Procjena antropogenog utjecaja na morski okoliš Nacionalnog parka Brijuni nakon turističke sezone 2019

Štuc, Anđela

Master's thesis / Diplomski rad

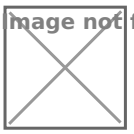
2020

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:162:035821

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

Anđela Štuc

Procjena antropogenog utjecaja na morski okoliš Nacionalnog parka Brijuni nakon turističke sezone 2019

Diplomski rad

Zadar, 2020.

Sveučilište u Zadru

Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu
Održivo upravljanje vodenim ekosustavima

Procjena antropogenog utjecaja na morski okoliš Nacionalnog parka Brijuni nakon turističke sezone 2019

Diplomski rad

Student/ica:
Anđela Štuc

Mentor/ica:
Izv.prof.dr.sc. Zoran Šikić

Komentor/ica:
Doc.dr.sc. Ivan Župan

Zadar, 2020.

Izjava o akademskoj čestitosti

Ja, **Anđela Štuc,** ovime izjavljujem da je moj **diplomski** rad pod naslovom **Procjena antropogenog utjecaja na morski okoliš Nacionalnog parka Brijuni nakon turističke sezone 2019** 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, 29. svibanj 2020.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. PREGLED LITERATURE 3

3. CILJEVI I SVRHA RADA 5

4. MATERIJALI I METODE 6

4.1. Lokacije uzorkovanja 6

4.2. Priprema uzoraka 9

4.3. Ekološki čimbenici 11

4.3.1. Faktor obogaćenja (EF) 11

4.3.2. Indeks geoakumulacije (IGEO) 12

4.3.3. Usporedba izmjerenih koncentracija PTE s graničnim vrijednostima 13

5. REZULTATI I RASPRAVA 14

5.1. Mineraloška analiza 14

5.2. Geokemijska analiza sedimenta 14

5.2.1. Sadržaj glavnih elemenata 15

5.2.2. Sadržaj sporednih elemenata 16

5.2.3. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata 17

5.2.4. Okolišni čimbenici 19

6. ZAKLJUČAK 25

7. POPIS LITERATURE 26

Procjena antropogenog utjecaja na morski okoliš Nacionalnog Parka Brijuni nakon turističke sezone 2019

U pripremi ovoga diplomskog rada, po inicijativi Nacionalnog parka Brijuni i sa znanstvenicima Odjela za ekologiju, agronomiju i akvakulturu Sveučilišta u Zadru, te Odjela za geologiju Prirodoslovno-tehničkog fakulteta u Ljubljani, izvršena je obrada prikupljenih morskih sedimenata sa područja Nacionalnog parka Brijuni, točnije sa pet lokacija sa svrhom utvrđivanja odstupanja unutar lokacija koje se razlikuju po jačini antropogenog utjecaja, po stupnju zaštite i aktivnostima upravljanja na tom prostoru.

Na području Nacionalnog parka Brijuni odabrano je pet lokacija koje su raspoređene sukladno različitim učincima antropogenog utjecaja i potencijalnog zagađenja:

- 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)

Na spomenutim lokacijama definirane su geokemijska i mineralna svojstva morskog sedimenta te na osnovi konačnih rezultata ustanovljene su razlike između lokacija prema jačini antropogenog utjecaja.

Pomoću metode rendgenske difrakcije (XRD) analizirani sadržaj minerala pokazuje na najveću koncentraciju kalcita što se nadovezuje sa geološkom građom Brijuna. Upotrebom XRF metode određene su koncentracije glavnih i sporednih elemenata, isto tako i koncentracije potencijalno toksičnih elemenata (PTE) u morskom sedimentu sa svih pet lokacija. Na svih pet lokacija za određene PTE izračunata je razina onečišćenja, faktor obogaćenja (enrichment factor - EF) i indeks geoakumulacije (I_{GEO}), koje su pokazale najveću prisutnost cinka, bakra, olova i arsena u morskom sedimentu lociranog u luci Veli Brijun, što je povezano sa upotrebom biocida i nedostatkom kanalizacijskog sustava. Sa udaljavanjem od luke zastupljenost PTE opada, što je pokazatelj da daljnji morski okoliš nije onečišćen. Na svim lokacijama najveća koncentracija od PTE je cink, a uzrok toga su otpadne vode i taloženje otpada. Dobiveni rezultati sugeriraju provedbu učinkovitijih mjera koje će doprinijeti smanjenju antropogenog utjecaja na morski okoliš.

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

Assessment of the anthropogenic impact on the marine environment of the National Park Brijuni after the 2019 tourist season

In preparation for this diploma thesis, on the initiative of the National Park Brijuni and with the scientists from the Department of Ecology, Agronomy and Aquaculture at University of Zadar, and the Department of Geology at the Faculty of Science in Ljubljana, marine sediment from the area of the National Park Brijuni was processed, namely from five locations for the purpose of determining deviations within different locations,which differ by the strenght of the anthropogenic impact, by degree of protection and activities of managing in that area.

In the area of National Park Brijuni, five sites have been selected, allocated according to the different effects of anthropogenic impact and potential pollution:

- Locations with pronounced anthropogenic influence (Luka Veli Brijun)
- Locations with moderate anthropogenic influence (Bay Zenadija, Cape Sokol and Grunj Island)
- Location with extremely low anthropogenic impact (Bay Javorika)

At mentioned locations, geochemical and mineral properties of marine sediment were defined and based on the final results, differences were found between sites according to the strength of anthropogenic impact.

Using X-ray diffraction (XRD), the analyzed mineral content indicates the highest concentration of calcite, which is in line with the geological structure of Brijuni. Using the XRF method, the concentrations of principal and secondary elements were determined, as well as the concentrations of potentially toxic elements (PTE) in marine sediment from all five locations. At all five sites for certain PTEs, pollution levels, enrichment factor (EF) and geoaccumulation indeks (I_{GEO}) were calculated which display the highest presence of zinc, copper, lead and arsenic in marine sediment located in the harbour of Veli Brijun, which is associated with the use of biocides and the lack of the sewage system. With distancing from the harbour, PTE representation is declining, indicating that the further marine environment is not polluted. At all locations, the highest concentration of PTE is zinc, which is due to wastewater and waste deposition. The obtained results suggest the implementation of more effective measures that will contribute to the reduction of the anthropogenic impact on the marine environment.

Keywords: NP Brijuni, marine sediment, potentially toxic elements, anthropogenic impact

Zahvala

Najprije se zahvaljujem svome mentoru izv.prof.dr.sc. Zoranu Šikiću i komentoru doc.dr.sc. Ivanu Županu na trudu, te doc.dr.sc. Tomislavu Šariću na podršci i stručnim savjetima koji su mi uvelike pomogli pri izradi ovog diplomskog rada.

Odjelu za ekologiju, agronomiju i akvakulturu Sveučilišta u Zadru na sufinanciranju puta i smještaja u Ljubljani za potrebe izrade ovog diplomskog rada.

Sveučilištu u Ljubljani koje mi je omogućilo provedbu analize sedimenata kao praktičnog dijela rada u laboratoriju Odjela za geologiju Prirodoslovno - tehničkog fakulteta.

Izv.prof.dr.sc. Mateju Dolencu na lijepom dočeku, stručnoj pomoći pri provedbi analize sedimenata te pruženom znanju i brojnim savjetima.

Cjelokupnom timu koji je sudjelovao na terenskom istraživanju u NP Brijuni.

Svojoj obitelji na velikoj pomoći i strpljenju kroz moje studiranje.

Svojim dragim kolegama koji su mi studentske dane učinili zabavnim i posebnim.

1. UVOD

Nacionalni parkovi (NP) su zaštićena područja prirode s pojedinačnim upravama i glavnom zadaćom zaštite cjelokupne prirode na teritoriju samog NP (geoloških, geomorfoloških, pejsažnih i bioloških vrijednosti). Nastavno takvim načinom NP uvelike postaju najorganiziranijim oblikom zaštite prirode. Nacionalni park odbacuje bilo koju djelatnost koja može ugroziti i degradirati prirodna obilježja. Po pravilu zabranjuje se bilo kakvo crpljenje žive i nežive prirode (lov, ribolov, eksploatacija šume, vodoprivredni i energetski zahvati), a dozvoljava se jedino tradicionalna poljoprivreda i turističko-rekreativna djelatnost. U Hrvatskoj je dosad proglašeno osam NP (Bralić, 2005.).

Nacionalni park Brijuni fizički se sastoji od dva dijela: kopnenog i morskog. Kopneni dio se sastoji od 14 otoka, dok morski obuhvaća okolno more i podmorje i čini njegov najveći dio. Ukupna površina NP Brijuni iznosi oko 36 km^2 , kopneni dio čini 7 km^2 , a preostali je morski. Brijunsko otočje je slično po geološkoj građi kopnenom dijelu Istre, i to sa razlogom jer je ono nastavak kopna od kojega ih dijeli Fažanski kanal. Karbonatne stijene čine podlogu Brijunskog otočja i to od vapnenca koji datira iz geološkog razdoblja Donje krede (Pelivan, 2003.).

Zbog posebnog režima zaštite koji je prisutan već pet desetljeća u moru i podmorju oko Brijuna su očuvane izvorne ekološke značajke i biocenoze, tipične za sjeverni Jadran. Postojeći podatci sa istraživanja pokazuju da more oko Brijuna može poslužiti i kao dragocjena referentna točka u komparativnoj analizi životnih zajednica sjevernog Jadrana. Neke zone brijunskog akvatorija posvećene su pretežno znanstvenim istraživanjima (Bralić, 2005.).

Akvatorij Brijuna predstavlja oazu za tipične morske organizme sjevernog Jadrana i značajan je kao i mrijestilište riba. Stalni stanovnici podmorja Brijuna koji spadaju u strogo zaštićene vrste prema istoimenom pravilniku su dobri dupini (*Tursiops truncatus*) i morske kornjače glavate želve (*Caretta caretta*) (Plan upravljanja NP Brijuni, 2016.).

Morski sediment se antropogenim djelovanjem obogaćuje elementima i to pod utjecajem prometnih aktivnosti koje su prisutne u lukama i marinama. Koncentracija antropogenih elemenata u sedimentu se smanjuje sa samim udaljavanjem od izvora zagađenja, zbog transporta čestica suspendirane tvari u manje zagađen sediment. Biogeni detritus je veoma značajan izvor antropogenih elemenata u ekosustavu mora, jer morski organizmi akumuliraju antropogene elemente u meko tkivo i u unutrašnji ili vanjski skelet (Buljac, 2012.). U suradnji

s NP Brijuni, Prirodoslovno-tehničkim fakultetom u Ljubljani i znanstvenicima s Odjela za ekologiju, agronomiju i akvakulturu Sveučilišta u Zadru, provedena je analiza morskih sedimenata koji su prikupljeni sa pet lokacija na području NP Brijuni a to su luka Veli Brijun, sjeverozapadno od otoka Grunja, prolaz južno od rta Sokol, Uvale Javorika i Zenadija.

2. PREGLED LITERATURE

Odrađena su brojna ispitivanja morskih sedimenata i to u svrhu dokazivanja da li je određeno područje kontaminirano i to na način da se geokemijskom analizom utvrdi prisutnost i količina potencijalno toksičnih elemenata (PTE).

Dolenec i sur. (1998.) su iz morskog sedimenta prikupljenog u Jadranu utvrdili prosječnu koncentraciju glavnih (Al, Ca, Fe, K, Mg), sporednih (Mn, P, Ti) i elemenata u tragovima (Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, La, Pb, Sc, Sr, Th, U, V, Zn, Zr). Odabrane lokacije za uzorkovanje su bile prikladne za cijeli Jadran. Dobiveni rezultati ukazuju na smanjivanje sadržaja elemenata u tragovima sukladno s udaljavanjem od obale ali i na učinak smanjivanja povezan s morskim strujama koje ih odnose. Na području južnog Jadrana Dolenec i sur. (1998.) su izmjerili najveće koncentracije minerala gline kao i najveće koncentracije elemenata u tragovima, dok je najmanja koncentracija izmjerena na istočnom dijelu centralnog i sjevernog Jadrana sa najvišom izmjerenom prisutnosti karbonata. Poslije uvida sličnosti sa drugim približnim istraživanjima, navode argument da kod veće udaljenosti od same obale koncentracije metala u tragovima su niže s izuzetkom za As, Ba, Cu i Zr koji su svoje najviše koncentracije dosegli u centralnom dijelu južnog Jadrana i Mn za koji su najveću koncentraciju ustanovili kod otoka Jabuke koji se nalazi u srednjem Jadranu.

U južnom djelu Pirovačkog zaljeva točnije u uvali Makirina, Komar i sur. (2016.) za potrebe svog rada su proučavali koncentraciju PTE u samom površinskom sloju morskog sedimenta. PTE koji su se proučavali su bili: As, Cr, Cu, Pb, Zn, a za referentne materijale uzeli su koncentracije koje su izmjerene na srednjem Jadranu (Dolenec i sur. 1998.) i gdje je ustanovljena zanemarivo povišena koncentracija Cu i Pb. Ističu da je uzrok povećane koncentracije Cu zapravo od strane poljoprivredne grane, dok su povećane koncentracije Pb zbog nautičkog prometa koji je zastupljen oko zaljeva. Nakon rezultata dobivenih izračunom faktora kontaminacije, utvrdili su da je u uvali Makirina zastupljena niska do umjerena kontaminacija morskog sedimenta.

Buljac (2012.) je u svom doktorskom radu prikazala prostornu i vremensku raspodjelu antropogenih elemenata (Cd, Cu, Cr, Fe, Pb, Zn) u sedimentu Kaštelanskog zaljeva. Nastavno na to ustanovila je odnos između udjela antropogenih elemenata, organske tvari i karbonata u sedimentu, te je odredila granulometrijski sastav sedimenta i njegov utjecaj na akumulaciju istraživanih antropogenih elemenata. Navodi da je uzrok povećane koncentracije Zn, Fe i Cr ispuštanje neobrađenih otpadnih voda, a za Cu je upotreba antikorozivnih boja, Pb dominira zbog rafinerije koja se nalazi u blizini, dok je Cd povišen zbog otpuštanja otpadnih voda. Iz

svojih dobivenih rezultata sa istraživanja zaključila je da su Cd, Cr, i Fe dijelom antropogenog a dijelom prirodnog podrijetla i Cu, Pb i Zn koji su samo antropogenog podrijetla.

Mihelčić i sur. (2010.) su istraživali koncentracije PTE u morskom sedimentu i to na području Parka prirode (PP) Telašćica. Odrediti na koji način turizam utječe na koncentraciju metala u tragovima (Pb, Cr, Ni, Cu i Zn) je bio njihov cilj. Ispostavilo se da su uz plovne puteve i na lokacijama gdje se sidre brodovi ustanovljene najveće koncentracije Cu, Zn i Pb.

Župan i sur. (2017.) su za svrhe istraživanja izabrali pet lokacija na području NP Kornati, određivali su geokemijske, mineralne i izotopne karakteristike sedimenta i mišićnog tkiva kvrgavog volka (*Hexaplex trunculus*). Pomoću XRD metode prikazalo se da na odabranim lokacijama dominiraju karbonatni minerali kalcit, aragonit i dolomit. Povećane vrijednosti faktora za elemente Cr, Cu i Zn su povezali sa upotrebom gnojiva, pesticida i kemijskih sredstava koji se koriste za sprečavanje korozije. U usporedbi sa sličnim istraživanjima na Jadranu, kod većine izmjerenih sadržaja PTE, te stupnja onečišćenja, indeksa geoakumulacije i faktora obogaćenja dobivene vrijednosti su slične ili niže, pomoću čega su zaključili da je niska razina zagađenja i antropogenog utjecaja na NP Kornati.

Nowrouzi i Pourkhabbaz (2014.) su prikupili sediment iz biosfernog rezervata Hara u Perzijskom zaljevu, sa svrhom procjene onečišćenja sa metalima uključujući Pb, Cd, Ni i Fe. Izračunom faktora obogaćenja i indeksa geoakumulacije procijenili su onečišćenje sedimenta. Najveća srednja koncentracija teških metala zabilježena je u frakciji < 0,063 mm i smanjivala se s povećanjem veličine frakcije, također su koncentracije metala u frakciji 0,063 mm predstavljale sljedeći opadajući red >Fe > Ni > Pb > Cd. I_{GEO} vrijednost za Cd u većini sedimenata klasificiran je kao nekontaminirana do umjereno kontaminirana i umjereno do snažno kontaminirana. I_{GEO} vrijednosti za Cd su prikazale da je površinski sediment biološkog rezervata Hara umjereno zagađen sa Cd. Rezultati su im pokazali da su industrijske aktivnosti oko biosfernog rezervata Hara glavno sredstvo za oslobođenje teških metala u proučavanom području.

Đokić i sur. (2017.) bavili su se proučavanjem mangana (Mn) odnosno koje sve štetne učinke ima na morske sisavce. U svojim rezultatima dobili su najveće koncentracije mangana u tkivima morskih sisavaca, u rasponu od 2,15 do 5,34 mg/kg u jetri kod tri vrste dupina iz reda kitova (*Cetacea)*. Prema provedenom istraživanju koncentracija mangana (Mn) je prikazala u tkivima slijed koncentracija > jetra > bubrezi > mišići.

3. CILJEVI I SVRHA RADA

Glavni cilj provedenog istraživanja je da se iz sedimenata koji su pribavljeni na pet lokacija sa prostora Nacionalnog parka Brijuni ustanove koncentracije glavnih i sporednih geokemijskih i mineralnih elemenata i to u svrhu usporedbe različitosti kod navedenih lokacija s posebnim osvrtom na jačinu antropogenog učinka. Daljnji cilj je očuvanje prirodnih vrijednosti i osjetljivijih ekosustava u NP Brijuni.

Svrha ovog rada je da se na osnovu dobivenih rezultata i mogućih razlika u jačini antropogenog utjecaja s obzirom na mjere zaštite u NP Brijuni definiraju polazišta za uspostavu mjera za održivo upravljanje prirodnim resursima u zaštićenim morskim područjima.

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Lokacije uzorkovanja

Uzorci sedimenata su se uzimali sa 5 lokacija koje se nalaze u Nacionalnom Parku Brijuni (Slika 1). U tih 5 lokacija spadaju uvala Javorika (Slika 2) gdje su se uzorci sedimenata uzimali sa dubine od 12 m, sjeverozapadno od otoka Grunja (Slika 3) sa dubine od 10 m, uvala Zenadija (Slika 4) sa dubine od 6 m, prolaz južno od rta Sokol (Slika 5) sa dubine od 6 m, te u luci Veli Brijun sa dubine od 6 m (Slika 6). Autonomnim ronjenjem i ronjenjem na dah su prikupljeni uzorci sedimenata i to u tri replike za svaku lokaciju (Slika 7).



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



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



Slika 3. Lokacija uzorkovanja sjeverozapadno od otoka Grunja (Izvor: Internetska stranica Google Earth)



Slika 4. Lokacija uzorkovanja u uvali Zenadija (Izvor: Internetska stranica Google Earth)



Slika 5. Lokacija uzorkovanja u prolazu južno od rta Sokol (Izvor: Internetska stranica Google Earth)



Slika 6. Lokacija uzorkovanja u luci Veli Brijun (Izvor: Internetska stranica Google Earth)



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

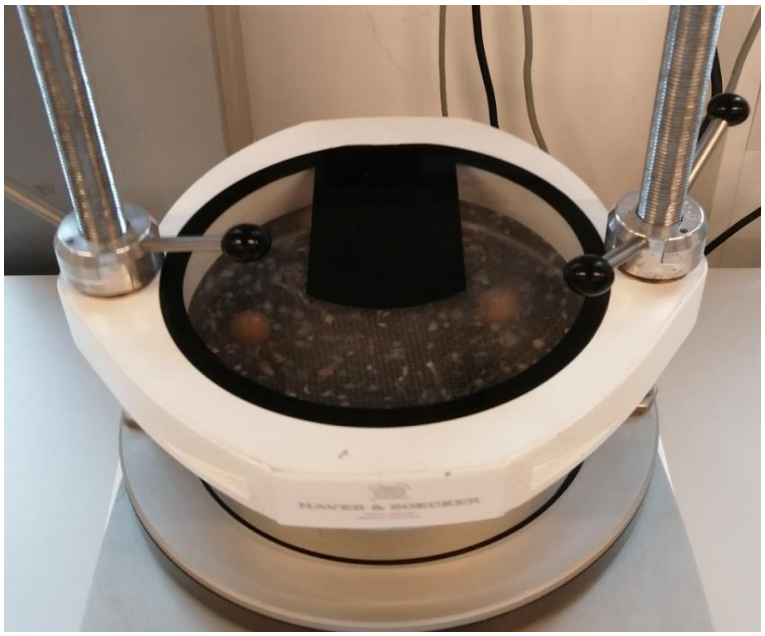
4.2. Priprema uzoraka

Obrađivanje uzoraka sedimenta odrađeno je u laboratoriju Odjela za geologiju na Prirodoslovno-tehničkom fakultetu u Ljubljani. Uzorci sedimenata koji su bili pohranjeni u hladnjači su izvađeni na suho da se odmrznu. Nakon što su poprimili sobnu temperaturu izvađeni su iz plastične zaštite (valjka) te su izmjereni zbog dijeljenja na tri jednaka dijela, svaki zasebno. Uzorci sedimenta nakon mjerenja su postavljeni u keramičke posude i

ostavljeni 24 sata u sušilici na 49°C. Osušeni sediment (Slika 8) je stavljen u vibrator na prosijavanje (Slika 9) pomoću sita za frakcije < 2mm u vremenskom trajanju od 5 minuta, intervalu od 10 sekundi i amplitudi 2,0 mm. Pomoću ovog uređaja odstranjuju se veće čestice a dobiva se prosijani sediment. Nakon što su svi uzorci prosijani, stavljaju se u instrument Jhonsons splitter, koji ga homogenizira, što znači da razdvaja uzorak na 4 dijela i taj četvrti se stavlja u kuglični razbijač koji sa svojim kuglama u željeznim oklopima usitnjava prosijani sediment i dobiva se prah. Ovaj postupak se radi na 25 Hz (frekvencija) i to na vrijeme od 1,5 minute. Za svaku lokaciju imamo A, B, C uzorak i svaki se posebno stavlja na vibrator za prosijavanje u manje sito za frakcije < 63qm da se na vibratoru još dodatno prosijava i da se dobije finiji prah. Za npr. lokaciju Javorika uzorak A, B, C nakon što je prošao kroz manje sito na vibratoru je stavljen u istu epruvetu te pomiješan za daljnji postupak stvaranja peleta koji se koriste za analizu rendgenske difrakcije (XRD) i rendgenske fluorescentne analize (XRF). Elementi koji su se koristili za usporedbu lokacije s različitim intenzitetom antropogenog opterećenja su As, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Ti, Pb i Zn.



Slika 8. Osušeni sediment (Izvor: A. Štuc)



Slika 9. Vibrator za prosijavanje (Izvor: A. Štuc)

4.3. Ekološki čimbenici

Da bi se utvrdio stupanj kontaminacije okoliša s različitim potencijalno toksičnim elementima (PTE) čije se koncentracije dobivaju metodom rendgenske difrakcije (XRD) potrebna je analiza ekoloških čimbenika (Župan i sur., 2017.). Pri tome izračunati su faktor obogaćenja (EF- enrichment factor) i indeks geoakumulacije (I_{GEO}).

4.3.1. Faktor obogaćenja (EF)

Kao metodu za određivanje stupnja obogaćenja i usporedbu trenutnog onečišćenja s provjerenim potencijalno toksičnim elementima, koristili smo faktor obogaćenja.

Normalizacija koncentracije PTE u odnosu prema normalizacijskim elementima dobiva se ovom jednostavnom metodom. Od najprikladnijih normalizacijskih elemenata su Al, Fe i organski ugljik, te se je u ovom istraživanju koristilo željezo (Fe) (Župan i sur., 2017.). Izračun faktora obogaćenja je prikazan u slijedećoj formuli:

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

što predstavlja (PTE/Fe) uzorak koji je omjer između istraživanog PTE-a i koncentracije željeza (Fe) u istom uzorku, dok (PTE/Fe) podloga predstavlja omjer između navedenih elemenata i to u referentnom materijalu (Nowrouzi i Pourkhabbaz, 2014.). Za izračun smo koristili željezo (Fe) kao normalizacijski element jer antropogena aktivnost nema utjecaja na

njegov sadržaj u sedimentu (Komar, 2016.). Za referentne materijale (podloge) koristili smo vrijednosti koje su izmjerene u srednjem Jadranu (Dolenec i sur., 1998.), zatim u NP Kornati (Župan i sur., 2017.) i koncentracije PTE-a sa 5 lokacija u NP Brijuni (Bušljeta, I., 2019.). Ako rezultati kod faktora obogaćenja variraju između 0,5 i 1,5 onda nam pokazuju da je PTE u cijelosti prirodnog podrijetla, dok rezultati faktora obogaćenja iznad 1,5 pokazuju da je PTE uzrok 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
1	EF < 1	nema obogaćenja s PTE
2	1 < EF < 3	beznačajno obogaćenje s PTE
3	3 < EF < 5	srednje obogaćenje
4	5 < EF < 10	srednje jako obogaćenje
5	10 < EF < 25	jako obogaćenje
6	25 < EF < 50	vrlo jako obogaćenje
7	EF > 50	izuzetno jako obogaćenje

4.3.2. Indeks geoakumulacije (IGEO)

Indeks geoakumulacije prikazan je kroz slijedeću formulu:

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

gdje Cn prikazuje koncentraciju istraživana metala u sedimentu na određenoj lokaciji, dok Bn čini podlogu tog jednakog metala. 1,5 se koristi kao koeficijent radi fluktuacija koncentracija određenih metala u uzorcima što predstavlja razlog različite litologije (Nowrouzi i Pourkhabbaz, 2014.). U ovome radu za vrijednost Bn su korištene koncentracije metala koje su izmjerene u središnjem Jadranu (Dolenec i sur., 1998.) te na Kornatima (Župan i sur., 2017.) i koncentracije izmjerene na 5 lokacija u NP Brijuni (Bušljeta, I., 2019.).

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

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

4.3.3. Usporedba izmjerenih koncentracija PTE s graničnim vrijednostima

Koncentraciju potencijalno toksičnih elemenata u uzorcima morskih sedimenata iz NP Brijuni smo usporedili s graničnim vrijednostima imisija za tla u Hrvatskoj koje su propisane u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14) te su isto tako uspoređene s razinom TEL – Threshold effect level (Burton, 2002.).

Razinu onečišćenja dobili smo prema slijedećoj formuli:

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

Stupanj onečišćenja utvrdili smo za svaki PTE (As, Cu, Pb, Zn), a za maksimalno dozvoljene vrijednosti uzete su vrijednosti iz prethodnog Pravilnika. Kriteriji za interpretaciju onečišćenja navode se u Pravilniku: 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

Pomoću metode rendgenske difrakcije (XRD) u 46 uzoraka morskog sedimenta analiziran je sadržaj minerala: kalcita, magnezijskog kalcita, aragonita, dolomita, muskovita, kalijevog glinenca, plagioklaza i kremena. Mineral čija je koncentracija najveća među analiziranim uzorcima je kalcit. Razlog zbog čega je prisutnost kalcita od svih analiziranih minerala najveća je ta što geološku građu Brijuna karakteriziraju naslage tvrdog vapnenca koji se sastoji od 50% minerala kalcita.

Najveća zastupljenost kalcita je na lokaciji Grunj (59,5%). Prosječni sadržaj preostalih minerala od najviše prema najmanjoj koncentraciji je slijedeći: aragonit (28%), magnezijski kalcit (21%), dolomit (4%). Od nekarbonatnih minerala najveća je prosječna prisutnost kremena (6%), zatim jednaki plagioklaz (1%) i muskovit (1%) a k-glinenac sa (0%) (Tablica 3.).

Ustanovljeno je pomoću mineraloške analize da se geološka struktura Brijuna poklapa sa ustanovljenim sastavom minerala.

Tablica 3. Prosječni sadržaj minerala na lokacijama uzorkovanja

Lokacija/ Mineral [%]	Kalcit	Magnezijski kalcit	Aragonit	Dolomit	Muskovit	K-glinenac	Plagioklaz	Kremen
Javorika	17,5	39,3	40,0	0,7	0,0	0,0	0,0	1,0
Grunj	59,5	25,1	14,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2
Zenadija	46,8	21,0	26,8	3,4	0,0	0,0	0,1	1,0
Sokol	34,3	20,5	42,4	0,5	0,0	0,0	0,1	1,1
Luka	20,2	0,5	18,7	15,5	6,7	0,5	6,5	27,1

5.2. Geokemijska analiza sedimenta

U uzorcima na 5 lokacija u NP Brijuni definirane su pomoću geokemijske analize sedimenata, prosječne koncentracije glavnih (Fe, Ca, K) (Tablica 4.), sporednih (Mn, Ti, Ba) (Tablica 5.) i potencijalno toksičnih elemenata (As, Cu, Pb, Zn) (Tablica 6.). Koncentracije navedenih PTE smo poistovjetili s graničnim vrijednostima imisije za tlo u Hrvatskoj (NN 9/14), kao i sa kategorijama TEL (threshold effect level) (Burton, 2002.). Za referentne materijale kod

procjene PTE smo uzimali koncentracije koje su za srednji Jadran izmjerene od strane Doleneca i sur.(1998.), Župana i sur. (2017.) na Kornatima te Mihelčića i sur.(2010.) za PP Telašćica.

5.2.1. Sadržaj glavnih elemenata

Koncentracije željeza (Fe) su bile u rasponu od 0,12% na lokaciji Grunj do 1,26% u luci Veli Brijun, a koncentracije kalija (K) kretale su se od najmanje 0,23% na lokaciji Grunj a najveća koncentracija iznosila je 1,11% u luci Veli Brijun (Tablica 4.). Kad to usporedimo s koncentracijama koje su izmjerene na srednjem Jadranu (Dolenec i sur., 1998.) gdje je najmanja koncentracija željeza (Fe) 1,56% a najveća 3,16%, dok su koncentracije kalija (K) najmanja 0,74% a najveća 1,84%, vidljivo je da su više u usporedbi sa rezultatima na Brijunima.

Dok kod usporedbe s rezultatima istraživanja na Kornatima (Župan i sur., 2017.), koncentracije željeza (Fe) variraju između 0,04% i 0,41% a koncentracije kalija (K) se kreću u rasponu od 0,06% do 0,35%, što je vidno manje prema usporedbi sa rezultatima na Brijunima.

Sadržaj kalcija (Ca) na Brijunima izmjeren u sedimentu varira od 22,17% u luci Veli Brijun do 56,55% kod otoka Grunja (Tablica 4.), dok je prosječna koncentracija 47,79% i u usporedbi sa prosječnom koncentracijom na srednjem Jadranu (Dolenec i sur., 1998.) koja iznosi 12,56% a na Kornatima (Župan i sur., 2017.) 31,01% vidljivo je da je koncentracija kalcija (Ca) najveća na Brijunima.

Najveće koncentracije od glavnih elemenata za željezo (Fe) je u luci Veli Brijun, za kalcij (Ca) kod otoka Grunja, dok za kalij (K) luka Veli Brijun.

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

Lokacija/ element [%]	Fe	Ca	K
Javorika	0,18	51,17	0,26
Grunj	0,12	56,55	0,23
Zenadija	0,13	55,21	0,26
Sokol	0,17	53,87	0,27

Luka	1,26	22,17	1,11

5.2.2. Sadržaj sporednih elemenata

Najveća koncentracija mangana (Mn) izmjerena je u luci Veli Brijun 0,03% dok je na preostale 4 lokacije ista koncentracija i to od 0,02% (Tablica 5.). S obzirom da je prosječna koncentracija mangana (Mn) na Brijunima 0,02%, to je dosta niska koncentracija u usporedbi sa rezultatima istraživanja na srednjem Jadranu gdje je koncentracija (Mn) iznosila 0,12% (Dolenec i sur., 1998.), ali je zato viša u odnosu s koncentracijama izmjerenim na Kornatima (Župan i sur., 2017.) gdje je prosječna koncentracija (Mn) 0,007%. U morski okoliš mangan dospijeva putem prirodnih i antropogenih izvora i prisutan je u manjim koncentracijama (Đokić i sur., 2017.).

Titan (Ti) je u najvećoj koncentraciji prisutan u luci Veli Brijun 0,18% dok je u preostale 4 lokacije jednaka koncentracija od 0,01% (Tablica 5.). Na svih 5 lokacija za Brijune prosječna koncentracija (Ti) je 0,04% i u usporedbi sa prosječnom koncentracijom na srednjem Jadranu (Dolenec i sur., 1998.) za titan koji je 0,2% ispada dosta niža. Isto tako u odnosu sa prosječnom koncentracijom na Kornatima (Župan i sur., 2017.) koja je 0,06% isto ispada niska.

Prosječna koncentracija barija (Ba) iznosi 0,06% te je viša u usporedbi sa 0,02% koliko iznosi izmjeren (Ba) na srednjem Jadranu (Dolenec i sur., 1998.).

Tablica 5. Koncentracije sporednih elemenata na lokacijama uzorkovanja

Lokacija/ element [%]	**Mn**	**Ti**	**Ba**
Javorika	0,02	0,01	0,06
Grunj	0,02	0,01	0,05
Zenadija	0,02	0,01	0,06
Sokol	0,02	0,01	0,06
Luka	0,03	0,18	0,06

5.2.3. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata

Sadržaj arsena (As) na lokacijama uzorkovanja kretao se u rasponu od 5,03 ppm u uvali Zenadija do 16,02 ppm u luci (Tablica 6.). Sadržaj arsena u luci prelazi razinu TEL koja za (As) bilježi 7,24 ppm (Burton, 2002.) i prelazi razinu od one izmjerene na srednjem Jadranu koja bilježi 10,5 ppm (Dolenec i sur., 1998.). Lokacije uzorkovanja Javorika i Sokol sadrže koncentracije (As) više od razine TEL koja za (As) bilježi 7,24 ppm (Burton, 2002.), dok usporedbom sa izmjerenom razinom u istraživanju koje su proveli Dolenec i sur. 1998, lokacije Sokol, Zenadija, Grunj, i Javorika imaju niže razine (As). Kod usporedbe koncentracije arsena sa izmjerenim koncentracijama u NP Kornati (Župan i sur., 2017.) gdje je najveći sadržaj arsena iznosio 3,35 ppm, uviđamo da je to niska koncentracija u usporedbi sa najnižom koncentracijom (As) na lokaciji Zenadija koja iznosi 5,03 ppm dok najveća iznosi 16,02 ppm u luci (Tablica 6.). Uzrok povećane koncentracije (As) u luci je najvjerojatnije povezan sa upotrebom protuobraštajnih sredstava i premaza za zaštitu drva koje sadrže arsen (Pucar i sur., 2006.).

Bakar koji se koristi kao protuobraštajno sredstvo se otpušta u najtoksičnijem obliku i onemogućava prihvat obraštajnih organizama za trup broda (Pucar i sur., 2006.).

Koncentracija bakra u uzorkovanom morskom sedimentu se pojavljuje u rasponu od 15,1 ppm u uvali Zenadija do 25,00 ppm u luci (Tablica 6.). Razina TEL za (Cu) iznosi 18,7 ppm (Burton, 2002.) te koncentracije (Cu) u luci i na lokaciji Sokol prelaze tu razinu, i povećane su u usporedbi sa onima izmjerenim u srednjem Jadranu gdje je prosječni sadržaj (Cu) iznosio 24,7 ppm (Dolenec i sur., 1998.). Povećane su koncentracije i u odnosu na sadržaj (Cu) koji je izmjeren na Kornatima (Župan i sur., 2017.) koji iznosi 5,5 ppm. U usporedbi s rezultatima koje su dobili Mihelčić i sur. (2010.) na području Parka prirode Telašćica sadržaj (Cu) je povišen jer se tamo sadržaj kretao od 6,6 ppm do 21 ppm. Isto tako na lokacijama Javorika, Sokol i u luci prisutnost (Cu) je iznad 18 ppm (Tablica 6.) što je izuzetno visoka koncentracija. Bakar je uglavnom antropogenog podrijetla, dok je najviše prisutan u područjima s izraženijom poljoprivrednom djelatnošću, posebno vinogradarstvo koje je prisutno na otoku Krasnici koje se nalazi u sklopu NP Brijuni (Buljac, 2012.).

Sadržaj olova (Pb) u uzorcima morskih sedimenata kretao se od 7,52 ppm na lokaciji Grunj do 17,3 ppm u luci (Tablica 6.). Sadržaj olova se nalazi ispod razine TEL koja za (Pb) iznosi 30,2 ppm i ispod razine izmjerene za srednji Jadran koja iznosi 24,7 ppm (Dolenec i sur., 1998.) isto se odnosi i na sadržaj izmjeren u PP Telašćica sa najvećom koncentracijom (Pb) od 21 ppm (Mihelčić i sur., 2010.). U usporedbi sa koncentracijama izmjerenim na Kornatima (Župan i sur., 2017.) gdje je prosječni sadržaj (Pb) iznosio 6,8 ppm, zaključeno je da

koncentracija (Pb) na Brijunima je povišena. Olovo dospijeva u morski okoliš preko umjetnih gnojiva (fosfati) dok većem značaju kao izvoru olova je nautički turizam, i to zbog toga što je trup brodica premazan biocidom u kojima se nalaze pigmenti olova (Buljac, 2012.).

Velika prisutnost cinka (Zn) je izmjerena u luci i to 44,07 ppm (Tablica 6.) te se nalazi ispod razine TEL koja iznosi 124 ppm (Burton, 2002.), isto tako je niža koncentracija od one koja je izmjerena za srednji Jadran (Dolenec i sur., 1998.) gdje je prosječna koncentracija za cink (Zn) 73 ppm. Kod usporedbe sa razinom izmjerenom u NP Kornati (Župan i sur., 2017.) koja je 15,49 ppm značajno je da je to dosta niže od razine izmjerene na Brijunima. Dok u Parku prirode Telašćica od strane Mihelčića i sur. (2010.) izmjerena je najveća razina cinka (Zn) od 83,7 ppm, što se svrstava u najveću razinu u ovom istraživanju. Antropogeni unos cinka vezan je za izgaranje otpada, poljoprivrednu djelatnost, a raspršuje se u okoliš kroz pigmente boja i otpadne vode (Pucar i sur., 2006.).

Najveća koncentracija kod sva četiri PTE je izmjerena u luci Veli Brijun. Ispuštanje kanalizacije u obalna i priobalna područja se smatra najvećim i najštetnijim antropogenim utjecajem, isto tako zbog manjka objekata za odlaganje smeća na brodu ponekad taj otpad završi u moru, te se dalje razgrađuje uz pomoć valova i sunčeve svjetlosti, te trajno ostaje akumuliran u morskom okolišu (Lal Mukherjee, 2019.).

Veliki izvor onečišćenja je nedostatak kanalizacijskog sustava na području NP Brijuni, te upravo zbog toga sve otpadne vode završavaju u moru bez da su se profiltrirale prije samog ispuštanja (Plan upravljanja NP Brijuni, 2016.).

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

Lokacija/element [ppm]	**As**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Javorika	7,98	18,19	8,73	28,52
Grunj	5,28	16,2	7,52	24,81
Zenadija	5,03	15,1	8,89	24,33
Sokol	7,34	19,08	7,76	25,74
Luka	16,02	25,00	17,3	44,07

5.2.4. Okolišni čimbenici

Pomoću okolišnih čimbenika uvrstili smo razinu onečišćenja s određenim PTE na lokacijama uzorkovanja morskog sedimenta odnosno putem računanja stupnja onečišćenja, faktora obogaćenja i indeksa geoakumulacije. Prikaz načina računanja su objašnjeni u poglavlju Materijali i metode.

5.2.4.1. Stupanj onečišćenja

Za sve PTE na svih pet lokacija (Tablica 7.), izračunato je koliki je stupanj onečišćenja, a za maksimalno dopuštene vrijednosti uzimane su granične vrijednosti imisija za tla u Hrvatskoj koje se nalaze u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14). Stoga, ako stupanj onečišćenja ne prelazi više od 25 % zemljište nije onečišćeno. Nastavno na tu tvrdnju, za postotak arsena pod čistim zemljištem ne spada nijedna od pet lokacija, jer su sve lokacije prešle 25% zasićenja tog PTE, stoga lokacije Grunj, Sokol i Zenadija se uvrštavaju pod kategoriju povećane onečišćenosti, a lokacija Javorika spada pod kategoriju velike onečišćenosti, dok luka Veli Brijun sa 107 % (Tablica 7.) spada pod kategoriju onečišćeno zemljište.

Za bakar jedina lokacija koja spada u kategoriju čistog neopterećenog zemljišta je Zenadija sa 25 % (Tablica 7.), dok preostale četiri lokacije Javorika, Grunj, Sokol i luka Veli Brijun kao lokacija sa najvećim postotkom onečišćenja od bakra (Cu) sa 42 % (Tablica 7.), spadaju u kategoriju zemljišta povećane onečišćenosti.

Onečišćenje olovom (Pb) najviše je prisutno u luci sa 35 %, te se svrstava u zemljište povećane onečišćenosti, dok preostale četiri lokacije ne prelaze 25 % što ih čini čistim i neopterećenim zemljištem (Tablica 7.).

Najgore stanje onečišćenosti utvrđeno je za cink (Zn) jer stupanj onečišćenja prelazi 25 % a kreće se od 41 % na lokacijama Grunj i Zenadija do 73 % u luci (Tablica 7.). Lokacije Javorika, Grunj, Zenadija i Sokol spadaju u kategoriju povećane onečišćenosti sa (Zn), dok luka spada u kategoriju velike onečišćenosti.

Onečišćenost za sva četiri analizirana PTE uspoređujući sa stupnjem onečišćenja je prisutno u luci Veli Brijun koju uvrštavamo pod kategoriju zemljišta sa velikom onečišćenosti.

Tablica 7. Izračunati stupanj onečišćenja sa PTE na lokacijama uzorkovanja

Lokacija/SO [%]	As	Cu	Pb	Zn
Javorika	**53**	**30**	17	**48**
Grunj	**35**	**27**	15	**41**
Zenadija	**34**	25	18	**41**
Sokol	**49**	**32**	16	**43**
Luka	**107**	**42**	**35**	**73**

5.2.4.2. Faktor obogaćenja (EF)

Upotrebom koncentracija koje su izmjerene na srednjem Jadranu kao referentni materijali izračunat je faktor obogaćenja, a rezultati koji su dobiveni predstavljeni su u Tablici 8. Isto tako (EF) je izračunat tako što su upotrijebljene koncentracije sa Kornata (Župan i sur., 2017.) i to kao referentne materijale, a dobiveni rezultati su prikazani u Tablici 9. Zatim su iznova izračunate vrijednosti faktora obogaćenja (EF) za pojedine PTE koristeći koncentracije izmjerene na referentnim lokacijama u NP Brijuni (Bušljeta I., ožujak, 2019.) i ti su rezultati prikazani u Tablici 10. Prema izračunatom (EF) kategorizacija sedimenta je predstavljena pod poglavljem Materijali i metode u Tablici 1.

Vrijednosti EF koje su izračunate u usporedbi sa srednjim Jadranom pokazuju srednje obogaćenje s arsenom (As) i sa bakrom (Cu) na lokacijama Javorika, Grunj, Zenadija i Sokol dok je srednje jako obogaćenje s arsenom (As) i bakrom (Cu) prisutno u luci Veli Brijun (Tablica 8.). Nastavno sa srednjim Jadranom za olovo (Pb) srednje obogaćenje je prisutno na lokacijama Grunj i Sokol, srednje jako obogaćenje na lokacijama Javorika i Zenadija, dok je jako obogaćenje prisutno u luci Veli Brijun (Tablica 8.). Za cink (Zn) beznačajno obogaćenje je prisutno na lokacijama Javorika, Grunj, Zenadija i Sokol dok je u luci prisutno srednje obogaćenje (Tablica 8.).

Za Kornate koji su korišteni kao referentne materijale kod izračuna arsena (As) na lokacijama Grunj i Zenadija nema obogaćenja, dok je na lokacijama Javorika, Sokol i luka Veli Brijun prisutno beznačajno obogaćenje s arsenom (As) (Tablica 9.). Nastavno sa Kornatima za bakar (Cu) na svih 5 lokacija prisutno je beznačajno obogaćenje dok za olovo (Pb) i cink (Zn) nema obogaćenja na lokacijama Javorika, Grunj, Zenadija i Sokol a u luci Veli Brijun za oba PTE je prisutno beznačajno obogaćenje (Tablica 9.).

Vrijednosti EF koje su izračunate u usporedbi sa NP Brijuni (Bušljeta I., ožujak, 2019.) pokazuju beznačajno obogaćenje s arsenom (As) za lokacije Javorika, Grunj, Zenadija i Sokol dok je u luci Veli Brijun prisutno srednje obogaćenje s arsenom (As) (Tablica 10.). Nastavno za NP Brijuni (Bušljeta I., ožujak, 2019.) beznačajno obogaćenje sa bakrom (Cu) je prisutno na svih 5 lokacija, dok za olovo (Pb) nema obogaćenja na lokacijama Javorika, Grunj, Zendija, Sokol, a u luci je beznačajno obogaćenje olovom (Tablica 10.) Za cink (Zn) u usporedbi sa NP Brijuni (Bušljeta I., ožujak, 20019.) nema obogaćenja na lokaciji Grunj i Zenadija, dok na lokacijama Javorika, Sokol i luka Veli Brijun je beznačajno obogaćenje (Tablica 10.).

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	**4,9**	**4,7**	**5,1**	2,5
Grunj	**3,2**	**4,2**	**4,4**	2,2
Zenadija	**3,1**	**4,0**	**5,2**	2,1
Sokol	**4,5**	**5,0**	**4,5**	2,3
Luka	**9,9**	**6,6**	**10,3**	**3,9**

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	1,2	1,5	0,6	0,8
Grunj	0,8	1,3	0,5	0,7
Zenadija	0,7	1,3	0,6	0,7
Sokol	1,1	1,6	0,5	0,7
Luka	2,5	2,1	1,2	1,3

Tablica 10. Izračunate vrijednosti faktora obogaćenja (EF) za pojedine PTE u usporedbi s koncentracijama izmjerenim na referentnim lokacijama u NP Brijuni (Bušljeta I., ožujak, 2019.)

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

5.2.4.3. Indeks geoakumulacije (I_{GEO})

Indeks geoakumulacije je dobiven tako što je PTE sa istraživanih lokacija podijeljen sa koncentracijama PTE na srednjem Jadranu (Dolenec i sur., 1998) a dobiveni rezultati su prikazani u Tablici 11, zatim PTE podijeljen sa koncentracijama PTE izmjerenim na Kornatima (Župan i sur., 2017.) je prikazan sa rezultatima u Tablici 12, te PTE podijeljen sa koncentracijama PTE izmjerenim u NP Brijuni (Bušljeta I., ožujak, 2019.) a rezultati su prikazani u Tablici 13. Prikaz klasifikacije sedimenta po različitom I_{GEO} je prikazana u poglavlju Materijali i metode u Tablici 2.

Negativan trend pokazuju sve izračunate vrijednosti I_{GEO} osim vrijednosti za olovo i arsen na lokaciji luka Veli Brijun i to uspoređujući s koncentracijama na srednjem Jadranu (Dolenec i sur., 1998.), što pokazuje da ostale uzorkovane lokacije nisu kontaminirane s PTE ali je luka nekontaminirana do umjereno kontaminirana s arsenom i olovom (Tablica 11.).

Lošiji rezultati su dobiveni izračunom I_{GEO} gdje su uzete koncentracije sa Kornata (Župan i sur., 2017.). Arsen (As) je prisutan u luci pod kategorijom umjereno kontaminiran, dok za preostale 4 lokacije arsen spada pod kategoriju nekontaminiran do umjereno kontaminiran (Tablica 12.) Pod kategoriju umjereno kontaminiran za sadržaj bakra (Cu) uvrštavaju se Javorika, Sokol i luka Veli Brijun a Grunj i Zenadija su nekontaminirani do umjereno kontaminirani (Tablica 12.).

Najbolja situacija je sa olovom (Pb) jer jedino luka spada u kategoriju nekontaminiran do umjereno kontaminiran, dok su preostale 4 lokacije nekontaminirane (Tablica 12.). Što se tiče sadržaja cinka (Zn) sve lokacije su nekontaminirane do umjereno kontaminirane (Tablica 12.). Kod usporedbe vrijednosti PTE sa koncentracijama izmjerenim na referentnim lokacijama u NP Brijuni (Bušljeta I., ožujak, 2019.) zaključeno je da su vrijednosti I_{GEO} negativne ali sa jednom pozitivnom vrijednošću i to u luci za arsen koja je uvrštena u kategoriju sedimenta koji je nekontaminiran do umjereno kontaminiranog (Tablica 13.).

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	-0,9	-1,0	-0,9	-1,9
Grunj	-1,6	-1,2	-1,1	-2,1
Zenadija	-1,6	-1,3	-0,9	-2,2
Sokol	-1,1	-0,9	-1,1	-2,1
Luka	**0,0**	-0,6	**0,1**	-1,3

Tablica 12. Vrijednosti I_{GEO} 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	**0,8**	**1,1**	-0,2	**0,3**
Grunj	**0,2**	**0,9**	-0,4	**0,1**
Zenadija	**0,2**	**0,9**	-0,2	**0,1**
Sokol	**0,7**	**1,2**	-0,4	**0,1**
Luka	**1,8**	**1,6**	**0,8**	**0,9**

Tablica 13. Vrijednosti I_{GEO} za pojedine PTE na lokacijama uzorkovanja u odnosu na koncentracije na referentnim lokacijama u NP Brijuni (Bušljeta I., ožujak, 2019.)

LOKACIJA/I_{GEO}	**As**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Javorika	-0,2	-0,5	-1,3	-0,8
Grunj	-0,8	-0,7	-1,5	-0,9
Zenadija	-0,9	-0,8	-1,3	-0,9
Sokol	-0,3	-0,5	-1,5	-0,9
Luka	**0,8**	-0,1	-0,3	-0,1

6. ZAKLJUČAK

Od svih pet istraživanih lokacija a to su uvale Zenadija i Javorika, luka Veli Brijun, sjeverozapadno od otoka Grunja i prolaz južno od rta Sokol, za luku Veli Brijun je utvrđeno najlošije stanje u svezi koncentracije potencijalno toksičnih elemenata. Razlog zbog čega je situacija u luci lošija u usporedbi s preostale četiri istraživane lokacije je povećano antropogeno zagađenje zbog nautičkog turizma. Možemo pretpostaviti kako su glavni uzroci povećane koncentracije potencijalno toksičnih elemenata biocidi koji se koriste kao protuobraštajna zaštita za trupove brodova, zatim otpadne vode sa brodova i nepročišćene otpadne vode iz hotela. Onečišćenost kod sva četiri analizirana PTE u usporedbi sa stupnjem onečišćenja je prisutna u luci Veli Brijun koju svrstavamo pod kategoriju zemljišta sa velikim onečišćenjem.

Postepeno s udaljavanjem od luke opada zastupljenost PTE, što je ujedno dobar pokazatelj da okolni prostor nije onečišćen. Primjetne su razlike među istraživanim lokacijama koje sadrže različiti stupanj zaštite s time da se cjelokupno stanje Brijuna može ocijeniti na način da je trenutno prisutna dozvoljena razina onečišćavala. Nastavno na to, dobivene rezultate možemo povezati sa utjecajem zoniranja koje spada pod glavni instrument koji osigurava balans u upravljanju Nacionalnim parkom Brijuni.

Potrebno je daljnje uvođenje učinkovitih mjera koje će pridonijeti smanjivanju antropogenog utjecaja na morski okoliš, te posebno žurna i nužna izgradnja odgovarajućeg tretiranja otpadnih voda.

7. POPIS LITERATURE

1. Bralić, I., (2005.) Hrvatski nacionalni parkovi, Školska knjiga, Zagreb. Str. 10-197.
2. Burton, Jr., G. (2002.) Sediment quality criteria in use around the world. Limnology, vol. 3, str. 65-75.
3. Buljac, M., (2012.) Prostorna i vremenska raspodjela antropogenih elemenata u sedimentu kaštelanskog zaljeva, doktorski rad. Sveučilište u Zagrebu, str. 12-30.
4. Bušljeta, I., (2019) Procjena antropogenog utjecaja na Nacionalni park Brijuni, diplomski rad. Sveučilište u Zadru, str. 17-25.
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. 3-11.
7. Javna ustanova Nacionalni park Brijuni (2016.) Plan upravljanja (2016.-2025.) str. 43-100.
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. Lal Mukherjee, Abir. (2019.) Impact of tourism in coastal areas: Need of sustainable tourism strategy. Str. 12-21.
10. Mihelčić, G., Barišić, D., Legović, T., Mihelčić, V. (2010.) Impact of Tourism on trace metal concentrations (Pb, Cr, Ni, Cu and Zn) in sediments of Telaščica 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. Pelivan, A., (2003.) Vodič kroz prirodne ljepote u Hrvatskoj, Hrvatska prirodna baština, Zagreb. Str. 135-143.
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. 26-40.
15. Župan, I., Šarić, T., Šikić, Z., Dolenec, M., Dolenec, T., Lojen, S., Kanski, D. (2017.) Usporedba jakosti antropogenog utjecaja između lokacija s različitim režimom upravljanja u NP Kornati. Zadar, str. 7-18.

16. Internetski izvor:
google.hr/intl/hr/earth/ (pristupljeno: 10.04.2020.)