

## Ekotoksični metali u vodenim sustavima, morskim organizmima i tlu NP Mljet

Vlado CUCULIĆ, Neven CUKROV, Željko KWOKAL i Marina MLAKAR

Laboratorij za fizičku kemiju tragova, Zavod za istraživanje mora i okoliša,  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb

cuculic@irb.hr

Prvi su put u sustavnim istraživanjima od 2005. do 2010. elektrokemijskim metodama izmjereni i interpretirani tragovi ekotoksičnih metala Cd, Pb, Cu i Zn u morskoj vodi, sedimentima, školjkašima i tlu na području NP Mljet.

Referentni uzorci morske vode uzeti nedaleko od južne obale NP Mljet imali su vrlo niske koncentracije ekotoksičnih metala, karakteristične za čista područja hrvatskoga dijela Jadrana. Povišene koncentracije tragova metala nađene su u vodenim stupcima morskih jezera Malo i Veliko jezero. Povišene koncentracije Cd, Pb i Zn u Malom jezeru vjerojatno su posljedica prirodnih procesa, tj. donosa otopljenih metala povremenim dotocima svježe vode (vruljama) te ispiranjem okolnih stijena i tla. U Velikom jezeru antropogeni utjecaj uočen je u toplijim mjesecima, vjerojatno kao posljedica pojačanih turističkih i poljoprivrednih aktivnosti, ponajprije u povišenim koncentracijama Cu i Zn. Povišene koncentracije Cd u nekim uzorcima mekog tkiva školjkaša iz Malog jezera u odnosu na koncentracije s drugih postaja logična su posljedica povišenih koncentracija tog elementa u vodenom stupcu Malog jezera.

U uzorcima tla pokraj anhialine jame Bjeajke zabilježene su povišene koncentracije Cd u odnosu na uzorke s drugih lokacija te su vjerojatno povezane s visokim koncentracijama Cd u vodi i sedimentu jame. Povišene koncentracije Cu i Zn u uzorku tla u naselju Soline vjerojatno su posljedica antropogenog utjecaja, tj. poljoprivrednih aktivnosti i turizma.

**Ključne riječi:** Ekotoksični metali u vodenim sustavima, morskim organizmima i tlu, NP Mljet

V. CUCULIĆ, N. CUKROV, Ž. KWOKAL and M. MLAKAR: **Ecotoxic Metals in the Aquatic Systems, Marine Organisms and Soils of Mljet National Park**. Proceedings of the Symposium Branimir Gušić Days, Mljet 2010, pp. 293–303.

For the first time, traces of ecotoxic metals (Cd, Pb, Cu and Zn) in seawater, sediments, bivalves and soil from Mljet National Park were electrochemically measured and interpreted during a systematic survey (2005–2010). Referential seawater samples taken in the vicinity of Mljet National Park showed very low ecotoxic metal concentrations, which is characteristic for pristine areas of the Croatian Adriatic Sea. Elevated metal concentrations were found in the water columns of Malo Jezero and Veliko Jezero marine lakes. Natural processes, such as the input of dissolved metals by fresh karstic spring water generated by flooding and weathering of surrounding rocks and soil, are responsible for the naturally elevated Cd, Pb and Zn concentrations in Malo Jezero. Elevated concentrations of Cu and Zn during the warm season indicate the probable anthropogenic influence in Veliko Jezero as a result of intensified tourism and agriculture activities. Higher Cd concentrations in some samples of bivalve soft tissue from Malo Jezero compared to those from other locations resulted from elevated Cd concentration in the Malo Jezero water column. Soil samples taken near the Bjeajka anchialine cave showed that the elevated Cd concentrations than those from other sampling sites is likely associated with high Cd concentrations in the water column and sediments in the cave. Concentrations of Cu and Zn in the soil at the settlement Soline were elevated compared to others due to anthropogenic influences, i.e. agriculture and tourism.

**Key words:** Ecotoxic metals in aquatic systems, marine organism and soils of Mljet National Park

## UVOD INTRODUCTION

Rezultati opisani u ovom radu nastali su iz višegodišnjeg (2005.–2010.) terenskog i laboratorijskog istraživanja u sklopu projektne suradnje s Javnom ustanovom NP Mljet. Do početka naših istraživanja nisu objavljeni bilo kakvi rezultati o mjerenju koncentracija ekotoksičnih metala (Cd, Pb, Cu, Zn) na području NP Mljet, iako su se tamo istraživali brojni drugi pokazatelji (Durbešić i Benović, 1995).

Metali u vodenom okolišu uvijek su prirodno prisutni, a njihova koncentracija regulirana je prirodnim procesima trošenja stijena i tla. Unos metala u vodeni okoliš odvija se putem slivnih voda (ispiranjem) te zrakom (čestice). Prirodne koncentracije metala jako ovise o području, odnosno sastavu stijena i tla. Stoga se za svako karakteristično područje prirodna razina tragova metala određuje pojedinačno i važeća je za date uvjete. Raspon prirodnih koncentracija tragova metala (»background level«) kreće se od nekoliko mikrograma do manje od 1 nanograma po litri. Treba imati na umu da su tragovi metala uvijek prirodno prisutni, a vrlo je važno naglasiti da nisu (bio)razgradivi (za razliku od organske tvari), nego samo prelaze iz jednog oblika u

drugi, tj. iz žive tvari u neživu i obrnuto. Važnost praćenja (monitoringa) tragova metala u prirodnim sustavima jest u mogućnosti uočavanja povećanja njihove koncentracije kao posljedice ljudske aktivnosti odnosno zagađenja / onečišćenja. Upravo određivanje »nulto« stanja ima ključnu važnost u tom procesu praćenja stanja kvalitete vodenog okoliša s obzirom na tragove metala. Zagađenje ekotoksičnim metalima zbog ljudskih aktivnosti ozbiljan je ekološki problem jer je jedan od putova uklanjanja tih metala iz vode ugradnja (bioakumulacija) u jestive organizme, što na kraju ugrožava i čovjeka. Tragovi metala adsorbirani na čestice unutar vodene faze talože se na dno, što ima za posljedicu znatno povećanje njihove koncentracije u sedimentima. Pod određenim fizičko-kemijskim uvjetima, tragovi metala unutar sedimenta mogu prijeći u vodenu fazu te time uzrokovati sekundarno zagađenje. Tragovi metala u prirodnim vodama raspodijeljeni su na otopljene oblike te koloidne i suspendirane oblike. Odnos navedenih oblika ovisi o prirodi metala, ali i o sastavu vode. Prema tome, potencijalna toksičnost metala te mogućnost njegova uklanjanja iz vodenoga stupca ovisit će o kemijskim vrstama i oblicima metala.

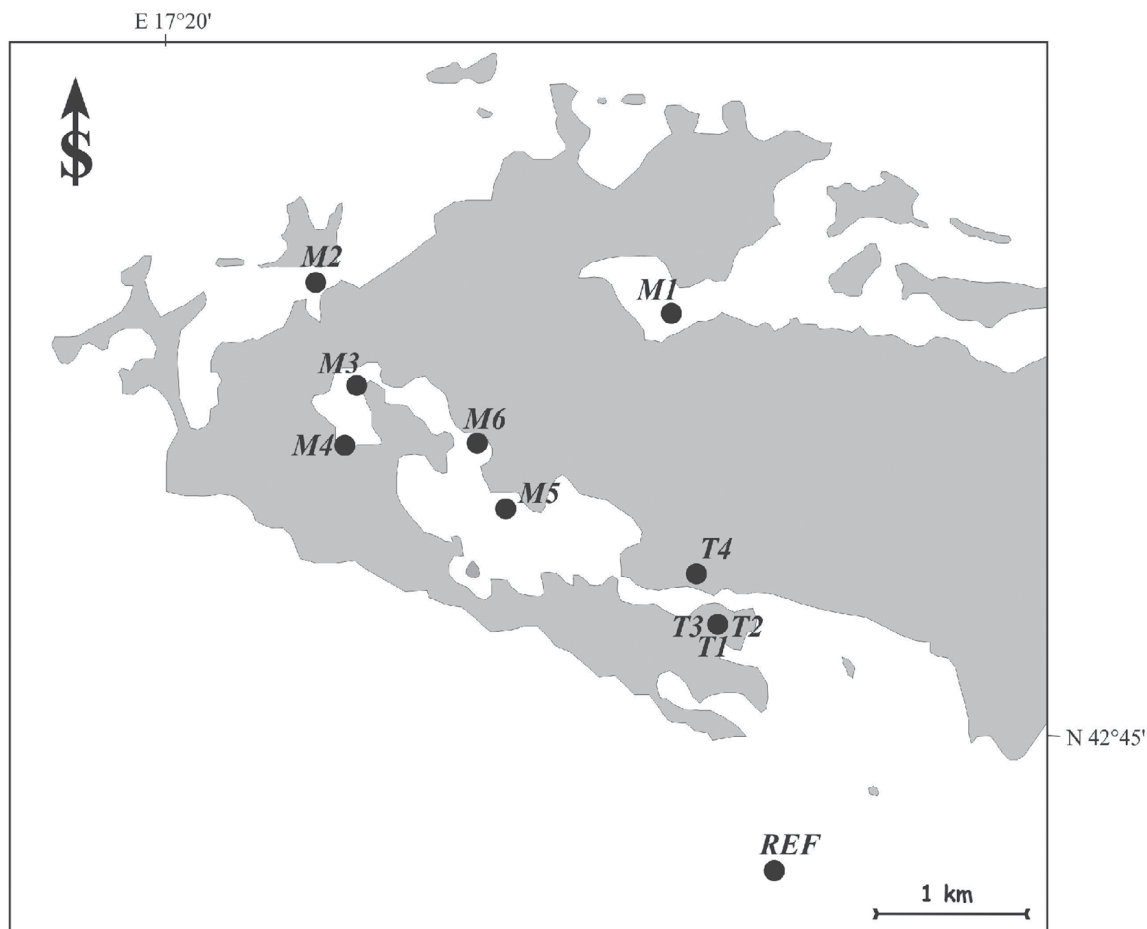
Cilj istraživanja bio je izmjeriti koncentracije ukupnih i otopljenih ekotoksičnih metala (Cd, Pb, Cu i Zn) u morskoj vodi, sedimentu, bioti i tlu, a time odrediti početno, »nulto« stanje tragova metala te pratiti promjene, tj. utvrditi mogući antropogeni utjecaj na području NP Mljet.

## EKSPERIMENTALNI DIO

### EXPERIMENTAL PART

Uzorkovanje morske vode i sedimenta za analizu tragova metala (Cd, Pb, Cu i Zn) obavljeno je ručno s plovila i autonomnim ronjenjem (Kniewald et al., 1987). Uzorke sedimenata autonomni ronionci uzimali su ručno plastičnim »korerima« domaće izrade. Prije mjerenja koncentracije ukupnih metala, sedimenti su mokro prosijani da bi se izdvojila frakcija  $<63 \mu\text{m}$ , a zatim su uzorci sedimenta sušeni i potom zapakirani u polietilenske vrećice do početka razaranja. Osušeni uzorci sedimenta pripremili su se za mjerenje prema opisanoj proceduri (Martinčić et al., 1989). Školjkaši (bijela dagnja – *Modiolus barbatus*, kamenica – *Ostrea edulis*, dagnja – *Mytilus galloprovincialis*, kunjka – *Arca noae*) neposredno su nakon uzorkovanja čuvani u frižideru te su uzeti uzorci tkiva koji su potom zamrznuti. Svaki je uzorak izvagan, a potom je pripremljen za analizu prema opisanom protokolu (Martinčić et al., 1987). Uzorci tla uzimani su ručno u plastične posudice. Prije analize ukupnih metala, uzorci su tla osušeni na sobnoj temperaturi. Čestice veće od 2 mm odstranjene su iz uzoraka. Osušeni uzorci tla pripremljeni su za analizu prema opisanoj proceduri (Martinčić et al., 1987).

Koncentracije ukupnog metala određivane su u nefiltriranim uzorcima morske vode, a koncentracije otopljenog metala mjerile su se u filtriranim uzorcima (dio koji je prošao kroz  $0,45 \mu\text{m}$  membranski filter pod tlakom čistog dušika). Koncentracije tragova ekotoksičnih metala u svim uzorcima određivane su tehnikom diferencijalne



**Slika 1.** Područje rada u NP Mljet s postajama uzorkovanja  
**Figure 1.** Mljet National Park study area with sampling locations

pulsne voltametrije s anodnim otapanjem (Bard and Faulkner, 2001; Branica, 1990; Branica et al., 1987). Mjerenje je izvedeno s Eco Chemie AUTOLAB 12 potencijostatom / galvanostatom (Utrecht, Nizozemska) uparenim s troelektrodnim sustavom Metrohm 663 VA STAND (Herissau, Švicarska). Granica određivanja u uzorcima morske vode bila je od 1 do 10 ng L<sup>-1</sup>, ovisno o metalu (Cuculić et al., 2009). Slanost je određivana Atago refraktometrom S-10E (Tokio, Japan). pH i redox potencijali mjereni su Mettler Toledom MP120, a koncentracije otopljenoga kisika mjerene su uređajem MO128 (Schwerzenbach, Švicarska). Temperatura je mjerena *in situ* živinim termometrom uronjenim u vodu 5 minuta. Koordinate mjesta uzorkovanja (slika 1.) određene su GPS uređajem, model Garmin GPSMap 72 (Kansas City, SAD) s točnošću od ± 5 m, a dubine uzorkovanja određene su Uwatec Aladin Pro računalom (Henggart, Švicarska) s točnošću od ±5 cm.

## REZULTATI I RASPRAVA

### RESULTS AND DISCUSSION

#### Fizikalno-kemijski pokazatelji

Izmjerene temperature vode u oba morska jezera pokazuju uobičajene sezonske promjene na koje utječu temperatura zraka i relativno male dimenzije tih vodenih tijela. Najviša temperatura (27 °C) zabilježena je na površini Malog jezera u srpnju 2005. U lipnju 2006. termoklina u Velikom jezeru zabilježena je na 10 m (20 °C), a u rujnu iste godine bila je na 14 m (24 °C). Temperatura kroz cijeli vodeni stupac Velikog jezera u siječnju 2008. bila je 11 °C, što pokazuje potpunu izmiješanost vode. Promjene temperature vode u Malom jezeru puno su brže u odnosu na promjene u Velikom jezeru radi manjeg volumena vode. U lipnju 2006. termoklina u Malom jezeru zabilježena je već na 6 m (21,5 °C), a u rujnu je bila na 10 m (24 °C). U siječnju 2008. temperature su u vodenom stupcu Malog jezera bile nešto niže (9,2–10,5 °C) od temperature u Velikom jezeru zbog bržeg hlađenja manjeg volumena vode.

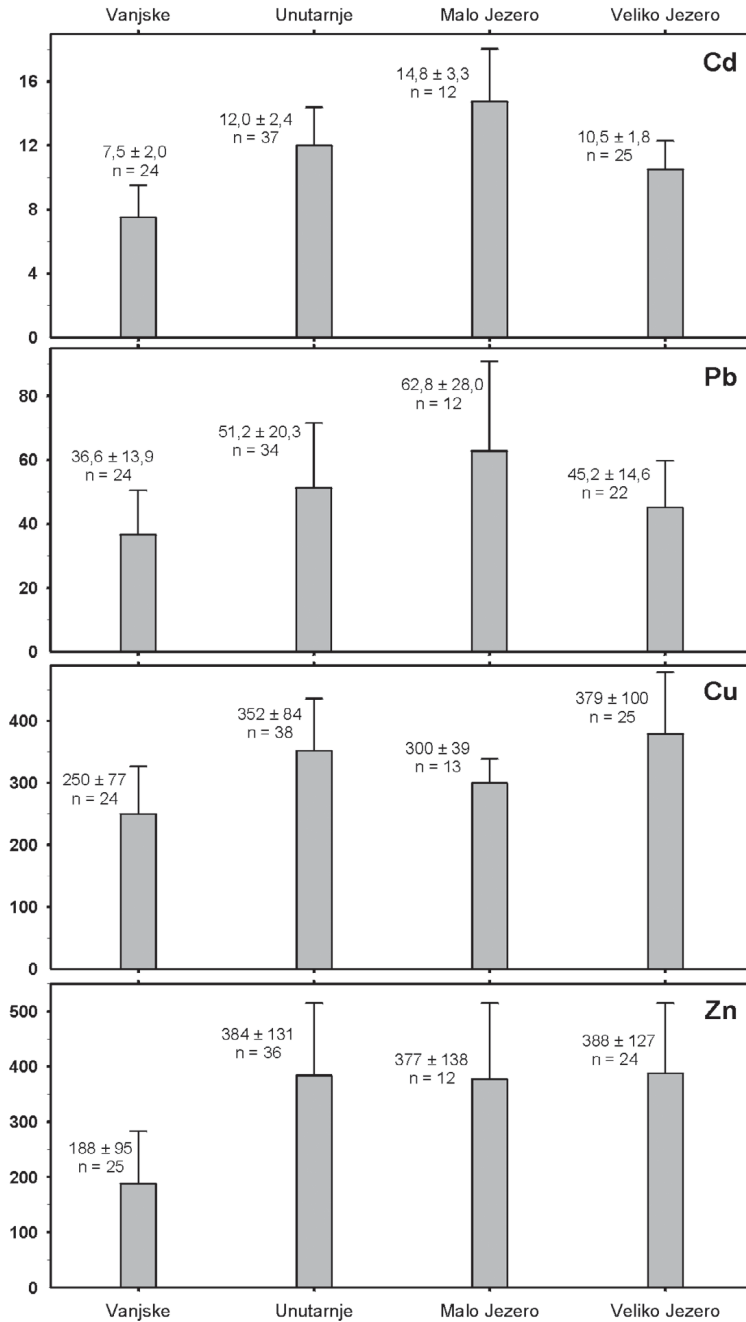
Od veljače 2005. do siječnja 2008. nije zabilježena pojava anoksije i hipoksije ni u jednom jezeru, niti na ostalim postajama uzorkovanja. Najniža koncentracija otopljenoga kisika od 4,5 mg L<sup>-1</sup> zabilježena je u Malom jezeru na 25 m dubine (rujan 2006.), a najviša (11,5 mg L<sup>-1</sup>, površinski sloj) također u Malom jezeru u siječnju 2008.

Za cijelo vrijeme uzorkovanja nije zabilježena haloklina, tj. slanost je u oba jezera u cijelom vodenom stupcu bila je gotovo stalna (~ 38). Iznimno, izmjeren je slanost 36 u lipnju 2006. na površini Malog jezera, što je bila posljedica nekoliko dana obilnih kiša prije uzorkovanja.

#### Ekotoksični metali

Na slici 2. prikazane su srednje vrijednosti svih izmjerenih koncentracija ukupnog Cd, Pb, Cu i Zn iz uzoraka površinske morske vode NP Mljet uzorkovanih od veljače 2005. do siječnja 2008.

Vanjske postaje za uzorkovanje bile su: REF (referentna postaja – prema otvorenom moru), M1 (Polače) i M2 (Pomena), a unutarnje postaje: M3 (Malo jezero), M4 (vrulja u Malom jezeru), M5 (Veliko jezero) i M6 (Babine Kuće). Cd i Pb koncentracije bile su najviše u najizoliranijem i malom vodenom tijelu, u Malom jezeru, koje nije znatnije antropogeno opterećeno ekotoksičnim metalima u vodenom stupcu. Srednja koncentracija kadmija i olova u površinskoj morskoj vodi Malog jezera za ~ 50 % viša je od koncentracije izmjerene u Velikom jezeru (slika 2.), koje je znatno veće i bliže otvorenom moru. Stijene u NP Mljet (i na cijelom otoku) izgrađene od vapnenca i dolomita (Durbešić i Benović, 1995; Govorčin et al., 2001). Dolomiti mogu imati visoke koncentracije Zn, Pb i pogotovo Cd (Martinez et al., 2002, McBride et al., 2005). Koncentracije kadmija i olova izmjerene na postaji M4 (vrulja) bitno su više nego na postajama izvan Malog jezera (slika 3.) i pokazuju znatan donos ta dva metala u Malo jezero. Stoga, povišene vrijednosti Cd, Pb i Zn u vodenom stupcu Malog jezera vjerojatno su posljedica prirodnih procesa donosa otopljenog metala



**Slika 2.** Srednje vrijednosti koncentracija ukupnih Cd, Pb, Cu i Zn sa standardnim devijacijama u površinskoj morskoj vodi. Vanjske postaje uzorkovanja – REF, M1 i M2; Unutarnje postaje uzorkovanja – M3, M4, M5 i M6; n – broje uzoraka

**Figure 2.** Mean values of total Cd, Pb, Cu and Zn concentrations with standard deviations in surface seawater. External sampling sites – REF, M1 and M2; Internal sampling sites – M3, M4, M5 and M6; n – number of samples

**Tablica 1.** Sezonske koncentracije ( $\text{ng L}^{-1}$ ) otopljenih (Ot) i ukupnih (Uk) Pb, Zn, Cd i Cu sa standardnim devijacijama i omjeri otopljenih i ukupnih koncentracija (Ot/Uk) u površinskoj morskoj vodi.

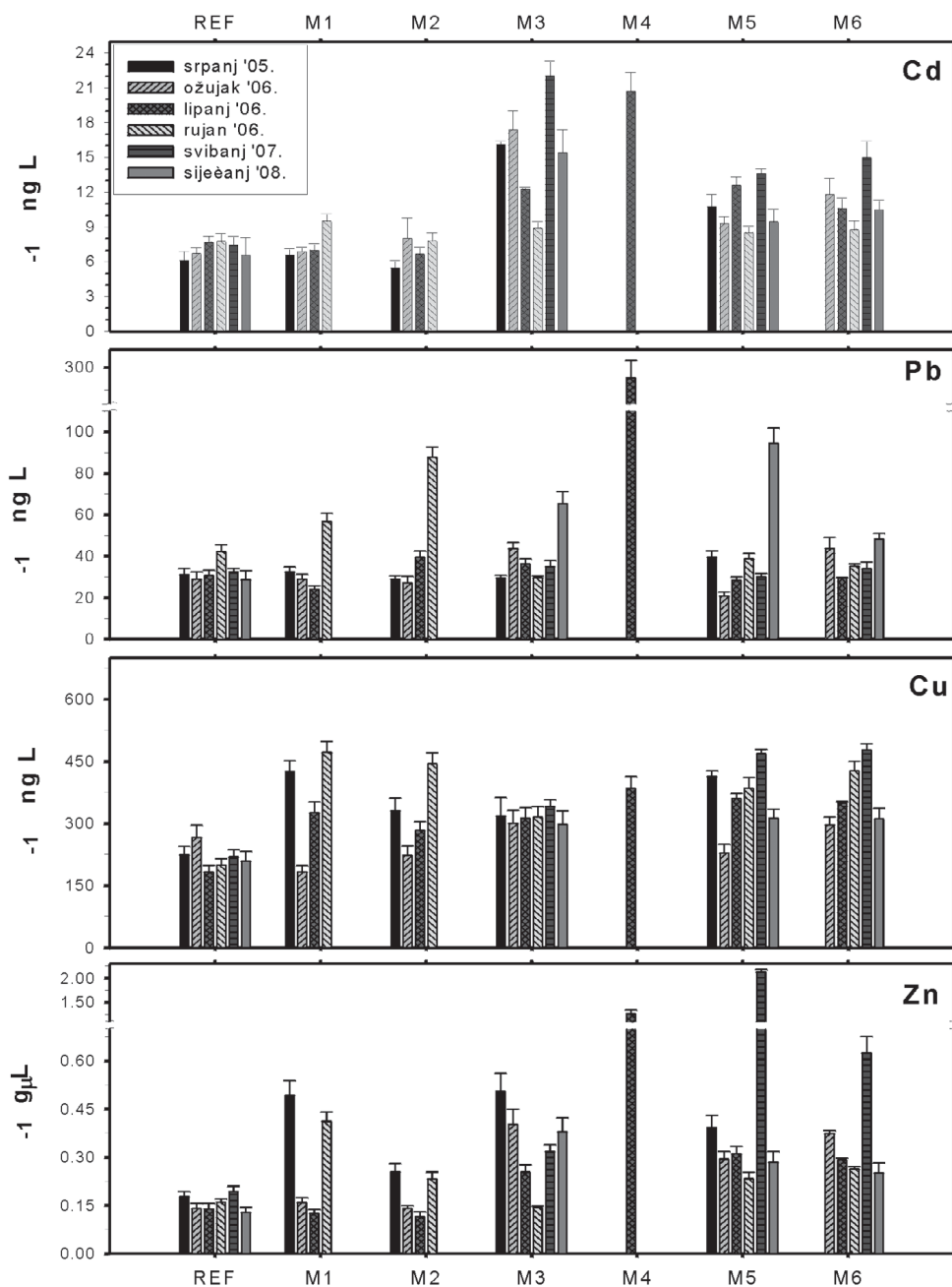
**Table 1.** Seasonal concentrations ( $\text{ng L}^{-1}$ ) of dissolved (Ot) and total (Uk) Pb, Zn, Cd and Cu with standard deviations and dissolved vs. total concentration ratios (Ot/Uk) in surface seawater.

		REF				M3				M4		M5	
		travanj '06.	lipanj '06.	svibanj '07.	siječanj '08.	ožujak '06.	lipanj '06.	svibanj '07.	siječanj '08.	lipanj '06.	ožujak '06.	lipanj '06.	svibanj '07.
Pb	Ot	22,8±4,5	27,5±2,7	26,7±2,2	18,5±1,6	22,8±1,5	25,4±2,0	14,6±1,3	28,0±3,7	55,2±4,4	15,5±1,0	19,4±1,6	21,7±1,4
	Uk	28,9±3,6	30,8±2,5	32,6±1,7	28,7±4,4	43,6±3,1	36,4±2,3	35,0±2,9	65,5±5,7	289±19	20,8±2,0	28,5±1,7	30,2±1,6
	Ot/Uk	0,79	0,89	0,82	0,65	0,52	0,70	0,42	0,43	0,19	0,75	0,68	0,72
Zn	Ot	125±10	126±14	175±5	83,6±6	362±29	232±20	294±28	280±17	1098±53	278±23	269±15	350±21
	Uk	140±16	139±17	194±16	128±15	402±48	254±23	317±22	379±44	1263±76	294±24	311±23	2124±55
	Ot/Uk	0,89	0,91	0,90	0,65	0,90	0,92	0,93	0,74	0,87	0,94	0,86	0,16
Cd	Ot	6,4±0,9	6,8±0,5	7,5±0,3	6,4±1,6	16,7±1,6	11,2±0,2	21,8±1,1	14,9±0,6	18,7±1,4	9,2±0,8	12,0±0,6	12,2±0,9
	Uk	6,7±0,5	7,6±0,5	7,5±0,7	6,5±1,5	17,4±1,6	12,3±0,1	22,0±1,3	15,4±2,0	20,7±1,6	9,3±0,5	12,6±0,7	13,6±0,4
	Ot/Uk	0,95	0,89	1,0	0,98	0,96	0,92	0,99	0,97	0,90	0,99	0,95	0,90
Cu	Ot	249±17	182±10	213±12	169±7	286±33	300±17	286±21	294±28	379±15	227±17	340±14	391±11
	Uk	266±30	183±16	220±16	209±23	300±32	313±25	341±16	298±33	385±28	229±21	361±12	469±10
	Ot/Uk	0,93	0,99	0,97	0,81	0,95	0,96	0,84	0,99	0,98	0,99	0,94	0,84

povremenim izvorima svježje vode (vruljama) te posljedica ispiranja okolnih stijena i tla. Srednje koncentracije ukupnoga bakra i cinka najveće su u površinskoj vodi Velikog jezera. Povišene vrijednosti Cu i Zn izmjerene u uzorcima sa postaja M5 (Veliko jezero) i M6 (Babine Kuće) pokazatelji su antropogenog utjecaja, vjerojatno turističkih i poljoprivrednih aktivnosti. Tako su u svibnju 2007. koncentracije ukupnog Cu ( $469\pm 10 \text{ ng L}^{-1}$ ) i Zn ( $2124\pm 55 \text{ ng L}^{-1}$ ) bile znatno više u Velikom jezeru nego u Malom jezeru (Cu  $341\pm 16 \text{ ng L}^{-1}$  i Zn  $317\pm 22 \text{ ng L}^{-1}$ ) (tablica 1.).

Prirodni i antropogeni čimbenici različito utječu na koncentracije ispitivanih metala pa se mogu izdvojiti dva trenda (slika 2.) koncentracija na istraživanim postajama, i to za Cd i Pb: Malo Jezero > unutarnje > Veliko Jezero > vanjske, a za Cu i Zn, na koncentracije kojih čovjek više utječe, zabilježen je trend koncentracija: Veliko Jezero > unutarnje > Malo Jezero > vanjske. Najmanje varijacije sezonskih koncentracija svih metala u površinskoj morskoj vodi zabilježene su na vanjskoj postaji REF (slika 3.), što je i očekivano jer je ta postaja najbliža otvorenom moru te je miješanje morske vode izraženije nego u jezerima, a time opisani prirodni i antropogeni utjecaji na postaju REF imaju manji učinak.

U prirodnim vodenim sustavima olovo ima najveći afinitet za adsorpciju na partikulatnu tvar (Bilinski et al., 1991). Najniži koncentracijski omjeri (Ot/Uk) izmjereni su za olovo, tj. njegov je otopljeni udio najmanji. Pb omjer Ot/Uk izračunat iz uzoraka uzetih na postaji M4 (vrulja) izrazito je nizak (0,19), i to je jedan od pokazatelja da je izvor olova u Malom jezeru donos vruljom ispiranjem stijena i tla, gdje je olovo



**Slika 3.** Sezonske raspodjele koncentracija ukupnih Cd, Pb, Cu i Zn u površinskoj morskoj vodi  
**Figure 3.** Seasonal distribution of total Cd, Pb, Cu and Zn concentrations in surface seawater



~ 80 % vezano na partikulatnu tvar. S druge strane, kadmij ima najmanje izražen afinitet za adsorpciju na partikulatnu tvar. Svi njegovi koncentracijski omjeri Ot/Uk približno su jedan ili nešto manje, što upućuje da se veliki udio kadmija u morskoj vodi nalazi u otopljenom stanju. Na postaji M4 približno je 10 % kadmija vezano na čestice, tj. izmjeren je najmanji udio otopljenoga kadmija (0,90), što indicira da je određeni dio kadmija donesen ispiranjem okolnih stijena. Jedna od najviših koncentracija cinka (ukupni Zn 1263 ng L<sup>-1</sup>; otopljeni Zn 1098 ng L<sup>-1</sup>) izmjerena je u uzorku M4 (vrulja) i njihov omjer 0,87 pokazuje da Zn u Malo jezero dopijeva ispiranjem stijena i tla uglavnom u otopljenom obliku. Cu je u svim uzorcima u najvećem udjelu prisutan u otopljenom obliku (tablica 1.).

Više od 95 % recentnoga sedimenta Malog jezera te više od 80 % recentnoga sedimenta Velikog jezera sastoji se od čestica manjih od 63 μm (Juračić et al., 1995), stoga su sve koncentracije u uzorcima sedimenata rađene u frakciji manjoj od 63 μm. Izmjerene vrijednosti bile su u okviru prije objavljenih koncentracija metala u obalnim sedimentima istočnog Jadrana (Martinčić et al., 1989). Najviše vrijednosti Pb, Cu i Zn nađene su u površinskom sedimentu ispred Babinih Kuća (M6), vjerojatno kao posljedica antropogenog utjecaja. U tablici 2. prikazane su koncentracije ukupnog metala u frakciji < 63 μm iz sedimentnoga stupa uzetog na M6 (Babine Kuće).

**Tablica 2.** Koncentracije metala u sedimentnom stupu (M6 – Babine Kuće) u granicama 95 % pouzdanosti (mg kg<sup>-1</sup> suhe težine; < 63 μm); uzorkovano svibanj 2007.

**Table 2.** Metal concentrations in the sediment column (M6 – Babine Kuće) with a 95% confidence interval (mg kg<sup>-1</sup> dry weight; < 63 μm); sampled in May 2007.

Dubina sedimenta / cm	Cd	Pb	Cu	Zn
0–5	0,17±0,01	82,6±4,1	18,9±2,0	53,2±2,6
5–10	0,16±0,02	50,0±1,9	18,7±1,4	50,8±3,5
10–15	0,21±0,01	36,4±2,6	15,5±0,6	46,5±3,0

Uočavaju se dva načina raspodjele metala u koloni. Koncentracije Pb, Cu i Zn povećavaju se prema površini, što upućuje na povećani antropogeni unos. Za razliku od Pb, Cu i Zn, koncentracija kadmija raste prema starijim slojevima sedimenta. To je objašnjeno reprecipitacijom Cd prema dubljim slojevima sedimenta zbog negativnijih vrijednosti redoks potencijala (Gobeil et al., 1999).

Preliminarna istraživanja koncentracija metala (mg kg<sup>-1</sup> mokre težine) u školjkašima rađena su na kompozitnim uzorcima mekoga tkiva. Sve koncentracije metala u tkivu unutar su granica koje su nađene u školjkašima u obalnom moru Hrvatske (Martinčić et al., 1987). Najviše koncentracije kadmija nađene su u uzorcima školjkaša iz Malog jezera, što je povezano s povišenom koncentracijom Cd u vodenom stupcu. U mekom tkivu dva organizma, kamenici – *Ostrea edulis* i bijelaj dagnji – *Modiolus barbatus*, koncentracija kadmija znatno je veća od dopuštene koncentracija kadmija u mesu školjkaša od 1 mg kg<sup>-1</sup> mokre težine (NN 154, 2008) (kamenica 1,68 mg kg<sup>-1</sup>,

bijela dagnja  $2,73 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Relativno visoke koncentracije cinka i bakra nađene u tkivu kamenica uobičajene su za tu vrstu (Martinčić et al., 1987). Izrazito visoka koncentracija cinka ( $1320 \text{ mg kg}^{-1}$ ) u tkivu kamenica iz Malog jezera odražava vjerojatno prirodno povišenu koncentraciju Zn u vodi jezera.

U sklopu ovog rada prvi su put mjerene koncentracije ekotoksičnih metala Cd, Pb, Cu i Zn u tlu na području NP Mljet. Stoga su prikazani rezultati preliminarni i potrebna su daljnja istraživanja radi njihove temeljite prosudbe. Koncentracije se ne razlikuju znatno od vrijednosti u tlima koja nisu jako zagađena metalima. Vrlo je indikativno da je u uzorku tla T1 uz jamu Bjejajku izmjerena najviša koncentracije kadmija ( $0,97 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  suhe težine) i olova ( $52,4 \pm 3,9 \text{ mg kg}^{-1}$  suhe težine). Koncentracije tih dvaju elemenata vjerojatno su povezane s povišenim koncentracijama u vodi i sedimentu jame Bjejajke, ali za detaljnije analize potrebna su dodatna mjerenja. Uzorak tla T4 u naselju Soline imao je najviše koncentracije bakra ( $42,0 \pm 3,6 \text{ mg kg}^{-1}$  suhe težine) i cinka ( $170 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$  suhe težine). Povišene koncentracije ta dva elementa mogu biti pokazatelji antropogenog utjecaja, tj. lokalne zemljoradnje i turizma.

Rezultati prikazani u ovom radu pokazuju da je ekosustav na području NP Mljet vrlo ranjiv zbog specifičnih prirodnih procesa i antropogenog utjecaja koji uzrokuju povišene koncentracije ekotoksičnih metala te je njihovo daljnje praćenje od iznimne važnosti.

## ZAHVALA

### ACKNOWLEDGEMENTS

Zahvaljujemo se Javnoj ustanovi NP Mljet i Fondu za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost na financiranje ovih istraživanja. Posebno se zahvaljujemo djelatnicima NP Mljet na suradnji i logističkoj pomoći pri uzorkovanjima.

## LITERATURA

### REFERENCES

- BARD, A. J. and FAULKNER, L. R. 2001. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, inc., New York, 2001., pp. 832.
- BILINSKI, H., KOZAR, S., PLAVŠIĆ, M., KWOKAL, Ž. and BRANICA, M. 1991. Trace-Metal Adsorption on Inorganic Solid-Phases under Estuarine Conditions. *Marine Chemistry*, 32: 225–233.
- BRANICA, M. (ur.), 1990. *Scientific Series of the International Bureau*. Vol. 3, Forschungszentrum Jülich, pp. 766.
- BRANICA, M., PEHAREC, Ž. and KWOKAL, Ž. 1985. Concentrations of Zn, Pb, Cd and Cu in the surface waters of the Adriatic sea (1980 cruise of the R/V »Andrija Mohorovičić«). *Rapport du CIESM*, 29: 7.

- CUCULIĆ, V., CUKROV, N., KWOKAL, Ž. and MLAKAR, M. 2009. Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 81: 311–320.
- DURBEŠIĆ, P. i BENOVIĆ, A. (ur.), 1995. Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta, Ekološka monografija, 6, Hrvatsko ekološko društvo, Državna uprava za zaštitu kulturne i prirodne baštine i Nacionalni park Mljet, Pomena, str. 750. Zagreb.
- GOBEIL, C., MACDONALD, R. W. and SUNDBY, B. 1997. Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 4647–4654.
- GOVORČIN, D. P., JURAČIĆ, M. HORVATINČIĆ, N. and ONOFRI, V. 2001. Holocene sedimentation in the Soline channel (Mljet lakes, Adriatic Sea). *Natura Croatica*, 10: 247–258.
- JURAČIĆ, M., SONDI, I., BARIŠIĆ, D., VDOVIĆ, N. i PRAVDIĆ, V. 1995. Sedimenti i sedimentacija u mljetskim jezerima (Hrvatska). U: Durbešić, P. i Benović A. (ur.), Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta, Ekološka monografija, 6, Hrvatsko ekološko društvo, Državna uprava za zaštitu kulturne i prirodne baštine i Nacionalni park Mljet, Pomena, 107–116. Zagreb.
- KNIEWALD, G., KWOKAL, Ž. and BRANICA, M. 1987. Marine sampling by scuba diving. 3. Sampling procedure for measurement of mercury concentrations in estuarine waters and seawater. *Marine Chemistry*, 22: 343–352.
- MARTINČIĆ, D., KWOKAL, Ž., BRANICA, M. and STOEPLER, M. 1987. Trace metals in selected organisms from the Adriatic sea. *Marine Chemistry*, 22: 207–220.
- MARTINČIĆ, D., KWOKAL, Ž., STOEPLER, M. and BRANICA, M. 1989. Trace metals in sediments from the Adriatic sea. *Science of Total Environment*, 84: 135–147.
- MARTINEZ, C. E., MCBRIDE, M. B., KANDIANIS, M. T., DUXBURY, J. M., YOON, S. And BLEAM, W. F. 2002. Zinc-Sulfur and Cadmium-Sulfur Association in Metalliferous Peats: Evidence from Spectroscopy, Distribution Coefficients, and Phytoavailability. *Environmental Science and Technology*, 36: 3683–3689.
- MCBRIDE, M. B., BARRETT, K. A. and MARTINEZ, C. E. 2005. Zinc and cadmium distribution and leaching in a metalliferous peat. *Water, Air, Soil Pollution*, 171: 67–80.
- NARODNE NOVINE, SLUŽBENI LIST REPUBLIKE HRVATSKE, 2008. Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. 154: 4198.