Raspodjela bisfenola A u sedimentu i suspendiranoj tvari Jadranskog mora

Anđelić, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:916365

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Ivana Anđelić

DISTRIBUTION OF BISPHENOL A IN SEDIMENTS AND SUSPENDED MATTER IN THE ADRIATIC SEA

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ivana Anđelić

RASPODJELA BISFENOLA A U SEDIMENTU I SUSPENDIRANOJ TVARI JADRANSKOG MORA

DOKTORSKI RAD

Mentori:
Dr. sc. Slavica Matijević
Dr. sc. Ivana Ujević

Zagreb, 2015.

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Ivana Anđelić

DISTRIBUTION OF BISPHENOL A IN SEDIMENTS AND SUSPENDED MATTER IN THE ADRIATIC SEA

DOCTORAL THESIS

Supervisors:
Dr. Slavica Matijević
Dr. Ivana Ujević

Zagreb, 2015

Zahvaljujem

Mentoricama dr. sc. Slavici Matijević, v. zn. sur. i
dr. sc. Ivani Ujević, v. zn. sur. na ukazanom
povjerenju i podršci tijekom izrade ovog rada.

Prof. dr. sc. Vlasti Drevenkar i izv. prof. dr. sc. Vesni Petrović Peroković
na pažljivom čitanju i korisnim savjetima koji su omogućile da ovaj rad dobije svoj konačni oblik.

Posebno hvala kolegama Instituta za oceanografiju u Splitu na
ugodnoj radnoj atmosferi i podršci koju su mi pružali za čitavo vrijeme izrade ovog rada.

Dr. sc. Danijeli Bogner na stručnoj pomoći, prijateljskoj podršci i razumijevanju.

Neizmjerno sam zahvalna svojoj obitelji na bezuvjetnoj ljubavi, vjeri i podršci na mom životnom putu.

Sadržaj

SAŽETAK ..... *VII*
ABSTRACT ..... *VIII*
§ 1. UVOD *1*
§ 2. LITERATURNI PREGLED *3*
2.1. Bisfenol A *3*
2.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva *3*
2.1.2. Potrošnja i uporaba BPA *4*
2.1.3. Zakonska regulativa *5*
2.1.4. BPA u okolišu *6*
2.2. BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari *8*
2.2.1. Razgradnja BPA *10*
2.2.2. Raspodjela BPA u vodenom okolišu *11*
2.2.3. Utjecaj BPA na morske organizme *17*
2.3. Jadransko more *18*
2.3.1. Morfološke i sedimentološke karakteristike *18*
2.3.2. Fizikalne karakteristike morskih ekosustava *19*
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO *20*
3.1. Područje istraživanja *20*
3.2. Uzorkovanje sedimenta i suspendirane tvari *29*
3.2.1. Uzorkovanje sedimenta *29*
3.2.2. Uzorkovanje suspendirane tvari *31*
3.3. Analiza BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari *32*
3.3.1. Kemikalije *32*
3.3.2. Instrumenti i pribor *32*
3.3.3. Priprava uzoraka sedimenta i suspendirane tvari za analizu BPA *32*
3.3.4. Ekstrakcija BPA iz sedimenta i suspendirane tvari *33*
3.3.5. Radni uvjeti tekućinskokromatografske analize *35*
3.3.6. Standardne otopine za određivanje BPA u ekstraktima sedimenta i suspendirane tvari *35*
§ 4. REZULTATI *38*
4.1. Okolišni parametri *38*
4.1.1. Sastav sedimenta prema veličini čestica *38*

4.1.2. Organska tvar i organski ugljik u sedimentu 42
4.1.3. Fosfor u sedimentu 45
4.1.4. Udio organske tvari u suspendiranoj tvari iz vodenog stupca 48
4.2. BPA u sedimentu **49**
4.2.1. Horizontalna raspodjela BPA u sedimentu Jadranskog mora 49
4.2.2. Vertikalna raspodjela BPA u sedimentu 52
4.2.3. Vremenska raspodjela masenih udjela BPA u površinskom sedimentu 55
4.2.4. Vremenske promjene u vertikalnoj raspodjeli BPA u sedimentu 60
4.3. BPA u suspendiranoj tvari **62**
§ 5. RASPRAVA **67**
5.1. Okolišni parametri **67**
5.1.1.Sastav sedimenta prema veličini čestica 67
5.1.2. Organski ugljik u sedimentu 67
5.1.3. Organska tvar u sedimentu 68
5.1.4. Fosfor u sedimentu 69
5.1.5. Organska tvar u suspendiranoj tvari 71
5.2. BPA u sedimentu **71**
5.2.1. Horizontalna raspodjela BPA u sedimentu Jadranskog mora 71
5.2.2. Vertikalna raspodjela BPA u sedimentu 75
5.2.3. Vremenska raspodjela BPA u površinskom sedimentu 75
5.3. BPA u suspendiranoj tvari **76**
5.3.1. Prostorna raspodjela 76
5.3.2. Sezonska raspodjela 77
5.4. Odnos okolišnih parametara i udjela BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari **77**
5.4.1. Korelacija masenih udjela BPA s veličinom čestica sedimenta 77
5.4.2. Korelacija masenih udjela BPA sa sadržajem organskog ugljika i organske tvari u sedimentu. 78
5.4.3. Korelacija masenih udjela BPA sa sadržajem fosfora u sedimentu. 78
5.4.4. Rojna analiza rezultata 78
§ 6. ZAKLJUČAK **81**
§ 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ **83**
§ 8. LITERATURNI IZVORI **84**
§ 10. ŽIVOTOPIS ..... **IX**

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

RASPODJELA BISFENOLA A U SEDIMENTU I SUSPENDIRANOJ TVARI JADRANSKOG MORA

Ivana Anđelić
Institut za oceanografiju i ribarstvo,
Šetalište Ivana Meštrovića 63, 21 000 Split

Udjeli bisfenola A (BPA) određeni su u sedimentu skupljenom na 35 postaja na Jadranu (kanali, estuarij, zaljevi, otvoreno more i luke) te u suspendiranoj tvari skupljenoj u Kaštelanskom zaljevu u periodu od 1999. do 2014. godine. U sedimentima je određen i granulometrijski sastav te maseni udjeli organske tvari i organskog ugljika. Maseni udjeli BPA su u sedimentu bili u rasponu od 1,05 ε g kg^{-1} do 69,99 ε g kg^{-1}, a u suspendiranoj tvari od 1,84 ε g kg^{-1} do 103,06 ε g kg^{-1}. Najviši maseni udio BPA određen je na postajama izloženim antropogenim utjecajima: u Kaštelanskom zaljevu, u luci Split te u području Bakarskog zaljeva i estuarija Krke. Analizom mjesečne raspodjele udjela BPA utvrđeno je da nema izraženih sezonskih oscilacija udjela BPA u sedimentu kao ni u suspendiranoj tvari. Usporedba rezultata analize BPA u sedimentu kroz duže razdoblje na većini je postaja pokazala porast masenih udjela BPA. Istraživanje je pokazalo da ne nepostoji direktna veze između sitnozrnate frakcije u sedimentu i udjela BPA, kako je bilo pretpostavljeno u hipotezi disertacije, a slijedom uobičajene povezanosti između udjela organske tvari, organskog ugljika, fosfora i frakcije silta ili gline. Razlog je vjerojatno potpuno drukčije porijeklo BPA i kemija BPA u sedimentu koja je bitno različita od ciklusa biogenih elemenata u morskom ekosustavu.

(91 stranica, 51 slika, 14 tablica, 110 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)
Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102A, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb

Ključne riječi: bisfenol A/ HPLC /Jadransko more/ sediment / suspendirana tvar
Mentor: Dr. sc. Slavica Matijević, v. zn. sur.
Dr. sc. Ivana Ujević, v. zn. sur.

Ocjenitelji: Dr. sc. Vlasta Drevenkar, zn. savj. i nasl. red. prof.
Dr. sc. Slavica Matijević, v. zn. sur.
Izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Rad prihvaćen: 24.06.2015.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

DISTRIBUTION OF BISPHENOL A IN SEDIMENTS AND SUSPENDED MATTER IN THE ADRIATIC SEA

Ivana Anđelić
Institute of Oceanography and Fisheries
Šetalište Ivana Meštrovića 63, 21 000 Split

BPA mass fractions were determined in the sediments of 35 sites in the Adriatic Sea (channels, bays, open sea and city harbours) as well as in the suspended matter at the Kaštela Bay during 1999 to 2014 period. Sediment granulometric composition and content of organic matter and organic carbon were also analyzed. Mass fractions of BPA in sediments ranged between 1,05 ng kg^{-1} and 69,99 ng kg^{-1}, and in suspended matter between 1,84 ng kg^{-1} and 103,06 ng kg^{-1}. The highest BPA mass fractions were found in areas under anthropogenic impacts: in Kaštela Bay, Split city harbour, Bakar Bay and Krka River estuary. Monthly analysis of BPA distribution indicated no seasonal oscilations of BPA mass fractions in sediments and suspended matter. Comparison of results of BPA analysis during a longer period indicated an increase in BPA mass fractions in sediments at the majority of sampling sites. The research revealed the lack of a direct link between the fine grain fractions in the sediment and the mass fractions of BPA, as has been assumed in the hypothesis of the dissertation following the usual relationship between the proportion of organic matter, organic carbon, phosphorus and fractions of silt or clay. The reason is probably completely different origin of BPA and its chemistry in the sediment that is significantly different from the cycle of biogenic elements in the marine ecosystem.

(91 pages, 51 figures, 14 tables, 110 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: Adriatic Sea/ bisphenol A/ HPLC/ sediment/ suspended matter
Supervisor: Dr. Slavica Matijević, Senior Research Associate
Dr. Ivana Ujević, Senior Research Associate

Reviewers: Dr. Vlasta Drevenkar, Senior Scientist and Professor
Dr. Slavica Matijević, Senior Research Associate
Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor
Thesis accepted: 24.06.2015.

§ 1. UVOD

Bisfenol A je organski spoj prvi put sintetiziran poļetkom 20-tog stoljeća,[1] a masovna mu proizvodnja poļinje 50-tih godina kada je postupak sinteze polikarbonatne plastike, u kojem je BPA reaktant, patentiran u Europi i SAD-u.[2] Osim u sintezi polikarbonata koristi se u proizvodnji epoksidnih smola, termo papira, bromiranih derivata i polivinil-klorida.[3] Devedesetih godina proģlog stoljeća otkriveno je da BPA moģe iz materijala koji ga sadrģe prijeći u okolni medij.[4] BPA spada u skupinu endokrino aktivnih tvari, a istraģivanja su pokazala da utjeļe na zdravlje i razvoj ljudi i ģivotinja.[5,6]

Znaļajne se koliļine BPA nalaze u okoliģu, najviše u vodi i suspendiranoj tvari, i zatim u tlu i sedimentu.[7] Najznaļajniji naļin unosa BPA u morski okoliš su industrijske i komunalne otpadne vode. Oneļišćenje s BPA isključivo je posljedica ljudskog djelovanja. U literaturi je relativno mali broj podataka o BPA u morskim sedimentima i suspendiranoj tvari, a za područje hrvatske strane Jadranskog mora nema objavljenih podataka o BPA u morskom okoliģu.

Svrha rada

Svrha istraģivanja u okviru ovog rada bila je istraģiti prisutnost BPA u morskom sedimentu i suspendiranoj tvari hrvatske strane Jadrana te njegovu prostornu i vremensku raspodjelu. Na temelju toga ģeljelo se procijeniti antropogeni pritisak na istraģivanom području i eventualni rizik od BPA za zdravlje ljudi i ģivotinja.

Ciljevi ovog rada bili su:

- ustanoviti sadrģaj te prostornu i vremensku raspodjelu BPA u morskim sedimentima,

- ustanoviti vertikalnu raspodjelu BPA u jezgrama sedimenata priobalja i otvorenog mora hrvatskog dijela Jadrana,

- ustanoviti sadrģaj i raspodjelu BPA u suspendiranoj tvari Kaštelanskog zaljeva,

- odrediti odnos masenih udjela BPA i sadrģaja organske tvari i organskog ugljika u sedimentima te granulometrijskog sastava sedimenata,

- prema sadržaju BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari procijeniti antropogeni utjecaj na istraživanim postajama.

Hipoteze koje su postavljene:

- vremenska raspodjela BPA u skladu je s povećanom uporabom polikarbonatnih materijala u periodu istraživanja (1999. do 2014.),

- vertikalna raspodjela BPA po dubini jezgri sedimenata pokazuje viši sadržaj BPA u površinskim slojevima,

- sadržaj BPA viši je u suspendiranoj tvari nego u sedimentu zbog većeg sadržaja organske tvari i udjela sitnozrnate frakcije u suspendiranoj tvari,

- sadržaj BPA viši je u područjima pod izraženim antropogenim utjecajem,

- sadržaj BPA pozitivno korelira sa sadržajem organske tvari i organskog ugljika u sedimentu i suspendiranoj tvari.

Za postaje istraživanja odabrano je 35 lokacija pod različitim stupnjem antropogenog pritiska (područja luka, zatvorenih zaljeva, estuarija i otvorenog mora). Sedimenti su uzorkovani u razdoblju od 1999. do 2014. godine, a uporabom gravitacijskog korera odnosno grabila ili plastične cijevi korera. Ovisno o lokaciji, uzorci su skupljani s broda ili uz pomoć autonomnog ronioca. Jezgre sedimenata podijeljene su na poduzorke koji su smrznuti do daljnje obrade u laboratoriju. Prije analize BPA u sedimentima, poduzorci su liofilizirani i prosijani. Uzorci suspendirane tvari su u razdoblju od 2000. do 2002. godine prikupljeni pomoću stupica za sediment s četiri postaje u Kaštelanskom zaljevu uz pomoć autonomnog ronioca. Prikupljena suspendirana tvar je liofilizirana i pohranjena za daljnju analizu BPA.

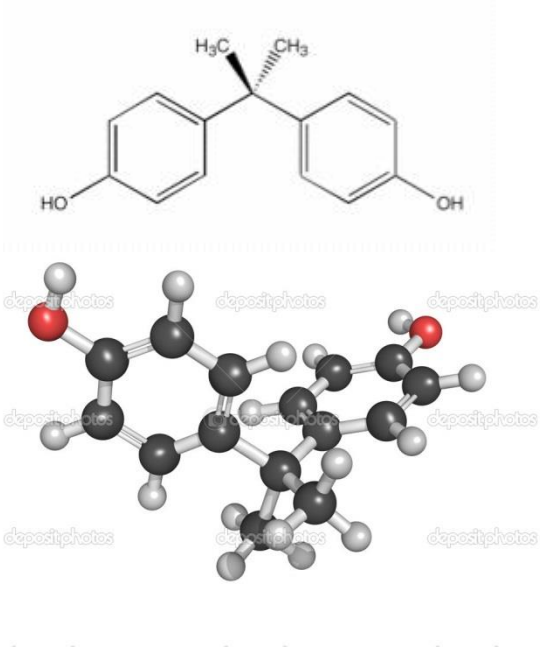
BPA je iz uzoraka ekstrahiran ultrazvučnom ekstrakcijom, a ekstrakti su nakon obrade analizirani tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti uz fluorescencijski detektor.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Bisfenol A

2.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva

Bisfenol A je organska molekula kemijske formule $C_{15}H_{16}O_2$ i molekulske mase 228,29 g mol^{-1}. Sintetizira se kondenzacijom fenola i acetona uz kiselinu kao katalizator. Prema nomenklaturi koju preporuļa MeĽunarodna unija za ļistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) ime mu je 4-[2-(4-hidroksifenil)propan-2-il]fenol, a u literaturi se joġ moġe naĺi i pod imenima 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan, 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan. Na slici 1 prikazana je kemijska struktura BPA.



Slika 1. 2D i 3D struktura BPA

BPA je pri standardnim uvjetima u krutom stanju u obliku kristala ili pahulja[8,9] i slabog je mirisa poput fenola.[8] Temperatura taliġta mu je od 150 °C do 155 °C,[7] temperatura vreliġta od 360 °C do 398 °C,[10], gustoĺa pri 25 °C 1,195 kg L^{-1},[9] a napon pare pri standardnim uvjetima 5,3 10^{-6} Pa.[10]

BPA je umjereno hidrofoban spoj ļiji je koeficijent razdjeljenja u sustavu oktanol-voda (log K_{ow}) 3,32.[11] Neznatno je polaran s obzirom na dvije hidroksilne skupine. Topljiv je u octenoj kiselini,[12] luģnatim vodenim otopinama, alkoholu, acetonu,[8] benzenu i detil-eteru. Slabije se otapa u vodi, 120 do 300 mg L^{-1}.[10]

Konstanta disocijacije (pK_a) BPA izmeĽu je 9,59 i 11,30,[10] pa je BPA u otopinama pH niģeg od 7 u nedisociranom obliku. Granica detekcije BPA pri analizi tekuĺinskom kromatografijom visoke djelotvornosti niģa je uporabom fluorescencijskog nego UV-detektora.[13]

2.1.2. Potrošnja i uporaba BPA

Prema dostupnim podacima svjetska proizvodnja BPA biljeģi konstantan rast (Tablica 1) te se od 70-tih godina proģlog stoljeĺa do danas poveĺala gotovo 20 puta. Proizvodnja BPA u 2012. godini dosegla je 4,6 milijuna tona, pri ļemu je iskoriģteno samo 80 % proizvodnih kapaciteta.[14]

Tablica 1. Godiģnja svjetska proizvodnja BPA u milijunima tona

Godina	BPA / 10^6 t	Lit. ref.
kasne 1970.-te	0,23	Vogel[2]
1993.	0,64	Staples i sur.[7]
2002.	3,2	Tsai[3]
2006.	3,8	Plastics Europe[16]
2011.	4,4	Merchant Research and Consulting Ltd.[14]
2012.	4,6	Merchant Research and Consulting Ltd.[14]

Azijske drģave najveĺi su svjetski proizvoĽaļi BPA (Tajvan, Kina, Juģna Koreja i Japan), ali i potroģaļi, a slijede ih SAD i Njemaļka. Svjetska trgovinska razmjena BPA u 2011. godini bila je viģa od 2,45 milijardi dolara, a trģiģte BPA pokazuje stabilan rast uglavnom zbog poveĺane potraģnje i planskog poveĺanja proizvodnih kapaciteta. PredviĽa se

da će godišnja proizvodnja BPA u 2015. godini preći 5,4 milijuna tona.[14]

Prema izvješću Europske unije za 2005./ 2006. godinu, godišnja proizvodnja BPA bila je 1,15 milijuna tona od čega je 75 % uporabljeno za proizvodnju polikarbonata, a 15 % za proizvodnju epoksidnih smola.[15]

BPA se danas najviše koristi u proizvodnji polikarbonata, amorfnog, transparentnog polimera otpornog na udarce, povišenu temperaturu i izvore UV-zračenja. Od polikarbonata se izrađuju: kompaktni diskovi (CD), digitalni višenamjenski diskovi (DVD), osobne iskaznice i igračke. Koristi se u automobilskoj industriji, za izgradnju staklenika, izradu leća za naočale te za artikle koji dolaze u dodir s hranom. Od polikarbonata su se dugo izrađivale bočice za dječju hranu, ali je to u Kanadi, SAD-u i EU posljednjih godina zabranjeno. Polikarbonat se i dalje se koristi za izradu velikih rashladnih spremnika za vodu, pribora za jelo, kalupa za kolače, čajnika i kuhinjskih pomagala. Također se ponegdje koristi za izradu cijevi za vodu u javnoj vodovodnoj mreži. Zabilježeno je da se 3 % od ukupne proizvodnje polikarbonata koristi u proizvodnji medicinske opreme kao što su aparati za autotransfuziju, filtri, cijevi za intubaciju, pumpe, kirurški instrumenti, oprema za dijalizu i sl.[15]

Epoksidne smole, materijal za čiju se proizvodnju koriste velike količine BPA, su polimer s izvrsnim mehaničkim svojstvima te visokom temperaturnom i kemijskom otpornošću. Primjenjuje se za oblaganje limenki za pohranu hrane, u zubnim plombama, u elektroničkim i električnim dijelovima, električnim izolatorima, plastičnim materijalima ojačanim vlaknima i aditivima u građevini.[15]

BPA se primjenjuje i u proizvodnji termopapira, polivinil-klorida, u materijalima koji služe za zaštitu od požara, poliarilata, polieterimida, polisulfonskih smola i sl. [15]

2.1.3. Zakonska regulativa

BPA u organizmima čovjeka i životinja može oponašati hormone, odnosno njihovo endokrino djelovanje. S obzirom na njegov potencijal da ugrozi zdravlje čovjeka Europska unija, SAD i Kanada donijele su zakonsku regulativu kojom se definira tolerantni dnevni unos, migracijski limit BPA iz ambalaže u hranu te uporaba materijala koji sadrže BPA za izradu predmeta koji koriste mala djeca.

U Europi je za regulativu je zadužena EFSA (engl. *European Food Safety Agency*) prema čijim je novim smjernicama iz siječnja 2015. dopušteni dnevni unos BPA u organizam čovjeka 4 μg po kilogramu tjelesne mase što je znatno manje od prethodnih 50 μg kg^{-1}. Prema mišljenju EFSA-inih stručnjaka to je još uvijek 3 do 5 puta manje od moguće dnevnog unosa.[17] EFSA je 2011. godine zabranila korištenje materijala koji sadrže BPA za izradu bočica za dječju hranu te je postavila migracijski limit od 0,6 mg kg^{-1} što je maksimum koji smije prijeći iz ambalaže u hranu.[18] Kod dječjih igračaka namijenjenih djeci staroj do 36 mjeseci migracijski limit je 0,1 mg L^{-1}.[19] Kanada je 2009. godine među prvima zabranila uporabu polikarbonatnih bočica za dječju hranu. SAD je također zabranio uporabu materijala koji sadrže BPA za proizvodnju bočica za dječju hranu te odredio najveću prihvatljivu (referentnu) dozu od 50 μg po kilogramu tjelesne mase dnevno.[20] U europskoj Okvirnoj direktivi o vodama (engl. *Water Framework Directive*, WFD) BPA je naveden kao supstancija koja nije opasna za vodene organizme, ali je to mišljenje trenutno na reviziji.[21]

2.1.4. BPA u okolišu

BPA je spoj koji pokazuje endokrino djelovanje, a njegovo je prisustvo u okolišu isključivo posljedica ljudskog djelovanja. Sintetiziran je početkom 20. stoljeća,[1] a 1930.-ih godina istraživana su njegova endokrina svojstva.[22] Primjenu u industriji nalazi početkom 1960.-ih godina u proizvodnji plastičnih masa danas poznatih pod imenom polikarbonati.[2] Tijekom godina njegova se primjena proširila na proizvodnju epoksidnih smola, termo papira, polivinil-klorida i sl.[23] Kirshnan i sur.[4] slučajno su otkrili da se BPA ispušta iz polikarbonatnih posuda. S obzirom na endokrinu aktivnost ovog spoja, pokrenut je niz istraživanja koja su potvrdila ispuštanje BPA iz materijala koji ga sadrže.[4,24–26]

BPA u okoliš dospijeva ispustima iz gradske kanalizacije, industrijskim vodama, curenjem iz odlagališta otpada, spaljivanjem otpada te kao posljedica raspada proizvoda odbačenih u okoliš, a koji u svom sastavu imaju BPA. U SAD-u je procijenjeno da je tijekom 2007. godine u okoliš ispušteno 514 tona ovog spoja.[20] Prema podacima u Europskoj uniji, godišnje se u zrak ispusti 14,5 tona BPA, najviše na mjestima proizvodnje tog spoja kao i proizvoda za čiju se proizvodnju koristi. U vode se ispusti 414 tona i to najviše putem

otpadnih voda iz proļistaļa (369,5 tona). Koliļine BPA otpuģtene u okoliģ spaljivanjem otpada smatraju se na područļju EU zanemarivim u odnosu na druge izvore zagaĽenja[23].

BPA je kemikalija Ăpseudo kontinuiranoñ prisutna u okoliģu, jer ima kratko vrijeme poluraspada, ali se u okoliģ ispuģta kontinuirano.[27] Prema Cousins i sur.[10] svega 1 % BPA ispuģtenog u okoliģ dospijeva u atmosferu gdje se fotooksidacijom brzo raspada. Približno 50 % ispuģtenog BPA nalazi se u vodi i suspendiranoj tvari, 25 % u tlu, a 25 % u sedimentu, te manje od 1 % u bioti. Prema literaturnim podacima faktori biokoncentracije BPA su u rasponu od 5 do 226 ģto ga svrstava u tvari s niskim potencijalom bioakumulacije u morskim organizmima.[7,10]

Iako je udio BPA u atmosferi relativno mali, koncentracije BPA u zraku ipak su mjerljive.[10] U zraku se nalazi prisutan u sastavu partikularne tvari, ģto je i oļekivano s obzirom na njegov mali napon para kao i ļinjenice da se u plinovitoj fazi fotooksidacijom brzo raspada (vrijeme poluraspada BPA je <4 sata).[10,28]

U vodu i sediment BPA najviģe dospijeva otpadnim vodama te curenjem iz odlagaliģta. Znaļajne koncentracije/udjeli BPA u vodi/sedimentu pronaĽene su u blizini ispusta iz proļistaļa. Istraģivanja su pokazala da brzina raspada polikarbonatnih materijala u vodenom okoliģu pozitivno korelira s poveĺanjem saliniteta. Na proces raspada pozitivno utjeļe i poviģenje temperature vode te duģa izloģenost polikarbonatnog materijala vanjskim utjecajima.[29] Na razgradnju i raspodjelu BPA u morskom okoliģu izmeĽu ostalog utjeļu temperatura, salinitet i pH.[30]

2.2. BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari

Pod terminom sedimenti podrazumijevamo mekane, rasute i nelitificirane taloge.[31] Talozi nastaju trošenjem stijena, precipitacijom iz otopina ili iz ostataka organizama. Obzirom na veliinu, zrna sedimenta se prema Wenthworthu[32] dijele na šljunak (>2 mm), pijesak (2 mm do 63 μm), silt (63 μm do 4 μm) i glinu (< 4 μm). Morski sediment se sastoji od organskog i anorganskog dijela. Anorganski dio primarno čine minerali, a organski se može podijeliti u kondenzirani i amorfni dio. Iako organski dio čini mali udio (do 5 %) u ukupnoj masi sedimenta, on ipak dominira procesima sorpcije (apsorpcije i adsorpcije), distribucije, transporta te biološke razgradnje organskih zagađivala.[33–36] Na amorfnom dijelu organske tvari, kojeg čine djelomično razgrađeni ili pregrađeni biopolimeri (lignini, polisaharidi i sl.), lipoproteini, aminokiseline te huminske i fulvinske tvari, zbiva se apsorpcija zagađivala. Kondenzirani dio čine ugljen, kerogen, te „crni ugljik" kojeg čine ostaci nepotpunog izgaranja fosilnih goriva. Kondezirani se dio u literaturi navodi i kao „staklasti" jer su molekularna gibanja ograničena zbijenim, kondenziranim, okoliem. Ovaj je dio organske tvari manje polaran i sadrži veći udio aromatskih struktura[33] te se na njemu zagađivala adsorbiraju.[37]

Sastav organske tvari u sedimentu razlikuje se s obzirom na veliinu čestica. pa u pijesku organsku tvar čine svježe ili jedva razgrađeni ostaci biljaka i životinja. U ovoj frakciji veliki je udjel ugljikohidrata, a organska tvar se pomoću bakterija brzo razgrađuje. Za razliku od pjeskovite frakcije sedimenta, u sitnozrnatoj frakciji, tj. česticama silta i gline, nalaze se ostaci biljaka i životinja u većem stupnju raspadanja i čine ih aromatske i alifatske strukture. U ovim sitno zrnatim frakcijama smjeten je i kondenzirani dio organske tvari otpornije na mikrobiološku razgradnju.[33,35] Sun i sur.[35] pokazali su da se u sedimentu BPA najviše veže za frakcije većeg promjera zrna (> 30 μm) te da na jakost sorpcije BPA na sediment dominantno utječe udio organske tvari, a ne površina čestica.

Sorpcija BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari može se opisati jednadžbom Freundlichove sorpcijske izoterme:

$$w_s = K_f c_e^{\,1/n}$$

gdje je w_s maseni udio BPA u sedimentu, c_e ravnotežna koncentracija BPA u vodi, K_f Freundlichov koeficijent sorpcije, a $1/n$ eksponent funkcije koji ovisi o mehanizmu sorpcije. Kada je $n = 1$ jednadžba postaje linearna:

$$w_s = K_s c_e$$

gdje je K_s koeficijent sorpcije. Općenito se sorpcija BPA na sediment i suspendiranu tvar može dobro opisati linearnim sorpcijskim izotermama.[30,34]

Kada se K_s normira na maseni udio organskog ugljika u sedimentu ili suspendiranoj tvari

$$K_{oc} = K_s / w \text{ (organski ugljik)}$$

dobije se koeficijent razdjeljenja između organske tvari i vode, K_{oc},.

Koeficijenti razdjeljenja oktanol – voda (K_{ow}) i organski ugljik – voda (K_{oc}) koriste se kao indikatori sklonosti neke tvari da se razdijeli u organsku tvar.[38] Za BPA je log K_{ow} 3,32,[7] što upućuje da je umjereno hidrofoban i da će se u sedimentu vezati za organsku tvar.[39] Vrijednosti log K_{oc} određene za BPA u više studija bile su u rasponu od 2,6 do 4,7,[38–40], što upućuje da se BPA umjereno adsorbira na sediment te da je sediment umjereni slivnik BPA.[34,38] Na osnovi klasifikacije mobilnosti prema K_{oc}, BPA je slabo mobilan u sedimentu jer se lako veže na organsku tvar.[41]

Na sorpciju BPA utječe temperatura, pH i salinitet. Povišenjem temperature jakost sorpcije opada što se može objasniti povećanjem topljivosti BPA u vodi. Sniženjem pH intenzitet sorpcije se povećava, jer je pri nižim pH vrijednostima BPA (pK_a = 9,6 do 10,2) u nedisociranom obliku, pa mu je i topljivost u vodi manja. Tome treba pridodati i činjenicu da su čestice sedimenta negativno nabijene,[42] pa jakost sorpcije BPA pri vrlo bazičnim pH opada zbog odbijanja između sedimenta i nastalog bisfenolatnog monoaniona. Povećanjem saliniteta intenzitet sorpcije se smanjuje. Istraživanja su pokazala da prisustvo dvovalentnih kationa povećava sorpciju BPA što se može objasniti nastajanjem solnog mosta između negativno nabijenih čestica sedimenta i BPA. Solni most ne nastaje u prisustvu monovalentnih kationa, ali u tom slučaju mogu nastati veze monovalentnih kationa s BPA čime se dodatno smanjuje njegova sorpcija.[34,42] Tian i sur.[43] te Zeng i sur.[36], pokazali su, međutim, da se povećanjem saliniteta može povećati sorpcija BPA. Prema Liu i sur.[44] intenzitet sorpcije BPA na površinu sedimenta u pozitivnoj je korelaciji s masenim udjelom teških metala poput olova i kadmija u sedimentu.

Općenito su maseni udjeli BPA u sedimentu viši su od masenih koncentracija BPA otopljenog u vodi, a uočena je jaka pozitivna korelacija između koncentracije BPA u pridnenom sloju vodenog stupca i njegovog masenog udjela u površinskom sedimentu.[45] U

vodenom stupcu BPA se veže na suspendiranu partikularnu tvar, a količina vezanog BPA pozitivno korelirana sa sadržajem organske tvari u suspendiranim česticama.[42,46,47] Partikularna tvar u morskim površinskim vodama sastoji se od organske tvari koju sintetiziraju morski organizmi te čestica porijeklom s kopna koje najviše donose rijeke. Organska tvar propada i remineralizira se kako putuje kroz vodeni stupac, s vodenim strujama utječe na razine kisika i nutrijenata te distribuciju biogenih elemenata na granici sedimenta i vode. Veće čestice brzo putuju kroz vodeni stupac i do sedimenta dospijevaju malo ili nimalo promijenjene.[48] BPA vezan na suspendirane čestice (partikularnu tvar) u površinskom dijelu vodenog stupca tonjenjem će dospjeti u dublje dijelove vodenog stupca i u sediment.[43] U literaturi je objavljen relativno mali broj rezultata istraživanja sadržaja BPA u suspendiranoj tvari. Prema Arditsoglou i sur.[30] koeficijent K_s određen za sorpciju BPA iz vode na suspendiranu tvar veći je od koeficijenta određenog za sorpciju BPA na sediment, što se može objasniti većom površinom čestica suspendirane tvari, ali i znatno većim sadržajem organskog ugljika u suspendiranoj tvari nego u sedimentu. Rezultati ovog istraživanja skladu su s rezultatima koje su objavili Patrolecco i sur.[30,40,47]

2.2.1. Razgradnja BPA

Biološka razgradnja najvažniji je put uklanjanja BPA iz vodenog okoliša,[39,49] Vrijeme poluraspada BPA mikrobiološkom razgradnjom u aerobnim uvjetima u slatkim vodama je < 5 dana. BPA se u uzorcima vode može kontinuirano detektirati što je direktna posljedica njegovog konstantnog ispuštanja u okoliš.[50–53] U slatkim vodama bakterije najviše doprinose raspadu BPA, a na brzinu razgradnje utječe temperatura te vrste i broj bakterija. U anaerobnim uvjetima nema bakterijske razgradnje BPA,[53] ali postoji kemijska razgradnja.[54]

U morskoj vodi razgradnja BPA u aerobnim uvjetima traje znatno duže nego u slatkovodnim sustavima.[49] Istraživanjem razgradnje BPA u morskoj vodi uočeno je da razgradnje nema tijekom prvih 30 dana, a brzi je raspad ustanovljen nakon 35 dana. To se pripisano dužem periodu aklimatizacije bakterija u morskoj vodi koja nije ustanovljena u slatkim vodama. U anaerobnim uvjetima, razgradnje BPA u morskoj vodi također nije bilo.[49] U istraživanju Kanga i sur.[55] razgradnja BPA u morskoj vodi u aerobnim uvjetima započela je tek nakon 30 dana i trajala je ukupno 40 dana. Nije bilo pozitivne korelacije između brzine

razgradnje BPA i broja bakterija. U anaerobnim uvjetima razgradnja BPA u morskoj vodi zapoļela ni nakon 60 dana. Ovi su nalazi u skladu s rezultatima Zhanga i sur.[56] prema kojima se BPA u morskoj vodi razgraĽuje i kemijskim putem uz pomoĺ reaktivnih vrsta kisika (hidroksi-radikala, peroksi-radikala) za koje se zna da ih proizvode neki morski organizmi, zatim otopljene organske tvari (ukljuļujuĺ i fulvinske i huminske kiseline), te ģeljeza(III) i nitratnih iona.[54ï56]

Yingi sur.[49] objavili su rezultate razgradnje BPA u morskom sedimentu: u aerobnim uvjetima vrijeme poluraspada BPA bilo je 14,5 dana, a u anaerobnim uvjetima nije bilo razgradnje ni nakon 70 dana. U sedimentu je, vjerojatno zbog veĺe raznolikosti bakterija i veĺe koliļine nutrijenata, izostao period aklimatizacije bakterija koji je uoļen u morskoj vodi.[49,57] Uoļeno je da bakterijske zajednice u sedimentu koje su veĺ bile izloģene BPA razgraĽuju ovaj spoj bez perioda aklimatizacije, dok bakterijske zajednice iz nezagaĽenih podruļja, bez prethodne izloģenosti ovom zagaĽivalu, trebaju odreĽeno vrijeme da prilagode svoj metabolizam.[39,49,57]

Iz navedenih istraģivanja proizlazi da se razgradnja BPA u aerobnim uvjetima u morskoj vodi odvija sporije nego u slatkoj vodi. Posljedica je akumulacije BPA u morskoj vodi, osobito u zatvorenim zaljevima i lagunama gdje je slabija cirkulacija vode. Situacija je dodatno oteģana u anoksiļnim morskim sredinama gdje nije dokazan raspad BPA.

Alge i biljke takoĽer mogu apsorbirati BPA korijenom i metaboliļki ga prevesti u glikozilirane spojeve priļemu BPA gubi estrogena svojstva.[58,59]

2.2.2. Raspodjela BPA u vodenom okolišu

Najveĺi broj objavljenih znanstvenih radova o razinama i raspodjeli BPA u vodenom okoliģu s podruļja je mnogoljudnih istoļnih zemalja, osobito Japana i Kine, ģto je povezano s dugim razdobljem koriģtenja ove komponente u razliļitim granama industrije i primjene BPA u svakodnevnom ģivotu. Maseni udjeli BPA izmjereni u povrģinskom morskom sedimentu s razliļitih lokacija u Japanu bili su u ģirokom rasponu (0,1 ε g kg^{-1} do 175 ε g kg^{-1}). Objavljeni rezultati istraģivanja obuhvatili su zaljev Osaka i Tokijski zaljev, vrlo gusto naseljena podruļja s razvijenom industrijom pod velikim antropogenim pritiskom. Najviģi su maseni

udjeli BPA izmjereni u sedimentu u blizini proļ istaļ a industrijskih i komunalnih voda.[60ï 62] U sedimentu lokacije na kojoj je izmjeren najviġi maseni udio BPA (175 ε g kg^{-1}), udio organskog ugljika je bio 7,21 %, a zamijeĺ ene su i riblje jedinke promijenjenog spola (Tablica 2).[60,61]

Tablica 2. Masene koncentracije BPA u vodi i maseni udjeli BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari (SPT) u uzorcima skupljenim na razliļ itim lokacijama u svijetu

LOKACIJA	VODA γ (BPA) / μg L^{-1}	SEDIMENT w (BPA) / μg kg^{-1}	SPT w (BPA) / μg kg^{-1}	w(Corg) / %	LIT. REF.
Tokijski zaljev, Japan		4,13 - 175		3	Hashimoto i sur.[60]
Tokijski zaljev, Japan		0,11 - 48		2,5	Hashimoto i sur.[61]
Zaljev Osaka, Japan		<0,5 - 7,1			Koyama i sur.[62]
Otok Okinawa, Japan	n.d. - 0,15	0,7 - 15,7			Kitada i sur.[38]
Otoci Okinawa i Igishaki, Japan	n.d. - 0,08	n.d. - 13			Kawahata i sur.[63]
Otok Okinawa, Japan		n.d. - 22,0			Kitada i sur.[64]
Zaljev Masan, Koreja		2,70 - 50,3		0,75 - 4,06	Khim i sur.[65]
Zaljev Ulsan, Koreja		<1,03 - 13,1		0,76 - 2,97	Khim i sur.[66]
Zaljev Yeongli, Koreja		<0,1 - 191		0,02 - 3,12	Koh i sur.[67]
Estuarij rijeke Pearl, Južno kinesko more, Kina		1,0 - 12,0		0,38 - 1,07	Peng i sur.[68]
Zaljev Xiamen, Kina		1,66 - 121,98		0,61 - 3,87	Zhang i sur.[69]
Estuarij rijeke Yangtze, Istočno kinesko more, Kina	(0,98 - 43,8) 10^{-3}	n.d .- 7,87			Shi i sur.[70]
Luka Halifax, Kanada	n.d. - 2,3 10^{-3}	<0,09 - 9,5		1,1 - 18,9	Robinson i sur.[46]
Zaljev Massachusetts, SAD		1,5 - 5			Stuart i sur.[71]
Baden – Württemberg, Njemačka	0,05 - 0,272	n.d. - 15			Bolz i sur.[72]
Baden – Württemberg, Njemačka, uzorci iz pročistača		70 - 770			Bolz i sur.[72]
Površinske vode, Njemačka	0,005 - 0,41	10 - 150			Fromme i sur.[73]
Voda s deponija, Njemačka	67,96 - 85,62				Fromme i sur.[73]

n.d. - nije detektirano

Tablica 2. - nastavak

LOKACIJA	VODA γ (BPA) / µg L^{-1}	SEDIMENT w (BPA) / µg kg^{-1}	SPT w (BPA) / µg kg^{-1}	w(Corg) / %	LIT. REF.
Voda iz komposta, Njemačka	24,8 - 149,9				Fromme i sur.[73]
Uzorci tekućeg gnojiva, Njemačka	61,1 - 1112				Fromme i sur.[73]
Rijeka Elba i Sjeverno more, Njemačka	(8,9 - 776) 10^{-3}	66 - 343			Heemken i sur.[40]
Rijeka Elba, Njemačka	(3,8 - 100) 10^{-3}	10 - 379			Stachel i sur.[75]
Rijeka Elba, Njemačka		7 - 1630			Stachel i sur.[75]
Površinske vode, Nizozemska,	<8,8 - 5620	<1,1 - 43	5,6 - 56		Vethaak i sur.[76]
Rijeke, Španjolska		6,6 - 40			Petrović i sur.[77]
Mulj iz pročistača, Španjolska		132 - 945			Guerra i sur.[78]
Rijeka Ebro, Španjolska		6,6 - 26			Guerra i sur.[78]
Rijeka Tiber, Italija	n.d. - 0,14	n.d.	360 - 660	0,8 - 9,0	Patrolecco i sur.[79]
Venecijanska laguna, Italija	n.d. - 0,145	n.d. - 118			Pojana i sur.[80]
Zaljev Thermaikos, Grčka	(10,6 - 52,3) 10^{-3}	7,2 - 39	26 - 160	SPT: 4,05 SED: 1,72	Arditsoglou i sur.[30]

n.d. - nije detektirano

Istraživanja BPA u riječnom vodenom okolišu u Japanu pokazala su da maseni udjeli BPA u sedimentu variraju od 1,2 ng kg^{-1} do 22 ng kg^{-1}, dok su u vodenom stupcu izmjerene niže koncentracije (0 do 0,15 ng L^{-1}). Istraživanjima riječnog sedimenta otoka Okinawa ustanovljene su razlike u rasponima masenih udjela BPA u uzorcima iz ruralnog područja (0 do 6,8 ng kg^{-1}) u odnosu na uzorke iz urbaniziranih dijelova otoka (1 ng kg^{-1} do 22 ng kg^{-1}) što upućuje na veći unos BPA industrijskim otpadom nego li poljoprivrednim aktivnostima.[38,63,64] Istraživanjem sezonskog ciklusa BPA u sedimentu, viši su maseni udjeli BPA određeni tijekom toplijeg razdoblja godine, najvjerojatnije zbog činjenice da se BPA iz polikarbonatnih materijala bolje otpušta pri višim temperaturama (Tablica 2).[64]

Istraživanjem zagađenja s BPA u tri velika, gusto naseljena i industrijski visoko razvijena korejska zaljeva određeni su rasponi masenih udjela BPA u morskom sedimentu od 0,1 ng kg^{-1} do 191 ng kg^{-1}.[65–67] Na lokacijama gdje su izmjerene najviše vrijednosti BPA određen je i najviši sadržaj organskog ugljika.[65,67] Maksimumi su izmjereni u blizini brodogradilišta[66,67] i ispusta otpadnih voda.[65] U dva istraživana zaljeva sediment je po

granulometrijskom sastavu uglavnom bio mulj (zaljevi Ulsan i Yeongil), ali nisu uočene korelacije između veličine čestica, udjela organskog ugljika i udjela BPA iako je uočena korelacija između udjela organskog ugljika i veličine čestica te udjela organskog ugljika i mulja (Tablica 2).[66,67] Analizom jezgre sedimenta iz zaljeva Yeongil, debljine 10 cm i podijeljene na 5 poduzoraka za koje je prema određenoj brzini sedimentacije ustanovljeno da svaki predstavlja jednu dekadu (od 2000.-ih do 1950. ih godina) BPA je određen samo na površini, dakle u najnovijoj dekadi. Prema Kohu i sur.[67] ovaj nalaz upućuje na recentno zagađenje s BPA na tom području.

U Kini su izmjereni maseni udjeli BPA u sedimentu estuarija rijeke Pearl (jedan od najvećih estuarija na svijetu) dosezali vrijednosti do 121,9 μg kg^{-1}.[68–70]. Masene koncentracije BPA u vodi bile su u kišnom razdoblju od 0,98×10^{-3} μg L^{-1} do 43,8×10^{-3} μg L^{-1}, a u sušnom od 1,32×10^{-3} μg L^{-1} do 29,6×10^{-3} μg L^{-1}. Lokacije obuhvaćene istraživanjima industrijski su visoko razvijene i gusto naseljene.[68–70] Najviši maseni udjeli BPA izmjerene su primjerice u blizini tvornica hrane,[69] koje su za pakiranja koristile proizvode načinjene od polikarbonata i epoksidnih smola, te u blizini ispusta iz proizvodnje.[68,70] U istraživanjima sadržaja BPA u uzorcima sedimenta prikupljenog u estuariju rijeke Pearl i Južnom kineskom moru nije potvrđena veza između masenog udjela organskog ugljika i udjela BPA u sedimentu.[68] Suprotno tome, Shi i sur.[70] pronašli su pozitivnu korelaciju između masenih udjela organskog ugljika i BPA te negativnu korelaciju između sadržaja pijeska u sedimentu i udjela BPA. Analiza vertikalne raspodjele BPA u datiranim sedimentima estuarija rijeke Pearl i Južnog kineskog mora uputila je na najveći donos BPA u zaljev 50.-tih, 70.-tih i 90.-tih godina 20. stoljeća. Nakon tog razdoblja maseni udio BPA u sedimentu se snižava što se pripisuje većem nadzoru nad ispuštanjem otpadnih voda (Tablica 2).[68]

Na području Sjeverne Amerike u istraživanjima provedenim na uzorcima sedimenta i vode iz luka, maseni udjeli BPA bili su od 0,09 μg kg^{-1} do 9,5 μg kg^{-1}. U u vodenom stupcu su masene koncentracije BPA bile od ispod granice detekcije do 0,0023 μg L^{-1}. Najviše su vrijednosti u sedimentu i vodi izmjerene u blizini ispusta iz proizvodnje.[46,71] Ustanovljena je pozitivna korelacija između sadržaja organskog ugljika i K_s (BPA) što upućuje na jaču sorpciju BPA na sedimente s višim udjelom organskog ugljika (Tablica 2).[46]

U Njemačkoj su u uzorcima površinskih voda masene koncentracije BPA bile u rasponu od 0,001 μg L^{-1} do 0,776 μg L^{-1}, a maseni udjeli BPA u sedimentu u rasponu od 0 do 379 μg kg^{-1}.[40,72–74] Udjeli BPA u sedimentu i njegove koncentracije u vodi bili su značajno

viši na lokacijama u blizini proljistalja te ispusta iz tvornica koje u proizvodnom procesu koriste BPA.[40,72,74] Nije uočena razlika u masenoj koncentraciji BPA u vodi ovisno o lokaciji uzorkovanja ispred proljistalja komunalnih ili industrijskih voda.[73] Koncentracije BPA u vodi i udjeli BPA u sedimentu uzvodno od ispusta otpadnih voda bili su niži od onih nizvodno.[72] Masene koncentracije BPA u vodi snižavale su se od izvora prema ušću.[40,75] Ekstremno visoki maseni udjel od 1630 $\mu g\ kg^{-1}$ izmjeren je u sedimentu uzetom iz rijeke Elbe nakon velikih poplava u rujnu 2002. godine u blizini tvornice koja u proizvodnom procesu koristi BPA.[74] U estuariju rijeke Elbe BPA je detektiran u dijelovima koji su pod utjecajem plime i oseke prilemu su koncentracije BPA u ljetnom periodu (0,007 $\mu g\ L^{-1}$ do 0,249 $\mu g\ L^{-1}$) bile znatno više nego u zimskom (0,001 $\mu g\ L^{-1}$ do 0,041 $\mu g\ L^{-1}$), s maksimalnim koncentracijama zabilježenim u blizini tvornice BPA (Tablica 2)[40].

U uzorcima mulja iz proljistalja otpadnih voda određeni su maseni udjeli BPA u rasponu od 70 $\mu g\ kg^{-1}$ do 770 $\mu g\ kg^{-1}$.[72] U vodi iz komposta koncentracija BPA bila je 145,9 $\mu g\ L^{-1}$, u vodi s deponija smeća 85,62 $\mu g\ L^{-1}$, a u uzorcima tekućeg gnojiva uzetih iz metalnih bačvi obloženih epoksidnom smolom od 61,1 $\mu g\ L^{-1}$ do 1112 $\mu g\ L^{-1}$.[73] Rezultati su pokazali da otpadne vode nisu jedini izvor zagađenja s BPA već da su mogući izvori BPA i smeće, tekuće gnojivo i ostale tvari koje se koriste u poljoprivredi, a skladištite u metalnim bačvama. BPA se ubraja u zagađivala koji se u okolišu redovito pojavljuju u površinskim vodama. Izvori zagađenja su različiti, jer se BPA detektira i u uzorcima koji nisu direktno izloženi ispustima otpadnih voda koji se smatraju glavnim izvorom BPA u vodenom okolišu (Tablica 2).[72]

Vethaak i sur.[76] proveli su 1999. godine veliko istraživanje učestalosti i razina BPA u uzorcima vode, suspendirane tvari i sedimenta na cijelom području Nizozemske. Rezultati su prikazani u Tablici 3.

Tablica 3. Masene koncentracije BPA u uzorcima vode i maseni udjeli BPA u uzorcima suspendirane tvari i sedimenta skupljenim Nizozemskoj[76]

Masena koncentracija u vodi / 10^{-3} µg L^{-1}					**Maseni udjel / µg kg^{-1}**	
Nepročišćene komunalne vode	Voda iz pročistača	Industrijske otpadne vode	Kišnica	Površinske vode	Suspendirana tvar	Sediment
250 do 5620	<43 do 4090	<19 do 800	<15 do 57	<8,8 do 1000	5,6 do 56	<1,1 do 43

BPA je detektiran u gotovo svim uzorcima otpadnih voda, a rezultati su uputili na komunalne vode kao najveći izvor zagađenja površinskih voda s BPA u Nizozemskoj. BPA je pronađen u svim uzorcima suspendirane tvari i gotovo u svim uzorcima sedimenta.

Na području Španjolske analizirani su uzorci vode i sedimenta prikupljeni u rijekama i morskim lukama te uzorci mulja iz postrojenja. Masene koncentracije BPA u riječnoj vodi bile su <0,1 ng L^{-1}, a maseni udjeli u riječnom sedimentu od 6,6 ng kg^{-1} do 40 ng kg^{-1} s višim vrijednostima određenim na lokacijama nizvodno od postrojenja.[77,78] U uzorcima morske vode iz luke masene koncentracije BPA bile su <0,1 ng L^{-1}, a maseni udjeli u sedimentu <10 ng kg^{-1}.[77] U uzorcima mulja iz postrojenja udjeli BPA bili su od 132 ng kg^{-1} do 945 ng kg^{-1}, pri čemu su udjeli BPA bili viši u uzorcima mulja iz postrojenja koji primaju industrijske i komunalne vode (Tablica 2).[78]

U uzorcima vode uzetim iz rijeke Tiber (Italija) masene koncentracije BPA su duž cijelog toka rijeke bile konstantne s vrijednostima do 0,14 ng L^{-1}. BPA nije pronađen u riječnom sedimentu, ali ga je bilo u većini uzoraka suspendirane tvari u masenim udjelima od 360 ng kg^{-1} do 660 ng kg^{-1}.[47] Zagađenost vode i sedimenta s BPA istraživana je na području Venecijanske lagune koja je pod antropogenim pritiskom zbog industrije, poljoprivrede i broja stanovnika. Masene koncentracije BPA u vodi bile su od ispod granice detekcije do 0,145 ng L^{-1}, a maseni udjeli u sedimentu od ispod granice detekcije do 118 ng kg^{-1}. Maksimumi su ustanovljeni u blizini ispusta vode iz postrojenja komunalnih i industrijskih voda. Neočekivano visoke masene koncentracije u vodi izmjerene su na postaji znatno udaljenoj od direktnog ispusta onečišćenih voda što su autori objasnili hidrodinamikom u laguni. Vrlo visoke vrijednosti masenih udjela BPA u sedimentu autori objašnjavaju anoksičnim uvjetima u sedimentu u laguni (Tablica 2).[79]

U Grčkoj je istraživan sadržaj BPA u uzorcima vode, površinskog sedimenta i suspendirane tvari uzetih iz zaljeva Thermaikos koji je pod velikim antropogenim pritiskom zbog broja stanovnika i komercijalne luke kao i triju rijeka koje se ulijevaju u zaljev. Masene koncentracije BPA u vodi bile su od 0,01 ng L^{-1} do 0,052 ng L^{-1}, maseni udjeli BPA u suspendiranoj tvari od 26 ng kg^{-1} do 160 ng kg^{-1}, a maseni udjeli BPA u sedimentu od 7,2 ng kg^{-1} do 39 ng kg^{-1}. Koeficijent K_s (BPA) bio je viši u suspendiranoj tvari nego u sedimentu što je objašnjeno većom površinom suspendirane tvari i većim sadržajem organskog ugljika (Tablica 2).[30]

2.2.3. Utjecaj BPA na morske organizme

BPA je kemikalija odreĎena u različitim vodama u velikom broju istraživanja, iako se u njoj u aerobnim uvjetima razgraĎuje. BPA se kontinuirano unosi u vodeni okoliš, a njegove koncentracije se u anoksičnim sredinama povisuju. Masene koncentracije BPA u vodama okoliša uglavnom su niže od 0,1 ε g L^{-1}, a u relativno malom broju uzoraka više su od 1 ε g L^{-1}. S obzirom na tako široki raspon postavljeno je pitanje kojim koncentracijama su u prosjeku izložene vodene životinje. *The Bisphenol Global Industry Group* (koalicija koju čine *American Plastic Council, Association of Plastic Manufactures in Europe* i *Japan Chemical Industry Association*) smatra da bi prosjek trebao biti medijan koncentracija odreĎenih brojnim mjerenjima BPA u okolišu.[5] Crain i sur.[5] smatraju da je relevantna najviša izmjerena koncentracija BPA na nekoj lokaciji. To su obrazložili činjenicom da povišene koncentracije BPA kojima su životinje izložene u prvim fazama razvoja čak i u vrlo kratkom periodu mogu uzrokovati organizacijske promjene s dugotrajnim posljedicama. Medijan koncentracija odreĎenih u okolišu prihvaćaju kao relevantnu dozu kod jedinki kod kojih su svi organi formirani, jer BPA tada djeluje na rad pojedinih organa.

BPA djeluje na embrionalni razvoj, odnosno ima teratogeno djelovanje, i na hormonalni sustav živih bića. Teratogene su koncentracije daleko više od onih izmjerenih u okolišu. Pri koncentracijama izmjerenim u okolišu znatno najniži je utjecaj BPA na hormonalni sustav. Promjene koje se pri tome događaju su promjena spola, promjene u radu gonada te indukcija hepatičnog vitilogenina. Općenito, BPA djeluje organizacijski i može trajno promijeniti strukturu organa, te aktivacijski čime može izazvati promjene u sustavima koji su normalno razvijeni.[5]

2.3. Jadransko more

2.3.1. Morfološke i sedimentološke karakteristike

Jadransko more relativno je plitko i poluzatvoreno more, duboko usjeljeno u europsko tlo ukupne površine 138.595 km^2. Predstavlja izduženi bazen duljine približno 800 km, a širine 250 km, položen približno u smjeru jugoistok ï sjeverozapad s nerazvedenom zapadnom i razvedenom istočnom obalom. Hrvatski dio obale Jadranskog mora svrstava se među najrazvedenije obale Mediterana s ukupnom duljinom od 6278 km, uključujući i obale 1246 otoka, otočića i hridi koji se nalaze u unutarnjim morskim vodama i teritorijalnom moru Republike Hrvatske. Površina Jadrana koja pripada Republici Hrvatskoj približno je 55.349 km^2 od čega 31.000 km^2 otpada na teritorijalno more, a oko 23.000 km^2 na zaštićeni ekološko-ribolovni pojas (ZERP). Jadransko more je okruženo gorskim lancima Apenina, Alpa, Dinarida i Helenida koji se protežu usporedno s pravcem protezanja jadranskog bazena. Na istočnoj obali planinski se lanac Dinarida pruža usporedno sa smjerom pružanja obalne crte i otočnog arhipelaga i u većem dijelu se spušta neposredno do obale. U srednjem dijelu dinarski planinski se lanac lagano povija u smjeru zapad-istok, udaljujući se od obale, pa je i smjer pružanja otočnog arhipelaga na tom dijelu isti kao i smjer planina na kopnu što potvrđuje da istočnojadranski otoci predstavljaju dio dinarskog planinskog lanca.[81,82]

Prema morfološkim i sedimentološkim karakteristikama Jadran se može podijeliti u pet regija: sjeverni Jadran, otočna regija sjevernog Jadrana, otočna regija srednjeg Jadrana, srednji Jadran i južni Jadran. Međutim. s obzirom na okolišne karakteristike Jadransko more obično se dijeli u tri bazena: plitki sjeverni bazen od Tršćanskog zaljeva do spojnice Ancona - Zadar, srednji bazen od spojnice Ancona-Zadar do palagruškog praga s Jabučkom kotlinom i duboki južnojadranski bazen od palagruškog praga do Otrantskih vrata (širine 72 km i s podmorskim pragom dubine oko 74 m) koja Jadran povezuju s Jonskim morem. Dok plitki sjeverni i nešto dublji srednji bazeni, koji zauzimaju 45 % površine čitavoga Jadrana, sadrže samo oko 20 % njegove ukupne količine vode, južni bazen s najvećom dubinom od preko 1200 metara sadrži preko 80 % vode Jadrana.[81]

2.3.2. Fizikalne karakteristike morskih ekosustava

Fizikalne karakteristike morskih ekosustava uključuju temperaturu, salinitet, gustoću, dubinu, struje i valove i općenito se nazivaju hidrografskim uvjetima značajnim za njihovu složenu dinamiku.

Glavni tipovi morskih sedimenta su: šljunak, pijesak, muljeviti pijesak, pjeskoviti silt, silt i glinoviti silt. Dno mora može biti kameno, šljunčano pjeskovito, pjeskovito i muljevito. U obalnim dijelovima i plićim dijelovima mora dno je pjeskovito, no većina dna Jadranskog mora je muljevita gdje nema intenzivnih pomaka morske vode. Sediment i procesi sedimentacije uvjetovani su fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima.

Opća cirkulacija Jadranskog mora rezultat je balansa vode na rubnim dijelovima zbog isparavanja, precipitacije i ulijevanja rijeka. Zbog toga voda u sjevernom i južnom Jadranu postane gušća, pa se ulijeva u dublje slojeve Južne jadranske kotline i nastavlja prema Otrantu.

Površinsko strujanje vode je zbog razlika u salinitetu pod utjecajem rijeka na sjeveru koje donose velike količine vode. Stoga istočnom obalom ide ulazna struja koja donosi slanu vodu, dok zapadnom obalom izlazi manje slana voda. Maestral ljeti utječe na jačanje izlazne struje, a zimi jugo pojačava ulaznu struju.

U nekim dijelovima Jadrana značajne su struje izazvane plimom, pogotovo u kanalima, u plitkom sjevernom Jadranu. Oscilacije plime mogu imati značajnu ulogu u raspršenju zagađivala.[81,82]

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Područje istraživanja

Uzorkovanja sedimenata obavljena su na 35 postaja na istoļnoj obali Jadranskog mora (Slika 2) u razdoblju od 1999. do 2014. godine. Lokacije uzorkovanja odabrane su prema razliļitom stupnju antropogenog utjecaja na morski ekosustav: estuariji, zaljevi i luke, kanali te otvoreno more.

Suspendirana je tvar prikupljana jednom mjeseļno na odabranim postajama u Kaġtelanskom zaljevu u razdoblju od travnja 2000. do oģujka 2003.



Slika 2. Lokacije uzorkovanja sedimenta i suspendirane tvari; lokacije na otvorenom moru nisu imenovane

Kanalska područja obuhvaĆena istraģivanjima su: Limski, Zadarski, Braļki i Splitski kanal. Limski kanal je smjeġten na zapadnoj obali Istre izmeĽu Vrsara i Rovinja i dug je oko

11 km. Uzorkovanja u kanalu provedena su na tri postaje LK1-LK3 (Tablica 4, Slika 3), koje su pod utjecajem priobalnih voda i podmorskih izvora slatke vode. Procijenjeno je da kanal ima sačuvana prirodna obilježja tog područja.[82]

Tablica 4. Postaje u Limskom kanalu LK1–LK3, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Limski kanal	LK1	XI. 2012.	33	13° 42' 55"	45° 08' 10"
	LK2		27	13° 40' 18"	45° 07' 51"
	LK3		31	13° 37' 39"	45° 08' 01"

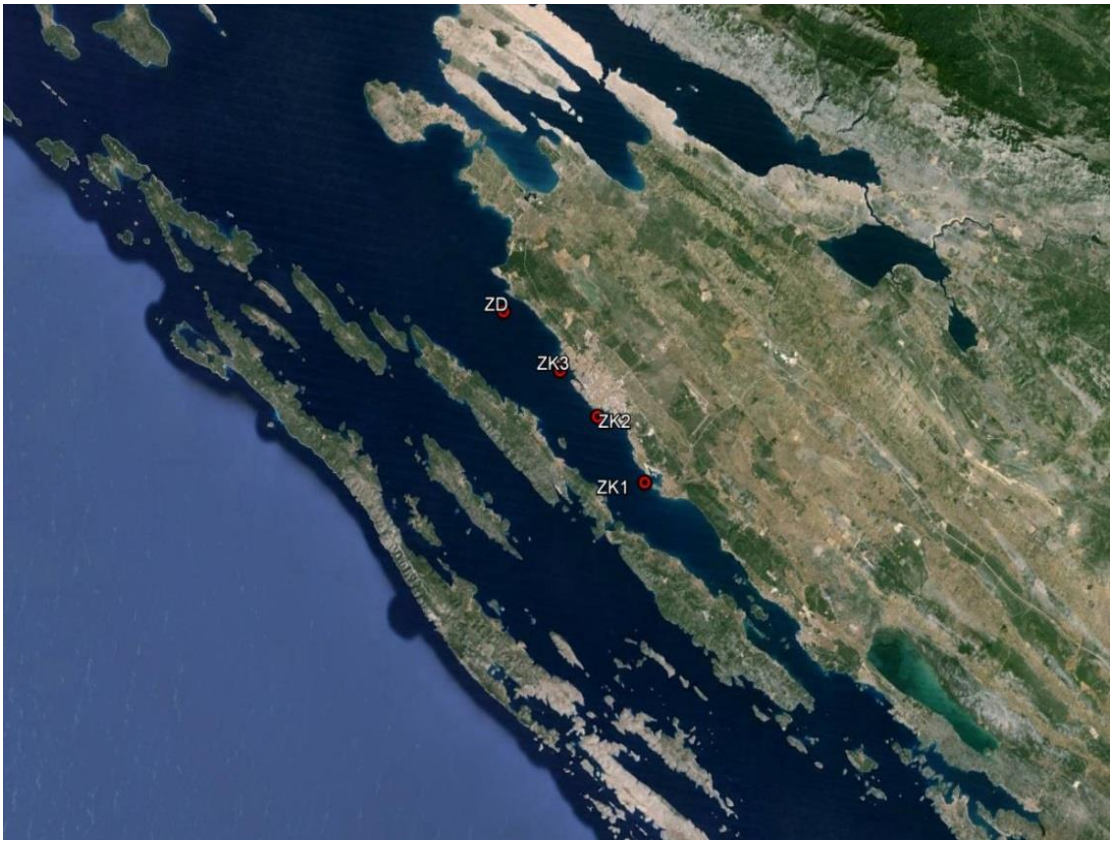


Slika 3. Postaje u Limskom kanalu LK1, LK2 i LK3 na kojima je uzorkovan sediment

Postaje smještene u Zadarskom kanalu ZK1-ZK3 (Tablica 5, Slika 4) nalaze se između kopna i otoka Ugljana. Pod utjecajem su priobalnih voda i Vranskog jezera, naročito zimi i u proljeće te urbaniziranog područja od Pakoštana do Zadra. Istražena je i postaja Z1 smještena ispred luke Zadar (Tablica 5, Slika 4).[82]

Tablica 5. Postaje u Zadarskom kanalu ZK1ï ZK3 i zadarskoj luci ZD, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i ġirina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Zadarski kanal	ZK1	XII. 2012.	35	15° 17´35"	44° 2´52"
	ZK2		35	15° 14´50"	44° 5´37"
	ZK3		35	15° 12´39"	44° 7´33"
Zadar, luka	ZD	IV., VI. 1999.	20	15° 9´19"	44° 10´2"



Slika 4. Postaje u Zadarskom kanalu ZK1, ZK2 i ZK3 te postaja ZD na kojima je uzorkovan sediment

Istraġivane postaje u Braļkom i Splitskom kanalu BK1-BK5 smjeġtene su izmeĽu Braļa, Ġolte i kopna i pod utjecajem su rijeka Cetine i Çrnovnice te voda iz Neretvanskog kanala i Kaġtelanskog i Trogirskog zaljeva.[82] Podruļje je pod velikim antropogenim pritiskom. Postaja Splitska vrata SVR (Tablica 6, Slika 5) smjeġtena je u tjesnacu izmeĽu Ġolte i Braļa i kanalska je postaja izloġena jakim strujanjima. U blizini postaje u splitskoj luci SL (Tablica 6, Slika 5) ispuġtale su se prije 20 godina kanalizacijske vode grada Splita kada je u pogon

puġten kolektor koji odvodi otpadne vode u kanal. Splitska luka mjesto je intenzivnog putniļkog pomorskog prometa.

Tablica 6. Postaje u Braļkom i Splitskom kanalu BK1ï BK5, postaja Splitska vrata SVR i postaja u splitskoj luci SL, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i ġirina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Braļki kanal	BK1	XII. 2012.	37	16° 54´14"	43° 22´53"
	BK2		61	16° 48´24"	43° 24´00"
	BK3		24	16° 34´23"	43° 27´56"
	BK4		25	16° 32´02"	43° 29´20"
	BK5		19	16° 28´36"	43° 29´55"
Split, luka	SL	VI. 2011.	31	16° 26´36"	43° 29´36"
Splitska vrata	SVR	IV. 1999.	50	16° 23´48"	43° 26´14"



Slika 5. Postaje u Braļkom i Splitskom kanalu BK1ï BK5, postaja u splitskoj luci SL i postaja Splitska vrata SV na kojima je uzorkovan sediment. Postaje u Kaġtelanskom zaljevu KZ1ï KZ6 na kojima je uzorkovan sediment i suspendirana tvar

Područja estuarija: Postaje na rijeci Krki KR1ï KR4 (Tablica 7, Slika 6) obuhvaćaju Ġibenski zaljev, Kanal sv. Ante, dio Ġibenskog kanala oko Rta Jadrija i postaju u luci ĠI (Tablica 7, Slika 6).

Tablica 7. Postaje u estuariju rijeke Krke KR1ï KR4 i postaja u ġibenskoj luci ĠI, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i ġirina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Krka, estuarij	KR1	XII. 2012.	24	15° 53´ 44"	43° 43´ 10"
	KR2		20	15° 53´ 41"	43° 43´ 40"
	KR3		14	15° 53´ 14"	43° 44´ 6"
	KR4		35	15° 52´ 55"	43° 44´ 29"
Ġibenik, luka	ĠI	IV. 1999.	35	15° 52´ 56"	43° 44´ 14"



Slika 6. Postaje na rijeci Krki KR1ï KR4 te postaja u ġibenskoj luci ĠI na kojima je uzorkovan sediment

Ġibenski je zaljev godinama bio jedno od visoko eutrofiziranih područja na istočnoj obali Jadrana. Glavni uzroci visokom trofičkom statusu su prirodni donosi znatnih količina nitrata i silicija rijekom Krkom te fosfata putem komunalnih ispusta u zaljev, kao i ograničena

izmjena vodenih masa s priobalnim morem. Prije nekoliko godina izgraĎen je sustav prikupljanja i odvodnje te se ekološko stanje na tom područ ju poboljšalo, ali se i dalje smatra područ jem izloženim znač ajnim antropogenim utjecajima.[82]

Područja zaljeva: Postaje u Bakarskom zaljevu BZ1ï BZ3 (Tablica 8, Slika 7) su pod dominantnim utjecajem gradova Bakra i Kraljevice te skladišta rafinerije nafte i zaostale infrastrukture bivše koksare. Na njih utječ u priobalne vode, ali i podmorski dotoci slatke vode. Područ je je pod jakim antropogenim utjecajem. [82]

Tablica 8. Postaje u Bakarskom zaljevu BZ1ï BZ3, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Bakarski zaljev	BZ1	XI. 2012.	32	14° 34' 37ñ	45° 16' 53ñ
	BZ2		30	14° 33' 17ñ	45° 17' 31ñ
	BZ3		28	14° 32' 28ñ	45° 18' 13ñ



Slika 7. Postaje u Bakarskom zaljevu BZ1ï BZ3 na kojima je uzorkovan sediment

U Kaštelanskom zaljevu istraživanja sadržaja BPA u sedimentu provedena su na postajama KZ1-KZ6 (Tablica 9, Slika 5), a sadržaja BPA u suspendiranoj tvari na postajama KZ1i KZ4 (Tablica 10, Slika 5)

Tablica 9. Postaje u Kaštelanskom zaljevu KZ1i KZ6, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Kaštelanski zaljev	KZ1*	III. 2000. VII. 2014.	8	16°24'39"	43°32'34"
	KZ2*	III. 2000. VII. 2014.	9	16°18'21"	43°31'40"
	KZ3*	III. 2000. VII. 2014.	10	16°21'12"	43°33'01"
	KZ4*	III. 2000. VII. 2014.	9	16°18'21"	43°31'40"
	KZ5	IV. 1999. VII. 2014. XI. 1999.	15	16° 27'12"	43° 31'48"
	KZ6	IV. 1999. VII. 1999. XI. 1999.	35	16° 22'54"	43° 31'06"

* IV - X. 2001., I - III.2002., V 2002.- III 2003. (samo neparnih mjeseci).

Tablica 10. Postaje u Kaštelanskom zaljevu KZ1i KZ4 na kojima se prikupljala suspendirana tvar, dubine mora na kojim su se nalazili otvori stupica za sediment, datumi podizanja stupica za sediment te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Kaštelanski zaljev	KZ1	IV. 2000. - III. 2001. (bez XII. 2000.)	14 5,8 8,8	16°24'39"	43°32'34"
	KZ2		4 8 9,2	16°18'21"	43°31'40"
	KZ3		4 8,5 10	16°21'12"	43°33'01'
	KZ4		5,2 6,5 8	16°18'21"	43°31'40"

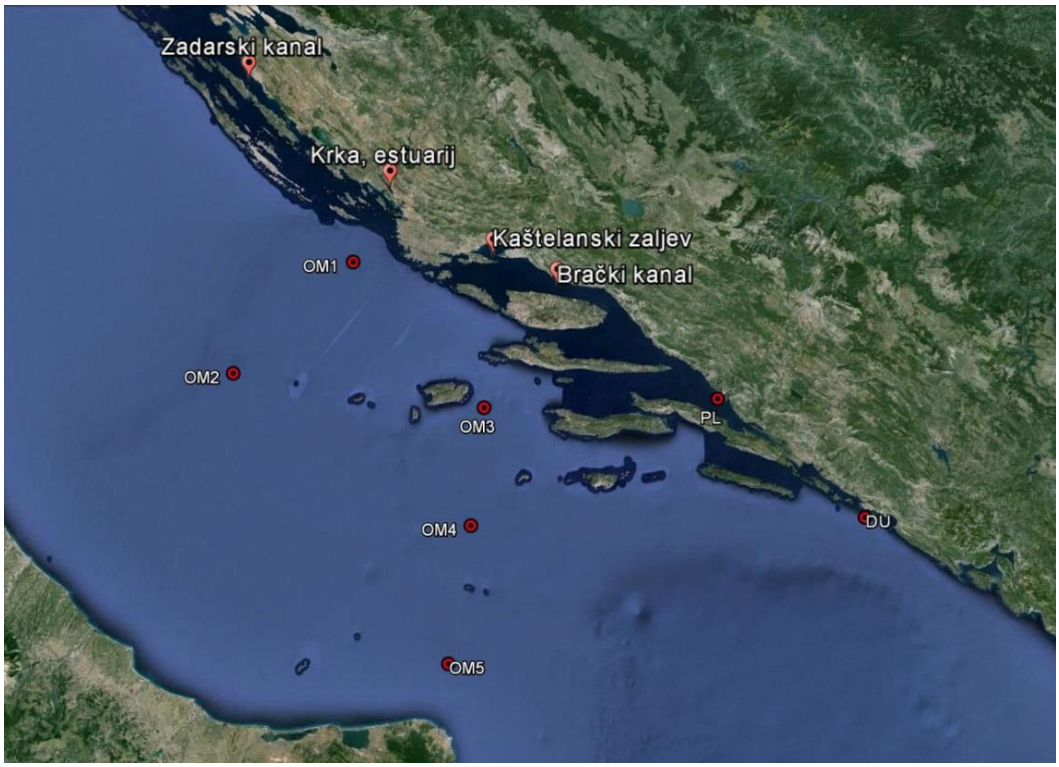
Kaštelanski zaljev najveći je zaljev u primorju srednje Dalmacije. Spojen je sa Splitskim kanalom i u njega se ulijeva rijeka Jadro te brojni podmorski izvori slatke vode. Na obalama

zaljeva nalazi se tvornica cementa, brodogradilište i teretna luka. Kroz njega se odvija intenzivan brodski promet. Do 2004. godine u zaljev su ispuštane komunalne vode, a još uvijek dio stanovnika grada Kaštela nema kanalizacijski priključak. Na obalama zaljeva aktualna je i poljoprivredna djelatnost. Gradovi koji ga okružuju su Split, Solin i Kaštela. Zaljev je pod jakim antropogenim pritiskom. [82]

Postaje otvorenog mora OM1–OM5 odabrane su na području Jabučke kotline i Palagruškog praga (Tablica 11, Slika 8)

Tablica 11. Postaje otvorenog mora OM1–OM5, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Otvoreno more	OM1	XI. 1999.	110	15°43´18"	43°29´17"
	OM2		268	15°10´06"	43°06´ 34"
	OM3		105	16°20´00"	43°00´00"
	OM4		180	16°16´24"	42°36´15"
	OM5		118	16°10´16"	42°08´19"



Slika 8. Postaje otvorenog mora OM1–OM5, postaja u luci Ploče PL i postaja ispred Dubrovnika DU, na kojima je uzorkovan sediment

U delti Neretve istraģena je i postaja u luci Ploļe PL. To je postaja intenzivnog pomorskog prometa pod antropogenim utjecajem (Tablica 12, Slika 8).[82]

Tablica 12. Postaje u luci Ploļe i ispred Dubrovnika, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i ģirina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Ploļe, luka	PL	IV. 1999. VI. 1999.	18	17°24´43"	43°01´32"
Dubrovnik	DU	VI. 2011. XI. 1999.	100	18°05´07"	42°37´07"

Postaja Dubrovnik (DU) nalazi se ispred grada Dubrovnika, pod povremenim je antropogenim utjecajem, kao i utjecajem izmjene vodenih masa s podruļja juģnog Jadrana (Tablica 12, Slika 8).

3.2. Uzorkovanje sedimenta i suspendirane tvari

3.2.1. Uzorkovanje sedimenta

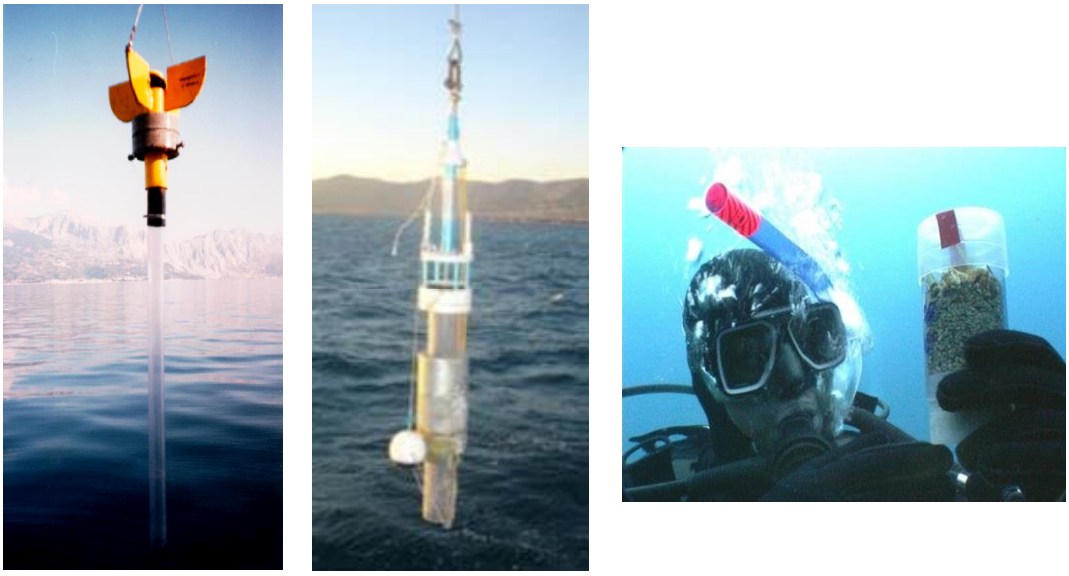
Uzorkovanje sedimenta obavljeno je istraživačkim brodom „BIOS DVA", motornim čamcem „Naviculaˮ (Kaštelanski zaljev), (Slika 9) te autonomnim ronjenjem na određenim lokacijama.



Slika 9. Istraživački brod Instituta za oceanografiju i ribarstvo u Splitu „BIOS DVA" i motorni čamac „Naviculaˮ

Uzorkovanje sedimenta s broda provedeno je spuštanjem gravitacijskog korera kroz vodeni stupac u morsko dno ili uz pomoć autonomnog ronioca ručnim utiskivanjem plastične cijevi korera u morski sediment (Slika 10). Na brodu je izvađena jezgra sedimenta istisnuta iz plastičnih cijevi korera i podijeljena na poduzorke debljine 2 cm i potom smrznuta na -18 °C do daljnje laboratorijske obrade (Slika 11).

Za analizu BPA na većini postaja uzet je površinski sloj sedimenta (0 do2 cm ili 0 do 4 cm debljine). Na određenim su postajama analizirane i jezgre sedimenta debljine 0 do 10 cm debljine, podijeljene na poduzorke za utvrđivanje vertikalne raspodjele masenih udjela BPA.



a) b)

Slika 10. Uzorkovanje sedimenta a) gravitacijskim korerima i b) autonomnim ronjenjem



Slika 11. Uzorkovana jezgra sedimenta u plastiļ noj cijevi korera i poduzorci sedimenta

3.2.2. Uzorkovanje suspendirane tvari

Suspendirana tvar prikupljana je jednom mjesečno na odabranim postajama u Kaštelanskom zaljevu (KZ1ï KZ4) pomoću stupica za sediment. Stupice su napravljene od polietilenskih cijevi duţine 50 cm i promjera 10 cm i pričvršćene na betonska postolja u moru uz pomoć drţača (Slika 12). Na svakoj su postaji stupice za sediment postavljane na 3 razine vodenog stupca (površina, sredina i pridneni sloj), a njihovo je postavljanje i vaĎenje obavljao autonomni ronilac.



Slika 12. Stupice za sediment u pridnenom sloju vodenog stupca

Tijekom razdoblja istraţivanja stupice za sediment vaĎene su jednom mjesečno i postavljane su nove do sljedećeg prikupljanja suspendirane tvari. Ronilac je tijekom istog zarona za prikupljanje suspendirane tvari uzimao i uzorke sedimenta uz pomoć plastičnog korera. Svakih mjesec dana stupice za sediment s prikupljenim materijalom donesene su u laboratorij i ostavljene 2 sata da bi se suspendirana tvar istaloţila. Materijal iz stupica za sediment potom je filtriran kroz laboratorijski filtar-papir uz pomoć vakuuma. Prikupljeni filtrat filtriran je joţ jednom preko filtar-papira promjera pora 45 μm. Profiltrirani uzorci suspendirane tvari zajedno s filtrima zamrznuti su na -18 °C.

3.3. Analiza BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari

3.3.1. Kemikalije

- Bisfenol A (BPA), 99,9 %, Acros Organics, Morris Plains, NJ, SAD
- Metanol čistoće za HPLC, J. T Baker, Avantor Performance Materials, Deventer, Nizozemska
- Diklormetan čistoće za HPLC, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, SAD
- Acetonitril čistoće za HPLC, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, SAD

3.3.2. Instrumenti i pribor

- Tekućinski kromatograf Varian sastavljen od modula za uklanjanje plinova iz mobilne faze, kvaterne pumpe ProStar 230, fluorescencijskog detektora ProStar 363, automatskog uzorkivača Autosampler 410 termostatiranog kućišta za kolonu ProStar 510 (Varian, Walnut Creek, CA, SAD
- Kromatografska kolona Pinnacle II C18, 250 mm x 4,6 mm, veličina čestica 5 μm, s predkolonom Pinnacle II C18, 20 mm x 4.0 mm, veličina čestica 5 μm (Restek, Bellefonte, PA, SAD)
- Liofilizator Christ Alpha I-5 (SciQuip, Shropshire, UK)
- Ultrazvučna kupelj UR 1 (Retsch, Haan kraj Düsseldorfa, Njemačka)
- Tresilica MaxQ 2506 (Thermo Scientific, Waltham, MA SAD)
- Centrifuga Hettich Rotina 380 (Hettich, Tuttlingen, Njemačka)
- Uređaj za pripravu deionizirane vode (čistoće za HPLC) Millipore Direct - Q UV (Millipore, Bedford, MA, SAD)

3.3.3. Priprava uzoraka sedimenta i suspendirane tvari za analizu BPA

Poduzorci sedimenta liofilizirani su, usitnjavani te prosijavani prije ekstrakcije kroz sito promjera otvora na mreži od 250 μm da bi se uklonili ostaci ljuštura i veća zrna šljunka (Slika 13).



a) b)

Slika 13. Poduzorci sedimenta (a); sita za prosijavanje sedimenta (b)

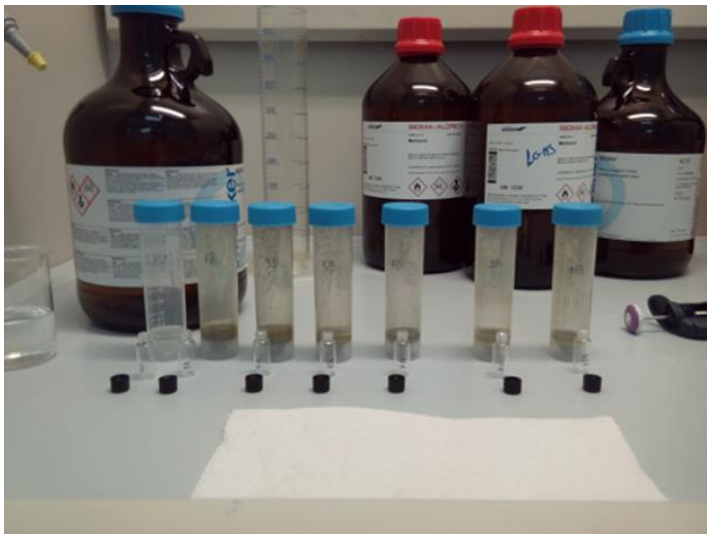
Uzorci suspendirane tvari takoĽer su liofilizirani, ali prosijavanje i usitnjavanje materijala nije bilo potrebno. Mase suspendirane tvari prikupljene na postajama u pojedinim slojevima vodenog stupca nisu bile dostatne za ekstrakciju, pa je suspendirana tvar prikupljena na pojedinoj postaji u odreĽenom mjesecu na sva tri nivoa spojena u jedan uzorak.

Kako su prema razliį itim autorima i metodama[78,80] za odreĽivanje BPA u sedimentu preporuį ene razliį ite mase uzorka (od 0,5 g do 20 g) i razliį ite kombinacije otapala za ekstrakciju, u laboratoriju je napravljen niz analiza sadrģaja BPA u istom uzorku sedimenta, ali odvagom razliį itih masa sedimenta i primjenom razliį itih volumnih omjera otapala. Cilj je bio postizanje optimalnog signala BPA pri analizi ekstrakta sedimenta tekuĹinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Najbolji rezultati postignuti su ekstrakcijom 5 g suhog sedimenta odnosno suspendirane tvari s 5 mL odnosno 10 mL smjese otapala ψ (metanol, diklormetan) = 9:1. Postupak ekstrakcije detaljno je opisan u poglavlju 3.3.4.

3.3.4. Ekstrakcija BPA iz sedimenta i suspendirane tvari

Za ekstrakciju BPA iz sedimenta i suspendirane tvari razraĽena je sljedeĹa metoda:

1. Odvagati 5,0 ± 0,2 g uzorka liofiliziranog i prosijanog sedimenta ili liofilizirane suspendirane tvari u polipropilensku kivetu s į epom volumena 50 mL (Slika 14).



Slika 14. Polipropilenske kivete (V = 50 mL) s uzorkom nakon ekstrakcije i centrifugiranja te staklene posudice s ļepom (V = 2 mL)

2. U uzorak sedimenta dodati 5 mL smjese otapala za ekstrakciju ψ (metanol, diklormetan) = 9:1,
3. U uzorak suspendirane tvari dodati 10 mL smjese otapala za ekstrakciju ψ (metanol, diklormetan) = 9:1.
4. Kivetu s uzorkom i otapalom za ekstrakciju staviti u ultrazvuļnu kupelj 60 min
5. Nakon ultrazvuļne ekstrakcije kivetu s uzorkom staviti na tresilicu i nastaviti postupak ekstrakcije potresivanjem uzorka 120 minuta
6. Nakon ekstrakcije uzorak centrifugirati 40 min pri 2500 g u minuti na 4 °C
7. Supernatant odvojiti i profiltrirati kroz politetrafluoretilenski (PTFE) filtar promjera pora 0,45 εm u staklene posudice volumena 2,0 mL namijenjene za autouzorkivaļ tekuĺinskog kromatografa

Nakon provedenog postupka ekstrakcije BPA iz sedimenta odnosno suspendirane tvari, ekstrakti su analizirani HPLC-om ili ļuvaju u hladnjaku do analize.

3.3.5. Radni uvjeti tekućinskokromatografske analize

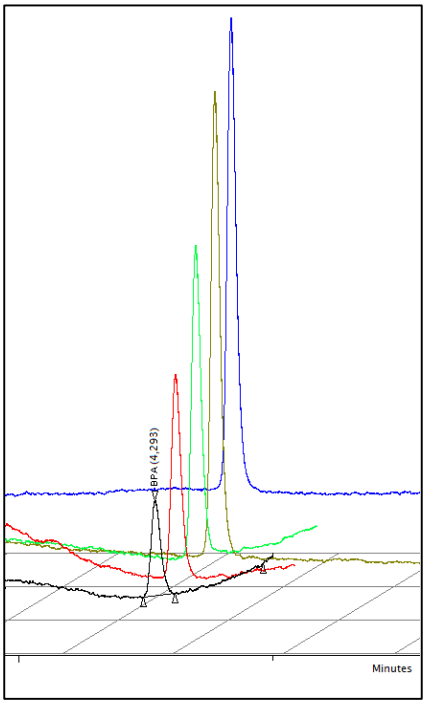
- Pokretna faza: (A) deionizirana voda i (B) acetonitril
- Gradijentno eluiranje (linearni gradijent) analita (Tablica 13)
- Protok pokretne faze: 1 mL min^{-1}
- Temperatura kolone: 30 °C
- Volumen injektiranog uzorka: 10 εL
- Fluorescencijski detektor: valna duljina pobuLenja 227 nm, valna duljina emisije 313 nm

Tablica 13. Uvjeti gradijentnog eluiranja BPA s HPLC-kolone

***t* / min**	**Voda** ***φ* / %**	**Acetonitril** ***φ* / %**
0	40	60
10,0	10	90
12,5	50	50
13,0	40	60

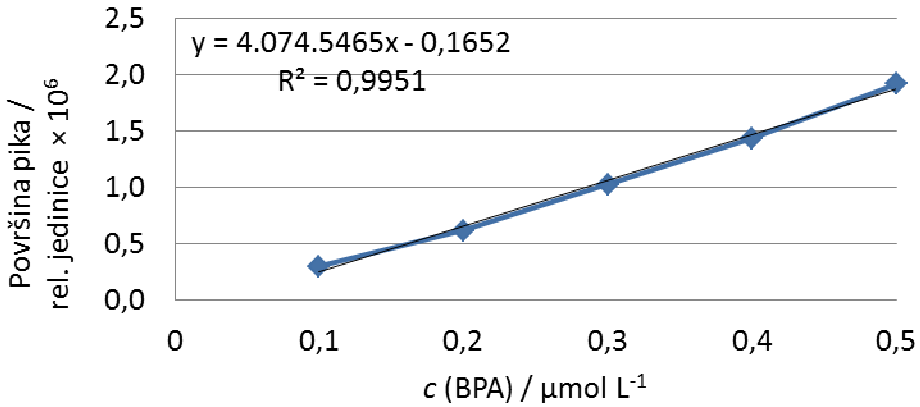
3.3.6. Standardne otopine za određivanje BPA u ekstraktima sedimenta i suspendirane tvari

Standardne otopine BPA pripravljene su u metanolu u 5 razliļitih koncentracija (0,1 µmol L^{-1}; 0,2 µmol L^{-1} ; 0,3 µmol L^{-1}; 0,4 µmol L^{-1} i 0,5 µmol L^{-1}). Te su otopine rabljene kao vanjski standardi za izradu kalibracijskih pravaca za tekuĺinskokromatografsko odreLivanje BPA ekstrahiranog iz sedimenata i suspendirane tvari. Svaka je standardna otopina injektirana u kromatografsku kolonu po tri puta. Na Slici 15 prikazani su kromatogrami kalibracijskih otopina rastuĺih koncentracija BPA. Vrijeme zadrģavanja BPA na tekuĺinskokromatografskoj koloni bilo je 4,293 min.



Slika 15. Kromatogrami kalibracijskih otopina BPA pripravljenih u deioniziranoj vodi

Linearnom regresijom koncentracija standardnih otopina BPA i odziva fluorescencijskog detektora (površina pikova) izraļunan je kalibracijski pravac prikazan na Slici 16.



Slika 16. Kalibracijski pravac za tekuĺinskokromatografsko odreĽivanje BPA u ekstraktima morskih sedimenata i suspendirane tvari

Maseni udio BPA u sedimentu ili suspendiranoj tvari raļuna se prema izrazu:

$$w\,(\mathrm{BPA}) = c\,(\mathrm{BPA}) \times V\,(\mathrm{ekstrakta}) \times M_r\,(\mathrm{BPA}) / m\,(\mathrm{uzorak})$$

gdje je:

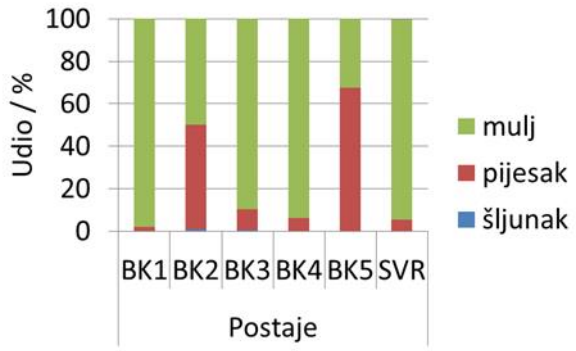
w (BPA)	maseni udio BPA u **µg kg^{-1}** suhe tvari **(s.t.)** sedimenta ili suspendirane tvari
c (BPA)	koncentracija BPA u ekstraktu
V (otopine)	volumen ekstrakta
m (uzorak)	odvaga uzorka sedimenta ili suspendirane tvari
M_r (BPA)	molekulska masa BPA

§ 4. REZULTATI

4.1. Okolišni parametri

4.1.1. Sastav sedimenta prema veličini čestica

Granulometrijski sastav sedimenta je na svim postajama istraživanim u ovom radu određen kao udio čestica veličine šljunka (> 2 mm), pijeska (0,063 mm do 2 mm) i mulja (< 0,063 mm). Na Slici 17 prikazani su udjeli pojedinih frakcija u sedimentima skupljenim na postajama u Braćkom kanalu i postaji u Splitskim vratima.



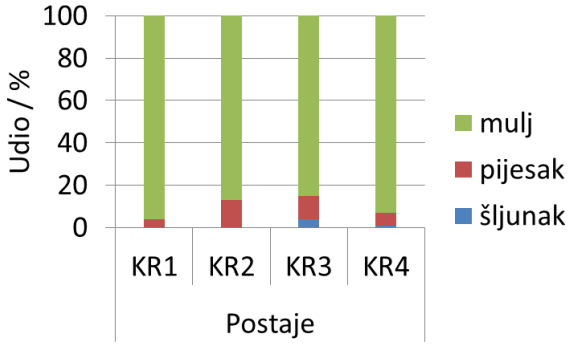
Slika 17. Udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama u Braćkom kanalu (BK1-BK5 i SVR)

Iz Slike 17 uočljivo je da na većini postaja prevladavaju sitnozrnate čestice mulja u udjelima od 35 % do 98 % (BK1, BK2, BK4 i SVR). Postaje s najvišim udjelom krupnije frakcije veličine pijeska su BK2 i BK5 s udjelima pijeska u sedimentu od 50 % i 69 %. Tip sedimenta prema Folkovoj klasifikaciji[84] na postajama BK1, BK3, BK4 i SVR je mulj, a na postajama s većim udjelom pijeska BK2 i BK5, muljeviti pijesak (Tablica 14).

Tablica 14. Tip sedimenta na istraģivanim postajama prema Folkovoj[84] klasifikaciji

Postaja	Tip sedimenta
BK1	Mulj
BK2	Muljeviti pijesak
BK3	Mulj
BK4	Mulj
BK5	Muljeviti pijesak
SVR	Mulj
KR1	Mulj
KR2	Pjeskoviti mulj
KR3	Neznatno šljunkovito muljeviti pijesak
KR4	Mulj
KZ1	Neznatno šljunkoviti pjeskoviti mulj
KZ2	Šljunkovito muljeviti pijesak
KZ3	Šljunkovito muljeviti pijesak
KZ4	Šljunkovito muljeviti pijesak
KZ5	Neznatno šljunkoviti pjeskoviti mulj
KZ6	Pjeskoviti mulj
ZD	Mulj
ŠI	Mulj
SL	Pjeskoviti mulj
PL	Pjeskoviti mulj
DU	Pjeskoviti mulj
OM1	Pjeskoviti mulj
OM2	Pjeskoviti mulj
OM3	Neznatno šljunkovito muljeviti pijesak
OM4	Pjeskoviti mulj
OM5	Pjeskoviti mulj

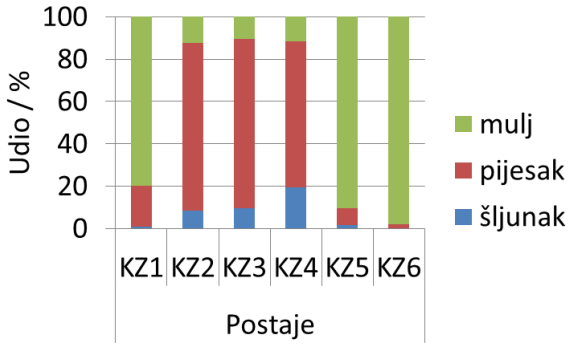
U sedimentu postaja u područ ju estuarija rijeke Krke prevladavajuć e su č estice mulja zastupljene u udjelima od 82 % do 95 %, dok su č estice šljunka i pijeska a zastupljene u udjelima od 5 % do 18% (Slika 18).



Slika 18. Udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama u estuariju rijeke Krke (KR1-KR4)

Prema Folkovoj klasifikaciji sediment na postajama KR1 i KR4 pripada mulju, na postaji KR2 pjeskovitom mulju, a na postaji KR3 je neznatno šljunkoviti pjeskoviti mulj (Tablica 14).

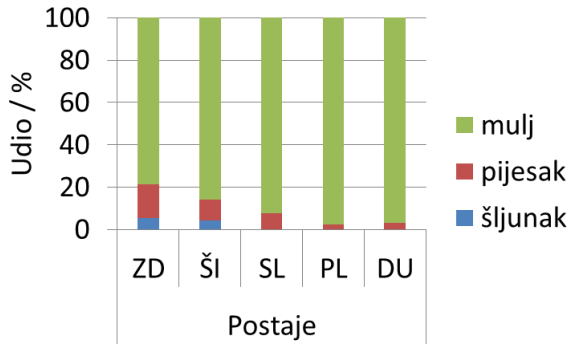
U sedimentu postaja u području Kaštelanskog zaljeva uočljiv je na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 znatno viši udio šljunka (od 9 % do 19 %) i pijeska (od 20 % do 80 %) u odnosu na postaje KZ1, KZ5 i KZ6 gdje je prevladavajuća sitnija frakcija (Slika 19).



Slika 19. Udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu (KZ1-KZ6)

Tip sedimenta prema Folkovoj klasifikaciji na postaji KZ1 i KZ5 je neznatno šljunkoviti pjeskoviti mulj, na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 šljunkovito muljeviti pijesak, a na postaji KZ6 pjeskoviti mulj (Tablica 14)

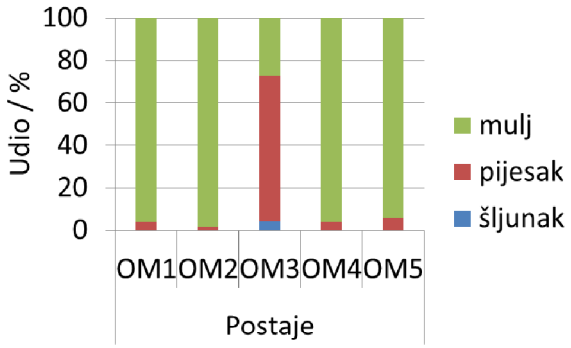
Granulometrijski sastav sedimenta na postajama smještenim u području luka većih gradova uz obalu Jadrana (Zadar, Šibenik, Split, Ploče i Dubrovnik) prikazan je na Slici 20.



Slika 20. Udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama u lukama gradova Zadra, Šibenika, Splita, Ploča i Dubrovnika (ZD, ŠI, SL, PL, DU)

U sedimentu svih postaja u lukama najzastupljenija je frakcija mulja (od 80 % do 95%), a najveći udio krupnije frakcije bio je u sedimentu postaja ZD i ŠI (Slika 20). U skladu s udjelima čestica različitih veličina, sediment ovih postaja klasificiran je kao mulj, a na postajama SL, PL i DU kao pjeskoviti mulj (Tablica 14).

Na postajama u području otvorenog mora (OM1-OM5) u granulometrijskom sastavu uočljiv je prevladavajući udio sitnozrnate frakcije (od 95 % do 98 %),osim na postaji OM3 gdje je udio mulja bio samo 26 % (Slika 21).



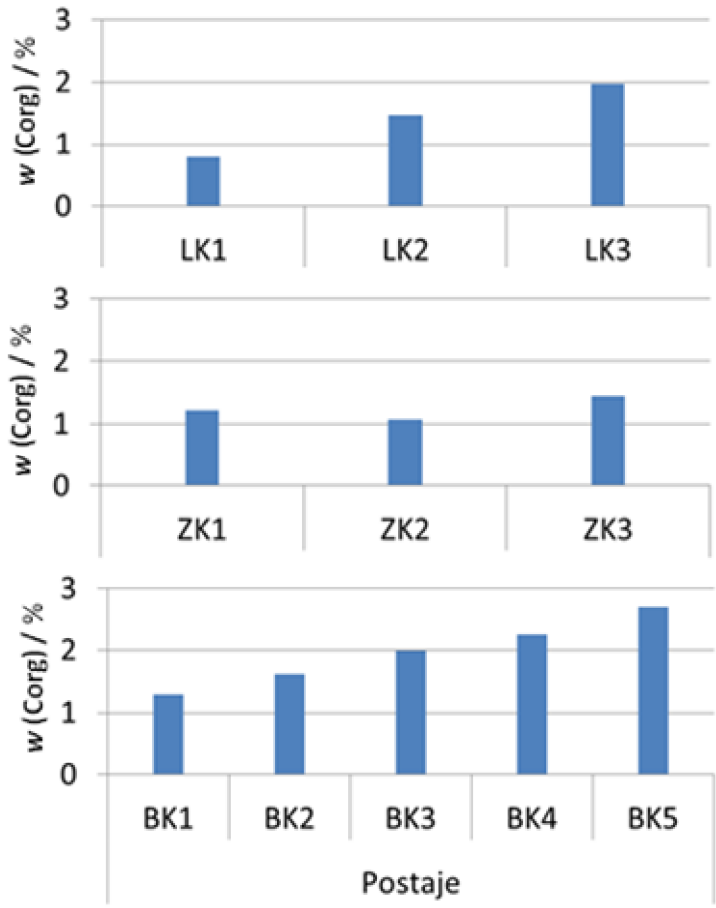
Slika 21. Udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama otvorenog mora (OM1– OM5)

Na postaji OM3 najzastupljenija frakcija bila je pijesak s udjelom od 69 %, dok je udio šljunka bio 5 % (Slika 21). Sediment na postaji OM3 klasificiran je stoga kao neznatno

gljunkovito muljeviti pijesak, a na ostalim postajama otvorenog mora kao pjeskoviti mulj (Tablica 14).

4.1.2. Organska tvar i organski ugljik u sedimentu

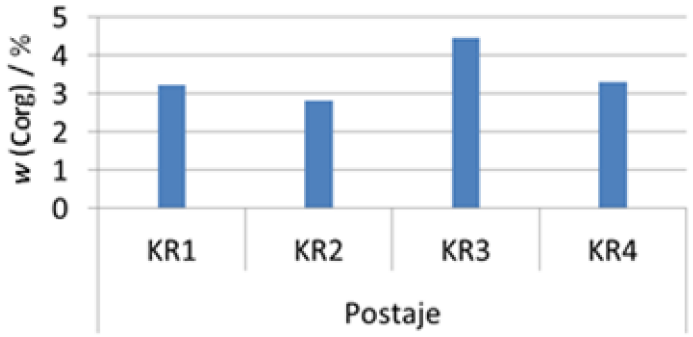
Sadržaj organske tvari u sedimentu istraživanih postaja prikazan je kao maseni udio organskog ugljika (Corg, Slike 22-24) ili kao maseni udio organske tvari (OT, Slike 25 i 26).



Slika 22. Maseni udjeli organskog ugljika u površinskom sloju sedimenta na postajama u Limskom (LK1– LK3), Zadarskom (ZK1– ZK3) i Braċ kom kanalu (BK1– BK5)

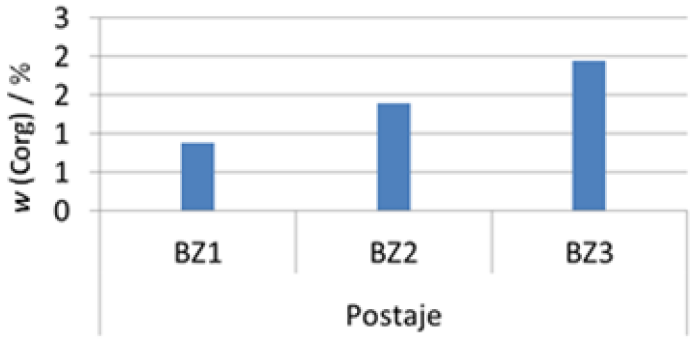
Na postajama u području Limskog, Zadarskog i Brački kanala maseni udjeli organskog ugljika u površinskom sloju sedimenta su bili u rasponu od 0,79 % na postaji LK1 do 2,70% na postaji BK5. Prosječni maseni udio Corg u sedimentu sva tri kanala bio je 1,6±0,53 %. Maseni udjeli Corg udjeli u sedimentu na postajama u Limskom kanalu bili su u rasponu od 0,79 % na postaji LK1 do 1,9 % na postaji LK3 s prosječnom vrijednosti od 1,41±0,48 %. Raspon masenih udjela Corg u sedimentu na postajama u Zadarskom kanalu bio je najuži (od 1,06 % do 1,44 %), a raspodjela po postajama bila je ujednačena. U Brački kanalu maseni udjeli organskog ugljika u površinskom sedimentu bili u rasponu od 1,30 % na postaji BK1 do 2,70 % na postaji BK5 s prosječnom vrijednosti od 1,97±0,49 %. Na Slici 22 uočljiv je porast udjela Corg udjela na postajama u smjeru od istoka prema zapadu, točnije s približavanjem postaja gradu Splitu.

Maseni udjeli Corg u površinskom sloju sedimenta u estuariju rijeke Krke u rasponu od 2,81 % do 4,46% i s prosječnom vrijednosti od 3,45±0,61 %, bili su značajno viši od udjela u sedimentu kanalskih područja. Najviši maseni udjel Corg zabilježen je u sedimentu postaje KR3, a najmanji na postaji KR2 (Slika 23).



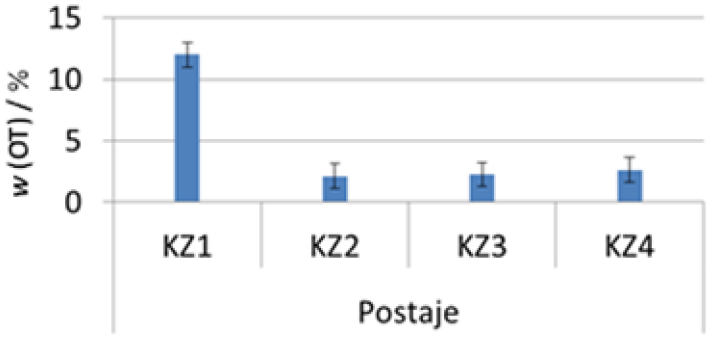
Slika 23. Maseni udjeli organskog ugljika u površinskom sloju sedimenta na postajama u estuariju rijeke Krke (KR1ï KR4)

U sedimentu zaljevskih postaja na području Bakarskog zaljeva određeni su maseni udjeli Corg, dok su u sedimentima Kaštelanskog zaljeva određeni maseni udjeli organske tvari. Maseni udjeli Corg u površinskom sloju sedimenta u Bakarskom zaljevu bili su u rasponu od 0,88 % na postaji BZ1 do 1,9 % na postaji BZ3 s prosječnom vrijednosti od 4,41±0,44 % (Slika 24).



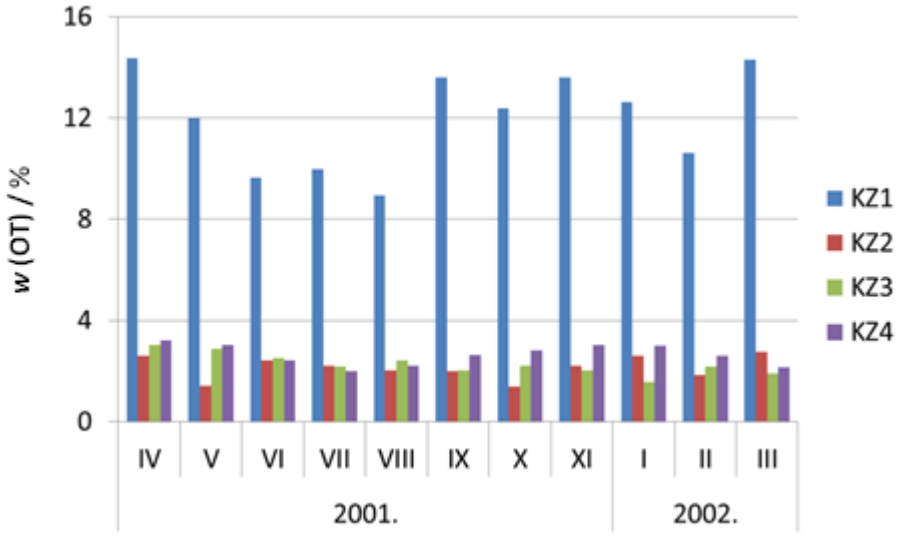
Slika 24. Maseni udjeli organskog ugljika na postajama u Bakarskom zaljevu (BZ1ï BZ3)

Maseni udjeli organske tvari na postajama u Kaġtelanskom zaljevu bili su u rasponu od 1,40 % na postaji KZ2 do 14,37 % na postaji KZ1. Iz Slike 25 uoļljiva je znaļajno viġa srednja vrijednost udjela organske tvari na postaji KZ1 (12,01±1,85%) u odnosu na ostale postaje gdje su srednje vrijednosti masenih udjela bile ujednaļene (2,13 % do 2,65%).



Slika 25. Srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela organske tvari u sedimentu na postajama u Kaġtelanskom zaljevu (KZ1ï KZ4)

Iz mjeseļne raspodjele udjela organske tvari u sedimentu na postajama unutar Kaġtelanskog zaljeva (Slika 26), najuoļljivije su promjene na postaji KZ1. Na toj su postaji maseni udjeli organske tvari u povrġinskom sedimentu bili najniġi tijekom ljetnih mjeseci (lipanj, srpanj i kolovoz). Na ostalim postajama u Kaġtelanskom zaljevu (KZ2, KZ3 i KZ4) nisu uoļene sezonske promjene u udjelu organske tvari u povrġinskom sedimentu



Slika 26. Maseni udio organske tvari u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu (KZ1ï KZ4) u periodu od travnja 2001. do oţujka 2002.

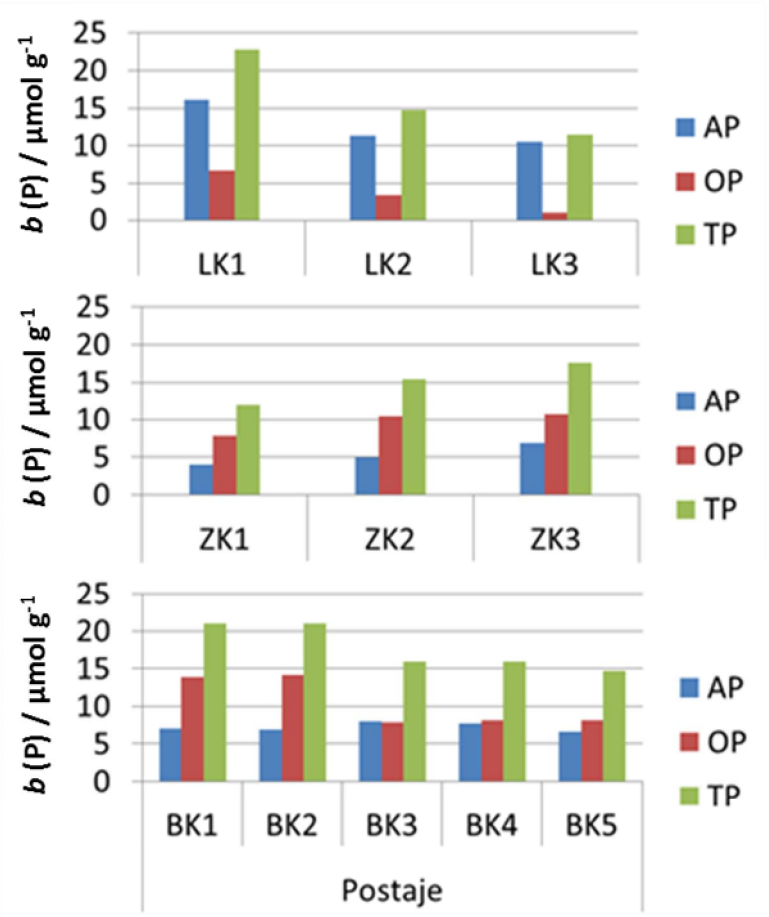
4.1.3. Fosfor u sedimentu

Na istraţivanim lokacijama odreĎen je i sadrţaj fosfora u sedimentu izraţen kao molalitet ukupnog (TP), anorganskog (AP) i organskog (OP) oblika fosfora. Fosfor u sedimentu, uz sadrţaj ugljika i granulometrijski sastav pripada skupini geokemijskih karakteristika sedimenta i dobar je pokazatelj trofiĉkog statusa vodenog stupca.[88]

U sedimentu kanalskih podruĉja (Limskog, Zadarskog i Braĉkog kanala) molaliteti ukupnog fosfora u površinskom sloju bili su u rasponu od 11,46 µmol g^{-1} na postaji LK3 do 22,79 µmol g^{-1} na postaji LK1 (Slika 27). Srednja vrijednost molaliteta TP u sedimentu na svim kanalskim postajama bila je 16,61±3,50 µmol g^{-1}.

U Limskom kanalu molalitet TP bio je u rasponu 11,49 µmol g^{-1} do 22,79 µmol g^{-1} s prosjeĉnom vrijednosti od 16,36±4,74 µmol g^{-1}. Na postajama u Zadarskom kanalu molaliteti TP bili su u rasponu 11,96 µmol g^{-1} na postaji ZK1 do 17,69 µmol g^{-1} na postaji ZK3, a srednja vrijednost od 15,03±2,35µmol g^{-1} bila je malo niţa od vrijednosti odreĎene u sedimentima Limskog kanala. U sedimentima s podruĉja Braĉkog kanala je srednja vrijednost molaliteta ukupnog fosfora od 17,72±2,72 µmol g^{-1} bila viša nego u ostalim kanalskim

područja (Slika 27). U Braćkom kanalu je najniži molalitet TP određen u sedimentu na postaji BK5 (14,75 µmol g^{-1}), a najviši na postaji BK2 (21,02 µmol g^{-1}).

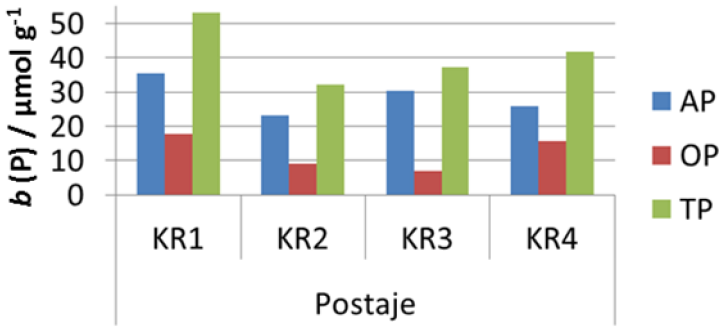


Slika 27. Molaliteti organskog (OP), anorganskog (AP) i ukupnog fosfora (TP) u sedimentu na postajama u Limskom (LK1i LK3), Zadarskom (ZKi ZK3) i Braćkom kanalu (BK1i BK5)

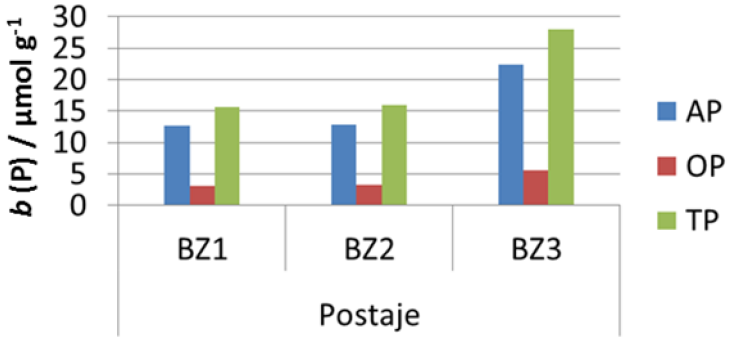
Molalitet anorganskog fosfora bio je u rasponu od 4,07 µmol g^{-1} u sedimentu na postaji ZK1 do 16,10 µmol g^{-1} na postaji LK1: Srednja vrijednost molaliteta AP u sedimentima svih triju kanalskih područja bila je 8,21±3,20 µmol g^{-1}. Molalitet organskog fosfora bio je u rasponu od 0,93 µmol g^{-1} u sedimentu na postaji LK3 do 14,09 µmol g^{-1} na postaji BK2, a srednja vrijednost molaliteta OP u sedimentima svih triju kanalskih područja bila je 8,41±3,78 µmol g^{-1}.

Iz slike 30 uočljivo je da je u sedimentima s postaja u Zadarskom i Braćkom kanalu određen viši molalitet AP nego OP, dok je u sedimentima Limskog kanala u ukupnom fosforu organski fosfor zastupljeniji od anorganskog.

U površinskom sedimentu prikupljenom u estuariju rijeke Krke molalitet TP bio je u rasponu od 32,28 µmol g^{-1} na postaji KR2 do 53,01 µmol g^{-1} na postaji KR1 s prosječnom vrijednosti od 41,04±7,66 µmol g^{-1}. Raspon molaliteta AP bio je od 23,19 µmol g^{-1} u sedimentu na postaji KR2 do 35,31 µmol g^{-1} na postaji KR1. Značajno niže vrijednosti molaliteta određene su za OP čiji je raspon bio od 6,99 µmol g^{-1} u sedimentu na postaji KR3 do 17,70 µmol g^{-1} na postaji KR1 (Slika 28). U sedimentima svih postaja estuarijskog područja molalitet AP bio je gotovo dvostruko viši od molaliteta OP.



Slika 28. Molaliteti organskog (OP), anorganskog (AP) i ukupnog fosfora (TP) u sedimentu na postajama u estuariju rijeke Krke (KR1– KR4)



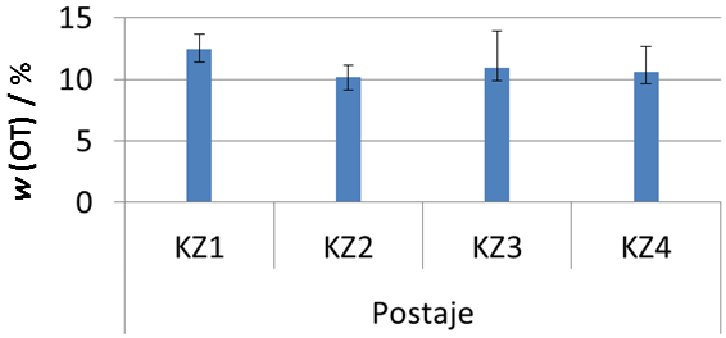
Slika 29. Molaliteti organskog (OP), anorganskog (AP) i ukupnog fosfora (TP) u sedimentu na postajama u Bakarskom zaljevu (BZ1– BZ3)

U sedimentu postaja u Bakarskom zaljevu molalitet TP bio je u rasponu od 15,69 µmol g^{-1} na postaji BZ1 do 27,91 µmol g^{-1} na postaji BZ3. AP je bio značajno zastupljeniji oblik fosfora u ukupnom fosforu od OP. Raspon molaliteta AP bio je od 12,67 µmol g^{-1} u sedimentu na postaji BZ1 do 22,43 µmol g^{-1} na postaji BZ3, dok je molalitet OP bio od 3,02 µmol g^{-1} u sedimentu na postaji BZ1 do 5,48 µmol g^{-1} na postaji BZ3. Uzimajući u obzir

sedimente na svim postajama u Bakarskom zaljevu srednja vrijednost molaliteta AP bila je 15,98± 4,56μmol g^{-1}, a molaliteta OP 3,89±1,13 (Slika 29).

4.1.4. Udio organske tvari u suspendiranoj tvari iz vodenog stupca

Maseni udjeli organske tvari u uzorcima suspendirane tvari iz Kaštelanskog zaljeva bili su u rasponu od 8,83 % na postaji KZ4 do 19,89 % na postaji KZ3 (Slika 30).

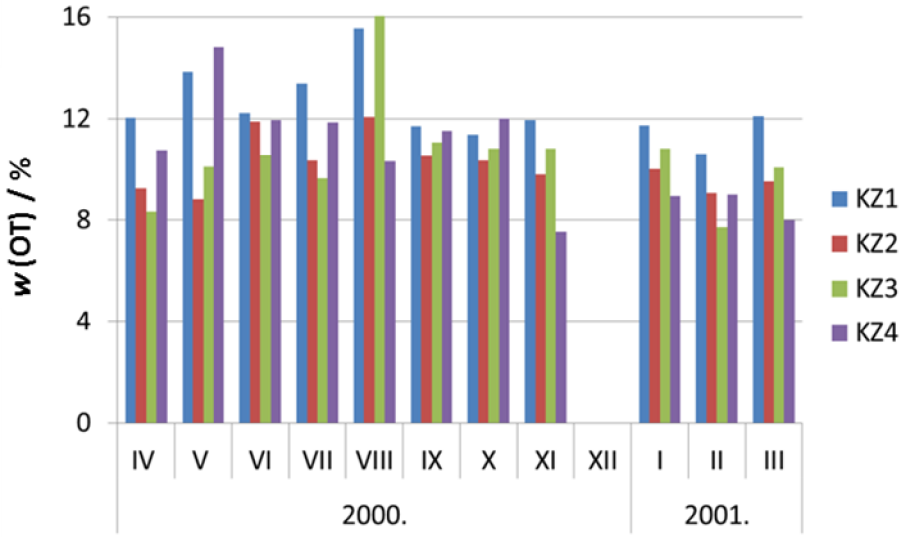


Slika 30. Srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela organske tvari u suspendiranoj tvari uzorkovanoj na postajama u Kaštelanskom zaljevu (KZ1-KZ4) od travnja 2000. do ožujka 2001. godine

Prosječni maseni udio OT u suspendiranoj tvari iz vodenog stupca bio je tijekom razdoblja uzorkovanja 11,19±0,87 %. Sličnu udjelu organske tvari u sedimentu (Slika 25), najviša je srednja vrijednost udjela OT u suspendiranoj tvari određena na postaji KZ1 (12,52±1,30 %), a najniža na postaji KZ2 (10,20±1,02 %) (Slika 30).

Iz mjesečne raspodjele udjela OT u suspendiranoj tvari na postajama unutar Kaštelanskog zaljeva (Slika 31) vidljivo je da su tijekom većeg dijela godine najviše vrijednosti određene na postaji KZ1. Izuzetak su uzorci skupljeni u svibnju i listopadu kad su najviši udjeli OT u suspendiranoj tvari izmjereni na postaji KZ4 te uzorci skupljeni u kolovozu kad je maksimalna vrijednost izmjerena na postaji KZ3.

Razmotri li se vremenska raspodjela masenih udjela OT u suspendiranoj tvari po pojedinim postajama (Slika 31) uočava se da su na većini postaja maseni udjeli OT bili viši u toplijem (od svibnja do rujna) nego u hladnijem dijelu godine te da su na tri postaje (KZ1, KZ2 i KZ3) maksimalne vrijednosti izmjerene upravo u kolovozu 2000. godine.



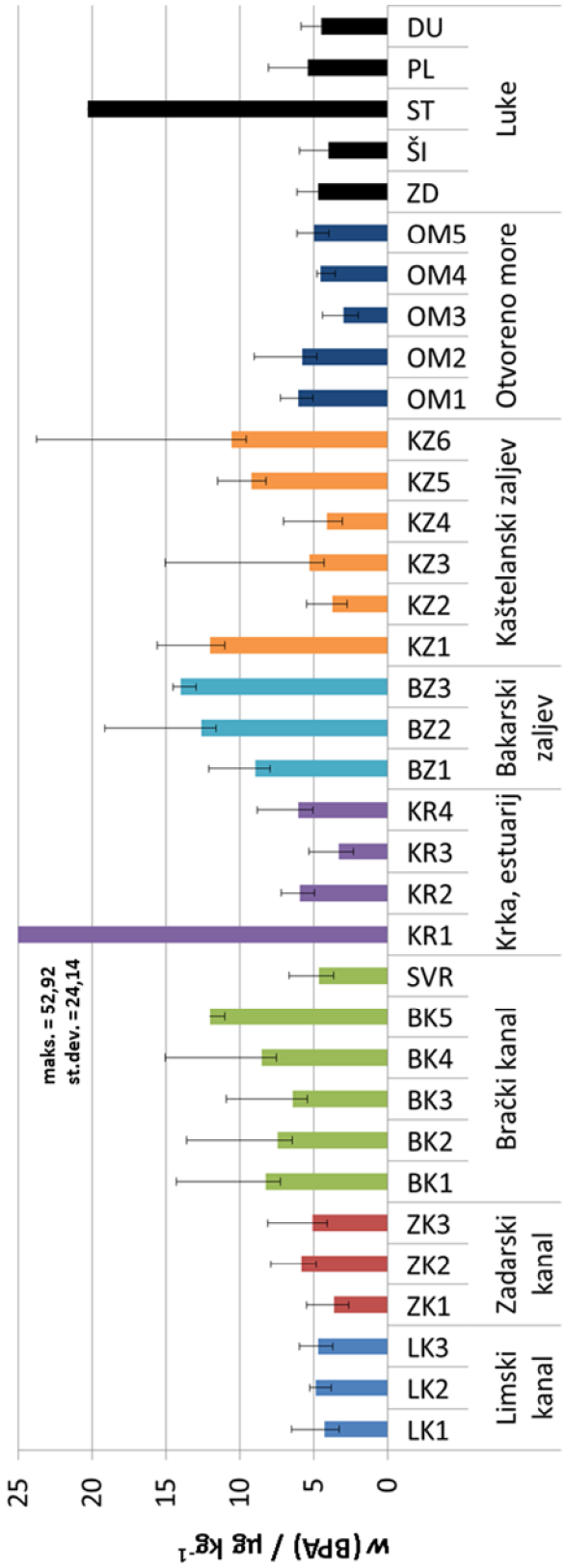
Slika 31. Maseni udio organske tvari u suspendiranoj tvari na postajama u Kaġtelanskom zaljevu (KZ1ï KZ4) u periodu od travnja 2000. do oģujka 2001. (u prosincu 2000. godine uzorci nisu skupljeni)

4.2. BPA u sedimentu

4.2.1. Horizontalna raspodjela BPA u sedimentu Jadranskog mora

BPA je detektiran u svim istraģivanim uzorcima sedimenta Jadrana, bilo u povrģinskom sloju sedimenta, bilo u jezgrama sedimenata od 1 cm do 10 cm debljine. Raspon masenih udjela u istraģivanim uzorcima bio je od 1,05 µg kg^{-1} na postaji KZ2 u sijeļnju 2003. do 69,99 µg kg^{-1} na postaji KR1 u prosincu 2012., sa srednjom vrijednosti od 6,23 ± 6,73 µg kg^{-1}.

Od prikupljenih uzoraka sedimenta istraģivanih podruļja najveĺi broj uzoraka bili su povrģinski sedimenti. Na Slici 32 su prikazane srednje vrijednosti masenih udjela BPA u povrģinskom sloju sedimenta debljina 0 do 4 cm. Najniģa je srednja vrijednost masenih udjela BPA u sedimentu izraļunata za postaju otvorenog mora OM3 (2,99±1,38 µg kg^{-1}), a najviģa za postaju KR1 u estuariju Krke (52,92±24,14 µg kg^{-1}). Prosjeļna vrijednost udjela BPA u svim povrģinskim sedimentima bila je 8,21 ± 8,48µg kg^{-1}.



Slika 32. Maseni udjeli BPA u sedimentu svih istraǵivanih postaja u Jadranu (srednje vrijednosti sa standardnim devijacijama)

U kanalskim su područjima (Limski, Zadarski i Brački kanal) prosječni maseni udjeli BPA u sedimentu bili su u rasponu od 3,60 µg kg^{-1} na postaji ZK1 do 12,03 µg kg^{-1} na postaji BK5, sa srednjom vrijednosti od 6,30±2,30 µg kg^{-1}. Unutar kanalskih postaja su srednje vrijednosti masenih udjela BPA u sedimentu Zadarskog i Limskog kanala bile značajno niže od srednjih vrijednosti određenih u sedimentu Bračkog kanala. Srednje vrijednosti udjela BPA u sedimentu u Zadarskom kanalu bile su od 3,60 µg kg^{-1} na postaji ZK1 do 5,80 µg kg^{-1} na postaji ZK3 postaji, s prosječnom vrijednošću od 4,84 ±0,90 µg kg^{-1}. Prosječni udjeli BPA u sedimentu Bračkog kanala bili su od 4,63 µg kg^{-1} na postaji SVR do 12,03 µg kg^{-1} na postaji BK5. Prosječna vrijednost masenih udjela BPA u sedimentu Bračkog kanala je bila 7,88 ±2,26 µg kg^{-1}.

Raspon prosječnih masenih udjela BPA u sedimentu postaja područja estuarija rijeke Krke bio je od 3,25 µg kg^{-1} na postaji KR3 do 52,92 µg kg^{-1} na postaji KR1 postaji što je ujedno najviša srednja vrijednost određena za sedimente Jadrana u ovom istraživanju. Prosječna vrijednost udjela masenih BPA u sedimentu svih ispitivanih postaja estuarija Krke stoga je bila 17,04± 20,74 µg kg^{-1}.

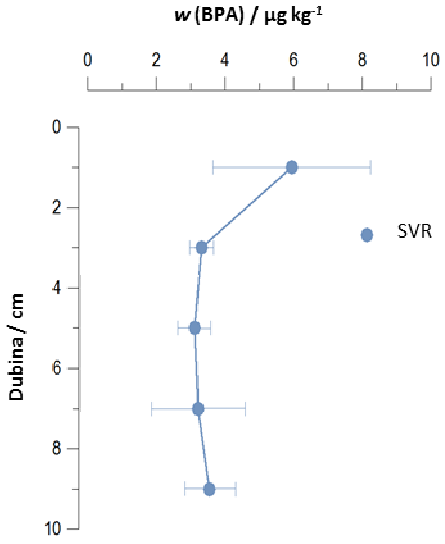
U sedimentu zaljevskih postaja u Bakarskom i Kaštelanskom zaljevu prosječni je maseni udio BPA bio 8,93±3,57 µg kg^{-1}. U Bakarskom je zaljevu raspon udjela BPA u sedimentima bio od 8,90 µg kg^{-1} na postaji BZ1 do 13,97 µg kg^{-1} na postaji BZ3 . Prosječna vrijednost masenih udjela BPA u sedimentu Bakarskog zaljeva (11,82±2,13 µg kg^{-1}) bila je viša od vrijednosti određene za Kaštelanski zaljev (7,49 ±3,26 µg kg^{-1}). Raspon udjela BPA u sedimentu unutar Kaštelanskog zaljeva bio je od 3,73 µg kg^{-1} na postaji KZ2 do 12,03 µg kg^{-1} na postaji KZ1.

Na postajama otvorenog mora (OM1– OM5) maseni udjeli BPA u sedimentu bili su od 2,99 µg kg^{-1} (OM3) do 6,04 µg kg^{-1} (OM1), sa srednjom vrijednosti od 4,86± 1,08 µg kg^{-1}.

U sedimentu postaja smještenih ispred luka velikih gradova (Zadar, Šibenik, Split, Ploče, Dubrovnik) prosječna vrijednost masenih udjela BPA bila je 7,78 ± 6,27 µg kg^{-1}. Raspon udjela BPA u sedimentima u neposrednoj blizini luka bio je od 3,99 µg kg^{-1} na postaji ŠI do 20,29 µg kg^{-1} na postaji ST (Slika 32).

4.2.2. Vertikalna raspodjela BPA u sedimentu

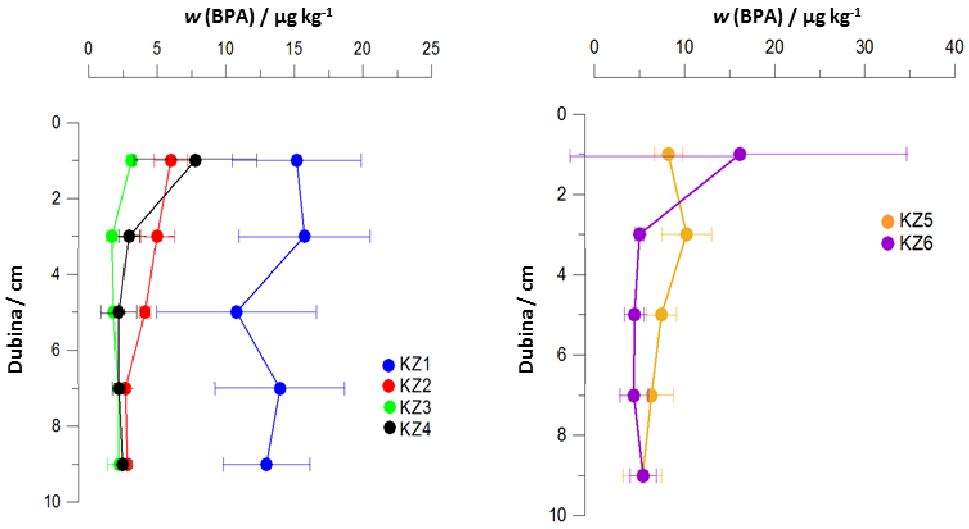
U jezgrama sedimenata uzetim na više lokacija u Jadranu (Braški kanal, Kaštelanski zaljev, otvoreno more, luke) maseni udjeli BPA određeni su u vertikalnim poduzorcima debljine 2 cm. Vertikalni profili udjela BPA u sedimentu s različitih lokacija prikazani su na Slikama 33 do 36.



Slika 33. Vertikalni profil masenih udjela BPA u jezgri sedimenta na kanalskoj postaji u Splitskim vratima (SVR)

U okviru kanalskih područja, na postaji u Splitskim vratima (Slika 33) iz vertikalnog je profila vidljivo da je u površinskom sloju sedimenta debljine do 2 cm maseni udio BPA (5,95±2,29 µg kg^{-1}) dvostruko viši u odnosu na dublje slojeve sedimenta gdje je raspodjela udjela BPA bila ujednačena (prosječno 3,83 µg kg^{-1}).

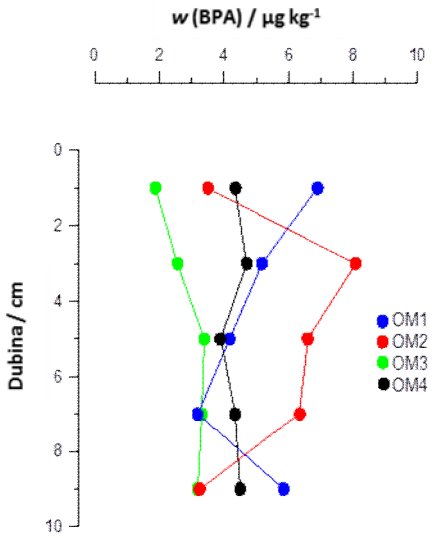
Unutar postaja u zaljevima, vertikalni profili masenih udjela BPA u sedimentu određeni su na postajama u Kaštelanskom zaljevu KZ1-KZ4 u ožujku 2000. godine te postajama KZ5 i KZ6 1999. godine. (Slika 34).



Slika 34. Vertikalni profili masenih udjela BPA u jezgri sedimenata na postajama u Kaštelanskom zaljevu (KZ1ï KZ6)

Iz vertikalnih profila vidljive su znaļajno više srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela BPA u sedimentu postaje KZ1 (13,72 ±3,77 µg kg^{-1}) u odnosu na ostale postaje u zaljevu. Uoļavaju se i nešto viši udjeli BPA u sloju sedimenta do 4 cm dubine nego u dubljim slojevima. Relativno visoka srednja vrijednost masenih udjela BPA zabiljeńena je u sedimentu na postaji KZ5 postaji (7,5±2,43 µg kg^{-1}). Na Slici 34 uoļljiva je i skupina postaja (KZ2, KZ3 i KZ4) na kojima su srednje vrijednosti udjela BPA u sedimentu bile u rasponu od 2,21 µg kg^{-1} do 5,0 µg kg^{-1}. Na tim su postajama vertikalni profili udjela BPA u sedimentu sliļni i karakterizira ih blago povišeni udio BPA u površinskom sloju i ujednaļeni udjeli u dubljim slojevima. Izuzetak je postaja KZ4 s povišenim udjelom BPA u površinskom sloju sedimenta (7,79±3,16 µg kg^{-1}). Relativno visoki udjeli BPA naĽeni su i u sedimentu postaje KZ6 (7,06±8,02 µg kg^{-1}). Na toj su postaji najviša srednja vrijednost i standardna devijacija udjela BPA odreĽene u površinskom sloju sedimentna (16,12±15,14 µkg^{-1}), dok je daljnja raspodjela udjela BPA po dubini sedimenta bila ujednaļena, sliļno kao na postajama KZ2, KZ3 i KZ4.

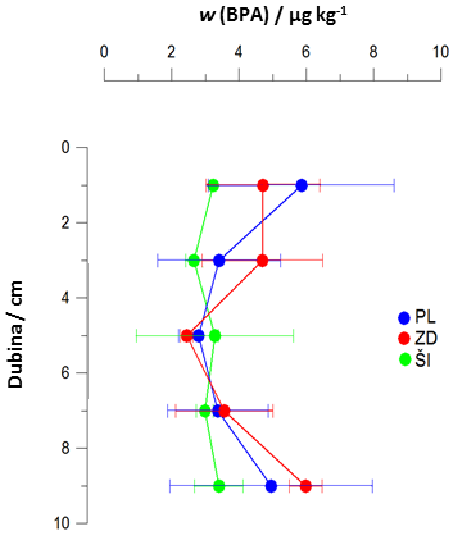
Iz vertikalne raspodjele udjela BPA u sedimentu postaja otvorenog mora uoļljivi su viši maseni udjeli BPA u sedimentu postaje OM2 (5,55±1,84 µg kg^{-1}) u odnosu na ostale postaje sa srednjim vrijednostima udjela BPA od 3,13 µg kg^{-1} do 4,45 µg kg^{-1} (Slika 35).



Slika 35. Vertikalni profil masenih udjela BPA u jezgri sedimenata na postajama otvorenog mora (OM1ï OM5)

U vertikalnom profilu udjela BPA u sedimentu postaje OM2 uoļljiv je izrazito nizak udjel BPA u povrġinskom sloju i znaļajno viġi udjeli BPA u sloju sedimenta dubine od 2 cm do 8 cm , ġto je bitno razliļito od profila udjela BPA u ostalim sedimentima otvorenog mora. Na postajama OM3 i OM4 je vertikalna distribucija udjela BPA relativno ujednaļena, pa su srednje vrijednosti popraĺene s relativno niskim standardnim devijacijama: 3,13±0,29 µg kg^{-1} (OM3) i 4,36±0,27 µg kg^{-1} (OM4). Relativno ujednaļeni su i profili masenih udjela BPA u prvih 6 cm sedimenta na postajama OM1 i OM5 sa srednjim vrijednostima od 4,45 ±1,41 µg kg^{-1}na postaji OM1 i 4,16 ±1,12 µg kg^{-1} na postaji OM5 (Slika 35).

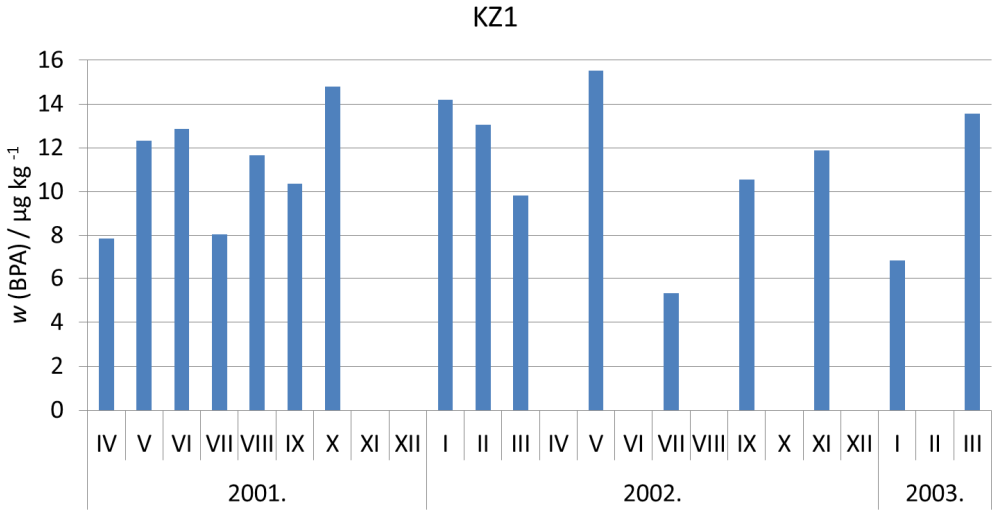
U jezgrama sedimenta uzetim ispred luka (ZD, ĠI, PL, DU) uoļljivi su sliļni maseni udjeli BPA, ali i sliļne karakteristike vertikalnih profila udjela BPA po dubini sedimenta (Slika 36). U sedimentu postaje ZD srednja vrijednost masenih udjela BPA bila je 4,28 ± 1,20 µg kg^{-1}, u sedimentu postaje ĠI 3,13 ± 0,52 µg kg^{-1}, u sedimentu postaje PL 4,25 ± 1,43 µg kg^{-1}, te u sedimentu postaje DU 4,11 ± 0,77 µg kg^{-1}. Vertikalni profili udjela BPA u sedimentu su na svim postajama, osim na postaji ZD, okarakterizirani s poviġenim udjelima BPA u povrġinskom sloju i u sloju od 8 cm do 10 cm dubine.



Slika 36. Vertikalni profil masenih udjela BPA u jezgri sedimenata na postajama u lukama velikih gradova (ZD, ĠI, PL)

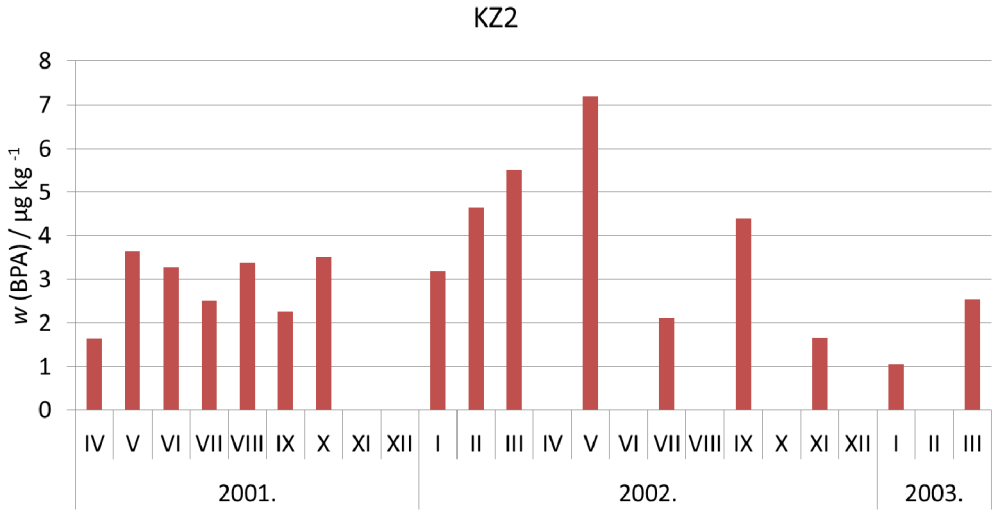
4.2.3. Vremenska raspodjela masenih udjela BPA u površinskom sedimentu

Mjeseļne raspodjele masenih udjela BPA u sedimentu postaja u Kaġtelanskom zaljevu uzorkovanom tijekom 2001., 2002. i 2003. godine prikazane su na slikama 37 do 40. Na postaji KZ1 su udjeli BPA u sedimentu bili u rasponu od 5,32 µg kg^{-1} u srpnju 2002. do 15,52 µg kg^{-1} u svibnju 2002. sa srednjom vrijednosti od 11,87±2,79 µg kg^{-1}. Iz mjeseļne raspodjele vidljivo je da su najviġe vrijednosti odreĽene u listopadu 2001. te u sijeļnju i svibnju 2002., a najniġe u srpnju 2002. Na Iz Slike 37 vidljiv je trend porasta udjela BPA u sedimentu tijekom proljetnih mjeseci (travanj, svibanj, lipanj) 2001. godine kao i trend sniġenja udjela BPA u zimi 2002. (sijeļanj, veljaļa, oġujak). Zbog neujednaļenosti masenih udjela BPA u uzorcima sedimenata skupljenim u odreĽenom godiġnjem dobu, relativno je teġko uoļiti sezonski uzorak promjena udjela BPA u sedimentu tijekom ļitavog razdoblja istraġivanja.



Slika 37. Vremenska raspodjela masenih udjela BPA u površinskom sloju sedimenta na postaji KZ1 (*u studenom i prosincu 2001.sediment nije uzorkovan, a od ožujka 2002. uzorci su skupljani svaki drugi mjesec)*

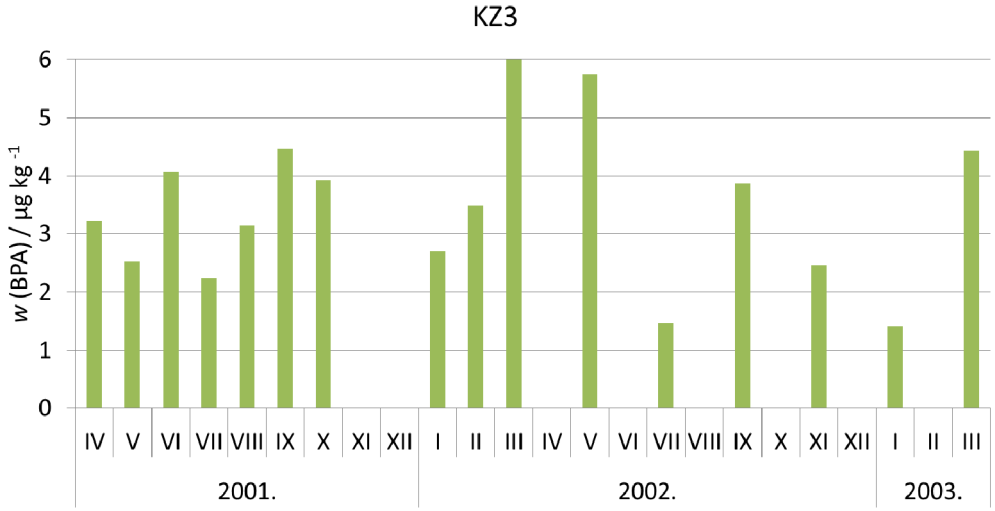
Na postaji KZ2 su tijekom 2001., 2002. i 2003. godine maseni udjeli BPA u površinskom sloju sedimenta bili znatno niži od onih određenih na postaji KZ1: Raspon udjela BPA u sedimentu postaje KZ2 bio je od 1,05 µg kg^{-1} u siječnju 2003. do 7,19 µg kg^{-1} u svibnju 2002. godine. Srednja vrijednost udjela BPA u sedimentu te postaje je kroz razdoblje istraživanja bila 3,28±1,48 µg kg^{-1} (Slika 38).



Slika 38. Vremenska raspodjela udjela BPA u površinskom sloju sedimenta na postaji KZ2 (*u studenom i prosincu 2001.sediment nije bilo uzorkovan, a od ožujka 2002. uzorci su skupljani svaki drugi mjesec)*

Iz mjesečne raspodjele masenih udjela BPA u sedimentu uzorkovanom na postaji KZ2 u razdoblju 2001./2002., uočljivo je da su najviše vrijednosti određene u ožujku i svibnju 2002., dok je najniži udjel određen u siječnju 2003. godine. Mjesečna varijabilnost u udjelima BPA u sedimentu tijekom sezona istraživanja bila je velika, te sezonski trendovi nisu uočeni. Jedini uočljivi porast udjela BPA u sedimentu unutar sezone zabilježen je u zimskim mjesecima 2002. godine, što je suprotno opaženju na postaji KZ1. Uočljivo je, međutim, slično kao na postaji KZ1, povišenje udjela BPA u sedimentu postaje KZ2 u proljeće (svibanj) 2002. godine.

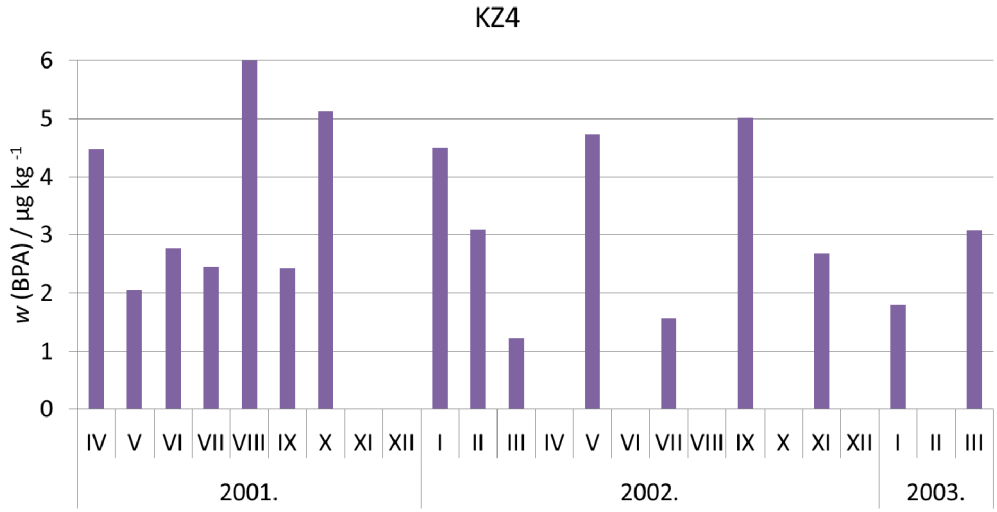
Na postaji KZ3 je raspon masenih udjela BPA u svim uzorcima površinskog sedimenta uzorkovanog u periodu od dvije godine bio vrlo širok: od 1,41 μg kg^{-1} u siječnju 2003. do 46,31 μg kg^{-1} u ožujku 2002. Srednja vrijednost udjela BPA u sedimentu bila je za cijelo razdoblje 5,96 μg kg^{-1} ± 10,48 μg kg^{-1} (Slika 39). Iz mjesečne raspodjele udjela BPA u sedimentu ove postaje vidljive su osim maksimuma u određenog u ožujku 2002. i visoke vrijednosti udjela BPA u svibnju 2002. godine, kao i niske vrijednosti u srpnju 2001. i 2002. Slično je opaženo na postajama KZ1 i KZ2. I na ovoj se postaji tijekom 2002. uočava trend porasta udjela BPA u sedimentu u zimskoj sezoni (od siječnja do ožujka).



Slika 39. Vremenska raspodjela udjela BPA u površinskom sloju sedimenta na postaji KZ3 (*u studenom i prosincu 2001. sediment nije uzorkovan, a od ožujka 2002. uzorci su skupljani svaki drugi mjesec)*

Raspon masenih udjela BPA u sedimentu postaje KZ4 bio je od 1,22 μg kg^{-1} u ožujku 2002. do 13,02 μg kg^{-1} u kolovozu 2001., sa srednjom vrijednosti 3,75±2,61 μg kg^{-1} (Slika 40). Za

razliku od prethodnih postaja, na postaji KZ4 najviši je udio BPA u sedimentu određen u kolovozu 2001. godine, dok je tijekom 2002. godine najviši udio BPA određen u rujnu.

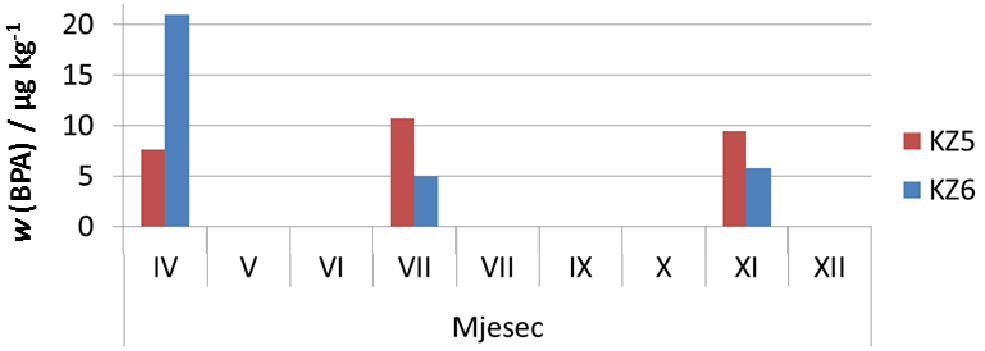


Slika 40. Vremenska raspodjela udjela BPA u površinskom sloju sedimenta na postaji KZ4 (*u studenom i prosincu 2001. sediment nije uzorkovan, a od ožujka 2002. uzorci su skupljani svaki drugi mjesec)*

Poput postaje KZ1 i na postaji KZ4 je tijekom zime 2002. uočen trend sniženje masenih udjela BPA u sedimentu. Kako je u ostalim godišnjim dobima mjesečna raspodjela udjela BPA u sedimentu bila neujednačena, generalni sezonski karakter udjela BPA u sedimentu postaje KZ4 nije moguće utvrditi.

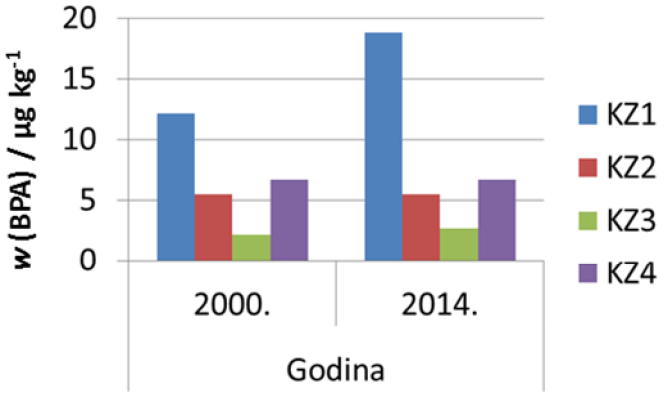
Da bi se metodom linearne regresije analizirali sezonski trendovi u udjelima BPA u sedimentu, uzorci skupljeni u razdoblju s najvećim brojem uzorkovanja (2001./2002. godina) podijeljeni su u dvije skupine: na uzorke skupljene hladnom razdoblju od listopada 2001. do ožujka 2002. i uzorke skupljene u toplom razdoblju od travnja do rujna 2001. Rezultati te analize nisu uputili na postojanje ujednačenog sezonskog trenda za sve četiri postaje.

Iz masenih udjela BPA određenih u sedimentima postaja KZ5 i KZ6 tijekom proljeća, ljeta i jeseni 1999. godine također nije uočljiv sezonski uzorak promjena udjela BPA (Slika 41). Na postaji KZ6 najviši je udio BPA zabilježen u travnju (20,96 µg kg^{-1}), a na postaji KZ5 u srpnju (10,92 µg kg^{-1}). Izrazito visoki udjel BPA u sedimentu postaje KZ6 određen u proljeće (udio BPA bio je u travnju četiri puta viši od udjela u srpanj), u skladu je s niskim vrijednostima udjela BPA određenih u srpnju u sedimentima na području postaja u Kaštelanskom zaljevu (Slike 37 do 40).



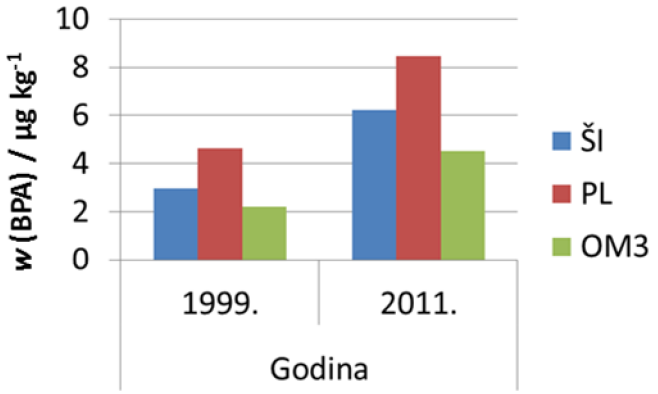
Slika 41. Vremenska raspodjela BPA u površinskom sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu KZ5 i KZ6 1999. godine

Usporedba masenih udjela BPA u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu uzorkovanom u 2000. godini i udjela određenih u uzorcima skupljenim u 2014. godini upućuje na značajan porast (za 64 %) udjela BPA u sedimentu postaje KZ1 2014. godine (Slika 42). Na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 udjeli BPA u sedimentu nisu se od 2000. do 2014. značajno promijenili.



Slika 42. Maseni udjeli BPA u površinskom sedimentu na postajama KZ1 i KZ4 određeni 2000. i 2014. godine

Usporedba masenih udjela BPA u sedimentu postaja u lukama Šibenik i Ploče te postaji otvorenog mora (OM3) određenih u uzorcima skupljenim 1999. i 2011. godine prikazana je na Slici 43. U odnosu na uzorke skupljene 1999. godine, maseni udjeli BPA su u sedimentima skupljenim 2011. godine bili na postajama ŠI i PL viši za 49 %, a na postaji OM3 za 53 %.



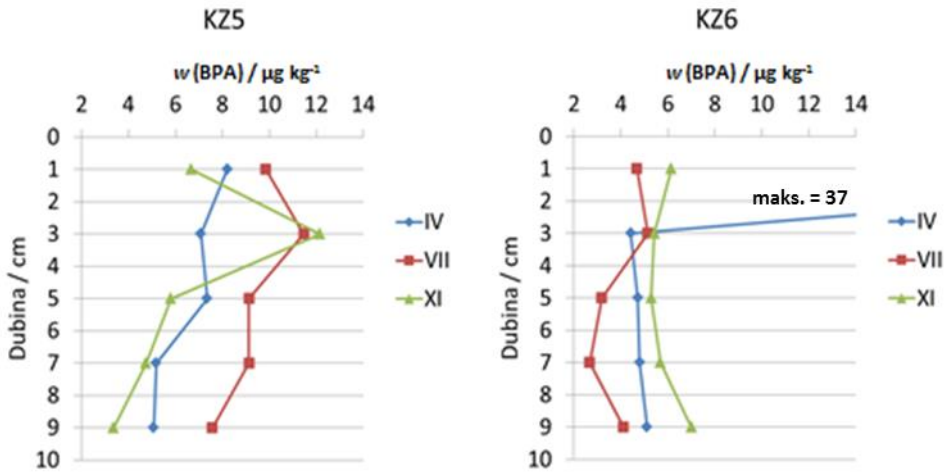
Slika 43. Maseni udjeli BPA u površinskom sedimentu na postajama ŠI, OM3 i PL određeni 1999. i 2011. godine

Zbog visoke varijabilnosti udjela BPA u uzorcima sedimenta skupljanim jednom mjesečno tijekom trogodišnjeg razdoblja na postajama u Kaštelanskom zaljevu, relativno je teško procijeniti postoji li i kolika je akumulacija BPA u sedimentu.

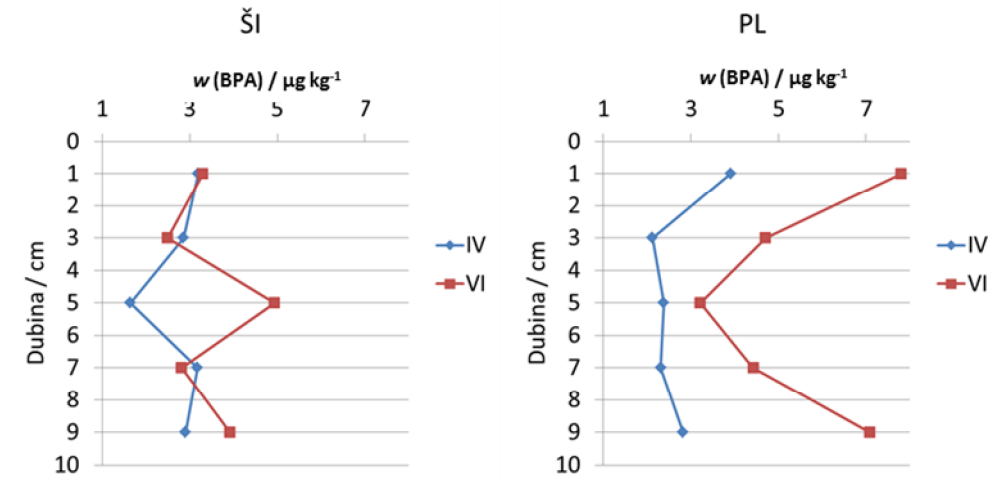
4.2.4. Vremenske promjene u vertikalnoj raspodjeli BPA u sedimentu

U jezgrama sedimenta u Kaštelanskom zaljevu uzetim na postajama KZ5 i KZ6 u travnju, srpnju i rujnu 1999. godine uočljiva je relativno ujednačena vertikalna raspodjela masenih udjela BPA, osobito u slojevima dubljim od 4 centimetra. Najveće su razlike u udjelima BPA zabilježene u površinskom sloju sedimenta (do 4 cm). s maksimumom od 37,51 µg kg^{-1} zabilježenim u travnju na postaji KZ 6 u sloju do 2 cm dubine i porastom udjela BPA u sloju sedimenta od 2 cm do 4 cm dubine na postaji KZ5 u studenom (Slika 44).

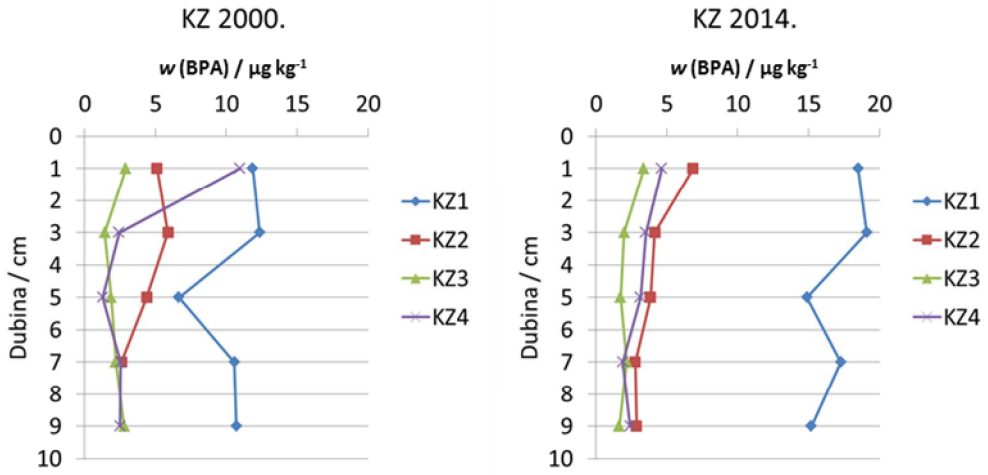
Na postajama u luci Šibenik i Ploče vertikalna raspodjela BPA u sedimentu bila je ujednačena, osim u sloju od 4 cm do 6 cm dubine. Na postaji u luci Ploče je vertikalni profil udjela BPA u sedimentu okarakteriziran najvišim udjelima u površinskom sloju te blago povišenim udjelima u najdubljim slojevima (Slika 45).



Slika 44. Vertikalna raspodjela masenih udjela BPA u jezgri sedimenta (dubina 10 cm) na postajama KZ5 i KZ6



Slika 45. Vertikalna raspodjela masenih udjela BPA u jezgri sedimenta (dubina 10 cm) na postajama ĠI i PL

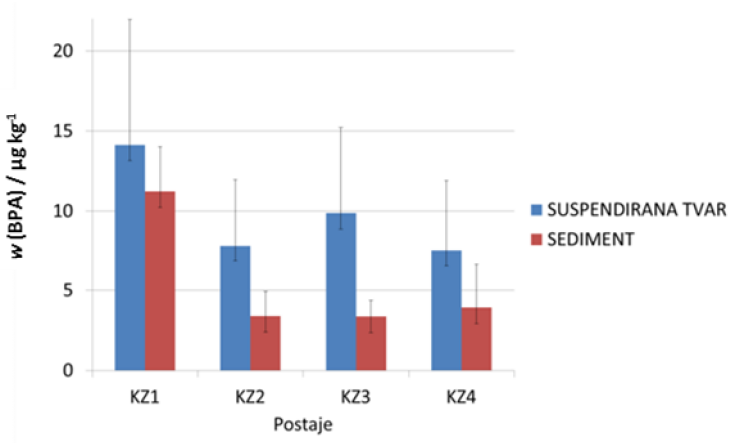


Slika 46. Vertikalna raspodjela masenih udjela BPA u jezgri sedimenta (dubina 10 cm) na postajama KZ1ï KZ4 2000. i 2014. godine

Iz Slike 46 vidljivo je da je vertikalna raspodjela masenih udjela BPA u sedimentu skupljenom na postaji KZ1 2000. i 2014. godine gotovo identiļna, ali su maseni udjeli BPA u uzorcima iz 2014. znaļajno viġi. Vertikalni profili udjela BPA na ostalim postajama ujednaļeni su, uz izuzetak povrġinskog sloja (do 2 cm) na postaji KZ4 u kojemu je 2000. godine odreĽen znaļajno viġi udio BPA nego u dubljim slojevima.

4.3. BPA u suspendiranoj tvari

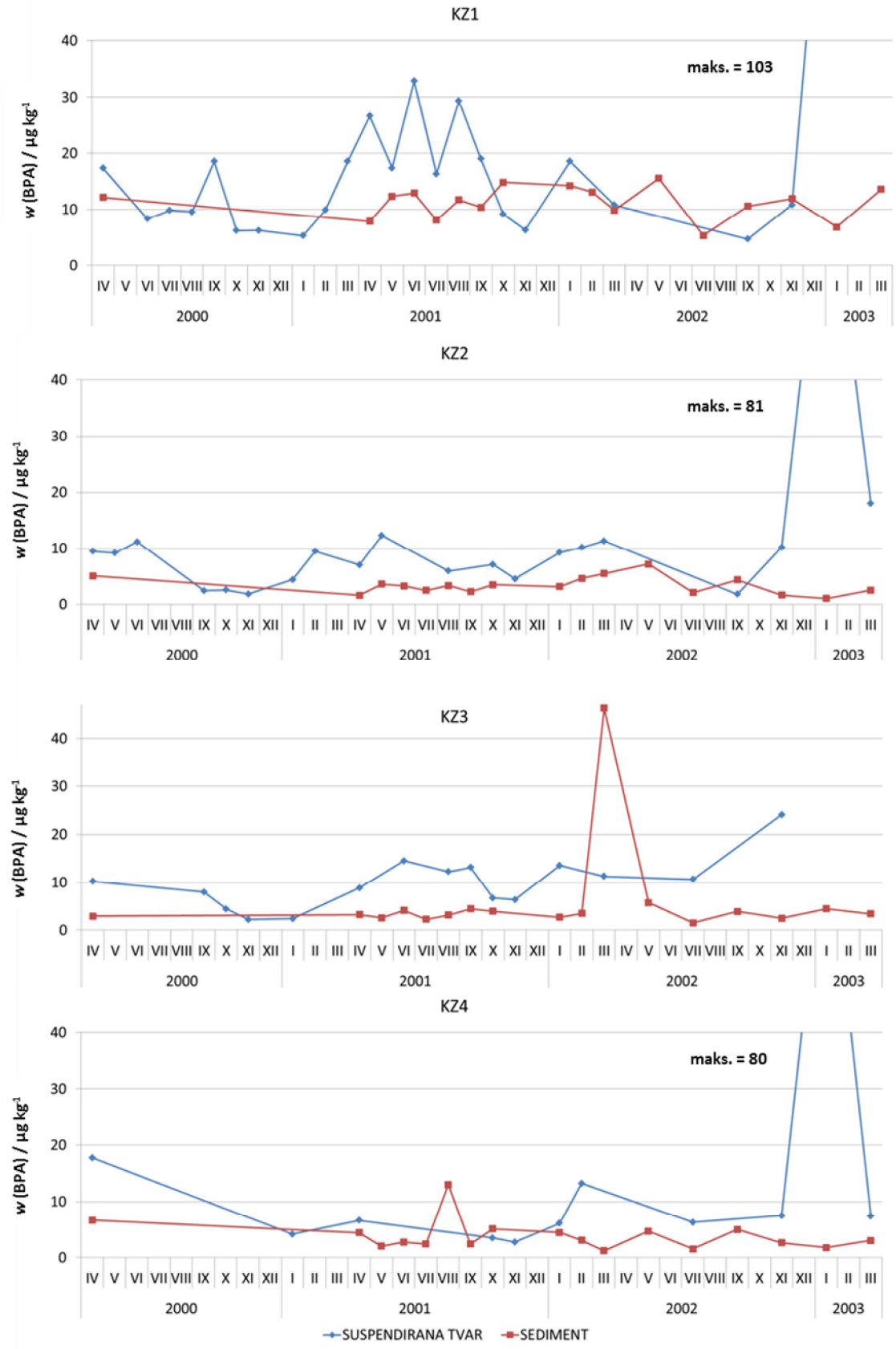
Radi lakġe interpretacije, rezultati odreĽivanja masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postajama u Kaġtelanskom zaljevu prikazani su na Slici 47 uz masene udjele BPA izmjerene u sedimentu na istim postajama. Raspon udjela BPA u suspendiranoj tvari je bio od 1,84 µg kg^{-1} na postaji KZ2 u rujnu 2002. do 103,06 µg kg^{-1} na postaji KZ1 u sijeļnju 2003. Srednja vrijednost masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari za cijelo je podruļje bila 13,75±17,26 µg kg^{-1}. U sedimentu su rasponi i srednje vrijednosti masenih udjela BPA bili znaļajno niġi: od 1,05 µg kg^{-1} na postaji KZ2 u sijeļnju 2003. do 46,31 µg kg^{-1} u oġujku 2002. na postaji KZ3 srednja vrijednost 6,11±6,30 µg kg^{-1}).



Slika 47. Srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari i sedimentu na postajama KZ1ï KZ4 u uzorcima prikupljenim u periodu od travnja 2000. do oģujka 2003. godine

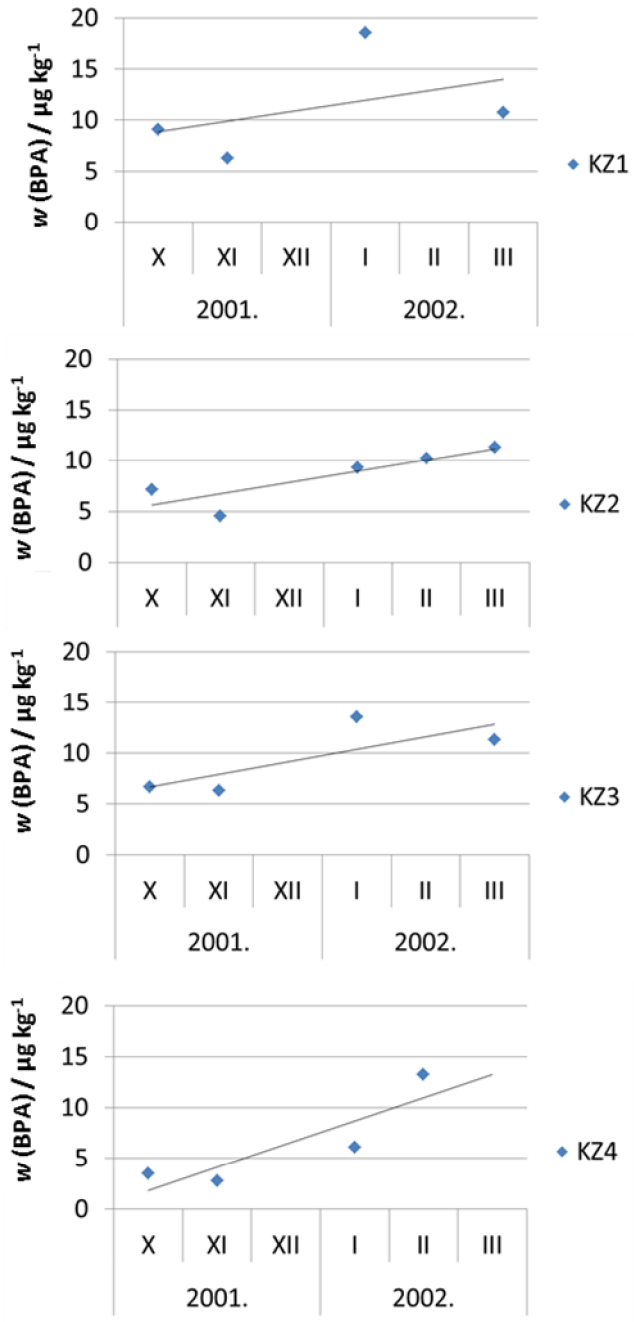
Srednja vrijednost masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postaji KZ1 je u odnosu na postaje KZ2, KZ3 i KZ4 bila viģa od 22 % do 45 % e (Slika 47). Visoke standardne devijacije rezultat su izrazito visokih udjela BPA u suspendiranoj tvari u sijeļnju 2003. godine (103,06 µg kg^{-1} na postaji KZ1, 81,39 µg kg^{-1} na postaji KZ2 i 80,35 µg kg^{-1} na postaji KZ4). Sliļno suspendiranoj tvari, najviģa srednja vrijednost udjela BPA u sedimentu izraļunana je za sediment postaje KZ1 i bila je 49 % do 71 % viģa nego na ostalim postajama.

Iz prikaza vremenske raspodjele masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postajama u Kaģtelanskom zaljevu u razdoblju od 2000. do 2003. godine uoļljiva je visoka varijabilnost udjela u uzorcima skupljenim tijekom pojedinih godiģnjih doba (Slika 48).



Slika 48. Maseni udjeli BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari na postajama KZ1ï KZ4 u periodu travnja 2000. do oģujka 2003

Tijekom 2001. i 2002. godine, u razdoblju najviše uļestalosti uzorkovanja, na veĺini je postaja (osim na postaji KZ4), uoļljiv porast masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari od oģujka do rujna 2001. godine.



Slika 49. Ovisnost masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postajama KZ1-KZ4 za o vremenu uzorkovanja u hladnom razdoblju (od listopada 2001. do oģujka 2002. godine)

Kako eventualni trendovi porasta ili sniģenja udjela BPA u suspendiranoj tvari iz grafova vremenske raspodjele (Slika 48) nisu jasno uoļljivi, primijenjena je za analizu trendova

linearna regresija masenih udjela BPA i vremena skupljanja uzoraka. Rezultati određivanja masenih udjela u uzorcima suspendirane tvari skupljenim 2001./2002. godine podijeljeni su na dva dijela: rezultate određene u hladnom razdoblju od listopada 2001. do ožujka 2002. i rezultate određene u toplom razdoblju od travnja do listopada 2001. Iz grafova prikazanih na Slici 49 na svim se postajama uočava trend porasta udjela BPA u suspendiranoj tvari u hladnom razdoblju. U toplijem razdoblju godine, međutim, ujednačeni trend promjena nije bio vidljiv što je dijelom posljedica nedostatnog broja analiziranih uzoraka, a dijelom izrazite varijabilnosti rezultata.

§ 5. RASPRAVA

5.1. Okolišni parametri

5.1.1. Sastav sedimenta prema veličini čestica

Analizom granulometrijskog sastava istraživanih sedimenata određeni su udjeli čestica veličine šljunka (>2 mm), pijeska (0,063 mm do 2 mm) i mulja (<0,063 mm). Na istraživanim područjima u Bračkom kanalu, estuariju Krke, Kaštelanskom zaljevu i na otvorenom moru na 69 % postaja prevladavao je udio sitnozrnate frakcije mulja (koji uključuje i čestice silta veličine od 0,063 mm do 0,004 mm i gline veličine <0,004 mm). U skladu s udjelima pojedinih granulometrijskih frakcija tip sedimenta na ovim postajama klasificiran je prema Folku[84] kao mulj, pjeskoviti mulj i neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj (Tablica 14, Slike 17 do 21).

Visoki udjeli sitnih čestica mulja (82 % do 98%), ustanovljeni na postajama smještenim u estuariju rijeke Krke KR1-KR4, ŠI, postaji PL u delti Neretve, te postajama KZ1, KZ5 i KZ6 na ušću rijeke Jadro, posljedica su riječnog donosa sitnozrnatih čestica.[88] U sedimentu područja otvorenog mora (postaje OM1, OM2, OM4 i OM5) visoki su udjeli mulja rezultat donosa i disperzije čestica gline i silta u području Jabučke kotline[89] i fluvijalnih donosa južno-jadranskih rijeka na palagruškom pragu.[89,90]

Najviši udio krupnih čestica pijeska i šljunka, određen u sedimentu vrlo plitkih (dubina Ò10 m) postaja smještenih uz obalu u Kaštelanskom zaljevu (KZ2, KZ3 i KZ4) može se objasniti donosom pijeska terigenog ili biogenog podrijetla iz plićih područja.[88] Visoki udjeli pijeska u sedimentu postaje OM3 u blizini otoka Visa i tip sedimenta okarakteriziran kao neznatno šljunkovito muljeviti pijesak pripisuju se blizini otoka i unosu čestica pijeska iz plitkih predjela, a ne riječnim donosima i terigenoj sedimentaciji.[91]

5.1.2. Organski ugljik u sedimentu

Akumulacija organske tvari u sedimentu ovisi o primarnoj proizvodnji u vodenom stupcu, donosu s kopna i efikasnosti sedimentacije.[92] Čimbenici koji kontroliraju razgradnju njenih

komponenata u sedimentu su kompleksni i razlikuju se ovisno o količini i sastavu sedimentirane tvari .[93] Osnovne komponente organske tvari koje se istražuju u sedimentu sadržaj organskog ugljika, fosfora i dušika čiji omjeri upućuju na načine njene razgradnje.[94]

Vrijednosti udjela organskog ugljika u sedimentima istraživanih područja bile su u rasponu od 0,79 % do 4,46 %. U kanalskim područjima (Limski, Zadarski i Brački kanal, Slika 22) rasponi udjela organskog ugljika bili su od 0,79 % do 2,70 % sa značajno nižim vrijednostima u sjevernijim područjima nego u Bračkom kanalu gdje je zabilježen najviši udjel. Za područje Bračkog kanala ustanovljen je i porast udjela organskog ugljika u sedimentu s približavanjem gradskom središtu, osobito na postaji BK5 koja je ujedno postaja najbliža gradu Splitu. Faganeli i sur.[90] i Najdek i sur.[95] su za područja otvorenog mora srednjeg Jadrana neopterećena antropogenim utjecajem odredili udjele Corg udjele u rasponu od 0,3 % do 1,8 %. Viši udjeli Corg određeni u ovom radu mogu se smatrati posljedicom pojačanog antropogenog pritiska[96] i bliži su rasponu udjela Corg (0,5 % do10,1 %) određenih u sedimentima srednjeg i sjevernog Jadrana s područja s povećanim unosom organske tvari u vodeni stupac.[97]

Maseni udjeli Corg u sedimentu estuarija rijeke Krke (Slika 23) bili su u rasponu od 2,81 % do 4,46 %, a u sedimentu s područja Bakarskog zaljeva od 0,88 % do 1,95 % (Slika 24). Najviše vrijednosti određene su na postaji KR3 koja je smještena neposredno ispred grada Šibenika, i na postaji BZ3 smještenoj ispred rafinerije i bivše koksare u Bakru. I ove su vrijednosti u skladu s vrijednostima određenim za područja pod antropogenim utjecajem.[96]

5.1.3. Organska tvar u sedimentu

Udjeli organske tvari određeni gravimetrijski u sedimentima postaja KZ1-KZ4 (Slika 25) u Kaštelanskom zaljevu bili su u rasponu od 1,4 % na postaji KZ2 do 14,4 % na postaji KZ1. Prosječni maseni udio OT u sedimentu postaje KZ1 (12,0±1,9 %), smještene na ušću rijeke Jadro ispred nekadašnjeg industrijskog kompleksa, značajno je viši u odnosu na vrijednosti prosječnog udjela OT u sedimentima Jadrana (3,84±2,40 %).[89] Visoke vrijednosti udjela OT u sediemntu postaje KZ1 mogu se povezati s visokim udjelom sitnozrnate frakcije u sedimentu, ali i s antropogenim utjecajem zbog blizine naselja. Prema dosadašnjim istraživanjima

sedimenta razlike u sadržaju organske tvari unutar i između pojedinih područja mogu se objasniti razlikama u granulometrijskim sastavu sedimenta te smještaju i dubini postaje. Maseni udio OT pozotivno korelira s ujdelom silta, a negativno sa sadržajem pijeska u sedimentu.[91]

Visoki udjeli OT su prema dosadašnjim istraživanjima ustanovljeni i na postaji smještenoj u visoko eutrofnom području estuarija rijeke Krke (7,91±0,96 %),[98] što je u skladu s visokim udjelom Corg u određenim u sedimentu s istog područja u ovom istraživanju (poglavlje 5.1.2.)

Iz mjesečne raspodjele udjela organske tvari u sedimentu postaja istraživanih unutar Kaštelanskog zaljeva (Slika 26), najuočljivije su promjene na postaji KZ1 gdje su najniži udjeli OT određeni tijekom ljetnih mjeseci (lipanj, srpanj i kolovoz). Na ostalim postajama u Kaštelanskom zaljevu (KZ2, KZ3 i KZ4) nisu uočene sezonske promjene u udjelu organske tvari u sedimentu.

Najniži udjeli organske tvari u sedimentu postaje KZ1 (8,94 % do 9,98 %) izmjereni su tijekom ljetnih mjeseci, a najviši u proljetnim mjesecima (najviša vrijednost 14,37 %). Čimbenici koji na to utječu su veće ispiranje i veći donos organskog materijala s obale i dotok rijeka zbog više oborina. Posljedica unosa nutrijenata u jesenskom i zimskom razdoblju je i povećana biomasa fitoplanktona uobičajena za područje Kaštelanskog zaljeva.[99,100]

Na postajama KZ2 , KZ3 i KZ4 udjeli organske tvari u sedimentu bili su značajno niži (1,40 % do 3,23 %) i unutar raspona određenog za područje Jadrana[101], ali i u skladu s manjim udjelom sitno zrnate frakcije na ovim postajama (Slika 19).

Sezonske promjene u udjelu organske tvari u sedimentu ovih postaja nisu vidljive (Slika 26). Najviši udjeli OT određeni su u proljetnom razdoblju (travanj, svibanj i lipanj) osim na postaji KZ2 gdje je u svibnju zabilježen niži udio organske tvari. U zimskom periodu zabilježene su veće oscilacije u udjelu OT u sedimentu što se može povezati s količinama oborina i dotokom materijala s kopna.[99]

5.1.4. Fosfor u sedimentu

Fosfor je za Jadran limitirajući čimbenik primarne proizvodnje, pa je bitno proučavanje njegovih oblika u vodenom stupcu i sedimentu. Fosfor iz vodenog stupca u dospijeva u

sediment u obliku organskih (fotosintezom nastalih oblika) i anorganskih (mineralnih) komponenata. Tijekom dijageneze u sedimentu sadržaj ukupnog P varira kao i njegova raspodjela u različite frakcije. Određeni oblici P u sedimentu povezuju se s fizikalno-kemijskim karakteristikama sedimenta i/ili antropogenim utjecajima na vodeni stupac.[91,102] P u sedimentu dobar je pokazatelj trofičkog statusa nekog morskog okoliša.[91,103,104] Omjeri udjela fosfora, dušika i ugljika u sedimentu upućuju na autohtono ili alohtono porijeklo organske tvari i načine njene razgradnje.[94]

Molalitet ukupnog fosfora određen u sedimentima kanalskih područja (Limski, Zadarski i Brački kanal) bili su u rasponu od 11,46 ε mol g^{-1} na postaji LK3 do 22,79 ε mol g^{-1} na postaji LK1) s najvišom vrijednosti na postaji na ušću rijeke Pazinčice (Slika 27). Vrijednosti izmjerene u Zadarskom kanalu najniže su vrijednosti izmjerene u sedimentima kanalskih područja (11,96 ε mol g^{-1} do 17,69 ε mol g^{-1}). U području Bračkog kanala je molalitet ukupnog fosfora bio u rasponu od 14,75 ε mol g^{-1} do 21,02 ε mol g^{-1}a maksimalne su vrijednosti zabilježene u uzorcima sedimenta prikupljenima na najdubljim postajama BK1 i BK2. Vrijednosti molaliteta ukupnog fosfora u sedimentima u kanalima u rasponu su vrijednosti određenih u sedimentima obalnog i kanalskog područja Jadrana (14,6 ± 10,0 µmol g^{-1}, od 7,94 µmol g^{-1}do 59,5 µmol g^{-1}).[88,91] Više vrijednosti na dubljim postajama u Bračkom kanalu u skladu su s objavljenim rezultatima prema kojima je ustanovljena pozitivna korelacija između molaliteta ukupnog fosfora i udjela sitnozrnatog sedimenta uobičajenog na većim dubinama.[88] Povišeni molaliteti TP na postaji LK1 posljedica su slatkovodnog unosa fosfora rijekom i u skladu su s rasponima TP određenim u sedimentima s područja estuarija i zaljeva.

U estuariju rijeke Krke (Slika 28) molaliteti TP bili su u rasponu od 32,28 ε mol g^{-1} do 53,01 ε mol g^{-1}. Molalitet ukupnog fosfora unutar je značajno šireg raspona od 7,94 µmol g^{-1} do 59,5 µmol g^{-1} utvrđenog za eutrofizirane zaljeve i područja uzgajališta ribe.[88,91,105]. Molalitet TP određen u sedimentima estuarija Krke pripada skupini najviših vrijednosti određenih u sedimentima eutrofiziranih zaljeva Jadrana. Povišeni molaliteti TP mogu se objasniti smještajem postaja u prirodno eutrofiziranom području zbog povišenog donosa nutrijenata rijekom Krkom, ali i povišenim antropogenim unosom zbog blizine grada Šibenika što utječe na povećani unos autohtone i/ili alohtone organske tvari iz vodenog stupca u sediment. U ovom se istraživanju visoki molaliteti TP u skladu s povišenim udjelima organskog ugljika u sedimentima postaja u estuariju Krke.

U estuariju Krke na svim su postajama molaliteti anorganskog fosfora u sedimentu bili viši od molaliteta organskog fosfora što se može objasniti transformacijom organskog fosfora u neke oblike anorganskih frakcija.[91]

Na zaljevskim postajama (Bakarski zaljev, Slika 29) molalitet TP u sedimentu bio je u rasponu od 15,69 εmol g^{-1} do 27,91 εmol g^{-1} što je unutar spomenutog šireg raspona utvrđenog za područja estuarija i zaljeva pod antropogenim utjecajem. [88,91,105] Povišene vrijednosti molaliteta TP najvjerojatnije su posljedica prirodnog (vrulje, podzemne vode) i antropogenog unosa fosfora u sediment s obzirom na blizinu industrijske zone.

5.1.5. Organska tvar u suspendiranoj tvari

Raspon masenih udjela organske tvari (OT) u uzorcima suspendirane tvari iz Kaštelanskog zaljeva (Slika 31) bio je od 8,83 % na postaji KZ4 do 19,89 % na postaji KZ3. Sličnо udjelu organske tvari u sedimentu, najviša je srednja vrijednost udjela OT u suspendiranoj tvari izračunana za postaju KZ1 (12,52 ± 1,30 %). Prosječni maseni udio OT u suspendiranoj tvari tijekom cijelog razdoblja uzorkovanja bio je 11,19 ± 0,87 % što je u skladu s literaturnim podacima o udjelima OT u suspendiranoj tvari određenim na istom području.[106]

Iz vremenske raspodjele masenih udjela OT u suspendiranoj tvari na pojedinim postajama, uočljivo je da su maksimalne vrijednosti na gotovo svim postajama (KZ1, KZ2 i KZ3) izmjerene tijekom kolovoza 2000. godine. Na većini su postaja vidljivi nešto viši udjeli OT u suspendiranoj tvari u toplijem dijelu godine (od svibnja do rujna), vjerojatno zbog većeg antropogenog pritiska u Kaštelanskom zaljevu u tom razdoblju.[99,107]

5.2. BPA u sedimentu

5.2.1. Horizontalna raspodjela BPA u sedimentu Jadranskog mora

Kako za područje hrvatske strane Jadranskog mora nema objavljenih podataka o udjelima BPA u morskom okolišu i s obzirom na isključivo antropogeno porijeklo ovog zagađivala, pretpostavka je da bi tzv. „prirodno stanje“ sedimenta ili organizama značilo da u njima nema

BPA. Istraživanja provedena na 35 različitih lokacija u Jadranu, pokazala su, međutim, da je BPA sadržan u svim istraživanim uzorcima sedimenta, bilo u površinskom sloju, bilo u jezgrama od 1 do 10 cm debljine. Raspon masenih udjela BPA u svim istraživanim uzorcima sedimenta bio je od 1,05 μg kg^{-1} na postaji KZ2 do 69,99 μg kg^{-1} na postaji KR1, sa srednjom vrijednosti od 6,23±6,73 μg kg^{-1} (Slika 32).

Maseni udjeli određeni u ovom istraživanju unutar su raspona masenih udjela BPA (0-118 ε g kg^{-1}) određenih u sedimentima Jadranskog mora (Venecijanska laguna)[80] i Mediterana (zaljev Thermaikos, Grčka)[30] (Tablica 2).

U odnosu na široki raspon udjela BPA u morskim sedimentima različitih svjetskih područja (od ispod granice detekcije do 1630 ε g kg^{-1}) (Tablica 2),[40,60,73,80] maseni udjeli BPA određeni u ovom istraživanju sedimenata Jadrana najbliže su rasponima određenim u sedimentima velikih zaljeva (Tokijski zaljev, Japan te Zaljev Masan, Koreja) koji su pod jakim industrijskim i antropogenim pritiskom.[61,65]

Prosječna vrijednost udjela BPA u površinskim sedimentima (do 4 cm dubine) analiziranim u ovom radu bila je 8,21±8,48 μg kg^{-1}, s najnižom srednjom vrijednosti udjela BPA u sedimentu na postaji otvorenog mora OM3 (2,99±1,38 μg kg^{-1}), a najvišom na postaji KR1 u estuariju Krke (52,92±24,14 μg kg^{-1}).

U kanalskim su područjima (Limski, Zadarski i Brački kanal) udjeli BPA u sedimentu bili u rasponu od 3,60 μg kg^{-1} na postaji ZK1 do 12,03 μg kg^{-1} na postaji BK5. Srednja vrijednost bila je 6,30±2,30 μg kg^{-1} što pripada skupini nižih masenih udjela BPA određenih u sedimentu Jadrana. Udjeli BPA značajno su niži u sedimentima Limskog i Zadarskog kanala (2,37 ε g kg^{-1} do 7,29 ε g kg^{-1}) nego u sedimentima Bračkog kanala (2,26 ε g kg^{-1} do 13,13 ε g kg^{-1}), koji je pod većim antropogenim utjecajem. Srednje vrijednosti udjela BPA u sedimentima Limskog i Zadarskog kanala u skladu s rezultatima koje su objavili Koyama i sur.[62] te Shi i sur.[70] za sedimente iz zaljeva Osaka odnosno iz Istočnog kineskog mora. Udjeli BPA u sedimentima Bračkog kanala, koji se nalazi u blizini područja veće gustoće naseljenosti, viši su i u rasponu su vrijednosti određenih u sedimentima Južnog kineskog mora,[68] te sedimentima površinskih voda u Njemačkoj[72] i površinskih voda na otoku Okinawa (Japan).[63] Ovi nalazi upućuju na činjenicu da su istraživani kanali pod različitim antropogenim pritiskom i da postaje smještene u blizini područja veće gustoće naseljenosti imaju veći udio BPA u sedimentu.

Najviši maseni udjeli BPA u ovom su istraživanju određeni u sedimentu estuarija rijeke Krke (1,86 ng kg^{-1} do 69,99 ng kg^{-1}) s prosjekom za cijelo područje od 17,04±20,74 μg kg^{-1}. Prosječni udjeli BPA u sedimentu pojedinih postaja na ovom području (3,25 ng kg^{-1} do 52,92 μg kg^{-1}) predstavljaju najviše vrijednosti masenih udjela BPA određenih u ovom istraživanju Jadrana.

Rasponi masenih udjela BPA u sedimentu estuarija Krke su širi su nego rasponi udjela BPA u sedimentima estuarija velikih kineskih rijeka Pearl i Yangtze (od ispod granice detekcije do 12,0 ng kg^{-1}).[68,70] Najviši udio BPA u sedimentu određen je na postaji KR1 u blizini turističke marine što upućuje na utjecaj epoksidnih smola koje se koriste za zaštitu brodova i potencijalni su izvor BPA. Taj je udio BPA viši od udjela koji su Khim i sur.[66] odredili u sedimentu postaje u blizini remontnog brodogradilišta (6,76 ng kg^{-1} do 13,1 ng kg^{-1}). Udjeli BPA na ostalim postajama u estuariju Krke bili su znatno niži (1,86 ng kg^{-1} do 7,98 ng kg^{-1}) što je u skladu s rezultatima Shia i sur.[70] koji su odredili udjele BPA u sedimentima estuarija rijeke Yangtze.

U Bakarskom i Kaštelanskom zaljevu udjeli BPA u sedimentu bili su u rasponu od 1,05 ng kg^{-1} do 46,31 ng kg^{-1}. Prosječni udio BPA zaljevskim sedimentima bio je 8,93±3,57 ng kg^{-1} što je niže nego u sedimentu na postajama estuarija, a više nego u sedimentu na postajama kanalskih područja. U Bakarskom je zaljevu raspon udjela BPA u sedimentu bio od 8,90 ng kg^{-1} do 13,97 μg kg^{-1} s prosječnom vrijednosti (11,82±2,13 μg kg^{-1}) višom od prosječne vrijednosti određene u sedimentima Kaštelanskog zaljeva (7,49±3,26 μg kg^{-1}) gdje je raspon udjela BPA bio od 3,73 μg kg^{-1} do 12,03 μg kg^{-1}.

Rasponi masenih udjela BPA u sedimentu zaljeva u Jadranu širi su od raspona udjela BPA određenih u sedimentima zaljeva Masasachussets (SAD),[71] zaljeva Osaka (Japan),[62] i zaljevu Ulsan (Koreja).[66] Slični su rasponu vrijednosti udjela BPA određenih u sedimentima zaljeva Masan (Koreja)[66] i Tokijskog zaljeva (Japan)[61], ali su uži raspona određenih u sedimentima drugih zaljeva u Koreji i Japanu.[60,65,67,69] Svi su navedeni zaljevi pod velikim antropogenim pritiskom i u visoko su industrijaliziranim i urbanim regijama. Velike razlike u rasponima udjela BPA u sedimentima tih zaljeva upućuju na vjerojatnu ovisnost udjela BPA u sedimentu ne samo o stupnju antropogenog pritiska već i o drugim parametrima, npr. tipu sedimenta, udjelu organske tvari kao i eventualnom trenutnom donosu BPA u vodeni stupac odnosno u sediment.

U Bakarskom i Kaštelanskom zaljevu još postoji industrijska proizvodnja, ali njen stupanj aktivnosti znatno je niži od onog u zaljevima istraživanim u navedenim referencijama.[60-69] Više vrijednosti udjela BPA u Bakarskom i Kaštelanskom zaljevu mogu se objasniti većim donosom neprocišćenih komunalnih i industrijskih voda direktno u zaljev zbog nepostojanja kemijskih procistača i nedovršene kanalizacijske mreže.

Na postajama otvorenog mora udjeli BPA u sedimentu bili su u rasponu 1,88 ε g kg^{-1} do 8,07 ε g kg^{-1} što je najuži raspon udjela BPA određenih u ovom istraživanju. Slični rasponi relativno niskih udjela BPA određeni su u sedimentima nađeni zaljeva Osaka (Japan) i Istočnog kineskog mora.[62,70] Ta su područja pod izrazitim antropogenim pritiskom što potvrđuje prethodnu pretpostavku o povezanosti udjela BPA i svojstava sedimenta te ovisnost udjela BPA o donosu.[66,67]

Postaje otvorenog mora udaljene su od industrijskih i komunalnih izvora zagađenja, nisu pod antropogenim pritiskom i velikih su dubina (preko 100 m) u usporedbi s ostalim postajama. Pojava BPA u sedimentu otvorenog mora može se objasniti donosom BPA izmjenom vodenih masa u Jabučkoj kotlini i Palagruškom pragu[108] ili kao posljedicu pomorskog transporta. Nadalje, postojanje BPA u sedimentu otvorenog mora moglo bi pripisati i smanjenoj razgradnji ovog spoja u uvjetima niske koncentracije kisika koji su ustanovljeni u sedimentu ovako dubokih postaja, a reflektiraju se kao negativan redoks potencijal sedimenta.[109]

U sedimentu postaja smještenih u blizini luka udjeli BPA bili su u rasponu od 1,63 ε g kg^{-1} do 8,45 ε g kg^{-1} uz izuzetak sedimenta prikupljenog ispred splitske luke u kojem je udio BPA bio 20,29 ε g kg^{-1}. Raspon udjela BPA određen u sedimentima postaja u blizini ostalih luka u skladu je s rasponom određenim u sedimentima luke Halifax (Kanada)[46] i vrijednostima izmjerenim u sedimentima u lukama u Španjolskoj.[77] Vrijednost određena u sedimentu postaje u blizini splitske luke odgovara udjelima BPA određenim u sedimentu na lokacijama pod većim antropogenim pritiskom.[64] Visoka varijabilnost udjela BPA u sedimentima ispred luka ide u prilog pretpostavci da udio BPA više ovisi o trenutnom donosu i stupnju razgradnje u vodenom stupcu ili u sedimentu, a manje o jačini antropogenog pritiska.

5.2.2. Vertikalna raspodjela BPA u sedimentu

Vertikalna raspodjela BPA u jezgrama sedimenata prikupljenih na području kanala, zaljeva, otvorenog mora i luka u Jadranskom moru na većini je postaja ukazala na povišene udjele BPA u površinskom sloju do 4 cm dubine i relativno ujednačenu raspodjelu BPA u dubljim slojevima (Slike 33 do 36). Najviše su oscilacije u površinskom sloju zabilježene u sedimentu postaje KZ6 u Kaštelanskom zaljevu te u luci Ploče (Slika 36). Profil okarakteriziran niskom vrijednosti udjela BPA u površinskom sloju sedimenta u odnosu na dublje slojeve ustanovljen je na postaji OM2 u otvorenom moru i postaji KZ5 u istočnom dijelu Kaštelanskog zaljeva.

Koh i sur.[67] detektirali su BPA pronađen samo u površinskom sloju sedimenta što upućuje na recentnije zagađenje s BPA. Peng i sur.[68] pronašli su BPA u sedimentnim slojevima datiranim od 1940.-tih godina te su kroz udjele BPA u sloju koji odgovara određenoj dekadi mogli pratiti trendove zagađenja. Isti su autori pokazali da se BPA trajno zadržava u sedimentu što je u skladu s rezultatima istraživanja Yinga i sur.[49] prema kojima se u anaerobnim uvjetima BPA ne razgrađuje.

Jezgre uzete na postajama u Jadranskom moru nisu vremenski datirane, ali se iz podataka o brzini sedimentacije za Jadran (od 1,8 mm do 3,1 mm godišnje),[110] može pretpostaviti da zagađenje s BPA na istraživanim postajama u jezgrama od 10 cm dubine datira od 1960.-tih do 1980.-tih godina.

5.2.3. Vremenska raspodjela BPA u površinskom sedimentu

Analizom mjesečne raspodjele udjela BPA u sedimentu postaja KZ1-KZ4 (Slike 37 do 40) u Kaštelanskom zaljevu uzorkovanom tijekom 2001., 2002. i 2003. godine uočena je neujednačenost udjela u uzorcima skupljenim unutar pojedinog godišnjeg doba. Stoga je bilo relativno teško uočiti sezonski uzorak promjena udjela BPA kroz čitavo istraživano razdoblje.

U sedimentu postaje KZ1 ustanovljen je porast udjela BPA tijekom proljeća 2001. godine kao i njihovo sniženje tijekom zime 2002. Na postajama KZ2 i KZ3 je, naprotiv, porast udjela BPA u sedimentu bio uočljiv u zimskim mjesecima 2002. godine, ali i u proljeće (svibanj) 2002. Zajedničko postajama KZ1, KZ2 i KZ3 bile su niske vrijednosti udjela BPA u

sedimentu zabilježene u srpnju. Za razliku od prethodnih postaja, na postaji KZ4 najviši je udio BPA u sedimentu zabilježen u kolovozu 2001. godine.

Za analizu sezonskih trendova u udjelima BPA u sedimentu uzorci skupljeni tijekom 2001. i 2002. godine podijeljeni su u dvije skupine: uzorke skupljene u hladnom razdoblju (od listopada 2001. do ožujka 2002.) i uzorke skupljene u toplom razdoblju (od travnja do rujna 2001.) Linearnom regresijom masenih udjela BPA određenih u tim uzorcima i vremena skupljanja sedimenta nije uočen ujednačeni sezonski trend promjena u udjelima BPA u sedimentu svih četiriju postaja. Ovi su nalazi u suprotnosti s malobrojnim literaturnim podacima o sezonskoj raspodjeli BPA u sedimentima.[64]

Usporedbom masenih udjela BPA određenih u sedimentu uzorkovanom na postajama u Kaštelanskom zaljevu 2000. i 2014. godine, ustanovljen je značajan porast udjela BPA na postaji KZ1 (64 % viši udio BPA 2014. nego 2000. godine). dok se na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 udjeli BPA u sedimentu nisu značajno promijenili. Usporedbom masenih udjela BPA u sedimentu postaja u lukama Šibenik i Ploče te postaje otvorenog mora (OM3) određenih u uzorcima skupljenim 1999. i 2011. godine, uočeno je da su udjeli BPA u sedimentima skupljenim 2011. godine na postajama ŠI i PL viši za 49 %, a na postaji OM3 za 53 %. Međutim, uzme li se u obzir varijabilnost udjela BPA zabilježena u uzorcima sedimenta skupljanim jednom mjesečno tijekom trogodišnjeg razdoblja na postajama u Kaštelanskom zaljevu, relativno je teško procijeniti postoji li i kolika je akumulacija BPA u sedimentu.

5.3. BPA u suspendiranoj tvari

5.3.1. Prostorna raspodjela

Prema literaturnim podacima, maseni udjeli BPA u suspendiranoj tvari u rasponu su od 5,6 ng kg^{-1} do 660 ng kg^{-1}, a udjeli BPA u uzorcima sedimenta prikupljenim na istim postajama kao i suspendirana tvar u rasponu su od ispod granice detekcije do 43 ng kg^{-1}.[30,76,79] Raspon udjela BPA u uzorcima suspendirane tvari prikupljenim na postajama u Kaštelanskom zaljevu (KZ1-KZ4) bio je od 1,84 ng kg^{-1} do 103,06 µg kg^{-1}, a srednja vrijednost 13,75±17,26 µg kg^{-1} što je unutar raspona vrijednosti u navedenih u literaturi. U sedimentu su udjeli BPA bili značajno

niži (od 1,05 ng kg^{-1} do 46,31 μg kg^{-1}) od udjela u suspendiranoj tvari što je u skladu s literaturnim navodima.[30,76,79]

5.3.2. Sezonska raspodjela

Prikazi vremenske raspodjele masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postajama u Kaštelanskom zaljevu u razdoblju od 2000. do 2003. godine, ukazali su na visoku varijabilnost udjela unutar pojedinih godišnjih doba. Kako eventualni trendovi porasta ili sniženja udjela BPA u suspendiranoj tvari nisu bili vidljivi iz grafova vremenske raspodjele, (Slika 48), primijenjena je za analizu trendova linearna regresija masenih udjela BPA i vremena skupljanja uzoraka. U tu svrhu su uzorci suspendirane tvari skupljeni 2001./2002. godine podijeljeni u dvije skupine: uzorke skupljene u hladnom razdoblju od listopada 2001. do ožujka 2002. i uzorke skupljene toplom razdoblju od travnja do listopada 2001.

Na svim je postajama uočen trend porasta udjela BPA u suspendiranoj tvari u hladnom razdoblju. U toplijem razdoblju godine, međutim, ujednačeni trend promjena nije vidljiv, što je dijelom posljedica nedostatnog broja analiziranih uzoraka, a dijelom izrazite varijabilnosti masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari.

5.4. Odnos okolišnih parametara i udjela BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari

5.4.1. Korelacija masenih udjela BPA s veličinom čestica sedimenta

Da bi se ustanovila eventualna povezanost masenih udjela BPA u sedimentu i svojstava sedimenta na pojedinim postajama, maseni udjeli BPA korelirani su s udjelima šljunka, pijeska i mulja. Značajna je korelacija ustanovljena između udjela BPA i udjela mulja u sedimentu postaja u Kaštelanskom zaljevu (r^2=0,86) te na postajama otvorenog mora (r^2=0,77), što je u skladu s rezultatima objavljenima u literaturi.[70] Na postajama u lukama udio BPA u sedimentu nije korelirao ni s udjelom pijeska niti s udjelom mulja, što se podudara s rezultatima sličnih istraživanja provedenih u velikim zaljevima u Koreji.[66,67] Na

postajama u Braľkom kanalu korelacija izmeĽu udjela BPA i pijeska u sedimentu nije bila statistiľki znaľajna, ġto je suprotno rezultatima istraġivanja Shia i sur.[70]. Opĺenitoseġe zakljuľiti da na veĺini postaja u Jadranu udio BPA u sedimentu nije korelirao s udjelima pojedinih frakcija ľestica sedimenta razliľitih po veliľini.

5.4.2. Korelacija masenih udjela BPA sa sadržajem organskog ugljika i organske tvari u sedimentu

Na postajama u Limskom kanalu ustanovljena je statistiľki znaľajna korelacija izmeĽu masenih udjela BPA i organskog ugljika (r^2=0,64) ġto se podudara s rezultatima Shia i sur.[70] Na postajama u Braľkom i Zadarskom kanalu kao ni na postajama u estuariju rijeke Krke udio BPA u sedimentu nije korelirao s udjelom organskog ugljika ġto je u skladu s rezultatima sliľnih istraġivanja objavljenim u literaturi.[62] Na postajama u Bakarskom zaljevu ustanovljena je statistiľki znaľajna korelacija izmeĽu udjela BPA i udjela organskog ugljika u sedimentu, (r^2=0,93), bolja od korelacije koju su uoľili Shi i sur. (2014).[70] Na postajama u Kaġtelanskom zaljevu nije pronaĽena korelacija izmeĽu udjela organske tvari i udjela BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari, ġto je u skladu s rezultatima objavljenim u literaturi. [66,67]

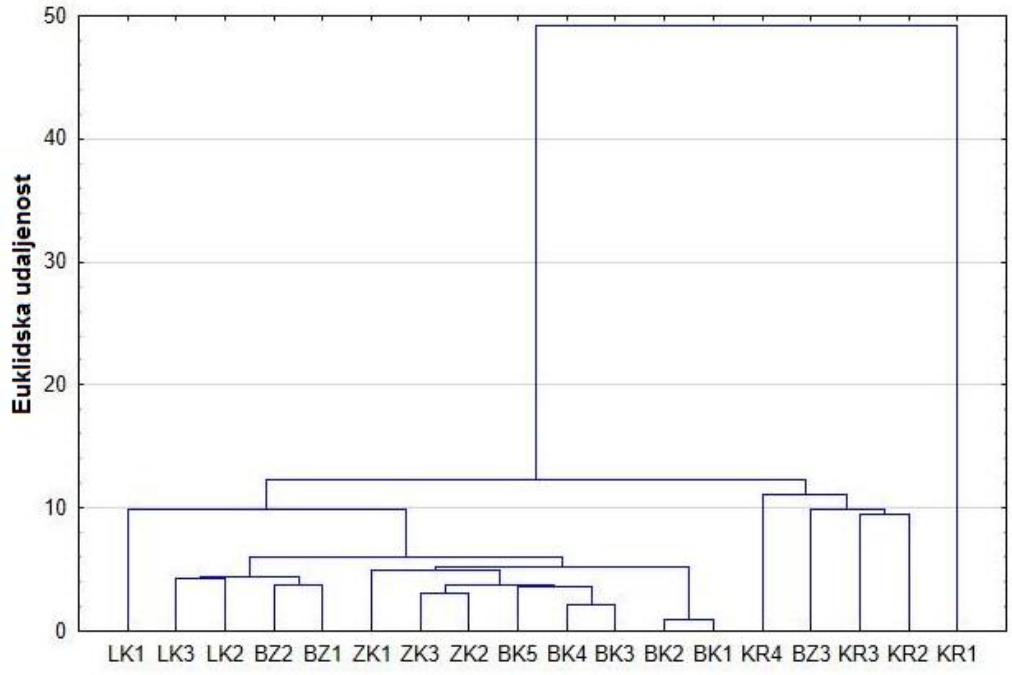
5.4.3. Korelacija masenih udjela BPA sa sadržajem fosfora u sedimentu

U sedimentima istraġivanih postaja korelacija izmeĽu masenih udjela BPA i molaliteta fosfora bila je, ovisno o postaji, i pozitivna i negativna. Na postajama u Limskom kanalu je korelacija izmeĽu molaliteta ukupnog fosfora i masenih udjela BPA u sedimentu bila negativna (r^2=0,77), a na postajama u estuariju Krke pozitivna (r^2=0,82).

5.4.4. Rojna analiza rezultata

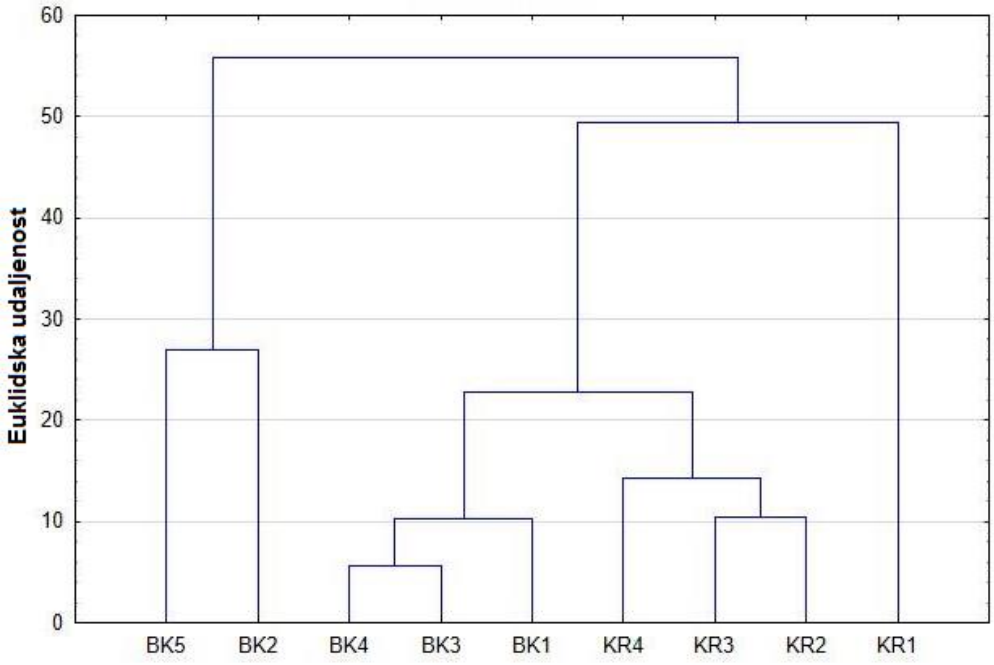
Za sedimente u kojima su odreĽeni maseni udio organskog ugljika, molaliteti razliľitih oblika fosfora i maseni udio BPA napravljena je rojna analiza primjenom Euklidske udaljenosti. Statistiľka obrada podataka hijerarhijskom rojnom analizom izdvojila je postaju KR1 s

najviġim molalitetima ukupnog fosfora i masenim udjelima BPA u sedimentu kao i dvije skupine bitno razliļitih postaja: skupinu KR2, KR3 i KR4 s BZ3 s jedne strane i skupinu ostalih postaja (unutar koje su najveć e razlike izmeĽu postaje LK1 i postaja BK1 i BK2) s druge strane (Slika 50). Ove se skupine mogu objasniti razlikama u tipu sedimenata, iako te razlike nisu direktno ukljuļene u rojnu analizu.



Slika 50. Dendrogram s normaliziranim euklidskim udaljenostima izmeĽu istraġivanih postaja u kanalskim podruļjima (Limski, Zadarski i Braļki kanal) te u estuariju Krke

Stoga su od navedenih postaja u drugi roj uzete postaje na kojima je odreĽen i granulometrijski sastav sedimenta (postaje u Braļkom kanalu i postaje u estuariju Krke. Iz ovoga su roja (Slika 51) bolje vidljive bitno razliļite skupine postaja. Kao izrazito razliļite izdvojene su postaje KR1 te BK5 i BK2 .



Slika 51. Dendrogram s normaliziranim euklidskim udaljenostima između istraživanih postaja u Braču-splitskom kanalu i estuariju Krke (rojna analiza obuhvaća granulometrijski sastav sedimenta, masene udjele BPA, molalitete različitih oblika fosfora i masene udjele organskog ugljika u sedimentu)

Od postaja u Braču splitskom području, sedimenti na postajama BK5 i BK2 imaju najviši udio pijeska i najviše masene udjele organskog ugljika i BPA. U sedimentu postaje KR1, koji je sitnozrnatog tipa, određen je u ovom istraživanju najviši maseni udio BPA i najviši molalitet ukupnog fosfora. Ova analiza upućuje na nepostojanje direktne veze između sitnozrnate frakcije u sedimentu i masenog udjela BPA, kako je bilo pretpostavljeno u hipotezi disertacije, a slijedom uobičajene povezanosti između udjela organske tvari, organskog ugljika, fosfora i frakcije silta ili gline. Razlog je vjerojatno potpuno drukčije porijeklo spoja BPA i njegova kemija u sedimentu koja je bitno različita od ciklusa biogenih elemenata u morskom ekosustavu.

§ 6. ZAKLJUČAK

U ovom je istraživanju BPA detektiran i određen u svim uzorcima sedimenta prikupljenog na 35 postaja u Jadranu i suspendirane tvari prikupljene na postajama u Kaštelanskom zaljevu. Maseni udjeli BPA u površinskom sloju sedimenta bili su u rasponu od 1,05 ng kg^{-1} do 69,99 ng kg^{-1} što je niže od raspona objavljenih u svjetskoj literaturi. Maseni udjeli BPA u jezgrama sedimenta bili su u rasponu vrijednosti određenih za površinske sedimente.

Maseni udjeli BPA u suspendiranoj tvari prikupljenoj na postajama u Kaštelanskom zaljevu bili su u rasponu od 1,84 ng kg^{-1} do 103,06 ng kg^{-1}. Taj je raspon širi od raspona masenih udjela BPA u sedimentu prikupljenom na istim postajama, ali je uži od raspona objavljenih u svjetskoj literaturi.

Na postajama koje su bliže gradovima i većim naseljima ustanovljen je veći i maseni udio BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari što upućuje na zaključak da će na postajama pod većim antropogenim pritiskom i udio BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari biti veći.

Kako su u sedimentu postaja u kanalskim područjima, otvorenog mora i luka, maseni udjeli BPA bili relativno niski, ali u rasponu udjela određenih u morskim sedimentima na različitim lokacijama u svijetu izloženim visokom antropogenom pritisku, pretpostavka je da raspodjela masenih udjela BPA ne ovisi samo o jačini antropogenog pritiska već da na nju utječe i trenutni donos te brzina razgradnje BPA u vodenom stupcu i sedimentu.

Korelacijom masenih udjela BPA i svojstava sedimenata nije utvrđena njihova općenita povezanost na svim istraživanim postajama. Međutim, klasterom analizom podataka dostupnih za sedimente na pojedinim postajama, izdvojene su skupine postaja s visokim udjelima BPA i organskog ugljika te visokim molalitetom fosfora u sedimentu. Klaster analizom, koja je obuhvatila i podatke o granulometrijskom sastavu sedimenta na pojedinim postajama utvrđeno je da ne postoji direktna veza između sitnozrnate frakcije u sedimentu i masenog udjela BPA, kako je bilo pretpostavljeno u hipotezi disertacije slijedom uobičajene povezanosti između udjela organske tvari i organskog ugljika, molaliteta fosfora i frakcije silta ili gline. Razlog je vjerojatno potpuno drukčije porijeklo BPA i njegova kemija u sedimentu koja je bitno različita od ciklusa biogenih elemenata u morskom ekosustavu.

Istraživanjem nije potvrđena hipoteza da je povećana uporaba polikarbonatnih spojeva kroz duže razdoblje uzrokovala povišenje udjela BPA u sedimentu. Mogući razlozi su visoka

varijabilnost udjela BPA ustanovljena u sedimentima skupljanim tijekom istraživanja jednom mjesečno, kao i kemijske osobine BPA, primjerice brzina razgradnje spoja u vodenom stupcu i sedimentu.

Rezultati su potvrdili hipotezu da su u jezgrama sedimenta maseni udjeli BPA najviši u površinskom sloju te da je udio BPA u suspendiranoj tvari viši nego u sedimentu. Potvrđena je i hipoteza da su maseni udjeli BPA u sedimentu viši u područjima pod izraženim antropogenim utjecajem. Nije potvrđena hipoteza o pozitivnoj korelaciji između masenih udjela BPA, organske tvari i organskog ugljika u sedimentu i suspendiranoj tvari.

§ 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

AP	anorganski fosfor
BPA	bisfenol A
c	koncentracija
Corg	organski ugljik
EFSA	European Food Safety Agency
K_{oc}	koeficijent razdjeljenja organski ugljik voda
K_{ow}	koeficijent razdjeljenja oktanol - voda
K_s	koeficijent sorpcije
m	masa
M_r	molekulska masa
OP	organski fosfor
OT	organska tvar
pK_a	konstanta disocijacije
s.t.	suha tvar
TP	ukupni fosfor
V	volumen
w	maseni udio
WFD	Water Framework Directive
ZERP	zaštićeni ekonomsko - ribolovni pojas

§ 8. LITERATURNI IZVORI

1. T. Zincke, *Justus Leibigs Ann. Chemie* **343** (1905) 75ï 99.

2. S. A.Vogel, *Am. J. Public Health* **99 (**2009) 559ï 566.

3. W. T. Tsai, *J. Environ. Sci. Health. C. Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* **24** (2006) 225ï 255.

4. A. Krishnan, P. Stathis i S. Permuth, *Endocrinology **132*** (1993) 2279ï 2286.

5. D. A. Crain, M. Eriksen, T. Iguchi, S. Jobling, H. Laufer, G. A. LeBlanc i L. J. Guillette, *Reprod. Toxicol.* **24** (2007) 225ï 239.

6. J. R. Rochester, *Reprod. Toxicol.* **42** (2013) 132ï 155.

7. C. Staples, P. Dome, G. Klecka, S. T. Oblock i L. R. Harris, *Chemosphere* **36** (1998) 2149ï 2173.

8. M. Williams (ur.), *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, Whitehouse Station, New Jersey, 2006, str. 870.

9. R. J. Lewis, S. Hawleyôs Condensed Chemical Dictionary, Wiley-Interscience, New Jersey, 2007, str. 442.

10. I. Cousins, C. Staples i D, M. Klecka, *Hum. Ecol. Risk Assess.* **8** (2002) 1107ï 1135.

11. C. Hansch, A. Leo i D. Hoekman, *Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*, American Chemical Society, Washington DC, 1995, str. 189.

12. D. R. Lide i G. W. A. Milne. (ur.), *Handbook of Data on Organic Compounds.* Vol. 1, CRC Press Inc., Boca Raton, 1994, str. 789.

13. J. Simal Gandara, *J. Chromatogr. Sci.* **31** (1993).

14. mcgroup.co.uk/news/20131108/bpa-Production-Grew-372000-Tonnes.html (preuzeto 23.03.2015.).

15. Izvješ*taj „European Union Risk Assessment Report“*, European Commission , Brussels, 2010.

16. www.bisphenol-a-europe.org/uploads/BPA%20applications.pdf (preuzeto 12.11.2014.).

17. www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol.htm (preuzeto 22.01.2015.).

18. europa.eu/rapid/press-release_IP-11-664_en.htm (preuzeto 31.03.2015.).

19. eur-Lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=OJ:JOL_2014_183_R_0009 (preuzeto 15.03.2015.).

20. www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/bpa_action_plan.pdf (preuzeto 01.12.2014.).

21. eur-Lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52011SC1544 (preuzeto 12.03.2015.).

22. E. C. Dodds i W. Lawson, Nature **137** (1936) 996ï 996.

23. Izvješ*taj „European Union Risk Assessment Report“*, European Commission , Brussels, 2008.

24. J. A. Brotons, M. F. Olea-Serrano, M. Villalobos, V. Pedraza i N. Olea, *Environ. Health Perspect.* **103** (1995) 608ï 612.

25. C. Brede, P. Fjeldal, I. Skjevrak i H. Herikstad, *Food Addit. Contam.* **20** (2003) 684ï 689.

26. E. J. Hoekstra i C. Simoneau, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **53** (2013) 386ï 402.

27. S. Flint, T. Markle, S. Thompson i E. Wallace, *J. Environ. Manage.* **104** (2012) 19ï 34.

28. M. Salapasidou, C. Samara i D. Voutsa, *Atmos. Environ.* **45** (2011) 3720ï 3729.

29. J. Sajiki i J. Yonekubo, *Chemosphere* **55** (2004), 861ï 867.

30. A. Arditsoglou i D. Voutsa, *Mar. Pollut. Bull.* **64** (2012), 2443ï 2452.

31. J. Tiġljar, *Sedimentne Stijene*, Ġkolska knjiga, Zagreb, 1994.

32. C. K. Wentworth, *J. Geol.*, **30** (1922) 377ï 392.

33. Y. Ran, K. Sun, B. Xing i C. Shen, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **73** (2009) 351.

34. X. Xu, Y. Wang i X. Li, *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* **43** (2008) 239ï 246.

35. K. Sun, J. Jin, B. Gao, Z. Zhang, Z. Wang, Z. Pan, D. Xu i Y. Zhao, *Chemosphere* **88** (2012) 577ï 583.

36. G. Zeng, C. Zhang, G. Huang, J. Yu, Q. Wang, J. Li, B. Xi i H. Liu, *Chemosphere* **65** (2006) 1490ï 1499.

37. G. Cornelissen, O. Gustafsson, T. D. Bucheli, M T. O Jonker, A. A Koelmans i P. C. M van Noort, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 6881ï 6895.

38. Y. Kitada, H. Kawahata, A. Suzuki i T. Oomori, *Concentrations of Nonylphenol and Bisphenol A in the Okinawa Island using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, 10th International Coral Reef Symposium, Okinawa*, 2006, Zbornik radova str. 810ï 818.

39. G. G. Ying, R. S. Kookana i P. Dillon, *Water Res.* **37** (2003) 3785ï 3791.

40. O. Heemken, H. Reincke, B. Stachel i N. Theobald, *Chemosphere* **45** (2001) 245ï 259.

41. G. Fent, W. J. Hein, M. J. Moendel i R. Kubiak, *Chemosphere* **51** (2003) 735ï 746.

42. W. L. Sun, J. R. Ni, K. C. O´Brien, P. P. Hao i L. Y. Sun, *Water, Air, Soil Pollut.* **167** (2005) 353ï 364.

43. C. Tian, J. T. Wang i X. L. Song, *Water. Air. Soil Pollut.* **199** (2009) 301ï 310.

44. J. Li, B. Zhou, J. Shao, Q. Yang, Y. Liu i W.Cai, *Chemosphere* **68** (2007) 1298ï 1303.

45. G. Funakoshi i S. Kasuya, *Chemosphere* **75** (2009) 491ï 497.

46. B. Robinson i J. Hui, *Environ. Toxicol. Chem.* **28** (2009) 18ï 25.

47. L. Patrolecco, S. Capri, S. De Angelis, R. Pagnotta, S. Polesello i S. Valsecchi, *Water. Air. Soil Pollut.* **172** (2006) 151ï 166.

48. S. Miserocchi, J. Faganeli, V. Balboni, S. Heussner, A. Monaco i P. Kerherve, *Org. Geochem.* **30** (1999) 411ï 421.

49. G. G. Ying i R. S. Kookana, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 1256ï 1260.

50. P. B. Dorn, C. S.Chou i J. J. Gentempo, *Chemosphere*, **16** (1987) 1501ï 1507.

51. M. Ike, C. S. Jin i M. Fujita, *Water Sci. Technol.* **42** (2000) 31ï 38.

52. G. M. Klecka, S. J. Gonsior, R. J. West, P. A. Goodwin i D. A. Markham, *Environ. Toxicol. Chem.* **20** (2001) 2725ï 2735.

53. J. H. Kang i F. Kondo *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **43** (2002) 265ï 269.

54. J. H. Kang, D. Asai i Y. Katayama, *Crit. Rev. Toxicol.* **37** (2007) 607ï 625.

55. J. H. Kang i F. Kondo, *Chemosphere* **60** (2005) 1288ï 1292.

56. Z. Peng, F. Wu i N. Deng, *Environ. Pollut.* **144** (2006) 840ï 846.

57. B. J. Robinson i J. Hellou, *Sci. Total Environ.* **407** (2009) 5713ï 5718.

58. K. Morohoshi, F. Shiraishi, Y. Oshima, T. Koda, N. Nakajima, J. S. Edmonds i M. Morita, *Environ. Toxicol. Chem.* **22** (2003) 2275ï 2279.

59. N. Nakajima, T. Teramoto, F. Kasai, T. Sano, M. Tamaoki, M. Aono, A. Kubo, H. Kamada, Y. Azumi i H. Saji, *Chemosphere* **69** (2007) 934ï 941.

60. S. Hashimoto, Y. Akatsuka, R. Kurihara, S. Matsuoka, M. Nakatsukuri, Y. Kurokawa, Y. Tani i S. Kawai, *Environ. Toxicol. Chem.* **24** (2005), 1587ï 1593.

61. S. Hashimoto, A. Horiuchi, T. Yoshimoto, M. Nakao, H. Omura, Y. Kato, H. Tanaka i K. Kannan, J. P. Giesy, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **48** (2005) 209ï 216.

62. J. Koyama, A. Kitoh, M. Nakai, K. Kohno, H. Tanaka i S. Uno, *Water. Air. Soil Pollut.* **224** (2013).

63. H. Kawahata, H. Ohta, M. Inoue i A. Suzuki, *Chemosphere* **55** (2004) 1519ï 1527.

64. Y. Kitada, H. Kawahata, A. Suzuki i T. Oomori, *Chemosphere* **71** (2008) 2082-2090.

65. J. S. Khim, K. Kannan, D. L. Villeneuve, C. H. Koh i J. P. Giesy, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 4199ï 4205.

66. J. S. Khim, K. T. Lee, K. Kannan, D. L. Villeneuve, J. P. Giesy i C. H. Koh, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **40** (2001) 141ï 150.

67. C. H. Koh, J. S. Khim, D. L. Villeneuve, K. Kannan i J. P. Giesy, *Environ. Pollut.* **142** (2006) 39ï 47.

68. X. Peng, Z. Wang, Mai, B. F. Chen, S. Chen, J. Tan, Y. Yu, C. Tang, K. Li, G. Zhang i C. Yang, *Sci. Total Environ.* **384** (2007) 393ï 400.

69. X. Zhang, Q. Li, G. Li, Z. Wang i C. Yan, *Mar. Pollut. Bull.* **58** (2009) 1210ï 1216.

70. J. Shi, X. Liu, Q. Chen i H. Zhang, *Chemosphere* **111** (2014) 336ï 343.

71. J. D. Stuart, C. P. Capulong, K. D. Launer i X. Pan, *J. Chromatogr. A* **1079** (2005) 136ï 145.

72. U. Bolz, H. Hagenmaier i W. Körner, *Environ. Pollut.* **115** (2001) 291ï 301.

73 H. Fromme, T. Küchler, T. Otto, K. Pilz, J. Müller i A. Wenzel, *Water Res.* **36** (2002) 1429ï 1438.

74. B. Stachel, E. Jantzen, W. Knoth, F. Krüger, P. Lepom, M. Oetken, H. Reincke, G. Sawal, R. Schwartz i S. Uhlig, *J. Environ. Sci. Heal. Part A* **40** (2005) 265ï 287.

75. B. Stachel, U. Ehrhorn, O.P. Heemken, P. Lepom, H. Reincke, G. Sawal i N. Theobald, *Environ. Pollut.* **124** (2003) 497ï 507.

76. A. D. Vethaak, J. Lahr, S. M. Schrap, A. C. Belfroid, G. B. J. Rijs, A. Gerritsen, J. de Boer, A. S. Bulder, G. C. M. Grinwis, R. V. Kuiper, J. Legler, T. A. J. Murk, W. Peijnenburg, H. J. M. Verhaar i P. de Voogt, *Chemosphere* **59** (2005) 511ï 524.

77 M. Petrovic i D. Barcelo, *J. AOAC Int.* **84** (2001) 1074ï 1085.

78. P. Guerra, E. Eljarrat, D. Barceló, *Anal. Bioanal. Chem.* **397** (2010) 2817ï 2824.

79. L. Patrolecco, S. Capri, S. De Angelis, R. Pagnotta, S. Polesello i S. Valsecchi, *Water. Air. Soil Pollut.* **172** (2006) 151ï 166.

80. G. Pojana, A. Gomiero, N. Jonkers i A. Marcomini, *Environ. Int.* **33** (2007) 929ï 936.

81. N. Leder i M. Orliĺ, *Ann. Geophys.* **22** (2004) 1449ï 1464.

82. Izvjeġtaj Ă*Sustavno ispitivanje kakvoće prijelaznih i priobalnih voda u 2012. i 2013.* godiniñ, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, 2014.

83. A. Strmac. OdreĽivanje granulometriļkog sastava tla areometarskom metodom po A. Casagrande-u. *Građevinar* **4** (1952) 23ï 38.

84. R. L. Folk, *J. Geol.* **62** (1954) 344ï 359.

85. D. Bogner, *Površinski sedimenti i sedimentacija na dijelu sjevernojadranskog Hrvatskog šelfa*. Doktorski rad, Prirodoslovno-matematiļki fakultet, Sveuļiliġte u Zagrebu, 2001. str. 85-87.

86. H. Ujiié, Y. Hatakeyama, X. X. Gu, S. Yamamoto, R. Ishiwatari i L. Maeda, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **165** (2001) 129ï 140.

87. K. I. Aspila, H. Agemian i A. S. Chau, *Analyst* **101** (1976) 187ï 197.

88. S. Matijeviĺ, D. Bogner, M. Moroviĺ, V. Tiļina i B. Grbec, *Fresenius Environ. Bull.* **17** (2008) 1763ï 1772.

89. L. Tomaldin, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **9** (2000) 161ï 174.

90. J. Faganeli, J. Pezdic, B. Ogorelec, M. Misic i M. Najdek, *Cont. Shelf Res.* **14** (1994) 365ï 384.

91. S. Matijeviĺ, G. Kuġpiliĺ, Z. Kljakoviĺ-Gaġpiĺ i D. Bogner, *Mar. Pollut. Bull.* **56** (2008) 535ï 548.

92. R. A. Berner i D. E. Canfield, *Am. J. Sci.*, **289** (1989) 333ï 361.

93 P. N. Froelich, M. L. Bender i N. A. Luedtke, *Am. J. Sci.*, **282** (1982) 474ï 511.

94. T. J. Algeo i E. Ingall, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **256** (2007) 130ï 155.

95. M. Najdek, A. Travizi, D. Bogner i M. Blazina, *Fresenius Environ. Bull.* **16** (2007) 784ï 791.

96. S. Matijeviĺ, G. Kuġpiliĺ, Z. Kljakoviĺ - Gaġpiĺ, N. Krstuloviĺ, N. Bojaniĺ i D. Bogner, *Utjecaj podmorskog ispusta otpadnih voda na vodeni stupac i sediment u srednjem Jadranu*, 5. Hrvatska konferencija o vodama s meĽunarodnim sudjelovanjem: Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena, Opatija, 2011, str. 655ï 663.

97. S. Matijeviĺ, G. Kuġpiliĺ i A. Bariĺ, *Fresenius Environ. Bull.* **15** (2006) 1058ï 1063.

98. A. Bariĺ, G. Kuġpiliĺ i S. Matijeviĺ, *Hydrobiologia* **475-476** (2002) 151ï 159.

99. Ģ. Ninļeviĺ, *Udio različitih veličinskih kategorija fitoplanktona u biomasi i primarnoj proizvodnji srednjeg Jadrana*, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematiļki fakultet, Sveuļiliġte u Zagrebu, 1996., str. 68-71.

100. T. Dolenc, J. Faganeli i S. Pirc, *Geol. Croat.* **51** (1998) 59ï 73.

101. I. UjeviĆ, N. Odġak i A. BariĆ, *Fresenius Environ. Bull.* **7** (1998) 183ï 189.

102. S. MatijeviĆ, G. KuġpiliĆ, M. MoroviĆ i B. Grbec, *Acta Adriat.* **50** (2009) 59ï 76.

103. D. Soto i F. Norambuena, *J. Appl. Ichthyol.* **20** (2004) 493ï 501.

104. I. Kalantzi i I. Karakassis, *Mar. Pollut. Bull.* **52** (2006) 484ï 493.

105. S. MatijeviĆ, J. BiliĆ, D. RibiļiĆ i J. Dunatov, *Acta Adriat.* **53** (2012) 399ï 412.

106. I. UjeviĆ, Z. KljakoviĆ-GaġpiĆ i D. Bogner, *Acta Adriat.* **51** (2010) 79ï 88.

107. G. Socal, A. Boldrin, F. Bianchi, G. Civitarese, A. De Lazzari, S. Rabitti, C. Totti i M. M. Turchetto, *J. Mar. Syst.* **20** (1999) 381ï 398.

108. I. VilibiĆ, S. MatijeviĆ, J. ĠepiĆ i G. KuġpiliĆ, *Biogeosciences* **9** (2012) 2085ï 2097.

109. S. MatijeviĆ i D. Bogner, *Acta Adriat.* **49** (2008) 165ï 184.

110. B. Petrinec, Z. FraniĆ, N. IlijaniĆ, S. Miko, M. Ġrok i B. Smodiġ, *Radiat. Prot. Dosimetry* **151** (2012) 102ï 111.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Ivana Anđelić rođena je 24. prosinca 1975. godine u Splitu. Osnovnu i srednju školu (Prirodoslovno - matematičku gimnaziju) završila je u Splitu. Studij biologije i kemije (profesorski smjer) na Fakultetu prirodoslovno - matematičkih znanosti i odgojnih područja u Splitu, upisala je 1995. godine. 2001. godine obranila je diplomski rad pod naslovom „Kloniranje gena za alkalnu fosfatazu", mentor prof. dr. sc. Maja Pavela-Vrančić. Od 2001.do 2006. godine bila je zaposlena na Institutu Ruđer Bošković kao znanstveni novak kod prof. dr. sc. Ante Graovca. Od 2006. godine zaposlena je kao asistent na Prirodoslovno - matematičkom fakultetu u Splitu gdje sudjeluje u izvođenju nastave iz Praktikuma iz opće kemije i Praktikuma iz anorganske kemije. Doktorsku disertaciju pod naslovom „Raspodjela bisfenola a u sedimentu i suspendiranoj tvari Jadranskog mora", mentorice dr. sc. Slavica Matijević i dr. sc. Ivana Ujević, izradila je na Institutu za oceanografiju i ribarstvo u Splitu.

Popis znanstvenih publikacija:

1. Anđelić, Ivana; Matijević, Slavica; Ujević, Ivana. Preliminary investigation of bisphenol A in sediments and suspended matter in Kaštela Bay (Adriatic Sea, Croatia). *Acta Adriatica*. 56 (2015); rad prihvaćen za objavu.

2. Sedlar, Jelena; Anđelić, Ivana; Gutman, Ivan; Vukičević, Damir; Graovac, Ante. Vindicating the Pauling-bond-order concept. *Chemical Physics Letters*. 427 (2006); 418-420.

3. Graovac, Ante; Gutman, Ivan; John, Peter E.; Vidović, Dušica; Vlah, Ivana. On Statistics of Graph Energy. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 56a (2001); 307-311.

Sažeci u zbornicima skupova:

1. Sedlar, Jelena; Anđelić, Ivana; Vukičević, Damir; Graovac, Ante; Gutman, Ivan. On Fries and Clar Structures in Predicting Resonance Energies of Benzenoids. MATH/CHEM/COMP 2008 / Zagreb: Ruđer Bošković Institute, 2008. 29-29

2. Sedlar, Jelena; Anđelić, Ivana; Gutman, Ivan; Vukičević, Damir; Graovac Ante. Vindicating the Pualing bond-order concept. Book of Abstracts Brijuni Conference Imaging in Space and Time 2006.

3. Anđelić, Ivana; Vukičević, Damir; Graovac, Ante. Algebarske Kekuleove strukture i redovi veza u benzenoidima. XIX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera - knjiga sažetaka / Zagreb : Hrvatsko društvo Kemija u industriji, 2005. 223-223.

4. Sedlar, Jelena; Anđelić, Ivana; Graovac, Ante; Gutman, Ivan. Algebraic Kakule structures and bond orders in benzenoids. 1st South Eastern European Workshop on Practical Approaches to Computational Biology. Zagreb: Institut Ruđer Bošković, 2005. 37

5. Sedlar, Jelena; Anđelić, Ivana; Vukičević, Damir; Grovac, Ante; Gutman, Ivan. Algebraic Kekule structures and bond orders in benzenoids. Book of Abstracts MATH/CHEM/COMP 2005. Zagreb: Ruđer Bošković Institute, 2005. 67.

6. Bučević-Popović, Viljemka; Orhanović, Stjepan; Vlah, Ivana; Ćirković, Simona; Vujaklija, Dušica; Gamulin, Vera; Pavela-Vrančić, Maja. Cloning and site-directed mutagenesis of alkaline phosphatase from E. coli. 1. hrvatski kongres za molekularne bioznanosti uz međunarodno sudjelovanje: knjiga, Zagreb: Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2002. 127-127.