

Kemijska karakterizacija morskog sedimenta kostrenskog akvatorija

Perić, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:237671>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Petra Perić

KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA MORSKOG SEDIMENTA KOSTRENSKOG
AKVATORIJA

Diplomski rad

Rijeka, 2022.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Petra Perić

KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA MORSKOG SEDIMENTA KOSTRENSKOG
AKVATORIJA

Diplomski rad

Rijeka, 2022.

Mentor rada: Doc. dr. sc. Dijana Tomić Linšak, dipl. san. ing

Diplomski rad obranjen je dana 13. srpnja 2022. godine na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Gobin, dipl. sanit. ing.
2. doc. dr. sc. Željko Linšak, dipl. sanit. ing.
3. doc. dr. sc. Dijana Tomić Linšak, dipl. san. ing

Rad ima 46 stranica, 17 slika, 2 tablice i 50 literaturnih navoda

ZAHVALA

Od srca se zahvaljujem mojoj mentorici doc. dr. sc. Dijani Tomić Linšak na strpljivosti, stručnosti i podršci tijekom izrade ovog diplomskog rada. Hvala na svim savjetima, dostupnosti i brzim odgovorima kada je pisanje bilo malo manje lagano nego inače i što ste me uvjerali i dokazali da je samo nebo granica kada je čovjek uporan.

Hvala mojim roditeljima i sestri na podršci, savjetima i radovanju za svaki položen ispit.

Hvala Dario što si bio uz mene kada je bilo najteže i što si učinio da svih 30 ispita na ovom studiju prođe lakše i bezbolnije.

Također hvala mojim prijateljima i kolegicama s fakulteta s kojima sam provela dvije vesele godine studija i na svakoj ispijenoj kavi na kojoj smo mislili da nam je svaki ispit najteži, ali smo ipak svi uspjeli.

Hvala svima koji su na bilo koji način pomogli da ovaj dio mog školovanja bude ostvaren.

„Nitko na svijetu nije jači od čovjeka koji zna“

SAŽETAK

Morski sediment je kompleksna čvrsta struktura koja je sastavni dio morskog ekosustava te prekriva veliki dio Zemljine površine. Zbog industrijske izloženosti mogu sadržavati razne vrste zagađivala. Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) skupina su organskih spojeva koji nastaju izgaranjem organske tvari tijekom različitih industrijskih procesa. Spadaju u značajnije onečišćivače jer se tijekom godina nakupljaju u sedimentima i vodama, a također takvu tendenciju imaju i teški metali. Općina Kostrena i pripadajući akvatorij nalaze se u području Primorsko goranske županije te su kroz dugi niz godina pod snažnim utjecajem brojnih djelatnosti i industrija. Sve to utječe i na ekološku stabilnost ovog akvatorija. U ovom istraživanju naglasak je stavljen na utvrđivanje koncentracija teških metala i policikličkih aromatskih ugljikovodika u morskom sedimentu na lokacijama koje su u neposrednoj blizini industrijskih postrojenja. Tijekom perioda od 2014. do 2020. godine ispitivanje je izvršeno na ukupno 8 točaka od kojih se za 6 pretpostavilo da sadrže teške metale i PAU-ove te 2 koje su promatrane kao kontrolne točke. Analizom je utvrđena prisutnost i povišena koncentracija metala i PAU-ova na svim točkama uzorkovanja za koje se pretpostavilo onečišćenje. Rezultati ukazuju na potrebu za daljnjim istraživanjem i monitoringom sedimenta mora kao i uvođenje zakonske regulative koja bi omogućila bolje praćenje ovakvih okolišnih onečišćenja.

Ključne riječi: morski sediment, teški metali, PAU

SUMMARY

Marine sediment is a complex solid structure that is an integral part of the marine ecosystem and covers a large part of the Earth's surface. Due to industrial exposure, they may contain various types of pollutants. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of organic compounds formed by the combustion of organic matter during various industrial processes. They are among the most significant pollutants because they accumulate in sediments and waters over the years, and heavy metals also have this tendency. The municipality of Kostrena and the associated waters are located in the Primorje-Gorski Kotar County and have been strongly influenced by numerous activities and industries for many years. All this affects the ecological stability of this area. In this research, the emphasis was placed on determining the concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment at locations that are in the immediate vicinity of industrial plants. During the period from 2014 to 2020, the test was performed at a total of 8 points of which 6 were assumed to contain heavy metals and PAHs and 2 which were observed as control points. The analysis determined the presence and elevated concentration of metals and PAHs at all sampling points for which contamination was assumed. The results indicate the need for further research and monitoring of sea sediment as well as the introduction of legislation that would allow better monitoring of such environmental pollution.

Key words: marine sediment, heavy metals, PAHs

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Akvatorij Kostrene	2
1.2. Značenje sedimenta u vezivanju zagađivala.....	3
1.3. Metali u okolišu	5
1.3.1. Metali prisutni u morskom sedimentu	6
1.3.2. Olovo (Pb)	7
1.3.3. Željezo (Fe).....	8
1.3.4. Živa (Hg)	9
1.3.5. Bakar (Cu)	11
1.3.6. Cink (Zn)	11
1.3.7. Nikal (Ni).....	12
1.3.8. Vanadij (V)	13
1.3.9. Krom (Cr)	14
1.4. Policiklički aromatski ugljikovodici u okolišu (PAU)	15
1.4.1. Karakteristike policikličkih aromatskih ugljikovodika	16
1.5. Ekotoksiološki aspekt zagađenja	18
2. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	21
3. MATERIJALI I METODE.....	22
3.1. Područje uzorkovanja	22
3.2. Metoda određivanja teških metala u morskom sedimentu	23
3.2.1. Instrumenti i materijali	24
3.2.2. Priprema uzorka sedimenta	25
3.2.3. Izračun	25
3.3. Metoda određivanja žive u uzorku morskog sedimenta	26
3.3.1. Instrumenti i materijali	26
3.3.2. Priprema uzorka sedimenta	27
3.3.3. Izračun	27
3.4. Metoda određivanja policikličkih aromatskih ugljikovodika u sedimentu	27
3.4.1. Instrumenti i materijali	28
3.4.2. Priprema uzorka sedimenta	29
3.4.3. Izračun	30

3.5. Statistička obrada rezultata.....	30
4. REZULTATI.....	31
5. RASPRAVA.....	36
6. ZAKLJUČAK.....	40
7. LITERATURA.....	41
8. ŽIVOTOPIS.....	46

1. UVOD

Morski sedimenti kao sastavni dio oceana, pokrivaju veliki dio Zemljine površine. Riječ sediment dolazi od latinske riječi *sedimentum* što u prijevodu predstavlja taloženje čvrstih čestica suspendiranih u vodi na dnu površine uslijed djelovanja gravitacije. (1) Morski sediment je kompleksna čvrsta struktura koja se sastoji od netopivih materijala, organske tvari i ostataka morskih organizama koji se talože pri dnu. Sedimenti se razlikuju prema sastavu i fizičkim karakteristikama ovisno o dubini, udaljenosti od kopna, okolišnih čimbenika i znatno se razlikuju od kopnenih sedimenata. Zbog izloženosti industrijskim otpadnim vodama mogu sadržavati razne vrste zagađivala. (2)

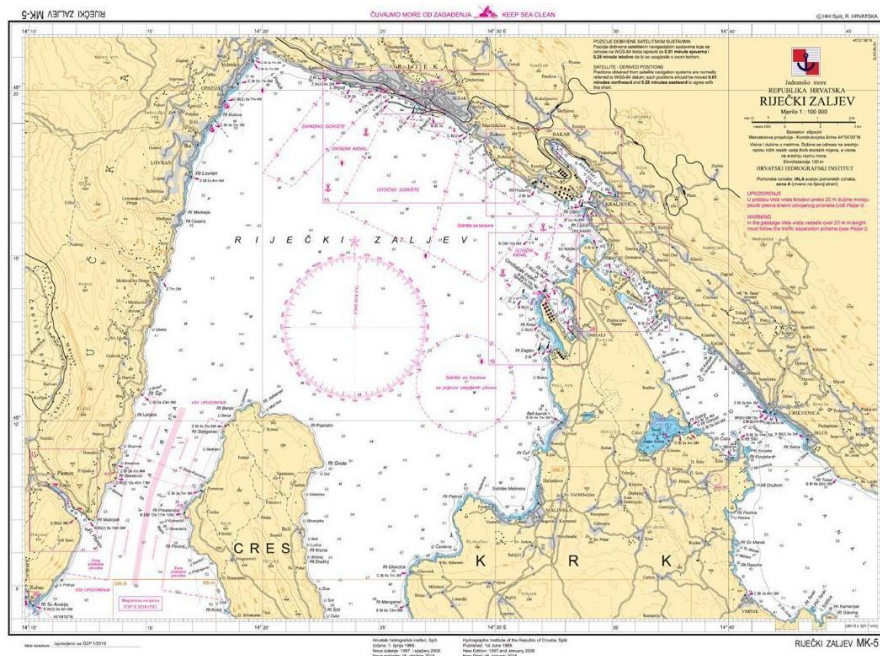
More je najveći i najbogatiji rezervoar vode koji povezuje uzdignute dijelove kopna. Ima veliko i nezamjenjivu ekološku važnost i zadaću te je vrlo teško odrediti gdje su gornje granice ekološke održivosti morskih ekosustava. Znanost nas upozorava da granica postoji te ju je potrebno poštovati. Obalna mora najbolji su pokazatelj stanja. (3)

Jadransko more je zatvoreno i plitko te izloženo štetnom utjecaju čovjeka koji onečišćuje obalno more. To posebno vrijedi za plitki sjeverni Jadran. Onečišćenje utječe na život u moru neposredno i posredno. Neposredni je utjecaj trenutano onečišćenje, a posredno onečišćenje predstavlja kontinuirano i dugotrajno zagađivanje koje na prvi pogled nije vidljivo, ali može imati opsežne i dugotrajne posljedice. (4)

Podmorski ispusti neočišćenih komunalnih i ostalih otpada, betoniranje obale, gradnja marina imaju znatan utjecaj na život u moru i morskom dnu. Takvo onečišćenje postupno mijenja ekološke uvjete, što uzrokuje promjene u biocenoza čija se unutrašnja ravnoteža narušava, a potom slijedi degradacija i postupno odumiranje. (5)

1.1. Akvatorij Kostrene

Općina Kostrena nalazi se u području Primorsko goranske županije, a svojim teritorijem uz ostale općine i gradove pripada prostornoj cjelini Riječkog prstena. Najmlađa je općina ove županije. Ukupno zauzima 59,87 km² površine na kopnu i moru, od kojeg kopneni dio iznosi 12,07 km², a na pripadajući morski dio iznosi 47,79 km², odnosno oko 80% površine otpada na more. (6) Obalno područje nalazi se u manjem dijelu Riječkog zaljeva koji je dio Kvarnerskog zaljeva odnosno Sjevernog Jadrana. (Slika 1.)



Slika 1. Riječki zaljev (7)

Akvatorijsko područje Općine Kostrena graniči s akvatorijima Grada Bakra, Grada Kraljevice, Općine Omišalj, Grada Rijeke, a malim dijelom i akvatorijem Grada Cresa. (8) Područje akvatorija na kopnu graniči sa obalom Riječkog zaljeva, Uvalom Martinšćica, Sušačkom dragom, Bakarskim zaljevom i Bakarskim vratima. (Slika 2.) Većina područja smješteno je na jugu orijentiranim padinama blagog nagiba. Morsko dno uz obalu je izrazito nepravilno te na većini mjesta ima tendenciju da naglo tone. (9)



Slika 2. Općina Kostrena i pripadajući akvatorij (10)

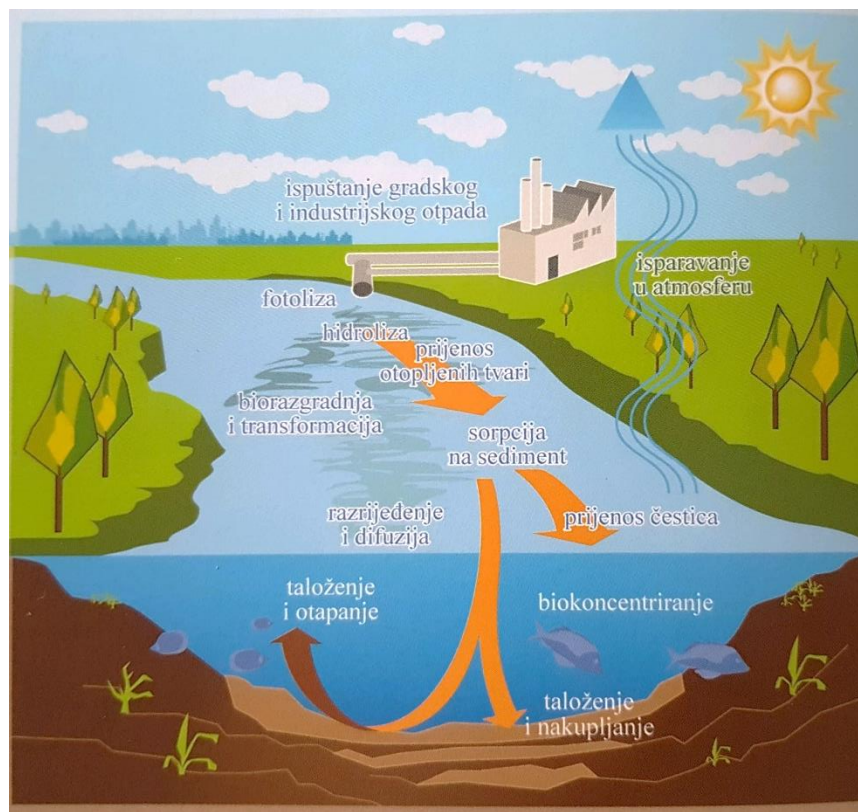
Prethodno opisani akvatorij, gledajući kroz povijesni razvoj općine, godinama je pod snažnim utjecajem različitih ljudskih djelatnosti koje se provode u neposrednoj blizini i od značajnog turističkog i gospodarskog značaja. Znatno negativan doprinos raznih industrija, komunalnih otpadnih voda, povećanje broja stanovništva te u zadnje vrijeme i povećani turistički sadržaji zasigurno imaju odjeka na ovaj akvatorij i njegovu ekološku stabilnost. Iz tog razloga potrebno je konstantno praćenje stanja okoliša kako bi se spriječila moguća onečišćenja.

1.2. Značenje sedimenta u vezivanju zagađivala

Organski i anorganski spojevi mogu biti uneseni u prirodne vodene sustave u otopljenom ili koloidnom obliku te putem čestica. Zagađivala koja se unose u otopljenom ili koloidnom obliku mogu se adsorpcijom vezati uz površine mineralnih ili organskih čestica suspendiranog materijala i sedimenta. Pri tom su fizikalno-kemijske značajke mineralnih

čestica i procesi na za granicama faza čvrsto-tekuće najvažniji činitelji u prijenosu i odlaganju zagađivala u prirodnim vodenim sustavima. (11)

Obzirom na prisutnost različitih industrija na obali kostrenskog zaljeva, među kojima su naftno prerađivačka industrija te transport njenih produkata, ova mikroregija podložna je i potencijalnom akcidentalnom izljevaju nafte ili njenih derivata u morski okoliš. Pri izlivanju nafte u morski okoliš ona se deponira u morski sediment i unutar njega degradira. Plitke vode učestalo su opterećene suspendiranim česticama koje pružaju adekvatne uvjete za sedimentiranje. Nafta koja se približi pješčanim obalama često se miješa sa pijeskom i drugim granuloznim oblicima i pri ispiranju s obale u more na kraju će potonuti i taložiti se na morskom dnu. (12) I vrlo mala onečišćenja imaju šansu prouzročiti sekundarno ekološko zagađenje promjenom ekoloških faktora morskog sustava. Sve ovo dovodi do štetnog djelovanja na ekosustav i ljudsko zdravlje.



Slika 3. Prijenos zagađivala u vodenom okolišu (13)

Sjeverna obala Jadranskog mora sve je gušće naseljena te su posljednjih godina izgrađena brojna turistička naselja i ljetovališta, a broj turista i stalnih stanovnika na obalama u stalnom je porastu. Sve je to opterećenje koje more ne može podnijeti, a posljedice su već vidljive.

Ekološke promjene vidljive su, između ostalog, u kvalitativnom osiromašivanju pojedinih naselja i biljaka, uz nagli porast vrsta koje podnose onečišćenu vodu bolje od drugih vrsta. (4)

1.3. Metali u okolišu

Toksični metali i polumetali postaju predmet interesa brojnih znanosti, osobito na području ekologije, epidemiologije i toksikologije. Razlog interesa leži u sve većoj prisutnosti u čovjekovoj okolini i okruženju u kojem svakodnevno boravi. (14)

Metali su kemijski elementi različitih relativnih gustoća koje nisu povezane sa njihovom toksičnošću. Karakteriziraju ih brojna svojstva kao što su visoka toplinska provodljivost, visoka gustoća, kovnost. Područje interesa zadnjih godina postali su i zbog niza akcidentalnih stanja koja su zabilježena, a povezuju se sa metalima i njihovom toksičnošću. (15) Važno svojstvo za ekosustav je i vrijeme zadržavanja metala u pojedinim njegovim dijelovima. Metali su u atmosferi postojani nekoliko dana do nekoliko tjedana, u svježoj vodi više mjeseci i godina, u zemljinoj kori stotinama godina, a u morskom sedimentu i do 108 godina. (16) Planktoni akumuliraju toksične metale i polumetale, prenose ih i talože u sediment, a iz sedimenta pod utjecajem mikrobiološke aktivnosti i ovisno o pH te fizikalno-kemijskim procesima, oslobađaju se u okoliš. Oslobađanjem u okoliš, javlja se i potencijalna opasnost nastanka još toksičnijih organskih spojeva metala. (13)

Sve tvari iz neposrednog okoliša koje čovjek koristi, prerađene ili u prirodnom obliku, a sadrže neki od metala u prekomjernoj količini, ne samo da remete prirodan sklad nego i ulaze u lanac prehrane i mogu znatno ugroziti sva živa bića. Štetan učinak metala u radnim uvjetima rezultira bolestima, a ponekad i kroničnim oštećenjima zdravlja. Stalan unos malih količina teških metala u organizam doprinosi i većem stupnju pobola i smrtnosti kod nekih bolesti. (17)

Potencijalni pokazatelji izloženosti uključuju koncentraciju, količinu ili jačinu pojedinog kemijskog ili fizikalnog agensa ili tvari iz okoliša koji dopiru u kritičnu populaciju, organizam, organ, tkivo ili stanicu. Kako bi potvrdili stvarnu prisutnost pojedinih onečišćivača u okolišu, potrebno je odrediti njihovu količinu u svim razinama ekosustava, uključujući i čovjeka te utvrditi i mogući rizik za pojedinu populaciju. (15)

1.3.1. Metali prisutni u morskom sedimentu

Veliki broj istraživanja pokazuje da su sedimenti obalnih i priobalnih teritorija u blizini industrijskih i urbano razvijenih područja u velikoj mjeri kontaminirani i sadrže metale u tragovima. (18) Metali su bitan faktor svakog vodenog sustava te o njima može ovisiti i njihova bioraznolikost.

Promjene u sastavu sedimentne mikrobne zajednice mogu dovesti do promjena u biogeokemijskim procesima i rezultirati hipoksičnim i anoksičnim uvjetima te tako razoriti funkciju samog sedimenta. Neki teški metali poput bakra (Cu), cinka (Zn) i kobalta (Co) fiziološki su relevantni za organizme, dok su živa (Hg) i antimon (Sb) uvijek toksični i za prokariotske i za eukariotske organizme. Međutim, svi teški metali toksični su u povišenim koncentracijama. Onečišćenje teškim metalima smatra se jednom od najvećih prijetnji održivosti ekosustava, zbog njihove ekotoksičnosti i trajnosti. (19)

Teški metali uglavnom nemaju mogućnost biorazgradnje te kada su jednom ušli u okoliš, oni postaju njegov sastavni dio koji se više ne može eliminirati. (Tablica 1.)

Tablica 1. Referentne vrijednosti metala u vodi i sedimentu prema US EPA (15)

	Slatka voda ($\mu\text{g/L}$)	Sediment (mg/kg)
As	5	9,8
Cd	0,25	0,99
Cr	85	43,4
Hg	0,03	0,18
Mn	120	0,18
Ni	52	22,7
Pb	2,5	35,8
V	20	-
Zn	120	121

1.3.2. Olovo (Pb)

Olovo (Pb) je obojeni metal, sivo-bijele boje. U spojevima se nalazi u dvovalentnom i četverovalentnom obliku od koji su dvovalentni stabilniji. Na zraku oksidira u olovni oksid (PbO) čija je funkcija da tankim slojem zaštiti metal od daljnje oksidacije. Nalazi se u tlu, vodi i zraku, a posljedično i u biljnom svijetu. Bez obzira na podrijetlo i kemijsku strukturu, olovo je uvijek toksično. (15) Nalazi se na popisu toksičnih metala, odmah nakon arsena. Bez obzira na upozorenja, svjedoci smo slučajeva trovanja olovom među radnicima kao profesionalna oboljenja zbog slabo provedenih mjera zaštite. Nedavna priopćenja donose i upozorenja da se olovo nalazi i u predmetima koje koristimo na dnevnoj bazi kao što su kozmetički proizvodi. (20)

Trovanja olovom opisana su još u starome vijeku. Mjerenje olova u ledu na Grenlandu pokazalo je da je početkom industrijske revolucije njegova razina iznosila oko 10 pg/g leda, a danas iznosi oko 200 pg/g leda. Meso, riba i ostali proizvodi životinjskog podrijetla česti su izvori unosa olova u čovjekov organizam. (21)

Olovo se kao potencijalni otrov može pronaći u elementarnom stanju, u obliku anorganskih soli te kao organometalno olovo. Soli olova svrstavaju se u I skupinu tvari toksičnih za reprodukciju. Mogu se apsorbirati iz probavnog sustava s biološkom raspoloživošću 5-10%, a kod dojenčadi čak 40%. Također se može apsorbirati i preko pluća, dok se organometalno olovo može apsorbirati i preko kože.(22) Pri otrovanju olovom prisutni su opći klinički simptomi, a specifičan znak trovanja olovom je nastanak olovnog ruba kao posljedica odlaganja vrlo sitnih čestica pigmenata olovnog sulfida na gingivi. (23) Također, trovanje olovom poznato je i pod nazivom saturnizam. (15)

Olovo dobro prodire u organe kao što su bubrezi, jetra i mozak, a brzina ovisi o lipofilnosti spojeva olova. U primjeni za liječenje otrovanja olovom su kelati, spojevi koji izravnom kovalentnom vezom stvaraju s olovom komplekse koji se izlučuju, a to su uglavnom Na₂Ca EDTA, BAL („British anti lewisite“) i D-penicilamin. Eliminacija olova odvija se uglavnom putem bubrega. (15)

1.3.3. Željezo (Fe)

Željezo je esencijalni element, najzastupljeniji prijelazni metal te ga većina živih organizama treba za opstanak. Dio je svih staničnih procesa kao što su DNA sinteza, metabolizam, regulacija gena, disanje i redoks procesi. (24) Pojavljuje se u trima alotropskim modifikacijama: alfa-željezo, beta-željezo i gama-željezo, a u kemijskim spojevima nalazimo ga u dvovalentnom i trovalentnom obliku odnosno u obliku iona Fe²⁺ i Fe³⁺. Udio željeza u

Zemljinoj kori iznosi oko 5%, a u sastavu stijena sadržan je s više od 20%. Sastavni je dio hemoglobina i kloroplasta. (15)

Željezo se najčešće apsorbira putem probavnog sustava odnosno putem aktivnog transporta u donji dio tankog crijeva. Zabilježeni su i slučajevi otrovanja preko pluća i putem oštećene kože. (22)

Najčešći je uzrok trovanja među svim metalima, a kao najčešći izvor akutnih otrovanja su pripravci od željeza. Simptomi se pojavljuju već kod terapijskih doza dok su smrtonosne doze 15-30 puta više od terapijskih. Preporučena dnevna količina zdrava odrasla čovjeka je 14 mg. (14) U slučaju da nastupi trovanje, liječenje je u skladu sa simptomima te uključuje ispiranje želuca i primjenu kelata. Mehanizmi eliminacije najčešće uključuju eliminaciju putem mokraće. (22)

1.3.4. Živa (Hg)

Živa je jedini metal koji je u tekućem stanju na sobnoj temperaturi. U prirodi je prisutan u tri različita oblika: elementarna, anorganska i organska živa. Vrlo rijetko je pronađena kao samostalna. Specifična masa ovog elementa iznosi 13,55. U većini spojeva je jednovalentna ili dvovalentna. Obzirom da je u tekućem stanju pri sobnoj temperaturi, vrlo je opasna zbog sposobnosti isparavanja stoga je i sam čovjek unosi u vlastiti organizam. (14)

Živa prisutna u okolišu potječe iz prirodnih i antropogenih izvora. Sastavni je dio fosilnih goriva, nafte i zemnog plina. Godišnja emisija žive iz prirodnih izvora iznosi oko 2700-6000 tona, a antropogena emisija iznosi 2000-3000 tona. Vrlo lako isparava u atmosferu i hidrosferu i tako čini prirodni geokemijski ciklus. (15)

U vodenim sustavima živa se pretvara iz anorganskog u organski oblik, što je prvi korak u procesu bioakumulacije u vodenim organizmima gdje se veže za njihove proteine. Također dolazi i do biomagnifikacije odnosno procesa povećanja akumulacije kemijskih tvari u vrstama koje se nalaze na višem položaju u hranidbenom lancu. Koncentracije žive u takvim organizmima postaju od 10 000 do 100 000 puta veće nego koncentracije žive u vodi. Nakon uginuća organizama živa dospijeva u sediment mora i jezera i cijeli proces se ponavlja. (25) Važno je i napomenuti da morski sedimenti zadržavaju do 5 mg/kg žive, a ribe i do 10 mg/kg. Istraživanja su pokazala da je količina žive i njenih metabolita drastično veća u dijelovima ekosustava gdje je uočena prisutnost industrije.

Elementarna i organska živa može se apsorbirati putem respiratornog sustava čovjeka nakon inhalacije, dok anorganska živa može u organizam dospjeti i putem kože. U normalnoj populaciji koncentracija žive nije veća od 30 $\mu\text{m/L}$, a kod otrovane populacije letalne prognoze zabilježene su pri koncentracijama u krvi većim od 150 $\mu\text{g/L}$. (22)

U organizmu se najviše zadržava u bubrezima, jetri, slezeni i središnjem živčanom sustavu. Veže se za mikrosome i mitohondrijske enzimske sustave, osobito za njihove -SH skupine, a rezultat toga je oštećenje i uništenje stanica. Prepoznatljivi simptomi trovanja živom su poremećaju ravnoteže, utrnulost udova, sužavanje vidnog polja, a u ekstremnim slučajevima prisutni su paraliza, koma i smrt. (25) Pri akutnom i kroničnom oboljenju, liječenje obuhvaća uklanjanje žive iz organizma i primjenu kelirajućih spojeva; diperkaprol (BAL) D-penicilamin, a u nekim slučajevima primjenjuje se i N-acetilcistein koji ima određenih učinaka pri trovanju organometalnom živom.

Analitička metoda izbora za određivanje žive u biološkom materijalu je atomska apsorpcija ili kromatografske metode kod organometalne žive. (14)

1.3.5. Bakar (Cu)

Bakar je metal crvenkaste boje, bez mirisa i netopljiv u vodi. Esencijalni je element od velikog značaja u kataliziranju sinteze hema i kod procesa apsorpcije željeza. Topiv je u dušičnoj i vrućoj sumpornoj kiselini. Bakar u elementarnom stanju je zapaljiv ukoliko se na njega djeluje klorom ili fluorom. (26) U okolišu se može nalaziti u ionskom obliku ili u spoju. Ionski oblik toksičniji je od oblika u spoju. (27)

Normalne koncentracije bakra u odrasla zdrava čovjeka iznose 1,2-1,6 mg/L u serumu, a pri intoksikaciji nekoliko sati nakon doze mogu doseći više od 15 mg/L. Smatra se da će doza veća od 150 mg/kg biti smrtonosna. (28)

Putevi ulaska u organizam su udisanjem, gutanjem, dodiru s kožom i očima. Lokalno djelovanja bakra vidljivo je u keratinizaciji kože na udovima, a u dodiru kože sa bakrovim spojevima očituje se u pojavi dermatitisa, svrbeža i eritema. Pri trovanju bakrom ingestijom javlja se metalan okus u ustima te gastrointestinalne tegobe. (14)

Ukoliko dođe do prekomjernog unosa bakra, jetra je primarno mjesto taloženja, a osnovni put eliminacije je putem žuči. (15)

1.3.6. Cink (Zn)

Cink je plavo-bijeli metal koji se u prirodi nalazi isključivo u spojevima. Esencijalni je element kojeg čovjek svakodnevno unosi hranom u svoj organizam. Unutar stanični je kation, uključen u strukturu i funkciju staničnih membrana te aktivnost više od 200 enzima. Sudjeluje u sintezi spolnih hormona, a uključen je u metabolizam nekih vitamina (vitamin A) te ima antioksidacijsko djelovanje. (28)

Na temperaturi iznad 100 stupanj postaje mekan i rastezljiv zbog čega se koristi za izradu limova, folija i žica. Također se koristi u proizvodnji boja, u industriji kozmetičkih proizvoda, industriji papira te elektrogalvanizaciji. Organski spojevi cinka koriste se kao fungicidi, sredstva za podmazivanje i antibiotici. (14)

Količine ukupnog cinka u svježoj vodi kreću se u rasponu od $<0,1$ do $50\mu\text{g}$, a u morskoj vodi prisutan je u količinama od $0,002$ do $0,1\mu\text{g}$. dok je u vodenim organizmima ta količina u rasponu od 200 do 2000 mg/kg . (15)

Cink se nalazi u hrani, vodi i zraku, osobito u neposrednoj blizini industrijskih četvrti. Prosječna dnevna prehrana sadržava $12-15\text{ mg}$ cinka.

Otrovanje cinkom je rijetkost, no otrovanje parama cinkova oksida opisano je kao ljevačka groznica te su zabilježeni simptomi vrlo slični gripi. Kronično otrovanje očituje se pojavom sideroblastične anemije i oštećenjem koštane srži. Liječenje se provodi davanjem kelata. (29)

1.3.7. Nikal (Ni)

Nikal je srebrno-bijeli sjajni metal kojeg pronalazimo u prirodi ili u netopivim česticama kao dio prašine i dima. Jedinstvena fizikalno kemijska svojstva ovog metala su niska električna i toplinska provodljivost, otpornost na koroziju i procese oksidacije, čvrstoća i magnetizam. Upravo zbog ovih karakteristika spada među metale sa širokom primjenom u modernoj industriji.(30) Esencijalni je metal kod mnogih živih bića, a njegov nedostatak u organizmu remeti metabolizam glukoze. U čovjekov organizam nikal dopijeva prvenstveno udisanjem, gutanjem ili putem kože. (28)

Nikal je kao metal pogodan za izradu raznog nakita te su takvi predmeti često u općoj upotrebi. Zabilježena je pojavnost alergija u obliku blagih kontaktnih dermatitisa na koži na mjestu nošenja predmeta (nakita). Pri ponovljenom izlaganju takvim predmetima, područje koje je osjetljivo može se proširiti i na ostala mjesta, osobito na ruke. (22) Otrovanje oralno unesenim niklom može rezultirati simptomima probavnog, respiratornog i živčanog sustava te može potrajati od nekoliko sati do 1 ili 2 dana. (14)

U moru se nalazi oko osam milijardi tona nikla. Zahvaljujući svojim jedinstvenim fizikalnim i kemijskim svojstvima, nikal se koristi u suvremenoj metalurgiji u širokom spektru metalurških procesa, kao što su proizvodnja legura, galvanizacija, u proizvodnji nikal-kadmijevih baterija te kao katalizator u kemijskoj i prehrambenoj industriji. Velika rasprostranjenost proizvoda koji sadrže ovaj metal neizbježno dovodi do onečišćenja okoliša niklom i njegovim sekundarnim proizvodima u svim fazama proizvodnje, recikliranja i zbrinjavanja. (31)

Nikal se iz organizma izlučuje najčešće putem bubrega.. Preventivne mjere u smislu uklanjanja nikla iz uporabe bile bi teško provedive zbog njegove mnogobrojne primjene u predmetima kojima se koristimo svakodnevno. (15)

1.3.8. Vanadij (V)

Vanadij je prijelazni metal srebrne boje koji je na zraku stabilan, a pri visokim temperaturama može biti oksidiran te je netopljiv u vodi. Ne pronalazimo ga kao slobodni metal u prirodi. (28) Primarni izvori ovog elementa su na nalazištima željeznih oksida, pogonima za metaluršku pretvorbu i kao rezidue nafte. Također prisutan je i u nekim sirovim uljima kao organski kompleks. Prirodno je prisutan element u zraku, tlu, biljkama i vodi. (32)

Put ulaska vanadija u organizam je primarno ingestijom odnosno putem hrane, a u nekim slučajevima i inhalacijom. Kod veće izloženosti vanadiju zabilježeni su štetni toksični učinci u obliku gastrointestinalnih smetnji, iritacija dišnih puteva, kašljanje i upale ždrijela. Vanadij koji je apsorbiran je uglavnom transportiran putem plazme, a najviše koncentracije su uočene u jetri, bubrezima i plućima. (14)

Većina podataka ukazuje da je prisutnost vanadija u okolišu posljedica industrijskih aktivnosti na tom području, posebice iz rafinerija nafte i elektrana koje koriste loživo ulje bogato ovim metalom. Kao takav, vanadij može biti vrlo dobar ekološki pokazatelj izgaranja nafte i prisutnosti onečišćenja. Agencija za zaštitu okoliša SAD-a uvrstila je vanadij na popis elemenata koji predstavljaju rizik za okoliš. (33)

1.3.9. Krom (Cr)

Krom je srebrnkasti, tvrdi metal kojeg u Zemljinoj kori nalazimo u količini od 0,02% te ga posljedično i tlo i stijene sadržavaju u određenoj količini dok se u zraku nalazi u obliku aerosola. Esencijalni je element u metabolizmu čovjeka u trovalentnom stanju te je kao takav manje toksičan nego njegov peterovalentni oblik. Najčešće korišteni spoj kroma je natrijev bikromat koji se koristi u poljoprivredi i u industriji boja. Spojevi kroma su karcinogeni i nalaze se u I skupini tih tvari. (22)

Najviše se kroma raspodjeljuje u plućima, zatim u jetri i bubrezima, a znatne količine može sadržavati i kosa te je pronađen i u novorođenčadi i u fetusu. Patogeni učinci kroma na organizam su razni te se očituju putem kože, dišnog i probavnog sustava. Akutno otrovanje praćeno je vrtoglavicom, bolovima u trbuhu, mučninama i povraćanjem i nastaje pri ingestiji kromovih spojeva. Kronični oblik nastaje kontaktom, putem kože ili inhalacijom te se očituje pojavom kromovih ulkusa, a moguće je i nastanak kroničnog bronhitisa. (34)

Profesionalno izlaganje kromu može rezultirati razvojem zloćudnih tumora pri čemu se očituje karcinogeno djelovanje kroma, osobito dišnih puteva.

Pri otrovanju primjenjuje se N-acetil cistein koji ima antioksidativni učinak te kelati.
(14)

1.4. Policiklički aromatski ugljikovodici u okolišu (PAU)

Snažnijim razvitkom industrije tijekom prethodnih desetljeća došlo je do znatnog unosa i povećanja brojnih onečišćivača u morskom okolišu. Okoliš mora pod direktnim je utjecajem gradskih i industrijskih otpadnih voda. (35) Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) zauzimaju značajno mjesto među zagađivalima, a u morski okoliš najčešće dopijevaju iz izvora kao što su izgaranje različitih fosilnih goriva i drveta, ispuštanje otpadnih voda industrije, osobito industrije za proizvodnju i preradu nafte te transport brodova koji prevoze različite naftne prerađevine (36)

Izvori policikličkih aromatskih ugljikovodika mogu se kategorizirati kao pirogeni, petrogeni, biološki ili prirodni. Najčešći pirogeni izvori su pretvorba ugljena u koks, odnosno obrada biomase na visokim temperaturama u uvjetima bez kisika (37) Petrogeni izvori uključuju transport, skladištenje i korištenje sirovog tekućeg goriva i njegovih proizvoda odnosno izlijevanje nafte i podzemno procjeđivanje spremnika nafte. Vulkanske erupcije i šumski požari smatraju se prirodnim izvorima (35)

Riječki zaljev, a ujedno i akvatorij Kostrene područja su od velikog gospodarskog značaja te tako prednjače i po količini otpadnih voda. Ova područja predstavljaju posebna okruženja s mogućnošću onečišćenja policikličkim aromatskim ugljikovodicima, koji su kao spojevi slabo topljivi u morskoj vodi, no imaju tendenciju akumuliranja i adsorbiranja u sedimentu te kao takvi dugo ostaju sadržani u morskom dnu. (36)

Zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava, policiklički aromatski ugljikovodici doći će u dodir sa suspendiranim česticama prisutnim u morskom okolišu i na kraju će se taložiti u sedimente. (38) Taloženje u sedimentima kontrolirano je uvjetima okoliša i samim svojstvima ovog onečišćivača. Njihova pojava predstavlja značajan rizik za zdravlje živih bića zbog izravnog kontakta sedimenata s vodenim organizmima i prijenosa policikličkih aromatskih ugljikovodika u lanac prehrane. (35)

Procjena izloženosti ovoj skupini spojeva važna je zbog raširene prisutnosti u okolišu i njihove toksične važnosti. Važno je napomenuti da nakon biotransformacije u morskim organizmima, ukupno 16 policikličkih aromatskih ugljikovodika pokazalo je karcinogenost ili akutnu toksičnost te se može reći da je jedan od glavnih onečišćivača stoga je potrebno i precizno praćenje biološkog učinka na čovjeka. (36)

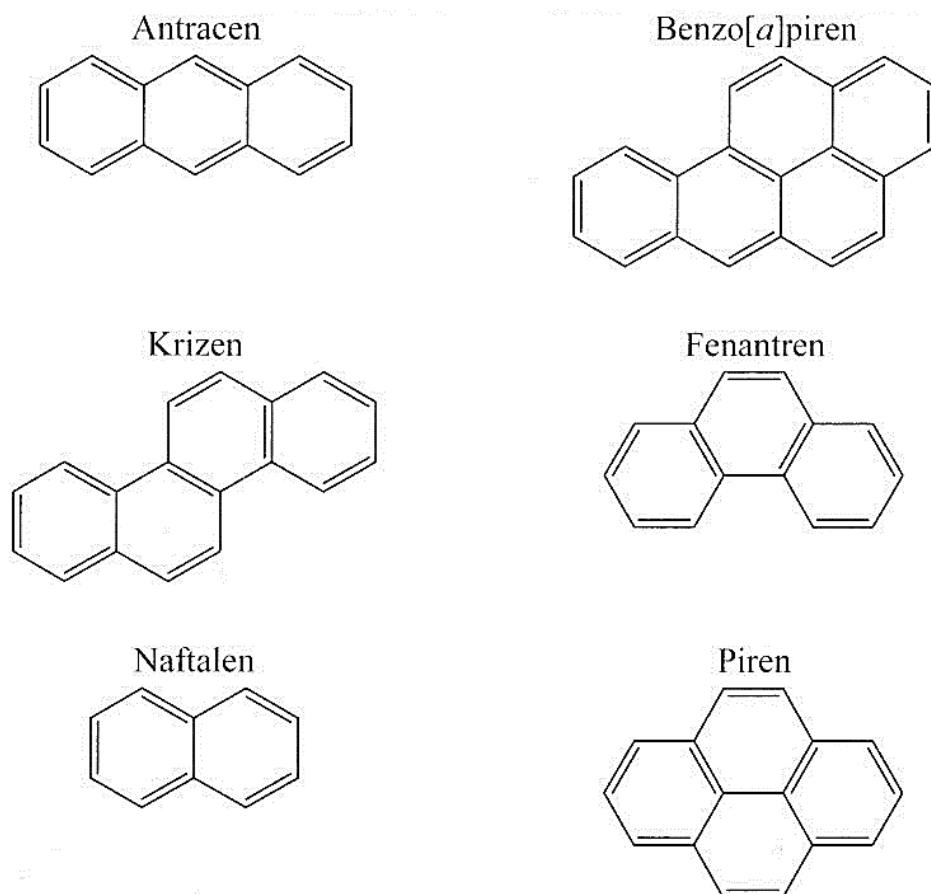
1.4.1. Karakteristike policikličkih aromatskih ugljikovodika

Policiklički aromatski ugljikovodici skupina su više od stotinu različitih spojeva, a sastoje se od tri ili više kondenziranih benzenskih prstena. Nastaju izgaranjem fosilnih goriva ili tijekom velikih šumskih požara. Spadaju u velike onečišćivače jer se tijekom godina nakupljaju u sedimentima i vodama. Najpoznatiji predstavnici ove skupine su benzpireni i benzantraceni. Dokazano je da pripadaju u skupinu izrazito kancerogenih tvari te najčešće uzrokuju tumore pluća od bolesti. Samo neki se rabe u medicinske svrhe ili za proizvodnju boja, plastike i pesticida. (14)

U vodu migriraju raznim industrijskim ispustima i uređajima za obradu otpadnih voda. Karakteristika policikličkih aromatskih ugljikovodika je da nemaju tendenciju lakog otapanja u vodi već se vežu uz čvrste čestice i talože na dno jezera, mora ili rijeka. Prvenstveno je zabrinutost zbog PAH-ova bila vezana uz njihovu kancerogenu karakteristiku, ali istraživanjem

je uočena njihova endokrini aktivnost te mogući utjecaj na razmnožavanje i slabljenje imuniteta. (13)

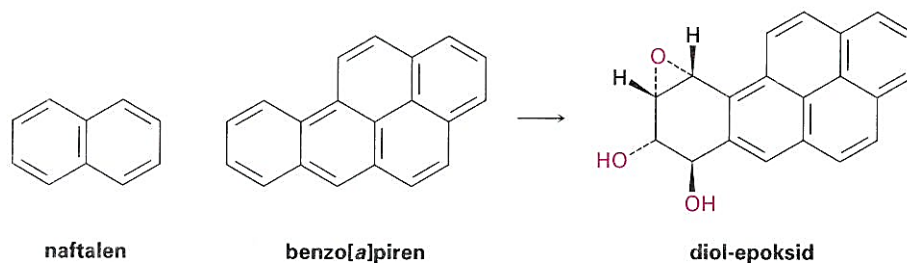
Ovisno o broju aromatskih prstenova, pokazalo se da su spojevi male molekularne težine kao antracen ili naftalen akutno toksični za morske organizme, dok PAH-ovi visoke molekularne težine (npr. benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(b)fluoranten) su manje toksični i više su povezani s kroničnim učincima, tj. karcinogenošću, a također imaju i teratogena i mutagena svojstva. (Slika 4.) (37)



Slika 4. Kemijske strukture najčešćih policikličkih aromatskih ugljikovodika u okolišu (13)

Među najpoznatije policikličke aromatske spojeve spada benzo(a)piren čija se struktura sastoji od pet aromatskih prstenova. Prisutan je u čađi, dimu cigareta i pečeno mesu i spada

među najvažnije karcinogene spojeve. Nakon unošenja u organizam, benzo(a)piren se metabolizira u diol-epoksid, koji se potom veže za DNA i uzrokuje mutacije. (Slika 5.) (38)



Slika 5. Nastanak benzo(a)pirena (39)

1.5. Ekotoksiološki aspekt zagađenja

Ključni problem širenja onečišćivača okoliša je nemogućnost definiranja granica u prirodi. Onečišćivači migriraju zrakom nošeni vjetrovima, ponekad i tisuće kilometara daleko od izvora nastanka. Ne postoji jasna granica između zraka, voda, tla i biosfere te se onečišćivači neprestano izmjenjuju tim dijelovima okoliša i konstantno tvore krug u kojem se otrov raspoređuje u okolišu. (17) Broj kemikalija koje čovjek proizvodi je golem i neprestano je u porastu. Slijedom sve veće brojnosti utvrđene su konvencije koje su potpisane na međunarodnoj razini upravo sa ciljem smanjena količine onečišćivača u okolišu. Neke od njih su Okvirna direktiva o morskoj strategiji (engl. Marine strategy framework directive), Stockholmska deklaracija, Barcelonska konvencija čiji je primarni cilj očuvati i zaštititi morske organizme od mogućih onečišćenja. (41)

Prirodni okoliš i čovjek kao njegov sastavni element oduvijek su funkcionirali u svojevrsnoj specifičnoj međuovisnosti. Uglavnom se navode tri čimbenika današnje civilizacije koji imaju negativan utjecaj na okoliš:

1. golemi porast stanovništva i urbanizacija

2. globalna rastuća industrijalizacija
3. nedovoljna svijest o važnosti okoliša i povezanosti čovjeka s prirodom

Pojavom industrijskog društva stanje okoliša se drastično mijenja poprima neodržive značajke. Voda u prirodi je u konstantnom kruženju i služi kao izvorište za vodoopskrbu, ali i kao prijemnik otpadnih voda. Čovjekove djelatnosti bitan su činitelj onečišćenja obalnih voda jer u obalne sustave dopijevaju velike količine organskih i anorganskih tvari. Povremeno, zbog nesreća, takve tvari djeluju kao pravi „šok“ na organizme životnih zajednica. Sastav i koncentracija industrijskih otpadnih voda ovisi o tehnološkim postupcima te ih je vrlo teško uspoređivati prije svega zbog njihovog sastava. Industrijske otpadne vode mogu sadržavati teške metale, mineralne soli i ulja, ugljikovodike, fenole te brojne druge (13)

U ekologiji se često koriste pojmovi rizik i neizvjesnost na način da jedan zamjenjuje drugog. Pojam rizik podrazumijeva situaciju kada postoji vjerojatnost da će doći do posljedica (npr. 1:100 000 da će se dogoditi ekološka nesreća u postrojenju) dok se pod neizvjesnošću podrazumijeva činjenica da se o događaju ništa ne zna. (14,15)

Upravljanje kvalitetom vode potrebno je za učinkovitu zaštitu voda i obalnih područja od onečišćenja. To znači da je potrebno poduzeti druge aktivnosti istraživanja i planiranja kako bi se kontinuirano pratilo onečišćenje i otklanjao uzrok.

Mjere za zaštitu i upravljanje voda mogu se podijeliti na:

1. Političko-pravne mjere
2. Prostorno – pravne mjere
3. zdravstveno – tehnološke mjere
4. institucionalne mjere

Jedan od akata koji je definira regulaciju onečišćenja je Protokol o zaštiti Sredozemnog mora od onečišćenja s kopna. Donesen je 1980. godine u Ateni zbog sve veće brojnosti onečišćenja zbog ispuštanja nepročišćenih ili neodgovarajućih otpadnih voda. Mjere usvojene u okviru ovog protokola usmjerene su na sprječavanje, ublažavanje, suzbijanje i kontrolu onečišćenja Sredozemnog mora koja su prouzročena otjecanjem otpadnih voda rijekama te obalnim postrojenjima i ispuštima. (41)

Kvalitetne ekološke odluke zahtijevaju kvalitetne informacije, a u većini slučajeva nije moguće donijeti ispravnu odluku jer su informacije nedostupne ili nepouzdana. Upravljanje okoliša počinje prikupljanjem i analizom uzoraka što se naziva monitoring praćenja ili nadzor okoliša. Uzimanje uzoraka obuhvaća skup različitih mjera temeljem kojih se iz velikog broja pojava u okolišu, vremenski i prostorno smještenih, izuzima manji uzorak koji treba predstaviti velike skupine. Samo stručnim i kontinuiranim monitoringom mogu se prikupiti dovoljni i kvalitetni podaci za kvalitetno odlučivanje. (13)

Pojava velikog broja onečišćenja zahtjeva upravo prethodno navedene postupke te brojne studije i publikacije bave se rješavanjem ovog problema kako na području čitavog Jadrana tako i u svijetu. U području srednjeg Jadrana provedena je studija o porijeklu policikličkih aromatskih ugljikovodika u sedimentu na više lokacija kako bi se utvrdila toksičnost (42), a također slično istraživanje provedeno je i u području Sredozemlja kako bi se ispitaio utjecaj policikličkih aromatskih ugljikovodika i metala u sedimentima sjeverozapada Španjolske (43) Kada govorimo o području akvatorija kostrene koji obuhvaća ovaj diplomski rad, prethodnih godina vršene su studije i na ovom području te objavljena studija o ekotoksikološkim karakteristikama upravo ovog akvatorija kako bi se procijenio biološki utjecaj (44,45)

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog diplomskog rada bio je prikazati kemijsku analizu sedimenta u kostrenskom akvatoriju kroz period od 2014. do 2020. godine. Uzorci su prikupljeni redovnim monitoringom akvatorija Kvarnerskog zaljeva. Naglasak istraživanja stavljen je na utvrđivanje koncentracija pojedinih teških metala i policikličkih aromatskih ugljikovodika na lokacijama koje su u neposrednoj blizini pojedinih industrijskih postrojenja uz usporedbu sa sličnim istraživanja koja su provedena na ovom području.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Područje uzorkovanja

Sediment je uzrokovan u području kostrenskog akvatorija na ukupno 8 lokacija. Na Slici 6. prikazane su točke uzorkovanja, a u Tablici 2. navedene su njihove koordinate. Točke uzorkovanja prethodno su odabrane prema procjeni kao mjesta potencijalnog onečišćenja te je odabrana jedna referentna točka za koju se onečišćenje nije očekivalo. Za izradu ovog rada korištena su analitička ispitivanja uzoraka sedimenta tijekom perioda od 2014. do 2020. godine. Uzorkovanje za pojedine godine i izvršeno je jednom do tri puta. Proces uzorkovanja izvršili su profesionalni ronionci. Uzorkovanje je obavljeno posebno konstruiranim korerom izrađenim od akrila ili pleksiglasa.



Slika 6. Točke uzorkovanja sedimenta u akvatoriju Kostrene (46)

Tablica 2. Točke uzorkovanja i njihove pozicije

TOČKA UZORKOVANJA	POZICIJA
T1	N 45° 17' 29,7"; E 14° 28' 41,91"
T2	N 45° 18' 41,55"; E 14° 29' 29,38"
T3	N 45° 18' 37,48"; E 14° 28' 26,86"
T4	N 45° 17' 50,60"; E 14° 29' 41,72"
T5	N 45° 17' 52,8"; E 14° 29' 43,8"
T6	N 45° 16' 43,8"; E 14° 32' 17,5"
T7	N 45° 16' 56"; E 14° 31' 5,5"
T8	N 45° 17' 29,7"; E 14° 33' 16,8"

Uzorci su transportirani na daljnju analizu. Laboratorijska analiza izvršena je u laboratoriju Zdravstveno-ekološkog odjela Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije.

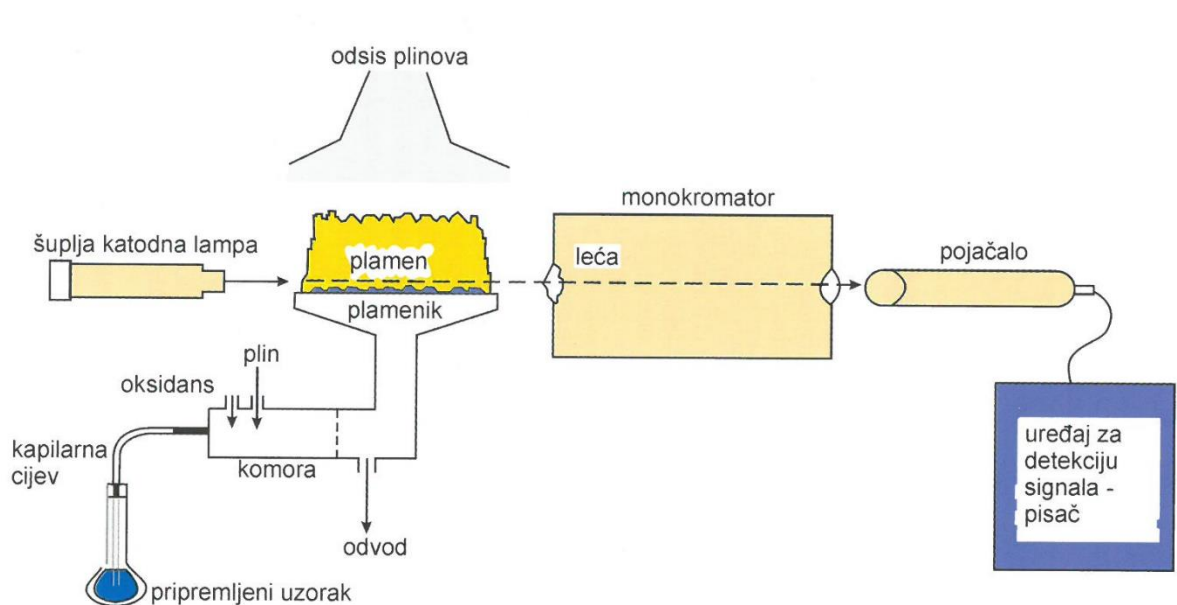
3.2. Metoda određivanja teških metala u morskom sedimentu

Atomska apsorpcijska spektrofotometrija je jedan od najprimjernih analitičkih postupaka za kvantitativno određivanje više od 60 metala i drugih anorganskih elemenata, u širokim rasponima koncentracija. Primjenjuje se u određivanju metala i polumetala u tlu, vodi, zemlji, biljnim i životinjskim namirnicama te u biološkim materijalima kao što su krv i mokraća. Prednost ovog postupka je što za veliku većinu uzoraka nije potrebna prethodna obrada, ima visoku osjetljivost, preciznost, ispravnost te je analiza vrlo jednostavna. (13)

Metoda se temelji na atomizaciji, programiranom električnom zagrijavanju uzorka u grafitnoj kivetu u struji inertnog plina argona te određivanju udjela ispitivanog elementa

mjerenjem apsorpcije karakterističnog zračenja iz odgovarajućeg izvora. (Slika 7.) (15)

Količina analita u uzorku određena je metodom vanjskog standarda koristeći baždarni pravac.



Slika 7. Prikaz načina rada atomskog apsorpcijskog spektrofotometra (15)

3.2.1. Instrumenti i materijali

Korišteni instrument u ovom ispitivanju je Atomski apsorpcijski spektrometar, (Perkin Elmer) uz pripadajući Autosampler AS 800, (Perkin Elmer) i kompjutersku podršku Software AA WinLab32 for AA. (slika) Također od dodatne opreme korišten je mikrovalni reakcijski sustav (mikrovalna peć) i elektronička vaga.



Slika 8. Atomski apsorpcijski spektrometar, (Perkin Elmer)

U ovoj analizi od pribora korištene su grafitne kivete, HCl lampa za Ni, Cr, Mn, Co, V, Cu, Zn, Fe, EDL lampa za Pb, Cd, As, posudice za autosampler, argon čistoće 99,999, acetilen i komprimirani zrak. Od posuđa korištene su odmjerne tikvice od 100 i 50 mL, odmjerne pipete od 10 mL, graduirane pipete od 5 mL i 1 mL, te reakcijske posudice za mikrovalnu peć.

3.2.2. Priprema uzorka sedimenta

Količina od 100g sedimenta se odvažuje te se suši u sušioniku na 40°C do konstantne mase, a zatim hladi u eksikatoru i prosijava kroz sito veličine otvora 0,5 mm. Nakon toga, slijedi vaganje uzorka do mase 0,5 g uz dodavanje 5 ml konc.HNO₃ te se skupa sa slijepom probom uzorci razaraju u mikrovalnoj peći. Nakon hlađenja minimalno 30 minuta, uzorci i slijepa proba preface se u odmjerne tikvice i nadopune destiliranom vodom do oznake. Takav uzorak spreman je za analizu na uređaju za atomsku apsorpcijsku spektrometriju prema prethodno zadanim radnim uvjetima instrumenta.

3.2.3. Izračun

Prije svake serije određivanja iz radne standardne otopine traženog elementa metodom direktne kalibracije određuje se pet točaka kalibracijskog pravca za pojedini element.

Na osnovu kalibracijskog pravca računalni program instrumenta izračuna sadržaj traženog elementa prema jednadžbama za grafitnu i plamenu tehniku.

3.3. Metoda određivanja žive u uzorku morskog sedimenta

Metoda se temelji na izgaranju uzorka u kisikom bogatoj atmosferi u katalitičkoj cijevi analizatora čime se uzorak razara te se uklanjaju ometajući elementi. Živa se iz nastalog plina skuplja u zlatnom amalgamatoru i sadržaj žive se određuje mjerenjem apsorpcije karakterističnog zračenja iz odgovarajućeg izvora. Koncentracija analita u uzorku određena je metodom vanjskog standarda koristeći kalibracijski pravac.

3.3.1. Instrumenti i materijali

Korišteni instrument za određivanje žive je Analizator žive AMA254, Leco (Slika 9.) uz programsku podršku Software AMA254, Version 5.0.2.4.7. Od ostale opreme korištena je još elektronička vaga XP204-S/A, Mettler Toledo.



Slika 9. Analizator žive AMA254, Leco

Za analizu elementa žive korištene su polipropilenske posude s čepom od 50 mL, niklene lađice volumena 500 i 1000 μ l (Slika 10.) i kisik čistoće 99,999 te žličice od umjetne mase.



Slika 10. Niklena lađica (47)

Stakleno posuđe koje je korišteno su odmjerene tikvice, odmjerne pipete te menzura koja je neposredno prije uporabe isprana sa 10% HNO₃, a potom i nekoliko puta s deioniziranom vodom.

3.3.2. Priprema uzorka sedimenta

Uzorak sedimenta dostavlja se u polipropilenskoj posudi volumena 50 mL te se potom suše na 40 C do konstantne mase te se prosijavaju kroz sita veličine otvora 0,5 mm. Za razliku od ostalih metala, kod određivanja žive, suhi uzorak se direktno analizira bez razaranja u mikrovalnoj pećnici. Uzorak se analiza na analizatoru žive uz prethodno određene radne uvjete.

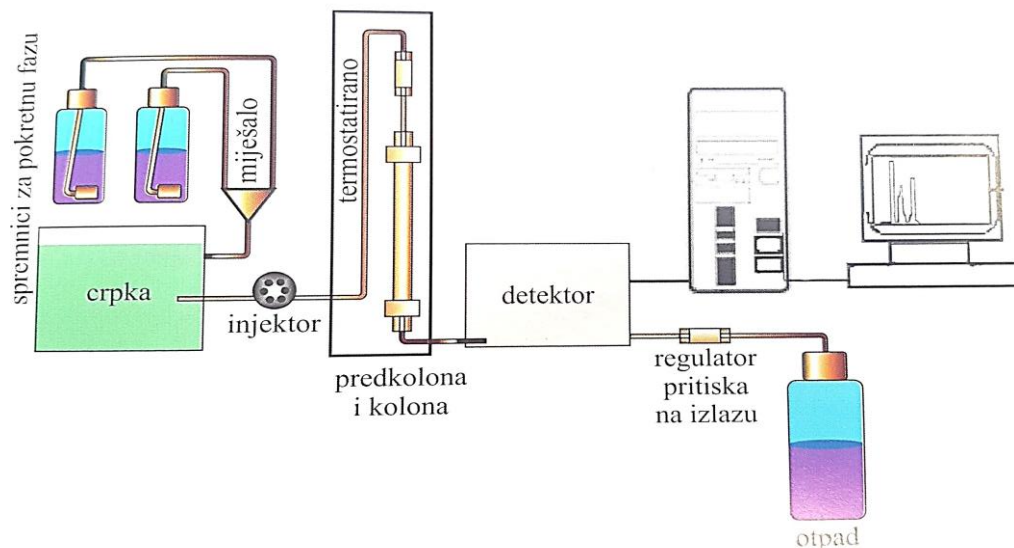
3.3.3. Izračun

Količina analita se određuje metodom vanjskog standarda pri čemu se koristi kalibracijski pravac. Koncentracija žive u sedimentu izražava se u mg/kg.

3.4. Metoda određivanja policikličkih aromatskih ugljikovodika u sedimentu

Policiklički aromatski ugljikovodici u sedimentu određuju se primjenom metode tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC), odvajanjem na odgovarajućoj stacionarnoj fazi, koristeći gradijent mobilne faze. Određuju se i kvantificiraju primjenom UV i fluorescentnog detektora s programiranjem valnih dužina ekscitacije i emisije. Koristi se u farmaceutskoj, biokemijskoj, forenzičkoj i industrijskoj praksi za odvajanje i mjerenje polarnih

i nepolarnih nehlapljivih spojeva.. Osnovne komponente tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti su spremnici otapala za mobilne faze, crpka, injektor, predkolona, kolona i detektor. (48) (Slika 11.)



Slika 11. Shematski prikaz rada tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti (15)

Koncentracija analita u uzorku određuje se metodom vanjskog standarda prema referentnom materijalu koristeći kalibracijski pravac.

3.4.1. Instrumenti i materijali

Korišteni instrument za analizu policikličkih aromatskih ugljikovodika je HPLC, Aglient 1260/1290 Infinity (Slika 12.) uz pripadajući UV detektor i fluorescentni detektor. Od ostalih instrumenata korišteni su tehnička vaga, vakuum pumpa, rashladni ormar, ultrazvučna kupelj i vakuumski uparivač.



Slika 12. HPLC, Agilent 1260/1290 Infinity

Tijekom analize policikličkih aromatskih ugljikovodika od ostalog pribora i opreme korišteni su eksikator, sito promjera otvora 2 mm, filter papir, parafinska traka te stakleni pribor; menzura, staklena kolona za pročišćavanje ekstrakta, okrugla tikvica s brušenim čepom i Erlenmayer tikvica.

3.4.2. Priprema uzorka sedimenta

Prvi korak pripreme uzorka je sušenje i prosijavanje sedimenta te se potom vrši ekstrahiranje u ultrazvučnoj kupelji (uz dodatak 100 mL cikloheksana). Ekstrakt je profiltriran te se ponovno ispire cikloheksanom, a zatim slijedi uparavanje na rotavaporu. Nakon uparavanja sljedeći korak je priprema kolone za pročišćavanje, a zatim i pročišćavanje uzorka. Suhi ostatak se otapa u 2 mL cikloheksana, prebaci se na koloni i eluira sa 25 mL cikloheksana. Eluat se sakuplja u tikvicu te slijedi uparavanje do suhog na rotavaporu. Tada je uzorak spreman za analizu na uređaju za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti čiji su uvjeti rada podešeni i stabilizirani.

3.4.3. Izračun

Koncentracija pojedinih komponenti izračuna se iz jednadžbe kalibracijskog pravca za tu komponentu.

Koncentracija PAU izračuna se koristeći sljedeći izraz:

$$\text{PAU} = \frac{c \cdot A^B}{M} \cdot 1000$$

PAU - koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika u sedimentu ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

c - koncentracija analita u uzorku očitana iz kalibracijskog pravca ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

A - volumen MeOH u kojem je otopljen pročišćeni ekstrakt (mL)

B - volumen cikloheksana u kojem je otopljen suhi ostatak (mL)

C - volumen cikloheksana koji je pročišćen na koloni (mL)

M - količina analiziranog uzorka (g)

1000 - faktor za preračunavanje: $\text{g} \rightarrow \text{kg}$

3.5. Statistička obrada rezultata

Dobiveni parametri obrađeni su korištenjem programa Microsoft Excel.

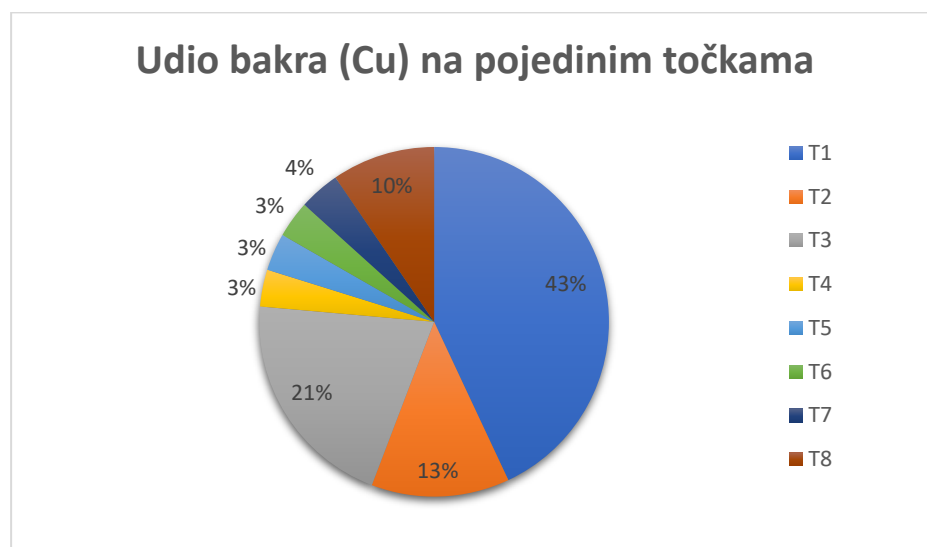
4. REZULTATI

U radu se prate rezultati uzorkovanja na osam postaja u području akvatorija Kostrene u periodu od 2014. do 2020 godine. Budući da je učestalost uzorkovanja izvođena 1-3 puta godišnje, prosječna vrijednost svih analiziranih segmenata prikazana je tablično i grafički.

Analiza obuhvaća ispitivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika, a za potrebe ovog rada prikazani su samo ukupni na svakoj pojedinoj postaji. Provedena je i analiza metala na pojedinim postajama koja obuhvaća ukupno 8 metala: cink (Zn), olovo (Pb), živa (Hg), željezo (Fe), nikal (Ni), vanadij (V), krom (Cr) i bakar (Cu) od čega je samo bakar analiziran na svim postajama.

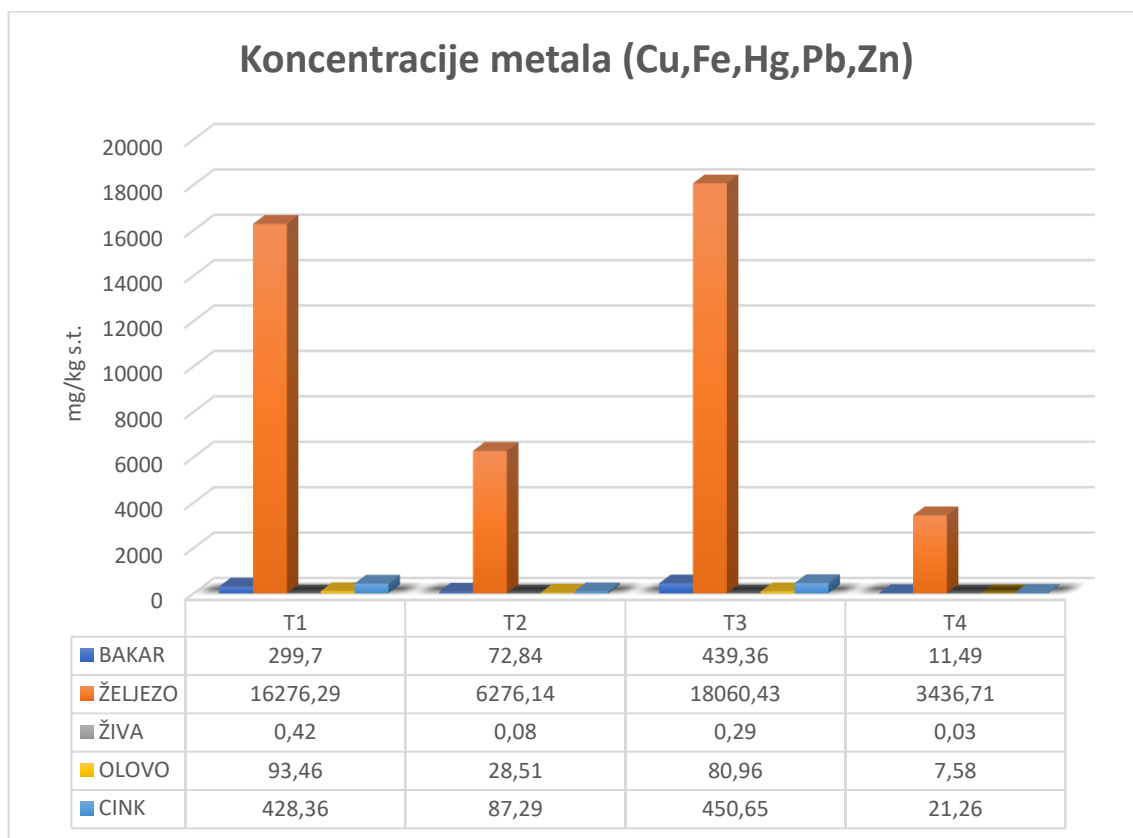
Kako bi se sažeto prikazala prisutnost pojedinih onečišćivača, za svaku postaju i pojedini analizirani metal, uzeta je srednja vrijednost uzorkovanja u određenoj godini.

Kao što je navedeno, od ukupno osam analiziranih metala, bakar je analiziran u svim postajama te je analizom utvrđena najveća koncentracija metala bakra (Cu) na točki uzorkovanja T1 (Slika 13.).



Slika 13. Grafički prikaz udjela bakra (Cu) na pojedinim postajama

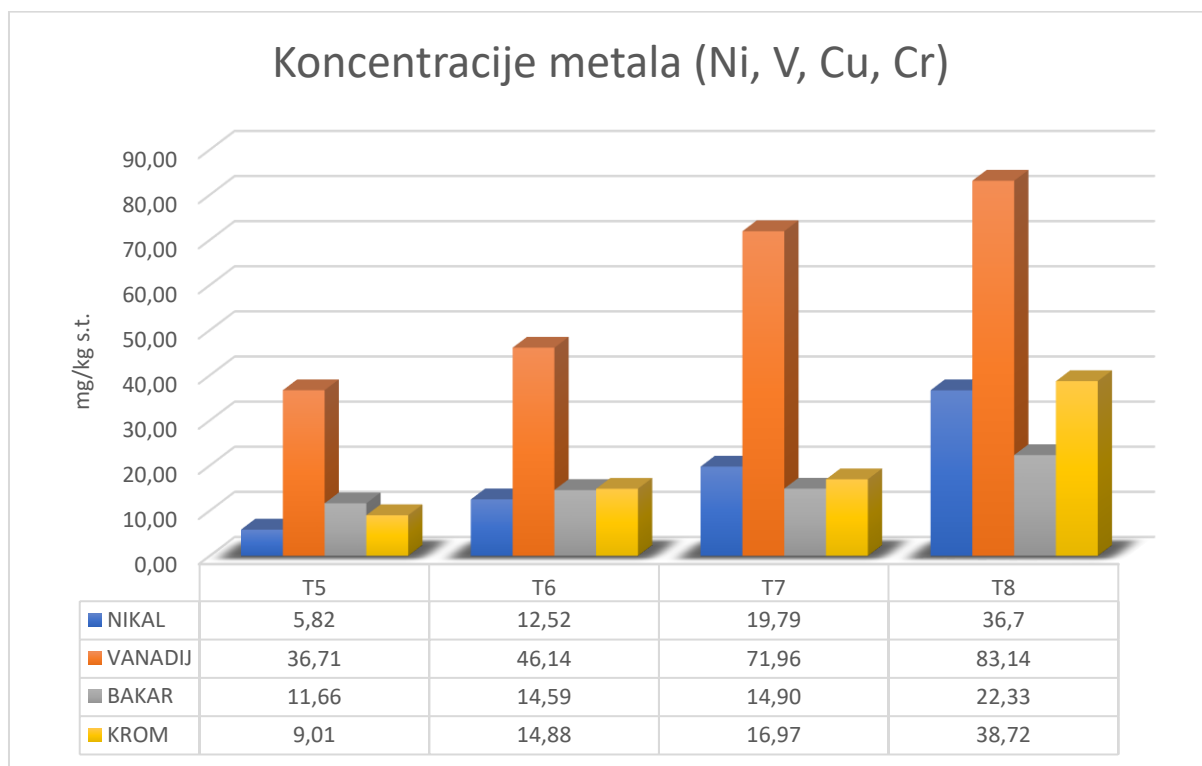
Analiza prisutnosti metala na točkama uzorkovanja T1, T2 T3 i T4 sadržavala je ispitivanje na sljedeće metale: Bakar (Cu), željezo (Fe), živa (Hg), olovo (Pb), cink (Zn). Grafički su prikazane srednje vrijednosti koncentracija detektiranih metala na pojedinim postajama u razdoblju od 2014. do 2020. godine. Analizom je utvrđena najveća koncentracija željeza (Fe) na svim promatranim postajama. (Slika 14.)



Slika 14. Grafički prikaz srednjih vrijednosti koncentracija metala na postajama T1-T4 za period od 2014. do 2010. godine

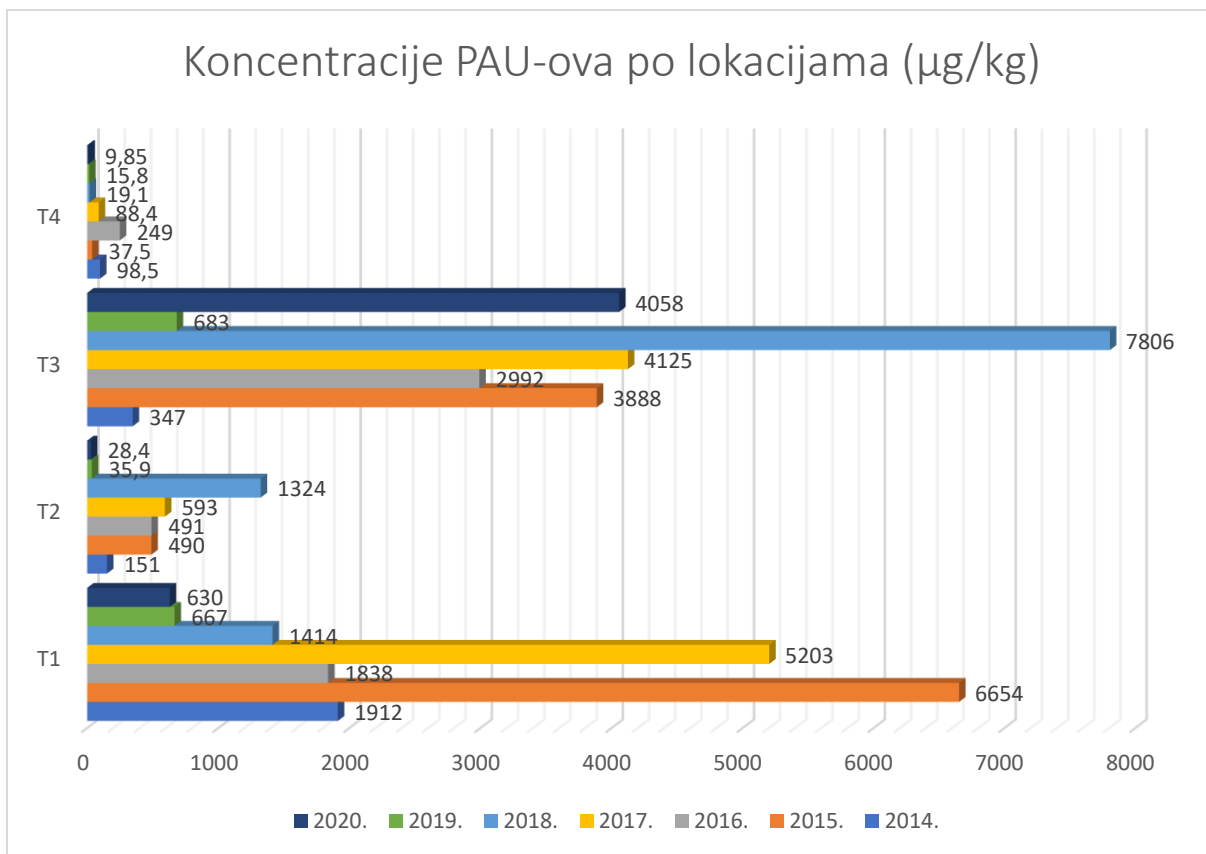
Analiza na točkama uzorkovanja T5, T6, T7 i T8 uključivala je provjeru prisutnosti sljedećih metala: nikal (Ni), vanadij (V), krom (Cr) i već prikazani bakar (Cu). Nakon provedene statističke obrade iz dobivenih rezultata vidljiva je najveća prisutnost vanadija (V)

u svim točkama uzorkovanja od čega je najveća vrijednost zabilježena na postaji T8 prosječnog iznosa 83,12 mg/kg s.t. (Slika 15.)



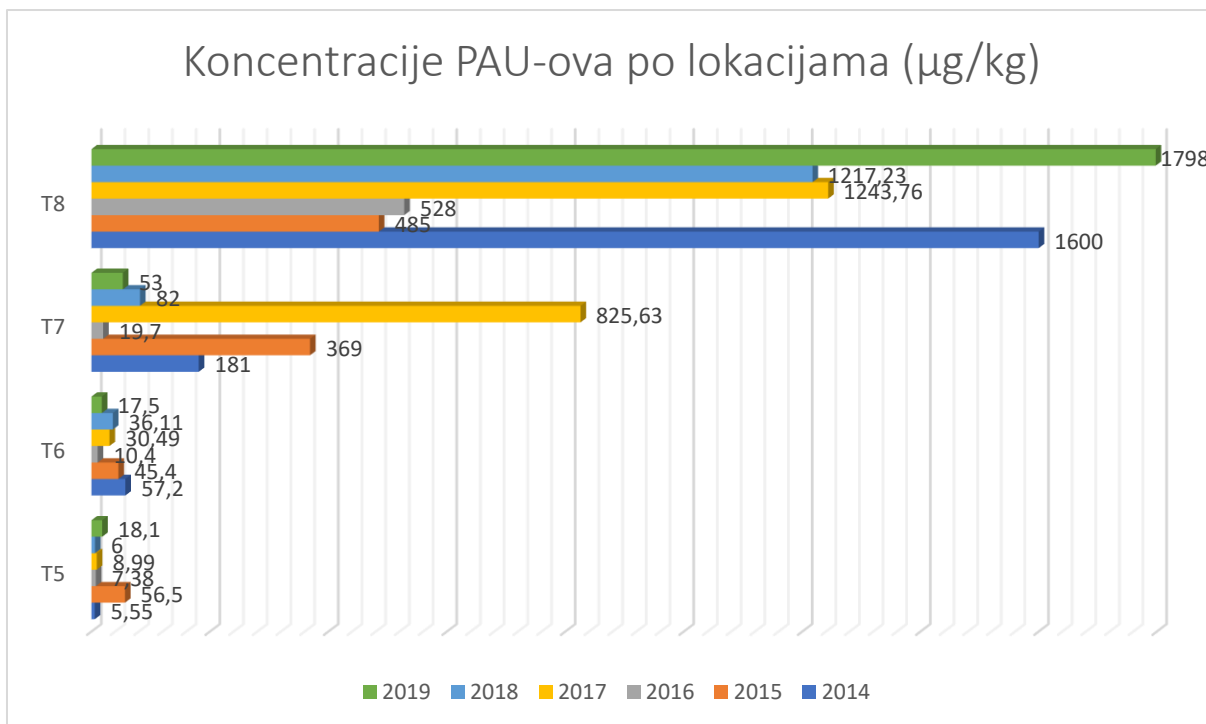
Slika 15. Grafički prikaz srednjih vrijednosti koncentracija metala na postajama T5-T8 za period od 2014. do 2019. godine

Policiklički aromatski ugljikovodici analizirani su na svih 8 postaja u razdoblju od 2014. do 2020. godine za prve četiri točke uzorkovanja T1, T2, T3 i T4 te su grafički prikazane na Slici 16. Najveća koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika zabilježena je u područjima točaka T1 i T3 dok je na točkama T2 i T4 koncentracija znatno manja.



Slika 16. Grafički prikaz srednjih vrijednosti koncentracija PAU-ova postajama T1-T4 za period od 2014. do 2020. godine

Na slici 17. prikazani su rezultati analize sljedeće četiri postaje na kojima su analizirani policiklički aromatski ugljikovodici. Postaje uzorkovanja bile su T1, T2, T3 i T4 za period od 2014. do 2019. godine. Nakon provedene analize dobivene su koncentracije PAU-ova te je iz prikaza i iz rezultata vidljivo da je najveća vrijednost na postaji T8, a potom na postaji T7. Na ostalim postajama zabilježena je minimalna koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika.



Slika 17. Grafički prikaz srednjih vrijednosti koncentracija PAU-ova postajama T1-T4 za period od 2014. do 2019. godine

5. RASPRAVA

Morski okoliš međusobno je povezan i komplementaran element koji je ključan za postojanje biološke raznolikosti, ekosustava i života čovjeka. Svjedoci smo brojnih događaja na morskim obalama koji imaju negativan utjecaj na cjelokupni ekosustav. Upravo je cilj ovog rada bio vidjeti razinu onečišćenja pojedinim polutantima koji mogu biti prisutni u području promatranog akvatorija.

Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, zdravstveni problemi povezani s toksičnošću metala u tragovima nadmašili su i čitavo razumijevanje pojavnosti oboljenja govori studija iz 2020. izrađena od strane Di Cesare Andree i suradnika. (19) Širok opseg ekoloških promjena u zraku, vodi i tlu, kroz industrijalizaciju, urbanizaciju, transport i prekomjernu uporabu kemikalija u industrijama, ugrozio je zdravstvenu dobrobit pojedinaca kroz prehranu i izazvao ozbiljnu zabrinutost u smislu izloženosti na određene metale u tragovima.

Obzirom da su pojedine postaje u ovom istraživanju locirane na mjestima od velikog turističkog značaja pa samim time imaju i funkciju kupališta, važno je skrenuti veću pozornost na čistoću upravo tih lokacija. Analizom na mjestu uzorkovanja na točkama T2, T4 i T5 koje su poznate kao destinacije kupaca, zabilježene su najmanje i gotovo minimalne koncentracije koje ne predstavljaju rizik za populaciju. Ujedno točke T4 i T5 su odabrane kao kontrolne točke jer se upravo na njima nije očekivalo zagađenje. Metali koji su najzastupljeniji na ovim lokacijama su željezo (Fe) u iznosu od 3436,71 mg/kg s.t. na točki T4 te vanadij (V) u iznosu od 36,71 na točki uzorkovanja T5. Slična studija na ovom lokalitetu provedena je 2012. od strane Linšak Ž. i sur. te su također zabilježene minimalne koncentracije metala. (44)

Gledajući analizu sadržaja metala na prve četiri točke uzorkovanja T1-T4 iz prikaza sa Slike 14. najveća koncentracija metala je utvrđena kod željeza u točki T3 čija prosječna

koncentracija iznosi 18 060,45 mg/kg s.t. Također i u ostalim točkama željezo ima povišenu koncentraciju. Razlog izrazito velike koncentracije željeza na svim promatranim točkama je prisutnost brodograđevne industrije u neposrednoj blizini te se može vidjeti poveznica između lokacije i koncentracije. Također obzirom da je bakar (Cu) jedini metal koji je analiziran na svih 8 točaka uzorkovanja iz prikaza sa slike 13. vidljivo je kako je točka uzorkovanja T3 koja je ujedno i najbliža lokaciji brodograđevne industrije tijekom perioda od 5 godina imala najveće koncentracije u ukupnom udjelu svih analiziranih točaka od čak 43%. Ova koncentracija može biti i zabrinjavajuća jer kao što je već navedeno, u blizini ove točke nalaze se često posjećena kupališna mjesta na točkama T1 i T4. Slična studija koja je nedavno objavljena također je za zadatak imala utvrditi koncentracije metala u sedimentu mora u blizini brodograđevne industrije u Brazilu te je i ovdje utvrđena povišena koncentracija bakra (Cu). (49) Koncentracije ostalih metala (Hg, Pb, Zn) na ovim točkama također su detektirane sa minimalnim udjelima. Važno je i napomenuti kako prema Izvješću o provedbi Okvirne direktive o pomorskoj strategiji u poglavlju 4.2.5. stoji da je živa jedan od metala kojem posebno treba skrenuti pozornost kao onečišćivaču Sredozemlja te da postoje kritična mjesta na kojima je sediment kontaminiran ovim metalom. (50)

Iz prikaza sa slike 15. na kojoj su navedene prosječne koncentracije metala (Ni, V, Cu, Cr) na točkama T4-T5, vidljiva je izrazito povišena koncentracija vanadija na svim točkama u rasponu od 43,14-83,14 mg/kg. Kao razlog vrlo visokih koncentracija vanadija na svim točkama leži u naftno prerađivačkoj industriji koja se nalazi u bližoj okolini ovih lokaliteta. Također slično ispitivanje je publicirano od strane Tomić Linšak D. i sur. 2011. godine te je i tada zabilježena nešto veća koncentracija vanadija u iznosu od 24 - 42 mg/kg (45)

Prema istraživanju Nikolu i sur. iz 2009. uočeno je da industrijalizacija i urbanizacija koje se razvijaju u nekim zemljama povećavaju potencijal za povezani rast antropogenih

policikličkih aromatskih ugljikovodika. Iako su studije usmjerene na jako onečišćenje obalnih regija u razvoju, pokazalo se da su razine onečišćenja u porastu i u manje urbaniziranim područjima.

Također i u ovom radu provedena je analiza prisutnosti koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika te je u razdoblju 2018. godine na lokaciji T3 zabilježena najveća prosječna koncentracija od 7806 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Najniža koncentracija na istoj lokaciji iznosila 347 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 2014. godine što je znatno niža koncentracija nego u godinama nakon. Ukupno gledajući najviše koncentracije svih analiziranih PAU-ova tijekom perioda 2014.-2020. godine zabilježene su na lokalitetima točaka T1 i T3 koje su kao što je već prethodno navedeno u neposrednoj blizini brodograđevne industrije koja mogu izvor ovih zagađivala. Slična studija koja je provedena na sedimentu srednjeg Jadrana 2017. godine (42) čiji su rezultati analize u rasponu od 14,98 do 23 970,92 $\mu\text{g}/\text{kg}$ što je znatno više u odnosu na ovo istraživanje.

Koncentracije ukupnih PAU-ova na pozicijama točaka T4-T8 kreću se u rasponu od 5,55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ do 1798 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Najviše koncentracije PAU-ova zabilježene su na pozicijama točaka T7 i T8 (Slika 17.) . Treba imati na umu da distribucija PAU-a u morskom sedimentu mora biti praćena jer aromati sa više benzenskih prstenova imaju veću molekulsku masu te samim time imaju i tendenciju bržeg deponiranja na morsko dno. U blizini ovakvih industrijskih postrojenja neizbježan je povišeni nalaz istih u sedimentu. Točka T5 koja je odabrana kao kontrolna točka koja je na geografskom području znatno udaljenijem od točaka sa najvišim koncentracijama očekivano ima manje koncentracije PAU-ova. Njihova koncentracija se kreće u rasponu od minimalno 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ do maksimalno 56,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Provedbom ovog istraživanja vidljivo je kako u području zakonodavstva Republike Hrvatske ne postoji nacionalna regulativa kvantitativnih i kvalitativnih dopuštenih maksimalnih

koncentracija u sedimentu. Uvođenje zakonske regulative bio bi zasigurno osobit doprinos praćenju onečišćenja u sedimentu.

Dobiveni rezultati ukazuju na to da su koncentracije teških metala i PAU-ova bile veće u blizini mjesta intenzivnih industrijskih aktivnosti što ukazuje na izravan utjecaj ovih izvora na pojavnost distribucije onečišćujućih tvari. Iako ne postoji obvezujuća zakonska regulativa koja nalaže redovni monitoring morskih sedimenata, njihova implementacija bi imala pozitivan učinak, Ovakve studije potrebne su za procjenu rizika kao i izradu studija utjecaja industrije na okoliš te je stalan monitoring neophodan ukoliko se nastoji težiti ka očuvanju ovog ekosustava.

6. ZAKLJUČAK

Provedbom analize morskog sedimenta u periodu od 2014. do 2020. u području akvatorija Kostrene dobiveni su sljedeći zaključci:

1. Policiklički aromatski ugljikovodici detektirani su u povišenim koncentracijama na lokacijama koje su pod neposrednim utjecajem brodograđevne i naftne industrije dok se na kontrolnim točkama udaljenim od utjecaja industrije, bilježe najniže koncentracije .
2. Jednaki trend prate analizirani metali koji su detektirani u višim koncentracijama na točkama neposredno uz industriju u odnosu na kontrolne točke.
3. Kontrolne točke T4 i T5, najudaljenije od štetnog utjecaja industrije, sadrže najniže količine teških metala i PAU-ova .
4. Provođenje ovakvih istraživanja daje uvid stupnju utjecaja industrije na okoliš, dobar je pokazatelj mogućeg rizika po biljni i životinjski svijet morskog ekosustava.
5. Rezultati ukazuju prisutnost negativnog utjecaja naftne i brodograđevne industrije na sastav sedimenta neposrednog morskog okoliša te na potrebu za daljnjim istraživanjem i kontinuiranim praćenjem trenda kretanja štetnih polutanata morskog ekosustava.

7. LITERATURA

1. Snelgrove, Paul V. R. „Marine Sediments“. Encyclopedia of Biodiversity, Elsevier, 2013, str. 105–15. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384719-5.00008-3>.
2. Romero, M., i ostali. „Phase Evolution and Microstructural Characterization of Sintered Ceramic Bodies from Contaminated Marine Sediments“. Journal of the European Ceramic Society, sv. 29, izd. 1, siječanj 2009., str. 15–22. DOI.org (Crossref)
3. Črnjar, Mladen, i ostali. Ekonomika i politika zaštite okoliša: ekologija, ekonomija, menadžment, politika. Ekonomski fakultet : Glosa, 2002
4. Majnarić, Miljenko. Podmorje; Biseri Jadrana. Fabra, 2003
5. Turk, Tom, i ostali. Pod površinom Mediterana. Školska knjiga, 2011.
6. Plan razvoja Općine Kostrena URL (<https://kostrena.hr/wp-content/uploads/2021/08/Plan-razvoja-Općine-Kostrena-2021-2027.pdf>)
7. Hrvatski hidrografski institut, URL: (<https://www.hhi.hr/en/e-services/notice-to-mariners/detail/pmid/2549>)
8. Turistička zajednica općine Kostrena; URL: <http://tzo-kostrena.hr/info/polozaj-kostrene/>
9. Prostorni plan Općine Kostrena URL:<https://kostrena.hr/prostorni-planovi/prostorni-plan/prostorni-plan-općine-kostrena/>
10. Javna ustanova Zavod za prostorno uređenje Primorsko-goranske županije; URL: <https://zavod.pgz.hr/docs/zupuHR/docsplanovizupanija/5/karte/karta-3e.pdf>
11. Sekulić B, Sondi I. Koliko je Jadran doista opterećen antropogenim i prirodnim unosom tvari?. Hrvatski geografski glasnik [Internet]. 1997 [pristupljeno 15.06.2022.];59.(1.):95-104. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/6391>)
12. Xhelilaj E, Sinanaj S. POSTUPAK I POSLJEDICE U SLUČAJU ONEČIŠĆENJA MORSKOG OKOLIŠA I OCEANA NAFTOM. Pomorstvo [Internet]. 2010 [pristupljeno 15.06.2022.];24(1):19-25. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/54917>
13. M. Kaštelan-Macan, M. Petrović, Analitika okoliša , Hinus i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
14. Plavšić, Franjo, i Irena Žuntar. „Uvod u analitičku toksikologiju“. Školska knjiga, Zagreb, 2006
15. Bošnjir, Jasna, i Josip Čulig. Metali i polumetali u okolišu: priručnik za studij sanitarstva. Zdravstveno veleučilište, 2005.
16. Mudrovčić S. Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu. Tedi [Internet]. 2014 [pristupljeno 24.06.2022.];4(4):54-65. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/115092>

17. Puntarić, D. ; Miškulin, M. ; Bošnjir, J. Zdravstvena ekologija. Zagreb : Medicinska naklada, 2012
18. Bogner D, Odžak N, Juračić M, Barić A, Tibljaš D. Heavy metals in sediments of the Kaštela Bay. Water Pollution IV, Modelling, Measuring and Prediction [Internet]. 1997;87–94. Dostupno na: <https://www.bib.irb.hr/106>
19. Di Cesare, Andrea, i ostali. „The Role of Metal Contamination in Shaping Microbial Communities in Heavily Polluted Marine Sediments“. Environmental Pollution, sv. 265, listopad 2020., str. 114823. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114823>.
20. Al-Saleh, Iman, i ostali. „Assessment of Lead in Cosmetic Products“. Regulatory Toxicology and Pharmacology, sv. 54, izd. 2, srpanj 2009., str. 105–13. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2009.02.005>.
21. Al-Saleh, Iman, i ostali. „Assessment of Lead in Cosmetic Products“. Regulatory Toxicology and Pharmacology, sv. 54, izd. 2, srpanj 2009., str. 105–13. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2009.02.005>.
22. Duraković Z. i sur.: Klinička toksikologija, Grafos, Zagreb, 2000
23. Pasiga, Burhanuddin Daeng, i ostali. „Identification of Lead Exposure Through Saliva and the Occurrence of Gingival Pigmentation at Fuel Station Indonesian Officers“. Pesquisa Brasileira em Odontopediatria e Clínica Integrada, sv. 19, izd. 1, 2019., str. 1–9. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.4034/PBOCI.2019.191.48>.
24. Đokić kem. tehnol. M, Bilandžić N. Željezo - toksikološki i nutritivni aspekti u organizmu. MESO: Prvi hrvatski časopis o mesu [Internet]. 2012 [pristupljeno 08.06.2022.];XIV(3):232-238. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/89894>
25. Martinez-Finley, Ebany J., i Michael Aschner. „Recent Advances in Mercury Research“. Current Environmental Health Reports, sv. 1, izd. 2, lipanj 2014., str. 163–71. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1007/s40572-014-0014-z>
26. Uhlík (ur.) B. Požarno opasne, toksične i reaktivne tvari: Bakar i njegovi spojevi. Kemija u industriji [Internet]. 2010 [pristupljeno 08.06.2022.];59(10). Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/59572> .
27. Handy, Richard D. „Chronic Effects of Copper Exposure versus Endocrine Toxicity: Two Sides of the Same Toxicological Process?“ Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology, sv. 135, izd. 1, svibanj 2003., str. 25–38. DOI.org (Crossref), [https://doi.org/10.1016/S1095-6433\(03\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S1095-6433(03)00018-7).

28. Tahir Sofilić, Halid Makić, Toksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, 2019
29. Plum, Laura M., i ostali. „The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health“. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, sv. 7, izd. 4, travanj 2010., str. 1342–65. www.mdpi.com, <https://doi.org/10.3390/ijerph7041342>.
30. Zambelli, Barbara, i Stefano Ciurli. „Nickel and Human Health“. *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases*, uredio Astrid Sigel i ostali, sv. 13, Springer Netherlands, 2013, str. 321–57
31. Genchi, Giuseppe, i ostali. „Nickel: Human Health and Environmental Toxicology“. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, sv. 17, izd. 3, siječanj 2020., str. 679. www.mdpi.com, <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>.
32. Rehder, Dieter. „The Role of Vanadium in Biology“. *Metallomics*, sv. 7, izd. 5, 2015., str. 730–42. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1039/C4MT00304G>.
33. Pourret, Olivier, i Aline Dia. „Vanadium“. *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*, uredio William M. White, Springer International Publishing, 2016, str. 1–3. Springer Link
34. Vincent JB. Chromium: celebrating 50 years as an essential element?. *Dalton Transactions*. 2010;39(16):3787-94.
35. Maskaoui, K., i ostali. „Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China“. *Environmental Pollution*, sv. 118, izd. 1, lipanj 2002., str. 109–22. DOI.org (Crossref), [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00208-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00208-1).
36. Piškur, Vanda. Utjecaj policikličkih aromatskih ugljikovodika na toksičnost morske vode, sedimenta i dagnji *Mytilus galloprovincialis* Lam. Riječkog zaljeva. 2006. www.bib.irb.hr, <https://www.bib.irb.hr/235414>
37. Abdel-Shafy, Hussein I., i Mona S. M. Mansour. „A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impact, Effect on Human Health and Remediation“. *Egyptian Journal of Petroleum*, sv. 25, izd. 1, ožujak 2016., str. 107–23. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.
38. Kuprijanov, Ivan, et al. ‘Hazardous Substances in the Sediments and Their Pathways from Potential Sources in the Eastern Gulf of Finland’. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 170, Sept. 2021, p. 112642. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112642>.
39. J. McMurry: “OSNOVE ORGANSKE KEMIJE”, Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci i Zrinski d.d., 2014

40. Ćorić, D; Onečišćenje mora s brodova : međunarodna i nacionalna pravna regulativa; Rijeka, Pravni fakultet Sveučilišta, 2009
41. Crnjar, Mladen, i ostali. Ekonomika i politika zaštite okoliša: ekologija, ekonomija, menadžment, politika. Ekonomski fakultet : Glosa, 2002
42. Mandić J, Pavela Vrančić M. Koncentracije i porijeklo policikličkih aromatskih ugljikovodika u sedimentima srednjeg Jadrana. Acta Adriatica [Internet]. 2017 [pristupljeno 27.06.2022.];58(1):24-24. <https://doi.org/10.32582/aa.58.1.1>
43. Pérez-Fernández, Begoña, i ostali. „Historical Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Marine Sediment Cores from Northwest Spain“. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, sv. 71, izd. 4, studeni 2016., str. 439–53. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1007/s00244-016-0312-6>.
44. Linsak Z, Tomic Linsak D, Glad M, Cenov A, Coklo M, Coklo M i sur. Ecotoxicological Characterization of Marine Sediment in Kostrena Coastal Area. Collegium antropologicum [Internet]. 2012 [pristupljeno 27.06.2022.];36(4):1401-1405. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/94977>
45. Tomić Linšak D, Linšak Ž, Bešić D, Vojčić N, Teležar M, Čoklo M i sur. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Kostrena Coastal Area. Collegium antropologicum [Internet]. 2011 [pristupljeno 30.06.2022.];35(4):1193-1196. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/75634> .
46. Općina Kostrena; Google karte; URL; <https://goo.gl/maps/MyvMH2chmcvJRI9J6>
47. Alpha resources LLC; dostupno na: https://www.alpharesources.com/product_details.php?p=nickel-combustion-boats--l=54mm-w=18mm-h=13.3mm&code=AR5430&s=3765&cat=91&m=21
48. D.A. Skoog, D.M. West i F.J. Holler: Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
49. Guimarães, Robledo Hideki Ebata, i ostali. „Assessment of Anthropogenic Metals in Shipyard Sediment in the Amazon Delta Estuary in Northern Brazil“. Environmental Science and Pollution Research, lipanj 2022. Springer Link, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20960-1>.

50. IZVJEŠĆE KOMISIJE EUROPSKOM PARLAMENTU I VIJEĆU o provedbi Okvirne direktive o pomorskoj strategiji (Direktiva 2008/56/EZ) URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0259&from=EN>

8. ŽIVOTOPIS

Petra Perić rođena je 12. travnja 1995. u Ogulinu. Osnovnu školu završava u Ogulinu 2010. godine te iste godine upisuje Gimnaziju Bernardina Frankopana u Ogulinu, smjer opća gimnazija. Po završetku srednje škole i uspješno položene državne mature upisuje Preddiplomski sveučilišni studij sanitarnog inženjerstva na Medicinskom fakultetu u Rijeci te stječe zvanje prvostupnika (baccalaureus) sanitarnog inženjerstva (bacc. sanit. ing.), a potom upisuje Diplomski sveučilišni studij sanitarnog inženjerstva na istom fakultetu.

Tijekom studija bavi se volonterskim radom te aktivno i pasivno sudjeluje u studentskim konferencijama. Aktivnim sudjelovanjem na Petom studentskom kongresu zaštite zdravlja - Sanitas osvaja nagradu za najbolju usmenu prezentaciju pod nazivom „Zdravstveni rizici pješčanika u predškolskim ustanovama“. Za vrijeme COVID-19 pandemije radi kao ispomoć u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije.