

Ograničenja pri analizi stabilnih izotopa suspendirane organske tvari u eutrofnom morskom jezeru Zmajevsko oko (Rogoznica)



Luka Andrijanić, Nikola Zdošek, Jelena Dautović, Rajna Marija Jozić, Irena Ciglencečki

Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Zagreb, Hrvatska

21. Ružičkine dani
DANAS ZNANOST – SUTRA INDUSTRIJA
9. – 11. rujna 2026. • Vukovar • Hrvatska



IP 2024-05-2377-ISO-ZOKO

1. UVOD

Elementna analiza spregnuta s izotopnom masenom spektrometrijom (EA-IRMS) omogućuje precizno mjerenje omjera stabilnih izotopa ugljika i dušika ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) u okolišnim uzorcima s ciljem određivanja podrijetla tvari te praćenja biogeokemijskih procesa u okolišu. Tehnika je vrlo osjetljiva i precizna, no analitička izvedba je otežana kod uzoraka s niskim sadržajem dušika. To je osobito važno pri analizama partikularne organske tvari (POM) u stratificiranim i eutrofnim morskim sustavima gdje povećane koncentracije suspendiranih čestica uzrokuju brzo začepljenje filtera, ograničavaju volumen profiltrirane vode te rezultiraju niskim udjelom ukupnog dušika kao i niskim IRMS signalima za dušik.

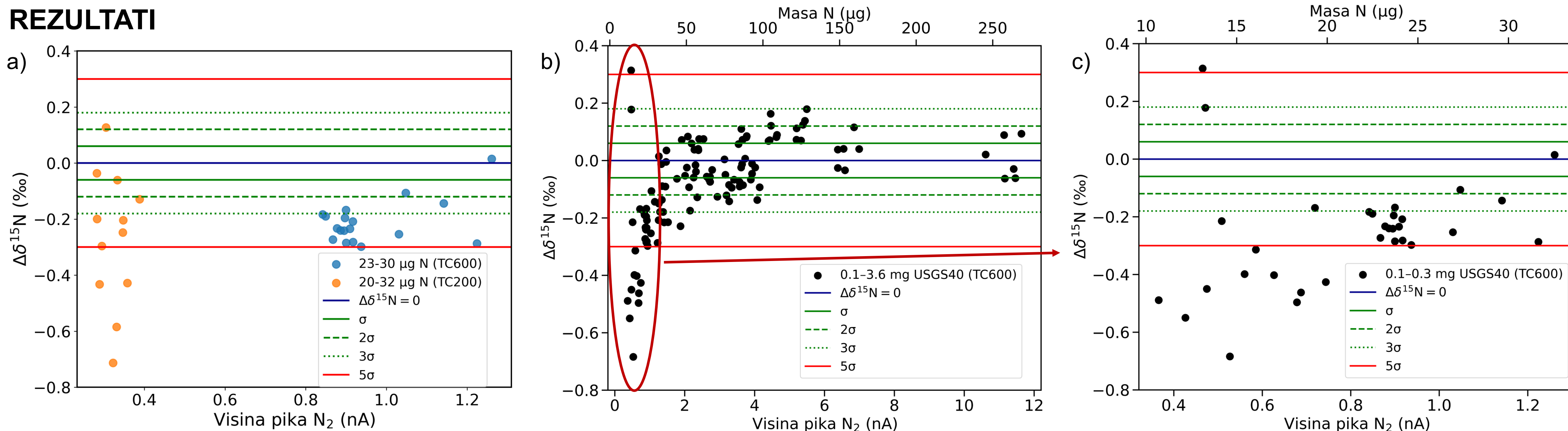
2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Rogozničko jezero - RJ (Zmajevsko oko) je eutrofni, stratificirani, euksinični morski sustav smješten na istočnoj obali Jadranskog mora kod mjesta Rogoznica. Jezero je malo i plitko (površina 9 904 m², duljina 143 m, maksimalna dubina 13,45 m), udaljeno u prosjeku 150 m od otvorenog mora te pokazuje izrazitu vertikalnu raslojenost. Zbog poluzatvorenog oblika, promjene u jezeru izraženije su u usporedbi s otvorenima vodenima sustavima što ga čini idealnim za praćenje promjena u okolišu.

3. METODOLOGIJA

Kako bi se procijenila kvaliteta izotopnih rezultata pri niskim masama uzorka, provedena su mjerenja certificiranog referentnog materijala USGS40 ($w_{\text{N}} = 9.52\%$; $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}} = -4.52 \pm 0.06\%$) i POM uzoraka iz RJ. Za određivanje granice kvantifikacije LOQ za dušik provedena su izotopna mjerenja s niskim odvagama standarda USGS40 (0.1-0.3 mg) uz promjenu osnovnih parametara instrumenta (engl. *resolution*, *dilution type*). Nakon što je određen LOQ za dušik na standardima, provedena su mjerenja na različitim replikama uzoraka RJ (Tablica 1). Filtriran je maksimalan volumen vode na žarenim *Whatman* GF/F filterima promjera 25 mm (veličina pora 0,7 μm). Filteri s uzorkom su do obrade čuvani na $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prije mjerenja, za određivanje dušika filteri su sušeni 1,5 h na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatim vagani te ispirani dva puta sa 166 μL MQ vode kako bi se uklonili kloridi. Prije mjerenja na PYRO-IRMS, filteri su pakirani u kositrane (Sn) kapsulice (*Sercon* 12 x 6 mm). S obzirom na to da je većina uzoraka RJ na filteru vrlo siromašna s obzirom na sadržaj dušika, u tim uzorcima pokušano je spajanje po 2 filtera u istu Sn kapsulicu (*Sercon* 20 x 8 mm) kako bi se povećala količina materijala i dobili pouzdaniji rezultati (unutar 3 certificirane standardne devijacije, SD, σ). Rezultati analize stabilnih izotopa dušika iskazani su korištenjem konvencionalne delta (δ) oznake u promilima (‰) u odnosu na međunarodni standard atmosferski dušik (Air-N₂).

4. REZULTATI



Slika 4. Ovisnost $\Delta\delta^{15}\text{N}$ (odstupanje certificirane vrijednosti od mjerene vrijednosti) o visini pika N₂ za mjerenja standarda USGS40; a) TC200 vs TC600; b) sva mjerenja USGS40; c) signali na granici pouzdanosti

Tablica 1. Rezultati izotopnih mjerenja uzoraka RJ (TC600; N₂ 100%); a) proljeće 2026 (tri replike 0-1 m); b) ljeto 2026 (dvije replike 6 m); c) ljeto 2025 (jedna replika 0-5 m)

a)	Name	N _{abs} / μg	Height / nA	$\delta^{15}\text{N}$ (Air)
	RJ 17.03.2026., 0m, 500 mL (2x166 μL MQ)	64	2,40	3,53
	RJ 17.03.2026., 0m, 500 mL (2x166 μL MQ)	74	2,87	4,01
	RJ 17.03.2026., 0m, 500 mL (2x166 μL MQ)	75	2,76	3,80
	AVG			3,78
	SD			0,24
	RJ 17.03.2026., 1m, 400 mL (2x166 μL MQ)	65	2,45	5,61
	RJ 17.03.2026., 1m, 400 mL (2x166 μL MQ)	76	2,97	6,60
	RJ 17.03.2026., 1m, 400 mL (2x166 μL MQ)	73	2,77	5,65
	AVG			5,95
	SD			0,56

b)	Name	N _{abs} / μg	Height / nA	$\delta^{15}\text{N}$ (Air)
	RJ 14.07.2026., 6m, 65 mL (2x166 μL MQ)	55	1,57	3,18
	RJ 14.07.2026., 6m, 65 mL (2x166 μL MQ)	48	1,54	3,48
	AVG			3,33
	SD			0,21

c)	Name	N _{abs} / μg	Height / nA	$\delta^{15}\text{N}$ (Air)
	RJ 07.07.2025., 0m, 150 mL (2x166 μL MQ)	18	0,55	1,07
	RJ 07.07.2025., 2m, 150 mL (2x166 μL MQ)	17	0,53	1,26
	RJ 07.07.2025., 5m, 150 mL (2x166 μL MQ)	17	0,54	1,00

5. ZAKLJUČAK

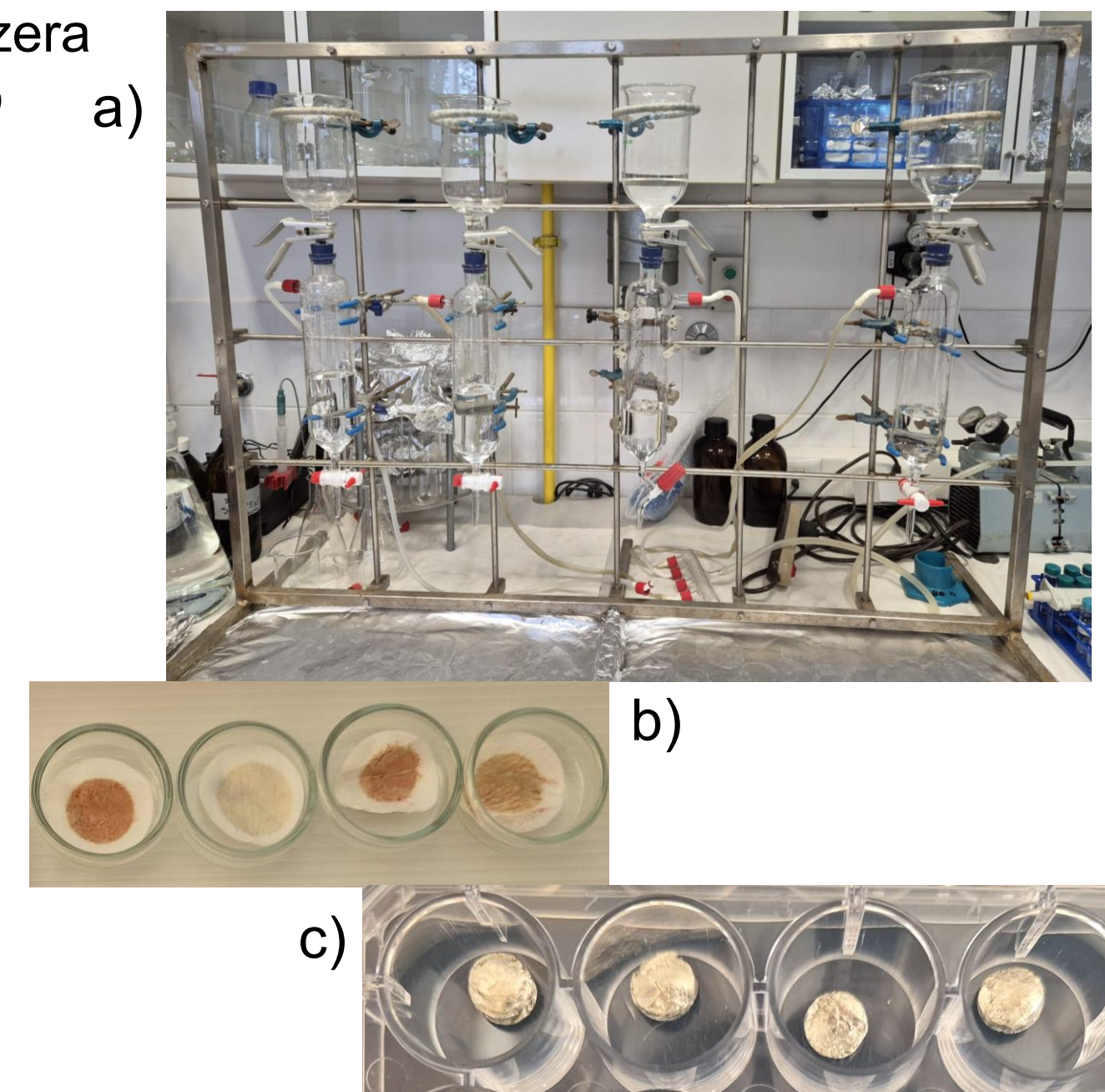
- Točnije izotopne vrijednosti za dušik dobivene su mjerenjima provedenim na rezoluciji TC600 u odnosu na TC200 pri istoj masi standarda → sva izotopna mjerenja dušika u uzorcima RJ provedena su na rezoluciji TC600 i razrjeđenju N₂ 100 %.
- Određene su granice kvantifikacije za dušik prema certificiranom standardu USGS40 pri mjerenjima na TC600:
 - prema odstupanjima od certificiranih vrijednosti unutar 3 certificirane SD ($\pm 0,18\%$): 48 μg N (visina pika 2,12 nA)
 - prema odstupanjima od certificiranih vrijednosti kod istraživanja okoliša ($\pm 0,30\%$) [Biogeosciences, 9 (2012) 1-11]: 19 μg N (visina pika 0,85 nA)
- Standardna devijacija izotopnih mjerenja replika uzoraka RJ na GF/F filterima iznosi 0,56 ‰ → posljedica nehomogenosti uzoraka [Curr. Sci., 88 (2005) 770-774].
- Spajanje dva GF/F filtera u jednu kapsulicu uništilo *combustion* kolonu (kombinacija previše borosilikatnog stakla, kositra, soli i kvarca) → otežavajuće i neisplativo. Autori zahvaljuju HRZZ na financijskoj potpori u okviru projekta IP 2024-05-2377- ISO-ZOKO



Slika 1. EA-IRMS instrumentacija (vario PYRO cube - precisION, Elementar Analysensysteme GmbH, Germany)



Slika 2. Geografski položaj i slika jezera Zmajevsko oko



Slika 3. a) sustav za filtraciju; b) filteri s uzorkom; c) filteri spakirani u Sn kapsulice



Slika 5. Oštećena kolona