Procjena antropogenog utjecaja na Nacionalni park Brijuni

Bušljeta, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

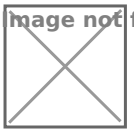
2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:162:492935

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

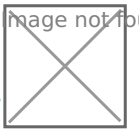
Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

University of Zadar Institutional Repository





Sveučilište u Zadru

Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu
Održivo upravljanje vodenim ekosustavima

Ivana Bušljeta

Procjena antropogenog utjecaja na Nacionalni park Brijuni

Diplomski rad

Zadar, 2019.

Sveučilište u Zadru

Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu
Održivo upravljanje vodenim ekosustavima

Procjena antropogenog utjecaja na Nacionalni park Brijuni

Diplomski rad

Student/ica:
Ivana Bušljeta

Mentor/ica:
Doc.dr.sc. Zoran Škić

Komentor/ica:
Doc.dr.sc. Ivan Župan

Zadar, 2019.

Izjava o akademskoj čestitosti

Ja, **Ivana Bušljeta,** ovime izjavljujem da je moj **diplomski** rad pod naslovom **Procjena antropogenog utjecaja na Nacionalni park Brijuni** rezultat mojega vlastitog rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio mojega rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši bilo čija autorska prava.

Izjavljujem da ni jedan dio ovoga rada nije iskorišten u kojem drugom radu pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj, obrazovnoj ili inoj ustanovi.

Sadržaj mojega rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Zadar, 1. lipnja 2019.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. PREGLED LITERATURE 3

3. CILJEVI I SVRHA RADA 6

4. MATERIJALI I METODE 7

4.1. Lokacije uzorkovanja 7

4.2. Priprema uzoraka 10

4.3. Ekološki čimbenici 11

4.3.1 Faktor obogaćenja 12

4.3.2. Indeks geoakumulacije (I_{GEO}) 12

4.3.3. Usporedba izmjerenih koncentracija PTE s graničnim vrijednostima 13

5. REZULTATI I RASPRAVA 15

5.1. Mineraloška analiza 15

5.2. Geokemijska analiza sedimenta 16

5.2.1. Sadržaj glavnih elemenata 16

5.2.2. Sadržaj sporednih elemenata 17

5.2.3. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata 18

5.2.4. Okolišni čimbenici 21

6. ZAKLJUČAK 26

7. POPIS LITERATURE 27

Procjena antropogenog utjecaja na NP Brijuni

U svrhu izrade ovog rada, u suradnji s Nacionalnim parkom Brijuni i znanstvenicima s Odjela za geologiju na Prirodoslovno-tehničkom fakultetu u Ljubljani, provedena je analiza sedimenta na 5 lokacija u Nacionalnom parku kako bi se utvrdile razlike između lokacija s različitim intenzitetom antropogenog utjecaja, te različitim stupnjem zaštite i dopuštenim aktivnostima na tom području. Lokacije su podjeljene s obzirom na jačinu antropogenog utjecaja i mogućnost zagađenja na:

- Lokacije s izraženim antropogenim utjecajem: Luka Veli Brijun,
- Lokacije s umjerenim antropogenim utjecajem: Uvala Zenadija, Rt Sokol i Otok Grunj,
- Lokacija s izrazito niskim antropogenim utjecajem: Uvala Javorika.

Određene su geokemijske i mineralne karakteristike sedimenta na navedenim lokacijama kako bi se na temelju dobivenih rezultata mogle utvrditi razlike između ovih lokaliteta s obzirom na jakost antropogenog utjecaja na njima.

Provedena XRD analiza ukazala je na homogen mineraloški sadržaj koji je odraz geološke strukture Brijuna. Koristeći XRF metodu odredili smo u kojim koncentracijama su zastupljeni glavni, sporedni kao i potencijalno toksični elementi (PTE) na svakoj od lokacija. Izračunati su i razina onečišćenja, indeks geoakumulacije (I_{GEO}) te faktor obogaćenja (enrichment factor - EF) za pojedine PTE za svaku lokaciju. Svaka od navedenih metoda ukazala je na povećanu onečišćenost arsenom, cinkom, olovom i bakrom u luci Veli Brijun što je vjerojatno posljedica nautičkog turizma, ispusta nepročišćenih otpadnih voda direktno u morski okoliš te korištenja protuobraštajnih sredstava. Koncentracije PTE smanjivale su se s udaljavanjem od luke. Cink je PTE koji se na svim lokacijama javlja u najvećim koncentracijama, a nalazimo ga u otpadnim vodama, antikorozivnim sredstvima, motornim uljima, akumulatorima i gumama. Rezultati ukazuju na potrebu uspostave novih mjera zaštite i sustava monitoringa antropogenog utjecaja.

Ključne riječi: NP Brijuni, sediment, antropogeni utjecaj, potencijalno toksični elementi

Evaluation of anthropogenic impact on NP Brijuni

For the purpose of this work, in cooperation with the National Park Brijuni and the scientists from the Department of Geology at the Faculty of Natural Sciences in Ljubljana, sediment analysis was carried out at 5 sites in the National Park to determine the differences between sites with different intensity of anthropogenic influence, different degrees of protection and allowed activities in this area. Locations are divided by the intensity of anthropogenic impacts and the possibility of pollution on:

- Locations with a intensive anthropogenic influence: Luka Veli Brijun,
- Locations with moderate anthropogenic influence: Bay Zenadija, Sokol Cape, and Grunj Island,
- Location with very low anthropogenic influence: Bay Javorika.

Geochemical and mineral characteristics of sediments were defined at these locations in order to determine the differences between these sites based on the different strength of anthropogenic impact on them.

The XRD analysis showed a homogenous mineral content that reflects the geological structure of Brijuni. Using the XRF method, we determined the concentrations of major, minor and potentially toxic elements (PTE) on each site. The pollution level, the geo-accumulation index (I_{GEO}) and the enrichment factor (EF) for each PTE for each location were also calculated. Each of the above mentioned methods showed increased pollution of arsenic, zinc, lead and copper in the port of Veli Brijun which is probably result of nautical tourism, the discharge of untreated waste water directly into the marine environment and the use of antifouling products. Concentrations of PTE decreased with departure from the port. Zinc is a PTE that occurs at the highest concentrations at all locations and is found in waste waters, anticorrosion agents, motor oils, accumulators and tires. The results point to the need to establish new protection measures and anthropogenic impact monitoring systems.

Keywords: NP Brijuni, sediment, anthropogenic influence, potentially toxic elements

Zahvala

Za veliku pomoć pri izradi diplomskog rada zahvalila bih se:

- svom mentoru doc.dr.sc. Zoranu Šikiću, komentoru doc.dr.sc. Ivanu Županu te doc.dr.sc. Tomislavu Šariću na brojnim stručnim savjetima, velikoj podršci i ukazanom povjerenju,

- Odjelu za ekologiju, agronomiju i akvakulturu Sveučilišta u Zadru na sufinanciranja puta u Ljubljanu u svrhu izrade diplomskog rada,

- Sveučilištu u Ljubljani na osiguranom smještaju tijekom boravka u Ljubljani te mogućnosti odrađivanja praktičnog dijela rada u laboratoriju na Prirodoslovno – tehničkom fakultetu,

- izv.prof.drsc. Mateju Dolencu na srdačnoj dobrodošlici, korisnim savjetima i informacijama te pomoći pri provođenju laboratorijskih analiza

- sveukupnom timu koji je provodio istraživanje u NP Brijuni,

- svojoj obitelji na iznimnoj podršci kroz cjelokupno studiranje.

1. UVOD

Nacionalni park smatra se najvažnijom kategorijom zaštite prirode. Definicijom NP obuhvaćen je prostrani, neizmijenjeni dio prirode čija je glavna svrha očuvanje postojećih vrijednosti tog područja. Posjećivanje ovog tipa područja je dopušteno ali samo ako se provodi u skladu s određenim pravilima koja su karakteristična za svaki NP. Razlog posjećivanja može imati znanstvene, odgojno-obrazovne, kulturne ili rekreativne temelje s obzirom na činjenicu da je zabranjena svaka gospodarska aktivnost iskorištavanja prirodnih dobara koja to područje posjeduje. U Hrvatskoj je pod kategorijom NP zaštićeno ukupno 8 područja (enciklopedija.hr).

Danas je sve više izražen antropogeni pritisak posebice kada govorimo o obalnom pojasu gdje se zbog velike naseljenosti i prirodnih ljepota tih područja isprepleću brojne aktivnosti od kojih među najznačajnije spadaju ribarstvo i akvakultura, pomorski promet, turizam, poljoprivreda i industrija. S gledišta nacionalnih parkova najveće opterećenje predstavlja turizam koji na Brijunskom otočju datira od 70-ih godina prošlog stoljeća te se i dalje smatra glavnom gospodarskom djelatnošću na kojoj se zasniva razvoj. Brijunsko otočje sastoji se od 14 otoka čija je ukupna površina 743,30 ha dok ukupna morska površina obuhvaća 2651,70 ha (np-brijuni.hr). Sa geološkog i geomorfološkog stajališta Brijuni predstavljaju nastavak zapadne Crvene Istre (np-brijuni.hr). Zahvaljujući svom geografskom položaju i geološkoj podlozi Brijuni se mogu pohvaliti iznimno velikom raznolikošću vrsta kako biljnih tako i životinjskih. Bitno je napomenuti i činjenicu da se gotovo 80% Nacionalnog parka nalazi u moru, a zahvaljujući razvedenosti obale Brijuni predstavljaju idealnu lokaciju za nautički turizam (np-brijuni.hr). Posjetitelji NP Brijuni u većini slučajeva dolaze na jednodnevne izlete u trajanju od 4 sata koji uključuju obilazak parka turističkim vlakom. Kako bi upravljanje parkom te zaštita prirodnih vrijednosti bili što bolji i učinkovitiji provodi se zoniranje NP Brijuni u nekoliko kategorija, a to su zona stroge i vrlo stroge zaštite, zona usmjerene zaštite, te zona korištenja. U svakoj od zona provodi se i regulacija pojedinih aktivnosti kao što su istraživanja, plovidba, kupanje, ribolov, sport i rekreacija itd. (Plan upravljanja NP Brijuni, 2016.). Zone s najvećim brojem posjetitelja upravo su zone korištenja.

Često prevelik antropogeni pritisak rezultira pojavom toksičnih spojeva u okolišu posebice teških metala, a glavni problem predstavlja njihova sposobnost akumulacije u sedimentu što rezultira unosom tih spojeva u žive organizme te njihovim širenjem putem hranidbenog lanca zbog promjena u geokemiji sedimenta (Komar i sur., 2017.). Dakle, antropogeni elementi koji dospiju u sediment često se trajno ugrade u kristalnu rešetku. Kada se promijeni geokemijski

sastav i poremete kemijska i biološka ravnoteža antropogeni elementi izlučit će se u stupac vode i postati zagađivala (Buljac, 2012.). Sedimentacijom suspendiranih čestica, sediment predstavlja krajnje odlagalište antropogenih elemenata koji dospijevaju u prirodni okoliš (Buljac, 2012.).

Ugovorom o suradnji sklopljenim između Javne ustanove Nacionalnog parka Brijuni i Sveučilišta u Zadru provedeno je istraživanje sedimenta na 5 lokacija na području parka i to Uvalama Javorika i Zenadija, sjeverozapadno od otoka Grunja, u prolazu južno od rta Sokol te u luci Veli Brijun. U istraživanje su uključeni i znanstvenici s Odjela za geologiju na Prirodoslovno – tehničkom fakultetu u Ljubljani.

2. PREGLED LITERATURE

Dosadašnja istraživanja vezana uz morski sediment su brojna. Posebice što se tiče geokemijskih analiza ponajviše u svrhu određivanja koncentracije potencijalno toksičnih elemenata (PTE) te njihovog utjecaja na morski sediment.

Dolonec i sur. (1998.) bavili su se procjenom prosječnih koncentracija glavnih (Al, Ca, Fe, K, Mg) i sporednih elemenata (Mn, P, Ti) te elemenata u tragovima (Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ag, La, Pb, Sc, Sr, Th, U, V, Zn, Zr) u površinskom sloju sedimenta. Cilj je bio odrediti njihov prosječni sadržaj u Jadranskom moru. Lokacije su izabrane na način da budu reprezentativne za čitav Jadran. Navode kako je sadržaj elemenata uvelike određen tipom odnosno geokemijskim karakteristikama sedimenta na različitim lokacijama ali i antropogenim utjecajima. Također, naglašavaju i činjenicu da se koncentracije elemenata u tragovima općenito smanjuju s udaljavanjem od obale ali i da na njih uvelike utječu i morske struje koje ih odnose dalje od područja priljeva rijeka. Najveće koncentracije elemenata u tragovima kao i najveće koncentracije minerala gline Dolonec i sur. (1998.) izmjerili su na području južnog Jadrana, a najmanje na istočnom djelu centralnog i sjevernog Jadrana (Dalmacija i Istra) gdje je izmjerena najveća koncentracijama karbonata. Nakon usporedbe s ostalim sličnim istraživanja dolaze do zaključka da su koncentracije metala u tragovima niže na većoj udaljenosti od obale s iznimkom za As, Ba, Cu i Zr koji svoje najveće koncentracije dosežu u centralnom djelu južnog Jadrana, te Mn čiji su najviši sadržaj izmjerili kod otoka Jabuke (Srednji Jadran).

Nadalje, Komar i sur. (2016.) u svom radu istraživali su koncentraciju PTE u površinskom sloju sedimenta u južnom djelu Pirovačkog zaljeva u uvali Makirina na Srednjem Jadranu. Sediment iz ove uvale ima potencijal za korištenje u svrhu liječenja, wellnessa i opuštanja, stoga im je bilo bitno odrediti kontaminaciju ovim elementima prije upotrebe u razne terapijske svrhe. Posebnu pozornost posvetili su sljedećim PTE: As, Cr, Cu, Pb, Zn. Kao referentni materijal koristili su koncentracije izmjerene na Srednjem Jadranu (Dolonec i sur., 1998.) te su utvrdili neznatno povišene koncentracije Cu i Pb. Navode da je povišena koncentracija Cu rezultat poljoprivredne aktivnosti, dok povišeni sadržaj Pb pripisuju prometu koja se odvija oko zaljeva. Koncentracije pojedinih PTE uspoređene su i sa "djevičanskom" glinom koja se u Italiji već koristi u spa centrima. Uz Cu i Pb primijećene su i povišene koncentracije arsena. Izračunom faktora kontaminacije zaključuju kako je u uvali Makirina prisutna niska do umjerena kontaminacija sedimenta.

Buljac (2012.) u svrhu izrade doktorskog rada, istraživala je raspodjelu antropogenih elemenata u sedimentu Kaštelanskog zaljeva. Naglašava kako uslijed geokemijskih promjena u sastavu sedimenta te okolnom moru antropogeni elementi iz sedimenta prelaze ponovno u morski stupac i postaju potencijalna zagađivala. Lokacije uzorkovanja Buljac (2012.) birala je s obzirom na njihovu udaljenost od obale te mogućih antropogenih utjecaja na tom području. Uzorkovanja su provedena kroz cijelu godinu kako bi se u obzir uzeli i meteorološki parametri. Posebnu pozornost posvetila je esencijalnim elementima (Cd, Hg i Pb) koji su već u blago povišenim koncentracijama jako toksični. Navodi da povišene koncentracije Cu, Pb i Cd mogu biti posljedica otpuštanja otpadnih voda, dok je veći sadržaj Cr, Cu i Zn posljedica uporabe antikorozivnih boja, a da na sadržaj Pb utječe blizina rafinerije. Nadalje navodi kako, Cd, As i Zn često prelaze dopuštene vrijednosti uslijed intenzivnije poljoprivredne aktivnosti. Zaključuje da su vrijednosti za sve elemente veće u laporima nego u karbonatima, te su njihove koncentracije manje na postaji s najvećim sadržajem krupnozrnatih čestica s iznimkom bakra. Smatra da su na lokacijama uzorkovanja kadmij, željezo i krom dijelom prirodnog, a dijelom antropogenog porijekla dok su olovo i cink u potpunosti antropogenog porijekla što potvrđuju i druga istraživanja Kaštelanskog zaljeva.

Istraživanja PTE u morskom sedimentu provedena su i u nekim NP i PP, a jedno od njih su proveli Mihelčić i sur. (2010.) na području PP Telašćica. Cilj je bio odrediti utjecaj turizma na koncentraciju metala u tragovima (Pb, Cr, Ni, Cu i Zn). Utvrdili su da su koncentracije elemenata u tragovima unutar raspona nezagađenih jadranskih sedimenata. Najviše koncentracije Cu, Zn i Pb pronašli su uz plovne putove i područja za sidrenje. Pokazalo se i da je unos terigenog materijala najveći u sjeverozapadnom dijelu zaljeva, a najniži u središnjem dijelu.

Nadalje, Župan i sur. (2017.) proveli su istraživanje na području NP Kornati uzorkovanjem sedimenta na 5 lokacije koje se odlikuju različitim stupnjem zaštite i antropogenog pritiska. Odredili su geokemijske, mineralne i izotopne karakteristike sedimenta i mišićnog tkiva puža kvrgavi volak (*Hexaplex trunculus*). Izračunali su razine onečišćenja, faktor obogaćenja (enrichment factor – EF) i indeks geoakumulacije (I_{GEO}) za pojedine PTE na svakoj lokaciji uzorkovanja. Kako bi usporedili lokacije s različitim stupnjem antropogenog utjecaja koristili su vrijednosti za elemente Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, Sn, Ti, Zn i Si. Mineraloškom analizom utvrdili su da se mineralni sastav sedimenta poklapa sa Kornatskom geološkom strukturom. Kroz izračun EF i I_{GEO} dolaze do spoznaja o povećanom zagađenju s kadmijem (Cd), kromom (Cr), bakrom (Cu) i cinkom (Zn) na pojedinim lokacijama uzorkovanja. U usporedbi sa sličnim istraživanjima provedenim u Hrvatskoj

koncentracije PTE bile su slične ili niže, a samim time su i razinu antropogenog onečišćenja na području NP Kornati okarakterizirali kao nisku. Nadalje, zone sa strogim režimom upravljanja (zona stroge zaštite i zona usmjerene zaštite) pokazuju karakteristike dugoročno održivog način upravljanja u odnosu na zonu korištenja.

Nowrouzi i Pourkhabbaz (2014.) prikupili su sediment iz rezervata biosfere Hara u Perzijskom zaljevu kako bi se procijenila kontaminacija s elementima Pb, Cd, Ni i Fe. Procijenili su onečišćenje sedimenta korištenjem faktor obogaćenja i indeksa geoakumulacije. Najveću prosječnu koncentracija teških metala zabilježili su u frakciji <0,063 mm te smanjenje koncentracija teških metala s povećanjem veličine frakcija. Dakle, za sve metale u ovom istraživanju, trend je jasno pokazao smanjenje koncentracije s povećanjem veličine zrna sedimenta. Rezultati također pokazuju da su industrijske aktivnosti oko rezervata biosfere Hara bile najvažniji izvori zagađenja teškim metalima na istraživanom području. Koncentracije teških metala u frakciji 0,063 mm predstavljale su slijedeći redoslijed > Fe > Ni > Pb > Cd. Rezultati EF pokazali su da su sedimenti u istraživanom području obogaćeni s Pb, Cd i Ni, ali na temelju vrijednosti I_{GEO}, površinski sedimenti su nezagađeni do umjereno onečišćeni s obzirom na Pb i umjereno kontaminirani s obzirom na Cd. Nowrouzi i Pourkhabbaz (2014.) navode kako su povišene vrijednosti za Pb i Cd vjerojatno posljedica antropogenih aktivnosti u rezervatu biosfere Hara. Ti izvori uglavnom uključuju otpadne vode postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda koja su u rezervat biosfere Hara ispuštala velike količine spojeva Pb i Cd.

Carić i sur. (2018.) također su se bavili problematikom teških metala ali s gledišta emisije toksičnih metala iz turističkih odnosno nautičkih plovila s naglaskom na bakar. Cilj je bio odrediti povezanost između koncentracija bakra i broja plovila koja prolaze kroz estuarij rijeke Krke. Najveće koncentracije izmjerili su u Skradinskoj marini, a kroz povećan sadržaj Cu u površinskom sloju tokom ljeta dokazali su prisutnost značajnog antropogenog utjecaja. U pojedinim dijelovima koncentracije Cu su bile i do dvadeset puta više u usporedbi s područjima gdje nema prolaska plovila, te su premašene vrijednosti koje se kategoriziraju kao potencijalno toksične.

3. CILJEVI I SVRHA RADA

Osnovni cilj ovog istraživanja određivanje je glavnih geokemijskih i mineralnih karakteristika sedimenta prikupljenog na pet različitih lokacija na području Nacionalnog parka Brijuni kako bi se na temelju dobivenih rezultata uočile razlike između pojedinih lokacija s obzirom na jakost antropogenog utjecaja.

Svrha rada je definirati polazišta za uspostavu mjera koje će omogućiti održivo upravljanje prirodnim resursima u zaštićenim morskim područjima kako bi se negativne posljedice antropogenog pritiska svele na najmanju moguću mjeru.

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Lokacije uzorkovanja

Uzorkovanje sedimenta provedeno je na 5 lokacija u Nacionalno parku Brijuni (Slika 1). Uzorci sedimenta uzeti su u uvali Javorika (Slika 2), uvali Zenadija (Slika 3), sjeverozapadno od otoka Grunja (Slika 4), u luci Veli Brijun (Slika 5) te u prolazu južno od rta Sokol (Slika 6). Uzorci sedimenta prikupljeni su u tri replike autonomnim ronjenjem i ronjenjem na dah uz pomoć pleksiglas korera promjera 3,6 cm do maksimalne dubine od 10 cm sedimenta (Slika 7).



Slika 1. Lokacije uzorkovanja u NP Brijuni (Izvor: Internetska stranica Google Earth)



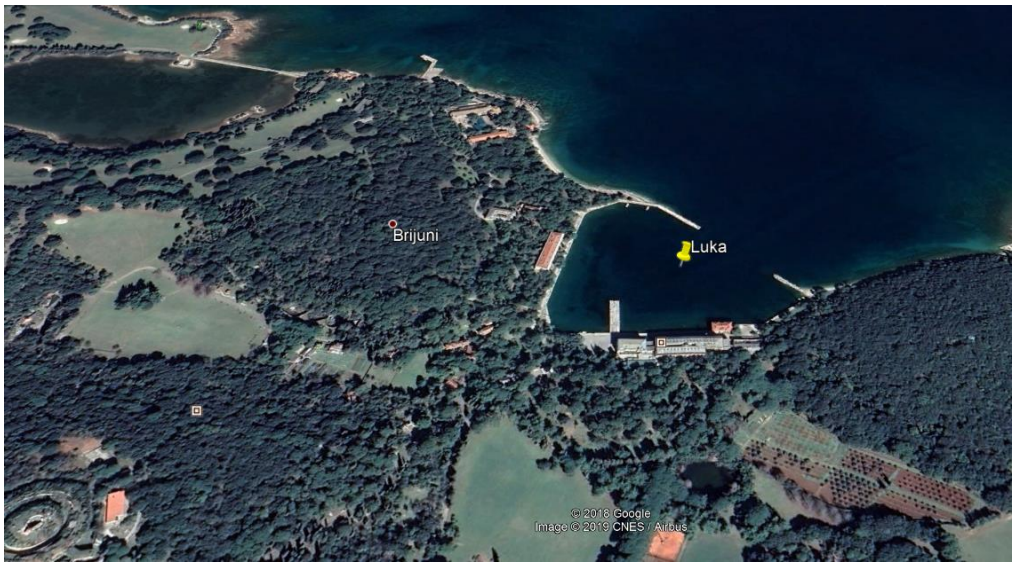
Slika 2. Lokacija uzorkovanja u uvali Javorika (Izvor: Internetska stranica Google Earth)



Slika 3. Lokacija uzorkovanja u uvali Zenadija (Izvor: Internetska stranica Google Earth)



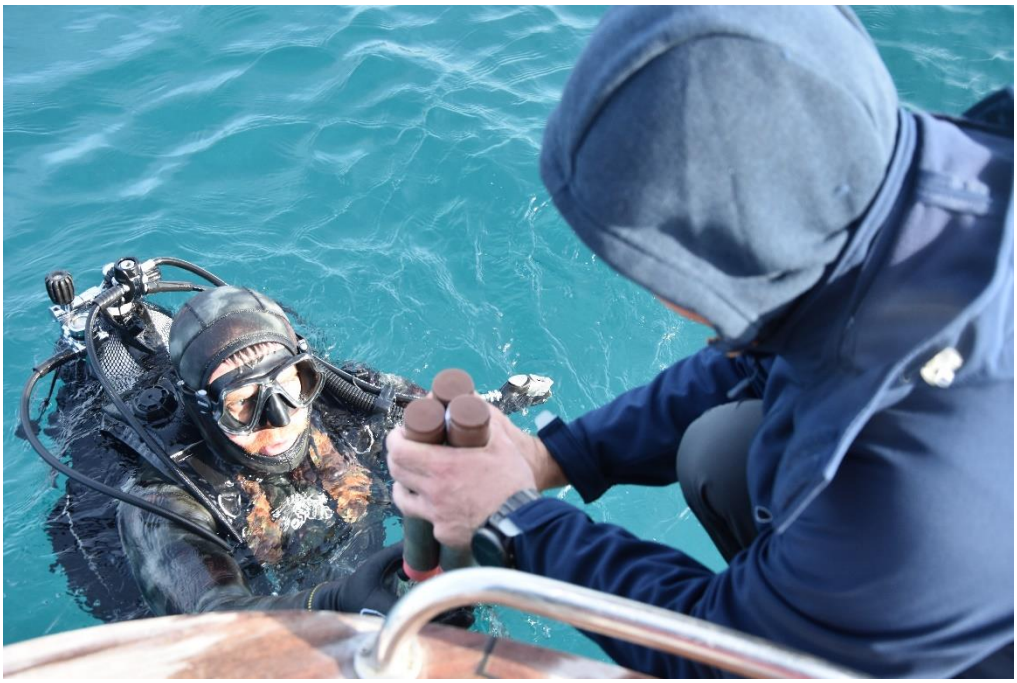
Slika 4. Lokacija uzorkovanja sjeverozapadno od otoka Grunja (Izvor: Internetska stranica Google Earth)



Slika 5. Lokacija uzorkovanja u luci Veli Brijun (Izvor: Internetska stranica Google Earth)



Slika 6. Lokacija uzorkovanja u prolazu južno od rta Sokol (Izvor: Internetska stranica Google Earth)



Slika 7. Uzorkovanje sedimenta (Izvor: Z. Šikić)

4.2. Priprema uzoraka

Priprema uzoraka sedimenta provedena je u laboratoriju Odjela za geologiju na Prirodoslovno-tehničkom fakultetu u Ljubljani. Uzorci su stavljeni na sušenje u trajanju od 24 sata (Slika 8) nakon čega su usitnjeni u keramičkoj posudi u svrhu određivanja granulometrije. Granulometrijski sastav sedimenta uvelike utječe na akumuliranje raznih antropogenih elemenata u sedimentu pa se oni akumuliraju prvenstveno na sitnozrnatim česticama (Buljac, 2012.). Vršilo se prosijavanje kroz sita za frakcije < 2mm, a zatim kroz sita za frakcije < 63μm. Frakcije su se nakon toga razdvajale na jednake dijelove uz pomoć Jhonson splittera kako bi se dobile količine sedimenta koje će se puniti u epruvete s oznakama lokacije i veličinom pojedine frakcije. Nadalje, uzorci su stavljeni u kuglični razbijač te u uređaj za stresanje (Silka 9.) na 1,5 min i frekvenciju 25 Hz. Nakon završnog usitnjavanja pripremljene su pelete jednostavnom metodom prešanja za potrebe provođenja metode rendgenske difrakcije (XRD) i rendgenske fluorescentne analize (XRF) koje su također provedene na Odjelu za geologiju u Ljubljani. Za usporedbu lokacija s različitim intenzitetom antropogenog opterećenja korištene su vrijednosti za elemente Al, As, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ti, Pb, Si i Zn.



Slika 8. Sušenje uzoraka (Izvor: I. Župan)



Slika 9. Uređaj za stresanje (Izvor: I. Bušljeta)

4.3. Ekološki čimbenici

Analiziranje ekoloških čimbenika predstavlja odličan način za utvrđivanje stupnja kontaminacije okoliša s različitim potencijalno toksičnim elementima (PTE) čije su koncentracije dobivene metodom rendgenske difrakcije (XRD). Izračunati su faktor obogaćenja (EF – enrichment factor) i indeks geoakumulacije (I_{GEO}).

4.3.1 Faktor obogaćenja

Faktor obogaćenja izračunat je s ciljem određivanja stupnja obogaćenja i usporedbu postojećeg onečišćenja s analiziranim potencijalno toksičnim elementima. Ovim izračunom normalizira se koncentracija PTE u odnosu prema normalizacijskim elementima. U ovom istraživanju kao normalizacijski element uzeli smo aluminij jer njegova koncentracija u sedimentu ne ovisi o antropogenoj aktivnosti na istraživanom području (Komar, 2016.). Faktor obogaćenja izračunava se prema sljedećoj formuli:

$$\frac{\left(\frac{PTE}{Al}\right) uzorak}{\left(\frac{PTE}{Al}\right) podloga}$$

(PTE/Al) uzorak predstavlja omjer između istraživanog PTE-a te koncentracije aluminija u istom uzorku, a *(PTE/Al) podloga* je omjer između navedenih elemenata ali u referentnom materijalu (Nowrouzi i Pourkhabbaz, 2014.). Kao referentni materijali koristili smo vrijednosti izmjerene u srednjem Jadranu (Dolonec i sur., 1998) i u NP Kornati (Župan i sur., 2017.) kao i koncentracije PTE na referentnoj lokaciji Javorika.

Vrijednosti kod kojih faktor obogaćenja varira između 0,5 i 1,5 nam govore da je PTE potpuno prirodnog podrijetla, dok vrijednosti iznad 1,5 ukazuju na PTE koji je posljedica antropogenog djelovanja (Nowrouzi i Pourkhabbaz, 2014.; Tablica 1.)

Tablica 1. Kategorizacija onečišćenja sedimenta s obzirom na faktor obogaćenja (EF) (Izvor: Nowrouzi i Pourkhabbaz, 2014.).

STUPANJ	VRIJEDNOST EF	KATEGORIJA
I	<1	nema obogaćenja s PTE
II	1 - 3	beznačajno obogaćenje s PTE
III	3 - 5	srednje obogaćenje
IV	5 - 10	srednje jako obogaćenje
V	10 - 25	jako obogaćenje
VI	25 - 50	vrlo jako obogaćenje
VII	> 50	izuzetno jako obogaćenje

4.3.2. Indeks geoakumulacije (I_{GEO})

Indeks geoakumulacije izračunava se pomoću sljedeće formule:

$$I = log_2\left(\frac{Cn}{1{,}5\ Bn}\right)$$

gdje Cn predstavlja prosječnu koncentraciju istraživanog metala u sedimentu na pojedinoj lokaciji, a Bn predstavlja podlogu istog tog metala. 1,5 je koeficijent koji se koristi zbog fluktuacija koncentracija odabranih metala u uzorku što je posljedica različite litologije (Nowrouzi i Pourkhabbaz, 2014.). U ovom istraživanju referentne vrijednosti za Bn bile su one izmjerene u središnjem Jadranu (Dolonec i sur., 1998.) i na Kornatima (Župan i sur., 2017.) te koncentracije izmjerene u uvali Javorika.

Tablica 2. Klasifikacija sedimenta s obzirom na vrijednosti indeksa geoakumulacije (Izvor: Nowrouzi i Pourkhabbaz, 2014.).

RAZRED	**VRIJEDNOST I_{GEO}**	**KLASIFIKACIJA**
0	< 0	nekontaminiran
1	0 - 1	nekontaminiran do umjereno kontaminiran
2	1 - 2	umjereno kontaminiran
3	2 - 3	umjereno do jako kontaminiran
4	3 - 4	jako kontaminiran
5	4 - 5	jako do ekstremno jako kontaminiran
6	> 5	ekstremno jako kontaminiran

4.3.3. Usporedba izmjerenih koncentracija PTE s graničnim vrijednostima

Koncentracije PTE u sedimentu s istraživanih lokacija usporedili smo graničnim vrijednostima imisija za tla u Hrvatskoj navedenim u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14) kao i s razinom TEL – Threshhold effect level (Burton, 2002).

Razinu onečišćenja izračunali smo prema sljedećoj formuli:

$$Stupanj\ onečišćenja = \frac{ukupni\ sadržaj\ teških\ metala\ u\ zemljištu}{maksimalno\ dopuštena\ vrijednost} \times 100$$

Stupanj onečišćenja odredili smo za svaki PTE (As, Cu, Pb, Zn), a kako je već navedeno kao maksimalno dopuštene vrijednosti uzeli smo vrijednosti u prethodno spomenutom Pravilniku. Njime su propisani sljedeći kriteriji: čisto, neopterećeno zemljište do 25 %; zemljište

povećane onečišćenosti 25 - 50 %; zemljište velike onečišćenosti 50 – 100%; onečišćeno zemljište 100 – 200 %; zagađeno zemljište više od 200 % od graničnih vrijednosti (NN 9/14).

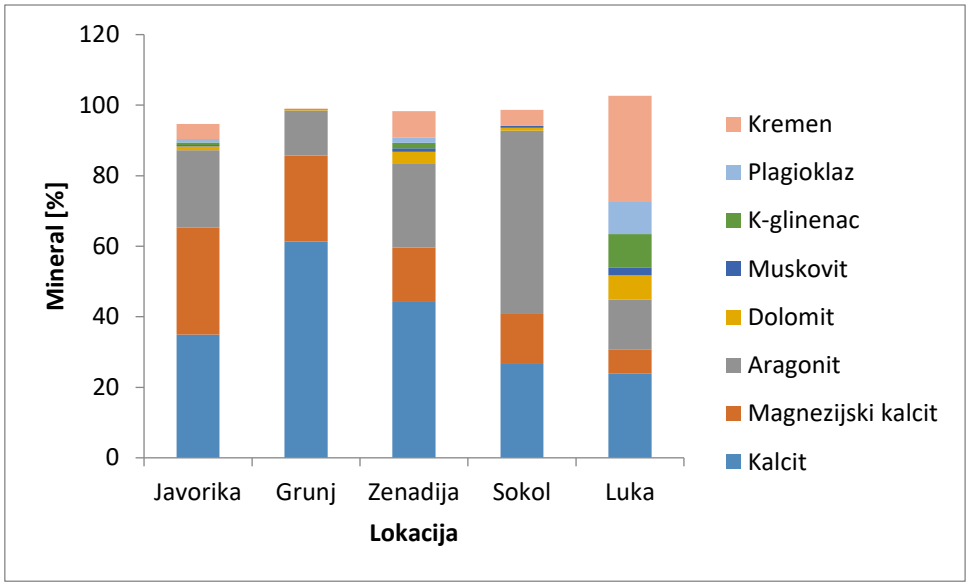
5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Mineraloška analiza

Metodom rendgenske difrakcije (XRD) određene su razine kalcita, magnezijskog kalcita, aragonita, dolomita, muskovita, kalijevog glinenca, plagioklaza i kremena. Najviše zastupljen mineral u analiziranim uzorcima je kalcit. Geološka građa Brijuna odlikuje se naslagama tvrdog vapnenca zvanog i mramorni vapnenac koji sadrži najmanje 50 % minerala kalcita. Postotak kalcita na svim lokacijama jako je homogen s najvećom zatupljenošću na lokaciji Grunj (61,4%). Prosječni sadržaj ostalih karbonata od najviše do najmanje zastupljenog je sljedeći: aragonit (25 %), magnezijski kalcit (18 %), dolomit (3 %). Od nekarbonatnih minerala najviše je zastupljen kremen (prosječno 10 %), a iza njega slijede plagioklaz (prosječno 2 %) te k-glinenac i muskovit (prosječno 1 %) (Tablica 3., Grafikon 1.). Mineraloškom analizom utvrđujemo da se geološka struktura Brijuna podudara sa utvrđenim mineraloškim sastavom.

Tablica 3. Prosječni sadržaj minerala na lokacijama uzorkovanja

Lokacija/ Mineral [%]	**Kalcit**	**Magnezijski kalcit**	**Aragonit**	**Dolomit**	**Muskovit**	**K-glinenac**	**Plagioklaz**	**Kremen**
Javorika	34,9	30,4	21,9	1,1	0,4	0,7	1,0	4,3
Grunj	61,4	24,3	12,8	0,2	0,1	0,1	0,0	0,2
Zenadija	44,2	15,4	23,7	3,5	1,0	1,5	1,5	7,5
Sokol	26,9	14,1	51,78	0,8	0,5	0,1	0,0	4,6
Luka	24,0	6,8	14,0	6,9	2,3	3,83	9,4	29,9



Grafikon 1. Prosječna zastupljenost pojedinih minerala na lokacijama uzorkovanja

5.2. Geokemijska analiza sedimenta

Geokemijskom analizom uzoraka s 5 odabranih lokacija utvrdili smo prosječne koncentracije glavnih (Al, Fe, Ca, K, Mg, Si) (Tablica 4.), sporednih (Mn, Ti, Ba) (Tablica 5.) te potencijalno toksičnih elemenata (As, Cu, Pb, Zn) (Tablica 6.). Koncentracije PTE usporedili smo s graničnim vrijednostima imisije za tlo u Hrvatskoj (NN 9/14) te sa razinom TEL (threshold effect level) (Burton, 2002.). Kao referentni materijal pri analizi PTE koristili smo i koncentracije koje su za Srednji Jadran izmjerili Dolonec i sur. (1998.), Župan i sur. (2017.) na Kornatima te Mihelčić i sur. (2010.) za Park prirode Telašćica.

5.2.1. Sadržaj glavnih elemenata

Koncentracije aluminija (Al) kretale su se od 0,6 % na lokaciji Grunj pa do 3,92 % u luci Veli Brijun dok su se koncentracije kalija (K) kretale od najmanje 0,18 % (na lokacijama Javorika, Grunj i Sokol) do najveće koncentracije 0,66 % također izmjerene u luci (Tablica 4.). Ako to usporedimo s koncentracijama koje su izmjerene na Srednjem Jadranu (Dolonec i sur., 1998.) primijetit ćemo da su one nešto više nego na Brijunima ali ipak nema velikih odstupanja. Nadalje, ako ove koncentracije usporedimo s rezultatima istraživanja na Kornatima (Župan i sur., 2017.) primjećujemo da koncentracije Al ne prelaze više od 0,92 %, a najveća koncentracije K iznosi 0,35 % što je primjetna razlika u odnosu na Brijune. Bitno je i napomenuti da su Al i K jedne od glavnih komponenata minerala glinenca čiji je najveći sadržaj izmjeren upravo u luci što objašnjava i najveći sadržaj Al i K na toj lokaciji.

Sadržaj kalcija (Ca) izmjeren u sedimentu kreće se u rasponu od 25,93 % u uvali Javorika do 33,28 % kod otoka Grunja dok sadržaj Magnezija (Mg) varira od 0,79 % na lokaciji Sokol do 1,86 % u luci (Tablica 5.). Obadvije koncentracije više su od onih koje su utvrdili Dolonec i sur. (1998.) koje su iznosile 12,56 % za Ca te 2,32 % za Mg te slične koncentracijama koje su izmjerene na Kornatima gdje sadržaj Ca iznosi 31,01 %, a sadržaj Mg 1,19 % (Župan i sur., 2017.).

Koncentracije željeza (Fe) kreću se u rasponu od 0,2 % na lokaciji Grunj pa do 1,14 % u luci (Tablica 4.) što je niže od koncentracija utvrđenih na Srednjem Jadranu koje iznose 2,62 % (Dolonec i sur., 1998.) te vrlo slično koncentracijama na Kornatima gdje najveći izmjereni sadržaj Fe također iznosi 0,41 %. Povišene koncentracije željeza najvjerojatnije potječu od željeznog otpada i hrđe.

Izmjereni Sadržaj Silicija (Si) najveći je u luci i iznosi 12,3 % dok na ostalim lokacijama varira od 4,25 % na lokaciji Sokol pa do najniže 1,84 % na lokaciji Grunj. Nema velikih odstupanja u usporedbi s Kornatima gdje prosječna koncentracija Si iznosi 4,15 %, a na Brijunima 5,13 %.

Najveće koncentracije svakog od navedenih elemenata izmjerene su u luci s iznimkom kalcija koji u luci ima najmanju koncentraciju. Ca je važna komponenta minerala argonita i kalcita koji u luci također imaju nizak sadržaj.

Tablica 4. Prosječni sadržaj glavnih elemenata u uzorkovanom sedimentu sa različitih lokacija

Lokacija/ element [%]	**Al**	**Fe**	**Ca**	**K**	**Mg**	**Si**
Javorika	1,05	0,34	25,93	0,18	1,76	3,19
Grunj	0,60	0,20	33,28	0,18	1,06	1,84
Zenadija	1,56	0,41	32,17	0,27	1,24	4,07
Sokol	1,19	0,34	32,53	0,18	0,79	4,25
Luka	3,92	1,14	18,27	0,66	1,86	12,30

5.2.2. Sadržaj sporednih elemenata

Najviša koncentracija mangana (Mn) izmjerena je na lokaciji Sokol 0,03 % dok na drugim lokacijama nema velikih odstupanja pa je tako najniža vrijednost Mn izmjerena na lokaciji Grunj i iznosi 0,02 % (Tablica 5.). To je znatno niže od rezultata istraživanja na Srednjem

Jadranu gdje je koncentracija Mn iznosila 0,12 % (Dolonec i sur., 1998.) ali znatno više u usporedbi s koncentracijama izmjerenim na Kornatima (Župan i sur., 2017.) gdje je njegov prosječni sadržaj iznosio 0,007 %. Mangan posjeduje potencijalnu toksičnost za morske sisavce ali ta problematika još uvijek je nedovoljno istražena (Đokić i sur., 2017.). Mangan u prirodi ne nalazimo u elementarnom obliku već u formi oksida, silikata, karbonata u preko sto minerala (Đokić i sur. 2017.).

Titan (Ti) se također javlja u jako niskim koncentracija. Najnižu vrijednost pronalazimo na lokaciji Grunj 0,02 %, a najvišu u luci gdje iznosi 0,2 % (Tablica 5.). Srednja vrijednost na svih 5 lokacija iznosi 0,09 %. Niža je od vrijednosti u studiji koju su objavili Dolonec i sur. (1998.) u kojoj prosječna koncentracija Ti iznosi 0,2 % te malo povišena u odnosu na prosječnu koncentraciju izmjerenu na Kornatima (Župan i sur., 2017.) koja iznosi 0,06 %.

Vrijednosti Barija (Ba) kao sporednog elementa u morskom sedimentu slične su koncentracijama mangana te se također kreću u rasponu od 0,02 % do 0,03 % što je isto kao i na srednjim Jadranom (Dolonec i sur., 1998.) gdje koncentracije Ba također iznose 0,02 %.

Tablica 5. Koncentracije sporednih elemenata na lokacijama uzorkovanja

Lokacija/ element [%]	**Mn**	**Ti**	**Ba**
Javorika	0,03	0,07	0,03
Grunj	0,02	0,02	0,02
Zenadija	0,02	0,06	0,03
Sokol	0,02	0,10	0,03
Luka	0,02	0,20	0,02

5.2.3. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata

Koncentracije arsena (As), na lokacijama uzorkovanja, kreću se od 3,78 ppm u uvali Javorika pa do 11,67 ppm u luci (Tablica 6.). Koncentracije u luci prelaze razinu TEL koja za As iznosi 7,24 ppm (Burton,2002.) te su više od onih izmjerenih na Srednjem Jadranu koje iznose 10,5 ppm (Dolonec i sur., 1998.). Na ostalim lokacijama koncentracije As niže su od razine TEL kao i od onih izmjerenih u istraživanju koje su proveli Dolonec i sur. (1998.). Ako koncentracije arsena usporedimo s koncentracijama izmjerenim u NP Kornati (Župan i sur.,

2017.) gdje njegov najveći sadržaj iznosio 3,35 ppm primjećujemo da je to niže čak i od koncentracija u uvali Javorika koje su na Brijunima najniže izmjerene koncentracije ovog PTE. Povišene koncentracije As u luci mogle bi biti posljedica korištenja protuobraštajnih boja na bazi arsena ili premaza za zaštitu drva. Najveći udio arsena, nakon što dospije u vodeni stupac, brzo će se adsorbirati na čestice sedimenta (Oreščanin, 2012.).

Bakar (Cu) je element ključan za rast fitoplanktona ali u visokim koncentracijama postat će toksičan te može štetiti raznolikosti i zastupljenosti fitoplanktona u obalnim vodama (Carić i sur., 2018). Sadržaj bakra u uzorkovanom sedimentu kreće se od 8,38 ppm kod otoka Grunja pa do 28,56 ppm izmjerenog u luci (Tablica 6.). Koncentracije Cu u luci prelaze razinu TEL koja iznosi 18,7 ppm (Burton, 2002.) te su povišene i u odnosu na one izmjerene u Srednjem Jadranu gdje prosječni sadržaj Cu iznosi 24,7 ppm (Dolonec i sur., 1998.). Povišene su i u odnosu na sadržaj Cu izmjeren na Kornatima (Župan i sur., 2017.) gdje iznosi 5,5 ppm. Također, sadržaj Cu povišen je i ako napravimo usporedbu s rezultatima koje su dobili Mihelčić i sur. (2010.) na području Parka prirode Telašćica gdje se njegov sadržaj kretao od 6,6 ppm do 21 ppm. Nadalje, na lokacijama Zenadija i Sokol izmjereni sadržaj Cu nešto je viši od 17 ppma (Tablica 6.) što je također dosta visoko. Najvećim izvorom bakra u sedimentu smatraju se protuobraštajne boje u kojima se koristi kao biocid (Buljac, 2012.). Uzrok njegove povećane koncentracije može biti vinograd, te nasad agruma na otoku Krasnici uslijed ispiranja kemikalija od prskanja vinove loze i gnojiva putem oborinskih voda. Nadalje, značajan izvor bakra su i korozivni dijelovi legura bakra koje se koriste kao konstrukcijski materijal. Bitno je naglasiti da su svi minerali u sedimentu sposobni apsorbirati bakar (Buljac, 2012.).

Koncentracije olova (Pb) na odabranim lokacijama pojavljuju se u rasponu od 8,1 pmm na lokaciji Grunj pa do 28,2 ppm izmjerenih u luci što je slično koncentracijama Cu na tim lokacijama (Tablica 6.). Sadržaj ne premašuje razinu TEL od 30,2 ppm ali je povišen u odnosu na srednji Jadran (24,7 ppm) (Dolonec i sur., 1998.) kao i na sadržaj izmjeren u PP Telašćica gdje je najveća koncentracija iznosila 21 ppm (Mihelčić i sur., 2019.). Sadržaj Pb jako je povišen i u odnosu na koncentracije izmjerene na Kornatima (Župan i sur., 2017.) gdje njegov prosječni sadržaj iznosi 6,8 ppm. Kada olovo dospije u vodeni stupac jednim dijelom se otopi, dio asimilira plankton, a ostatak se veže na tvar koja će se kasnije nataložiti na morskom dnu. To je jedan od razloga povećanog zagađenja površinskog sedimenta olovom u značajnom dijelu Mediterana (Buljac, 2012.). Olovo pronalazimo u kobilicama jedrilica s kojih se postepeno otpušta u okoliš ali i u protuobraštajnim sredstvima i akumulatorima (Pucar i sur., 2006.).

Najveća koncentracija cinka (Zn), kao i u slučaju As, Cu i Pb, izmjerene su u luci Veli Brijun gdje su iznosile 54,78 ppm (Tablica 6.) što je znatno ispod TEL razine od 124 ppm (Burton, 2002.) ali i niže od koncentracije izmjerenih od strane Doloneca i sur. (1998.) gdje prosječna razina cinka iznosi 73 ppm. Ako to usporedimo s koncentracijom izmjerenom u NP Kornati (Župan i sur., 2017.) gdje ona iznosi 15,49 ppm onda primjećujemo da je to znatno niže od koncentracija izmjerenih na Brijunima. U Parku prirode Telašćica, Mihelčić i sur. (2010.) izmjerili su najveću koncentracija cinka od 83,7 ppm što je više od razina utvrđenih u ovom istraživanju. Antropogeni izvor cinka u ovom slučaju mogao bi biti proces raspadanja pocinčanog sloja na na željeznim materijalima (metalne ograde, morska plovila i sl.) koji se koriste radi sprječavanja korozije kao i otpadne vode. Cink se također koristi i na metalnim dijelovima broda kao antikorozivno sredstvo. Nalazimo ga i u motornim uljima te gumama pri čemu dolazi do ispiranja s obližnjih parkirališta (Pucar i sur., 2006.).

Ako sagledamo sveukupnu situaciju što se tiče ova četiri PTE, kod svakog od njih najveće koncentracije izmjerene su na lokaciji uzorkovanja u luci Veli Brijun. U lukama nautičkog turizma najveći izvori onečišćenja su otpadne vode tijekom pranja brodova, sanitarne otpadne vode te biocidi u sastavu protuobraštajnih boja (Dogan i Mrsić, 2013.). Na području NP Brijuni nema kanalizacijskog sustava već se otpadne vode ispuštaju u more bez da su prethodno pročišćene (Plan upravljanja NP Brijuni, 2016.). Poljoprivreda nije značajan izvor PTE pošto danas na Brijunima postoje tek male ograđene površine koje imaju edukativnu, tradicijsku i znanstvenu svrhu. Stoga je bitno naglasiti da su najznačajniji izvori arsena, olova, cinka i bakra upravo boje protiv obraštaja brodskog dna, zaštitne boje za metale te otpadne vode s brodova, iz hotela i iz obližnje praonice rublja. Nadalje, možemo primijetiti i da koncentracija PTE u sedimentu opada s udaljavanjem od luke prvenstveno zbog transporta suspendiranih čestica u manje zagađen sediment (Buljac, 2012.).

Tablica 6. Prosječne koncentracije PTE u ppm-ima na lokacijama uzorkovanja

Lokacija/ element [ppm]	**As**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Javorika	5,33	16,00	11,44	30,67
Grunj	6,10	8,38	8,10	21,75
Zenadija	4,00	17,78	12,67	28,00
Sokol	3,78	17,33	10,33	25,56

Luka	11,67	28,56	28,20	54,78

5.2.4. Ekološki čimbenici

Razinu onečišćenja s pojedinim PTE na lokacijama uzorkovanja odredili smo kroz ekološke čimbenike tj. kroz izračun indeksa geoakumulacije, stupnja onečišćenja i faktora obogaćenja. Postupci izračuna opisani su u poglavlju Materijali i metode.

5.2.4.1. Stupanj onečišćenja

Stupanj onečišćenja izračunat je za svaki PTE na svakoj od pet lokacija (Tablica 7.), a kao maksimalno dopuštene vrijednosti koristili smo granične vrijednosti imisija za tla u Hrvatskoj iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenje (NN 9/14). Dakle, ukoliko stupanj onečišćenja ne iznosi više od 25 % zemljište se smatra čistim odnosno neopterećenim. Vodeći se tom činjenicom u slučaju arsena čistim zemljištem smatraju se lokacije Zenadija i Sokol dok lokacije Javorika i Grunj spadaju u kategoriju povećane onečišćenosti. Stupanj onečišćenja u luci je 59 % (Tablica 7.) i ta lokacija okarakterizirana je kao lokacija s velikom onečišćenosti.

U bakrom onečišćene lokacije spadaju sve osim lokacije Grunj na kojoj izračunati stupanj onečišćenja iznosi 14 % dok je luka lokacija s najvećim postotkom onečišćenja (48 %) (Tablica 7.) te se kao i lokacije Javorika, Zenadija i Sokol svrstava u kategoriju zemljišta povećane onečišćenosti.

Onečišćenost olovom prisutna je samo u luci gdje stupanj onečišćenja iznosi 56 % dok na ostalim lokacijama ne prelazi 25 % čime se one svrstavaju u kategoriju čistog, neopterećenog zemljišta (Tablica 7.).

Najgora situacija je što se tiče onečišćenosti cinkom jer na svim lokacijama stupanj onečišćenja prelazi 25 % te se kreće u rasponu od 36 % kod otoka Grunja pa do 91 % u luci (Tablica 7.). Lokacije Zenadija, Sokol i Grunj su lokacije s povećanom onečišćenosti, a luka i uvala Zenadija lokacije su s velikom onečišćenosti.

Stupanj onečišćenja pokazuje da je luka Veli Brijun lokacija na kojoj je onečišćenost sa sva četiri analizirana PTE najveća i možemo je uvrstiti u kategoriju zemljišta s velikom onečišćenosti.

Tablica 7. Izračunati stupanj onečišćenja sa PTE na lokacijama uzorkovanja

Lokacija/SO [%]	**As**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Javorika	**27**	**27**	23	**51**
Grunj	**31**	14	17	**36**
Zenadija	20	**30**	25	**47**
Sokol	19	**29**	20	**43**
Luka	**59**	**48**	**56**	**91**

5.2.4.2. Faktor obogaćenja (EF)

Faktor obogaćenja izračunali smo koristeći koncentracije izmjerene na srednjem Jadranu kao referentni materijal, a dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 8. EF izračunali smo i koristeći podatke s Kornata (Župan i sur., 2017.) kao referentni materijal, a rezultati su prikazani u Tablici 9. Nakon toga ponovno smo izračunali faktor obogaćenja ali radi bolje usporedbe koristili smo lokaciju Javorika kao referentnu lokaciju te smo rezultate prikazali u Tablici 10. Kategorizacija sedimenta prema izračunatom EF prikazane su u Tablici 1. u poglavlju Materijali i metode.

Izračunata vrijednost EF u usporedbi sa Srednjim Jadranom pokazuje srednje obogaćenje s arsenom i olovom u uvali Zenadija dok je u luci prisutno srednje jako obogaćenje sedimenta olovom te srednje obogaćenje bakrom. Na lokacijama Javorika, Grunj i Sokol nema obogaćenja s PTE.

Koristeći Kornate kao referentni materijal kod izračuna EF na niti jednoj od pet lokacija uzorkovanja nema obogaćenja s PTE, a isti rezultat dobili smo i koristeći referentu lokaciju Javorika kao podlogu za izračun faktora obogaćenja.

Tablica 8. Izračunate vrijednosti faktora obogaćenja (EF) za pojedine PTE u usporedbi s koncentracijama izmjerenim na srednjem Jadranu (Dolenec i sur., 1998.)

LOKACIJA/EF	As	Cu	Pb	Zn
Javorika	1,3	1,7	2,7	1,1
Grunj	1,5	0,9	1,9	0,8
Zenadija	**4,4**	1,9	**3,0**	1,0
Sokol	0,9	1,8	2,5	0,9
Luka	2,9	**3,0**	**6,7**	2,0

Tablica 9. Izračunate vrijednosti faktora obogaćenja (EF) za pojedine PTE u usporedbi s koncentracijama izmjerenim na Kornatima (Župan i sur., 2017.)

LOKACIJA/EF	As	Cu	Pb	Zn
Javorika	0,5	0,8	0,6	0,6
Grunj	0,6	0,4	0,3	0,4
Zenadija	0,4	0,9	0,5	0,3
Sokol	0,4	0,9	0,4	0,5
Luka	1,1	1,5	1,0	1,0

Tablica 10. Izračunata vrijednosti faktora obogaćenja (EF) za pojedine PTE u usporedbi s koncentracijama izmjerenim na referentnoj lokaciji Javorika

LOKACIJA/EF	As	Cu	Pb	Zn
Javorika	1,0	1,0	1,0	1,0
Grunj	2,0	1,0	1,2	1,2
Zenadija	0,5	0,7	0,7	0,6
Sokol	0,6	1,0	0,8	0,7
Luka	0,6	0,5	0,7	0,5

5.2.4.3. Indeks geoakumulacije (I_{GEO})

Kao i kod efekta obogaćenja i indeks geoakumulacije izračunat je u odnosu na koncentracije izmjerene na srednjem Jadranu (Dolonec i sur., 1998.) s rezultatima u Tablici 11., u odnosu na koncentracije izmjerene na Kornatima (Župan i sur., 2017.) s rezultatima u tablici 12. i u odnosu na referentu lokaciju Javorika s rezultatima u tablici 13. Klasifikacija sedimenta prema različitom I_{GEO} prikazana je u Tablici 2 u poglavlju Materijali i metode.

Sve izračunate vrijednosti I_{GEO} osim vrijednosti za olovo na lokaciji u luci u usporedbi s koncentracijama na srednjem Jadranu (Dolonec i sur., 1998.) pokazuju negativan trend što ukazuje da istraživane lokacije nisu kontaminirane s PTE, a da je luka nekontaminirana do umjereno kontaminirana s olovom. Malo gora situacija pokazala se nakon izračuna I_{GEO} koristeći koncentracije koje su na Kornatima izmjerili Župan i sur. (2017.). Pozitivan trend prisutan je za arsen na lokacijama Javorika i Grunj te ih svrstavamo u kategoriju nekontaminiranih do umjereno kontaminiranih te u luci koja je okarakterizirana kao umjereno kontaminirana. Luka je umjereno kontaminirana i što se tiče sadržaja Cu, Pb i Zn. Na lokacijama nije prisutan I_{GEO} veći od 2 te se može zaključiti da nema zabrinjavajuće kontaminacije s PTE. Nadalje, kada vrijednost PTE usporedimo s referentnom lokacijom Javorika primjećujemo da su vrijednosti I_{GEO} također negativne s pozitivnim vrijednostima u luci koje su i dalje dovoljno niske da ih svrstavamo u kategoriju nekontaminiranog do umjereno kontaminiranog sedimenta.

Tablica 11. Vrijednosti I_{GEO} za pojedine PTE na lokacijama uzorkovanja u odnosu na koncentracije izmjerene u srednjem Jadranu (Dolenec i sur., 1998.)

LOKACIJA/I_{GEO}	**As**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Javorika	-1,6	-1,2	-0,5	-1,8
Grunj	-1,4	-2,1	-1,0	-2,3
Zenadija	-2,0	-1,1	-0,4	-2,0
Sokol	-2,1	-1,1	-0,7	-2,1
Luka	-0,4	-0,4	**0,8**	-1,0

Tablica 12. Vrijednosti IGEO za pojedine PTE na lokacijama uzorkovanja u odnosu na koncentracije izmjerene na Kornatima (Župan i sur., 2017.)

LOKACIJA/I_{GEO}	**As**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Javorika	**0,2**	-0,6	**0,2**	**0,4**
Grunj	**0,4**	-0,5	-0,3	-0,1
Zenadija	-0,2	-1,1	**0,3**	**0,3**
Sokol	-0,3	-1,1	**0,0**	**0,1**
Luka	**1,4**	**0,5**	**1,5**	**1,2**

Tablica 13. Vrijednosti I_{GEO} za pojedine PTE na lokacijama uzorkovanja u odnosu na koncentracije na lokaciji Javorika

LOKACIJA/I_{GEO}	**As**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Javorika	- 0,6	-0,6	-0,6	- 0,6
Grunj	- 0,4	-1,5	-1,1	-1,1
Zenadija	- 1,0	- 0,4	- 0,4	- 0,7
Sokol	- 1,1	- 0,5	- 0,7	- 0,8
Luka	**0,5**	**0,3**	**0,7**	**0,3**

6. ZAKLJUČAK

Određivanjem mineralnog sadržaja na području NP Brijuni zaključujemo da se on u potpunosti poklapa s geološkom strukturom Brijuna. Nadalje, izračunom stupnja onečišćenja, efekta obogaćenja (EF) i indeksa geoakumulacije (I_{GEO}) primjećujemo da je situacija lošija u odnosu na slična istraživanja provedena na Jadranu i općenito na području Republike Hrvatske ali bez prevelikih odstupanja. Najlošija situacija što se tiče potencijalno toksičnih elemenata prisutna je u luci Veli Brijun. To je očekivano s obzirom na činjenicu da ona pripada zoni korištenja te trpi najveće antropogeno opterećenje u odnosu na druge lokacije sa strožom razinom zaštite. Najveći izvori zagađenja u luci su otpadne vode s brodova i iz obližnjih hotela te njihovo ispuštanje u morski okoliš bez prethodnog pročišćavanja kao i biocidi koji su osnovni sastojak protuobraštajnih sredstava. Prema stupnju onečišćenja luku svrstavamo u kategoriju zemljišta s velikom onečišćenosti. Primjećujemo i trend smanjenja razine PTE s udaljavanjem od luke.

Generalno gledajući, situacija na području Brijuna i dalje je u prihvatljivim granicama uz jasno vidljive razlike između lokacija s različitim stupnjem zaštite. Sve to ukazuje na velik značaj zoniranja kao bitnog instrumenta za postizanje održivog upravljanja Nacionalnim parkom Brijuni. S obzirom na trenutnu situaciju ne postoji prostor za daljnje širenje zona korištenja. Smatra se će ovakvi tipovi istraživanja ukazati na važnost procjene utjecaja na okoliš prilikom izgradnje novih objekata, preventivnog ograničavanja određenih aktivnosti u zonama s povišenim koncentracijama PTE, kao i na važnost izračuna prihvatnog kapaciteta te bolja rješenja što se tiče ispusta otpadnih voda i općenito ostalih intervencija s potencijalnim štetnim utjecajem na okoliš. Nameće se i potreba za boljim sustavom monitoringa antropogenog utjecaja te definiranjem novih mjera zaštite koje će štetne učinke antropogenog pritiska svesti na najmanju moguću mjeru. Prilikom izrade Planova upravljanja uvijek se treba voditi činjenicom da je primarna svrha nacionalnog parka upravo zaštita prirode.

7. POPIS LITERATURE

1. Burton, Jr., G. (2002.) Sediment quality criteria in use around the world. Limnology, vol. 3, str. 65-75.
2. Buljac, M., (2012.) Prostorna i vremenska raspodjela antropogenih elemenata u sedimentu kaštelanskog zaljeva, doktorski rad. Sveučilište u Zagrebu str. 5-48.
3. Carić, H., Cukrov, N., Omanović, D. (2018.) Emisija toksičnih metala iz (turističkih, nautičkih) plovila, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, str. 3-8.
4. Dogan, K., Mršić, T., (2013.) Očuvanje prirodnih resursa nautičkog turizma u Republici Hrvatskoj, Pomorski zbornik, str. 80-81.
5. Dolenec, T., Fagneli, J., Pirc, S. (1998.) Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic Sea: A regional geochemical study. Geologia Croatica, vol. 51, str. 59-73.
6. Đokić, M., Bilandžić, N., Đuras, M., Gomerčić, T., Sedak, M. (2017.) Biokemijske funkcije i toksičnost mangana te njegove koncentracije u tkivima morskih sisavaca, Hrvatski veterinarski institut, Zagreb. Str. 439-440.
7. Javna ustanova Nacionalni park Brijuni (2016.) Plan upravljanja (2016.- 2025.) str. 70-117.
8. Komar, D. (2016.) Bioavailability and geochemical characteristics of recent marine sediment of Makirina Bay (Northern Dalmatia, Republic of Croatia). Doktorska disertacija, Sveučilište u Ljubljani. Str. 2-4.
9. Komar, D., Dolenec, M., Dolenec, T., Vrhovnik, P., Lojen, S., Kniewald, G., Matešić, S.S., Lambaša Belak, Ž., Orlando-bonaca, M. (2017.) Benthic organisms as ecological indicatorsfor the status assessment of coastal ecosystems, Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, str. 1-11.
10. Mihelčić, G., Barišić, D., Vdović, N., Legović, T., Mihelčić, V. (2010.) Impact of Tourism on trace metal concentrations (Pb, Cr, Ni, Cu and Zn) in sediments of Telašćica Bay (East Adriatic – Croatia). Croatica Chemica Acta, vol. 83, str. 333-339.
11. Nowrouzi, M., Pourkhabbaz, A. (2014.) Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Hara Biosphere Reserve, Iran. Chemical speciation and Bioavailability, vol. 26, str. 99-105.

12. Oreščanin, V. (2012.) Arsen u vodama -porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja, Hrvatske vode, str. 8-9.

13. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (Narodne novine br. 9/2014)

14. Pucar, B., Šangulin, J., Matek Sarić, M., Dmitrović, Z., Babin, A., Eleršek, N. (2006.) Program praćenja stanja okoliša za područja luka otvorenih za javni promet i luka posebne namjene na području zadarske županije. Zadar str. 11-13.

15. Župan, I., Šarić, T., Šikić, Z., Dolonec, M., Dolonec, T., Lojen, S., Kanski, D. (2017.) Usporedba jakosti antropogenog utjecaja između lokacija s različitim režimom upravljanja u NP Kornati. Zadar, str. 11-20.

16. Internetski izvori:

enciklopedija.hr (pristupljeno: 10.05.2019.)

np-brijuni.hr/hr (pristupljeno: 10.05.2019)

google.hr/intl/hr/earth/ (pristupljeno: 17.05.2019.)