Određivanje teških metala u morskom sedimentu Dubrovačkog akvatorija

Maričević, Nela

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:720473

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU

ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U MORSKOM SEDIMENTU DUBROVAČKOG AKVATORIJA

DIPLOMSKI RAD

NELA MARIČEVIĆ

Matični broj: 163

Split, listopad 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

Smjer: ZAŠTITA OKOLIŠA

ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U MORSKOM SEDIMENTU DUBROVAČKOG AKVATORIJA

DIPLOMSKI RAD

NELA MARIČEVIĆ

Matični broj: 163

Split, listopad 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ENVIRONMENTAL PROTECTION

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN MARINE SEDIMENT OF DUBROVNIK AQUATORY

DIPLOMA THESIS

NELA MARIČEVIĆ

Parent number: 163

Split, october 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na XXI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac

Pomoć pri izradi: dr. sc. Miroslav Orlov

ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U MORSKOM SEDIMENTU DUBROVAČKOG AKVATORIJA

Nela Maričević, broj indeksa 163

Sažetak: U ovom radu provedena je spektrofotometrijska analiza morskog sedimenta Dubrovačkog akvatorija u cilju određivanja koncentracije devet ekotoksičnih metala (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Hg, Cd i Pb). Korištene su tri metode plamene atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS): plamena AAS s mješavinom plinova komprimiranog zraka i acetilena (Cr, Mn, Fe, Cu i Zn), metoda plamene AAS redukcijom do elemenata (As i Hg) te metoda plamene AAS s direktnim spaljivanjem u niklovanim posudicama, tj. "lađicama" (Cd i Pb). Svi ispitani metali imaju mogućnost implementiranja u različite biokemijske procese ljudi, životinja ili biljaka te tako onemogućuju normalne biološke funkcije.

Uzorci morskog sedimenta su se prikupljali na pet lokacija, Petka, Uvala, JK Orsan, Marina RD te izvor rijeke Omble kao referentni uzorak, na dubinama od 5,00 cm i 10,00 cm, te su izmjerene koncentracije: Cu – 24,30 ppm -135,00 ppm; Mn – 71,70 ppm - 198,00 ppm; Fe – 8 660 ppm - 20 400 ppm; Cu – 19,30 ppm - 118,00 ppm; Zn – 28,40 ppm - 124,00 ppm; As – <0,20 ppm - 10,10 ppm; Hg - <0,10 ppm - 3,20 ppm; Cd – nalazile su se ispod donje granice osjetljivosti metode, <0,50 ppm; Pb – <4,00 ppm - 61,30 ppm. Sve izmjerene koncentracije se nalaze unutar maksimalnih dozvoljenih koncentracija propisanih Uredbom o standardu kakvoće vode (NN 73/2013) te ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

Ključne riječi: atomska apsorpcijska spektroskopija, morski sediment, ekotoksični metali, akumulacija

Rad sadrži: 51 stranicu, 12 slika, 1 tablicu, 0 priloga, 27 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Marijo Buzuk – predsjednik komisije

2. izv. prof. dr. sc. Marija Bralić – član komisije

3. doc. dr. sc. – Maša Buljac - mentorica

Datum obrane: 27. listopada, 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Graduate study of chemical technology

Scientific area: Natural sciences

Scinetific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Cemistry and Technology, session no.XXI.

Mentor: Maša Buljac, PhD, assistant prof.

Technical assistance: dr. sc. Miroslav Orlov

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN MARINE SEDIMENT OF DUBROVNIK AQUATORY

Nela Maričević, index number: 163

Abstract: This paper has conducted a spectrophotometric analysis of marine sediment in the Dubrovnik aquatory to determine the concentration of nine ecotoxic metals (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Hg, Cd and Pb). Three methods of flame atomic absorption spectroscopy (AAS) were used: flame AAS with a mixture of compressed air and acetylene (Cr, Mn, Fe, Cu and Zn), flame AAS with reduction to elements (As and Hg), and flame AAS with a direct incineration in nickeled "boats" (Cd and Pb). All analysed metals can implement themselves in different biochemical processes of people, animals or plants and thus unable their normal biological functions.

Samples of the marine sediment were gathered from five locations, Petka, Uvala, JK Orsan, Marina RD and the spring of river Ombla as a reference sample, at depths of 5,00 cm and 10,00 cm, and the concentrations varied: Cu – 24,30 ppm -135,00 ppm; Mn – 71,70 ppm - 198,00 ppm; Fe – 8 660 ppm - 20 400 ppm; Cu – 19,30 ppm - 118,00 ppm; Zn – 28,40 ppm - 124,00 ppm; As – <0,20 ppm - 10,10 ppm; Hg - <0,10 ppm - 3,20 ppm; Cd – were under the lower sensitivity limit of the method, <0,50 ppm; Pb – <4,00 ppm - 61,30 ppm. All obtained concentrations are inside the permissible limits determined by the Regulation of water quality standard (NN 73/2013) and do not represent a threat for human health.

Key words: atomic absorption spectroscopy, marine sediment, ecotoxic metals, accumulation

Thesis contains: 51 pages, 12 figures, 1 table, 0 supplements, 27 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. doc. dr. sc. Marijo Buzuk – president of the committee

2. izv. prof. dr. sc. Marija Bralić – member of the committee

3. doc. dr. sc. – Maša Buljac – mentor

Defence date: 27th october, 2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, pod mentorstvom doc. dr. sc. Maše Buljac i Zajednici za tehničke kulture Splita i Splitsko-dalmatinske županije pod mentorstvom dr. sc. Miroslava Orlova u razdoblju od travnja do kolovoza 2017. godine.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Maši Buljac i dr. sc. Miroslavu Orlovu na strpljenju i pomoći pri izradi diplomskog rada i svojoj obitelji i prijateljima na potpori i ljubavi.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada je određivanje koncentracije devet (9) ekotoksičnih metala u morskom sedimentu Dubrovačkog akvatorija na pet (5) lokacija u svrhu procjene stanja okoliša. U tu svrhu, određivane su koncentracije:

- Cr, Mn,Fe, Cu i Zn metodom plamene atomske apsorpcijske spektroskopije sa mješavinom plinova komprimiranog zraka i acetilena
- As i Hg metodom plamene AAS redukcijom do elemenata
- Cd i Pb metodom plamene AAS direktnim spaljivanjem u "lađicama"

SAŽETAK

U ovom radu provedena je spektrofotometrijska analiza morskog sedimenta Dubrovačkog akvatorija u cilju određivanja koncentracije devet ekotoksičnih metala (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Hg, Cd i Pb). Korištene su tri metode plamene atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS): plamena AAS s mješavinom plinova komprimiranog zraka i acetilena (Cr, Mn, Fe, Cu i Zn), metoda plamene AAS redukcijom do elemenata (As i Hg) te metoda plamene AAS s direktnim spaljivanjem u niklovanim posudicama, tj. "lađicama" (Cd i Pb). Svi ispitani metali imaju mogućnost implementiranja u različite biokemijske procese ljudi, životinja ili biljaka te tako onemogućuju normalne biološke funkcije.

Uzorci morskog sedimenta su se prikupljali na pet lokacija, Petka, Uvala, JK Orsan, Marina RD te izvor rijeke Omble kao referentni uzorak, na dubinama od 5,00 cm i 10,00 cm, te se izmjerene koncentracije: Cu – 24,30 ppm -135,00 ppm; Mn – 71,70 ppm - 198,00 ppm; Fe – 8 660 ppm - 20 400 ppm; Cu – 19,30 ppm - 118,00 ppm; Zn – 28,40 ppm - 124,00 ppm; As – <0,20 ppm - 10,10 ppm; Hg - <0,10 ppm - 3,20 ppm; Cd – nalazile su se ispod donje granice osjetljivosti metode, <0,50 ppm; Pb – <4,00 ppm - 61,30 ppm. Sve izmjerene koncentracije se nalaze unutar maksimalnih dozvoljenih koncentracija propisanih Uredbom o standardu kakvoće vode (NN 73/2013) te ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

Ključne riječi: atomska apsorpcijska spektroskopija, morski sediment, ekotoksični metali, akumulacija

ABSTRACT

This paper has conducted a spectrophotometric analysis of marine sediment in the Dubrovnik aquatory to determine the concentration of nine ecotoxic metals (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Hg, Cd and Pb). Three methods of flame atomic absorption spectroscopy (AAS) were used: flame AAS with a mixture of compressed air and acetylene (Cr, Mn, Fe, Cu and Zn), flame AAS with reduction to elements (As and Hg), and flame AAS with a direct incineration in nickeled "boats" (Cd and Pb). All analysed metals can implement themselves in different biochemical processes of people, animals or plants and thus unable their normal biological functions.

Samples of the marine sediment were gathered from five locations, Petka, Uvala, JK Orsan, Marina RD and the spring of river Ombla as a reference sample, at depths of 5,00 cm and 10,00 cm, and the concentrations varied: Cu – 24,30 ppm -135,00 ppm; Mn – 71,70 ppm - 198,00 ppm; Fe – 8 660 ppm - 20 400 ppm; Cu – 19,30 ppm - 118,00 ppm; Zn – 28,40 ppm - 124,00 ppm; As – <0,20 ppm - 10,10 ppm; Hg - <0,10 ppm - 3,20 ppm; Cd – were under the lower sensitivity limit of the method, <0,50 ppm; Pb – <4,00 ppm - 61,30 ppm. All obtained concentrations are inside the permissible limits determined by the Regulation of water quality standard (NN 73/2013) and do not represent a threat for human health.

Key words: atomic absorption spectroscopy, marine sediment, ecotoxic metals, accumulation

SADRŽAJ

UVOD 15
1.1. Ekotoksični metali prisutni u morskom sedimentu 16
1.1.1. Krom 16
1.1.2. Mangan 17
1.1.3. Željezo 18
1.1.4. Bakar 19
1.1.5. Cink 20
1.1.6. Arsen 21
1.1.7. Kadmij 21
1.1.8. Živa 22
1.1.9. Olovo 23
1.2. Morski sediment 24
1.3. Metodologija 25
2. EKSPERIMENTALNI DIO 27
2.1. Priprema uzorka 28
2.1.1. Uzorkovanje 28
2.1.2. Petka 29
2.1.3. Uvala 29
2.1.4. JK Orsan 30
2.1.5. ACI marina 30
2.1.6. Izvor rijeke Omble 30
2.1.7. Razgradnja uzorka 31
2.2. Metode određivanja 33
2.2.1. Metoda plamene AAS sa mješavinom plinova komprimiranog zraka i acetilena 33

2.2.4. Priprema standarda Cr i parametri određivanja Cr 34
2.2.5. Priprema standarda Mn i parametri određivanja Mn 35
2.2.6. Priprema standarda Fe i parametri određivanja Fe 35
2.2.7. Priprema standarda Cu i parametri određivanja Cu 35
2.2.8. Priprema standarda Zn i parametri određivanja Zn 36
2.2.9. Priprema standarda As i parametri određivanja As 36
2.2.10. Priprema standarda Hg i parametri određivanja Hg 36
2.2.11. Priprema standarda Cd i parametri određivanja Cd 36
2.2.12. Priprema standarda Pb i parametri određivanja Pb 37
3. REZULTATI I RASPRAVA 38
3.1. Cr 39
3.2. Mn 40
3.3. Fe 41
3.4. Cu 42
3.5. Zn 43
3.6. As 44
3.7. Hg 44
3.8. Cd 45
3.9. Pb 46
4. ZAKLJUČAK 47
5. LITERATURA 49

UVOD

Priobalni pojas dubrovačkog akvatorija je od velikog gospodarskog i turističkog značaja stoga je od velike važnosti očuvati sve sastavnice njegovog okoliša. U tu svrhu potrebno je pratiti stanje okoliša radi prevencije potencijalnih onečišćenja. Sediment je akumulacija čvrstog materijala nastala na površini ili pri samoj površini Zemlje određenim geološkim, fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima. Ljudske djelatnosti mogu utjecati direktno ili indirektno na sastav morskog sedimenta i ekosustave obalnog područja. U okviru ovoga rada, rađena je spektrometrijska analiza morskog sedimenta dubrovačkog akvatorija u cilju određivanja devet ekotoksičnih metala: Cr, Mn, Fe, Cu. Zn, As, Cd, Hg i Pb. Primjenjivane su tri metode plamene atomske apsorpcijske spektrometrije, s mješavinom plinova komprimiranog zraka i acetilena, redukcijom do elemenata te direktno spaljivanje u niklovanim "lađicama". Granice osjetljivosti ovih metoda su dokazano dostatne za određivanje koncentracija navedenih metala, čiji utjecaj na kvalitetu okoliša dobiva sve više na važnosti s porastom turističke i sportske aktivnosti za ispitivana područja. Podrijetlo ovih polutanata se može objasniti prirodnim ili pak antropogenim djelovanjem. Svi navedeni metali imaju sposobnost implementiranja u različite biokemijske procese, time onemogućavajući normalne biološke funkcije istih.

Svrha ovoga rada je odrediti koncentraciju navedenih antropogenih metala na ispitivanim područjima, odnosno nalaze li se unutar maksimalnih dozvoljenih koncentracija (MDK) propisanih Uredbom o standardu kakvoće vode (NN 73/2013), te njihov potencijalni štetni utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš.

1. OPĆI DIO

1.1. Ekotoksični metali prisutni u morskom sedimentu

Ekotoksikologija je interdisciplinarna znanost koja je usredotočena na istraživanje učinaka nastalih kao posljedica prisutnosti ili umjetno stvorenih toksičnih opasnih tvari (toksikologija) na sve žive organizme tj. mikroorganizme, biljke, životinje, ljude i sve ostale sastavne dijelove ekosustava (ekologija), u cjelovitom kontekstu.[1]

Danas termin "teških" metala zamjenjujemo ispravnijim "ekotoskičnim", jer su neki metali s manjom relativnom atomskom masom, kao što je berilij (Be ^{9,0122}) otrovni, dok s druge strane teški metali poput željeza (Fe ^{55,845}) su otrovni tek u izrazito povišenim koncentracijama. Metali su važan čimbenik svakog vodenog okoliša o kojima uvelike može ovisiti bioraznolikost tog ekosustava. Za razliku od većine organskih zagađivala, ekotoksični metali nemaju sposobnost biorazgradnje, te jednom uneseni u okoliš postaju njegov sastavni dio koji se ne može ukloniti.

U ovome radu je posvećena pozornost sljedećim metalima: krom (Cr ^{51,996}), mangan (Mn ^{54,938}), željezo (Fe ^{55,845}), bakar (Cu ^{63,564}), cink (Zn ^{65,38}), arsen (As ^{74,922}), kadmij (Cd ^{112,41}), živa (Hg ^{200,59}) i olovo (Pb ^{207,2}).

1.1.1. Krom

Krom (simbol Cr) je atomskog (rednog) broja 24 i relativne atomske mase 51,996. Nalazi se u šestoj skupini periodnog sustava elemenata, te je prijelazni metal srebrnobijele boje, visoke tvrdoće. Naziv "krom" dolazi od grčke riječi "χρωμα" što znači "boja", jer tvori mnoge raznobojne spojeve. Nema mirisa ni okusa, ali je podatan za kovanje. U dodiru s kisikom, zrakom ili vodenom parom se presvlači tankim oksidnim slojem koji je otporan na koroziju. Najčešće se dobiva iz kromita ($FeCr_2O_4$), tehničke čistoće aluminotermijskim i silikotermijskim postupkom, a visoke čistoće elektrolitskim postupkom. Široku primjenu ima kao dodatak legurama, kojima povećava otpornost na koroziju, a zadržava sjaj i tvrdoću. Najvažniji kromov spoj je natrijev dikromat ($NaCr_2O_7$), koji se upotrebljava kao sirovina za dobivanje ostalih tehnički važnih kromovih spojeva, kao snažni oksidans, katalizator ili nositelj katalizatora, štavilo u industriji kože, za površinsku obradu metala, impregnaciju drva itd.[2]

Krom je esencijalni mineral potreban za normalan metabolizam ugljikohidrata i masti. Sudjeluje u nizu značajnih bioloških procesa koji se svakodnevno odigravaju u našem tijelu. Najznačajniju ulogu ima u metabolizmu glukoze, odnosno šećera,

pojačavajući djelovanje inzulina i povećavajući osjetljivost staničnih receptora na inzulin. Na taj način omogućuje da inzulin bolje obavlja svoju funkciju u prijenosu šećera iz krvi u stanice tkiva. To dovodi do stabilizacije razine šećera u krvi, smanjuje rizik naglog porasta i pada šećera u organizmu, te se šećer bolje iskorištava kao pogonsko gorivo za stvaranje energije u stanicama.[3]

Toksičnost kroma ovisi o oksidacijskom stanju u kojem se nalazi prilikom konzumacije. Trovalentni krom (Cr^{3+}), koji se nalazi u hrani, nema štetno djelovanje na ljudski organizam i ovo oksidacijsko stanje kroma sudjeluje u metaboličkim putovima. Šesterovalentni krom (Cr^{6+}) je topljiviji od Cr^{+3} i najmanje pet puta toksičniji (LD_{50} se kreće od 50 do 150 ppm). [4] Toksičnost Cr^{+6} spojeva temelji se na oksidativnom oštećenju DNK, no detaljan mehanizam toksičnosti još uvijek nije poznat. Trovanje kromom karakterizira se patološki anatomskim promjenama na plućima, bubrezima i jetri.[5]

1.1.2. Mangan

Mangan (simbol Mn) je atomskog (rednog) broja 25 i relativne atomske mase 54,938. Nalazi se u sedmoj skupini periodnog sustava elemenata, prijelazni je metal srebrnosive do bijele boje, tvrda i krta kovina slična željezu. Pojavljuje se u četirima alotropskim modifikacijama; α-mangan ($T < 700°C$), β-mangan ($T < 1079°C$), γ-mangan ($T < 1140°C$), δ-mangan ($T > 1140°C$). Poznato je dvadeset izotopa mangana, a samo je jedan od njih stabilan (^{55}Mn) i nalazimo ga u prirodi. Pri sobnoj temperaturi najstabilnija je kubična alfa-modifikacija (α-mangan). Elementarni mangan se u svome metalnome, tehnički čistom stanju dobiva aluminotermijom ili silikotermijom, tj. redukcijom svojih oksidnih ruda aluminijem ili silicijem, a u vrlo čistom stanju elektrolizom otopine manganova sulfata. Može se dobiti redukcijom manganovih ruda pomoću koksa u visokim pećima kada nastaje zrcalno željezo s oko 25% Mn ili u elektrolučnim pećima kada nastaje feromangan koji sadrži oko 80% Mn, nakon čega slijedi redukcija pomoću silicija ili aluminija čime dobivamo mangan čistoće od 92-95%. Mangan visoke čistoće (99,95%) dobiva se naknadnom elektrolizom vodene otopine manganovog sulfata. Najviše mangana troši se u obliku feromangana pri proizvodnji feromagnetskih čelika (feromagneta; koji se dobivaju legiranjem feromangana čelikom) i za pravljenje keramika. Od mineralnih resursa koji se nalaze u morskom dnu najveću vrijednost ima mangan, koji se danas naveliko eksploatira.[2,6]

Jedan je od pet najvažnijih oligoelemenata u ljudskom organizmu, te je esencijalan za sve živuće vrste. Dnevno ga je potrebno unositi oko 10-20 mg, ali veće koncentracije mogu dovesti do niza neugodnih simptoma te trovanja. Trovanja nastaju udisanjem para mangana, prašine oksida (MnO_2) ili nekog drugog spoja. Prvi vanjski znaci trovanja su umor, iscrpljenost, klonulost mišića, zatim napadaji smijeha i plača. U kasnoj fazi javlja se drhtavica, opći simptomi Parkinsonove bolesti i skleroza nakon čega za oboljelog više nema lijeka.[6]

1.1.3. Željezo

Željezo (simbol Fe) je atomskog (rednog) broja 26 i relativne atomske mase 55,845. Nalazi se u osmoj skupini periodnog sustava elemenata, te spada u prijelazne metale. Potpuno čisto željezo je srebrnkastog sjaja i mekano. Tehnički je danas najvažniji i najsvestraniji metal u upotrebi, a ujedno je jedan od najvažnijih bioloških elemenata. Željezo u prirodi najčešće dolazi kao mineral magnetit koji kristalizira u obliku crnih kubičnih kristala. Najrasprostranjeniji je metal Zemljine kore, dok elementarno željezo u prirodi nalazimo samo kao meteorno, dospjelo na Zemlju iz svemira, te telurno koje je prisutno u Zemljinoj kori od iskonskih vremena. Željezo je kemijski vrlo reaktivno i kao neplemeniti metal otapa se u neoksidirajućim kiselinama. Na zraku je vrlo nestabilno i relativno brzo oksidira (korodira). U oksidirajućim kiselinama (koncentriranoj sumpornoj i dušičnoj kiselini) površina željeza se ne otapa, nego pasivizira stvaranjem zaštitnog sloja. U morima ga nalazimo u malim koncentracijama (približno $4x10^{-3}$).[2,7]

Željezo ima i biološku funkciju, te je važan mineral koji nalazimo u sastavu hemoglobina, proteina koji prenosi kisik i ugljikov dioksid kroz stanice. Željezo se najčešće u našem organizmu nalazi u normalnim ili nižim koncentracijama od potrebnog, te se obično nadomješćuje suplementima kako bi se osiguralo pravilno odvijanje metaboličkih puteva. Prekomjeran unos željeza (bilo suplementima ili nekim nekontroliranim čimbenicima) može uzrokovati niz ozbiljnih zdravstvenih problema. U normalnim uvjetima, u krvi cirkulira jako malo neiskorištenog željeza koji ne škodi zdravlju. Ako je količina neiskorištenog željeza previsoka, tada se povećava rizik od nastanka staničnih oštećenja, trovanja željezom i hemokromatoze. Tijelo nema razrađen sustav za oslobađanje suvišnog željeza, te je najučinkovitiji način gubitak krvi.[2,8]

1.1.4. Bakar

Bakar (simbol Cu) je atomskog (rednog) broja 29 i relativne atomske mase 63,546. Nalazi se u jedanaestoj skupini periodnog sustava elemenata, te spada u prijelazne metale. Elementarni bakar je metal sjajne svijetle crvene do crvenkastosmeđe specifične „bakrene“ boje te spada u jedan od triju poznatih obojenih metala. U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv/savitljiv. Lako je obradiv i kovak, pa se kuje, valja (na hladno i vruće) i izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. Nakon srebra najbolji je vodič topline i elektriciteta (električne struje). Visoka električna vodljivost i veća zastupljenost u Zemljinoj kori od srebra ga čini idealnim za električne instalacije i elektroniku, što mu je i najvažnija komercijalna upotreba. Zbog pozitivnoga redoks potencijala bakar se ne otapa u razrijeđenim kiselinama (samo ga HNO_3 nagriza) i kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. Budući da je redukcijski elektrodni potencijal bakra pozitivniji od vodika, on reagira samo s kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje, tj. s kiselinama koje uz vodik sadrže i element koji bakar može reducirati. Otporan je na koroziju, vodu i relativno je postojan na zraku. Na zraku dužim stajanjem potamni od oksida, a izlaganjem utjecaju atmosferilija na bakrenim predmetima tijekom vremena nastaje poznata zeleno-bijela (malahit) do plavo-zelena (bazični bakrov(II) karbonat, $Cu_2(OH)_2CO_3$) patina, koja predstavlja zaštitni površinski sloj i štiti ga od daljnje oksidacije. U prirodi se nalazi u malim količinama samorodan i kao takav je rijedak u elementarnom stanju. Može ga se naći raspršenoga u stijenama u obliku sitnog zrnja, pločica, grančica ili mahovinasto isprepletenih niti. Najviše ga ima u sulfidnim rudama (halkopirit, kovelit, halkozin i bornit), zatim u oksidnim (kuprit- Cu_2O) i u karbonatnim rudama (zeleni malahit i plavi azurit). Poznato je oko 240 ruda bakra, od čega su najpoznatije sulfidne i karbonatne bakrene rude. Najznačajnija uporaba bakra temelji se na njegovoj izvanrednoj i izuzetnoj električnoj vodljivosti i toplinske provodnosti (i kao krutina i kao taljevina), ima vrlo široku primjenu naročito u elektrotehnici (elektronici). Stoga se više od 50% današnjeg proizvedenog bakra upotrebljava u industriji kabela za električne vodiče, u gradnji generatora, motora i transformatora. Zbog svojih izuzetnih mehaničkih svojstava, u metalurgiji ima veliku primjenu kao legirajući metal, te se još koristi za izradu kovanog novca. Ima značajnu biološku funkciju te je esencijalni metal za sve žive vrste u sastavu enzima. Sastavni je element ljudskog organizma, ali veće koncentracije djeluju toksično. Za ljude su topljivi bakreni spojevi slabo otrovni, ali su zato ioni bakra vrlo snažni otrovi za niže organizme,

posebno za bakterije, gljivice, alge, kukce i druge biljne štetočine, iz čega proizlazi velika upotreba spojeva bakra kao fungicida.[2,9]

Trovanje bakrom dovodi do teške hemolitičke anemije (pucanje crvenih krvnih zrnaca – eritrocita) koja ima za posljedice fatalna oštećenja bubrega i neizbježnu smrt.[10]

1.1.5. Cink

Cink (simbol Zn) je atomskog (rednog) broja 30 i relativne atomske mase 65,409. Cink je plavkastobijela sjajna kovina, koja je pri sobnoj temperaturi krhka i lomljiva. Burno reagira s metalnim oksidima, a s kisikom i dušikom stvara velik broj kompleksnih spojeva. Amfoteran je, otapa se u kiselinama i jakim lužinama, pa tvori soli. Ne korodira i na zraku je prilično stabilan, jer se na zraku prevlači zaštitnim slojem oksida ili karbonata, koji ga štiti od daljnje oksidacije i čini ga vrlo otpornim na utjecaj vlage, neutralnih i slabo lužnatih otopina. Dobar je vodič električne struje. U prirodi ga nalazimo u elementarnom stanju, a najčešće se dobiva iz sulfidne rude (ZnS) prženjem, i karbonata smitsonita ($ZnCO_3$) žarenjem, te iz industrijskih cinčanih otpadaka (cinkovi pepeli). Rude se prije preradbe koncentriraju flotacijom (sulfidne rude) ili redukcijsko-oksidacijskim žarenjem (cinkovi pepeli), a potom slijedi suhi (pirometalurški) postupak, ili mokri (hidrometalurški) postupak, tj. elektroliza. Dobiveni cink je plinovit i ukapljuje se. Onečišćen je drugim metalima, pa se podvrgava frakcijskoj destilaciji. Ima veliku primjenu u metalurgiji za proizvodnju limova, cijevi, motornih dijelova, kućanskih aparata, a u zadnje vrijeme zbog dostupnosti ima primjenu u izradi cink-zrak baterija (Zn-air) za mobilne uređaje. Mnogi cinkovi spojevi upotrebljavaju se u velikoj mjeri u tehnici i medicini, npr. cinkov peroksid (cinkov dioksid, ZnO_2) koji se u medicini koristi za liječenje čira na želudcu, te kao dezinficijens kod kirurških infekcija. Štetno djelovanje cinka u prirodi je naglašeno zbog njegovog vezivanja s kadmijem kao još ekotoksičnijim elementom, te je deponiranje pocinčane ambalaže u morski i kopneni okoliš potencijalna opasnost od zagađivanja tog okoliša kadmijem.[2,11]

Cink ima značajnu biološku ulogu kako kod ljudi tako i kod biljaka. Cink s vitaminom B_6 smanjuje proizvodnju histamina i stoga je vrlo djelotvoran u suzbijanju alergija. Neutralizira i štetno djelovanje bakra (jedan od uzročnika artritisa). Pokazalo se da cink jača prirodni imunitet, poboljšava zdravlje kože i ublažuje psorijazu, a pomaže i u odstranjivanju otrovnog kadmija koji se nalazi u dimu cigarete.[12]

Unos elementarnog cinka u dozama od 100 do 150 mg/dan ometa metabolizam bakra i uzrokuje niske razine bakra u krvi, mikrocitozu eritrocita, neutropeniju i poremećaj imuniteta. Još neki od simptoma trovanja cinkom su proljev i povraćanje, a udisanjem para cinkova oksida može dovesti do neuroloških oštećenja.[13]

1.1.6. Arsen

Arsen (simbol As) je atomskog (rednog) broja 33 i relativne atomske mase 74,922. Nalazi se u trinaestoj skupini periodnog sustava elemenata, te je polumetal koji se nalazi u dvjema alotropskim modifikacijama kao sivi i žuti arsen. Ohlade li se arsenove pare naglo pomoću vrućeg zraka, dobiva se nepostojana modifikacija – žuti arsen. On se lako otapa u ugljikovu disulfidu (CS_2), a iz te se otopine hlađenjem izkritalizira u prozirne, kao vosak mekane, plastične kristale, koji jako lome svjetlost, a molekule mu imaju građu As_4. Slabim zagrijevanjem ili utjecajem svjetla prelazi u sivu modifikaciju. Arsen i njegovi spojevi su otrovni i upotrebljavaju se kao insekticidi, kod izrade pesticida i pigmenta za boje. Sistemski je otrov koji se nakuplja u bubrezima i jetri. Simptomi unošenja čak i nižih koncentracija arsena su pretjerano znojenje, kašalj, bol u prsnom košu, groznica te edem pluća koji može uzrokovati smrt. [2,14]

Toksičnost arsena ovisi o obliku u kojem se arsen nalazi. Izrazito toksičan je arsen (V) koji je topljiv u vodi i arsen (III) koji se teško izolira. Pri trovanju arsenom ljudski organizam prolazi kroz nekoliko stadija; prva faza se manifestira povećanom koncentracijom arsena u krvi, urinu, kosi i noktima, a druga faza pojavom kožnih lezija. U tijelo se arsen može unijeti udisanjem i apsorpcijom kroz kožu i širenjem na ostale unutrašnje organe (jetra, bubrezi, pluća itd.). Potpuni mehanizam djelovanja arsena u organizmu još nije poznat. Kronično trovanje arsenom može biti rezultat nakupljanja spojeva arsena u organizmu, kao posljedica konzumiranja vode s povećanom koncentracijom arsena, iako su trovanja zabilježena i pri nižim koncentracijama.[15]

1.1.7. Kadmij

Kadmij (simbol Cd) je atomskog (rednog) broja 48 i relativne atomske mase 112,411. Metal srebrnobijele boje, mekan, može se rezati nožem, izvlačiti u žice ili kovati u listiće. Kao prašina pri zagrijavanju burno reagira s jako oksidirajućim tvarima. Rabi se u proizvodnji niskotaljivih slitina, u proizvodnji alkalnih baterija (Ni-Cd), boja, legura,

raznih električnih instrumenata, galvanizacija predmeta, auto industriji, te najvažnije kao materijal za kontrolu fisije u nuklearnim reaktorima.[2,16]

Kadmij je relativno rijedak element i njegova koncentracija u Zemljinoj kori ne prelazi $1{,}8 \times 10^{-5}$ %. U prirodi se kadmij rijetko može naći kao samostalna ruda grinokit (CdS), i najčešće se pojavljuje kao primjesa u sulfidnim rudama cinka i olova (sfaleritu i galenitu), koje ga u prosjeku sadrže oko 0,3%. Zbog toga se kadmij komercijalno dobiva kao nusprodukt u proizvodnji cinka, rjeđe olova. Zbog visokog tlaka kadmijevih para (16mmHg na 500°C) dolazi do njegovog isparavanja u svim onim procesima gdje se primjenjuje visoka temperatura, kao npr. u topionicama cinka, proizvodnji legura, pri lemljenju i preradi materijala presvučenih kadmijem. Kadmijeve pare su vrlo reaktivne i u zraku se brzo formira kadmijev oksid (CdO). Stoga su kadmijeve pare često bile uzrokom akutnih profesionalnih trovanja s letalnim ishodom. Niži standardni potencijal kadmija (-0,4 V) od vodika uzrokuje oslobađanje kadmija i u slabim kiselinama, kao npr. u voćnim sokovima. Na tom su se principu osnivala mnoga akutna trovanja ljudi putem živežnih namirnica, koje su držane u posudama presvučenim kadmijem.[17]

Biokemijska svojstva kadmija karakterizira prvenstveno vrlo visok afinitet prema biološkim ligandima, remeteći tako sintezu nukleinskih kiselina i procese oksidativne fosforizacije, te inhibirajući brojne enzime koji sadrže sulfhidrilne skupine. Na tom se principu osniva mehanizam biokemijskih oštećenja uzrokovanih kroničnom intoksikacijom kadmijem.[18]

1.1.8. Živa

Živa (simbol Hg) je atomskog (rednog) broja 80 i relativne atomske mase 200,59. Metal srebrnobijele boje koji pri sobnoj temperaturi se nalazi u tekućem agregatnom stanju. Od prvoga stoljeća je imala svoju primjenu u medicini kao lijek za sifilis, uspješno tretirajući određene simptome bolesti, ali konačno uzrokujući smrt pacijenta zbog trovanja živom. Loš je vodič topline i električne struje. Stabilna je na zraku, te ne reagira s lužinama i većinom kiselina. Otapa se samo u oksidirajućim kiselinama. Tekuća živa otapa mnoge metale dajući amalgame. Ovisno o količini otopljenog metala, amalgami mogu biti tekući ili čvrsti. U prirodi žive ima dvadesetak puta više nego kadmija, ali zbog niske temperature tališta (T_T =-33,83°C) isparava već pri sobnoj temperaturi. Možemo je naći samorodno dispergiranu u obliku kapljica u pukotinama stijena i kamenja. Ipak se najveće količine žive nalaze u spojevima. Nalazi se u obliku minerala cinabarit (HgS) i u

obliku levingstonita. Klor-alkalne elektrolize su najveći potrošači žive. Upotrebljava se kao katoda kod elektrolize, zbog velikog prenapona vodika na njoj i stvaranja amalgama s produktom. Sa živom se pune toplomjeri, tlakomjeri, baterije ili se izrađuju svjetiljke koje isijavaju UV zrake. U većini spojeva je jednovalentna ili dvovalentna te posjeduje najveću napetost površine što uvjetuje da će se, ako je to moguće, elementarna živa nalaziti u obliku pravilnih kuglica.[2,19]

Sistemski je otrov, te su njene pare izrazito štetne i mogu uzrokovati niz oštećenja na respiratorni, endokrilni i živčani sustav. Simptomi trovanja su kašalj, bol u prsnom košu, teškoće u disanju, drhtanje mišića, nesanica i glavobolja, a pri akutnom trovanju dolazi do jake razdražljivosti i delirija s halucinacijama. Opasnost žive leži u tome što se može apsorbirati kroz neoštećenu kožu, stoga je potrebno imati potpunu zaštitu prilikom bilo kakvog rukovanja s njom. Visoka toksičnost žive u mnogim njezinim kemijskim oblicima čini poznavanje kemije žive i njezinih spojeva neobično važnim. Toksični učinak vezan je za anorganske, a poglavito organoživine spojeve, dok je toksičnost elementarne žive izražena samo ako se udišu njezine pare. Osim vrste spoja, na toksičnost utječe i oksidacijsko stanje žive (+1 ili +2). Tako su anorganski spojevi žive (II), u pravilu, toksičniji od analognih spojeva žive (I), jer su bolje topljivi u vodi i brže se apsorbiraju kroz probavni trakt. Osim toga, spojevi žive (II) skloniji su kompleksiranju, nego li spojevi žive (I) koja postoji u anorganskim spojevima samo kao dikation Hg^{2+}. Toksičnost žive, poglavito njezinih alkilnih i arilnih derivata zasniva se na: liofilnosti (lagan prolazak kroz moždane membrane) i tiofilnosti (sklonost stvaranju izrazito stabilnih Hg-S kovalentnih veza sa –SH sulfhidrilnim skupinama aminokiselina u tijelu i time blokiranje funkcija odgovarajućih proteina u organizmu).[19,20]

1.1.9. Olovo

Olovo (simbol Pb) je atomskog (rednog) broja 82 i relativne atomske mase 207,2. Nalazi se u četrnaestoj skupini periodnog sustava elemenata, te je metal srebrnoplave do modrosive boje, mekan i mehanički slab. U usporedbi s drugim metalima slab je vodič topline i elektriciteta, ali je vrlo postojan tj. otporan na koroziju te klor (Cl_2), sumporov dioksid (SO_2) i sumporovodik (H_2S). Neke organske oksidirajuće kiseline i alkalijske lužine polako ga nagrizaju, ali je otporan prema većini kiselina; ne otapa se u klorovodičnoj, fluorovodičnoj i sumpornoj kiselini (do koncentracije; masenog udjela od 80%, zbog stvaranja netopljivog $PbSO_4$), ali se lako otapa u razrijeđenoj oksidirajućoj

dušičnoj kiselini, octenoj kiselini, mravljoj kiselini i vinskoj kiselini, samo u prisutnosti kisika, i s njima tvori topljive soli. Ne otapa se u destiliranoj vodi i u vodi koja ne sadržava otopljeni kisik, ali se zbog elektrokemijskih procesa otapa u prirodnim vodama (tzv. olovna korozija). Olovo ima 31 izotop, a od toga je četvero stabilnih s masenim brojevima 204, 206, 207, 208 (posljednja tri konačni su produkti triju prirodnih raspadnih nizova radioaktivnih elemenata) i više radioizotopa. U prirodi ga nalazimo u obliku ruda, od čega je najvažniji granit (PbS), dok su od manjeg značaja ceruzit ($PbCO_3$) i anglezit ($PbSO_4$). Dobiva se iz primarnih ruda, prženjem galenita, pri čemu sulfid prelazi u oksid, koji se koksom reducira do metala. Po drugom se postupku galenit prži samo djelomično, a nastala smjesa olovnog oksida, sulfida i sulfata tali se bez prisutnosti zraka, pri čemu sulfid reducira oksid i sulfat do metala. Također se dobiva i iz sekundarnih sirovina, reciklažom olovnih akumulatora, otpadaka valjanoga olova i olovnih slitina. Olovo i njegovi spojevi su otrovni, ako se unesu u organizam i jednom uneseni, oni se ne mogu spontano izlučiti, već se u njemu nagomilavaju. Olovo se kompleksno veže na okso-skupine enzima i tako ometa gotovo sve korake sinteze hemoglobina i metabolizam porfirina, sprječava djelovanje adenozin-trifosfataze odgovorne za proizvodnju atanične energije, ometa i sintezu bjelančevina i vrlo štetno djeluje na središnji i periferni živčani sustav, izazivajući poremećaje (naročito kod djece) krvi i mozga. Sistemski je otrov i ima razna štetna djelovanja, a na krvotvorni sustav (koštana srž) može izazvati anemiju i leukemiju. Uz to se nakuplja u kostima, a simptomi trovanja olovom udisanjem para, dimova ili prašine su umor, glavobolja, zatvor te bolovi u kostima i mišićima. Direktnim unošenjem u organizam, npr. gutanjem, izaziva smetnje u protoku krvi, ozbiljne poteškoće i oštećenja živčanog sustava, te na kraju može doći i do smrti. Trovanje olovom se liječi tvarima koje s njim tvore stabilne komplekse koji se onda mokraćom izlučuju iz organizma.[2,21]

1.2. Morski sediment

Sediment je akumulacija čvrstog materijala nastala na površini ili pri samoj površini Zemlje određenim geološkim, fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima. Otopljeni mineralni materijal se taloži iz mora tek znatnim isparavanjem vode, kada se s tim u vezi povećava koncentracija soli.[22] Morski sedimenti se po svome sastavu značajno razlikuju od kopnenih sedimenata. Morski sediment sadrži visoki udio organske materije, karbonata, sulfata i klorida. Velikim dijelom su sačinjeni od finih, sitnih čestica poput

mulja ili gline te imaju izražena alkalna svojstva. Ove jedinstvene karakteristike direktno utječu na mobilnost teških metala. Organska materija vezujući se uz teške metale, stvara stabilne metalno-organske komplekse. Visoki udio karbonata doprinosi izraženim alkalnim svojstvima, kao i puferskom kapacitetu morskog sedimenta, što zahtjeva upotrebu velikih količina kiselina za ekstrakciju teških metala.

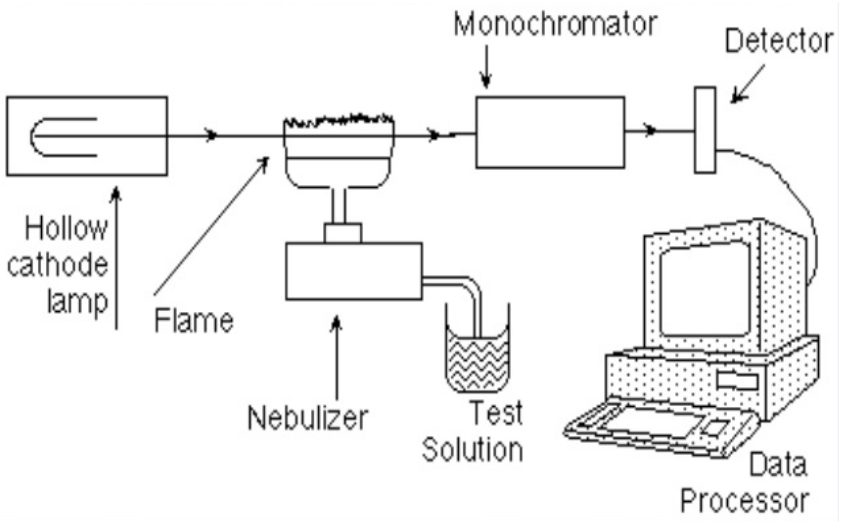
Kontaminacija sedimenata teškim metalima je problematika današnjice koja dobiva sve veći značaj zbog konstantnog industrijskog razvoja te djelovanja ljudskog sektora. Teški metali najčešće potječu s brodova, raznih brodskih pristaništa i okružujućih infrastruktura koje su pretežito koncentrirane oko marina, luka i estuarija. Čak i mala onečišćenja morskih sedimenata mogu uzrokovati sekundarna ekološka zagađenja promjenom okolišnih parametara morskoga sustava. Ovo dovodi do štetnih utjecaja na ljudsko zdravlje i cijeli ekosustav.[23]

1.3. Metodologija

Spektroskopija se pokazala snažnim sredstvom kako u kvalitativnoj, tako i u kvantitativnoj analitičkoj kemiji. Izraz *spektroskopija* s povijesnog se gledišta odnosio na granu znanosti koja se bavila svjetlošću (tj. vidljivim zračenjem) razlučenome u komponente, valne duljine, koje tvore *spektar*. U spektroskopskom nazivlju *apsorpcija* je proces u kojemu neka kemijska vrsta prisutna u propusnoj (prozirnoj, transparentnoj) sredini selektivno prigušuje, dakle smanjuje intenzitet neke frekvencije elektromagnetskog zračenja. Apsorpcija fotona može nastati samo ako je energija fotona *jednaka* energijskoj razlici između osnovnog i nekog od viših energijskih stanja elektrona. Pritom energija fotona prelazi u atom, ion ili molekulu dovodeći je u više energijsko, *pobuđeno (ekscitirano) stanje*. Nakon vrlo kratkog vremena (10^{-6}-10^{-9} s) pobuđena se vrsta relaksira do svog prethodnog ili do osnovnog stanja prenoseći pritom suvišak energije drugim atomima ili molekulama u istoj okolini. Relaksacija može nastati i *fotokemijskim razgrađivanjem* čestice pri čemu nastaju nove vrste, ili pak *fluorescencijskim* ili *fosforescencijskom* remisijom zračenja. Količina toplinske energije otpuštene tijekom relaksacije najčešće je tako mala da se ne može detektirati. Prednosti apsorpcijskih mjerenja su u činjenici da se njima najmanje što je moguće remeti energija proučavanog sustava. Osnovna raspodjela spektroskopskih metoda je na *atomsku* i *molekulsku* spektroskopiju.

Atomska spektroskopija (AS) se temelji na pojavama apsorpcije, fluorescencije i emisije, a za molekulsku spektroskopiju općenito su primjenjive samo apsorpcija i fluorescencija. AS se bavi utvrđivanjem vrsta i njihovom koncentracijom, bez obzira u kojem kemijskom obliku se nalaze. Ograničena je na frekvencije ultraljubičastog, vidljiva i X-zračenja, jer su samo te frekvencije energijski prikladne za pobuđivanje elektronskih prijelaza. Instrumenti za AS primjenjuju monokromatore ili filtre za odabiranje valnih duljina te fotonske detektore za određivanje intenziteta zračenja. Spremnik uzorka u AS je plamen, plazma, luk ili iskra, koji sadrže plinski atomski uzorak. Spremnik atoma služi u dvije svrhe: on je ujedno i sredstvo za atomizaciju i spremnik atomskih para. Tri su tipa atomskih metoda temeljena na plamenoj atomizaciji: **(1) atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS), (2) atomska emisijska spektroskopija (AES), i (3) atomska fluorescencijska spektroskopija (AFS).** U AAS se zračenje posebne vrste vanjskog izvora propušta kroz unutrašnji stožac plamena, monokromator (katkad interferencijski filtar), do površine detektora zračenja. AAS *ne primjenjuju kontinuirani izvor zračenja*, nego izvore koji emitiraju *linije* zračenja istih valnih duljina kao što su one apsorpcijskog maksimuma uzorka. Plamena AAS je trenutno zbog svoje jednostavnosti, učinkovitosti i relativno niskih cijena, najčešće primjenjivana od svih atomskih metoda.[24]

U ovom radu su primjenjivane tri različite metode plamene AAS za određivanje devet ekotoksičnih metala u morskom sedimentu: (1) metodu plamene AAS sa mješavinom plinova komprimiranog zraka i acetilena, (2) metodu plamene AAS redukcijom do elemenata i (3) metodu plamene AAS s direktnim spaljivanjem u "lađicama".



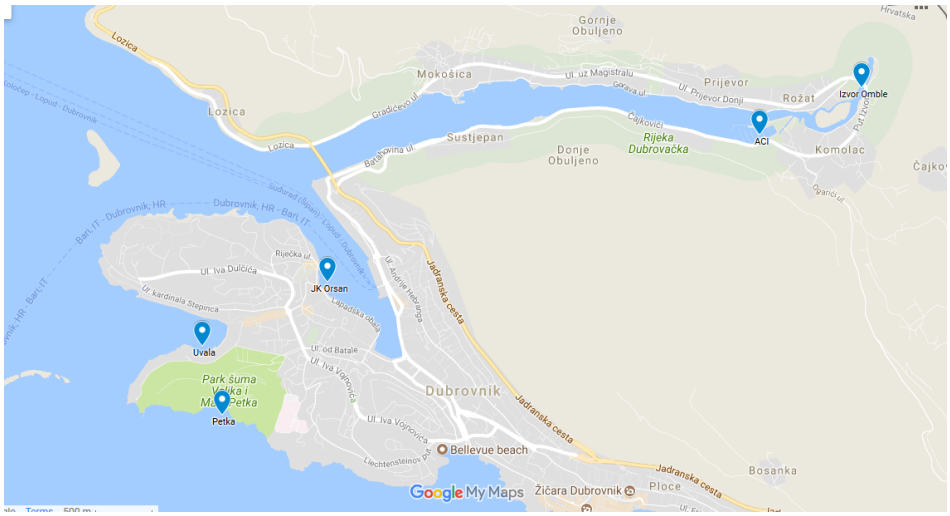
Slika 1. Shema atomskog apsorpcijskog spektroskopa (AAS)

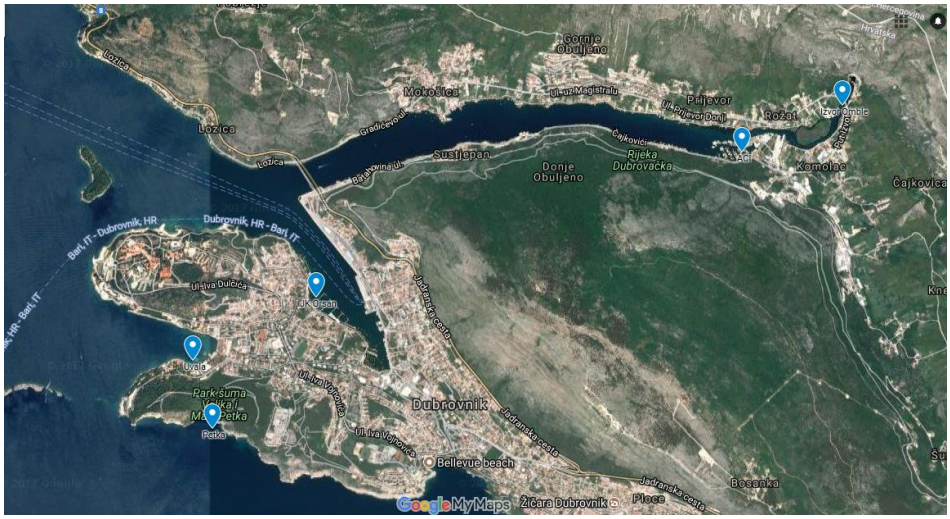
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema uzorka

2.1.1. Uzorkovanje

Uzorkovanje je provedeno na području Dubrovačkog akvatorija u razdoblju od travnja do srpnja 2017. godine. Jezgre sedimenata su uzete pomoću korera na lokacijama: podnožje park šume Velika i mala Petka, Uvala, JK Orsan, ACI marina te izvor rijeke Omble kao referentna točka. Na svim lokacijama su uzeta po tri uzorka na dubinama od 5 i 10 cm, te je svakoj skupini elemenata prikazana srednja vrijednost mjerenja.





Slika 2. Prikaz lokacija Dubrovačkog akvatorija gdje se provodilo uzorkovanje

Tablica 1. Osnovni parametri pri uzorkovanju sedimenta u priobalju Dubrovnika

Uzorak br.	Lokacija	Koordinate	Dubina (m)	Sloj (cm)	Vrsta sedimenta
1	Petka	42.64879 N, 18.06946 E	24,6	5 i 10	Mulj-pijesak
2	Uvala	42.65406 N, 18.06744 E	10,4	5 i 10	Pijesak
3	JK Orsan	42.65889 N, 18.08044 E	5,1	5 i 10	Mulj
4	Marina RD (ACI)	42.67006 N, 18.12512 E	6,5	5 i 10	Mulj
5	Izvor Omble (referentni uzorak)	42.67366 N, 18.13568 E	4,7	Spojen uzorak	Zemlja-kamen

2.1.2. Petka

Petka je naziv za niz od dva brežuljka i zaštićenu park-šumu iznad dubrovačkog gradskog predjela i poluotoka Lapad. Geološku podlogu mu u osnovi čine kredni sedimenti, vapnenci te dolomiti. Na takvim su se vrstama stijena razvili različiti tipovi zemljišta, uglavnom vapnenačka primorska tla poput primorskog smeđeg tla, na manje mjesta crvenica i neki drugi. Područje park–šume Petka tipično je krško područje, međutim bez jasno izraženih krških oblika.

Park–šuma "Velika i Mala Petka" jedina je zaštićena prirodna vrijednost koja se nalazi na užem području grada Dubrovnika te je ovo posebno vrijedno područje prirode zaštićeno u kategoriji rezervata prirodnog predjela.

2.1.3. Uvala

Uvala u podnožju Lapada je preuređena gradska plaža obogaćena turističkim sadržajima poput kampa, hotelskog naselja s pripadajućim ugostiteljskim objektima. Primarna namjena ovog lokaliteta je turističke naravi što implicira visoku cirkulaciju

posjetitelja pretežito tijekom ljetnih mjeseci. Kakvoća okoliša kao i priobalnog područja se nužno mora održati na visokoj razini, ali dalje se ne može izbjeći antropogeni utjecaj.

2.1.4. JK Orsan

Jedriličarski klub Orsan je smješten u neposrednoj blizini centra grada, uvučen u zaljev gdje su manji utjecaji morskih struja, te mu je primarna namjena sportske i rekreativne naravi. Infrastruktura uključuje pristanište za jedrilice sa servisnim dijelom i otvorenim prostorima namijenjenima za remont jedrilica, novoizgrađenim pontonima te ugostiteljskim objektima kao što su restoran i kafić.

2.1.5. ACI marina

ACI Marina Dubrovnik jedna je od najljepših i najsigurnijih marina za privez, čuvanje i održavanje jahti na Jadranu. Smještena je nedaleko od izvora rijeke Omble u dubrovačkom gradskom kotaru Komolac. Raspolaže sa nešto više od 400 vezova u moru te oko 150 mjesta na suhom doku.

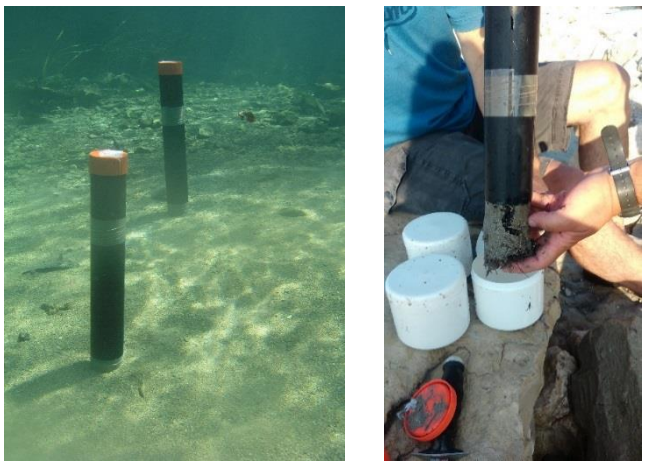
Marina raspolaže sa svim sadržajima potrebnim za potpunu uslugu kao što su caffe bar, restoran, pivnica, igrališta za tenis, otvoreni bazen, sanitarni čvor (WC i tuševi), praonica rublja, mini trgovački centar, prodavaonica nautičke opreme, radionica za servis i održavanje plovila, parkiralište za osobna vozila. Na jednom od dokova, nalazi se crpka za gorivo za plovila, a u neposrednoj blizini se nalaze crpke za gorivo i plin za osobne automobile. ACI marina Dubrovnik jedna je od 10 marina iz sustava ACI-a, koje zadovoljavaju stroga ekološka mjerila glede sigurnosti, čistoće vode i okoliša, te joj je kao takvoj dodijeljeno visoko priznanje Europska plava zastava.

2.1.6. Izvor rijeke Omble

Ombla ili drugim imenom Rijeka dubrovačka je hrvatski krški fenomen i rijeka ponornica, te spada u rijeke Jadranskog sliva. Izvor rijeke Omble se nalazi sjevero-zapadno i oko 5 kilometara daleko od Dubrovnika, u mjestu Komolcu, podno stijene poznatije kao Golubov kamen. Okoliš Omble je tipični estuarij obalnog dijela Hrvatske sa specifičnim biološkim i ekološkim karakteristikama. Zaštićeni prostor Omble i Rijeke dubrovačke dio je od dvanaest takvih područja različite kategorije zaštite, koji prema

hrvatskom Zakonu o zaštiti prirode zavrjeđuju posebnu zaštitu radi očuvanja biološke i krajobrazne raznolikosti, svoje osjetljivosti ili radi znanstvenog, kulturološkog, estetskog, obrazovnog, gospodarskog ali i drugog javnog interesa. Ombla se zbog blizine dubrovačkog odlagališta za smeće Grabovica, nalazi na popisu od desetak najugroženijih krških fenomena u Hrvatskoj, iako je Grabovica koja je sanirana 2001. godine jedino hrvatsko odlagalište za smeće s nepropusnim folijama koje zadovoljava najstrože ekološke standarde i kriterije.

Kod svih ovih lokacija, uzorci morskog sedimenta su prikupljeni pomoću korera, tube od čvrstog polimernog materijala, baždarenog na 5, 10, 15 i 20 cm. Zapisivan je geografski položaj, temperatura zraka i mora te vizualne odlike sedimenta. Uzimana su po tri uzorka sa svake lokacije korerima koji su otvorenim dijelom spušteni na morski sediment, te gumenim batom lagano tukli dok se nije došlo do dubine sloja od 5 tj. 10 cm. Prikupljeni uzorak je, zajedno s finim i grubim kamenjem se prenesen u posude na koje se naznačila lokacija, datum i vrijeme.

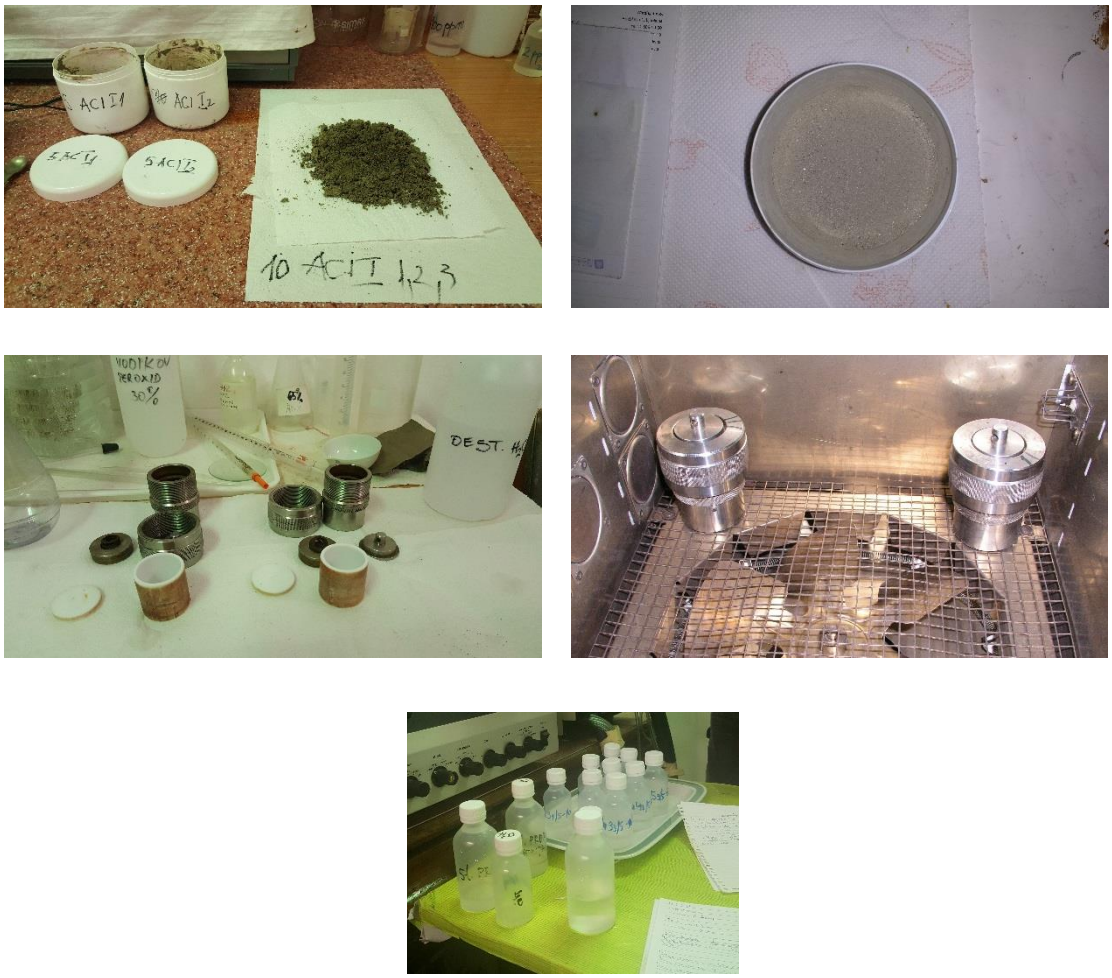


Slika 3. Prikupljanje uzoraka korerom i prenošenje u dezinficirane posude za transport

2.1.7. Razgradnja uzorka

Uzorci sedimenta su ostavljeni na zraku u otklopljenim posudicama 2-3 dana da se osuše. Nakon toga su preneseni u posude veće površine te ostavljeni na sušenju 1-3 sata u sušioniku zagrijanom na približno 60°C. Kada su uzorci ohlađeni, preneseni su u tarionike, usitnjeni te prosijani kroz sito promjera 2 mm. Tako prosijani uzorak je ponovno prenesen u posude veće površine te ostavljen u žarnoj peći oko 15 min na 105°C

kako bi se odvojila vezana voda. Uzorak je ostavljen da se ohladi na sobnoj temperaturi te je izvagano 0,200 g. Odvaga je prenesena u teflonske posudice u koje je dodano 6,000 mL 65%-tne HNO_3 i 2,000 mL 30%-tne H_2O_2. Tako pripremljen uzorak je stavljen u autoklav na 180°C, 20 min. Nakon toga, ostavljen je da se ohladi preko noći. Ohlađeni uzorak je prebačen u odmjerne tikvice od 50,000 mL te razrijeđen destiliranom vodom do oznake. Isti se postupak primjenjuje za sve uzorke ispitivanog sedimenta.



Slika 4. Priprema uzoraka za određivanje metala na AAS

2.2. Metode određivanja

2.2.1. Metoda plamene AAS sa mješavinom plinova komprimiranog zraka i acetilena

Plamena AAS se uglavnom primjenjuje kod otopina uzoraka koje želimo ispitati (najčešće vodenim), gdje se vodena otopina uzorka raspršuje, u oblik fine vodene prašine i miješa s plinovitim gorivom i oksidansom koji ga unose u plamen. Uglavnom se apsorpcija zračenja vanjskog izvora nekom atomskom vrstom u plamenu očituje u nizu uskih maksimuma (linija), koje su rezultat prijelaza elektrona iz osnovnog u jedno od nekoliko viših energetskih stanja.[25] Osnovne komponente AAS su izvor, spremnik uzorka (u ovom slučaju plamen), selektor valnih duljina i sustav za detektiranje i očitanje.

Kod određivanja Cr, Mn, Fe, Cu i Zn je korištena smjesa plinova: komprimirani zrak (tlak 5 bar i protok 60 Lh^{-1}) i acetilen (tlak 1,5 bar i protok 35 Lh^{-1}). AAS ima plamenik laminarnog protoka. Uzorak se raspršuje protokom oksidansa pokraj kapilarnog vrška. Aerosol koji time nastaje miješa se s gorivom i protječe pokraj niza zapreka koje uklanjaju sve osim najfinijih kapljica. Rezultat toga je velika količina uzorka, koji se skuplja na dnu komore za miješanje odakle se odvodi cijevima u spremnik otpada. Aerosol, oksidans i gorivo ulaze u plamenik s duplim prorezom. Plamenici ovakve izvedbe proizvode relativno tih plamen velike duljine puta. Ta svojstva pridonose povećanju osjetljivosti i reproducibilnosti, a ovisno o čistoći i homogenosti uzorka malokad dolazi do začepljenja kapilare. Nedostaci ovakvih plamenika su manja brzina unošenja uzorka (što može poništiti prednost velike duljine puta) te mogućnost selektivnog isparavanja miješanih otapala u komori, što može prouzročiti analitičke pogreške.[24] Za svaki metal je korištena odgovarajuća šuplja katoda uz odgovarajuće radne parametre. Nakon što su podešeni svi radni uvjeti, uz namještanje programa na AVG 5 (*eng. average* – srednja vrijednost od pet uzastopnih mjerenja), kapilarom je dovođena otopina uzorka na mokro spaljivanje. Svako mjerenje je ponavljano dva puta uspoređujući sa referentnom otopinom (destilirana voda koja mora prikazivati ABS od približno 0) i sa standardom odgovarajućeg ispitivanog metala.

2.2.2. Metoda plamene AAS redukcijom do elemenata

Kod određivanja As i Hg treba pristupiti drukčijom metodom, pošto su ovi metali reaktivni i lako tvore komplekse. U zakiseljenu otopinu uzorka morskog sedimenta se dodaje natrijev borhidrid ($NaBH_4$) kao redukcijsko sredstvo koje djelotvorno prevodi As u AsH_3. $NaBH_4$ povećava osjetljivost ove metode, omogućava brzu redukciju te se lako može dodavati otopini uzorka kapilarom ili kao tableta. AsH_3 se potom u struji inertnog plina N_2 potisne u kvarcnu kivetu koja se zagrijava plamenom do otpuštanja elementarnog As. Kvarcna kiveta se nalazi na optičkom putu monokromatora te uz namještene radne parametre se može odrediti koncentracija As.

Sa Hg se postupalo jednako samo što su se nakon reduciranja s $NaBH_4$, zbog visokog napona pare i stabilnosti pri sobnoj temperaturi, živine pare u struji inetrnog plina N_2 potisnule u kvarcnu kivetu bez zagrijavanja (slično metodi hladnih para).

2.2.3. Metoda plamene AAS s direktnim spaljivanjem u "lađicama"

Određivanje Pb i Cd se provodi metodom plamene AAS s direktnim spaljivanjem u "lađicama". "Lađice" su niklovane posude koje mogu zaprimiti uzorak do otprilike 1,00 mL. Kako se u prisutnosti Pb najčešće nalazi i Cd, oboje se određuju istom metodom. Otopina uzorka se prenese u "lađicu" te se u jednakim vremenskim razmacima (od 30 do 60 s) prinose struji plamena. U direktnom kontaktu s plamenom, otopina naglo isparava te prolaskom kroz optički put monokromatora se određuje koncentracija Pb i Cd.

2.2.4. Priprema standarda Cr i parametri određivanja Cr

Standardna otopina Cr je pripremljena otapanjem 3,735 g kalijeva kromata, K_2CrO_4 u 1,000 L destilirane vode. Parametri određivanja su:

λ= 358,9 nm; slit= 0,2 nm; plamen - mješavina zraka i acetilena

lampa – šuplja katodna cijev (Cr- operate 30, max 30)

Moguće su interferencije zbog prisutnosti Pb i Ni. Mogu se ublažiti primjenom tanjeg plamena, ali se time smanjuje osjetljivost metode. Dodatkom 2%-tne otopine amonijeva klorida, NH_4Cl u otopinu uzorka i standarda maskira prisutnost Pb.

2.2.5. Priprema standarda Mn i parametri određivanja Mn

Standardna otopina Mn je pripremljena otapanjem 1,000 g Mn metala u minimalnom volumenu od (1:1) HNO_3 i destilirane vode, te razrijeđena do volumena od 1,000 L uz dodatak 1%-tne (v/v) HCl. Parametri određivanja su:

λ= 280,7 nm; slit= 0,2 nm; plamen – mješavina zraka i acetilena

lampa – šuplja katodna cijev (Mn- operate 30, max 35)

Mn signal je smanjen u prisutnosti Si. Ove se interferencije umanjuju dodatkom 2%-tne $CaCl_2$.

2.2.6. Priprema standarda Fe i parametri određivanja Fe

Standardna otopina Fe je pripremljena otapanjem 1,000 g granula Fe u 50,000 mL u 65%-tnoj HNO_3 te razrijeđena destiliranom vodom do volumena od 1,000 L. Parametri određivanja su:

λ= 248,2 nm; slit= 0,7 nm; plamen – mješavina zraka i acetilena

lampa – šuplja katodna cijev (Fe- operate 30, max 30)

Kod određivanja Fe uz prisutnost Co, Cu i Ni u uzorku, pojavljuje se redukcija u signalu. Ove interferencije jako ovise o jačini plamena i mogu se kontrolirati korištenjem tankog, vrućeg plamena. Si također umanjuje signal Fe i može se izbjeći dodatkom 0,2%-tnog kalcijeva klorida, $CaCl_2$.

2.2.7. Priprema standarda Cu i parametri određivanja Cu

Standardna otopina Cu je pripremljena otapanjem 1,000 g metala Cu u minimalnom volumenu od (1:1) HNO_3 i destilirane vode, te razrijeđena do volumena od 1,000 L uz dodatak 1%-tne (v/v) HNO_3. Parametri određivanja su:

λ= 327,4 nm; slit= 0,2 nm; plamen – mješavina zraka i acetilena

lampa – šuplja katodna cijev (Cu- operate 15, max 25)

2.2.8. Priprema standarda Zn i parametri određivanja Zn

Standardna otopina Zn je pripremljena otapanjem 0,500 g Zn metala u minimalnom volumenu od (1:1) HCl i destilirane vode, te razrijeđena do volumena od 1,000 L uz dodataka 1%-tne (v/v) HCl. Parametri određivanja su:

λ= 213,9 nm; slit= 0,2 nm; plamen – mješavina zraka i acetilena

lampa – šuplja katodna cijev (Zn- operate 15, max 20)

2.2.9. Priprema standarda As i parametri određivanja As

Standardna otopina As je pripremljena otapanjem 1,320 g arsenova (III) oksida, As_2O_3 u 25,000 mL 20%-tne otopine KOH. Neutralizirana je s 20%-tnom H_2SO_4 te razrijeđena s destiliranom vodom do volumena od 1,00 L. Parametri određivanja su:

λ= 193,7 nm; slit= 0,7 nm, plamen – redukcijski, mješavina zraka i acetilena

lampa – šuplja katodna cijev (multielement- operate 30, max 30)

2.2.10. Priprema standarda Hg i parametri određivanja Hg

Standardna otopina Hg je pripremljena otapanjem 1,080 g živinog (II) oksida, HgO, u minimalnom volumenu od (1:1) HCl i destilirane vode, te razrijeđena do volumena od 1,000 L. Parametri određivanja su:

λ= 253,7 nm; slit= 0,2 nm; plamen – redukcijski, mješavina zraka i acetilena

lampa – šuplja katodna cijev (Hg- operate 30, max 30)

Velike koncentracije Co se apsorbiraju prilikom određivanja Hg na valnoj duljini od 253,7 nm. Askorbinska kiselina ili neki drugi reducirajući agens može reducirati prisutni Hg u Hg(I) ili u elementarno stanje. To omogućava veću osjetljivost ovih oblika, nego Hg(II).

2.2.11. Priprema standarda Cd i parametri određivanja Cd

Standardna otopina Cd je pripremljena otapanjem 1,000 g Cd metala u minimalnom volumenu od (1:1) HCl i destilirane vode, te razrijeđena do volumena od 1,000 L. Parametri određivanja su:

λ= 326,1 nm; slit= 0,2 nm; plamen – mješavina zraka i acetilena

lampa – šuplja katodna cijev (Cd- operate 4, max 8)

Velike koncentracije Si ometaju signal Cd. Nalazi se često uz Pb, te niske koncentracije olova često upućuju i niske koncentracije Cd.

2.2.12. Priprema standarda Pb i parametri određivanja Pb

Standardna otopina Pb je pripremljena otapanjem 1,598 g olovnog nitrata, $Pb(NO_3)_2$ u 1%-tnoj HNO_3 te je razrijeđena s destiliranom vodom do volumena od 1,000 L. Parametri određivanja su:

λ= 405,8 nm; slit= 0,2 nm; plamen – mješavina zraka i acetilena

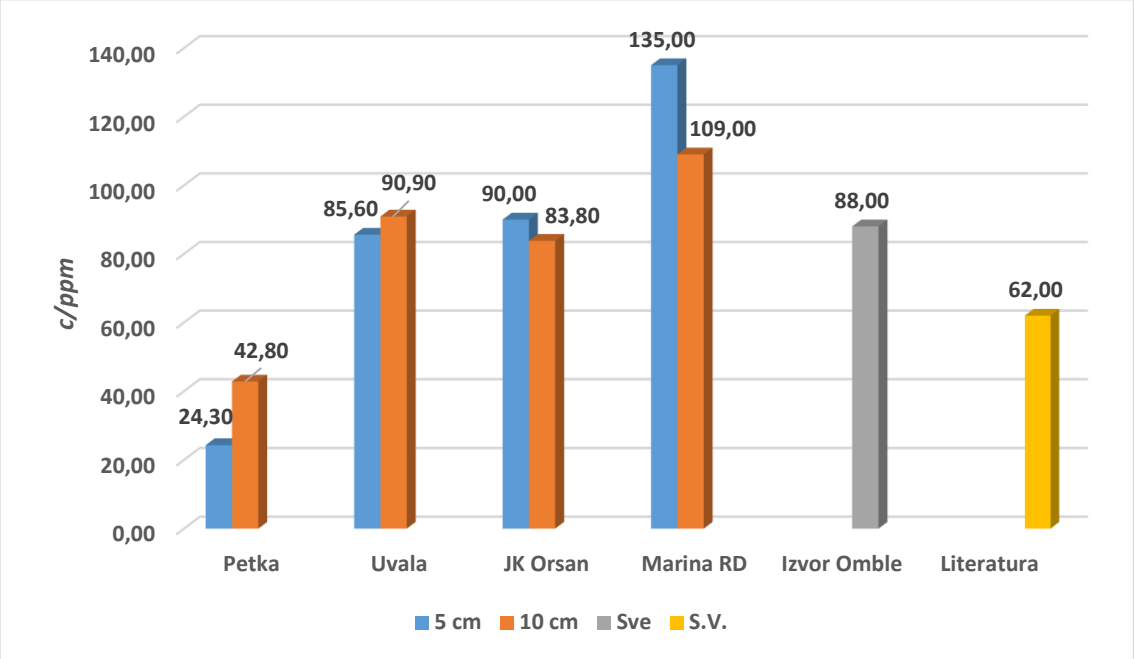
lampa – šuplja katodna cijev (Pb- operate 15, max 20)

Visoke koncentracije drugih elemenata mogu ometati signal Pb.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Cr

Koncentracija Cr (ppm) određena je u morskom sedimentu na pet ispitivanih lokacija metodom AAS te su grafički izražene srednje vrijednosti dobivene iz tri uzorka sedimenta. Kao referentna točka je korišten rezultat uzorka s Izvora rijeke Omble gdje su uzorci izvađeni s 5 cm i 10 cm dubine pomiješani u jedan referentni. Za usporedbu rezultata korišteni su literaturni podaci.[26]

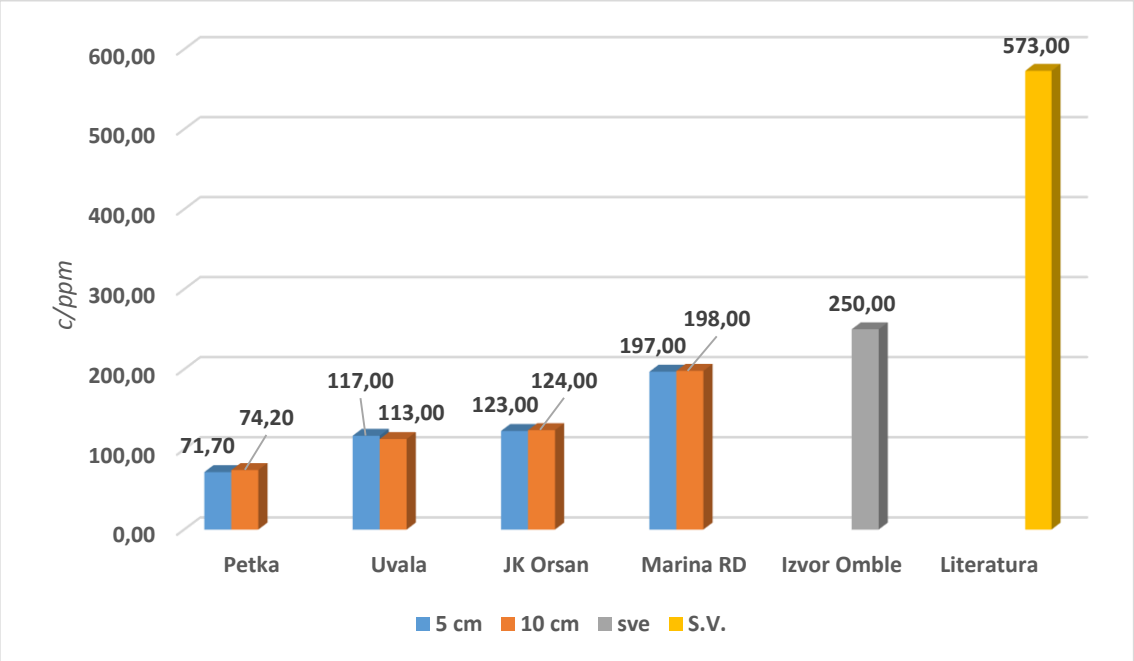


Slika 5. Rezultati određivanja Cr u morskom sedimentu

Koncentracija Cr u morskim sedimentima istraživanih područja se kretala od 24,30 ppm do 135,00 ppm za uzorke izvađene na dubini od 5,00 cm morskog sedimenta, te od 42,80 ppm do 109,00 ppm za uzorke na dubini od 10,00 cm morskog sedimenta. Kod istraživanih područja Petka i Uvala su rezultati dobiveni na dubini od 5,00 cm niži od onih dobivenih na dubini od 10,00 cm, vjerojatno zato što se radi o turističkim lokacijama s uređenim plažama, te s ograničenim pomorskim prometom. Veće koncentracije Cr u dubljim segmentima morskog sedimenta su vjerojatno rezultat prijašnje akumulacije uzrokovane slobodnijim pomorskim prometom. Kod istraživanih područja JK Orsan i Marina RD su rezultati s dubine od 5,00 cm ipak veći od rezultata s dubine od 10,00 cm jer se radi o aktivnim prometnim točkama s izgrađenom infrastrukturom za servisiranje

brodova i jedrilica. Referentni uzorak rijeke Omble se nalazi između najviših i najnižih izmjerenih koncentracija, što je i očekivano obzirom na veću akumulaciju Cr spojeva zbog slabije topljivosti. U usporedbi s literaturnim podacima (referenca [26]) rezultati istraživanih područja ne odstupaju značajno od rezultata s područja Kaštelanskog zaljeva, te se nalaze unutar maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK) propisanih Uredbom o standardu kakvoće vode (NN 73/2013).

3.2. Mn

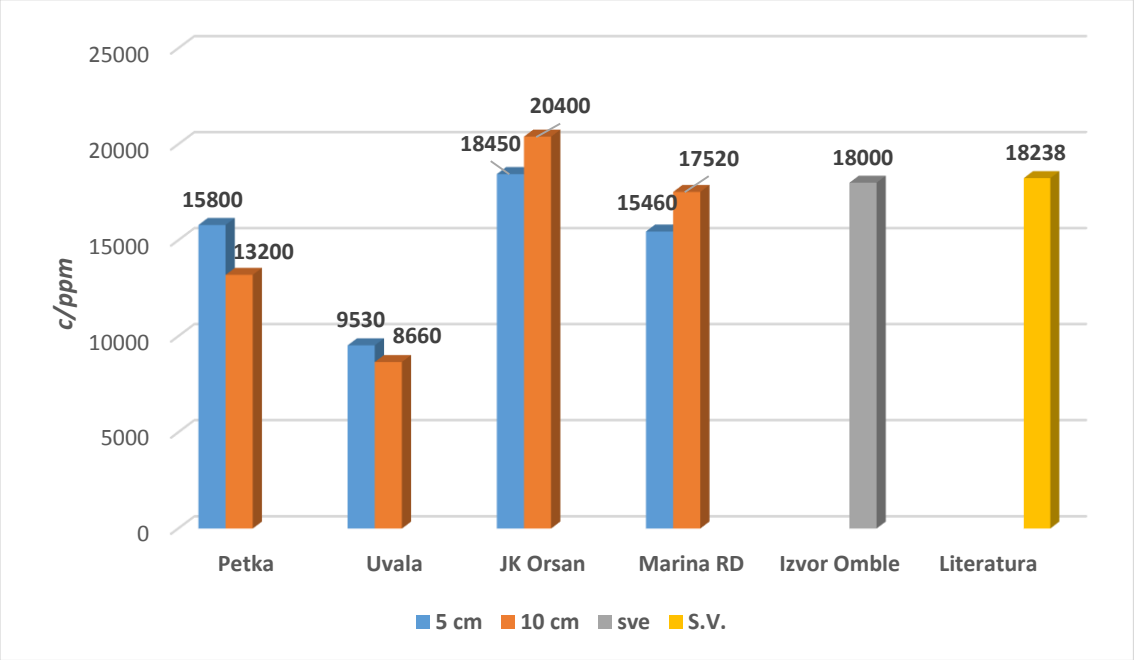


Slika 6. Rezultati određivanja Mn u morskom sedimentu

Koncentracija Mn u morskim sedimentima istraživanog područja se kretala od 71,70 ppm do 197,00 ppm za uzorke izvađene na dubini od 5,00 cm morskog sedimenta, dok za uzorke izvađene s dubine od 10,00 cm se kretala od 74,20 ppm do 198,00 ppm. Vrijednosti koncentracije Mn su gotovo jednake na ispitivanim dubinama, te postepeno rastu s porastom aktivnosti na ispitivanim lokacijama, kao što su kupališta na području Uvale do sportsko rekreativne namjene kod JK Orsan i Marine. Visoke koncentracije Mn su zabilježene kod referentne točke Omble, što je vjerojatno posljedica blizine izvora

odlagalištu Grabovica, te se ne mogu pripisati prirodnoj zastupljenosti. Unatoč tome, izmjerene koncentracije Mn i dalje ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

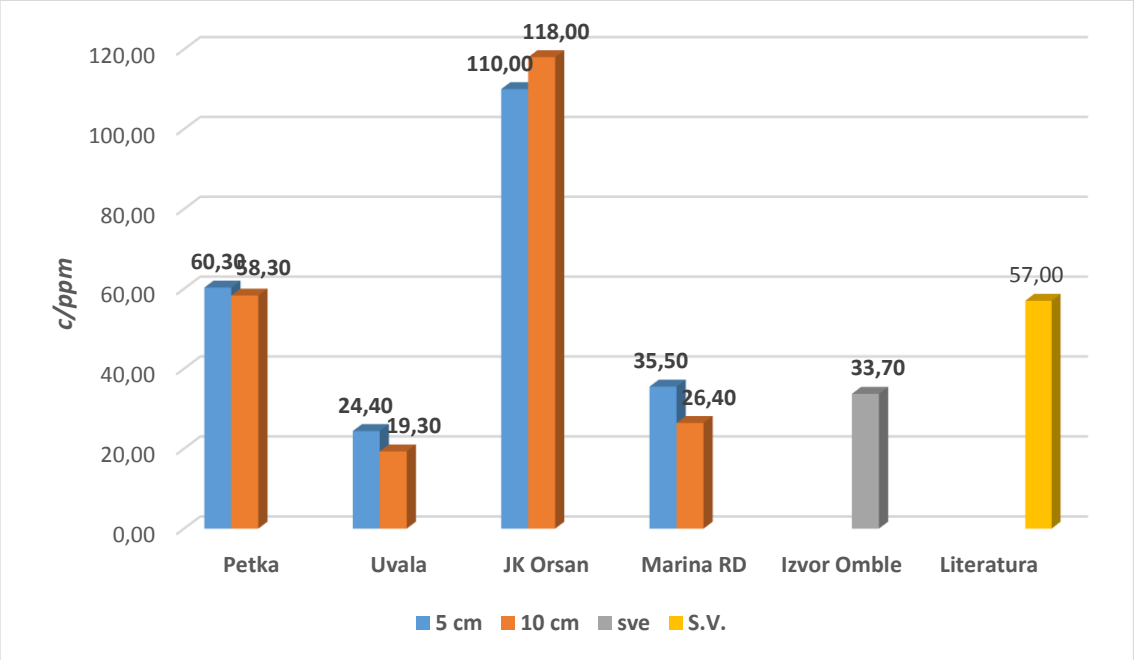
3.3. Fe



Slika 7. Rezultati određivanja Fe u morskom sedimentu

Koncentracija Fe u morskim sedimentima istraživanog područja se kretala od 9 530 ppm do 18 450 ppm za uzorke izvađene na dubini od 5,00 cm morskog sedimenta, dok za uzorke izvađene s dubine od 10,00 cm se kretala od 8 660 ppm do 20 400 ppm. Vrijednosti Fe su gotovo jednake na ispitivanim dubinama, te se prisutnost Fe pripisuje prirodnom i antropogenom djelovanju. Najmanje izmjerene koncentracije su kod ispitivanog područja Uvala, koje je novouređena, nasuta plaža zbog čega imamo manje koncentracije u površinskom sloju sedimenta. Obzirom na pregledanu literaturu, eksperimentalno dobiveni rezultati se nalaze unutar okvira literaturnih, te ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

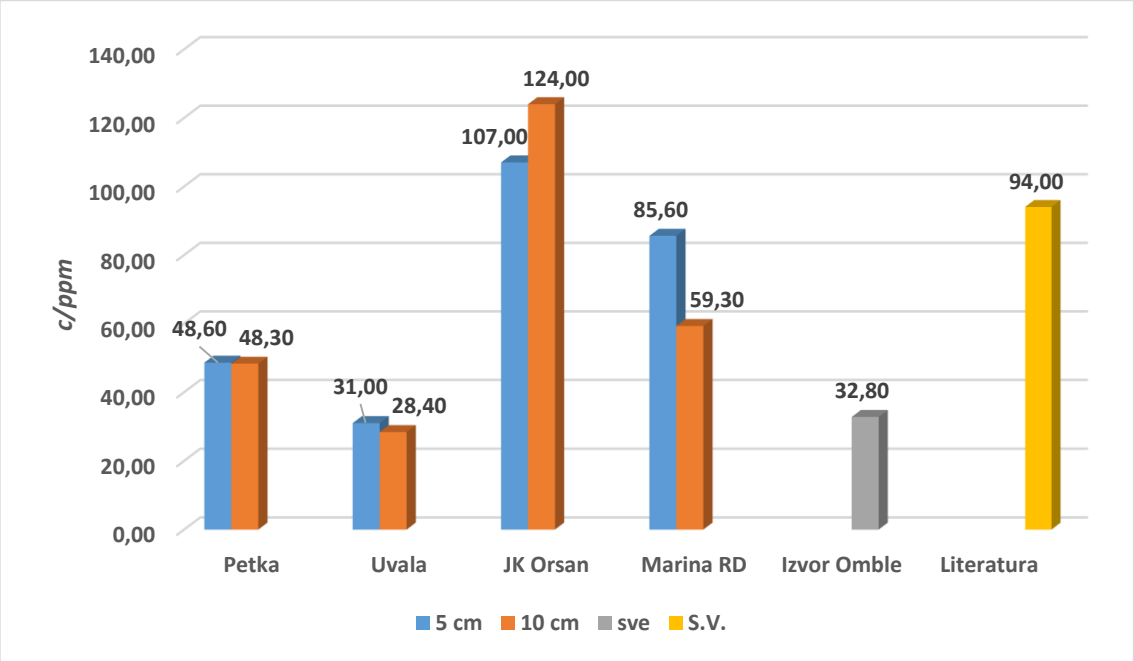
3.4. Cu



Slika 8. Rezultati određivanja Cu u morskom sedimentu

Koncentracija Cu u morskim sedimentima istraživanog područja se kretala od 24,40 ppm do 110,00 ppm za uzorke izvađene na dubini od 5,00 cm morskog sedimenta, dok za uzorke izvađene s dubine od 10,00 cm se kretala od 19,30 ppm do 118,00 ppm. Vrijednosti Cu se ne razlikuju značajno. Odudaraju rezultati kod ispitivane lokacije JK Orsan, vjerojatno jer se radi o aktivnom sportsko-rekreativnom području gdje se servisiraju jedrilice (pr. bojanje, moguća uporaba nedozvoljenih "antifouling" (protuobraštajnih) boja koje sadrže Cu). Lokacija se uz to nalazi zavučeno u valu, gdje morske struje slabije utječu na prirodnu cirkulaciju mora te na transport čestica sedimenta, stoga dolazi do izraženije akumulacije Cu. Obzirom na pregledanu literaturu, eksperimentalno dobiveni rezultati se nalaze unutar okvira literaturnih, te ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

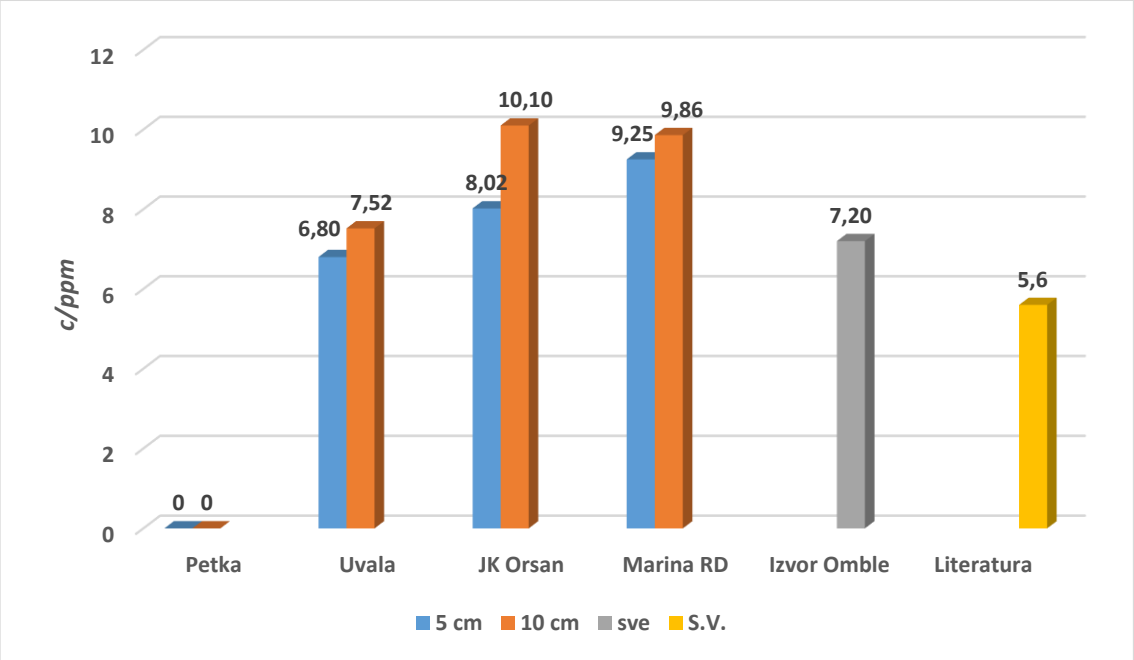
3.5. Zn



Slika 9. Rezultati određivanja Zn u morskom sedimentu

Vrijednosti Zn u morskim sedimentima istraživanog područja se kretala od 31,00 ppm do 107,00 ppm za uzorke izvađene na dubini od 5,00 cm morskog sedimenta, dok za uzorke izvađene s dubine od 10,00 cm se kretala od 28,40 ppm do 124,00 ppm. Sličan trend je bio prisutan kod Cu, te se dobivene vrijednosti mogu obrazložiti jednakim tvrdnjama. Vrijednosti dobivene za referentnu točku Omblu su zanemarivo iznad izmjerenog minimuma (Uvala). U poredbi s literaturnim podacima (referenca [26]) eksperimentalno dobiveni rezultati su prihvatljivi, te ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

3.6. As

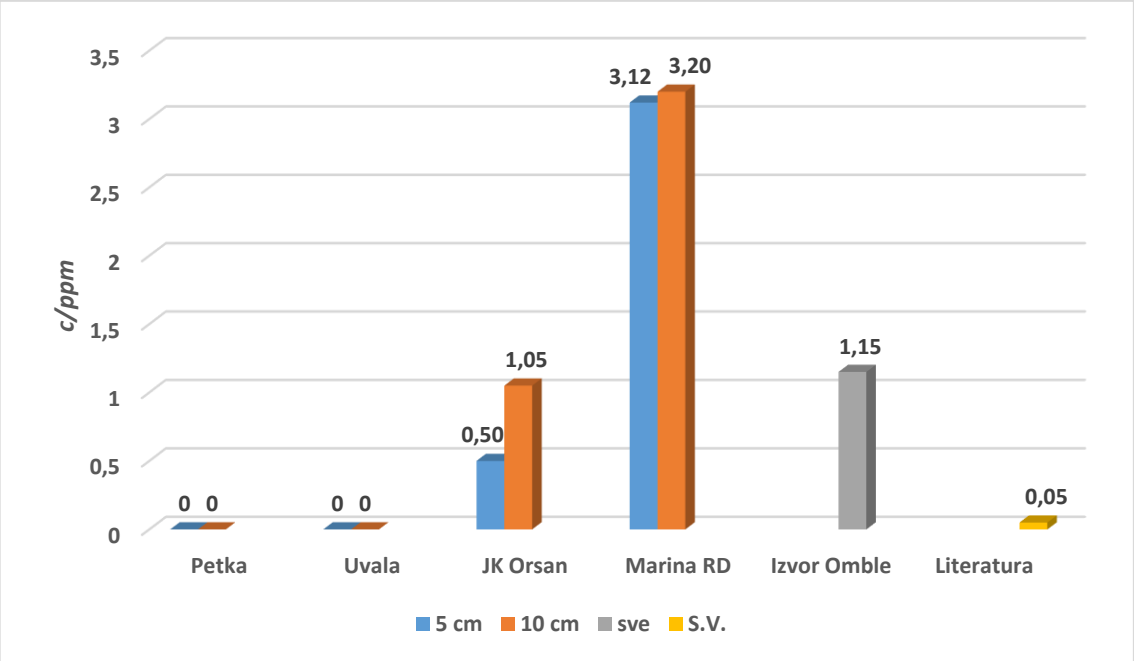


Slika 10. Rezultati određivanja As u morskom sedimentu

Vrijednosti As u morskim sedimentima istraživanog područja se kretala od <0,20 ppm, što je donja granica osjetljivosti postupka, do 9,25 ppm za uzorke izvađene na dubini od 5,00 cm morskog sedimenta, dok za uzorke izvađene s dubine od 10,00 cm se kreću od <0,20 ppm do 10,10 ppm. Kod ispitivanog područja Petka su koncentracije As bile ispod donje granice osjetljivosti metode, što je očekivano obzirom da se radi o zaštićenoj park-šumi, a područje samo po sebi ne sadrži minerale As u tlu. Na ostalim se ispitivanim područjima dokazala prisutnost As, koji se može obrazložiti antropogenim utjecajem (neizbježna onečišćenja zbog velikog broja posjetitelja, kao i otpad s plovila), kao i kod rijeke Omble, ali se nalaze ispod MDK, te ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

3.7. Hg

Za usporedbu rezultata Hg su korišteni podaci. [27]



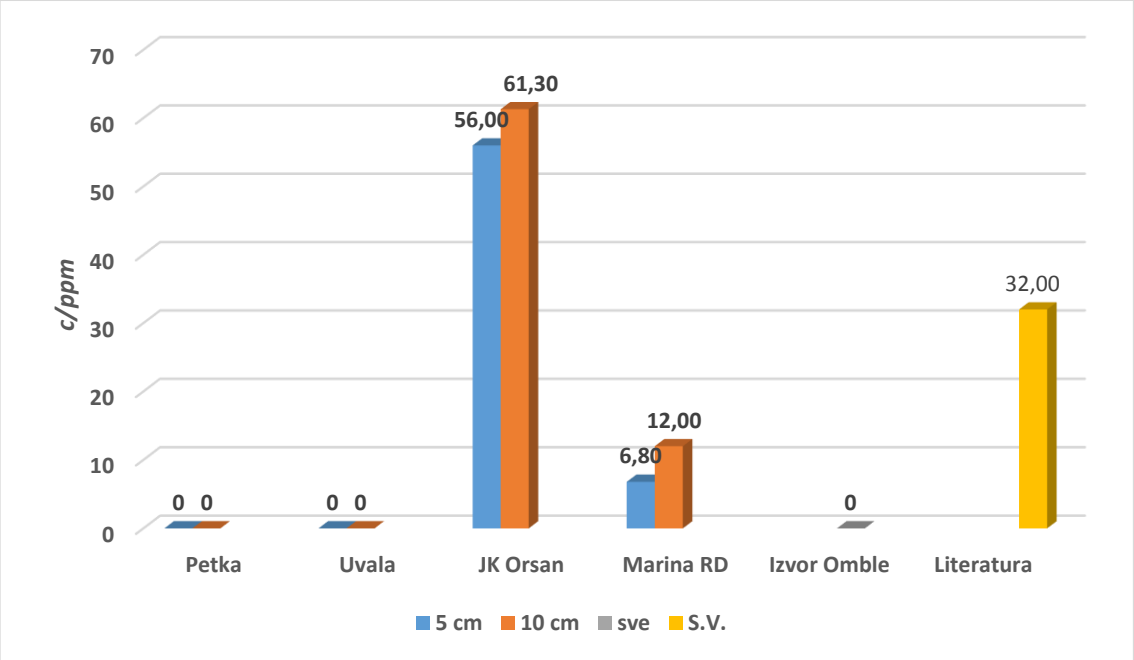
Slika 11. Rezultati određivanja Hg u morskom sedimentu

Vrijednosti Hg u morskim sedimentima istraživanog područja se kretala od <0,10 ppm, što je donja granica osjetljivosti postupka, do 3,12ppm za uzorke izvađene na dubini od 5,00 cm morskog sedimenta, dok za uzorke izvađene s dubine od 10,00 cm se kretala od <0,10 ppm do 3,20 ppm. Kod ispitivanih područja Petka i Uvala su koncentracije žive bile ispod donje granice osjetljivosti metode, a kod JK Orsan i Marine su se ipak mogle odrediti. Prisutnost Hg se pripisuje antropogenom učinku, s tim da se veće koncentracije kod ispitivanog područja Marina jednim dijelom mogu objasniti zbog većeg kapaciteta ljudi i plovila što može zaprimiti. Vrijednosti referentnog uzorka rijeke Omble su se pokazale također nižim od vrijednosti Marine. Izmjerene koncentracije se nalaze ispod gornje granice MDK, te ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

3.8. Cd

Koncentracija Cd izmjerena u morskim sedimentima istraživanih područja, kao i u literaturnim podatcima, se nalazi ispod donje granice osjetljivosti metode (< 0,5 ppm) stoga rezultati nisu ni prikazani.

3.9. Pb



Slika 12. Rezultati određivanja Pb u morskom sedimentu

Koncentracija Pb u morskim sedimentima istraživanog područja se kretala od < 4,00 ppm, što je donja granica osjetljivosti postupka, do 56,00 ppm za uzorke izvađene na dubini od 5,00 cm morskog sedimenta, dok za uzorke izvađene s dubine od 10,00 cm se kretala od < 4,00 ppm do 61,30 ppm. Kod ispitivanih područja Petka i Uvala su koncentracije Pb bile ispod donje granice osjetljivosti metode, kao i kod referentnog uzorka s izvora rijeke Omble. Dokazana je prisutnost jedino kod lokacija JK Orsan i Marina, gdje kod JK Orsan imamo gotovo 5 puta veću koncentraciju Pb prisutnu u sedimentu, nego kod Marine. Jednako kao kod Cu i Zn, veće vrijednosti su zbog slabe otvorenosti lokacije vanjskim morskim utjecajima, te zbog servisnog dijela gdje se moguće koriste boje koje u sebi sadrže Pb, dok je Marina jedna od ekološki najaktivnijih lokacija, priznato od strane Europe. Sve izmjerene koncentracije Pb se nalaze unutar MDK propisanih Uredbom o standardu kakvoće vode (NN 73/2013), te ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

4. ZAKLJUČAK

- Metoda plamene AAS s mješavinom komprimiranoga zraka i acetilena, metoda plamene AAS redukcijom do elemenata te metoda plamene AAS s "lađicama" su se pokazale dovoljno osjetljivim za određivanje devet ekotoksičnih metala u morskom sedimentu Dubrovačkog akvatorija
- Dokazana je prisutnost svih elemenata u morskom sedimentu, izuzev Cd čija se prisutnost u morskom sedimentu nalazila ispod donje granice osjetljivosti metode
- Najniže koncentracije metala su zabilježene na područjima Petke i Uvale, koje su turističke lokacije s uređenim kupalištima
- Najviše koncentracije metala su zabilježene na području JK Orsan koji sadrži infrastrukturu predviđenu za servisiranje i remont plovila, te ima ustaljeni pomorski promet
- Srednje vrijednosti metala su zabilježene na području Marine RD, koja sadrži ugostiteljsku infrastrukturu, ali ne i servisni odjel
- Sve izmjerene koncentracije metala se nalaze unutar dozvoljenih granica, te ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje

5. LITERATURA

[1] Cuculić, P. Kružić, Ž. Kwokal, M. Mlakar, J. Obhođaš, D. Omanović, I. Pižeta, *Elaborat stanja okoliša na području bivše Tvornice elektroda i ferolegura u Šibeniku (TEF)*, Institut "Ruđer Bošković", Zagreb, **2011**, str. 1-6

[2] I. Filipović, S. Lipanović: *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, **1985**

[3] https://hr.wikipedia.org/wiki/Krom

[4] http://www.dietpharm.hr/krom-i9

[5] D. G. Barceloux, Nickel, *Clin. Toxicol.*, **1999**, *37*, 2.

[6] http://veterina.com.hr/?p=40074#Toksicnost

[7] https://hr.wikipedia.org/wiki/Mangan

[8] https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%BDeljezo

[9] http://www.centarzdravlja.hr/zdrav-zivot/zdravlje-opcenito/tamna-strana-zeljeza-zasto-je-previse-zeljeza-stetno/?refresh=true

[10] https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element)

[11] https://www.bosnjackooko.com/index.php?option=com_content&view=article&id=1639:novosti-i-savjeti-iz-medicine&catid=25:novosti-i-savjeti-iz-medicine&Itemid1.=58

[12] https://hr.wikipedia.org/wiki/Cink

[13] http://www.adiva.hr/nedostatak-cinka-i-selena-moze-uzrokovati-niz-fizioloskih-promjena.aspx

[14] https://hr.wikipedia.org/wiki/Arsen

[15] https://www.scribd.com/doc/305395523/toksicnost-arsena

[16] https://hr.wikipedia.org/wiki/Kadmij

[17] http://www.vasdoktor.com/medicina-rada/1361-kadmij

[18] Vallee, B. L., Ulmer, *A. Rev. Biochem.*, **1972,** *41*, 91

[19] https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%BDiva

[20] https://hrcak.srce.hr/67035

[21] https://hr.wikipedia.org/wiki/Olovo_(element)

[22] Skupina autora, *Opća enciklopedija,* Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, **1981**

[23] J-C. Yoo, C-D. Lee, J-S. Yang, K. Baek, *Chem. Eng. J.*, **2013,** *228*, 3

[24] Skoog, West, Holler: *Osnove analitičke kemije,* Školska knjiga, Zagreb, **1999**, 494-601

[25] Doc. Dr. sc. M. Buljac: *PROSTORNA I VREMENSKA RASPODJELA ANTROPOGENIH ELEMENATA U SEDIMENTU KAŠTELANSKOG ZALJEVA,* doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, KTF, Split, 2012, 169

[26] I. Lovrenčić Mikelić, V. Oreščanin, D. Barišić, *J. Geochem. Explor.***, 2013**, *128*, 1

[27] M. Mali, M. M. Dell'Anna, P. Mastrorilli, L. Damiani, A. Ferruccio Piccinni, *Mar. Pollut. Bull.*, **2016**, *4*, 4