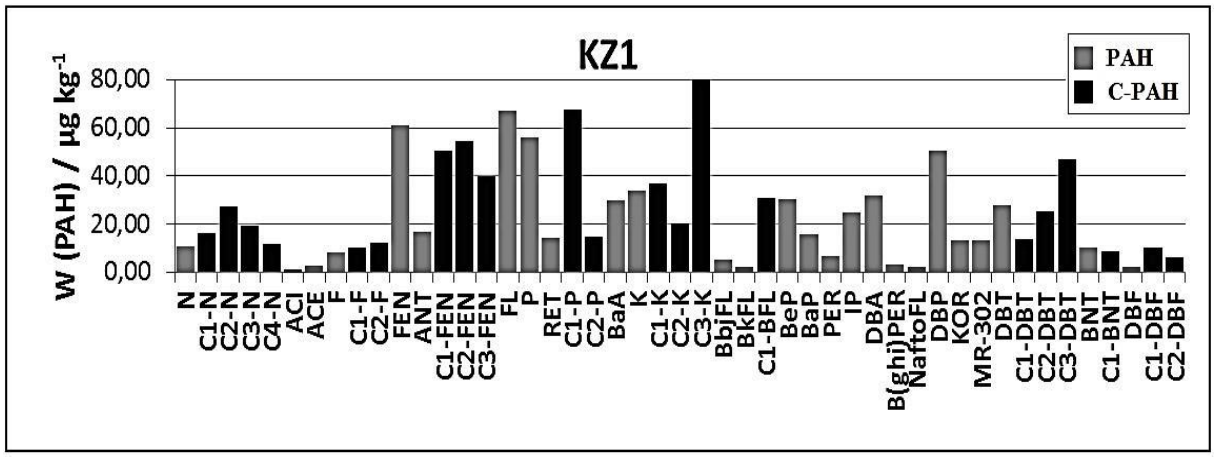
Na postaji KZ1 vrijednosti T-PAH-ova bile su u rasponu od 510,00 µg kg^{-1}(veljača) do 1480,18 µg kg^{-1}(kolovoz). Na postaji KZ1, udio Me-PAH-ova u sedimentu bio je viši od udjela piro-PAH-ova u veljači i kolovozu dok je u listopadu maseni udio Me-PAH-ova bio

niži od udjela piro-PAH-ova i iznosio 321,56 μg kg^{-1}. Na postaji KZ1 udio Me-S-PAH-ova bio je viši od udjela S-PAH ova u sva tri istraživana razdoblja.

Na postaji KZ2, vrijednosti svih istraživanih skupina PAH-ova u veljači bile su više od vrijednosti izmjerenih u kolovozu.

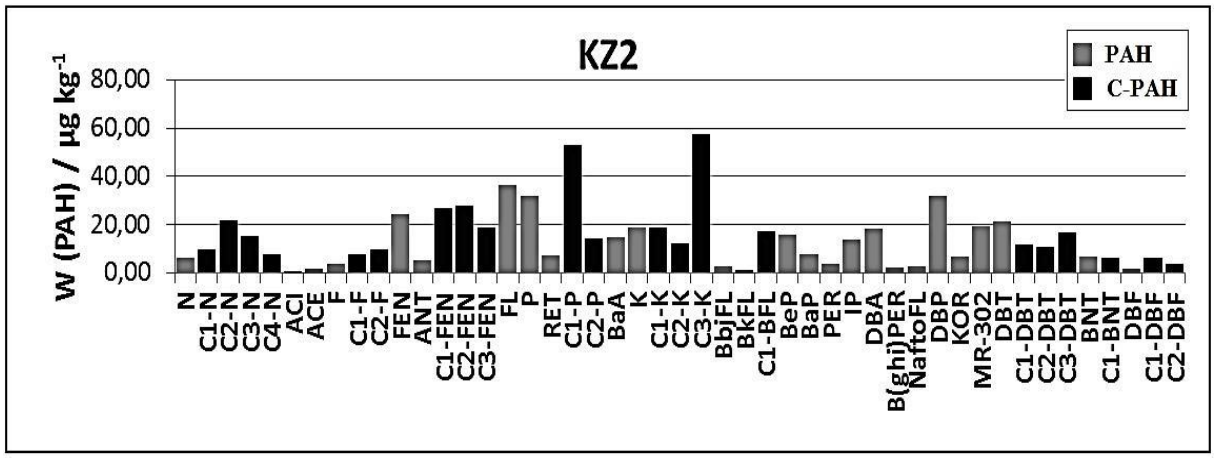
U veljači i listopadu najniže vrijednosti T-PAH-ova u sedimentu izmjerene su na postaji KZ4. Udio metil supstituiranih PAH-ova na ovoj postaji bio je viši od udjela piro-PAH-ova u veljači i kolovozu, dok je u listopadu na ovoj postaji izmjeren viši udio piro-PAH-ova od udjela Me-PAH-ova. Na postaji KZ2 više vrijednosti PAH-ova izmjerene su u veljači, dok su na svim ostalim postaja u Kaštelanskom zaljevu najviše vrijednosti masenih udjela policikličkih spojeva izmjerene u kolovozu. Najniže vrijednosti PAH-ova na postajama KZ1 i KZ3 izmjerene su u veljači a na postaji KZ4 u listopadu.

Prosječne vrijednosti masenih udjela policikličkih aromatskih spojeva za tri mjerenja u 2013. godini prikazani su na slici 4.2.3.2. Metil-supstituirani PAH-ovi bili su dominantni PAH spojevi u sedimentu, a najviša vrijednost masenog udjela u sedimentu izmjerena je za C3-K (114,13 μg kg^{-1}). Druga najzastupljenija skupina PAH-ova na postaji KZ1 bili je skupina C1-P s prosječnom vrijednošću masenog udjela u sedimentu od 67,75 μg kg^{-1}. U sedimentu na postaji KZ1 izmjerene su i povišene vrijednosti C1-FEN s udjelom od 50,42 μg kg^{-1} i C2-FEN s masenim udjelom u sedimentu od 54,48 μg kg^{-1}. Od nesupstituiranih PAH spojeva, povišene prosječne vrijednosti masenih udjela u sedimentu izmjerene su za fluoranten s masenim udjelom od 67,08 μg kg^{-1}, fenantren s udjelom od 61,0 μg kg^{-1} i piren s prosječnom vrijednošću masenog udjela u iznosu od 55,92 μg kg^{-1}. Od heterocikličkih spojeva sumpora najzastupljenija skupina bila je C3-DBT s prosječnom vrijednošću masenog udjela u sedimentu od 47,08 μg kg^{-1}, a od heterocikličkih spojeva kisika najzastupljeniji su C1-DBF s prosječnom vrijednošću masenog udjela u sedimentu od 10,24 μg kg^{-1}. Maseni udjeli retena i perilena bili su niski u odnosu na druge PAH spojeve i iznosili su 14,39 μg kg^{-1} (reten) te 6,85 μg kg^{-1} (perilen).



Slika 4.2.3.2. Prosječne vrijednosti masenih udjela (µg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji KZ1.

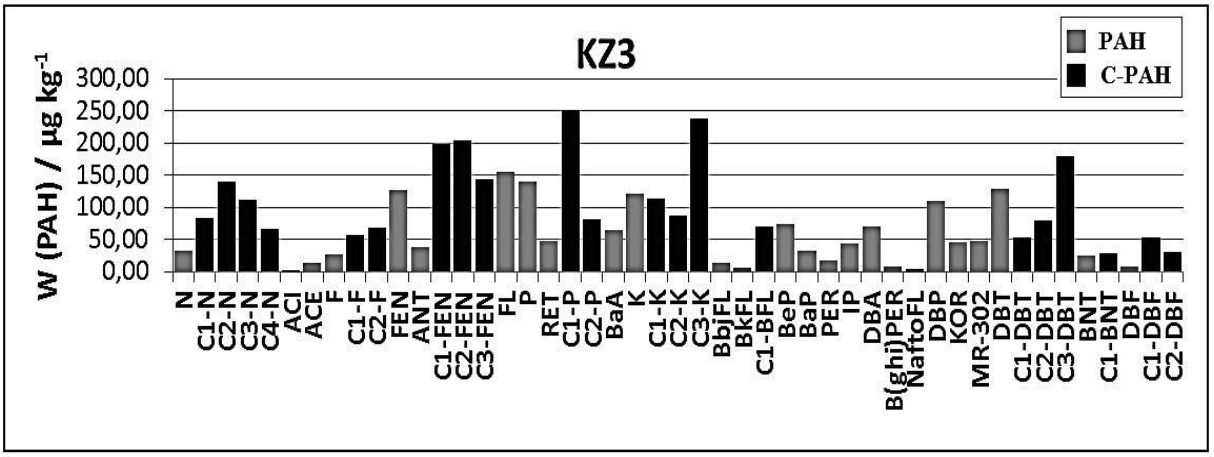
Prosječni maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva na postaji KZ2 za dva mjerenja u 2013. godini prikazani su na slici 4.2.3.3. C3-K s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 57,49 µg kg^{-1} i C1-P s vrijednošću masenog udjela od 53,15 µg kg^{-1} bili su dominantni PAH spojevi u sedimentu. Relativno više vrijednosti masenog udjela u odnosu na druge PAH spojeve u sedimentu izmjerene su za fluoranten čiji je maseni udio u sedimentu iznosio 36,25 µg kg^{-1}, zatim piren s vrijednošću masenog udjela od 31,67 µg kg^{-1} i DBP s masenim udjelom u sedimentu u iznosu od 31,84 µg kg^{-1}. Od heterocikličkih spojeva sumpora najviši maseni udjeli u sedimentu izmjereni su za C3-DBT, a od heterocikličkih spojeva kisika najzastupljeniji spojevi u sedimentu bili su C1-DBF. Maseni udjeli retena i perilena i na ovoj postaji bili su niski u odnosu na druge PAH spojeve u sedimentu.



Slika 4.2.3.3. Prosječne vrijednosti masenih udjela (µg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji KZ2.

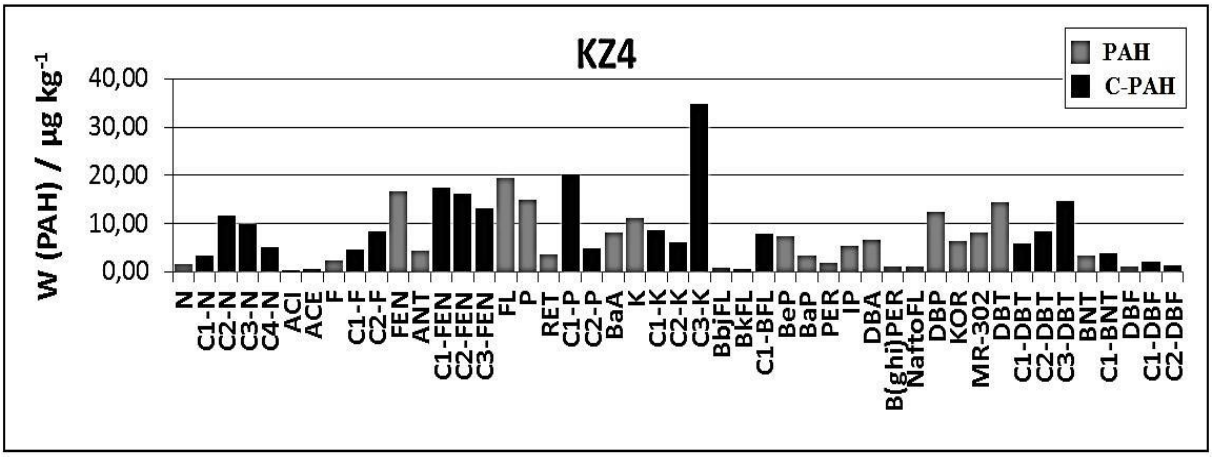
Metil-PAH spojevi bili su dominantni PAH-ovi u sedimentu na postaji KZ3 (slika 4.2.3.4.), a najviše prosječne vrijednosti masenog udjela u sedimentu u iznosu od 251,18 µg kg^{-1}

izmjerene su za C1-P. Udio C3-K iznosio je 238,51 μg kg^{-1}, a maseni udio C2-FEN iznosio je 205,35 μg kg^{-1}. U sedimentu su izmjerene i povišene prosječne vrijednosti masenog udjela za C1-FEN, C3-FEN te C3-DBT koji je ujedno i najzastupljenija S-PAH frakcija u sedimentu s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 130,31 μg kg^{-1}. C1-DBF bili su najzastupljeniji O-PAH-ovi s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 53,36 μg kg^{-1}.



Slika 4.2.3.4. Prosječne vrijednosti masenih udjela (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji KZ3.

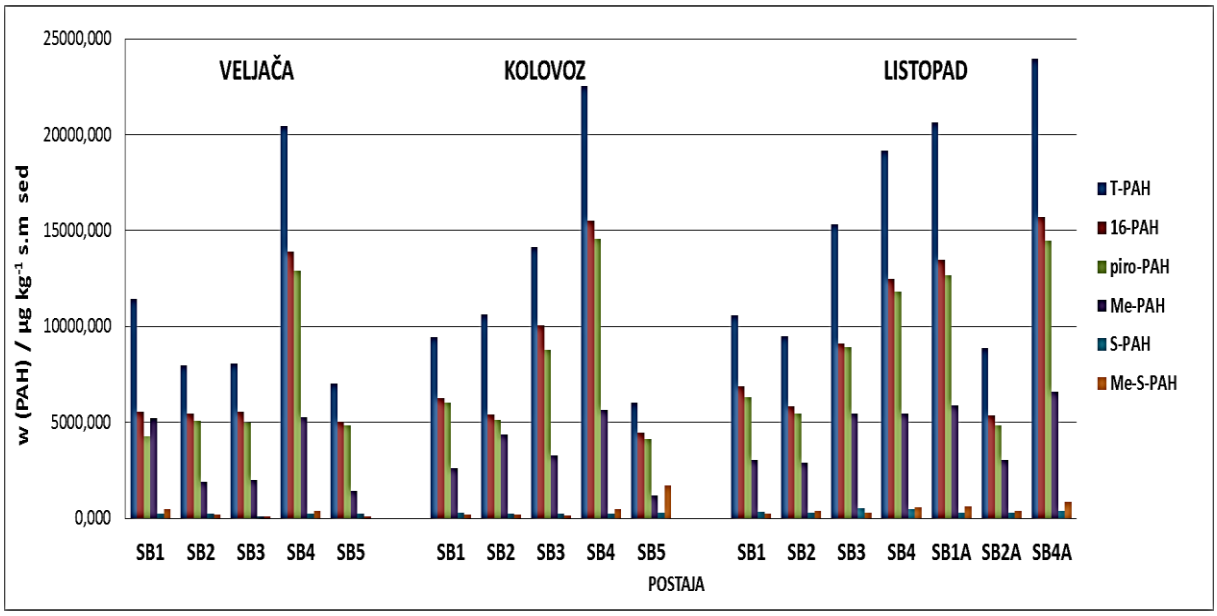
Na postaji KZ4 (slika 4.2.3.5), dominantni PAH spojevi u sedimentu bili su C3-K s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 34,79 μg kg^{-1} i C1-P s masenim udjelom od 20,25 μg kg^{-1}. Sediment je bio obogaćen C-FEN frakcijom, dok su najviši maseni udjeli nesupstituiranih PAH-ova u sedimentu izmjereni za fluoranten, u iznosu od 19,3 μg kg^{-1} i piren s masenim udjelom od 14,45 μg kg^{-1}. C3-DBT bili su najzastupljeniji heterociklički spojevi sumpora u sedimentu, a od svih istraživanih O-PAH-ova najzastupljeniji su bili C1-DBF.



Slika 4.3.2.3.5. Prosječne vrijednosti masenih udjela (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji KZ4.

4.2.4. Maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u Šibenskom zaljevu

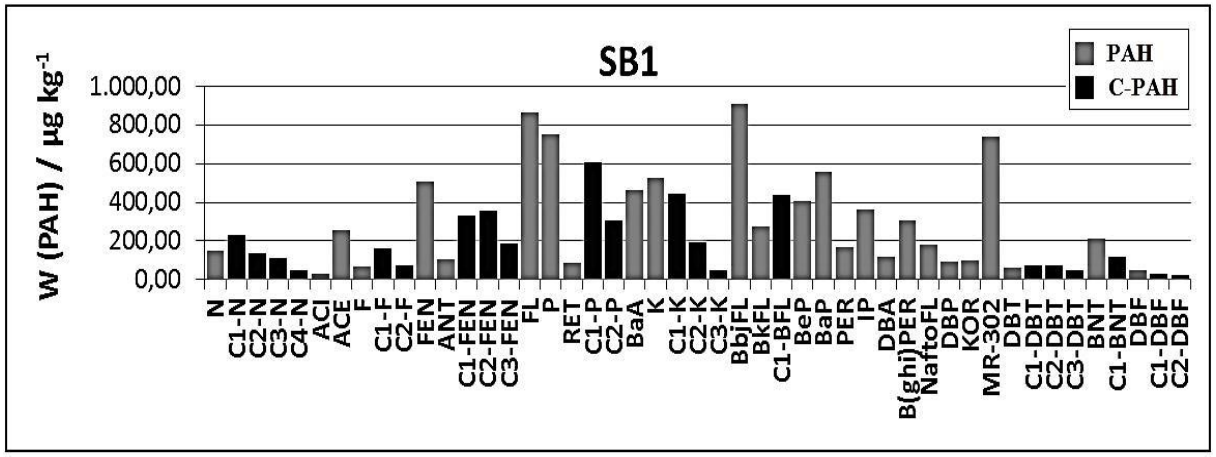
Na slici 4.2.4.1. prikazani su maseni udjeli T-PAH-ova, 16-PAH-ova, piro-PAH-ova, Me-PAH-ova, S-PAH i Me-S-PAH-ova na postajama u Šibenskom zaljevu. Slika prikazuje vrijednosti masenih udjela glavnih PAH skupina izmjerenih tijekom veljače, kolovoza i listopada na postajama SB1, SB2, SB3 i SB4. Postaja SB5 istraživana je tijekom veljače i kolovoza dok su postaje SB6, SB7 i SB8 istraživane samo u listopadu 2013.



Slika 4.2.4.1. Maseni udjeli ukupnih PAH-ova (T-PAH), 16 EPA PAH-ova (16-PAH), pirogenih (piro-PAH), metil-supstituiranih PAH-ova (Me-PAH), heterocikličkih aromatskih spojeva sumpora (S-PAH) i metil-supstituiranih heterocikličkih aromatskih spojeva sumpora (Me-S-PAH) u sedimentu na postajama u Šibenskom zaljevu u veljači, kolovozu i listopadu 2013. g.

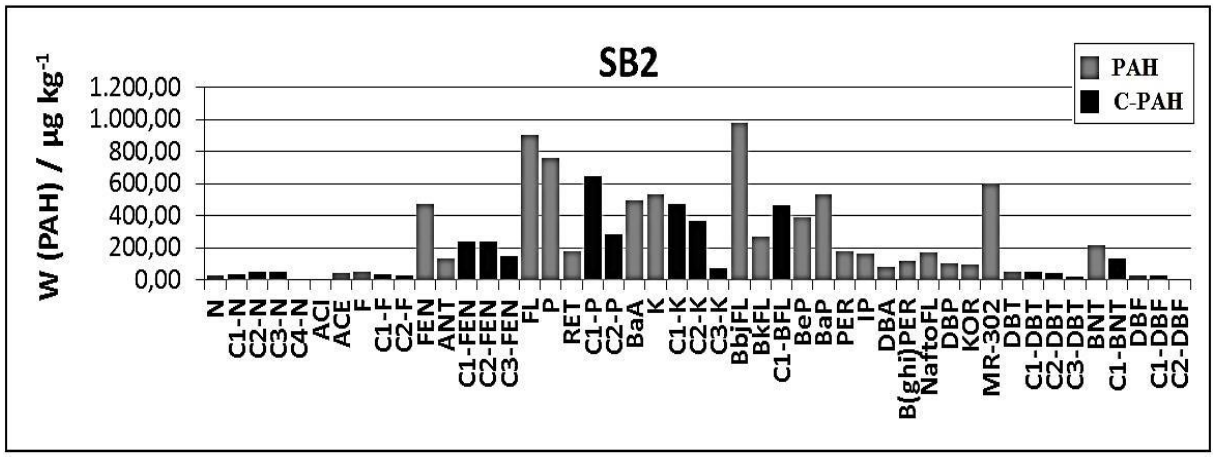
Iz slike je vidljivo da su najviši maseni udjeli T-PAH-ova, u sva tri istraživana razdoblja izmjereni na postaji SB4, dok je na postaji SB4A zabilježena najviša vrijednost masenog udjela policikličkih spojeva u sedimentu. Maseni udio T-PAH-ova na postaji SB4 bio je u rasponu od 19152,97 µg kg^{-1}, koliko je izmjereno u listopadu, do 23970,92 µg kg^{-1}, koliko je izmjereno u kolovozu. Najniže vrijednosti policikličkih aromatskih spojeva izmjerene su u sedimentu na SB5 postaji, gdje je maseni udio T-PAH-ova u kolovozu iznosio 6007,71 µg kg^{1}. Na postaji SB1 u veljači, maseni udio Me-PAH-ova bio je viši od masenog udjela piro-PAH-ova dok su na istoj postaji, u kolovozu i listopadu, piro-PAH-ovi u sedimentu bili zastupljeniji od Me-PAH spojeva. Na svim ostalim postajama piro-PAH-ovi bili su dominantni PAH spojevi s dvostruko višom vrijednošću masenog udjela u sedimentu od Me-PAH-ova. Na postajama SB1 i SB5 najviše vrijednosti T-PAH-ova izmjerene su u veljači, na postajama SB2 i SB4 u kolovozu, dok je najviši maseni udio T-PAH ova na postaji SB3

izmjeren u listopadu. Maseni udjeli piro-PAH-ova u sedimentu bili su u rasponu od 4112,22 μg kg^{-1}, koliko je izmjereno u kolovozu na postaji SB5, do 14566,57 μg kg^{-1}, koliko je izmjereno u sedimentu na postaji SB4 u kolovozu. Udio Me-PAH-ova u sedimentu bio je u rasponu od 1208,95 μg kg^{-1} (postaja SB5, kolovoz) do 6608,10 μg kg^{-1} (postaja SB4A). Udio S-PAH-ova u sedimentu bio je u rasponu od 101,71 μg kg^{-1}, koliko je izmjereno na postaji SB3 u veljači, do 513,96 μg kg^{-1}, koliko je izmjereno na istoj postaji u listopadu. Najviši udjeli S-PAH-ova na svim postajama izmjereni su u listopadu, dok su za većinu postaja najniži udjeli S-PAH-ova izmjereni u veljači. Udio Me-S-PAH-ova u sedimentu bio je u rasponu od 119,29 μg kg^{-1} (postaja SB5, veljača) do 1714,08 μg kg^{-1} (postaja SB5, kolovoz). Niži udjeli Me-S-PAH-ova u odnosu na S-PAH-ove određeni su na većini postaja osim na postaji SB1 u kolovozu i listopadu, SB2 u veljači i kolovozu, SB3 u kolovozu te na postaji SB5 u veljači. Prosječne vrijednosti masenih udjela policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva u sedimentu na postaji SB1 prikazane su na slici 4.2.4.2. Iz slike je vidljivo da su nesupstituirani PAH spojevi dominantna PAH skupina u sedimentu s najvišim masenim udjelom BbjFL u iznosu od 908,77 μg kg^{-1}. Na postaji su izmjerene i visoke prosječne vrijednosti masenih udjela fluorantena u iznosu od 863,88 μg kg^{-1}, pirena u iznosu od 751,82 μg kg^{-1}, i MR-302 čiji je maseni udio u sedimentu iznosio 739,32 μg kg^{-1}. Od Me-PAH-ova, u sedimentu su najzastupljeniji bili C1-P s vrijednošću udjela od 605,88 μg kg^{-1}, zatim C1-BFL s vrijednošću udjela od 436,74 μg kg^{-1}, te C1-K s vrijednošću masenog udjela u sedimentu u iznosu od 444,90 μg kg^{-1}. Nesupstituirani izomeri BNT-a bili su dominantni heterociklički spojevi sumpora s masenim udjelom u sedimentu od 214,58 μg kg^{-1}, dok su dominantni O-PAH spojevi u sedimentu bili nesupstituirani DBF.



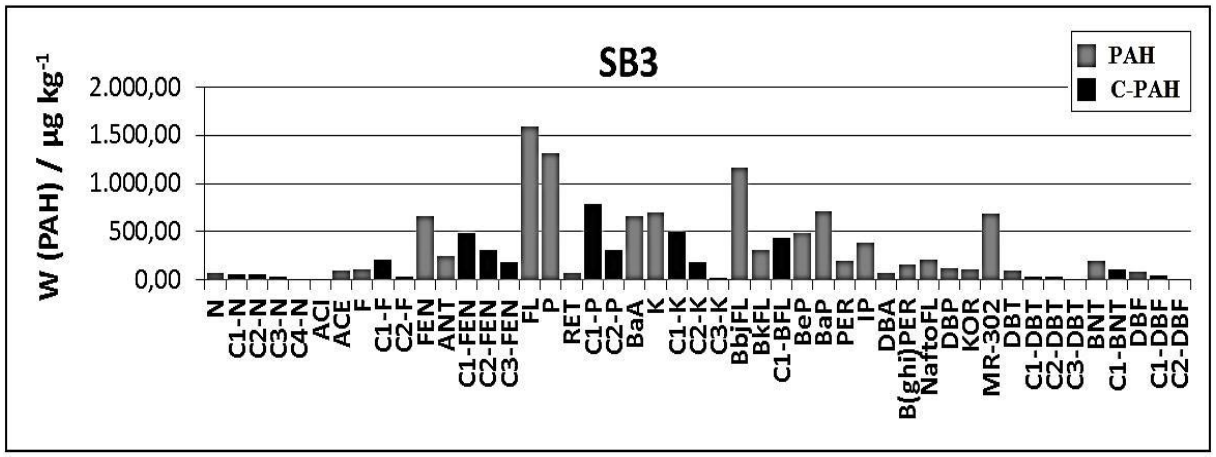
Slika 4.2.4.2. Prosječne vrijednosti masenih udjela (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji SB1.

Od svih PAH spojeva u sedimentu na postaji SB2 (slika 4.2.4.3.), najviši udio izmjeren je za BbjFL u iznosu od 975,58 μg kg^{-1}. U sedimentu su izmjereni i visoki maseni udjeli fluorantena u iznosu od 901,24 μg kg^{-1}, zatim pirena u iznosu od 761,33 μg kg^{-1} te MR-302 frakcije s maseni udjelom u sedimentu u iznosu od 92,88 μg kg^{-1}. Najzastupljeniji Me-PAH-ovi bili C1-P s masenim udjelom od 761,33 μg kg^{-1} i C1-BFL s masenim udjelom u sedimentu u iznosu od 465,69 μg kg^{-1}. BNT bili su dominantni spojevi među heterocikličkim spojevima, a od ukupnih O-PAH-ova najviši udio u sedimentu određen je za C1-DBF.



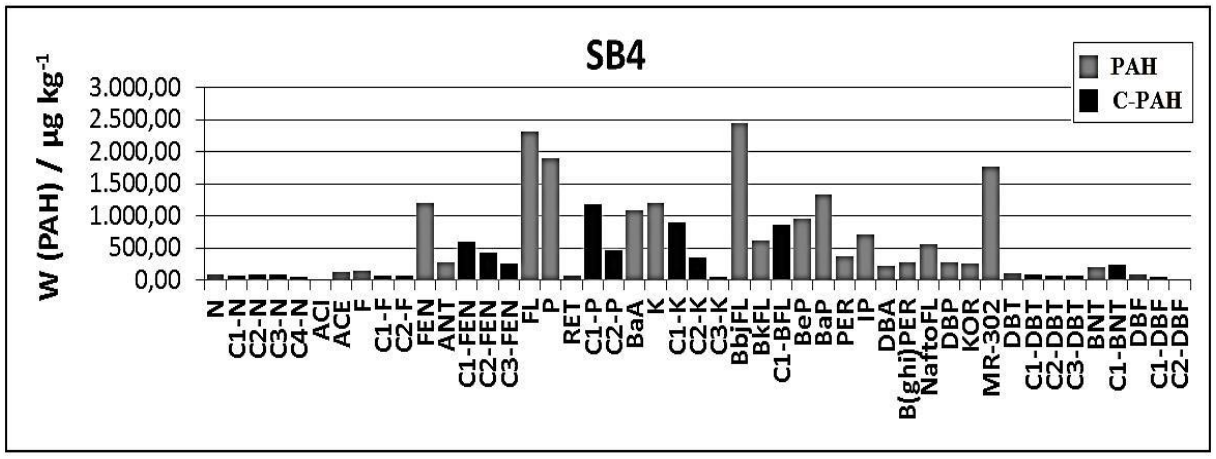
Slika 4.2.4.3. Prosječne vrijednosti masenih udjela (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji SB2.

U sedimentu na postaji SB3 (slika 4.2.4.4.) dominantni spojevi bili su fluoranten s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 1591,54 μg kg^{-1}, zatim piren s prosječnom vrijednošću masenog udjela u iznosu od 1320,91 μg kg^{-1} te BbjFL s prosječnom vrijednošću masenog udjela u sedimentu u iznosu od 1167,44 μg kg^{-1}. Od Me-PAH spojeva, C1-P bili su najzastupljeniji u sedimentu s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 784,50 μg kg^{-1}. Maseni udjeli heterocikličkih spojeva sumpora i kisika bili su niži u odnosu na ostale istraživane spojeve, a dominantni heterociklički aromatski spojevi u sedimentu bili su BNT i DBF.



Slika 4.2.4.4. Prosječne vrijednosti masenih udjela (µg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji SB3.

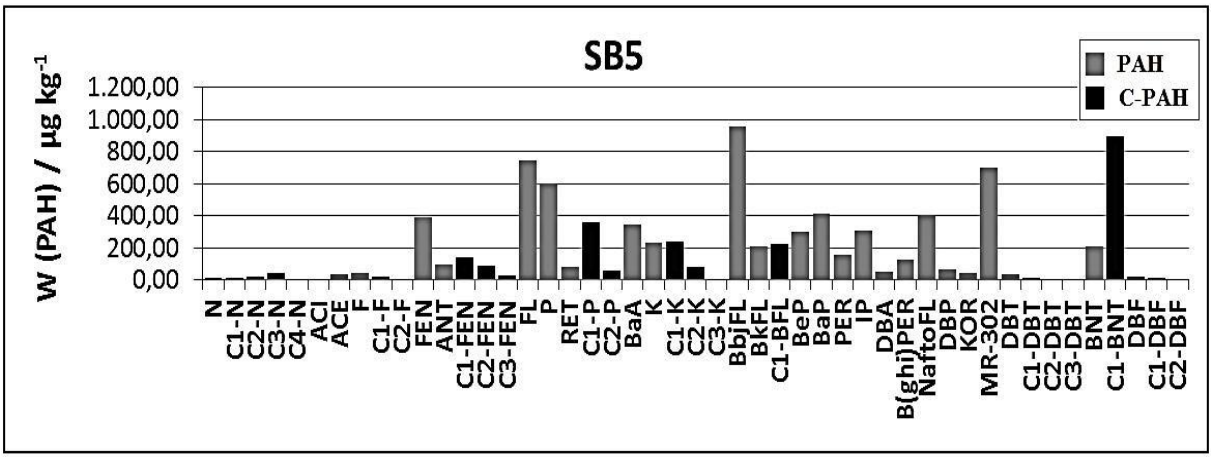
Na slici 4.2.4.5. prikazani su maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu na postaji SB4. Na postaji SB4 najzastupljeniji nesupstituirani PAH spoj u sedimentu bio je BbjFL s prosječnom vrijednošću masenog udjela od 2438,47 µg kg^{-1}, zatim fluoranten s masenim udjelom od 2317,47 µg kg^{-1} te piren s masenim udjelom od 1902,58 µg kg^{-1}. Udijeli Me-PAH-ova u sedimentu bili su niski u odnosu na udjele nesupstituiranih PAH-ova, a od svih istraživanih Me-PAH-ova najviše prosječne vrijednosti masenog udjela izmjerene su za C1-P u iznosu od 1182,24 µg kg^{-1}.



Slika 4.2.4.5. Prosječne vrijednosti masenih udjela (µg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji SB4.

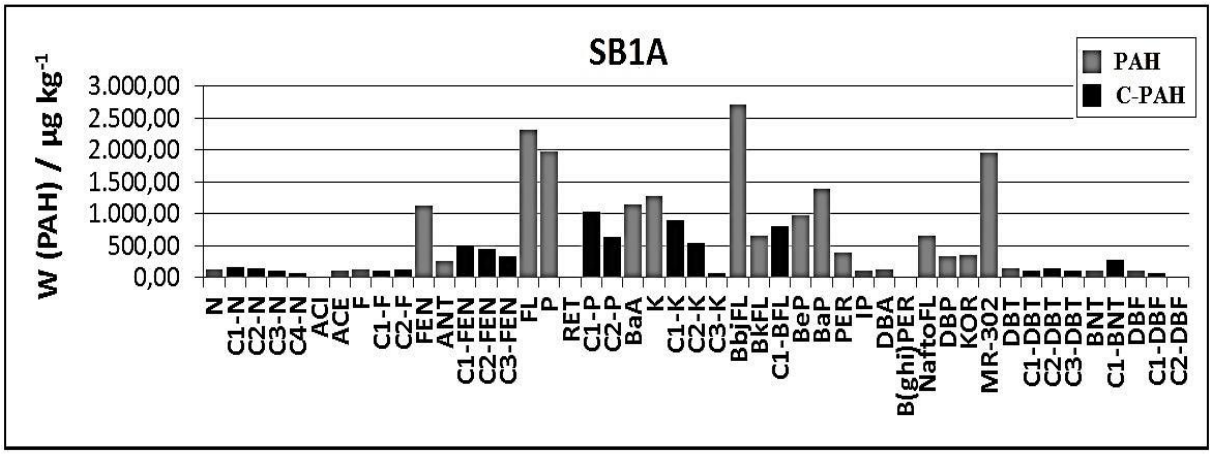
U sedimentu na postaji SB5 dominantan policiklički aromatski spoj bio je BbjF s masenim udjelom u sedimentu od 955,97 µg kg^{-1} (slika 4.2.4.6.). Drugi spoj po zastupljenosti u sedimentu bio je C1-BNT s vrijednošću masenog udjela od 892,46 µg kg^{-1}. Prosječni udio nesupstituiranih PAH-ova bio je viši od ukupnog udjela Me-PAH-ova, a više prosječne

vrijednosti masenih udjela u odnosu na druge istraživane spojeve izmjerene su za fluoranten (743,54 μg kg^{-1}), MR-302 (699,82 μg kg^{-1}) i piren (595,85 μg kg^{-1}).



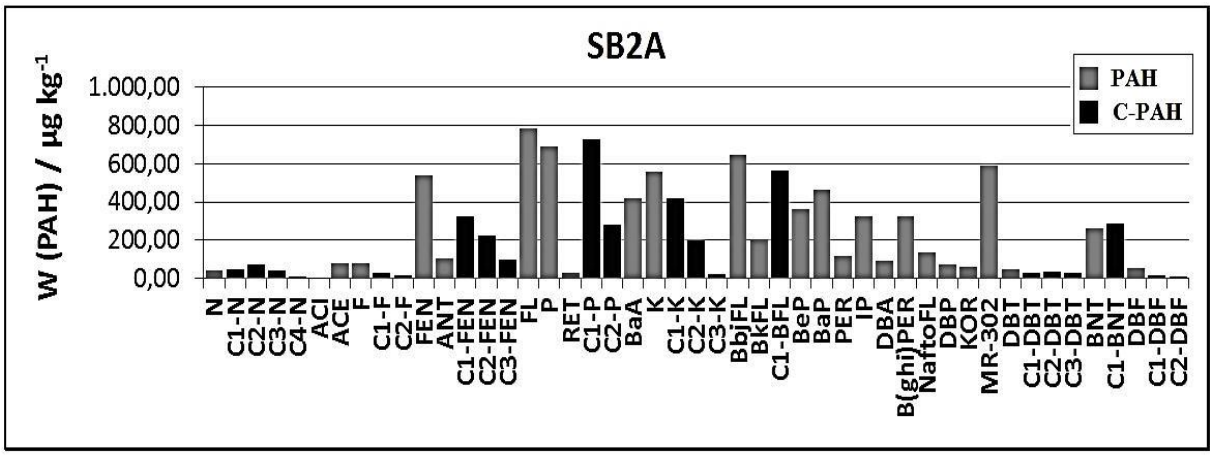
Slika 4.2.4.6. Prosječne vrijednosti masenih udjela (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji SB5.

Na slici 4.2.4.7. prikazane su vrijednosti masenih udjela policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu na postaji SB1A u listopadu 2013. Dominantni spojevi u sedimentu su BbjFL s masenim udjelom od 2715,55 μg kg^{-1}, fluoranten s masenim udjelom od 2321,01 μg kg^{-1}, piren s masenim udjelom od 1968,88 μg kg^{-1} te MR-302 frakcija s vrijednošću masenog udjela od 1946,85 μg kg^{-1}. Najviše vrijednosti masenog udjela od svih Me-PAH-ova izmjerene su za C1-P (1037,12 μg kg^{-1}) i C1-K (891,37 μg kg^{-1}). Dominantni heterociklički aromatski spojevi bili su C1-BNT dok su udjeli svih heterocikličkih spojeva kisika bili znatno niži od udjela ostalih istraživanih spojeva u sedimentu.



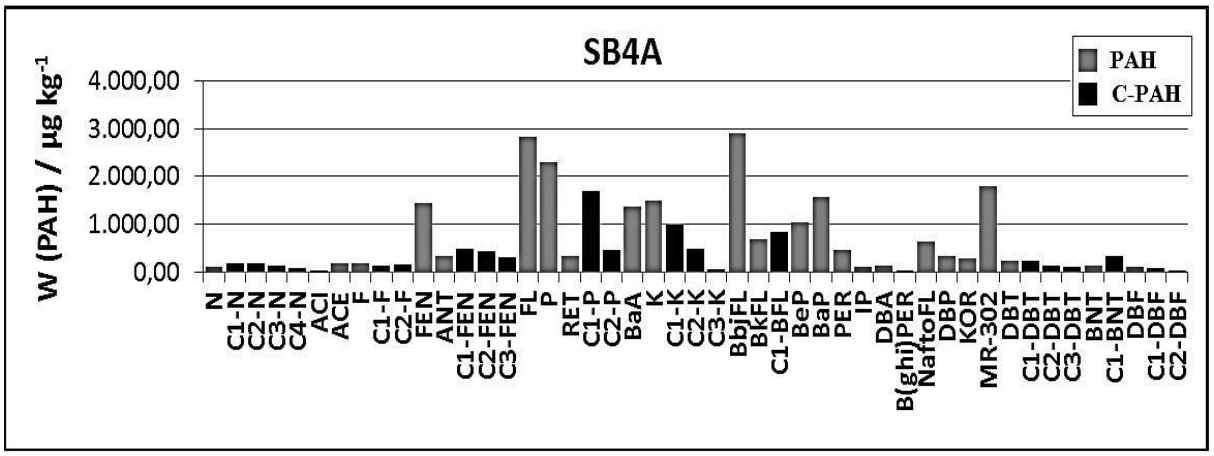
Slika 4.2.4.7. Maseni udjeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji SB1A.

Na postaji SB2A (slika 4.2.4.8.) dominantni spojevi bili su fluoranten s masenim udjelom od 784,63 μg kg^{-1}, C1-P s masenim udjelom od 725,26 μg kg^{-1}, piren s udjelom od 690,30 μg kg^{-1}, BbjFL s udjelom od 645,96 μg kg^{-1} te MR-302 s prosječnom vrijednošću masenog udjela u sedimentu od 587,73 μg kg^{-1}. Najzastupljeniji heterociklički aromatski spojevi u sedimentu bili su C1-BNT i BNT.



Slika 4.2.4.8. Maseni udjeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji SB2A.

U sedimentu na postaji SB4A (slika 3.2.4.9), najviše vrijednosti masenog udjela u sedimentu izmjerene su za BbjFL u iznosu od 2892,63 μg kg^{-1}, a zatim za fluoranten s vrijednošću masenog udjela u iznosu od 2830,75 μg kg^{-1}, piren s vrijednošću udjela u iznosu od 2297,86 μg kg^{-1} i MR-302 frakcija čiji je prosječni maseni udio u sedimentu iznosio 1806,81 μg kg^{-1}. Najzastupljeniji Me-PAH-ovi bili su C1-P, dok su C1-BNT bili najzastupljeniji od svih istraživanih heterocikličkih aromatskih spojeva na ovoj postaji.

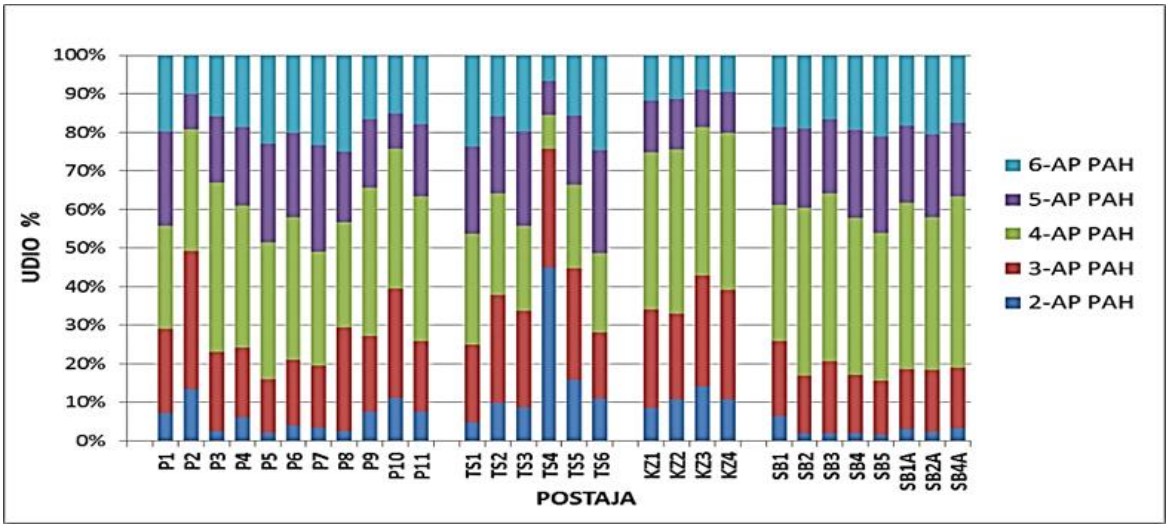


Slika 4.2.4.9. Maseni udjeli (μg kg^{-1}) policikličkih aromatskih spojeva i grupa spojeva na postaji SB4A.

4.2.5 Sastav PAH smjese s obzirom na udio spojeva s različitim brojem aromatskih prstena (AP) u strukturi

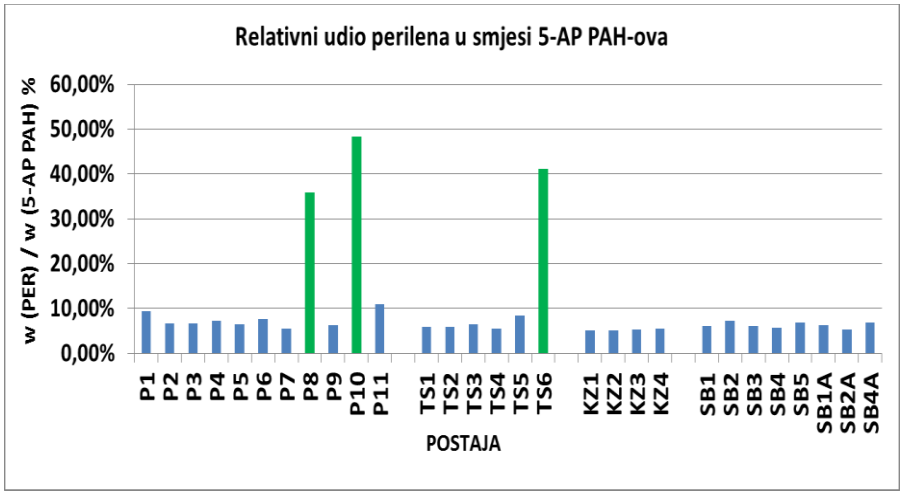
Na slici 4.2.5.1. prikazani su relativni udjeli (%) policikličkih aromatskih spojeva s dva, tri, četiri, pet i šest aromatskih prstena (AP) u strukturi u PAH smjesama, u sedimentima u ukupnom istraživanom području. Iz slike je vidljivo da su 4-AP PAH-ovi bili dominantni spojevi na svim postajama u Priobalju, osim na postaji P2 na kojoj su dominantni spojevi bili PAH-ovi s 3-AP. Udio PAH-ova s 5-AP bio je približno jednak udjelu PAH-ova s 3-AP na većini postaja u priobalju, osim na P2, P8 i P10 gdje je udio 3-AP PAH-ova bio viši od udjela 5-AP PAH-ova. Policiklički aromatski spojevi s 4-AP u strukturi bili su najzastupljenija frakcija i na većini postaja u Šibenskom i Kaštelanskom zaljevu. Udio 4-AP frakcije u Šibenskom zaljevu iznosio je od 35,2 - 44,4%, a u Kaštelanskom zaljevu od 38,6 - 42,7%. U sedimentima Šibenskog zaljeva, 5-AP PAH-ovi bili su druga po zastupljenosti frakcija u sedimentu, dok su druga frakcija po zastupljenosti u sedimentu u Kaštelanskom zaljevu bili 3-AP PAH-ovi.

U području transekta, na postajama TS2, TS4, TS5 i TS6 udio 2-AP frakcije bio je viši od 10%, dok su na postaji TS4 dominantni spojevi u smjesi bili 2-AP PAH-ovi s relativnim udjelom od 44,4%. Udio 3-AP frakcije u sedimentima na području transekta bio je u rasponu od 16,91 - 25,27%, a relativni udjeli 6-AP frakcije bili su u rasponu od 11 - 16%. Najmanji prosječni udio 4-AP frakcije iznosio je 8,7% i određen je na postaji TS4, dok je na preostalim postajama u području transekta prosječan udio 4-AP PAH-ova bio u rasponu od 20,5 do 28,8%.



Slika 4.2.5.1.Udjeli PAH skupina s različitim brojem aromatskih prstena (AP) u strukturi na postajama u istraživanom području.

Na slici 4.2.5.2. prikazan je relativni udio perilena u odnosu na udio ukupnih PAH-ova s 5 aromatskih prstena u strukturi. Iz slike je vidljivo da je relativni udio perilena bio viši od 20% ukupne količine 5-AP PAH-ova na dvije postaje u priobalju: P8, gdje je relativni udio perilena u 5-AP frakciji iznosio 35,87% i P10 gdje je relativni udio perilena iznosio 48,29%. Povišeni udio perilena određen je i na postaji TS6 (41,14%). Na postaji P1, relativni udio perilena iznosio je 10,94%, dok je na svim preostalim postajama relativni udio perilena u odnosu na maseni udio svih 5-AP PAH-ova u sedimentu bio niži od 10%.



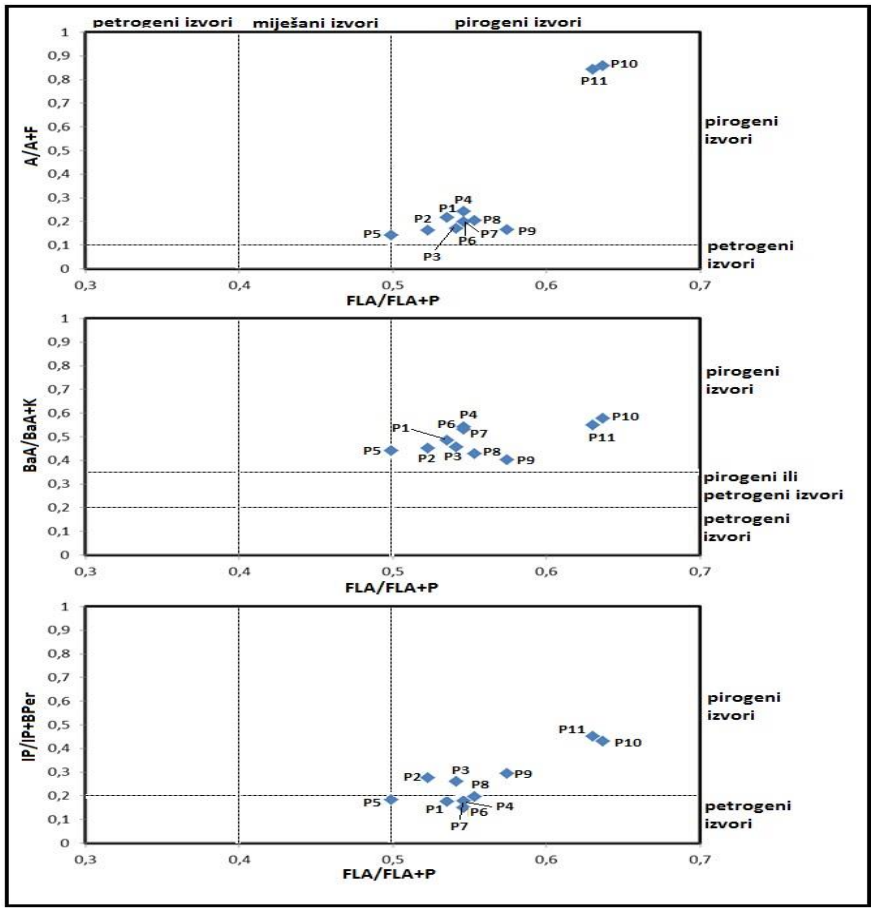
Slika 4.2.5.2. Relativni udjeli perilena u smjesi PAH-ova s 5 aromatskih prstena (AP) u strukturi.

4.3. Porijeklo policikličkih aromatskih spojeva

4.3.1 Porijeklo PAH-ova prema rezultatima dijagnostičkih omjera

Priobalno područje

Na slici 4.3.1.1. prikazane su vrijednosti omjera FL/FL+P u odnosu na vrijednost omjera: A/A+F, BaA/BaA+K i IP/IP+BPer; određene u sedimentu na postajama u priobalnom području.



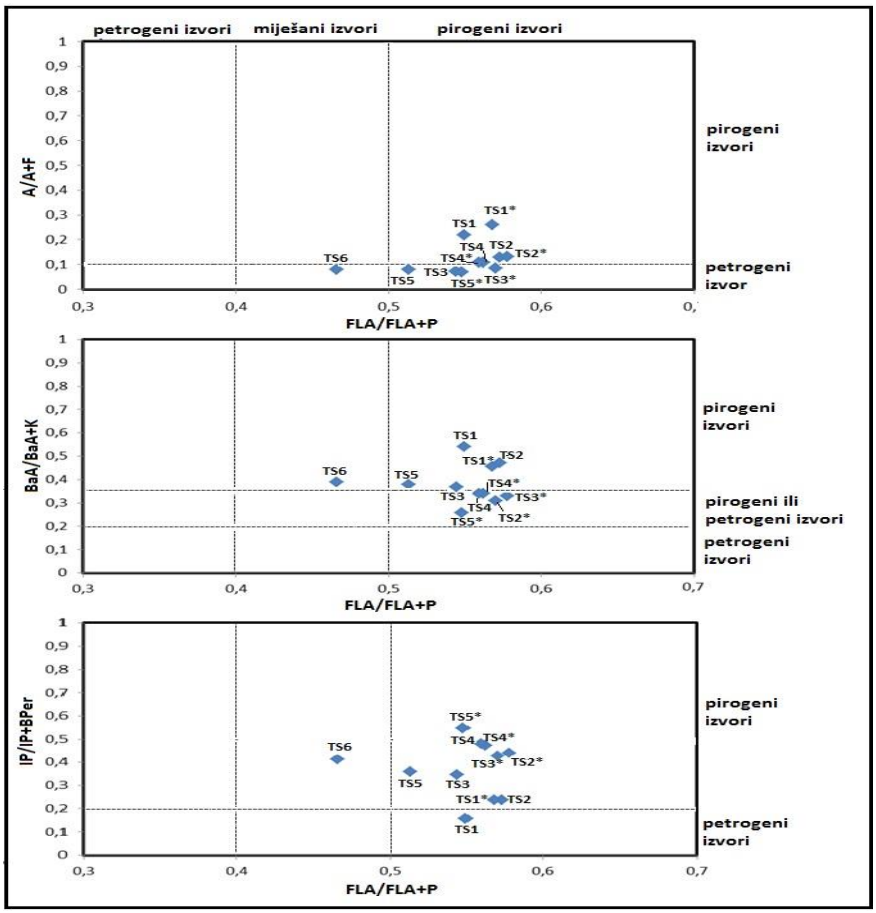
Slika 4.3.1.1. Porijeklo onečišćenja na istraživanim postajama u priobalju prema vrijednosti dijagnostičkih omjera: FL/FL+P; A/A+F; BaA/BaA+K i IP/IP+Bper.

S obzirom na vrijednost omjera FL/FL+P, policiklički aromatski spojevi na postaji P5 djelom su iz pirogenih a dijelom iz petrogenih izvora, dok su na preostalim istraživanim postajama u području priobalja vrijednosti omjera FL/FL+P karakteristične za pirogene izvore. Prema vrijednosti omjera A/A+F i BaA/BaA+K, PAH-ovi u sedimentu na svim postajama u području priobalja porijeklom su iz pirogenih izvora. Vrijednost omjera IP/IP+BPer na postajama P1, P4, P5, P6 bile su niže od 0,2 što odgovara PAH smjesama emitiranim iz

petrogenih izvora. Na preostalim postajama u području priobalja, vrijednosti IP/IP+BPer omjera karakteristične su za pirogene izvore.

Područje Transekta Kaštelanski zaljev-Mt.Gargano

Na slici 4.3.1.2. prikazane su vrijednosti omjera FL/FL+P u odnosu na vrijednost omjera: A/A+F, BaA/BaA+K i IP/IP+BPer; određene u sedimentu na postajama u području transekta Kaštelanski zaljev-Mt.Gargano



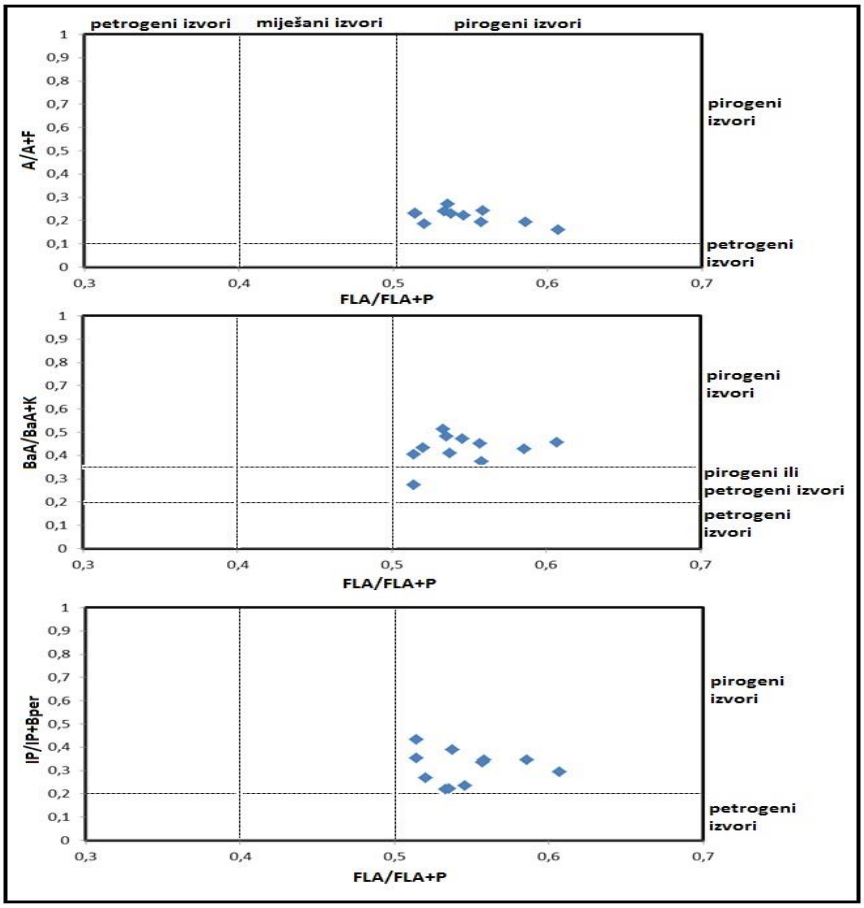
Slika 4.3.1.2. Porijeklo onečišćenja na postajama u području transekta prema vrijednosti dijagnostičkih omjera: FL/FL+P; A/A+F; BaA/BaA+K i IP/IP+Bper.

Prema vrijednosti omjera FL/FL+P, PAH, smjesa u sedimentu na postaji TS6 porijeklom je iz miješanih, i pirogenih i petrogenih, izvora dok su na preostalim postajama u području transekta vrijednosti FL/FL+P omjera bile više od 0,5 što je karakteristično za pirogene izvore. S obzirom na vrijednost A/A+F omjera, PAH spojevi na postaji TS6 te na postajama TS3 i TS5 tijekom oba promatrana razdoblja bili su porijeklom iz petrogenih izvora, dok su na preostalim postajama u području transekta vrijednosti A/A+F omjera odgovarale PAH smjesama porijeklom iz pirogenih izvora. Vrijednosti omjera BaA/BaA+K, karakteristične za

PAH-ove iz pirogenih izvore određene su na postajama TS2, TS3, TS5 i TS6 u veljači te na postaji TS1 u oba promatrana područja dok su na postajama TS2 i TS5 u kolovozu te na postajama TS3 i TS4 u oba promatrana razdoblja, PAH spojevi bili porijeklom iz mješovitih izvora. Vrijednost IP/IP+BPer omjera na postaji TS1 tijekom veljače karakteristična je za petrogene izvore dok je na ostalim postajama u području transekta vrijednost omjera odgovarala pirogenim izvorima u oba istraživana perioda.

Kaštelanski zaljev

Na slici 4.3.1.3. prikazane su vrijednosti omjera FL/FL+P u odnosu na vrijednost omjera: A/A+F, BaA/BaA+K i IP/IP+BPer; određene u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu.



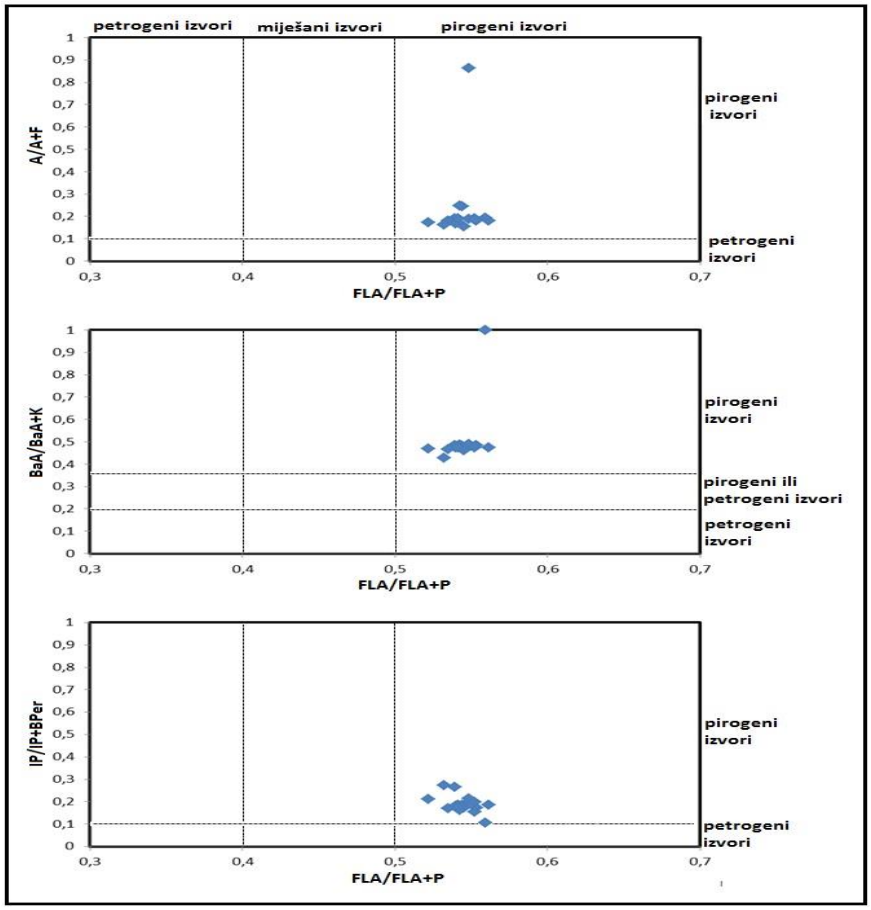
Slika 4.3.1.3. Porijeklo onečišćenja na postajama u Kaštelanskom zaljevu prema vrijednosti dijagnostičkih omjera: FL/FL+P; A/A+F; BaA/BaA+K i IP/IP+Bper.

Iz slike je vidljivo je da su vrijednosti FL/FL+P i A/A+F omjera izračunate u sedimentu na svim postajama u Kaštelanskom zaljevu bile karakteristične za pirogene izvore u sva tri promatrana razdoblja. Pirogeno porijeklo PAH-ova na svim postajama potvrđeno je i

omjerom IP/IP+Bper, dok je vrijednost omjera BaA/BaA+K bila karakteristična i za pirogene i petrogene procese na samo jednoj postaji.

Šibenski zaljev

Na slici 4.3.1.4. prikazane su vrijednosti omjera FL/FL+P u odnosu na vrijednost omjera: A/A+F, BaA/BaA+K i IP/IP+BPer; određene u sedimentu na postajama u Šibenskom zaljevu.



Slika 4.3.1.4. Porijeklo onečišćenja na postajama u Šibenskom zaljevu prema vrijednosti dijagnostičkih omjera: FL/FL+P; A/A+F; BaA/BaA+K i IP/IP+Bper.

Policiklički aromatski spojevi u sedimentu na svim postajama u Šibenskom zaljevu porijeklom su iz pirogenih izvora prema sva četiri istraživana omjera tijekom sva tri perioda istraživanja.

U tablici 4.3.1. prikazane su vrijednosti preostala 4 dijagnostička omjera na svim istraživanim postajama. Vrijednosti u tablici naglašene crvenom bojom odnose se na pirogene izvore odnosno automobilske izvore kod omjera BaP/BPer; vrijednosti naglašene crnom na petrogene izvore (odnosno preostale pirogene izvore kod omjera BaP/BPer) a nenaglašene vrijednosti na mješovite izvore.

Tablica 4.3.1.1. Omjeri piroPAH/∑PAH; BaP/Bper; ∑LMPAH/∑HMPAH i ∑PAH/C-PAH u sedimentima na ukupnom istraživanom području.

KRITERIJ / POSTAJA		piroPAH/∑PAH **<0,5 petrogeni izvori** **≈1 pirogeni izvori** 0,5-1 mješoviti izvori	BaP/Bper **<0,6 automobilski i.** **>0,6 ostali pirogeni i.**	∑LMPAH/∑HMPAH **<1 pirogeni izvori** >1 petrogeni izvori	∑PAH/C-PAH **<1 petrogeni i.** **>2 pirogeni i.** 1-2 mješoviti i.
Priobalno područje	**P1**	0,52	**1,01**	**0,15**	1,85
	P2	**0,27**	**1,98**	**0,40**	**0,62**
	P3	**0,50**	**1,06**	**0,16**	1,59
	P4	**0,45**	**1,26**	**0,12**	1,28
	P5	0,60	**1,86**	**0,15**	**2,87**
	P6	0,51	**1,14**	**0,13**	1,65
	P7	0,53	**1,51**	**0,11**	1,66
	P8	**0,48**	**1,57**	**0,16**	1,88
	P9	**0,43**	**1,15**	**0,16**	1,19
	P10	**0,37**	**2,27**	**0,19**	1,08
	P11	**0,44**	**1,23**	**0,15**	1,30
Područje transekta	**TS1 II**	0,57	**1,30**	**0,13**	**2,21**
	TS2 II	0,37	**1,01**	**0,15**	**0,88**
	TS3 II	0,37	**0,58**	**0,13**	**0,89**
	TS4 II	0,29	**0,43**	2,04	**2,20**
	TS5 II	0,30	**0,49**	**0,19**	**0,76**
	TS6 II	0,29	**0,50**	**0,15**	**0,83**
	TS1 VIII	0,53	**0,76**	**0,18**	1,83
	TS2 VIII	0,48	**0,58**	**0,18**	1,24
	TS3 VIII	0,51	**0,40**	**0,16**	1,32
	TS4 VIII	0,16	**0,49**	**0,34**	**0,41**
	TS5 VIII	0,32	**0,51**	**0,33**	**0,90**
Kaštelanski zaljev	**KZ1 II**	**0,27**	**6,26**	**0,24**	**0,69**
	KZ2 II	**0,27**	**3,28**	**0,22**	**0,69**
	KZ3 II	**0,22**	**10,18**	**0,32**	**0,51**
	KZ4 II	**0,28**	**3,67**	**0,21**	**0,70**
	KZ1 VIII	**0,25**	**3,86**	**0,32**	**0,84**
	KZ2 VIII	**0,27**	**3,66**	**0,16**	1,16
	KZ3 VIII	**0,19**	**3,11**	**0,30**	**0,58**
	KZ4 VIII	**0,20**	**3,33**	**0,36**	**0,68**
	KZ1 X	**0,32**	**4,99**	**0,21**	**0,96**
	KZ3 X	**0,28**	**3,83**	**0,21**	**0,74**
	KZ4 X	**0,30**	**2,94**	**0,21**	**0,82**
Šibenski zaljev	**SB1 II**	**0,34**	**45,97**	**0,37**	1,08
	SB2 II	0,59	**103,28**	**0,15**	**2,72**
	SB3 II	0,58	**110,41**	**0,18**	**2,58**
	SB4 II	0,58	**110,87**	**0,15**	**2,35**
	SB5 II	0,65	**85,72**	**0,11**	**3,03**
	SB1 VIII	0,59	**1,32**	**0,11**	**2,07**
	SB2 VIII	0,45	**100,61**	**0,13**	1,30
	SB3 VIII	0,59	**103,27**	**0,20**	**2,81**
	SB4 VIII	0,60	**119,75**	**0,13**	**2,23**
	SB5 VIII	0,58	**1,35**	**0,16**	1,45
	SB1 X	0,55	**1,37**	**0,16**	**2,02**
	SB2 X	0,53	**1,50**	**0,13**	1,78
	SB3 X	0,55	**1,70**	**0,08**	1,64
	SB4 X	0,57	**1,42**	**0,12**	**1,97**
	SB1A	0,57	**102,32**	**0,13**	**1,94**
	SB2A	0,50	**1,42**	**0,17**	1,61
	SB4A	0,56	**99,96**	**0,15**	**2,07**

Vrijednosti omjera piro-PAH/ΣPAH u sedimentu na postajama P2, P3, P4, P8, P9, P10 i P11 niže su od 0,5 što je karakteristično za PAH smjese porijeklom iz petrogenih izvora, dok su na preostalim postajama u području priobalju PAH-ovi bili porijeklom iz mješovitih izvora (tablica 4.3.1.1.). Vrijednosti B*a*P/BPer omjera i ∑LMPAH/∑HMPAH omjera na svim istraživanim postajama u području priobalja bile su karakteristične za PAH smjese emitirane iz pirogenih izvora. Prema ∑PAH/C-PAH omjeru, PAH-ovi na postaji P5 porijeklom su iz pirogenih izvora, a PAH-ovi u sedimentu na postaji P2 iz petrogenih izvora. Prema ovom kriteriju, PAH-ovi na preostalim postajama u području priobalja djelom su iz petrogenih, a dijelom iz pirogenih izvora.

Prema vrijednosti omjera piro-PAH/ΣPAH**;** PAH-ovi u sedimentu na postaji TS6 porijeklom su iz pirogenih i petrogenih izvora, dok su na svim preostalim postajama u području transekta vrijednosti ovog omjera odgovarale PAH smjesama emitiranim iz petrogenih izvora u oba promatrana razdoblja. Vrijednosti omjera BaP/BPer na postajama TS2 i TS6 u veljači, te na postajama TS3, TS4, TS5 u oba promatrana razdoblja odgovarale su vrijednostima omjera karakterističnim za PAH smjese emitirane iz motora s unutarnjim sagorijevanjem, dok su na preostalim postajama u području transekta PAH smjese bile porijeklom iz ostalih procesa sagorijevanja. S obzirom na vrijednosti ∑LMPAH/∑HMPAH omjera, PAH smjese u sedimentu na postaji TS4 u veljači porijeklom su iz petrogenih izvora, a na svim preostalim postajama u području transekta PAH-ovi u sedimentu bili su porijeklom iz pirogenih izvora. VrijednostI ∑PAH/C-PAH omjera karakteristične za pirogene procese izmjerene su na postajama TS1 i TS4 u veljači dok su vrijednosti omjera na preostalim postajama transekta u istom razdoblju bile karakteristične za petrogene izvore. Vrijednosti ovog omjera na postajama TS4 i TS5 u kolovozu bile su karakteristične za petrogene izvore, dok su na preostalim postajama u kolovozu, PAH spojevi potjecali iz mješovitih, pirogenih i petrogenih izvora.

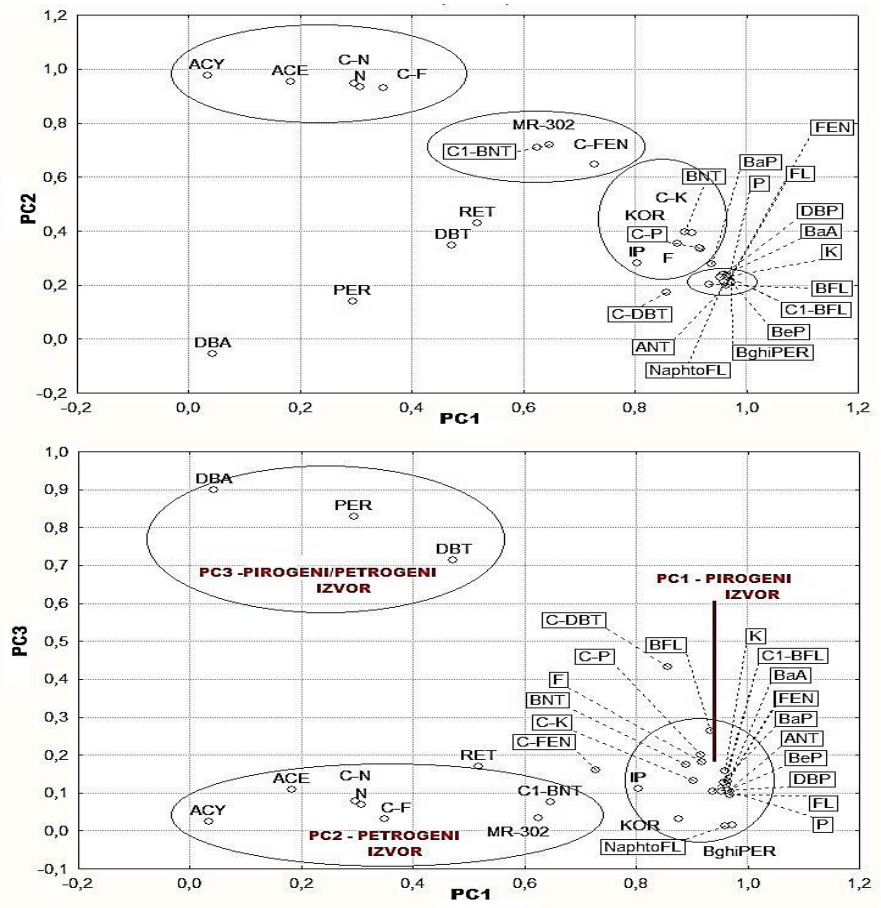
Prema vrijednostima omjera piro-PAH//∑PAH te omjera ∑PAH/C-PAH, policiklički aromatski spojevi u sedimentu na svim postajama u Kaštelanskom zaljevu porijeklom su iz petrogenih izvora, dok su prema vrijednosti preostala dva omjera, BaP/BPer i ∑LMPAH/∑HMPAH, smjese na svim postajama u sva tri razdoblja bile porijeklom iz pirogenih izvora.

Vrijednost omjera piro-PAH/∑PAH na postaji SB1 u veljači bile su karakteristični za smjese PAH-ova koje emitiraju petrogeni izvori, a na svim ostalim postajama u Šibenskom zaljevu vrijednosti ovog omjera u sedimentu bile odgovarale su vrijednostima karakterističnim za mješovite izvore tijekom sva tri istraživana razdoblja. Prema omjeru BaP/BPer, smjese PAH-

ova u sedimentu na nijednoj istraživanoj postaji nisu nastale u motorima s unutarnjim sagorijevanje, već nekim drugim pirogenim procesom. Pirogeno porijeklo PAH-ova na postajama u Šibenskom zaljevu potvrđeno je i LMPAH/HMPAH omjerom prema kojemu su PAH smjese, na svim postajama i tijekom sva tri razdoblja istraživanja, bile porijeklom iz pirogenih izvora.

4.3.2. Porijeklo PAH-ova prema rezultatima analize glavnih komponenti – PCA

Primjenom analize glavnih komponenti ekstrahirane su tri nezavisne varijable koje opisuju 93,62% ukupne varijabilnosti podataka o masenim udjelima policikličkih spojeva na istraživanim postajama. Na slici 4.3.2.1. grafički su prikazani rezultati PCA analize.



Slika 4.3.2.1. Grafički prikaz rezultata analize glavnih komponenti: projekcija izvornih varijabli na PC1x PC2 i PC1xPC3 ravninu.

Iz slike 4.3.2.1 je vidljivo da je za komponentu PC1, koja objašnjava 75,27% varijance ulaznih podataka, utvrđena jaka povezanost ($R^2 > 0,7$) sa spojevima F, ANT, C-FEN, FL,C-P BaA, K, C-K, BFL, C1-BFL BeP, BaP, IP, BghiPER, NaphtoFL, DBP, KOR, C-DBT, BNT,

odnosno spojevima koji su uglavnom karakteristični za pirogene proces. Za sintetsku varijablu PC2, kojom je objašnjeno 12,26% varijance ulaznih podataka, uočava se jaka povezanost ($R^2 > 0,7$) sa spojevima N, C-N, ACY, ACN, C-F, MR-302 i C1-BNT koji su karakteristični sastojci sirove nafte i naftnih derivata, pa se PC2 može okarakterizirati kao petrogeni izvor. Jaka korelacija ($R^2 > 0,7$) s varijablom PC3 (6,07% varijance ulaznih podataka) utvrđena je za tri spoja DBA, DBT i perilen što nije dovoljno da se okarakterizira kao petrogeni ili pirogeni izvor.

U tablici 4.3.2.1. sumirani su rezultati analize glavnih komponenti na način da su svakoj sintetskoj, novonastaloj varijabli pridruženi oni spojevi za koje je faktor regresije R^2 bio viši od 0,7; odnosno oni spojevi za koje je utvrđeno postojanje jake veze s pridruženom varijablom. U tablici su također navedene i postaje na kojima su utvrđene najviši pozitivne vrijednosti faktorskih skorova pojedine komponente.

Tablica 4.3.2.1 Prikaz rezultata PCA analize masenog udjela policikličkih spojeva u sedimentu u ukupnom istraživanom području.

PC1 (pirogeno porijeklo)		**PC2 (petrogeno porijeklo)**		**PC3 (petrogeno i/ili pirogeno porijeklo)**	
75,27% TOT-VAR.		**12,26% TOT-VAR.**		**6,07% TOT-VAR.**	
$R^2 > 0,7$		**$R^2 > 0,7$**		**$R^2 > 0,7$**	
VARIJABLE (SPOJ)	**POSTAJA**	**VARIJABLE (SPOJ)**	**POSTAJA**	**VARIJABLE (SPOJ)**	**POSTAJA**
F	SB2	N	TS2	PER	TS1
ANT	SB3	C-N	TS3	DBA	TS6
C-FEN	SB4	ACY	TS4	DBT	SB5
FL	SB1A	ACE	TS5		SB2A
P	SB4A	C-F	SB1		P4
C-P	P3	MR-302	KZ1		P5
BaA		C1-BNT	KZ2		P6
K			KZ3		P7
C-K			KZ4		P8
BFL			P1		P9
C1-BFL			P2		
BeP			P10		
BaP			P11		
IP					
BghiPER					
NaphtoFL					
DBP					
KOR					
C-DBT					
BNT					

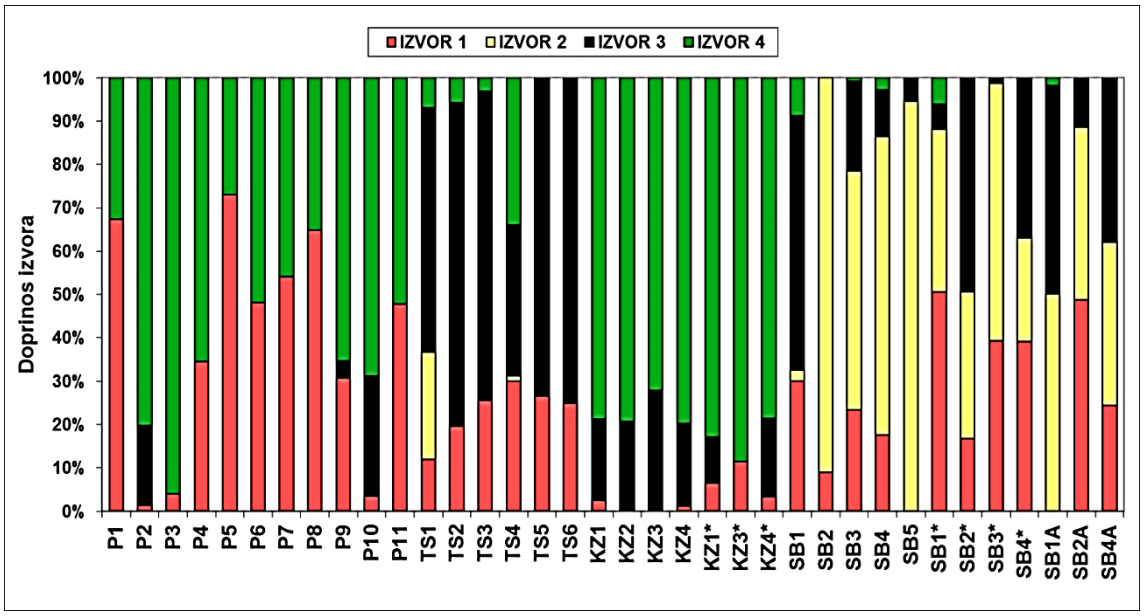
Faktorski skorovi PC1 varijable bili su visoki na većini postaja u Šibenskom zaljevu (postaje SB2, SB3, SB4, SB1A, SB4A) te na postaji P3, dok su visoki skorovi PC2 varijable određeni

za sve postaje u Kaštelanskom zaljevu; postaje otvorenog mora (postaje TS2, TS3, TS4 i TS5); postaju SB1 u Šibenskom zaljevu i postaje P1, P2, P3, P10 i P11. Visoki faktorski skorovi komponente PC3 utvrđeni su na dvije postaje u Šibenskom zaljevu (postaje SB5 i SB2A), TS1 i TS6 postaje u području transekta te u priobalju na postajama P4, P5, P6, P7, P8 i P9.

4.3.3. Porijeklo PAH-ova prema rezultatima PMF modela

Primjenom PMF modela identificirana su četiri izvora policikličkih aromatskih spojeva u području srednjeg i južnog Jadrana.

Na slici 4.3.3.1. prikazani su rezultati o broju izvora te doprinosu svakog od izvora u ukupnoj količini PAH-ova na istraživanim postajama.

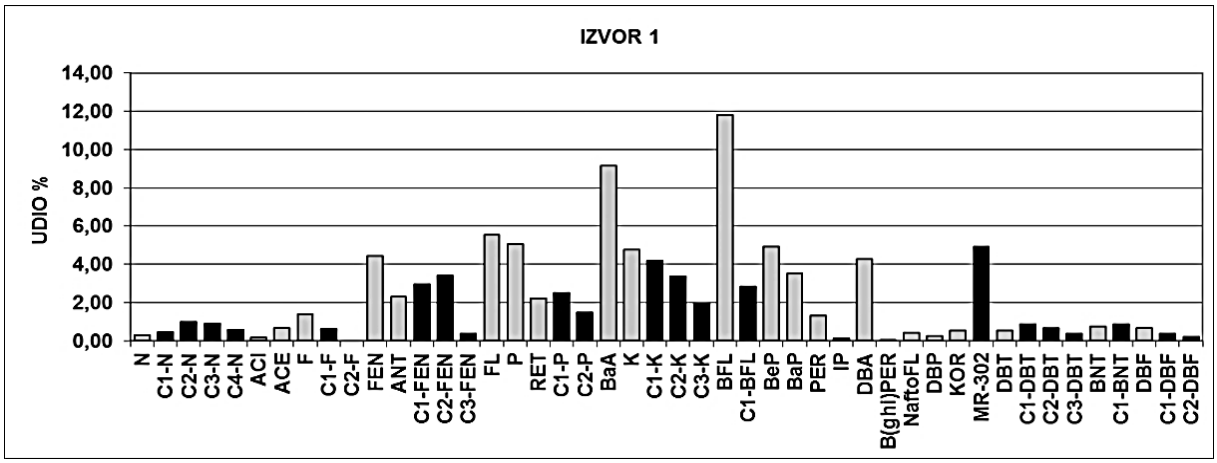


Slika 4.3.3.1. Doprinos pojedinog izvora (%) u ukupnoj količini policikličkih aromatskih spojeva na istraživanim postajama u veljači/ožujku 2013. Postaje u području Kaštelanskog i Šibenskog zaljeva označene s * odnose se na listopad 2013., a ostali podaci odnose se na veljaču 2013.

Doprinos izvora 1 u ukupnoj količini PAH-ova u sedimentu na istraživanim postajama najviši je u području priobalja i to na postajama P5 (72,98%), P1 (67,41%) i P8 (64,03%). Visoki doprinos izvora 1 u ukupnoj količini PAH-ova uočen je i u Šibenskom zaljevu u listopadu na postaji SB1 (50,58%). Na postajama u Kaštelanskom zaljevu, udio izvora 1 u ukupnoj količini PAH-ova bio je u rasponu od 0%, koliko je određeno u veljači na postajama KZ2 i KZ3, do 11,52%, koliko je iznosio doprinos ovog izvora na postaji KZ3 u listopadu.

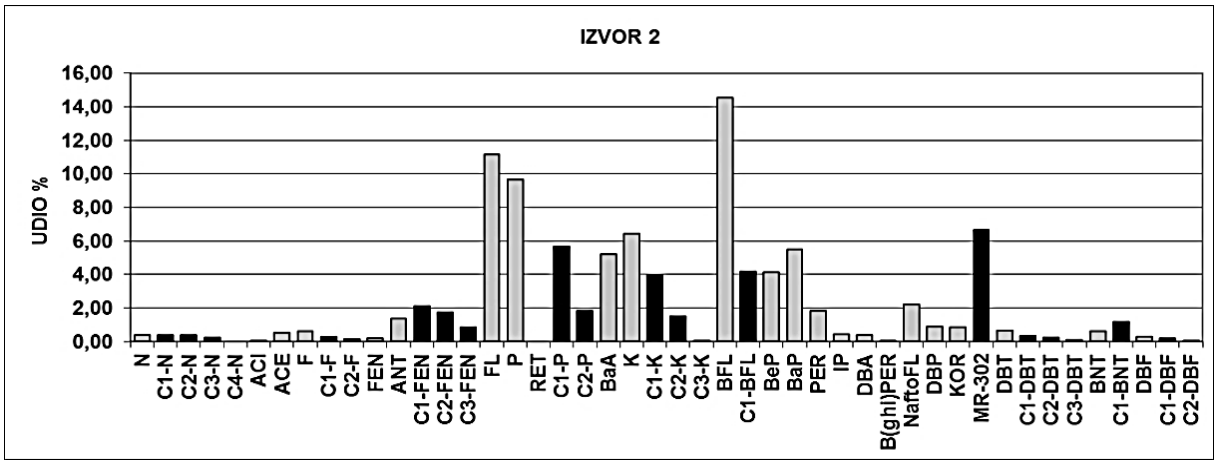
Prema rezultatima modela, doprinos izvora 2 u ukupnoj količini PAH-ova u sedimentu najviši je na postajama u području Šibenskog zaljeva i to na postaji SB5 gdje je 94,57% ukupne količine PAH-ova u sedimentu bilo porijeklom iz izvora 2. Visoki doprinosi izvora 2 određeni su i na postajama SB2 (91,07%) i SB4 (68,71%) u listopadu 2013. Osim na postajama u Šibenskom zaljevu, izvor 2 bio je zastupljen na postaji TS1 gdje je udio ovog izvora u ukupnoj količini PAH-ova iznosio 24,67%. Doprinos izvora 2 na postaji TS4 iznosio je 1% dok na svim postajama u području priobalja i Kaštelanskog zaljeva izvor 2 nije bio prisutan.
Najviše vrijednosti doprinosa izvora 3 u ukupnoj količini PAH-ova u sedimentu određene su na postajama u području transekta gdje je udio izvora 3 bio u rasponu od 34,85% (TS4) do 75,07% (TS6). Doprinos izvora 3 u području Šibenskog zaljeva bio je u rasponu od 0% (SB2, veljača) do 58,72% (SB1, veljača), a najviši doprinos izvora 3 u ukupnoj količini PAH-ova u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu iznosio je 27,83% koliko je određeno na postaji KZ3 u veljači. U području priobalja, doprinos izvora 3 u ukupnoj količini PAH-ova u sedimentu određen je samo na postajama P2 (18,47%), P9 (3,98%) i P10 (27,59%).
Najveće količine PAH-ova u području priobalja i Kaštelanskog zaljeva emitirane su iz izvora 4. U području priobalja doprinos izvora 4 iznosio je od 27,02% (P5) do 96,06% (P3) dok je doprinos izvora 4 u području Kaštelanskog zaljeva iznosio od 72,17%, koliko je izmjereno na postaji KZ3 u veljači, do 88,48%, koliko je izmjereno na istoj postaji u listopadu. Najviša vrijednost doprinosa izvora 4 u ukupnoj količini PAH-ova u sedimentu na postajama u Šibenskom zaljevu iznosila je 8,76%, koliko je određeno u veljači na postaji SB1. Nizak doprinos izvora 4 ukupnoj količini PAH-ova u Šibenskom zaljevu određen je na postajama SB3 i SB4 u veljači te na postajama SB1 i SB1A u listopadu dok na preostalim postajama izvor 4 nije doprinosio ukupnoj količini PAH-ova u sedimentu. Vrijednosti doprinosa izvora 4 na postajama u području transekta bile su u rasponu od 0% (TS6) do 34,1% koliko je određeno na postaji TS4.

Na slici 4.3.3.2 prikazan je sastav smjese policikličkih aromatskih ugljikovodika koju emitira izvor 1.



Slika 4.3.3.2. Kvalitativni i kvantitativni sastav smjese policikličkih aromatskih spojeva emitiranih iz izvora 1.

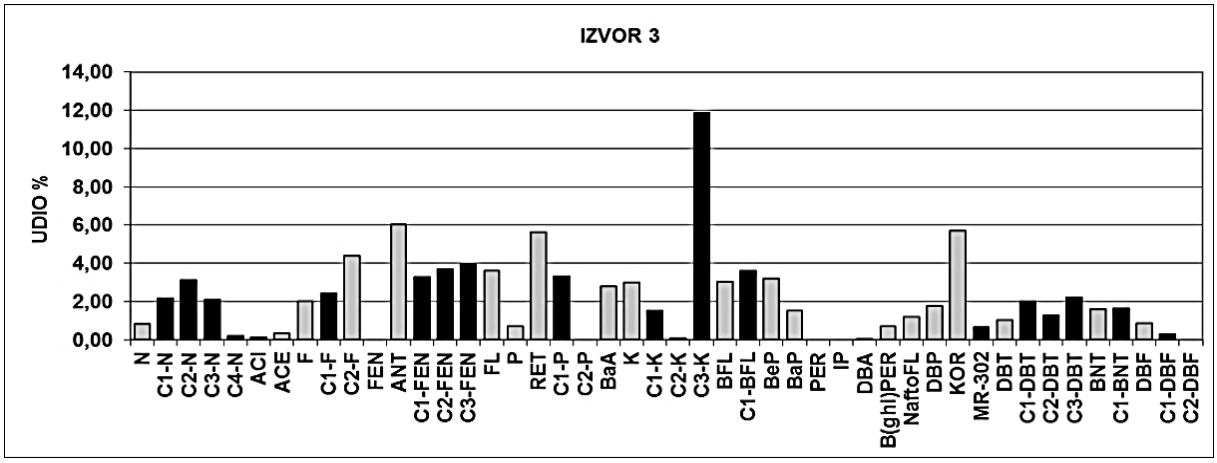
Iz slike 4.3.3.2. je vidljivo da su dominantni spojevi u smjesi bili nesupstituirani roditeljski PAH-ovi. BFL su najzastupljeniji spojevi u smjesi s masenim udjelom od 11,81%, a zatim BaA s udjelom od 9,13%. Od ukupnih Me-supstituiranih PAH-ova u smjesi najviši su udjeli C1-K (4,17%), C2-K (3,36%) te C2-FEN (3,43%) i C1-FEN (2,97%). Od heterocikličkih spojeva sumpora najzastupljeniji u smjesi emitiranoj iz izvora 1 su C1-DBT (0,88%) i C1-BNT (0,86%), a od heterocikličkih spojeva kisika najzastupljeniji su DBF s udjelom u smjesi od 0,68%. Sastav smjese PAH-ova koju emitira izvor 2 prikazan je na slici 4.3.3.3.



Slika 4.3.3.3. Kvalitativni i kvantitativni sastav smjese policikličkih aromatskih spojeva emitiranih iz izvora 2.

Dominantni spojevi u smjesi su BFL s udjelom od 14,53%, fluoranten s udjelom od 11,61 % te piren s udjelom od 9,65%. Udio MR-302 frakcije u smjesi iz izvora 2 iznosio je 6,6%, a dominantni metil-PAH u smjesi bili su C1-P s udjelom od 5,66% i C1-BFL s udjelom od 4,19%. Od heterocikličkih spojeva sumpora, najviši je udio DBT (0,65%) i C1-BNT (1,18%),

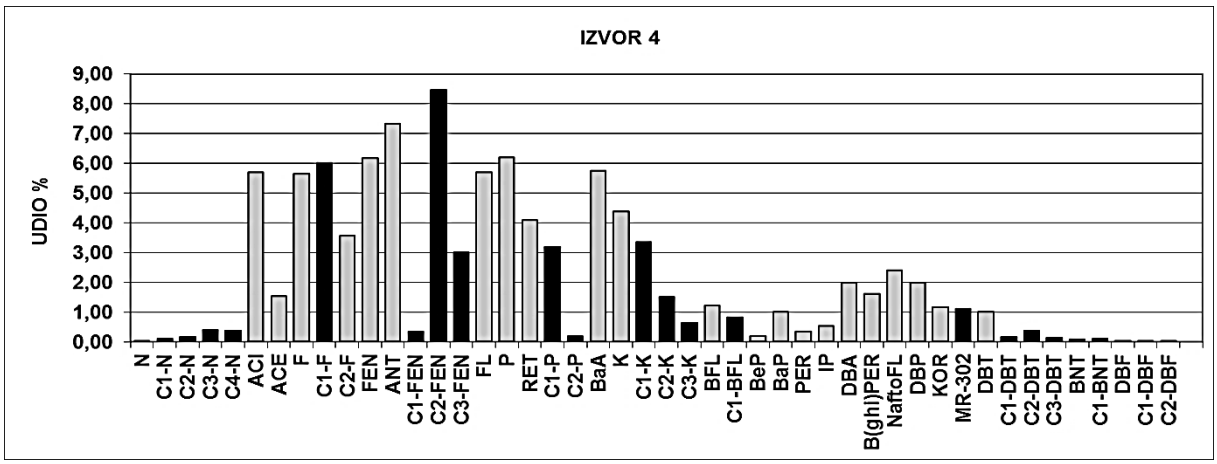
dok je udio DBF bio viši od udjela C1-DBF i C2-DBF i iznosio 0,30%. Na slici 4.3.3.4. prikazane su udjeli policikličkih aromatskih spojeva u PAH smjesi koju emitira izvor 3.



Slika 4.3.3.4. Kvalitativni i kvantitativni sastav smjese policikličkih aromatskih spojeva emitiranih iz izvora 3.

Iako izvor 3 emitira smjese u kojima je udio Me-PAH-ova viši od udjela nesupstituiranih PAH-ova, najzastupljeniji spoj u smjesi su BFL. Smjesa je sadržavala povišene udjele C1-FEN i C1-P, dok je udio alkiliranih izomera spojeva MR-302 frakcije iznosio 5,69%. Udio BNT bio je najveći od svih heterocikličkih spojeva sumpora u smjesi i iznosio 2,21%, a udio DBF bio je najveći od svih heterocikličkih spjeva kisika i iznosio 1,63%.

Slika 4.3.3.5. prikazuje sastav smjese policikličkih spojeva koju emitira izvor 4.



Slika 4.3.3.5. Kvalitativni i kvantitativni sastav smjese policikličkih aromatskih spojeva emitiranih iz izvora 4.

Smjesa je obogaćena C2-FEN (8,41%), antracenom (7,33%), fenantrenom (6,17%), pirenom, te C1-F (6,00%). Doprinos svih heterocikličkih spojeva u smjesi iz izvora 4 bio je niži od 1%, osim BNT čiji je udio u smjesi emitiranoj iz izvora 4 iznosio 1,01%.

4.4. Toksičnost i stupanj onečišćenja sedimenta

4.4.1. Toksičnost sedimenta prema TEL/PEL i ERL/ERM kriterijima

U tablici 4.4.1.1. prikazani su rezultati usporedbe TEL i PEL vrijednosti s masenim udjelima u sedimentu sljedećih spojeva: acenaftilen (ACI), acenaften (ACE), antracen (A), fluoren (F), naftalen (N), fenantren (F), benzo*[a]*antracen (BaA), benzo*[b+j]*fluoranten (BbjFL), benzo*[k]*fluoranten (BkFL), benzo*[a]*piren (BaP), krizen (K), fluoranten (F), piren (P) i ukupnih PAH-ova (∑PAH).

Priobalno područje

Iz tablice 4.4.1.1. je vidljivo da su vrijednosti masenih udjela PAH-ova bile više od TEL vrijednosti na postajama P3, P9 i P11, dok su na preostalim postajama u području priobalja, vrijednosti svih uspoređivanih spojeva bile niže od TEL vrijednosti. Na postaji P3, vrijednosti masenih udjela BaA, BbFL, BkFL, BaP, K, FLA, P te ukupnih PAH-ova bila je viša od TEL, a niža od PEL vrijednosti. Na postaji P9, vrijednosti masenih udjela BbFL, BaP, FLA, P i ukupnih PAH-ova u sedimentu bile su više od TEL i niže od PEL vrijednosti, a na postaji P11 maseni udjeli ACE i N bili viši od TEL, a niži od PEL vrijednosti.

Transekt Kaštelanski zaljev – Mt.Gargano (Italija)

U sedimentu na postajama u području transekta vrijednosti masenih udjela svih uspoređivanih spojeva bile su niže od TEL vrijednosti.

Kaštelanski Zaljev

Na postaji KZ1, vrijednost masenog udjela ukupnih PAH-ova bila je viša od TEL vrijednosti i niža od PEL vrijednosti, a na postaji KZ3, vrijednosti masenih udjela ACE, FEN, K, FL i ukupnih PAH-ova bile su više od TEL, a niže od PEL vrijednosti. Na svim preostalim postajama u području Kaštelanskog zaljeva, prosječne godišnje vrijednosti masenih udjela uspoređivanih spojeva bile su niže od TEL vrijednosti.

Šibenski Zaljev

Na postaji SB1, prosječne godišnje vrijednosti masenih udjela u sedimentu za sve proučavane spojeve bile su više od TEL vrijednosti, dok su vrijednosti masenih udjela ACE i BbFL bile više i od PEL vrijednosti. Na postaji SB2, prosječne godišnje vrijednosti acenaftilena (ACI) i naftalena (N) bile su niže od TEL vrijednosti; prosječne godišnje vrijednosti masenih udjela BbFL bile su više od PEL vrijednosti, dok su prosječne vrijednosti masenih udjeli preostalih uspoređivanih PAH-ova, u sedimentu na postaji SB2, bile više od TEL a niže od PEL vrijednosti. Na postaji SB3, prosječna godišnja vrijednost ACI bila je niža od TEL vrijednosti, vrijednosti masenih udjela A, FEN, BbFL i FL bile su više od PEL vrijednosti, dok su prosječne godišnje vrijednosti ostalih uspoređivanih spojeva na postaji SB2 bile više od TEL a niže od PEL vrijednosti. Na postaji SB4, prosječna vrijednost masenih udjela ACI bila je niža od TEL vrijednosti, prosječna vrijednost masenih udjela ACE, F i N bila je viša od TEL, a niža od PEL vrijednosti dok su prosječne vrijednosti masenih udjela preostalih uspoređivanih PAH-spojeva u sedimentu na postaji SB4 bile više od PEL vrijednosti. Prosječne godišnje vrijednosti masenih udjela ACI i N na postaji SB5 bile su niže od TEL vrijednosti, a prosječne godišnje vrijednosti masenih udjela FEN i BbFL bile su više od PEL vrijednosti. Prosječne godišnje vrijednosti masenog udjela preostalih uspoređivanih spojeva na postaji SB5 bile su više od TEL, a niže od PEL vrijednosti. U sedimentu na postaji SB1A, maseni udjeli ACI, ACE, F i N bili su viši od TEL a niži od PEL a maseni udjeli preostalih uspoređivanih PAH spojeva na ovoj postaji bili su viši od PEL vrijednosti. Na postaji SB2A, maseni udio ACI bio je niži od TEL vrijednosti, maseni udio ukupnih PAH-ova u sedimentu bio je viši od PEL vrijednosti dok je maseni udio preostalih uspoređivanih PAH-ova bio viši od TEL a niži od PEL vrijednosti. Na postaji SB4A, maseni udio ACI bio je niži od TEL vrijednosti, maseni udio N bio je viši od TEL, a niži od PEL, dok je vrijednost masenog udjela preostalih uspoređivanih spojeva bila viša od PEL vrijednosti.

Tablica 4.4.1.1. Rezultati procjene potencijalne toksičnosti sedimenta upotrebom TEL/PEL kriterija za procjenu okolišnog rizika.*TEL=tresshold effect level (µg kg^{-1}), PEL=probable effect level (µg kg^{-1}).

	ACI	ACE	A	F	N	FEN	BaA	BbFL	BkFL	BaP	K	FL	P	∑PAH
TEL	10	10	50	20	30	90	70	70	60	90	110	110	150	870
PEL	90	130	240	140	390	540	690	710	610	760	850	1490	1400	8040
P1														
P2														
P3														
P4														
P5														
P6														
P7														
P8														
P9														
P10														
P11														
TS1														
TS2														
TS3														
TS4														
TS5														
TS6														
KZ1														
KZ2														
KZ3														
KZ4														
SB1														
SB2														
SB3														
SB4														
SB5														
SB1A														
SB2A														
SB4A														

W(PAH) < TEL	
TEL <W(PAH) <PEL	
W(PAH) > PEL	

U tablici 4.4.1.2. prikazani su rezultati usporedbe ERL i ERM vrijednosti s masenim udjelima u sedimentu sljedećih spojeva: acenaftilen (ACI), acenaften (ACE), antracen (A), fluoren (F), naftalen (N), fenantren (F), benzo*[a]*antracen (BaA), benzo*[b+j]*fluoranten (BbjFL),

benzo*[k]*fluoranten (BkFL), benzo*[a]*piren (BaP), krizen (K), fluoranten (F), piren (P) i ukupnih PAH-ova (∑PAH).

Tablica 4.4.1.2. Rezultati procjene potencijalne toksičnosti sedimenta upotrebom ERL/ERM kriterija.*ERL=effect range low (µg kg^{-1}); ERM=effect range medium (µg kg^{-1})

	ACI	ACE	A	F	N	F	BaA	BbFL	BkFL	BaP	K	FL	P	∑PAH
ERL	20	40	90	20	160	240	260	320	280	430	380	600	660	3500
ERM	500	640	1100	540	2100	1500	1600	1880	1620	1600	2800	5100	2600	23580
P1														
P2														
P3														
P4														
P5														
P6														
P7														
P8														
P9														
P10														
P11														
TS1														
TS2														
TS3														
TS4														
TS5														
TS6														
KZ1														
KZ2														
KZ3														
KZ4														
SB1														
SB2														
SB3														
SB4														
SB5														
SB1A														
SB2A														
SB4A														

W(PAH) < ERL	
ERL <W(PAH) <ERM	
W(PAH) > ERM	

Priobalno područje

Vrijednosti masenih udjela uspoređivanih spojeva u priobalnom području bile su niže od ERL vrijednosti za sve uspoređivane spojeve na svim istraživanim postajama (tablica 4.4.1.2.).

Transekt Kaštelanski zaljev – Mt.Gargano (Italija)

Vrijednosti masenih udjela uspoređivanih spojeva u području transekta bile su niže od ERL vrijednosti za sve uspoređivane spojeve na svim istraživanim postajama (tablica 4.4.1.2.)

Kaštelanski zaljev

Usporedbom vrijednosti masenih udjela PAH-ova u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu s ERL i ERM vrijednostima uočava se da je na postaji KZ3 prosječna godišnja vrijednost masenog udjela fluorena bila viša od ERL, a niža od ERM vrijednosti dok su na svim preostalim postajama u području Kaštelanskog zaljeva vrijednosti masenih udjela promatranih PAH spojeva u sedimentu bile niže od ERL i ERM vrijednosti.

Šibenski Zaljev

Na postaji SB1, prosječne godišnje vrijednosti N i BkFL bile su niže od ERL vrijednosti dok su vrijednosti masenih udjela preostalih istraživanih spojeva bile više od ERL i niže od ERM vrijednosti. Na postajama SB2 i SB2A, vrijednosti masenih udjela ACI, N, i BkFL bile su niže od ERL vrijednosti, dok su maseni udjeli preostalih uspoređivanih spojeva u sedimentu na postajama SB2 i SB2A bile više od ERL i niže od ERM vrijednosti. Prosječne godišnje vrijednosti masenih udjela ACI i N na postajama SB3 i SB5 bile su niže od ERL vrijednosti dok su vrijednosti preostalih uspoređivanih PAH spojeva na ovim postajama bile više od ERL a niže od ERM vrijednosti. Na postajama SB4 i SB1A vrijednosti masenih udjela ACI i N bile su niže od ERL vrijednosti; vrijednosti masenih udjela BbFL bile su više od ERM vrijednosti a vrijednosti preostalih uspoređivanih spojeva bile su više od ERL i niže od ERM vrijednosti. Na postaji S4A, vrijednosti masenih udjela ACI i N bile su niže od ERL vrijednosti a vrijednosti masenih udjela BbFL te ukupnih PAH-ova bile su više od ERM vrijednosti. Vrijednosti masenih udjela preostalih uspoređivanih spojeva na postaji SB4A bile su više od ERL i niže od ERM vrijednosti.

4.4.2. Toksičnost sedimenta prema kriteriju „OSPAR" komisije

Vrijednosti masenih udjela naftalena (N), fenantrena (F), antracena (A), dibenzotiofena, (DBT), fluorantena (FLA), pirena (P), benzo*[a]*antracena (BaA), krizena (K), benzo*[a]*pirena (BaP), benzo*[ghi]*perilena (BPer) i indeno*[1,2,3 – cd]*pirena (IP); u sedimentu na postajama ukupnog istraživanog područja uspoređene su s vrijednostima kriterija koje preporuča OSPAR komisija (OSPAR, 2009) (tablica 4.4.2.1.).

Tablica 4.4.2.1. Rezultati procjene potencijalne toksičnosti masenih udjela policikličkih aromatskih spojeva izmjerenih u sedimentu na postajama u ukupnom istraživanom području prema vrijednostima kriterija OSPAR komisije.*BAC=background assesement concentration (μg kg^{-1}), ERL=effect range low (μg kg^{-1})

SPOJ	N	FEN	A	FLA	P	BaA	K	BaP	BPer	IP
BAC	8	32	5	39	24	16	20	30	80	103
ERL	160	240	85	600	665	261	384	430	85	240
P1										
P2										
P3										
P4										
P5										
P6										
P7										
P8										
P9										
P10										
P11										
TS1										
TS2										
TS3										
TS4										
TS5										
TS6										
KZ1										
KZ2										
KZ3										
KZ4										
SB1										
SB2										
SB3										
SB4										
SB5										
SB1A										
SB2A										
SB4A										

W(PAH) < BAC	
BAC <W(PAH) <ERL	
W(PAH) > ERL	

Maseni udjeli DBT na postaji SB4A bili su viši od ERL vrijednosti, dok su na svim preostalim postajama u ukupnom istraživanom području vrijednosti masenog udjela DBT bile niže od ERL vrijednosti. S obzirom da za DBT ne postoji BAC vrijednost, usporedba s BAC vrijednošću nije izvršena. Vrijednosti masenih udjela PAH-ova niže od BAC vrijednosti za sve uspoređivane spojeve izmjerene su u priobalju na postajama P1, P5, P6, P7, P8, P10; na

svim postajama u području transekta te u Kaštelanskom zaljevu na postaji KZ4. Na postaji P2, izmjerene vrijednosti za N, F, A, FLA, P, BaA i K bile su više od BAC vrijednosti i niže od ERL, dok su vrijednosti masenih udjela ostalih uspoređivanih spojeva bile niže od BAC vrijednosti. Na postaji P3, maseni udjeli BPer i IP bili su niži od BAC vrijednosti, dok su maseni udjeli ostalih uspoređivanih spojeva bili viši od BAC, a niži od ERL vrijednosti. Vrijednosti masenih udjela za N, FEN, BaP, BPer i IP na postaji P4 bile su niže od BAC vrijednosti dok su maseni udjeli preostalih uspoređivanih PAH spojeva bili viši od BAC, a niži od ERL vrijednosti. Na postaji P9, maseni udjeli BPer i IP bili su niži od BAC vrijednosti, a na postaji P11 maseni udjeli N, BPer i IP bili su niži od BAC vrijednosti, dok su vrijednosti masenih udjela preostalih uspoređivanih spojeva na obje postaje bile više od BAC, a niže od ERL vrijednosti. Na postaji KZ1, maseni udjeli BaP, BPer i IP bili su niži od BAC vrijednosti, dok su maseni udjeli preostalih spojeva bili viši od BAC, a niži od ERL vrijednosti. Na postaji KZ2, maseni udjeli A i P bili su viši od BAC, a niži od ERL vrijednosti, dok su maseni udjeli preostalih uspoređivanih PAH spojeva na postaji KZ2 bili niži od BAC vrijednosti. Na postaji KZ3, maseni udjeli BPer i IP bili su niži od BAC vrijednosti, a maseni udjeli preostalih istraživanih PAH-ova bili viši od BAC, a niži od ERL vrijednosti. Maseni udio N na svim postajama u Šibenskom zaljevu bile su više od BAC, a niže od ERL vrijednosti. Na postaji SB5 maseni udjeli P, K, BaP te maseni udjeli IP na postajama SB1A i SB4A bile su više od BAC i niže od ERL vrijednosti, a maseni udjeli BPer na postajama SB5 i SB4A bili niži od BAC vrijednosti, dok su maseni udjeli preostalih uspoređivanih PAH-ova na postajama u Šibenskom zaljevu bili viši od ERL vrijednosti.

4.4.3. Stupanj onečišćenja policikličkim aromatskim spojevima

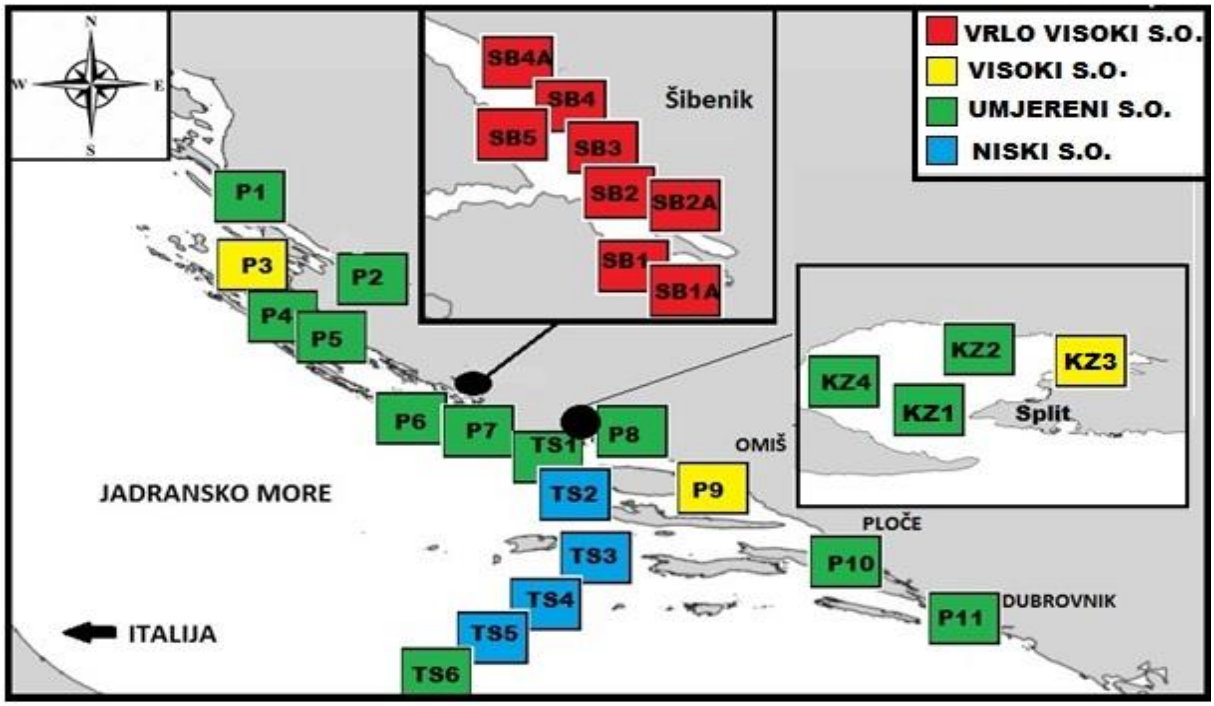
Stupanj onečišćenja policikličkim aromatskim spojevima na istraživanim lokacijama određen je na svim postajama priobalja s obzirom na vrijednost masenih udjela ukupnih PAH-ova u sedimentu. Za postaje koje su istraživane više puta tijekom 2013. godine, stupanj onečišćenja policikličkim spojevima određen je prema prosječnoj godišnjoj vrijednosti masenih udjela ukupnih policikličkih aromatskih spojeva u sediment.

Rezultati procjene stupnja onečišćenja policikličkim aromatskim spojevima na istraživanim lokacijama u području srednjeg i južnog Jadrana prikazani su na slici ili 4.4.3.1 Umjereni stupanj onečišćenja policikličkim aromatskim spojevima određen je na svim postajama u priobalnom području, osim na postaji u području grada Zadra (P3) i postaji u blizini grada Omiša (P9), na kojima je utvrđen visok stupanj onečišćenja PAH-ovima.

Umjeren stupanj onečišćenja određen je i na postajama TS1 i TS6 u području transekta.

Na postajama u Kaštelanskom zaljevu utvrđen je umjeren stupanj onečišćenja policikličkim spojevima, osim na postaji KZ3, gdje je utvrđen visok stupanj onečišćenja PAH-ovima.

Vrlo visoki stupanj onečišćenja PAH-ovima određen je na svim istraživanim postajama u području Šibenskog zaljeva.



Slika 4.4.3.1. Stupanj onečišćenja sedimenta (S.O.) policikličkim aromatskim spojevima na istraživanim lokacijama.

§ 5. RASPRAVA

5.1. Fizikalno-kemijska svojstva sedimenta

5.1.1. Granulometrijski sastav sedimenta

Analizom sedimenta utvrđeno je da u većini uzoraka sedimenta u istraživanom području prevladavala fina frakcija s česticama veličine mulja, odnosno česticama promjera manjeg od 0,063 mm (tablica 4.1.1.). Prosječna vrijednost udjela čestica veličine mulja u istraživanom području iznosila je 63,05% (± 9,81). Najviši prosječni udio čestica mulja u sedimentima ukupnog istraživanog područja određen je na postajama u Kaštelanskom zaljeva (71,10 ± 33,24%), a najniži prosječni udio čestica mulja određen je u sedimentima na području transekta (50,22 ± 42,36%). Visoki udjeli čestica mulja, određeni na postajama u Šibenskom i Kaštelanskom zaljevu, karakteristični su za područja estuarija (Meador i sur., 1995), a posljedica su riječnog donosa sitno-zrnatog materijala (Bogner, 2001). Na većini postaja u području priobalja određen je visoki udio čestica mulja u sedimentu, dok je visoki udio pjeskovite frakcije određen na postaji u blizini Starigrada (postaja P2) te na dvjema postajama u blizini Šibenika (postaje P6 i P7). Visok udio čestica veličine pijeska određen je na većini postaja u području transekta. Visoki udjeli krupnijih čestica u sedimentu određeni su na postajama P2, P6 i P7 u priobalnom području, na postajama SB3 i SB7 u području Šibenskog zaljeva te u sedimentu na postaji KZ4 u Kaštelanskom zaljevu, što je posljedica donosa pijeska terigenog ili biogenog porijekla iz plićih područja nastalih erozijom tla (Bogner, 2001). Povišeni udio krupne frakcije na većini postaja u području transekta odgovaraju rezultatima dosadašnjih istraživanja prema kojima su čestice veličine pijeska i šljunka dominantne čestice u sedimentu u područjima otvorenog mora udaljenim od kopna i riječnih tokova. Riječni donosi čestica terigenog porijekla zaslužni su za povećane udjele sitno-zrnatih čestica u sedimentima u estuarija (Mueller i Suess, 1979; Tyson, 1995; Chester, 2001; Bogner, 2001). Istočna obala Jadranskog mora je razvedena, a brojni otoci predstavljaju barijeru za izmjenu sedimenta između priobalja i područja otvorenog mora (Bogner, 2001). Utjecaj rijeka u istočnom dijelu Jadrana uglavnom je lokalnog značaja, pa je riječni donos čestica terigenog porijekla, koje uglavnom sadržavaju sitno-zrnatu frakciju, značajno manji u odnosu na zapadni dio Jadrana u koji rijeka Po donosi znatne količine materijala terigenog porijekla. Zbog svega navedenoga, može se zaključiti da je povećani udio krupnijih čestica karakterističan za sedimente otvorenog mora u istočnom dijelu Jadrana, a dijelom je posljedica donosa materijala koji nastaje erozijom obale obližnjih otoka.

5.1.2. Udio organske tvari (OT) i ukupnog organskog ugljika (TOC-a) u sedimentu

Ukoliko se promatraju prosječne godišnje vrijednosti udjela TOC-a i OT, na postajama gdje je uzorkovanje obavljeno više puta tijekom 2013. godine, te maseni udjeli TOC-a i OT na postajama koje su uzorkovane samo jednom, vidljivo je da je najniži udio TOC-a određen na postaji TS6 (0,61%), a najviši na postaji SB4A (9,46%) u Šibenskom zaljevu. Na postaji SB4A izmjeren je i najviši udio organske tvari u istraživanom području, dok je najniži udio OT u sedimentu određen u priobalnom području u blizini otoka Paga (postaja P1) gdje je udio organske tvari iznosio 2,10%.

Sadržaj TOC-a i OT u sedimentima Šibenskog zaljeva povišene su u odnosu na sadržaj TOC-a i OT u preostalim istraživanim područjima te odgovaraju masenim udjelima TOC-a i OT izmjerenim u područjima Sredozemnog mora i svjetskih oceana koja se nalaze pod značajnim antropogenim pritiscima. (Buscail i sur. 1995, Boetius i sur. 1996, Danovaro i sur. 1997, Pereira i sur., 1999, Sur, 2015).

Vrijednosti masenih udjela TOC-a i OT u sedimentu smanjivale su se udaljavanjem od obale što je također u skladu s rezultatima prijašnjih istraživanja prema kojima su sedimenti u priobalnom području obogaćeni sadržajem organske tvari u odnosu na područja udaljena od obale zbog povećanog dotoka čestica terigenog porijekla te riječnih donosa u priobalnom području (Walsh, 1991; Pereira i sur., 1999; Lu i sur., 2001). Veći sadržaj OT i TOC-a u područjima u blizini priobalja u odnosu na udaljenija područja također može biti i posljedica mineralizacije organske tvari do koje dolazi pri prijenosu sedimenta iz obalnih područja prema otvorenome moru (Walsh, 1991; Pereira i sur., 1999; Lu i sur., 2001).

Ukoliko se promatraju sezonske razlike u udjelima OT i TOC-a u sedimentu na postajama koje su istraživane više puta tijekom godine uočava se da su na svim postajama otvorenog mora (postaje TS2, TS3, TS4 i TS5) udjeli OT i TOC-a u kolovozu bili viši nego u veljači što je vjerojatno posljedica resuspenzije sedimenta koja je u područjima otvorenog mora uglavnom uzrokovana vjetrom. (Pusceddu i sur. 1999.)

U sedimentima Kaštelanskog zaljeva su, također, najviši udjeli OT i TOC-a na većini postaja izmjereni u kolovozu, osim na postaji KZ3 gdje je najviši udio OT izmjeren u veljači te na postaji KZ1 gdje je najviši udio TOC-a izmjeren u listopadu. Uočene sezonske razlike u sadržaju TOC-a i OT u ovom području vjerojatno su posljedica resuspenzije sedimenta vjetrom te povećanog unosa organske tvari s kopna uslijed turističke sezone. Postaja KZ3 odstupa od uočenog trenda što se može objasniti drugačijom vrstom pritisaka na ovoj postaji od ostatka zaljeva budući da je smještena u području teretne luke pa su i antropogeni pritisci izraženiji u odnosu na druge postaje.

U Šibenskom zaljevu, za razliku od Kaštelanskog zaljeva i područja transekta, ne uočava se pravilnost u sezonskim promjenama udjela TOC-a i OT u sedimentu što je vjerojatno posljedica specifičnosti ovog područja u smislu otežane cirkulacije, povišenih dotoka organske tvari rijekom Krkom te različitog intenziteta antropogenih aktivnosti na pojedinim dijelovima zaljeva (Fabiano & Danovaro, 1994, Pusceddu i sur. 1999).

5.2. Maseni udjeli policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu

Maseni udjeli ukupnih policikličkih aromatskih spojeva (T-PAH) u sedimentima istraživanog područja bili su u rasponu od 14,98 μg kg^{-1}, koliko je zabilježeno na postaji TS2 u kolovozu, do 23970,92 μg kg^{-1}, koliko je zabilježeno u listopadu na postaji SB4A u Šibenskom zaljevu. Zbog visokih vrijednosti standardne devijacije i koeficijenta varijabilnosti podataka koji se dobiju ukoliko se promatra ukupno istraživano područje, rezultati su promatrani odvojeno za svako područje.

5.2.1. Područje priobalja

Masenih udjeli T-PAH-ova u području priobalja bili su u rasponu od 130,54 μg kg^{-1}, koliko je izmjereno na postaji u blizini otoka Paga (postaja P1), do 2449,47 μg kg^{-1}, koliko je izmjereno u blizini Zadra (postaja P3). Visoka vrijednost masenog udjela T-PAH-ova, osim na postaji P3, izmjerena je i na postaji smještenoj u području Bračko-splitskog kanala, u blizini Omiša (postaja P9), gdje je vrijednost masenog udjela T-PAH-ova iznosila 2384,55 μg kg^{-1}. Postaja P3 smještena je u neposrednoj blizini grada Zadra te je izložena stalnim pritiscima od urbanih i industrijskih aktivnosti u području grada i intenzivnog pomorskog prometa što je uzrok i povišenih masenih udjela PAH-ova u sedimentu. Postaja P9 smještena je u Bračko-splitskom kanalu kroz koji se također odvija intenzivan pomorski promet, a visokim masenim udjelima T-PAH-ova doprinose i urbane aktivnosti od okolnih naselja. Povišene vrijednosti T-PAH-ova izmjerene su i na postaji P2 u području Velebitskog kanala, na postaji P4 u području luke Gaženica, te na postaji P11 u dubrovačkom području. Na preostalim postajama u području priobalja maseni udjeli T-PAH-ova bili su niži od 1000 μg kg^{-1} što se smatra umjereno onečišćenim područjem (Arias i sur., 2010). Postaja P2 smještena je u Velebitskom kanalu u blizini Starigrada. U blizini ovog područja nalazi se dionica autoceste Zagreb-Split, pa su povišeni maseni udjeli T-PAH-ova dijelom posljedica intenzivnog cestovnog prometa, a dijelom i pomorskog prometa koji se odvija u ovom području. Postaja P4 smještena je u blizini luke Gaženica, kojom se od 2015. godine odvija teretni i dio putničkog prometa grada

Zadra. U trenutku uzimanja uzoraka na ovoj lokaciji intenzitet aktivnosti bio je visok zbog izgradnje luke što je uzrok povišenih vrijednosti masenog udjela T-PAH-ova na ovoj lokaciji. Intenzivan pomorski promet zaslužan je za povišene udjele T-PAH-ova izmjerene u blizini Dubrovnika (postaja P11), a osim pomorskog prometa, na ovoj postaji prisutni su i pritisci od kopnenog prometa kao i drugih urbanih aktivnosti. Maseni udjeli T-PAH-ova izmjereni u području priobalja odgovaraju udjelima izmjerenim u području zapadnog Mediterana i estuarija rijeke Rhone (Lipiatou i sur., 1991); niže su od udjela izmjerenih u području Napuljske luke (Sprovieri i sur., 2007), Barcelonske luke (Baumard i sur., 1998) i Meksičkog zaljeva (Ponce-Velez i sur., 2006), a više od masenih udjela izmjerenih u blizini Balearskog otočja (Baumard i sur., 1998) i Barentsovog mora (Savinov i sur., 2003).

Ukoliko se promatra sastav smjese policikličkih spojeva u sedimentu na postajama priobalja uočava se da su na postaji P2, u Velebitskom kanalu, te na postaji P8 u području Splitske putničke luke, maseni udijeli piro-PAH-ova bili niži od udjela metil-supstituiranih PAH-ova, dok su na preostalim postajama u području priobalja piro-PAH-ovi bili dominantni policiklički spojevi u smjesi. Na postaji P2 izmjeren je i povišen maseni udio Me-S-PAH (188,35 μg kg^{-1}) u odnosu na udio ukupnih PAH-ova (763,57 μg kg^{-1}) u sedimentu što potvrđuje pretpostavku da su kopneni i pomorski prijevoz glavne aktivnosti u području Velebitskog kanala. Povišeni udio Me-PAH-ova u sedimentu na postaji P8 također se može smatrati posljedicom intenzivnog pomorskog prometa budući da je postaja P8 smještena u području putničke luke Split. Povišeni maseni udio piro-PAH-ova u odnosu na metil-PAH-ove u sedimentu na većini postaja u priobalnom području u skladu je s dosadašnjim istraživanjima prema kojima su procesi sagorijevanja glavni izvor PAH spojeva u sedimentima u priobalnom području (Neff, 1979; Lipiatou i sur., 1996; Wakeham i sur., 1996; Soclo i sur., 2000; Witt, 2002; De Luca i sur., 2000; Ponce-Velez i sur., 2006). Ukoliko se promatra sastav smjese policikličkih spojeva u sedimentima u priobalnom području uočava se da su PAH smjese na većini postaja u priobalju, osim na postajama P2, P8 i P9, bile obogaćene sljedećim spojevima: BbjFL, FL, P, Mr-302 i naftoFL. S-PAH-ovi bili su dominantni spojevi u smjesi na postaji P2 (C2-DBT) te na postaji P8 (BNT), dok su na postaji P9 dominantni spojevi bili metil-supstituirani pireni. Sastav smjese policikličkih spojeva u sedimentu na postajama u priobalju s dominacijom ne-supstituiranih PAH-ova na većini postaja karakterističan je za priobalna područja (Neff, 1979; Lipiatou i sur., 1996; Wakeham i sur., 1996; Soclo i sur., 2000; Witt, 2002; De Luca i sur., 2000; Ponce-Velez i sur., 2006).

5.2.2.Područje Transekta Kaštelanski zaljev – Mt.Gargano (Italija)

Vrijednosti masenih udjela T-PAH-ova u području transekta odgovaraju vrijednostima masenih udjela T-PAH-ova zabilježenim u drugim područjima otvorenog mora (Tsapakis i sur., 2003). Postaje TS1 i TS6, na kojima su izmjerene najviše prosječne vrijednosti policikličkih aromatskih spojeva u ovom području, smještene su najbliže obali: postaja TS1 nalazi se u priobalju istočnog Jadrana, a postaja TS6 najbliže je zapadnoj obali, pa su povišeni maseni udjeli PAH-ova na ove dvije lokacije u odnosu na preostale postaje u području transekta posljedica većeg utjecaja kopnenih aktivnosti i onečišćenja s kopna. Najniže prosječne vrijednosti PAH-ova u području transekta izmjerene su na postajama TS4 (45,12 μg kg^{-1}) i TS3 (34,55 μg kg^{-1}) koje su najviše udaljene od obiju obala. Ovi rezultati u skladu su s dosadašnjim saznanjima prema kojima maseni udjeli PAH-ova u sedimentima opadaju udaljavanjem od obale (Neff, 1979; Baumard i sur., 1998; Tsapakis i sur., 2003; Witt i sur., 2002; Lima i sur., 2005).

Na postaji TS1, prosječna vrijednost masenog udjela piro-PAH-ova (120,16 μg kg^{-1}) u sedimentu iznosila je dvostruko više od prosječne vrijednosti masenih udjela metil-PAH-ova (58,64 μg kg^{-1}). Maseni udjeli pirogenih PAH-ova opadali su udaljavanjem od obale, pa je prosječna godišnja vrijednost udjela piro-PAH-ova u sedimentima na postajama TS2 i TS3 približno jednaka prosječnoj vrijednosti udjela metil-PAH-ova, dok je na postajama TS4, TS5 i TS6 maseni udio metil-PAH-ova dvostruko viši od masenog udjela piro-PAH-ova. Piro-PAH-ovi nastaju u procesima sagorijevanja i dominantni su spojevi u sedimentima priobalnog područja, dok je u područjima otvorenog mora utjecaj kopna manji, a najintenzivnija aktivnost je pomorski promet. Rezultati dobiveni za područje transekta prema kojima je udio metil-PAH-ova viši od udjela piro-PAH-ova karakteristični su za područja otvorenog mora (Tsapakis i sur., 2003; Witt i sur., 2002; Lima i sur., 2005; Neff, 1979).

Najniži udio heterocikličkih spojeva sa sumporom u odnosu na ukupni maseni udio PAH-ova u sedimentu u području transekta određen je na postaji TS4, a najviši na postaji TS1, iz čega se može zaključiti da sedimenti bliže priobalnom području sadržavaju veće udjele heterocikličkih spojeva sumpora od sedimenata otvorenog mora, odnosno da doprinosi heterocikličkih spojeva sumpora u ukupnoj vrijednosti masenih udjela PAH-ova opadaju udaljavanjem od obale. S obzirom da nafta i naftni derivati prosječno sadržavaju 5% heterocikličkih aromatskih spojeva sumpora, kisika i dušika, a da veliki udio ovih spojeva nastaje pirolizom ugljena, može se zaključiti da dobiveni rezultati odgovaraju dosadašnjim istraživanjima prema kojima najveći dio S-PAH-ova i metil-S-PAH-ova u sedimentu nastaje sagorijevanjem organske tvari, zbog čega su smjese u sedimentima priobalja obogaćene ovom

frakcijom (Neff, 1979; NRCC, 1983; Sloof i sur., 1989; Kennicut i sur., 1992; Ibrahim, 2004). Apsolutne vrijednosti masenih udjela heterocikličkih aromatskih spojeva kisika opadale su udaljavanjem od obale, ali je relativni udio O-PAH-ova i metil-O-PAH-ova u smjesi rastao udaljavanjem od obale, odnosno PAH smjese u sedimentima na postajama otvorenog mora bile su bogatije O-PAH i metil-O-PAH frakcijom nego PAH smjese u sedimentima bliže priobalnom području. Najveći relativni udio heterocikličkih spojeva kisika zabilježen je na postaji TS4, a najmanji na postaji TS6. Budući da u svojoj strukturi sadrže atom kisika, heterociklički spojevi kisika polarniji su u odnosu na druge policikličke spojeve, pa je i njihov prijenos iz onečišćenih sedimenata u priobalnom području prema područjima otvorenog mora brži i efikasniji od prijenosa ostalih policikličkih spojeva (ASTDR, 1998. Lundsteadt i sur., 2007). Nadalje, O-PAH-ovi mogu nastati i mikrobnom razgradnjom policikličkih spojeva u sedimentu kao i metaboličkim transformacijama PAH-ova od strane viših organizama (Milleman i sur. 1984; Meador i sur. 1995 Lundsteadt i sur., 2007), pa se povišeni relativni udjeli O-PAH-ova u smjesama polickličkih spojeva u sedimentima otvorenog mora, u odnosu na sedimente bliže priobalnom području, mogu pripisati zajedničkom djelovanju prijenosa onečišćivala iz plićih obalnih područja prema sedimentima otvorenog mora te metaboličkim aktivnostima bakterija i viših organizama. Od pojedinačnih PAH spojeva, dominantni spojevi u sedimentu na većini postaja transekta bili su BFL, MR-302 te metil-supstituirani fenantreni. BFL uglavnom nastaju u procesima sagorijevanja, pa se njihova dominacija u sedimentima otvorenog mora može objasniti prijenosom sedimenta iz područja priobalja u područja otvorenog mora. Na postaji TS1 dominantni policiklički spojevi u sedimentu bili su BNT spojevi, a na postaji TS4 dominantan spoj u sedimentu bio je naftalen. Naftalen je najjednostavniji spoj i tipičan je za PAH smjese emitirane iz petrogenih izvora. Kao najmanji spoj, najpodložniji je bakterijskoj razgradnji, a vrijeme zadržavanja u sedimentu mu je kraće od vremena zadržavanja ostalih PAH-ova, pa se povišeni udjeli naftalena mogu pripisati svježem onečišćenju petrogenog porijekla (Bjorseth, 1983; Bjorseth, 1985; Yunker i sur., 2002). Na postajama TS4 i TS5 izmjereni su i relativno visoki udjeli NaftoFL u odnosu na ostale spojeve dok je sediment na postaji TS6 sadržavao visok udio perilena što upućuje na povećanu mikrobiološku aktivnost na ovom području (Lundsteadt i sur., 2007). Na svim postajama transekta izmjereni su povišeni udjeli metil-fenantrena, a na postaji TS6 izmjereni su i povišeni udjeli drugih metil-supstituiranih PAH-ova (C-P, C-N, C-K), što je karakteristično za područja na kojima se odvija intenzivan pomorski promet.

Maseni udjeli T-PAH-ova i drugih istraživanih skupina na postaji TS1 bili su viši u kolovozu (220,97 μg kg^{-1}) nego u veljači (181,39 μg kg^{-1}), a na preostalim postajama maseni udjeli T-

PAH-ova bili su viši tijekom veljače. S obzirom da je postaja TS1 smještena u području priobalja te da se nalazi pod najvećim utjecajem kopna i aktivnosti na kopnu, povećani udjeli PAH-ova u kolovozu u odnosu na udjele u veljači na ovoj postaju vjerojatno su posljedica povećanog intenziteta pomorskog prometa u kolovozu uslijed turističke sezone. Dominantni spojevi u sedimentu na postajama transekta su PAH-ovi male molekulske mase koji se brže i lakše razgrađuju od PAH-ova velike molekulska mase, pa se povišene vrijednosti PAH-ova izmjerene u zimskom razdoblju na postajama u području otvorenog mora mogu objasniti smanjenom brzinom mikrobiološke i fotolitičke razgradnje PAH-ova u zimskom u odnosu na ljetno razdoblje, iako se na temelju dva uzorkovanja tijekom godine ne može govoriti o sezonskim promjenama masenih udjela u sedimentu (Broman i sur., 1988; Yamada i sur., 2003; Palm i sur., 2004).

Usporede li se vrijednosti PAH-ova izmjerene u području transekta s vrijednostima PAH-ova u sedimentima priobalnog područja vidljivo je da su maseni udjeli PAH-ova u području transekta za red veličine manji od masenih udjela PAH-ova u priobalnom području što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima PAH-ova u Sredozemnom moru i ostalim svjetskim morima. Uočene razlike u sastavu smjese PAH-ova u sedimentima priobalja u odnosu na sastav smjese u sedimentima na području transekta u skladu su s dosadašnjim saznanjima prema kojima su nesupstituirani PAH-ovi velike molekulske mase dominantni u sedimentima priobalnog područja dok su sedimenti otvorenog mora obogaćeni metil-PAH-ovima i PAH-ovima male molekulske mase (Prahl i Carpenter, 1979; Broman i sur., 1988; Lipiatou i sur., 1993; Dachs i sur., 1996; Peterson i sur., 1997; Takada i sur., 1994; Dachs i sur., 1999; Ko i sur., 2003).

5.2.3. Kaštelanski zaljev

Maseni udjeli T-PAH-ova u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu bili su u rasponu od 171,56 μg kg^{-1} (postaja KZ2, kolovoz) do 4187,81 μg kg^{-1} (postaja KZ3, kolovoz). Najviše prosječne vrijednosti masenih udjela PAH-ova određene su na postaji KZ3, koja je smještena u području industrijske luke Split, a najmanja prosječna vrijednost T-PAH-ova izmjerena je na postaji KZ4, u zapadnom dijelu zaljeva. Slične vrijednosti masenih udjela PAH-ova zabilježene su u sedimentima u području Jonskog mora (Storelli i Marcotrigiano, 2000) i zapadnog Sredozemnog mora (Lipiatou i sur., 1991). Vrijednosti masenih udjela T-PAH-ova u sedimentu u Kaštelanskom zaljevu niže su od vrijednosti zabilježenih u obalnom području Ligurskog mora (Bertolotto i sur., 2003) te od vrijednosti zabilježenih u lučkim područjima velikih gradova na Mediteranu (Benlahcen i sur., 1997; Baumard i sur., 1998; Sprovieri i sur.,

2007), a više od vrijednosti zabilježenih u blizini Balearskih otoka (Baumard i sur., 1998), u Kretskom moru (Gogou i sur., 2001) i Barentsovom moru (Savinov i sur., 2003).

Prosječna godišnja vrijednost masenog udjela piro-PAH-ova na postaji KZ1 bila je viša od prosječne vrijednosti masenog udjela metil-PAH-ova dok je na preostale tri postaje prosječna vrijednost metil-PAH-ova bila viša od vrijednosti masenog udjela piro-PAH-ova. Prosječne vrijednosti masenih udjela metil-supstituiranih heterocikličkih spojeva sumpora i kisika bile su više od prosječnih vrijednosti nesupstituiranih homologa na svim postajama.

Ukoliko se promatra sezonska raspodjela policikličkih aromatskih spojeva u sedimentima u Kaštelanskom zaljevu (slika 4.2.3.) uočava se da su najviše vrijednosti masenih udjela T-PAH-ova, u sva tri promatrana razdoblja, izmjerene na postaji KZ3. Maseni udio T-PAH-ova na postajama KZ1, KZ3, KZ4 bio je najviši u kolovozu što je vjerojatno posljedica pojačanog intenziteta pomorskog i kopnenog prijevoza i turističke djelatnosti. Na postaji KZ2, više vrijednosti masenih udjela T-PAH-ova izmjerene su u veljači što upućuje da se područje u blizini ove postaje ne nalazi pod jednakim pritiscima kao preostale postaje. Vrijednosti masenih udjela specifičnih grupa PAH-ova u sedimentu pokazuju jednak trend kao i vrijednosti T-PAH-ova, pa su tako i vrijednosti masenih udjela 16-PAH-ova, piro-PAH-ova, metil-PAH-ova, metil-S-PAH-ova i S-PAH-ova u sedimentu na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 bile najviše u kolovozu. Pretpostavku da je intenzitet antropogenih pritisaka u Kaštelanskom zaljevu viši tijekom ljetnog razdoblja potvrđuju i niže vrijednosti udjela piro-PAH-ova u sedimentu u veljači u odnosu na preostala istraživana razdoblja.

Iz prosječnog sastava smjese policikličkih spojeva uočava se da su najzastupljeniji policiklički aromatski spojevi u sedimentima u Kaštelanskom zaljevu bili C3-K i C1-P. Na svim postajama su izmjereni i povišeni udjeli metil-fenantrena (C-FEN), a u smjesi policikličkih spojeva na postaji KZ3 izmjeren je i povišen udio metil-supstituiranih naftalena (C-N). Fluoranten i piren bili su najzastupljeniji nesupstituirani PAH-ovi u sedimentima na svim postajama. Od heterocikličkih spojeva sumpora najzastupljeniji su bili DBT i C3-DBT frakcija, dok su metil-O-PAH-ovi bili dominantni heterociklički spojevi kisika. S obzirom da su smjese policikličkih spojeva na postajama u Kaštelanskom zaljevu pokazivale međusobno sličan sastav s dominacijom metil-supstituiranih PAH-ova te da je najviši maseni udio PAH-ova zabilježen na postaji KZ3 može se zaključiti da su u Kaštelanskom zaljevu najintenzivniji pritisci od industrijske luke i brodogradilišta.

5.2.4. Šibenski zaljev

U Šibenskom zaljevu izmjerene su najviše vrijednosti masenih udjela PAH-ova u sedimentu u odnosu na ukupno istraživano područje. Iz slike 4.5.1. vidljivo je da je najniža vrijednost masenog udjela T-PAH-ova izmjerena na postaji SB5 u kolovozu (6007,71 μg kg^{-1}), dok je najviša vrijednost masenog udjela T-PAH-ova u sedimentu izmjerena u listopadu na postaji SB4A (23970,92 μg kg^{-1}). Na postaji SB5 u kolovozu određeni su i najniži udjeli piro-PAH-ova, metil-PAH-ova i metil-O-PAH-ova, dok je najviši udio piro-PAH-ova u Šibenskom zaljevu određen na postaji SB4 u kolovozu. Vrijednosti T-PAH-ova izmjerene u sedimentu u Šibenskom zaljevu u skladu su s vrijednostima T-PAH-ova izmjerenim u sedimentima u području Napuljske luke (Sprovieri i sur., 2007), Meksičkog zaljeva (Ponce-Velez i sur., 2006) i drugim visoko-industrijaliziranim područjima u priobalju (Baumard i sur., 1998). Usporede li se vrijednosti T-PAH-ova u Šibenskom zaljevu s rezultatima istraživanja u drugim područjima Jadrana može se zaključiti da su maseni udjeli PAH-ova u sedimentu Šibenskog zaljeva znatno viši od udjela izmjerenih u Tršćanskom zaljevu (Notar i sur., 2001) te u području ušća rijeke Po (Magi i sur., 2002). Guzzella i De Paolis su 2001. godine istraživali policikličke aromatske spojeve u sedimentima uz zapadnu obalu Jadrana, od Trsta pa sve do juga Italije, a izmjerene vrijednosti bile su u rasponu od 27 do 527 μg kg^{-1} što je za dva reda veličine niže od vrijednosti zabilježenih u sedimentima u Šibenskom zaljevu. Maseni udjeli T-PAH-ova određeni u sedimentima Šibenskog zaljeva slične su vrijednostima zabilježenim u području Riječke Luke, u sjevernom dijelu Jadrana, koja se također nalazi pod značajnim antropogenim pritiscima (Bihari i sur., 2006; Alebić-Juretić, 2011).

Dominantni policiklički spojevi u sedimentu na svim postajama u Šibenskom zaljevu bili su BbjFL, FL, P, te MR-302 spojevi. BbjFL bili su najzastupljeniji policiklički aromatski spojevi na postajama SB1, SB2, SB4 SB5, SB1A i SB4A, dok je fluoranten bio najzastupljeniji na postaji SB3 te na postaji smještenoj u području teretne luke Šibenik (postaja SB2A). C1-BNT bili su drugi po zastupljenosti na postaji SB5, a u sedimentu na postaji SB2A drugi po zastupljenosti bili su metil-pireni. Metil-supstituirani izomeri benzofluorantena bili su najzastupljeniji metil-PAH spojevi na svim postajama. Maseni udjeli heterocikličkih spojeva sumpora i kisika bili su mnogo niži od ostalih istraživanih spojeva na svim postajama, osim na SB5, gdje su C1-BNT bili dominantni spojevi u smjesi.

Ukoliko se pogledaju sezonske razlike u masenim udjelima T-PAH-ova i specifičnih grupa PAH-ova uočava se da je na postajama SB1 i SB5 najviši udio T-PAH-ova izmjeren u veljači, na postajama SB2 i SB4 u kolovozu, a na postaji SB3 u listopadu 2013. Za preostale istraživane podskupine PAH-ova također su uočene razlike u sezonskoj raspodjeli između

postaja, pa su tako najviši maseni udjeli piro-PAH-ova u sedimentu na postajama SB1, SB2 i SB3 određeni u listopadu; na postaji SB4 u kolovozu, a na postaji SB5 u veljači 2013. godine. Iz navedenog se može zaključiti da na području Šibenskog zaljeva ne postoji sezonska pravilnost u vrijednostima masenih udjela PAH-ova što može biti i posljedica previsokih udjela policikličkih spojeva zbog čega dolazi do njihovog prijenosa iz dubljih slojeva sedimenta u površinski sloj. Ukoliko se promatra doprinos pojedine podskupine ukupnoj količini policikličkih spojeva uočava se da su relativni udjeli pojedinih podskupina na većini postaja slični bez obzira na razdoblje mjerenja. Postaja na kojoj su uočene sezonske razlike u relativnim udjelima PAH-ova je postaja SB1, gdje je doprinos 16-PAH-ova i piro-PAH-ova ukupnoj količini T-PAH-ova u veljači bio niži u odnosu na vrijednosti u kolovozu i listopadu, a doprinos metil-PAH-ova viši nego u preostala dva razdoblja. Postaja SB1 nalazi se u blizini nautičke marine, pa su povišeni udjeli metil-PAH-ova u veljači vjerojatno posljedica slučajnog izlijevanja nafte i drugih naftnih derivata prilikom održavanja brodova, budući da se većina poslova popravka i održavanja odvija izvan turističke sezone. Na postaji SB3 doprinosi 16 PAH-ova i piro-PAH-ova bili su niži u kolovozu, a doprinos metil-PAH-ova viši nego u preostala dva razdoblja. Za razliku od postaje SB1 na kojoj se većina poslova održavanja odvija u veljači, postaja SB3 smještena je u blizini ribarske luke grada Šibenika gdje je intenzitet aktivnosti najviši u ljetnom periodu kad je, zbog turističke sezone, pojačan intenzitet prometa, kako pomorskog tako i kopnenog. Na postaji SB5 uočene su velike sezonske razlike u doprinosu metil-S-PAH-ova, a kako su metil-S-PAH-ovi karakteristični za PAH smjese u fosilnim gorivima, povećani udio ovih spojeva u kolovozu vjerojatno je posljedica intenzivnijeg pomorskog prometa kroz zaljev u ljetnom razdoblju (Neff, 1979; Page i sur., 1996; Stout i Wang, 2007; Wang i sur., 2007).

5.2.5. Udio PAH-ova s različitim brojem aromatskih prstena (AP) u strukturi

Iz slike 4.2.5. uočava se da su na većini postaja u području priobalja te na svim postajama u području Šibenskog zaljeva dominantni spojevi u smjesi 4-AP i 5-AP PAH-ovi što je karakteristično za smjese nastale u procesima sagorijevanja. Nasuprot tomu, u sedimentima Kaštelanskog zaljeva, 3-AP PAH-ovi bili su drugi po zastupljenosti što upućuje na povišene doprinose petrogenih izvora u odnosu na Šibenski zaljev (Neff, 1979; Lipiatou i sur., 1996; Wakeham i sur., 1996; Baumard i sur., 1998; De Luca i sur., 2004; Lima i sur., 2005).

U području transekta određen je najveći udio 2-AP i 3-AP PAH-ova u ukupnom istraživanom području. Na postaji TS4 2-AP PAH-ovi bili su dominanti spojevi u smjesi dok su na preostalim postajama otvorenog mora (postaje TS2,TS3 i TS5) dominantni spojevi bili 3-AP

PAH-ovi, što upućuje na dominaciju petrogenih izvora na području transekta. Dobiveni rezultati u skladu su s literaturnim podacima prema kojima je veći udio PAH-ova velike molekulske mase karakterističan za sedimente u priobalnim područjima na kojima su pritisci od aktivnosti s kopna izraženiji u odnosu na područja otvorenog mora (Neff, 1979; Lipiatou i sur., 1996; Wakeham i sur., 1996; Baumard i sur., 1998; De Luca i sur., 2004; Lima i sur., 2005).

5.2.6. Prirodni policiklički aromatski spojevi u sedimentu

Reten i perilen su PAH-ovi prirodnog porijekla, ali mogu nastati i u pirolitičkim procesima. Reten je policiklički spoj kojega sintetiziraju više biljke, ali može biti i produkt sagorijevanja biomase pa se povišeni udjeli retena na nekoj lokaciji moraju oprezno tumačiti uzimajući u obzir i druge parametre. Za razliku od retena, omjer masenog udjela perilena i masenog udjela PAH-ova s 5 aromatskih prstena u strukturi često se koristi za razlikovanje PAH-ova pirogenog porijekla od PAH-ova nastalih *in situ* biosintezom (Page i sur., 1999; Tolosa i sur., 2004; Lima i sur., 2005). Pirogeni izvori emitiraju smjese PAH-ova u kojima je maseni udio perilena u smjesi niži od 20% udjela ukupnih PAH-ova s 5 aromatskih prstena, dok je za proces biosinteze karakteristično da je maseni udio perilena u odnosu na maseni udio ukupnih 5-AP PAH-ova u smjesi viši od 20%. Iz rezultata (slika 4.2.6.) je vidljivo da je na većini postaja u istraživanom području udio perilena u odnosu na maseni udio svih 5-AP PAH-ova u smjesi bio niži od 20%, što upućuje na pirogeno porijeklo ovog spoja. Udio perilena na postajama P8 i P10 u priobalju te na postaji TS6 u području transekta bio je znatno viši od 20% udjela 5-AP PAH-ova, pa se može zaključiti da je perilen na ovim postajama nastao izravnom *in-situ* biosintezom, odnosno da je u sedimentima ovog područja povećana biološka aktivnost (Page i sur., 1999).

5.3. Porijeklo PAH-ova u sedimentu srednjeg i južnog Jadrana.

5.3.1. Analiza porijekla onečišćenja primjenom dijagnostičkih omjera

Primjenom dijagnostičkih omjera utvrđeno je pirogeno porijeklo policikličkih aromatskih spojeva na većini postaja u ukupnom istraživanom području.

U području priobalja vrijednosti dijagnostičkih omjera uglavnom su karakteristične za pirogene izvore, pa su tako na postajama P1, P4, P5 i P6 pirogeni izvori dominantni izvori policikličkih spojeva prema pet od ukupno osam istraživanih omjera dok su na preostalim postajama vrijednosti šest od osam istraživanih omjera bile karakteristične za pirogene izvore. Na postaji P7 vrijednost nijednog od osam istraživanih dijagnostičkih omjera nije odgovarala

petrogenim izvorima; na postajama P2 i P4 dva dijagnostička omjera upućivala su na dominaciju petrogenih izvora, a na preostalim postajama petrogeni izvori bili su glavni izvori policikličkih spojeva prema samo jednom dijagnostičkom omjeru. Od ukupno osam vrednovanih omjera, samo omjer ΣPAH/C-PAH uzima u obzir masene udjele alkil-supstituiranih PAH-ova, a s obzirom da vrijednosti ovog omjera upućuju na podjednak doprinos petrogenih i pirogenih izvora u ukupnoj količini PAH-ova na svim postajama osim P2 (petrogeno) i P5 (pirogeno), može se zaključiti da su policiklički aromatski spojevi u sedimentima priobalja porijeklom iz mješovitih, i pirogenih i petrogenih izvora.

U području transekta pirogeni izvori bili su dominantni na postaji TS1 gdje je i u ljetnom i zimskom razdoblju šest omjera upućivalo na pirogeno porijeklo onečišćenja, jedan na petrogeno te jedan omjer na mješovito porijeklo. Na postaji TS2 u zimskom razdoblju, vrijednosti šest omjera upućivale su na pirogeno porijeklo onečišćenja, a u ljetnom razdoblju na ovoj postaji četiri dijagnostička omjera upućivale su na pirogeno, tri na petrogeno, a jedan omjer upućivao je na podjednak doprinos petrogenih i pirogenih izvora. Na postaji TS5 u zimskom razdoblju, pirogeni izvori bili su dominantni izvori policikličkih spojeva prema 5 istraživanih omjera, a u ljetnom razdoblju prema tri. Na postajama TS1 i TS2 veći broj dijagnostičkih omjera upućivao je na pirogeno porijeklo nego na petrogeno, a na preostalim postajama vrijednosti dijagnostičkih omjera uglavnom su upućivale na petrogeno porijeklo policikličkih spojeva. Na većini postaja u području transekta nisu uočene sezonske razlike u porijeklu osim na postaji TS5 na kojoj je većina izračunatih omjera u veljači upućivala na pirogene izvore, a u kolovozu na petrogene.

U području Kaštelanskog zaljeva također je određeno pirogeno porijeklo policikličkih spojeva u sedimentu za šest od ukupno osam istraživanih omjera dok su preostala dva omjera upućivala na petrogeno porijeklo na svim postajama. Omjeri, čije su vrijednosti upućivale na petrogeno porijeklo, su omjeri koju uzimaju u obzir masene udjele karakterističnih skupina policikličkih spojeva te su pouzdaniji od omjera poput A/A+F koji u obzir uzimaju samo masene udjela dvaju spojeva, pa se može zaključiti da policiklički aromatski spojevi u Kaštelanskom zaljevu potječu iz petrogenih i iz pirogenih izvora s tim da je doprinos petrogenih izvora u ukupnoj količini PAH-ova veći od doprinosa pirogenih izvora.

U Šibenskom zaljevu vrijednosti svih istraživanih omjera karakteristične su za PAH-ove iz pirogenih izvora. Na postaji SB1 samo jedan omjer upućivao je na dominaciju petrogenih PAH-ova i to tijekom zimskog razdoblja što je u skladu s pretpostavkom da su povišeni maseni udjeli PAH-ova na ovoj postaji u veljači u odnosu na preostala razdoblja posljedica slučajnog ispuštanja nafte i naftnih derivata prilikom održavanja i popravka brodova.

5.3.2. PCA analiza porijekla onečišćenja

PCA analizom određene se tri glavne komponente koje opisuju 93,62% varijance izvornih podataka. Komponenta PC1 objašnjava najveći udio varijance. Visoki faktorski skorovi PC1 komponente dobiveni su na postajama SB2, SB3, SB4, SB1A, SB4A te na postaji P3. S obzirom na koeficijent linearne regresije (>0,7) komponente PC1 i ulaznih varijabli, odnosno masenih udjela pojedinih spojeva, uočava se jaka pozitivna korelacija komponente PC1 s većinom nesupstituiranih PAH-ova, pa PC1 komponenta ustvari predstavlja pirogeni izvor. PC2 komponenta korelirana je sa spojevima koji su tipični sastojak nesagorene nafte i naftnih derivata, pa se PC2 može pripisati petrogenom izvoru, dok treća ekstrahirana komponenta pozitivno kolerira samo s tri spoja što nije dovoljno da se precizno okarakterizira kao petrogena ili pirogena. Visoki faktorski skorovi za PC2 komponentu utvrđeni su za postaje TS2, TS3, TS4, TS5, SB1, KZ1, KZ2, KZ3, KZ4, P1, P2, P10 i P11, a visoki faktorski skorovi PC3 komponente utvrđeni su na postajama TS1, TS6, SB2A, SB5, P4, P5, P6, P7, P8 i P9.

5.3.3. PMF analiza porijekla onečišćenja

Rezultati PMF analize upućuju na postojanje četiriju glavnih izvora policikličkih spojeva na području srednjeg i južnog Jadrana.

Izvori 1 i 2 emitiraju smjese u kojima dominiraju nesupstituirani policiklički spojevi velike molekulske mase, odnosno spojevi koji sadrže više od tri aromatska prstena u strukturi što je tipičan sastav smjesa policikličkih spojeva porijeklom iz pirogenih izvora (Page i sur., 2006; Wang i sur., 1999; Stout i sur., 2004). Smjesa koju emitira izvor 1 sadržava manje udjele nesupstituiranih PAH-ova te više udjele fenantrena od smjese emitirane iz izvora 2. U smjesama iz obaju izvora dominantni spojevi su benzofluoranteni. Sastav smjese policikličkih spojeva emitiranih iz izvora 1 sličan je sastavu smjese policikličkih ugljikovodika koji nastaju izgaranjem goriva u motorima s unutarnjim sagorijevanjem. Benzofluoranteni, benzo*[a]*piren i benzo*[a]*antracen karakteristični su za smjese koje nastaju izgaranjem benzinskog goriva, dok smjese nastale sagorijevanjem dizelskih goriva obogaćene su fenantrenom, fluorantenom, pirenom i krizenom. U smjesama nastalim izgaranjem dizelskog goriva udio alkiliranih policikličkih spojeva male molekulske mase (2-3 prstena) viši je od udjela nesupstituiranih homologa a smjese sadrže i povišeni udio koronena i alkil-supstituiranih DBT (Wang i sur., 1999). Smjese nastale sagorijevanjem benzinskih goriva sadrže veće udjele naftalena i PAH-ova velike molekulske mase nego smjese nastale sagorijevanjem dizelskog goriva. S obzirom

na navedeno izvor 1 može se pripisati motorima s unutarnjim sagorijevanjem što se odnosi i na dizelske i benzinske motore.

Izvor 2, u kojemu je udio PAH-ova male molekulske mase mnogo manji od udjela PAH-ova velike molekulske mase te u kojemu dominiraju nesupstituirani PAH-ovi, a posebno benzofluoranteni, benzo*[a]*antracen, fluoranten, piren i krizen, odgovara procesima sagorijevanja u visokim pećima (Bdzusek i sur., 2004; Wang i sur., godina; Boonyatumanond i sur., 2006; NIST, 2009; Stout i Emsbo-Mattingly, 2008).

Smjesa koju emitira izvor 3 obogaćena je metil-supstituiranim PAH-ovima te je tipična za petrogene izvore. Usporedbom s podacima iz literature, izvor 3 može se pripisati slučajnom izlijevanju nafte i naftnih derivata, odnosno petrogenim izvorima (Bdzusek i sur., 2004; Wang i sur., godina; Boonyatumanond i sur., 2006; NIST, 2009; Stout i Emsbo-Mattingly, 2008).

U smjesi iz izvora 4 također se uočava povišeni udio metil-supstituiranih policikličkih spojeva te spojeva male molekulske mase. U odnosu na preostala tri izvora, izvor 4 emitira smjese koje sadržavaju povišene udjele fenantrena, antracena, acenaftena i fluorena. Usporedbom s literaturnim podacima, smjesa PAH-ova iz izvora 4 najsličnija je sastavu iskorištenih ulja za podmazivanje i drugih petrokemijskih proizvoda (Khalili i sur., 2005; Bdzusek i sur., 2004; Wang i sur., godina; Boonyatumanond i sur., 2006; NIST, 2009; Stout i Emsbo-Mattingly, 2008).

Ukoliko se promatra doprinos pojedinog izvora po postajama uočava se da su rezultati grupirani po područjima istraživanja. U priobalnom području dominantni izvori su izvor 1 i izvor 4, odnosno smjese policikličkih spojeva u sedimentima priobalja uglavnom su porijeklom iz motora s unutarnjim sagorijevanjem (izvor 1) te iz iskorištenih motornih ulja i drugih petrokemijskih proizvoda (izvor 4). Motori s unutarnjim sagorijevanjem dominantni su izvor PAH-ova na postajama P1, P5, P7, P8, dok je na preostalim postajama u području priobalja dominantan izvor 4. Na postajama P2, P9 i P10 prisutni su policiklički spojevi iz izvora 3, odnosno spojevi koji su u more dospjeli slučajnim izlijevanjem naftnih derivata. Na nijednoj postaji u priobalnom području nije bio zastupljen izvor 2, odnosno policiklički spojevi u sedimentima u priobalnom području nisu posljedica procesa sagorijevanja u visokim pećima.

U područje transekta policiklički aromatski spojevi uglavnom su dospjeli slučajnim izlijevanjem nafte i naftnih derivata (izvor 3). Drugi izvor po važnosti su motori s unutarnjim sagorijevanjem dok je povišeni doprinos izvora 4 uočen samo na postaji TS4. Na postaji TS1, policiklički spojevi porijeklom iz procesa izgaranja u industrijskim pećima bili su zastupljeni u iznosu od 24,67%, dok na preostalim postajama u području transekta nisu zastupljeni

policiklički spojevi iz izvora 2. Povišeni doprinos izvora 2 na postaji TS1, koja se nalazi u području na kojemu nije bila razvijena značajnija industrija, vjerojatno je posljedica sagorijevanja biomase tijekom šumskih požara do kojih učestalo dolazi tijekom ljetnog razdoblja. U 2013. godini zabilježeno je više velikih požara na otoku Braču te na poluotoku Čiovo koji se nalaze u blizini postaje TS1 što potvrđuje navedenu pretpostavku s obzirom da je sastav smjese nastale izgaranjem biomase sličan sastavu smjesa koje nastaju sagorijevanjem koksa i drugih krutih fosilnih goriva (Khalili i sur., 1995; Yunker i sur., 2002). U Kaštelanskom zaljevu dominantni izvori policikličkih spojeva su petrogeni izvori odnosno izvori 3 i 4. Odbačena ulja i petrokemijski proizvodi s vrijednošću doprinosa u rasponu od 72 – 88% dominantni su izvor policikličkih spojeva na svim postajama bez obzira na razdoblje promatranja. Doprinos slučajnog izlijevanja nafte i naftnih derivata ukupnom udjelu policikličkih spojeva u Kaštelanskom zaljevu iznosio je od 0 - 27%. Obje ekstremne vrijednosti doprinosa izvora 3 zabilježene su na postaji KZ3. U zimskom razdoblju izvor 3 drugi je po doprinosu policikličkih spojeva na postaji KZ3, dok su u jesenskom razdoblju, nakon turističke sezone, motori s unutarnjim sagorijevanjem (izvor 1) drugi po zastupljenosti. Na preostalim postajama, doprinos izvora 1 bio je niži od 10%.

U Šibenskom zaljevu uočava se velik doprinos izvora 2 ukupnoj količini policikličkih spojeva, posebno u zimskom razdoblju kada je na postaji SB5 čak 95% ukupne količine policikličkih aromatskih spojeva u sedimentu porijeklom iz tog izvora. Na preostalim postajama u zaljevu također se uočava dominacija izvora 2 u zimskom razdoblju s vrijednošću doprinosa većom od 50%. Doprinos izvora 2 ukupnoj količini policikličkih spojeva na postaji SB1 bio je neznatan u zimskom razdoblju (2,46%). Na ovoj postaji uočen je i najviši doprinos izvora 4 u odnosu na preostale postaje što je u skladu s pretpostavkom da su aktivnosti vezane uz održavanje i popravak plovila na ovoj postaji značajan izvor policikličkih spojeva. Udio izvora 2 na postajama u Šibenskom zaljevu bio je niži u listopadu nego u veljači na svim postajama osim na SB3 gdje je doprinos izvora 2 bio približno jednak u oba razdoblja. Na području Šibenskog zaljeva doprinos motora s unutarnjim sagorijevanjem (izvor 1) ukupnom udjelu policikličkih spojeva bio je u rasponu od 0 - 48%. Najveći doprinos izvora 1 uočen je na postaji SB1 u listopadu (50%), a najmanji na postaji SB5 koja je najudaljenija od obala. Doprinos motora s unutarnjim sagorijevanjem iznosio je 0% i na postaji smještenoj u samoj nautičkoj marini (SB1A), što je u suprotnosti s očekivanim rezultatima kao i rezultatima dobivenim za postaju SB1 u listopadu.

5.4. Toksičnost policikličkih aromatskih spojeva u sedimentima Jadrana

Rezultati procjene okolišnog rizika u sedimentima na postajama u području priobalja pokazuju da su na postajama P3 i P9 maseni udjeli ukupnih PAH-ova bili iznad TEL vrijednosti, odnosno viši od 10-tog percentila vrijednosti masenog udjela T-PAH-ova u sedimentu pri kojoj je uočeno da dolazi do negativnih utjecaja na žive organizme, a niži od medijana (50-ti percentil) vrijednosti T-PAH-ova pri kojoj je uočeno da dolazi do štetnih utjecaja na žive organizme. Na postaji P11 maseni udjeli dvaju PAH spojeva, acenaftena i naftalena, bili su viši od TEL, a niži od PEL vrijednosti, dok su na preostalim postajama u području priobalja maseni udjeli svih uspoređivanih spojeva bili ispod TEL vrijednosti. S obzirom na ERL i ERM kriterije, vrijednosti masenih udjela svih uspoređivanih spojeva bile su niže od ERL vrijednosti. U području transekta, prosječne vrijednosti masenih udjela pojedinih PAH-ova i ukupnih PAH-ova bile su niže i od TEL i od ERL vrijednosti na svim postajama.

U sedimentima Kaštelanskog zaljeva prosječne vrijednosti T-PAH bile su više od TEL vrijednosti na postaji KZ1 i KZ3. Na postaji KZ3 vrijednosti masenih udjela za još četiri spoja (acenaften, fenantren, krizen i fluoranten) bile su više od TEL, a niže od PEL vrijednosti, dok su na preostalim postajama vrijednosti svih uspoređivanih spojeva bile niže od TEL vrijednosti. S obzirom na ERL/ERM kriterij, prosječna vrijednost masenog udjela fluorena na postaji KZ3 bila je viša od ERL vrijednosti, dok su na preostalim postajama vrijednosti masenih udjela PAH-ova bile niže od ERL vrijednosti za sve uspoređivane spojeve.

U Šibenskom zaljevu je na svakoj postaji bar jedna od vrijednosti masenih udjela uspoređivanih PAH-ova bila viša od PEL vrijednosti. Najveća potencijalna toksičnost sedimenta utvrđena je na postaji SB4A, gdje su vrijednosti za 10 od ukupno 14 uspoređivanih spojeva (bile više od PEL vrijednosti, a zatim na postajama SB4 i SB1A. Vrijednosti acenaftena i naftalena bile su niže od TEL vrijednosti na pojedinim postajama, dok su vrijednosti masenih udjela za preostale spojeve bile više od TEL, odnosno PEL vrijednosti. S obzirom na navedeni kriterij, najlošije stanje sedimenta uočeno je na postajama u blizini bivše tvornice TEF te u području marine, a najbolje na postaji SB2 na ulazu u teretnu luku Šibenik. Vrijednosti masenih udjela BbFL bile su više od ERM vrijednosti na postajama SB4, SB4A i SB1A, dok su na postaji SB4A vrijednosti T-PAH-ova bile više od ERM vrijednosti. S obzirom da su kriteriji za procjenu kvalitete sedimenta koje preporuča OSPAR komisija razvijeni iz ERL i ERM kriterija na način da se vrijednosti više od ERL smatraju opasnim za žive organizme, rezultati usporedbe slični su kao i za dva dosadašnja kriterija prema kojima

su policiklički spojevi u sedimentima Šibenskog zaljeva prisutni u količinama koje predstavljaju rizik za okoliš, odnosno onim količinama pri kojima do štetnih utjecaja na zdravlje organizama dolazi u više od 50 % slučajeva.

5.5. Odnos fizikalno - kemijskih svojstava sedimenta i masenih udjela PAH-ova u sedimentu

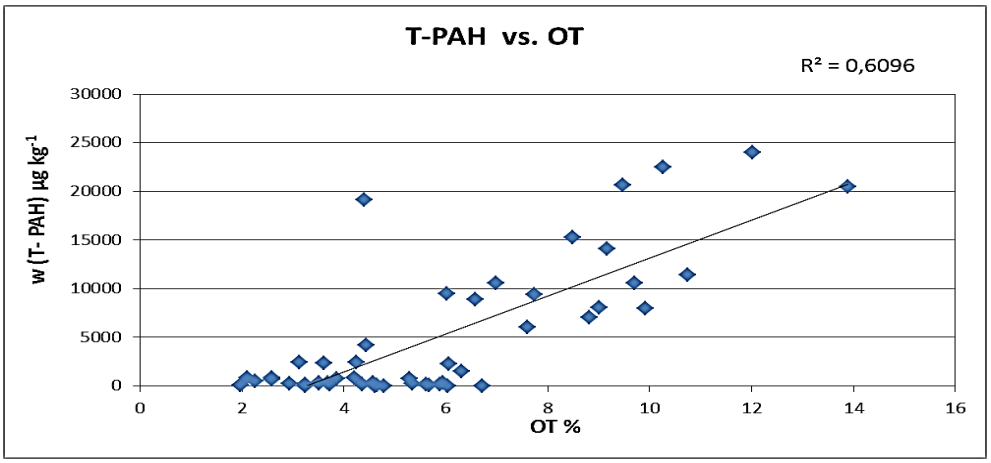
Linearnom regresijskom analizom sadržaja OT i pojedinih skupina PAH-ova na ukupno istraživanom području ustanovljena je statistički značajna korelacija između udjela OT i masenog udjela T-PAH-ova, 16-PAH-ova, piro-PAH-ova, metil-PAH-ova i O-PAH-ova (suma nesupstituiranih i metil-supstituiranih O-PAH-ova) s vrijednošću faktora determinacije R^2 u rasponu od 0,5488 do 0,6139 (tablica 5.5.1.), dok je za S-PAH (suma nesupstituiranih i metil-supstituiranih S-PAH-ova) uočena slabija korelacija s udjelom OT (R^2 = 0,3087). Regresijskom analizom sadržaja OT i skupina PAH-ova na pojedinom području nije ustanovljena statistički značajna korelacija (dodatak 5.).

U tablici 5.5.1 prikazane su vrijednosti faktora determinacije (R^2) jakosti veze OT i TOC-a i masenih udjela PAH-ova na ukupno istraživanom području.

Tablica 5.5.1 Vrijednosti faktora determinacije (R^2) jakosti veze OT i TOC-a i masenih udjela različitih grupa PAH-ova u sedimentu za ukupno istraživano područje.

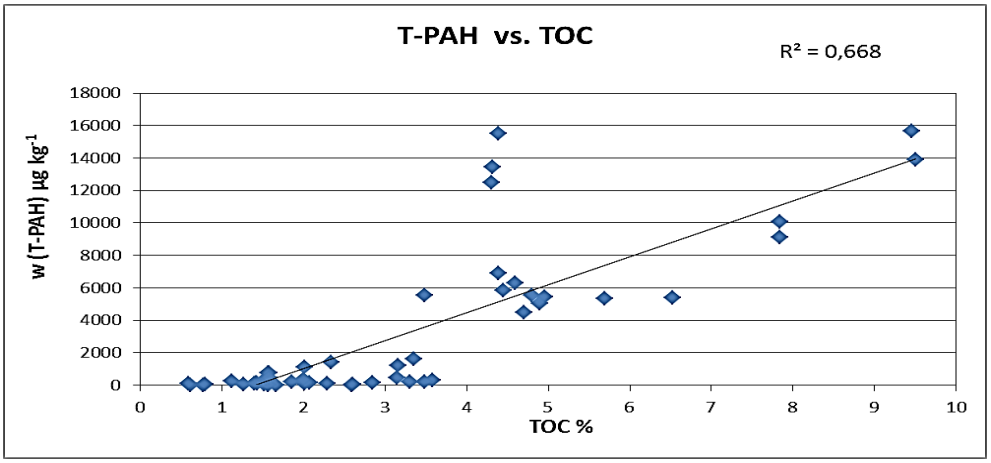
	T-PAH	**EPA 16-PAH**	**Piro-PAH**	**Me-PAH**	**S-PAH**	**O-PAH**
	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2
OT	0,6096	0,6139	0,5984	0,5488	0,3087	0,5770
TOC	0,6843	0,6680	0,6589	0,6631	0,4260	0,5855

Na slici 5.5.1 grafički je prikazan odnos udjela OT i T-PAH-ova u sedimentu na ukupno istraživanom području. Grafički prikazi odnosa OT i preostalih skupina PAH-ova nalaze se u prilozima (dodatak 7.)



Slika 5.5.1.Ovisnost masenog udjela T-PAH-ova i udjela OT (%) u sedimentu na ukupno istraživanom području.

Linearnom regresijskom analizom odnosa TOC-a i masenih udjela karakterističnih skupina PAH-ova na postajama u ukupno istraživanom području ustanovljena je statistički značajna korelacija između udjela TOC-a u sedimentu i masenih udjela T-PAH-ova, 16-PAH-ova, piro-PAH-ova, metil-PAH-ova s vrijednošću faktora determinacije R^2 od 0,587 do 0,684 dok je za S-PAH-ove utvrđena slabija korelacija s udjelom TOC-a s vrijednošću faktora determinacije R^2 = 0,426. Na slici 5.5.2. grafički je prikazan odnos masenog udjela T-PAH-ova i TOC-a u sedimentu na ukupno istraživanom području. Grafički prikaz odnosa TOC-a i preostalih istraživanih skupina PAH-ova u sedimentu na ukupno istraživanom području nalaze se u prilozima (dodatak 8.).



Slika 5.5.2. Odnos masenog udjela T-PAH-ova i udjela TOC-a (%) u sedimentu na ukupno istraživanom području.

Istraživanjem odnosa TOC-a i masenih udjela navedenih grupa PAH-ova na pojedinom području ustanovljena je statistički značajna korelacija između masenih udjela T-PAH-ova i TOC-a u području Kaštelanskog zaljeva dok na preostalim područjima nije uočena značajnija statistička korelacija, odnosno vrijednosti faktora determinacije R^2 bile su niže od 0,2. (dodatak 6.)

Prikazani rezultati upućuju na uglavnom antropogeno porijeklo TOC-a i organske tvari budući da su područja s većim sadržajem TOC-a i OT sadržavala i veće udjele PAH-ova.

Linearnom regresijskom analizom odnosa masenih udjela istraživanih skupina PAH-ova i udjela pojedine granulometrijske frakcije utvrđeno je da ne postoji linearna korelacija između masenih udjela policikličkih spojeva u sedimentu i veličine čestica sedimenta (dodatak 9).

§ 6. ZAKLJUČAK

- Istraživanjem fizikalno-kemijskih svojstava sedimenta utvrđeno je da čestice veličine mulja prevladavaju u priobalnim područjima, dok u sedimentu na postajama transekta prevladavaju krupnije čestice. Vjerojatni uzrok ovakvoj prostornoj raspodjeli je što se priobalna područja nalaze pod većim utjecajem kopnenih aktivnosti nego područje transekta, a većem sadržaju čestica mulja u sedimentu priobalnog područja doprinose i riječni donosi sitno-zrnatog materijala porijeklom s kopna.
- Najviši maseni udjeli TOC-a i organske tvari ustanovljeni su u sedimentima Šibenskog zaljeva gdje su utvrđeni i najviši antropogeni pritisci te najviši maseni udjeli PAH-ova u sedimentu. Ovi rezultati nisu u skladu s pretpostavkama da nema razlike u sadržaju TOC-a i OT između različitih područja kao ni s pretpostavkom da nema razlike u granulometrijskom sastav sedimenta između različitih područja.
- Maseni udjeli PAH-ova u sedimentima istraživanog područja bili su u rasponu od 14,98 μg kg^{-1}, koliko je izmjereno u kolovozu na postaji TS2 u području otvorenog mora, do 23970,92 μg kg^{-1}, koliko je izmjereno na postaji SB4A u Šibenskom zaljevu. Vrijednosti masenih udjela policikličkih spojeva na postajama u području priobalja u skladu su s rasponima masenih udjela zabilježenim u priobalnim područjima Sredozemnog mora koja se nalaze pod umjerenim antropološkim pritiscima, a značajno niža od vrijednosti zabilježenih u industrijaliziranim i urbaniziranim područjima kao što su velike luke u Sredozemnom moru. Vrijednosti masenih udjela policikličkih spojeva u sedimentima u području transekta odgovaraju vrijednostima izmjerenim u sedimentima otvorenog mora u Sredozemnom moru i drugim svjetskim morima, te su u skladu s dosadašnjim istraživanjima prema kojima su sedimenti u priobalju opterećeniji onečišćivalima od sedimenata otvorenog mora, pa je hipoteza da nema razlike u sastavu i količini smjese PAH-ova na različitim lokacijama odbačena.
- Vrijednosti masenih udjela PAH-ova u Kaštelanskom zaljevu općenito su slične vrijednostima zabilježenim u priobalju, pa se oba ova područja mogu opisati kao područja s umjerenim stupnjem onečišćenja, osim postaja P3, P9 i KZ3 na kojima je maseni udio T-PAH-ova bio viši od 2000 μg kg^{-1} što odgovara visokom stupnju onečišćenja. U području Šibenskog zaljeva izmjerene su najviše vrijednosti masenih udjela policikličkih spojeva, a vrlo visoki stupanj onečišćenja (>5000 μg kg^{-1}) utvrđen je na svim istraživanim

postajama, pa se čitavo područje Šibenskog zaljeva može smatrati „vrućom točkom“ s obzirom na onečišćenje PAH-ovima.

- Rezultati istraživanja pokazuju da su maseni udjeli policikličkih spojeva u sedimentu najviši u priobalju u blizini područja na kojima su i antropogeni pritisci najizraženiji te da opadaju udaljavanjem od obale čime nije potvrđena hipoteza da nema razlike u masenim udjelima PAH-ova na različitim područjima.
- Istraživanjem je utvrđeno da su piro-PAH-ovi dominantni policiklički spojevi u sedimentu na svim postajama u priobalju osim na P2 i P9, dok su sedimenti u području transekta obogaćeni metil-supstituiranim PAH-ovima. Usporedbom sastava smjese policikličkih spojeva u sedimentima na ukupno istraživanom području može se zaključiti da je sastav smjese u sedimentima u području priobalja sličan sastavu PAH smjesa u sedimentima u području Šibenskog zaljeva. Područje Kaštelanskog zaljeva najviše se razlikuje od preostala tri područja budući da su na svim postajama dominantni spojevi u sedimentu bili alkil-supstituirani PAH-ovi te da je relativni udio heterocikličkih spojeva kisika i sumpora u sedimentima Kaštelanskog zaljeva povišen u odnosu na preostala tri područja.
- Od pojedinačnih spojeva na većini istraživanih postaja u priobalnom području i području Šibenskog zaljeva dominantni spojevi u smjesi bili su benzofluoranteni, pireni, fluoranteni, BaP, naftoFL te frakcija Mr-302, dok su u području Kaštelanskog zaljeva dominantni spojevi u sedimentu na svim postajama bili C3-K, C1-P i C-FEN. U području transekta dominantni spojevi u smjesi bili su BFL, Mr-302 i metil-supstituirani fenantreni. Postavljena hipoteza da nema razlike u sastavu smjese policikličkih spojeva između različitih postaja nije potvrđena.
- Praćenjem sezonskih promjena u masenim udjelima PAH-ova uočene su razlike u količini i sastavu smjese policikličkih spojeva u sedimentu u različitim razdobljima mjerenja, ali se te razlike u području Šibenskog i Kaštelanskog zaljeva ne mogu smatrati sezonskim promjenama budući da su na nekim postajama maseni udjeli povišeni u toplijem dijelu godine, a na drugim u hladnijem. Za razliku od područja zaljeva, maseni udjeli policikličkih spojeva u sedimentu na području transekta bili su viši u hladnijem dijelu godine, no s obzirom da su svi uzorci sedimenta uzeti uz pomoć grabila te da su uzeti samo dva puta, uočene razlike ne mogu se smatrati sezonskim promjenama u masenim udjelima policikličkih spojeva u sedimentu u području transekta. Za praćenje vremenskih promjena u masenim udjelima PAH-ova u sedimentu, istraživanje je potrebno provesti

tijekom duljeg vremenskog razdoblja, a uzorke bi trebalo uzimati uz pomoć gravitacijskog korera koji omogućava preciznije uzorkovanje slojeva sedimenta različite starosti.

- S obzirom na odnos masenog udjela perilena prema masenom udjelu PAH-ova s pet aromatskih prstena u strukturi može se zaključiti da je na postajama P8, P10 te TS6 povećana biološka aktivnost u sedimentu.
- Istraživanjem porijekla policikličkih spojeva primjenom dijagnostičkih omjera utvrđeno je pretežno pirogeno porijeklo onečišćenja u području priobalja i Šibenskog zaljeva. U Kaštelanskom zaljevu pojedini omjeri upućivali su na pirogeno, a pojedini na petrogeno porijeklo onečišćenja, dok su na području transekta dijagnostički omjeri upućivali uglavnom na petrogeno ili mješovito porijeklo. Od svih istraživanih omjera jedino C-PAH/PAH omjer uzima u obzir sve istraživane spojeve, a s obzirom na vrijednosti ovog omjera može se zaključiti da policiklički spojevi u sedimentima Šibenskog zaljeva potječu iz pirogenih izvora a da su za područje priobalja jednako važni pirogeni i petrogeni izvori. Na postajama u Kaštelanskom zaljevu i području transekta dominantni su petrogeni izvori.
- Primjenom PMF analize za određivanje porijekla identificirana su četiri izvora policikličkih aromatskih spojeva: izvor 1 koji emitira smjese slične onima koje nastaju u motorima s unutarnjim sagorijevanjem, a prisutan je na svim područjima, dok drugi pirogeni izvor, izvor 2, emitira smjese sastavom slične onima koje nastaju sagorijevanjem koksa ili biomase, a prisutan je samo na području Šibenskog zaljeva. Dominacija petrogenih izvora utvrđena je na području transekta (izvor 3) te na području Kaštelanskog zaljeva (izvor 4) pa se može zaključiti da su rezultati PMF analize u skladu s rezultatima o porijeklu onečišćenja dobiveni primjenom dijagnostičkih omjera.
- Rezultati PCA analize upućuju da se 75,27% varijance podataka može opisati faktorom 1. Iz grafičkog prikaza rezultata vidljivo je da komponenta PC1 snažno kolerira s PAH spojevima karakterističnim za pirogene izvore kao i to da se njome mogu opisati postaje u Šibenskom zaljevu, pa se može zaključiti da PC1 predstavlja pirogeni izvor što je u skladu s rezultatima dijagnostičkih omjera i PMF analize. Analizom glavnih komponenti ekstrahirane su još dvije komponente koje zajedno s PC1 objašnjavaju 93,62% varijance izvornih podataka. PC2 snažno kolerira s naftalenom i alkil-naftalenima, pa se može smatrati petrogenim izvorom, dok PC3 komponenta snažno kolerira samo s tri spoja: DBA, perilen i DBT, pa se ne može pripisati nijednom od izvora. Visoki skorovi PC1 komponente dobiveni su isključivo za postaje u Šibenskom zaljevu, osim za postaju SB1 i

SB5, dok su najviši skorovi PC2 komponente uočeni na postajama transekta te postajama u Kaštelanskom zaljevu.

- Usporedbom rezultata o porijeklu, dobivenih trima različitim metodama, potvrđena je hipoteza da nema razlike između rezultata o porijeklu PAH-ova dobivenih primjenom dijagnostičkih omjera od rezultata o porijeklu dobivenih PCA analizom i primjenom PMF modela. Rezultati također pokazuju da je od sve tri korištene metode, PMF analiza pouzdan alat za određivanje porijekla onečišćenja na nekoj lokaciji, a kojom se mogu dobiti detaljne informacije o sastavu smjese koju emitira pojedini izvor te doprinosu tog izvora u ukupnoj količini PAH-ova na nekoj lokaciji. PMF analizom moguće je dobiti detaljnije informacije o porijeklu onečišćenja nego primjenom dijagnostičkih omjera te PCA analizom. Pouzdanost PMF modela ovisi o broju uzoraka, pa bi se daljnjim istraživanjem policikličkih spojeva na istraživanim područjima mogle dobiti preciznije informacije o porijeklu koje se mogu iskoristiti u svrhu prostornog planiranja na nekom priobalnom području.
- Primjenom kriterija za procjenu toksičnosti sedimenta utvrđeno je da na području Šibenskog zaljeva postoji visoki rizik za zdravlje živih organizama s obzirom na onečišćenje policikličkim spojevima. Na preostalim područjima vrijednosti masenih udjela uspoređivanih spojeva u sedimentu bile su niže od vrijednosti koje predstavljaju rizik za zdravlje ekosustava čime je djelomično potvrđena pretpostavka da maseni udjeli policikličkih spojeva u sedimentu srednjeg i južnog Jadrana ne predstavljaju rizik za zdravlje morskih organizama.
- Istraživanjem povezanosti fizikalno-kemijskih karakteristika sedimenta i masenih udjela pojedinih skupina PAH-ova utvrđena je statistički značajna korelacija organske tvari i T-PAH-ova, piro-PAH-ova, metil-PAH-ova i O-PAH-ova dok je između OT i S-PAH-ova utvrđena slabija povezanost. Slični rezultati dobiveni su i linearnom regresijskom analizom sadržaja TOC-a i masenih udjela pojedinih PAH-ova: za sve istraživane grupe osim S-PAH-ove uočava se statistički značajna povezanost sa sadržajem TOC-a, što je u suprotnosti s pretpostavkom da ne postoji statistički značajna korelacija između masenih udjela različitih grupa PAH-ova i udjela TOC-a i OT-a u sedimentu. Ovi rezultati također sugeriraju na antropogeno porijeklo OT i TOC-a na području Šibenskog zaljeva.

  Linearnom regresijskom analizom sadržaja čestica različite veličine i masenih udjela PAH-ova u sedimentu potvrđena je hipoteza da ne postoji korelacija između masenih udjela PAH-ova i veličine čestica sedimenta. Uzrok ovomu je što su istraživani spojevi

antropogenog porijekla, pa njihov maseni udio najviše ovisi o intenzitetu i vrsti antropogenih aktivnosti na nekom području

§ 7. LITERATURA:

1. Alebic-Juretic, A. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments from the Rijeka Bay area, Northern Adriatic, Croatia. Mar. Pollut. Bull., 62: 863–869.
2. Arias, A.H., Vazquez-Botello, A., Tombessi, N., Ponce-Velez, G., H. Freije & J. Marcovecchio. 2010. Presence, distribution and origins of polycyclic aromatic hyrocarbons (PAHs) in sediments from Bahia Blanca estuary, Argentina. Environ. Monit. Assess., 160: 301-304.
3. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1990b. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. ATSDR/TP-90-20.
4. Baumard, P., H. Budzinski & P. Garrigues. 1998b. PAHs in Arcachon bay, France. Origin and biomonitoring with caged organisms. Mar. Pollut. Bull., 36: 577–586.
5. Baumard, P., Budziniski, H., Garrigues, P., H. Dizer & P.D. Hansen. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the western Baltic Sea: Occurrence, bioavailability and seasonal variations. Mar. Environ. Res., 47: 17–47.
6. Bdzusek, P. A., Christensen, E. R., A. Li & Q. Zuo. 2004. Source apportionment of sediment PAH sin lake Calumet, Chicago: Application of factor analyses with nonnegative constraints. Envioron. Sci. Technol., 38: 97-103.
7. Behymer, T. D. & R. A. Hites. 1985. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. Environ. Sci. Technol., 19: 1004–1006.
8. Bentlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., J. Bellocqo & P.H. Garrigues. 1997. Distribution and suorces of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. Mar. Pollut. Bull., 34: 298-305.
9. Bertolotto, R. M., Ghioni, F., Frignani, M., Alvarado-Agilar, D., Belluci, L. G., Cuneo, C., M. R. Picca & E. Gollo. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial coastal sediment of the Ligurian Sea. Mar. Pollut. Bull., 46: 903-917.
10. Bihari, N., Fafandel, M., B. Hamer & B. Kralj-Bilen. 2006. PAH content, toxicity and genotoxicity of coastal marine sediments from the Rovinj area, Northern Adriatic, Croatia. Sci. Total. Environ., 366(2-3): 602-611.
11. Bjørseth, A., G. Lunde & A. Lindskog. 1979. Long-range Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Atmos. Environ., 13: 45-53.
12. Bjørseth, A. 1983. Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Marcel Dekker (Publ.), New York, NY, 727 p
13. Bjørseth, A. & T. Ramdhal. 1985. Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Vol. 2. Marcel Dekker (Publ.), New York, NY, 416 p.
14. Boetius A., Scheibe, S., A. Tselepides & H. Thiel. 1996. Microbial biomass and activities in deep sea sediments of the Eastern Mediterranean: trenches as benthic hotspots. Dees-Sea Res. I 104: 299-307.

15. Bogner, D. 2001. Površinski sedimenti i sedimentacija na dijelu sjevernojadranskog hrvatskog šelfa. Doktorska Disertacija. Sveučilište u Zagrebu, 203 pp.
16. Boonyatumanond, R., Wattayakorn, G., A. Togo & H. Takada. 2006. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. Mar. Pollut. Bull., 52(8): 942-956.
17. Brion, D. & E. Pelletier. 2005. Modelling PAH's absorption and sequestration in freshwater and marine sediments. Chemosphere., 61: 867-876.
18. Broman, D., Colmsjo, A., Ganning, B., C. Naf & Y. Zebuhr. 1988. A multi-sediment-trap study on the temporal and spatial variability of polycyclic aromatic hydrocarbons and lead in an anthropogenic influenced archipelago. Environ. Sci.Technol., 22: 1219–1234.
19. Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., C. Pierard & P. Garrigues. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. Mar. Chem., 58: 85-97.
20. Burton, G. A. Jr. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. Limnology, 3: 65-75.
21. Buscail, R., R. Pocklington & C. Germain. 1995. Seasonal variability of the organic matter in a sedimentary coastal environment: suorces, degradation and accumulation (continental shelf of th Gulf of Lions-northwestern Mediterranean Sea). Cont. Shelf. Res., 15: 834-869.
22. Canadian Council of Ministers of the Environment-CCME. 2001. Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of Aquatic Life. Pubblication No. 1299; ISBN 1-896997-34-1.
23. Cao, Q., H. Wang & G. Chen. 2011. Source apportionment of PAHs using two mathematical models for Mangrove sediments in Shantou Coastal Zone, China. Estuar. Coast., 34: 950-960
24. Cardellicchio, N., Buccolieri, A., Giandomenico, S., Lopez, L., F. Pizzulli & L. Spada. 2007. Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo inTaranto (Ionian Sea, Southern Italy). Mar. Pollut. Bull., 55 (10–12): 451–458.
25. Cincinelli, A., Stortini, A. M., Perugini, M., L. Checchini & L. Lepri. 2001. Organic pollutants) in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn – (Tyrrhenian Sea). Mar. Chem., 76: 77-98.
26. Colombo, J. C., Barreda, A., Bilos, C., Cappelletti, N., Migoya, M. C., Demichelis, S., et al. (2005). Oil spill in the Río de la Plata estuary, Argentina: 1. Biogeochemical assessment of waters, sediments, soils and biota. Environ. Pollut., 134: 277–289.
27. Commission regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs.
28. Dachs, J., Bayona, J. M., Fowler, S. W., J.-C.Miquel & J. Albaige´s. 1996.Vertical fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in the western Alboran Sea (Southwestern Mediterranean). Mar. Chem., 52: 75–86

29. Dachs, J., Bayona, J.M., C. Raoux & J. Albaige´s. 1997. Spatial, vertical distribution and budget of polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean seawater. Environ. Sci. Technol., 31: 682–688.

30. Dachs, J., Bayona, J.M., I.Ittekkot & J.Albaige´s. 1999. Monsoon-driven vertical fluxes of organic pollutants in the western Arabian Sea. Environ. Sci. Technol., 33: 3949–3956

31. Danovaro, R. & M. Fabiano. 1997. Seasonal changes in quality and quantity of food available for benthic suspension feeders in the Golfo Marconi (North-western Mediterranean). Coast. Shelf. Sci 44: 723-736.

32. D' Adamo, R., Pelosi, S., P. Trotta & G. Sansone. 1997. Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms. Mar. Chem., 56: 45-49.

33. De Luca, G., Furesi, A., Leardi, R., Micera, G., Panzanelli, A., P.C. Piu & G. Sanna. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Tores Harbor (Northern Sardinia, Italy). Mar. Chem., 86: 15-32.

34. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliaments and of the Council.

35. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.

36. Dujmov, J., P. Sučević & M. Tonković. 1994. Ratio between PAH content in fish-striped mullet and sediments in the Eastern Adriatic Sea. Toxicol. Environ. Chem., 46: 73-80.

37. Ehrenhauser, F.S. 2015. PAH and IUPAC Nomenclature. Polycyclic Aromatic Compounds 3. 161-176.

38. Eisler, R. 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review. Biological Report, Publication No. 85. Contaminant Hazard Reviews Report No. 11. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center, Laurel, MD.

39. El Nemr, A., Khaled, A., El-Sikaily, A., T. O. Said & A. M. A. Abd-Allah. 2006. Distribution and suorces of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface sediments of the Suez Golf. Environ. Monit. Assess., 118 (1): 89-112.

40. Fabiano, M. & R. Danovaro. 1994. Composition of organic matter in sediments facing a river estuary (Tyrrhenian Sea): relationship with bacteria and microphytobenthic biomass. Hydrobiologia 277: 71-84.

41. Fang, G.-C., Wu, Y.-S., J-C. Chen & T-T. Ho. 2006. Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulates at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004–2005. Sci. Total Environ., 36: 729-738.

42. Fattore, E., Benfenati, E., Mariani, G., Cools, E., G. Vezzoli & R. Fanelli. 1997. Analysis of organic micropollutants in sediment samples of the Venice Lagoon, Italy. Water Air Soil Pollut., 99: 237-244.

43. Folk, R. L. 1954. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. J.Geol., 62: 344-356.

44. Folk, R. L. & W. C. Ward, 1957. Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters. J.Sedimen. Petrol., 27: 3-26.

45. Francioni, E., Wagener, A. de L. R., Scofield, A. L., M. H. Depledge & B. Cavalier . 2007. Evaluation of the mussel Perna Perna as a biomonitor of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and effects. Mar. Pollut. Bull., 54: 329-338.

46. Gogou, A., I. Bouloubassi & E. G. Stephanou. 2000. Marine organic geochemistry of theEastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. Mar. Chem., 68: 265-282.

47. Gschwend, P. M. & R. A. Hites. 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. Geochim. Cosmochim. Acta, 45: 2359-2367.

48. Gui-Peng, Y., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. Environ. Pollut., 108: 163–171.

49. Guzzella, L. & A. De Paolis. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Adriatic Sea. Mar. Pollut. Bull., 28 (3): 159–164.

50. Heath, E., Ogrinc, N., J. Faganeli & S. Covelli. 2006. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). Water Air Soil Pollut., Focus 6 (5-6): 605-614.

51. Harrison, R. M., R. Perry, & R. A. Wellings. 1975. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Raw, Potable and Waste Waters. Water. Res., 9: 331-346.

52. Herbes, S. E. & L. R. Schwall. 1978. Microbial transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in pristine and petroleu-contaminated seddiment. Appl. Eviron. Microb., 35: 306-316.

53. Hites, R. A., Laflamme, R. E., Windsor, J. G., Jr., J.W. Farrington & W. G. Deuser. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, USA). Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 873-878.

54. IARC (International Agency for Research on Cancer), 1983. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 32. Lyon, France.

55. IARC (International Agency for Research on Cancer), 1987. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans Suppl. 7, Lyon, France.

56. Ibrahim, M. B. M. 2004. Levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Gulf of Suez. Mar. Pollut. Bull., 49: 356-367.

57. Iqbal, J., E. B. Overton & D. Gisclair. 2008. Sources of polyaromatic hydrocarbons in Luisiana rivers and coastal environments: Principal component analyses. Environ. Forensics., 9: 310-319.

58. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). 1998. Nomenclature of fused ring and bridged fused ring systems, Recommendations. Pure Appl. Chem., 70: 143-216.

59. Khalili, N. R., P. A. Scheff & T. M. Holsen. 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. Atmos. Environ., 29: 533-542.

60. Kawamura, K. & I. Suzuki. 1994. Ice core record of polycyclic aromatic hydrocarbons over the past 400 years. Naturwissenschaften, 81: 502-505.

61. Kennicut II, M. C., McDonald, T. J., G. J. Denoux & S. J. McDonald. 1992. Hydrocarbon contamination on the Antarctic Peninsula: I. Arthur harbour-subtidal sediments. Marine Pollut. Bull., 24: 499-506.

62. Korfmacher, W. A., Wehry, E. L., G. Mamantov & D. F. S. Natusch. 1980. Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-absorbed in coal fly ash. Environ. Sci.Technol., 14: 1094-1099.

63. Krahn, M. M., L. D. Rhodes, M. S. Myers, L. K. Moore, W. D. MacLeod & D. C. Malins. 1986. Associations between metabolites of aromatic compounds in Bile and the Occurrence of Hepatic Lesions in English Sole (Parophrys vetulus) from Puget Sound, Washington. Arch. Environ. Contain. Toxicol., 15: 61-67.

64. Kuo, L.-J., Louchouarn, P., Herbert, B. E., Brandenberger, J. M., T. L.Wade & E. Crecelius. 2011. Combustion-derived substances in deep basins of Puget Sound: historical inputs from fossil fuel and biomass combustion. Environ. Pollut., 159: 983-990.

65. Laflamme, R. E., & R. A. Hites. 1979. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 289–303.

66. Lang, Y. Yang, X., Wang, H., W. Yang & G. Li 2013. Diagnosti ratios and positive matrix factorisation to identify potential sources of PAHs in sediments of Rizhao offshore, China. Polycycl Aromat. Comp., 33(2): 161-172.

67. Law, R. J. & J. L. Biscaya. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. Mar. Pollut. Bull., 29: 235-241.

68. Lima, A. L., J. W. Farrington & C. M. Reddy. 2005. Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment – a review. Environ. Forensics, 6: 109–131.

69. Lin, T., Hu, L., Guo, Z., Qin, Y., Yang, Z., G. Zhang & M. Zheng. 2011. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sedimenta of the Bohai and Yellow Seas in East Asia. J.Geophys. Res., 116: D23305, DOI:10.1029/2011JD015722.

70. Lin, T., Qin, Y., Zhen, B., Li, Y., Y. Chen & Z. Guo. 2013. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Dahuofang Reservoir, Northeast China. Environ. Monit. Assess., 185: 945-953.

71. Lipiatou, E., J. C. Marty & A. Saliot. 1993. Sediment trap fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. Mar. Chem., 44: 43–54.

72. Lipiatou, E., Tolosa, I., Simo, R., Bouloubassi, I., Dachs, J., Marti S., Sicre M.-A., Bayona, J. M., Grimalt, J. O., A. Salliot & J. Albaiges. 1997. Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean sea. Deep-Sea Res., 44: 881-905.

73. Long, E. R., Macdonald, D. D., S.L. Smith & F. D. Calder. 1995. Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environ. Manage., 19: 81–97.

74. Lu, P. Y., Metcalfe, R. L., N. Plummer & D. Mandel. 1977. The Environmental Fate of Three Carcinogens, Benzo(a)pyrene, Benzidine and Vinyl Chloride Evaluated in Laboratory Model Ecosystems. Arch. Environ. Contain. Toxicol., 6: 129-142

75. Lunde, G. & A. Bjørseth. 1977. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Long-range Transported Aerosols. Nature, 268: 518-519.

76. Lundstedt, S., White, P. A., Lemieux, C. L., Lynes, K. D., Lambert, I. B., Öberg L., P. Haglund & M. Tysklind. 2007. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. AMBIO: J. Human. Environ., 36(6): 475–485.

77. Lyman, W. J., W..F. Reehl & D..H. Rosenblatt. 1992. Handbook of Chemical Property Estimation Methods. McGraw Hill, New York, NY.

78. Magi, E., Bianco, R., C. Ianni & M. Di Carro. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. Environ. Pollut., 119: 91–98.

79. Masclet, P., M. Bresson & G. Mouvier. 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: Superficial snow. Atmos. Environ., 34: 3195-3207.

80. Meador, J. P., Stein, J. E., W. L. Reichart & U. Varanasi. 1995. Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms. Rev. of Environ. Contam. T., 143: 79-165.

81. Metcalfe, C. D., Baich, G. C., Cairns, V. W., J. D. Fitzsimons & B. P. Dunn, 1990. Carcinogenic and Genotoxic Activity of Extracts from Contaminated Sediments in Western Lake Ontario, Sci. Total Environ., 94: 125-141.

82. Miguel, A. H. & S. K. Friedlander. 1978. Distribution of Benzo(a)pyrene and Coronene with Respect to particle Size in Pasadena Aerosols in the Submicron Range, Atmos. Environ., 12: 2407-2413.

83. Millemann, R. E., Birge, W. J., Black, J. A., Cushman, R. M., Daniels, K. L., Franco, P. J., Giddings, J. M., J. F. McCarthy & A. J. Stewart, 1984. Comparative Acute Toxicity to Aquatic Organisms of Components of Coal-derived Synthetic Fuels. Trans. Am. Fish. Soc., 113: 74-85.

84. Miles, C. J. & J. Delfino. 1999. Priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in Florida sediments. Bull.Environ.Contami.Toxicol., 63: 226–234.

85. Mitra, S., Dickhut, R. M., S. A. Kuehl & K. L. Kimbrough. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) source, sediment deposition patterns, and particle geochemistry as factors influencing PAH distribution coefficients in sediments of the Elizabeth River, VA, USA. Mar. Chem., 66: 113-127.

86. Müller, P. J. & E. Suess. 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans. I.- Organic matter preservation. Deep-Sea Research Part A. Oceanograph. Res. Papers, 26(12): 1347-1362.

87. National Academy of Sciences (NAS). 1975. Petroleum in the marine environment. Washington DC, P.107.

88. Neff, J. M., 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, sources, fates and biological effect. Applied Science Publishers Ltd. Essex, England.

89. Noordkamp, E. R., J. T. C. Grotenhuis & W. H. Rulkens. 1997. Selection of an efficient extraction method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil and sediment. Chemosphere, 35: 1907-1917.

90. Notar, M., H. Leskovs & J. Faganeli. 2001. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. Mar. Pollut. Bull., 42: 36–44.

91. NRC (National Research Council). 1983. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evaluation and Effects, Committee on Pyrene and Selected Analogues, Board on Toxicology and Environmental Health Hazards, Commission on Life Sciences, National Academy Press, Washington, DC.

92. NRCC (National Research Council of Canada). 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic evnironment: Formation, sources, fate and effects on aquatic biota. Publication No. NRCC 18981. NRC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Ottawa, ONTARIO, 209p.

93. Ohkouchi, N., K. Kawamura & H. Kawwahat. 1999. Distributions of three to seven-ring polynuclear aromatic hydrocarbons on the deep sea floor in the central Pacific. Environ. Sci.Tech., 33: 3086-3090.

94. OSPAR 2009: Draft Agreement on CEMP assesment criteria for the QSR 2010 (ASMO 09/7//2-E). OSPAR Meeting on environmental assessment and Monitoring Committee (ASMO), Bonn, Germany.

95. Page D. S., Boehm P. D., Douglas G. S., Bence A. E., W. A. Burns & P. J. Mankiewicz. 1996. The natural petroleum hydrocarbon background in subtidal sediments of Prince William Sound, Alaska, USA. Environ. Toxicol. Chem., 15: 1266–1281.

96. Palm, A., Cousins, L., Gustafsson, O., Axelman, J., Grunder, K., D. Broman & E. Brorstrom-Lunden. 2004. Evaluation of sequentially-coupled POP fluxes estimated from simultaneous measurements in multiple compartments of an air–water-sediment system. Environ. Pollut., 128: 85–89.

97. Payne, J. F. J., Kiceniuk, L. L., Fancey, U., Williams, G. L., Fletcher, A., A. Rahimtula & B. Fowler. 1993. What Is a Safe Level of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Fish: Subchronic Toxicity Study on Winter Flounder (Pseudopleuronectes americanus). Can. J. Fish. Aquat. Sci., 45: 1983-1993.

98. Pereira, W. E., F. D. Hostettler & J. B. Rapp. 1996. Distribution and fate of chlorinatedinsecticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California. Mar. Environ. Res., 41: 299–314.

99. Pereira, W. E., Hostettler, F. D., Luoma, S. N., Van Geen, A. Fuller, C. & R. J.Anima. 1999. Sedimentory record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. Mar. Chem., 64: 99-113.

100. Pine, S. H., 1994. Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb.

101. Ponce-Vélez, G., A. V. Botello & G. Díaz-González. 2006. Organic and inorganic pollutants in marine sediments from northern and southern continental shelf of the Gulf of Mexico. Inter. J. Environ. Pollut., 26: 1/2(3).

102. Prahl F. G. & R. Carpenter. 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) phasesassociations in Washington coastal sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 1013–1023.

103. Pupp, C., R. Lao, J. Murray, & R. Pottie, 1974. Equilibrium Vapor Concentrations of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, AS406 and Se02, and the Collection Efficiencies of these Air Pollutants, Atmos. Environ., 8: 915-925.

104. Pusceddu, A., Sara, G., Armeni, M., M. Fabiano & A. Mazzola. 1999. Seasonal and spatial changes in the sediment organic matter of a semi-enclosed marine system (W-Mediterranean Sea). Hydrobiologia 397: 59-70.

105. Radding, S. B., T. Mill, C. W. Gould, D. H., Liu, H. L., Johnson, D., C. Bomberger & C. V. Fojs. 1976. The Environmental Fate of Selected Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, U.S.

106. Ramanathan, V., Cicerone, R. J., H. B. Sing & J. T. Kiehl. 1985. Trace Gases and their Potential Role in Climate Change. J. Geophys. Res., 90: 5547-5566.

107. Reddy, C. M. & J. G. Quinn. 1998. GC-MS Analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples after the North Cope oil spill. Mar. Pollut. Bull., 38: 126-135.

108. Ribes, A., Grimalt, J. O., C. J. Torres Garcia & E. Cuevas. 2003. Polycyclic aromatic hydr

109. Santodonato, J., P. Howard & D. Basu. 1981. Health and Ecological Assessment of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. J. Environ. Pathol. Toxicol., 5: 1-368.

110. Savinov, V. M., Savinova, T. N., Matishov, G. G., S. Dahle & K. Næs. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. Sci. Total Environ., 306: 39–56.

111. Shepard, F. P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay relations. J. Sed. Petrology, 24: 151-158.

112. Sicre, M. A., Marty J. C., Saliot, A., Aparicio, X., J. Grimalt & J. Albaiges. 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. Atmos. Environ., 21: 2247-2259.

113. Slooff, W., Janus J. A., Matthijsen, C. M., G. K. Montizaan & J. P. M. Ros. 1989. Integrated criteria document. PAHs. Report No. 758474011. National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, Netherlands.

114. Soclo, H. H., P. H. Garrigues & M. Ewald. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal and marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitane (France) Areas. Mar. Pollut. Bull., 40(5): 387-396.

115. Sofowote, U. M., B. E. McCarry & C. H. Marvin. 2008. Source apportionment of PAHs in Hamilton harbour suspended sediments: Comparasion of two factor analyses methods. Enviorn. Sci. Technol., 42: 6007-6014.

116. Specchiulli, A., Renzi, M , Perra, G., Cilenti, L., Scirocco, T., Florio, M., P. Breber & S. Focardi. 2011. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of some Italian lagoons exploited for aquaculture and fishing activities, Int. J. Environ. An. Ch., 91(4): 367-386.

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

118. Strmac, A. 1952. Određivanje granulometričkog sastava tla areometarskom metodom po A. Casagrande-u. Građevinar, IV (5-6): 23.

119. Takada, H., Farrington, J. W., Bothner, M. H., C. G. Johnson & B. W. Tripp. 1994. Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at deep water dump site 106. Environ. Sci.Technol., 28: 1062–1072.

120. Storelli, M. M. & G. O. Marcotrigiano. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in sediments from the Mar Piccolo, Ionian Sea, Italy. Bull.Environ. Contam. Toxicol. 65: 537-544.

121. Stout, S. A., A. D. Uhler & S. D. Emsbo-Mattingly. 2004. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from Nine urban waterways. Environ. Sci. Technol., 38: 2987–2994.

122. Murside Sur. 2015. Distributions of Anionic surfactant in sea water and Total Organic Carbon in bottom-surface sediment along the Turkish Coast of the Balck Sea. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 15: 677-690.

123. Tolosa, I., De Mora, S., Sheikholeslami, M. R., Villeneuve, J. P., J. Bartocci & C. Cattini. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. Mar. Pollut. Bull., 48: 44-60.

124. Tobiszewski, M., & J. Namiesnik. 2012. PAH diagnostic ratios for identification of pollution emission sources. Environ. Pollut., 162: 110-119.

125. Tsapakis, M., E. G. Stephanou & I. Karakassis. 2003. Evaluation of atmospheric transport as a nonpoint source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the Eastern Mediterranean. Mar. Chem., 80: 283-298.

126. Tyson R. V. Sedimentary organic matter:organic facies and palynofacies. London:Chapman Hall; 1995.

127. USEPA (U. S. Environmental Protection Agency). 1980. Ambient water quality criteria for polynuclear aromatic hydrocarbons. EPA 440/5-80-069. US NTIS PB81-117806. USEPA, Washington, DC.

128. Uredba o opasnim tvarima. Narodne novine br.137/08

129. Uredba o standardu kakvoće voda. Narodne novine br. 73/13.

130. Vollhardt, K.P.C., & N.E. Schore. 1999. Organic Chemistry, 3rd edit., W. H. Freeman and Company, New York.

131. Wang, Z., Fingas, M., Blenkinsopp, S., Sergy, G., M. Landriault & L. Sigouin. 1998. Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils. J.Chromatogr. A., 809: 89–107.

132. Wakeham, S. G. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. Mar. Chem., 53: 187-205.

133. Wenthworth, C. K. 1922. A scale of grade and class term for class term for classifing sediments. J. Geology, 30: 377-392.

134. Wehrens, R. 2011. Chemometrics with R - Multivariate Data Analysis in the Natural Sciences and Life Sciences. Springer, Heidelberg.

135. Witt, G. 2002. Occurence and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water bodies of the Baltic sea. Mar. Chem., 79: 49-66.

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

137. Yamada, M., Takada, H., Toyoda, K., Yoshida, A., Shibata, A., Nombra, H., Wada, M., Nishimura, M., K. Okamoto & K. Ohwada. 2003. Study of the fate of petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the effect of chemical dispersant using an enclosed ecosystem, mesocosm. Mar. Pollut. Bull., 47: 105–113.

138. Yunker, M., MacDonald, R., Vingarzan, R., Mitchell, R., D. Goyette & S. Sylvestre. 2002. PAHs in the Fraser Rive Basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Org. Geochem., 33: 489-515.

139. Zheng, M., Cass, G. R., J. Schauer & E. Edberton. 2002. Source apportionment of PM2.5 in the southestern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers. Environ. Sci. Technol., 36(11): 2361-2371.

140. Zhou, J. L. & K. Maskaoui. 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. Environ. Pollut., 121: 269–281.

§ 8. PRILOZI

DODATAK 1. Maseni udjeli PAH-ova u sedimentu na istraživanim postajama

Tablica 8.1.1. Maseni udjeli PAH-ova u sedimentu na postajama u području priobalja. Granice detekcije (DL) prikazane su u ppb odnosno μg kg^{-1}.

POSTAJA	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
MJESEC	3	3	3	2	3	3	3	2	2	3	3
DL / ppb	0,147	0,121	0,307	0,140	0,133	0,151	0,211	0,149	0,184	0,143	0,152
SPOJ	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}
N	1,318	12,894	12,527	5,019	1,535	2,095	0,411	ND	22,752	2,805	7,468
C1-N	1,377	17,141	13,669	7,116	2,053	3,343	1,188	ND	32,767	6,419	12,538
C2-N	3,055	30,800	17,145	13,849	0,999	4,890	2,689	3,678	54,615	11,232	20,674
C3-N	2,029	23,275	12,398	8,453	ND	3,050	0,731	4,577	43,302	9,878	16,432
C4-N	0,340	15,839	4,932	5,099	ND	1,274	0,784	1,178	26,971	5,193	9,999
ACY	0,172	1,183	ND	0,448	ND	ND	ND	ND	2,651	0,313	0,907
ACE	0,281	1,951	7,063	1,085	1,234	1,223	0,643	0,759	7,632	0,796	2,969
F	0,810	4,657	13,511	3,161	1,099	1,887	0,632	2,269	17,129	2,213	6,278
C1-F	0,744	8,392	12,508	4,903	ND	2,926	2,329	4,292	20,851	4,477	8,602
C2-F	0,795	13,113	5,265	3,433	ND	1,196	2,023	5,504	16,698	3,812	6,224
FEN	6,780	58,251	137,661	22,797	14,521	18,335	7,106	22,828	99,719	15,792	33,251
ANT	1,403	11,349	38,013	7,280	2,416	4,665	1,760	4,525	35,025	2,469	11,425
C1-FEN	5,655	58,954	85,763	25,366	6,621	16,415	6,807	24,494	86,705	20,363	31,858
C2-FEN	4,546	54,302	102,027	30,031	3,132	11,995	4,103	22,813	105,393	24,318	38,562
C3-FEN	3,735	57,241	85,704	19,649	ND	5,319	1,656	13,937	71,843	16,307	21,246
FL	8,272	42,294	239,189	49,182	18,816	33,579	12,728	23,562	186,030	23,832	69,060
P	7,004	38,585	207,463	40,904	18,900	27,131	10,578	17,479	160,442	21,912	59,999
RET	7,123	18,242	4,262	18,376	1,323	11,034	2,643	6,048	49,251	10,010	20,609
C1-P	6,200	44,256	186,172	49,258	14,217	29,361	8,847	21,505	203,931	20,282	74,641
C2-P	0,236	26,276	74,457	16,931	1,805	7,660	2,673	1,125	77,677	11,532	27,752
BaA	2,574	20,720	120,186	27,543	11,468	14,828	7,149	11,034	94,165	8,459	34,266
K	3,059	25,351	127,349	23,364	14,607	19,761	6,307	16,428	98,889	19,802	40,672
C1-K	3,776	31,662	128,382	43,229	6,175	15,384	5,632	13,758	117,429	10,897	40,554
C2-K	1,936	21,416	71,031	14,734	ND	5,689	2,299	8,339	55,020	5,999	16,864
C3-K	ND	6,806	16,004	2,461	ND	0,292	0,808	0,344	11,959	1,881	3,645
BFL	29,565	49,600	386,977	78,233	25,309	42,450	22,177	66,699	252,627	33,089	88,946
C1-BFL	4,475	18,533	82,207	23,830	10,509	17,545	10,807	12,359	92,053	5,576	35,241
BeP	5,175	18,997	107,683	25,917	10,239	14,388	8,143	14,014	81,119	8,407	29,830
BaP	3,534	19,001	136,232	26,484	13,870	17,239	9,342	14,016	98,120	6,143	35,113
PER	4,640	6,103	43,375	12,424	3,987	7,340	2,901	41,296	32,821	25,404	21,596
IP	9,870	ND	6,043	27,347	10,168	17,869	10,787	17,082	73,600	3,974	33,534
DBA	1,186	2,868	6,497	11,398	2,294	4,100	1,980	3,346	24,167	0,988	9,911
BghiPER	3,514	9,618	1,144	20,988	7,450	15,183	6,193	8,934	64,015	1,753	27,155
NaphtoFL	15,492	4,386	31,366	8,199	3,783	4,998	4,200	31,152	29,812	1,007	8,104
DBP	0,823	1,489	12,642	2,234	2,292	2,952	1,719	1,986	7,722	0,702	3,322
KOR	0,227	2,490	10,419	1,954	2,564	3,624	1,023	0,439	6,960	0,379	2,946
MW-302	19,142	14,075	71,339	23,628	13,630	23,460	13,904	38,419	92,095	2,555	33,996
DBT	0,851	22,403	15,961	7,359	1,399	3,376	1,198	3,008	26,230	2,742	7,687
C1-DBT	ND	37,873	18,963	11,003	0,547	4,348	1,562	ND	42,910	3,630	12,124
C2-DBT	0,807	63,384	19,818	12,000	ND	4,582	1,702	4,025	42,692	7,296	9,891
C3-DBT	0,701	49,920	14,891	8,108	ND	1,930	0,844	2,573	23,745	4,027	3,122
BNT	2,179	15,927	11,553	10,018	5,308	10,389	3,227	70,401	38,726	3,569	15,594
C1-BNT	2,953	37,170	26,875	12,905	0,631	7,496	3,077	15,930	43,899	4,866	12,872
DBF	1,883	12,268	9,909	4,808	1,273	1,995	1,443	2,852	18,587	3,674	6,675
C1-DBF	1,012	7,843	8,034	3,511	0,953	0,979	0,349	3,114	16,193	2,436	5,658
C2-DBF	0,153	3,093	1,909	1,658	ND	0,816	0,248	0,597	7,691	1,709	3,173

Tablica 8.1.2. Maseni udjeli PAH-ova u sedimentu na postajama u području transekta. Granice detekcije (DL) prikazane su u ppb odnosno μg kg^{-1}.

POSTAJA	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5
MJESEC	2	2	2	2	2	2	8	8	8	8	8
DL / ppb	0,095	0,031	0,034	0,039	0,039	0,041	0,078	0,010	0,012	0,015	0,017
SPOJ	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}
N	1,19	0,22	0,21	17,78	2,63	10,17	0,48	ND	ND	0,43	2,62
C1-N	1,25	0,75	0,81	0,64	5,29	21,38	2,25	0,24	ND	0,91	5,35
C2-N	2,86	1,13	2,15	1,98	7,58	33,28	3,60	0,56	ND	5,92	6,29
C3-N	1,94	1,00	1,58	0,35	5,36	20,96	3,08	0,25	0,21	6,72	3,39
C4-N	0,57	0,64	0,97	ND	3,26	14,02	1,48	0,07	0,07	3,43	0,82
ACY	0,19	ND	0,06	ND	0,15	0,65	0,21	ND	ND	ND	0,14
ACE	0,25	0,08	0,05	ND	0,20	0,64	0,36	0,08	ND	ND	0,19
F	0,78	0,18	0,23	0,49	0,73	3,35	1,11	0,15	0,13	0,20	0,73
C1-F	0,99	0,89	0,68	0,31	2,61	10,55	2,11	0,21	0,30	2,82	1,74
C2-F	0,49	3,00	0,74	ND	2,39	9,31	1,90	0,12	0,11	5,92	2,42
FEN	9,45	1,61	2,23	4,34	7,71	25,36	15,27	1,05	1,66	1,63	8,06
ANT	2,67	0,24	0,17	0,52	0,67	2,21	5,40	0,16	0,15	0,20	0,60
C1-FEN	7,35	1,49	3,26	4,87	13,40	41,95	11,24	1,26	2,21	1,87	10,51
C2-FEN	4,93	0,85	1,94	1,26	9,76	39,96	7,82	0,78	1,34	1,11	7,39
C3-FEN	1,83	1,63	1,16	0,31	5,96	23,44	5,30	0,32	0,70	0,46	3,18
FL	14,48	2,21	1,75	1,92	4,77	13,75	14,11	0,80	0,83	0,73	2,66
P	11,86	1,65	1,47	1,50	4,53	15,75	10,73	0,59	0,63	0,57	2,19
RET	2,18	0,43	0,45	0,29	1,66	16,78	2,11	0,12	0,18	0,16	0,76
C1-P	10,93	1,64	2,28	0,33	9,21	41,58	10,19	0,61	0,84	0,47	4,10
C2-P	2,95	1,50	1,25	ND	5,66	27,64	0,40	ND	ND	ND	0,22
BaA	10,67	0,88	0,86	0,47	3,21	8,99	7,74	0,26	0,24	0,20	0,98
K	9,09	0,99	1,46	0,90	5,23	14,16	9,23	0,53	0,52	0,38	2,82
C1-K	5,45	1,13	1,59	0,31	6,25	32,93	7,46	0,29	0,53	0,25	2,91
C2-K	2,76	1,00	1,17	ND	5,01	32,12	3,15	0,08	0,31	ND	2,09
C3-K	ND	ND	0,51	ND	1,26	9,47	0,81	0,17	0,06	ND	0,00
BFL	26,61	3,16	5,53	5,92	14,95	76,12	46,70	2,88	5,97	2,55	15,42
C1-BFL	7,01	1,34	4,35	0,28	11,14	73,34	5,99	0,64	0,74	0,16	3,60
BeP	8,67	1,22	1,92	1,17	5,50	31,01	9,01	0,51	0,65	0,48	2,61
BaP	10,76	1,14	1,07	0,45	2,84	14,80	7,52	0,30	0,24	0,25	1,15
PER	3,97	0,56	1,04	0,55	3,10	70,10	4,17	0,20	0,36	0,28	1,93
IP	10,81	1,96	3,56	2,66	8,58	41,59	11,82	1,28	1,76	1,27	5,92
DBA	2,14	0,29	0,55	0,34	1,57	6,76	2,51	0,17	0,23	0,17	0,91
BghiPER	8,28	1,13	1,85	1,04	5,83	29,89	9,88	0,51	0,61	0,51	2,24
NaphtoFL	3,01	ND	ND	5,53	5,00	17,89	24,27	3,06	4,72	3,36	19,08
DBP	1,03	0,24	0,38	ND	1,00	4,35	1,52	0,12	0,13	0,12	0,54
KOR	1,54	0,53	1,82	ND	5,30	17,90	0,33	ND	ND	0,00	0,22
MW-302	9,16	1,78	3,88	6,45	15,77	58,84	34,37	3,65	5,53	4,01	22,89
DBT	1,49	0,22	0,23	0,45	0,71	2,54	2,29	0,20	0,15	0,15	0,57
C1-DBT	0,68	0,44	0,54	ND	1,01	4,48	ND	ND	ND	ND	ND
C2-DBT	0,80	0,91	1,09	ND	1,63	8,15	3,54	0,28	0,20	0,08	0,46
C3-DBT	0,29	0,91	0,57	ND	1,13	5,13	1,32	0,15	0,27	0,09	0,56
BNT	1,76	0,56	0,69	0,38	2,22	7,46	97,80	0,34	0,32	0,26	1,29
C1-BNT	2,25	0,50	1,10	0,73	2,38	13,83	48,51	0,73	0,90	0,41	2,44
DBF	1,57	0,55	0,68	ND	1,54	6,75	2,18	0,89	0,13	0,90	1,87
C1-DBF	0,72	0,30	0,22	2,16	0,82	2,98	1,95	1,08	0,57	1,49	3,51
C2-DBF	0,20	0,07	0,05	1,24	0,32	0,65	0,33	ND	ND	ND	0,18

Tablica 8.1.3. Maseni udjeli PAH-ova u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu. Granice detekcije (DL) prikazane su u ppb odnosno μg kg^{-1}.

POSTAJA	KZ1	KZ2	KZ3	KZ4	KZ1	KZ2	KZ3	KZ4	KZ1	KZ3	KZ4
MJESEC	2	2	2	2	8	8	8	8	10	10	10
DL / ppb	0,167	0,150	0,412	0,116	0,121	0,071	0,063	0,118	0,160	0,335	0,188
SPOJ	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}
N	3,560	10,374	16,980	2,305	19,450	2,112	60,312	0,057	8,733	21,551	2,288
C1-N	6,233	16,442	52,037	5,422	29,843	2,870	141,977	0,573	12,806	58,808	4,032
C2-N	14,691	40,184	116,753	13,283	56,126	3,778	230,367	12,377	11,391	72,485	9,028
C3-N	13,083	28,915	103,110	9,858	37,857	1,880	172,519	14,067	7,462	60,312	5,914
C4-N	8,192	15,933	51,334	5,499	22,961	ND	107,330	7,171	3,908	39,403	2,514
ACY	0,543	1,081	2,308	0,364	2,541	ND	4,440	ND	1,110	2,409	0,295
ACE	1,139	2,445	9,677	0,608	5,384	0,472	22,871	0,947	2,077	9,313	0,462
F	3,221	6,014	20,497	2,181	15,550	1,400	41,195	3,329	5,204	20,004	1,537
C1-F	7,782	14,296	55,555	5,541	19,435	0,981	79,009	5,906	3,978	35,998	2,227
C2-F	9,389	18,715	65,352	8,381	23,606	0,343	111,890	12,384	3,787	30,419	4,732
FEN	22,752	37,154	90,443	11,227	118,371	11,349	199,504	28,105	41,907	90,631	10,461
ANT	7,161	8,437	26,896	3,570	28,371	2,179	59,506	6,764	15,569	27,471	2,969
C1-FEN	28,570	44,727	126,511	14,961	84,783	8,983	337,637	28,264	37,921	132,304	8,981
C2-FEN	31,699	51,169	157,622	13,818	87,201	4,879	305,561	24,827	44,854	152,854	10,160
C3-FEN	22,407	34,838	105,337	9,558	68,122	2,601	232,179	22,875	29,764	97,402	7,026
FL	37,230	59,538	127,579	17,397	99,253	12,963	204,942	22,638	64,771	134,127	18,062
P	32,573	54,949	120,442	13,778	78,988	8,388	176,286	16,024	56,199	126,627	15,052
RET	11,315	12,186	41,777	3,778	15,505	2,505	59,022	3,777	16,377	40,064	3,514
C1-P	50,848	97,989	249,731	26,167	88,594	8,316	313,489	16,564	63,823	190,311	18,034
C2-P	17,511	27,705	121,780	7,842	3,924	0,559	19,635	0,955	22,306	106,779	5,662
BaA	14,973	25,688	47,389	9,370	39,560	3,434	80,157	6,450	35,785	66,792	8,385
K	14,281	33,502	70,075	15,726	48,164	4,103	115,597	8,594	38,489	176,841	9,416
C1-K	20,530	32,923	89,539	9,961	49,282	5,079	137,306	8,788	40,868	115,163	7,231
C2-K	12,990	22,849	92,546	7,863	26,408	2,094	100,667	5,913	20,989	66,996	4,896
C3-K	49,426	72,486	132,479	27,755	193,577	42,501	382,886	45,395	101,340	200,154	31,208
BFL	19,541	28,225	84,233	11,045	41,116	5,032	107,875	5,931	27,022	85,309	9,197
C1-BFL	17,907	28,206	51,848	9,379	40,558	6,445	82,420	7,169	33,641	77,003	7,240
BeP	14,413	26,900	45,574	7,976	40,872	4,431	90,840	5,485	36,227	89,254	8,425
BaP	8,579	10,880	23,029	4,229	20,899	5,007	41,405	3,200	17,390	32,235	2,960
PER	3,057	5,269	8,743	1,904	10,009	2,063	24,251	1,720	7,482	17,517	1,651
IP	9,472	22,111	21,826	6,248	34,819	5,649	51,227	4,421	30,105	60,117	5,237
DBA	3,194	7,456	7,351	2,926	79,820	28,742	182,949	13,967	12,385	23,512	3,186
BghiPER	1,371	3,315	2,263	1,153	5,420	1,370	13,310	0,962	3,483	8,406	1,007
NaphtoFL	1,560	5,358	2,251	1,808	1,263	0,388	3,424	ND	3,842	9,185	1,395
DBP	10,635	29,705	22,833	9,984	104,437	33,984	248,571	17,951	35,793	58,178	9,409
KOR	6,298	12,438	28,091	6,119	22,681	1,283	78,220	9,451	10,821	32,959	3,719
MW-302	9,946	19,953	63,100	9,655	13,500	18,210	35,650	8,900	16,106	42,972	5,875
DBT	16,637	41,802	92,128	17,011	47,189	0,446	194,117	20,185	19,869	101,539	6,441
C1-DBT	12,220	23,184	56,309	7,158	17,479	0,479	58,486	5,861	12,196	44,253	4,780
C2-DBT	8,949	17,900	31,763	7,842	50,892	3,533	184,184	12,008	16,387	24,651	5,041
C3-DBT	11,125	29,443	73,291	12,043	108,633	4,264	405,238	24,806	21,481	62,397	7,357
BNT	4,565	8,370	19,858	3,004	17,841	5,257	38,499	3,999	7,849	19,639	2,744
C1-BNT	3,491	10,667	13,906	4,167	17,711	2,188	53,425	5,923	5,493	21,708	1,526
DBF	1,733	3,065	10,582	0,993	2,649	ND	12,633	1,093	2,815	4,317	0,845
C1-DBF	3,958	10,228	31,870	3,339	18,820	1,717	90,648	0,573	7,946	37,549	2,351
C2-DBF	2,274	6,214	20,167	2,083	11,024	1,154	51,330	ND	4,859	21,259	1,681

Tablica 8.1.4. Maseni udjeli PAH-ova u sedimentu na postajama u Šibenskom zaljevu. Granice detekcije (DL) prikazane su u ppb odnosno μg kg^{-1}.

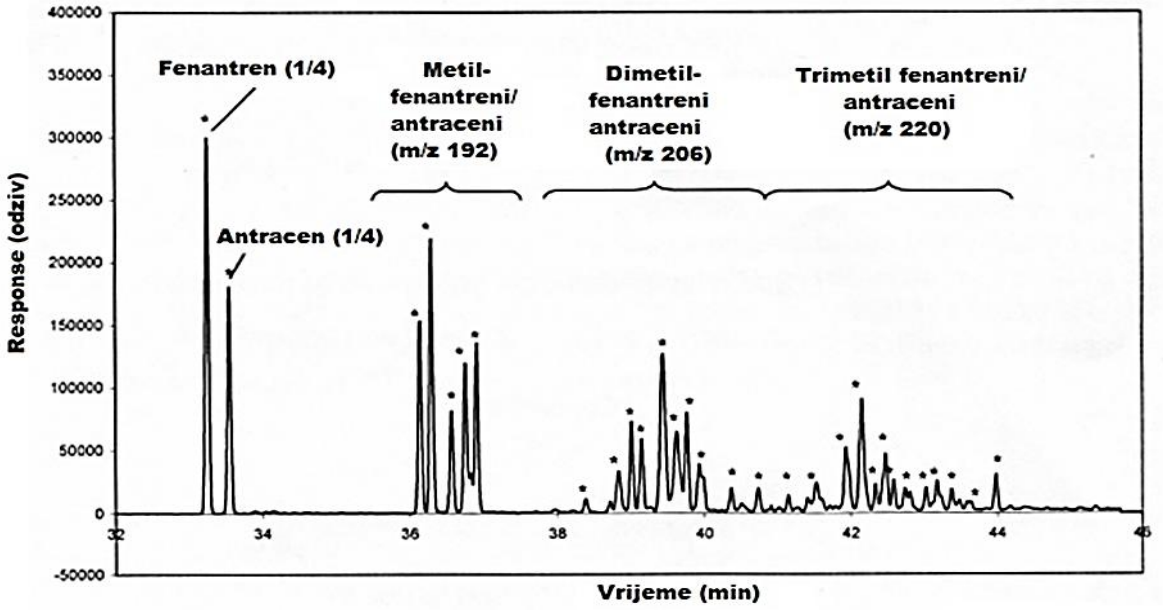
POSTAJA	SB1	SB2	SB3	SB4	SB5	SB1	SB2	SB3	SB4	SB5
MJESEC	2	2	2	2	3	8	8	8	8	8
DL / ppb	1,45	1,4	0,879	1,411	0,572	1,109	1,25	0,91	0,98	1,024
SPOJ	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}
N	350,81	27,42	40,16	85,34	13,81	29,06	30,39	102,69	109,78	15,86
C1-N	626,31	30,77	37,41	60,40	14,17	29,84	31,90	74,56	76,00	14,78
C2-N	307,77	33,47	34,79	53,73	28,52	42,64	28,52	55,17	67,78	15,61
C3-N	230,73	19,81	23,50	53,34	74,82	32,16	74,82	41,59	58,58	6,87
C4-N	139,49	ND	11,76	18,16	ND	1,04	ND	10,48	53,93	ND
ACY	70,04	ND	2,48	7,98	ND	4,13	ND	ND	10,81	ND
ACE	673,40	48,68	44,60	134,60	30,45	39,57	36,84	104,13	130,46	32,28
F	76,81	54,39	56,14	152,92	36,84	48,12	42,69	108,98	148,95	43,22
C1-F	394,01	24,52	27,89	62,73	28,67	27,01	28,67	57,00	55,87	16,89
C2-F	175,17	6,84	15,16	36,91	7,06	11,21	7,06	19,75	70,64	3,70
FEN	359,24	487,99	662,38	1312,98	365,38	484,02	437,04	1273,47	1314,21	417,08
ANT	84,65	159,34	145,59	306,80	86,73	89,24	144,21	263,82	287,97	100,01
C1-FEN	440,80	148,06	220,09	490,20	118,93	260,35	295,12	423,98	718,65	163,80
C2-FEN	635,77	117,87	157,70	318,95	89,37	178,58	373,87	277,46	419,08	88,03
C3-FEN	307,91	43,17	91,99	219,66	39,60	84,74	234,06	245,29	229,53	20,45
FL	694,47	894,10	1040,16	2375,64	819,05	940,23	847,68	1808,62	2599,19	668,03
P	593,52	748,63	840,86	1958,56	664,67	784,97	714,44	1534,07	2029,54	527,03
RET	126,42	97,44	52,74	16,29	136,21	53,98	132,04	53,88	12,04	22,33
C1-P	515,33	469,13	450,76	1190,12	360,46	624,48	722,16	607,38	1105,52	356,24
C2-P	391,27	155,25	197,72	497,68	104,36	217,55	446,00	283,75	477,26	11,84
BaA	388,62	489,00	460,13	1142,13	419,78	494,11	510,31	730,33	1183,85	269,42
K	412,53	525,68	489,73	1242,15	466,04	578,64	535,62	788,38	1307,21	ND
C1-K	586,57	425,68	349,55	1060,75	289,18	424,87	657,40	613,52	1038,57	192,71
C2-K	212,11	116,19	132,78	334,49	79,76	157,28	838,32	186,43	367,85	77,06
C3-K	99,27	4,61	16,36	51,96	ND	10,83	196,42	25,64	58,19	3,99
BFL	1275,45	1488,15	1303,00	3611,29	1296,33	1240,18	1479,05	2009,49	3838,01	1171,02
C1-BFL	260,56	317,27	241,96	884,32	202,30	497,12	629,74	387,36	917,27	240,98
BeP	338,54	414,89	363,65	982,61	349,81	432,45	393,75	573,44	1067,03	249,74
BaP	453,93	558,49	517,07	1406,44	494,37	590,09	530,97	833,70	1457,32	331,37
PER	177,34	208,14	157,42	403,26	175,02	153,56	192,25	240,04	410,68	141,36
IP	104,09	24,92	21,74	65,85	374,41	471,89	100,06	598,88	1176,06	245,19
DBA	111,15	26,26	27,77	320,75	24,13	116,61	107,96	39,20	123,11	78,39
BghiPER	9,88	5,41	4,68	12,69	5,77	447,00	5,28	8,07	12,17	245,49
NaphtoFL	138,44	168,70	155,36	621,81	145,57	209,76	178,48	261,87	651,53	655,97
DBP	79,28	80,14	105,54	321,80	73,19	102,48	146,40	183,26	315,56	53,83
KOR	75,39	84,12	83,44	281,06	71,53	123,17	107,61	152,84	295,15	11,64
MW-302	482,68	411,61	443,20	1508,08	495,78	906,55	558,21	754,91	2206,17	903,86
DBT	72,95	46,59	56,98	122,74	41,39	47,07	41,67	108,56	117,69	30,34
C1-DBT	164,06	39,69	31,36	62,25	20,01	29,90	36,30	28,38	69,43	ND
C2-DBT	156,44	28,92	20,02	53,00	11,23	25,54	27,80	27,30	56,00	1,86
C3-DBT	107,66	11,35	10,76	44,77	8,63	13,54	22,81	14,75	79,46	6,71
BNT	168,72	205,64	44,73	101,47	180,48	220,43	191,09	148,53	103,85	243,59
C1-BNT	65,91	94,34	57,91	203,57	79,42	141,52	107,54	89,70	264,31	1705,51
DBF	58,60	29,06	40,50	80,27	16,83	33,29	27,72	91,07	101,85	23,31
C1-DBF	50,90	22,62	25,32	41,37	11,15	17,47	18,12	43,67	47,59	14,62
C2-DBF	47,74	2,93	3,37	6,03	9,20	7,19	9,39	5,69	6,82	0,00

Tablica 8.1.5. Maseni udjeli PAH-ova u sedimentu na postajama u Šibenskom zaljevu (nastavak). Granice detekcije (DL) prikazane su u ppb odnosno μg kg^{-1}.

POSTAJA	SB1	SB2	SB3	SB4	SB1A	SB2A	SB4A
MJESEC	10	10	10	10	10	10	10
DL / ppb	0,798	0,657	2,277	1,005	0,515	1,113	1,222
SPOJ	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}	μg kg^{-1}
N	59,131	24,563	68,297	71,674	123,094	41,424	117,338
C1-N	41,455	43,023	63,173	91,378	159,475	47,577	197,438
C2-N	57,488	81,974	86,963	160,277	145,166	70,156	189,072
C3-N	70,525	60,284	47,781	125,800	112,029	41,492	139,958
C4-N	9,229	21,989	8,531	53,535	68,825	8,630	87,055
ACY	9,657	3,411	2,569	9,391	10,821	1,694	8,146
ACE	55,513	51,833	121,922	89,729	108,526	78,845	176,644
F	71,754	55,177	146,250	103,453	127,715	78,970	183,636
C1-F	61,582	60,515	536,469	91,798	105,188	30,376	129,279
C2-F	26,358	57,399	59,998	105,115	129,914	18,991	156,322
FEN	682,769	498,219	50,000	999,858	1119,772	539,815	1447,847
ANT	143,297	100,356	315,845	220,919	265,640	105,251	330,967
C1-FEN	296,738	263,217	804,113	591,390	494,266	324,220	494,391
C2-FEN	251,147	224,578	479,659	527,029	450,390	220,978	434,793
C3-FEN	161,848	162,440	224,969	306,615	330,074	98,147	298,672
FL	956,937	961,946	1925,844	1977,563	2321,010	784,628	2830,749
P	876,969	820,921	1587,803	1719,645	1968,875	690,301	2297,857
RET	68,849	307,574	88,284	170,727	12,522	28,692	326,651
C1-P	677,830	745,392	1295,347	1251,087	1037,120	725,257	1701,856
C2-P	300,426	257,024	437,408	443,994	625,652	283,547	470,590
BaA	515,658	484,109	789,296	941,674	1142,783	418,987	1370,166
K	584,132	535,724	823,349	1071,842	1270,853	557,789	1482,981
C1-K	323,274	328,937	516,477	604,897	891,374	418,786	978,853
C2-K	208,842	154,530	221,179	329,652	547,551	196,098	478,926
C3-K	40,653	11,896	31,935	57,666	71,537	25,226	60,642
BFL	1318,780	1037,744	1487,521	2352,526	3582,932	917,018	3835,518
C1-BFL	552,527	450,071	680,506	779,190	805,284	565,463	850,893
BeP	442,185	353,497	506,137	806,099	981,283	359,846	1036,150
BaP	618,702	519,106	772,871	1159,384	1394,688	461,832	1576,522
PER	162,690	144,582	186,858	289,408	384,410	115,079	458,789
IP	515,862	372,739	538,059	896,609	108,188	322,719	119,217
DBA	122,054	96,602	143,759	226,429	123,698	89,903	146,028
BghiPER	452,005	345,667	455,363	816,026	13,631	326,187	15,771
NaphtoFL	200,319	164,963	212,644	381,083	654,300	134,162	640,501
DBP	93,551	83,989	88,494	166,881	334,900	72,728	342,587
KOR	99,683	86,908	85,533	190,352	345,186	61,036	275,239
MW-302	830,144	802,539	867,368	1564,463	1946,852	587,733	1806,805
DBT	61,034	59,913	128,331	100,214	152,529	47,603	228,957
C1-DBT	28,702	67,590	50,788	109,268	111,926	32,016	241,435
C2-DBT	30,799	79,600	37,437	121,815	134,523	35,988	147,331
C3-DBT	27,325	31,514	11,201	71,174	102,184	28,954	104,064
BNT	254,594	250,288	385,632	393,513	113,275	260,927	141,007
C1-BNT	140,741	189,622	182,481	271,272	283,880	285,906	346,477
DBF	60,922	32,467	104,773	72,352	98,630	52,078	118,914
C1-DBF	24,213	42,999	56,527	52,063	66,173	18,115	85,168
C2-DBF	11,278	12,739	26,806	27,676	10,122	7,961	11,380

DODATAK 2.

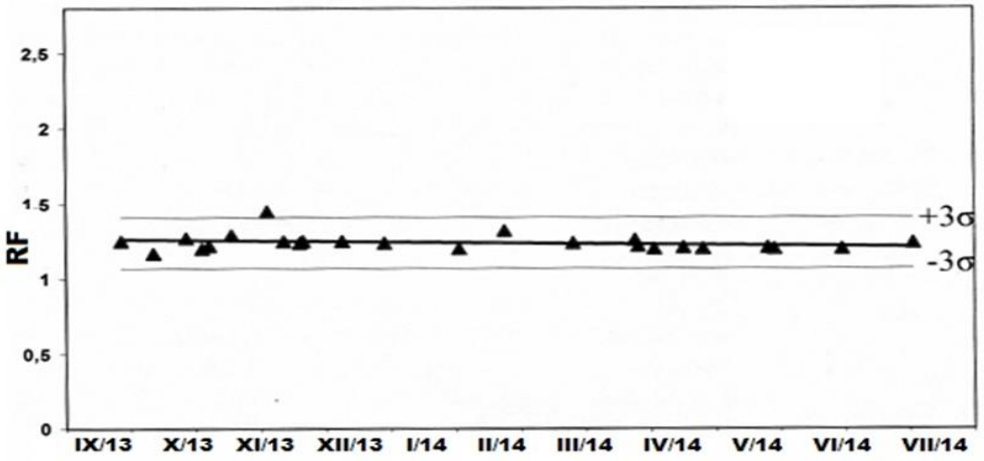
KROMATOGRAM ZA FENANTREN, ANTRACEN I ALKIL-SUPSTITUIRANE DERIVATE FENANTRENA/ANTRACENA



Slika 8.2.1. Kromatogram uzorka morskog sedimenta za fenantren i antracen (m/z 178) i njihove alkilirane homologe (m/z 192, 206, 220) dobiven snimanjem u SIM modu uz kolonu DB5-MS. Odziv fenantrena i antracena podijeljen je s 4.

DODATAK 3.

OSIGURANJE I KONTROLA KVALITETE ANALIZE – QA/QC



Slika 8.3.1. Rezultati redovnog određivanja policikličkih aromatskih spojeva u uzorcima referentnog materijala u svrhu osiguranja i kontrole kvalitete analitičkog postupka (QA/QC) Rezultati se nalaze unutar ± 3σ područja odstupanja od certificirane vrijednosti.

DODATAK 4.

REDOSLJED ELUIRANJA (NAPUŠTANJA KOLONE) ODREĐIVANIH POLICIKLIČKIH AROMATSKIH SPOJEVA, VRIJEME ZADRŽAVANJA I KARAKTERISTIČNI FRAGMENTNI ION.

Tablica 8.4.1. Analizirani spojevi, vrijeme zadržavanja i karakteristični fragmentni ion**.**

Naziv spoja	Vrijeme zadržavanja (min)	Ionski fragment (Mr)
Naftalen	14,063	128
2-metilnaftalen	17,198	142
1-metilnaftalen	17,674	142
Dimetilnaftalen 1	20,074	156
Dimetilnaftalen 2	20,412	156
Dimetilnaftalen 3	20,658	156
Dimetilnaftalen 4	20,824	156
1,6-dimetilnaftalen	20,964	156
Dimetilnaftalen 6	21,453	156
Dimetilnaftalen 7	21,705	156
Dimetilnaftalen 8	21,890	156
Acenaftilen	21,855	152
Acenaften	22,802	154
Trimetilnaftalen 1	23,332	170
Trimetilnaftalen 2	23,565	170
Trimetilnaftalen 3	23,890	170
Trimetilnaftalen 4	24,104	170
Trimetilnaftalen 5	24,519	170
Trimetilnaftalen 6	24,673	170
Trimetilnaftalen 7	25,025	170
2,3,5-trimetilnaftalen	25,107	170
Trimetilnaftalen 9	25,026	170
Tetrametilnaftalen 1	26,112	184
Tetrametilnaftalen 2	26,240	184
Tetrametilnaftalen 3	26,408	184
Tetrametilnaftalen 4	26,547	184
Tetrametilnaftalen 5	25,806	184
Tetrametilnaftalen 6	26,855	184
Tetrametilnaftalen 7	27,154	184
Tetrametilnaftalen 8	27,300	184
Tetrametilnaftalen 9	27,463	184
Tetrametilnaftalen 10	27,881	184
Tetrametilnaftalen 11	28,047	184
Tetrametilnaftalen 12	28,417	184
Tetrametilnaftalen 13	28,539	184
Tetrametilnaftalen 14	28,997	184
Tetrametilnaftalen 15	29,321	184
Fluoren	25,727	166
Metilfluoren 1	28,888	180

Naziv spoja	Vrijeme zadržavanja (min)	Ionski fragment (Mr)
Metilfluoren 2	28,948	180
1-metilfluoren	29,048	180
Metilfluoren 4	29,188	180
Dimetilfluoren 1	32,083	194
Dimetilfluoren 2	32,173	194
Dimetilfluoren 3	32,216	194
Dimetilfluoren 4	32,315	194
Dimetilfluoren 5	32,395	194
Dimetilfluoren 6	32,456	194
Dimetilfluoren 7	32,654	194
Dimetilfluoren 8	32,183	194
Dibenzo*[b,d]*furan	23,799	168
Metildibenzo*[b,d]*furan 1	27,155	182
Metildibenzo*[b,d]*furan 2	27,205	182
Metildibenzo*[b,d]*furan 3	27,414	182
Dimetilbenzo*[b,d]*furan	30,398	196
Fenantren d_{10}	31,115	188
Fenantren	31,244	178
Antracen	31,549	178
3-Metilfenantren	34,135	192
2-Metilfenantren	34,286	192
2-Metilantracen	34,561	192
9-Metilfenantren	34,742	192
1-Metilfenantren	34,889	192
Dimetilfenantren 1	36,473	206
3,6-Dimetilfenantren	36,834	206
Dimetilfenantren 2	37,003	206
Dimetilfenantren 3	37,137	206
Dimetilfenantren 4	37,420	206
1.6-Dimetilfenantren	37,605	206
1.7-Dimetilfenantren	37,733	206
Dimetilfenantren 7	37,905	206
Dimetilfenantren 8	38,341	206
Dimetilfenantren 9	38,701	206
Dibenzotiofen	30,503	184
Metildibenzotiofen 1	33,098	198
Metildibenzotiofen 2	33,606	198
Metildibenzotiofen 3	34,151	198
Dimetildibenzotiofen 1	35,339	212
Dimetildibenzotiofen 2	35,533	212
Dimetildibenzotiofen 3	35,895	212
Dimetildibenzotiofen 4	36,083	212
Dimetildibenzotiofen 5	36,083	212
2,8-dimetildibenzotiofen	36,647	212
Dimetildibenzotiofen 7	36,731	212
Dimetildibenzotiofen 8	37,003	212
Dimetildibenzotiofen	37,093	212
Dimetildibenzotiofen 10	37,093	212
Trimetilfenantren 0	39,132	220
Trimetilfenantren 1	39,396	220
Trimetilfenantren 2	39,523	220

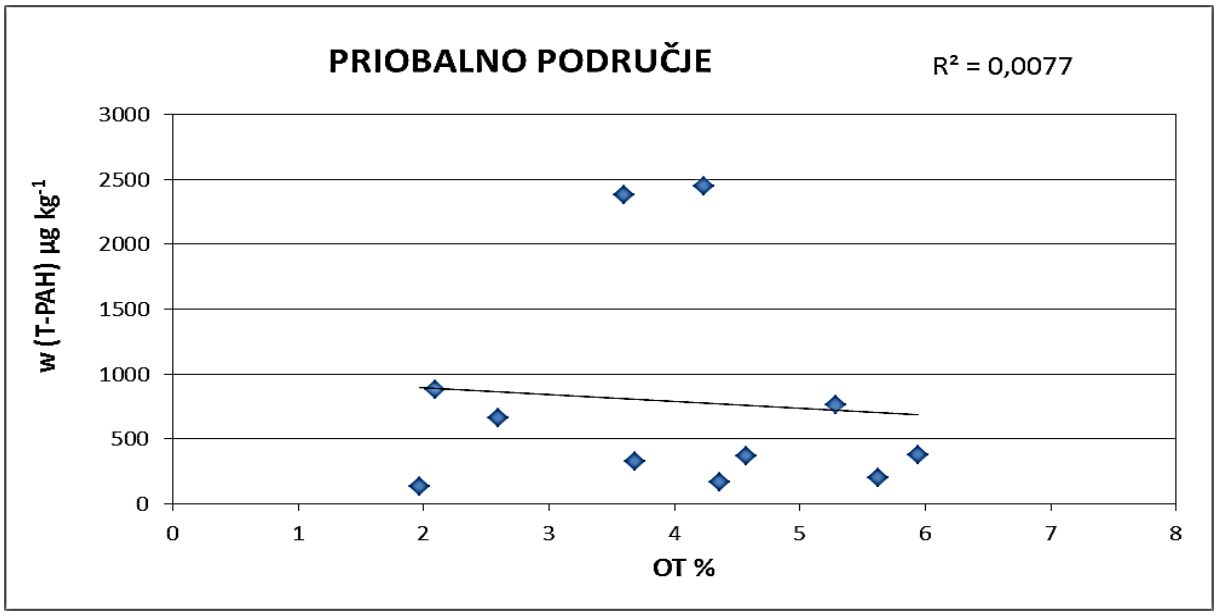
Naziv spoja	Vrijeme zadržavanja (min)	Ionski fragment (Mr)
Trimetilfenantren 3	39,935	220
Trimetilfenantren 4	39,935	220
Trimetilfenantren 5	40,130	220
Trimetilfenantren 6	40,338	220
Trimetilfenantren 7	40,462	220
Trimetilfenantren 8	40,801	220
Trimetilfenantren 9	40,801	220
Trimetilfenantren 10	41,009	220
Trimetilfenantren 11	41,158	220
Trimetilfenantren 12	41,349	220
Trimetilfenantren 13	41,457	220
Trimetilfenantren 14	41,722	220
Trimetilfenantren 15	41,950	220
Trimetildibeznotiofen 1	38,183	226
Trimetildibeznotiofen 2	38,696	226
Trimetildibeznotiofen 3	38,067	226
Trimetildibeznotiofen 4	39,294	226
Trimetildibeznotiofen 5	39,710	226
Trimetildibeznotiofen 6	40,142	226
Trimetildibeznotiofen 7	40,367	226
Trimetildibeznotiofen 8	40,671	226
Fluoranten	38,232	202
Piren	39,516	202
Reten	41,456	219
Metilpiren 1	40,985	216
Metilpiren 2	41,085	216
Metilpiren 3	41,481	216
Metilpiren 4	41,525	216
Metilpiren 5	41,591	216
Metilpiren 6	41,993	216
Metilpiren 7	42,152	216
Metilpiren 8	42,676	216
1-Metilpiren	42,852	216
Metilpiren 1	44,059	230
Dimetilpiren 2	44,173	230
Dimetilpiren 3	44,514	230
Dimetilpiren 4	44,686	230
Dimetilpiren 5	44,973	230
Dimetilpiren 6	45,172	230
Dimetilpiren 7	45,304	230
Dimetilpiren 8	45,638	230
Dimetilpiren 9	45,843	230
Dimetilpiren 10	45,999	230
Benzo*[b]*nafto*[2,1-d]*tiofen	45,202	234
Benzo*[b]*nafto*[1,2-d]*tiofen	45,694	234
Benzo*[b]*nafto*[2,3-d]*tiofen	46,220	234
Metilbenzo*[b]*naftotiofen 1	47,248	248
Metilbenzo*[b]*naftotiofen 2	47,567	248
Metilbenzo*[b]*naftotiofen 3	47,701	248
Metilbenzo*[b]*naftotiofen 4	47,791	248
Metilbenzo*[b]*naftotiofen 5	47,911	248

Naziv spoja	Vrijeme zadržavanja (min)	Ionski fragment (Mr)
Metilbenzo*[b]*naftotiofen 6	48,067	248
Metilbenzo*[b]*naftotiofen 7	48,243	248
Metilbenzo*[b]*naftotiofen 8	48,688	248
Benzo*[a]*antracen	46,644	228
Trifenilen	46,843	228
Krizen	46,843	228
Metilkrizen 0	48,866	242
Metilkrizen 1	49,966	242
Metilkrizen 2	49,016	242
Metilkrizen 3	49,067	242
Metilkrizen 4	49,248	242
Metilkrizen 5	49,467	242
Metilkrizen 6	49,605	242
1-Metilkrizen	49,781	242
Benzo*[b+j]*fluoranten	52,562	252
Benzo*[k]*fluoranten	52,700	252
Mr - 252,00	53,078	252
Benzo*[e]*piren-d_{12}	53,794	264
Benzo*[e]*piren	53,927	252
Benzo*[a]*piren	54,180	252
Perilen	54,593	252
Dimetilkrizen 1	50,843	256
Dimetilkrizen 2	50,893	256
Dimetilkrizen 3	51,082	256
Dimetilkrizen 4	51,196	256
Dimetilkrizen 5	51,360	256
Dimetilkrizen 6	51,544	256
Dimetilkrizen 7	51,752	256
Dimetilkrizen 8	51,907	256
Dimetilkrizen 9	52,052	256
Dimetilkrizen 10	52,215	256
Metilbenzofluoranten1	54,802	266
Metilbenzofluoranten 2	54,904	266
Metilbenzofluoranten 3	55,004	266
Metilbenzofluoranten 4	55,273	266
Metilbenzofluoranten 5	55,389	266
Metilbenzofluoranten 6	55,472	266
Metilbenzofluoranten 7	55,577	266
Metilbenzofluoranten 8	55,813	266
Metilbenzofluoranten 9	55,943	266
Metilbenzofluoranten 10	56,238	266
Metilbenzofluoranten 11	56,530	266
Trimetilkrizen 1	52,837	270
Trimetilkrizen 2	52,897	270
Trimetilkrizen 3	53,118	270
Trimetilkrizen 4	53,218	270
Trimetilkrizen 5	53,591	270
Trimetilkrizen 6	53,654	270
Trimetilkrizen 7	53,770	270
Trimetilkrizen 8	54,360	270
Trimetilkrizen 9	54,410	270

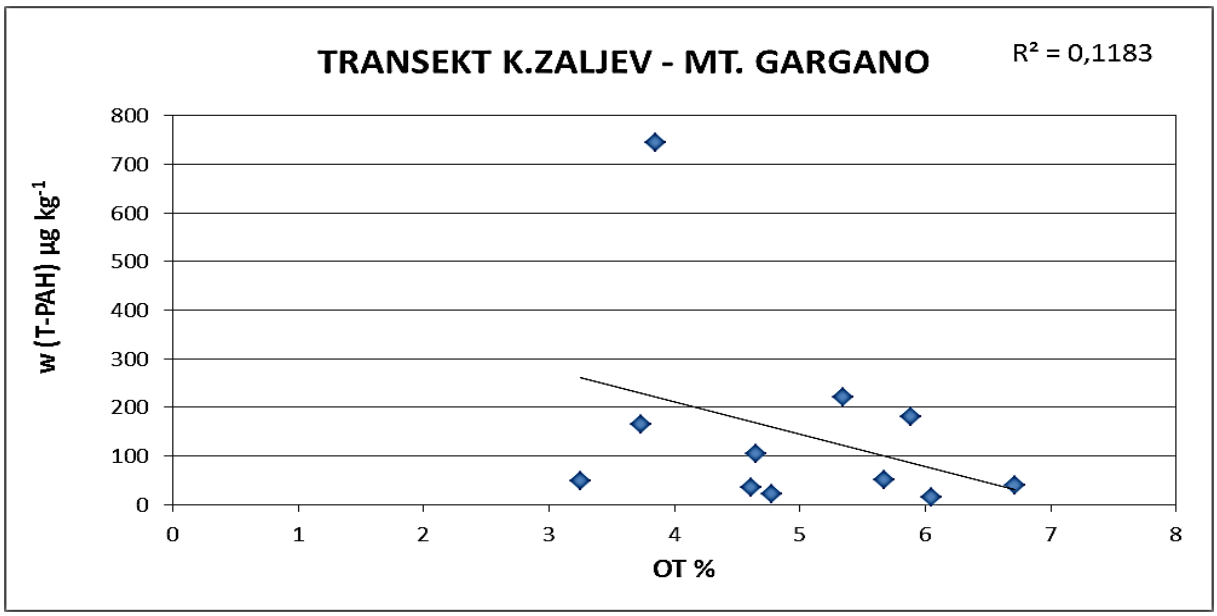
Naziv spoja	Vrijeme zadržavanja (min)	Ionski fragment (Mr)
Indeno*[1,2,3 - cd]*pirene	59,313	276
Dibenzo*[a,h]*antracen	59,429	278
Picen	59,985	278
Benzo*[ghi]*perilen	60,389	276
302 a	64,551	302
302 b	64,761	302
Nafto*[1,2-k]*fluoranten	65,280	302
302 d	65,638	302
302 e	65,806	302
302 f	66,174	302
302 g	66,926	302
Dibenzo*[a,e]*piren	67,457	302
302 i	67,635	302
302 j	68,014	302
302 k	68,312	302
Koronen	67,554	300

DODATAK 5.

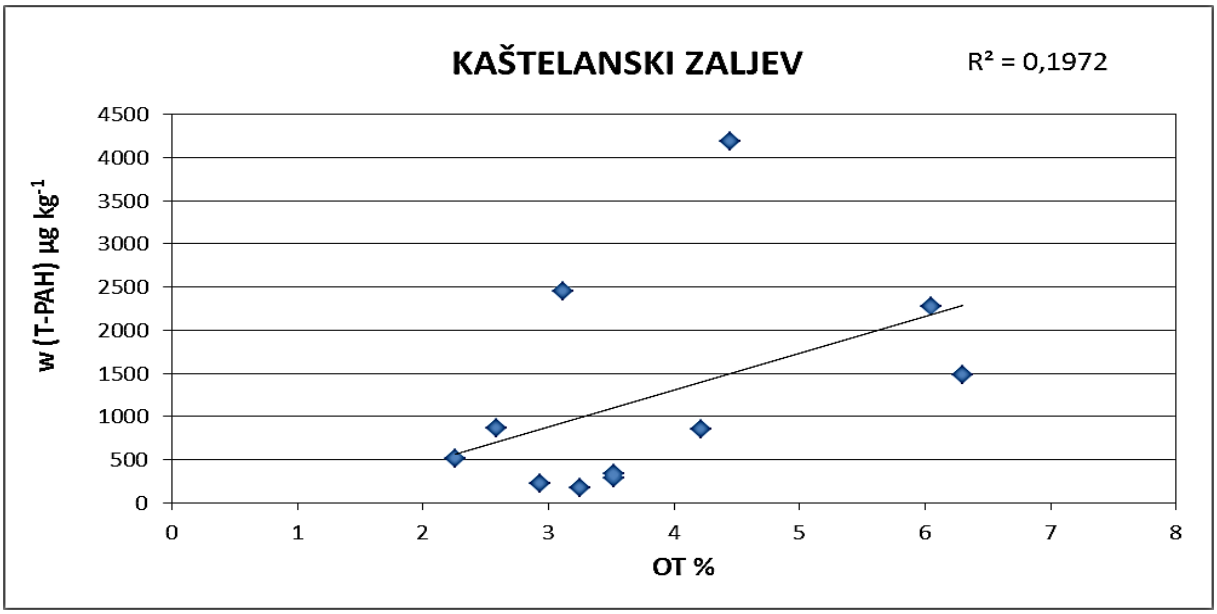
GRAFIČKI PRIKAZ KORELACIJE ORGANSKE TVARI - OT I MASENIH UDJELA POLICIKLIČKIH AROMATSKIH SPOJEVA U SEDIMENTU NA ISTRAŽIVANIM PODRUČJIMA



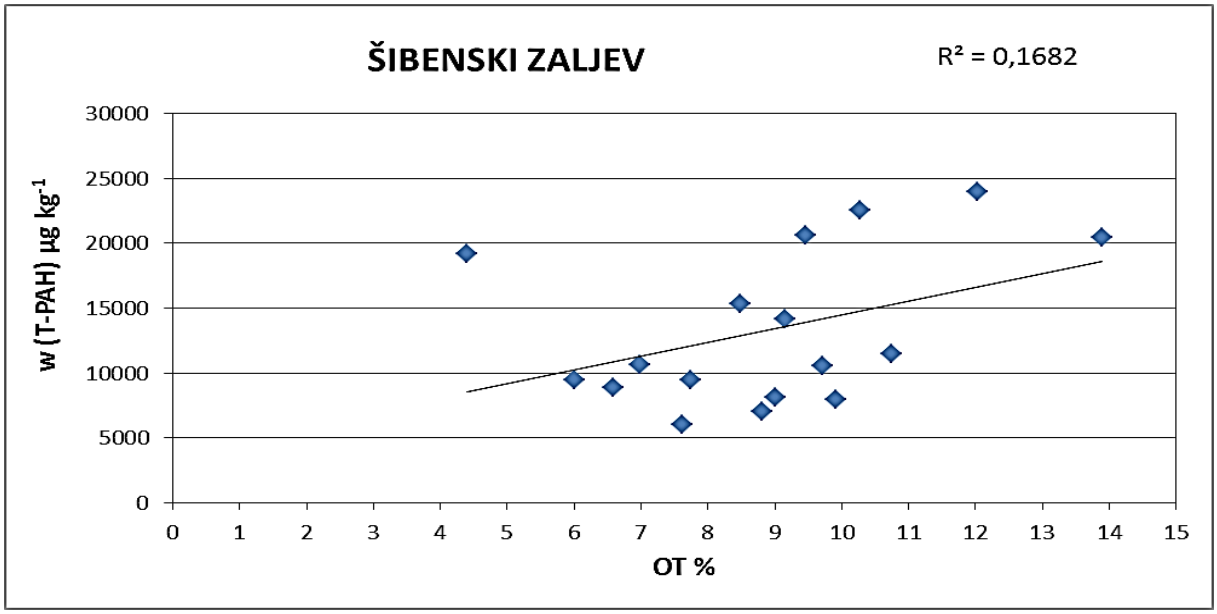
Slika 8.5.1. Odnos masenih udjela OT i T-PAH-ova u području priobalja.



Slika 8.5.2. Odnos masenih udjela OT i T-PAH-ova u području transekta Kaštelanski zaljev-Mt. Gargano.



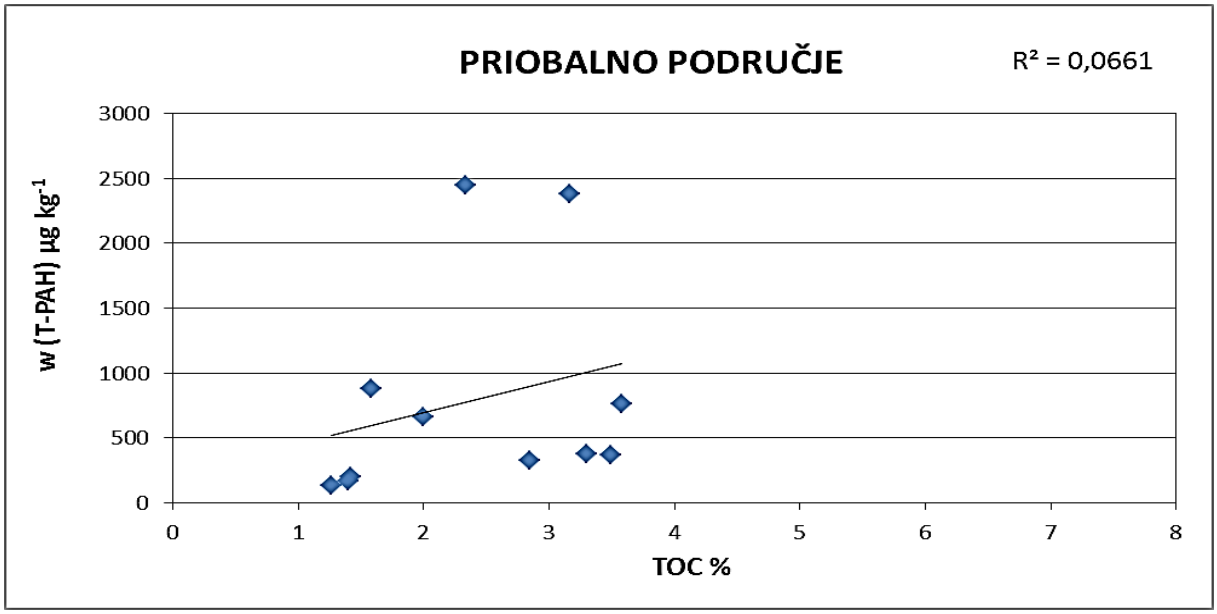
Slika 8.5.3. Odnos masenih udjela OT i T-PAH-ova u području Kaštelanskog zaljeva.



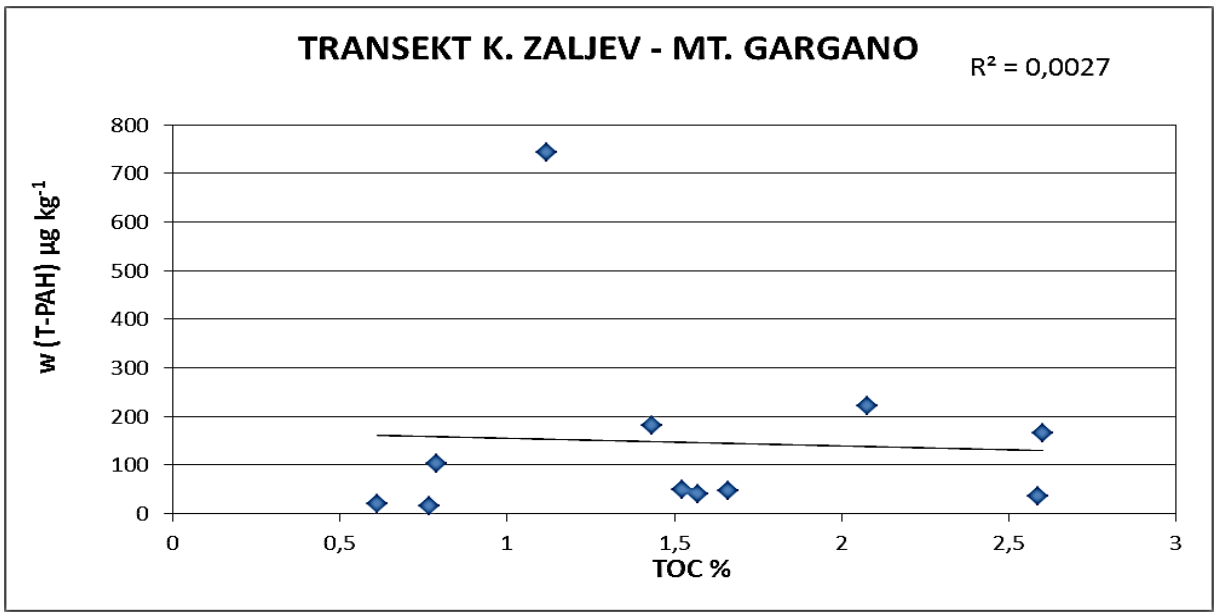
Slika 8.5.4. Odnos masenih udjela OT i T-PAH-ova u području Šibenskog zaljeva.

DODATAK 6.

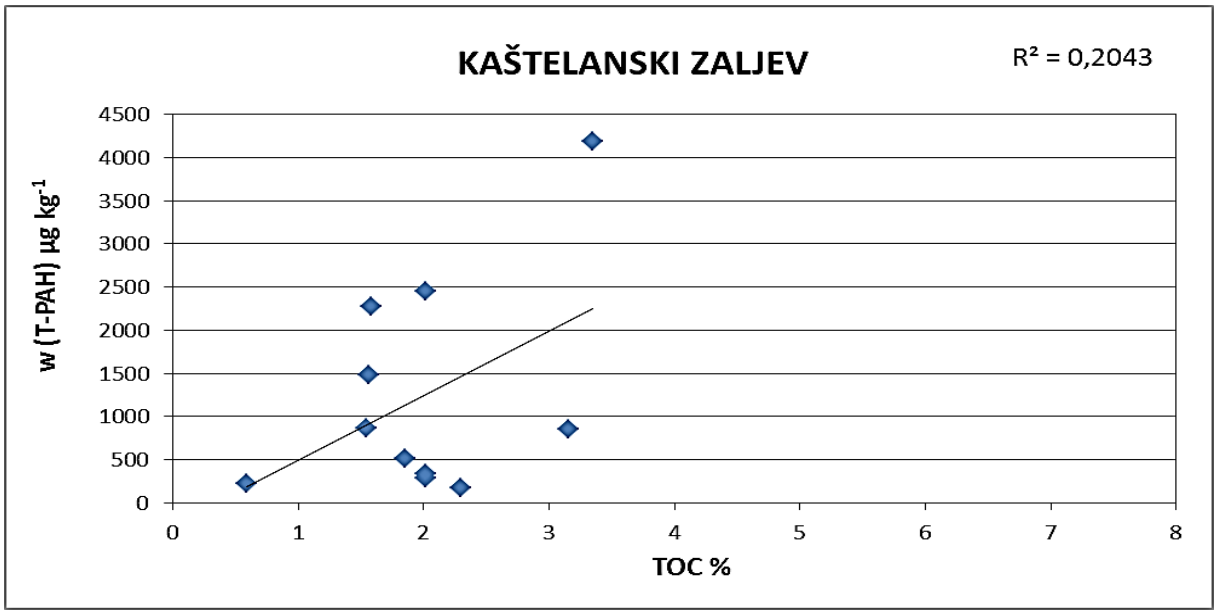
GRAFIČKI PRIKAZ KORELACIJE UKUPNOG ORGANSKOG UGLJIKA-TOC I MASENOG UDJELA UKUPNIH POLICIKLIČKIH AROMATSKIH SPOJEVA (T-PAH) U SEDIMENTU NA ISTRAŽIVANIM PODRUČJIMA



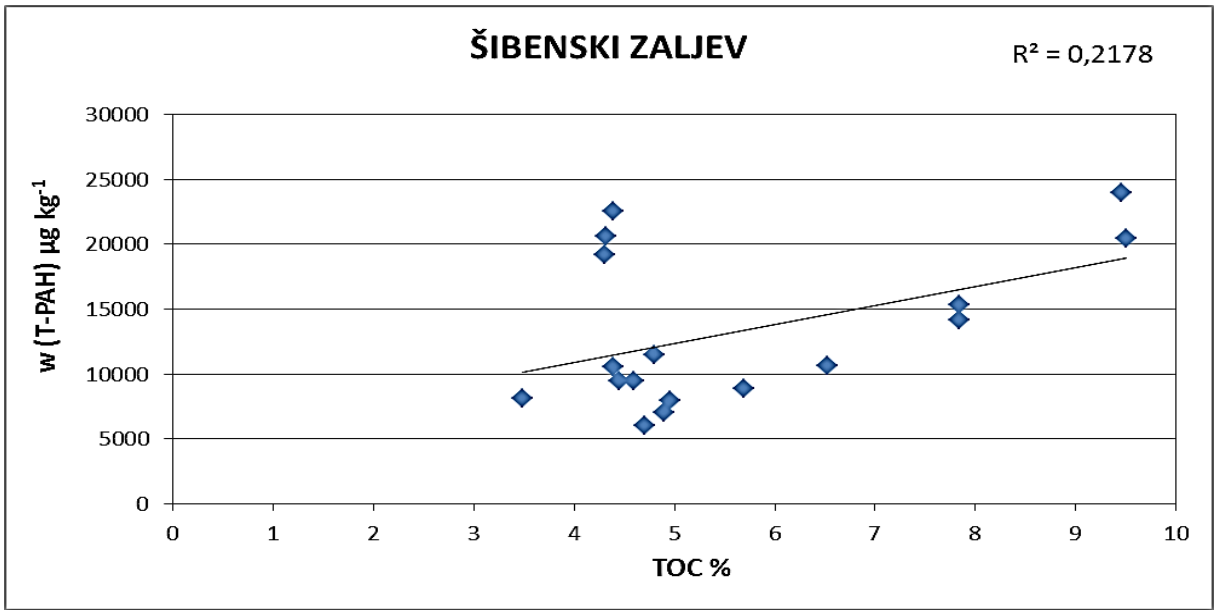
Slika 8.6.1. Odnos masenih udjela TOC-a i T-PAH-ova u priobalnom području.



Slika 8.6.2. Odnos masenih udjela TOC-a i T-PAH-ova u području transekta Kaštelanski zaljev -Mt. Gargano.



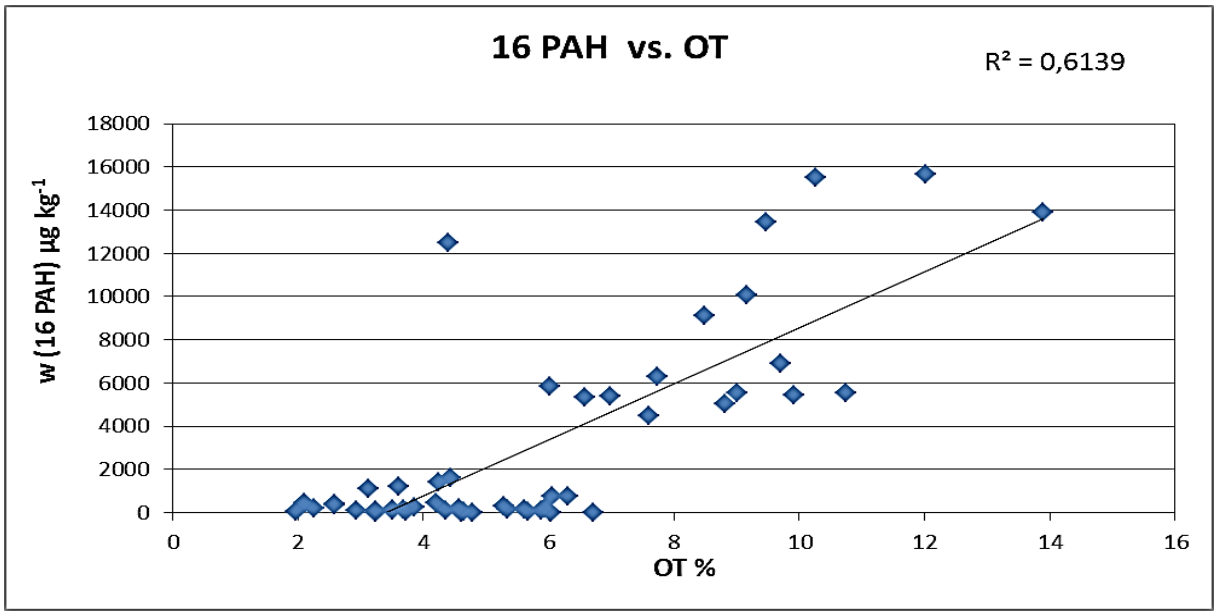
Slika 8.6.3. Odnos masenih udjela TOC-a i T-PAH-ova na području Kaštelanskog zaljeva.



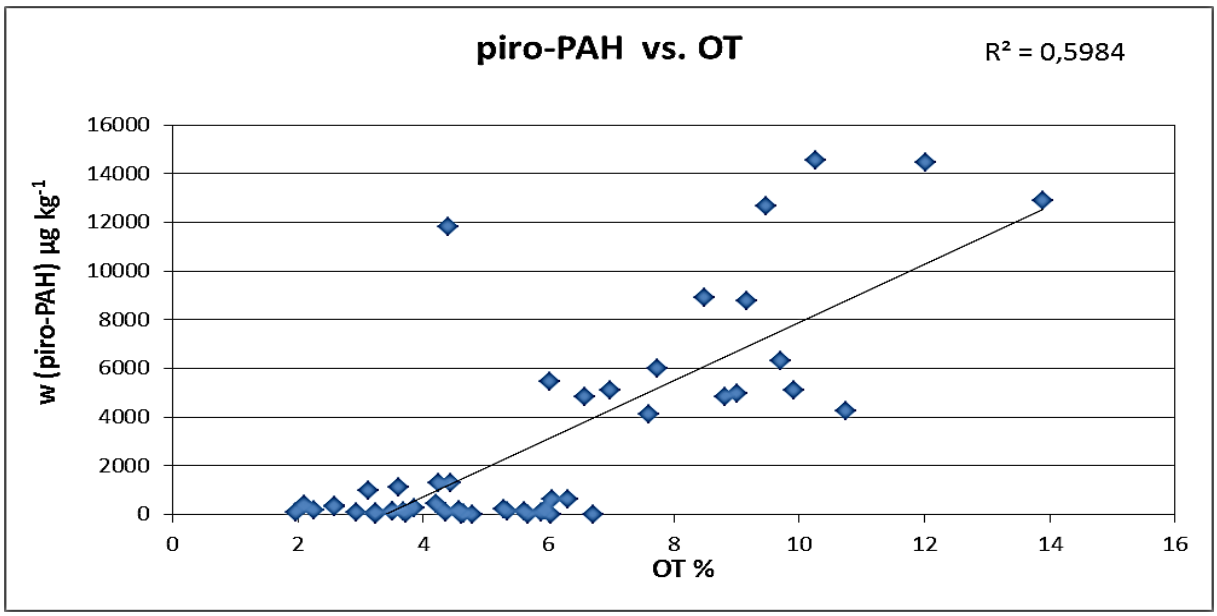
Slika 8.6.4. Odnos masenih udjela TOC-a i T-PAH-ova na području Šibenskog zaljeva.

DODATAK 7.

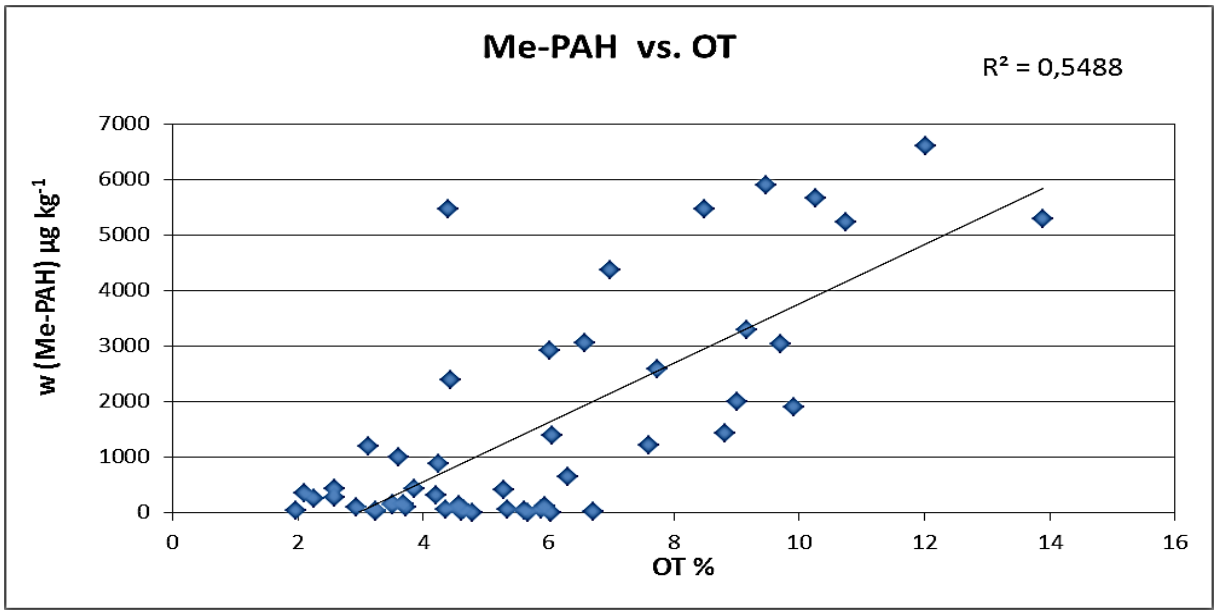
GRAFIČKI PRIKAZ KORELACIJE UDJELA ORGANSKE TVARI-OT I MASENOG UDJELA RAZLIČITIH SKUPINA POLICIKLIČKIH AROMATSKIH SPOJEVA U SEDIMENTU NA UKUPNOM ISTRAŽIVANOM PODRUČJU



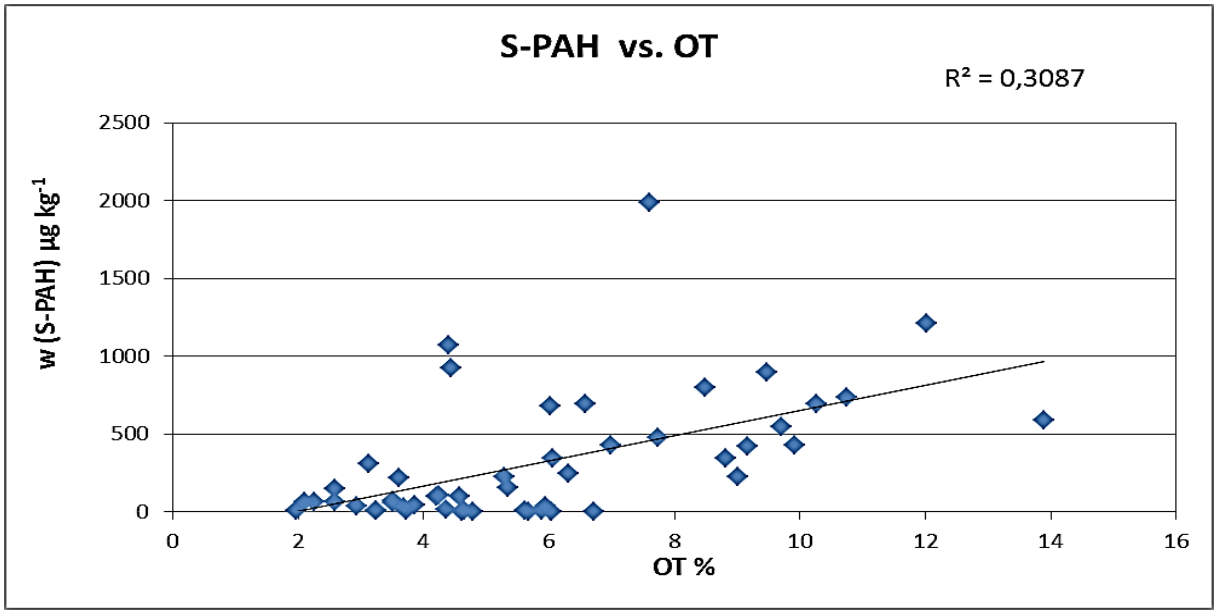
Slika 8.7.1. Odnos masenih udjela 16-PAH-ova i OT za ukupno istraživano područje.



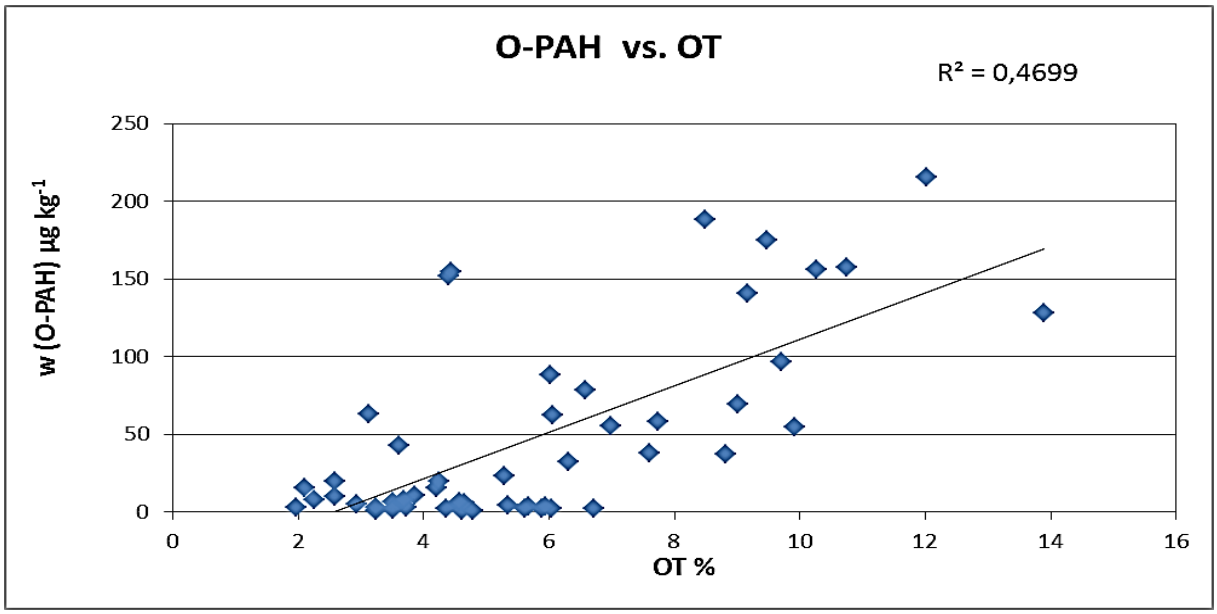
Slika 8.7.2. Odnos masenih udjela piro-PAH-ova i OT za ukupno istraživano područje.



Slika 8.7.3. Odnos masenih udjela metil-PAH-ova i OT za ukupno istraživano područje.



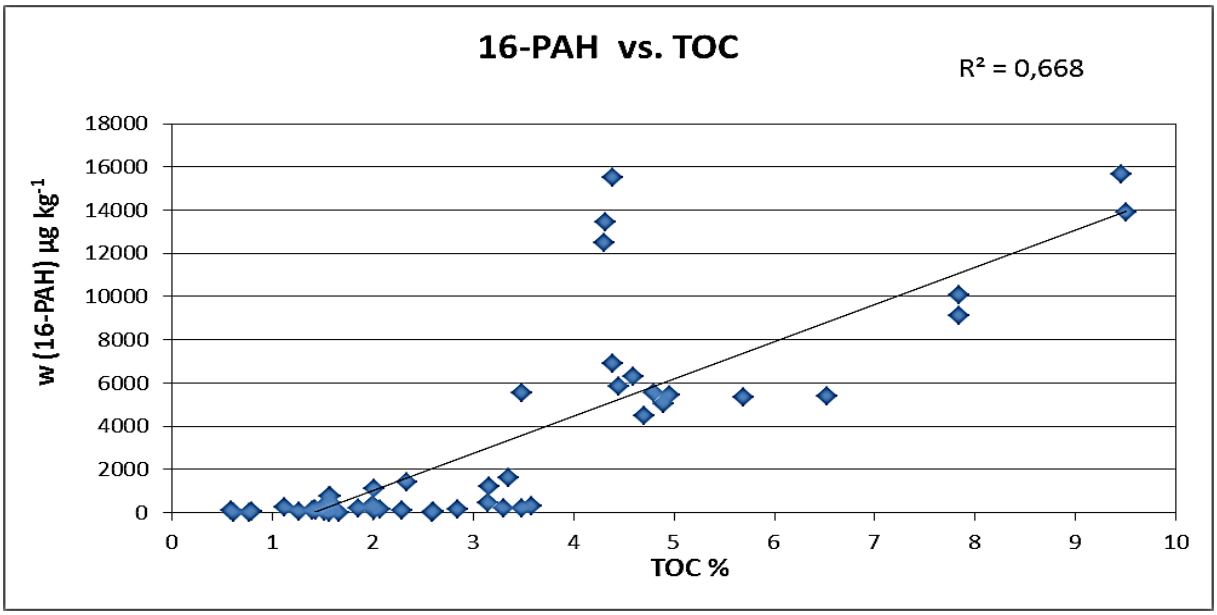
Slika 8.7.4. Odnos masenih udjela S-PAH-ova i OT za ukupno istraživano područje.



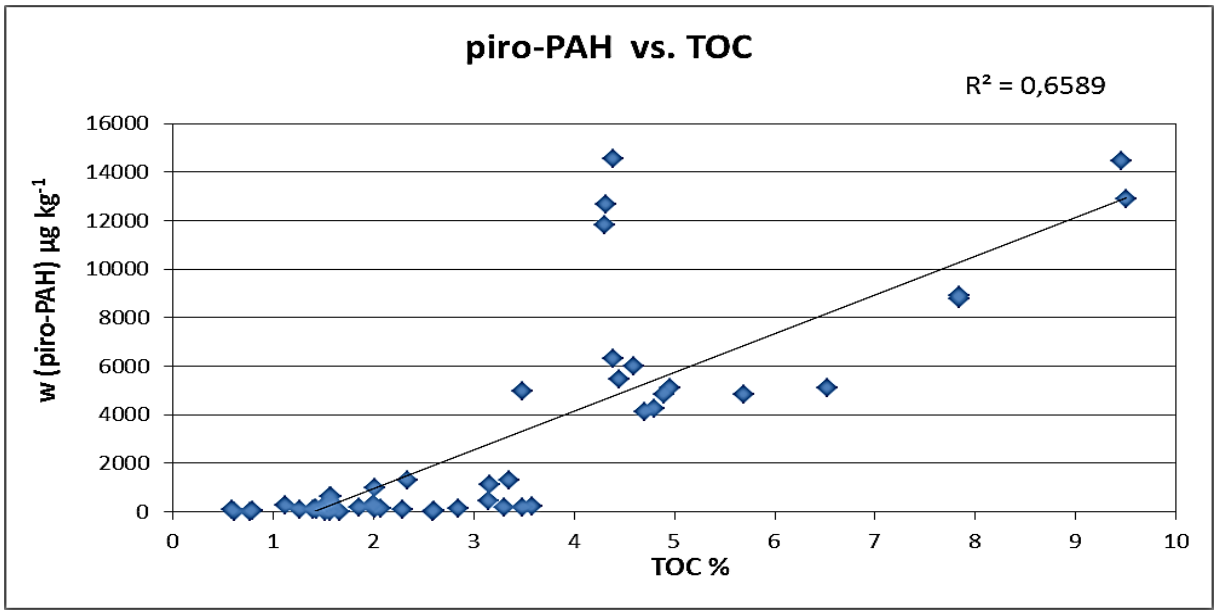
Slika 8.7.5. Odnos masenih udjela O-PAH-ova i OT za ukupno istraživano područje.

DODATAK 8.

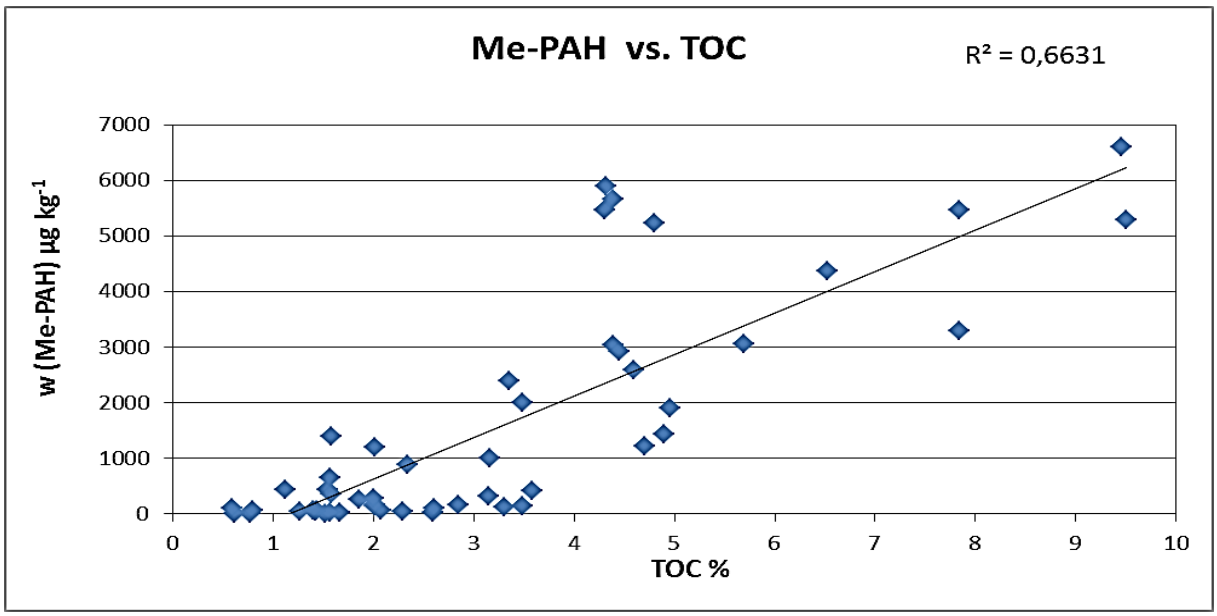
GRAFIČKI PRIKAZ KORELACIJE UDJELA ORGANSKOG UGLJIKA-TOC I MASENOG UDJELA RAZLIČITIH SKUPINA POLICIKLIČKIH AROMATSKIH SPOJEVA U SEDIMENTU NA UKUPNOM ISTRAŽIVANOM PODRUČJU



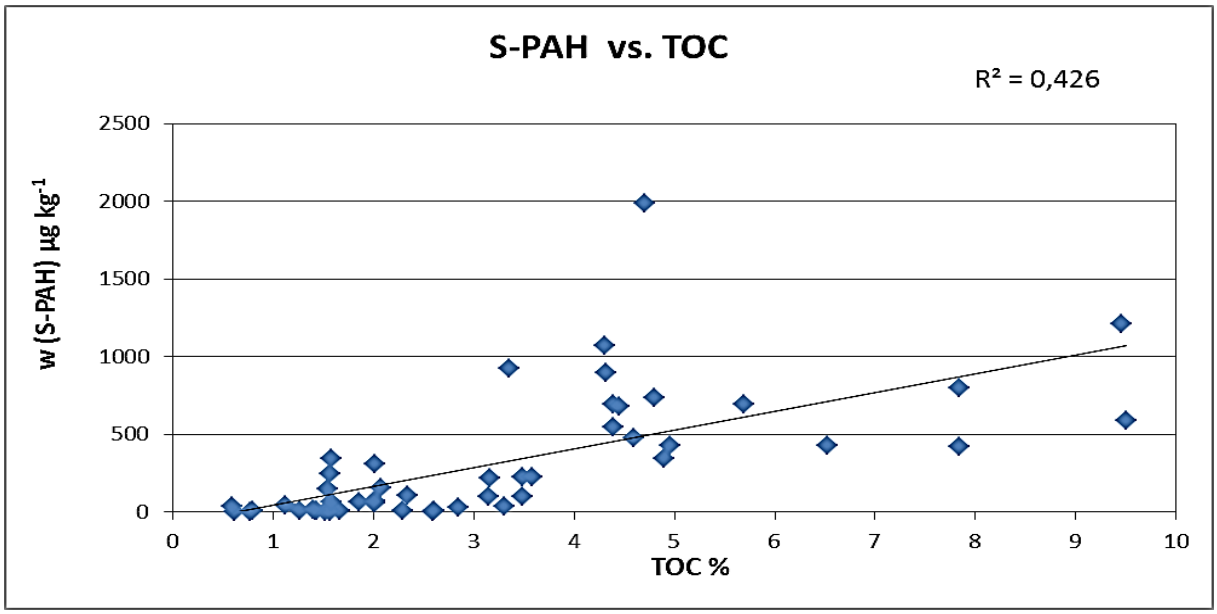
Slika 8.8.1. Odnos masenih udjela 16-PAH-ova i TOC za ukupno istraživano područje.



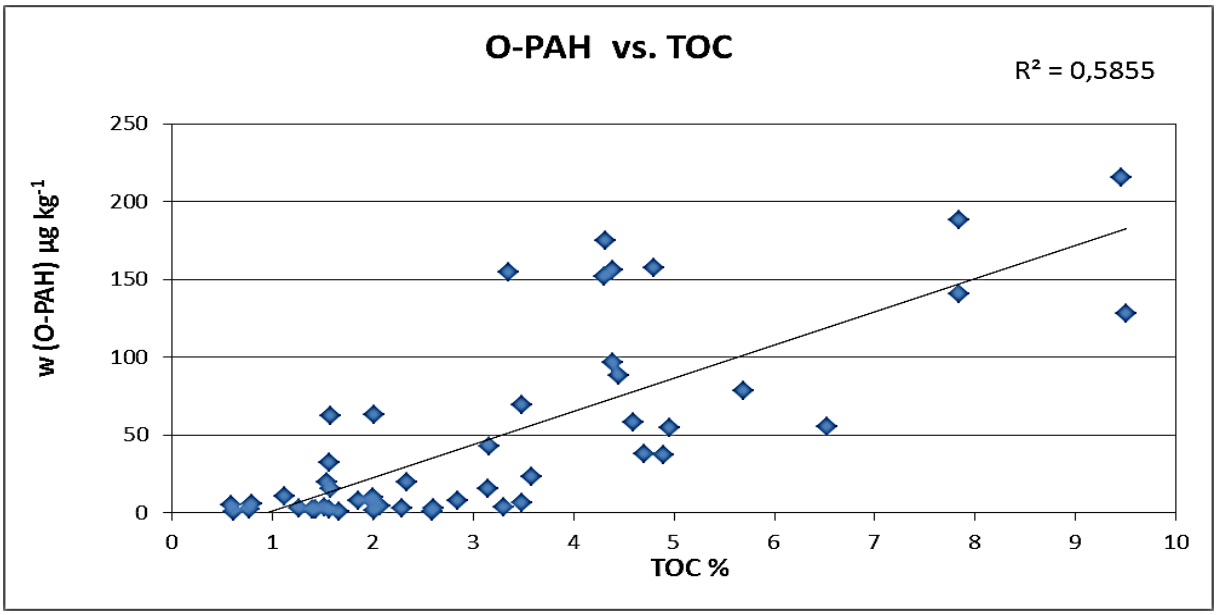
Slika 8.8.2. Odnos masenih udjela piro-PAH-ova i TOC-a za ukupno istraživano područje.



Slika 8.8.3. Odnos masenih udjela metil-PAH-ova i TOC za ukupno istraživano područje.

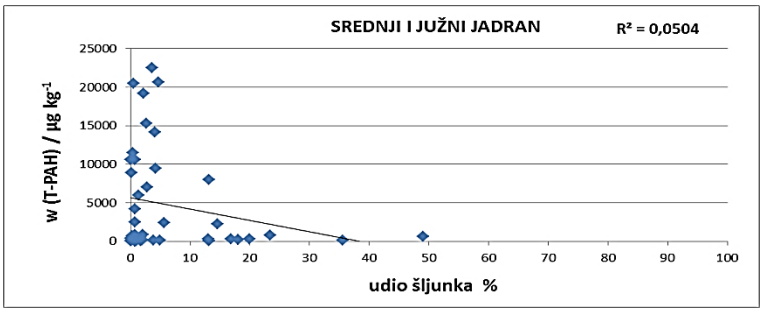


Slika 8.8.4. Odnos masenih udjela S-PAH-ova i TOC-a za ukupno istraživano područje.

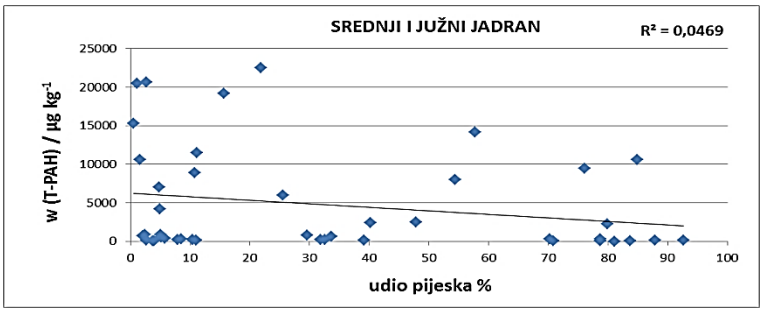


Slika 8.8.5. Odnos masenih udjela O-PAH-ova i TOC-a za ukupno istraživano područje.

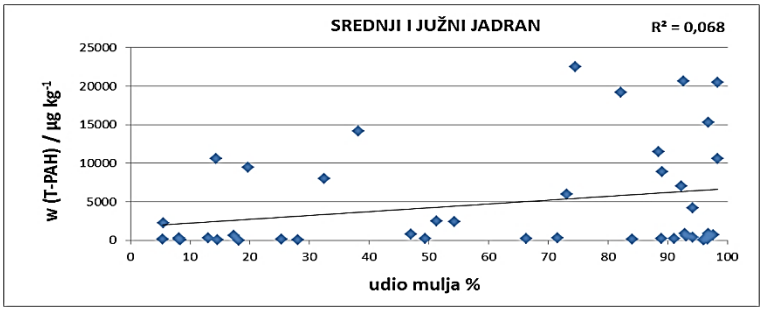
DODATAK 9. GRAFIČKI PRIKAZ KORELACIJE VELIČINE ČESTICA SEDIMENTA I MASENIH UDJELA POLICIKLIČKIH AROMATSKIH SPOJEVA U SEDIMENTU NA ISTRAŽIVANOM PODRUČJU



Slika 8.9.1. Odnos udjela čestica veličine šljunka i masenog udjela T-PAH-ova na istraživanom području.



Slika 8.9.2. Odnos udjela čestica veličine pijeska i masenog udjela T-PAH-ova na istraživanom području.



Slika 8.9.3. Odnos udjela čestica veličine mulja i masenog udjela T-PAH-ova na istraživanom području.

DODATAK 10:

POMOĆNI PODACI PCA ANALIZE:

Tablica 10.1. Vrijednosti faktora korelacije (R^2) istraživanih spojeva i sintetskih varijabli PC1, PC2 i PC3. Crvenom bojom označene su R^2 vrijednosti više od 0,7.

	PC1	PC2	PC3
TOT VAR	0,7527	0,1226	0,0607
N	0,306516	0,933604	0,068796
C-N	0,297507	0,945284	0,078285
ACY	0,033548	0,977127	0,024924
ACE	0,183674	0,952544	0,108956
F	0,918844	0,333137	0,181833
C-F	0,349363	0,931521	0,031259
FEN	0,963673	0,201727	0,130824
ANT	0,964412	0,200545	0,103418
C-FEN	0,728428	0,64545	0,160898
FL	0,969097	0,216795	0,095555
P	0,96787	0,221296	0,104638
RET	0,517497	0,429984	0,169186
C-P	0,914859	0,338727	0,200055
BaA	0,961255	0,237012	0,120809
K	0,958759	0,228851	0,159386
C-K	0,902759	0,394484	0,133138
BFL	0,932359	0,203767	0,263084
C1-BFL	0,958376	0,238477	0,12791
BeP	0,963551	0,230885	0,10672
BaP	0,93783	0,277935	0,10474
PER	0,293527	0,138261	0,829696
IP	0,804076	0,281657	0,11183
DBA	0,043048	0,05405	0,900285
BghiPER	0,972534	0,208815	0,016003
NaphtoFL	0,959007	0,21239	0,013661
DBP	0,953807	0,230065	0,105358
KOR	0,876607	0,355278	0,030889
MR-302	0,625454	0,709669	0,033597
DBT	0,472713	0,346945	0,715402
C-DBT	0,855958	0,173598	0,433223
BNT	0,888877	0,396727	0,174882
C1-BNT	0,646396	0,718888	0,075578

§ 9. ŽIVOTOPIS

Jelena Mandić rođena je 10. lipnja 1985. godine u Šibeniku gdje je završila osnovu i srednju školu (Gimnazija Antuna Vrančića). U akademskoj godini 2004/2005. upisala je studij na Kemijsko-tehnološkom fakultetu, Sveučilišta u Splitu (smjer: Kemijsko tehnološki procesi). Diplomski rad naslova „Primjena letećeg pepela u pripravi geopolimera“ pod mentorstvom dr.sc. Dražana Jozića uspješno je obranila 2009. godine. Od 2011. godine zaposlena je u Institutu za oceanografiju i ribarstvo, kao znanstveni novak-asistent u Laboratoriju za kemijsku oceanografiju i sedimentologiju mora na istraživačkom projektu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa, pod naslovom „Uloga planktonskih zajednica u protoku energije i kruženju tvari kroz morski ekosustav.“ Poslijediplomski doktorski studij „Primijenjene znanosti o moru“ pri Sveučilištu u Splitu i Sveučilištu u Dubrovniku upisala je 2011. godine. U razdoblju od 2011. – 2016. godine sudjelovala je u radu Laboratorija za kemijsku oceanografiju u okviru različitih nacionalnih i međunarodnih projekata kao što su: „Hrvatske vode - Monitoring prijelaznih i priobalnih voda“, „Jadranski projekt“, „Policy-oriented marine Environmental Research in the Southern European Seas – PERSEUS“

U 2012. godini sudjelovala je u stručnom osposobljavanju u području analize organskih onečišćivala u uzorcima iz mora u laboratorijima Međunarodne agencije za atomsku energiju (eng. International Atomic Energy Agency – IAEA), u Monaku.

U 2014. godini dobitnica je stipendije Francuske agencije za promociju znanosti i visokog obrazovanja – „Campus France“ za financiranje višemjesečnog boravka u Laboratoriju za biogeokemiju organskih onečišćivala, Ifremer Instituta (*fran.* Laboratoire Biogéochimie des contaminants organiques, Institut Français de Recherche pour l'exploitation de la Mer) gdje je izradila praktični dio disertacije. Tijekom poslijediplomskog studija sudjelovala je u međunarodnoj ljetnoj školi naziva „Perseus MSFD Summerschool: Contribution of environmental indicies in meeting the objectives and principles of the Marine Strategy“ u Rumunjskoj; i u ljetnoj školi pod nazivom “Advanced Training School on Sustainable Blue Growth in Mediterranean and Black Sea Countries“, koja se održavala u OGS institutu, u Italiji. U razdoblju od 2011 – 2016 sudjelovala je u različitim edukacijskim seminarima u području kromatografije i spektroskopije.

Popis znanstvenih publikacija:

a) Znanstveni radovi publicirani u znanstvenim časopisima:

1. **Mandić, J.** & M. Pavela-Vrančić. 2017. Concentrations and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Middle Adriatic Sea, Acta Adriatica 58(1).
Rad je prihvaćen za publiciranje.

b) Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom:

1. Kušpilić, G., Lušić, J., Milun, V., **Mandić, J**., Ninčević Gladan, Ž., Krstulović, N., Šolić, M., Marijanović Rajčić, M., Šurmanović, D., González-Fernández, D., Hanke, G., Mariani, G., Tavazzi, S., Suurkuusk, G., Tronczynsky, J. 2015. Privremene promjene kemijskih i bioloških svojstava Kaštelanskog zaljeva 6. Hrvatska konferencija o vodama, Hrvatske vode na investicijskom valu / Biondić, D., Holjević, D., Vizner, M. (ur.). Zagreb: Hrvatske vode, 515-524

2. Gonzalez-Fernandez D., Hanke, G., Mariani, G., Tavazzi, S., Suurkuusk, G., Tronczynski, J., Andral, B., Kušpilić, G., **J. Mandic &** A**.** Oros, A. 2014. Spatial gradients of PCB's and OCP's in surface seawater associated with coastal cities „Hot Spots". Dioxin 2014 conference. Organohalogen Compounds, 76: 1176-1179.

c) Radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom:

1. Jozić, D., **Mandić, J**., D. Tibljaš & S. Bernstroff. 2011. Reuse of fly ash in the preparation of Geopolymers. Proceesings Matrib 2011, International Conference on Materials Tribology and Recycling, Zagreb:Croatian Society for Materials and Tribology, 176-178.

d) Radovi u zbornicima skupova

1**. Mandic, J**., J. Tronczynski & N. Belly. 2014. Istraživanje koncentracije poliaromatskih ugljikovodika (PAH-ova) u površinskom sedimentu srednjeg i južnog Jadrana. 13. Stručni sastanak laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda. Vodice, 43-47.

e) Sažeci u zbornicima skupova

1. Jozić, D. Bernstorff, S., Dubček, P., Tibljaš, D., **J. Mandic** & S. Zorica. 2011. Applications of SASX method in characterisation of geopolymer. XXII. Croatian meeting of Chemist and Chemical Engineers – Book of Abstracts, Zagreb; Tomašić, V., Maduna V., Karolina (ur.). Croatian Society of Chemical Engineers, 262-262.

2. **Mandic, J**. & D. Jozić. 2010. Application of fly ash for the preparation of geopolymers. VIII. Meeting of Young Chemical Engineers, Book of Abstracts, Zagreb, Bolf, N., Šoljić, I., Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, 16-16.