Raspodjela i ponašanje organokositrovih spojeva u priobalnom moru istočnog dijela Jadrana

Furdek, Martina

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:217:445506

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Martina Furdek

RASPODJELA I PONAŠANJE ORGANOKOSITROVIH SPOJEVA U PRIOBALNOM MORU ISTOČNOGA DIJELA JADRANA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Martina Furdek

DISTRIBUTION AND BEHAVIOUR OF ORGANOTIN COMPOUNDS IN THE COASTAL MARINE ENVIRONMENT OF THE EASTERN ADRIATIC

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015.

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Martina Furdek

RASPODJELA I PONAŠANJE ORGANOKOSITROVIH SPOJEVA U PRIOBALNOM MORU ISTOČNOGA DIJELA JADRANA

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Nevenka Mikac

Zagreb, 2015.

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Martina Furdek

DISTRIBUTION AND BEHAVIOUR OF ORGANOTIN COMPOUNDS IN THE COASTAL MARINE ENVIRONMENT OF THE EASTERN ADRIATIC

DOCTORAL THESIS

Supervisor: dr. sc. Nevenka Mikac

Zagreb, 2015.

Ovaj doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom dr.sc. Nevenke Mikac. Istraživanja su provedena u okviru projekta MZOŠ-a pod naslovom *Biogeokemija metala u sedimentacijskim sustavima i tlima Hrvatske.*

Zahvaljujem se...

...mentorici dr.sc. Nevenki Mikac na predloženoj temi, stručnom vodstvu te njezinom velikom doprinosu u organizaciji i provedbi ovog rada. Najiskrenije joj se zahvaljujem na uloženom trudu, pomoći i podršci koji mi je davala te na brojnim stručnim i prijateljskim savjetima.

...dr.sc. Goranu Kniewaldu na stvaranju ugodne radne atmosfere i pokazanom velikom interesu za moj rad.

...dr.sc. Marijanu Ahelu na korisnim raspravama tijekom izrade rada.

...dr.sc. Radmili Milačič i dr.sc. Janezu Ščančaru na svemu što su me naučili o organokositrovim spojevima te na susretljivosti prilikom analiza organokositrovih spojeva na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani. Zahvaljujem se dr.sc. Tei Zuliani i dr.sc. Mitji Vahčiču na pomoći pri razvoju analitičkih metoda te na analizama organokositrovih spojeva u morskoj vodi.

...dr.sc. Mathilde Monperrus i dr.sc. Maite Bueno na ustupljenim izotopnim obilježivačima i pomoći oko provedbe eksperimenta ispitivanja razgradnje organokositrovih spojeva, kao i na mogućnosti za određivanjem istih na Sveučilištu u Pau, Francuska.

...dr.sc. Ivanu Sondiju, Niki Bačiću i Nenadu Muhinu na pomoći pri provedbi terenskih istraživanja i prikupljanju uzoraka. Na pomoći pri terenskom radu također se zahvaljujem Momiru Milunoviću i Srećku Karašiću koji nažalost više nisu s nama.

...dr.sc. Grozdanu Kušpiliću i dr.sc. Renatu Batelu na prikupljenim uzorcima dagnji i morske vode u okviru projekta Jadran.

...Maji Ivanić i Mavri Lučiću na pomoći s granulometrijskim analizama.

...Jeleni Dautović na analizama ukupnog organskog ugljika u sedimentima.

...Niki Bačiću na analizama ukupnog kositra u sedimentima.

...dr.sc. Željki Fiket na stručnim, prijateljskim i poticajnim razgovorima u ugodnoj atmosferi zajedničkog radnog prostora. Zahvaljujem joj na brojnim korisnim savjetima i ispravkama tijekom pisanja ove disertacije.

...dr.sc. Ivanu Senti na korisnim razgovorima vezanim uz analitiku i na čitanju rada.

...dr.sc. Ivi Mikac na upoznavanju s radom na GC-u i laboratorijem te velikoj pomoći na početku mog rada.

...Maji Ivanić na svemu što mi je ispričala o sedimentima.

...svim kolegama iz laboratorija 009 i svima ostalima koji su na bilo koji način pridonijeli nastanku ovog rada.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek Doktorska disertacija

RASPODJELA I PONAŠANJE ORGANOKOSITROVIH SPOJEVA U PRIOBALNOM MORU ISTOČNOGA DIJELA JADRANA

MARTINA FURDEK

Rad je izrađen: Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Zagreb

Sažetak: Trisupstituirani organokositrovi spojevi tributilkositar (TBT) i trifenilkositar (TPhT) korišteni su kao biocidna sredstva u protuobraštajnim bojama. Međutim, nakon što je ustanovljeno njihovo toksično djelovanje prema raznim neciljanim vodenim organizmima, njihova upotreba u tu svrhu zabranjena je u mnogim zemljama diljem svijeta, kao i u Hrvatskoj od 2006. godine. S obzirom da je hrvatska obala Jadrana područje s razvijenim nautičkim turizmom i intenzivnim priobalnim prometom, postoji velika vjerojatnost njenog onečišćenja organokositrovim spojevima, međutim ono do sada nije bilo istraživano. U ovom radu ono je provedeno određivanjem raspodjele organokositrovih spojeva (butilnih, fenilnih, oktilnih i metililnih) u različitim dijelovima morskog okoliša (morska voda, dagnje *Mytilus galloprovincialis* i sediment) duž cijelog priobalnog područja. Istraživanje je pokazalo da je na gotovo svim ispitivanim lokacijama prisutno zagađenje butilkositrovim spojevima, a najzagađenija su područja intenzivnog morskog prometa (marine i lučice). Također je istraživana stabilnost i ponašanje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva u zagađenim sedimentima te je pokazano kako se njihova razgradnja odvija prije svega u pornoj vodi, pri čemu proces desorpcije sa sedimenta određuje cjelokupan proces njihove razgradnje. Mehanizam i kinetika razgradnje istraživana je primjenom spojeva obogaćenih specifičnim izotopima kositra. Utvrđeno je kako se butilkositrovi spojevi u sedimentu razgrađuju brže od fenilkositrovih spojeva, dok je za obje grupe spojeva najsporija razgradnja trisupstituiranih derivata. Pokazano je kako značajnu ulogu u cjelokupnom procesu razgradnje tributilkositra imaju karakteristike sedimenta, posebice organska tvar koja određuje jačinu adsorpcije, a time i biodostupnu frakciju u pornoj vodi. Dakle, u sedimentima bogatim organskom tvari tributilkositar će biti stabilniji, sporije se razgrađivati i time dulje biti izvor zagađenja za morski okoliš.

Ključne riječi: organkositrovi spojevi, tributilkositar, Jadransko more, morska voda, dagnja *Mytilus galloprovincialis*, sedimenti, razgradnja, organska tvar

Rad sadrži: 204 stranice, 67 slika, 35 tablica, 192 literaturna navoda i 2 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu

Mentor: dr. sc. Nevenka Mikac

Ocjenjivači: dr.sc. Goran Kniewald, dr.sc. Marijan Ahel, dr.sc. Radmila Milačič

Rad prihvaćen: 8.5.2015.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Doctoral thesis

DISTRIBUTION AND BEHAVIOUR OF ORGANOTIN COMPOUNDS IN THE COASTAL MARINE ENVIRONMENT OF THE EASTERN ADRIATIC

MARTINA FURDEK

Thesis completed in: Ruđer Bošković Institute, Division for Marine and Environmental Research, Zagreb

Abstract: Trisupstituted organotin compounds, namely tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPhT), have been used as biocides in antifouling paints. Since it was established that they are highly toxic to various untargeted aquatic organisms, their usage in antifouling paints is banned in many countries worldwide, as well as in Croatia since 2006. In spite of the fact that Croatian Adriatic coast is an area with highly developed nautical tourism and intensive marine traffic, the level of contamination with organotin compounds was never investigated. In this work a comprehensive investigation of the distribution of organotin compounds (butyltins, phenyltins, methyltins and octyltins) in different marine compartments (seawater, mussels *Mytilus galloprovincialis* and sediments) along the entire coastal area was performed. The results obtained demonstrated that the majority of the investigated location is significantly polluted with butyltins, with the degree of pollution decreasing from marinas and ports to locations which are less exposed to marine traffic. A detailed research of butyltins and phenyltins behaviour and stability in contaminated sediments was performed. It was demonstrated that the degradation is taking place primarily in the porewater, while the critical step in the whole process is their desorption from sediments. The mechanism and kinetic of butyltins and phenyltins degradation was studied by species-specific isotopically enriched tracers. It was demonstrated that the first dealkylation step is the limiting step in their total degradation, while the degradation of butyltins is faster than the degradation of phenyltins. Furthermore, it was shown that sediments characteristics, mainly organic matter, by controlling the desorption influence the TBT degradation efficiency and consequently define its persistence in the contaminated sediments, which thus increase in sediments rich in organic matter.

Keywords: organotin compounds, tributyltin, Adriatic Sea, seawater, mussel *Mytilus galloprovincialis*, sediments, degradation, organic matter

Thesis contains: 204 pages, 67 figures, 35 tables, 192 references and 2 annexes

Original in: Croatian

Thesis deposited in: National and University Library in Zagreb

Supervisor: dr. sc. Nevenka Mikac

Reviewers: dr.sc. Goran Kniewald, dr.sc. Marijan Ahel, dr.sc. Radmila Milačič

Thesis accepted: 8.5.2015.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. LITERATURNI PREGLED 5

2.1. Opći dio 5

2.1.1. Fizikalna i kemijska svojstva organokositrovih spojeva 5

2.1.2. Primjena organokositrovih spojeva 6

2.1.2.1. Primjena trisubstituiranih organokositrovih spojeva u protuobraštajnim bojama 7

2.1.3. Toksičnost organokositrovih spojeva 8

2.1.4. Legislativa 10

2.1.5. Raspodjela organokositrovih spojeva u morskom okolišu 11

2.1.6. Čimbenici koji utječu na raspodjelu organokositrovih spojeva u morskom okolišu 13

2.1.6.1. Topljivost i specijacija 13

2.1.6.2. Adsorpcija na krutu fazu 14

2.1.6.3. Bioakumulacija 15

2.1.6.4. Biometilacija 16

2.1.6.5. Razgradnja organokositrovih spojeva 16

2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja 18

2.2.1. Raspodjela organokositrovih spojeva u morskom okolišu diljem svijeta 18

2.2.2. Raspodjela organokositrovih spojeva u Jadranskom moru 22

2.2.3. Razgradnja organokositrovih spojeva u morskom okolišu 25

2.2.3.1. Razgradnja organokositrovih spojeva u vodenom stupcu 25

2.2.3.2. Razgradnja organokositrovih spojeva u sedimentu 26

3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA 31

4. MATERIJALI I METODE 33

4.1. Terenski rad 33

4.2. Laboratorijski rad 42

4.2.1. Materijali 42

4.2.1.1. Kemikalije 42
4.2.1.2. Certificirani referentni materijali 44
4.2.2. Instrumenti 44
4.2.2.1. Terenska oprema 44
4.2.2.2. Laboratorijska oprema 44
4.2.3. Metode 46
4.2.3.1. Priprema uzoraka 46
4.2.3.2. Analitičke metode za određivanje organokositrovih spojeva u prirodnim uzorcima 46
4.2.3.2.1. Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz morske vode 46
4.2.3.2.2. Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz tkiva dagnje 47
4.2.3.2.3. Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz sedimenta 47
4.2.3.2.4. Analiza organokositrovih spojeva plinskom kromatografijom (GC-PFPD i GC-ICP MS) 48
4.2.3.2.5. Razvoj i validacija analitičkih metoda za određivanje organokositrovih spojeva tehnikom GC-PFPD 49
4.2.3.3. Analitička metoda za određivanje ukupnog kositra i ostalih elemenata u sedimentu 52
4.2.3.4. Metode za određivanje karakteristika sedimenata 53
4.2.3.4.1. Granulometrijske analize 53
4.2.3.4.2. Određivanje udjela ukupnog organskog ugljika u sedimentu 53
4.2.3.5. Određivanje mehanizma i kinetike razgradnje u sedimentu i pornoj vodi primjenom organokositrovih spojeva obogaćenih različitim izotopima kositra 54
4.2.3.5.1. Analiza organokositrovih spojeva obogaćenih izotopima kositra u inkubiranim uzorcima sedimenata i pornih voda 55
4.2.3.5.2. Određivanje butilkositrovih spojeva u prirodnim pornim vodama 57
4.2.4. Statistička obrada podataka 58

5. REZULTATI 59
5.1. Raspodjela organokositrovih spojeva u morskom okolišu istočnog Jadrana 59
5.1.1. Raspodjela organokositrovih spojeva u morskoj vodi 59
5.1.1.1. Raspodjela butilkositrovih spojeva u površinskoj morskoj vodi 60

5.1.1.2. Raspodjela metilkositrovih, fenilkositrovih i oktilkositrovih spojeva u površinskoj morskoj vodi 67
5.1.1.3. Vertikalna raspodjela butilkositrovih spojeva u vodenom stupcu 68
5.1.1.4. Raspodjela butilkositrovih spojeva u vodi iznad sedimenta uzorkovanoj gravitacijskim jezgrilom 69
5.1.2. Raspodjela organokositrovih spojeva u dagnjama 70
5.1.2.1. Raspodjela butilkositrovih spojeva u dagnjama 71
5.1.2.2. Raspodjela metilkositrovih, fenilkositrovih i oktilkositrovih spojeva u dagnjama 77
5.1.2.3. Sezonske promjene koncentracija butilkositrovih spojeva u dagnjama 77
5.1.3. Raspodjela organokositrovih spojeva u sedimentima 79
5.1.3.1. Raspodjela organokositrovih spojeva u površinskim sedimentima 79
5.1.3.1.1. Raspodjela butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima 79
5.1.3.1.2. Raspodjela metilkositrovih, fenilkositrovih i oktilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima 84
5.1.3.2. Vertikalna raspodjela organokositrovih spojeva u sedimentnim jezgrama 85
5.2. Raspodjela ukupnog kositra i ostalih metala u sedimentima 96
5.2.1. Raspodjela ukupnog kositra i ostalih metala u površinskim sedimentima 96
5.2.2. Raspodjela ukupnog kositra u sedimentnim jezgrama 98
5.3. Karakteristike sedimenata 101
5.3.1. Granulometrijske značajke sedimenata 102
5.3.1.1. Granulometrijske značajke površinskih sedimenata 102
5.3.1.2. Granulometrijske značajke poduzoraka sedimentnih jezgri 103
5.3.2. Raspodjela organske tvari u sedimentima 107
5.3.2.1. Raspodjela ukupnog organskog ugljika u površinskim sedimentima 107
5.3.2.2. Raspodjela ukupnog organskog ugljika u sedimentnim jezgrama 108
5.4. Ispitivanje mehanizma i kinetike razgradnje organokositrovih spojeva u sedimentu i pornoj vodi primjenom organokositrovih spojeva obogaćenih različitim izotopima kositra 111
5.4.1. Ispitivanje mehanizma i kinetike razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva u sedimentu 111
5.4.1.1. Proces metilacije u inkubiranim sedimentima 114

5.4.2. Ispitivanje mehanizma i kinetike razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva u pornoj vodi 114
5.4.2.1. Proces metilacije u inkubiranim pornim vodama 118
5.4.3. Karakterizacija sedimentnih jezgi korištenih za potrebe istraživanja mehanizma i kinetike razgradnje organokositrovih spojeva 119
5.4.3.1. Fizikalno-kemijski parametri u pornoj vodi 120
5.4.3.2. Raspodjela prirodnih organokositrovih spojeva u pornim vodama 121
5.4.3.3. Raspodjela prirodnih organokositrovih spojeva u sedimentim jezgrama 122
5.4.3.4. Karakteristike sedimenata 123

6. RASPRAVA 125
6.1. Raspodjela organokositrovih spojeva i procjena zagađenja priobalnog morskog okoliša istočnog dijela Jadrana 125
6.1.1. Organokositrovi spojevi morskoj vodi 125
6.1.2. Organokositrovi spojevi u dagnjama 132
6.1.3. Organokositrovi spojevi i ukupan kositar u površinskim sedimentima 141
6.1.4. Utjecaj karakteristika lokacija na raspodjelu butilkositrovih spojeva 149
6.1.5. Ocjena stupnja zagađenja priobalnog morskog okoliša hrvatskog dijela Jadrana butilkositrovim spojevima i ukupnim kositrom prema postojećim kriterijima 151
6.2. Ponašanje i stabilnost organokositrovih spojeva u sedimentu 156
6.2.1. Utjecaj karakteristika sedimenata na stabilnost butilkositrovih spojeva 161
6.2.2. Određivanje mehanizma i kinetike razgradnje u sedimentu i pornoj vodi 164
6.2.3. Biometilacija kositra u sedimentu i pornoj vodi 170

7. ZAKLJUČCI 173
8. SUMMARY 177
9. LITERATURNI IZVORI 181
10. ŽIVOTOPIS 195
11. PRILOG 197

1. Uvod

1. UVOD

Prisutnost organokositrovih spojeva u okolišu isključivo je antropogenog karaktera, uz izuzetak metilnih derivata koji u okolišu mogu nastati prirodnim putem procesom metilacije. Najveća primjena organokositrovih spojeva, otprilike 70 % cjelokupne godišnje proizvodnje, odnosi se na primjenu disupstituiranih i monosupstituiranih butilnih, metilnih i oktilnih spojeva u proizvodnji plastičnih materijala. Trisupstituirani spojevi su, uslijed njihove toksičnosti, primjenu našli kao razni biocidi, insekticidi i pesticidi, pri čemu su tributilkositar (TBT) i trifenilkositar (TPhT) od 1960-tih godina koriste u protuobraštajnim bojama i na taj način se direktno unose u morski okoliš (Hoch, 2001). Međutim, sredinom 1980-tih godina utvrđena je njihova izrazita toksičnost prema mnogim neciljanim morskim organizmima, a najtoksičnijim učinkom TBT-a smatra se razvoj imposeksa u gastropodama (razvoj muških spolnih organa na ženskim jedinkama) već pri izrazito niskoj koncentraciji od 1-2 ng L^{-1}. Tributilkositar se danas smatra jednim od najtoksičnijih antropogenih spojeva ikad namjerno unošenih u vodeni okoliš (Omae, 2003) te se nalazi na listi prioritetnih zagađivala Europske Unije (Commision Directive, 2000/62/EC). Njegova upotreba u protuobraštajnim bojama u današnje je vrijeme zabranjena u mnogim zemljama diljem svijeta, uključujući cijelu Europu, a u Hrvatskoj je zabranjena od siječnja 2006. godine (NN 17/2006). Zakonom je propisana i maksimalna dozvoljena koncentracija u prirodnim vodama, a koja iznosi 1,5 ng(TBT) L^{-1} (NN 73/2013).

Hrvatska obala Jadrana je područje s razvijenim nautičkim turizmom i intenzivnim priobalnim morskim prometom te postoji velika vjerojatnost njezina zagađenja organokositrovim spojevima putem protuobraštajnih boja s brodova. Unatoč tome, stupanj zagađenja naše obale tim spojevima do sada nije istraživan, niti se vrši njihov monitoring na potencijalno ugroženim područjima. U ovom radu nastojat će se procijeniti onečišćenje priobalnog morskog područja hrvatskog dijela Jadrana organokositrovim spojevima (butilima, fenilima, oktilima i metilima). S ciljem što pouzdanije procjene, kao i istraživanja ponašanja i raspodjele tih spojeva između raznih dijelova morskog okoliša, njihove koncentracije određivat će se u morskoj vodi, dagnji *Mytilus galloprovincialis* te u površinskom sedimentu i sedimentnim jezgrama. Naime, analizom uzoraka voda dobiva se informacija o trenutnom zagađenju pojedine lokacije, dok je koncentracija u bioti pouzdaniji pokazatelj prosječnog zagađenja u dužem vremenskom periodu. Površinski sediment daje informaciju o zagađenju koje je nastajalo kroz nekoliko godina, dok se analizom sedimentnih jezgri dobiva uvid u

raspodjelu koncentracija s dubinom čime je omogućeno procjenjivanje njihova unosa i stabilnosti u razdoblju od nekoliko desetaka godina.

Nakon što su uneseni u morski okoliš, organokositrovi spojevi podliježu mikrobiološkoj i fotolitičkoj razgradnji na manje supstituirane spojeve, bioakumulaciji od strane vodenih organizama te adsorpciji na partikulatnu tvar čijim taloženjem dospijevaju u sediment. Međutim, njihova adsorpcija na partikulatnu tvar i sediment reverzibilan je proces zbog čega se sediment smatra dugotrajnim izvorom zagađenja za cijeli ekosustav (Berg i sur., 2001). S obzirom da se razgradnja TBT-a u sedimentu odvija značajno sporije nego u vodenom stupcu (Omae, 2003), smatra se kako upravo ona kontrolira stabilnost i sudbinu TBT-a u cjelokupnom morskom okolišu. Dakle, razumijevanje procesa razgradnje i ponašanja organokositrovih spojeva u sedimentu od iznimne je važnosti za procjenu njihova zadržavanja u zagađenom morskom okolišu.

Razgradnja organokositrovih spojeva u sedimentu bila je predmet mnogih dosadašnjih istraživanja. Međutim, zbog različitih eksperimentalnih pristupa, kao i različitih uvjeta pri kojima su provođena istraživanja, u znanstvenim radovima se često nailazi na suprotna zapažanja te se smatra kako složen mehanizam njihove razgradnje u sedimentu još uvijek nije u potpunosti razjašnjen, posebice razgradnja u anoksičnim sedimentima. Nadalje, poznato je kako karakteristike sedimenta, poput sadržaja organske tvari i veličine čestica, imaju utjecaj na adsorpciju organokositrovih spojeva (Burton i sur., 2004; Hoch i Schwesig, 2004), ali do sada nije istraživano utječu li spomenti parametri i na kinetiku njihove razgradnje. Također, nije istraživana njihova razgradnja u pornoj vodi, premda se smatra kako su jedino spojevi prisutni u pornoj vodi podložni biorazgradnji (Burdige, 2006b).

U ovom radu istraživat će se mehanizam i kinetika razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva u sedimentu i pornoj vodi, u oksičnim i anoksičnim uvjetima. U tu svrhu primjenit će se suvremena eksperimentalna metoda koja se temelji na dodavanju i praćenju transformacija pojedinih organokositrovih spojeva obogaćenih različitim izotopima kositra. Eksperimentalna metoda podrazumijeva provođenje istraživanja *in situ* na stvarnim okolišnim uzorcima bez značajnog narušavanja prirodnih uvjeta. Njome je omogućeno određivanje cjelokupnog mehanizma i kinetike razgradnje s obzirom da je moguće pratiti transformaciju svakog pojedinog spoja zasebno, unatoč tome što se reakcije razgradnje i formiranja spojeva odvijaju istovremeno (Rodriguez-Gonzalez i sur., 2013).

Cilj i svrha rada

- Procijeniti stupanj zagađenja priobalnog morskog okoliša istočnog dijela Jadrana organokositrovim spojevima te utvrditi raspodjelu tih spojeva (butilnih, fenilnih, oktilnih i metilnih derivata) između različitih dijelova morskog okoliša (morska voda, dagnje, sediment).
- Utvrditi čimbenike koji utječu na raspodjelu i stupanj zagađenja određenog područja organokositrovim spojevima. U tu svrhu istražit će se utjecaj intenziteta morskog prometa, ljetne sezone i hidrogeoloških karakteristika lokacija na razinu zagađenja.
- Objasniti ponašanje organokositrovih spojeva u sedimentima te utvrditi mehanizam i kinetiku razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva u sedimentu i pornoj vodi, u oksičnim i anoksičnim uvjetima. Također, istraživat će se utjecaj karakteristika sedimenta na razgradnju organokositrovih spojeva i njihovu stabilnost u zagađenim sedimentima. Postavljena je hipoteza da se razgradnja organokositrovih spojeva odvija prvenstveno u pornoj vodi te da značajnu ulogu u cjelokupnom procesu razgradnje imaju karakteristike sedimenta koje utječu na proces njihove adsorpcije/desorpcije i time određuju biodostupnu frakciju u pornoj vodi.
- Procijeniti stupanj onečišćenja priobalnog morskog okoliša istočnog Jadrana anorganskim kositrom te utvrditi odnos između raspodjele ukupnog kositra i butilkositrovih spojeva u sedimentu. Nastojat će se utvrditi potječe li antropogeni anorganski kositar najvećim dijelom iz protuobraštajnih boja.

2. Literaturni pregled

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Opći dio

Prvi organokositrov spoj (OTC, eng. *organotin compound*) sintetiziran je 1853. godine. Međutim, komercijalna i industrijska primjena organokositrovih spojeva započinje tek 40-tih godina prošlog stoljeća, u vrijeme velikog razvoja industrije plastike. Njihova prisutnost u okolišu isključivo je antropogenog karaktera, uz izuzetak metilnih derivata koji u okolišu mogu nastati prirodnim putem procesom metilacije. Strukturu organokositrovih spojeva čini atom kositra na kojeg je kovalentnom vezom vezano jedna ili više organskih grupa. Opisani su sljedećom strukturnom formulom:

R_nSnX_{4-n}

R = organska grupa (metil-, etil-, butil-, propil-, oktil-, fenil-)
X = anorganska anionska grupa (Cl^-, O^{2-}, OH^-, CO_3^{2-}, i dr.)

2.1.1. Fizikalna i kemijska svojstva organokositrovih spojeva

Kositar se u organokositrovim spojevima najčešće pojavljuje kao četverovalentan atom. Postoji i nekoliko organokositrovih spojeva u kojima je kositar divalentan, ali oni nisu od velikog istraživačkog interesa jer ne postoji njihova praktična primjena. Stabilni su u prisutnosti vode, atmosferskog kisika te pri temperaturi do 200 °C, a do cijepanja kovalentne veze između atoma kositra i ugljika dolazi prilikom izlaganja ultraljubičastom zračenju te jakim mineralnim kiselinama i elektrofilnim agensima (Zuckerman i sur., 1978). Broj vezanih organskih grupa, kao i duljina alkilnog lanca, određuju kemijska i fizikalna svojstva spoja, a time i njegovu biološku aktivnost. Vezane organske grupe daju organokositrovim spojevima hidrofoban karakter, koji se povećava s porastom broja vezanih grupa i duljinom njihova lanca. S porastom hidrofobnog karaktera spoja smanjuje se njegova topljivost u vodenoj fazi (Hoch, 2001). Topljivost također ovisi i o vezanoj anionskoj anorganskoj grupi pa tako topljivost tributilkositrovog oksida (TBTO) u morskoj vodi pri 20 °C iznosi 0,7-10 mg L^{-1} i manja je od one tributilkositrovog klorida (TBTCl) koja iznosi 5-50 mg L^{-1} (Weidenhaupt i sur., 1997; Omae, 2003). Topljivost dibutilkositrovog diklorida ($DBTCl_2$) iznosi oko 92 mg L^{-1} i otprilike je dva puta veća od one za trisupstituirani derivat (TBTCl) (Rüdel, 2003).

Omjer topljivosti nekog spoja u organskoj i vodenoj fazi opisuje se koeficijentom njegove raspodjele između oktanola i vode (K_{ow}). K_{ow} vrijednosti za pojedini spoj obrnuto su proporcionalne njegovoj topljivosti u vodi pa se veća K_{ow} vrijednost odnosi na nepolarnije spojeve koji su topljiviji u nepolarnim otapalima. Spomenuti koeficijent često se koristi kao pokazatelj topljivosti nekog spoja u lipidima u živom organizmu, te kao pokazatelj afiniteta nekog spoja za adsorpciju na organsku tvar. Logaritmirani oblici K_{ow} koeficijenta (log $K_{ow,}$ pri 25 °C) za tributilkositrov hidroksid (TBTOH), tributilkositrov klorid (TBTCl) i tributilkositrov nitrat ($TBTNO_3$) iznose redom 4,1, 4,8 odnosno 3,5, dok su za trifenilkositrov hidroksid (TPhTOH), trifenilkositrov klorid (TPhTCl) i trifenilkositrov nitrat ($TPhTNO_3$) te vrijednosti nešto niže i iznose redom 3,5, 4,2 i 3,0. Dibutilkositar (DBT) i monobutilkositar (MBT), kao manje hidrofobne molekule, imaju znatno niže vrijednosti log K_{ow} koje iznose 1,9 i 0,2. Za metilne spojeve te vrijednosti su negativne (log K_{ow}= -2,2-(-3,1)) što pokazuje kako su ti spojevi znatno topljiviji u vodi od ostalih OTC spojeva (Dobson i Howe, 2006). Topljivost dimetilkositra (DMT) i monometilkositra (MMT) u vodi pri 20 °C iznosi oko 20000 mg L^{-1} i 200-2500 puta je veća nego topljivost butilnih spojeva (Blunden i Chapman, 1986; Dobson i Howe, 2006). Tlak pare organokositrovih spojeva je nizak (0,15-5,54 Pa pri 25 °C) što ih čini slabo hlapljivim spojevima, uz izuzetak metilnih derivata čija hlapljivost nije zanemariva s obzirom da je njihov tlak para pri 25 °C veći od 30 Pa (Dobson i Howe, 2006).

2.1.2. Primjena organokositrovih spojeva

Najveća primjena organokositrovih spojeva, gotovo 70 % cjelokupne godišnje proizvodnje, odnosi se na primjenu disupstituiranih i monosupstituiranih butilnih, metilnih i oktilnih spojeva u svrhu sprječavanja toplinske i svjetlosne razgradnje polivinil klorida. Navedeni spojevi dodaju se polivinil kloridu u koncentracijama od 5 do 20 g kg^{-1}, a primjena takvih plastičnih materijala vrlo je široka i uključuje razne pakirne materijale, folije, vodovodne cijevi, okvire za prozore i razne zaštitne materijale (Hoch, 2001). Otpuštanje organokositrovih spojeva sa spomenutih materijala može iznositi do 1 mg(Sn) m^{-3} (Blunden i Chapman, 1986). Monosupstituirani i disupstituirani organokositrovi spojevi također se koriste u proizvodnji poliuretanskih pjena i u industriji stakla.

Pedesetih godina prošlog stoljeća otkrivena su biocidna svojstva trisupstituiranih organokositrovih spojeva. Desetak godina kasnije započinje njihova primjena kao raznih

pesticida u poljoprivredi i zaštiti materijala poput drva, kamena, kože i papira. Trifenilkositrovi spojevi (TPhT) koriste se u poljoprivredi, dok je upotreba trimetilnih spojeva u tu svrhu zabranjena zbog dokazane toksičnosti prema sisavcima (Hoch, 2001; Omae, 2003). Tributilkositrovi spojevi (TBT), usprkos tome što su vrlo djelotvorni insekticidi, također se ne upotrebljavaju u poljoprivredi zbog izrazite fitotoksičnosti (Blunden i Chapman, 1986). Oni su najveću primjenu našli u protuobraštajnim bojama i u tu svrhu se koriste od 60-tih godina prošlog stoljeća. Tetrasupstituirani organokositrovi spojevi nemaju komercijalnu primjenu, ali se koriste u proizvodnji nižih supstituiranih derivata.

2.1.2.1. Primjena trisubstituiranih organokositrovih spojeva u protuobraštajnim bojama

Protuobraštajne boje sprječavaju naseljavanje i rast različitih obraštajnih zajednica na brodovima i drugim konstrukcijama uronjenim u vodu. Obraštaj čini gotovo 4000 raznih vrsta bakterija, diatomeja, protozoa i algi, zatim rakovi, crvi, razni mekušaci, spužve i morske trave (Omae, 2003; Yebra i sur., 2004). Obraštanje započinje u trenutku uranjanja predmeta u vodeni okoliš. Tada se na njegovu površinu akumuliraju otopljene organske tvari što dovodi do rasta raznih mikroorganizama i stvaranja biofilma koji čini ″primarni obraštaj″. Uslijed njegove hrapavosti, kao i izlučivanja polisaharida s adhezijskim svojstvima od strane mikroorganizama, dolazi do akumuliranja složenijih zajednica poput protozoa i morskih trava, koje zajedno čine ″sekundarni obraštaj″. Posljednja faza obraštanja, do koje dolazi unutar tri tjedna, uključuje naseljavanje i rast većih morskih beskralježnjaka (″tercijarni obraštaj″) (Yebra i sur., 2004; Juraga i sur., 2007).

Nakupljanje obraštaja na brodovima predstavlja problem jer uzrokuje povećanje otpora plovila pri kretanju kroz vodu što za posljedicu ima povećanu potrošnju goriva. Procijenjeno je da nakon nekoliko mjeseci nakupljanja obraštaja plovilo treba 40 % više goriva kako bi održavalo brzinu jednaku onoj prije obraštanja, a povećani su i troškovi održavanja broda (Blunden i Chapman, 1986, Yebra i sur., 2004). Kao protuobraštajna sredstva kroz povijest koristili su se arsen, sumpor i katran, a od 18 st. bakar i njegovi spojevi. Međutim, uvođenjem čeličnih brodova bakreni premazi su postali neupotrebljivi zbog korozivnog djelovanja bakra. To je dovelo do potrebe razvoja novog sredstva protiv obraštaja što je rezultiralo primjenom različitih premaza koji iz svoje matrice otpuštaju otrovne tvari. Najčešće korišteni otrovi bili su bakar, arsen i živa, dok se 1960-tih godina nisu razvile protuobraštajne boje na bazi organokositrovih spojeva (Juraga i sur., 2007).

U protuobraštajnim bojama na bazi organokositrovih spojeva kao biocidna sredstva najčešće se koriste tributilkositrov oksid (TBTO), tributilkositrov fluorid (TBTF), tributilkositrov klorid (TBTCl) te u manjoj mjeri trifenilkositrov fluorid (TPhTF), trifenilkositrov hidroksid (TPhTOH) i trifenilkositrov klorid (TPhTCl) (Omae, 2003; Yebra i sur., 2004). Njihove prednosti spram ostalih protuobraštajnih boja su: (i) u izrazito djelotvornoj toksičnosti prema širokom rasponu obraštajnih zajednica već pri niskim koncentracijama od 0,01 do 1 mg L^{-1} (5–10 puta manja koncentracija nego u slučaju bakrovog oksida), pri čemu ih nije bilo potrebno miješati s drugi biocidnim sredstvima; (ii) ne uzrokuju koroziju aluminijskih trupova brodova; (iii) bezbojni su i omogućavaju formulaciju širokog raspona boja; (iv) jedan premaz djelotvoran je i do 5 godina, dok se premazi drugih protuobraštajnih boja najčešće moraju nanositi svake godine (Omae, 2003; Yebra i sur., 2004). Zbog navedenih prednosti, boje na bazi TBT-a smatraju se najučinkovitijim protuobraštajnim premazima korištenim kroz povijest.

S obzirom na mehanizam otpuštanja TBT-a, razlikujemo dva tipa protuobraštajnih boja na bazi TBT-a (Hoch, 2001; Omae, 2003). Postoje premazi u kojima se TBT nalazi slobodan unutar netopivog nosača i s površine broda u vodeni stupac otpušta se difuzijom. U tim premazima učinkovitost biocida najveća je netom nakon nanošenja i eksponencijalno se smanjuje s vremenom te su takvi premazi djelotvorni najviše 2-3 godine. Drugi tip predstavljaju one boje u kojima se TBT nalazi vezan unutar akrilnog polimera iz kojeg se otpušta kontroliranom brzinom uslijed hidrolize polimerne matrice u dodiru s vodenim medijem, a stabilnost takvih boja iznosi 5-7 godina. Za brzinu otpuštanja definirano je da treba iznositi od 1-5 μg cm^{-2} dan^{-1}. Izračunato je kako se s jednog većeg broda koji u luci stoji tri dana otpusti oko 200-600 g TBT-a, što ima za posljedicu koncentraciju TBT-a u okolnoj vodi od 240-1400 ng L^{-1} (Hoch, 2001). Ta koncentracija je 1200-7000 puta veća od one koja je danas dozvoljena u većini zemalja (0,2 ng L^{-1}).

2.1.3. Toksičnost organokositrovih spojeva

Toksičnost organokositrovih spojeva vezana je isključivo za tip organske skupine dok anorganski anion obično nema značajniji utjecaj, osim ako i sam nije toksičan te je u tom slučaju njihova toksičnost kumulativna. Unutar pojedine grupe (metili, butili, fenili, etili) toksičnost raste s porastom broja vezanih organskih grupa, odnosno s porastom njihove hidrofobnosti, dok se za oktilkositrove spojeve općenito smatra da nisu toksični (Hoch, 2001;

Dubey i Roy, 2003). Metilni spojevi najveću toksičnost pokazuju prema insektima, butilni i fenilni spojevi prema morskim organizmima, bakterijama i kvascima, dok su etilni spojevi najtoksičniji za sisavce (Omae, 2003).

Toksično djelovanje na morske organizme

Toksičnost TBT-a ustanovljena je početkom 1980-tih kada je u zaljevu Arcachon u Francuskoj uočeno smanjenje populacije kamenica i nepravilnosti u njihovu rastu povezano s visokom koncentracijama TBT-a u vodi (Alzieu i sur., 1981). Do danas je ustanovljeno kako prisutnost TBT-a u morskom okolišu uzrokuje: usporavanje rasta dagnji (Salazar i Salazar, 1996) te povećanje smrtnosti larvi već pri koncentracijama od 7 ng(Sn) L^{-1} (Lapota i sur., 1993), zadebljanje ljuske kamenica i anomalije pri njihovu rastu pri koncentracijama od 0,8 ng(TBT) L^{-1} (Alzieu i sur., 2000) odnosno 20 ng(TBT) L^{-1} (Seligman i sur., 1996; Yebra i sur., 2004), smanjivanje populacije školjke *Nassarius reticulatus* (Hoch, 2001), imunološku disfunkciju kod riba (Hoch, 2001), povećanje smrtnosti larvi riba (Fent i Meier, 1992) te smanjivanje populacije zooplanktona i algi (Hoch, 2001). U bakterijama uzrokuje inhibiciju njihova rasta, transporta tvari, biosinteze makromolekula i aktivnosti transhidrogenaza (Dubey i Roy, 2003). Ipak, najštetnijim toksičnim učinkom TBT-a na morske organizme smatra se razvoj imposeksa u gastropodama već pri izrazito niskoj koncentraciji TBT-a u vodi od 0,4-2 ng(Sn) L^{-1} (Bryan i Gibbs, 1991). Imposeks je definiran kao razvoj muških spolnih organa na ženskim jedinkama što za posljedicu ima sterilnost ženskih jedinki te moguće lokalno izumiranje vrste. Pojava imposeksa prvi puta je zamijećena na gastropodi *Nucella lapillus*, a do danas je ista zabilježena kod gotovo 200 vrsta gastropoda (Seligman i sur., 1996; Omae, 2003). S obzirom da je koncentracija akumuliranog TBT-a u tkivu pozitivno korelirana sa stupnjem razvoja imposeksa, on se često koristi kao biološki indikator zagađenja morskog okoliša TBT-om (Hoch, 2001).

Mehanizam toksičnog djelovanja organokositrovih spojeva na morske organizme još uvijek nije u potpunosti razjašnjen. Neka istraživanja su pokazala kako TBT utječe na funkciju mitohondrija i sintezu ATP-a inhibirajući proces oksidativne fosforilacije odnosno fotosintetske fosforilacije u kloroplastima (Hoch, 2001).

Toksično djelovanje na čovjeka

Široka primjena organokositrovih spojeva za posljedicu ima čovjekovu svakodnevnu izloženost njima. Unatoč tome, malo se zna o njihovu djelovanju na čovjeka, ali se općenito smatra kako nisu toksični u koncentracijama u kojima se pojavljuju u okolišu. Čovjek im je ponajprije izložen putem konzumiranja kontaminirane morske hrane i hrane životinjskog podrijetla, raznih poljoprivrednih proizvoda, kao i pića u koje dospijevaju otpuštanjem s plastične ambalaže (Takahashi i sur. 1999). Ipak, nekolicina toksikoloških istraživanja je pokazala kako disupstituirani organokositrovi spojevi, DBT i DOcT, predstavljaju određeni rizik za ljudsko zdravlje (EC65/548/EEC).

2.1.4. Legislativa

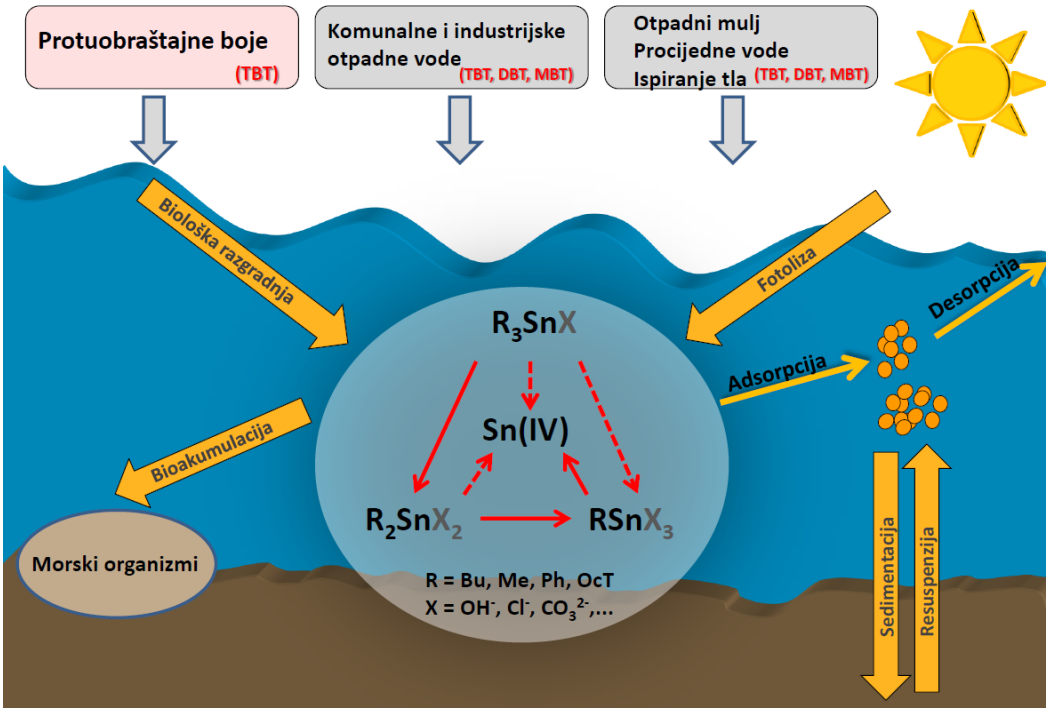
U 2000. godini TBT je uvršen na listu prioritetnih zagađivala Europske Unije (Commission Directive, 2000/62/EC). Prepoznavši štetan učinak TBT-a na okoliš, *International Maritime Organization* (IMO) je 2001. godine donijela Međunarodnu konvenciju o kontroliranju uporabe štetnih protuobraštajnih boja. Prema spomenutoj Konvenciji, od siječnja 2003. godine protuobraštajne boje koje koriste TBT kao biocidnu supstancu ne bi smjele biti nanošene na brodove, a najkasnije do siječnja 2008. godine s njih moraju biti u potpunosti uklonjene. Poštujući Konvenciju, mnogi proizvođači protuobraštajnih boja prestali su proizvoditi premaze na bazi TBT-a. Kako bi se omogućila provedba Konvencije, Europski parlament donio je zakon kojim se zabranjuje uporaba protuobraštajnih boja s TBT-om (EC 782/2003, 76/769/EEC). U odredbi 76/769/EEC, a koja je povezana s direktivom EC 782/2003, stoji kako se trisupstituirani organokositrovi spojevi, TBT i TPhT, ne smiju koristiti kao biocidi u protuobraštajnim bojama od 2003. godine. Također, u europskom zakonu nalazi se i odredba 67/548/EEC kojom je od siječnja 2012. godine zabranjena uporaba disupstituiranih organokositrovih spojeva, DBT-a i DOcT-a, u proizvodima raznih namjena ukoliko je njihov udio veći od 0,1 % ukupne težine proizvoda.

Upotreba TBT-a u protuobraštajnim bojama danas je zabranjena u mnogim zemljama diljem svijeta uključujući cijelu Europu, Sjedinjene Američke Države, Kanadu, Australiju, Novi Zeland, Japan, Južnu Afriku, Hong Kong i Južnu Koreju (Dubey i Roy, 2003; Garaventa i sur., 2007). Ipak, u Indiji, Tajlandu, Indoneziji i Brazilu, kao i u većini istočnih zemalja u razvoju, njegova primjena u protuobraštajnim bojama još uvijek nije zakonski regulirana (Yi i sur., 2012).

U Hrvatskoj je upotreba protuobraštajnih boja na bazi TBT-a zabranjena od veljače 2006. godine kada je Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi uvrstilo organokositrove spojeve na Listu opasnih kemikalija čiji je promet zabranjen odnosno ograničen u Hrvatskoj (NN 17/2006), a koja je donešena na temelju članka 53. Zakona o kemikalijama (NN 150/2005). Međutim, tek u siječnju 2008. godine Ministarstvo mora, turizma, prometa i razvitka donosi Pravilnik o ″Uvjetima i načinu održavanja reda u lukama i na ostalim dijelovima unutarnjih morskih voda i teritorijalnih mora Republike Hrvatske″ (NN 10/2008) u kojem stoji kako je zabranjeno uplovljavanje brodova, brodica i jahti koji koriste organske spojeve kositra kao biocidna sredstva u protuobraštajnim bojama. Međutim, odredbe tog članka ne odnose se na ratne i javne brodove. Prema hrvatskom zakonu koji propisuje maksimalne dozvoljene koncentracije zagađivala u prirodnim vodama (Uredba o opasnim tvarima u vodama, NN 137/2008 i Uredba o standardu kakvoće voda NN 73/2013), najveća dozvoljena koncentracija TBT-a u vodenom okolišu iznosi 0,62 ng(Sn) L^{-1}, odnosno 1,5 ng(TBT) L^{-1}, dok prosječna godišnja koncentracija ne smije biti veća od 0,08 ng(Sn) L^{-1}, odnosno 0,2 ng(TBT) L^{-1}. Navedene maksimalne koncentracije TBT-a u vodenom okolišu preuzete su iz postojećih europskih zakona, dok njegove granične dozvoljene koncentracije u sedimentu i bioti nisu kontrolirane zakonom.

2.1.5. Raspodjela organokositrovih spojeva u morskom okolišu

Organokositrovi spojevi prisutni su u svim dijelovima okoliša; morskom i slatkovodnom okolišu, bioti, sedimentima i tlu, dok su u atmosferi slabo postojani uslijed njihove brze razgradnje fotolizom. U morski okoliš unose se: (i) izravno, putem protuobraštajnih boja; (ii) putem komunalnih i industrijskih otpadnih vode te procjednih vode s odlagališta otpada; (iii) ispiranjem poljoprivrednih zemljišta oborinskim vodama. Raspodjela, sudbina i kruženje organokositrovih spojeva u morskom okolišu ovisi o fizikalnim procesima (adsorpcija na suspendirane čestice i sediment), kemijskim procesima (kemijska i fotokemijska razgradnja) te biološkim procesima (bioakumulacija i biološka razgradnja) (Slika 1, prema Hoch (2001)). Važnost i doprinos svakog od njih posljedica je fizikalnih i kemijskih karakteristika pojedinog spoja, poput njegove topljivosti, hidrofobnosti te specijaciji pri određenom pH i salinitetu.



Slika 1. Raspodjela i kruženje organokositrovih spojeva u okolišu (prema Hoch, 2001).

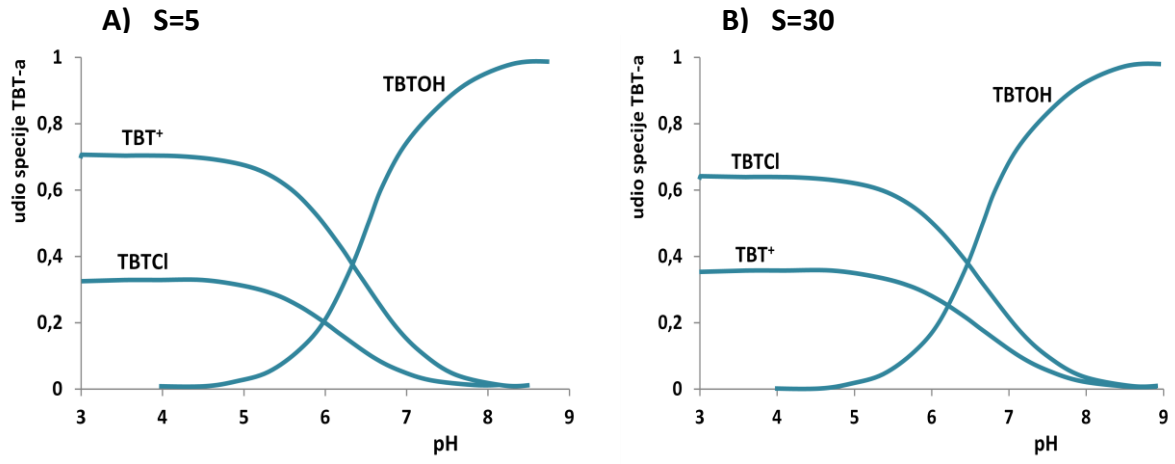
Adsorpcija organokositrovih spojeva na sediment reverzibilan je proces te resuspenzijom sedimenta oni ponovo ulaze u vodeni stupac (Hoch i Schwesig, 2004; Berg i sur., 2001). Procijenjeno je kako godišnji fluks TBT-a iz sedimenta u vodeni stupac iznosi 10^{-6} do 10^{-7} mol m^{-2} god^{-1}, što je nekoliko redova veličine manje od količine koja je u okoliš unesena putem protuobraštajnih boja (Hamer i Karius, 2005). Međutim, površina sedimenta u nekom zaljevu i do nekoliko je redova veličine veća od površine brodova te autori procijenjuju kako su sedimenti značajan naknadni izvor zagađenja TBT-om.

Na desorpciju TBT-a sa zagađenog sedimenta utječu: (i) bioirigacija i bioturbacija sedimenta uslijed djelovanja raznih bentičkih organizama; (ii) karakteristike samog sedimenta i uvjeti u okolišu (pH, salinitet, temperatura, hidrodinamički uvjeti); (iii) poroznost sedimenta, pri čemu se difuzija u vodeni stupac pojačava smanjivanjem poroznosti sedimenta; (iv) sedimentacija nezagađenog sedimenta kojom se smanjuje difuzija TBT-a u vodeni stupac (Hamer i Karius, 2005). Također, treba naglasiti veliki značaj desorpcije TBT-a s čestica sedimenta do koje dolazi prilikom resuspenzije sedimenta uslijed jaružanja dna u sustavima koji se održavaju na taj način (luke, ušća i sl.), kao i uslijed djelovanja valova.

1.1.6. Čimbenici koji utječu na raspodjelu organokositrovih spojeva u okolišu

1.1.6.1. Topljivost i specijacija

Raspodjela organokositrovih spojeva u okolišu ovisi prije svega o njihovoj mobilnosti koja je određena fizikalno-kemijskim svojstvima spoja, poput njegove hidrofobnosti odnosno topljivosti u vodenoj fazi, te ovisi o specijaciji pri određenim uvjetima u okolišu. Topljivost organokositrovih spojeva, osim što se smanjuje s porastom hidrofobnog karaktera, također ovisi o salinitetu i temperaturi medija, pri čemu se općenito smatra kako se smanjuje s porastom saliniteta i smanjivanjem temperature (Fent, 1996). Njihova mobilnost u okolišu ovisi o pH okoliša jer on utječe na specijaciju pojedinog spoja. Ukoliko je pH okoliša manji od konstante disocijacije (pKa) određenog spoja, on će biti prisutan u kationskom obliku ponašajući se pritom kao slaba kiselina, dok će u slučaju pH okoliša većeg od pKa vrijednosti prevladavati neutralne i nedisocirane vrste tog spoja. Za TBT i DBT pKa vrijednosti se, ovisno o mediju i vezanom anionu, kreću od 5,8 do 6,5, odnosno od 4,5 do 5,1, dok za TPhT i trimetilkositar (TMT) iznose redom 5,2 i 6,6 (Fent, 1996; Arnold i sur.,1997). Iz navedenog proizlazi kako se većina organokositrovih spojeva u morskom okolišu, pri pH od 7 do 8, nalazi u nedisociranom obliku. Hoch i sur. (2003) navode kako je u morskoj vodi 93 % TBT-a prisutno u obliku tributilkositrovog hidroksida (TBTOH), 2-3 % u obliku tributilkositrovog karbonata ($(TBT)_2CO_3$) i tributilkositrovog klorida (TBTCl), dok je svega 4-5 % disocirano i nalazi se u kationskom obliku (TBT^+). Raspodjela specija tributilkositra u morskoj vodi, pri salinitetu 5 odnosno 35, prikazana je Slikom 2 (prema Burton i sur., 2004).



Slika 2. Raspodjela specija TBT-a u morskoj vodi pri salinitetu 5 (**A**) odnosno 35 (**B**) (prema Burton i sur., 2004).

2.1.6.2. Adsorpcija na krutu fazu

Uslijed izraženog hidrofobnog karaktera i slabe topljivosti u vodi organokositrovi spojevi, uz izuzetak metilnih derivata, imaju veliki afinitet za vezanje na partikulatnu tvar u vodenom stupcu čijim se taloženjem akumuliraju u sedimentu. Jačina adsorpcije ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima spoja, tipu sedimenta te o pH i salinitetu (Hoch i sur., 2002; Hoch i Schweisig, 2004; Burton i sur., 2004). Pri koncentracijama TBT-a manjim od 1000 $\mu g\ L^{-1}$ njegova adsorpcija na sediment opisana je linearnom izotermom i određena je adsorpcijskim koeficijentom odnosno konstantom raspodjele (K_d) između čvrste i tekuće faze. K_d konstanta predstavlja omjer koncentracije adsorbiranog spoja i spoja koji se nalazi u vodenoj fazi (Hoch i Schweisig, 2004; Berg i sur., 2001).

Mehanizmi adsorpcije organokositrovih spojeva na partikulatnu tvar su (prema Huang i Matzner (2004); Berg i sur. (2001)): (i) elektrostatske interakcije između pozitivno nabijenog organokositrovog spoja i negativnog naboja na površini sorbensa (površina mineralne faze odnosno ligandi organske tvari (karboksilne, hidroksilne, fenolne, tiolne i amino grupe)) te (ii) hidrofobne interakcije između organokositrovog spoja i organske tvari. Značaj i utjecaj pojedinog mehanizma ovisi o prethodno spomenutim parametrima (fizikalno-kemijska svojstva spoja, karakteristike sedimenta, pH, salinitet), pri čemu je adosrbcija uslijed elektostatskih privlačenja jača od adsorpcije hidrofobnim interakcijama.

Adsorpcija TBT-a na sediment najveća je pri pH od 6 do 7. U spomenutom pH području omjer kationskog oblika TBT-a (TBT^+) i negativnog naboja na površini sorbensa je optimalan kako bi se adsorpcija najvećim dijelom odvijala elektrostatskim interakcijama (Poerchmann i sur., 1997; Hoch i sur., 2002; Burton i sur., 2004; Hoch i Schwesig, 2004). Pri nižim pH vrijednostima adsorpcija se također odvija elektrostatskim interakcijama, iako je slabija uslijed smanjene količine negativnog naboja na površini sorbensa te izraženije kompeticije TBT^+ kationa s drugim kationima prisutnim u morskom okolišu (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, i dr.). Pri pH vrijednostima većima od 7, glavni mehanizam adsorpcije postaju slabije hidrofobne interakcije te se i količina adsorbiranih organokositrovih spojeva smanjuje (Poerschman i sur., 1997; Hoch i Schwesig, 2004). Arnold i sur. (1997) pak smatraju kako i pri višim pH vrijednostima, unatoč tome što je mala količina TBT-a prisutna u kationskom obliku, kompleksiranje TBT^+ kationa i organske tvari ipak ima veliku ulogu u adsorpciji. Međutim, Bueno i sur. (1998) u svom radu pokazuju kako adsorpcija TBT-a elektrostatskim interakcijama nema važnu ulogu u otopinama s visokom ionskom jakošću poput morske vode.

Organokositrovi spojevi prilikom adsorpcije na partikulatnu tvar i sediment nadmeću se s ostalim ionima koji se nalaze u moru, poput Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} i K^{+}, za vezanje na ista mjesta na sorbensu. Porast koncentracije spomenutih iona, odnosno porast saliniteta vodenog medija, povećava kompeticiju te time uzrokuje smanjenje adsorpcije organokositrovih spojeva (Hoch i sur., 2002; Hoch i Schweisig, 2004). Iz navedenog slijedi kako je adsorpcija organokositrovih spojeva jača na slatkovodne nego na morske sedimente. Ipak, pojedina istraživanja pokazuju povećanje adsorpcije s povećanjem saliniteta (Langston i Pope, 1995), dok neki autori navode kako salinitet nema utjecaja na adsorpciju (Poerschman i sur., 1997). Takvi proturječni navodi posljedica su različitih eksperimentalnih uvjeta, posebice različitog pH, pri kojima su istraživanja provođena. Naime, pH medija ima važnu ulogu u tumačenju utjecaja saliniteta na adsorpciju jer se pri različitim pH vrijednostima adsorpcija odvija različitim mehanizmima. Sukladno tomu, Burton i sur. (2004) u svom radu navode kako povećanje saliniteta u pH području od 4 do 6 uzrokuje smanjenje adsorpcije TBT-a na sediment, dok je pri pH 8 povećanje saliniteta rezultiralo povećanjem adsorpcije. Bueno i sur. (1998) smatraju kako je spomenuto povećanje adsorpcije kod većeg saliniteta posljedica formiranja neutralnih TBTCl vrsta čime je povećan doprinos hidrofobnih interakcija kao glavnog adsorpcijskog mehanizma u tom pH području. Povećanje saliniteta dodatno utječe na akumulaciju organokositrovih spojeva u sedimentu na način da pospješuje agregaciju koloidnih čestica što dovodi do njihova bržeg taloženja (Klaine i sur., 2008).

2.1.6.3. Bioakumulacija

Organokositrovi spojevi, poput mnogih drugih zagađivala, imaju sposobnost akumulirati se u živim organizmima. Bioakumulacija podrazumijeva akumuliranje neke tvari unutar živog organizma što je posljedica njegove izravne izloženosti tom spoju u okolišu. U morskom okolišu ona uključuje biokoncentraciju (unošenje spoja iz vode ili sedimenta preko površine tijela) i biomagnifikaciju (unošenjem putem prehrambenog lanca od nižih prema višim organizmima u tom lancu). Smatra se kako viši morski organizmi (rakovi, ribe i sisavci) akumuliraju TBT u manjoj mjeri jer imaju razvijen enzimski mehanizam kojim ga uspješno metaboliziraju. Naime, viši organizmi posjeduju enzimski kompleks citokrom P-450 u sklopu kojeg se nalaze enzimi monooksigenaze koji oksidiraju TBT u hidrofilniji hidroksilirani spoj koji se zatim uspješno eliminira iz stanice. S obzirom da gastropode i školjke nemaju razvijen spomenuti enzimski kompleks, one imaju ograničenu mogućnost metaboliziranja TBT-a te dolazi do njegove povećane akumulacije i toksičnih učinaka (Fent, 1996).

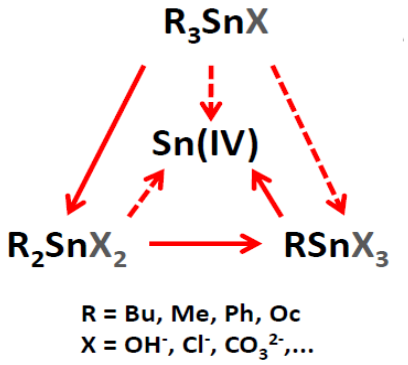
Većina istraživanja o bioakumulaciji organokositrovih spojeva uglavnom se odnose na istraživanje akumulacije TBT-a kao najtoksičnijeg organokositrovog spoja u morskom okolišu, dok se o bioakumulaciji ostalih spojeva malo zna. Ipak, smatra se da se DBT i MBT akumuliraju u manjoj mjeri u morskim organizmima, što je posljedica njihove veće hidrofilnosti i otežanog prolaska kroz staničnu membranu (Rüdel, 2003). Akumuliranje TBT-a u višim organizmima u trofičkom lancu od manje je važnosti (Omae, 2003; Rüdel, 2003).

2.1.6.4. Biometilacija

Metilni spojevi jedini su organokositrovi spojevi koji mogu nastati u prirodi procesom metilacije (Hoch i sur., 2001; Omae i sur., 2003). Metilacija anorganskog kositra (Sn^{2+} i Sn^{4+}) odvija se abiotičkim putem te mikrobiološkom aktivnošću (biometilacija) u oksičnim i anoksičnim uvjetima, a podrazumijeva prijenos već postojeće metilne grupe s nekog donora na atom kositra (Thayer, 2002; Amouroux i sur., 2000). Postoji nekoliko mehanizama kojima se biometilacija odvija, a većina uključuje posredovanje metilirajućih agenasa metilkobalamina i S-adenozilmetionina (Thayer, 2002). U okolišu se također odvija i metilacija butilkositrovih spojeva pri čemu nastaju miješani metilbutilni spojevi, najčešće metiltributilkositar (Tessier i sur., 2007; Peeters i sur., 2014; Rajendran i sur., 2001). Nastajanje metilfenilnih i metiloktilnih spojeva u okolišu nije zabilježeno (Thayer, 2002). Iako je poznato kako neke bakterije, kvasci i alge (*Pseudomonas sp., Saccharomyces cerevisiae, Citrobacter amalonaticus* i dr.) provode biometilaciju kositra, sam proces i njegov značaj u okolišu do danas nisu u potpunosti razjašnjeni.

2.1.6.5. Razgradnja

Razgradnja organokositrovih spojeva podrazumijeva cijepanje kovalentne veze između kositrovog i ugljikovog atoma pri čemu dolazi do smanjenja broja organskih grupa vezanih za kositrov atom. Razgradnjom dakle nastaju niže alkilirani di- i monosupstituirani spojevi te anorganski kositar kao krajnji produkt razgradnje (Sarradin i sur., 1995). S obzirom da razgradnjom toksičnih trisupstituiranih organokositrovih spojeva nastaju manje toksični spojevi, razgradnja se smatra načinom prirodne remedijacije sedimenta i vode. Shema razgradnje organokositrovih spojeva prikazana je Slikom 3.



Slika 3. Shematski prikaz razgradnje organokositrovih spojeva.

Glavni mehanizmi kojima se razgradnja odvija su biotički (biološki) i abiotički. U oba slučaja razgradnja prati kinetiku prvog reda, a njezina brzina izražava se vremenom poluživota ($t_{1/2}$) odnosno vremenom koje je potrebno da se koncentracija određenog spoja smanji za 50 %.

Biotička razgradnja

Biotička razgradnja organokositrovih spojeva odvija se aktivnošću mikroorganizama, a smatra se kako je upravo ovaj način razgradnje najvažniji u svim segmentima okoliša (Dubey i Roy, 2003; Tessier i sur., 2007; Sakultantimetha i sur., 2010). Proces biotičke razgradnje prije svega ovisi o vrsti i aktivnosti mikrobne populacije te biodostupnosti organokositrovog spoja, koji zatim ovise o fizikalno-kemijskim svojstvima spoja, količini suspendirane organske tvari, prisutnosti kisika i svjetla te uvjetima u okolišu (pH, salinitet, temperatura, oksidacijsko-redukcijski uvjeti) (Dubey i Roy, 2003).

S obzirom da su neki organokositrovi spojevi, osobito TBT i TPhT, toksični za veliki broj mikroorganizama, njihovu razgradnju provode oni mikroorganizmi koji mogu tolerirati njihove visoke koncentracije i živjeti u zagađenim okolišima. Otpornost nekih mikroorganizama prema TBT-u i TPhT-u temelji se na njihovoj sposobnosti da ih: (i) izbacuju iz stanice putem membranskih proteina, pri čemu eliminaciji prethodi biotransformacija u topljivije polarne spojeve; (ii) razgrađuju odnosno metaboliziraju kao izvor ugljika; (iii) akumuliraju u stanici putem metalotioneina; te (iv) transformiraju u manje toksične spojeve, DBT i MBT odnosno DPhT i MPhT (Dubey i Roy, 2003). U današnje vrijeme izolirano je nekoliko vrsta mikroorganizama koje su sposobne vršiti razgradnju TBT-a, poput bakterija *Pseudomonas putida*, *Alcaligenes faecalis*, *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudimonas aeruginosa*, *Staphylococcus*

aureus, Staphylococcus epidemidis i *Bacillus subtilis,* kvasaca *Coniophora putanea* i *Chaetomium globosum,* plijesni *Chaetomiun globosum* te mikroalge *Chlorella* sp. i *Skeletonema costatum* (Hoch, 2001; Dubey i Roy, 2003). Biokemijski procesi i mehanizmi kojima mikroorganizmi razgrađuju organokositrove spojeve još uvijek nisu razjašnjeni.

Abiotička razgradnja

Abiotička razgradnja organokositrovih spojeva uključuje fotolitičku, termalnu i kemijsku razgradnju, pri čemu jedino fotoliza ima značajnu ulogu u okolišu (Tessier i sur., 2007). Fotolitička razgradnja posljedica je apsorpcije ultraljubičastog zračenja (valne duljine 290-350 nm) čija je energija veća od energije Sn-C veze te dolazi do njezina pucanja. Razgradnja OTC spojeva fotolizom moguća je u atmosferi i fotičkoj zoni vodenog stupca, pri čemu se značajno smanjuje s povećanjem dubine vodenog sloja uslijed slabljenja prodiranja svjetlosti s dubinom. Kemijska razgradnja posljedica je djelovanja nukleofilnih i elektrofilnih agenasa, poput anorganskih kiselina i alkalijskih metala, dok se termalna razgradnja organokositrovih spojeva u okolišu može u potpunosti zanemariti jer su stabilni do temperature od 200 °C (Hoch, 2001). Trovalentni željezov kation (Fe^{3+}) i TiO_2 smatraju se fotokatalizatorima koji pospješuju fotolitičku razgradnju trisupstituiranih organokositrovih spojeva (Mailhot i sur., 2002; Brosillon i sur., 2014).

2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja

2.2.1. Raspodjela organokositrovih spojeva u morskom okolišu diljem svijeta

Raspodjela organokositrovih spojeva u morskom okolišu određuje se mjerenjem njihove koncentracije u vodenom stupcu, sedimentu i bioti. Istraživanje njihove raspodjele i ponašanja u okolišu od istraživačkog je interesa nakon što su početkom 1980-tih otkriveni toksični učinci TBT-a. U to vrijeme protuobraštajne boje na bazi TBT-a koristile su se širom svijeta u velikoj mjeri, što je za posljedicu imalo veliko globalno zagađenje morskog okoliša.

Literaturni podaci o koncentracijama TBT-a i ukupnih butilnih spojeva (BuT=TBT+DBT+MBT) u morskoj vodi, dagnjama i sedimentu u raznim okolišima diljem svijeta prikazane su u Tablicama 1, 2 i 3. Iz preglednih podataka vidljivo je kako su se koncentracije butilkositrovih spojeva u sva tri dijela morskog okoliša smanjile u posljednjih desetak godina, što je posljedica zabrane upotrebe protuobraštajnih boja na bazi TBT-a. Osamdesetih i devedesetih godina prošlog stoljeća koncentracije u vodenom okolišu onih

područja koja su bila izložena morskom prometu najčešće su iznosile između 100 i 200 ng(Sn) L^{-1}, pa i do 1500 ng(Sn) L^{-1} u najzagađenijim okolišima. Novija istraživanja pokazuju značajno manje koncentracije, a koje najčešće iznose od 1 do 20 ng(Sn) L^{-1}, s izuzetkom zemalja u kojima uporaba protuobraštajnih boja na bazi TBT-a još uvijek nije zabranjena (Filipkowska i sur, 2014). Fenilkositrovi spojevi se u vodenom okolišu nalaze u koncentracijama koje su u prosjeku 10-100 puta manje od koncentracija butilnih spojeva te rijetko prelaze nekoliko ng(Sn) L^{-1} (Yi i sur., 2012). Metilkositrovi spojevi također su prisutni u niskim koncentracijama koje obično iznose do 15 ng(Sn) L^{-1}, iako neki autori navode i do 100 puta veće koncentracije (Zhai i sur., 2009). Podaci o oktilkositrovim spojevima su oskudni i uglavnom, ukoliko su mjereni, njihove koncentracije su ispod granica detekcije. Njihova prisutnost u morskom okolišu uglavnom se povezuje s ispustom otpadnih voda (Rajendran i sur., 2001).

Podaci o raspodjeli organokositrovih spojeva u slatkovodnom okolišu oskudniji su nego za morski okoliš, ali ipak ukazuju na njihovu sličnu raspodjelu u oba okoliša (Thomaidis i sur., 2007; Bancon-Montigny i sur., 2001; Fent i Hunn, 1995). U nekim istraživanjima navodi se kako organokositrovi spojevi, poput mnogih drugih organskih zagađivala, imaju sklonost koncentrirati se u površinskom mikrosloju, pri čemu koncentracijski faktor iznosi od 3 (Adelman i sur., 1990), pa sve do 500 (Wurl i Obbard, 2004).

Tablica 1. Literaturni podaci o koncentraciji TBT-a i BuT-a u morskoj vodi diljem svijeta.

Država /regija	**Godina**	**TBT** (ng(Sn) L^{-1})	**BuT** (ng(Sn) L^{-1})	**Literatura**
		EUROPA		
Nizozemska	1991	765 - 1000	1033 - 1359	Dirkx i sur. (1993)
Španjolska	1993	8,3 - 488	25,5 - 597	Gomez-Ariza i sur. (1995)
Francuska	1997	1,7 - 237	-	Michel i sur. (2001)
Grčka	1998 - 1999	8 - 70	16 - 132	Thomaidis i sur. (2007)
Korzika	1999	0,8 - 82	1,6 - 97	Michel i sur. (2001)
Portugal	1999 - 2000	<3,14 - 29	23 - 79	Diez i sur. (2005)
Španjolska	2001	1 - 85	3 - 112	Rodriguez-Gonzalez i sur. (2002)
Portugal	2005	0,9 - 19	-	Sousa i sur. (2007)
Španjolska	2005	0,3 - 80	2,5 - 101	Rodriguez-Gonzalez i sur. (2006)

Tablica 1. (nastavak)

Država /regija	Godina	TBT (ng(Sn) L^{-1})	BuT (ng(Sn) L^{-1})	Literatura
		SVIJET		
Amerika	1990 - 1992	60 - 30250	90 - 34650	Page i sur. (1996)
Japan	2003	2,5 - 7,0	8,1 - 21	Ohji i sur. (2007)
Tajvan	2003 - 2004	6,8 - 107	8,4 - 183	Tang i sur. (2010)
Kina	2006	<0,06 - 3,5	10 - 113	Wang i sur. (2008)
Indija	2007 - 2008	0,1 - 103	1,3 - 342	Garg i sur. (2011)
Perzijski zaljev	2009	4,9 - 9,8	15,8 - 24	Rastkari i sur. (2010)

Tablica 2. Literaturni podaci o koncentraciji TBT-a i BuT-a u dagnji *Mytilus galloprovincialis* i drugim morskim organizmima.

Država /regija	Godina	TBT (ng(Sn) g^{-1})	BuT (ng(Sn) g^{-1})	Literatura
		EUROPA		
Engleska (*M. edulis*)*	1997	59 - 245	110 - 508	Harino i sur. (2005)
Engleska (*M. arenaria*)*	1997	23 - 3910	87 - 4050	Harino i sur. (2005)
Portugal	1999 - 2000	<5,71 - 789	11 - 1739	Diez i sur. (2005); Barosso i sur. (2004)
Španjolska	2000	221 - 1856	286 - 5193	Ruiz i sur. (2005)
Francuska	2001 - 2002	27 - 1621	40 - 2191	Devier i sur. (2005)
Grčka (*M. edulis*)*	2001 - 2003	6 - 109	6 - 330	Chandrinou i sur. (2007)
Italija	2005	570	1042	Magi i sur. (2008)
Španjolska	2005	52 - 96	86 - 131	Uveges i sur. (2007)
Portugal	2005 - 2006	24 - 720	35 - 1120	Sousa i sur. (2007, 2009)
		SVIJET		
Koreja (*M.edulis*)*	1995 - 1998	231 - 1310	402 - 2078	Shim i sur. (2005)
Kina (*M.edulis*)*	2003	21 - 184	31,7 - 204	Yang i sur. (2006)
Koreja (*P. viridis*)*	2003 - 2004	86 - 4329	188 - 6545	Tang i sur. (2010)
Japan	2005	1,2 - 117	6,1 - 186	Harino i sur. (2007)
		RAZNI MORSKI ORGANIZMI (Europa i svijet)		
Poljska (ribe)	1990	-	19 - 455	Kannan i sur. (1997)
Poljska (ribe)	1998	6,3 - 35	46 - 369	Albalat i sur. (2002)
Norveška (delfin)	1999	11,3 - 39	11 - 177	Berge i sur. (2004)
Danska (rak)	1999	1,9	9,8	Strand i Jacobson (2005)
Više zemalja (tuna)	1997 - 2001	4,9 - 150	18 - 330	Ueno i sur. (2004)
Portugal (rak)	2002	<0,3 - 5,5	<0,3 - 801	Santos i sur. (2009)
Portugal (rak)	2002 - 2003	4,1 - 30	5,4 - 39	Santos i sur. (2009)
Španjolska (puž)	2003 - 2005	29 - 677	30 - 1480	Ruiz i sur. (2008)
Japan (ribe)	2006 - 2007	1,4 - 130	-	Miki i sur. (2011)

* podatak o koncentraciji ne odnosi se na dagnju *M. galloprovincialis* već na navedene školjkaše

Krajem prošlog i početkom ovog stoljeća (1995.-2005. godina) koncentracije butilkositrovih spojeva u dagnjama u većim europskim lukama uglavnom su se kretale od 1000 do 5000 ng(Sn) g^{-1}. Novija istraživanja, provedena u istim ili sličnim obalnim okolišima, ukazuju na značajan pad koncentracija te su one u današnje vrijeme često manje od 1000 ng(Sn) g^{-1}. Podaci o raspodjeli fenilkositrovih spojava u bioti mnogo su oskudniji, pri čemu se rijetko navode koncentracije veće od 100 ng(Sn) g^{-1}, dok podataka o akumuliranim metilnim i oktilnim spojevima nema u dostupnoj znanstvenoj literaturi. Osim u dagnjama, raspodjela organokositrovih spojeva određivana je i u raznim drugim školjkašima (Harino i sur., 2005; Tang i sur., 2010; Hsia i sur., 2003; Chandrinou i sur., 2007), zatim u morskim puževima (Riuz i sur., 2008) i rakovima (Strand i Jacobson, 2005; Santos i sur., 2009) te u ribama (Omae, 2003; Albalat i sur., 2002; Miki i sur., 2011) (Tablica 2). U zagađenim okolišima, školjke i puževi u pravilu sadrže veće koncentracije akumuliranih spojeva od ostalih morskih organizama. Organokositrovi spojevi također su određivani u višim morskim organizmima, poput tune, morskog psa i delfina, pri čemu su koncentracije TBT-a rijetko prelazile 150 ng(Sn) g^{-1} iako se ti podaci odnose na vremenski period prije 2000. godine (Kannan i sur., 1997; Berge i sur., 2004; Takahashi i sur., 1999).

Raspodjela butilkositrovih spojeva u sedimentima iz raznih europskih i svjetskih luka također ukazuje na globalno smanjenje zagađenja morskog okoliša organokositrovim spojevima. Koncentracije u sedimentu određene prije 2003. godine obično su bile veće od 3000 ng(Sn) g^{-1}, a nerijetko su iznosile i do 10000 ng(Sn) g^{-1}, dok su nakon 2003. godine one uglavnom bile niže od 1000 ng(Sn) g^{-1}. Koncentracije fenilkositrovih spojeva obično su 10-100 puta niže od koncentracije butilnih spojeva, a u današnje vrijeme rijetko prelaze 100 ng(Sn) g^{-1} (Yi i sur., 2012). Prisutnost metilnih spojeva u sedimentu isključivo je posljedica metilacije, a njihove koncentracije gotovo uvijek su niže od 50 ng(Sn) g^{-1}.

Raspodjela butil- i fenilkositrovih spojeva u sva tri dijela morskog okoliša (voda, biota, sediment) ovisit će ponajprije o učestalosti brodskog prometa jer se putem protuobraštajnih boja s brodova direktno unose u morski okoliš. Sukladno tomu, u mnogim istraživanjima navodi se kako su obalna područja s izraženijim morskim prometom, poput marina i luka, značajno zagađenija od područja udaljenija od obale te područja otvorenog mora (Page i sur., 1995; Rantakokko i sur., 2010; Pougnet i sur., 2014).

Tablica 3. Literaturni podaci o koncentraciji TBT i BuT u sedimentu diljem svijeta.

Država	Godina	TBT (ng(Sn) g^{-1})	BuT (ng(Sn) g^{-1})	Literatura
	EUROPA			
Engleska	1990	-	<3 - 5290	Dowson i sur. (1993a)
Španjolska (Sredozemno more)	1995	7676	12313	Diez i sur. (2002)
Njemačka (Baltičko more)	1997 - 1998	234 - 6970	318 - 14994	Biselli i sur. (2000)
Poljska (Baltičko more)	1998	1066 - 16400	2902 - 69100	Senthilkumar i sur. (1999)
Španjolska (Sredozemno more)	1999 - 2000	<1586	<2535	Diez i sur. (2002)
Španjolska (Barcelona)	2002	98 - 4702	200 - 7749	Diez i sur. (2006)
Francuska (Sredozemno more)	2004	37 - 4402	136 - 11109	Cassi i sur. (2008)
Poljska (Baltičko more)	2005	86 - 7635	157 - 9339	Radke i sur. (2008)
Portugal (Atlanski ocean)	2005	39 - 470	140 - 1080	Sousa i sur. (2012)
Švedska (Baltičko more)	2006 - 2007	27 - 533	70 - 1920	Eklund i sur. (2010)
Poljska (Baltičko more)	2008	13 - 15775	29 - 18519	Filipkowska i sur. (2011)
	SVIJET			
Kanada	2001 - 2002	-	6 - 288	Viglino i sur. (2004)
Indija (Arapsko more)	2000 - 2002	7 - 6895	-	Bhosle i sur. (2006)
Tajvan	2001 - 2004	1 - 3505	-	Lee i sur. (2006)
Tanzanija	2004	16700	101900	Skeikh i sur. (2007)
Japan	2005	0,4 - 5740	2,1 - 9718	Harino i sur. (2007)
Čile	2006	14 - 1560	61 - 3200	Pinochet i sur. (2009)
Kina (Xiamen)	2006	<115	-	Wang i sur. (2008)

* ukupna koncentracija butilkositrovih spojeva (BuT) ne uključuje koncentraciju MBT-a

2.2.2. Raspodjela organokositrovih spojeva u Jadranskom moru

Podataka o raspodjeli organokositrovih spojeva u Jadranskom moru nema mnogo, s izuzetkom onih za područje sjevernog Jadrana, odnosno područja oko Venecije i slovenskog dijela Jadrana. Pregled koncentracija TBT-a i TPhT-a te utvrđeni stupanj imposeksa u gastropodama u morskim okolišima talijanskog, slovenskog i hrvatskog dijela Jadrana prikazani su u Tablici 4.

Tablica 4. Literaturni podaci o koncentraciji TBT-a i BuT-a te utvrđenom stupanju imposeksa u talijanskom, slovenskom i hrvatskom dijelu Jadrana.

Lokacija	Godina	Vrsta uzorka	TBT (ng(Sn) g^{-1}) (ng(Sn) L^{-1})	Imposeks (VDSI=0-5)[#]	Literatura
ITALIJA I SLOVENIJA					
Ravena	1995	sedimenti	3,3 - 45		Bressa i sur. (1997)
		dagnje	465 - 860		
Venecija	1993-2003	dagnje	5 - 12500		Zanon i sur. (2009)
	1999-2000		<0,12-1840		Bortoli i sur. (2003)
	2002-2003	sediment	267 - 8057		Pellizzato i sur. (2004) Garaventa i sur. (2007) Boscolo i sur. (2004) Berto i sur. (2007)
		voda	10 - 586		
		dagnje	124 - 597		
		N.nitidus	50 - 1200		
		H.trunculus	43 - 168	3 - 5	
	2004-2005	*N.nitidus*	25 - 244	3 - 4	Pavoni i sur. (2004)
Trst	2002	*H.trunculus*	/	4 - 5	Terlizzi i sur. (2004)
Slovenija	2000	voda	11 - 634		Milivojevič Nemanič i sur. (2002)
		dagnje	519 - 3456		
	2001-2002	dagnje	340 - 7900		Ščančar i sur. (2007)
		sediment	<10 - 780		
	2005-2006	voda	<0,5 - 90		Milivojevič Nemanič i sur. (2009)
		dagnje	36 - 500		
		sediment	10 - 1995		
Otok Tremiti	2002	*H.trunculus*	-	0 - 2	Terlizzi i sur. (2004)
Apulija	2002	*H.trunculus*	-	0 - 4	Terlizzi i sur. (2004)
Apulija	2008	dagnje	<20		Annicchiarico i sur. (2010)
HRVATSKA					
Rovinj i okolica	2002	*H.trunculus*	-	3 - 5	Garaventa i sur. (2006)
Rovinj i okolica	2003	*H.trunculus*	73 - 439	4,5 - 5	Garaventa i sur. (2007)
Kaštelanski zaljev	2002, 2006	*H.trunculus*	-	3 - 5	Stagličić i sur. (2008)
Srednji Jadran	2005	*H.trunculus*	-	3 - 5	Prime i sur. (2006)

[*] nd – ispod granice detekcije korištene analitičke metode

[#] VDSI (*Vas Deferens Sequence Index*)=0-5; 0 – nema razvijenog imposeksa; 5 – najviši stupanj razvijenog imposeksa

Iz preglednih podataka (Tablica 4) može se zaključiti da je područje Venecije bilo značajno zagađeno butilkositrovim spojevima krajem prošlog i početkom ovog stoljeća (1993.-2003. godina) s obzirom da su izmjerene iznimno visoke koncentracije u dagnjama (do 12500 ng(Sn) g^{-1}), sedimentu (do 8000 ng(Sn) g^{-1}) i morskoj vodi (do 650 ng(Sn) L^{-1}) (Berto i sur., 2004; Boscolo i sur., 2004; Pellizzato i sur., 2004; Zanon i sur., 2009). Garaventa i sur. (2007) navode kako je u periodu od 2002. do 2003. godine, nakon više od 10 godina zabrane korištenja protuobraštajnih boja na bazi TBT-a u Italiji, zamijećen visok stupanj razvijenog

imposeksa u gastropodama na tom području. Značajnije smanjenje zagađenja primjećeno je tek 2004. godine (Pavoni i sur., 2004).

Slovenski dio sjevernog Jadrana također je bio značajno zagađen butilkositrovim spojevima u vremenskom periodu od 2000. do 2002. godine (Milivojevič Nemanič i sur., 2002; Ščančar i sur., 2007), pri čemu je razina zagađenja bila usporediva s onom na području Venecije u istom vremenskom periodu. Prema Milivojevič Nemanič i sur. (2009) smanjenje zagađenja tog područja primjetno je u periodu 2005.-2006. godine. Podaci o raspodjeli organokositrovih spojeva u srednjem i južnom Jadranu vrlo su oskudni. U svega dva znanstvena rada (Terlizzi i sur., 2004; Annicchiarico i sur., 2010) navodi se kako je na području otoka Tremiti u srednjem Jadranu te u regiji Apulija u južnom Jadranu zamijećena pojava imposeksa u gastropodi *Hexaplex trunculus,* iako niti na jednoj od spomenutih lokacija nije primjećen najviši stupanj njegova razvoja.

Stupanj zagađenja hrvatske obale Jadranskog mora organokositrovim spojevima do danas nije utvrđen. Postoje tek četiri znanstvena rada koji navode pojavu imposeksa u populaciji gastropoda *H. trunculus* (Garaventa i sur., 2006, 2007; Prime i sur., 2006; Stagličić i sur., 2008), a u samo jednom od spomenutih radova navodi se tek nekoliko podataka o njihovoj koncentraciji određenoj u spomenutom organizmu (Garaventa i sur. 2007). Garaventa i sur. (2006, 2007) u radu navode kako su tijekom 2002. i 2003. godine na četiri istraživane lokacije u okolici Rovinja uočili srednje do visok stupanj razvijenog imposeksa u gastropodi *H. trunculus,* dok Stagličić i sur. (2008) navode kako je zamijećen najviši stupanj razvoja imposeksa na svih 7 lokacija unutar Kaštelanskog zaljeva. Nadalje, Prime i sur. (2006) uočili su pojavu imposeksa u visokom stupnju razvoja u gastropodama prikupljenim tijekom 2005. godine na dvanaest lokacija duž srednjeg i južnog Jadrana. S obzirom da se pojava imposeksa koristi kao pouzdani biološki indikator zagađenosti nekog okoliša s TBT-om, spomenuta istraživanja ukazuju na moguće značajno zagađenje hrvatskog obalnog područja butilkositrovim spojevima u tom vremenu. Ipak, na temelju tih podataka može se samo utvrditi da je zagađenje postojalo, ali ne i pouzdano procijeniti stupanj zagađenja jer se najviši stupanj imposeksa (VDSI=5) razvija već pri koncentracijama koje su mnogo niže od onih koje se nalaze u zagađenim okolišima. Također, stupanj razvijenog imposeksa u gastropodama s različitih lokacija ne može se koristiti kao parametar na temelju kojeg će se međusobno uspoređivati zagađenje tih okoliša (Garaventa i sur., 2007).

2.2.3. Razgradnja organokositrovih spojeva u morskom okolišu

Razgradnja organokositrovih spojeva u morskom okolišu tema je mnogih istraživanja proteklih dvadesetak godina. Većina ih se odnosi na istraživanje razgradnje butilkositrovih spojeva, dok podataka o razgradnji oktilnih i metilnih spojeva nema u dostupnoj literaturi. Podaci o razgradnji fenilkositrovih spojeva u morskom okolišu također su oskudni, a svi su temeljeni na procjeni brzine razgradnje na osnovu promjene njihove koncentracije s dubinom sedimenta (Yi i sur., 2012).

2.2.3.1. Razgradnja organokositrovih spojeva u vodenom stupcu

Razgradnja organokositrovih spojeva u vodenom stupcu odvija se mikrobiološkom aktivnošću te fotolizom kao jedinim značajnijim abiotičkim faktorom razgradnje. Međutim, zbog niske transmisije ultraljubičastog zračenja kroz vodeni stupac, razgradnja fotolizom smatra se značajnom samo u nekoliko površinskih centimetara vodenog stupca (Dubey i Roy, 2003), odnosno do maksimalnih 2 m dubine (Seligman i sur., 1996). Sukladno tome, u mnogim istraživanjima navodi se kako je mikrobiološka razgradnja daleko značajniji mehanizam razgradnje od fotolize (Rüdel, 2003; Dubey i Roy, 2003; Tessier i sur., 2007; Sakultantimetha i sur., 2010; Adelman i sur., 1990). To su svojim istraživanjem potvrdili i Seligman i sur. (1996) koji navode kako vrijeme poluživota ($t_{1/2}$) prilikom mikrobiološke razgradnje TBT-a iznosi 6 dana, dok je fotolitička razgradnja u vodenom okolišu otprilike 15 puta sporija ($t_{1/2}$=3 mjeseca). Sporu razgradnju TBT-a fotolizom dodatno potvrđuju i Duhamel i sur. (1987) koji su također primjetili jednako vrijeme poluživota ($t_{1/2}$=3 mjeseca) uslijed razgradnje fotolizom. Moguće objašnjenje sporije razgradnje fotolizom dali su Mailhot i sur. (1999, 2002) koji smatraju kako je fotolitička razgradnja organokositrovih spojeva donekle ograničena jer jedino UV zračenje valne duljine 295-320 nm može uzrokovati direktnu fotolizu, dok je maksimum apsorpcije UV zračenja Sn-C veze u rasponu 190-250 nm. Sunčeva svjetlost, osim što uzrokuje fotolizu, može pozitivno djelovati na mikrobiološku razgradnju potičući mikrobiološku aktivnost (Tessier i sur., 2007).

Brzine razgradnje butilkositrovih spojeva u morskoj vodi opisane su vremenima poluživota ($t_{1/2}$) od nekoliko dana do nekoliko tjedana (Dubey i Roy, 2003; Omae, 2003; Tessier i sur., 2007; Rodriguez-Gonzalez i sur., 2013), a u samo nekolicini istraživanja navodi se kako razgradnja može potrajati i do par mjeseci (Hoch, 2001; Adelman i sur., 1990). Brzina razgradnje ovisi o prisutnoj mikrobiološkoj populaciji i parametrima koji utječu na

mikrobiološku aktivnost (prisutnost svjetla i kisika, temperatura okoliša i sl.) te o biodostupnosti spoja. Smatra se kako je razgradnja sporija pri nižim temperaturama zbog slabije aktivnosti mikroorganizama (Sakultantimetha i sur., 2010, Rodriguez-Gonzalez i sur., 2013) te neki autori navode slabiju razgradnju organokositrovih spojeva tijekom zime uslijed nižih temperatura te slabijeg Sunčevog zračenja (Maguire i sur., 1986; Seligman i sur., 1996; Langston i sur., 1987).

Podataka o razgradnji fenilkositrovih spojeva u vodenom okolišu ima vrlo malo. Smatra se kako se je to sporiji proces nego razgradnja butilkostrovih spojeva, pri čemu fotoliza ima značajniju ulogu od mikrobiološke razgradnje (Yi i sur., 2012). Harino i sur. (1997) u svom istraživanju zamijećuju tek 15 % razgrađenog TPhT-a u 60 dana.

2.2.3.2. Razgradnja organokositrovih spojeva u sedimentu

Razgradnja organokositrovih spojeva u sedimentu značajno je sporija nego u vodenom stupcu (Tessier i sur., 2007). Posljedica je to: (i) stabilizacije spojeva adsorpcijom na čestice sedimenta čime oni postaju slabije dostupni mikroorganizmima koji vrše razgradnju; (ii) odsutnosti sunčeve svjetlosti koja omogućuje dodatnu razgradnju fotolizom; te (iii) pretežno anoksičnih uvjeta koji vladaju u sedimentu, a pri kojima je slabija mikrobiološka aktivnost (Hamer i Karius, 2005). Razgradnja organokositrovih spojeva u sedimentu odvija se brzinom koja se opisuje vremenima poluživota ($t_{1/2}$) od jedne do deset godina (Sarradin i sur., 1995; Omae, 2003; Almeida i sur., 2004), dok u dubokim anoksičnim sedimentima ono može iznositi i 20 godina (Dowson i sur., 1993b), pa sve do procijenjenih 87 godina u dubokim i hladnim sedimentima (Viglino i sur., 2004). Mnogi autori smatraju kako se razgradnja u sedimentu odvija isključivo biotički te zanemaruju sve mehanizme abiotičke razgradnje, pa i fotolizu kojom bi se razgradnja mogla odvijati na samoj površini sedimenta (Dowson i sur., 1996; Dubey i Roy, 2003; Tessier i sur., 2007; Sakultantimetha i sur., 2010). Ipak, u nekolicini istraživanja navodi se da u površinskim sedimentima, u područjima plitkih voda, i razgradnja TBT-a fotolizom ima veći značaj (Stang i sur., 1992; Rodriguez-Gonzalez i sur., 2013).

Većina istraživanja razgradnje TBT-a u sedimentu uglavnom je provedena laboratorijskim eksperimentima u kojima su se nastojali simulirati uvjeti prirodnog okoliša, u većem (eng. *macrocosmos*) (Adelman i sur., 1990; Seligman i sur., 1996) ili manjem mjerilu (eng. *microcosmos*) (Landmeyer i sur., 2004; Tessier i sur. 2007; Ma i sur., 2000) te razna druga laboratorijska istraživanja u kojima nikada u potpunosti nisu mogli biti oponašani

složeni uvjeti okoliša (Mailhot i sur., 1999; Sakultantimetha i sur., 2010; Brosillon i sur., 2014). Istraživanja procesa razgradnje *in situ* uglavnom su temeljena na procjeni i modeliranju kinetike razgradnje na osnovi promjene koncentracije s dubinom (Dowson, 1993; Sarradin i sur., 1995; Almeida i sur., 2004; Scrimshaw i sur., 2005). Međutim, taj pristup istaživanju ima nekoliko nedostataka s obzirom da zahtijeva informaciju o brzini sedimentacije, pretpostavlja kontinuiran unos te zanemaruje miješanje sedimenta uslijed bioturbacije. Dodatni nedostatak je nemogućnost utvrđivanja točnog mehanizam razgradnje jednog organokositrovog spoja u drugi. Zbog navedenih različitih eksperimentalnih pristupa, kao i različitih uvjeta pri kojima su istraživanja provođena, često se navode proturječni zaključci o mehanizmima i kinetici razgradnje butilkositrovih spojeva.

Mnogi autori smatraju kako se razgradnja butilkositrovih spojeva odvija postepenim gubitkom po jedne organske grupe vezane na kositrov atom, pri čemu nastaju manje toksični i manje alkilirani razgradni produkti; dibutilkositar (DBT), monobutilkositar (MBT) i anorganski kositar (Sarradin i sur., 1995; Dubey i Roy, 2003), iako postoji tek nekoliko istraživanja kojima se to i eksperimentalno pokazuje (Rodriguez-Gonzalez i sur., 2007; Adelman i sur., 1990). Međutim, neki autori smatraju kako je moguća direktna razgradnja TBT-a do MBT-a ili čak do anorganskog Sn (Adelman i sur., 1990; Seligman i sur, 1996). Nadalje, poznato je kako je mikrobiološka razgradnja u oksičnim uvjetima mnogo djelotvornija nego u suboksičnim i/ili anoksičnim uvjetima (Hamer i Karius, 2005; German Rodriguez i sur., 2010; Sakultantimetha i sur., 2010; Filipkowska i sur., 2014). Posljedica je to nemogućnosti anaerobnih bakterija da metaboliziraju široki raspon supstrata, posebice složenije organske molekule, a na koje može biti vezan TBT (Burdige, 2006). Neki autori čak smatraju kako se TBT u anoksičnim uvjetima ne razgrađuje, dok drugi eksperimentalno potvrđuju kako njegova razgradnja u suboksičnim uvjetima nije zanemariva (Bridou i sur., 2014; Pougnet i sur., 2014). Bridou i sur. (2014) u svom radu uspoređivali su razgradnju TBT-a pomoću 24 različite vrste mikroorganizama u oksičnim, suboksičnim i anoksičnim uvjetima. Zaključili su da razgradnju TBT-a uglavnom provode aerobne i fakultativno anaerobne vrste u oksičnim i suboksičnim nitrat-reducirajućim uvjetima, dok istraživani mikroorganizmi nisu provodili razgradnju u željezo-mangan reducirajućim i sulfat-reducirajućim uvjetima. Iako su autori eksperimentom potvrdili kako bakterije uspješnije razgrađuju TBT u oksičnim uvjetima, bakterija *Pseudomonas stutzeri* je u anoksičnim uvjetima pokazala veću sposobnost razgradnje TBT-a od mnogih bakterija u prisutnosti kisika.

Podaci o razgradnji fenilkositrovih spojeva u sedimentu slabo su dostupni. Međutim, smatra se da bi njihova razgradnja mogla biti sporija od razgradnje butilnih spojeva, a kao moguće objašnjenje neki autori navode jaču adsorpciju fenilnih spojeva na sediment, odnosno organsku tvar u njemu (Yi i sur., 2012). Također, smatra se kako je razgradnja fenilnih spojeva fotolitičkim putem značajnija od mikrobiološke razgradnje, što dodatno pojašnjava njihovu sporiju razgradnju u sedimentu (Mailhot i sur., 1999; Yi i sur., 2012). Prema Mailhot i sur. (1999) TPhT se u sedimentu razgrađuje do desetak godina.

Utjecaj karakteristika sedimenta na stabilnost organokositrovih spojeva

Poznato je kako karakteristike sedimenta, poput sadržaja organske tvari i veličine čestica, utječu na adsorpciju organokositrovih spojeva na sediment. Međutim, još uvijek je nerazjašnjena njihova uloga u stabilnosti tih spojeva u sedimentu, odnosno njihov utjecaj na proces razgradnje. Mnoga istraživanja pokazala su kako trisupstituirani organokositrovi spojevi adsorbiraju uglavnom na organsku tvar te se smatra kako je upravo njezina količina u sedimentu najvažniji čimbenik koji određuje količinu adsorbiranog TBT-a (Berg i sur., 2001; Burton i sur., 2004; Hoch i Schwesig, 2004). Sukladno tome, u mnogim istraživanjima navodi se pozitivna korelacija između koncentracije TBT-a i količine organske tvari (Bhosle i sur., 2006; Buggy i sur., 2006; Filipkowska i sur., 2011), dok je korelacija s DBT-om i MBT-om, kao manje hidrofobnim spojevima, rijetko spominjana u literaturi. Također, smatra se da se organokositrovi spojevi, posebice TBT, preferirano vežu na sitnije čestice u sedimentu (Berg i sur., 2001; Burton i sur., 2004; Hoch i Schwesig, 2004), dok se za površinske karakteristike sedimenta, poput kapaciteta kationske izmjene (CEC, eng. *cation exchange capacity*) i specifične površine (SSA, eng. *specific surface area*), općenito smatra da nemaju utjecaja na adsorpciju organokositrovih spojeva (Hoch i sur., 2002; Hoch i Schwesig, 2004). Ipak, neka istraživanja provedena u laboratoriju pokazuju kako čestice s većom SSA vežu više TBT-a (Hoch i sur., 2002), ali nedostaju istraživanja kojim se to potvrđuje na realnim okolišnim uzorcima. Određenu ulogu u adsorpciji organokositrovih spojeva ima i mineralna faza sedimenta te se smatra kako će sediment bogat mineralima glina te željeznim i manganskim oksihidroksidima vezati više organokositrovih spojeva (Hoch i Schwesig, 2004; Burton i sur., 2004). Prema Hoch i Schwesig (2004) TBT se na minerale glina veže isključivo na njihove rubove, s obzirom da zbog svoje veličine ne može prodrijeti u unutrašnje međuslojeve minerala.

Na temelju saznanja dobivenih pregledom dostupne znanstvene literature može se zaključiti kako složen mehanizam razgradnje organokositrovih spojeva u sedimentu još uvijek nije u potpunosti razjašnjen, dok se o razgradnji u anoksičnim uvjetima vrlo malo zna i rijetko je eksperimentalno istraživana. Također, nedovoljno je istražena uloga karakteristika sedimenta na stabilnost i razgradnju organokositrovih spojeva. Nadalje, razgradnja organokositrovih spojeva u pornoj vodi do sada nije bila istraživana premda se smatra kako su jedino oni spojevi koji su prisutni u pornoj vodi biodostupni te time podložni biorazgradnji (Burdige, 2006b; Diez i sur., 2006). Svi organokositrovi spojevi unešeni u morski okoliš naposljetku se razgrade do anorganskog kositra. Unatoč tome, procjena globalnog zagađenja morskog okoliša anorganskim kositrom, kao posljedicom unosa TBT-a i TPhT-a putem protuobraštajnih boja, rijetko se nalazi u znanstvenim radovima. Postoji tek nekolicina njih u kojima se istovremeno istražuje stupanj onečišćenja okoliša organskim i ukupnim kositrom (Pougnet i sur., 2004; Babu Rajendran i sur., 2001).

Određivanje mehanizma i kinetike razgradnje organokositrevih spojeva **in situ** *primjenom izotopnih obilježivača*

U novije vrijeme razvijena je pouzdana i precizna eksperimentalna metoda koja omogućava određivanje cjelokupnog mehanizma i kinetike razgradnje, a koja je temeljena na primjeni specifičnih organokositrovih spojeva obogaćenih različitim izotopima kositra. Naime, prilikom razgradnje organokositrovih spojeva, nastajanje pojedinog spoja odvija se istovremeno s njegovom razgradnjom u niže supsituirani produkt te je bez primjene izotopnih obilježivača nemoguće razdvojiti ta dva procesa. Dodatna prednost spomenute metode spram ostalih eksperimentalnih metoda kojima su se proučavali procesi razgradnje je u tome što se pokusi provode *in situ* bez značajnog narušavanja prirodnih uvjeta (Rodriguez-Gonzalez i sur., 2007). Metoda je razvijena 2007. godine i do sada je korištena za istraživanje mehanizma razgradnje butilnih spojeva u morskoj vodi i oksičnom sedimentu (Rodriguez-Gonzalez i sur., 2013) te u procjednim vodama s odlagališta otpada (Peeters i sur., 2014).

3. Područje istraživanja

3. Područje istraživanja

Područje istraživanja ovog rada odnosi se na obalni pojas istočnog dijela Jadranskog mora. Jadran je malo i relativno plitko more (73,9 % površine odnosi se na dubine do 200 m), a njegov ukupni obujam iznosi 350 000 km^2. Pruža se u obliku velikog zaljeva od Maranske lagune na sjeverozapadu do Otrantskih vrata na jugoistoku. Hrvatski Jadran zauzima prostor obalnog mora od ušća rijeke Dragonje na sjeverozapadu do Oštrog rta na jugoistoku, s prekidom od 21,2 km dužine obale kod Neuma. Zračna udaljenost između krajnjih točaka iznosi 526 km. Ukupna dužina obale iznosi 5835,3 km, pri čemu se 1777,3 km odnosi na kopnenu obalu, a 4058 km na otoke. Koeficijent razvedenosti iznosi 11,10 što našu obalu čini izrazito razvedenom, s mnogo otoka, otočića, zaljeva i kanala. Iako se podaci o točnom broju otoka često razlikuju, prema podacima Međunarodne hidrografske organizacije (IHO, eng. *International Hydrographic Organization*) u hrvatskom Jadranu se nalazi 1246 otoka, otočića i hridi, od kojih je 67 naseljeno (Duplančić-Leder i sur., 2000).

Jadran se smatra toplim morem u kojem je, i u najdubljim slojevima, godišnja prosječna temperatura viša od 10 ºC. Prosječne godišnje temperature u površinskom sloju kreću se između 18 ºC i 25 ºC, pri čemu su zimi srednji i južni dio Jadrana topliji od sjevernog dijela. Ljeti su temperature ujednačenije, ali su nešto više na sjevernom nego na južnom dijelu (Gačić i sur., 2001). Prosječna vrijednost saliniteta iznosi 38,4-38,9, pri čemu više varira na sjeveru i u obalnim područjima (Gačić i sur., 2001).

Uz hrvatsku obalu teče relativno topla i slana istočna jadranska struja (EAC, eng. *Eastern Adriatic Current*), koja u istočnu stranu Jadrana ulazi iz Jonskog mora. Prevladavajući smjer strujanja je sjeverozapadni, međutim, uslijed razvedenosti obale cirkulacija vodene mase je iznimno složena, pri čemu gotovo svaki kanal i zaljev imaju svojstvenu cirkulaciju (Orlić, 2001). Jadransko more je mikrotidalno područje sa srednjim dnevnim amplitudama morskih mijena od 22 cm do 47 cm (Pikelj, 2010).

Geomorfološka struktura obale Jadranskog mora, odnosno današnji odnosi mora i kopna, nastali su izdizanjem morske razine u holocenu. Prvotni krški reljef je potopljen i uz obalu su se pojavili brojni otoci, otočići i hridi (Surić i sur., 2005). Uz istočnu obalu Jadrana dominiraju miješani karbonatno-siliciklastični sedimenti, uglavnom pijesci. Karbonatna komponenta uglavnom se sastoji od biogenih čestica i prevladava u krupnozrnatoj frakciji, dok je siliciklastična komponenta zastupljena uglavnom u sitnozrnatoj frakciji i terigenog je porijekla, a nastala je uglavnom trošenjem naslaga fliša (Pikelj, 2010).

Uže područje istraživanja – priobalno područje hrvatskog Jadrana

Uže područje istraživanja odnosi se na uži obalni pojas hrvatskog dijela Jadrana, koje obuhvaća područje do 500 m udaljenosti od obale i prosječne je dubine od 5 do 100 m. S obzirom da je hrvatska obala većim dijelom naseljeno područje, a ujedno je i turistička destinacija, promatrano područje pod velikim je antropogenim utjecajem.

Prema Statističkom ljetopisu Hrvatske (2000) na hrvatskoj obali nalazi se ukupno 41 grad te 79 općina, odnosno 60 mjesta s više od 2000 stanovnika. Prema priopćenju Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske za 2013. godinu na hrvatskoj obali nalazi se 106 luka nautičkog turizma; 67 marina (od toga 14 suhih marina) i 39 ostalih luka nautičkog turizma (26 sidrišta i 13 privezišta). Razvoj luka nautičkog turizma može se podijeliti u 3 faze: (i) razdoblje do 1984. godine za koje su karakteristične pojedinačne razvojne inicijative na malom broju lokacija; (ii) razdoblje planskog razvoja luka nautičkog turizma koje počinje nakon 1984. godine izgradnjom ACI (eng. *Adriatic Croatia International*) marina i ostalih turističkih luka; te (iii) razdoblje nakon 1993. godine kada dolazi do pretvorbe i privatizacije marina (Dulčić, 2002). Vremenski period od 1995. do 2010. godine u posljednjoj razvojnoj fazi praćen je linearnim rastućim trendom u broju uplovljavanja u luke nautičkog turizma. Prema podacima Ministarstva turizma Republike Hrvatske za 2013. godinu ukupna površina akvatorija luka nautičkog turizma iznosi 3 278 064 m^2, a broj vezova jednak je 16 940. Korištenje stalnih vezova kroz godinu ne varira značajno (do svega 5 %), dok je u 2013. godini broj plovila u tranzitu iznosio 182 921, a njihov promet značajno ovisi o godišnjem dobu. Najveći broj uplovljavanja u luke zabilježen je u kolovozu (gotovo 30 % godišnjeg prometa), a najmanji u siječnju (<1 % godišnjeg prometa). Također, na hrvatskoj obali nalazi se 5 većih brodogradilišta, Uljanik (Pula), 3. maj (Rijeka), Viktor Lenac (Rijeka), Brodosplit (Split) i Brodotrogir (Trogir) te više manjih brodogradilišta.

Prema službenim podacima Ministarstva turizma Republike Hrvatske, a koji su temeljeni na podacima Hrvatskog zavoda za statistiku za 2009., 2010., 2011., 2012. i 2013. godinu, Hrvatsku godišnje posjeti između 10 604 000 i 12 430 000 turista, pri čemu se 84-86 % odnosi na priobalni turizam. Prema podacima iz 2009. godine marine posjeti otprilike 6 % od ukupnih turista koji posjete obalu.

Iz navedenih podataka proizlazi kako je hrvatska obala Jadrana naseljeno područje s razvijenim nautičkim turizmom i intenzivnim priobalnim prometom te postoji velika vjerojatnost njezina zagađenja organokositrovim spojevima putem protuobraštajnih boja s brodova.

4. Materijali i metode

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Terenski rad

Za potrebe izrade ove doktorske disertacije provedena su tri terenska istraživanja prilikom kojih su prikupljeni uzorci sedimenta, morske vode i dagnje *Mytilus galloprovincialis* na ukupno 72 lokacije duž cijele obale Jadranskog mora. Uzorkovanje je provedeno tijekom rujna 2009., 2010. i 2011. godine. Uzorci dagnji, vode i sedimenta dodatno su prikupljeni tijekom ožujka 2010., 2011. i 2013. godine u sklopu projekta Jadran, a za potrebe monitoringa Agencije za zaštitu okoliša. Tom prilikom, uzorci sa srednjeg i južnog Jadrana prikupljeni su od strane Instituta za oceanografiju i ribarstvo u Splitu, dok su sa sjevernog Jadrana prikupljeni od strane Centra za istraživanje mora u Rovinju.

Za lokacije uzorkovanja odabrana su mjesta na obali koja su u manjoj ili većoj mjeri izložena morskom prometu. S obzirom da se najznačajniji unos organokositrovih spojeva u morski okoliš odvija putem protuobraštajnih boja, pretpostavljeno je da će zagađenje određenog područja ovisiti ponajprije o intenzitetu morskog prometa koji se na njemu odvija. Kako bi se potvrdilo navedeno, te procijenio utjecaj morskog prometa na razinu zagađenja, lokacije uzorkovanja podijeljene su s obzirom na njihovu namjenu i učestalost morskog prometa u 4 grupe:

(i) marine (**M**) - područja intenzivnog brodskog prometa vezanog uglavnom uz nautički turizam;

(ii) luke (**L**) - javne gradske ili pretovarne luke i brodogradilišta (**B**);

(iii) lučice (**Lč**) - smještene u manjim ili većim mjestima na obali i korištene uglavnom za potrebe lokalnog stanovništva;

(iv) referentne lokacije (**R**) - različita obalna područja koja su smještena na samoj obali ili su udaljenija (do 200 m) od nje te su u većoj ili manjoj mjeri izložena povremenom brodskom prometu. Unatoč tome što su u određenoj mjeri izložene direktnom ili indirektnom morskom prometu, ove lokacije proglašene su referentnima s obzirom na zagađenje organokositrovim spojevima jer to nisu područja zadržavanja i sidrenja brodova. U ovu grupu lokacija također spada nekoliko lokacija koje su značajnije udaljene od obale i nalaze se u području dubljeg mora (100 m) te su time u najmanjoj mjeri izložene morskom prometu (**DM**).

Lokacije uzorkovanja su imenovane na način da je svakoj lokaciji dodijeljena oznaka s obzirom na grupu kojoj lokacija pripada (″M″- marina; ″L″- luka; ″B″ - brodogradilište; ″Lč″- lučica; ″R″- referentna lokacija) zajedno s pripadajućim rednim brojem. Redni broj će u

slučaju marina i lučica biti dodijeljen na osnovu veličine morske luke s obzirom na broj vezova u moru. U slučaju referentnih lokacija on će se odnositi na procjenu intenziteta morskog prometa kojoj je pojedina referentna lokacija izložena pri čemu će broj 1 biti dodijeljen onoj referentnoj lokaciji koja je u najvećoj mjeri izložena morskom prometu.

Uzorci se prikupljeni u ukupno 19 marina, 6 većih javnih ili pretovarnih luka, 2 brodogradilišta, 19 lučica te na 25 referentnih lokacija, od kojih su 4 smještene u području dubokog mora. U gotovo svim marinama (osim u marinama M18 i M14), u nekim lučicama (Lč3 i Lč5), te u brodogradilištu B2 i na referentnoj lokaciji R20 uzorci morske vode, dagnji i sedimenata su prikupljani na više mjesta unutar lokacije kako bi se utvrdila prostorna raspodjela organokositrovih spojeva unutar tih lokacija.

Prostorni raspored lokacija uzorkovanja na istraživanom području prikazan je na Slici 4. U Prilogu 1 navedene su GPS koordinate svih lokacija, dok se uvećani prikazi svake pojedine lokacije nalaze u Prilogu 2. U Tablici 5 prikazana su glavna obilježja lokacija; tip lokacije (M, L, B, Lč, R i DM), broj vezova (za marine i lučice) i površina akvatorija (za marine) te ostali dostupni podaci. Marine su, s obzirom na položaj akvatorija prema kopnenom okružju, svrstane u jedan od 4 tipa (otvorena, poluuvučena, uvučena i potpuno uvučena; prema Luković i Bilić (2007)).

Slika 4. Prostorni raspored lokacija uzorkovanja na istraživanom području s naznačenim tipovima lokacija.

Tablica 5. Lokacije uzorkovanja s pripadajućim glavnim obilježjima (tip lokacije, oznaka lokacije, broj vezova, površina akvatorija, prosječna dubina bazena, tip marine i godina izgradnje).

Lokacija (ime marine)	Tip postaje	Oznaka postaje	Obilježja lokacije				
			broj vezova	tip marine	prosječna dubina bazena (m)	površina akvatorija (m^2)	godina izgradnje
Sukošan (Dalmacija)	marina	M1	1200	poluuvučena	8	227949	1990
Punat (Punat)	marina	M2	800	otvorena	10	116605	1964
Biograd (Kornati)	marina	M3	750	otvorena	4	147130	
Veruda (Tehnomont)	marina	M4	630	potpuno uvučena	4,5	210947	1977
Rogoznica (Frapa)	marina	M5	462	otvorena	8	97546	
Cres (ACI Cres)	marina	M6	450	otvorena	4	88570	
Kaštela (Kaštela)	marina	M7	420	otvorena	5	74580	2005
Primošten (Kremik)	marina	M8	393	potpuno uvučena	8	91537	1983
Rovinj (ACI Rovinj)	marina	M9	386	otvorena	4,5	46680	
Šibenik (Mandalina)	marina	M10	350	otvorena	10	70765	
Split (ACI Split)	marina	M11	350	uvučena	7	35224	1983
Zadar (Tankerkomerc)	marina	M12	300	potpuno uvučena	7	17406	1967
Vodice (ACI Vodice)	marina	M13	290	uvučena	3	58900	
Trogir (ACI Trogir)	marina	M14	286	otvorena	5,5	66660	
Ičići (ACI Opatija)	marina	M15	283	uvučena	4	35935	
Pula (ACI Pula)	marina	M16	200	otvorena	13	24636	1984
Solaris (Solaris)	marina	M17	190	potpuno uvučena	2	271126	
Skradin (ACI Skradin)	marina	M18	153	otvorena	5	41567	
Mali Lošinj (Lošinj)	marina	M19	90	otvorena	5	16052	
Mali Lošinj (Mali Lošinj)	brodogradilište	B1					1875
Pula (Uljanik)	brodogradilište	B2					1856
Šibenik (luka Šibenik)	luka	L1					
Dubrovnik (luka Gruž)	luka	L2					
Ploče (luka Ploče)	luka	L3					
Rijeka (luka Rijeka)	luka	L4					
Zadar (luka Zadar)	luka	L5					
Split (luka Split)	luka	L6					
Rovinj	lučica	Lč1	300				
Cres	lučica	Lč2	250				
Nerezine	lučica	Lč3	200				
Marina	lučica	Lč4	200				
Stobreč	lučica	Lč5	150				
Srima	lučica	Lč6	150				
Bibinje	lučica	Lč7	150				
Borik	lučica	Lč8	150				
Kaštelanski zaljev (Girićić)	lučica	Lč9	100				

Tablica 5. (nastavak)

Lokacija (ime marine)	Tip postaje	Oznaka postaje	Obilježja lokacije	
			broj vezova	
Fažana	lučica	Lč10	100	
Biograd	lučica	Lč11	100	
Split (Matejuška)	lučica	Lč12	100	
Krk (Punat)	lučica	Lč13	50	
Kaštelanski zaljev (Vranjic)	lučica	Lč14	50	
Rijeka Dubrovačka	lučica	Lč15	50	
Drače	lučica	Lč16	25	
Bakar	lučica	Lč17	25	
Mali Lošinj	lučica	Lč18	25	
Brestova	lučica (pristanište)	Lč19	5	
Kaštelanski zaljev (Inavinil)	obala	R1		
Split	ispred luke (200 m od obale)	R2		
Kaštelanski zaljev	sredina zaljeva (500 m od obale)	R3		
Ploče	ispred luke (200 m od obale)	R4		
Zadar (Bajlo)	obala	R5		
Šibenik (ušće Krke)	100 m od obale	R6		
Šibenik (ušće Krke)	500 m od obale	R6a		
Omiš (ušće Cetine)	50 m od obale	R7		
Ičići	obala (izvan marine)	R8		
Malostonski zaljev (Mali Ston)	uzgajalište školjaka	R9		
Sv. Ivan (ušće Neretve)	obala	R10		
Kostrena	obala	R11		
Split (Bačvice)	plaža	R12		
Šibenik (Jadrija)	plaža	R13		
Malostonski zaljev (uvala Bistrina)	uzgajalište školjaka	R14		
Rovinj (Crveni otok)	plaža	R15		
Limski kanal (ulaz)	obala	R16		
Limski kanal (sredina)	obala	R17		
Limski kanal (kraj)	obala	R18		
Kaštelanski zaljev (IOR)	obala	R19		
Šibenik (Martinska)	plaža	R20		
Šibenik (ušće Krke)	uzgajalište školjaka	R21		
Dubrovnik	ispred grada (300 m od obale)	DM1		
Vis (Stončica)	150 m od obale	DM2		
Brački kanal	300 m od obale	DM3		
Pašmanski kanal	300 m od obale	DM4		

U Tablici 6 navedeni su detaljniji podaci o lokaciji uzorkovanja i prikupljenim uzorcima. Navedene su mikrolokacije, vremenski period uzorkovanja, tip sakupljenog uzorka na pojedinoj lokaciji (morska voda, dagnje, sediment), dubina uzorkovanja te opis uzorka (površinska/pridnena voda, dužina sedimentne jezgre, prosječna duljina dagnji).

Uzorkovanje sedimenta

Sedimenti su uzorkovani na ukupno 34 lokacije koje obuhvaćaju 14 marina, 2 brodogradilišta, 3 luke, 2 lučice te 12 referentnih lokacija od kojih su 4 smještene u području dubokog mora. Lokacije na kojima su prikupljani uzorci sedimenata prikazani su u Tablici 6. Prikupljeno je ukupno 29 sedimentnih jezgri i 11 uzoraka površinskih sedimenata. S ciljem određivanja prostorne raspodjele organokositrovih spojeva, na lokacijama M1, M2, M4, M5, M6, M9, M10, M17 i B2, uzorci su prikupljni na nekoliko (2-3) mjesta unutar lokacije. U marinama M1, M2 i M11 jedan poduzorak sedimenta prikupljen je ispod prališta, mjesta u marini koje je namijenjeno za odvijanje raznih aktivnosti vezanih uz održavanje plovila, poput pranja i ličenja.

Sedimentne jezgre uzorkovane su gravitacijskim jezgrilom (UWITEC, Austrija) uz upotrebu PVC cijevi promjera 6 cm i dužine 60 cm. Zbog značajnijeg udjela šljunka i pijeska u sedimentu, na pojedinim lokacijama uzorkovanje sedimentnih jezgri bilo je otežano te one često nisu bile duže od 20 cm. Svi prikupljeni uzorci sedimenata su odmah nakon uzorkovanja zamrznuti na -20 °C.

Uzorkovanje vode

Uzorci morske vode uzorkovani su na ukupno 58 lokacija koje obuhvaćaju 19 marina, 2 brodogradilišta, 6 luka, 17 lučica te 14 referentnih lokacija (Tablica 6). Prikupljeno je ukupno 119 uzoraka morske vode, od kojih su 106 uzoraka odnosi na površinske vode, a 13 uzoraka su pridnene vode. Pritom su u 17 marina, 1 brodogradilištu te u 2 lučice uzorci morske vode prikupljeni na nekoliko mjesta (2-4) unutar lokacije kako bi se odredila prostorna raspodjela organokositrovih spojeva u morskoj vodi na pojedinoj lokaciji.

S ciljem procjenjivanja trenda smanjenja zagađenja morskog okoliša s organokositrovim spojevima, na 24 lokacije uzorci morske vode prikupljani su u isto doba godine dvije godine zaredom (2010. i 2011. godina), dok su na lokaciji Martinska (R20) uzimani kroz tri godine (2009.-2011. godina). Pritom su na većini lokacija uzorci prikupljeni u proljetnom periodu (tijekom 3. i 4. mjeseca), dok su na dvije lokacije uzorci uzimani u rujnu, neposredno nakon ljetne sezone. S ciljem procjene utjecaja povećanog morskog

prometa na zagađenje morskog okoliša organokositrovim spojevima, na lokacijama M16, Lč14 i R7, uzorci morske vode uzeti su u proljetnom i ljetnom periodu iste godine.

Uzorci površinskih voda uzorkovani su tamnom staklenom bocom volumena 0,5 L na dubini od 0,5 m. Uzorci pridnenih voda prikupljeni su Niskinovim crpcem na otprilike 0,5-1 m iznad morskog dna (5 uzoraka), dok je 8 uzoraka pridnenih voda prikupljeno pomoću gravitacijskog jezgrila za vrijeme uzorkovanja sedimentnih jezgri. Svi prikupljeni uzorci morskih voda su do dolaska u laboratorij čuvani u hladnim spremnicima s ledom.

Uzorkovanje dagnji

Uzorkovano je ukupno 99 uzoraka dagnji *M. galloprovincialis* na ukupno 52 lokacije koje obuhvaćaju 18 marina, 2 brodogradilišta, 5 luka, 15 lučica te 13 referentnih lokacija (Tablica 6). Pritom su na pojedinim lokacijama (14 marina, 1 brodogradilište i 1 lučica) dagnje prikupljene na dva ili tri različita mjesta pri čemu dagnje prikupljene na određenom mjestu unutar lokacije predstavljaju pojedinačni poduzorak.

Na ukupno 11 lokacija dagnje su prikupljane u isto doba godine dvije godine zaredom (2009., 2010. i/ili 2011.godina), dok su na 4 lokacije uzorci uzimani u vremenskom periodu od tri godine (2010, 2011 i 2013. godine). Većina tih uzoraka sakupljana je u proljeće (tijekom 3. i 4. mjeseca), dok su na lokaciji M7, M9, M16, Lč4, Lč5 i R20 uzorci uzimani i u rujnu, neposredno nakon ljetne turističke sezone (Tablica 6). S ciljem ispitivanja sezonske raspodjele butilkositrovih spojeva u dagnjama, u marini Mandalina (M10) uzorci su prikupljani tijekom jedne godine u razmaku od 1,5 mjeseca.

Uzorci su sakupljani s obala, molova i brodskih konopa, ovisno o njihovoj dostupnosti. Prikupljeni uzorci su do dolaska u laboratorij čuvani u plastičnim vrećicama u spremniku s ledom. Pojedini uzorak sačinjen je od 30 jedinki približno jednake veličine koje su sakupljene na istom mjestu unutar lokacije.

Fizikalno-kemijski parametri u pornoj vodi

Redoks potencijal i pH određeni su *in situ* u sedimentnim jezgrama sa lokacija M10, M17 i L5. Sedimenti su uzorkovani jezgrilom namijenjenim za određivanje navedenih parametara s bočnim otvorima za umetanje ionsko selektivnih metoda. Korištene su InLab Redox i InLab Solids elektrode (Mettler Toledo, Austrija).

Tablica 6. Lokacije i vremenski period uzorkovanja površinskih i pridnenih voda, površinskih sedimenata i sedimentnih jezgri te dagnji *Mytilus galloprovincialis.*

Lokacija (ime marine)	Oznaka uzorka	Vremenski period uzorkovanja	Dubina uzorko-vanja	Tip uzorka			Opis uzorka		
				sediment	voda	dagnje	dužina jezgre (cm)	uzorak vode	prosječna dužina dagnji (cm)
Sukošan (Dalmacija)	M1-1(D)	9mj 2010	6 m	+	+	+	22	površinska, voda iznad sedimenta	6,3
	M1-2		4 m		+			površinska	
	M1-3		3 m	+	+		10	površinska	
	M1-4		5 m			+			5,4
Punat (Punat)	M2-1(D)	9mj 2011	3 m	+	+	+	32	površinska, voda iznad sedimenta	6,7
	M2-2		35 m	+	+		20	površinska	
	M2-3		11 m		+			površinska	
Biograd (Kornati)	M3-1	9mj 2010	6 m		+			površinska	
	M3-2		4 m	+	+	+	14	površinska	7,4
	M3-3		2 m		+	+		površinska	8,4
Veruda (Tehnomont)	M4-1	9mj 2011	3 m	+	+		0-5	površinska	
	M4-2		4 m	+	+		20	površinska	
	M4-3		3 m	+	+		28	površinska	
	M4-4		3 m		+	+		površinska	7,6
Rogoznica (Frapa)	M5-1*	9mj 2009	5 m	+	+	+	18	površinska, pridnena	6,5
	M5-1**	9mj 2010			+	+		površinska	6,5
	M5-2*	9mj 2009	13 m	+	+	+	0-2	površinska, pridnena	6,1
	M5-3**	9mj 2010	1 m		+	+		površinska	6,5
Cres (ACI Cres)	M6-1	9mj 2011	5 m	+	+		18	površinska	
	M6-2		2 m	+	+		20	površinska	
	M6-3		40 m	+	+	+	0-5	površinska	4,4
	M6-4		55 m		+	+		površinska	7,1
Kaštela (Kaštela)	M7-1	9mj 2010	5 m	+	+	+	14	površinska, voda iznad sedimenta	5,2
	M7-2		6 m		+			površinska	
	M7-3		5 m		+	+		površinska	5,1
Primošten (Kremik)	M8-1	9mj 2010	5 m		+			površinska	
	M8-2		17 m			+			6,1
	M8-3		5 m		+	+		površinska	6,9
Rovinj (ACI Rovinj)	M9-1	9mj 2011	12 m	+	+	+	10	površinska	6,6
	M9-2		12 m	+	+		0-5	površinska	
	M9-3		3 m		+	+		površinska	5,2
	M9-4		3 m		+	+		površinska	7,8
	M9-5	3mj 2013	3 m			+			5,3
Šibenik (Mandalina)	M10-1*	9mj 2009	15 m	+	+	+	20	površinska, pridnena	4,8
	M10-1**	9mj 2010	15 m	+	+		14	površinska	
	M10-2	9mj 2009	18 m	+	+	+	0-5	površinska	4,3
	M10-2	9mj 2010	18 m			+			4,3
	M10-3	9mj 2010			+	+		površinska	6,6
	M10-4	tijekom 2012	7 m			+	za potrebe ispitivanja sezonskih promjena		
Split (ACI Split)	M11-1	9mj 2010	10 m		+	+		površinska	4,0
	M11-2		8 m			+			6,5
	M11-3(D)		4 m	+	+		18	površinska, voda iznad sedimenta	
Zadar (Tankerkomerc)	M12-1	9mj 2010	6 m	+	+		20	površinska, voda iznad sedimenta	
	M12-2		2 m			+			6,3
	M12-3		4 m		+	+		površinska	6,8
Vodice (ACI Vodice)	M13-1	9mj 2009	5 m		+	+		površinska	7,0
	M13-2		2 m		+	+		površinska	5,3
	M13-2a		2 m			+			4,6
	M13-3		4 m		+			površinska	
Trogir (ACI Trogir)	M14	3mj 2010	4 m		+	+		površinska	3,4
Ičići (ACI Opatija)	M15-1	9mj 2011	9 m	+	+	+	10	površinska	5,1
	M15-2		8 m		+	+		površinska	6,5
	M15-3		6 m		+			površinska	

***** uzorak uzorkovan 2009. godine; ****** uzorak uzorkovan 2010. godine; (**D**) – uzorci prikupljeni ispod prališta u marinama

Tablica 6. (nastavak)

Lokacija (ime marine)	Oznaka uzorka	Vremenski period uzorkovanja	Dubina uzorko-vanja	Tip uzorka			Opis uzorka		
				sediment	voda	dagnje	dužina jezgre (cm)	uzorak vode	prosječna dužina dagnji (cm)
Pula (ACI Pula)	M16-1	9mj 2011	6 m	+	+		20	površinska	
	M16-2	9mj 2011	2 m		+	+		površinska	6,1
		3mj 2010			+	+		površinska	5,0
	M16-3	3mj 2011	3 m		+	+		površinska	6,0
		9mj 2011			+	+		površinska	6,4
Solaris (Solaris)	M17-1		2 m	+	+		18	površinska	
	M17-2	9mj 2009	3 m	+			0-5		
	M17-3		1 m			+			3,9
Skradin (ACI Skradin)	M18	9mj 2009	3 m	+	+		0-5	površinska	
Mali Lošinj (Lošinj)	M19-1	9mj 2011	5 m		+	+		površinska	6,2
	M19-2		4 m		+	+		površinska	6,1
Mali Lošinj (Mali Lošinj)	B1	9mj 2011	27 m	+	+	+	24	površinska	5,9
Pula (Uljanik)	B2-1	9mj 2011	17 m	+	+	+	14	površinska	5,2
	B2-2		13 m		+			površinska	
	B2-3		16 m	+	+		14	površinska, voda iznad sedimenta	
	B2-4		3 m			+			5,5
	B2-5		3 m			+			6,1
Šibenik (luka Šibenik)	L1	9mj 2009	12 m	+	+	+	12	površinska, pridnena	4,6
Dubrovnik (luka Gruž)	L2	3mj 2010	2 m		+	+		površinska	3,8
		3mj 2011			+	+		površinska	3,0
Ploče (luka Ploče)	L3	3mj 2010	5 m		+	+		površinska	3,9
		3mj 2011			+	+		površinska	5,1
		3mj 2013				+			4,8
Rijeka (luka Rijeka)	L4	3mj 2010	3 m		+	+		površinska	6,2
		3mj 2011			+	+		površinska	7,2
		3mj 2013				+			6,9
Zadar (luka Zadar)	L5	9mj 2010	14 m	+	+		28	površinska	
			5 m			+			5,4
Split (luka Split)	L6	9mj 2010	20 m	+	+		14	površinska	
Rovinj	Lč1	9mj 2011	3 m		+			površinska	
Cres	Lč2	9mj 2011	2 m		+	+		površinska	4,6
Nerezine	Lč3-1	9mj 2011	2 m		+	+		površinska	5,4
	Lč3-2		10 m		+			površinska	
Marina	Lč4	3mj 2010	3			+			7,6
		9mj 2010			+	+		površinska	5,5
Stobreč	Lč5-1	9mj 2010	1	+	+	+	12	površinska, voda iznad sedimenta	6,4
	Lč5-2	9mj 2010	2		+			površinska	
	Lč5-3	9mj 2010	2		+	+		površinska	5,2
	Lč5-4	3mj 2010	2		+	+		površinska	5,6
		3mj 2011			+	+		površinska	4,5
Srima	Lč6	3mj 2010	3		+			površinska	
		3mj 2011			+	+		površinska	5,1
Bibinje	Lč7	3mj 2010	3		+			površinska	
		3mj 2011			+			površinska	
Borik	Lč8	3mj 2010	3		+	+		površinska	3,8
		3mj 2011			+	+		površinska	4,0
Kaštelanski zaljev (Girićić)	Lč9	3mj 2010				+			5,7
		3mj 2011							
Fažana	Lč10	3mj 2010			+			površinska	
		3mj 2011			+			površinska	
Biograd	Lč11	9mj 2010	2		+			površinska	
Split (Matejuška)	Lč12	9mj 2010	3		+			površinska	
Krk (Punat)	Lč13	9mj 2011	2		+	+		površinska	4,7
Kaštelanski zaljev (Vranjic)	Lč14	3mj 2010	2		+	+		površinska	5,0
		3mj 2011			+	+		površinska	4,3
		3mj 2013				+			4,8

Tablica 6. (nastavak)

Lokacija (ime marine)	Oznaka uzorka	Vremenski period uzorkovanja	Dubina uzorko-vanja	Tip uzorka			Opis uzorka		
				sediment	voda	dagnje	dužina jezgre (cm)	uzorak vode	prosječna dužina dagnji (cm)
Rijeka Dubrovačka	Lč15	3mj 2010	2		+	+		površinska	7,2
		3mj 2011			+			površinska	
Drače	Lč16	3mj 2010				+			7,1
Bakar	Lč17	3mj 2010	3		+	+		površinska	6,6
		3mj 2011			+	+		površinska	5,7
		3mj 2013		+		+	0-5		6,3
Mali Lošinj	Lč18	9mj 2011	2		+	+		površinska	5,1
Brestova	Lč19	3mj 2010	3		+	+		površinska	4,9
		3mj 2011				+			5,8
Kaštelanski zaljev (Inavinil)	R1	3mj 2010	10		+	+		površinska	3,6
		3mj 2011			+	+		površinska	5,7
Split	R2	10mj 2010	38	+			0-5		
Kaštelanski zaljev	R3	10mj 2013	39	+			0-5		
Ploče	R4	10mj 2010	23	+			0-5		
Zadar (Bajlo)	R5	3mj 2010	3		+	+		površinska	3,8
		3mj 2011			+			površinska	
Šibenik (ušće Krke)	R6	9mj 2010	25	+	+		18	površinska, voda iznad sedimenta	
Šibenik (ušće Krke)	R6a	10mj 2013	14	+			0-5		
Omiš (ušće Cetine)	R7	3mj 2010	2		+	+		površinska	4,2
		3mj 2011			+	+		površinska	4,5
Ičići	R8	9mj 2011	1		+	+		površinska	5,1
Malostonski zaljev (Mali Ston)	R9	3mj 2010				+			7,3
Sv. Ivan (ušće Neretve)	R10	3mj 2010	2		+	+		površinska	5,2
		3mj 2011			+	+		površinska	6,0
		3mj 2013		+		+	0-5		5,3
Kostrena	R11	3mj 2010	3		+			površinska	
		3mj 2011			+			površinska	
Split (Bačvice)	R12	3mj 2010	2		+			površinska	
		3mj 2011			+	+		površinska	4,3
Šibenik (Jadrija)	R13	3mj 2010	2		+			površinska	
		3mj 2011	2		+			površinska	
Malostonski zaljev (uvala Bistrina)	R14	3mj 2010	3			+			5,8
Rovinj (Crveni otok)	R15	9mj 2011	2			+			5,9
Limski kanal (ulaz)	R16	3mj 2011	2		+			površinska	
Limski kanal (sredina)	R17	3mj 2010	2		+			površinska	
		3mj 2011			+	+		površinska	4,8
		3mj 2013		+		+	0-5		4,4
Limski kanal (kraj)	R18	3mj 2010	2		+	+		površinska	9,8
		3mj 2011			+			površinska	
Kaštelanski zaljev (IOR)	R19	9mj 2010	2		+			površinska	
Šibenik (Martinska)	R20-1	9mj 2009	35	+	+		14	površinska, pridnena	
	R20-1	9mj 2010	2			+			3,8
	R20-2	3mj 2010			+	+		površinska	6,9
	R20-2	3mj 2011	3		+			površinska	
	R20-2	3mj 2013				+			4,8
Šibenik (ušće Krke)	R21	9mj 2009	25			+			7,3
Dubrovnik	DM1	10mj 2010	105	+			0-5		
Vis (Stončica)	DM2	10mj 2010	102	+			0-5		
Brački kanal	DM3	10mj 2013	54	+			0-5		
Pašmanski kanal	DM4	10mj 2013		+			0-5		

4.2. Laboratorijski rad

4.2.1. Materijali

4.2.1.1. Kemikalije

Za pripremu svih otopina korištena je Milli-Q voda (vodljivost 0,07 μS cm^{-1}).

Standardne otopine svih organokositrovih spojeva pripremljene su odgovarajućim razrijeđivanjem otopine standarda poznate koncentracije u metanolu. Korišteni su sljedeći standardi organokositrovih spojeva:

- monobutilkositrov trikolorid, MBT (95 %, Strem Chemicals, Newburyport, SAD),
- dibutilkositrov dikolorid, DBT (97 %, Strem Chemicals, Newburyport, SAD),
- tributilkositrov kolorid, TBT (96 %, Strem Chemicals, Newburyport, SAD),
- monofenilkositrov triklorid, MPhT (98 %, Strem Chemicals, Newburyport, SAD),
- difenilkositrov diklorid, DPhT (96 %, Strem Chemicals, Newburyport, SAD),
- trifenilkositrov klorid, TPhT (99 %, Strem Chemicals, Newburyport, SAD),
- monooktilkositar triklorid, MOcT (99 %, LGC Promochem, Wesel, Njemačka),
- dioktilkositar diklorid, DOcT (99 %, LGC Promochem, Wesel, Njemačka),
- trioktilkositar klorid, TOcT (>90 %, Fluka, Buchs, Švicarska),
- monometilkositar triklorid, MMT (99 %, LGC Promochem, Wesel, Njemačka),
- dimetilkositar diklorid, DMT (99 %, LGC Promochem, Wesel, Njemačka),
- trimetilkositar klorid, TMT (>90 %, Fluka, Buchs, Švicarska),
- tripropilkositrov klorid, TPrT (98 %, Strem Chemicals, Newburyport, SAD).

Osnovne otopine svih standarda masenih koncentracija 1000 mg(Sn) L^{-1} pripremljene su u metanolu. Tako pripremljene osnovne otopine čuvane su na 4 °C i korištene tijekom jedne godine. Iz tih su otopina razrjeđivanjem u metanolu svaki tjedan pripravljane radne otopine u kojoj su masene koncentracije pojedinačnih spojeva iznosile 10 mg(Sn) L^{-1}. Pripremljene radne otopine čuvane su na 4 °C. Neposredno prije provođenja laboratorijskih analiza pripremane su radne otopine masenih koncentracija 100 ng(Sn) L^{-1} i 10 ng(Sn) L^{-1} razrijeđivanjem radne otopine masene koncentracije 10 mg(Sn) L^{-1} u Milli-Q vodi. Tripropilkositrov klorid (TPrT) korišten je kao interni standard.

Acetatni pufer (pH=4,8-5) koncentracije 0,4 mol L^{-1} pripremljen je otapanjem bezvodnog natrijevog acetata (Kemika, Zagreb, Hrvatska) u Milli-Q vodi i dodatkom octene kiseline (>99 %, J.T. Baker, Njemačka; >98 %, Sigma Aldrich Poole, Dorset, Engleska).

Za ekstrakciju organokositrovih spojeva iz prirodne martice korištena je octena kiselina (>99 %, J.T. Baker, Njemačka; >98 %, Sigma Aldrich Poole, Dorset, Engleska), klorovodična kiselina (36 %, *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska), metanol (Merck, Njemačka), heksan (Merck, Njemačka) i izooktan (Sigma Aldrich, Poole, Dorset, Engleska).

Za podešavanje pH prilikom ekstrakcije organokositrovih spojeva iz prirodne martice korištena je otopina amonijaka, NH_3 (25 %, Gram-mol, Zagreb, Hrvatska).

Za derivatizaciju ekstrahiranih organokositrovih spojeva korištena je 1 %-tna otopina natrij tertraetilborata (Sigma Aldrich, Steinheim, Njemačka; Strem Chemicals, Newburyport, MA, SAD). Otopina je pripremana dnevno ili je pripremljena čuvana na -18 °C.

Standardne otopine, na temelju kojih su određene koncentracije kositra i ostalih elemenata u uzorcima sedimenata, pripremljene su odgovarajućim razrijeđivanjem standardne multielementne otopine poznate koncentracije (Analytika, Prag, Češka) od 100 ± 0,2 mg L^{-1}, a koja sadrži sljedeće elemente: Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, Tl, V i Zn uz dodatak pojedinačne standardne otopine Sn (1,000 ± 0,002 g L^{-1}, Analytika, Prag, Češka). Masena kalibracija instrumenta (HR ICP-MS) izvršena je multielementnom otopinom koja sadrži sljedeće elemente: B, Ba, Co, Fe, Ga, In, K, Li, Lu, Na, Rh, Sc, Tl, U i Y. Sve otopine (standardi i uzorci) stabilizirane su dodatkom 2 % (*v/v*) HNO_3 (65 %, *s.p.*, Fluka, Steinheim, Švicarska). Kao interni standard korištena je standardna otopina In (1,000 ± 0,002 g L^{-1}, Fluka, Steinheim, Švicarska).

Za raščinjavanje uzoraka sedimenata korištene su sljedeće kemikalije: dušična kiselina, HNO_3 (65 %, *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska), klorovodična kiselina, HCl (36,5 %, *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska), fluorovodična kiselina, HF (48 %, *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska) i borna kiselina, H_3BO_3 (*p.a.*, Fluka, Steinheim, Švicarska).

Za otapanje karbonata u uzorcima sedimenata prilikom određivanja ukupnog organskog ugljika korištena je klorovodična kiselina, HCl (36,5 %, *p.a.*, Kemika, Hrvatska).

Prilikom određivanja koncentracije butilkositrovih spojeva u prirodnim pornim vodama korištena je standardna otopina smjese butilkositrovih spojeva obogaćih izotopom kositra ^{119}Sn (82,4 %-tna otopina smjese ^{119}MBT, ^{119}DBT, ^{119}TBT; 1 mL otopine u smjesi octena kiselina/metanol (3:1); ISC-Science, Oveido, Španjolska).

Prilikom ispitivanja mehanizma i kinetike razgradnje organokositrovih spojeva korištene su otopine TBT-a, DBT-a i TPhT-a obogaćene izotopima kositra ^{117}Sn, ^{118}Sn i ^{116}Sn (^{117}TBT, ^{118}DBT i $^{116}TPhT$). Osnovne otopine bile su sljedećih koncentracija: 20 mg(^{117}Sn)L^{-1} za ^{117}TBT, 100 mg(^{118}Sn) L^{-1} za ^{118}DBT te 600 mg(^{116}Sn) L^{-1} za $^{116}TPhT$. Otopine

organokositrovih spojeva obogaćenih izotopima ustupio je Laboratorij za bioanorgansku analitičku i anorgansku kemiju (LCABIE, Sveučilište u Pau, Francuska).

4.2.1.2. Certificirani referentni materijali

U svrhu razrade metode, odnosno kontrole mjerenja, korišteni su sljedeći certificirani referentni materijali:

- CE 477 (ERM, European Commission, Geel, Belgija) za butilkositrove spojeve u dagnjama,
- PACS-2 (National Research Council of Canada, Kanada) za butilkositrove spojeve u sedimentu,
- BCR 462 (European Commission, Geel, Belgija) za tributilkositar i dibutilkositar u obalnim sedimentima;
- NCS DC 75301 (Offshore Marine sediment, China National Analysis Center for Iron and Steel, Peking, Kina) za metale u sedimentu.

4.2.2. Instrumenti

4.2.2.1. Terenska oprema

Od terenske opreme korišteno je gravitacijsko jezgrilo (UWITEC, Austrija) za uzorkovanje sedimentnih jezgri, uređaj za globalno pozicioniranje (GPS Magellan eXplorist 600 (MiTAC Digital Corporation, Santa Clara, California, SAD) i Eh/pH metar (Mettler Toledo MP 120, Schwerzenbach, Švicarska) za određivanje fizikalno-kemijskih karakteristika u pornoj vodi.

4.2.2.2. Laboratorijska oprema

Organokositrovi spojevi u uzorcima sedimenata i dagnji određivani su na plinskom kromatografu (GC, eng. *Gas chromatograph*, Varian CP-3800) s pulsno-plamenim fotometrijskim detektorom (PFPD, eng. *Pulsed flame photometric detector*, Varian).

Organokositrovi spojevi u morskoj vodi određivani su na plinskom kromatografu (GC, Agilent 6890) vezanom s masenim spektrometrom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP MS, eng. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Agilent 7500ce) u Institutu Jožef Stefan u Ljubljani, Slovenija.

Za analizu kositra i ostalih elemenata u uzorcima sedimenata korišten je maseni spektrometar visokog razlučivanja uz induktivno spregnutu plazmu (HR-ICP MS, Element 2, Thermo, Njemačka).

Za analizu organokositrovih spojeva obogaćenih izotopima u inkubiranim uzorcima sedimenata i porne vode korišten je plinski kromatograf (GC, Thermo, Trace GCUltra, SAD) vezan s masenim spektrometrom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP MS, XSeries2, Thermo, SAD) u Sveučilištu u Pau, Francuska.

Za potrebe granulometrijske analize sedimenata korišten je laserski granulometar LS 13320 (Beckman-Coulter, SAD).

Za analize ukupnog organskog ugljika korišten je analizatoru ugljika (TOC-VCPH carbon analyser, Shimadzu, Japan).

Za potrebe raščinjavanja uzoraka sedimenata korišten je zatvoreni mikrovalni sustav Multiwave 3000 (Anton Paar, Austrija) s rotorom 48MF50.

Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz uzoraka sedimenata i dagnji provedena je u ultrazvučnoj kupelji (Ultrasonic homogenizer 4710 series, Cole-Parmer, SAD).

Ekstrakcija organokositrovih spojeva obogaćenih specifičnim izotopima iz uzoraka inkubiranih sedimenata provedena je primjenom otvorenog mikrovalnog sustava Prolabo A301 (Fontenay-sous-Bois, Francuska).

Za potrebe izdvajanja pornih voda te centrifugiranja ekstrakata korištena je laboratorijska centrifuga Sigma 3-16 (Fisher Bioblock Scientific, Francuska) s rotorom brzine do 4200 okr min^{-1}.

Miješanje pripravaka prilikom provođenja derivatizacije i ekstrakcije organokositrovih spojeva iz prirodne matrice provedeno je upotrebom mehaničke tresilice KS-15 (Edmund Bühler, Njemačka).

Liofiliziranje uzoraka sedimenata i dagnji provedeno je na liofilizatoru FreeZone 2,5 (Labconco, SAD).

Usitnjavanje i homogeniziranje uzoraka sedimenata provedeno je u kugličnom mlinu (Pulverisette 7, Fritsch, Njemačka).

4.2.3. Metode

4.2.3.1. Priprema uzoraka

Površinske i pridnene vode

Uzorci površinskih voda neposredno nakon uzorkovanja zakiseljeni su dušičnom kiselinom, HNO_3 (65 %, *v/v*), na pH 2. Svi su uzorci do daljnjih analiza čuvani u hladnjaku na 4 °C u mraku.

Dagnje

Isti dan kad su uzorkovane, dagnje su očišćene na način da im je uklonjena ljuštura, a sačuvano mekano tkivo. Prije odstranjivanja ljušture, zabilježena je duljina svake jedinke. Cjelokupno mekano tkivo svih 30 jedinki, koje predstavljaju pojedinačni uzorak, je usitnjeno i homogenizirano te zamrznuto na -20 °C. Zamrznuti uzorci su sušeni liofiliziranjem te čuvani na -20 °C u mraku do daljnje analize.

Sedimenti

Smrznute sedimentne jezgre rezane su na poduzorke debljine 2 cm. Uzorci sedimenata sušeni su liofiliziranjem ili na zraku. Daljnji tijek njihove obrade ovisio je o njihovoj konačnoj namjeni te je većina uzoraka usitnjena u fini prah pomoću kugličnog mlina. Uzorci korišteni za granulometrijske analize nisu usitnjavani. Svi uzorci sedimenata su do daljnjih analiza čuvani na -20 °C u mraku.

4.2.3.2. Analitičke metode za određivanje organokositrovih spojeva u prirodnim uzorcima

4.2.3.2.1. Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz morske vode

Organokositrovi spojevi ekstrahirani su iz 300 mL morske vode. Svakom uzorku dodan je interni standard (TPrT, tripropilkositrov klorid). Kako bi bili pogodni za određivanje plinskom kromatografijom, organokositrove spojeve potrebno je derivatizacijom prevesti u tetrasupstituirani, nepolarni i hlapljivi oblik. Derivatizacija je provedena u 100 mL acetatnog pufera (pH=4,8-5; c=0,4 mol L^{-1}) pomoću 1 %-tne otopine natrijtetraetilborata (1 mL) uz mehaničko miješanje na tresilici kroz 30 minuta pri 400 okr min^{-1}. S ciljem istovremene ekstrakcije derivatiziranih organokositrovih spojeva u organsku fazu, reakcijskoj smjesi je prije početka miješanja dodan 1 mL heksana. pH je po potrebi podešen na 4,5-5 dodatkom

amonijeve lužineotopine amonijaka, NH_3 (25 %, *v/v*). Po završetku ekstrakcije, organska faza s ekstrahiranim organokositrovim spojevima prenesena je pomoću Pasterove pipete u tamne staklene bočice od 2 mL.

4.2.3.2.2. Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz tkiva dagnje

Odvagano je 0,5-1 g liofiliziranog usitnjenog tkiva dagnji te je dodan TPrT (interni standard). Ekstrakcija organokositrovih spojeva je provedena u 10 mL 0,1 mol L^{-1} HCl u metanolu u ultrazvučnoj kupelji kroz 30 minuta. S ciljem odjeljivanja taloga tkiva dagnje od ekstrakta, uzorci su po završetku ekstrakcije centrifugirani 5 minuta pri 4200 okr min^{-1}. Izdvojeni ekstrakt (1 mL) je prenesen u 20 mL acetatnog pufera (pH=4,8-5; c=0,4 mol L^{-1}) te je dodana 1 %-tna otopina natrij tetraetilborata (1 mL) i heksan (1 mL). pH je po potrebi podešen na 4,5-5 dodatkom otopine amonijaka, NH_3 (25 %, *v/v*). Istovremena derivatizacija i ekstrakcija organokositrovih spojeva u organsku fazu (heksan) provedena je mehaničkim mješanjem na tresilici pri 400 okr min^{-1} kroz 30 minuta. Po završetku ekstrakcije, organska faza s ekstrahiranim organokositrovim spojevima prenesena je pomoću Pasterove pipete u tamne staklene bočice od 2 mL.

4.2.3.2.3. Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz sedimenta

Odvagano je 0,2-2 g usitnjenog sedimenta te je dodan TPrT (interni standard). Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz prirodne matrice je provedena u 10-20 mL octene kiseline, CH_3COOH (>98,0 %, *v/v*) u ultrazvučnoj kupelji u vremenskom intervalu od 30 minuta. Po završetku ekstrakcije uzorci su centrifugirani 5 min pri 4200 okr min^{-1} kako bi se odijelio talog sedimenta od ekstrakta. U daljnjem analitičkom postupku (derivatizacija i ekstrakcija u organsku fazu) korišteno je 0,2-1 mL ekstrakta. Izdvojeni ekstrakt je prenesen u 20 mL acetatnog pufera (pH=4,8-5; c=0,4 mol L^{-1}) te je dodana 1 %-tna otopina natrij tetraetilborata (1 mL) i heksan (1 mL). pH je po potrebi podešen na 4,5-5 dodatkom otopine amonijaka, NH_3 (25 %, *v/v*). Istovremena derivatizacija i ekstrakcija organokositrovih spojeva u organsku fazu provedena je na isti način kako je to opisano za ekstrakciju organokositrovih spojeva iz tkiva dagnje u prethodnom poglavlju (4.2.3.2.2.). Po završetku ekstrakcije, organska faza s ekstrahiranim organokositrovim spojevima prenesena je pomoću Pasterove pipete u tamne staklene bočice od 2 mL.

4.2.3.2.4. Analiza organokositrovih spojeva plinskom kromatografijom (GC-PFPD i GC-ICPMS)

Za određivanje koncentracija organokositrovih spojeva u uzorcima morske vode, dagnji i sedimenata primijenjena je tehnika plinske kromatografije. Određivano je 12 organokositrovih spojeva: tributilkositar (TBT), dibutilkositar (DBT), monobutilkositar (MBT), trifenilkositar (TPhT), difenilkositar (DPhT), monofenilkositar (MPhT), trimetilkositar (TMT), dimetilkositar (DMT), monometilkositar (MMT), trioktilkositar (TOcT), dioktilkositar (DOcT) i monooktilkositar (MOcT).

Organokositrovi spojevi ekstrahirani iz uzoraka sedimenata i tkiva dagnji određeni su na plinskom kromatografu (GC) s pulsno-plamenim fotometrijskim detektorom (PFPD). Za razdvajanje spojeva korištena je kapilarna kolona CP-Sil 5 CB (30 m x 0,32 mm i.d., 100 % dimetil polisiloksan). Kao plin nosioc korišten je helij, a njegov protok iznosio je 2,0 mL min^{-1}. Temperatura injektora iznosila je 275 °C. Zagrijavanje kolone odvijalo se prema sljedećem temperaturnom programu: početna temperatura postavljena je na 50 °C nakon čega je slijedilo zagrijavanje brzinom od 5 °C min^{-1} do 80 °C te brzinom od 10 °C min^{-1} do 200 °C i brzinom od 35 °C min^{-1} do 270 °C. Na najvišoj temperaturi kolona je zadržana 5 minuta. Temperatura detektora iznosila je 350 °C, a protoci plinova (zraka i vodika) kroz detektor bili su od 26 mL min^{-1} do 29 mL min^{-1}. Korišteni su optički filteri OG590 (propušta valne duljine od 610 nm) i BG12 (propušta valne duljine od 390 nm do 540 nm). U uređaj je injektirano 2 μL uzorka.

Organokositrovi spojevi ekstrahirani iz uzoraka morske vode određeni su na plinskom kromatografu (GC) vezanim s masenim spektrometrom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP MS) u Zavodu za znanosti o okolišu, Instituta Jožef Stefan u Ljubljani. Razdvajanje spojeva je provedeno na kapilarnoj kolini DB-5MS (15 m x 0,25 mm i.d., 5 % fenilmetil polisiloksan). Plin nosilac bio je helij, a njegov protok iznosio je 1,0 mL min^{-1}. Temperatura injektora iznosila je 240 °C, a temperatura prijenosne linije bila je 280 °C. Ostali operativni uvjeti u detalje su opisani u radu Vahčič i sur. (2011).

Koncentracija organokositrovih spojeva je određena pomoću kalibracijske metode standardnog dodatka te konstruiranjem odgovarajućeg kalibracijskog pravca. Kontrola kvalitete mjerenja provedena je istovremenim mjerenjem odgovarajućeg certificiranog referentnog materijala, odnosno dodatkom određene i poznate koncentracije standarda.

4.2.3.2.5. Razvoj i validacija analitičkih metoda za određivanje organokositrovih spojeva tehnikom GC-PFPD

S obzirom da se analize organokositrovih spojeva u prirodnim uzorcima nisu ranije provodile u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša, analitičke metode prethodno opisane poglavljima 4.2.3.2.1.-3. bilo je potrebno razviti i validirati kako bi bile prikladne za određivanje organokositrovih spojeva analitičkom tehnikom GC-PFPD. Razvoj metoda temeljio se na analitičkim postupcima opisanim u radovima Milivojevič Nemanič i sur. (2009) i Vahčič i sur. (2011).

Prilikom razvoja i validacije metode za određivanje butilkositrovih spojeva u sedimentima i tkivu dagnje korišteni su odgovarajući certificirani referentni materijali (PACS-2 za sedimente i CE477 za dagnje), dok je u slučaju fenilkositrovih, metilkositrovih i oktilkositrovih spojeva primijenjen postupak koji se temeljio na dodatku određene i poznate koncentracije standarda (1000 ng(Sn) g^{-1}). Isti postupak primijenjen je i prilikom razvoja metode za njihovo određivanje u morskoj vodi, budući da ne postoji odgovorajući certificirani referentni materijal. Tom prilikom u 300 mL uzorka nezagađene morske vode dodani su standardi organokositrovih spojeva pri čemu je njihova konačna koncentracija iznosila 20 ng(Sn) L^{-1}.

U svrhu dokazivanja prikladnosti navedenih metoda (poglavlja 4.2.3.2.1.-4.) primijenjeni su sljedeći parametri validacije:

(i) selektivnost – mogućnost metode da odredi željeni analit u prisustvu drugih komponenti u uzorku. Cilj je postići zadovoljavajuću selektivnost i razlučivost kormatografske kolone prilikom odvajanja smjese standarada organokositrovih spojeva;

(ii) točnost – točnost metode određena je analizom deset uzoraka certificiranih referentnih materijala, odnosno analizom uzoraka u koje je dodana poznata koncentracija standarda (za butilkositrove spojeve u morskoj vodi te fenilkositrove, metilkositrove i oktilkositrove spojeve u dagnjama, sedimentima i morskoj vodi);

(iii) preciznost – preciznost metode određena je kroz ponovljivost mjerenja i ponovljivost pripreme uzoraka. Ponovljivost mjerenja određena je na temelju 3 uzastopna mjerenja dva uzorka, dok je ponovljivost pripreme uzoraka određena pripremom 6 replika istog uzorka;

(iv) granica detekcije – izračunata je kao standardna devijacija (σ) devet uzastopnih mjerenja analita u slijepoj probi pomnožena faktorom 3;

(v) granica određivanja – izračunata je kao standardna devijacija (σ) devet uzastopnih mjerenja analita u slijepoj probi pomnožena faktorom 10.

Točnost i preciznost te granice detekcije i određivanja metode za određivanje organokositrovih spojeva u morskoj vodi tehnikom GC-PFPD prikazani su Tablicom 7, dok su Tablicama 8 i 9 prikazani isti parametri metode za njihovo određivanje u sedimentu odnosno dagnjama.

Tablica 7. Točnost i preciznost te granice detekcije i granice određivanja analitičke metode za određivanje organokositrovih spojeva u morskoj vodi tehnikom GC-PFPD.

	dodatak standarda (ng(Sn) L^{-1})	točnost (analitički povrat*) (%)	preciznost (RSD**) (%)	granica detekcije (ng(Sn) L^{-1})	granica određivanja (ng(Sn) L^{-1})
TBT	20	99 ± 4	4	0,3	0,9
DBT		92 ± 5	5	0,2	0,8
MBT		85 ± 5	6	0,5	1,6
TPhT		93 ± 4	4	0,3	1,1
DPhT		87 ± 8	9	0,4	1,3
MPhT		109 ± 12	11	0,5	1,7
TMT		70 ± 11	16	1,3	4,3
DMT		81 ± 8	10	0,9	2,9
MMT		89 ± 7	8	0,7	2,3
TOcT		92 ± 5	5	0,4	1,3
DOcT		85 ± 5	6	0,6	1,9
MOcT		93 ± 4	4	0,6	2,1

* aritmetička sredina i standardna devijacija; ** relativna standardna devijacija

Točnost analitičke metode za određivanje OTC-a u morskoj vodi utvrđena je određivanjem analitičkog povrata dodanih standarada, a iznosila je između 81 % i 109 %. Preciznost odnosno ponovljivost metode je za većinu spojeva bila zadovoljavajuća budući da su relativna standardna odstupanja analitičkih povrata bila između 4 % i 16 % (Tablica 7). Granice određivanja metode iznosile su između 0,8 ng(Sn) L^{-1} i 4,3 ng(Sn) L^{-1}, što navedenu analitičku metodu uz primjenu GC-PFPD tehnike čini nedovoljno osjetljivom za određivanje uglavnom niskim koncentracija (<1 ng(Sn) L^{-1}) organokositrovih spojeva u morskoj vodi. Zbog toga su koncentracije organokositrovih spojeva u prikupljenim uzorcima morske vode određivane tehnikom GC-ICPMS u Zavodu za znanosti o okolišu, Instituta Jožef Stefan u Ljubljani. Navedena analitička tehnika ima niže i odgovarajuće granice detekcije i određivanja koje iznose 0,11-0,45 ng(Sn) L^{-1} za butilkositrove spojeve, 0,11-0,16 ng(Sn) L^{-1} za fenilkositrove spojeve, 0,07-0,10 ng(Sn) L^{-1} za oktilkositrove spojeve i 0,10-0,27 ng(Sn) L^{-1} za metilkositrove spojeve.

Točnost analitičkih metoda za određivanje koncentracije organokositrovih spojeva u sedimentu i dagnjama iznosila je između 81 % i 132 %, dok su relativna standardna odstupanja analitičkih povrata bila između 3 % i 15 %. Granice detekcije metoda kretale su se između 0,4 ng(Sn) g^{-1} i 4,1 ng(Sn) g^{-1}, a granice određivanja između 1,3 ng(Sn) g^{-1} i 13,7 ng(Sn) g^{-1} (Tablica 8 i Tablica 9). Validacija razvijenih analitičkih metoda potvrdila je njihovu prikladnost za analizu organokositrovih spojeva u ispitivanim uzorcima sedimenta i dagnji tehnikom GC-PFPD.

Tablica 8. Točnost i preciznost te granice detekcije i granice određivanja analitičke metode za određivanje organokositrovih spojeva u sedimentu tehnikom GC-PFPD.

	CRM PACS-2[*] / dodatak standarda[**] (ng(Sn) g^{-1})	točnost (analitički povrat[#]) (%)	preciznost (RSD[##]) (%)	granica detekcije (ng(Sn) g^{-1})	granica određivanja (ng(Sn) g^{-1})
TBT	890 ± 105[*]	102 ± 4	4	0,5	1,5
DBT	1047 ± 64[*]	96 ± 5	5	0,4	1,3
MBT	600[*a]	108 ± 7	7	1,2	4,1
TPhT		108 ± 13	14	0,6	1,9
DPhT		118 ± 6	5	0,7	2,3
MPhT		112 ± 14	13	0,9	2,9
TMT		82 ± 6	6	4,1	13,7
DMT	1000[**]	107 ± 12	11	1,2	4,0
MMT		121 ± 15	12	0,9	3,1
TOcT		92 ± 5	5	0,6	1,9
DOcT		96 ± 9	9	0,8	2,8
MOcT		113 ± 9	8	0,7	2,4

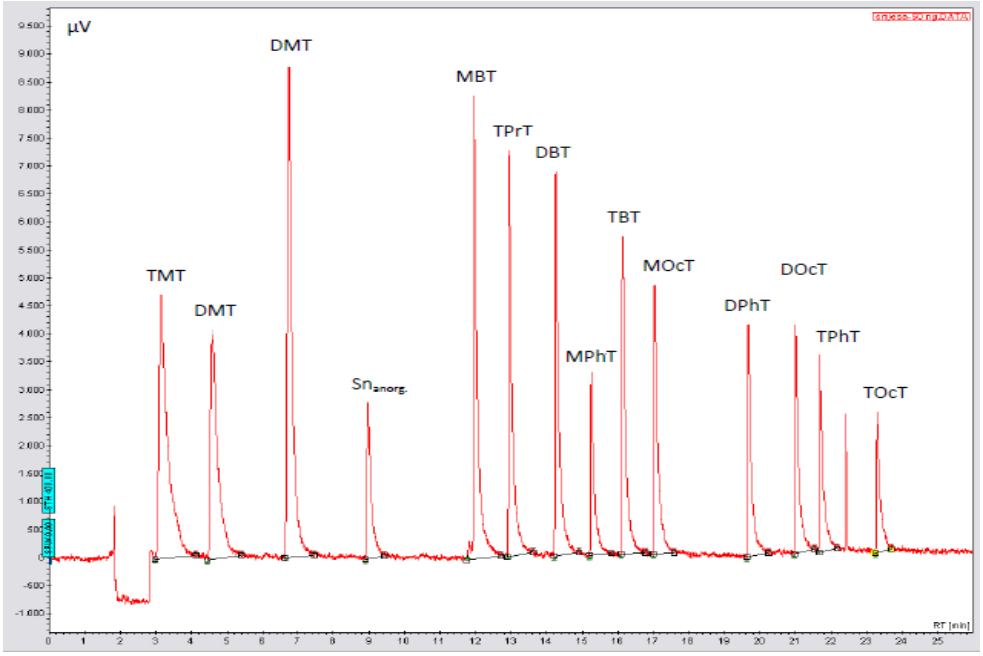
[#] aritmetička sredina i standardna devijacija; [##] relativna standardna devijacija; [a] – vrijednost za informaciju

Tablica 9. Točnost i preciznost te granice detekcije i granice određivanja analitičke metode za određivanje organokositrovih spojeva u dagnjama tehnikom GC-PFPD.

	CRM CE 477[*] / dodatak standarda[**] (ng(Sn) g^{-1})	točnost (analitički povrat[#]) (%)	preciznost (RSD[##]) (%)	granica detekcije (ng(Sn) g^{-1})	granica određivanja (ng(Sn) g^{-1})
TBT	902 ± 78[*]	95 ± 3	3	0,6	1,9
DBT	785 ± 61[*]	97 ± 4	4	0,4	1,3
MBT	1013 ± 189[*]	104 ± 10	9	1,0	3,3
TPhT		137 ± 4	3	0,7	2,2
DPhT		99 ± 7	7	0,5	1,7
MPhT		132 ± 17	13	1,2	3,9
TMT		87 ± 7	8	1,5	5,1
DMT	1000[**]	126 ± 4	3	0,9	3,1
MMT		134 ± 6	4	0,7	2,4
TOcT		81 ± 8	10	0,9	3,0
DOcT		92 ± 3	3	1,2	4,1
MOcT		124 ± 11	9	1,1	3,8

[#] aritmetička sredina i standardna devijacija; [##] relativna standardna devijacija

Zadovoljavajuće razlučivanje ispitivanih spojeva tijekom kromatografije postignuto je uslijed dobre djelotvornosti i selektivnosti kromatografske kolone pri postavljenim i optimiziranim radnim uvjetima. Primjer kromatograma prilikom analize uzorka morske vode s TPrT kao internim standardom prikazan je na Slici 5.



Slika 5. Kromatogram dobiven analizom smjese organokositrovih spojeva u uzorku morske vode analitičkom tehnikom GC-PFPD na koloni CP-Sil 5 CB.

4.2.3.3. Analitička metoda za određivanje ukupnog kositra i ostalih elemenata u sedimentu

Koncentracija ukupnog kositra (Sn) i elemenata Li, Al i Fe u uzorcima sedimenata određena je analitičkom metodom spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (HR-ICP MS). Određivanju koncentracija navedenih elemenata spomenutom metodom prethodi raščinjavanje uzoraka smjesom mineralnih kiselina u zatvorenom mikrovalnom sustavu (Anton Paar-Multiwave 3000). U prvom se koraku prethodno usitnjenim poduzorcima sedimenata približne mase 0,05 g dodala smjesa koncentriranih kiselina (4 mL HNO_3 (65 %, *p.a.*), 1 mL HCl (36,5 %, *p.a.*), 1 mL HF (48 %, *p.a.*)) te je slijedilo raščinjavaje pri snazi od 1400 W i zagrijavaju do maksimalne temperature od 140 °C. U drugom koraku, čiji je cilj otapanje netopljivih fluorida, dodalo se 6 mL otopine borne kiseline, H_3BO_3 (40 g L^{-1}) te su se uzorci ponovo raščinili u mikrovalnom sustavu pri snazi od 1200 W uz zagrijavanje do temperature od 140 °C. Rashlađeni uzorak razrijeđen je MilliQ-vodom i dodan je interni standard indij. Koncentracije metala u tako pripremljenim otopinama

određene su HR-ICP MS metodom koja je detaljno opisana u radu Fiket i sur. (2007). Kontrola kvalitete mjerenja provedena je istovremenom analizom odgovarajućeg certificiranog referentnog materijala.

4.2.3.4. Metode za određivanje karakteristika sedimenata

4.2.3.4.1. Granulometrijska analiza

Granulometrijska analiza provedena je u Laboratoriju za geokemiju koloida, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković. Raspodjela veličine čestica određena je metodom laserske difrakcije na laserskom granulometru LS 13320. Raspon mjerenja instrumenta je od 40 nm do 2 mm. Uzorci su prije mjerenja dispergirani u redestiliranoj vodi kroz 24 sata. S ciljem što uspješnijeg odvajanja agregiranih čestica, uzorci su neposredno prije mjerenja dodatno dispergirani primjenom ultrazvučne šipke kroz nekoliko minuta.

Rezultati granulometrijske analize prikazani su krivuljom raspodjele veličine čestica. Zastupljenost pojedinih sedimentnih frakcija u uzorku izražena je kao udio frakcije glina (<2 μm), silta (2-63 μm) te frakcije pijeska (63 μm - 2mm). Na temelju udjela čestica veličine pijeska, silta i gline određen je tip sedimenta prema Shepardovom klasifikacijskom modelu (Shepard, 1954).

4.2.3.4.2. Određivanje udjela ukupnog organskog ugljika u sedimentu

Ukupni organski ugljik (TOC, eng. *Total organic carbon*) u sedimentima određen je u Laboratoriju za fizičku kemiju vodenih sustava, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković. Za određivanje ukupnog organskog ugljika u uzorcima sedimenata primijenjena je metoda visokotemperaturne katalitičke oksidacije s nedisperznom infracrvenom detekcijom na TOC-V$_{CPH}$ analizatoru ugljika (SSM-5000A Shimadzu). Platina je korištena kao katalizator, a D(+) glukoza kao kalibracijski standard. Anorganska karbonatna frakcija uklonjena je dodatkom klorovodične kiseline, HCl (2 mol L^{-1}) te sušenjem na 50 °C tijekom 16 sati.

4.2.3.5. Određivanje mehanizma i kinetike razgradnje u sedimentu i pornoj vodi primjenom organokositrovih spojeva obogaćenih različitim izotopima kositra

Pokus kojim se istraživala razgradnja organokositrovih spojeva u sedimentu i pornoj vodi proveden je u rujnu 2012. godine. Korištene su sedimentne jezgre uzorkovane na tri različite lokacije (Mandalina (M10), Zadar (L5) i Solaris (M17)). Na svakoj od lokacija uzorkovane su tri sedimentne jezgre; jedna za potrebe inkubacije sedimenta, druga za potrebe inkubacije porne vode te jedna za određivanje fizikalno-kemijskih parametara u pornoj vodi. U dvije sedimentne jezgre (M17 i L5) određene su i prirodne koncentracije butilkositrovih spojeva u pornim vodama. S ciljem minimalnog narušavanja prirodnih uvjeta, pokus je postavljen odmah po uzorkovanju (unutar 2-3 sata). Kao izotopni obilježivači korišteni su TBT obogaćen izotopom kositra ^{117}Sn (^{117}TBT), DBT obogaćen izotopom kositra ^{118}Sn (^{118}DBT) te TPhT obogaćen izotopom kositra ^{116}Sn (^{116}TPhT).

Inkubacija sedimenta s dodanim izotopno obilježenim organokositrovim spojevima

Iz uzorkovanih sedimentnih jezgri izdvojeni su površinski oksični sloj sedimenta (0-2 cm) sa sve tri lokacije te dublji anoksični sloj (10-12 cm) sedimenta s lokacija M10 i M17. Kako bi se potvrdili oksični odnosno anoksični uvjeti u odabranim slojevima, odmah po uzorkovanju određen je redoks potencijal (Eh) u pornoj vodi. Uzorci za inkubaciju pripremljeni su u staklenoj bočici od 40 mL na način da je 5 g sedimenta pomiješano s 5 mL pridnene morske vode koja se nalazila iznad sedimentne jezgre u gravitacijskom jezgrilu. Zatim je dodana određena količina pripravka otopine izotopnih obilježivača ^{117}TBT (2 mg(Sn) L^{-1}), ^{118}DBT (2 mg(Sn) L^{-1}) i ^{116}TPhT (0,2 mg(Sn) L^{-1}), a njihova krajnja koncentracija u uzorcima iznosila je 200-300 ng(Sn) g^{-1}. S ciljem očuvanja anoksičnih uvjeta tijekom pripreme uzoraka dubljih slojeva sedimenta (10-12 cm) za inkubaciju, cjelokupan postupak izdvajanja slojeva iz sedimentnih jezgri i dodavanje izotopnih obilježivača proveden je u atmosferi dušika, u plastičnim komorama namijenjenim za tu svrhu. Staklene bočice s uzorcima pripremljenim za inkubaciju postavljene su na improvizirani držač u crnu plastičnu vreću te postavljene na dno mora. Uzorci su inkubirani u trajanju od jednog (t=24h) i tri dana (t=72h), dok je inkubacija po jednog uzorka svakog sloja svake sedimentne jezgre zaustavljena odmah nakon dodatka izotopnih obilježivača (t=0). Inkubacija uzoraka prekidana je trenutnim smrzavanjem sedimenta u tekućem dušiku. Svaki uzorak pripremljen je i inkubiran u triplikatu.

Inkubacija porne vode s dodanim izotopno obilježenim organokositrovim spojevima

Porne vode izdvojene su iz površinskog oksičnog sloja (0-2 cm) i dubljeg anoksičnog sloja (10-12 cm) sedimentnih jezgi uzorkovanih na lokacijama Mandalina (M10) i Solaris (M17). Izdvajanje pornih voda provedeno je centrifugiranjem sedimenta brzinom od 4000 okr min^{-1} u trajanju od 30 min. Izdvojena porna voda je zatim profiltrirana kroz filter veličine pora 0,45 μm. Uzorci za inkubaciju pripremljeni su u staklenim bočicama od 25 mL na način da je u 10-15 mL izdvojenih pornih voda dodana otopina smjese izotopnih obilježivača ^{117}TBT (2 mg(Sn) L^{-1}), ^{118}DBT (2 mg(Sn) L^{-1}) i ^{116}TPhT (0,2 mg(Sn) L^{-1}) pri čemu je njihova krajnja koncentracija u uzorcima iznosila 1,8-2,3 μg(Sn) L^{-1}. Preostali postupak pripreme uzoraka pornih voda za inkubaciju, kao i samo provođenje pokusa, jednak je onom opisanom za inkubaciju sedimenta. Inkubacija uzoraka porne vode prekidana je dodatkom 15 μL dušične kiseline, HNO_3 (65 %, *p.a.*).

4.2.3.5.1. Analiza organokositrovih spojeva obogaćenih izotopima kositra u inkubiranim uzorcima sedimenata i pornih voda

Analize organokositrovih spojeva u uzorcima inkubiranih sedimenata i pornih voda provedene su u Laboratoriju za bioanorgansku analitičku i anorgansku kemiju (LCABIE, Sveučilište u Pau-u) u Francuskoj.

Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz inkubiranih sedimenata provedena je smjesom otapala octene kiseline (CH_3COOH, >98,0 %) i metanola u omjeru 1:1 (4 mL) u otvorenom mikrovalnom sustavu Prolabo A301 pri snazi od 40 W uz zagrijavanje na 70 °C kroz 4 minute i miješanje magnetnom miješalicom. Derivatizacija i ekstrakcija derivatiziranih spojeva u izooktan provedena je na isti način kako je navedeno u opisu analitičke metode za određivanje organokositrovih spojeva u uzorcima sedimenata u poglavlju 4.2.3.2.3.

Ekstrakcija organokositrovih spojeva iz inkubiranih pornih voda provedena je na isti način kako je prethodno opisano u analitičkoj metodi za određivanje organokositrovih spojeva u prikupljenim uzorcima morske vode u poglavlju 4.2.3.2.1. Međutim, s obzirom na veliku osjetljivost korištene detekcijske tehnike (ICP MS), spojevi su ekstrahirani iz manjeg volumena uzorka (4 mL).

Određivanje izotopnog sastava organokositrovih spojeva u pripravljenim organskim ekstraktima provedeno je primjenom plinskog kromatografa povezanog sa spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu (GC-ICP MS). Pojedinosti analitičke metode opisane su u radu Monperrus i sur. (2003, 2005). Ukupna koncentracija pojedinog organokositrovog

spoja u inkubiranim uzorcima određena je kvantifikacijskom metodom inverznog izotopnog razrijeđenja (RID, eng. *Reversed isotope dillution method*).

Kvantifikacijska metoda izotopnog razrijeđenja temelji se na određivanju izotopnog omjera nekog elementa u uzorku kojem je izotopni sastav promijenjen dodatkom poznate količine elementa obogaćenog određenim izotopom (Rodriguez-Gonzalez i sur., 2005). Promijenjeni izotopni omjer računa se prema izrazu 1, dok se koncentracija analita u uzorku izračunava prema izrazu 2. S obzirom da je butilkositrovim i fenilkositrovim spojevima u inkubiranim uzorcima izotopni sastav promijenjen uslijed dodavanja spojeva obogaćenih izotopima ^{118}Sn, ^{117}Sn i ^{116}Sn, prilikom njihovog izračuna metodom inverznog izotopnog razrijeđenja (RID) kao standardna otopina za kvantifikaciju (jednadžba 2) korištena je smjesa prirodnih butilnih i fenilnih spojeva poznatog izotopnog sastava.

$$R_b^a = \frac{A^a}{A_b} \tag{1}$$

R_b^a omjer izotopa a i b u uzorku;
A^a udio izotopa a u uzorku;
A^b udio izotopa b u uzorku

$$C_{uz} = C_{st}\frac{m_{st}}{m_{uz}}\frac{M(Sn)_{nat}}{M(Sn)_{st}}\left(\frac{R^a_{b,uz}\cdot A^b_{st} - A^a_{st}}{A^a_{nat} - R^a_{b,uz}\cdot A^b_{nat}}\right) \tag{2}$$

$C_{uz,st}$ koncentracija spoja u uzorku odnosno dodanom standardu obilježenom s izotopom ^{119}Sn
$m_{uz,st}$ masa uzorka odnosno masa dodanog spoja obilježenog s izotopom ^{119}Sn
$M_{nat,st}$ molarna masa prirodnog atoma kositra nepromijenjenog izotopnog sastava, odnosno molarna masa atoma kositra promijenjenog izotopnog sastava nakon dodatka standarda
$R^a_{b,uz}$ omjer izotopa ^{a}Sn i izotopa ^{119}Sn u uzorku nakon promjene izotopnog sastava

Izračunom prema jednadžbi 2 određena je ukupna koncentracija pojedinog organokositrovog spoja u inkubiranom uzorku. Međutim, kako bi se odredila koncentracija pojedinog spoja obogaćenog samo s određenim izotopom potrebno je izračunati odgovarajuće dekonvolucijske koeficijente prema izrazima 3a i 3b. Njima je definiran udio spoja koji nakon transformacije, po završetku inkubacije, potječe od pojedinog dodanog spoja obilježenog određenim izotopom. Matematički izračun koji je korišten za određivanje dekonvolucijskih koeficijenata temelji se na računanju linearnog sustava jednadžbi putem matrica prikazanih izrazom 3a, a detaljno je opisan u radu Rodriguez-Gonzales i sur. (2007, 2013). Matrica X

odnosi se na udjele pojednih izotopa kositra u spojevima obogaćenim izotopima koji su se nalazili u otopini koja je korištena kao dodatak (eng. *spike*), dok se matrica Y odnosi na izotopne omjere kositra u butilkositrovim i fenilkositrovim spojevima određenim u uzorcima po završetku inkubacije. Dekonvolucijski koeficijent (*e*) računa se prema izrazu 3b.

$$X = \begin{bmatrix} A_{nat}^{116} & A_{^{116}TPhT}^{116} & A_{^{118}DBT}^{116} & A_{^{117}TBT}^{116} \\ A_{nat}^{117} & A_{^{116}TPhT}^{117} & A_{^{118}DBT}^{117} & A_{^{117}TBT}^{117} \\ A_{nat}^{118} & A_{^{116}TPhT}^{118} & A_{^{118}DBT}^{118} & A_{^{117}TBT}^{118} \\ A_{nat}^{119} & A_{^{116}TPhT}^{119} & A_{^{118}DBT}^{119} & A_{^{117}TBT}^{119} \\ A_{nat}^{120} & A_{^{116}TPhT}^{120} & A_{^{118}DBT}^{120} & A_{^{117}TBT}^{120} \\ A_{nat}^{122} & A_{^{116}TPhT}^{122} & A_{^{118}DBT}^{122} & A_{^{117}TBT}^{122} \\ A_{nat}^{124} & A_{^{116}TPhT}^{124} & A_{^{118}DBT}^{124} & A_{^{117}TBT}^{124} \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} R_{^{116}Sn}^{116} & R_{^{118}MBT}^{116} & R_{^{118}DBT}^{116} & R_{^{117}TBT}^{116} \\ R_{^{116}Sn}^{117} & R_{^{118}MBT}^{117} & R_{^{118}DBT}^{117} & R_{^{117}TBT}^{117} \\ R_{^{116}Sn}^{118} & R_{^{118}MBT}^{118} & R_{^{118}DBT}^{118} & R_{^{117}TBT}^{118} \\ R_{^{116}Sn}^{119} & R_{^{118}MBT}^{119} & R_{^{118}DBT}^{119} & R_{^{117}TBT}^{119} \\ R_{^{116}Sn}^{120} & R_{^{118}MBT}^{120} & R_{^{118}DBT}^{120} & R_{^{117}TBT}^{120} \\ R_{^{116}Sn}^{122} & R_{^{118}MBT}^{122} & R_{^{118}DBT}^{122} & R_{^{117}TBT}^{122} \\ R_{^{116}Sn}^{124} & R_{^{118}MBT}^{124} & R_{^{118}DBT}^{124} & R_{^{117}TBT}^{124} \end{bmatrix} \quad (3a)$$

$$e = (X' \cdot X)^{-1} \cdot X' \cdot Y \quad (3b)$$

4.2.3.5.2. Određivanje butilkositrovih spojeva u prirodnim pornim vodama

Prirodne koncentracije butilkositrovih spojeva određene su u pornim vodama izoliranim iz sedimentnih jezgi s lokacija Solaris (M17) i Zadar (L5). Sedimentne jezgre podijeljene su u slojeve debljine 3-4 cm iz kojih su zatim izolirane porne vode centrifugiranjem pri 4000 okr min^{-1} kroz 30 min. Butilkositrovi spojevi ekstrahirani su iz 4 mL uzorka porne vode na isti način kako je prethodno opisano za određivanje organokositrovih spojeva u inkubiranim uzorcima porne vode, a koncentracije su određivane analitičkom metodom plinske kromatografije povezane sa spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (GC-ICP MS).

Koncentracija spojeva određena je kvantifikacijskom metodom izotopnog razrijeđenja (ID, eng. *Isotope dillution method*) prema izrazima 1 i 2, pri čemu je kao standard za kvantifikaciju korištena izotopna smjesa butilnih spojeva obogaćenih izotopom kositra ^{119}Sn (^{119}TBT, ^{119}DBT i ^{119}MBT).

4.2.4. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka provedena je upotrebom statističkih programa Sigma Stat 12.0 i Statistica 7. Primijenjene su sljedeće statističke metode:

- Wilks-Shapirov test normaliteta
- Korelacijska analiza (Spearmanov koeficijent korelacije)
- Kruskal-Wallis ANOVA test za usporedbu različitih grupa podataka

Površina akvatorija pojedine marine određena je pomoću programa Google Earth Pro.

5. Rezultati

5. REZULTATI

5.1. Raspodjela organokositrovih spojeva u morskom okolišu istočnog Jadrana

S ciljem procjene zagađenja morskog okoliša organokositrovim spojevima, oni su određivani u morskoj vodi, dagnjama te površinskim sedimentima i sedimentnim jezgrama uzorkovanim na 72 lokacije duž cijele hrvatske obale Jadrana. Određivana je koncentracija 12 organokositrovih spojeva (TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, TMT, DMT, MMT, TOcT, DOcT i MOcT). Lokacije uzorkovanja na grafičkom prikazu rezultata razvrstane su u prethodno definirane grupe (marine (M), luke (L) i brodogradilišta (B), lučice (Lč) i referentne lokacije (R)). Podjela lokacija na pojedine grupe opisana je u poglavlju 4.1.

Prilikom prikaza rezulata procijenjena je uspješnost razgradnje TBT-a računanjem udjela pojedinog butilnog spoja u zbroju svih butilnih spojeva (npr. udio (TBT, %)=TBT/∑(MBT+DBT+TBT)) te računanjem indeksa razgradnje (BDI, eng. *Butyl degradation index*). Indeks razgradnje definiran je kao omjer koncentracije TBT-a i njegovih razgradnih produkata, BDI=(MBT+DBT)/TBT (Diez i sur., 2002). Vrijednosti BDI-a manje od 1 upućuju na slabu razgradnju TBT-a i/ili njegov nedavan unos u okoliš, dok BDI vijednosti veće od 1 znače da je veći dio TBT-a razgrađen, odnosno da je TBT u okoliš unesen prije dovoljno vremena pa se njegov veći dio razgradio.

5.1.1. Raspodjela organokositrovih spojeva u morskoj vodi

Organokositrovi spojevi određeni su u 119 uzoraka površinske morske vode prikupljene na ukupno 58 lokacija duž hrvatske obale Jadranskog mora. Nađeni su u svim ispitivanim uzorcima, osim u uzorku s referentne lokacije IOR (R19), gdje su koncentracije svih određivanih spojeva bile ispod granica detekcije. Butilkositrovi spojevi (BuT) zastupljeni su u najvećoj mjeri i na njih se odnosi 79,7 % svih određenih organokositrovih spojeva, dok udio metilkositrovih spojeva (MeT) iznosi 17,0 %. Fenilkositrovi spojevi (PhT) zastupljeni su u značajno manjem udjelu (3,3 %), dok oktilkositrovi spojevi (OcT) nisu nađeni niti u jednom ispitivanom uzorku morske vode.

5.1.1.1. Raspodjela butilkositrovih spojeva u površinskoj morskoj vodi

Raspodjela butilnih spojeva (TBT, DBT, MBT) u površinskim morskim vodama prikazana je Slikom 6. Osnovni deskriptivni statistički parametri (srednja vrijednost, standardna devijacija, median, minimum i maksimum, relativna standardna devijacija) za svaku pojedinu grupu lokacija prikazani su Tablicom 10. U svim marinama (osim marina M14, M17 i M18) te u brodogradilištu B2 i lučicama Lč3 i Lč5, prikupljeno je nekoliko (2-4) poduzoraka morske vode na različitim mjestima unutar lokacije te su koncentracije butilkositrovih spojeva na tim lokacijama izražene kao srednja vrijednost koncentracija svih poduzoraka (Slika 6). Pojedinačne koncentracije svakog poduzorka bit će prikazane u narednom poglavlju.

Tablica 10. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija butilkositrovih spojeva u morskoj vodi ($\overline{x}$ - srednja vrijednost, STD – standardna devijacija, median, min – minimum, max – maksimum, RSD – relativna standardna devijacija).

		Koncentracija (ng(Sn) L^{-1})				Udio (%)			BDI*
		MBT	DBT	TBT	BuT	MBT	DBT	TBT	
Marine (n=19)	$\overline{x}$	**2,79**	**3,28**	**4,39**	**10,2**	**31**	**30**	**39**	**2,05**
	STD	1,34	2,20	3,51	5,52	14	8	16	1,57
	median	2,51	2,40	3,67	8,62	31	30	37	1,83
	min	1,20	0,92	0,84	3,70	10	17	12	0,46
	max	5,60	9,14	12,9	24,7	54	46	72	7,16
	RSD (%)	48	67	80	54	45	28	40	76
Luke i brodo-gradilišta (n=8)	$\overline{x}$	**2,50**	**2,14**	**2,78**	**7,42**	**39**	**29**	**32**	**3,11**
	STD	0,91	0,94	2,55	2,95	18	7	19	2,08
	median	2,48	1,90	1,21	7,14	45	28	22	3,63
	min	1,37	1,10	0,63	3,11	14	21	13	0,54
	max	3,91	3,71	6,57	12,4	58	42	65	6,51
	RSD (%)	36	44	92	40	45	23	60	67
Lučice (n=17)	$\overline{x}$	**3,61**	**3,36**	**4,40**	**11,4**	**41**	**27**	**32**	**2,96**
	STD	1,84	3,57	5,23	9,67	19	8	16	1,94
	median	3,06	1,85	1,63	7,48	47	25	25	2,93
	min	0,99	0,39	0,74	2,12	15	18	14	0,73
	max	7,99	15,5	17,8	41,3	66	42	58	6,20
	RSD (%)	51	107	119	85	47	29	49	65
Referentne lokacije (n=14)	$\overline{x}$	**3,10**	**1,22**	**0,86**	**5,59**	**59**	**24**	**17**	**5,09**
	STD	1,98	0,63	0,48	2,52	11	6	9	1,71
	median	3,22	1,39	1,00	5,84	60	24	17	4,72
	min	<0,45	<0,22	<0,11	-	32	18	0	1,37
	max	6,20	2,10	1,50	9,32	71	40	42	8,12
	RSD (%)	64	51	55	45	19	25	55	34

*BDI – eng. *Butyl degradation index*

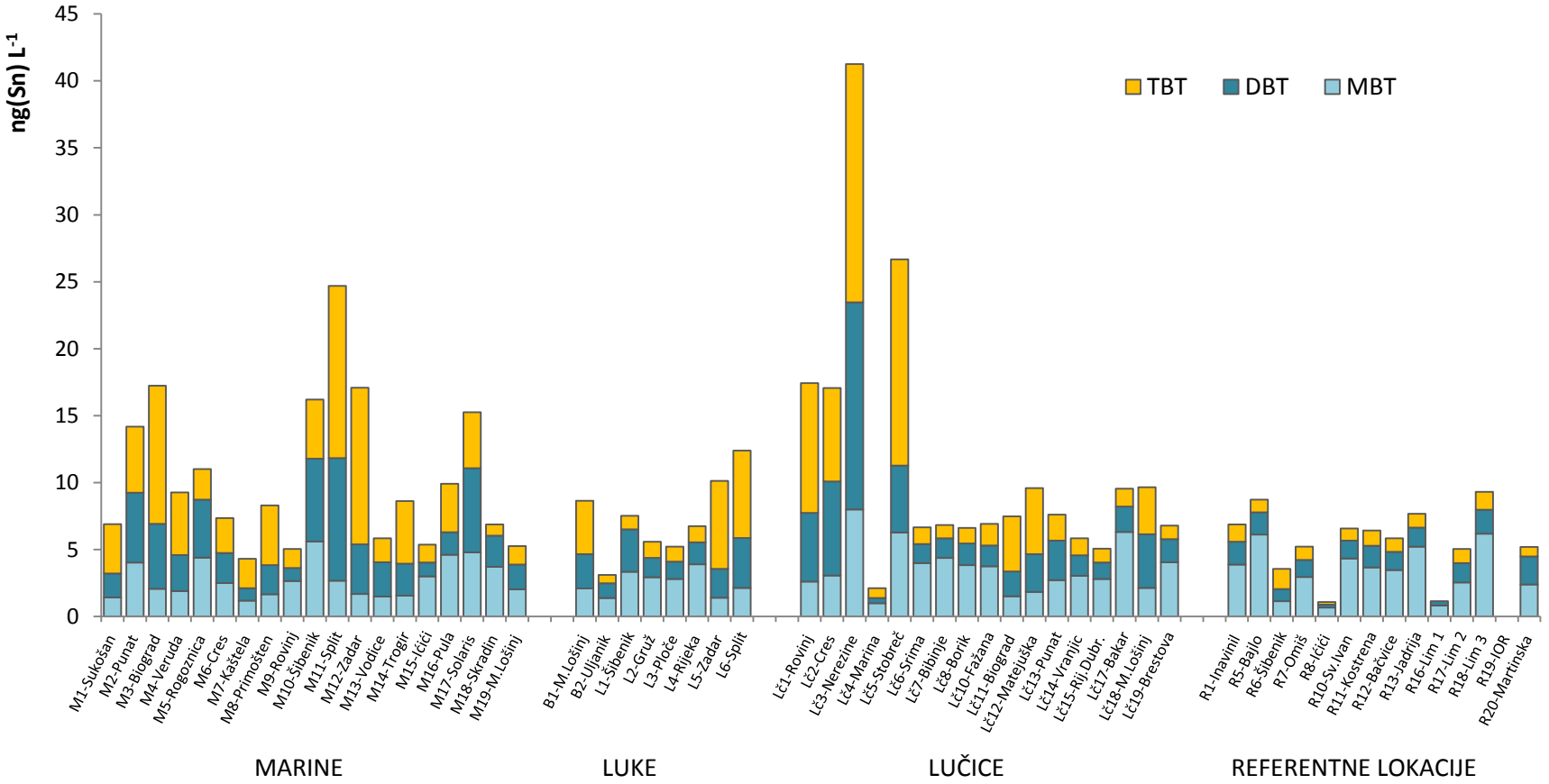
Koncentracije ukupnih butilkositrovih spojeva (BuT=MBT+DBT+TBT) određenih na pojedinoj lokaciji kreću se od 1,09 ng(Sn) L^{-1} do 17,3 ng(Sn) L^{-1}. Veće koncentracije od navedenih izmjerene su jedino u lučici Nerezine (Lč3; 41,3 ng(Sn) L^{-1}), lučici Stobreč (Lč5; 26,7 ng(Sn) L^{-1}) te u marini Split (M11; 24,7 ng(Sn) L^{-1}). Na spomenutim lokacijama ujedno su određene i najveće koncentracije TBT-a u morskoj vodi. Prosječna koncentracija ukupnih BuT-a u morskoj vodi najveća je u lučicama (11,4±9,67 ng(Sn) L^{-1}), neznatno manja u marinama (10,2±5,52 ng(Sn) L^{-1}), dok je otprilike 1,5 puta manja u lukama (7,42±2,95 ng(Sn) L^{-1}). Najmanja prosječna koncentracija BuT-a određena je na referentnim lokacijama (5,59±2,52 ng(Sn) L^{-1}) i otprilike je 2 puta manja u usporedbi s onom u marinama i lučicama (Tablica 10).

Koncentracije TBT-a u marinama kreću se od 0,84 ng(Sn) L^{-1} do 12,9 ng(Sn) L^{-1}, a prosječna koncentracija iznosi 4,39±3,51 ng(Sn) L^{-1}. Slična raspodjela primjetna je u lučicama gdje se koncentracije kreću od 0,74 ng(Sn) L^{-1} do 17,8 ng(Sn) L^{-1}. U obje spomenute grupe lokacija prosječna koncentracija TBT-a veća je od koncentracije njegovih razgradnih produkata, DBT-a (1,3 puta) i MBT-a (1,2-1,6 puta). U lukama se koncentracije TBT-a kreću od 0,63 ng(Sn) L^{-1} do 6,57 ng(Sn) L^{-1}, dok je prosječna koncentracija jednaka 2,78±2,55 ng(Sn) L^{-1} i otprilike je 1,6 puta manja u usporedbi s onom određenom u marinama i lučicama. U većini luka TBT nije prevladavajući spoj te je prosječna koncentracija TBT-a tek neznatno veća (10 %) od one MBT-a. Od prosječne koncentracije DBT-a veća je 1,3 puta, jednako kao u slučaju marina i lučica. Najmanje koncentracije TBT-a određene su na referentnim lokacijama, gdje je prosječna koncentracija TBT-a i do 5 puta manja od one u marinama i lučicama i iznosi 0,86±0,48 ng(Sn) L^{-1}. Na referentnim lokacijama prevladavajući butilni spoj je MBT čija je prosječna koncentracija jednaka 3,10±1,98 ng(Sn) L^{-1} i 4 puta je veća od prosječne koncentracije TBT-a, odnosno 2,5 puta veća od one za DBT.

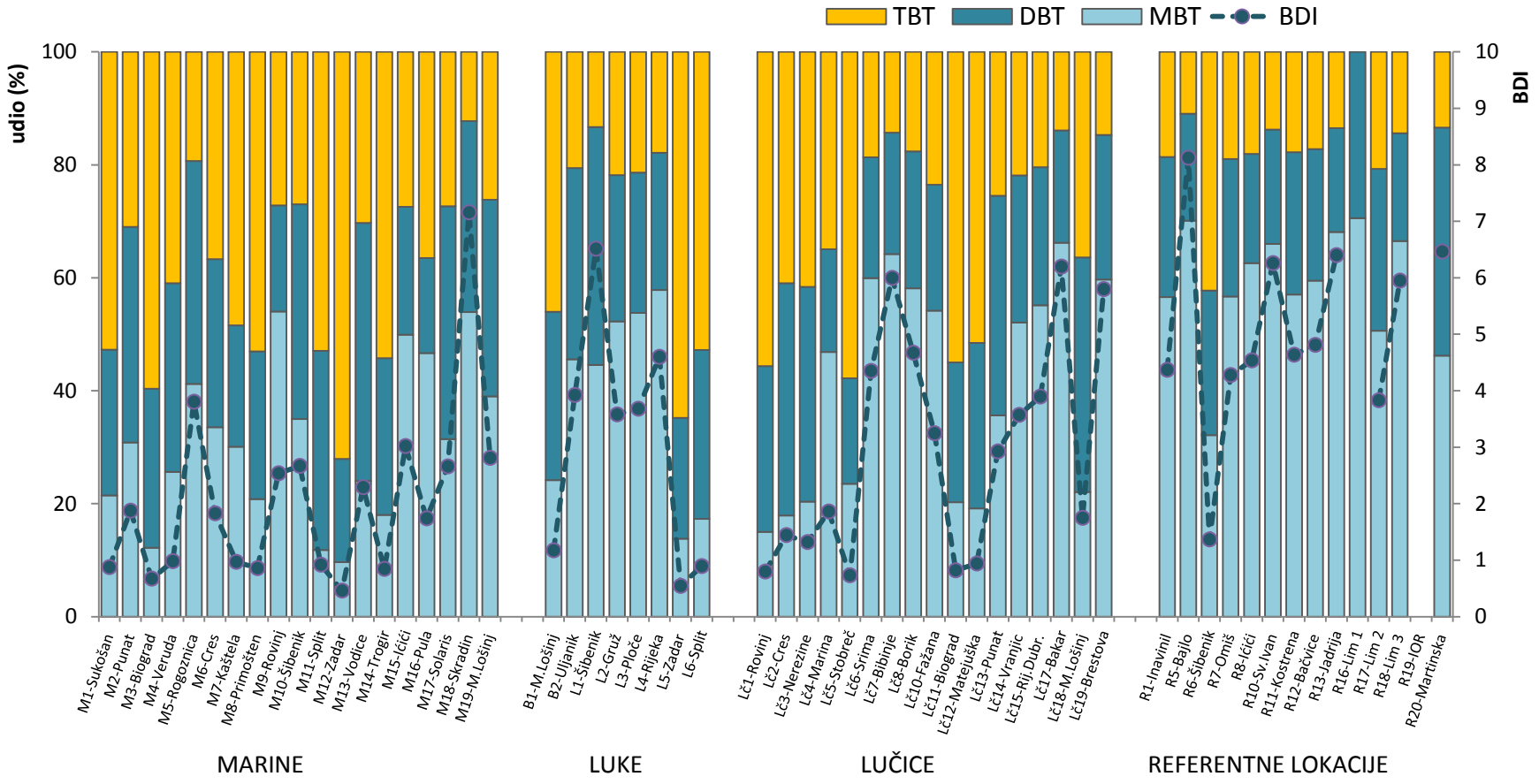
Na Slici 7 prikazani su udjeli pojedinih butilkositrovih spojeva i izračunate vrijednosti BDI-a, a pripadajući osnovni deskriptivni statistički parametri za svaku pojedinu grupu lokacija nalaze se u Tablici 10. Prosječna vrijednost udjela TBT-a u marinama iznosi 39±16 % i veća je od udjela njegovih razgradnih produkata DBT (30±8 %) i MBT (31±14 %). Međutim, pogledamo li svaku marinu zasebno, udio TBT-a veći je od udjela njegovih razgradnih produkata u 8 od ukupno 19 marina (M1, M3, M4, M7, M8, M11, M12 i M14), a u istim marinama određene BDI vrijednosti manje su od 1. U lukama i lučicama prosječni udio TBT-a iznosi 32 %, a u najvećem udjelu određen je MBT (prosječni udio iznosi 39±18 % u lukama, odnosno 41±19 % u lučicama). Izračunate BDI vrijednosti najčešće se kreću između 1,44 i 6,51, a niže vrijednosti utvrđene su na lokacijama B1, L5, L6, Lč1, Lč3, Lč5,

Lč11 i Lč12. Na referentnim lokacijama prosječan udio MBT-a iznosi 59±19 % i znatno je veći nego u ostalim grupama, pri čemu je 3,5 puta veći od prosječnog udjela TBT-a (17±9 %). Također, BDI vrijednosti su visoke i kreću se od 3,82 do 8,12. Izuzetak je jedino lokacija R6 gdje BDI iznosi 1,31, iako su koncentracije određene na toj lokaciji izrazito niske (<1,50 ng(Sn) L^{-1}).

Promatrajući svaku grupu lokacija zasebno primjetne su velike varijacije u koncentraciji TBT-a i ukupnih BuT-a određenim u uzorcima morske vode s različitih lokacija (Slika 6). Pritom su unutar svake grupe lokacija jače izražene razlike u koncentracijama TBT-a nego BuT-a (Slika 6, Tablica 10 (RSD, %)). Najveće razlike u izmjerenim koncentracijama nalaze se unutar grupe lučica gdje se koncentracije TBT-a i BuT-a razlikuju do 20 puta (RSD(TBT)=119 %; RSD(BuT)=85 %). Ipak, zanemarimo li prvih 5 najvećih lučica (Lč1-Lč5), raspodjela BuT-a na preostalim lokacijama je međusobno usporediva bez izraženijih odstupanja. Između pojedinih lokacija unutar grupa marina i luka koncentracije TBT-a i BuT-a se razlikuju do 15, odnosno do 6 puta. Najmanje razlike u izmjerenim koncentracijama nalaze se između pojedinih referentnih lokacija (RSD=45-55 %).



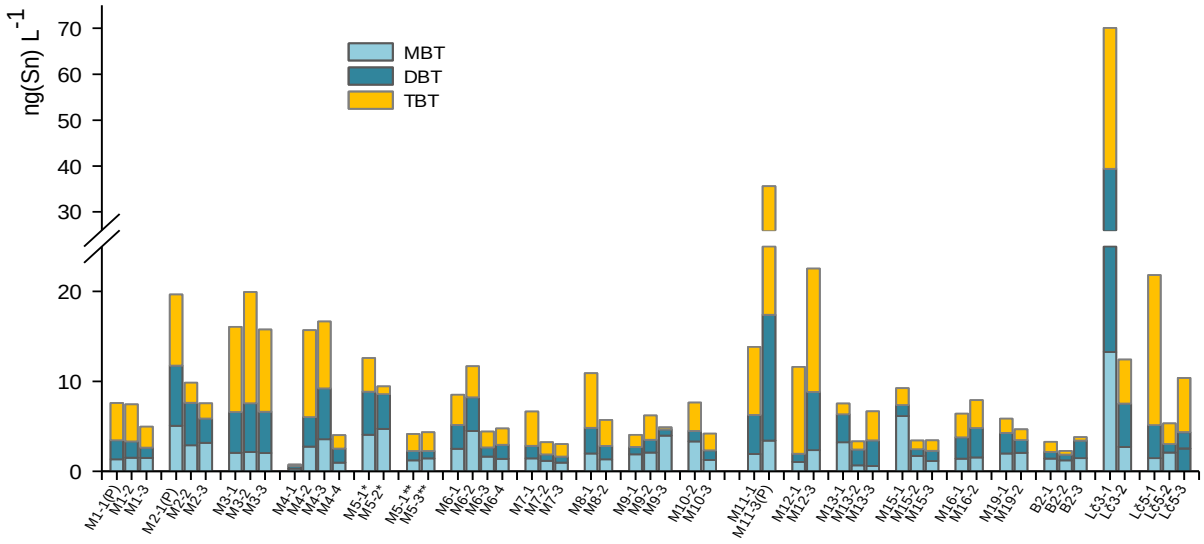
Slika 6. Raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (MBT, DBT, TBT) u površinskim morskim vodama.



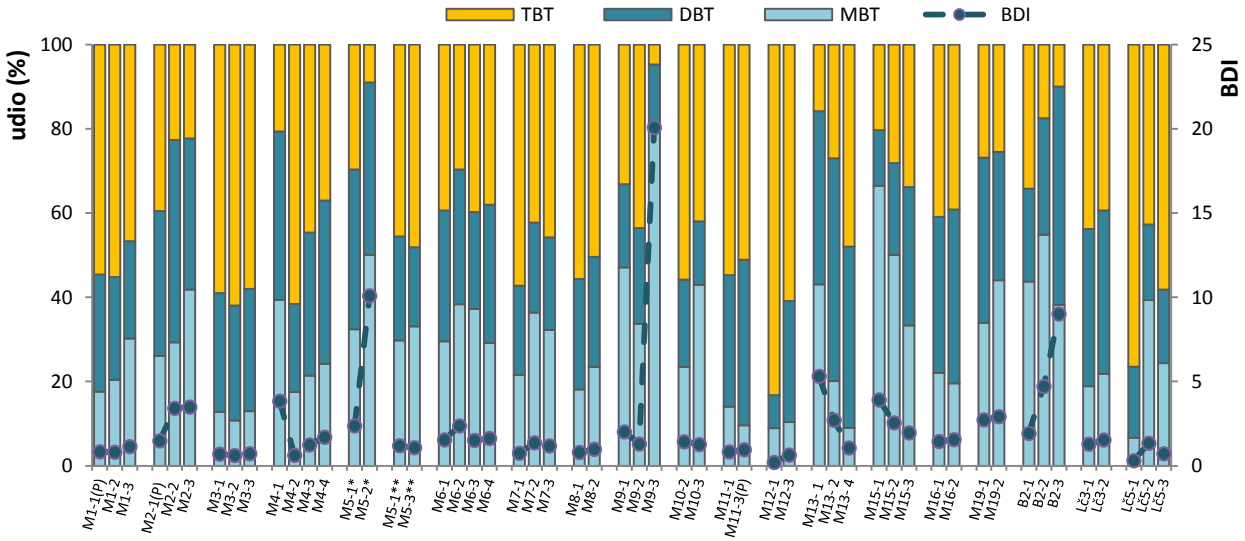
Slika 7. Raspodjela udjela butilkositrovih spojeva (MBT, DBT, TBT) i vrijednosti BDI-a u površinskim morskim vodama.

Prostorna raspodjela butilkositrovih spojeva u morskoj vodi na pojedinim lokacijama

S ciljem određivanja prostorne raspodjele butilkositrovih spojeva na pojedinim lokacijama, u 17 marina, 1 brodogradilištu te 2 lučice uzorci morske vode prikupljeni su na nekoliko mjesta (2-4) (Tablica 6, Prilog 2) unutar lokacije. Koncentracije određene u različitim poduzorcima prikupljenim na istoj lokaciji prikazane su Slikom 8, dok su udjeli pojedinog butilkositrovog spoja i izračunate BDI vrijednosti prikazani Slikom 9.



Slika 8. Prostorna raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva u morskoj vodi na pojedinim lokacijama.

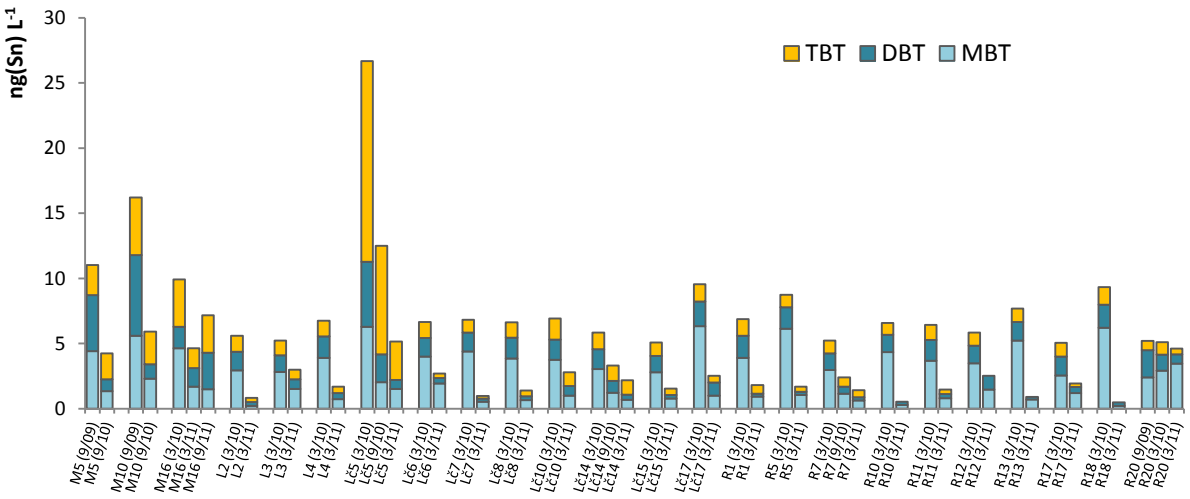


Slika 9. Prostorna raspodjela udjela butilkositrovih spojeva u morskoj vodi na pojedinim lokacijama.

Prostorna raspodjela butilkositrovih spojeva na pojedinoj lokaciji određena je odstupanjem pojedinih poduzoraka od prosječne koncentracije i izražena kao relativna standardna devijacija (RSD, %). Prostorna raspodjela ukupnih BuT-a i TBT-a ukazuje na heterogenost raspodjele koncentracija na pojedinačnim lokacijama. Iz grafičkih prikaza (Slika 8) vidljivo je kako je heterogenost raspodjele koncentracija TBT-a najizraženija u lučici Lč3 (RSD=102 %), a značajna je i na lokacijama M2, M4, M5*, M9 i Lč5 (RSD> 85 %). Relativno homogena prostorna raspodjela TBT-a određena je na lokacijama M3, M5**, M12, M13, M16 i M19, gdje koncentracije u poduzorcima s pojedine lokacije variraju manje od 20 %, dok su koncentracije najujednačenije u poduzorcima iz marine M5** (RSD<3 %). Unatoč utvrđenim razlikama u raspodjeli TBT-a i ukupnih BuT-a na pojedinim lokacijama, udio TBT-a i BDI vrijednosti pokazuju ujednačeniju raspodjelu te na većini lokacija ne variraju značajno (RSD<30 %, Slika 9). Iznimke su lokacije M4, M5*, M9, M13 i B2 gdje su određene veće razlike.

Raspodjela butilkositrovih spojeva u morskoj vodi u periodu od 2009. do 2011. godine

U nastojanju da se utvdi dolazi li do smanjenja zagađenja morskog okoliša butilkositrovim spojevima uslijed zabrane uporabe portuobraštajnih boja na bazi TBT-a, na 24 lokacije uzorci su prikupljane u isto doba godine dvije odnosno tri godine zaredom u vremenskom periodu od 2009. do 2011.godine. Raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva u uzorcima morske vode uzorkovanih na određenoj lokaciji prikazana je Slikom 10.



Slika 10. Vremenska raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva u morskoj vodi u periodu od 2009. do 2011. g.

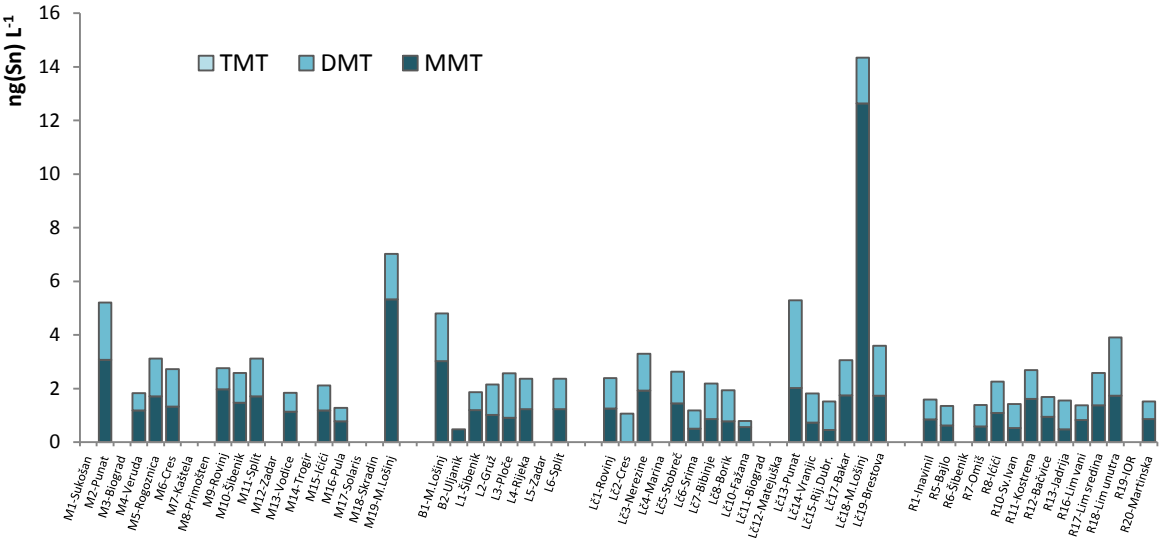
Iz priloženih rezultata vidljivo je kako su se koncentracije TBT-a i ukupnih BuT-a smanjile na svim promatranim lokacijama u 2011. godini u usporedbi s koncentracijama koje su određene u 2010. godini. Koncentracije TBT-a i BuT-a u uzorcima morske vode uzetim 2011. godine niže su u prosjeku 2-3 puta u usporedbi s koncentracijama u uzorcima morske vode iz 2010. godine. Najveće smanjenje koncentracija TBT-a primjetno je u lučicama (3 puta), dok je nešto manje na referentnim lokacijama te u lukama i marinama (otprilike 2 puta). Na trima lokacijama (M16, Lč14 i R7) uspoređivana je raspodjela butilkositrovih spojeva između proljetnog i ljetnog doba godine. U marini M16 koncentracije butilkositrovih spojeva u ljetnom periodu bile su 2 puta veće u usporedbi s onima u proljetnom periodu, dok u lučici Lč14 i na referentnoj lokaciji R7 povećanje morskog prometa uslijed ljetne sezone nije za posljedicu imalo povećanje koncentracija BuT-a u morskoj vodi na tim lokacijama.

5.1.1.2. Raspodjela metilkositrovih, fenilkositrovih i oktilkositrovih spojeva u površinskoj morskoj vodi

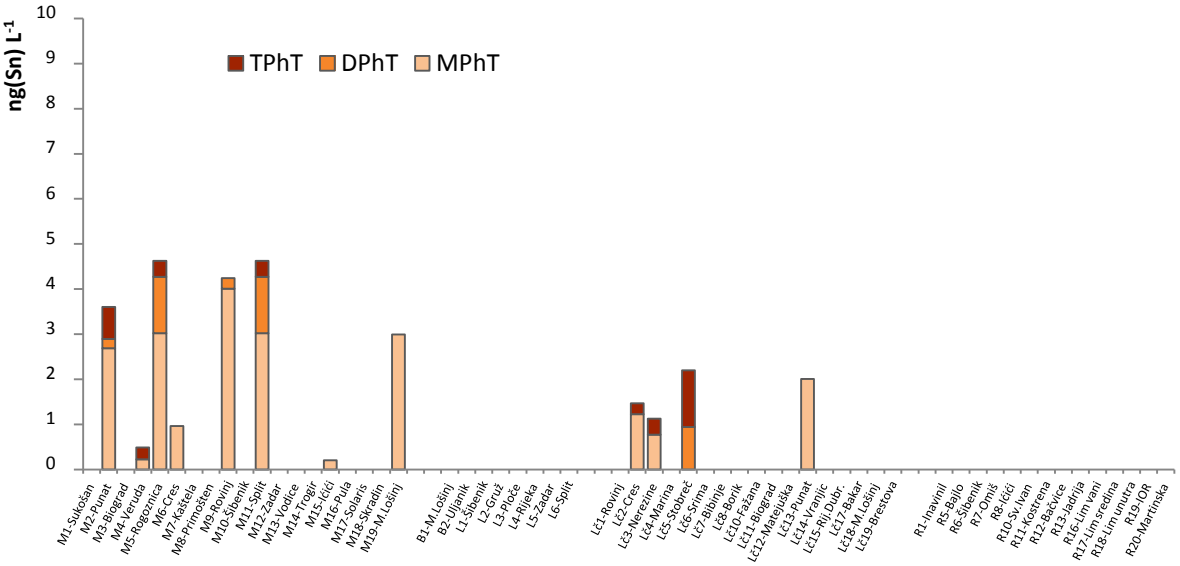
Metilkositrovi spojevi (MeT) određeni su u uzorcima morske vode s 43 od ukupno 59 lokacija. Raspodjela njihovih koncentracija prikazana je Slikom 11. Koncentracije ukupnih metilnih spojeva kreću se od 0,48 ng(Sn) L^{-1} (Mali Lošinj, B2) do 14,3 ng(Sn) L^{-1} (Mali Lošinj, Lč18), pri čemu je prosječna vrijednost jednaka 2,50±2,22 ng(Sn) L^{-1} i otprilike je 4 puta manja od prosječne koncentracije butilkositrovih spojeva. Monometilkositar (MMT) zastupljen je u najvećem udjelu i na njega se odnosi 62,1 %, dok udio DMT-a iznosi 37,9 %. Trimetilkositar (TMT) nije određen niti u jednom uzorku morske vode. Razlika u raspodjeli metilkositrovih spojeva između marina, luka, lučica i referentnih lokacija nije primjetna.

Fenilkositrovi spojevi (PhT) određeni su u uzorcima morske vode s 12 od ukupno 59 lokacija koje uključuju 8 marina (M2, M4, M5, M6, M9, M11, M15 i M19) i 4 lučice (Lč2, Lč3, Lč5 i Lč13), a njihove koncentracije prikazane su Slikom 12. U uzorcima iz luka i s referentnih lokacija fenilkositrovi spojevi nisu nađeni. Koncentracije ukupnih PhT-a kreću se od 0,21 ng(Sn) L^{-1} (Ičići, M15) do 4,25 ng(Sn) L^{-1} (Rovinj, M9), a prosječna koncentracija iznosi 2,38±1,60 ng(Sn) L^{-1} i otprilike je 4 puta manja od prosječne koncentracije butilkositrovih spojeva. Monofenilkostar (MPhT) prisutan je u najvećem udjelu (74,1 %), dok su udjeli DPhT i TPhT podjednaki i iznose 13,6 % odnosno 12,3 %.

Oktilkositrovi spojevi nisu nađeni niti u jednom ispitivanom uzorku površinskih morskih voda.



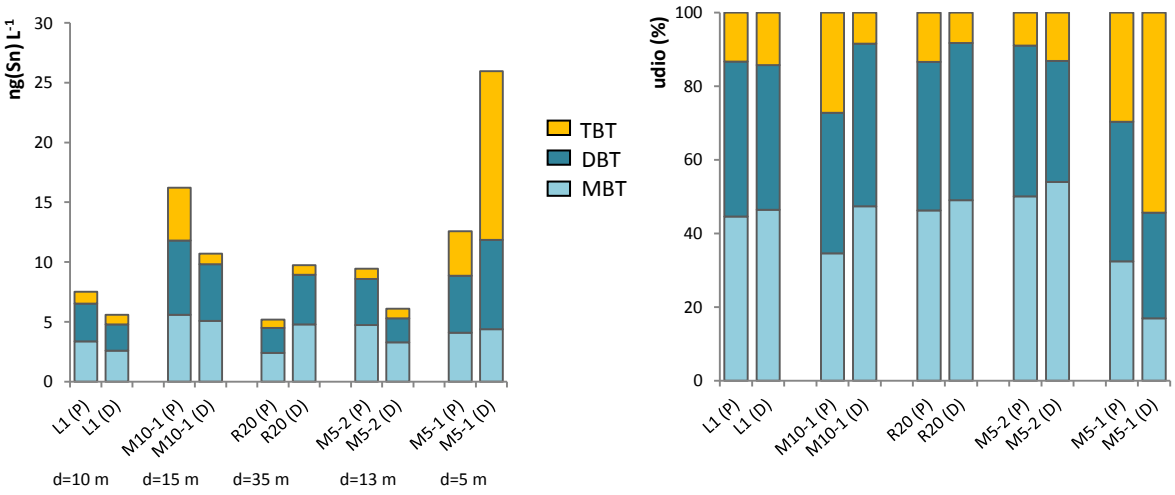
Slika 11. Raspodjela koncentracija metilkositrovih spojeva (MMT, DMT, TMT) u površinskim morskim vodama.



Slika 12. Raspodjela koncentracija fenilkositrovih spojeva (MPhT, DPhT, TPhT) u površinskim morskim vodama.

5.1.1.3. Vertikalna raspodjela butilkositrovih spojeva u vodenom stupcu

S ciljem određivanja vertikalne raspodjele butilkositrovih spojeva, njihove koncentracije određivane su u površinskim i pridnenim vodama prikupljenim u marinama Rogoznica (M5-1 i M5-2), Mandalina (M10-1), luci Šibenik (L1) i na referentnoj lokaciji Martinska (R20-1). Raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva, kao i udjeli svakog pojedinog butilnog spoja, prikazani su Slikom 13.

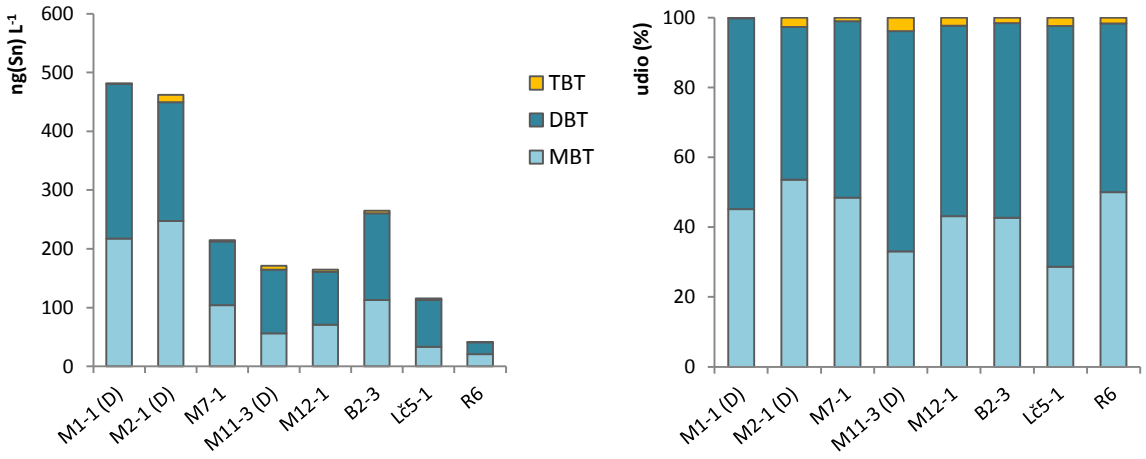


Slika 13. Raspodjela butilkositrovih spojeva u površinskom (P) i pridnenom (D) sloju vode.

Iz priloženih rezultata vidljivo je kako se koncentracije BuT-a u pridnenim morskim vodama kreću od 5,58 ng(Sn) L^{-1} do 26,0 ng(Sn) L^{-1} i usporedive su s onima koje su određene u površinskim morskim vodama na istim lokacijama (5,19-16,2 ng(Sn) L^{-1}). Koncentracije ukupnih BuT-a u površinskom i pridnenom sloju vode na istoj lokaciji razlikuju se najviše 2 puta, dok su razlike u koncentraciji TBT-a donekle izraženije. Najveća razlika između površinskog i pridnenog sloja određena je na lokaciji M10-1 gdje se koncentracije TBT-a razlikuju za faktor 5. Na lokacijama L1, M10-1 i M5-2 koncentracije BuT-a u površinskom sloju veće su od onih u pridnenom sloju, dok je, suprotno tomu, na lokacijama R20 i M5-1 primjetno povećanje koncentracije BuT-a u pridnenom sloju. Značajnije razlike u udjelu pojedinih butilnih spojeva u uzorcima površinskih i pridnenih morskih voda nisu primjetne.

5.1.1.4. Raspodjela butilkositrovih spojeva u vodi iznad sedimenta uzorkovanoj gravitacijskim jezgrilom

Koncentracije i udjeli pojedinih organokositrovih spojeva u uzorcima pridnene morske vode koja je zaostala u cijevi gravitacijskog jezgrila iznad izvađene sedimentne jezgre na lokacijama M1, M2, M7, M11, M12, B2, Lč5 i R6 prikazane su Slikom 14. Koncentracije BuT-a u morskim vodama iznad sedimenta uzorkovanim gravitacijskim jezgrilom kreću se od 41,5 ng(Sn) L^{-1}, koliko je izmjereno na referentnoj lokaciji R6, do maksimalnih 481,8 ng(Sn) L^{-1} na lokaciji M1-1(D), dok prosječna koncentracija iznosi 239,6±157,8 ng(Sn) L^{-1}. Izmjerene koncentracije ukupnih BuT-a su do 240 puta veće od koncentracija određenim u površinskim vodama na istim lokacijama.



Slika 14. Raspodjela butilkositrovih spojeva u pridnenim morskim vodama uzorkovanim gravitacijskim jezgrilom.

Promatrajući raspodjelu pojedinih butilnih spojeva primjetno je kako udio TBT-a niti u jednom uzorku nije veći od 4 %. Njegove koncentracije kreću se od 0,71 ng(Sn) L^{-1} do 12,4 ng(Sn) L^{-1} i usporedive su s onima u površinskom sloju vodenog stupca. Međutim, koncentracije DBT-a i MBT-a značajno su veće (do 360 puta) i kreću se između 20,0 ng(Sn) L^{-1} i 263,3 ng(Sn) L^{-1}. Udio DBT-a jednak je 55±8 %, dok je prosječan udio MBT-a nešto niži i iznosi 43±8 %. U vodama iznad sedimenta uzorkovanim gravitacijskim jezgrilom na lokacijama M2-1(D) i B2-3 određeni su također i fenilkositrovi spojevi (TPhT, DPhT i MPhT) čije su se koncentracije kretale od 12,1 do 13,9 ng(Sn) L^{-1} te metilni spojevi (DMT i MMT) u podjednakim koncentracijama (10,3-14,0 ng(Sn) L^{-1}). Navedene koncentracije fenilnih i metilnih spojeva su 4-16 puta veće od koncentracija određenih u površinskim vodama na istim lokacijama.

5.2.2. Raspodjela organokositrovih spojeva u dagnjama

Koncentracija organokositrovih spojeva određena je u 99 uzoraka dagnji prikupljenih na 51 lokaciji (17 marina, 5 luka, 2 brodogradilišta, 14 lučica i 13 referentnih lokacija). Organokositrovi spojevi nađeni su u svim ispitivanim uzorcima, osim u dagnjama prikupljenim u uzgajalištima školjaka koja se nalaze u ušću rijeke Krke (R21) i u Malostonskom zaljevu (Bistrina, R14). Obje lokacije nalaze se izvan plovnog puta i nisu izložene morskom prometu. U najvećem udjelu prisutni su butilkositrovi spojevi (97,5 %), dok se svega 2,5 % odnosi na fenilne spojeve. Metilni i oktilni spojevi nisu nađeni niti u jednom ispitivanom uzorku.

5.1.2.1. Raspodjela butilkositrovih spojeva u dagnjama

Raspodjela butilnih spojeva (MBT, DBT, TBT) u dagnjama prikazana je Slikom 14, dok su osnovni deskriptivni statistički parametri za svaku pojedinu grupu prikazani Tablicom 9. U svim marinima (osim u marinama M2, M4, M14, M17, M18 i M19) te u brodogradilištu B2 i lučici Lč5, uzorci su prikupljeni na nekoliko mjesta (2-4) unutar pojedine lokacije. Na Slici 13 koncentracije BuT-a izražene su kao srednja vrijednost koncentracija svih poduzoraka, dok će njihove pojedinačne koncentracije biti prikazane u narednom poglavlju. Udjeli pojedinog butilnog spoja u određenom uzorku, kao i izračunate BDI vrijednosti, prikazani su Slikom 15.

Tablica 11. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija butilkositrovih spojeva u dagnjama ($\bar{x}$ - srednja vrijednost, STD – standardna devijacija, median, min – minimum, max – maksimum, RSD – relativna standardna devijacija).

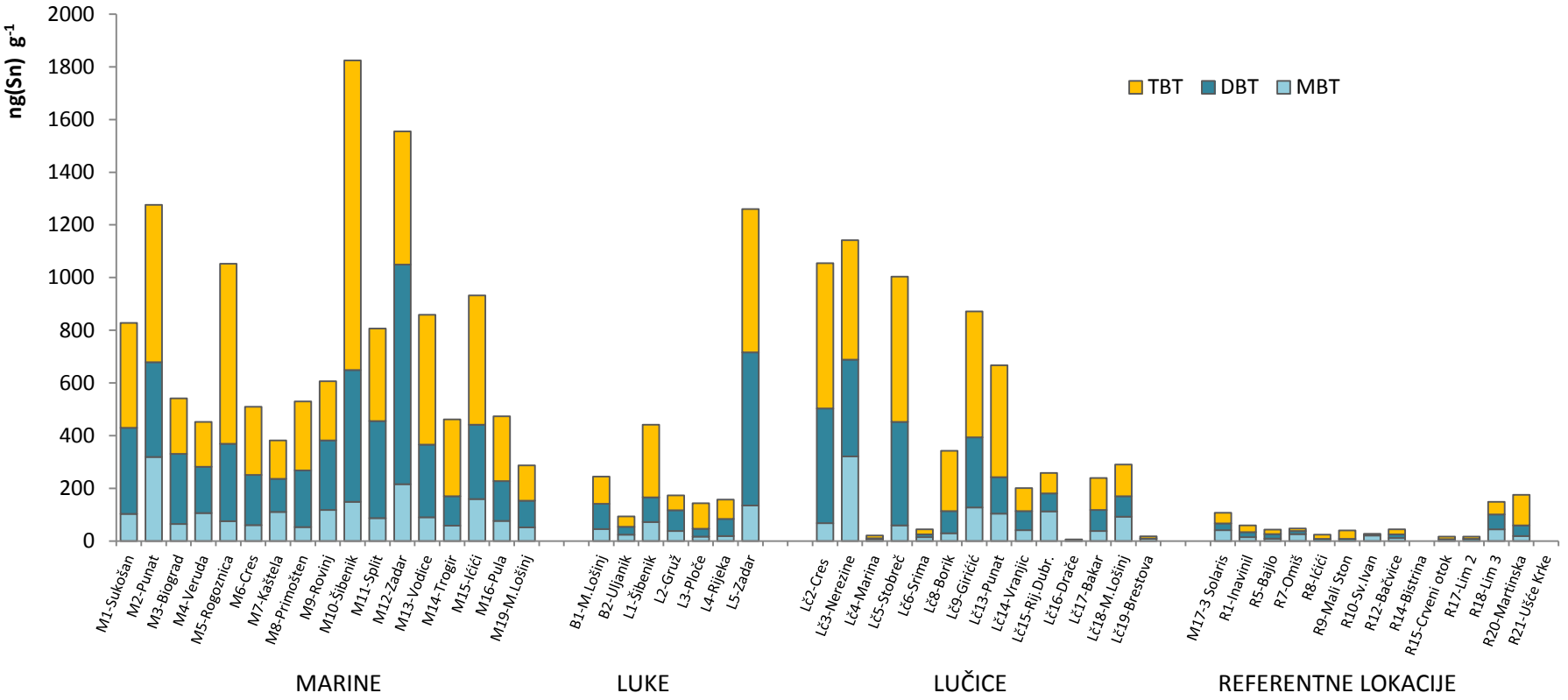
		Koncentracija (ng(Sn) g^{-1})				Udio (%)			BDI*
		MBT	DBT	TBT	BuT	MBT	DBT	TBT	
Marine (n=17)	$\bar{x}$	**116,8**	**283,9**	**391,0**	**791,7**	**16**	**37**	**48**	**1,15**
	STD	71,6	175,7	259,3	431,7	6	8	10	0,45
	median	90,4	265,7	292,3	606,1	14	35	47	1,13
	min	52,3	100,5	134,8	287,6	8	24	33	0,54
	max	318,8	832,9	1175	1824	29	54	64	2,07
	RSD (%)	61	62	66	54	39	22	20	39
Luke i brodo-gradilišta (n=7)	$\bar{x}$	**50,2**	**139,1**	**169,8**	**359,1**	**21**	**30**	**49**	**1,20**
	STD	42,2	233,5	231,7	496,3	7	13	11	0,53
	median	38,5	78,2	96,6	173,4	16	39	43	1,32
	min	16,8	30,1	39,1	93,7	11	21	33	0,49
	max	135,3	581,0	543,9	1260	25	46	67	2,06
	RSD (%)	84	168	137	138	35	44	23	44
Lučice (n=14)	$\bar{x}$	**73,4**	**166,2**	**224,2**	**440,0**	**21**	**26**	**53**	**1,13**
	STD	82,7	155,5	217,6	419,5	12	11	11	0,48
	median	50,3	81,4	120,7	274,1	20	27	50	1,00
	min	<3,8	3,2	5,9	9,1	6	0	30	0,49
	max	321,6	435,0	551,6	1142	55	41	67	2,33
	RSD (%)	113	94	97	95	58	41	20	44
Referentne lokacije (n=14)	$\bar{x}$	**13,5**	**16,5**	**25,2**	**54,0**	**30**	**30**	**47**	**1,36**
	STD	15,5	16,0	29,4	53,1	20	15	21	1,13
	median	10,6	12,5	16,7	41,6	26	30	43	1,24
	min	<1,0	<0,4	<0,6	-	16	37	48	0,27
	max	45,0	55,9	115,2	175,0	6	8	10	4,31
	RSD (%)	115	97	117	98	14	35	47	82

*BDI – eng. *Butyl degradation index*

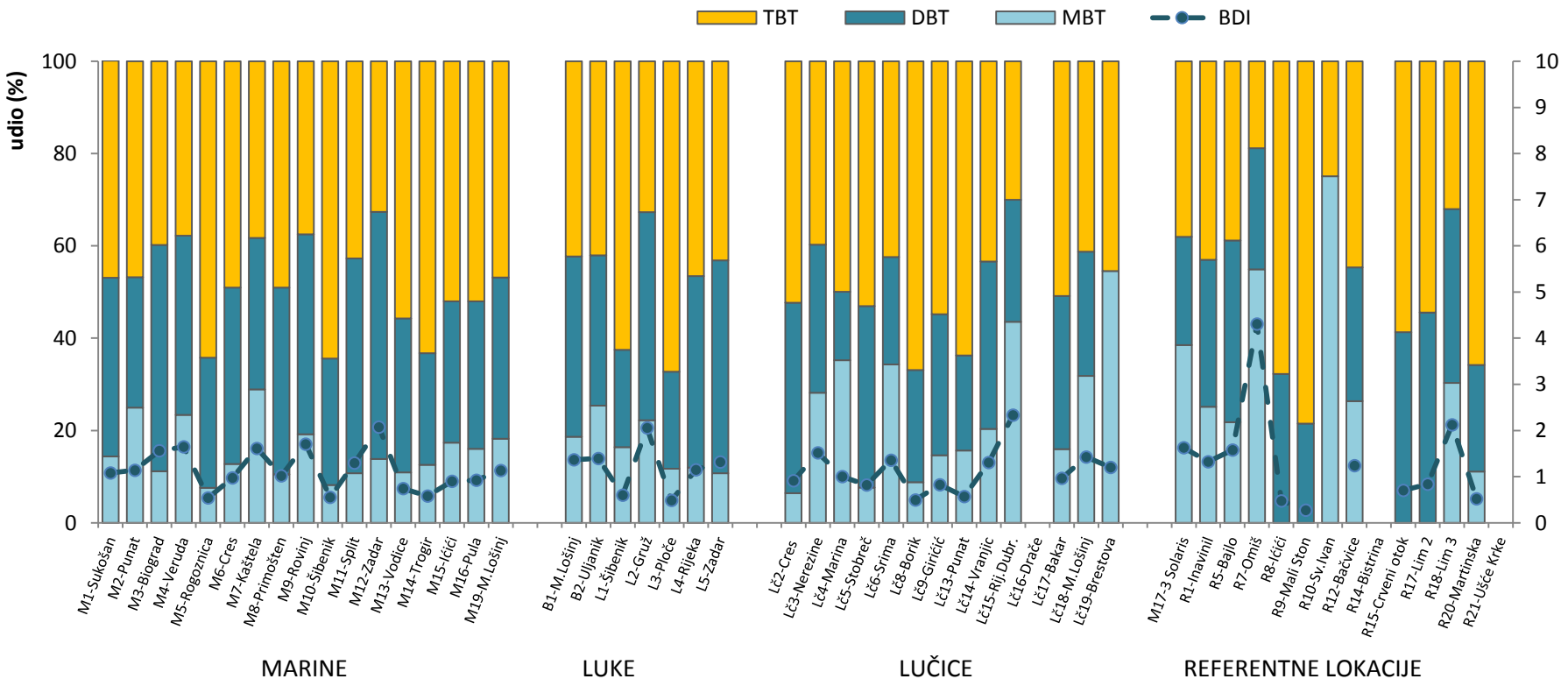
Najmanja koncentracija ukupnih BuT-a određena je u lučici Drače (Lč15) i jednaka je 9,1 ng(Sn) g^{-1}, dok je najveća koncentracija od 1824,3 ng(Sn) g^{-1} izmjerena u marini Mandalina (M10). Prosječna koncentracija BuT-a u dagnjama najveća je u marinama (791,7±432,7 ng(Sn) g^{-1}), dok je 1,8 puta manja u lučicama, a 2,2 puta manja u lukama. Najniže koncentracije ukupnih BuT-a izmjerene su na referentnim lokacijama, pri čemu je prosječna koncentracija (54,0±53,1 ng(Sn) g^{-1}) otprilike 15 puta manja nego u marinama.

Koncentracije TBT-a u dagnjama prikupljenim u marinama kreću se od 134,8 ng(Sn) g^{-1} do 1174,7 ng(Sn) g^{-1}, dok je prosječna koncentracija jednaka 391,0±259,3 ng(Sn) g^{-1}. U lukama i lučicama koncentracije su donekle niže i iznose između 9,1 ng(Sn) g^{-1} i 551,6 ng(Sn) g^{-1}, pri čemu je prosječna koncentracija u lučicama (224,2±217,6 ng(Sn) g^{-1}) 1,3 puta veća od one u lukama (169,8±231,7 ng(Sn) g^{-1}). U dagnjama s referentnih lokacija izmjerene su najmanje koncentracije TBT-a, a njihova prosječna koncentracija iznosi 25,2 ±29,4 ng(Sn) g^{-1} i 15 puta je manja nego ona u marinama. Na većini lokacija, uključujući i referentne lokacije, koncentracija TBT-a veća je od koncentracije njegovih razgradnih produkata DBT-a i MBT-a (u prosjeku 1,5 odnosno 3,5 puta). Unatoč tome što je primjetna razlika u raspodjeli butilkositrovih spojeva u dagnjama između pojedinih grupa lokacija (Slika 15), prosječan udio TBT-a je, neovisno o njegovoj koncentraciji u dagnji, gotovo jednak za sve četiri grupe lokacija i kreće se između 47 % i 53 % (Slika 16, Tablica 11). Također, izračunate BDI vrijednosti podjednake su za sve lokacije i uglavnom su manje od 2 (Slika 16).

Promatrajući svaku grupu zasebno primjetno je kako su u dagnjama s različitih lokacija unutar pojedine grupe određene različite koncentracije TBT-a i ukupnih BuT-a (Slika 15, Tablica 11). Najveće razlike u koncentracijama određene su u grupi lučica gdje koncentracije BuT-a variraju do 25 puta (RSD=95 %), a značajne su i u marinama gdje se one razlikuju do 7 puta (RSD=55 %). Na referentnim lokacijama koncentracije su uglavnom niske i podjednake su na svim lokacijama. Koncentracije butilnih spojeva u dagnjama prilično su ujednačene i unutar grupe luka, ukoliko se izuzme luka Zadar (L5), gdje su određene koncentracije bile do 15 puta veće od koncentracija određenih u ostalim lukama.



Slika 15. Raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (MBT, DBT, TBT) u dagnjama *Mytilus galloprovincialis*.

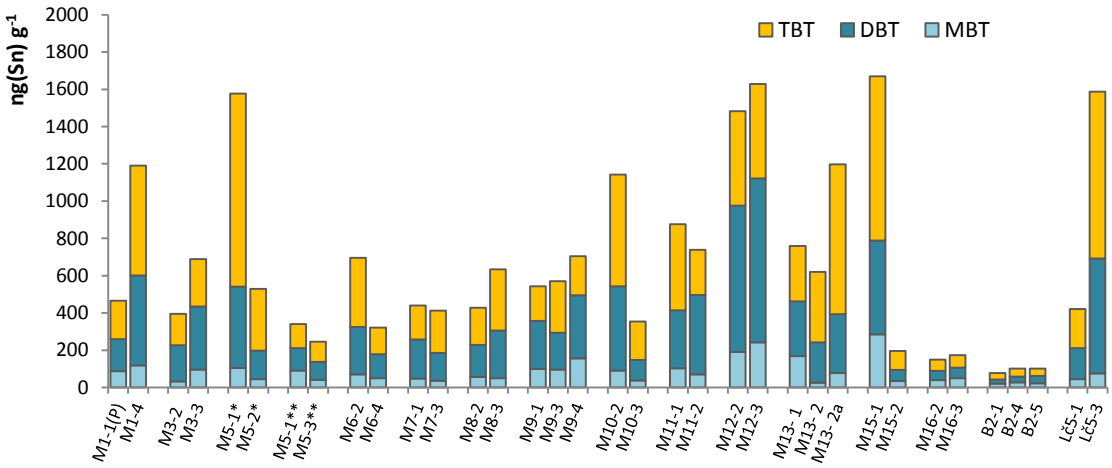


Slika 16. Raspodjela udjela butilkositrovih spojeva (MBT, DBT, TBT) i vrijednosti BDI-a u dagnjama *Mytilus galloprovincialis.*

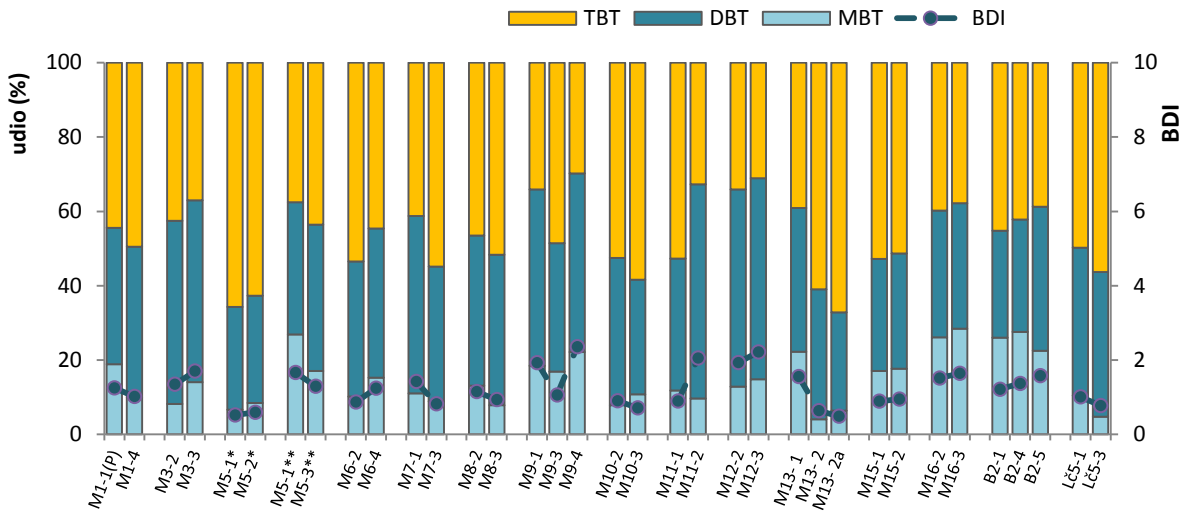
.

Prostorna raspodjela butilkositrovih spojeva u dagnjama na pojedinoj lokaciji

Na pojedinim lokacijama (14 marina, 1 brodogradilište i 1 lučica) uzorci dagnji prikupljeni su na dva ili tri različita mjesta unutar područja lokacije, pri čemu dagnje prikupljene na određenom mjestu predstavljaju pojedinačni poduzorak. Koncentracije BuT-a određene u različitim poduzorcima prikazane su Slikom 17, a udjeli svakog pojedinog spoja i BDI vrijednosti na Slici 18.



Slika 17. Prostorna raspodjela butilkositrovih spojeva u dagnjama na pojedinim lokacijama.



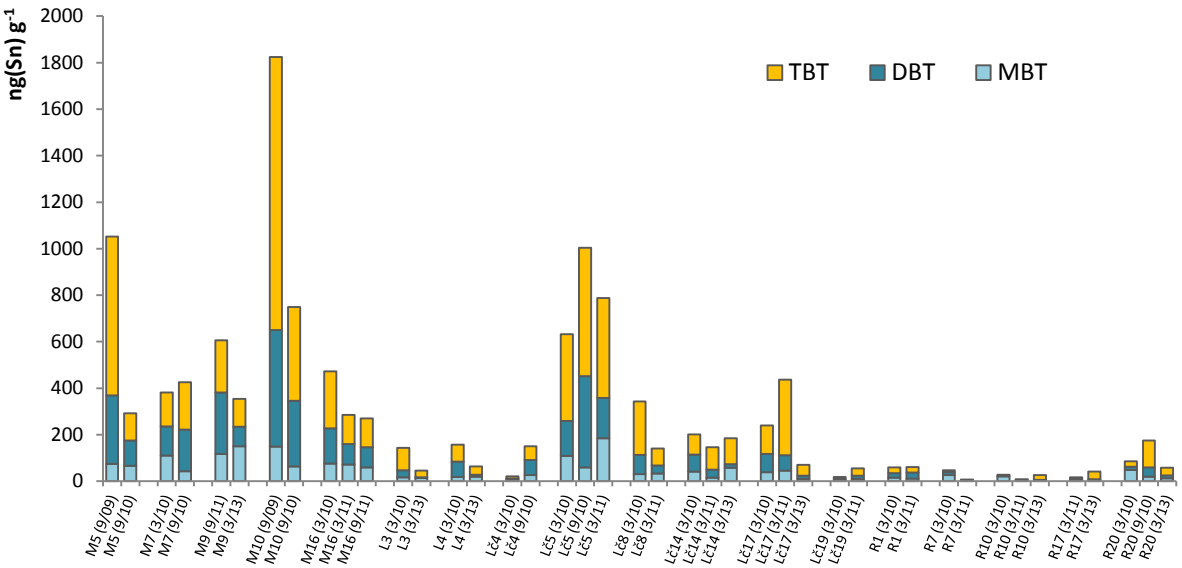
Slika 18. Raspodjela udjela butilkositrovih spojeva te izračunate BDI vrijednosti u dagnjama na pojedinim lokacijama.

Heterogenost prostorne raspodjele BuT-a na pojedinoj lokaciji određena je odstupanjem koncentracije pojedinog poduzorka od prosječne koncentracije svih poduzoraka s te lokacije i izražena je kao relativna standardna devijacija (RSD, %). Najveće razlike u koncentracijama

TBT-a i BuT-a utvrđene su u poduzorcima dagnji iz marine Ičići (M15; RSD>110 %), a jače su izražene i na lokacijama M5*, M10 i Lč5 (RSD>70 %). Na lokacijama M5**, M7, M8, M9, M16 i B2 primjetna je mnogo ujednačenija raspodjela (RSD< 30 %), dok u marini Zadar (M12) koncentracije u poduzorcima dagnji ne variraju za više od 5 %. Unatoč utvrđenim razlikama u koncentraciji TBT-a, njegov udio u različitim poduzorcima na većini lokacija ne razlikuje se više od 15 % (Slika 18). Također nisu primjetne značajnije razlike u BDI vrijednostima (Slika 18).

Raspodjela butilkositrovih spojeva u dagnjama u periodu od 2009. do 2013. godine

U nastojanju da se utvrdi dolazi li do smanjenja zagađenja morskog okoliša butilkositrovim spojevima, na 18 lokacija dagnje su prikupljane u isto doba godine u vremenskom periodu od 2009. do 2013. godine. Izmjerene koncentracije prikazane su Slikom 19.

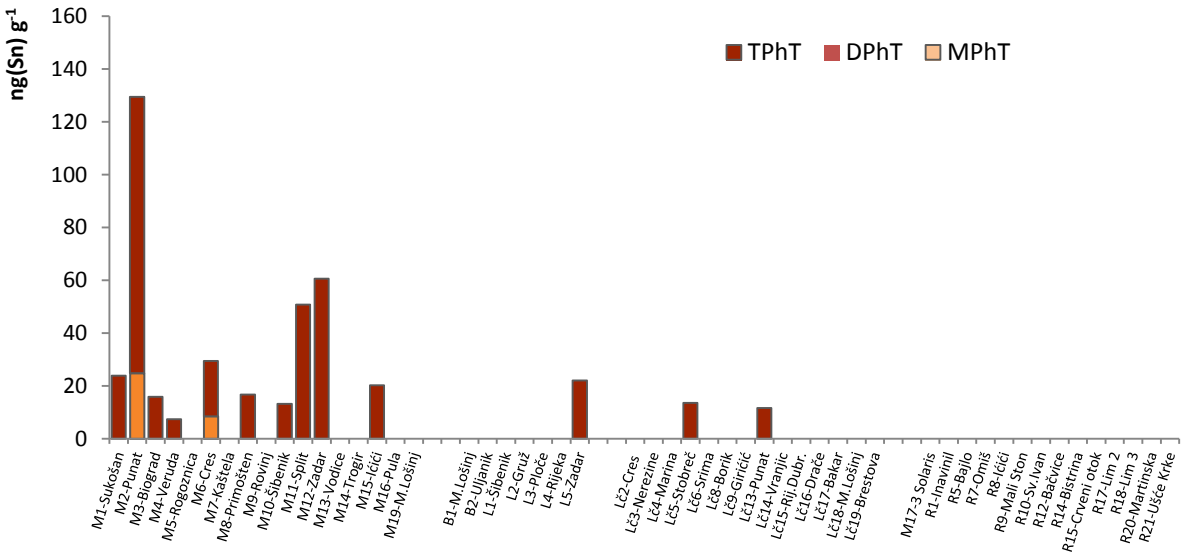


Slika 19. Raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva u dagnjama u periodu od 2009. do 2013. godine.

Koncentracije TBT-a i ukupnih BuT-a u dagnjama smanjile su se (3-3,5 puta) u promatranom razdoblju na 9 od ukupno 15 lokacija. S ciljem procjene utjecaja povećanog morskog prometa na zagađenje morskog okoliša s organokositrovim spojevima, na lokacijama M7, M9, M16, Lč4, Lč5 i R20 uzorci su sakupljeni u proljeće i ljeto iste godine. Na svim ispitivanim lokacijama koncentracije butilnih spojeva u dagnjama bile su 2-7 puta veće u ljetnom u usporedbi s proljetnim periodom, uz izuzetak lokacije M16 gdje su izmjerene koncentracije u oba doba godine bile jednake.

5.1.2.2. Raspodjela metilkositrovih, fenilkositrovih i oktilkositrovih spojeva u dagnjama

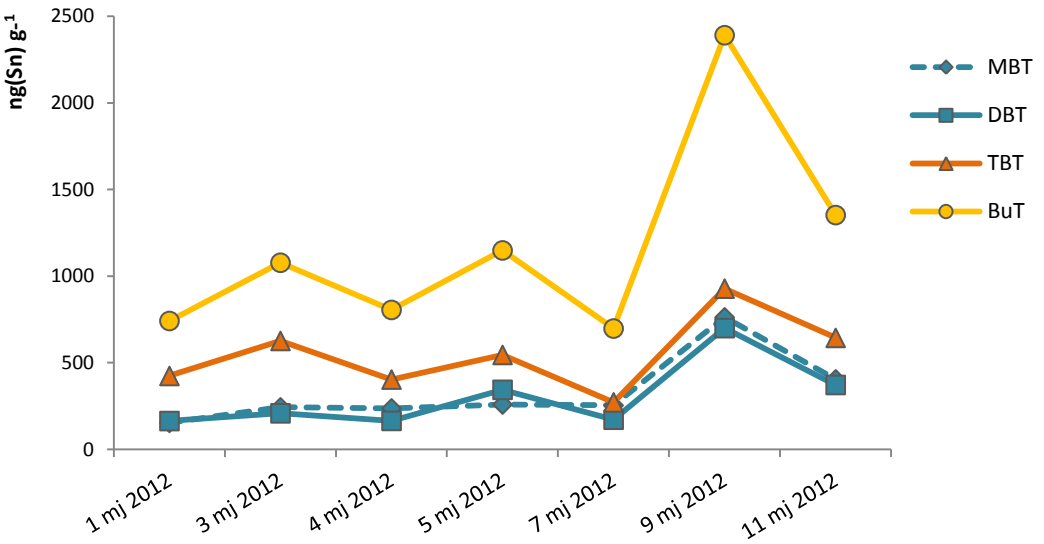
Koncentracije fenilkositrovih spojeva (PhT) određene su u tkivu dagnji s 13 lokacija (M1, M2, M3, M4, M6, M8, M10, M11, M12 i M19, Lč5, Lč13, L5), a njihove koncentracije prikazane su Slikom 20. Određeni fenilkositrovi spojevi najvećim se djelom odnose na TPhT (92 %), dok je DPhT određen u dagnjama sa samo dvije lokacije (M2 i M6). Monofenilkositar nije određen niti u jednom uzorku dagnji. Koncentracije ukupnih PhT-a kretale su se od 7,4 ng(Sn) g^{-1} (Biograd, M4) do 104,6 ng(Sn) g^{-1} (Punat, M2), pri čemu njihova prosječna koncentracija iznosi 30,4±26,6 ng(Sn) g^{-1} i otprilike je 15-30 puta manja od prosječne koncentracije butilkositrovih spojeva. Metilkositrovi i oktilkositrovi spojevi nisu određeni niti u jednom ispitivanom uzorku dagnji.



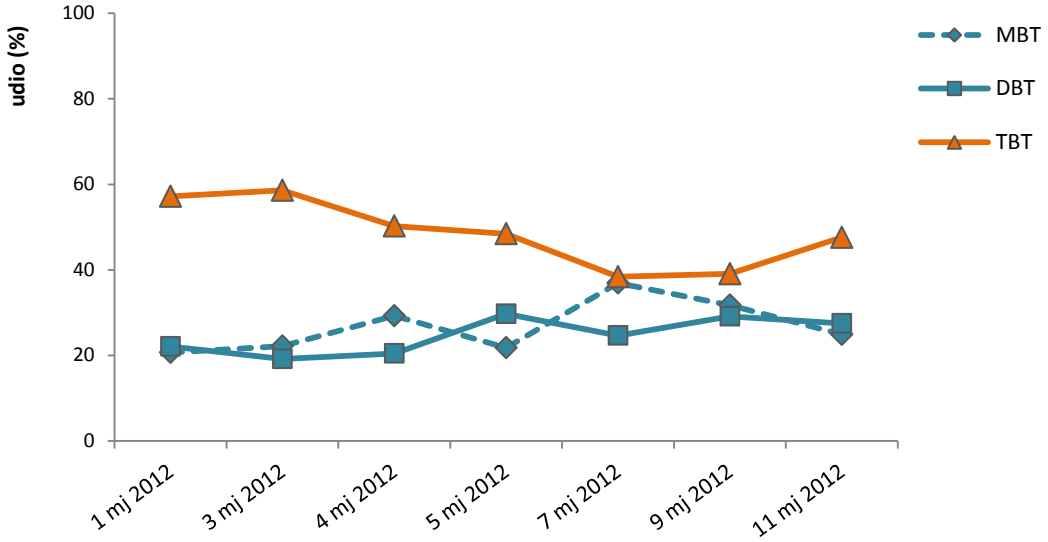
Slika 20. Raspodjela koncentracija fenilkositrovih spojeva (MPhT, DPhT, TPhT) u dagnjama.

5.1.2.3. Sezonske promjene koncentracija butilkositrovih spojeva u dagnjama

S ciljem ispitivanja sezonske raspodjele butilkositrovih spojeva, uzorci su u marini Mandalina (M10) prikupljani tijekom jedne godine u razmaku od 1,5 mjeseca. Izmjerene koncentracije u dagnjama prikupljenim u različito doba godine prikazane su Slikom 21, dok su udjeli pojedinih butilnih spojeva prikazani Slikom 22. Iz grafičkog prikaza rezultata (Slika 21) vidljivo je kako su koncentracije TBT-a i ukupnih BuT-a ujednačne tijekom godine. Ukoliko se izuzme povišena koncentracija zabilježena u rujnu, koja je najvjerojatnije posljedica povećanog morskog prometa u protekloj ljetnoj sezoni, izmjerene koncentracije u dagnjama



Slika 21. Sezonske promjene koncentracija butilkositrovih spojeva u dagnjama na lokaciji Mandalina (M10) tijekom 2012. godine.



Slika 22. Udjeli pojedinih butilkositrovih spoja u dagnjama na lokaciji Mandalina (M10) tijekom 2012. godine.

u marini Mandalina (M10) tijekom 2012. godine godine nisu varirale više od 30 %. Najveće koncentracije TBT-a i ukupnih BuT-a izmjerene su u rujnu i iznosile su 928,2 ng(Sn) g^{-1} odnosno 2391 ng(Sn) g^{-1}, dok su najmanje koncentracije izmjerene u srpnju kada je koncentracija TBT-a iznosila 272,0 ng(Sn) g^{-1}, a koncentracija ukupnih BuT-a 697,8 ng(Sn) g^{-1}. Tijekom cijele godine udio TBT-a u dagnjama bio je veći od udjela njegovih razgradnih produkata DBT-a i MBT-a. Najviši je u zimskim mjesecima (oko 60 %), nešto je manji u proljeće (50 %), a najmanji je zabilježen u ljetnim mjesecima (oko 40 %) (Slika 22).

5.1.3. Raspodjela organokositrovih spojeva u sedimentima

5.1.3.1. Raspodjela organokositrovih spojeva u površinskim sedimentima

Organokositrovi spojevi određeni su u 46 uzoraka površinskih sedimenata prikupljenih na 34 različite lokacije. Lokacije su obuhvaćale 15 marina, 3 luke i 2 brodogradilišta, 2 lučice i 12 referentnih lokacija. Četiri referentne lokacije nalaze se u području dubokog mora i u vrlo maloj mjeri su izložene povremenom morskom prometu. Organokositrovi spojevi određeni su u površinskim sedimentima sa svih lokacija, osim u dva sedimenta prikupljena u području dubokog mora (Stončica (DM2) i Brački kanal (DM3)). U ispitivanim sedimentima najvećim dijelom nađeni su butilkositrovi spojevi (BuT) na koje se odnosi 86,0 %, dok fenilkositrovi spojevi čine 13,9 %, a tek 0,06 % odnosi se na metilkositrove spojeve (MeT). Oktilkositrovi spojevi (OcT) nisu nađeni niti u jednom ispitivanom uzorku površinskih sedimenata.

5.1.3.1.1. Raspodjela butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima

Raspodjela butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima prikazana je Slikom 23, dok su osnovni deskriptivni statistički parametri za svaku pojedinu grupu prikazani Tablicom 12. Na pojedinim lokacijama (M1, M2, M4, M5, M6, M9, M10, M17 i B2) uzorci su prikupljeni na nekoliko (2-3) mjesta unutar lokacije te su koncentracije butilnih spojeva u površinskim sedimentima s tih lokacija na Slici 23 prikazane kao srednja vrijednost koncentracija svih poduzoraka. S obzirom da su u poduzorcima sedimenata prikupljenim ispod prališta u marinama (M1, M2 i M13) utvrđene značajno veće koncentracije nego u ostalim poduzorcima sedimenata, oni su izuzeti u prikazu prosječnog zagađenja tih lokacija na Slici 23. Raspodjela udjela pojedinih butilnih spojeva u površinskim sedimentima, kao i izračunate BDI vrijednosti, prikazani su Slikom 24, a osnovni deskriptivni statistički parametri navedeni su u Tablici 12.

Koncentracije ukupnih BuT-a u površinskim sedimentima kreću se od <1,2 ng(Sn) g^{-1} do 66344 ng(Sn) g^{-1}. Najmanja koncentracija izmjerena je u sedimentu iz dubokog mora ispred grada Dubrovnika (DM1), dok je najzagađeniji bio sediment prikupljen ispod prališta u marini Punat (M2-1(D)).

Koncentracije BuT-a u marinama kretale su se od 34,9 (Ičići, M15) do 1010 ng(Sn) g^{-1} (Mandalina, M10*), a prosječna koncentracija jednaka je 302,3±304,0 ng(Sn) g^{-1}. Koncentracije veće od navedenih određene su u sedimentima prikupljenim u blizini prališta u

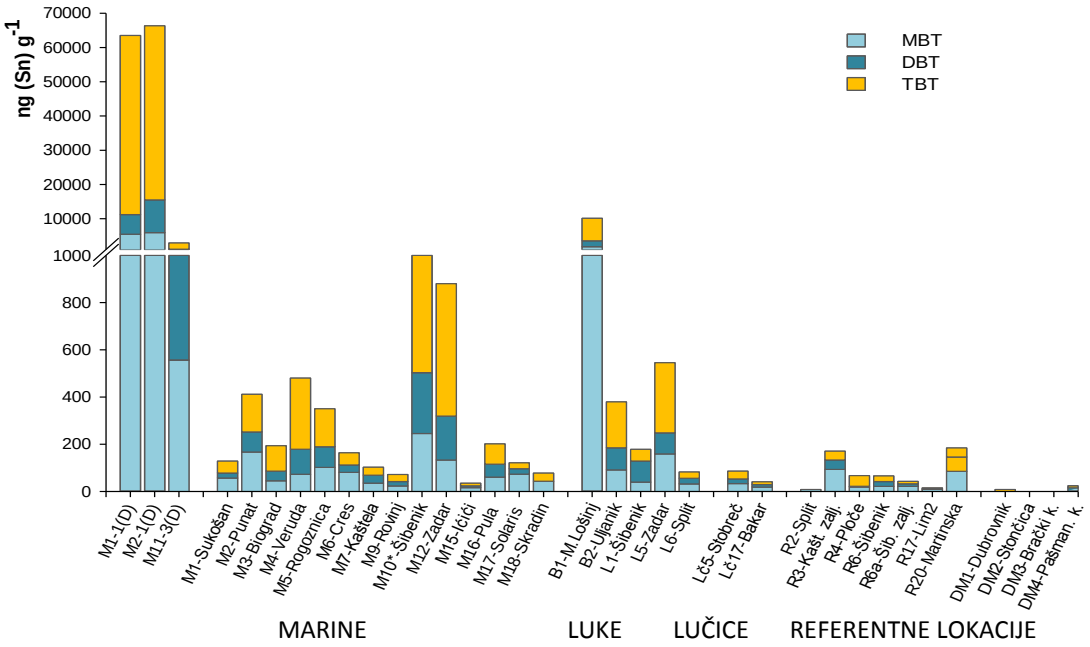
marinama (M1-1(D), M2-1(D), M11-3(D)) u kojima su izmjerene koncentracije bile i do 1800 puta veće od koncentracija određenih u ostalim marinama. U površinskim sedimentima iz luka izmjerene koncentracije BuT-a kretale su se od 34,9 ng(Sn) g^{-1} (Splitska luka, L6) do 544,9 ng(Sn) g^{-1} (Zadarska luka, L5), a prosječna koncentracija zabilježena u lukama usporediva je s onom u marinama. Koncentracije BuT-a određene su i u dva površinska sedimenta iz brodogradilišta (B1 i B2). U sedimentu iz brodogradilišta Uljanik (B2) izmjerena koncentracija (379,3 ng(Sn) g^{-1}) usporediva je s koncentracijama određenim u površinskim sedimentima iz ostalih marina i luka, dok je u brodogradilištu Mali Lošinj (B1) koncentracija BuT-a bila 25 puta veća (10120 ng(Sn) g^{-1}) i time usporediva s koncentracijama određenima u sedimentima prikupljenim u blizini prališta u marinama M1 i M2. Koncentracija BuT-a određena je u površinskim sedimentima iz samo dvije lučice, Stobreč (Lč5) i Bakar (Lč17). Njihova prosječna koncentracija iznosi 63,1±32,0 ng(Sn) g^{-1} i gotovo je jednaka onoj određenoj na referentnim lokacijama (53,1±65,9 ng(Sn) g^{-1}).

Tablica 12. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima ($\bar{x}$ - srednja vrijednost, STD – standardna devijacija, median, min – minimum, max – maksimum, RSD – relativna standardna devijacija).

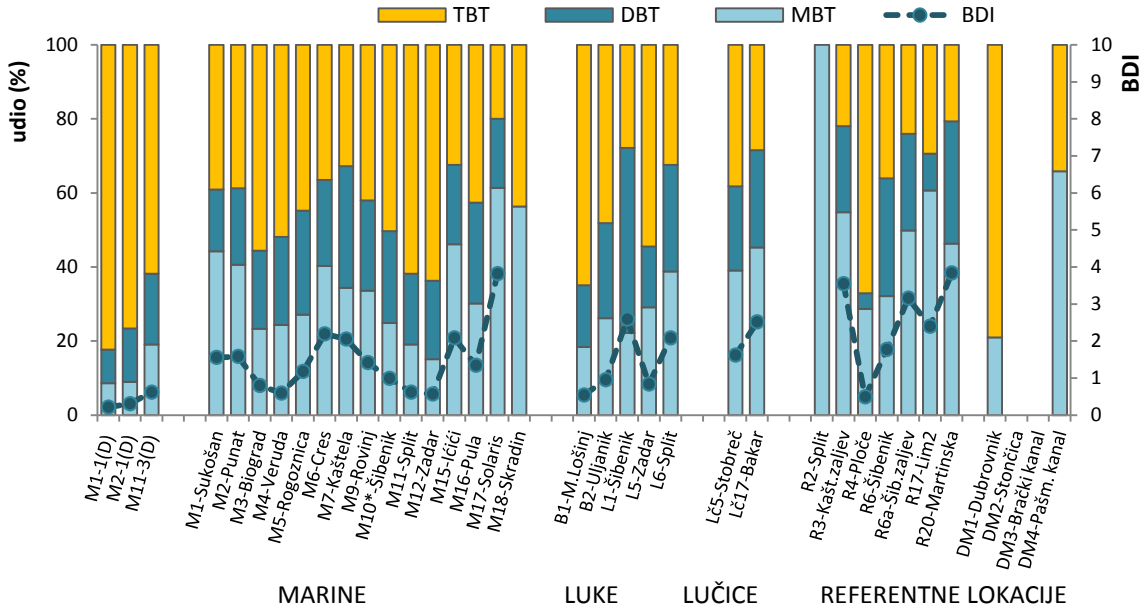
		Koncentracija (ng(Sn) g^{-1})				Udio (%)			BDI[#]
		MBT	DBT	TBT	BuT	MBT	DBT	TBT	
Marine (n=15)	**$\bar{x}$***	**82,5**	**73,3**	**151,3**	**302,3**	**35**	**22**	**43**	**1,5**
	STD*	62,6	73,8	180,1	304,0	14	7	12	0,9
	median	66,7	40,7	68,5	178,4	34	22	43	1,4
	min	16,1	7,5	11,3	34,9	13	0	15	0,6
	max	5955	9565	52316	66344	70	36	65	3,8
	RSD (%)	76	101	119	101	41	31	28	59
Luke i brodo-gradilišta (n=5)	**$\bar{x}$***	**80,4**	**74,0**	**141,8**	**296,2**	**30**	**32**	**38**	**1,4**
	STD*	58,5	33,6	127,1	257,7	8	17	14	0,9
	median	91,3	89,4	194,1	379,3	29	29	32	1,0
	min	32,0	23,7	26,7	82,4	22	16	28	0,5
	max	1857	1694	6567	10120	37	50	54	2,6
	RSD (%)	183	182	202	195	22	54	37	63
Lučice (n=2)	**$\bar{x}$**	**25,9**	**15,1**	**22,1**	**63,1**	**39**	**32**	**28**	**2,1**
	STD	10,7	6,3	15,0	32,0	4	2	7	0,6
	median	25,9	15,1	22,1	63,1	/	/	/	2,1
	min	18,3	10,6	11,5	40,4	39	23	28	1,6
	max	33,4	19,5	32,7	85,7	45	26	38	2,5
	RSD (%)	41	42	68	51	11	8	24	31
Referentne lokacije (n=12)	**$\bar{x}$**	**30,5**	**13,7**	**19,2**	**53,1**	**44**	**26**	**35**	**2,5**
	STD	34,1	21,0	17,1	65,9	13	13	19	1,3
	median	19,2	2,2	10,2	23,7	46	46	29	2,8
	min	<1,2	<0,4	<0,5	-	0	0	0	0,5
	max	93,4	60,8	44,9	184,1	66	33	79	3,8
	RSD (%)	112	154	89	124	34	62	46	50

*srednja vrijednosti i standardna varijacija ne uključuju koncentracije u sedimentima uzorkovanim ispod prališta u marinama (M1-1(D), M2-1(D), M11-3(D)) niti u brodogradilištu B1.

[#] BDI – eng. *Butyl degradation index*



Slika 23. Raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima.



Slika 24. Udjeli pojedinih butilkositrovih spojeva te izračunate BDI vrijednosti u površinskim sedimentima.

Iz navedenog slijedi kako je prosječno zagađenje butilnim spojevima u lučicama i na referentnim lokacijama i do 6 puta manje u usporedbi s onim u marinama i lukama. Iznimka su referentne lokacije u Kaštelanskom zaljevu (R3) i ušću Krke (Martinska, R20), gdje su izmjerene koncentracije u površinskim sedimentima (170,5 ng(Sn) g^{-1} i 184,1 ng(Sn) g^{-1})

usporedive s onima određenim u pojedinim lukama i marinama. U sedimentima iz dubokog mora (DM1 i DM4) koncentracije su izrazito niske (3-5 ng(Sn) g^{-1}), dok na lokacijama Stončica (DM2) i Brački kanal (DM3) organokositrovi spojevi nisu nađeni.

Prosječna koncentracije TBT-a u površinskim sedimentima iz marina (151,3±180,1 ng(Sn)g^{-1}) jednaka je onoj u lukama (141,8±127,1 ng(Sn) g^{-1}), dok je ona u lučicama i referentnim lokacijama otprilike 6 puta niža, jednako kao u slučaju koncentracija ukupnih BuT-a. U marinama je koncentracija TBT-a na većini lokacija veća od koncentracije njegovih razgradnih produkata DBT-a i MBT-a te prosječna vrijednost udjela TBT-a u tim sedimentima iznosi 43±12 % i veća je od prosječnog udjela DBT-a (22±7 %) odnosno MBT-a (35±14 %). Iz navedenog proizlazi kako u površinskim sedimentima iz marina postoji veći udio nerazgrađenog TBT-a, što potvrđuju i niske BDI vrijednosti (BDI<2) određene na većini lokacija, dok je u 7 od ukupno 15 marina (M3, M4, M5, M9, M11, M12 i M16) vrijednost BDI-a manja od 1 (Slika 24). U površinskim sedimentima iz većine luka i lučica koncentracije TBT-a približno su jednake ili veće od koncentracija DBT-a i MBT-a, dok su BDI vrijednosti uglavnom niske i iznose do 2,6. Međutim, u brodogradištima B1 i B2 te luci L5 udio TBT-a veći je od 50 %, a BDI vrijednosti manje su od 1.

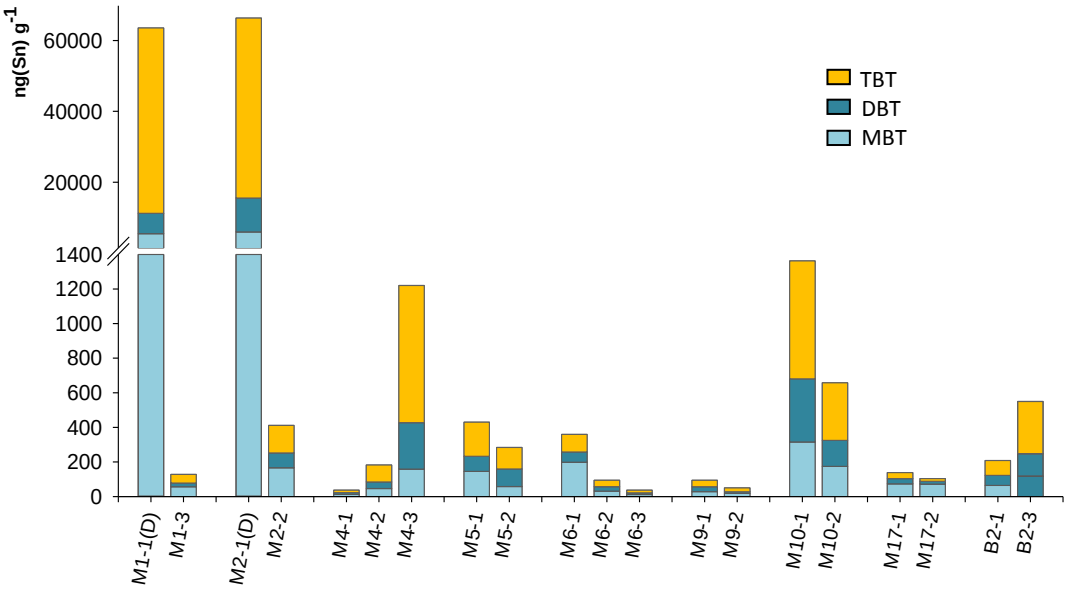
Na Slici 23 vidljivo je kako unutar grupa marina i luka koncentracije TBT-a i ukupnih BuT-a određenih na pojedinim lokacijama značajno variraju (RSD=100-200 %), dok su koncentracije određene na referentnim lokacijama, ukoliko izuzmemo lokacije R3 i R20, mnogo ujednačenije.

Prostorna raspodjela butilkositrovih spojeva na pojedinoj lokaciji

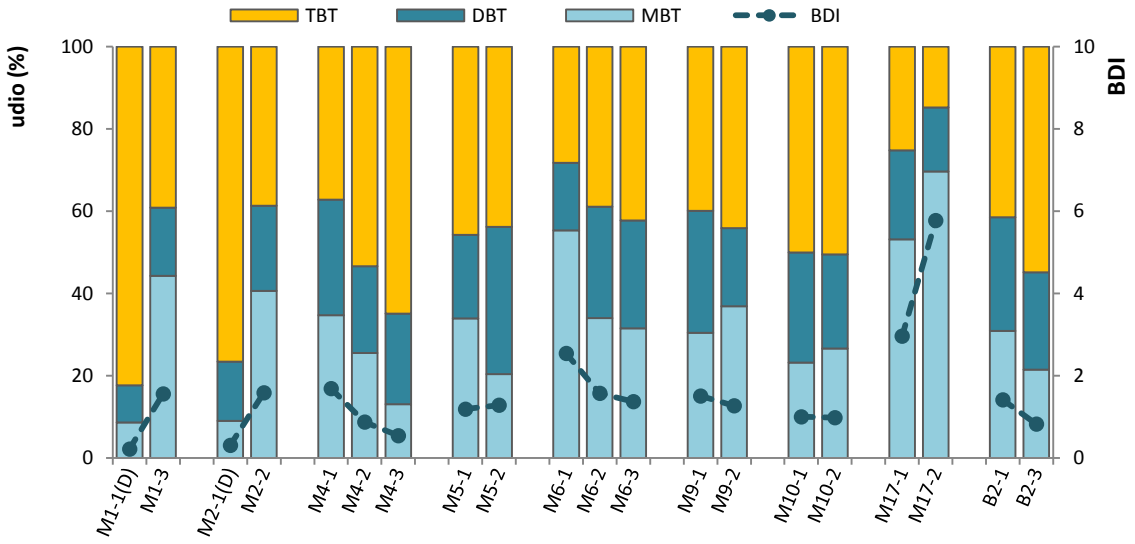
Prostorna raspodjela butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima određivana je na ukupno 9 lokacija (u marinama M1, M2, M4, M5, M6, M9, M10 i M17 te u brodogradilištu B2). S tim ciljem, na svakoj od spomenutih lokacija prikupljena su 2-3 uzorka površinskog sedimenta na različitim mjestima, pri čemu je u marinama M1 i M2 po jedan od uzoraka sedimenta prikupljen u blizini prališta. Utvrđene prostorne raspodjele koncentracija BuT-a prikazane su Slikom 25, dok su Slikom 26 prikazani udjeli svakog pojedinog spoja.

Iz grafičkog prikaza rezultata (Slika 25) vidljivo je kako je najveća heterogenost prostorne raspodjele koncentracija butilkositrovih spojeva primjetna u marinama M1, M2 i M4, nešto je niža u marini M6 i brodogradilištu B2 te najniža u marinama M5, M9, M10 i M17. Najveće razlike u koncentraciji BuT-a određene su u onim marinama u kojima je jedan od poduzoraka sedimenata prikupljen u neposrednoj blizini prališta (M1-1(D), M2-1(D)). U

tim sedimentima izmjerene koncentracije su 160-500 puta veće od koncentracija određenih u preostalim poduzorcima sedimenta s iste lokacije.



Slika 25. Prostorna raspodjela butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima na pojedinim lokacijama.

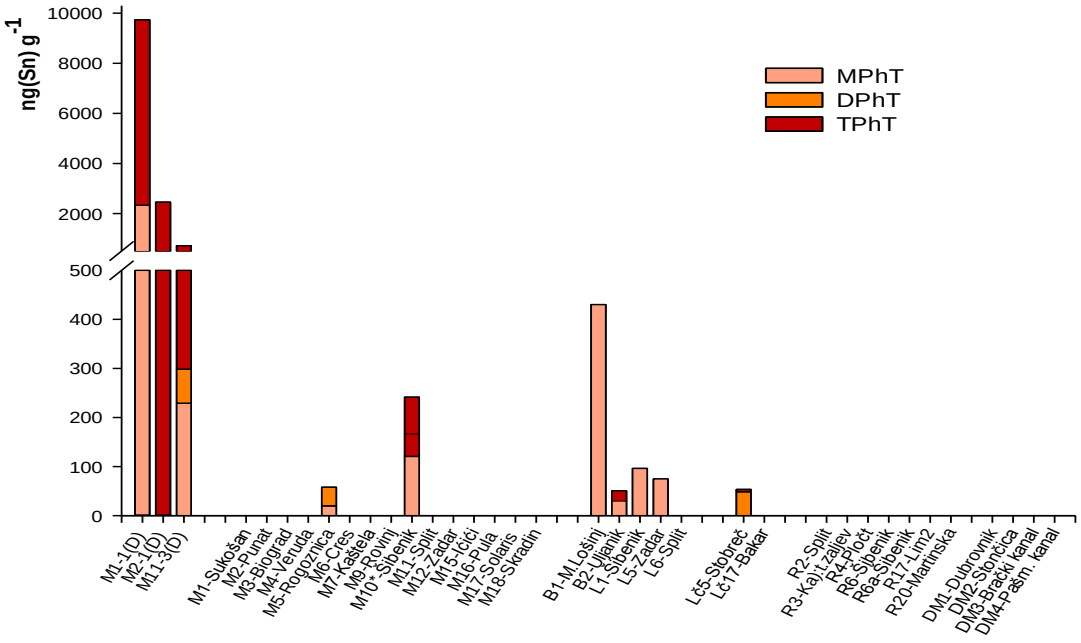


Slika 26. Prostorna raspodjela udjela butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima na pojedinim lokacijama.

5.1.3.1.2. Raspodjela metilkositrovih, fenilkositrovih i oktilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima

Od metilkositrovih spojeva (MeT) u površinskim sedimentima određen je jedino MMT na samo dvije lokacije (L6 i R6), pri čemu je njegova koncentracija iznosila 19,5 ng(Sn) g^{-1} i 27,7 ng(Sn) g^{-1}. Ostali metilni spojevi, DMT i TMT, nisu određeni niti u jednom uzorku površinskih sedimenata.

Fenilkositrovi spojevi (PhT) određeni su u 10 uzoraka površinskih sedimenata (22 %) na lokacijama koje uključuju 5 marina (M1, M2, M5, M10* i M11), 2 luke (L1 i L5), brodogradilišta B1 i B2 te lučici Lč5, a njihove koncentracije prikazane su Slikom 27. Koncentracije ukupnih PhT-a uglavnom su iznosile od 50,6 ng(Sn) g^{-1} (B1) do 430,1 ng(Sn) g^{-1} (B2), pri čemu je njihova prosječna koncentracija jednaka 143,5±143,0 ng(Sn) g^{-1} i otprilike je 6 puta manja od prosječne koncentracije butilkositrovih spojeva. Najzastupljeniji fenilni spoj u tim sedimentima je MPhT (81,7 %), dok su udjeli DPhT-a i TPhT-a podjednaki i iznose redom 8,4 % i 9,9 %. Međutim, u uzorcima površinskih sedimenata prikupljenim u blizini prališta u marinama (M1-1(D), M2-1(D) i M11-3(D)) izmjerene su koncentracije PhT-a koje su 20-200 puta veće od njihovih koncentracija određenih u ostalim površinskim sedimentima i kreću se između 715,9 ng(Sn) g^{-1} i 9735 ng(Sn) g^{-1}. U ovim sedimentima TPhT je najzastupljeniji fenilni spoj i njegov udio iznosi 79,6 %, dok je udio MPhT-a jednak 19,8 %, a na DPhT se odnosi tek 0,5 %. Oktilkositrovi spojevi nisu nađeni niti u jednom ispitivanom uzorku površinskih sedimenata.



Slika 27. Raspodjela fenilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima.

5.1.3.2. Vertikalna raspodjela organokositrovih spojeva u sedimentnim jezgrama

Vertikalna raspodjela organokositrovih spojeva u sedimentima određena je analizom njihovih koncentracija duž vertikalnih profila sedimentnih jezgri. Svaka sedimentna jezgra podijeljena je po dubini na poduzorke debljine 2 cm. Analizirano je 28 sedimentnih jezgri iz 22 marine, 3 luke, 1 lučice te s dvije referentne lokacije. Organokositrovi spojevi nađeni su u svim analiziranim sedimentnim jezgrama. Najzastupljeniji su butilkositrovi spojevi (84,1 %,) dok su fenilni i metilni spojevi zastupljeni u mnogo manjem udjelu (15,9 % i <0,5 %). Oktilkositrovi spojevi nisu nađeni niti u jednom ispitivanom poduzorku sedimentnih jezgri.

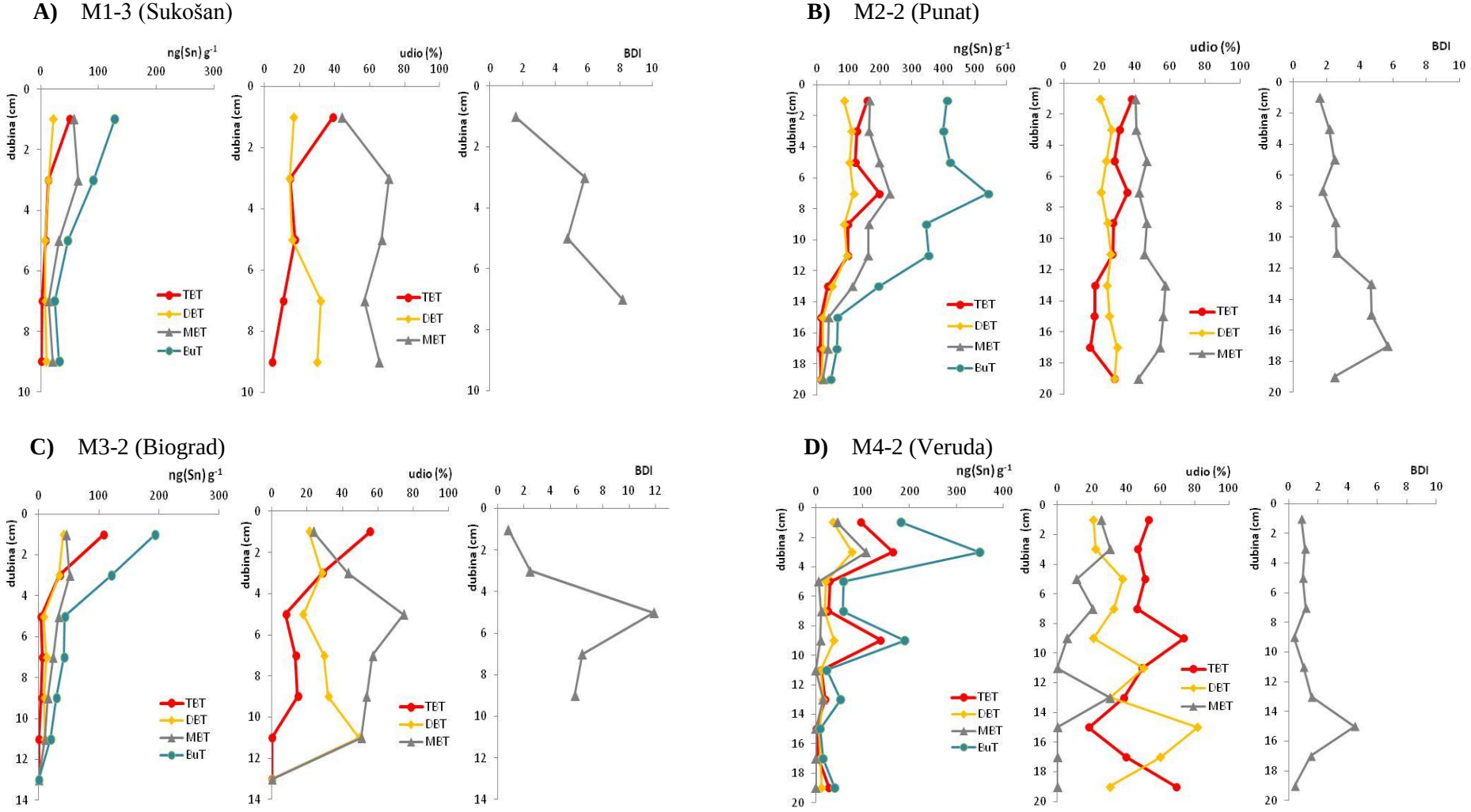
Vertikalna raspodjela butilkositrovih spojeva u sedimentnim jezgrama

Na Slikama 28-34 prikazane su vertikalne raspodjele koncentracija butilkositrovih spojeva. S ciljem procijenjivanja uspješnosti razgradnje TBT-a i njegove stabilnosti u zagađenim sedimentnim jezgrama, izračunati su udjeli TBT-a i udjeli njegovih razgradnih produkata te BDI vrijednosti za svaki pojedini poduzorak sedimentne jezgre (Slike 28-34). Osnovni deskriptivni statistički parametri (srednja vrijednost, standardna devijacija, minimum, maksimum, relativna standardna devijacija) za raspodjelu koncentracija butilkositrovih spojeva u sedimentnim jezgrama sa svake pojedine lokacije prikazani su Tablicom 13.

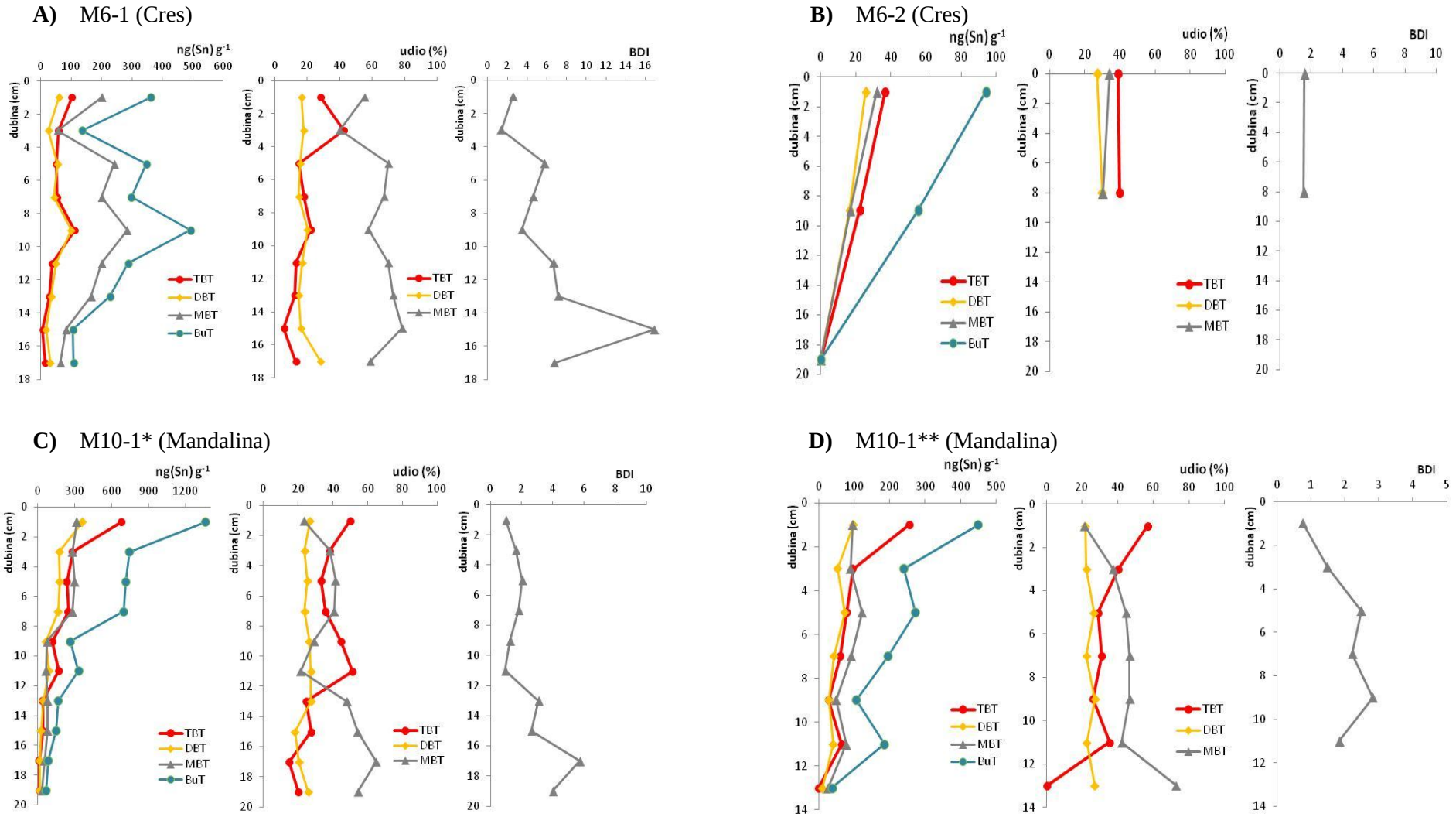
Koncentracije BuT-a kretale su se od 10,4 ng(Sn) g^{-1}, koliko je izmjereno u dubljem dijelovima sedimentne jezgre iz marine Veruda (M4-2; 14-16 cm) do 183976 ng(Sn) g^{-1} u podpovršinskom sloju sedimenta (2-4 cm) koji je uzorkovan u blizini prališta u marini Punat (M2-1(D)). U 14 od ukupno 28 sedimentnih jezgri izmjerene koncentracije su veće od 100 ng(Sn) g^{-1} duž cijelog vertikalnog profila, dok se na samo dvije lokacije (Biograd (M3-2) i Cres (M6-2)) butilkositrovi spojevi ne nalaze u sedimentu na dubini ispod 12 cm.

Tablica 13. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija butilkositrovih spojeva u sedimentnim jezgrama ($\bar{x}$ - srednja vrijednost, STD – standardna devijacija, min – minimum, max – maksimum, RSD – relativna standardna devijacija).

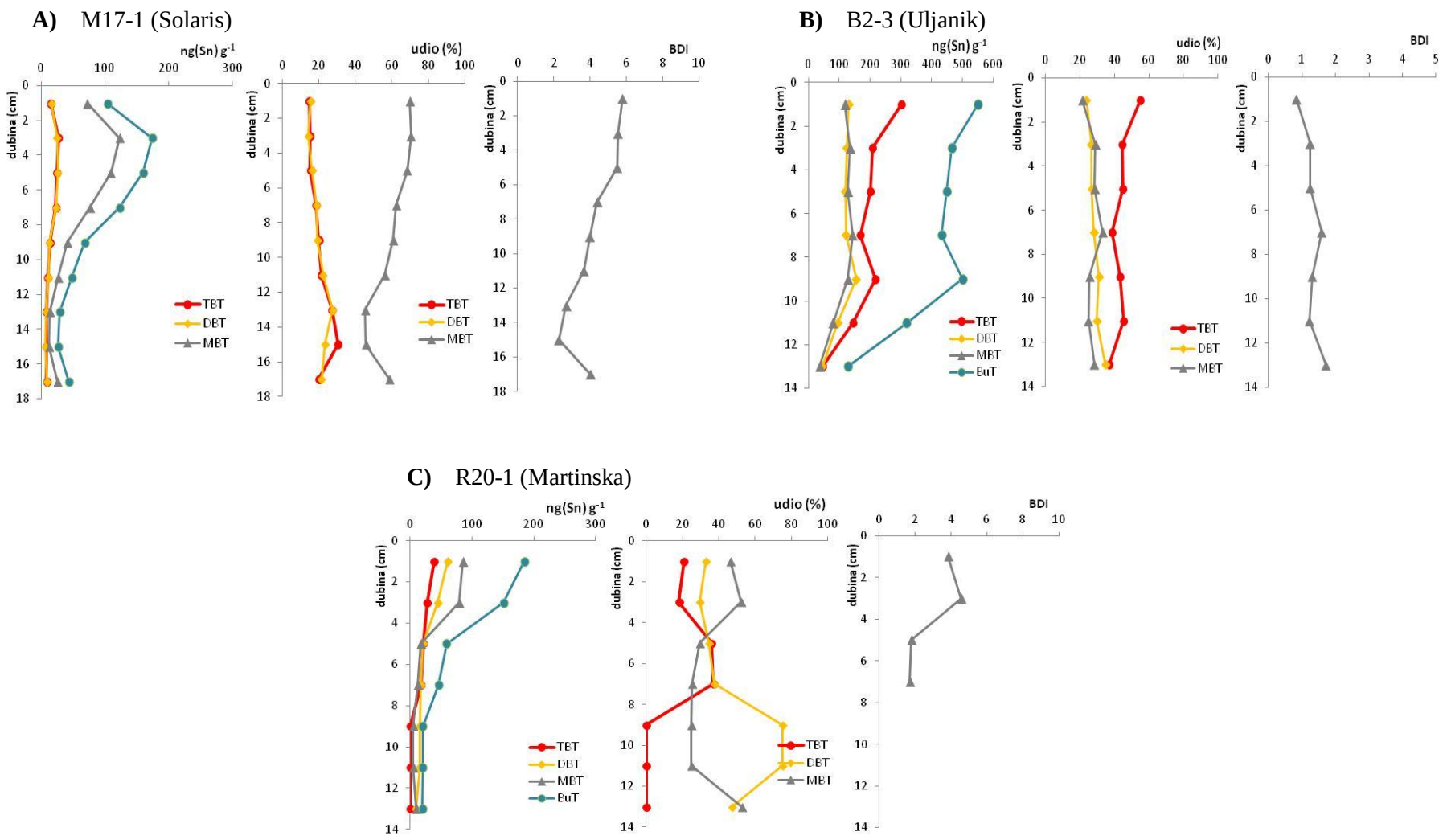
	TBT (ng(Sn) g^{-1})				**DBT** (ng(Sn) g^{-1})				**MBT** (ng(Sn) g^{-1})				**BuT** (ng(Sn) g^{-1})				
lokacija	$\bar{x}$	STD	min	max	$\bar{x}$	STD	min	max	$\bar{x}$	STD	min	max	$\bar{x}$	STD	min	max	RSD (%)
M1-3 - Sukošan	15,1	20,1	1,4	50,1	11,8	5,8	7,4	21,3	37,4	22,3	13,7	64,5	164,3	44,1	24,1	128,1	69
M2-2 - Punat	86,6	66,7	9,4	195,6	68,9	40,7	12,5	115,3	128,4	74,4	18,1	230,3	283,3	178,3	43,0	541,2	63
M3-2 - Biograd	22,2	39,5	<1,5	107,6	16,2	15,1	<1,3	40,7	26,1	17,9	<4,1	51,7	63,9	68,5	<1,3	193,5	107
M4-2 - Veruda	79,7	65	1,9	164,4	34,9	23,8	8,5	78,2	19,9	33,7	<4,1	107,2	162,4	137,7	10,4	349,7	85
M6-1 - Cres	50,8	35,7	5,8	109,7	45,4	24,6	16,6	99,1	165,2	81,4	53,6	241,3	261,4	131,1	104,2	491,8	50
M6-2 - Cres	7,7	7,8	<1,5	15,5	5,2	4,9	<1,3	9,6	5,8	5,9	<4,1	11,6	18,8	18,4	<1,3	36,7	98
M10-1* - Mandalina	185,4	202,4	13	682,1	115,5	109	17,1	364,8	158,3	118,7	36,4	316	458,7	414,3	66,9	1363	90
M10-1** -Mandalina	83,6	82,4	<1,5	255,8	49,8	28,7	10,2	97,8	79,2	31,3	27,5	121,4	212,6	131,4	37,8	450,1	62
M17-1 - Solaris	15,4	7,5	7,9	26,7	15,3	7,6	6,3	26	55,5	41,4	12,3	122,4	86,2	56,1	26,7	174,0	65
B2-3 - Uljanik	183,7	77,7	47,4	301,7	113	34,9	44,6	154,9	109,6	38,2	36,3	143,4	406,3	141,5	128,3	549,7	35
R20-1 - Martinska	13,2	15,1	<1,5	37,8	25,6	18,8	<1,3	60,8	30,1	35,6	5,0	85,2	71,1	68,1	19,0	184,1	96
M4-3 - Veruda	249,1	189,2	53,4	796,2	122,1	58,2	38,1	268,5	46,3	37,2	6,8	159,1	416,7	279,6	98,3	1220	67
M5-1 - Rogoznica	143,5	79,8	34,9	297,4	93,3	26,8	35,9	135,7	121,2	47,9	49,4	186,6	358,1	88,2	219,3	532,2	25
M7-1 - Kaštela	28,0	11,1	16,2	48,7	26,6	7,0	17,1	33,7	49,0	17,5	31,7	84,9	103,6	26,3	65,1	144,0	25
M9-1 - Rovinj	27,5	6,4	20,0	37,6	24,8	4,7	18,1	30,4	21,6	4,8	16,5	28,7	73,9	14,0	60,3	94,3	19
M12-1 - Zadar	736,0	385,6	404,3	1629	215,4	44,1	180,2	271,9	128,1	56,2	41,9	232,8	1078	442,3	630,9	2059	41
M15-1 - Ičići	11,8	7,8	<1,5	21,3	9,5	4,7	5,5	16,3	18,3	6,9	10,1	28,3	39,6	16,4	22,5	65,9	41
M16-1 - Pula	144,1	245,9	44,6	842,1	67,0	45,9	32,2	193,6	67,8	37,0	40,0	168,8	278,9	326,9	118,3	1204	117
L1 - Šibenik	48,2	13,3	39,2	74,2	98,6	13,8	89,1	125,8	123,9	110,0	109,6	131,8	270,7	22,4	248,4	299,5	8
L5 - Zadar	425,1	148,3	200,6	819,8	145,2	56,2	64,3	266,6	88,9	43,0	31,6	158,8	659,2	188,5	200,6	819,9	29
L6 - Split	26,2	6,1	10,1	26,7	16,0	4,0	12,1	23,7	28,1	9,1	17,5	45,3	60,3	17,5	42,2	84,9	29
B2-1 - Uljanik	118,4	32,3	78,8	177,3	67,9	7,3	57,8	78,9	60,8	8,1	51,4	70,2	247,1	29,7	208,8	294,8	12
Lč5-1 - Stobreč	53,6	74,6	9,1	204,0	22,4	16,6	9,5	54,4	53,8	41,9	26,6	136,8	129,9	132,0	48,0	395,2	101
R6 - Šibenik	12,3	5,5	5,3	23,7	13,3	3,5	10,1	20,9	13,7	3,6	9,7	21,1	39,1	11,4	27,4	65,7	29
M1-1(D) - Sukošan	8512	16422	9,7	52316	1014	1827	7,9	5748	1818	2551	12,5	6180	11343	20288	30,1	63536	179
M2-1(D) - Punat	34044	43301	3584	154744	5706	3948	1752	15668	5781	3196	2219	13563	45530	49601	8496	183976	109
M11-3(D) - Split	3273	4324	957,9	14634	767,7	474,9	408,7	1899	843,7	296,5	556,2	1336	4884	5002	2011	17869	102
B1 - Mali Lošinj	7158	7537	5,8	20299	1674	1449	54,0	3988	1705	1469	93,6	4023	10537	10340	169,9	28104	98



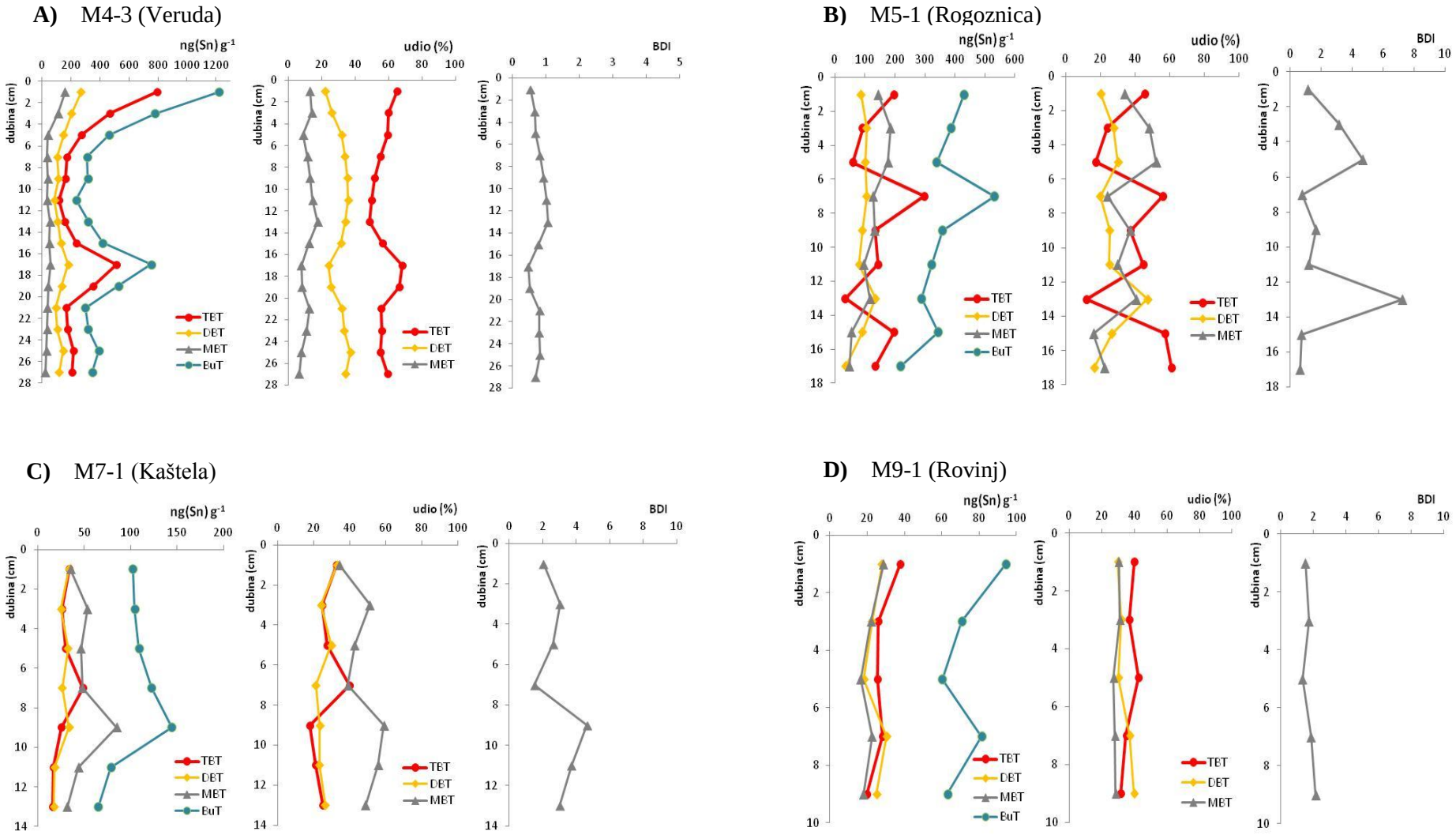
Slika 28. Vertikalna raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (TBT, DBT, MBT) i ukupnih BuT-a (BuT=TBT+DBT+MBT), njihovih udjela i BDI vrijednosti na lokacijama Sukošan, M1-3 **(A)**, Punat, M2-2 **(B)**, Biograd, M3-2 **(C)** i Veruda, M4-2 **(D).**



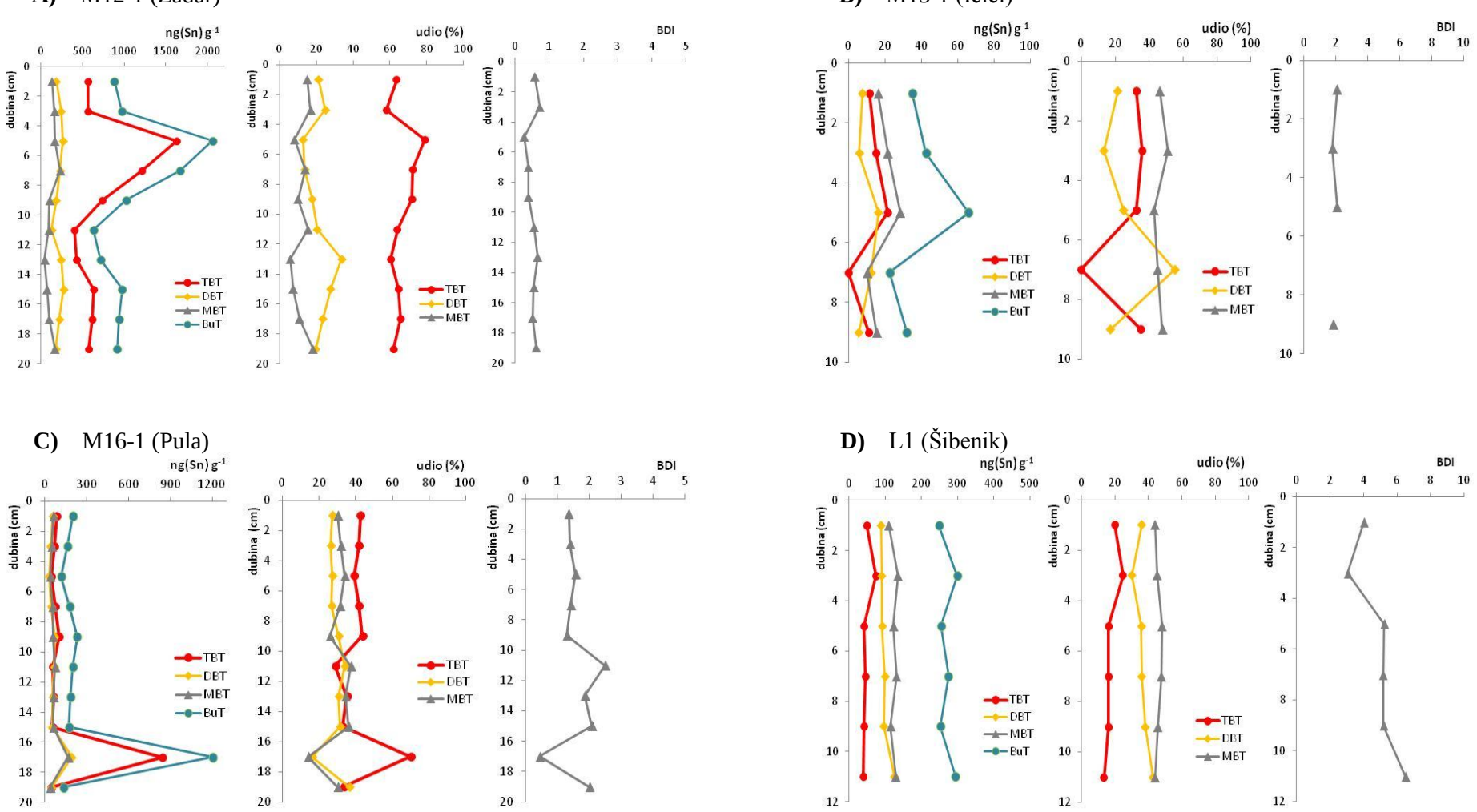
Slika 29. Vertikalna raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (TBT, DBT, MBT) i ukupnih BuT-a (BuT=TBT+DBT+MBT), njihovih udjela i BDI vrijednosti na lokacijama Cres, M6-1 **(A),** Cres, M6-2 **(B),** Mandalina, M10-1** **(C)** i Mandalina, M10-1** **(D)**.



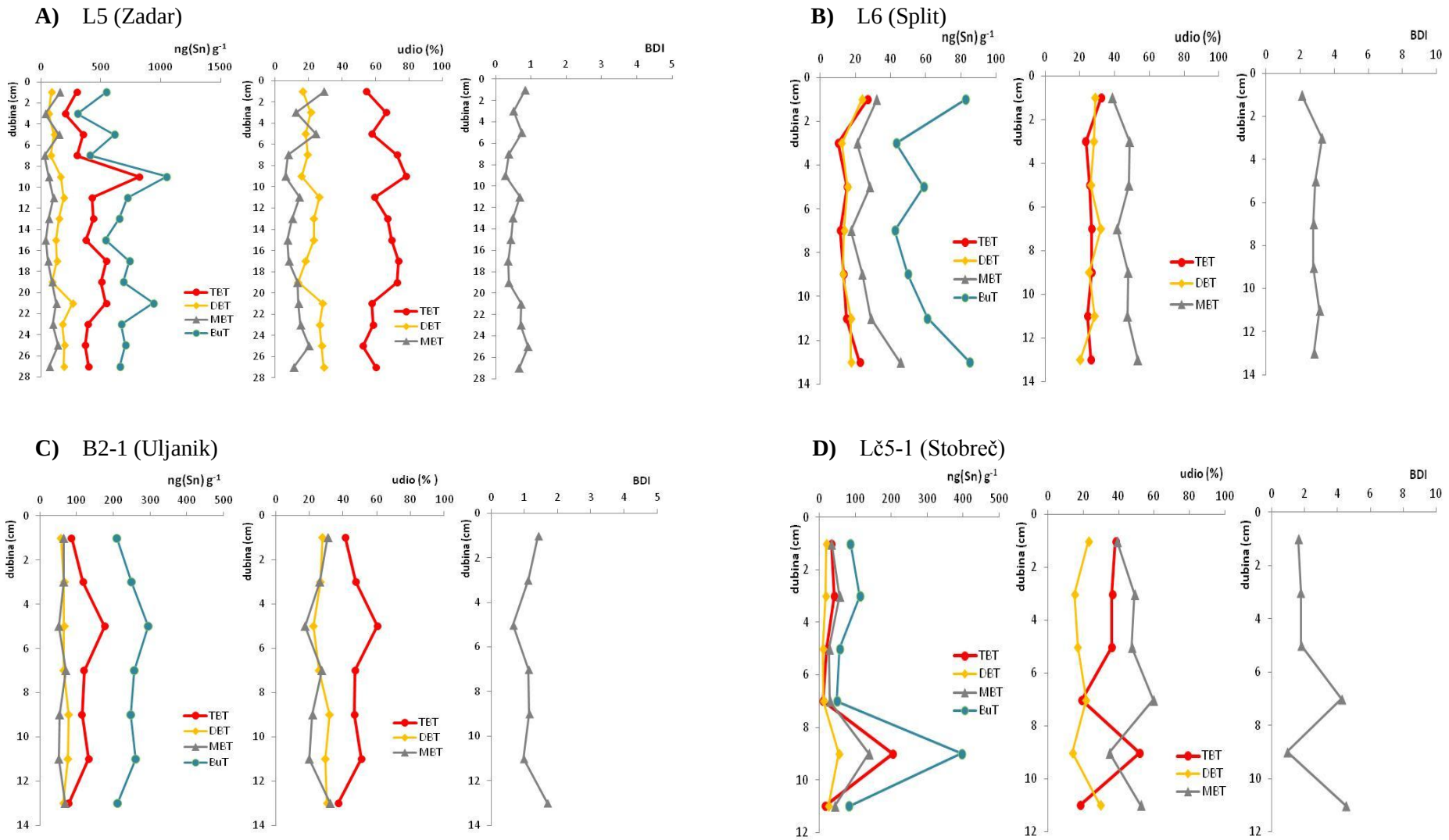
Slika 30. Vertikalna raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (TBT, DBT, MBT) i ukupnih BuT-a (BuT=TBT+DBT+MBT), njihovih udjela i BDI vrijednosti na lokacijama Solaris, M17-1 **(A),** Uljanik, B2-3 **(B)** i Martinska, R20-1 **(C)**.



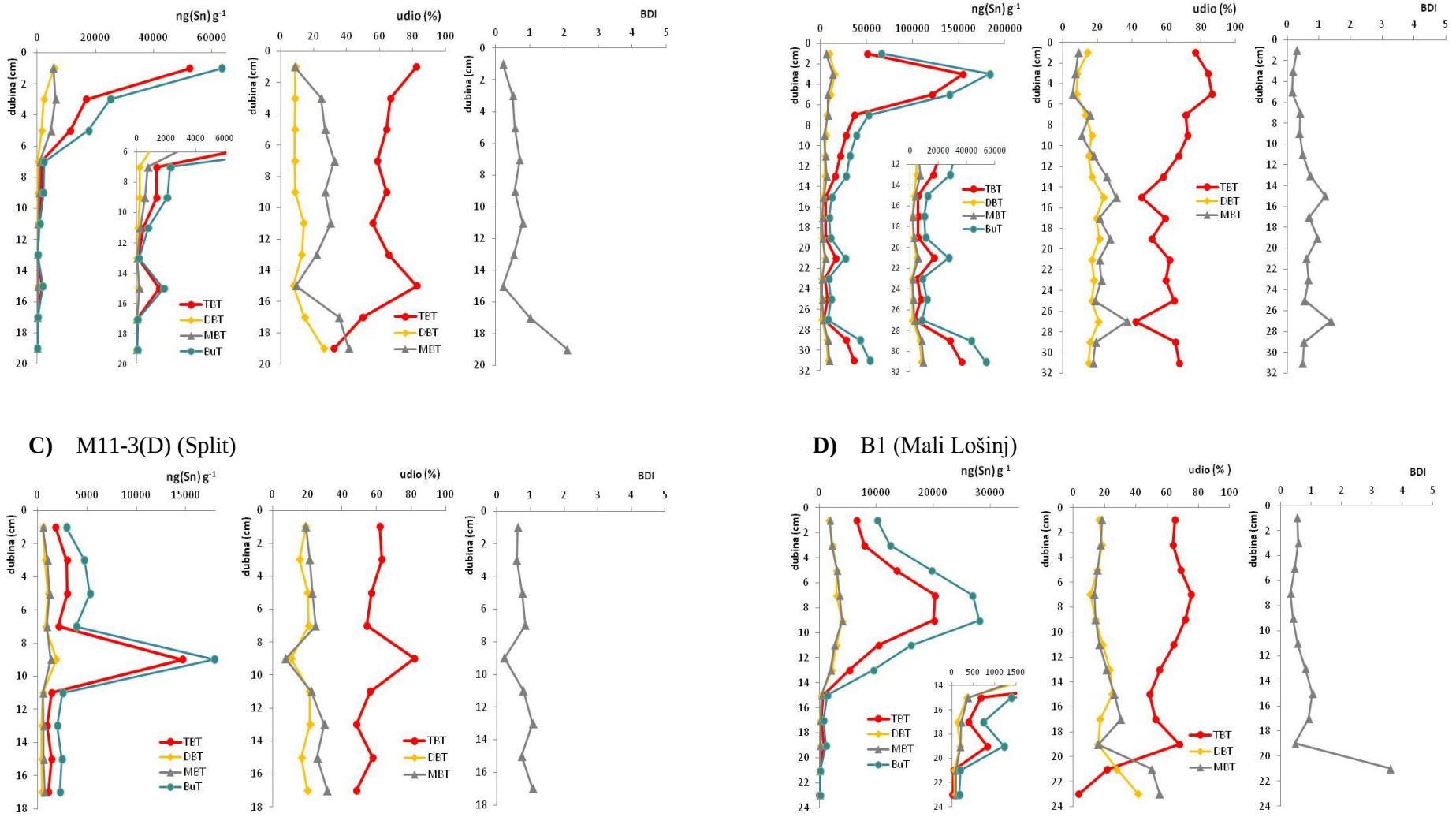
Slika 31. Vertikalna raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (TBT, DBT, MBT) i ukupnih BuT-a (BuT=TBT+DBT+MBT), njihovih udjela i BDI vrijednosti na lokacijama Veruda, M4-3 **(A),** Rogoznica, M5-1 **(B)**, Kaštela, M7-1 **(C)** i Rovinj, M9-1 **(D)**.



Slika 32. Vertikalna raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (TBT, DBT, MBT) i ukupnih BuT-a (BuT=TBT+DBT+MBT), njihovih udjela i BDI vrijednosti na lokacijama Zadar, M12-1**(A),** Ičići, M15-1 **(B)**, Pula, M16-1 **(C)** i Šibenik, L1 **(D)**.



Slika 33. Vertikalna raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (TBT, DBT, MBT) i ukupnih BuT-a (BuT=TBT+DBT+MBT), njihovih udjela i BDI vrijednosti na lokacijama Zadar, L5 **(A),** Split, L6 **(B)**, Uljanik, B2-1 **(C)** i Stobreč, Lč5-1 **(D)**.



Slika 34. Vertikalna raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva (TBT, DBT, MBT) i ukupnih BuT-a (BuT=TBT+DBT+MBT), njihovih udjela i BDI vrijednosti na lokacijama Zadar, L5 **(A),** Split, L6 **(B)**, Uljanik, B2-1 **(C)** i Stobreč, Lč5-1 **(D)**.

Na grafičkim prikazima raspodjele koncentracija butilkositrovih spojeva u sedimentnim jezgrama M1-3, M2-2, M3-2, M4-2, M6-1, M6-2, M10-1*, M10-1**, M17-1, B2-3 i R20-1 (Slike 28-30) primjetno je kako su koncentracije TBT-a i ukupnih BuT-a najveće u površinskim slojevima te se postupno smanjuju s dubinom sedimenta. Prosječne koncentracije BuT-a u tim sedimentnim jezgrama kreću se između 15,3 ng(Sn) g^{-1} (Cres, M6-2) i 468,3 ng(Sn) g^{-1} (Mandalina, M10*-1) (Tablica 13). U navedenim sedimentnim jezgrama trend smanjivanja koncentracija TBT-a i ukupnih BuT-a s dubinom praćen je smanjivanjem udjela TBT-a od površinskog sloja prema dnu jezgre (Slike 28-30). Udio TBT-a u površinskim slojevima iznosi 40-60 % te se postupno smanjuje do manje od 10 % u dubljim slojevima. Istovremeno se povećava udio MBT-a od površinskog sloja (~20 %) prema dnu jezgre (~80 %) iako povećanje njegove koncentracije u dubljim slojevima sedimenta nije primjećeno. Iznimke su sedimentne jezgre M4-2 (Slika 28d) i M17-1 (Slika 30a) u kojima smanjivanje koncentracije TBT-a i BuT-a s dubinom sedimenta nije popraćeno smanjivanjem udjela TBT-a. Međutim, u marini M17-1 (Slika 30a) udio TBT-a nizak je već u površinskom sloju i duž cijelog vertikalnog profila nije veći od 20 %, dok su u srednjem i dubljem sloju sedimentne jezgre M4-2 (Slika 28d) izmjerene izrazito niske koncentracije svakog pojedinog butilkositrovog spoja (<20 ng(Sn) g^{-1}) te je time izračun njihovih udjela manje pouzdan. Vertikalni profili izračunatih BDI-a u navedenim sedimentnim jezgrama pokazuju povećanje vrijednosti s dubinom sedimenta (Slike 28-30). U površinskim slojevima BDI najčešće iznosi oko 1 te raste duž vertikalnog profila do najviše 16 koliko je izmjereno u dubljem sloju jezgre s lokacije M6-1 (Slika 29a). Izuzetak je lokacija M17-1 (Slika 30a) gdje nije primjetno povećanje BDI-a s dubinom, ali je njegova vrijednost visoka duž cijelog profila (BDI≈6).

Ista vertikalna raspodjela TBT-a i BuT-a primjetna je i u sedimentnim jezgrama uzorkovanim u blizini prališta (M1-1(D), M2-1(D), M11-3(D)) te u brodogradilištu B1 (Slika 34). U tim jezgrama također je primjetno smanjivanje koncentracije TBT-a i ukupnih BuT-a s dubinom, iako u jezgrama M2-1(D) (Slika 34b) i B1 (Slika 34d) najviše koncentracije nisu izmjerene u površinskom sloju već u podpovršinskom (2-6 cm) odnosno srednjem sloju jezgre (6-10 cm). Važno je istaknuti kako su u spomenutim sedimentnim jezgrama izmjerene izrazito visoke koncentracije duž cijelih vertikalnih profila, a posebice u prvih 15 centimetara. Prosječne koncentracije u tim jezgrama iznose između 4884 i 45530 ng(Sn) g^{-1} te su time i 2-3 reda veličine veće od prosječnih koncentracija u ostalim sedimentnim jezgrama (Tablica 13). Međutim, u tim jezgrama nije primjetno smanjivanje udjela TBT-a s dubinom sedimenta, dok su izračunate BDI vrijednosti manje od 1 duž cijelog verikalnog profila (Slika 34). U površinskim slojevima udio TBT-a iznosi 65-85 % i obično duž cijele dužine jezgre nije

manji od 50 %. Izuzetak su pojedinačni poduzorci iz dubljih slojeva u kojima su izmjerene vrlo niske koncentracije BuT-a (<30 ng(Sn) g^{-1}) (Slike 34a i 34d). Iz prikazanih rezultata možemo zaključiti kako u sedimentnim jezgrama M1-1(D), M2-1(D), M11-3(D) i B1, unatoč tome što se koncentracije butilnih spojeva smanjuju s dubinom, postoji veliki dio nerazgrađenog TBT-a i u dubljim slojevima sedimenta.

Drugačiji trend raspodjele TBT-a i BuT-a primjetan je u sedimentnim jezgrama s lokacija M4-3, M5-1, M7-1, M9-1, M12-1, M15-1, M16-1, B2-1, L1, L6 i Lč5-1 (Slike 31-33). U tim sedimentima koncentracije BuT-a i TBT-a ne smanjuju se s dubinom te je njihova koncentracija u dubljim slojevima sedimenta jednaka onoj na površini. Prosječne koncentracije BuT-a u spomenutim jezgrama iznose između 39,6 ng(Sn) g^{-1} (Ičići, M15-1) i 416,7 ng(Sn) g^{-1} (Veruda, M4-3) (Tablica 13). U navedenim sedimentima primjetna je ujednačena vertikalna raspodjela udjela TBT-a, budući da njegov udio duž cijelog vertikalnog profila iznosi oko 40 % (Slike 31-33). Izračunate BDI vrijednosti najčešće su manje od 1 ili 1,5 duž cijelog vertikalnog profila (Slike 31-33). Iznimku čine sedimentne jezgre L1 (Slika 32d) i L6 (Slika 33b) u kojima BDI vrijednosti iznose od 2 do 4, ali važno je napomenuti kako su u tim sedimentima određene niske koncentracije butilkositrovih spojeva (<50 ng(Sn) g^{-1}).

Dakle, uspoređujući vertikalne profile koncentracija butilkositrovih spojeva u sedimentnim jezgrama s različitih lokacija (Slike 28-34) možemo primijetiti kako vertikalne raspodjele BuT-a i TBT-a u svim sedimentim jezgrama slijede jedan od dva opća trenda: (i) trend smanjivanja koncentracija s dubinom ili (ii) trend nepromijenjenih koncentracija s dubinom. Pritom u svakoj sedimentnoj jezgri raspodjela koncentracija TBT-a uglavnom prati trend raspodjele koncentracija ukupnih BuT-a. Iako vertikalne raspodjele TBT-a i BuT-a uglavnom prate jedan od navedenih trendova bez izraženijih varijacija, u pojedinim sedimentnim jezgrama (njih 15) primjetno je povišenje koncentracije u pojedinačnom poduzorku na određenoj dubini. U sedimentima uzetim u blizini prališta (M1-1(D) i M2-1(D)) i u brodogradilištu B1 značajnije povišenje koncentracije u odnosu na susjedne slojeve primjetno je na različitim dubinama (M1-1(D), 14-16 cm (Slika 34a); M2-1(D), 2-6 cm (Slika 34b); B1, 6-10 cm (Slika 34d)). Nadalje, u sedimentnim jezgrama M11-3(D) (Slika 34c), Lč5-1 (Slika 33d), M4-2 (Slika 28d), M6-1 (Slika 29a), B2-3 (Slika 33c), L5 (Slika 33a) i M7-1 (Slika 31c) primjetno je manje (1,5-2 puta) ili veće (3-8 puta) povećanje koncentracije BuT-a na dubini od 8-10 cm. Na lokacijama M2-2 (Slika 28b), M5-1 (Slika 31b) i M12-1 (Slika 32a) ono se javlja se u gornjim dijelovima sedimentnih jezgri (4-8 cm), dok je na lokaciji M16-1 (Slika 32c) i M4-3 (Slika 31a) koncentracija BuT-a veća (2-7 puta) na dubini od 16-18 cm. U

10 od 15 navedenih sedimentnih jezgri povišenje koncentracije BuT-a u pojedinačnim poduzorcima praćeno je povećanim udjelom TBT-a u istom sloju sedimenta.

Važno je istaknuti da, neovisno o utvrđenim vertikalnim raspodjelama TBT-a i BuT-a te udjela TBT-a, udio DBT-a u svim ispitivanim sedimentnim jezgrama iznosi između 20 % i 30 % duž cijele jezgre, pri čemu uglavnom ne varira više od 20 % (RSD<20 %).

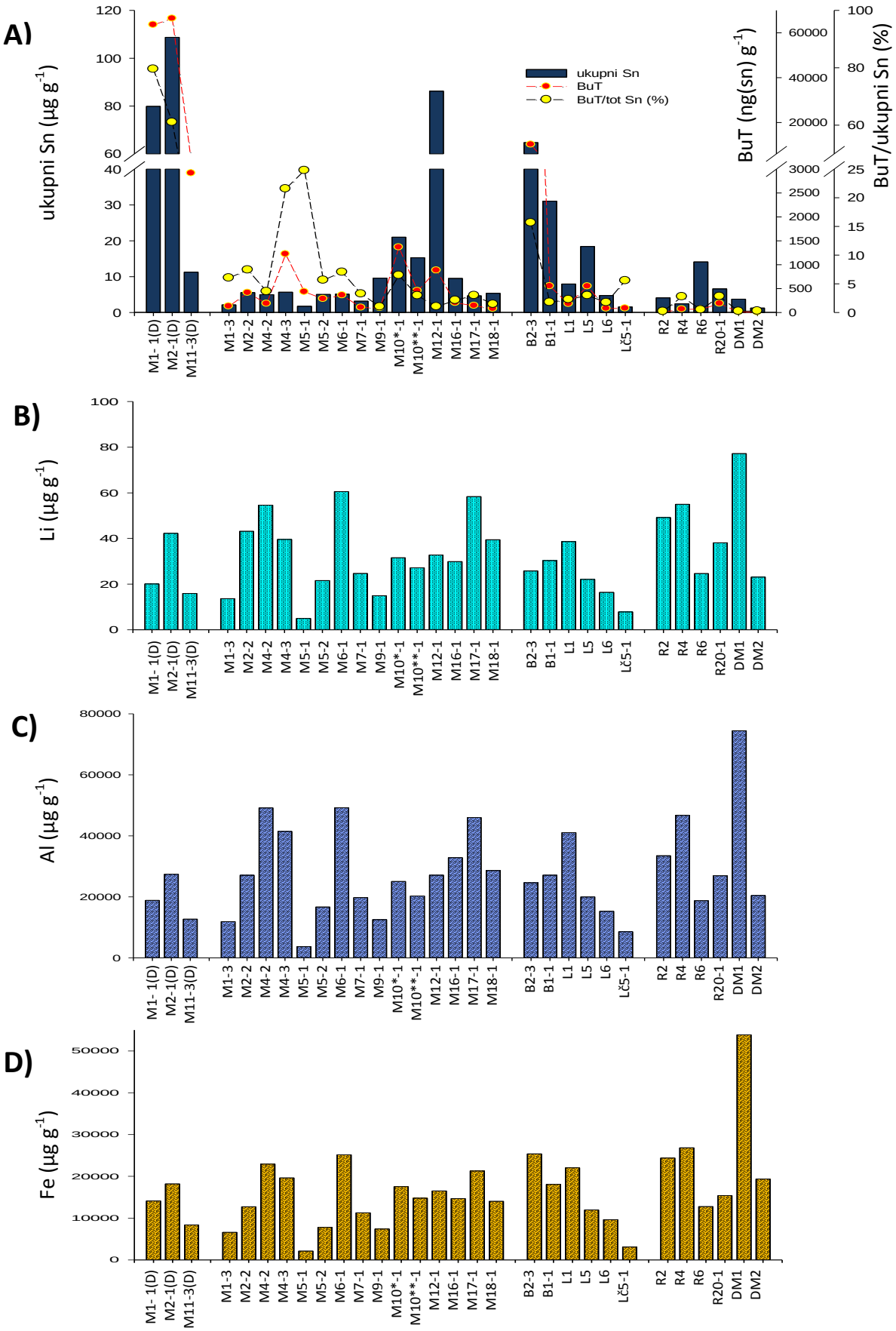
5.2. Raspodjela ukupnog kositra i ostalih metala u sedimentima

5.2.1. Raspodjela ukupnog kositra i ostalih metala u površinskim sedimentima

U svrhu daljnje karakterizacije istraživanih sedimenata, a posebice usporedbe koncentracija organokositrovih spojeva i ukupnog kositra u sedimentu, u dijelu uzoraka površinskih sedimenata (30) određivane su koncentracije ukupnog kositra (Sn), te elemenata Li, Al i Fe koji mogu ukazivati na tip sedimenta i udio glinovite frakcije. Izmjerene koncentracije Sn, Al, Fe i Li u površinskim sedimentima prikazane su Slikom 35, a pripadajući osnovni deskriptivni statistički parametri za svaku pojedinu grupu lokacija uzorkovanja prikazani su Tablicom 14.

Tablica 14. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija pojedinih metala u površinskim sedimentima ($\bar{x}$ - srednja vrijednost, STD – standardna devijacija, median, min – minimum, max – maksimum, RSD – relativna standardna devijacija).

	Marine (n=18)				**Luke i brodogradilišta (n=6)**				**Referentne lokacije (n=6)**			
	Sn (μg g^{-1})	**Li (μg g^{-1})**	**Al (μg g^{-1})**	**Fe (μg g^{-1})**	**Sn (μg g^{-1})**	**Li (μg g^{-1})**	**Al (μg g^{-1})**	**Fe (μg g^{-1})**	**Sn (μg g^{-1})**	**Li (μg g^{-1})**	**Al (μg g^{-1})**	**Fe (μg g^{-1})**
$\bar{x}$	**21,4**	**31,9**	**26141**	**14176**	**21,4**	**23,5**	**22774**	**15031**	**5,36**	**44,5**	**36808**	**25428**
STD	33,1	15,9	13373	6155	23,8	10,8	11165	8326	4,65	20,5	21083	14896
median	5,60	30,7	26074	14395	13,2	23,9	22309	15008	3,90	43,6	30215	21860
min	1,74	4,96	3686	2122	1,55	7,83	8567,1	3088	1,24	23,1	18732	12764
max	108,7	60,6	49247	25164	64,7	38,6	41078	25392	14,1	77,2	74479	53856
RSD (%)	154	50	51	43	111	45	49	55	86	46	57	59



Slika 35. Koncentracija ukupnog kositra (**A**) te elemenata Li (**B**), Al (**C**) i Fe (**D**) u površinskim sedimentima.

Izmjerene koncentracije ukupnog Sn kreću se između 1,24 i 108,7 μg g^{-1} (Slika 35a), dok prosječna koncentracija iznosi 18,8 μg g^{-1}. Najviše koncentracije određene su u sedimentima uzorkovanim u blizini prališta u marinama Sukošan (M1-1(D)) i Punat (M2-1(D)), zatim u brodogradilištima Mali Lošinj (B1) i Uljanik (B2) te marinama Zadar (M12-1) i Mandalina (M10-1). Najniže koncentracije izmjerene su u marinama Sukošan (M1-3) i Rogoznica (M5-1) te lučici Stobreč (Lč5-1). Na Slici 35a grafički je prikazana i usporedba raspodjele ukupnog kositra i organskih spojeva kositra (butilkositrovih spojeva) te udjela butilkositrovih spojeva u koncentraciji ukupnog kositra (org.Sn (%) = BuT/ukupni Sn). Iz grafičkog prikaza vidljivo je da su raspodjele koncentracija usporedive i slijede isti trend, uz izuzetak lokacija Veruda (M4-3) i Split M11-3(D) gdje su izmjerene povišene koncentracije organokositrovih spojeva dok povećanje koncentracija ukupnog kositra nije primjetno. Udio BuT-a u koncentraciji ukupnog kositra kreće se od 0,2 % (R2, DM1 i DM2) do 24,8 % (M5-1), dok prosječna vrijednost iznosi 4,9±6,2 %. Međutim, u sedimentima uzorkovanim u blizini prališta u marinama (M1-1(D), M2-1(D) i M11-3(D)) udio BuT-a u ukupnom kositru znatno je viši i iznosi od 25,9 % do 79,5 %.

Izmjerene koncentracije elemenata Li, Al i Fe u ispitivanim površinskim sedimentima kreću se između 4,96 μg g^{-1} i 74478 μg g^{-1} (Slika 35bcd), pri čemu njihove raspodjele slijede jednake trendove. Najveća prosječna koncentracija određena je za Al i iznosi 27601 μg g^{-1}, dok prosječne koncentracije Fe i Li iznose 16598 μg g^{-1} odnosno 32,8 μg g^{-1}. Najviša koncentracija sva tri elementa izmjerena je u dubokomorskom sedimentu uzorkovanom ispred grada Dubrovnika (DM1), dok su najniže koncentracije izmjerene na istim lokacijama na kojima su izmjerene i najniže koncentracije ukupnog kositra (M1-2, M5-1 i Lč5-1).

Uspoređujući raspodjelu koncentracija ukupnog kositra između marina, luka i referentnih lokacija primjetno je kako su one otprilike 4 puta više u površinskim sedimentima iz marina i luka nego na referentnim lokacijama. Izmjerene koncentracije Li, Al i Fe ne pokazuju razliku u raspodjeli između pojedinih grupa lokacija.

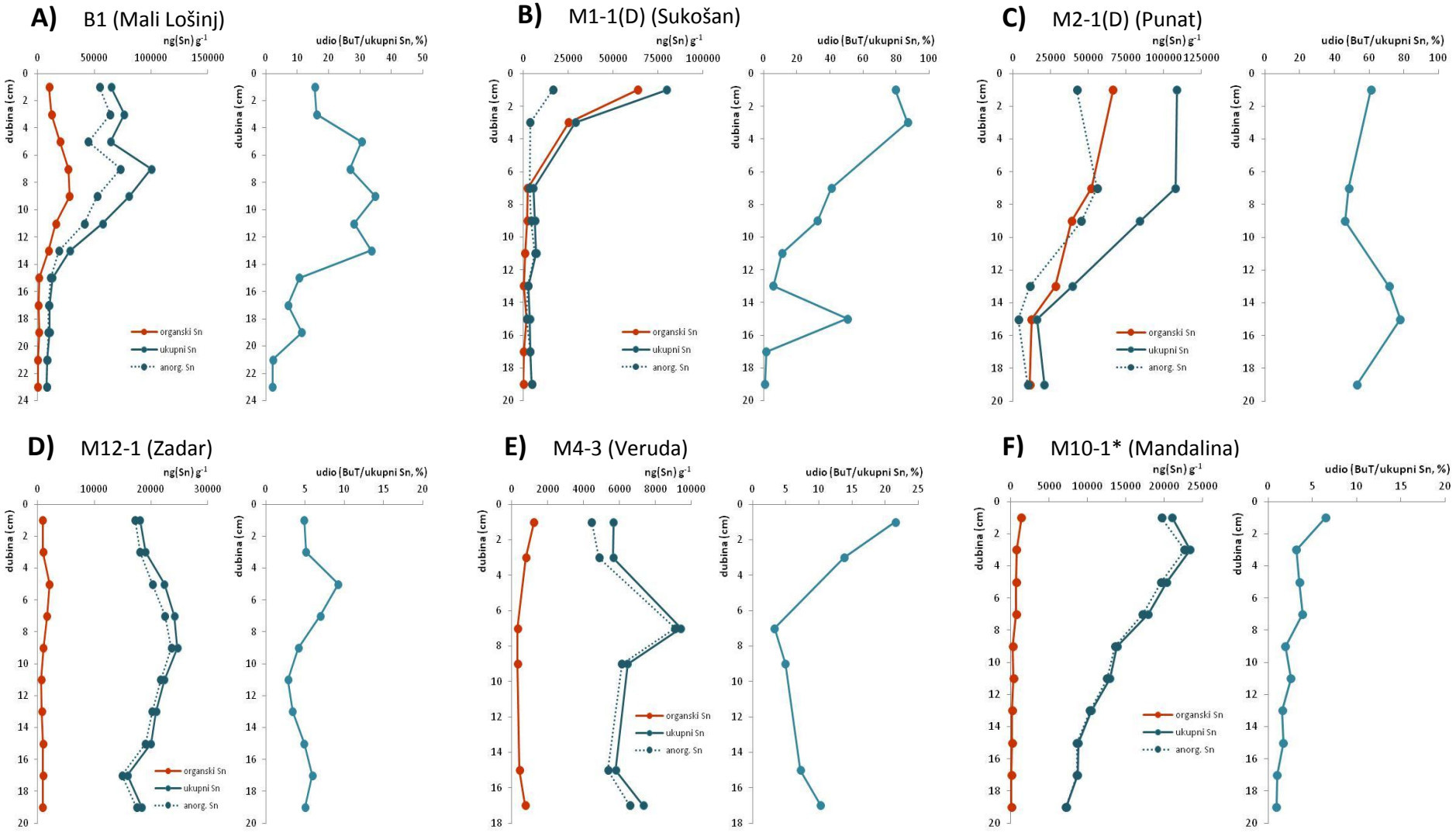
5.2.2. Raspodjela ukupnog kositra u sedimentnim jezgrama

Raspodjela ukupnog kositra po dubini određena je u 8 sedimentnih jezgri uzorkovanih na lokacijama Mali Lošinj (B1), Sukošan (M1-1(D)), Punat (M2-1(D)), Zadar (M12-1), Veruda (M4-3) i Mandalina (M10-1). Vertikalne raspodjele ukupnog kositra prikazane su Slikom 36. Istom slikom prikazane su i vertikalne raspodjele anorganskog kositra koji je izražen kao

razlika ukupnog kositra i organskih spojeva kositra. Također, izračunat je udio organskih spojeva kositra (butilkositrovih spojeva) u koncentraciji ukupnog kositra (org.Sn (%) = BuT/ukupni Sn) za svaki pojedini poduzorak ispitivanih sedimentnih jezgri, a izračunati udjeli prikazani su na istom grafičkom prikazu (Slika 36). Pripadajući osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija ukupnog i anorganskog kositra, kao i udjela organskih spojeva kositra, za svaku pojedinu sedimentnu jezgru navedeni su u Tablici 15.

Tablica 15. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija ukupnog kositra te anorganskog i organskog kositra, kao i udjela organskog kositra u ukupnom kositru u sedimentnim jezgrama ($\bar{x}$ - srednja vrijednost, STD – standardna devijacija, median, min - minimum, max – maksimum, RSD – relativna standardna devijacija).

		ukupni Sn (ng g^{-1})	**anorg. Sn** (ng g^{-1})	**org.Sn/ukupni Sn** (%)
B1 - Mali Lošinj	$\bar{x}$	**43515**	**32978**	**18**
	STD	33825	24588	12
	min	8023	7853	2
	max	100132	73243	35
	median	42758	29963	16
	RSD (%)	78	75	65
M1-1(D) - Sukošan	$\bar{x}$	**15820**	**5167**	**34**
	STD	25355	4391	33
	min	2619	1779	0,7
	max	79890	16354	87
	median	5570	3766	32
	RSD (%)	160	85	96
M2-1(D) - Punat	$\bar{x}$	**62765**	**27977**	**60**
	STD	42707	22325	13
	min	15799	3490	46
	max	108734	55781	78
	median	61689	26782	57
	RSD (%)	68	79	22
M12-1 - Zadar	$\bar{x}$	**20566**	**19488**	**5,2**
	STD	2817	2674	1,8
	min	15851	14912	2,8
	max	24623	23601	9,2
	median	20446	19601	4,9
	RSD (%)	14	14	35
M4-3 - Veruda	$\bar{x}$	**6709**	**6076**	**10**
	STD	1472	1675	6,7
	min	5643	4438	3,3
	max	9406	9096	22
	median	6110	5742	8,8
	RSD (%)	22	28	66
M10-1 - Mandalina*	$\bar{x}$	**14452**	**13993**	**2,7**
	STD	5817	5459	1,7
	min	7242	7175	0,9
	max	23371	22629	6,5
	median	13357	13058	2,2
	RSD (%)	40	39	62,8



Slika 36. Vertikalna raspodjela ukupnog i anorganskog kositra te organskih spojeva kositra (BuT), kao i raspodjela udjela organskih spojeva kositra (BuT) u koncentraciji ukupnog kositra, za sedimentne jezgre s lokacija Mali Lošinj (B1) (**A**), Sukošan (M1-1(D) (**B**), Punat M2-1(D) (**C**), Zadar (M12-1) (**D**), Veruda (M4-3) (**E**) i Mandalina (M10-1*) (**F**).

Najveće koncentracije ukupnog kositra zabilježene su u sedimentnoj jezgri uzorkovanoj u blizini prališta u marini Punat (M2-1(D)) (Slika 36c) i brodogradilištu Mali Lošinj (B1) (Slika 36a), a prosječne koncentracije kositra u tim sedimentnim jezgrama iznose 62765±42707 ng g^{-1} i 43515±33825 ng g^{-1} (Tablica 15). Niže koncentracije (2-5 puta) izmjerene su na lokacijama Zadar (M12-1), Mandalina (M10-1*) i Sukošan (M1-18(D)), dok je najniža koncentracija kositra određena u sedimentnoj jezgri s lokacije Veruda (M4-3) gdje njegova prosječna koncentracija iznosi 6709±1472 ng g^{-1} (Tablica 15).

Vertikalne raspodjele koncentracija kositra u sedimentnim jezgrama B1, M1-1(D), M2-1(D) i M10-1* (Slika 36abcf) ukazuju na smanjenje njegove koncentracije s dubinom pri čemu su koncentracije u površinskom sloju 3-17 puta veće od koncentracija u najdubljim slojevima. Nasuprot tome, u sedimentnim jezgrama M12-1 i M4-3 (Slika 36de) koncentracija ukupnog kositra ne mijenja se značajno duž vertikalnog profila. U svim sedimentnim jezgrama, osim u sedimentnoj jezgri M4-3, vertikalna raspodjela koncentracija organokositrovih spojeva slijedi trend promjene koncentracije ukupnog kositra.

Udio organskih spojeva kositra u ukupnoj koncentraciji kositra u ispitivanim sedimentnim jezgrama iznosio je su između 1,5 % i 87,0 %. Najveći udio određen je u sedimentnim jezgrama uzorkovanim u blizini prališta u marinama (M1-1(D); 34±33 %) i M2-1(D); 53±7 %) te u brodogradilištu B1 (18±12 %). U ostalim sedimentnim jezgrama (M12-1, M4-3 i M10-1*) izračunati udio organokositrovih spojeva bio je u prosjeku 2-30 puta manji.

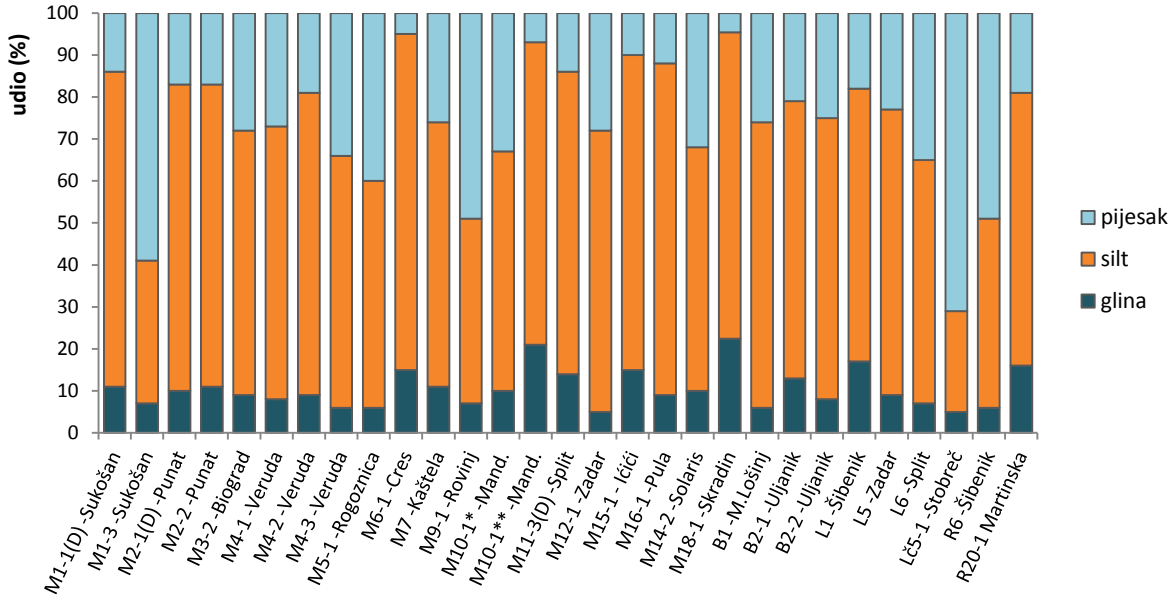
5.3. Karakteristike sedimenata

S ciljem ispitivanja utjecaja karakteristika sedimenta na raspodjelu i ponašanje butilkositrovih spojeva u sedimentima, ispitivane su granulometrijske značajke i sadržaj organske tvari u površinskim sedimentima i poduzorcima sedimentnih jezgri. Utvrđivanjem vertikalne raspodjele veličine čestica i sadržaja organske tvari ispitivan je utjecaj karakteristika sedimenta na dubinsku raspodjelu butilkositrovih spojeva i njihovu stabilnost u sedimentima.

5.3.1. Granulometrijske značajke sedimenta

5.3.1.1. Granulometrijske značajke površinskih sedimenata

Određene su granulometrijske značajke površinskih sedimenata s 29 lokacija (20 marina, 3 luke, 3 brodogradilišta, 1 lučica i 2 referentne lokacije). Rezultati ganulometrijskih analiza prikazani su Slikom 37.

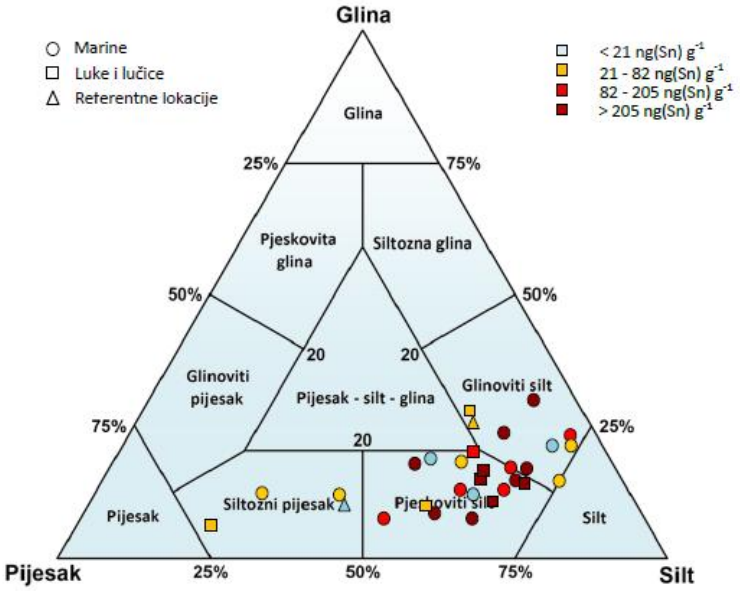


Slika 37. Granulometrijske značajke površinskih sedimenata

Rezultati granulometrijskih analiza pokazuju kako u ispitivanim površinskim sedimentima prevladavaju čestice veličine silta i pijeska. U većini sedimenata najzastupljenija frakcija je silt, a njegov volumni udio kreće se od 24 %, koliko je izmjereno u površinskom sedimentu s lokacije Lč5-1, do 80 % u uzorku sedimenta s lokacije M6-1. Jedino u sedimentima s lokacija M1-3, M9-1, Lč5-1 i R6 prevladavaju čestice veličine pijeska čiji udio u tim sedimentima iznosi između 49 % i 71 %. Udio frakcije glina u ispitivanim se sedimentima kreće od 5 % do najviše 22 %, a najveći udio ove frakcije utvrđen je u sedimentima s lokacija M10-1**, M18-1, L1 i R20-1 (16-22 %).

Slika 38 prikazuje klasifikaciju analiziranih uzoraka sedimenata prema Shepardu (1954). Prema ovom klasifikacijskom modelu ispitivani površinski sedimenti klasificirani su kao pjeskoviti i glinoviti silt. Izuzetak su sedimenti s lokacija M1-3, M9-1, Lč5-1 i R6 koji su klasificirani kao siltozni pijesak. S ciljem bolje preglednosti rezultata prilikom utvrđivanja utjecaja granulometrijskih karakteristika sedimenta na raspodjelu koncentracija TBT-a, uzorci

s pojedinih lokacija su, s obzirom na izmjerenu koncentraciju TBT-a u sedimentu, na Shepardovom dijagramu označeni različitim bojama. Pojedina boja predstavlja raspon koncentracija TBT-a koji je utvrđen prema OSPAR-ovoj tablici procjene zagađenja okoliša s TBT-om (OSPAR, 2009). Iz takvog prikaza rezultata vidljivo je da u sedimentima koji su klasificirani kao pjeskoviti i glinoviti silt nije primjetna veza između granulometrijskih značajki i izmjerene koncentracije TBT-a. Ipak, sedimenti koji su klasificirani kao siltozni pijesak u pravilu uvijek sadrže niske koncentracije TBT-a (<82 ng(Sn) g^{-1}).



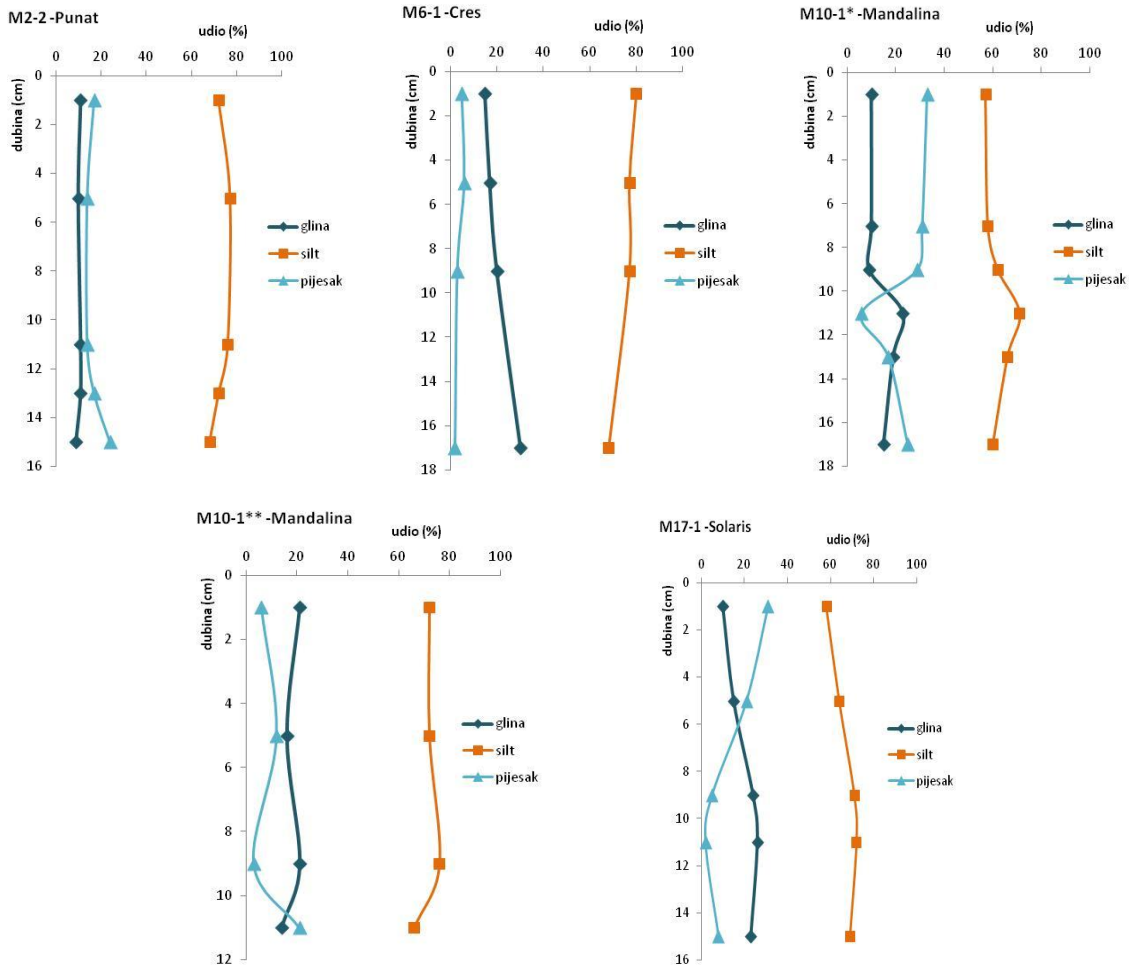
Slika 38. Klasifikacija površinskih sedimenata prema Shepardu (1954) i rasponi koncentracija TBT-a u istim uzorcima.

5.3.1.2. Granulometrijske značajke poduzoraka sedimentnih jezgri

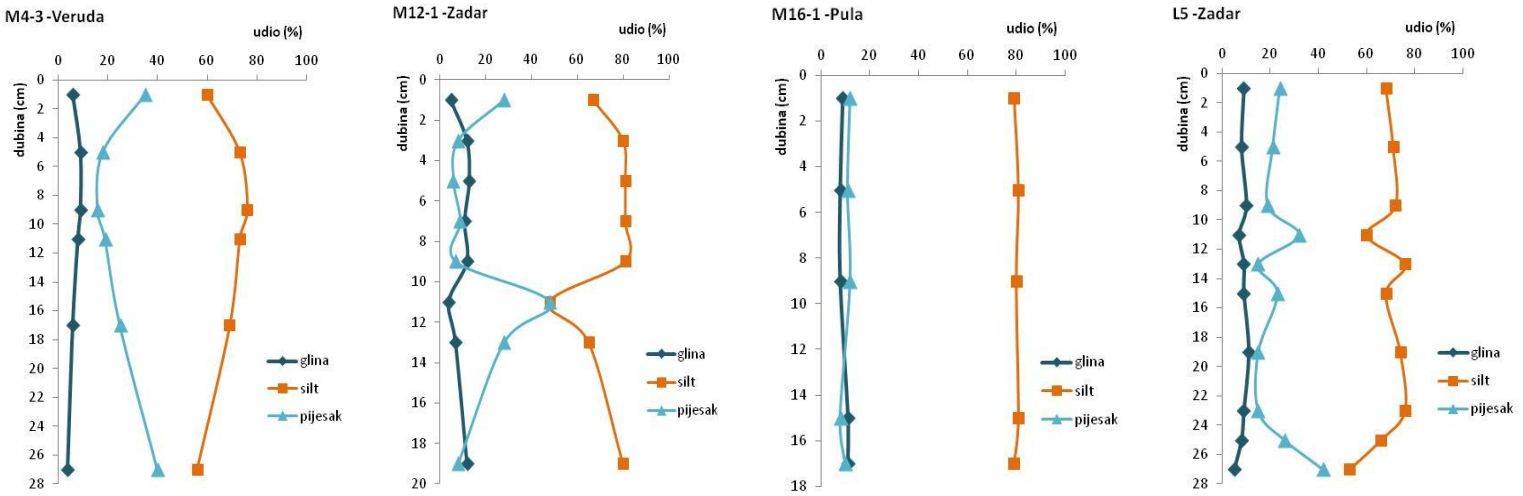
S ciljem utvrđivanja utjecaja granulometrijskih značajki sedimenta na dubinsku raspodjelu butilkositrovih spojeva, granulometrijske analize provedene su na nekoliko (4-10) poduzoraka ukupno 13 sedimentnih jezgri (M1-1(D), M2-1(D), M2-2, M4-3, M6-1, M10-1*, M10-1**, M11-3(D), M12-13, M16-1, M17-1, B1, L5). Rezultati granulometrijskih analiza prikazani su verikalnim profilima raspodjele pojedine veličinske frakcije sedimenta (Slike 39-41), dok Slika 42 prikazuje klasifikaciju sedimenata prema Shepardu (1954). U Tablici 16 navedeni su osnovni deskriptivni statistički parametri za vertikalnu raspodjelu udjela pojedinih veličinskih frakcija u sedimentnim jezgrama.

Tablica 16. Osnovni deskriptivni statistički parametri za granulometrijske karakteristike poduzoraka sedimentnih jezgri ($\bar{x}$ - srednja vrijednost, STD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija).

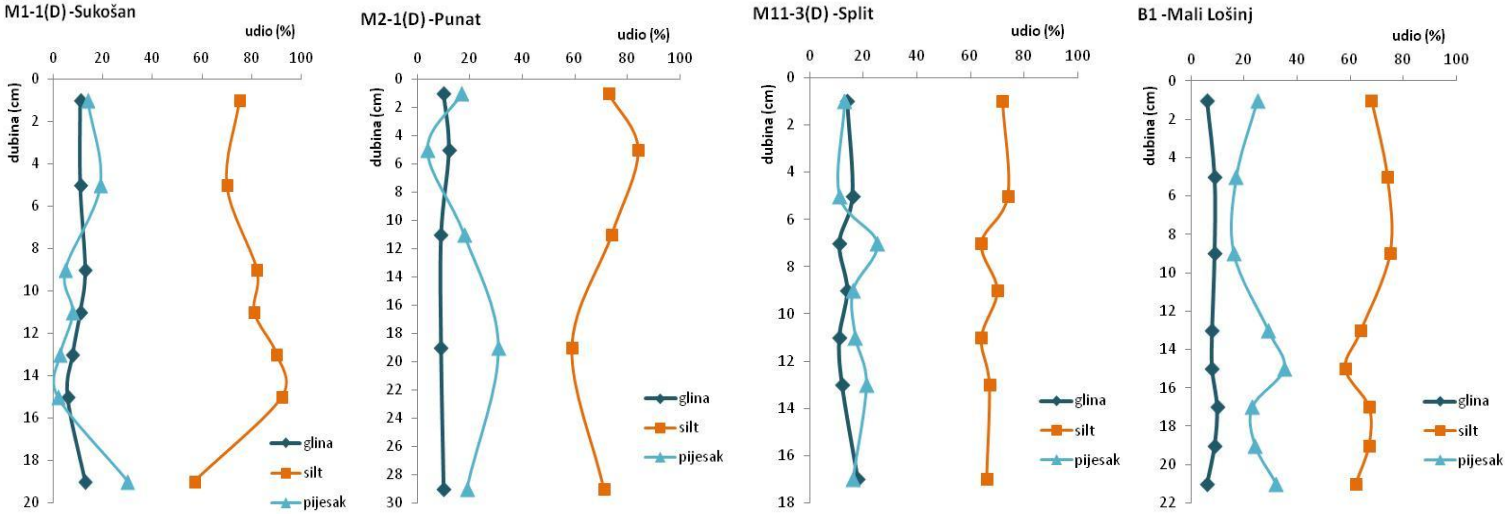
	glina			**silt**			**pijesak**		
sedimentna jezgra	$\bar{x}$ (%)	STD (%)	RSD (%)	$\bar{x}$ (%)	STD (%)	RSD (%)	$\bar{x}$ (%)	STD (%)	RSD (%)
M2-2	10	1	9	73	4	5	17	4	24
M6-1	21	7	32	75	5	7	4	2	46
M10-1*	14	6	40	62	5	9	23	10	44
M10-1**	18	4	20	71	4	6	10	8	76
M17-1	20	7	35	67	6	9	13	12	91
M4-3	7	2	29	68	8	12	26	10	39
M12-1	10	4	38	73	12	17	18	15	86
M16-1	9	2	16	80	1	1	11	2	16
L5	9	2	19	68	7	11	23	9	37
M1-1(D)	10	3	25	78	12	15	12	10	88
M2-1 (D)	10	1	12	72	9	12	18	10	54
M11-3 (D)	14	3	19	68	4	6	17	5	28
B1	8	2	18	67	6	9	25	7	27



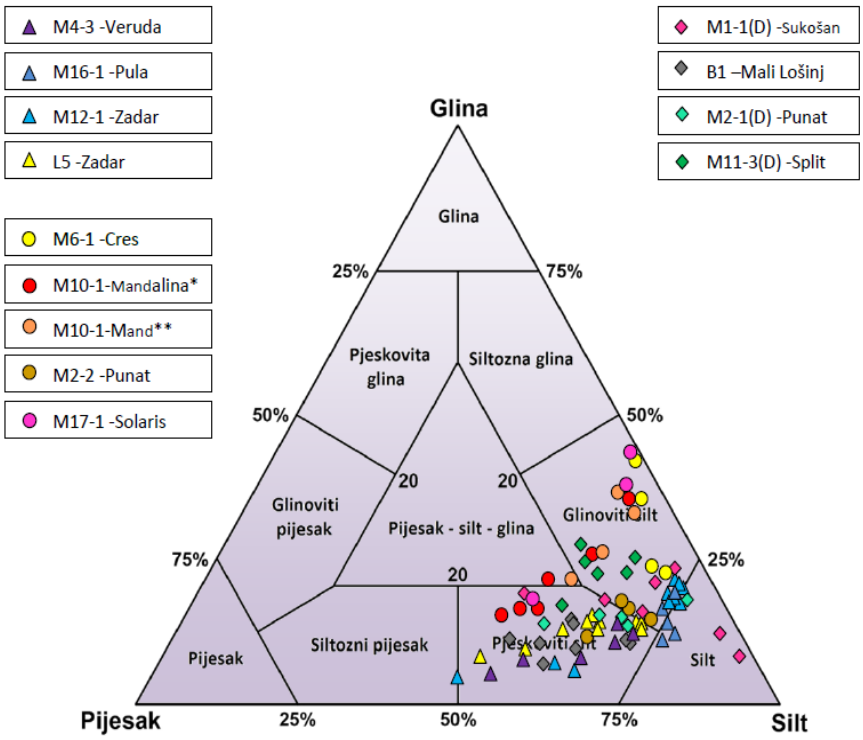
Slika 39. Granulometrijske karakteristike poduzoraka sedimentnih jezgri s lokacija M2-2, M6-1, M10-1*, M10-1** i M17-1.



Slika 40. Granulometrijske karakteristike poduzoraka sedimentnih jezgri s lokacija M4-3, M12-1, M16-1 i L5.



Slika 41. Granulometrijske karakteristike poduzoraka sedimentnih jezgri s lokacija M1-1(D), M2-1(D), M11-3(D) i B1.



Slika 42. Klasifikacija poduzoraka sedimentnih jezgri prema Shepardu (1954).

Granulometrijske karakteristike uzoraka sedimenata pokazuju kako duž svake pojedine sedimentne jezgre prevladavaju čestice veličina silta čiji volumni udio iznosi između 48 % i 92 %. Volumni udio frakcije pijeska kreće se od 2 % do 59 %, dok je veličinska frakcija glina najmanje zastupljena frakcija u većini jezgara i njezin volumni udio iznosi najviše 30 % (najdublji sloj sedimentne jezgre M6-1). Izuzetak su sedimentne jezgre M1-1(D), M6-1, M10-1** i M17-1 u kojima ima najmanje čestica veličine pijeska te je negov volumni udio u tim jezgrama uglavnom manji od 20 %. Sedimentna jezgra s najvećim prosječnim udjelom frakcije silta (80 %) je ona s lokacije M16-1, dok se najveći prosječan udio frakcije glina (21 %) nalazi u sedimentnoj jezgri s lokacije M6-1, a najznačajniji udio frakcije pijeska (26 %) utvrđen je u sedimentnoj jezgri s lokacije M4-3.

Promatrajući vertikalne profile (Slike 39-41) primjećuje se ujednačenost raspodjele veličine čestica s dubinom. Raspodjela je najujednačenija u sedimentnim jezgrama s lokacija M16-1, M2-2 i M11-3(D), dok je u sedimentnim jezgrama s lokacija M4-3, M10-1, M1-1(D) i L5 primjetno povećanje udjela frakcije pijeska u najdubljim slojevima. Duž vertikalnih

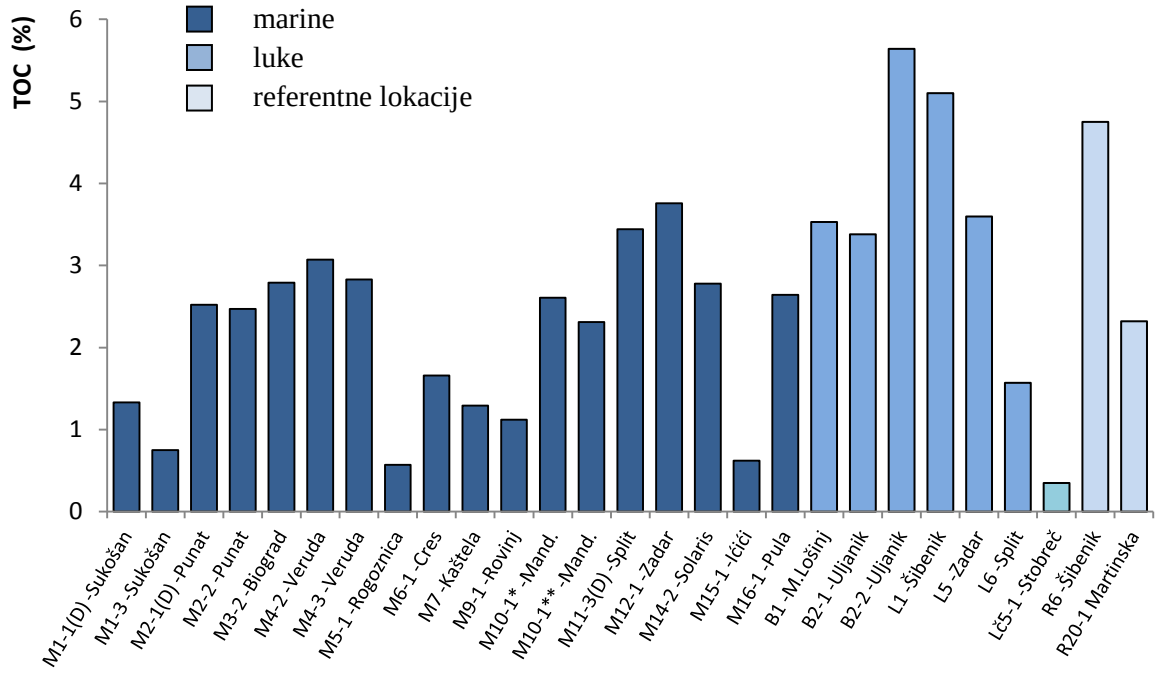
profila najizraženije su varijacije u udjelu frakcije pijeska (RSD=16-91 %), dok su varijacije u udjelu frakcije silta najmanje izražene u svakoj pojedinoj jezgri (RSD=1-17 %).

Prema klasifikacijskom modelu koji je predložio Shepard (1954), poduzorci sedimentnih jezgri sa svih 13 lokacija klasificirani su kao pjeskoviti i glinoviti silt (Slika 42). Izuzetak su tri poduzorka srednjeg dijela sedimentne jezgre s lokacje M12-1, dva poduzorka dubljeg dijela sedimentne jezgre M1-1(D) te poduzorak (6-8 cm) sedimentne jezgre s lokacije M16-1 i M2-1 (D) (4-6 cm). Navedeni poduzorci klasificirani su kao silt.

5.3.2. Raspodjela organske tvari u sedimentima

5.3.2.1. Raspodjela ukupnog organskog ugljika u površinskim sedimentima

Maseni udio ukupnog organskog ugljika (TOC) određen je na istoj seriji uzoraka površinskih sedimenata za koje su određene granulometrijske karakteristike (27 uzoraka površinskih sedimenata koji uključuju sedimente iz 18 marina, 3 brodogradilišta, 2 luke, 1 lučice i s 2 referentne lokacije). Rezultati analiza masenog udjela ukupnog organskog ugljika (TOC) prikazani su Slikom 43.



Slika 43. Raspodjela ukupnog organskog ugljika (TOC) u površinskim sedimentima.

Iz priloženih rezultata vidljivo je kako se izmjerene vrijednosti TOC-a uglavnom kreću između 1,0 % i 4,0 %. Vrijednosti više od navedenih izmjerene su u površinskom sedimentu s lokacije R6 gdje je udio TOC-a jednak 4,8 % te na lokacijama L1 i B2-2 gdje on iznosi 5,1 % odnosno 5,6 %. Udio TOC-a manji od 1 % izmjeren je u sedimentima s lokacija Lč5-1, M5-1, M15-1 i M1-3. Usporedimo li sedimente iz marina i luka, vidljivo je kako površinski sedimenti iz luka uglavnom imaju veće udjele ukupnog organskog ugljika (Slika 43). Prosječna vrijednost TOC-a za sedimente iz luka iznosi 3,8±1,4 % i 1,8 puta je veća od prosječne vrijednosti TOC-a u sedimentima iz marinama (2,1±1,0 %). Na lokacijama M1, M2, M4, M10 i B2 maseni udio TOC-a određen je u dvama različitim uzorcima površinskog sedimenta. Na lokacijama M2, M4 i M10 izmjerene vrijednosti TOC-a bile su približno jednake u oba poduzorka (RSD<8 %), dok je na lokacijama M1 i B2 primjetna značajnija heterogenost u prostornoj raspodjeli organske tvari u površinskim sedimentima (RSD>30 %).

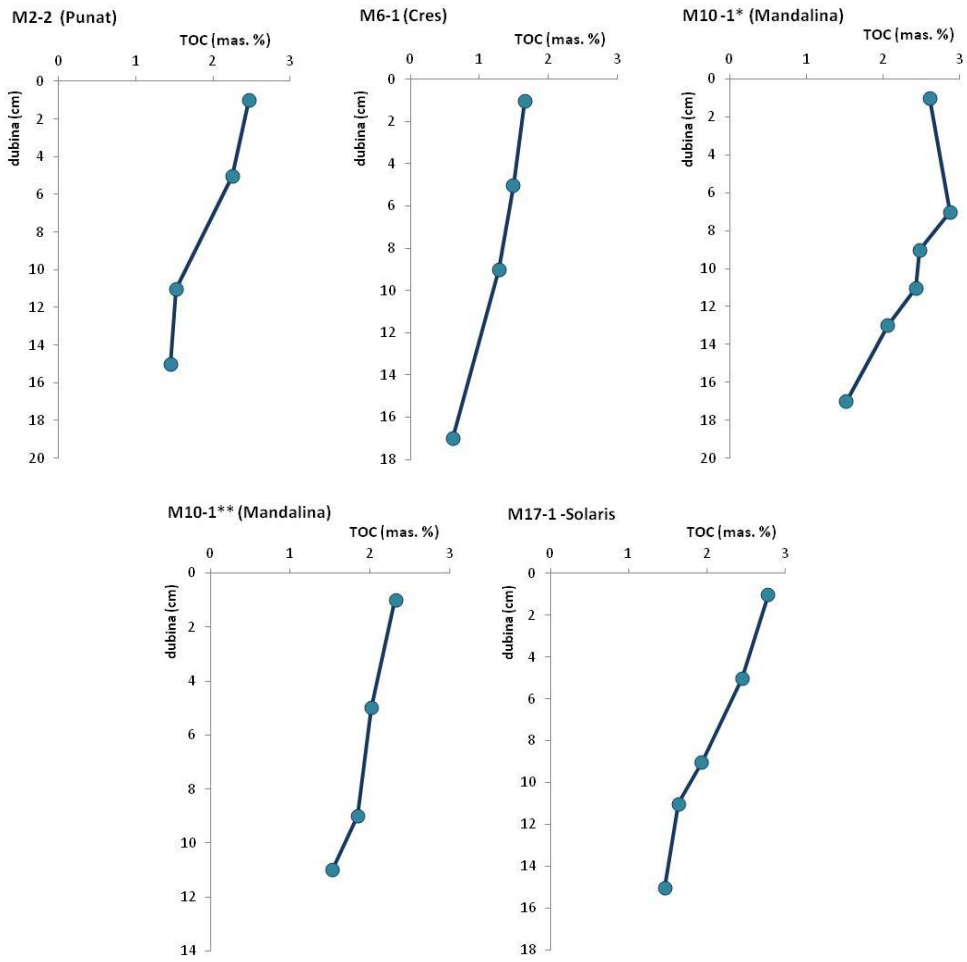
5.3.2.2. Raspodjela ukupnog organskog ugljika u sedimentnim jezgrama

Vertikalne raspodjele udjela TOC-a određene su na 13 sedimentnih jezgri (4-7 poduzoraka), istih onih kojima su određene granulometrijske karakteristike. Rezultati su prikazani Slikama 44-46, dok su osnovni deskriptivni statistički parametri za svaku pojedinu sedimentnu jezgru prikazani Tablicom 17.

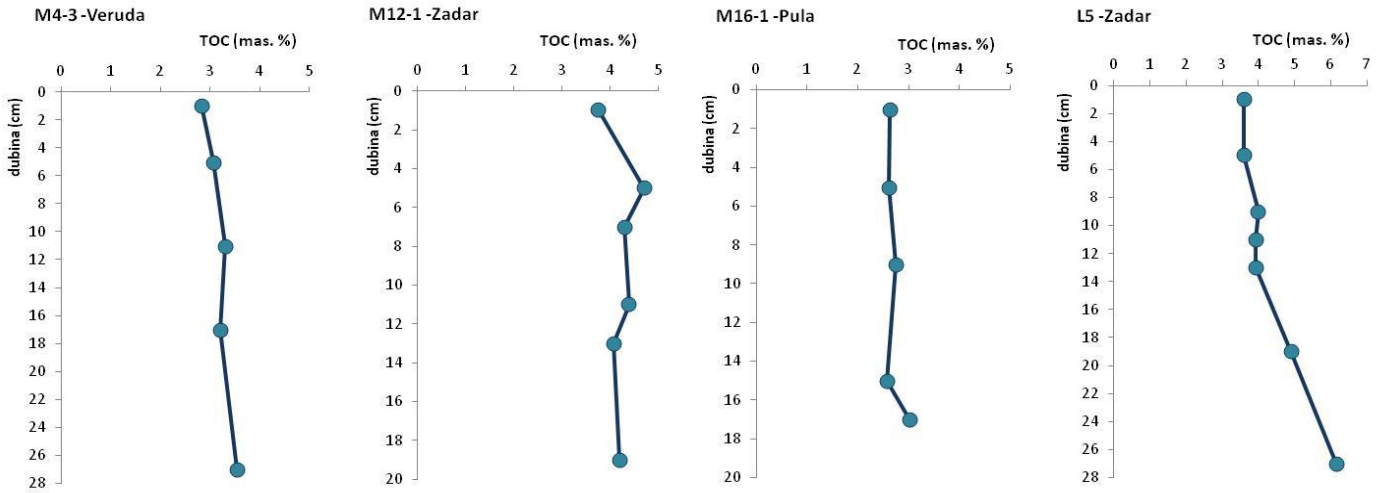
Tablica 17. Osnovni deskriptivni statistički parametri za vertikalnu raspodjelu udjela ukupne organske tvari (TOC) u sedimentnim jezgrama ($\bar{x}$ - srednja vrijednost, STD – standardna devijacija, min – minimum, max – maksimum, RSD – relativna standardna devijacija).

	TOC (%)				
	$\bar{x}$	STD	min	max	RSD (%)
M2-2	1,9	0,5	1,5	2,5	27
M6-1	1,3	0,5	0,6	1,6	36
M10-1*	2,3	0,5	1,5	2,6	20
M10-1**	2,0	0,2	1,8	2,3	13
M17-1	2,1	0,5	1,6	2,8	23
M4-3	3,2	0,3	2,8	3,5	8
M12-1	4,2	0,3	3,7	4,2	8
M16-1	2,7	0,2	2,6	3,0	7
L5	4,3	0,9	3,6	6,1	21
M1-1(D)	0,5	0,4	0,2	1,3	83
M2-1 (D)	1,5	0,6	0,9	2,5	41
M11-3 (D)	3,0	0,8	2,0	4,1	26
B1	2,2	1,1	0,8	3,5	52

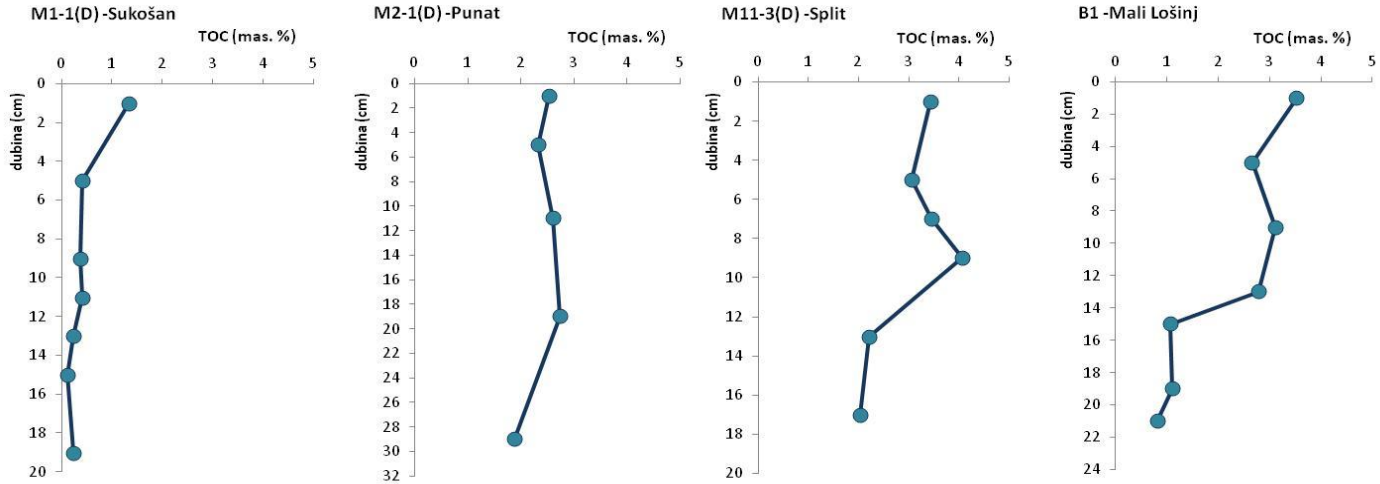
Najveći maseni udio TOC-a određen je u najdubljem sloju (26-28 cm) sedimentne jezgre s lokacije L5, a to je ujedno i sedimentna jezgra s najvećim prosječnim udjelom TOC-a (4,30±0,92 %). Nasuprot tomu, najmanji udio TOC-a određen je u dubokom sloju (18-20 cm) sedimentne jezgre s lokacije M1-1(D) koja ujedno ima i najmanji prosječan udio TOC-a duž vertikalnog profila (0,51±0,42 %). Usporedbom vertikalnih raspodjela TOC-a u sedimentima prikazanim Slikama 44-46 može se primjetiti kako se u sedimentnim jezgrama iz marina M2-2, M6-1, M10-1*, M10-1** i M17-1 (Slika 44) te u sedimentnim jezgrama uzorkovanim u blizini prališta M1-1(D) i M11-3(D) i u brodogradilištu B1 (Slika 46) udio TOC-a postupno smanjuje s dubinom te je njegov udio u dubljim slojevima 1,5-6,5 puta manji nego u površinskom sloju. Suprotno tome, u sedimentnim jezgrama s lokacija M4-3, M12-1, M16-1 i L5 (Slika 45) udio organske tvari ne mijenja se značajno s dubinom te su udjeli TOC-a u dubljim slojevima jednaki ili veći (do 20 %) od onih u površinskim slojevima jezgre. Iznimka je jezgra s lokacije L5 gdje je primjetan donekle značajniji porast TOC-a s dubinom (40 %).



Slika 44. Vertikalna raspodjela udjela TOC-a u sedimentnim jezgrama s lokacija M2-2, M6-1, M10-1*, M10-1** i M17-1.



Slika 45. Vertikalna raspodjela udjela TOC-a u sedimentnim jezgrama s lokacija M4-3, M12-1, M16-1 i L5.



Slika 46. Vertikalna raspodjela udjela TOC-a u sedimentnim jezgrama s lokacija M1-1(D), M2-1(D), M11-3(D) i B1.

5.4. Ispitivanje mehanizma i kinetike razgradnje organokositrovih spojeva u sedimentu i pornoj vodi primjenom organokositrovih spojeva obogaćenih različitim izotopima kositra

Ispitivanje mehanizma i kinetike razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva u sedimentu i pornoj vodi provedeno je primjenom organokositrovih spojeva obogaćenih različitim izotopima kositra. Korišteni su sljedeći izotopni obilježivači: izotop kositra ^{117}Sn (dodan kao ^{117}TBT), izotop kositra ^{118}Sn (dodan kao ^{118}DBT) i izotop kositra ^{116}Sn (dodan kao ^{116}TPhT). Transformacijski procesi (razgradnja i formiranje) dodanih izotopmo obilježenih spojeva praćeni su u oksičnim i anoksičnim uvjetima, tijekom jednog (t=24h) odnosno tri (t=72h) dana inkubacije sedimenata i porne vode.

5.4.1. Ispitivanje mehanizma i kinetike razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva u sedimentu

Mehanizam razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva ispitivan je u oksičnom (0-2 cm) i anoksičnom (10-12 cm) sloju dvaju sedimentnih jezgri (Mandalina (M10) i Solaris (M17)), dok je iz sedimentne jezgre uzorkovane u luci Zadar (L5) inkubiran samo oksičan sloj (0-2 cm). Analitički povrat pojedinog dodanog izotopnog obilježivača izražen je kao omjer sume svih spojeva koji su po završetku inkubacije obogaćeni tim izotopom, odnosno potječu iz dodanog izotopnog obilježivača, u odnosu na ukupnu količinu dodanog izotopa. Analitički povrati dodanih izotopnih obilježivača za svaki pojedini inkubirani uzorak prikazani su u Tablici 18. Koncentracije spojeva obilježenih različitim izotopima u inkubiranim uzorcima nakon završetka inkubacije (t=0h, 24h, 72h) prikazani su Slikom 47abc, a izražene su kao udio spoja obilježenog pojedinim izotopom u odnosu na ukupnu količinu dodanog obilježivača.

Tablica 18. Analitički povrati dodanih izotopnih obilježivača prilikom inkubacije sedimenata.

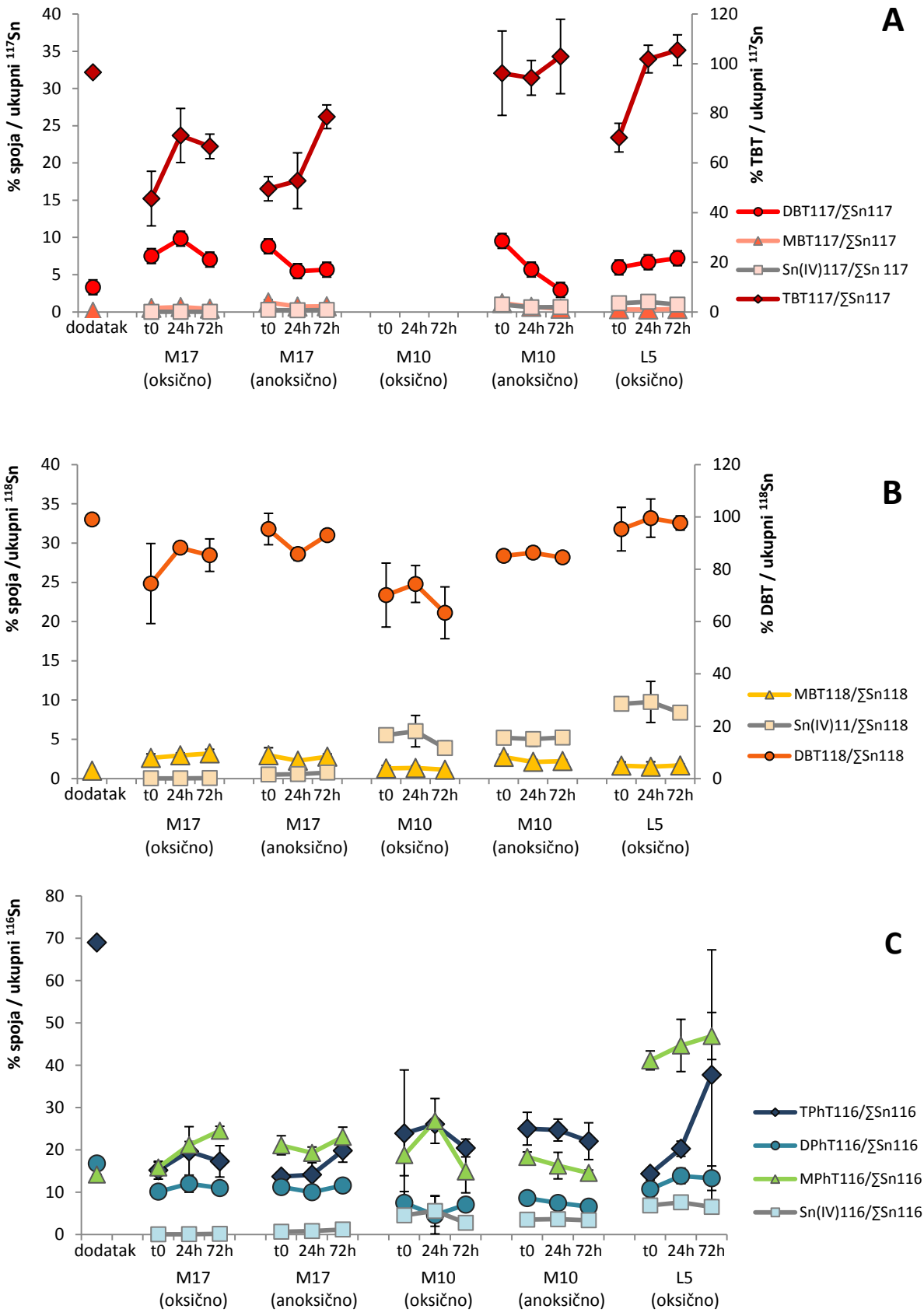
	M17 (0-2 cm)			**M17 (10-12 cm)**			**M10 (10-12 cm)**			**L5 (0-2 cm)**				
Izotopni obilježivač	**t=0 h** (%)	**t=24 h** (%)	**t=72 h** (%)	**t=0 h** (%)	**t=24 h** (%)	**t=72 h** (%)	**t=0 h** (%)	**t=24 h** (%)	**t=72 h** (%)	**t=0 h** (%)	**t=24 h** (%)	**t=72 h** (%)	$\bar{x}$ (%)	**STD** (%)
^{117}Sn	54	82	74	60	59	85	108	101	107	78	110	114	**86**	**22**
RSD (%)	**21**			**22**			**3**			**20**				
^{118}Sn	77	91	89	104	89	97	105	94	92	108	113	109	**97**	**10**
RSD (%)	**9**			**8**			**7**			**2**				
^{116}Sn	42	53	53	50	47	60	59	56	50	81	95	111	**63**	**21**
RSD (%)	**14**			**13**			**8**			**16**				

Najveći analitički povrat zabilježen je za izotop ^{118}Sn i iznosi između 77 % i 113 %, a prosječna vrijednost za svih 9 inkubiranih sedimenata jednaka je 97±10 %. Analitički povrat izotopa ^{117}Sn nešto je manji (86±22 %), a najmanji povrat zabilježen je za izotop ^{116}Sn (63±21 %). Analitički povrat izotopa ^{117}Sn bio je u tri inkubirana uzorka (M17: 0-2 cm, M17:10-12 cm i L5: 0-2 cm) manji u kontrolnom uzorku (t=0) nego nakon tri dana inkubacije (t=72 h). Ponovljivost eksperimentalne metode bila je vrlo dobra s obzirom da su relativna standardna odstupanja analitičkih povrata između 2 % i 22 % (Tablica 18).

Slikom 47a prikazane su koncentracije butilkositrovih spojeva obilježenih izotopom ^{117}Sn u inkubiranim sedimentima. Iz grafičkog prikaza vidljivo je kako se koncentracija dodanog ^{117}TBT-a nije smanjila niti u jednom od inkubiranih sedimenata tijekom tri dana inkubacije u oksičnim i anoksičnim uvjetima. S obzirom da u inkubiranim sedimentima u oksičnim uvjetima nije primjetna razgradnja ^{117}TBT-a, nije primjetno niti povećanje koncentracije njegovih razgradnih produkata ^{117}DBT-a, ^{117}MBT-a i ^{117}Sn, čije su koncentracije tijekom sva tri dana inkubacije bile približno jednake i iznosile su redom 3-10 %, 0,3-1 % odnosno 0,5-1 %. Međutim, prilikom inkubacije sedimenta M17 i M10 u anoksičnim uvjetima primjetno je smanjenje koncentracije ^{117}DBT-a za 1,5-3 puta. Ipak, ono nije posljedica njegove razgradnje s obzirom da nije primjetno povećanje koncentracije razgradnih produkata ^{117}MBT-a i ^{117}Sn. Pokus s površinskim sedimentom M10 nije bio uspješan jer je dodana premala količina obilježivača s obzirom na prirodnu koncentraciju TBT-a u tom sedimentu. Količina izotopa ^{117}Sn u TBT-u koji je prije eksperimenta bio prisutan u tom sedimentu bila je veća od one količine koja je dodana s otopinom izotopnih obilježivača, što je onemogućilo praćenje transformacija izotopno obilježenog ^{117}TBT-a.

Transformacije butilkositrovih spojeva obilježenih izotopom ^{118}Sn u inkubiranim sedimentima prikazane su Slikom 47b. Iz grafičkog prikaza vidljivo je kako se koncentracija dodanog ^{118}DBT-a nije smanjila niti u jednom uzorku tijekom tri dana inkubacije u oksičnim i anoksičnim uvjetima. Sukladno tome, nije primjetno niti nastajanje njegovih razgradnih produkata ^{118}MBT-a i ^{118}Sn. Koncentracije ^{118}DBT-a kretale su se između 63 % i 100 %, dok su koncentracije ^{118}MBT-a i ^{118}Sn-a iznosile 1-3 % odnosno 0,4-10 %.

Slikom 47c prikazane su transformacije fenilkositrovih spojeva obilježenih izotopom ^{116}Sn. Iz prikaza rezultata može se vidjeti kako tijekom tri dana inkubacije nije nastupila razgradnja ^{116}TPhT-a, s obzirom da niti u jednom uzorku nije primjetno smanjivanje njegove koncentracije. Niske koncentracije ^{116}TPhT-a (14-38 %) te visoke koncentracije njegovih razgradnih produkata ^{116}DPhT-a i ^{116}MPhT-a (5-47 %) posljedica su niske stabilnosti obilježivača ^{116}TPhT-a i njegove razgradnje tijekom pripreme uzoraka za inkubaciju.



Slika 47. Razgradnja ^{117}TBT-a (**A**), ^{118}DBT (**B**) i ^{116}TPhT (**C**) te nastajanje njihovih razgradnih produkata tijekom inkubacije sedimenata u oksičnim i anoksičnim uvjetima u vremenu od jednog (t=24 h) i tri dana (t=72 h).

5.4.1.1. Proces metilacije u inkubiranim sedimentima

U inkubiranim uzorcima sedimenata određivane su i koncentracije metilkositrovih spojeva, a rezultati su prikazani Slikom 48a-e. Koncentracije ukupnih metilkositrovih spojeva (MeT=MMT+DMT+TMT) kretale su se između 1,6 ng(Sn) g^{-1} i 17,5 ng(Sn) g^{-1}, pri čemu su koncentracije u oksičnim sedimentima (Slika 48ace) bile 2-5 puta veće od koncentracija određenih u anoksičnim sedimentima (Slika 48bd). U svim uzorcima najveća je bila koncentracija MMT-a, dok TMT nije određen niti u jednom uzorku.

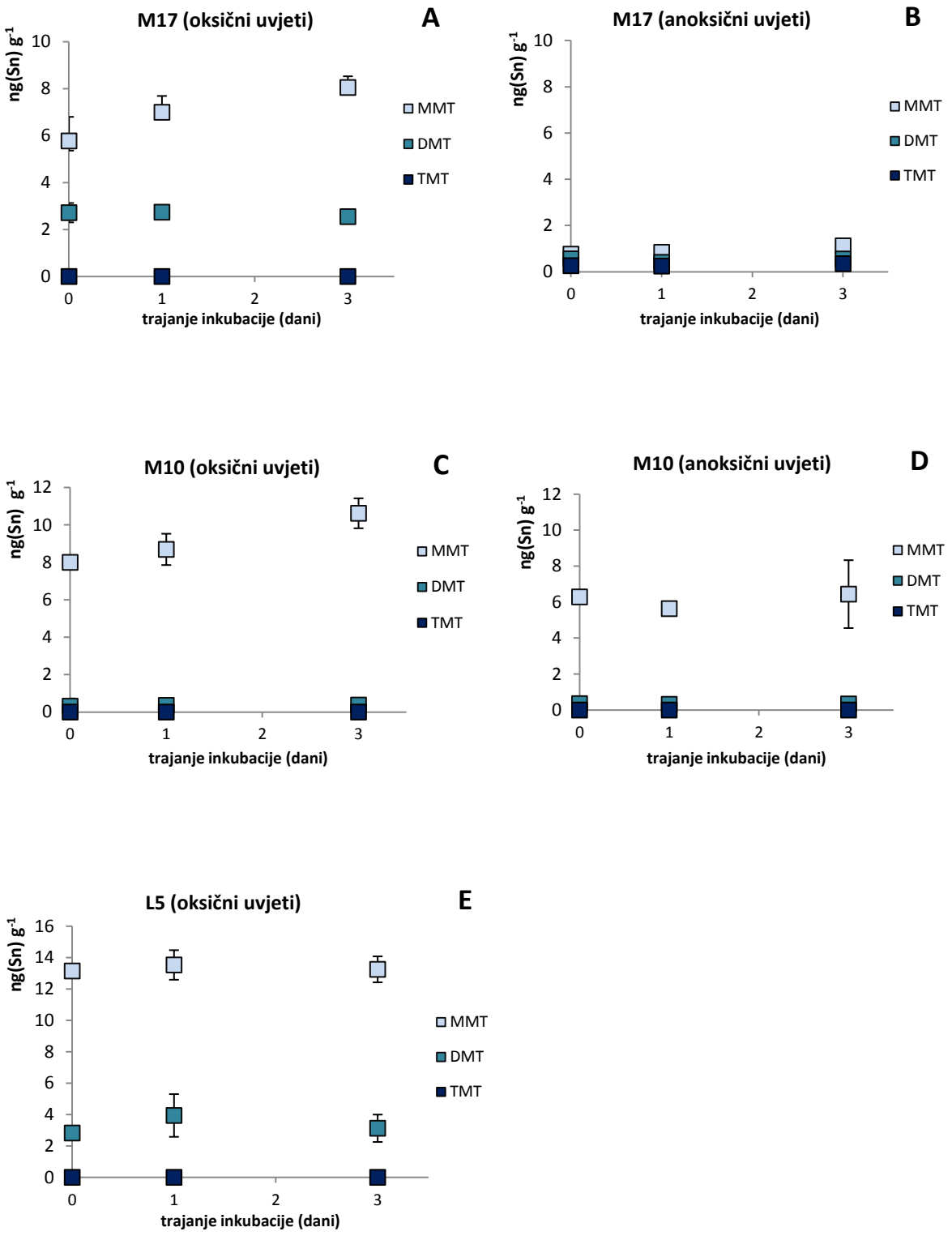
Tijekom tri dana inkubacije površinskih sedimenata M17 i M10 u oksičnim uvjetima primjetan je porast koncentracije MMT-a od 30 % odnosno 25 %. U sedimentu M17 koncentracija MMT-a povećala se sa 5,8 ng(Sn) g^{-1} na 8,1 ng(Sn) g^{-1}, dok je u sedimentu M10 koncentracija porasla s 8,0 ng(Sn) g^{-1} na 10,6 ng(Sn) g^{-1}. Povećanje koncentracije DMT-a i TMT-a nije primjetno niti u jednom inkubiranom uzorku. Nastali MMT najvećim djelom (94-96 %) sadrži kositar koji je prirodno prisutan u sedimentu s obzirom da je samo 1-2 % nastalog MMT-a obogaćeno izotopima ^{118}Sn i ^{116}Sn. Povećanje koncentracije metilkositrovih spojeva u sedimentima inkubiranim u anoksičnim uvjetima nije primjetno (Slika 48bd).

5.4.2. Ispitivanje mehanizma i kinetike razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva u pornoj vodi

Proces razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva ispitivan je pornim vodama izoliranim iz površinskog (0-2 cm) i dubljeg (10-12 cm) sloja sedimentnih jezgri M17 i M10. Analitički povrat pojedinog dodanog izotopnog obilježivača izražen je kao omjer sume svih spojeva koji su po završetku inkubacije obogaćeni tim izotopom u odnosu na ukupnu količinu dodanog izotopa. Analitički povrati dodanih izotopnih obilježivača za svaki pojedini inkubirani uzorak prikazani su u Tablici 19.

Tablica 19. Analitički povrati dodanih izotopnih obilježivača prilikom inkubacije pornih voda.

	M17 (0-2 cm)			**M17 (10-12 cm)**			**M10 (0-2 cm)**			**M10 (10-12 cm)**				
Izotopni obilježivač	**t=0 h** (%)	**t=24 h** (%)	**t=72 h** (%)	**t=0 h** (%)	**t=24 h** (%)	**t=72 h** (%)	**t=0 h** (%)	**t=24 h** (%)	**t=72 h** (%)	**t=0 h** (%)	**t=24 h** (%)	**t=72 h** (%)	$\bar{x}$ (%)	**STD** (%)
^{117}Sn	51	70	91	75	108	105	79	69	58	71	81	60	**77**	**18**
RSD (%)	**39**			**19**			**15**			**15**				
^{118}Sn	95	92	85	96	108	101	93	97	93	95	86	85	**94**	**7**
RSD (%)	**6**			**6**			**2**			**6**				
^{116}Sn	57	70	92	91	96	111	108	72	96	94	99	98	**91**	**16**
RSD (%)	**24**			**11**			**20**			**2**				

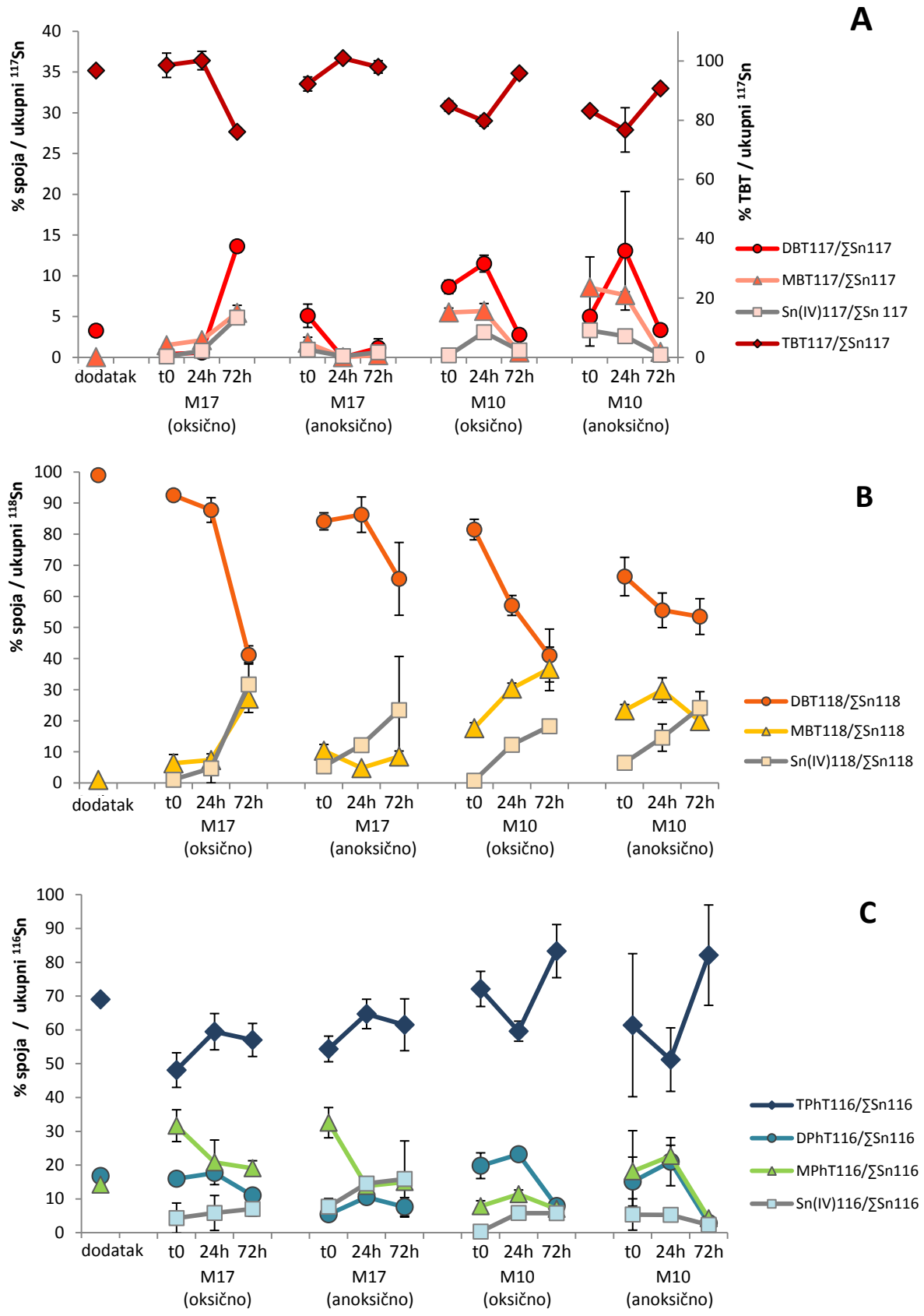


Slika 48. Koncentracije metilkositrovih spojeva (MMT, DMT i TMT) u inkubiranim sedimentima M17 (**A**,**B**) i M10 (**C**,**D**) u oksičnim i anoksičnim uvjetima te u inkubiranom sedimentu L5 (**e**) u oksičnim uvjetima.

Najveći analitički povrat zabilježen je za izotop ^{118}Sn čija prosječna vrijednost za svih 9 inkubiranih pornih voda iznosi 94±7 %, dok je analitički povrat izotopa ^{116}Sn bio neznatno manji (91±16 %). Najmanji povrat zabilježen je za izotop ^{117}Sn i iznosio je između 51 % i 108 %, s prosječnom vrijednošću od 77±18 %. Ponovljivost eksperimentalne metode bila je vrlo dobra s obzirom da su relativna standardna odstupanja analitičkih povrata dodanih izotopa za svaki pojedini uzorak pornih voda iznosila između 2 % i 20 %. Iznimka je jedino uzorak M17 (0-2 cm) za koji su zabilježene veće razlike, iako relativno standardno odstupanje i za ovaj uzorak iznosi manje od 30 %.

Koncentracije pojedinih spojeva obilježenih specifičnim izotopima nakon jednog (t=24h) odnosno tri (t=72h) dana inkubacije prikazani su Slikom 49abc, a izražene su kao udio spoja obilježenog pojedinim izotopom u odnosu na ukupnu količinu tog izotopa koja je dodana u uzorak. Slikom 49a prikazane su transformacije spojeva obogaćenih izotopom ^{117}Sn, a koji potječu od dodanog izotopnog obilježivača ^{117}TBT. U grafičkom prikazu primjetno je smanjivanje koncentracije ^{117}TBT-a u oba uzoraka porne vode (M17 i M10) prilikom njihove inkubacije u oksičnim uvjetima, dok razgradnja ^{117}TBT-a u anoksičnim uvjetima nije zamijećena niti u jednom uzorku. U oksičnoj pornoj vodi M17 nakon tri dana inkubacije razgradilo se 22 % ^{117}TBT-a pri čemu su se koncentracije ^{117}DBT-a, ^{117}MBT-a i ^{117}Sn povećale redom za 13 %, 4 % odnosno 5 %. Prilikom inkubacije porne vode M10 u oksičnim uvjetima primjetna je razgradnja ^{117}TBT-a jedino u prvom danu inkubacije pri čemu se 5 % ^{117}TBT razgradilo na ^{117}DBT (3 %) i ^{117}Sn (3 %), dok formiranje ^{117}MBT-a nije primjetno.

Iz grafičkog prikaza koncentracija butilkositrovih spojeva obilježenih izotopom ^{118}Sn (Slika 49b) vidljivo je kako su se koncentracije dodanog ^{118}DBT-a smanjile u obje porne vode (M17 i M10), u oksičnim i u anoksičnim uvjetima. U pornoj vodi M17 nakon tri dana inkubacije u oksičnim uvjetima koncentracija ^{118}DBT-a smanjila se za 51 %, a istovremeno su se povećale koncentracije ^{118}MBT-a (za 21 %) i ^{118}Sn (za 37 %). U oksičnoj pornoj vodi M10 razgradnja ^{118}DBT-a bila je neznatno manja, pri čemu se 40 % ^{118}DBT-a razgradilo na ^{118}MBT (21 %) i ^{118}Sn (18 %). Razgradnja ^{118}DBT-a u anoksičnim uvjetima u obje je porne vode bila 3 puta slabija od razgradnje u oksičnim uvjetima. U anoksičnoj pornoj vodi M17 koncentracija ^{118}DBT-a smanjila se za 18 %, pri čemu je primjetno istovremeno povećanje koncentracije anorganskog ^{118}Sn za 18 %, dok povećanje koncentracije ^{118}MBT-a nije zamijećeno. U anoksičnoj pornoj vodi M10 nakon tri dana inkubacije primjetno je smanjenje koncentracije ^{118}DBT za 13 %. Međutim, formiranje ^{118}MBT-a (6 %) primjetno je samo nakon prvog dana dok je u trećem danu njegova koncentracija bila manja za 10 %, a koncentracija anorganskog ^{118}Sn porasla je za 18 %.



Slika 49. Razgradnja ^{117}TBT (**A**), ^{118}DBT (**B**) i ^{116}TPhT (**C**) te nastajanje njihovih razgradnih produkata tijekom inkubacije porne vode u oksičnim i anoksičnim uvjetima u vremenu od jednog (t=24 h) i tri dana (t=72 h).

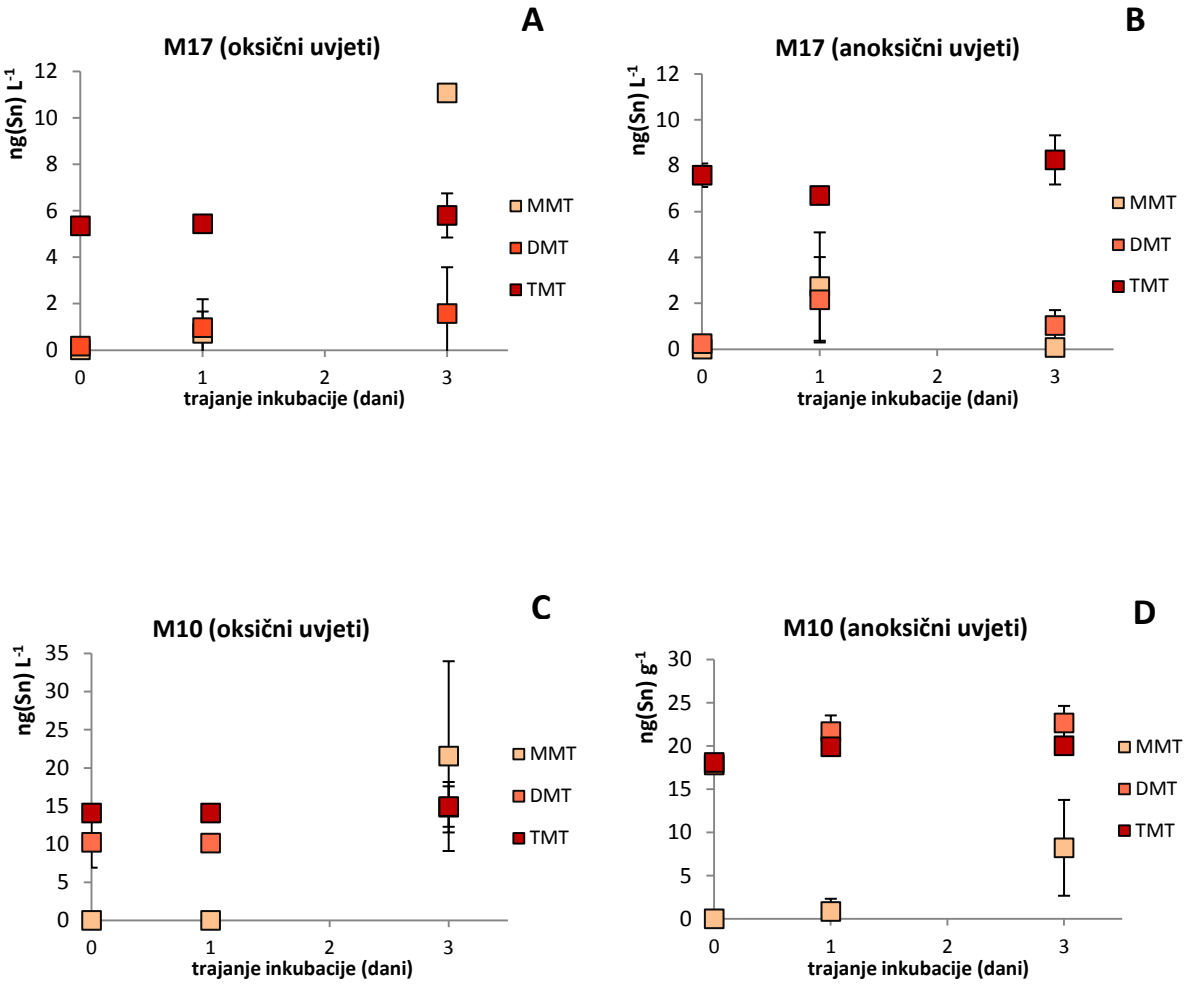
Slikom 49c prikazane su transformacije spojeva obogaćenih izotopom kositra ^{116}Sn tijekom inkubacije. Prilikom inkubacije pornih voda M10 i M17 u oksičnim uvjetima razgradnja ^{116}TPhT-a nije primjetna. Međutim, u pornoj vodi M17 smanjile su se koncentracije ^{116}DPhT-a (5 %) i ^{116}MPhT-a (12 %), a istovremeno se povećala koncentracija anorganskog ^{116}Sn (15 %). Razgradnja ^{116}TPhT-a u anoksičnim pornim vodama nije zabilježena. Primjetno je tek smanjivanje koncentracije ^{116}MPhT-a (15 %) u anoksičnoj pornoj vodi M17 u prvom danu inkubacije, uz istovremeno povećanje koncentracije anorganskog ^{116}Sn (8 %).

5.4.2.1. Proces metilacije u inkubiranim pornim vodama

U inkubiranim uzorcima pornih voda određivane su i koncentracije metilkositrovih spojeva (MMT, DMT, TMT), a rezultati su prikazani Slikom 50a-d. Koncentracije ukupnih metilkositrovih spojeva (MeT=MMT+DMT+TMT) kretale su se između 5,53 ng(Sn) L^{-1} i 51,3 ng(Sn) L^{-1}, pri čemu su koncentracije u pornoj vodi M10 bile 5-10 puta veće od koncentracija u pornoj vodi M17. Također, koncentracije određene u oksičnim pornim vodama bile su jednake (M10) ili 2 puta veće (M17) od koncentracija u anoksičnim pornim vodama.

Tijekom tri dana inkubacije primjetno je povećanje koncentracija MMT-a i DMT-a u obje porne vode u oksičnim uvjetima (Slika 50ac). Pritom je porast koncentracije MMT-a bio 5-8 puta brži od porasta koncentracije DMT-a, dok je u pornoj vodi M10 povećanje koncentracije MMT-a bilo 2 puta veće nego u pornoj vodi M17. U anoksičnim uvjetima, porast koncentracije MMT-a i DMT-a primjetan je jedino u pornoj vodi M10 (Slika 50d). Usporedimo li promjenu koncentracije metilkositrovih spojeva u oksičnoj i anoksičnoj pornoj vodi M10 (Slika 50cd) može se primjetiti kako se koncentracija MMT-a prilikom inkubacije u oksičnim uvjetima povećala 3 puta više nego u anoksičnim uvjetima, dok je porast koncentracije DMT-a jednak u oksičnim i anoksičnim uvjetima. Koncentracija TMT-a je u svim uzorcima pornih vodama bila nepromijenjena nakon tri dana inkubacije.

Metilkositrovi spojevi nastali u pornim vodama tijekom inkubacije najvećim djelom (98 %) sadrže kositar koji je prirodno prisutan u sedimentu, dok ih je manje od 2 % obilježeno dodanim izotopima ^{116}Sn i ^{118}Sn.



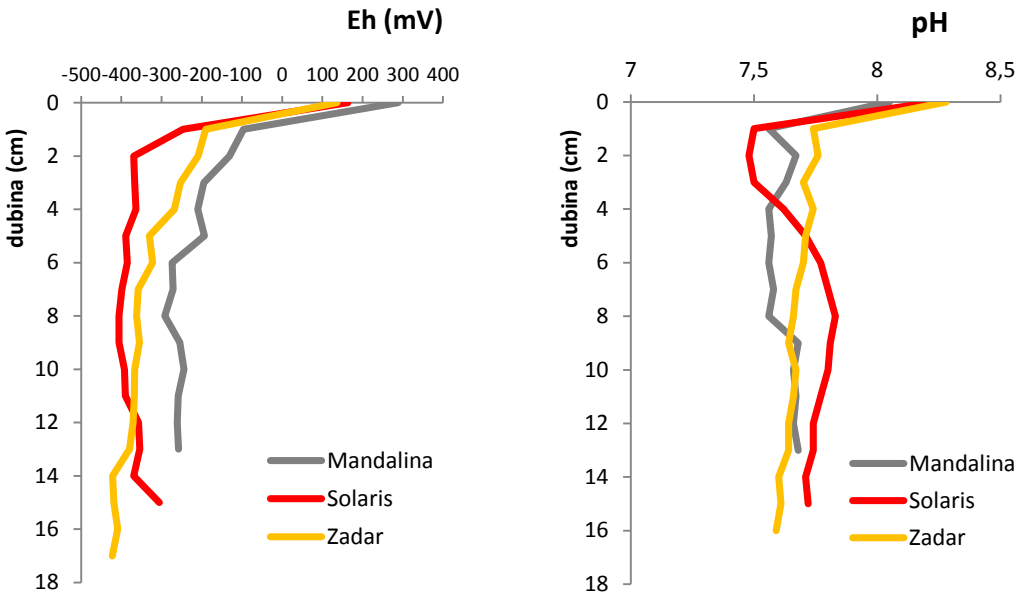
Slika 50. Koncentracije metilkositrovih spojeva (MMT, DMT i TMT) u inkubiranim pornim vodama izoliranih iz sedimentnih jezgri M17 (**A**,**B**) i M10 (**C**,**D**), u oksičnim i anoksičnim uvjetima.

5.4.3. Karakterizacija sedimentnih jezgri korištenih za potrebe istraživanja mehanizma i kinetike razgradnje organokositrovih spojeva

U sedimentnim jezgrama M10, M17 i L5, koje su korištene za inkubaciju sedimenata i porne vode s izotopnim obilježivačima, određeni su fizikalno-kemijski parametri u pornoj vodi (Eh i pH) i karakteristike sedimenta (granulometrijske značajke i ukupan sadržaj organske tvari, TOC). Također, određene su prirodne koncentracije organokositrovih spojeva koje su u tim sedimentima i izoliranoj pornoj vodi bile prisutne prije dodavanja izotopnih obilježivača.

5.4.3.1. Fizikalno-kemijski parametri u pornoj vodi

Osnovni fizikalno-kemijski parametri (Eh i pH) izmjereni su u pornoj vodi sedimentnih jezgri uzorkovanih na lokacijama M17, M10 i L5. Raspodjele Eh i pH prikazane su na Slici 51.



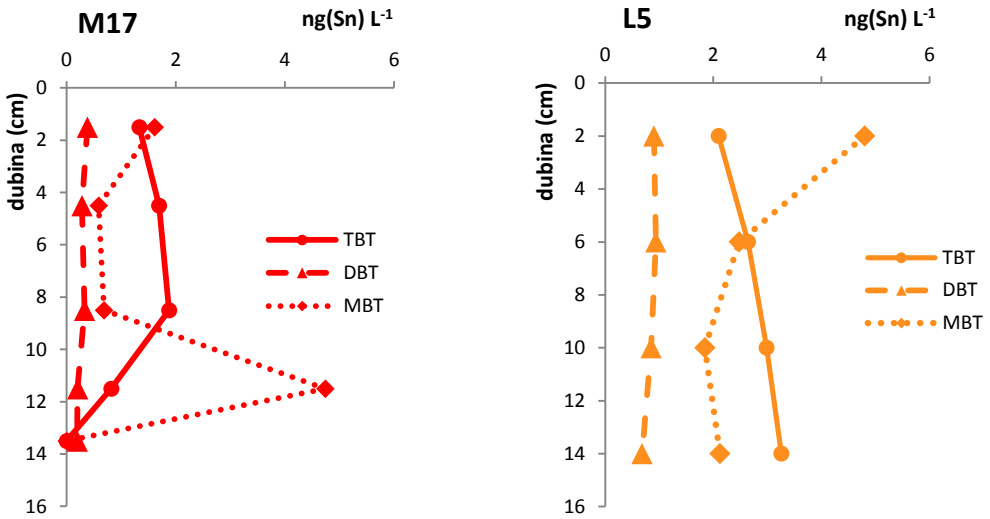
Slika 51. Eh i pH uvjeti u pornoj vodi sedimentnih jezgri s lokacija M19, M10 i L5.

U pridnenom sloju na svim lokacijama izmjerene su pozitivne Eh vrijednosti. Eh vrijednost od 288 mV izmjerena je u vodi koja se nalazila iznad same površine sedimenta na lokaciji M10, dok su na lokacijama M17 i L5 te vrijednosti bile nešto niže i iznosile 163 mV odnosno 136 mV. Negativne Eh vrijednosti javljaju se već u površinskom sloju sedimenata sa sve tri lokacije i kreću se od -96 mV (M10) do -247 mV (M17). U dubljim dijelovima Eh vrijednosti se spuštaju i do -423 mV, koliko je izmjereno na lokaciji L5. Izmjerene Eh vrijednosti dubljih slojeva (10-12 cm) sedimentnih jezgri s lokacija M10 i M17 negativne su i iznose -251 mV odnosno -386 mV, što potvrđuje reduktivne uvjete u tim slojevima sedimenta.

U pridnenim slojevima vode pH se kretao od 8,1 na lokaciji M10 do 8,3 na lokaciji L5. Naglo sniženje pH izmjereno je u površinskom sloju sedimenta na svim lokacijama, a najizraženije je na lokaciji M17. Duž sedimentne jezge M10 nije zapažena značajnija promjena pH, dok je u sedimentnoj jezgri L5 primjetno postupno snižavanje pH vrijednosti s dubinom, do 7,6 u najdubljem sloju. U sedimentnoj jezgri M17 primjetno je snižavanje pH u podpovršinskim slojevima te njegov porast u dubljim (4-10 cm) dijelovima sedimentne jezgre.

5.4.3.2. Raspodjela prirodnih organokositrovih spojeva u pornim vodama

Raspodjela butilkositrovih spojeva (MBT, DBT, TBT) određena je u pornim vodama dvaju sedimentnih jezgri s lokacija M17 i L5. Vertikalni profili koncentracija prikazani su Slikom 52ab.



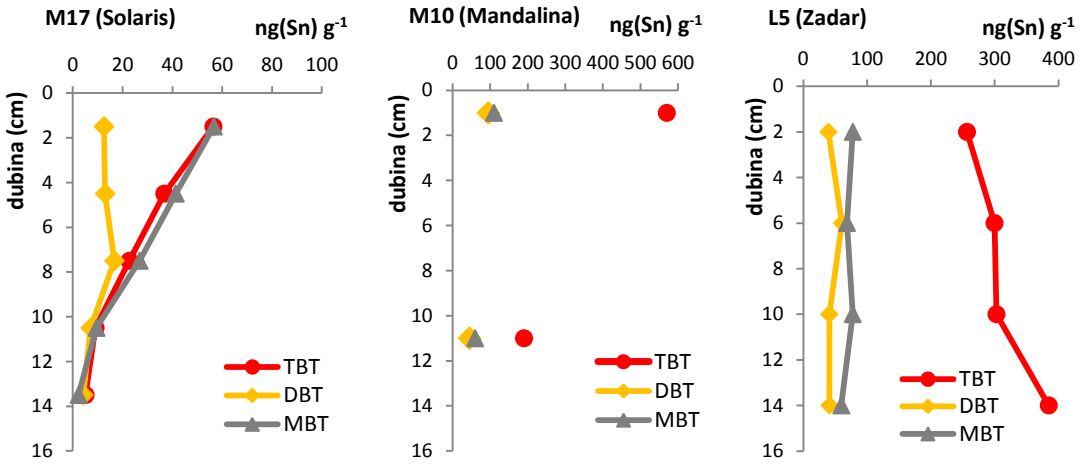
Slika 52. Raspodjela butilkositrovih spojeva u pornim vodama sedimentnih jezgri korištenih za inkubaciju (M17 (**A**) i L5 (**B**)).

Izmjerene koncentracije ukupnih butilnih spojeva (BuT=MBT+DBT+TBT) u pornim vodama sedimentne jezgre s lokacije M17 kreću se od 0,2 ng(Sn) L^{-1} do 5,8 ng(Sn) L^{-1}, s prosječnom koncentracijom duž dubinskog profila od 2,9±2,0 ng(Sn) L^{-1}. U pornim vodama sedimentne jezgre s lokacije L5 izmjerene su nešto više koncentracije, između 5,7 ng(Sn) L^{-1} i 7,8 ng(Sn) L^{-1}, dok prosječna koncentracija iznosi 6,4±1,0 ng(Sn) L^{-1}. Koncentracije određene u pornim vodama u obje sedimentne jezgre istog su reda veličine kao koncentracije u površinskoj i pridnenoj morskoj vodi.

Promatrajući vertikalne raspodjele pojedinih spojeva, u pornoj vodi sedimentne jezgre M17 primjetno je smanjivanje koncentracije TBT-a s dubinom, dok je u sedimentnoj jezgri L5 primjetno povećanje njegove koncentracije u dubljim slojevima. Za razliku od vertikalnih raspodjela MBT-a i TBT-a, raspodjela DBT-a u pornoj vodi ne mijenja se s dubinom.

5.4.3.3. Raspodjela prirodnih organokositrovih spojeva u sedimentnim jezgrama

Koncentracije butilkositrovih spojeva u sedimentnim jezgrama s lokacija M17, M10 i L5, a koje su korištene za izdvajanje pornih voda, prikazane su na Slici 53. Fenilkositrovi spojevi nisu određeni niti u jednoj od tri ispitivane sedimentne jezgre.



Slika 53. Raspodjela butilkositrovih spojeva u sedimentnim jezgrama korištenim za izdvajanje pornih voda (M17, M10 i L5).

Koncentracije BuT-a (BuT=MBT+DBT+TBT) u sedimentnoj jezgri M17 kretale su se od 126 ng(Sn) g^{-1} u površinskom sloju do 11,6 ng(Sn) g^{-1} u najdubljem sloju jezgre. Koncentracije u sedimentnoj jezgri L5 bile su veće i iznosile su između 373 ng(Sn) g^{-1} i 485 ng(Sn) g^{-1}, dok su u sedimentnoj jezgri M10 iznosile od 273 ng(Sn) g^{-1} do 764 ng(Sn) g^{-1}. U sedimentnim jezgrama s lokacija M17 i M10 primjetno je opadanje koncentracija butilnih spojeva s dubinom, dok je u sedimentnoj jezgri L5 primjetan blagi porast koncentracije TBT-a duž vertikalnog profila.

Koncentracije butilkositrovih spojeva u površinskim (0-2 cm) i dubljim (10-12 cm) slojevima sedimentnih jezgri s lokacija M17, M10 i L5, a koje su korištene za inkubaciju sedimenata s izotopnim obilježivačima, prikazane su u Tablici 20.

Tablica 20. Koncentracije butilkositrovih spojeva u površinskim (0-2 cm) i dubljim (10-12 cm) slojevima sedimentnih jezgri s lokacija M17, M10 i L5.

		TBT	DBT	MBT
			(ng(Sn) g^{-1})	
M10	0-2 cm	550,8	101,2	112,4
	10-12 cm	181,5	40,7	50,3
M17	0-2 cm	37,7	30,6	37,7
	10-12 cm	8,1	1,5	4,2
L5	0-2 cm	201,5	73,1	20,1

5.4.3.4. Karakteristike sedimenata

U sedimentnim jezgrama s lokacija M17 i M10, a koje su korištene za inkubaciju pornih voda s izotopnim obilježivačima, određen je sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC). Rezultati su prikazani Tablicom 21. Udio ukupnog organskog ugljika (TOC) u sedimentnoj jezgri s lokacije M10 iznosio je između 3,5 % i 4,1 %, pri čemu je primjetan njegov blagi porast s dubinom sedimenta. Nasuprot tomu, izmjerene vrijednosti TOC-a u sedimentnoj jezgi M17 bile su manje (1,6-2,9 %) i smanjivale su se duž vertikalnog profila.

Tablica 21. Sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC) u sedimentnim jezgrama M17 i M10 korištenim za inkubaciju porne vode.

M17		M10	
dubina (cm)	TOC (%)	dubina (cm)	TOC (%)
0-3	2,9	0-4	3,5
3-6	2,4	4-8	3,6
6-9	2,2	8-12	4,1
9-12	1,6	12-16	3,9
12-15	1,7		

U poduzorcima sedimenata (0-2 cm i 10-12 cm) sedimentnih jezgri s lokacija M17, M10 i L5, a koje su korištene za inkubaciju sedimenta s izotopnim obilježivačima, određene su granulometrijske značajke sedimenta i sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC). Rezultati su prikazani u Tablici 22.

Tablica 22. Sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC) i granulometrijske značajke poduzoraka sedimentnih jezgri M10, M17 i L5 koje su korištene za inkubaciju sedimenata.

		TOC (%)	glina (%)	silt (%)	pijesak (%)
M10	0-2 cm	2,3	36	52	11
	10-12 cm	1,5	40	54	6
M17	0-2 cm	2,9	19	59	22
	10-12 cm	1,7	36	54	7
L5	0-2 cm	3,5	16	74	10

6. Rasprava

6. RASPRAVA

6.1. Raspodjela organokositrovih spojeva i procjena stupnja zagađenja priobalnog morskog okoliša istočnog dijela Jadrana

S ciljem procjene zagađenja priobalnog morskog okoliša istočnog Jadrana organokositrovim spojevima (OTC) i ispitivanja njihova ponašanja u istom, raspodjele njihovih koncentracija određivane su u morskoj vodi, tkivu dagnji te površinskim sedimentima i sedimentnim jezgrama. Koncentracija butilkositrovih spojeva u vodenom stupcu daje informaciju o trenutnoj razini zagađenja, dok je koncentracija u bioti pouzdaniji pokazatelj prosječnog zagađenja određene lokacije. Određivanje raspodjele koncentracija u sedimentu (posebice sedimentnim jezgrama) pak daje informaciju o zagađenju koje je nastajalo u vremenskom periodu od više godina. Iz navedenog proizlazi da se najpouzdanija procjena stupnja zagađenja nekog područja organokositrovim spojevima dobiva tumačenjem usporedbe koncentracija izmjerenih u morskoj vodi, bioti i sedimentu.

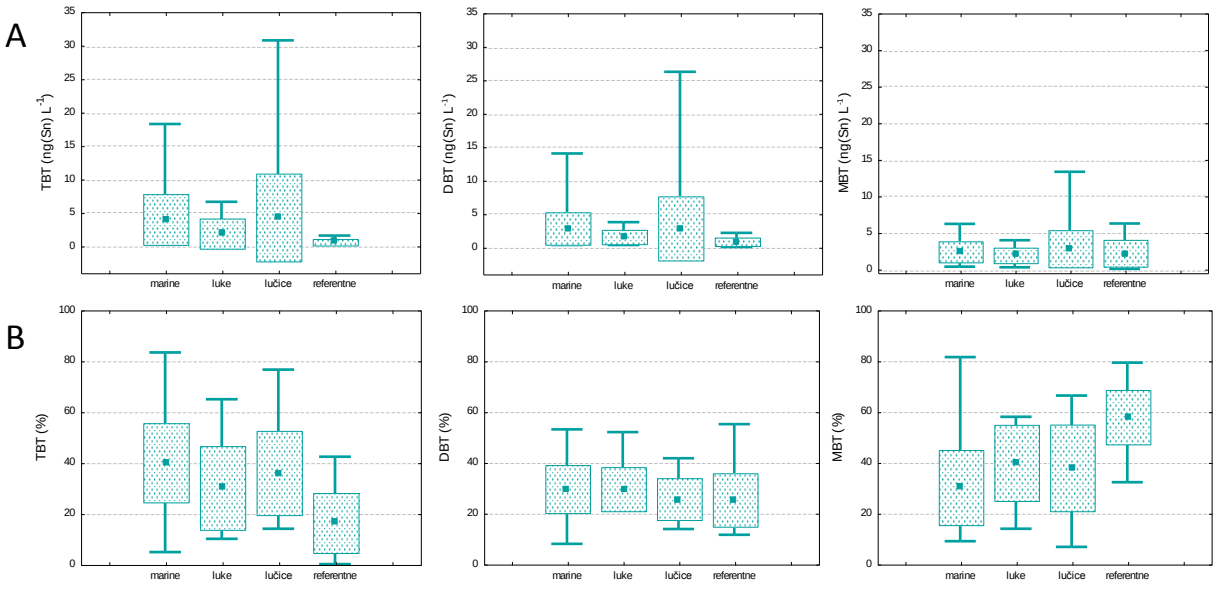
6.1.1. Organokositrovi spojevi u morskoj vodi

Organokositrovi spojevi nađeni su u svim ispitivanim uzorcima površinske morske vode, osim u morskoj vodi na referentnoj lokaciji R19 (IOR). Spomenuta lokacija smještena je na ulazu u Kaštelanski zaljev, a nalazi se u zaštićenom i ograđenom pristaništu koje je u minimalnoj mjeri izloženo morskom prometu. Očekivano su u najvećem udjelu zastupljeni butilkositrovi spojevi (79,7 % ukupnih OTC-a) koji se putem protuobraštajnih boja direktno unose u vodeni stupac. Prosječna koncentracija ukupnih BuT-a i TBT-a u morskoj vodi najveća je u marinama i lučicama, dok je otprilike 1,5 puta manja u lukama, a 2-5 puta manja na referentnim lokacijama. S obzirom da se prosječne koncentracije ukupnih BuT-a i TBT-a između pojedinih grupa lokacija razlikuju uvijek u istim omjerima, ti rezultati upućuju na pretpostavku kako na ispitivanim lokacijama nema značajnijih unosa BuT-a osim unosa TBT-a putem protuobraštajnih boja i njegove razgradnje na niže supstituirane produkte.

U marinama prosječna koncentracija TBT-a veća je od koncentracije njegovih razgradnih produkata, DBT-a (za 1,3 puta) i MBT-a (za 1,6 puta) (Tablica 10, Slike 6 i 54a). S obzirom da se TBT u vodenom okolišu brzo razgrađuje, s vremenom poluživota od nekoliko dana do nekoliko tjedana (Cima i sur., 2003; Adelman i sur., 1990; Hoch, 2001; Tessier i sur., 2007; Rodriguez-Gonzalez i sur., 2013), ovi rezultati čvrsto navode na pretpostavku da je na tim lokacijama TBT nedavno unesen u morski okoliš. Pretpostavka o

nedavnom unosu dodatno je podržana i visokim udjelom nerazgrađenog TBT-a čija prosječna vrijednost iznosi 39±16 %. Pogledamo li svaku marinu zasebno, udio TBT-a najveći je u marinama M1, M3, M4, M7, M8, M11, M12 i M14 (Slika 7), gdje nisu nužno određene i njegove najveće koncentracije. U istim marinama određene BDI vrijednosti (BDI=(MBT+DBT)/TBT, Diez i sur., 2006) manje su od 1, što dodatno potvrđuje da je u vodeni okoliš tih marina TBT unesen nedavno, točnije, o okviru par tjedana.

Između koncentracije TBT-a i njegovih razgradnih produkata u marinama postoji pozitivna i statistički značajna korelacija. Najznačajnija korelacija dobivena je između koncentracija TBT-a i DBT-a (Spearman, r=0,6528, p<0,05), nešto je manja između DBT-a i MBT-a (Spearman, r=0,5829, p<0,05), dok je najmanja korelacija, ali ipak statistički značajna, dobivena za koncentracije TBT-a i MBT-a (Spearman, r=0,2749, p<0,05). Navedene korelacije pokazuju da u marinama nema značajnijeg unosa DBT-a i MBT-a od onog putem TBT-a iz protuobraštajnih boja i njegove razgradnje. Također, spomenute korelacije upućuju na pretpostavku da se na tim lokacijama razgradnja butilkositrovih spojeva odvija usporedivim brzinama.



Slika 54. Raspodjela koncentracija (**A**) i udjela (**B**) pojedinih butilkositrovih spojeva u morskoj vodi (srednja vrijednost, standardna devijacija, minimum i maksimum).

Uspoređujući koncentracije butilkositrovih spojeva određene u različitim marinama primjetno je da variraju u prosjeku 50-80 % pri čemu razina zagađenja određena u pojedinoj marini nije povezana s njezinom veličinom, odnosno s brojem vezova u moru ili površinom njezina akvatorija. Unatoč tome što su visoke koncentracije BuT-a izmjerene u velikim

marinama M2 (Punat) i M3 (Biograd), koncentracija izmjerena u najmanjoj marini M19 (Mali Lošinj) gotovo je jednaka onoj izmjerenoj u najvećoj marini M1 (Sukošan), dok je najveća koncentracija određena u marini M11 (Split), uvučenoj marini srednje veličine. Također, visoka koncentracija BuT-a određena je u relativno maloj marini M17 (Solaris) što je najvjerojatnije posljedica plitkog bazena (<2 m) i malog volumena vodene mase, ali i zatvorenosti marine koja je s otvorenim morem povezana tek uskim prolazom.

Zagađenje morskog okoliša butilkositrovim spojevima u lukama usporedivo je s onim u marinama, iako su prosječne koncentracije BuT-a i TBT-a u lukama donekle manje (1,6 puta) nego u marinama (Tablica 10, Slikea 6 i 54a). Ti rezultati pokazuju da brodovi koji prometuju javnim lukama i dalje koriste protuobraštajne premaze s TBT-om. Treba naglasiti da upotreba spomenutih boja u Hrvatskoj nije zakonom zabranjena za javne i vojne brodove (NN 10/2008). Najveće zagađenje utvrđeno je u velikim gradskim lukama Zadar (L5) i Split (L6). U tim lukama izračunate BDI vrijednosti niže su od 1 te možemo zaključiti da je TBT u akvatorij tih luka unesen u proteklih nekoliko tjedana od trenutka uzorkovanja. Unutar grupe luka također je određena statistički značajna korelacija između koncentracija TBT-a i DBT-a (Spearman, r=0,6538, p<0,05), kao i između DBT-a i MBT-a (Spearman, r=0,6373, p<0,05). Međutim, koncentracije TBT-a i MBT-a međusobno nisu korelirane, što ukazuje na mogućnost dodatnog unosa MBT-a putem komunalnih otpadnih voda koje se nerijetko ulijevaju u akvatorij gradskih luka. Upravo komunalne otpadne vode kao dodatan značajan izvor niže supstituiranih butilkositrovih spojeva spominju Hoch i sur. (2003), Diez i sur. (2005) te Tang i sur. (2010).

Raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva u lučicama pokazuje da je zagađenje jednako onom u marinama (Tablica 10, Slike 6 i 54a). S obzirom da su lučice manje prometna područja od marina, i uglavnom su korištena za sidrenje manjih brodica, ovi rezultati pokazuju da lokalno stanovništvo, unatoč zabrani, i dalje koristi protuobraštajne boje na bazi TBT-a. Najveća koncentracija BuT-a izmjerena je u maloj i relativno zatvorenoj lučici Nerezine (Lč3) i 2 puta je veća od najveće koncentracije izmjerene u marinama. Vrlo visoka koncentracija također je izmjerena u iznimno plitkoj (<2 m) i potpuno otvorenoj lučici Stobreč (Lč5). Ipak, u većini lučica prevladavajući butilni spoj je MBT, a izračunate BDI vrijednosti najčešće su veće od 1. To navodi na pretpostavku da, unatoč tome što unos TBT-a u morski okoliš na tim lokacijama postoji, on nije stalan kao u marinama te se veći dio TBT-a imao vremena razgraditi. Međutim, niske vrijednosti BDI-a (BDI<1) određene u lučicama Lč1, Lč3, Lč5, Lč11 i Lč12 (Slika 7) pokazuju nedavan unos TBT-a u morski okoliš tih lučica. Značajniji dodatni unos MBT-a i DBT-a u lučice putem komunalnih otpadnih voda

nije uočen budući da postoje statistički značajne korelacije između TBT-a i njegovih razgradnih produkata (TBT-DBT: r=0,8429; DBT-MBT: r=0,6609; TBT-MBT: r=0,4913; Spearman, $p<0,05$).

Prisutnost butilkositrovih spojeva određena je također na referentnim lokacijama što pokazuje da su TBT-om zagađena i ona područja koja su samo povremeno izložena morskom prometu, a na kojima nema sidrenja i zadržavanja brodova. Međutim, treba uzeti u obzir i mogućnost njihova zagađenja uslijed donosa butilkositrovih spojeva strujanjem vodenih masa s udaljenijih i zagađenijih područja. Sukladno tome, Axiak i sur. (1995) u svom istraživanju nalaze organokositrove spojeve u područjima koja su kilometrima udaljena od izvora zagađenja, dok Prime i sur. (2006) utvrđuju pojavu imposeksa u gastropodama u područjima koja nisu izložena morskom prometu te pretpostavljaju donos TBT-a s udaljenijih područja. Ipak, koncentracija TBT-a je na svim referentnim lokacijama manja od koncentracija njegovih razgradnih produkata (Slika 6, Slika 54a). Prevladavajući butilni spoj je MBT čiji udio najčešće iznosi oko 60 %, dok su BDI vrijednosti veće od 4 (Slika 7). Takva raspodjela butilnih spojeva navodi na zaključak da je TBT u te okoliše unošen povremeno i prije dovoljno vremena pa se njegov veći dio razgradio. Izuzetak je lokacija R6 (ušće Krke) na kojoj BDI iznosi 1,31 što ukazuje na nedavan unos TBT-a, iako su koncentracije određene na toj lokaciji poprilično niske (<1,50 ng(Sn) L^{-1}). Unos TBT-a na toj lokaciji posljedica je svakodnevnog pojačanog morskog prometa koji se odvija na širem području, budući da se lokacija nalazi u blizini luke grada Šibenika. Na referentnim lokacijama također je određena statistički značajna korelacija između koncentracija TBT-a i njegovih razgradnih produkata (TBT-DBT: r=0,7478; DBT-MBT: r=0,7544; TBT-MBT: r=0,8667; Spearman, $p<0,05$).

Zagađenje pojedinih grupa lokacija dodatno je uspoređeno primjenom statističkih metoda. Značajnost razlika između pojedinih grupa ispitana je neparametrijskim Kruskal-Wallisovim testom za analizu varijance (ANOVA) kojem je prethodio Shapiro-Wilksov test normaliteta kako bi se potvrdilo odstupanje podataka od normalne distribucije ($p<0,05$). Rezultati statističke analize prikazani su u Tablici 23. Navedenim testom potvrđeno je da postoji statistički značajna razlika ($p<0,05$) za raspodjelu koncentracija BuT-a, TBT-a i DBT-a između marina i referentnih lokacija, te lučica i referentnih lokacija. Između navedenih grupa postoji i razlika u udjelu nerazgrađenog TBT-a, kao i njegovog razgradnog produkta MBT-a. Razlika u zagađenju ostalih grupa lokacija nije statistički značajna, pri čemu treba istaknuti da se zagađenje u lukama statistički značajno ne razlikuje od zagađenja na referentnim lokacijama.

Tablica 23. Rezultati usporedbe različitih grupa lokacija, s obzirom na koncentraciju butilkositrovih spojeva u morskoj vodi, primjenom neparametrijskog Kruskal-Wallis (ANOVA) testa.

		marine vs. luke	marine vs. lučice	marine vs. referentne	luke vs. lučice	luke vs. referentne	lučice vs. referentne
BuT	(ng(Sn)L^{-1})	0,3813	1,0000	0,0004	1,0000	1,0000	0,0151
TBT	(ng(Sn)L^{-1})	0,0332	0,8402	0,0000	0,7231	0,3337	0,0001
DBT	(ng(Sn)L^{-1})	0,5584	1,0000	0,0000	1,0000	0,3757	0,0103
MBT	(ng(Sn)L^{-1})	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
TBT	(%)	0,2818	1,0000	0,0000	1,0000	0,1653	0,0003
DBT	(%)	1,0000	0,2378	0,0951	0,8010	0,4435	1,0000
MBT	(%)	0,3632	0,2389	0,0000	1,0000	0,0243	0,0004

Unatoč tome što su utvrđene, razlike u zagađenju između pojedinih grupa lokacija nisu izražene u skladu s očekivanjima, odnosno s obzirom na njihovu različitu izloženost morskom prometu. Jedno od mogućih objašnjenja temelji se na rezultatima istraživanja Seligman i sur. (1996) koji smatraju kako brzinu razgradnje TBT-a u vodenom okolišu može pospješiti prethodna prilagodba mikrobiološke populacije na povećanu koncentracija TBT-a. To bi za posljedicu imalo povećanu brzinu razgradnje u zagađenim okolišima koji su podložni stalnom unosu TBT-a, poput marina. Također, određeni utjecaj na utvrđene raspodjele butilkositrovih spojeva u vodenom stupcu može imati i godišnje doba. Naime, smatra se da je razgradnja TBT-a sporija zimi zbog slabije fotolize (slabiji intenzitet sunčeve svjetlosti), kao i smanjene mikrobiološke aktivnosti pri nižim temperaturama (Maguire i sur., 1986; Langston i sur., 1987; Seligman i sur., 1996; Prescott i sur., 2002; Rodriguez-Gonzalez i sur., 2013). Sporiju razgradnju pri nižim temperaturama potvrđuju Brandsch i sur. (2001) te Sakultantimetha i sur. (2010) koji navode da je razgradnja TBT-a pri 28 °C bila značajno brža nego pri 10 °C. S obzirom da su u većini lučica te na gotovo svim referentnim lokacijama uzorci morske vode prikupljeni krajem zime (3. mjesec), dok su u marinama uzimani tijekom ljeta, prilikom usporedbe razine zagađenja pojedinih grupa lokacija svakako treba u obzir uzeti i mogućnost da su, uslijed slabije razgradnje, koncentracije butilkositrovih spojeva u uzorcima prikupljenim zimi veće nego u uzorcima sakupljenim ljeti. Neki autori čak navode da su povećane koncentracije TBT-a zimi na pojedinim lokacijama posljedica učestalijih aktivnosti održavanja brodova u tom periodu godine (Zanon i sur., 2009; Tang i sur., 2010).

Prilikom interpretacije raspodjele butilkositrovih spojeva svakako se ne smije zanemariti uloga suspendirane partikulatne tvari (SPM, eng. *suspended particulate matter*), s obzirom na njihov veliki afinitet za vezanje na istu (log K_d>3). Vezanjem na partikulatnu tvar oni postaju manje dosupni za mikrobiološku razgradnju, dok se istovremeno povećava brzina

njihova taloženja u sediment. Ulogu partikulatne tvari i njezina taloženja na raspodjelu TBT-a u vodenom stupcu objašnjavaju Adelman i sur. (1990) te Tessier i sur. (2007). Autori navode da se tijekom 2 tjedna trajanja eksperimenta, pri koncentraciji suspendirane tvari od 10 do 20 mg L^{-1}, u sediment istaložilo 30-70 % TBT-a. Brzina taloženja iznosila je 0,045 dan^{-1} ($t_{1/2}$=15 dana) i time bila neznatno sporija od mikrobiološke razgradnje ($t_{1/2}$=9 dana u njihovom istraživanju). Koncentracija SPM-a u ispitivanim uzorcima nije mjerena, ali prema podacima iz *Baze podataka i pokazatelja stanja morskog okoliša* na internetskom portalu Agencije za zaštitu okoliša ona je na lokacijma R4, R6, Lč17, DM1, DM2, DM3 i DM4 u vremenskom periodu 2009.-2013. godine iznosila između 1,5 i 6 mg L^{-1}. Na temelju navedenog može se samo pretpostaviti da će na spomenutim lokacijama brzina taloženja TBT-a ipak biti manja od one koju autori navode u njihovom istraživanju. Prema tome, veći dio unesenog TBT-a imao se vremena razgraditi u vodenom stupcu prije negoli se istaložio u sediment.

Zanimljivo je primijetiti da je koncentracija MBT-a podjednaka u sve četiri grupe, dok je njegova prosječna koncentracija čak neznatno veća na referentnim lokacijama nego u marinama i lučicama (Slika 54a). S obzirom da MBT ima manje hidrofoban karakter od višesupstituiranih butilnih spojeva, te je njegova topljivost u vodi veća od topljivosti TBT-a (log $K_{ow(MBT)}$=0,2; log $K_{ow(TBT)}$=3,5-4), on se u manjoj mjeri adsorbira na suspendiranu tvar i sporije taloži u sediment. To bi za moguću posljedicu imalo povećanu koncentraciju MBT-a u vodenom stupcu uslijed dužeg vremena zadržavanja u njemu. Tome u prilog idu rezultati istraživanja Tessier i sur. (2007) koji navode da TBT čini 87 % ukupnih adsorbiranih BuT-a na partikulatnu tvar, dok se na MBT odnosi tek 4 %. Također treba uzeti u obzir mogućnost da su povišene koncentracije MBT-a posljedica njegove spore razgradnje na anorganski Sn, posebice na lokacijama koje su povremeno izložene morskom prometu. Sporu razgradnju MBT-a u vodenom stupcu navode Adelman i sur. (1990) te Seligman i sur. (1996) koji nisu zabilježili značajniju razgradnju MBT-a niti nakon 280 dana trajanja eksperimenta. Autori zaključuju da vrijeme poluživota ($t_{1/2}$) MBT-a iznosi do 6 mjeseci, što znači da je njegova razgradnja bila mnogo sporija od razgradnje TBT-a.

Prosječan udio DBT-a je u svim grupama lokacija, bez obzira na procijenjene uspješnosti razgradnje i razdoblje unosa TBT-a, podjednak i iznosi 25-30 % (Tablica 10, Slike 7 i 54b). Također, njegove prosječne koncentracije u marinama, lukama i lučicama su uvijek za 1,3 puta manje od prosječne koncentracije TBT-a. Navedeni rezultati upućuju na isti mehanizam njihove razgradnje u ispitivanim morskim vodama.

Metilkositrovi, fenilkositrovi i oktilkositrovi spojevi u morskoj vodi

Metilkositrovi spojevi čine 17,0 % ukupnih organokositrovih spojeva određenih u površinskim morskim vodama, a nađeni su na većini ispitivanih lokacija (73 %). Njihova koncentracija bila je otprilike četiri puta manja od prosječne koncentracije butilkositrovih spojeva (Slika 11). Iako su podaci o njihovoj koncentraciji u morskoj vodi relativno oskudni, koncentracije određene u ovom istraživanju jednake su ili manje (do 50 puta) u usporedbi s onima navedenim u ostalim istraživanjima (Dirkx i sur., 1993; Yemenicioglu i sur., 1997; Zhai i sur., 2009). S obzirom da je prisutnost metilkositrovih spojeva u morskom okolišu posljedica njihova nastajanja prirodnim procesom metilacije kositra, na temelju utvrđenih raspodjela koncentracija možemo pretpostaviti kako se taj proces iznimno uspješno odvija u morskom okolišu. Najvećim dijelom (62 %) određen je monosupstituirani metilkositrov spoj (MMT), dok je udio DMT-a bio donekle manji (38 %). Međutim, TMT nije određen niti u jednom uzorku površinske morske vode, a isto je primijećeno i u drugim istraživanjima (Malinowskiy i sur., 2009; Zhai i sur., 2009; Dirkx i sur., 1993). Određena raspodjela koncentracija metilnih spojeva u skladu je s literaturnim navodima kako se biometilacija anorganskog kositra odvija postupnim dodatkom po jedne metilne skupine na anorganski kositar (Thayer i sur., 2002), pri čemu se uspješnost daljnje metilacije već metiliranog spoja smanjuje s porastom broja vezanih metilnih grupa, što objašnjava izostanak trisupstituiranog spoja (Ashby i Craig, 1991). Također, treba uzeti u obzir mogućnost da je uslijed izrazite hlapivosti TMT-a, došlo do njegovog prijelaza iz površinskog vodenog sloja u atmosferu (Tessier i sur., 2000). Neki autori navode i uspješnu biotičku i abiotičku demetilaciju, odnosno razgradnju TMT-a na nižesupstituirane metilne spojeve (Zhai i sur., 2009; Maslinovskiy i sur., 2009; Heroult i sur., 2008). Yemenicioglu i sur. (1997) izostanak TMT-a u površinskim vodama povezuju i sa zagađenjem područja butilkositrovim spojevima te navode da su u zagađenim okolišima bili prisutni isključivo MMT i DMT, dok izostanak TMT-a objašnjavaju smanjenom aktivnošću mikrobiološke populacije koja provodi biometilaciju. Isti autori navode povećanje koncentracije TMT-a u dubljim slojevima vodenog stupca (ispod 50 m dubine) uslijed reduktivnijih uvjeta.

Fenilkositrovi spojevi u morskoj vodi određeni su na samo 12 od ukupno 58 lokacija i čine tek 3,3 % ukupno određenih organokositrovih spojeva. Njihova prosječna koncentracija je otprilike 4 puta manja od prosječne koncentracije butilkositrovih spojeva (Slika 12), a usporediva je s koncentracijama koje se nalaze u drugim istraživanjima (Ščančar i sur., 2007; Milivojevič Nemanič i sur., 2009). Prisutnost fenilkositrovih spojeva u morskom okolišu

također je posljedica uporabe protuobraštajnih boja budući da se TPhT u njima koristi kao dodatno biocidno sredstvo uz TBT (otprilike 5 % koncentracije TBT-a) (Zanon i sur., 2009). Sukladno tome, određeni su uglavnom u morskoj vodi iz marina i lučica koje su u najvećoj mjeri zagađene i butilkositrovim spojevima. Fenilkositrovi spojevi u morski okoliš mogu dospjeti i ispiranjem poljoprivrednih zemljišta oborinskim vodama, ali njihov se unos na taj način na ispitivanim lokacijama može zanemariti. Unatoč tome što oboje potječu iz protuobraštajnih boja, korelacija između TBT-a i TPhT-a te ukupnih PhT-a i BuT-a u ovom istraživanju nije dobivena. To je najvjerojatnije posljedica različite brzine njihove razgradnje u morskoj vodi. Naime, smatra se da se TPhT sporije razgrađuje u morskoj vodi, pri čemu veći značaj u njegovoj razgradnji ima fotoliza (Yi i sur., 2012).

Oktilkositrovi spojevi nisu nađeni niti u jednom ispitivanom uzorku morske vode. Općenito su rijetko spominjani u morskom okolišu i podaci o njihovoj koncentraciji su vrlo oskudni, a rijetko prelaze 0,5 ng(Sn) L^{-1} (Babu Rajendran i sur., 2001). U okoliš dospijevaju uslijed uporabe di- i monosupstituiranih spojeva u proizvodnji plastičnih materijala, pa se njihova prisutnost uglavnom povezuje s komunalnim otpadnim vodama (Bancon-Montigny i sur., 2000).

6.1.2. Organokositrovi spojevi u dagnjama

Dagnje se često koriste u svrhu biomonitoringa zagađenja nekog vodenog područja s obzirom da su filtrirajući, nepokretni i lako dostupni te široko rasprostranjeni organizmi, s izraženom sposobnošću bioakumulacije raznih zagađivala (Magi i sur., 2008). Organokositrovi spojevi određivani su u cijelom mekanom tkivu dagnje jer se smatra da ne postoji značajna razlika u njihovoj raspodjeli između pojedinih organa (Harino i sur., 2005). Nađeni su u svim ispitivanim uzorcima, osim u dagnjama prikupljenim u uzgajalištima školjaka na referentnim lokacijama R21 (ušće Krke) i R14 (Bistrina). Navedene lokacije udaljene su od morskih plovnih puteva i antropogenih utjecaja. Butilkositrovi spojevi određeni su u najvećem udjelu (97,5 % ukupnih OTC-a) što je, između ostalog, posljedica njihove najveće zastupljenosti u vodenom stupcu. Najveće koncentracije ukupnih BuT-a određene su u marinama, dok su otprilike 2 puta manje u lučicama te 2,5 puta manje u lukama. Najmanje koncentracije određene su na referentnim lokacijama na kojima je prosječna koncentracija 15 puta manja nego u marinama (Tablica 11, Slika 15, Slika 55a). Razlike u prosječnim koncentracijama pojedinih grupa izraženije su nego u morskoj vodi te možemo zaključiti da su koncentracije

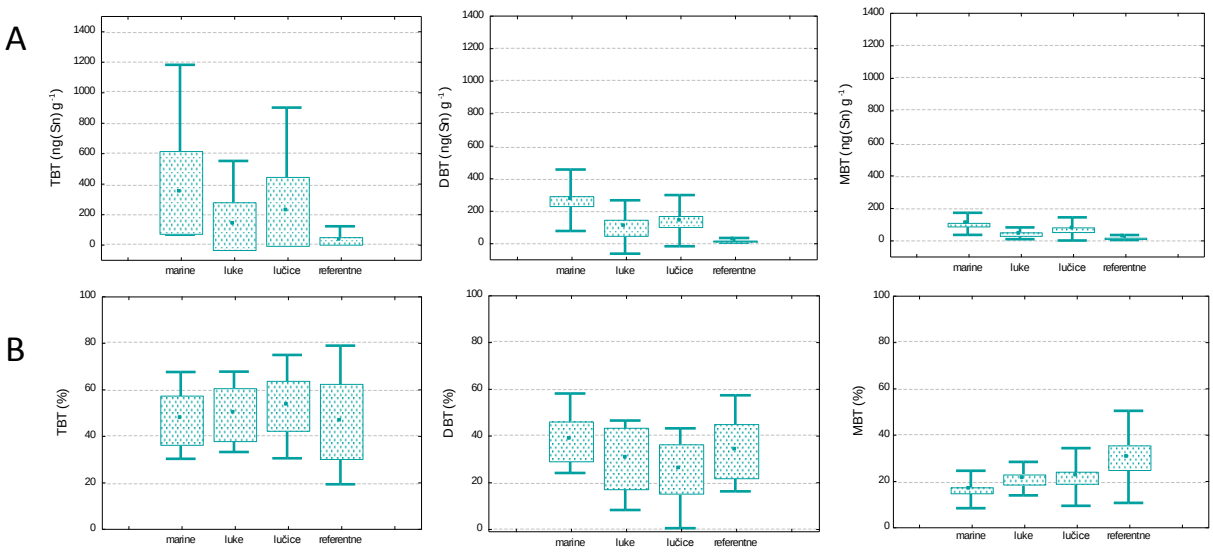
izmjerene u dagnjama bolji pokazatelj utjecaja morskog prometa na razinu zagađenja. Najvjerojatnije objašnjenje tomu je činjenica da su koncentracije BuT-a u dagnjama posljedica njihove akumulacije kroz duži vremenski period te su time pouzdaniji pokazatelj prosječnog zagađenja pojedine lokacije.

Koncentracije određene u pojedinim grupama uspoređene su primjenom Kruskal-Wallis testa za analizu varijance (ANOVA), dok je Shapiro-Wilksovim testom normaliteta potvrđeno odstupanje od normalne raspodjele. Rezultati statističke analize prikazani su u Tablici 24.

Tablica 24. Rezultati usporedbe različitih grupa lokacija, s obzirom na koncentraciju butilkositrovih spojeva u dagnjama, primjenom neparametrijskog Kruskal-Wallis testa ($p<0,05$).

	marine vs. luke	marine vs. lučice	marine vs. referentne	luke vs. lučice	luke vs. referentne	lučice vs. referentne
BuT (ng(Sn)L^{-1})	0,0116	0,0233	0,0000	1,0000	0,1636	0,0010
TBT (ng(Sn)L^{-1})	0,0216	0,1071	0,0000	1,0000	0,1361	0,0003
DBT (ng(Sn)L^{-1})	0,0047	0,0175	0,0000	1,0000	0,224	0,0014
MBT (ng(Sn)L^{-1})	0,0228	0,0699	0,0000	1,0000	0,2556	0,0016
TBT (%)	1,0000	0,2693	1,0000	1,0000	1,0000	0,5339
DBT (%)	0,5972	0,1019	1,0000	1,0000	1,0000	0,3931
MBT (%)	0,4635	0,5466	0,0100	1,0000	1,0000	0,6877

Iz Tablice 24 vidljivo je da su koncentracije ukupnih BuT-a u dagnjama iz marina statistički značajno veće od koncentracija određenih u lukama, lučicama i na referentnim lokacijama. Također, statistički se značajno razlikuju koncentracije određene u lučicama i na referentnim lokacijama, što je u skladu s njihovom različitom izloženošću morskom prometu. Međutim, unatoč tome što su koncentracije ukupnih BuT-a u lukama veće od onih na referentnim lokacijama, ta razlika nije statistički značajna. Ipak, koncentracije u lukama dovoljno su visoke da se ne bi statistički značajno razlikovale od koncentracija u lučicama u kojima je utvrđeno značajno zagađenje.



Slika 55. Raspodjela koncentracija (**A**) i udjela (**B**) pojedinih butilkositrovih spojeva u dagnjama *M. galloprovincialis* (srednja vrijednost, standardna devijacija, minimum i maksimum).

Najveće koncentracije BuT-a određene su u marini Mandalina u Šibeniku (M10) te u marinama Punat (M2), Rogoznica (M5), Split (M11) i Zadar (M12) (Slika 15). To su marine u kojima su ujedno određene i visoke koncentracije u vodenom stupcu, što pokazuje da je u tim marinama zagađenje butilkositrovim spojevima bilo prisutno u trenutku uzorkovanja, ali i u prethodnom dužem vremenskom periodu. Nasuprot tomu, u marinama Sukošan (M1) i Ičići (M15) određene su visoke koncentracije u dagnjama, a niske koncentracije u morskoj vodi. Na temelju toga možemo pretpostaviti da je na tim lokacijama zagađenje morske vode u trenutku uzorkovanja bilo manje od prosječnog zagađenja u proteklih nekoliko mjeseci. Koncentracije butilkositrovih spojeva u dagnjama iz različitih marina variraju u prosjeku 60 % (RSD=55-66 %), pri čemu razlike u koncentracijama nisu povezane s veličinom marina.

Unutar grupe luka, najveća koncentracija određena je u dagnjama iz luke Zadar (L5), a usporediva je s najvećim koncentracijama određenim u dagnjama iz marina. U spomenutoj luci ujedno je određena i visoka koncentracija BuT-a, te veliki udio nerazgrađenog TBT-a u morskoj vodi. U slučaju lučica, najveće koncentracije BuT-a određene su u četrima najvećim lučicama Rovinj (Lč1), Nerezine (Lč5), Cres (Lč2) i Stobreč (Lč5), u kojima su također određene i najveće koncentracije u morskoj vodi. Unatoč tome što su utvrđene raspodjele koncentracija BuT-a u morskoj vodi u različitim lučicama bile usporedive i neovisne o veličini marine, koncentracije određene u dagnjama donekle prate trend smanjivanja koncentracije sa smanjivanjem lučice, uz pojedina odstupanja (Lč4, Lč5 i Lč8). Koncentracije BuT-a u dagnjama s referentnih lokacija su niske, kao i u slučaju raspodjela koncentracija u morskoj vodi. Donekle povišena koncentracija izmjerena je na referentnoj postaji Martinska u

Šibenskom kanalu (R20), što je vrlo vjerojatno posljedica učestalog morskog prometa koji se odvija na udaljenosti od 200 m.

Marine i lučice procijenjene su jednako zagađenim lokacijama na temelju određivanja koncentracija u morskoj vodi, dok koncentracije izmjerene u dagnjama pokazuju značajnije zagađenje marina. Najvjerojatnije objašnjenje tih različitih procjena zagađenja temelji se na činjenici da koncentracije BuT-a izmjerene u vodi pokazuju razinu zagađenja pojedine lokacije u trenutku uzorkovanja, dok one u dagnjama predstavljaju koncentraciju koja je akumulirana kroz dulji vremenski period. Iz toga proizlazi da je koncentracija BuT-a u dagnjama prikupljenim u marinama u rujnu zapravo pokazatelj povišenih koncentracija u vodenom stupcu tijekom srpnja i kolovoza, u vrijeme turističke sezone i povećanog morskog prometa. Lučice pak uglavnom koristi lokalno stanovništvo te je za očekivati da su one u manjoj mjeri izložene povećanju morskog prometa tijekom turističke sezone. To je za posljedicu imalo manje značajno povećanje koncentracija BuT-a u dagnjama krajem turističke sezone, u vrijeme uzorkovanja. Prilikom objašnjavanja raspodjela butilkositrovih spojeva u dagnjama u obzir treba uzeti i godišnje doba uzorkovanja s obzirom da su uzorci morske vode i dagnji u marinama prikupljeni ljeti, dok su u većini lučica uzeti krajem zime ili početkom proljeća. Naime, neki autori smatraju kako dagnje zimi imaju sporiji metabolizam uslijed nižih temperatura, kao i sporiju filtraciju morske vode, pa time i manju brzinu akumulacije zagađivala (Kobayashi i sur., 1997; Tang i sur., 2010). Sukladno tome, u nekim istraživanjima navode se niže koncentracije akumuliranog TBT-a u dagnjama tijekom zime (Chandrinou i sur., 2007; Salazar i Salazar, 1996). Međutim, prilikom ispitivanja sezonskih promjena raspodjela koncentracija BuT-a u dagnjama u marini Mandalina (M10), u ovom istraživanju nije primjećena razlika u razini akumuliranog TBT-a tijekom godine (Slika 21). Iznimku čini povišena koncentracija izmjerena u rujnu, koja je vrlo vjerojatno posljedica povećanja koncentracije BuT-a u vodenom stupcu tijekom ljetne sezone. Koncentracija akumuliranog TBT-a nije se smanjila u zimskim mjesecima uslijed pretpostavljene slabije akumulacije pri nižim temperaturama, niti se smanjila zbog očekivano nižih koncentracija u vodenom stupcu tijekom zime. Dakle, ispitivanjem sezonskih promjena raspodjele koncentracija potvrđene su tvrdnje kako dagnje pokazuju prosječno zagađenje lokacije u vremenskom periodu od nekoliko mjeseci i nisu podložne trenutnim promjenama koncentracije TBT-a u vodenom stupcu. Međutim, utvrđena homogena sezonska raspodjela u dagnjama moguća je posljedica i toga što sporiji metabolizam dagnji pri nižim zimskim temperaturama, osim slabije akumulacije TBT-a, za posljedicu može imati i sporiju razgradnju i/ili uklanjanje

akumuliranog TBT-a iz organizma. Tome u prilog ide rezultat koji pokazuje da je udio TBT-a u dagnjama tijekom zime bio najveći (oko 60 %), donekle manji u proljeće (oko 50 %), a najmanji tijekom ljeta (40 %). Također, prosječni udio TBT-a u dagnjama sa svih lokacija prikupljenih ljeti iznosi 45±10 % i statistički se značajno razlikuje od prosječnog udjela TBT-a u dagnjama uzorkovanim krajem zime, koji iznosi 54±7 % (Mann-Whitney U test, $p<0,05$). Dakle, na temelju navedenih rezultata možemo pretpostaviti kako dagnje ljeti brže metaboliziraju TBT, iako je i tada brzina akumulacije brža od uklanjanja TBT-a iz organizma.

Na većini lokacija, uključujući i referentne lokacije na kojima su izmjerene niske koncentracije, koncentracija TBT-a u tkivu dagnje veća je od koncentracije njegovih razgradnih produkata DBT-a i MBT-a (Tablica 11, Slika 15, Slika 55a). Pritom, neovisno o količini akumuliranog TBT-a, njegov prosječan udio u ukupnoj sumi BuT-a usporediv je u dagnjama sa svih lokacija, a najčešće iznosi između 45 % i 55 % (Tablica 15, Slika 16, Slika 55b). Udio DBT-a također se značajno ne razlikuje između pojedinih grupa lokacija, dok je statistički značajna razlika utvrđena jedino između udjela MBT-a u dagnjama iz marina i s referentnih lokacija (Tablica 24, Slika 55b). Dakle, raspodjela odnosno udio pojedinog butilnog spoja u dagnji ne ovisi o koncentraciji akumuliranog TBT-a, već o mogućnosti dagnje da metabolizira TBT. Poznato je da dagnja *M. galloprovincialis*, kao i većina školjkaša, ima ograničenu mogućnost metaboliziranja TBT-a uslijed nedostatka enzimskog mehanizma kojim bi on bio preveden u hidrofilniji hidroksilirani oblik pogodan za uklanjanje iz stanice, a potom i iz organizma (Lee i sur., 1996; Roper i sur., 2001; Chandrinou i sur., 2007; Diez i sur., 2005; Magi i sur., 2008). Također, visoke K_{ow} vrijednosti TBT-a (log $K_{ow}>3,5$) ukazuju na njegov veliki afinitet za vezanje s lipidima i masnim kiselinama, što dodatno pospješuje njegovu akumulaciju u tkivima (Pougnet i sur., 2014). Dibutilkositar (DBT) i MBT imaju niže K_{ow} vrijednosti (log $K_{ow}=0,18$-$1,89$) te se u manjoj mjeri akumuliraju u masnom tkivu odnosno uspješnije uklanjaju iz organizma (Boscolo i sur., 2004). Sukladno tome, Gomez-Ariza i sur. (1999) navode da dio TBT-a ostaje u tkivu dagnje duži vremenski period nakon prestanka izloženosti organizma zagađenju u vodenom okolišu, dok se DBT i MBT u potpunosti eliminiraju u kratkom vremenu. Rezultati ovog istraživanja u skladu su s tvrdnjama o slabijoj akumulaciji MBT-a, s obzirom da na lokacijama gdje je MBT prevladavajući butilni spoj u morskoj vodi (sve referentne lokacije te veći broj luka i lučica) nije primjećena značajnija količina, odnosno povećan udio akumuliranog MBT-a u dagnjama.

Koncentracije TBT-a i njegovih razgradnih produkata u tkivu dagnji međusobno su korelirane, pri čemu su spomenute korelacije statistički značajne u dagnjama sa svih lokacija (Spearman, $p<0,05$, Tablica 25). Korelacije između TBT-a i njegovih razgradnih produkata

navode se i u drugim istraživanjima te se smatra kako one pokazuju da DBT i MBT u cijelosti potječu iz razgradnje akumuliranog TBT-a (Sousa i sur., 2009a; Ruiz i sur., 2005). Korelacija između TBT-a i MBT-a, iako je statistički značajna, slabija je od korelacije TBT-a i DBT-a, što ukazuje na mogućnost da DBT dijelom napušta organizam prije daljnje razgradnje, kao što navode Suzuki i sur. (1998) u njihovom modelu kinetike metabolizma TBT-a u dagnji *Mytilus edulis* te Gomez-Ariza i sur. (1999) koji su istraživali metabolizam TBT-a u školjci *Venerupis decussata*. Međutim, ne treba zanemariti niti akumulaciju DBT-a i MBT-a iz vodenog stupca čiji veliki značaj navode i Tessier i sur. (2007) te Ruiz i sur. (2008). Autori smatraju da je veći dio prisutnog DBT-a i MBT-a u morskim organizmima (pužu *Lymnaea stagnalis* odnosno gastropodi *Nassarius sp*.) upravo posljedica akumulacije.

Tablica 25. Spearmanovi koeficijenti korelacije ($p<0,05$) koncentracija TBT-a, DBT-a i MBT-a u tkivu dagnje *M. galloprovincialis*.

	TBT vs. DBT	DBT vs.MBT	TBT vs. MBT
sve lokacije	0,9356	0,8492	0,8278
marine	0,8488	0,6172	0,4692
luke	0,8727	0,8454	0,6636
lučice	0,9334	0,7673	0,8013
referentne	0,7852	0,1878	0,1703

Unatoč navodima o ograničenoj mogućnosti dagnje da metabolizira TBT, koncentracija TBT-a u dagnjama svakako bi trebala biti povezana s njegovom biodostupnošću u vodenom stupcu. Međutim, korelacija između koncentracije TBT-a u vodi i dagnjama nije utvrđena, osim unutar grupe lučica (Tablica 26). Nedostatak korelacije posljedica je vremenskog perioda koji je potreban da se u dagnjama odrazi koncentracija TBT-a u vodenom stupcu, kao i ograničene mogućnosti dagnje da metabolizira TBT. Također, treba uzeti u obzir da je koncentracija u vodi podložna naglim promjenama uslijed pojačanih kratkotrajnih unosa TBT-a te vremenskih prilika poput pojačanih oborina ili jačih valova. Nadalje, bioakumulaciju nekog zagađivala teško je predvidjeti i razjasniti s obzirom na mnoge čimbenike koji na nju utječu, poput životnog ciklusa dagnje, brzine njezina rasta, temperature i saliniteta okoliša, i sl. (Gomer-Ariza i sur., 1999; Salazar i Salazar, 1996). Međutim, u lukama, lučicama i na referentnim lokacijama utvrđena je statistički značajna korelacija između koncentracije DBT-a u morskoj vodi i tkivu dagnje (Spearman, $p<0,05$, Tablica 26). Taj rezultat podržava spomenute literaturne navode o uspješnoj akumulaciji DBT-a iz vodenog stupca, pri čemu ne dolazi do njegova nakupljanja uslijed uspješnog uklanjanja iz

organizma. Statistički značajne korelacije između koncentracije ukupnih BuT-a u vodi i dagnjama za svaku grupu lokacija pokazuju kako dagnje pouzdano odražavaju ukupan unos i koncentraciju butilkositrovih spojeva u vodenom stupcu. S obzirom da je koncentracija u morskoj vodi pokazatelj trenutnog zagađenja, ostaje otvoreno pitanje jesu li izmjerene koncentracije u morskoj vodi ipak odražavale prosječno zagađenje pojedinih lokacija u proteklom vremenskom periodu ili su pak spomenute korelacije posljedica brze akumulacije butilnih spojeva.

Tablica 26. Spearmanovi koeficijenti korelacije ($p<0,05$) za koncentracije butilkositrovih spojeva u tkivu dagnje i vodenom stupcu.

	BuT dagnje vs. BuT voda	TBT dagnje vs. TBT voda	DBT dagnje vs. DBT voda	MBT dagnje vs. MBT voda
marine	0,4001	0,2274	0,2899	0,1113
luke	0,9285	0,2143	0,8214	-0,3571
lučice	0,6161	0,7316	0,7475	0,1372
referentne	0,6224	0,5044	0,8833	0,1666

Akumulacija TBT-a u dagnji uključuje nekoliko procesa: unos iz vodenog stupca, raspodjelu unutar organizma, metabolizam odnosno razgradnju u DBT i MBT te uklanjanje spojeva iz organizma. Koncentracija akumuliranog TBT-a postaje pokazatelj okolišne koncentracije onda kad su svi navedeni procesi u ravnoteži (Gomez-Ariza i sur., 1999). Neka istraživanja pokazuju da dagnja *M. galloprovincialis* pri koncentraciji u vodi od 200 do1000 ng(TBT) L^{-1} dostiže ravnotežno stanje nakon 60-90 dana (Salazar i Salazar, 1996; Suzuki i sur., 1998; Gomez-Ariza i sur., 1999), dok Page i sur. (1995) navode da je ono u dagnji *M. edulis* pri koncentraciji od 25 ng(Sn) L^{-1} dostignuto nakon 14 dana. S obzirom da bioakumulacijska konstanta za razne morske beskralježnake često iznosi 8-10 mL g^{-1} h^{-1} (Tessier i sur., 2007 i tamo navedena literatura), možemo pretpostaviti da će dagnje iz marina, u kojima prosječna koncentracija TBT-a vodenom stupcu iznosi 4,4 ng(Sn) L^{-1}, akumulirati TBT u koncentraciji od 391 ng(Sn) g^{-1} (prosječna koncentracija u dagnjama iz marina) nakon otprilike 45-55 dana. Gomez Ariza i sur. (1999) navode da se količina akumuliranog TBT-a u školjci *Venerupis decussata* prije dostizanja ravnotežnog stanja povećava linearno s vremenom, dok je uklanjanje TBT-a iz organizma otprilike 2 puta sporije od akumulacije.

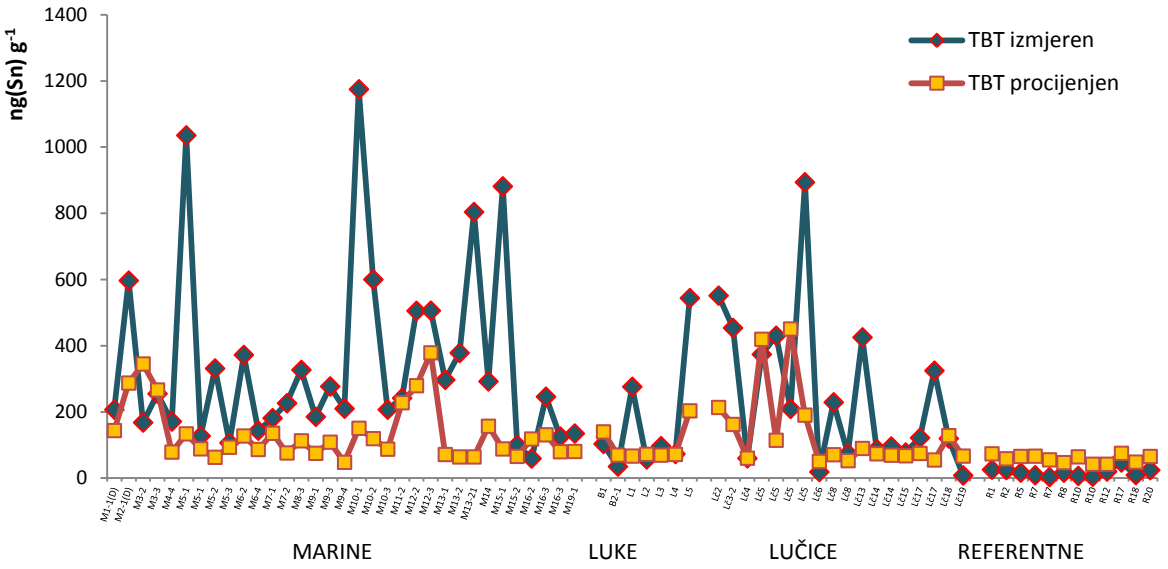
Povećanje koncentracije TBT-a uslijed akumulacije opisali su jednadžbom drugog reda:

$$c_{školjka} = 42{,}1 + 24{,}4 * c_{morska\ voda} - 0{,}00648 * c_{školjka}^2 \quad (7)$$

Autori smatraju kako navedena jednadžba omogućava da se na temelju koncentracije akumuliranog TBT-a u organizmu procijeni koncentracija biodostupnog TBT-a u vodenom stupcu, i obratno. Iz grafičkog prikaza (Slika 56) vidljivo je da su u većini marina koncentracije TBT-a u dagnjama veće od onih koje su procijenjene na temelju izmjerenih koncentracija u morskoj vodi (prema jednadžbi 7). Iz toga proizlazi da su koncentracije u dagnjama iz marina veće od onih koje bi odgovarale njihovoj trenutnoj biodostupnosti u vodenom stupcu. Navedeno ide u prilog iznesenoj pretpostavci da su tijekom srpnja i kolovoza koncentracije u morskoj vodi u marinama bile više od onih u rujnu, u vrijeme uzorkovanja. U većini lučica te na gotovo svim referentnim lokacijama izmjerene i procijenjene koncentracije TBT-a su usporedive, što bi značilo da se na tim lokacijama koncentracija TBT-a u morskoj vodi nije značajno mijenjala u vremenskom periodu od par mjeseci koje je prethodilo uzorkovanju.

Metilkositrovi, fenilkositrovi i oktilkositrovi spojevi u dagnjama

Fenilkositrovi spojevi određeni su u dagnjama s 13 od ukupno 51 lokacije i čine svega 2,5 % svih određenih organokositrovih spojeva (Slika 20). U najvećem udjelu (92 %) određen je TPhT pri čemu je njegova koncentracija 5-35 puta manja od koncentracije TBT-a. U mnogim istraživanjima navode se slične raspodjele fenilnih spojeva u dagnjama, pri čemu su koncentracije TPhT-a uvijek niže od koncentracija TBT-a, što je posljedica njegove niže koncentracije u vodenom stupcu (Barroso i sur., 2004; Zanon i sur., 2009; Regoli i sur., 2001; Omae, 2003; Albalat i sur., 2002; Sousa i sur., 2009a). Visoki udio TPhT i odsutnost njegovih razgradnih produkata u skladu je s navodima o visokoj stabilnosti TPhT u bioti uslijed čega se on iznimno sporo metabolizira do DPhT-a i MPhT-a (Fent i Hunn, 1991; Suzuki i sur., 1998; Chandrinou i sur., 2007). Sousa i sur. (2009a) navode korelaciju akumuliranog TBT-a i TPhT-a u dagnjama, međutim ta korelacija u našem istraživanju nije utvrđena, a izostanak iste navode i Bortoli i sur. (2003). Međutim, postoji statistički značajna korelacija između koncentracije TPhT-a i ukupne koncentracije BuT-a (Spearman, $r=0{,}5315$, $p<0{,}05$) što dodatno ide u prilog tvrdnjama o sporijem metabolizmu TPhT-a u tkivu dagnje, kao i zajedničkom porijeklu tih spojeva.

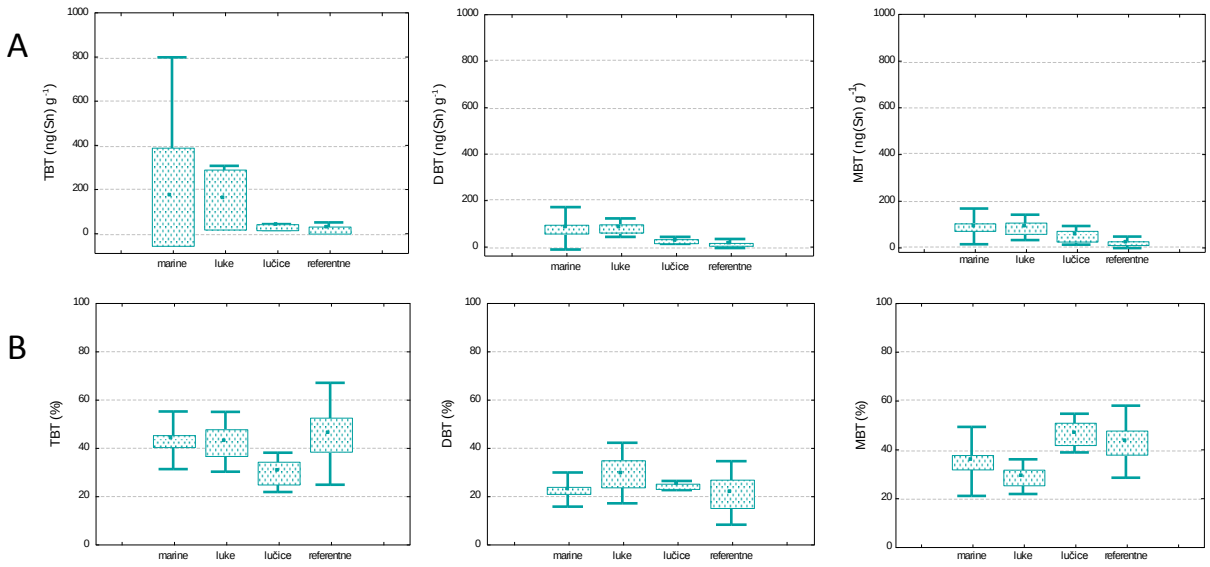


Slika 56. Izmjerene i procijenjene koncentracije TBT-a u dagnjama (prema Gomez-Ariza i sur., 1999).

Metilkositrovi i oktilkositrovi spojevi nisu određeni ni u jednom ispitivanom uzorku. Podataka o akumulaciji metilkositrovih spojeva u dagnjama nema u dostupnoj znanstvenoj literaturi, dok se oktilkositrovi spojevi, uglavnom MOcT, spominju vrlo rijetko i njihove koncentracije u pravilu ne prelaze 25 ng(Sn) g^{-1} (Sousa i sur., 2009a).

6.1.3. Organokositrovi spojevi i ukupni kositar u površinskim sedimentima

Organokositrovi spojevi nađeni su u površinskim sedimentima sa svih lokacija (34), osim na dvije referentne lokacije udaljene od obale i smještene u području dubljeg mora (Stončica (DM2) i Brački kanal (DM3)) (Slika 23). Butilkositrovi spojevi čine 86 % svih određenih organokositrovih spojeva. Raspodjela koncentracija i udjela butilkositrovih spojeva u pojedinim grupama lokacija prikazana je Slikom 57. Prosječne koncentracije ukupnih BuT-a i TBT-a u marinama i lukama su jednake, dok su one u lučicama i na referentnim lokacijama 5-8 puta manje (Tablica 12, Slika 23, Slika 57a). Značajno zagađenje marina i luka u odnosu na referentne lokacije potvrđeno je usporedbom koncentracija neparametrijskim Kruskal-Wallisovim testom (Tablica 27), dok u slučaju lučica statistički značajna razlika izostaje zbog premalog broja lokacija (samo dvije lučice). Na temelju utvrđenih raspodjela koncentracija u površinskim sedimentima možemo potvrditi kako su marine područja koja su najzagađenija s butilkositrovim spojevima, dok su najmanje zagađene referentne lokacije, što je u skladu s određenim raspodjelama koncentracija u morskoj vodi i dagnjama.



Slika 58. Raspodjela koncentracija i udjela pojedinih butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima (srednja vrijednost, standardna devijacija, minimum i maksimum).

U većini marina te u luci L5, brodogradilištima B1 i B2 i na referentnoj lokaciji R4 koncentracija TBT-a veća je od koncentracija njegovih razgradnih produkata DBT-a i MBT-a. Relativno veliki udio nerazgrađenog TBT-a (>40 %) i niske vrijednosti BDI-a (BDI<2) u navedenim površinskim sedimentima, istaloženim u vremenskom periodu od otprilike 1-5 godina (ovisno o brzini taloženja), posljedica su prije svega spore razgradnje TBT-a u sedimentu ($t_{1/2}$ iznosi od 1 do 15 godina; Omae, 2003; Almeida i sur., 2004; Viglino i sur., 2004), ali i njegovog nedavnog unosa, na što ukazuju raspodjele koncentracija određene u vodi i dagnjama.

Tablica 27. Rezultati usporedbe različitih grupa lokacija, s obzirom na koncentraciju butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima, primjenom neparametrijskog Kruskal-Wallis testa ($p<0,05$).

	marine vs. luke	marine vs. lučice	marine vs. referentne	luke vs. lučice	luke vs. referentne	lučice vs. referentne
BuT (ng(Sn)L^{-1})	1,0000	1,0000	0,0015	1,0000	0,0124	1,0000
TBT (ng(Sn)L^{-1})	1,0000	1,0000	0,0016	0,8481	0,0196	1,0000
DBT (ng(Sn)L^{-1})	1,0000	1,0000	0,0052	0,9789	0,0089	1,0000
MBT (ng(Sn)L^{-1})	1,0000	1,0000	0,0028	1,0000	0,0480	0,7009
TBT (%)	1,0000	0,4492	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
DBT (%)	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
MBT (%)	1,0000	0,6690	1,0000	0,2839	0,4189	1,0000

Unatoč tome što TBT u sediment dospijeva taloženjem partikulatne tvari iz vodenog stupca, koncentracije BuT-a u površinskom sedimentu i vodenom stupcu na istoj lokaciji nisu korelirane. Izostanak korelacije je očekivan, budući da su koncentracije u vodenom stupcu odraz trenutnog zagađenja, dok je koncentracija u površinskom sedimentu posljedica akumulacije kroz vremenski period od nekoliko godina. Pritom se smatra da karakteristike sedimenta mogu imati veliki utjecaj na količinu adsorbiranih butilkositrovih spojeva. Naime, u mnogim istraživanjima navodi se da K_d vrijednosti, kao pokazatelji jačine adsorpcije, variraju nekoliko redova veličine (od 10^3 do 10^6), ovisno o sadržaju organske tvari, karakteristikama sedimenta i uvjetima u okolišu (Fent, 1996; Tessier i sur., 2007). Neka istraživanja pokazuju da se butilkositrovi spojevi u sedimentu većinom vežu na finu frakciju sedimenta, u kojoj prevladavaju minerali glina te željezni i manganski oksidi i oksihidroksidi (Berg i sur., 2001; Burton i sur., 2004), dok mnogi autori smatraju da organska tvar ima glavnu ulogu u adsorpciji TBT-a na sediment (Poerschmann i sur., 1997; Berg i sur., 2001; Burton i sur., 2004). Berg i sur. (2001) čak navode da je adsorpcija TBT-a na mineralnu fazu zanemariva ukoliko je udio organske tvari u sedimentu veći od 0,5 %. Sukladno navedenom, u mnogim istraživanjima pokazana je pozitivna korelacija između koncentracije butilkositrovih spojeva i sadržaja organske tvari u sedimentu (Babu Rajendran i sur., 2001; Bhosle i sur., 2006; Buggy i sur., 2006; Filipkowska i sur., 2011, 2014; Wetzel i sur., 2013).

U ovom istraživanju dobivena je statistički značajna korelacija između koncentracije TBT-a, DBT-a te ukupnih BuT-a i sadržaja organske tvari (TOC) u površinskim sedimentima (Spearman, $p<0,05$, Tablica 28). Koncentracija MBT-a i TOC nisu korelirani (Tablica 28) te se pretpostavlja da organska tvar nema primarnu ulogu u njegovoj adsorpciji na sediment. Uslijed veće polarnosti i slabije hidrofobnosti, MBT se najvjerojatnije adsorbira drugačijim mehanizmom od ostalih butilnih spojeva. Neki autori navode da se MBT vrlo vjerojatno veže na anorgansku frakciju sedimenta pri čemu pokazuje veliki afinitet vezanja za željezne okside (Pinochet i sur., 2009; Dowson i sur., 1993c). Ipak, korelacija između koncetracije MBT-a i Fe, kao pokazatelja željeznih minerala, u našem istraživanju nije dobivena (Tablica 28).

Nadalje, smatra se da sedimenti s većim udjelom fine frakcije vežu više butilkositrovih spojeva (Buggy i Tobin, 2006; Tessier i sur., 2007; Filipkowska i sur., 2011; Wetzel i sur., 2013). U ovom istraživanju korelacija između koncentracije BuT-a i volumnog udjela fine frakcije (<2 μm, <63 μm) nije potvrđena (Tablica 28), a isto navode i de Oliveira i sur. (2010). Ipak, pokazalo se da sedimenti klasificirani prema Shepadu (1954) kao siltozni

pijesak (M1-3, M9-1, Lč5-1 i R6), a koji sadrže više od 50 % veličinske frakcije pijeska, također imaju i niske koncentracije BuT-a (Slika 38). Međutim, veličina čestica može imati i neizravan utjecaj na adsorpciju BuT-a, određujući količinu prisutne organske tvari, budući da se smatra kako sedimenti s većim udjelom fine frakcije adsorbiraju više organskog materijala (Mayer, 1994a; de Oliveira i sur., 2010). Ipak, u ovom istraživanju korelacija između udjela fine frakcije (<2 μm, <63 μm) i TOC-a nije dobivena (Tablica 28). Mayer i sur. (1994b) pokazuju da specifična površina čestica, koja je definirana površinskim karakteristikama minerala i njegovom strukturom, ima važniju ulogu u adsorpciji organske tvari nego sama veličine čestica, dok Kaiser i Gugenberger (2003) smatraju da odnos između organske tvari i čestica sedimenta ovisi prvenstveno o mineralnom sastavu. Tome u prilog idu i rezultati ovog istraživanja budući da je koncentracija Li i Al kao pokazatelja prisutnosti minerala glina, odnosno Fe kao pokazatelja željeznih oksida i hidroksida, statistički značajno korelirana sa sadržajem organske tvari (Spearman, $p<0,05$, Tablica 28). Uzevši u obzir spomenutu korelaciju, kao i podatak da postoji statistički značajna korelacija između udjela fine frakcije (<2 μm, <63 μm) i spomenutih minerala (Li, Al, Fe, Spearman, $p<0,05$, Tablica 28), možemo pretpostaviti da je organska tvar, a time i adsorpcija butilkositrovih spojeva, ipak vezana uz finu frakciju u ispitivanim sedimentima.

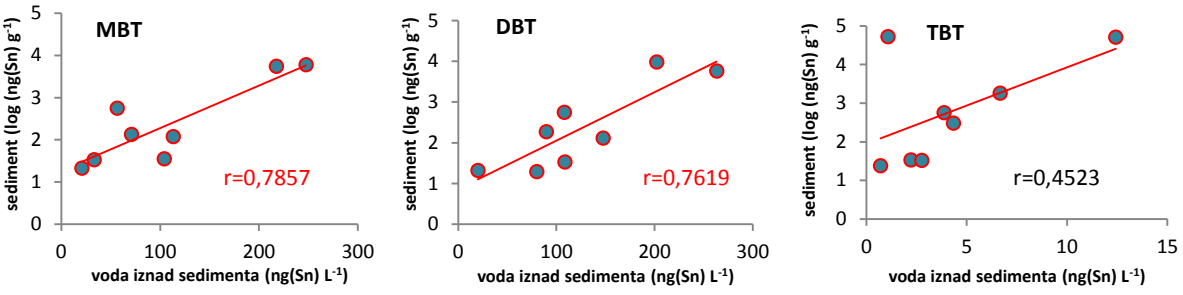
U ispitivanim površinskim sedimentima također postoji statistički značajna korelacija između udjela TBT-a (% TBT) i sadržaja TOC-a (Spearman, $p<0,05$, Tablica 20), što pokazuje da sedimenti s većim udjelom TOC-a ujedno sadrže veći udio nerazgrađenog TBT-a. Ti rezultati navode na pretpostavku da organska tvar, osim na raspodjelu i količinu adsorbiranog TBT-a, također utječe i na uspješnost njegove razgradnje u sedimentu.

Tablica 28. Spearmanovi koeficijenti korelacije ($p<0,05$) za ovisnost raspodjele butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima o karakteristikama sedimenta.

	MBT (ng g^{-1})	DBT (ng g^{-1})	TBT (ng g^{-1})	BuT (ng g^{-1})	TBT (%)	BDI	<2 μm (%)	<63 μm (%)	TOC (%)	Li (μg g^{-1})	Al (μg g^{-1})	Fe (μg g^{1})
MBT	1,0000											
DBT	0,8971	1,0000										
TBT	0,9172	0,9436	1,0000									
<2 μm	0,3062	0,2516	0,1363	0,1652	0,0181	0,0536	1,0000					
<63μm	0,4156	0,3802	0,3303	0,3737	0,1629	-0,0588	0,6652	1,0000				
TOC	0,2923	0,6008	0,5504	0,5609	0,4817	-0,4817	-0,0796	0,0257	1,0000			
Li	0,2392	0,2217	0,1154	0,1377	-0,0938	0,1428	0,5182	0,5232	0,4480	1,0000		
Al	0,1923	0,2470	0,1408	0,1508	-0,0292	0,0322	0,4686	0,5469	0,5376	0,9415	1,0000	
Fe	0,3415	0,4426	0,3454	0,3685	0,1315	-0,0852	0,4642	0,5143	0,5571	0,7992	0,8485	1,0000

Unatoč tome što neki autori u svojim istraživanjima također navode spomenutu hiptezu (Diez i sur., 2006), ona do sada nije eksperimentalno potvrđena. U nastavku ovog rada (poglavlje 6.2.1.) nastojat će se objasniti utjecaj karakteristika sedimenta i sadržaja organske tvari na razgradnju TBT-a i njegovu stabilnost u zagađenim sedimentima.

Adsorpcija butilkositrovih spojeva na partikulatnu tvar i sediment je reverzibilan proces te resuspenzijom sedimenta oni ponovo dospijevaju u vodeni stupac (Hoch i Schweisig, 2004; Hoch i sur., 2003; Cima i sur., 2003). Pritom se smatra da se manje hidrofobni i niže supstituirani butilkositrovi spojevi, posebice MBT, uslijed slabije adsorpcije lakše desorbiraju sa sedimenta (Poerschmann i sur., 1997; Almeida i sur., 2004). Tome u prilog idu i raspodjele koncentracija butilkositrovih spojeva određene u pridnenoj vodi koja je uzorkovana gravitacijskim jezgrilom. Te koncentracije su do dva reda veličine veće od koncentracija koje su izmjerene u pridnenim vodama uzorkovanim crpcem na udaljenosti od 1 m iznad površine sedimenta (Slika 13 i 14), pri čemu su u velikim udjelu određeni DBT-a (55±8 %) i MBT-a (43±8 %), dok se na TBT odnosi tek 4 %. Visoke koncentracije u tim vodama moguća su posljedica resuspenzije finih čestica površinskog sedimenta uslijed prodiranja jezgrila u sediment ili difuzije spojeva iz sedimenta u vodeni stupac. S obzirom da su izmjerene koncentracije BuT-a u pornim vodama (Slika 52) usporedive s onima u vodenom stupcu (Slika 6), a znatno niže od onih izmjerenih u vodi iz jezgrila, možemo zaključiti da visoke koncentracije MBT-a i DBT-a nisu posljedica difuzije iz porne vode, već njihove desorpcije sa čestica sedimenta resuspendiranih u trenutku udara jezgrila. To je dodatno potvrđeno statistički značajnom pozitivnom korelacijom (Spearman, $p<0,05$, Slika 58) između koncentracije DBT-a i MBT-a u površinskom sedimentu (0-4 cm) i vodi iznad sedimenta uzorkovanoj gravitacijskim jezgrilom. Spomenuta korelacija za TBT, iako postoji, nije statistički značajna.



Slika 58. Raspodjela koncentracija butilkositrovih spojeva u vodi iznad sedimenta uzorkovanoj iz gravitacijskog jezgrila u ovisnosti o njihovoj koncentraciji u sedimentu.

Dakle, ovi rezultati pokazuju da se i prilikom blage resuspenzije površinskog sedimenta, do koje dolazi uslijed djelovanja valova u plitkim vodama, može očekivati značajno otpuštanje DBT-a i MBT-a u vodeni stupac, pri čemu je kinetika desorpcije sa sedimenta relativno brza. Nasuprot tome, TBT se, uslijed jačeg vezanja, u mnogo manjoj mjeri desorbira s resuspendiranog sedimenta.

Metilkositrovi, fenilkositrovi i oktilkositrovi spojevi u sedimentima

Od metilkositrovih spojeva određen je jedino MMT u niskim koncentracijama (<30 ng(Sn) g^{-1}) u površinskom sedimentu na samo dvije lokacije (L6 i R6), dok DMT i TMT nisu nađeni niti u jednom uzorku. Izostanak metilkositrovih spojeva u ispitivanim površinskim sedimetima najvjerojatnije je posljedica njihove topljivosti u vodi i slabe adsorpcije na čestice sedimenta uslijed čega dolazi do njihova prelaska u vodeni stupac (Thayer, 2002). Tome u prilog idu i utvrđene raspodjele metilkositrovih spojeva u morskoj vodi, budući da su MMT i DMT određeni na gotovo svim lokacijama (Slika 11).

Fenilkositrovi spojevi nađeni su u 22 % ispitivanih uzoraka sedimenata (čine 14 % ukupnih OTC-a), a njihove koncentracije usporedive su s koncentracijama iz ostalih istraživanja (Filipkowska i sur., 2011; Diez i sur., 2002; Milivojevič Nemanič i sur., 2009). Unatoč tome što fenilkositrovi spojevi u morski okoliš također dospijevaju iz protuobraštajnih boja, njihove koncentracije u zagađenim sedimentima nisu korelirane s koncentracijama butilkositrovih spojeva. S obzirom da je u većini uzoraka najzastupljeniji fenilni spoj bio MPhT, a smatra se da je fotolitička razgradnja TPhT-a uspješnija od njegove razgradnje mikrobiološkim putem, možemo pretpostaviti da se većina TPhT-a unesenog u morski okoliš razgradila prije taloženja u sediment. U sedimentima prikupljenim u blizini prališta u marinama izmjerene su koncentracije PhT-a koje su 20-200 puta veće od njihovih koncentracija u ostalim površinskim sedimentima. U tim je sedimentima TPhT najzastupljeniji fenilni spoj, što ide u prilog tvrdnji da su u tim sedimentima prisutne čestice protuobraštajnih boja.

Oktilkositrovi spojevi nisu nađeni niti na jednoj ispitivanoj lokaciji, a njihove koncentracije u sedimentima, kao i njihovo općenito ponašanje u morskom okolišu, rijetko se spominju u znanstvenoj literaturi. Babu Rajendran i sur. (2001) navode da unatoč njihovoj prisutnosti u morskoj vodi, oktilkositrovi spojevi nisu nađeni u sedimentu, te na temelju toga pretpostavljaju njihovu brzu razgradnju u vodenom stupcu i/ili sedimentu.

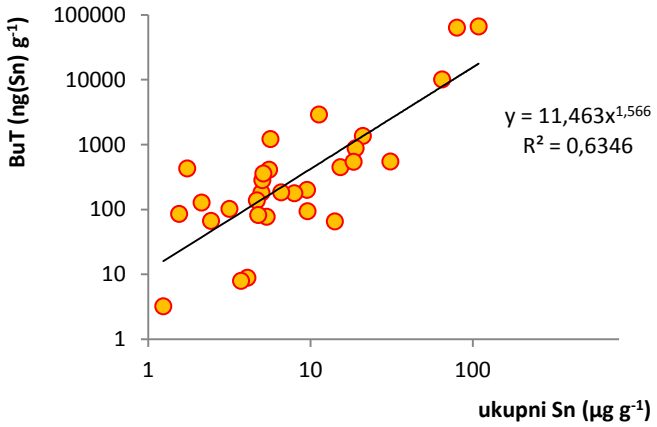
Ukupni kositar u površinskim sedimentima

Anorganski kositar prirodno se nalazi u sedimentima (Wedepohl, 1995), a njegove koncentracije u nezagađenim okolišima najčešće se kreću između 1,5 μg g^{-1} i 5 μg g^{-1} (Li i Schoonmaker, 2003; Giordano i sur., 1999; Pougnet i sur., 2014). Međutim, one su često povišene u obalnim područjima koja su pod jakim antropogenim utjecajem. S obzirom da ima vrlo malo istraživanja u kojima se istovremeno prati koncentracija ukupnog i organskog kositra, o porijeklu kositra i zagađenju morskog okoliša njime malo se zna. Procjena unosa kositra putem TBT-a s protuobraštajnih boja u morski okoliš marine koja ima 300 vezova i površinu akvatorija od 50 000 m^2, a svega 15 % vezanih brodova ima protuobraštajni premaz na bazi TBT-a, pokazuje da se može očekivati ukupan unos kositra u sediment od 50 μg cm^{-2} god^{-1}. Ova procjena jasno pokazuje da su protuobraštajne boje na bazi TBT-a veliki izvor zagađenja sedimenta anorganskim kositrom. Sukladno tome, Pougnet i sur. (2014) u svom istraživanju pokazali su da u onim obalnim područjima koja su izložena pojačanom morskom prometu veliki doprinos zagađenju kositrom imaju upravo protuobraštajne boje na bazi TBT-a. Rezultati ovog istraživanja navode na sličan zaključak s obzirom da su koncentracije kositra u marinama i lukama otprilike 4 puta veće nego na referentnim lokacijama (Tablica 14, Slika 35a). Drugi značajniji izvori zagađenja morskog okoliša kositrom rijetko su spominjani u znanstvenim radovima (Pougnet i sur., 2014).

Izmjerene koncentracije kositra u ispitivanim površinskim sedimentima iznose od 1,5 μg g^{-1} do 20 μg g^{-1} (Slika 35a) i usporedive su s onima u obalnim područjima iz drugih istraživanja (Cukrov i sur., 2011; Maguire i sur., 1986; Babu Rajendran i sur., 2001; Pougnet i sur., 2014). Udio butilkositrovih spojeva u ukupnom kositru najčešće iznosi oko 5 %, pri čemu je rijetko veći od 10 %. Isto primjećuju Pougnet i sur. (2014), a relativno mali udio butilkositrovih spojeva objašnjavaju njihovom potpunom razgradnjom do anorganskog kositra, budući da druge moguće izvore anorganskog kositra smatraju nevažnim na ispitivanom području. Treba napomenuti da se veliki dio butilkositrovih spojeva unesenih u morski okoliš razgradi u vodenom stupcu te u sediment dospijeva u obliku anorganskog kositra.

U sedimentima uzetim ispod prališta u marinama i u brodogradilištima koncentracije ukupnog kositra su veće (do 50 puta) nego na ostalim lokacijama, što pokazuje iznimno zagađenje tih sedimenata, jednako kao i u slučaju organokositrovih spojeva. Udio butilkositrovih spojeva u ukupnom kositru iznosi 35-80 % što potvrđuje pretpostavku o prisutnosti čestica protuobraštajne boje i vrlo sporoj razgradnji TBT-a u tim sedimentima.

Slikom 59 prikazana je koncentracija ukupnog kositra u ovisnosti o koncentraciji butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima. Prikazana linearna ovisnost i statistički značajna korelacija između koncentracije BuT-a i ukupnog kositra (Spearman, r=0,7281, p<0,05) pokazuje njihovu jednaku prostornu raspodjelu kao posljedicu istog izvora zagađenja. Time je potvrđena pretpostavka da anorganski kositar u ispitivanim sedimentima potječe iz protuobraštajnih boja i rezultat je potpune razgradnje TBT-a.



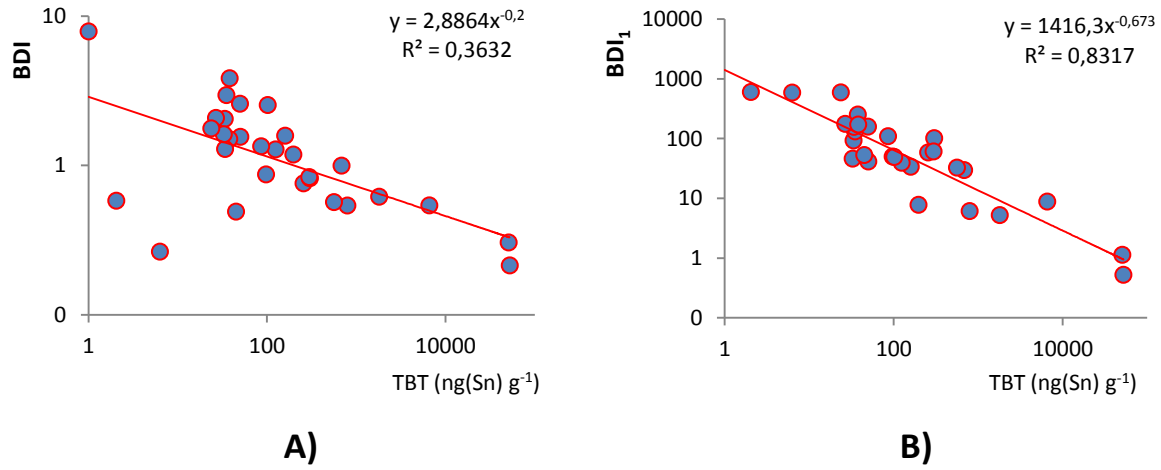
Slika 59. Koncentracija ukupnog kositra u ovisnosti o koncentraciji butilkositrovih spojeva u površinskim sedimentima.

Navedena pretpostavka nastojala se dodatno ispitati proučavanjem odnosa TBT-a i njegovih razgradnih produkata, odnosno TBT-a i izračunatih BDI vrijednosti. Izraz za računanje BDI-a koji se najčešće koristi (Diez i sur., 2002; Garg i sur., 2009), a prikazan je jednadžbom 8, ne uzima u obzir zadnji korak razgradnje u kojem nastaje anorganski kositar. Time je taj izraz prikladan za procjenjivanje uspješnosti razgradnje TBT-a u sedimentima s velikim udjelom nerazgrađenog TBT-a te u morskoj vodi i dagnjama u kojima se u cijelosti ne zadržava konačan produkt razgradnje (anorganski kositar). Međutim, u sedimentima u kojima je većina TBT-a razgrađena, a u kojima se zadržava anorganski kositar, prilikom procjene uspješnosti razgradnje svakako bi se u obzir trebalo uzeti i konačan produkt razgradnje te za procjenu koristiti izraz prikazan jednadžbom 9 (BDI_1, prema Pougnet i sur., 2014). Slikom 60 prikazana je usporedba ovisnosti BDI-a (izračunatog prema jednadžbi 8) i BDI_1-a (izračunatog prema jednadžbi 9) o koncentraciji TBT-a u sedimentu. Korelacija između BDI_1-a i TBT-a (Slika 61b, Spearman, r=-0,9912, p<0,05) znatno je jača nego korelacija između BDI-a i TBT-a (Slika 61a, Spearman, r=-0,5572, p<0,05) što potvrđuje veću prikladnost

izračuna BDI_1-a prema izrazu 9 za procjenu uspješnosti razgradnje i stabilnosti TBT-a u sedimentima. Značajnija korelacija između BDI_1-a i koncentracije TBT-a dodatno ide u prilog tvrdnji da sav anorganski kositar u sedimentu potječe iz protuobraštajnih boja na bazi TBT-a.

$$BDI = \frac{(MBT + DBT)}{TBT} \qquad (8)$$

$$BDI_1 = \frac{(Sn_{anorganski} + MBT + DBT)}{TBT} \qquad (9)$$

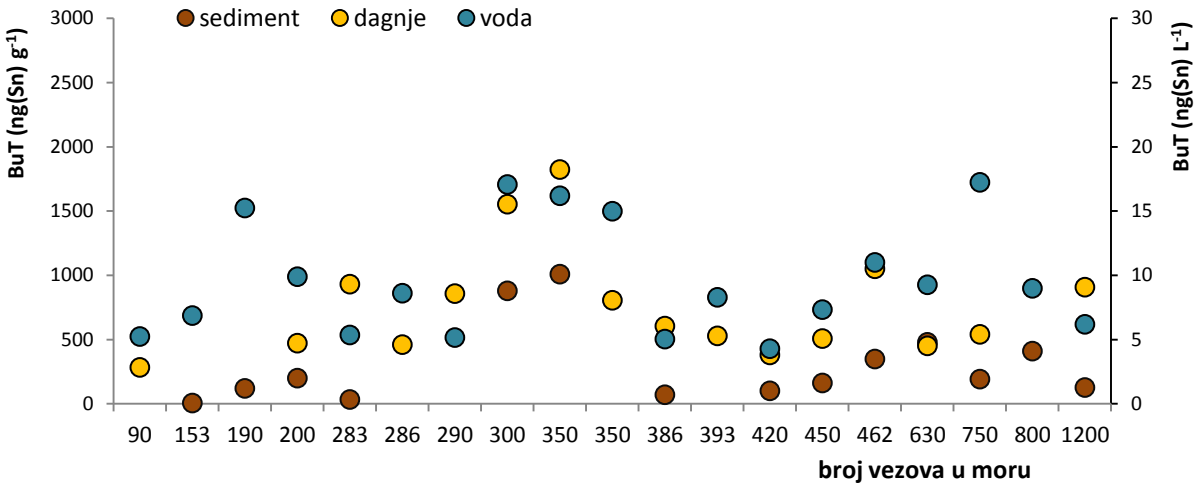


Slika 60. Izračunate BDI (**A**) i BDI_1 (**B**) vrijednosti u ovisnosti o koncentraciji TBT-a u površinskim sedimentima.

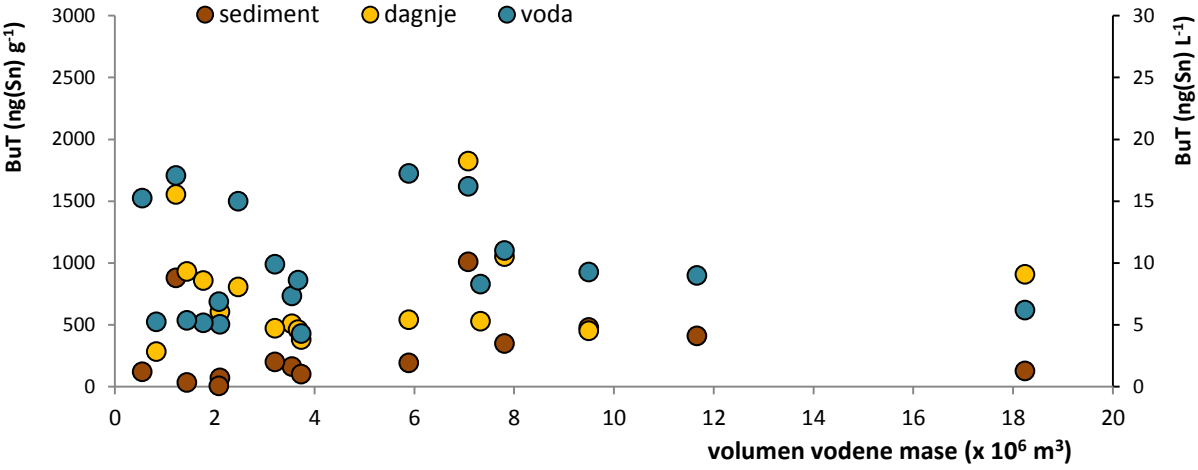
6.1.4. Utjecaj karakteristika lokacije na raspodjelu butilkositrovih spojeva

S ciljem istraživanja utjecaja hidrogeoloških karakteristika pojedine marine na razinu njezina zagađenja promatran je odnos broja vezova, površine akvatorija, volumena vodene mase, otvorenosti marine i tipa sedimenta naspram utvrđenih raspodjela butilkositrovih spojeva. Broj vezova u marini daje uvid u intenzitet prometa kojem je marina izložena, dok veći volumen vodene mase za posljedicu može imati smanjivanje koncentracije zagađivala. Također, u otvorenijim marinama omogućena je izmjena vodene mase s okolnim akvatorijem čime dolazi do samopročišćavanja njezina vodenog područja.

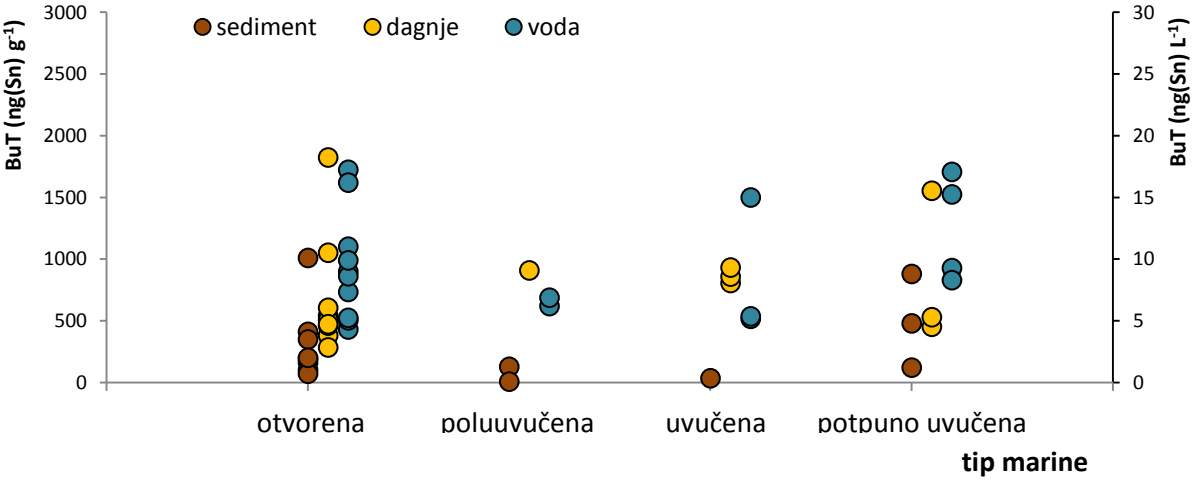
S ciljem utvrđivanja utjecaja veličine marine na razinu njezina zagađenja, izmjerene koncentracije BuT-a u morskoj vodi, dagnjama i površinskom sedimentu prikazane su u odnosu na broj vezova u marini (Slika 61), kao i u ovisnosti o procijenjenom volumenu vodene mase (Slika 62). Volumen vodene mase procijenjen je na temelju prosječne dubine bazena i površine akvatorija. Iz grafičkih prikaza nije uočena veza između koncentracije BuT-a i broja vezova, odnosno volumena vodene mase, iz čega proizlazi da zagađenje pojedine marine butilkositrovim spojevima ne ovisi o njezinoj veličini. Slikom 63 prikazane su koncentracije BuT-a u odnosu na tip marine s obzirom na njezin položaj prema kopnu. Marine su, prema Luković i Bilić (2007), podijeljene na 4 tipa: otvorena, poluuvučena, uvučena i potpuno uvučena. Iz grafičkog prikaza vidljivo je kako stupanj zagađenja pojedine marine ne ovisi o tipu, odnosno o mogućnosti izmjene vode s okolnim morem, budući da nije primjetna značajna razlika u zagađenju otvorenih i potpuno uvučenih marina. Ipak, primjetno je da su u poluuvučenim, uvučenim i potpuno uvučenim marinama u pravilu uvijek izmjerene srednje do visoke koncentracije BuT-a u dagnjama i morskoj vodi. Također, u potpuno zatvorenim marinama (Zadar (M12) i Veruda (M4)) koncentracije određene u sedimentu znatno su više od prosječnih. Iznimku čini potpuno zatvorena marina Solaris (M17) u kojoj su niske koncentracije BuT-a u površinskom sedimentu vjerojatno posljedica plitkog bazena (<2 m), budući da je, uz mikrobiološku razgradnju, omogućena i dodatna fotolitička razgradnja BuT-a na površini sedimenta. Na temelju navedenih opažanja ipak možemo pretpostaviti da bi mogućnost izmjene vode u marini mogla imati utjecaj na razinu zagađenja butilkositrovim spojevima.



Slika 61. Raspodjela koncentracija BuT-a u sedimentu, dagnjama i morskoj vodi u ovisnosti o broju vezova u marini.



Slika 62. Raspodjela koncentracija BuT-a u sedimentu, dagnjama i morskoj vodi u ovisnosti o volumenu vodene mase u marini.



Slika 63. Raspodjela koncentracija BuT-a u sedimentu, dagnjama i morskoj vodi u ovisnosti o tipu marine.

6.1.5. Ocjena stupnja zagađenja priobalnog morskog okoliša hrvatskog dijela Jadrana butilkositrovim spojevima i ukupnim kositrom prema postojećim kriterijima

Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 73/2013) određena je maksimalno dozvoljena pojedinačna koncentracija TBT-a u vodi koja ne smije biti veća od 0,62 ng(Sn) L^{-1}, dok prosječna godišnja koncentracija ne smije biti veća od 0,08 ng(Sn) L^{-1}. Izmjerene koncentracije u morskoj vodi pokazuju da su u 95 od 119 ispitivanih uzoraka (80 %) koncentracije TBT-a više od maksimalne dozvoljene pojedinačne koncentracije. Previsoke koncetracije izmjerene su u svima marinama, lukama i lučicama te na gotovo svim referentnim lokacijama, osim na lokacijama R12, R16 i R19. Koncentracije više od prosječnih godišnjih koncentracija izmjerene su u 94 % ispitivanih uzoraka.

Na temelju saznanja o toksičnim učincima TBT-a na populacije raznih morskih organizama i mikroorganizama definirane su EAC vrijednosti (eng. *Ecotoxicological Assessment Criteria*) za koncentraciju TBT-a u vodi, sedimentu i bioti (OSPAR, 2004). Te vrijednosti odnose se na granične koncentracije TBT-a u okolišu pri kojima dolazi do njegovog toksičnog djelovanja. Donja EAC vrijednost podrazumijeva koncentraciju TBT-a ispod koje ne dolazi do kroničnih toksičnih učinaka niti prema najosjetljivijim vodenim vrstama, dok je gornja EAC granica definirana kao koncentracija iznad koje se mogu očekivati akutni toksični učinci s posljedicama na rast, razmnožavanje i preživljavanje pojedinih populacija. Za donju EAC vrijednost u morskoj vodi predložena je koncentracija od 0,04 ng(Sn) L^{-1}, a za gornju koncentracija od 0,62 ng(Sn) L^{-1}, za dagnje postavljene su koncentracije od 4,91 ng(Sn) g^{-1} i 71,7 ng(Sn) g^{-1}, a za sedimente 0,15 ng(Sn) g^{-1} i 0,82 ng(Sn) g^{-1}. Rezultati ovog istraživanja pokazuju da su koncentracije izmjerene u morskoj vodi, dagnjama i sedimentu veće od donje EAC vrijednosti u više od 94 % uzoraka. Od gornje EAC vrijednosti veće su u 80 % uzoraka vode, 65 % uzoraka dagnji te 96 % uzoraka površinskog sedimenta.

S ciljem daljnje ocjene zagađenja hrvatske obale TBT-om i procjene njegovog toksičnog utjecaja u morskom okolišu ispitivanih lokacija, napravljena je procjena prema kriterijima OSPAR-a (OSPAR, 2004). Ona se temelji na klasifikaciji zagađenja u kategorije koje povezuju koncentraciju TBT-a u sedimentu, vodi i dagnjama s toksičnim biološkim učincima na morske organizme, posebice pojavom imposeksa u gastropodama. Razredi zagađenja s pripadajućim koncentracijskim rasponom i očekivanim stupnjem razvoja imposeksa prikazani su Tablicom 29.

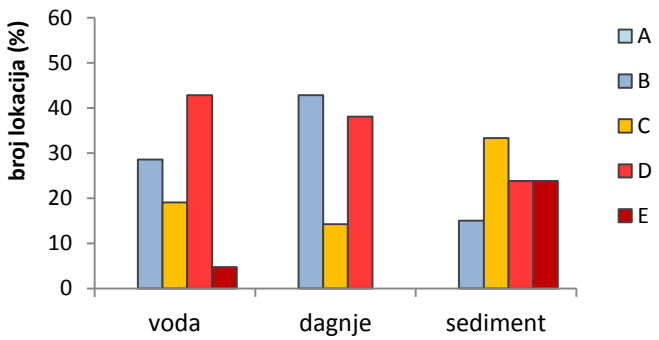
Tablica 29. Klasifikacija zagađenja TBT-om prema OSPAR-u (OSPAR, 2004).

razred	imposeks (VDSI)*	morska voda (TBT, ng(Sn) L^{-1})	dagnje (TBT, ng(Sn) g^{-1})	sediment (TBT, ng(Sn) g^{-1})
A	0 - 2	<0,10	<12,3	<0,82
B	2 - 4	0,10 - 2,04	12,3 - 246	0,82 - 20,5
C	4 - 5	2,04 - 3,07	246 - 369	20,5 - 82,0
D	>5	3,07 - 15,4	369 - 1721	82,0 - 205
E		>15,4	>1721	>205

*VDSI – *Vas deferens sequence index*

Procjena stupnja zagađenja svake pojedine lokacije prema OSPAR-ovoj klasifikaciji zagađenja (prema Tablici 29) prikazana je u Tablici 30. Rezultati procjene pokazuju da na gotovo svim lokacijama (88 %), osim na ponekim referentnim i dubokomorskim lokacijama, postoji značajna vjerojatnost razvoja imposeksa u gastropodama, dok se na 44 od 72 ispitivane lokacije (61 %) može očekivati njegov najveći stupanj razvoja, budući da je zagađenje tih lokacija klasificirano u razrede srednjeg do visokog stupnja zagađenja (C, D i E).

Na ukupno 20 lokacija određene su raspodjele koncentracija butilkositrovih spojeva u sva tri segmenta morskog okoliša (morska voda, dagnje i sediment). Za te lokacije uspoređene su ocjene zagađenja temeljene na koncentraciji TBT-a u sva tri tipa uzoraka, a usporedba je prikazana Slikom 64. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da je ocjena zagađenja prema koncentracijama u vodi i dagnjama vrlo usporediva, dok je prema sedimentu, kao pokazatelju dugoročnog zagađenja, procijenjeno znatno veće prijašnje zagađenje tih lokacija. Iz navedenog proizlazi da su koncentracije u dagnjama jednako pouzdan pokazatelj sadašnjeg stupnja zagađenja kao koncentracije u vodi, što je posebno važno za naglasiti budući da su u današnje vrijeme koncentracije TBT-a u vodi često vrlo niske (<5 ng(Sn) L^{-1}), što zahtijeva vrlo osjetljive i skupe analitičke tehnike za njihovo određivanje.

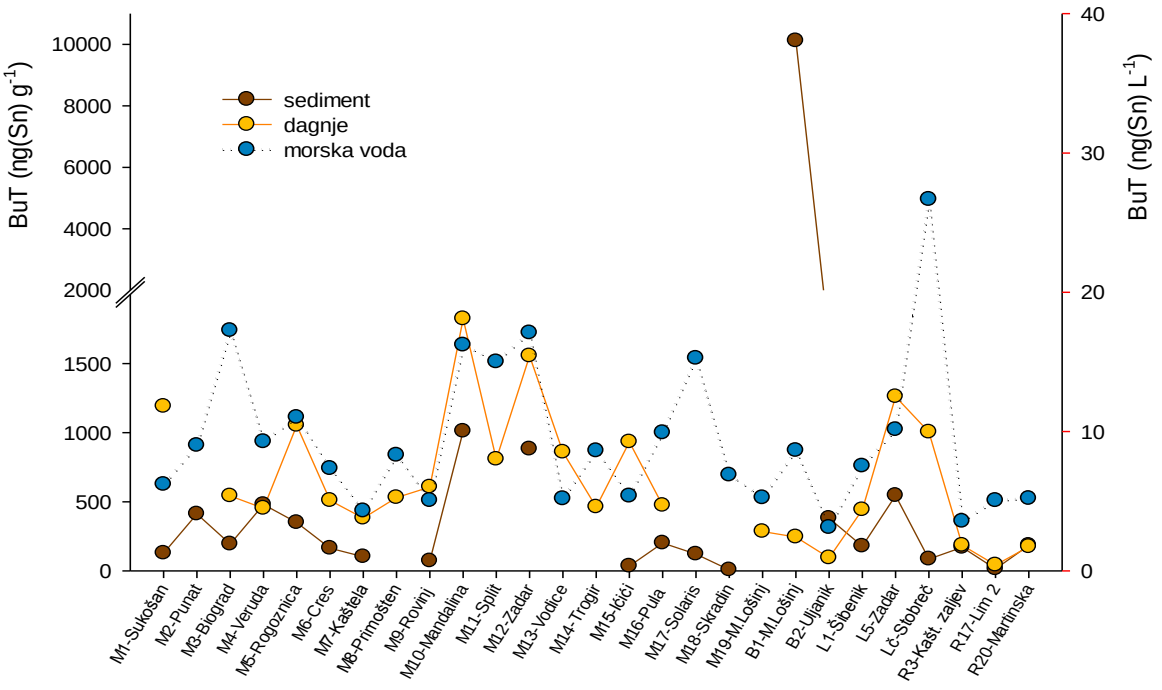


Slika 64. Usporedba ocjene zagađenja pojedine lokacije prema OSPAR-u na temelju koncentracija TBT-a izmjerenih u morskoj vodi, dagnjama i sedimentu.

Tablica 30. Procjena zagađenja hrvatske obale Jadranskog mora na temelju klasifikacije zagađenja prema OSPAR-u (OSPAR, 2004).

lokacija	**voda** (TBT, ng(Sn) L^{-1})	**dagnje** (TBT, ng(Sn) g^{-1})	**sediment** (TBT, ng(Sn) g^{-1})	lokacija	**voda** (TBT, ng(Sn) L^{-1})	**dagnje** (TBT, ng(Sn) g^{-1})	**sediment** (TBT, ng(Sn) g^{-1})	lokacija	**voda** (TBT, ng(Sn) L^{-1})	**dagnje** (TBT, ng(Sn) g^{-1})	**sediment** (TBT, ng(Sn) g^{-1})
M1-Sukošan	3,67	398,0	50,1	B1-M.Lošinj	3,98	103,4	6567	R1-Inavinil	1,28	25,7	/
M2-Punat	4,93	596,7	159,2	B2-Uljanik	0,63	39,1	194,1	R2-Split	/	/	<0,5
M3-Biograd	10,3	211,5	107,6	L1-Šibenik	1,00	276,0	49,7	R3-Kašt.zaljev	/	/	37,5
M4-Veruda	4,68	170,9	301,2	L2-Gruž	1,22	56,7	/	R4-Ploče	/	/	44,9
M5-Rogoznica	2,29	683,4	160,6	L3-Ploče	1,11	96,6	/	R5-Bajlo	0,96	16,8	/
M6-Cres	2,60	257,9	51,2	L4-Rijeka	1,21	73,0	/	R6-Šibenik	1,50	/	23,7
M7-Kaštela	2,18	146,2	33,5	L5-Zadar	6,57	543,9	296,7	R7-Omiš	0,99	8,9	/
M8-Primošten	4,47	262,8	/	L6-Split	6,55	/	26,7	R8-Ičići	0,20	16,6	/
M9-Rovinj	1,43	224,1	29,7	Lč1-Rovinj	9,70	/	/	R10-Sv.Ivan	0,91	31,2	/
M10-Šibenik	4,42	1174	507,3	Lč2-Cres	6,99	551,3	/	R11-Kostrena	1,14	6,8	/
M11-Split	12,9	351,5	/	Lč3-Nerezine	17,8	453,7	/	R12-Bačvice	<0,11	20,0	/
M12-Zadar	11,7	505,7	561,1	Lč4-Marina	0,74	10,7	/	R13-Jadrija	1,04	/	/
M13-Vodice	1,77	493,0	/	Lč5-Stobreč	15,4	551,6	32,7	R14-Bistrina	/	<0,6	/
M14-Trogir	4,67	292,3	/	Lč6-Srima	1,24	18,7	/	R15-Crveni otok	/	10,1	/
M15-Ičići	1,34	490,7	11,3	Lč7-Bibinje	0,98	/	/	R16-Lim 1	<0,11	/	/
M16-Pula	3,62	246,0	85,8	Lč8-Borik	1,17	229,0	/	R17-Lim 2	1,04	9,4	4,3
M17-Solaris	4,17	/	25,2	Lč9-Girićić	/	478,0	/	R18-Lim 3	1,34	47,5	/
M18-Skradin	0,84	/	33,8	Lč10-Fažana	1,63	/	/	R19-IOR	<0,11	/	/
M19-M.Lošinj	1,38	134,8	/	Lč11-Biograd	4,11	/	/	R20-Martinska	0,70	115,2	38,0
				Lč12-Matejuška	4,94	/	/	R21-ušće Krke	/	<0,6	/
				Lč13-Punat	1,94	425,3	/				
				Lč14-Vranjic	1,28	87,3	/	DM1-Dubrovnik	/	/	1,7
				Lč15-Rij.Dubr.	1,04	77,4	/	DM2-Stončica	/	/	<0,5
				Lč16-Drače	/	5,9	/	DM3-Brački kanal	/	/	<0,5
				Lč17-Bakar	1,33	121,8	11,5	DM4-Pašm. kanal	/	/	15,6
				Lč18-M.Lošinj	3,52	119,6	/				
				Lč19-Brestova	1,00	8,2	/				

Zagađenje ispitivanih lokacija međusobno je uspoređeno na temelju utvrđenih raspodjela butilkositrovih spojeva u sva tri segmenta morskog okoliša (morska voda, dagnje i sediment) pojedine lokacije (Slika 65).



Slika 65. Usporedba raspodjele koncentracija butilkositrovih spojeva u morskoj vodi, dagnjama i površinskom sedimentu na pojedinim lokacijama.

Iz grafičkog prikaza vidljivo je kako su u marinama Zadar (M12), Mandalina (M10), Split (M11) i Rogoznica (M5) te luci Zadar (L5) visoke koncentracije izmjerene u sva tri odjeljka morskog okoliša, što pokazuje da su te marine bile značajno zagađene butilkositrovim spojevima u trenutku uzorkovanja, ali i u dužem proteklom razdoblju. Spomenute marine time su procijenjene kao najzagađenije u ovom istraživanju. Unatoč tome što to nisu najveće marine, one se nalaze u najvećim gradovima na obali te su time i vrlo prometna središta nautičkog turizma. U marinama Punat (M2), Veruda (M4), Vodice (M13), Trogir (M14), Pula (M16) i Cres (M6) te luci Šibenik (L1) i brodogradilištu Uljanik (B2) izmjerene su prosječne koncentracije u vodi, dagnjama i sedimentu te se navedene lokacije mogu smatrati srednje zagađenim u usporedbi s ostalim lokacijama u ovom istraživanju. U manje zagađene marine spadaju Skradin (M18), Mali Lošinj (M19) te marina Kaštela (M7) kao najmanje zagađena marina. Manje značajno zagađenje marine Kaštela navode i Stagličić i sur. (2008) koji su ispitivali pojavu imposeksa u Kaštelanskom zaljevu te utvrdili da je, unatoč visokom stupnju razvijenog imposeksa u toj marini, ona ipak bila manje do srednje

zagađena lokacija unutar spomenutog zaljeva. U marinama Ičići (M15), Sukošan (M1) i Rovinj (M9) te lučici Stobreč (Lč5) izmjerene su prosječne do vrlo visoke koncentracije u vodenom stupcu i dagnjama, dok su koncentracije u sedimentima na tim lokacijama bile niske. Međutim, sedimenti sa spomenutih lokacija klasificirani su prema Shepardu (1954) kao siltozni pijesak i imaju visoki udio frakcije pijeska i mali sadržaj TOC-a (<1 %) te time i slabiju sposobnost akumulacije butilkositrovih spojeva, unatoč mogućim visokim koncentracijama u vodenom stupcu.

S obzirom da je pokazano kako je anorganski kositar u sedimentu uglavnom porijeklom iz butilkositrovih spojeva, nastojalo se procijeniti stupanj zagađenja obalnog područja ukupnim kositrom. Procjena se temeljila na računanju faktora obogaćenja (EF, eng. *enrichment factor*) prema jednadžbi 10. Računanjem EF vrijednosti određuje se povećanje normalizirane koncentracije kositra u ispitivanom uzorku u odnosu na normaliziranu koncentraciju u nezagađenom uzorku (referentnom). Kao element za normalizaciju korišten je Al, a vrijednost normalizirane koncentracije u nezagađenom referetnom uzorku ($(Sn_{ukupni}/Al_{ukupni})_{referentni}$) iznosila je $5x10^{-5}$. Na temelju izračunatih faktora obogaćenja lokacije su svrstane u odgovarajuću kategoriju zagađenja (Sutherland, 2000) (Tablica 31).

$$EF = \frac{(Sn_{ukupni} / Al_{ukupni})_{uzorak}}{(Sn_{ukupni} / Al_{ukupni})_{referentni}} \quad (10)$$

Tablica 31. Procjena zagađenja sedimenta ukupnim kositrom pomoću izračunatih faktora obogaćenja.

Ocjena zagađenja	EF	Broj lokacija
neznačajno	<2	4 %
srednje	2-5	16 %
značajno	5-20	55 %
vrlo jako	20-40	4 %
ekstremno	>40	21 %

Izračunati faktori obogaćenja (EF) pokazuju da tek 4 % lokacija nije zagađeno kositrom dok je na gotovo 80 % lokacija prisutno značajno do ekstremno zagađenje. Time je procjena zagađenja sedimenata obalnog područja ukupnim kositrom u skladu s procjenom zagađenja butilkositrovim spojevima, budući da su prema OSPAR-u (OSPAR, 2004) sedimenti sa 74 % lokacija procijenjeni vrlo zagađenim (kategorije C, D i E) (Tablica 30).

Na temelju iznesene rasprave možemo zaključiti da je većina ispitivanih lokacija, koje su smještene u obalnom području hrvatskog Jadrana i pod određenim su utjecajem morskog prometa, značajno zagađena TBT-om i antropogenim kositrom. Ukoliko usporedimo hrvatsku obalu s drugim obalnim područjima Jadrana (Tablica 4), možemo ustvrditi da je ona jednako

ili jače zagađena butilkositrovim spojevima od talijanskog i slovenskog obalnog područja u vremenskom periodu od 2002. do 2008. godine.

U nastojanju da se utvrdi dolazi li do smanjenja zagađenja butilkositrovim spojevima uslijed zabrane uporabe protuobraštajnih boja na bazi TBT-a, uzorci morske vode i dagnji prikupljani su u isto doba godine u vremenskom periodu od 2009. do 2013. godine na 24 (voda) odnosno 18 (dagnje) lokacija. Rezultati pokazuju da su se koncentracije BuT-a u morskoj vodi smanjile 2-3 puta u vremenskom intervalu od 2009. do 2010. godine na svim ispitivanim lokacijama (Slika 10). Smanjenje koncentracija u dagnjama u vremenskom periodu od 2009. do 2013. godine bilo je izraženije nego u vodi (3-3,5 puta), a primjećeno je u gotovo svim ispitivanim marinama i lukama (Slika 19). Na temelju tih rezultata možemo zaključiti da se zagađenje priobalnog morskog okoliša butilkositrovim spojevima smanjuje te da zabrana uporabe protuobraštajnih boja na bazi TBT-a polako pokazuje rezultate.

6.2. Ponašanje i stabilnost organokositrovih spojeva u sedimentu

U nastojanju da se objasni ponašanje i procijeni stabilnost organokositrovih spojeva u sedimentima, određivane su njihove vertikalne raspodjele u sedimentnim jezgrama te je istraživana kinetike njihove razgradnje primjenom izotopnih obilježivača.

Usporedbom vertikalnih profila koncentracija BuT-a primjetno je da u sedimentnim jezgrama s različitih lokacija oni ne prate isti trend s dubinom. U nekim sedimentnim jezgrama koncentracije BuT-a se smanjuju, dok se u drugima ne mijenjaju s dubinom (Slike 28-34). Slično je primjećeno i u drugim istraživanjima, a tumačeno je nejednakom uspješnošću razgradnje TBT-a, različitom kinetikom desorpcije sa sedimenata ili različitim unosom TBT-a s vremenom (Dowson i sur., 1993b; Sarradin i sur., 1995; Almeida i sur., 2004; Burton i sur., 2005). Neki autori čak navode da bi u jako zagađenim sedimentima TBT mogao imati biocidni učinak na mikrobiološku populaciju, što bi za posljedicu imalo njegovu sporiju razgradnju u tim sedimentima (Dowson i sur., 1993b; Filipkowska i sur., 2014). Međutim, Landmeyer i sur. (2004) dokazuju relativno uspješnu razgradnju pri iznimno visokim koncentracijama TBT-a u sedimentu. Značajne razlike u unosu TBT-a tijekom vremena u različitim marinama malo su vjerojatne, s obzirom da je većina marina koje su obuhvaćene ovim istraživanjem sagrađena prije 1980. godine. Dakle, možemo pretpostaviti da je najvjerojatnije objašnjenje uočenih različitih vertikalnih profila BuT-a nejednaka uspješnost njihove razgradnje u različitim sedimentima.

S ciljem potvrđivanja navedene pretpostavke, uspješnost razgradnje TBT-a u svakoj sedimentnoj jezgri procijenjena je na temelju udjela nerazgrađenog TBT-a (% TBT) i izračunatih BDI vrijednosti. Istraživani sedimenti su na osnovu utvrđenih vertikalnih profila podijeljeni u tri grupe. Prva grupa sedimenata uključuje sedimentne jezgre u kojima je primjećeno smanjivanje koncentracija TBT-a i ukupnih BuT-a, kao i udjela nerazgrađenog TBT-a s dubinom (M1-3, M2-2, M3-2, M4-2, M6-1, M6-2, M10-1*, M10-1**, M17-1, B2-3 i R20-1, Slike 28-30). Takve dubinske raspodjele upućuju da se u tim sedimentima odvija uspješna razgradnja TBT-a, a tome u prilog idu i izračunati BDI-ovi, s obzirom da se njihove vrijednosti povećavaju s dubinom jezgre. U drugu grupu svrstani su oni sedimenti u kojima se koncentracije BuT-a i TBT-a, kao i udio nerazgrađenog TBT-a, nisu smanjivali s dubinom (M4-3, M5-1, M7-1, M9-1, M12-1, M15-1, M16-1, B2-1, L1, L6, Lč5-1 i R6, Slike 31-33). U tim sedimentima pretpostavljena je slaba razgradnja TBT-a, što je dodatno potkrijepljeno i niskim BDI vrijednostima (<1,5) duž cijelog vertikalnog profila. Pretpostavci o sporoj razgradnji u prilog ide i zapažanje da su povišene koncentracije TBT-a u pojedinim slojevima jezgri ujedno praćene i povećanim udjelima nerazgrađenog TBT-a (M4-3:16-18 cm, M5-1: 6-8 cm, M12-1: 4-6 cm, M16-1: 16-18 cm, B2-1: 4-6 cm, L5: 8-10 cm, Lč5-1: 8-10 cm). Treću grupu sedimenata čine sedimentne jezgre uzorkovane u blizini prališta u marinama i u brodogradilištu (M1-1(D), M2-1(D), M11-3(D), B1, Slika 34). U tim sedimentnim jezgrama izmjerene su izrazito visoke koncentracije BuT-a, koje su i 2-3 reda veličine veće od prosječnih koncentracija u ostalim jezgrama, dok su vertikalne raspodjele koncentracija TBT-a i BuT-a jednake onima u prvoj grupi sedimenata. Koncentracije su najviše u gornjim dijelovima jezgre, a ispod 15 centimetara dubine primjetno je njihovo značajno smanjivanje (do 500 puta u odnosu na površinski sloj). Iz navedenog proizlazi da se u tim sedimentima odvija i do 10 puta efikasnija razgradnja nego u sedimentima iz prve grupe. Međutim, pretpostavka o uspješnoj razgradnji nije u skladu s vertikalnim raspodjelama udjela TBT-a, budući da postoji veliki dio nerazgrađenog TBT-a i u dubljim dijelovima jezgre, dok su izračunate BDI vrijednosti manje od 1 duž cijelog vertikalnog profila. Dakle, možemo zaključiti kako značajno smanjenje koncentracija TBT-a i ukupnih BuT-a u sedimentima treće grupe nije posljedica njihove uspješne razgradnje. S obzirom da su navedene jezgre uzorkovane u blizini prališta u marinama i u brodogradilištu, odnosno mjestima na kojima se odvijaju aktivnosti vezane uz odstranjivanje starih i nanošenja novih protuobraštajnih boja, pretpostavlja se da su iznimno visoke koncentracije BuT-a u tim sedimentima zapravo posljedica prisutnosti čestica protuobraštajnih boja, a TBT u tom obliku nije dostupan za mikrobiološku razgradnju. U protuobraštajnim bojama TBT se nalazi vezan unutar

polimernog nosača te je za očekivati da njegova razgradnja ovisi prvenstveno o brzini njegova otpuštanja iz matrice, a koja je iznimno mala u stacionarnim i neturbulentnim okolišima poput neporemećenog sedimenta. Pretpostavci o prisutnim česticama boje u ovim sedimentima u prilog idu i rezultati koji pokazuju da značajno povišenje koncentracije TBT-a u određenim slojevima jezgri nije popraćeno njegovim povećenim udjelom u istim slojevima (M1-1(D): 0-2 cm, M2-1(D): 2-6 cm, B1: 6-10 cm). Iznimku čini sedimentna jezgra M11-3(D) u kojoj je na dubini 8-10 cm određena povećana koncentracija TBT-a u odnosu na ostale slojeve jezgre, a koja je također praćena povećanim udjelom nerazgrađenog TBT-a. Ukoliko se uzme u obzir da su koncentracije u toj sedimentnoj jezgri i do 50 puta manje nego u ostalim jezgrama uzetim u blizini prališta, možemo pretpostaviti da su u tom sedimentu čestice boja ipak prisutne u manjoj količini.

Neovisno o utvrđenim raspodjelama TBT-a i ukupnih BuT-a s dubinom te različitim procijenjenim brzinama razgradnje TBT-a, raspodjela DBT-a duž cijelog vertikalnog profila svih ispitivanih sedimentnih jezgri je homogena, pri čemu njegov udio uvijek iznosi između 20 % i 30 %. Ti rezultati pokazuju da se DBT, kao međuprodukt u razgradnji, nikada ne akumulira u sedimentima. Jednaka dubinska raspodjela DBT-a primjetna je i u drugim istraživanjima, iako se u njima ne nailazi na moguća objašnjenja iste (Dowson i sur., 1993a; Sarradin i sur., 1995; Viglino i sur., 2004; Filipkowska i sur., 2011; Wetzel i sur., 2013).

Iz prethodne rasprave proizlazi da je uspješnost razgradnje TBT-a usporediva među sedimentima svrstanim u pojedinu grupu, pri čemu se grupe međusobno razlikuju s obzirom na procijenjene stabilnosti TBT-a. Nastojat će se objasniti imaju li sedimenti svrstani unutar pojedine grupe zajedničke karakteristike, te utvrditi utječu li one na stabilnost TBT-a u zagađenim sedimentima.

Ukupni kositar u sedimentnim jezgrama

Vertikalne raspodjele ukupnog kositra u svim sedimentnim jezgrama, s izuzetkom jezgre M4-3, jednake su vertikalnim raspodjelama butilkositrovih spojeva (Slika 36). U sedimentnim jezgrama uzetim u blizini prališta u marinama te u brodogradilištu B1, udio BuT-a u ukupnom kositru visok je duž cijelog profila (30-90 %), s izuzetkom dubljih slojeva u kojima su izmjerene niže koncentracije BuT-a (Slika 36abc). Time je potvrđeno da je u tim sedimentima TBT najvećim dijelom prisutan unutar čestica boje te je time onemogućena njegova razgradnja. U sedimentnoj jezgri M10-1* (koja pripada prvoj grupi sedimenata, Slika 36f) udio BuT-a u ukupnom kositru manji je od 5 % i smanjuje se duž profila potvrđujući time

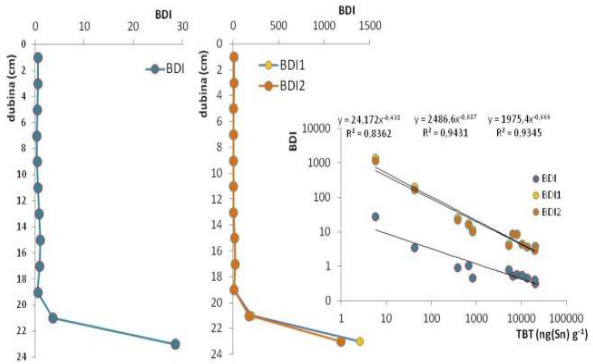
prijašnju pretpostavku o uspješnoj razgradnji TBT-a u tom sedimentu. Nasuprot tomu, u sedimentima M4-3 i M12-1 (koji pripadaju drugoj grupi, Slika 36de) udio BuT-a u ukupnom kositru je veći i iznosi između 5 % i 20 %, a njegov značajniji pad s dubinom nije primjetan. Time je dodatno podržana pretpostavka da se u tim sedimentima TBT razgrađuje sporije nego u sedimentima prve grupe.

U nastojanju da se dodatno istraži odnos između butilkositrovih spojeva i ukupnog kositra u sedimentima, uspoređivane su njihove dubinske raspodjele u jezgrama koristeći pristup koji predlažu Pougnet i sur. (2014). Autori su modificirali izračun za BDI na način da su u obzir uzeli isključivo antropogeni anorganski kositar, umanjivši vrijednost ukupnog kositra za koncentraciju kositra koja je prirodno prisutna u sedimentu (eng. *background*). Također, autori u svom modelu (BDI_2, prikazan jednadžbom 11) pretpostavljaju da cjelokupan unos antropogenog anorganskog kositra potječe iz protuobraštajnih boja. Vertikalni profili BDI_2 vrijednosti izračunatih prema jednadžbi 11 prikazani su Slikom 66, a istom slikom prikazana je i njihova usporedba s BDI vrijednostima izračunatim prema jednadžbi 9 (BDI=(MBT+DBT)/TBT) i jednadžbi 10 (BDI_1=($Sn_{anorg.}$+MBT+DBT)/TBT)). Za vrijednost koncentracije Sn koja je prirodno prisutna u sedimentu uzeta je najniža koncentracija izmjerena u referentnom nezagađenom uzorku (1,2 mg kg^{-1}).

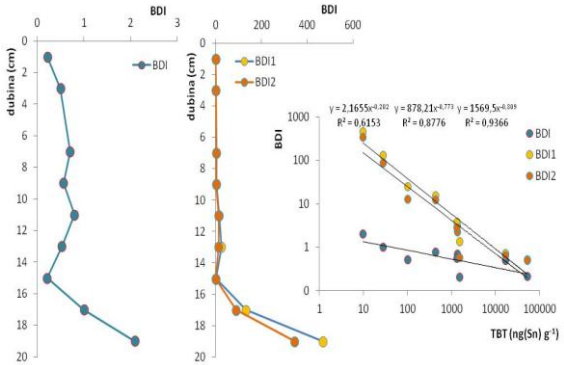
$$BDI_2 = \frac{(Sn_{ukupni} - Sn_{prirodni} - TBT)}{TBT} \qquad (11)$$

Iz grafičkog prikaza (Slika 66) vidljivo je kako su za svaku sedimentnu jezgru korelacije između BDI_1-a i BDI_2-a s TBT-om značajnije nego korelacije između BDI-a i TBT-a, kao i u slučaju površinskih sedimenata. Razlika između izračunatih vrijednosti za BDI_1 i BDI_2 nije velika s obzirom da je u tim zagađenim sedimentima udio prirodnog anorganskog kositra u količini ukupnog kositra malen. Međutim, sličnim vertikalnim profilima BDI_1-a i BDI_2-a (u kojem se pretpostavlja da cjelokupan anorganski Sn potječe iz TBT-a) dodatno je potvrđena postavljena hipoteza da je cjelokupan antropogeni anorganski kositar u ispitivanim sedimentima posljedica razgradnje TBT-a iz protuobraštajnih boja.

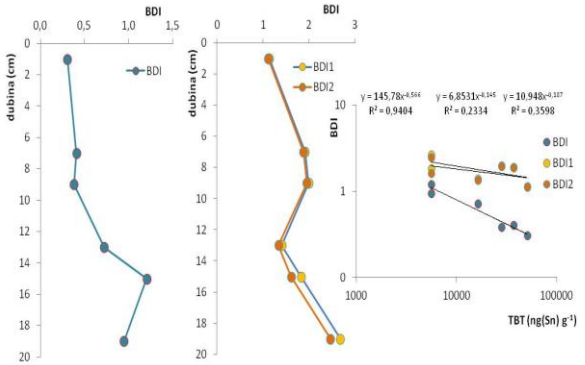
A) B1 (Mali Lošinj)



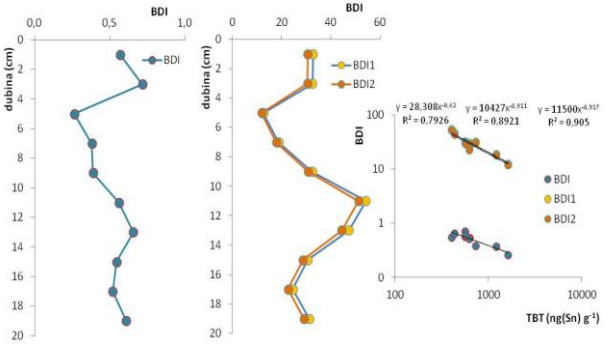
B) M1-1(D) (Sukošan)



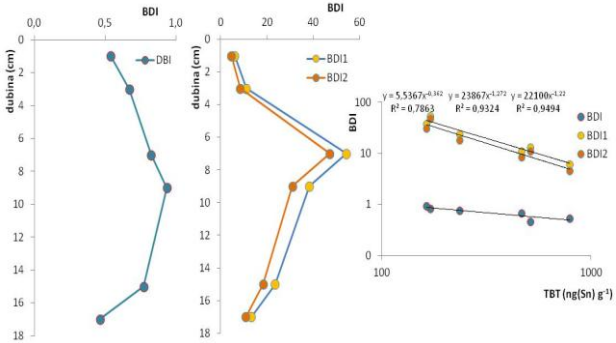
C) M2-1(D) (Punat)



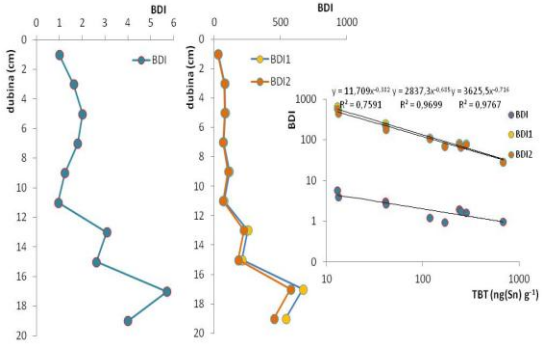
D) M12-1 (Zadar)



E) M4-3 (Veruda)



F) M10-1* (Mandalina)



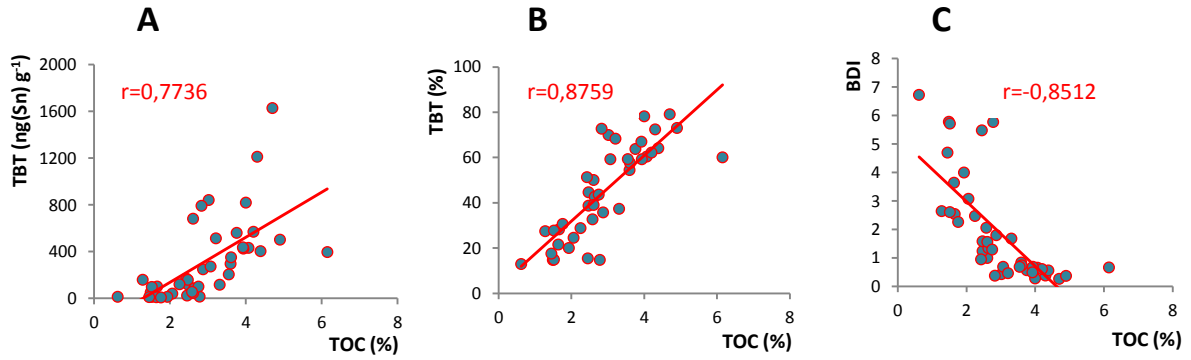
Slika 66. Vertikalni profili BDI (BDI=(MBT+DBT)/TBT), BDI_1 (BDI_1=($Sn_{anorg.}$+MBT+DBT)/TBT) i BDI_2 (BDI_2=(Sn_{ukupni}-$Sn_{prirodni}$-TBT)/TBT) u sedimentnim jezgrama i korelacija izračunatih BDI vrijednosti s koncetracijom TBT-a.

6.2.1. Utjecaj karakteristika sedimenata na raspodjelu i ponašanje butilkositrovih spojeva u sedimentima

Utjecaj organske tvari na akumulaciju TBT-a u sedimentu spominju mnogi autori (Berg i sur., 2001; Burton i sur., 2004), a u našem istraživanju ona je potvrđena statistički značajnom pozitivnom korelacijom između koncentracije TBT-a i TOC-a u površinskim sedimentima (Tablica 28). Međutim, odnos TOC-a i TBT-a u površinskim sedimentima ne daje informaciju o utjecaju organske tvari na razgradnju TBT-a s vremenom. U nastojanju da se istraži utjecaj karakteristika sedimenta na stabilnost butilkositrovih spojeva, granulometrijske značajke i sadržaj organske tvari određivane su u odabranim sedimentnim jezgrama koje su pokazivale karakteristično ponašanje pojedinih prethodno definiranih grupa.

Uspoređujući vertikalne raspodjele organske tvari (TOC) u sedimentnim jezgrama možemo zaključiti sljedeće: (i) sedimentne jezgre iz druge grupe imaju statisitički značajno veći udio ukupnog organskog ugljika (TOC) od preostalih dvaju grupa sedimenata (Kruskal-Wallis test, $p<0,05$); prosječna vrijednost TOC-a druge grupe sedimenata je 3,70 % i gotovo je dva puta veća nego u prvoj (1,94 %) i trećoj grupi sedimenata (1,87 %), (ii) vertikalne raspodjele TOC-a prate isti trend kao i vertikalne raspodjele koncentracija TBT-a i ukupnih BuT-a u sedimentima prve i druge grupe, dok u sedimentima uzetim u blizini prališta i u brodogradilištu (treća grupa) raspodjele TBT-a i TOC-a u pravilu nisu usporedive. Dakle, smanjivanje udjela TOC-a s dubinom primjetno je u sedimentnim jezgrama M6-1, M2-2, M10-1*, M10-1** i M17-1 (prva grupa), dok se u sedimentim jezgrama M12-1, L5, M16-1 i M4-3 (druga grupa) sadržaj ukupne organske tvari ne mijenja s dubinom. Navedeni rezultati upućuju na pretpostavku da organska tvar u sedimentu ima utjecaj, ne samo na količinu akumuliranog TBT-a, već i na njegovu stabilnost u sedimentnim jezgrama. Pretpostavka je dodatno podržana statistički značajnom korelacijom između koncentracije TBT-a i TOC-a (Spearman, $r=0,7736$, $p<0,05$, Slika 67a) u jezgrama iz prve i druge grupe. Također, postoji visoka i statistički značajna korelacija između udjela nerazgrađenog TBT-a (% TBT) i TOC-a (Spearman, $r=0,8759$, $p<0,05$, Slika 67b), kao i između BDI-a i TOC-a (Spearman, $r=-0,8512$, $p<0,05$, Slika 67c). Nadalje, uspoređujući vertikalne profile koncentracija i udjela TBT-a s vertikalnim profilom TOC-a u svakoj pojedinoj sedimentnoj jezgri iz prve grupe, osim istog trenda raspodjele, oni su međusobno i statistički značajno korelirani (M2-2, M10-1*, M10-1**, M17-1, M16-1; Spearman, $p<0,05$). S druge strane, različite dubinske raspodjele koncentracija BuT-a i TOC-a u sedimentima treće grupe pokazuju da u ovim sedimentima raspodjela TBT-a ne ovisi o sadržaju organske tvari, što je u skladu s tvrdnjom o prisutnosti TBT-a unutar čestica boja. Brzina razgradnje TBT-a u tim sedimentima ovisi prije svega o

njegovom otpuštanju iz polimernog nosača, dok su drugi čimbenici, poput sadržaja organske tvari, od sekundarnog značaja.



Slika 67. Korelacija masenog udjela TOC-a i koncentracije TBT-a (**A**), udjela TBT-a (**B**) i BDI-a (**C**) u sedimentnim jezgrama prve i druge grupe.

Pretpostavka o različitim stabilnostima TBT-a u sedimentima prve i druge grupe dodatno je potvrđena izračunatim korelacijama između koncentracija TBT-a i njegovih razgradnih produkata u svakoj pojedinoj jezgri. Naime, u sedimentnim jezgrama iz prve grupe sedimenata (M6-1, M2-2, M10-1, M10a-1, M17-1) postoji statistički značajna korelacija između TBT-a, DBT-a i MBT-a (Spearman, $p<0,05$, Tablica 32), što potvrđuje da se u tim sedimentima odvija uspješna, kontinuirana i neometana razgradnja TBT-a. Nasuprot tome, korelacija između TBT-a i njegovih razgradnih produkata nije dobivena niti u jednoj od sedimentnih jezgri iz druge grupe (M12-1, L5, M16-1, M4-3), što ide u prilog tvrdnji o ometanoj i sporoj razgradnji TBT-a u tim sedimentima (Tablica 32). Manje hidrofobni i mobilniji produkti razgradnje, MBT i DBT, prelaze u druge dijelove jezgre, što za posljedicu ima izostanak korelacije s TBT-om.

Tablica 32. Koeficijenti korelacija koncentracije TBT-a i njegovih razgradnih produkata u sedimentnim jezgrama (Spearman, $p<0,05$).

	TBT vs. DBT	DBT vs. MBT	TBT vs. MBT
M2-2	0,8380	0,8790	0,9152
M6-1	0,7000	0,8333	0,5667
M10-1*	0,9394	0,8788	0,8424
M10-1**	0,8095	0,8095	0,6190
M17-1	0,9667	0,9833	0,9833
M4-3	0,6396	-0,0330	-0,1604
M12-1	0,4182	-0,0909	0,5030
M16-1	0,5758	0,8303	0,4545
L5	0,5297	0,3890	-0,0593

Utjecaj organske tvari na uspješnost razgradnje i stabilnost TBT-a u sedimentima može se objasniti na dva načina. Prvi se odnosi na činjenicu da količina organske tvari utječe na redoks uvjete u sedimentu s obzirom da se prilikom njene razgradnje procesom mikrobne respiracije troši kisik. U sedimentima s velikim unosom organske tvari dolazi do brze potrošnje kisika što dovodi do stvaranja anoksičnih uvjeta već u površinskim sedimentima. Nedostatak kisika uzrokuje promjenu mikrobiološke populacije, odnosno prevladavanje anaerobnih mikroorganizma koji nisu u mogućnosti metabolizirati širok raspon supstrata, posebice složene organske molekule na koje može biti vezan TBT (Burdige, 2006a). Unatoč tome što je pokazano kako bakterije mogu razgrađivati TBT i u anoksičnim, posebice nitrat-reducirajućim uvjetima (Bridou i sur., 2014), poznato je da je razgradnja TBT-a značajno sporija u dubljim anoksičnim nego u površinskim sedimentima u prisutnosti kisika (Hamer i Karius, 2005; German Rodriguez i sur., 2010; Filipkowska i sur., 2014). Drugi mehanizam odnosi se na pretpostavku da organska tvar određuje količinu TBT-a prisutnog u pornoj vodi. Smatra se, a potvrđeno je i rezultatima ovog istraživanja, da je organska tvar vrlo važan parametar koji određuje adsorpciju TBT-a na čestice sedimenta (Berg i sur., 2001; Burton i sur., 2004; Hoch i Schweisig, 2004). Utječući na adsorpciju, organska tvar određuje raspodjelu TBT-a između sedimenta i porne vode, a smatra se da su jedino oni spojevi koji su prisutni u pornoj vodi biodostupni mikroorganizmima i time podložni mikrobiološkoj razgradnji (Burdige i sur., 2006b). Također, kada se nalazi u pornoj vodi, TBT može difuzijom prijeći u gornje slojeve sedimenta u kojima je njegova razgradnja znatno brža uslijed oksičnih uvjeta.

Granulometrijske značajke sedimenata pokazuju da u svakoj sedimentnoj jezgri prevladavaju čestice veličina silta, dok je veličinska frakcija glina najmanje zastupljena frakcija u većini jezgri. Promatrajući vertikalne raspodjele veličine čestica primjetno je kako se one ne mijenjaju znatno s dubinom te ne prate trendove jednake onima za promjenu koncentracije TBT-a i TOC-a. Prema Shepardovom klasifikacijskom modelu (Shepard, 1954; Slika 42) poduzorci svih sedimentnih jezgri, uz iznimku svega nekoliko poduzoraka, klasificirani su kao pjeskoviti i glinoviti silt, pri čemu je primjetno odijeljivanje poduzoraka sedimentnih jezgri prve i druge grupe s obzirom na udio čestica veličine glina. Naime, sedimenti prve grupe imaju statistički značajno veći udio frakcije glina (13,8 %) od dvaju preostalih grupa sedimenata (8,7 % i 9,9 %) (Kruskal-Wallis test, $p<0,05$). S obzirom da sedimenti prve grupe sadrže manje organske tvari, postoji slaba ali statistička značajna negativna korelacija između sadržaja TOC-a i udjela frakcije glina (Spearman, r=-0,3273,

$p<0,05$). Navedena korelacija pokazuje da sedimenti s manjim udjelom fine frakcije sadrže više organske tvari, što je suprotno očekivanom s obzirom da se organska tvar većinom veže na finu frakciju sedimenta (Mayer, 1994a; de Oliveira i sur., 2010; German Rodriguez i sur., 2010). Ovaj rezultat je najvjerojatnije posljedica različitog unosa organske tvari (i antropogenog i prirodnog porijekla) na različitim lokacijama. Također, postoje metodološka ograničenja mjerenja udjela najfinije frakcije korištenom metodom, jer pri većim koncentracijama organske tvari dolazi do agregiranja čestica sedimenta, što za posljedicu ima prividno smanjenje udjela fine frakcije. Dakle, na temelju rezultata ovog istraživanja ne možemo utvrditi utječe li veličina čestica sedimenta na raspodjelu i stabilnost TBT-a u ispitivanim sedimentnim jezgrama.

6.2.2. Određivanje mehanizma i kinetike razgradnje u sedimentu i pornoj vodi

Mehanizam i kinetika razgradnje organokositrovih spojeva u sedimentu istraživana je eksperimentalnom metodom koja se temelji na primjeni spojeva obogaćenih različitim izotopima kositra. Primijenjena metoda omogućuje pouzdano određivanje kinetike razgradnje svakog pojedinog koraka u cjelokupnom procesu razgradnje. S ciljem dokazivanja postavljene hipoteze kako se razgradnja organokositrovih spojeva uspješno odvija u pornoj vodi, njihova razgradnja praćena je u oksičnim i anoksičnim sedimentima i pornim vodama. Ovim radom dobiveni su prvi eksperimentalni podaci o razgradnji organokositrovih spojeva u pornoj vodi te o mehanizmu razgradnje fenilkositrovih spojeva u sedimentima.

U inkubiranim uzorcima sedimenta nije zamijećena razgradnja dodanih obilježivača ^{117}TBT-a, ^{118}DBT-a i ^{116}TPhT-a za vrijeme trajanja eksperimenta, niti u oksičnim niti u anoksičnim uvjetima (Slika 47). Vrijeme inkubacije od tri dana vjerojatno je bilo prekratko kako bi se primjenjenom eksperimentalnom metodom mogla uočiti, u pravilu spora, razgradnja u sedimentu. Međutim, prilikom odabira vremenskog perioda trajanja inkubacije nastojala se izbjeći mogućnost smanjenja mikrobiološke aktivnosti uslijed narušavanja prirodnih uvjeta (potrošnje kisika i/ili nestanak supstrata). Potrebno je napomenuti kako je iskorištenje dodanog izotopnog obilježivača ^{117}TBT bilo niže u 3 od 4 kontrolna uzorka (t=0) u usporedbi s uzorcima čija je inkubacija trajala tri dana (t=72 h). S obzirom da su kontrolni uzorci zamrznuti odmah nakon dodavanja otopine obilježivača, postoji vjerojatnost da nije postignuto ravnotežno stanje u procesu adsorpcije ^{117}TBT-a na sediment, a što je za posljedicu moglo imati gubitak neadsorbiranog ^{117}TBT-a.

Razgradnja ^{117}TBT-a uočena je u obje inkubirane porne vode (M10 i M17) u oksičnim uvjetima. U pornoj vodi M17 primjetno je nastajanje sva tri degradacijska produkta (^{117}DBT, ^{117}MBT i ^{117}Sn), dok se u pornoj vodi M10 povećala koncentracija jedino ^{117}MBT-a (Slika 49a). Razgradnja ^{117}TBT-a u anoksičnim uvjetima nije uočena niti u jednoj pornoj vodi, što je u skladu s dosadašnjim saznanjima da se TBT mnogo uspješnije razgrađuje u prisutnosti kisika (Filipkowska i sur., 2014).

Razgradnja ^{118}DBT-a uočena je u obje porne vode (M10 i M17), u oksičnim i anoksičnim uvjetima, pri čemu je sporija (3 puta) u uvjetima bez kisika (Slika 49b). U obje oksične porne vode razgradnja ^{118}DBT-a praćena je nastajanjem oba razgradna produkta (^{118}MBT i ^{118}Sn). Međutim, u anoksičnim pornim vodama smanjenje koncentracije dodanog ^{118}DBT-a popraćeno je uglavnom povećanjem koncentracije krajnjeg produkta razgradnje (^{118}Sn). Nastajanje ^{118}MBT-a kao razgradnog produkta primjetno je jedino nakog prvog dana u anoksičnoj pornoj vodi M10, dok je već u trećem danu uočena njegova razgradnja do anorganskog ^{118}Sn. Ti rezultati upućuju da se MBT u anoksičnim uvjetima razgrađuje do anorganskog Sn gotovo trenutno, odmah nakon formiranja. Navedeno dakle upućuje na pretpostavku da je razgradnja MBT-a u anoksičnim uvjetima brža od njegove razgradnje u oksičnim uvjetima, pri čemu je također brža od razgradnje DBT-a na MBT. Također, postoji mogućnost direktne razgradnje dijela DBT-a na anorganski Sn u anoksičnim uvjetima.

Pretpostavka o uspješnoj razgradnji MBT-a u anoksičnim uvjetima u skladu je s određenim raspodjelama MBT-a u sedimentnim jezgrama. Naime, niti u jednoj sedimentnoj jezgri, uključujući i one u kojima je utvrđena uspješna razgradnja TBT-a, nije primjećeno akumuliranje MBT-a u dubljim dijelovima. Uz spomenutu desorpciju sa sedimenta, izostanak akumulacije MBT-a u dubljim anoksičnim sedimentima rezultat je i njegove uspješne razgradnje na anorganski Sn. S obzirom da je u površinskim morskim vodama na mnogim lokacijama MBT prevladavajući butilni spoj, možemo pretpostaviti kako se mehanizam razgradnje DBT-a i MBT-a razlikuje u oksičnoj površinskoj morskoj vodi i anoksičnoj pornoj vodi u sedimentu. Pretpostavka o različitim mehanizmima razgradnje DBT-a i MBT-a u oksičnim i anoksičnim uvjetima podržana je i rezultatima istraživanja Bridou i sur. (2014) te Yonezawa i sur. (1994) koji su proučavali razgradnju TBT-a u anoksičnim uvjetima te zaključili da prilikom njegove potpune razgradnje do anorganskog Sn nije primjetno formiranje MBT kao razgradnog produkta. Ne smije se zanemariti niti mogućnost abitočke razgradnje DBT-a, s obzirom da Peeters i sur. (2014) navode njezin veliki značaj u procjednim vodama inkubiranim u mraku.

Razgradnja organokositrovih spojeva prati kinetiku prvog reda koja je opisana jednadžbom 12. Iz navedene jednadžbe su, na osnovu promjena koncentracija izotopno obilježenih spojeva tijekom tri dana inkubacije, izračunate konstante brzina razgradnji i formiranja pojedinih spojeva u pornoj vodi. Izračunate konstante prikazane su u Tablici 33.

$$c_t = c_0 \times e^{k \times t} \qquad (12)$$

$C_{0,t}$ = koncentracija spoja na početku inkubacije i nakon vremena t
k = konstanta brzine razgradnje odnosno formiranja spoja
t = 0h, 24 h, 72 h

Iz izračunatih konstanti brzina reakcija možemo zaključiti da je razgradnja DBT-a u pornoj vodi u oksičnim uvjetima 3,3 puta brža nego razgradnja TBT-a. Iz toga proizlazi da se DBT neće akumulirati u sedimentima kao međuprodukt razgradnje u oksičnim uvjetima, što je u skladu s raspodjelama DBT-a određenim u površinskim sedimentima. Naime, u površinskim sedimentima koncentracija DBT-a uvijek je manja od koncentracije ostalih butilnih spojeva, a njegov udio rijetko prelazi 25 %.

Tablica 33. Konstante brzina razgradnje i formiranja butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva obogaćenih specifičnim izotopima kositra u pornoj vodi.

	oksični uvjeti		anoksični uvjeti	
	M17 (dan^{-1})	M10 (dan^{-1})	M17 (dan^{-1})	M10 (dan^{-1})
^{117}TBT razgradnja	0,076	*	-	-
^{117}DBT formiranje	1,096	#	-	-
^{117}MBT formiranje	0,426	-	-	-
^{117}Sn formiranje	1,374	#	-	-
^{118}DBT razgradnja	0,248	0,239	0,072	0,083
^{118}MBT formiranje	0,449	#	-	#/**
^{118}Sn formiranje	1,182	1,298	0,525	0,476
^{116}TPhT razgradnja	-	*	-	-
^{116}DPhT razgradnja	0,101	#	-	-
^{116}MPhT razgradnja	0,194	#	*	-
^{116}Sn formiranje	0,482	#	#	-

(-) razgradnja/formiranje spoja nije uočeno;
(*) razgradnja je uočena samo nakon 24 h; (**) razgradnja je uočena samo nakon 72 h;
(#) formiranje spoja je uočeno samo nakon 24 h.

Uspoređujući izračunate konstante brzina razgradnje ^{117}DBT-a, možemo zaključiti da se DBT 3 puta brže razgrađuje u oksičnim nego u anoksičnim uvjetima. Također, brzine njegove razgradnje u istim uvjetima (oksičnim odnosno anoksičnim) jednake su u obje porne vode, što navodi na pretpostavku da se DBT u različitim sedimentima razgrađuje usporedivim brzinama. Taj rezultat objašnjava homogene dubinske raspodjele DBT-a određene na svim lokacijama, s obzirom da udio DBT-a duž profila svih jezgri iznosi između 20 % i 30 %.

Razgradnja ^{116}TPhT-a nije primjetna niti u oksičnim niti u anoksičnim uvjetima nakon tri dana inkubacije obaju pornih voda (Slika 49c). Međutim, prilikom inkubacije porne vode M17 u oksičnim uvjetima primjetna je razgradnja ^{116}DPhT-a i ^{116}MPhT-a, pri čemu je razgradnja ^{116}MPhT-a bila dva puta brža od razgradnje ^{116}DPhT-a. Razgradnja ^{116}DPhT-a i ^{116}MPhT-a u anoksičnim uvjetima nije primjećena, iz čega proizlazi da se fenilkositrovi spojevi, jednako kao butilkositrovi spojevi, brže razgrađuju u prisutnosti kisika. S obzirom da je razgradnja ^{117}TBT-a uočena u obje inkubirane porne vode (M10 i M17) u oksičnim uvjetima, možemo pretpostaviti da je razgradnja TPhT-a sporija od razgradnje TBT-a, dok je razgradnja ^{118}DBT-a u oksičnim uvjetima 10 puta brža od razgradnje ^{116}DPhT-a. Navedeni rezultati u skladu su s drugim istraživanjima u kojima se pretpostavlja sporija mikrobiološka razgradnja PhT-a od razgradnje BuT-a (Yi i sur., 2012). Tome dodatno u prilog idu i izračunate konstante formiranja anorganskog kositra kao krajnjeg produkta razgradnje koje pokazuju da je razgradnja ^{116}DPhT-a do ^{116}Sn 3 puta sporija od razgradnje ^{118}DBT-a do anorganskog ^{118}Sn. Uspoređujući mehanizam razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva u pornoj vodi možemo zaključiti da je u oba procesa prvi korak u njihovoj potpunoj razgradnji ujedno i limitirajući korak s obzirom da je najsporija razgradnja trisupstituitranih spojeva.

Većina autora navodi da se TBT razgrađuje postupnim gubitkom po jedne butilne skupine (Sarradin i sur., 1995; Burton i sur., 2005), dok neki autori smatraju da je moguća direktna razgradnja TBT-a u MBT (Adelman i sur. 1990; Dowson i sur., 1996; Seligman i sur., 1996). S obzirom da je konstanta brzine formiranja ^{117}MBT-a (koji potječe iz ^{117}TBT-a) jednaka konstanti brzine formiranja ^{118}MBT-a (koji potječe iz ^{118}DBT-a), rezultati našeg istraživanja jasno pokazuju da MBT ne nastaje direktnom razgradnjom TBT-a, već je rezultat postupne razgradnje, s DBT-om kao međuproduktom u razgradnji. Također, jednake konstante formiranja ^{117}Sn (koji potječe iz ^{117}TBT-a) i ^{118}Sn (koji potječe iz ^{118}DBT-a) pokazuju da anorganski Sn nastaje razgradnjom DBT-a, a ne direktnom razgradnjom TBT-a na anorganski Sn.

Na temelju izračunatih konstanti brzina razgradnje ^{117}TBT-a i ^{118}DBT-a u pornoj vodi izračunata su vremena njihovih poluživota ($t_{1/2}$). Vrijeme poluživota definirano je kao vrijeme koje je potrebno da se koncentracije nekog spoja smanji za 50 %, a za njegov izračun također se koristi jednadžba 12, čijom trasnformacijom dobijemo matematički oblik prikazan jednadžbom 13.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{ln2}{k} \qquad \text{k = konstanta brzine reakcije (dan}^{-1}\text{)} \qquad (13)$$

Izračunata vremena poluživota ($t_{1/2}$) TBT-a i DBT-a u pornoj vodi u oksičnim uvjetima iznose 9,2 dana odnosno 2,85±0,07 dana, dok za DBT u anoksičnoj pornoj vodi iznosi 9,1±0,9 dana. S obzirom da se brzina razgradnje TBT-a u sedimentu obično opisuje vremenima poluživota između 1 i 10 godina (Sarradin i sur., 1995; Omae, 2003; Almeida i sur., 2004) rezultati ovog istraživanja pokazuju da se TBT, nakon što desorbira sa sedimenta u pornu vodu, u njoj razgrađuje relativno brzo. Time je snažno podržana postavljena hipoteza da se razgradnja TBT-a u sedimentima odvija prije svega u pornoj vodi, dok je kritičan korak u cjelokupnom procesu razgradnje njegova desorpcija sa sedimenta. Nadalje, izračunato vrijeme poluživota ($t_{1/2}$) TBT-a u oksičnoj pornoj vodi je jednako ili veće od onih vrijednosti $t_{1/2}$ koje se najčešće spominju u literaturi za razgradnju TBT-a u površinskim vodama, a koje obično iznose između nekoliko dana i nekoliko tjedana (Tessier i sur., 2007; Rodriguez-Gonzalez i sur., 2013; Filipkowska i sur., 2014). Rodriguez-Gonzalez i sur. (2013) istraživali su mehanizam i kinetiku razgradnje TBT-a u površinskoj morskoj vodi istom eksperimentalnom metodom koje je primijenjena i u ovom istraživanju. Uspoređujući rezultate istraživanja primjetno je da su brzine razgradnje TBT-a u površinskoj morskoj vodi i pornoj vodi usporedive. Međutim, brzina razgradnje DBT-a je i do 5 puta veća u pornoj vodi nego u površinskoj morskoj vodi.

U nastojanju da se upotpune saznanja o ponašanju butilkositrovih spojeva u sedimentima, određivane su njihove raspodjele u pornoj vodi izoliranoj iz sedimentne jezgre M17 (koja pripada prvoj grupi sedimenata) i sedimentne jezgre L5 (koja pripada drugoj grupi sedimenata). Na temelju utvrđenih raspodjela koncentracija BuT-a u obje porne vode možemo zaključiti da su one usporedive s onima u vodenom stupcu, kao i s koncentracijama koje se navode u nekolicini drugih istraživanja (Berg i sur., 2001; Viglino i sur., 2004). Iz vertikalnih profila koncentracija vidljivo je sljedeće: (i) raspodjela koncentracija TBT-a u pornoj vodi prati isti trend s dubinom kao raspodjela koncentracija TBT-a u sedimentu; (ii) koncentracije

TBT-a niže su u površinskim pornim vodama obje sedimentne jezgre što ide u prilog rezultatima o uspješnijoj razgradnji TBT-a u prisutnosti kisika; (iii) povećanje koncentracije DBT-a duž vertikalnih profila nije primjetno niti u jednoj pornoj vodi, pri čemu njegov udio nikada ne prelazi 30 %, što je u skladu s vertikalnim raspodjelama DBT-a u sedimentu; (iv) koncentracije BuT-a su usporedive u obje porne vode unatoč tome što su koncentracije u sedimentu veće (do 25 puta) u sedimentnoj jezgri L5, iz čega proizlazi da koncentracija BuT-a u pornoj vodi ne ovisi o njihovoj koncentraciji u sedimentu.

Također, izračunati su koeficijenti raspodjele (K_d, L kg^{-1}) butilkositrovih spojeva između sedimenta i porne vode (Tablica 34). Njima je opisana jačina adsorpcije pojedinog spoja na sediment.

Tablica 34. Koeficijenti raspodjele (K_d/L kg^{-1}) butilkositrovih spojeva između sedimenta i porne vode.

	dubina (cm)	TOC (%)	log Kd		
			TBT	DBT	MBT
M17	0 - 3	2,91	4,63	4,52	4,55
	3 - 6	2,45	4,33	4,67	4,85
	6 - 9	2,19	4,08	4,71	4,59
	9 - 12	1,64	4,05	4,56	3,30
	12 - 15	1,71	/	4,34	/
L5	0 - 4	3,51	5,09	4,64	4,21
	4 - 8	3,62	5,05	4,81	4,44
	8 - 12	4,01	5,01	4,68	4,62
	12 - 16	3,92	5,07	4,78	4,45

Izračunate K_d vrijednosti (log Kd) kreću se između 4,05 i 5,09 za TBT, od 4,52 do 4,81 za DBT, a najmanje vrijednosti određene su za MBT i iznose između 3,30 i 4,85. Izračunati koeficijenti jednaki su ili veći od onih koje se navode u literaturi (Berg i sur., 2001; Burton i sur., 2004; Viglino i sur., 2004). Za sedimente s većim udjelom TOC-a su izračunate veće K_d vrijednosti što je u skladu s tvrdnjama da organska tvar ima veliki utjecaj na adsorpciju BuT-a. Nadalje, K_d koeficijenti za TBT veći su za sediment L5 što ukazuje na jaču adsorpciju TBT-a u toj sedimentnoj jezgri. U istoj sedimentnoj jezgri također je određen veći udio TOC-a, kao i manje uspješna razgradnja TBT-a. Navedeno dodatno potvrđuje postavljenu hipotezu da je razgradnja TBT-a sporija u sedimentima s većim udjelom organske tvari, uslijed jače adsorpcije TBT-a.

Na temelju rezultata dobivenih ovim istraživanjem – utvrđenih dubinskih raspodjela organkositrovih spojeva te određenih karakteristika sedimenta, kao i rezultata dobivenih ispitivanjem kinetike razgradnje – možemo zaključiti da je kritičan korak u razgradnji butilkositrovih spojeva u sedimentu njihova desorpcija u pornu vodu, u kojoj se zatim uspješno odvija razgradnja. Pritom važnu ulogu imaju karakteristike sedimenta (sadržaj organske tvari i tip sedimenta) koje određuju jačinu vezanja na sediment. Dakle, za očekivati je da će u onim okolišima u kojima je pojačan unos organske tvari u sediment npr. putem otpadnih voda, TBT biti stabilniji i sporije se razgrađivati, što će za posljedicu imati dugoročno zagađenje tih sedimenata. Nasuprot tome, za očekivati je da će, neovisno o količini unosa butilkositrovih spojeva, na onim lokacijama gdje sedimenti sadrže velik udio frakcije pijeska uz malo organske tvari, zagađenje butilkositrovim spojevima biti kratkoročnije zbog uspješnije razgradnje TBT-a u anorganski kositar.

6.2.3. Biometilacija kositra u sedimentu i pornoj vodi

Tijekom inkubacije uzoraka sedimenata i porne vode, osim transformacije organokositrovih spojeva obogaćenh specifičnim izotopima kositra, također je uočeno nastajanje metilkositrovih spojeva procesom metilacije, koja je bila znatno uspješnija u pornoj vodi nego u sedimentu. U pornim vodama primjećeno je nastajanje MMT-a i DMT-a u oksičnim i u anoksičnim uvjetima, dok nastajanje TMT-a nije primjetno niti u jednom inkubiranom uzorku (Slika 50). Rezultati potvrđuju literaturne navode da se metilacija uspješno odvija u oksičnim i u anoksičnim uvjetima, pri čemu se uspješnost metilacije spoja smanjuje s povećanjem broja prisutnih metilnih grupa (Tessier i sur., 2007; Thayer, 2002). Također, navedeni rezultati su u skladu s utvrđenim raspodjelama metilnih spojeva u površinskim morskim vodama (Slika 11), budući da TMT nije nađen niti na jednoj lokaciji, što potvrđuju i druga istraživanja (Malinowskiy i sur., 2009; Zhai i sur., 2009; Dirkx i sur., 1993). Na temelju izmjerenih koncentracija, a prema jednadžbi 12, izračunate su konstante brzina metilacije (Tablici 35). Iz izračunatih konstanti vidljivo je da je metilacija anorganskog kositra 5-15 puta brža od metilacije MMT-a u DMT. Također, izračunate konstante pokazuju da je metilacija anorganskog kositra 3 puta brža, a metilacija MMT-a u DMT 8 puta brža u oksičnim nego u anoksičnim uvjetima.

Uspoređujući procese metilacije kositra i razgradnje butilkositrovih spojeva na temelju izračunatih konstanti brzina, možemo primijetiti da je metilacija efikasniji proces od

razgradnje BuT-a i u oksičnim i u anoksičnim uvjetima. Metilacija anorganskog kositra u oksičnoj pornoj vodi 35 puta je brža nego razgradnja TBT-a, dok je u anoksičnoj pornoj vodi ona 15 puta brža od razgradnje DBT-a. U inkubiranim sedimentima primjetna je jedino metilacija anorganskog kositra do MMT-a u oksičnim uvjetima, pri čemu je taj proces 20-25 puta sporiji nego u pornoj vodi.

Tablica 35. Konstante brzina metilacije kositra i metilkositrovih spojeva u pornoj vodi i sedimentu.

		PORNA VODA			SEDIMENT		
		MMT (dan^{-1})	DMT (dan^{-1})	TMT (dan^{-1})	MMT (dan^{-1})	DMT (dan^{-1})	TMT (dan^{-1})
M17	oksični uvjeti	1,369	0,244	/	0,071	/	/
	anoksični uvjeti	/	/	/	/	/	/
M10	oksični uvjeti	2,686	0,191	/	0,100	/	/
	anoksični uvjeti	1,134	0,023	/	/	/	/

Na temelju ovih rezultata možemo zaključiti da se proces metilacije uspješno provodi u sedimentima, pri čemu se on većinom odvija u pornoj vodi. Unatoč tome, metili se rijetko nalaze u sedimentu i gotovo uvijek su prisutni u niskim koncentracijama, a u našem istraživanju nađeni su u sedimentima na samo dvije lokacije. To navodi na pretpostavku da metilni spojevi, zbog njihove topljivosti u vodenoj fazi i niskog afiniteta za adsorpciju na partikulatnu tvar, brzo prelaze u vodeni stupac. U prilog tome idu i raspodjele njihovih koncentracija u površinskoj morskoj vodi budući da su MMT i DMT određeni u morskoj vodi na većini ispitivanih lokacija.

7. Zaključci

7. ZAKLJUČCI

1. Rezultati ovog rada pokazuju da je morski okoliš istočnog Jadrana najzagađeniji butilkositrovim spojevima, koji čine oko 80 % svih određenih organokositrovih spojeva, a što je posljedica njihova direktnog unosa putem protuobraštajnih boja. Izmjerene koncentracije butilkositrovih spojeva u morskoj vodi kretale su se od <0,11 do 70,1 ng(Sn) L^{-1}, u dagnjama od <0,4 do 1824 ng(Sn) g^{-1}, a u sedimentu od <0,4 do 2060 ng(Sn) g^{-1}, odnosno do iznimno visokih 183976 ng(Sn) g^{-1} koliko je izmjereno u sedimentu koji je prikupljen ispod prališta u marini. Raspodjele butilkositrovih spojeva određene u morskoj vodi, dagnjama *Mytilus galloprovincialis* i sedimentu pokazuju kako se protuobraštajne boje na bazi TBT-a još uvijek koriste u Hrvatskoj unatoč zabrani njihove uporabe u 2006. godini.

2. Zagađenje pojedinog područja butilkositrovim spojevima ovisi prvenstveno o njegovoj izloženosti morskom prometu, koji je posebno izražen tijekom ljetne turističke sezone. Najzagađenijim okolišima pokazale su se marine (luke nautičkog turizma) i lokalne lučice, dok su javne gradske luke zagađene u donekle manjoj mjeri. Rezultati istraživanja također pokazuju kako je zagađenje, iako značajno manje, prisutno i na onim obalnim područjima koja su tek povremeno izložena morskom prometu i na kojima nema zadržavanja i sidrenja brodova. Nadalje, pokazano je kako stupanj zagađenja pojedine marine butilkositrovim spojevima ne ovisi o njezinoj veličini s obzirom na broj vezova, površinu akvatorija ili volumen vodene mase, kao niti o tipu marine s obzirom na položaj njezina akvatorija prema kopnu (otvorena, poluuvučena, uvučena, potpuno uvučena).

3. Odnos raspodjele ukupnog kositra i butilkositrovih spojeva u sedimentu pokazuje da je zagađenje morskog okoliša kositrom u najvećoj mjeri posljedica unosa tributilkositra (TBT) putem protuobraštajnih boja, čijom se potpunom razgradnjom povećava koncentracija antropogenog anorganskog kositra u okolišu.

4. Na temelju postojećih kriterija (legislativa RH za vodu, OSPAR kriteriji za vodu, dagnje i sediment te faktori obogaćenja za ukupni kositar u sedimentu), ispitivane lokacije smještene na hrvatskoj obali Jadranskog mora ocijenjene su kao područja koja su zagađena butilkositrovim spojevima i antropogenim kositrom. Iznimku čine ona područja koja su u

vrlo maloj mjeri izložena morskom prometu. U 80 % uzoraka morske vode izmjerena koncentracija tributilkositra (TBT) bila je veća od maksimalno dozvoljene koncentracije određene hrvatskim zakonom (0,62 ng(Sn) L^{-1}, NN 73/2013), dok se na 61 % lokacija može očekivati najveći stupanj razvoja imposeksa u gastropodama. Ocjena stupnja zagađenja okoliša prema OSPAR-ovim kriterijima temeljena na koncentracijama TBT-a izmjerenim u morskoj vodi i dagnjama je slična, što ukazuje da su koncentracije u dagnjama jednako pouzdan pokazatelj sadašnjeg stupnja zagađenja kao i koncentracije u vodi. To je posebno važno za praćenje stanja zagađenja okoliša, budući da su koncentracije TBT-a u vodi često vrlo niske (<5 ng(Sn) L^{-1}), što zahtijeva vrlo osjetljive i skupe analitičke tehnike za njihovo određivanje. S obzirom da su koncentracije u sedimentu pokazatelj dugoročnog zagađenja, na temelju njih je prema OSPAR-ovim kriterijima procijenjeno veće zagađenje TBT-om od onog koje je procijenjeno prema koncentracijama u morskoj vodi i dagnjama, a usporedivo je s procjenom zagađenja obalnog područja ukupnim kositrom (80 % lokacija procijenjeno je vrlo zagađenim).

5. Metilkositrovi spojevi, koji nastaju u morskom okolišu prirodnim procesom metilacije, određeni su u morskoj vodi na većini ispitivanih lokacija u koncentracijama koje su se kretale od 0,48 ng(Sn) L^{-1} do 14,3 ng(Sn) L^{-1}. Fenilkositrovi spojevi, koji se zajedno s butilkositrovim spojevima u morski okoliš unose putem protuobraštajnih boja, određeni su u morskoj vodi (0,21-4,25 ng(Sn) L^{-1}) i sedimentu (50,6-430,1 ng(Sn) g^{-1}) na onim lokacijama koje su ujedno bile najzagađenije butilkositrovim spojevima. Oktilkositrovi spojevi nisu izmjereni niti na jednoj ispitivanoj lokaciji.

6. Ispitivanje ponašanja i stabilnosti organokositrovih spojeva u zagađenim sedimentima, koji predstavljaju dugotrajni izvor zagađenja morskog okoliša tim spojevima, pokazalo je kako sadržaj organske tvari ima veliku ulogu u stabilnosti TBT-a u sedimentu. Naime, pokazano je da organska tvar, određujući jačinu adsorpcije tributilkositra, određuje brzinu njegove desorpcije i time biodostupnu frakciju u pornoj vodi čime kontrolira cjelokupan proces njegove razgradnje. Dakle, za očekivati je kako će u sedimentima bogatim organskom tvari tributilkositar biti stabilniji, sporije se razgrađivati i time dulje predstavljati izvor zagađenja za morski okoliš.

7. Ispitivanje mehanizma i kinetike razgradnje butilkositrovih i fenilkositrovih spojeva u sedimentu i pornoj vodi primjenom spojeva obogaćenih specifičnim izotopima kositra pokazalo je kako se njihova razgradnja odvija prije svega u pornoj vodi, pri čemu je brzina razgradnje butilkositrovih spojeva definirana vremenima poluživota ($t_{1/2}$) od 2,8 do 9,2 dana. Nadalje, pokazano je kako se njihova razgradnja odvija brže u oksičnim nego u anoksičnim uvjetima, pri čemu je razgradnja butilkositrovih spojeva brža od razgradnje fenilkositrovih spojeva, dok je razgradnja trisupstituiranih spojeva sporija od razgradnje nižesupstituiranih derivata.

8. Rezultati istraživanja pokazali su da se proces metilacije kositra uspješno odvija u sedimentu, posebice u pornoj vodi, pri čemu je primjetno nastajanje monosupstituiranog (MMT) i disupstituiranog (DMT) metilkositrovog spoja. Proces metilacije kositra u pornoj vodi je 15-35 puta brži od procesa razgradnje butilkositrovih spojeva. Unatoč tome, metilkositrovi spojevi su određeni u niskim koncentracijama (<30 ng(Sn) g^{-1}) u sedimentima na samo dvije lokacije, dok su MMT i DMT određeni u morskoj vodi na većini ispitivanih lokacija. Dakle, za pretpostaviti je kako metilni spojevi, uslijed njihove topljivosti u vodenoj fazi i niskog afiniteta za adsorpciju na partikulatnu tvar, odmah po nastanku brzo prelaze iz sedimenta u vodeni stupac.

8. Summary

8. SUMMARY

Tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPhT) have found wide application as biocides in antifouling paints and were therefore directly introduced into the marine environment. After it was established that TBT causes imposex even at very low concentrations of 1-2 ng L^{-1}, it became clear that it was one of the most toxic anthropogenic pollutants ever purposely introduced into the marine environment. Consequently, the usage of TBT-based antifouling paints has been banned in many countries worldwide, including all European countries, while in Croatia they are banned since 2006. Once introduced into the water column, TBT is subjected to microbial and photolytic degradation with half-lives of several days to weeks. Since butyltin compounds (BuTs) have high affinity for adsorption onto particulate matter, they settle down and accumulate in sediments, where their degradation occurs in much slower rates, with half-lives from several years to decades. Due to BuTs persistence in sediments and possible desorption back into the water column, the contaminated sediments represent a long term source of TBT pollution. Therefore, it can be considered that the TBT degradation in sediments controls the overall persistence of BuTs in the entire marine environment. Since TBT degradation products, dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT), are far less toxic than TBT, degradation can be considered as a form of sediment remediation. Consequently, the knowledge on TBT degradation process is of crucial importance for assessment of TBT persistence in the contaminated environments.

In spite of the fact that Croatian Adriatic coast is an area with highly developed nautical tourism and intensive marine traffic, the level of contamination with organotin compounds (OTCs) was never investigated. In this work a comprehensive investigation of the distribution of OTCs (butyltins, phenyltins, methyltins and octyltins) in different marine compartments (seawater, mussels *Mytilus galloprovincialis* and sediments) along the entire coastal area (72 locations) was performed. The following aim was to evaluate the level of pollution with anthropogenic tin, since all OTCs in the marine environment are degraded to inorganic tin. The results obtained demonstrated that the investigated locations, which are influenced by marine traffic, are significantly polluted with OTCs. Butyltin compounds (BuTs) represent more than 80 % of the total amount of OTCs, which is a consequence of their direct input through antifouling paints. The concentrations of BuTs in seawater ranged from <0.11 to 70.1 ng (Sn) L^{-1}, in mussels from <0.5 to 1824 ng (Sn) g^{-1}, while in sediments they varied between <0, 6 and 2060 ng (Sn) g^{-1}. However, in the sediment collected below the service hoist in marina the very high concentration of 183 976 ng (Sn) g^{-1} was determined. Therefore, the

results of this study showed that the TBT-based antifouling paints are still in use in Croatia, despite of their ban. Phenyltin compounds (PhTs), which also enter the marine environment through antifoulants, were determined in seawater (0.21 to 4.25 ng(Sn) L^{-1}) and sediments (50.6 to 430.1 ng(Sn) g^{-1}) at those locations which were also highly polluted with BuTs. Octyltin compounds (OcTs) were not determined at the investigated locations.

The level of pollution of a certain area with BuTs depends primarily on its exposure to marine traffic, which is especially pronounced during the summer season. The most polluted environments were marinas and small local ports, while the public city ports were polluted in a somewhat lesser degree. The pollution, although in much lesser extent, was also present in those coastal areas which were only occasionally exposed to marine traffic, without anchoring of ships. Furthermore, it was shown that the level of pollution of a particular marina does not depend on its size due to the number of berths or the water volume, nor the type of marina with respect to the position of its waters to the mainland. On the basis of the existing criteria (Croatian legislation and OSPAR criteria for water, mussels and sediment) Croatian Adriatic coast was evaluated as an area that is polluted with BuTs. In 80 % of the seawater samples TBT concentration was higher than the maximum allowed concentration (0.62 ng(Sn) L^{-1}), while at 61 % of locations the highest degree of imposex in gastropods can be expect.

The concentrations of total tin ranged from 1.24 to 108.7 μg g^{-1}, with the concentrations decreasing from marinas and ports to locations that are less exposed to marine traffic, which was also noticed for butyltins. The calculation of enrichment factors for sediments showed that 80 % of the investigated sediments were significantly contaminated with anthropogenic tin. The relationship between the distribution of tin and BuTs in sediments showed that the contamination with anthropogenic tin is largely due to the input of TBT through antifouling paints, and its total degradation to inorganic tin.

In this study a detailed research of butyltins and phenyltins behaviour and stability in the contaminated sediments was performed. It was demonstrated that the degradation is taking place primarily in the porewater while the critical step in the whole process is desorption from sediments. The organic matter, by controlling TBT desorption, determine its bioavailable fraction present in the porewater, thus influencing the TBT degradation efficiency and its persistence in sediments. Therefore, it can be expected that in sediments rich in organic matter TBT degrades slowly and is more persistent, thus presenting a long source of pollution to the marine environment.

The mechanism and kinetic of BuTs and PhTs degradation was studied by species-specific isotopically enriched tracers. It was demonstrated that the first dealkylation step is the limiting step in their total degradation, while the degradation of BuTs is faster than the degradation of PhTs. The half-lives ($t_{1/2}$) of TBT and DBT in oxic and anoxic porewaters ranged from 2.8 to 9.2 days, while the degradation in oxic porewaters was faster than in the anoxic ones.

The results of this study also showed that the process of tin methylation successfully occurs in sediments, especially in porewaters, while only formation of a monosubstituted (MMT) and disubstituted (DMT) methyltin compounds was noticed. Nevertheless, the methyltins were found in low concentrations (<30 ng(Sn) g^{-1}) in the sediments at only two locations, while MMT and DMT were determined in seawater at most of the locations investigated (0.48-14.3 ng(Sn) L^{-1}). Therefore, it can be assumed that methyltins, due to their solubility in the aqueous phase and low affinity for adsorption on particulate matter, cross into the water column immediately after their formation in sediments.

9. Literaturni izvori

9. LITERATURNI IZVORI

Adelman, D., Hinga, K. R., Pilson, M. E., Q., 1990. Biogeochemistry of butyltins in an enclosed marine ecosystem. *Environmental Science and Technology* **24**, 1027-1032.

Albalat, A., Potrykus, J., Pempkowiak, J., Porte, C., 2002. Assessment of organotin pollution along the Polish coast (Baltic Sea) by using mussels and fish as sentinel organisms. *Chemosphere* **47**, 165-171.

Almeida, A. C., Wagener, A. L. R., Maia, C. B., Miekeley, N., 2004. Speciation of organotin compounds in sediment cores from Guanabara Bay, Rio de Janeiro (Brazil) by gas chromatography-pulsed flame photometric detection. *Applied Organometallic Chemistry* **18**, 694-704.

Alzieu, C., 2000. Environmental impact of TBT: the French experience. *Science of the Total Environment* **258**, 99-102.

Alzieu, C., Heral, M., Thibaud, Y., Dardignac, M. J., Feuillet, M. 1981. Influence of organotin compounds contained in antifouling paints on the calcification of the shell of the oyster *Crassostrea gigas*. *Rev Trav Inst Peches Marit.* **45**, 101-116.

Annicchiarico, C., Assennato, G., Blonda, M., Cardellicchio, N., Di Leo, A., Giandomenico, S., Lopez, L., Spada, L., Ungaro, N., 2010. Preliminary results of pollutants biomonitoring in coastal marine and transitional waters of Apulia region (southern Italy). *Fresenius Environmental Bulletin* **19**, 1841-1847.

Antizar-Ladislao, B., 2008. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin(TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environment International* **34**, 292-308.

Arnold, C.G., Weidenhaupt, A., David, M.M., Muller, S.R., Haderlein, S.B., Schwarzenbach, R.P., 1997. Aqueos speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin: effect of pH and ion composition. *Environmental Science and Technology* **31**, 2596-2602.

Ashby, J. R., Craig, P. J., 1991. The methylation of tin(II) chloride and tin(II) aminoacid complexes by methylcobalamin. *Science of the Total Environment* **100**, 337-346.

Axiak, V., Sammuta, M., Chircop, P., Vellab, A., Mintoff, B., 1995. Laboratory and field investigations on the effects of organotin (tributyltin) on the oyster *Ostrea edulis*. *Science of the Total Environment* **171**, 117-120.

Babu Rajendran, R., Tao, H., Miyazaki, A., Ramesh, R., Ramachandran, S., 2001. Determination of butyl-, phenyl-, octyl- and tributylmonomethyltin compounds in a marine environment (Bay of Bengal, India) using gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring* **3**, 627-634.

Bancon-Montigny, C., Lespes, G., Potin-Gautier, M. 2000. Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection. *Journal of Chromatography A* **896**, 149-158.

Bancon-Montigny, C., Lespes, G., Potin-Gautier, M., 2001. Optimization of the storage of natural freshwaters before organotin speciation. *Water Research* **35**, 224-232.

Barroso, C. M., Mendo, S., Moreira, M. H., 2004. Organotin contamination in mussel *Mytilus galloprovincialis* from portuguese costal waters. *Marine Pollution Bulletin* **48**, 1145-1167.

Berg, M., Arnold, C. G., Müller, R. S., Mühlemann, J., Schwarzenbach, R. P., 2001. Sorption and desorption behaviour of organotin compounds in sediment-pore water systems. *Environmental Science and Technology* **35**, 3151-3157.

Berge, J. A., Brevik, E. M., Bjorge, A., Folsvik, N., Gabrielsen, G. W., Wolkers, H., 2006. Organotins in marine mammals and seabirds from Norwegian Territory. *Journal of Environmental Monitoring* **6**, 108-112.

Berto, D., Giani, M., Boscolo, R., Covelli, S., Giovanardi, O., Massironi, M., Grassia, L., 2007. Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin* **55**, 425-435.

Bhosle, B. N., Garg, A., Harji, R., Jadhav, S., Sawant, S. S., Krishnamurthy, V., Anil, C., 2006. Butyltins in the sediments of Kochi and Mumbai harbours, west coast of India. *Environment International* **32**, 252-258.

Biselli, S., Bester, K., Hühnerfuss, H., Fent, K., 2000. Concentrations of the antifouling compound Irgarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic Sea marinas. *Marine Pollution Bulletin* **40**, 233-243.

Blunden S. J., Chapman, A., 1986. Organotin compounds in the environment. In: Craig, P.J., Organometallic compounds in the environment. Longman, London, 111-159.

Bortoli, A., Troncon, A., Dariol, S., Pellizzato, F., Pavoni, B., 2003. Butyltins and phenyltins in biota and sediments from the Lagoon of Venice. *Oceanologia* **45**, 7-23.

Boscolo, R., Cacciatore, F., Berto, D., Marin, M. G., Giani, M., 2004. Contamination of natural and cultured mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the nothern Adriatic Sea by tributyltin and dibutyltin compounds. *Applied Organometallic Chemistry* **18**, 614-618.

Brandsch, R., Nowak, K. E., Binder, N., Jastorff, B., 2001. Investigation concerning the sustainability of remediation by land deposition of tributyltin contaminated harbor sediments. *Journal of Soils and Sediments* **1**, 234-236.

Bressa, G., Cima, F., Fonti, P., Sisti, E., 1997. Accumulation of organotin compounds in mussels from northern Adriatic Sea. *Fresenius Environmental Bulletin* **6**, 16-20.

Bridou, R., Rodriguez-Gonzàlez, P., Monperrus, M., Navarro, P., Tessier, E., Caumette, P., Amouroux, D., Guyoneaud, R., 2014. (Butyl)tins degradation and methylation at environmental levels by strains of different 3 bacterial functional groups under oxic and anoxic conditions. *Environmental Science and Technology*, in press.

Brosillon, S., Bancon-Montigny, C., Mendret, J., 2014. Study of photocatalytic degradation of tributyltin, dibutylin and monobutyltin in water and marine sediments. *Chemosphere* **109**, 173-179.

Bryan, G.W., Gibbs, P.E., 1991. Impact of low concentrations of tributyltin (TBT) on marine organisms: a review. In: Newman, M.C., McIntosh, A.W. (Eds.), Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications. Lewis Publishers, Ann Arbor, Boston, 323-361.

Bueno, M., Astruc, A., Astruc, M., Behra, P., 1998. Dynamic sorptive behavior of tributyltin on quartz sand at low concentration levels: effect of pH, flow rate, and monovalent cations. *Environmental Science and Technology* **32**, 3919-3925.

Buggy, C. J., Tobin, J. M., 2006. Seasonal and spatial distributions of tributyltin in surface sediment of the Tolka Estuary, Dublin, Ireland. *Environmental Pollution* **143**, 294-303.

Burdige, D. J., 2006a. An Introduction to the organic gochemistry of marine sediments. In: Geochemistry of marine sediments. Princeton University Press, New Jersey, 171-215.

Burdige, D. J., 2006b. Disolved organic matter in marine sediments. In: Geochemistry of marine sediments. Princeton University Press, Princeton, pp. 218-234.

Burton, E. D., Phillips, I. R., Hawker, D. W., 2004. Sorption and desorption behaviour of tributyltin with natural sediments. *Environmental Science and Technology* **38**, 6694-6700.

Burton, E. D., Phillips, I. R., Hawker, D. W., 2005. In-situ partitioning of butyltin compounds in estuarine sediments. *Chemosphere* **59**, 585-592.

Cassi, R., Tolosa, I., de Mora, S., 2008. A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast. *Marine Pollution Bulletin* **5**6, 1943-1948.

Champ, M.A., Seligman P.F., 1996. An introduction to organotin compounds and their use in antifouling paints, in: Champ, M.A. and Seligman, P.F., Organotin - environmental fate and effects. Chapman and Hall, London, pp. 1-25.

Chandrinou, S., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Nikolaou, A., Wegener, J.W., 2007. Distribution of organotin compounds in the bivalves of the Aegean Sea, Greece. *Environment International* **33**, 226-232.

Cima, F., Craig, P.J., Harrington, C., 2003. Organotin compounds in the environment, in: Craig, P.J., Organometallic compounds in the environment. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 101-149.

Commission Directive 2000/62/EC, 2000. EU Water Framework Directive. *Official Journal of the European Communities*, 327.

Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, Hlača, B., Barišić, D., 2011. A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin* **62**, 154-167.

Dafner, E. V., Wangersky P. J., 2002. A brief overview of modern directions in marine DOC studies. Part I - Methodological aspects. *Journal of Environmental Monitoring* **4**, 48-54.

de Oliveira, C. R., dos Santos, D., dos Santos Madureira, L. A., de Marchi, M. R. R., 2010. Speciation of butyltin derivatives in surface sediments of three southern Brazilian harbors. *Journal of Hazardous Materials* **181**, 851-856.

Devier, M.H., Augagneur, S., Budzinski, H., Le Menach, K., Mora, P., Narbonne, J.F., Garrigues, P., 2005. One-year monitoring survey of organic compounds (PAHs, PCBs,TBT), heavy metals and biomarkers in blue mussels from the Arcachon Bay, France. *Journal of Environmental Monitoring* **7**, 224-240.

Diez, S., Abalos, M., Bayona, J. M., 2002. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research* **36**, 905-918.

Diez, S., Jover, E., Albaiges, J., Bayona, J. M., 2006. Occurence and degradation of butyltins and wastewater marker compounds in sediments from Barcelona harbor, Spain. *Environment International* **32**, 858-865.

Diez, S., Lacorte, S., Viana, P., Barcelo, D., Bayona, J.M., 2005. Survey of organotin compounds in rivers and coastal environments in Portugal 1999-2000. *Environmental Pollution* **136**, 525-536.

Dirkx, W., Lobinski, R., Ceulemans, M., Adams, F., 1993. Determination of methyl- and butyltin compounds in waters of Antwerp harbour. *Science of the Total Environment* **136**, 279-300.

Dobson, S., Howe, P. D., 2006. Mono- and disubstituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds. Concise International Chemical Assessment Document 73, World Health Organization, Geneva, 6-7.

Dowson, P. H., Bubb, J. M., Lester, J. N., 1993a. Depositional profiles and relationships between organotin compounds in freshwater and estuarine sediment cores. *Environmental Monitoring and Assessment* **28**, 145-160.

Dowson, P. H., Bubb, J. M., Williams, T. P., Lester, J. N., 1993b. Degradation of tributyltin in freshwater and estuarine marine sediments. *Water Science and Technology* **28**, 133-137.

Dowson, P. H., Bubb, J. M., Lester, J. N., 1993c. A study of the portioning and sorptive behaviour of butyltins in the aquatic environment. *Applied Organometallic Chemistry* **28**, 145-160.

Dowson, P. H., Bubb, J. M., Lester, J. N., 1996. Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **42**, 551-562.

Dubey, S. K., Roy, U., 2003. Biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria. *Applied Organometallic Chemistry* **17**, 3-8.

Duhamel, K., Blanchard, G., Dorange, G., Martin, G., 1987. Recovery of all species from photolytic degradation of tributyltin compounds TBTX (X=Cl, $OSnBu_3$). *Applied Organometallic Chemistry* **1**, 133-138.

Dulčić, A., 2002. Nautički turizam i upravljanje lukom nautičkog turizma, Ekokon, Split.

Duplančić Leder, T., Ujević, T., Čala, M., Viđak, I., 2000. Categorization and number of islands in the Republic of Croatia. *Periodicum biologorum* **102**, 281-284.

Eklund, B., Elfström, M., Gallego, I., Bengtsson, B-E., Breitholtz, M., 2010. Biological and chemical characterization of harbour sediments from the Stockholm area. *Journal of Soils and Sediments* **10**, 127-141.

Fent, K., 1996. Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical reviews in toxicology* **26**, 1-117.

Fent, K., Hunn, J., 1991. Phenyltins in water, sediment, and biota of freshwaters marinas. *Environmental Science and Technology* **25**, 956-963.

Fent, K., Hunn, J., 1995. Organotin in freshwater harbors and rivers: temporal distribution, annual trends and fate. *Environmental Toxicology and Chemistry* **14**, 1123-1132.

Fent, K., Meier, W., 1992. Tributyltin induced effects on early life stages of minnows *Phoxinus phoxinus*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **22**, 428-438.

Fiket, Ž., Roje, V., Mikac, N., Kniewald, G., 2007. Determination of arsenic and other trace elements in bottled water by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Croatica Chemica Acta* **80**, 91-100.

Filipkowska, A., Kowalewska, G., Pavoni, B., Leczynski, L., 2011. Organotin compounds in surface sediments from seaports on the Gulf of Gdansk (southern Baltic coast). *Environmental Monitoring and Assessment* **182**, 455-466.

Filipkowska, A., Kowalewska, G., Pavoni, B., 2014. Organotin compounds in surface sediments of the Southern Baltic coastal zone: a study on the main factors for their accumulation and degradation. *Environmental Science and Pollution Research* **21**, 2077-2087.

Furdek, M., Vahčič, M., Ščančar, J., Milačič, R., Kniewald, G., Mikac, N., 2011. Organotin compounds in seawater and mussels *Mytilus galloprovincialis* along the Croatian Adriatic coast. *Marine Pollution Bulletin* **64**, 189-199.

Gačić, M., Poulain, P.-M., Zore-Armanda, Barale, V., 2001: Overview. U: Cushman-Roisin, B., Gačić, M., Poulain, P.M., Artegiani. A.: Physical Oceanography of the Adriatric Sea: Past, Present and Future. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1-44.

Galante-Oliveira, S., Oliveira, I., Ferreira, N., Santos, J.A., Pacheco, M., Barroso, C., 2011. Nucella lapillus L. Imposex levels after legislation prohibiting TBT antifoulants: temporal trends from 2003 to 2008 along the Portuguese coast. *Journal of Environmental Monitoring* **13**, 304-312.

Garaventa, F., Centanni, E., Pellizzato F., Faimali, M., Terlizzi, A., Pavoni, B., 2007. Imposex and accumulation of organotin compounds in populations of *Hexaplex trunculus* (Gastropoda, *Muricidae*) from the Lagoon of Venice (Italy) and Istrian Coast (Croatia*). Marine Pollution Bulletin* **54**, 602-625.

Garaventa, F., Pellizzato F., Faimali, M., Terlizzi, A., Medakovic, D., Geraci, S., Pavoni, B., 2006. Imposex in *Hexaplex trunculus* at some sites on the North Mediterranean Coast as a base-line for future evaluation of the effectiveness of the total ban on organotin based antifouling paints. *Hydrobiologia* **555**, 281-287.

Garg, A., Anton-Martin, R., Garcia-Luque, E., Riba, I., DelValls, T., 2009. Distribution of butyltins (TBT, DBT, MBT) in sediments of Gulf of Cadiz (Spain) and its bioaccumulation in the clam *Ruditapes philippinarum*. *Ecotoxicology* **18**, 1029-1035.

Garg, A., Meena, R. M., Jadhav, S., Bhosle, N. B., 2011. Distribution of butyltins in the waters and sediments along the coast of India. *Marine Pollution Bulleti*n **62**, 423-431.

Germán Rodríguez, J., Solaun, O., Larreta, J., Belzunce Segarra, M. J., Franco, J., García Alonso, J. I., Sariego, C., Valencia, V., Borja, A., 2010. Baseline of butyltin pollution in coastal sediments within the Basque Country (northern Spain), in 2007–2008. *Marine Pollution Bulletin* **60**, 139-151.

Gibbs, P. E., Bryan, G. W., 1986. Reproductive failure in populations of the dog-whelk, *Nucella lapillus*, caused by imposex induced by tributyltin from antifouling paints. *Journal of the Marine Biological Association of United Kingdom* **66**, 767-777.

Giordano, R., Lombardi, G., Ciaralli, L., Beccaloni, E., Sepe, A., Ciprotti, M., Costantini, S., 1999. Major and trace elements in sediments from Terra Nova Bay, Antarctica. *Science of the Total Environment* **227**, 29-40.

Goldberg, E. D., 1986. TBT: an environmental dilemma. *Environment* **28**, 17-44.

Gomez-Ariza, J. L., Beltran, R., Morales, E., Giraldez, I., Ruiz-Benitez, M., 1995. Acid extraction treatment of sediment samples for organotin speciation; occurrence of butyltin and phenyltin compounds on the Cadiz coast, south-west Spain. *Applied Organometallic Chemistry* **9**, 51-64.

Gomez-Ariza, J. L., Morales, E., Giraldez, I., 1999. Uptake and elimination of tributyltin in clams, *Venerupis decussata*. *Marine Environmental Research* **47**, 399-413.

Goulan, H., Yong, W., 1995. Effects of tributyltin chloride on marine bivalve mussels. *Water Research* **29**, 1877-1884.

Hamer, K., Karius, V., 2005. Tributyltin release from harbour sediments-Modelling the influence of sedimentation, bio-irrigation and diffusion using data from Bremerhaven. *Marine Pollution Bulletin* **50**, 980-992.

Harino, H., Fukushima, M., Kurokawa, Y., Kawai, S., 1997. Susceptibility of bacterial populations to organotin compounds and microbial degradation of organotin compounds in environmental water. *Environmental Pollution* **98**, 157-162.

Harino, H., O'Hara, S. C. M., Burt, G. R., Chesman B. S, Langston, W. J., 2005. Distribution of organotin compounds in tissues of mussels *Mytilus edulis* and clams *Mya arenaria*. *Chemosphere* **58**, 877-881.

Harino, H., Yamamoto, Y., Eguchi, S., Kawai, S., Kurokawa, Y., Arai, T., Ohji, M., Okamura, H., Miyazaki, N., 2007. Concentrations of antifouling biocides in sediment and mussel samples collected from Otsuchi Bay, Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **52**, 179-188.

Hoch, M., 2001. Organotin compounds in the environment. *Applied Geochemistry* **16**, 719-743.

Hoch, M., Alonso-Azcarate, J., Lischick, M., 2002. Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich under various environmental conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* **21**, 1390-1397.

Hoch, M., Alonso-Azcarate, J., Lischick, M., 2003. Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). *Environmental Pollution* **123**, 217-227.

Hoch, M., Schwesig, D., 2004. Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Applied Geochemistry* **19**, 323-334.

Hong, H. K., Takahashi, S., Min, B. Y., Tanabe, S., 2002. Butyltin residues in blue mussels (*Mytilus edulis*) and arkshells (*Scapharca broughtonii*) collected from Korean coastal waters. *Environmental Pollution* **117**, 475-486.

Huang, J. H., Matzner, E., 2004. Adsorption and desorption of organotin compounds in organic and mineral soil. *European Journal of Soil Science* **55**, 693-698.

Juraga, I., Stojanović, I., Noršić, T., 2007. Zaštita brodskog trupa od korozije i obraštaja. *Brodogradnja* **58**, 278-283.

Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science* **54**, 219-236.

Kannan, K., Falandysz, J., 1997. Butyltin residues in sediments, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from Polish Coast of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* **34**, 203-207.

Klaine, S. J., Alvarez, P. J. J., Batley, G. E., Fernandes, T. F., Handy R. D., Lyon, D. Y., Mahendra, S., McLaughlin, M. J., Lead, J. R., 2008. Nanomaterials in the Environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry* **27**, 1825-1851.

Kobayashi, M., Hofmann, E. E., Powell, E. N., Klinck, J. M., Kusaka, K., 1997. A population dynamics model for the Japanese oyster, *Crassostrea gigas*. *Aquaculture* **149**, 285-321.

Landmeyer, J., Tanner, T., Watt, B., 2004. Biotransformation of tributyltin to tin in freshwater river-bed sediments contaminated by an organotin release. *Environmental Science and Technology* **38**, 4106-4112.

Langston, W. J., Burt, G. R., Mingjiang, Z., 1987. Tin and organotin in water, sediments, and benthic organisms of Poole Harbour. *Marine Pollution Bulletin* **18**, 634-639.

Langston, W. J., Pope, N. D., 1995. Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. *Marine Pollution Bulletin* **31**, 32-43.

Lapota, D., Rosenberger, D. E., Platter-Rieger, M. F., Seligman, P. F., 1993. Growth and survival of *Mytilus edulis* larvae to low levels of dibutyltin and tributyltin. *Marine Biology* **115**, 413-419.

Lee, C. C., Hsieh, C. Y., Tien, C. J., 2006. Factors influencing organotin distribution in different marine environmental compartments and their potential health risk. *Chemosphere* **65**, 547-559.

Lee, R. F., 1996. Metabolism of tributyltin by aquatic organisms, in: Champ, M. A. and Seligman, P. F., Organotin-environmental fate and effects. Chapman and Hall, London, pp. 369-382.

Leermakers, M., Nuyttens, J., Baeyens, W., 2005. Organotin analysis by gas chromatography-pulsed flame photometric detection (GC–PFPD). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **381**, 1272-1280.

Li, Y. H., Schoonmaker, J. E., 2003. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. Treatise on Geochemistry, Eds: Holland, H. D., Turekian, K. T., Cambridge, Massachusetts.

Luković, T., Bilić, M., 2007. Luke nautičkog turizma u hrvatskoj i strategija lokalnoga razvoj. *Naše more* **54**, 114-122.

Ma, H., Dai, S., Huang, G., 2000. Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms. *Water Research* **34**, 2829-2841.

Magi, E., Liscio, C., Pistarino, E., Santamaria, B., Di Carrro, M., Tiso, M., Scaloni, A., Renzone, G., Cosulich, M. E., 2008. Interdisciplinary study for the evaluation of biochemical alternations on mussel *Mytilus galloprovincialis* exposed to a tributyltin-polluted area. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **391**, 671-678.

Maguire, J., Tkacz, R. J., Chau, Y. K., Bengert, A. G., Wong, P. T. S., 1986. Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. *Chemosphere* **15**, 253-274.

Mailhot, G., Astruc, M., Bolte, M., 1999. Degradation of tributyltin chloride in water photoinduced by iron(III). *Applied Organometallic Chemistry* **13**, 53-61.

Mailhot, G., Brand, N., Astruc, M., Bolte, M., 2002. Photoinduced degradation by iron(III): removal of triphenyltin chloride from water. *Applied Organometallic Chemistry* **16**, 27-33.

Malinovskiy, D., Moens, L., Vanhaecke, F., 2009. Isotopic fractionation of Sn during methylation and demethylation reactions in aqueous solution. *Environmental Science and Technology* **43**, 4399-4404.

Marti, N., Aguado, D., Segovia-Martinez, L., Bouzas, A., Seco, A., 2011. Occurrence of priority pollutants in WWTP effluents and Mediterranean coastal waters of Spain. *Marine Pollution Bulletin* **62**, 615-625.

Mayer, L. M., 1994a. Relations between mineral surface and organic-carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology* **114**, 347-363.

Mayer, L. M. 1994b. Surface-area control of organic-carbon accumulation in continental-shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 1271-1284.

Michel, P., Averty, B., Andral, B., Chiffoleau, J. F., Galgani, F., 2001. Tributyltin along the coast of Corsica (Western Mediterranean): a persistent problem. *Marine Pollution Bulletin* **42**, 1128-1132.

Miki, S., Ikeda, K., Oba, Y., Satone, H., Honda, M., Shimasaki, Y., Onikura, N., Arakawa, O., Oshima, Y., 2011. Tributyltin in blood of marine fish collected from a coastal area of northern Kyushu, Japan. *Marine Pollution Bulletin* **62**, 2533-2536.

Milivojevič Nemanič, T., Leskovšek, H., Horvat, M., Vrišer, B., Bolje, A., 2002. Organotin compounds in the marine environment of the Bay of Piran, Northern Adriatic Sea. *Journal of Environmental Monitoring* **4**, 426-430.

Milivojevič Nemanič, T., Milačič, R., Ščančar, J., 2009. A survey of organotin compounds in the Northern Adriatic Sea. *Water, Air, and Soil Pollution* **196**, 211-224.

Monperrus, M., Tessier, E., Veschambre, S., Amouroux, D., Donard, O., 2005. Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **381**, 854-862.

Monperrus, M., Zuloaga, O., Krupp, E., Amouroux, A., Wahlen, R., Fairma, B., Donard, O. F. X., 2003. Rapid, accurate and precise determination of tributyltin in sediments and biological samples by species specific isotope dilution-microwave extraction-gas chromatography-ICP mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 247-253.

Ohji, M., Arai, T., Midorikawa, S., Harino, H., Masuda, R., Miyazaki, N., 2007. Distribution and fate of organotin compounds in Japanese coastal waters. *Water, Air, and Soil Pollution* **178**, 255-265.

Omae, I., 2003. Organotin antifouling paints and their alternatives. *Applied Organometallic Chemistry* **17**, 81-105.

Orlić, M., 2001. Croatian coastal waters. U: Cushman-Roisin, B., Gačić, M., Poulain, P. M., Artegiani, A. (Ed): Physical Oceanography of the Adriatric Sea: Past, Present and Future. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 189-214.

OSPAR, 2004. OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCs) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota, Final report, OSPAR commission.

OSPAR, 2008. CEMP assessment report; Assessment of trends and concentrations of selected hazardous substances in sediments and biota, OSPAR commission, London.

Page, S. D., Dassanayake, T. M., Gilfillan, E. D., 1995. Tissue distribution and depuration of tributyltin for field-exposed *Mytilus edulis*. *Marine Environmental Research* **40**, 409-421.

Page, D. S., Ozbal, C. C., Lanphear, M. E., 1996. Concentration of butyltin species is sediments associated with shipyard activity. *Environmental Pollution* **91**, 237–243.

Pavoni, B., Centanni, E., Valcanover, S., Fasolato, M., Ceccato, S., Tagliapietra, D., 2007. Imposex levels and concentrations of organotin compounds (TBT and its metabolites) in *Nassarius nitidus* from the Lagoon of Venice. *Marine Pollution Bulletin* **55**, 505-511.

Peeters, K., Zuliani, T., Ščančar, J., Milačič, R., 2014. The use of isotopically enriched tin tracers to follow the transformation of organotin compounds in landfill leachate. *Water Research* **53**, 297-309.

Pellizzato, F., Centanni, E., Marin, M. G., Moschino, V., Pavoni, B., 2004. Concentrations of organotin compounds and imposex in the gastropod *Hexaplex trunculus* from the Lagoon of Venice. *Science of the Total Environment* **332**, 89-100.

Pikelj, 2010. Doktorska disertacija: Sastav i porijeklo sedimenata dna istočne strane Jadranskog mora, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.

Pinochet, H., Tessini, C., Bravo, M., Quiroz, W., De Gregori, I., 2009. Butyltin compounds and their relation with organic matter in marine sediments from San Vicente Bay-Chile. *Environmental Monitoring and Assessment* **155**, 341-353.

Poerschmann, J., Kopinke, F. D., Pawliszyn, J., 1997. Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic matter. *Environmental Science and Technology* **31**, 3629-3636.

Pougnet, F., Schäfer, J., Dutruch, L., Garnier, C., Tessier, E., Dang, D. U., Lanceleur, M., Mullot, J. U., Lenoble, V., Blanc, G., 2014. Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France). *Environmental Science and Pollution Research* **21**, 6640-6651.

Prescott, L., Harley, J., Klein, D., 2002. Microbiology, 5th ed. McGraw-Hill, London, 236-259.

Prime, M., Peharda, M., Jelić, K., Mladineo, I., Richardson, C.A., 2006. The occurrence of imposex in *Hexaplex trunculus* from the Croatian Adriatic. *Marine Pollution Bulletin* **52**, 800-815.

Radke, B., Łęczyński, L., Wasik, A., Namieśnik, J., Bolałek, J., 2008. The content of butyl- and phenyltin derivatives in the sediment from the Port of Gdańsk. *Chemosphere* **73**, 407-414.

Rantakokko, P., Hallikainen, A., Airaksinen, R., Vuorinen, P. J., Lappalainen, A., Mannio, J., Vartiainen, T., 2010. Concentrations of organotin compounds in various fish

species in the Finnish lake waters and Finnish coast of the Baltic Sea. *Science of the Total Environment* **408**, 2474-2481.

Rastkari, N., Ahmadkhaniha, R., Samadi, N., Shafiee, A., Yunesian, M., 2010. Single-walled carbon nanotubes as solid-phase microextraction adsorbent for the determination of low-level concentrations of butyltin compounds in seawater. *Analytica Chimica Acta* **662**, 90-96.

Regoli, L., Chan, H. M., de Lafontaine, Y., Mikaelian, I., 2001. Organotins in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) and sediments of the Quebec City Harbour area of the St. Lawrence River. *Aquatic Toxicology* **53**, 115-126.

Riđanović, J. 2002, Zagreb, Geografija mora, Hrvatski zemljopis - naklada dr. Feletar, Zagreb, str. 21-35.

Rodriguez-Gonzalez, P., Bouchet, S., Monperrus, M., Tessier, E., Amouroux, D., 2013. In situ experiments for element species-specific environmental reactivity of tin and mercury compounds using isotopic tracers and multiple linear regression. *Environmental Science and Pollution Research* **20**, 1269-1280.

Rodriguez-Gonzalez, P., Encinar, J. R., Alonso, J.I.G., Sanz-Medel, A., 2002. Determination of butyltin compounds in costal sea-water samples using isotope dilution GC-ICP-MS. *Journal od Analytical Atomic Spectrometry* **17**, 824-830.

Rodriguez-Gonzalez, P., Marchante-Gayon, J. M., Garcia Alonso, J. I., Sanz-Medel, A., 2005. Isotope dilution analysis for elemental speciation: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 151-207.

Rodríguez-González, P., Monperrus, M., García Alonso, J. I., Amouroux, D., Donard, O. F. X., 2007. Comparison of different numerical approaches for multiple spiking species-specific isotope dilution analysis exemplified by the determination of butyltin species in sediments. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22,** 1373-1382**.**

Rodriguez-Gonzalez, P., Ruiz Encinar, J., Garcia Alonso, J. I., Sanz-Medel, A., 2006. Contamination of the coastal waters of Gijon (North West Spain) by butyltin compounds. *Water, Air, and Soil Pollution* **174**, 127-139.

Roper, J.M., Simmers, J.W., Cherry, D.S., 2001. Bioaccumulation of butyltins in *Dreissena polymorpha* at a confined placement facility in Buffalo, New York. *Environmental Pollution* **111**, 447-452.

Rüdel, H., 2003. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **56**, 180-189.

Ruiz, J.M., Barreiro, R., Couceiro, L., Quintela, M., 2008. Decreased TBT pollution and changing bioaccumulation pattern in gastropods imply butyltin desorption from sediments. *Chemosphere* **73**, 1253-1257.

Ruiz, J.M., Barreiro, R., Gonzalez, J.J., 2005. Biomonitoring organotin pollution with gastropods and mussels. *Marine Ecology Progress Series* **287**, 169-176.

Sakultantimetha, A., Keenan, H.E., Beattie, T.K., Aspray, T.J., Bangkedphol, S., Songsasen, A., 2010. Acceleration of tributyltin biodegradation by sediment microorganisms under optimized environmental conditions. *International Biodeterioration and Biodegradation* **64**, 467-473.

Salazar, M.H., Salazar S.M., 1996. Mussels as bioindicators: Effects of TBT on survival, bioaccumulation, and growth under natural conditions, in: Champ, M. A., Seligman,

P.F., Organotin - environmental fate and effects. Chapman and Hall, London, pp. 306-330.

Santos, M. M., Enes, P., Reis-Henriques, M. A., Kuballa, J., Filipe, L., Castro, C., Vieira, M. N., 2009. Organotin levels in seafood from Portuguese markets and the risk for consumers. *Chemosphere* **75**, 661-666.

Sarradin, P. M., Lapaquellerie, Y., Astruc, A., Latouche, C., Astruc, M., 1995. Long term behaviour and degradation kinetics of tributyltin in a marina sediment. *Science of the Total Environment* **170**, 59-70.

Scrimshaw, M. D., Wahlen. R., Catterick, T., Lester, J. N., 2005. Butyltin compounds in a sediment core from the old Tilbury basin, London, UK. *Marine Pollution Bulletin* **50**, 1500-1507.

Seligman P. F., Maquire, R. J., Lee, R. F., Hinga, K. R., Valkirs, A. O., Stang, P. M., 1996. Persistence and fate of tributyltin in aquatic ecosystem, in: Champ, M. A. and Seligman, P. F., Organotin - environmental fate and effects. Chapman and Hall, London, pp. 429-457.

Seligman, P. F., Valkirs, A. O., Stang, P. M., Lee, R. F., 1988. Evidence for rapid degradation of tributyltin in a marina. *Marine Pollution Bulletin* **19**, 531-534.

Senthilkumar, K., Duda, C. A., Villeneuve, D. L., Kannan, K., Falandysz, J., Giesy, J. P., 1999. Butyltin compounds in sediment and fish from the Polish coast of the Baltic Sea. *Environmental Science and Pollution Research* **6**, 200-206.

Sheikh, M. A., Noah, N. M., Tsuha, K., Oomori, T., 2007. Occurrence of tributyltin compounds and characteristics of heavy metals. *International Journal of Environmental Science and Technology* **4**, 49-59.

Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silty-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology* **24**, 151-154.

Shim, W. J, Yim, U. H., Kim, N. S., Hong, S. H., Oh, J. R., Jeon, J. K., 2005. Accumulation of butyl- and phenyltin compounds in starfish and bivalves from the coastal environment of Korea. *Environmental Pollution* **133**, 489-99.

Sousa A., Ikemoto, T., Takahashi, S., Barroso, C., Tanabe, S., 2009a. Distribution of synthetic organotins and total tin levels in *Mytilus galloprovincialis* along the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin* **58**, 1130-1136.

Sousa, A. C. A., Oliveira, I. B., Laranjeiro, F., Takahashi, S., Tanabe, S., Cunha, M. R., Barroso, C. M., 2012. Organotin levels in Nazaré canyon (west Iberian Margin, NE Atlantic) and adjacent coastal area. *Marine Pollution Bulletin* **64**, 422-464.

Sousa, A., Laranjeiro, F., Takahashi, S., Tanabe, S., Barroso, C. M., 2009b. Imposex and organotin prevalence in a European post-legislative scenario: Temporal trends from 2003 to 2008. *Chemosphere* **77**, 566-573.

Sousa, A., Matsudaira, C., Takahashi, S., Tanabe, S., Barroso, C., 2007. Integrative assessment of organotin contamination in a southern European estuarine system (Ria de Aveira, NW Portugal): Tracking temporal trends in order to evaluate the effectiveness of the EU ban. *Marine Pollution Bulletin* **54**, 1645-1653.

Stagličić, N., Prime, M., Zoko, M., Erak, Ž., Brajčić, D., Blažević, D., Madirazza, K., Jelić, K., Peharda, M., 2008. Imposex incidence in *Hexaplex trunculus* from Kaštela Bay, Adriatic Sea. *Acta Adriatica* **49**, 159-164.

Statistički ljetopis Hrvatske, 2000. Republika Hrvatska-Državni zavod za statistiku, Zagreb, str. 665.

Strand, J., Jacobsen, J. A., 2005. Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters. *Science of the Total Environment* **350**, 72-85.

Surić, M., Juračić, M., Horvatinčić, N., Krajcar Bronić, I., 2005. Late Pleistocene–Holocene sea-level rise and the pattern of coastal karst inundation: records from submerged speleotheme along the Eastern Adriatic Coast (Croatia). *Marine Geology* **214**, 163-175.

Sutherland, R. A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* **39**, 611-627.

Suzuki, T., Yamamoto, I., Yamada, H., Kaniwa, N., Kondo, K., Murayama, M., 1998. Accumulation, metabolism, and depuration of organotin compounds in the marine mussel *Mytilus graynus* and *Mytilus edulis* under natural conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46**, 304-313.

Ščančar, J., Zuliani, T., Turk, T., Milačič, R., 2007. Organotin compounds and selected metals in the marine environment of Northern Adriatic Sea. *Environmental Monitoring and Assessment* **127,** 271-282.

Takahashi, S., Mukai, H., Tanabe, S., Sakayama, K., Miyazaki, T., Masuno, H., 1999. Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environmental Pollution* **106**, 213-218.

Tang, C. H., Hsu, C. H., Wang, W. H., 2010. Butyltin accumulation in marine bivalves under field conditions in Taiwan. *Marine Environmental Research* **70**, 125-132.

Terlizzi, A., Delos, A. L., Garaventa, F., Faimali, M., Geraci, S., 2004. Limited effectiveness of marine protected areas: imposex in *Hexaplex trunculus* (Gastropoda, Muricidae) populations from Italian marine reserves. *Marine Pollution Bulletin* **48**, 164-192.

Tessier, E., Amouroux, D., Morin, A., Christian, L., Thybaud, E., Vindimiam, E., Donard, O. F. X., 2007. Tributyltin biotic degradation rates and pathways in different compartments of a freshwater model ecosystem. *Science of the Total Environment* **388**, 214-233.

Thayer, J. S., 2002. Biological methylation of less-studied elements. *Applied Organometallic Chemistry* **16**, 677-691.

Thomaidis, N. S., Stasinakis, A. S. Gatidou, G., Morabito, R., Massanisso, P., Lekkas, T. D., 2007. Occurrence of organotin compounds in the aquatic environment of Greece. *Water, Air, and Soil Pollution* **181**, 201-210.

Ueno, D., Inoue, S., Takahashi, S., Ikeda, K., Tanaka, H., Subramanian, A. N., Fillmann, G., Lam, P. K. S., Zheng, J., Muchtar, M., Prudente, M., Chung, K., Tanabe, S., 2004. Global pollution monitoring of butyltin compounds using skipjack tuna as a bioindicator. *Environmental Pollution* **127**, 1-12.

Uveges, M., Rodriguez-Gonzalez, P., Garcia Alonso, J. I., Sanz-Medel, A., Fodor, P., 2007. Isotope dilution analysis mass spectrometry for the routine measurement of butyltin compounds in marine environmental and biological samples. *Microchemical Journal* **85**, 115-121.

Vahčič, M., Milačič, R., Ščančar, J., 2011. Rapid analytical method for simultaneous determination of 12 organotin compounds in larger series of water samples. *Acta Chimica Slovenica* **58**, 185-194.

Viglino, L., Pelletier, E., St-Louis, R., 2004. Highly persistent butyltins in northern marine sediments: a long-term threat for the Saguenay fjord (Canada). *Environmental Toxicology and Chemistry* **23**, 2673-2681.

Wang, X., Hong, H., Zhao, D., Homg, L., 2008. Environmental behavior of organotin compounds in the coastal environment of Xiamen, China. *Marine Pollution Bulletin* **57**, 419-424.

Wedephol, K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1217-1232.

Weidenhaupt, A., Arnold, C. G., Muller, R., Haderlein, S. B., Schwarzenbach. R. P., 1997. Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. *Environmental Science and Technology* **31**, 2603-2609.

Wetzel, M. A., Winterscheid, A., Wahrendorf, D. S., 2013. Baseline of the butyltin distribution in surface sediments (0–20 cm) of the Elbe estuary (Germany, 2011). *Marine Pollution Bulletin* **77**, 418-423.

WHO-IPCS, World Health Organization, 1999. International Programme on Chemical Safety. Concise international chemical assessment document 14, Geneva.

Wurl, O., Obbard., J. P., 2004. A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms. *Marine Pollution Bulletin* **48**, 1016-1030.

Yang, R., Zhou, Q., Liu, J., Jiang, G., 2006. Butyltin compounds in mollusks from Chinese Bohai coastal waters. *Food Chemistry* **97**, 637-643.

Yebra, D. M., Kiil, S., Dam-Johansen, K., 2004. Antifouling strategy-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings* **50**, 75-104.

Yemenicioglu, S., Tugrul, S., Kubilay, N., Salihoglu, I., 1997. The distribution of methyltin species in different seas. *Marine Pollution Bulletin* **34**, 739-744.

Yi, A. X., Leung, K. M. Y. , Lam, M. H. W., Lee, J. S., Giesy, J. P., 2012. Review of measured concentrations of triphenyltin compounds in marine ecosystems and meta-analysis of their risks to humans and the environment. *Chemosphere* **89**, 1015-1025.

Yonezawa, Y., Fukui, M., Yoshida, T., Ochi, A., Tanaka, T., Noguti, Y., Kowata, T., Sato, Y., Masunaga, S., Urushigawa, Y., 1994. Degradation of tri-n-butyltin in Ise Bay sediment. *Chemosphere* **29**, 1349-1356.

Zanon, F., Rado, N., Centanni, E., Zharova, N., Pavoni, B., 2009. Time trend of butyl- and phenyl-tin contamination in organisms of the Lagoon of Venice (1999-2003). *Environmental Monitoring and Assessment* **152**, 35-45.

Zhai, G., Liu, J., Li, L., Cui, L., He, B., Zhou, Q., Jiang, G., 2009. Rapid and direct speciation of methyltins in seawater by an on-line coupled high performance liquid chromatography-hydride generation-ICP/MS system. *Talanta* **77**, 1273-1278.

Zuckerman, J. J., Reisdorf, R. P., Ellis, H. V., Wilkinson, R. R., 1978. Organotin and organometalloids in the environment. In: Brinckman, F. E., Bellama, J. M. (Eds). Organometals and organometalloids occurence in the environment, Am. Chem. Soc. No.82, Washington, 377-422.

10. Životopis

9. ŽIVOTOPIS

Martina Furdek rođena je 20.8.1981. godine u Zagrebu gdje je završila osnovnu školu i Prirodoslovno-matematičku gimnaziju. Nakon završene srednje škole upisuje studij biotehnologije na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu u Zagrebu, smjer Biokemijsko inženjerstvo. Diplomirala je 2007. godine s diplomskim radom ″Određivanje raspodjele vremena zadržavanja u membranskom bioreaktoru s aktivnim muljem″ pod vodstvom prof. dr. sc. Želimira Kurtanjeka, čime je stekla titulu diplomiranog inženjera biotehnologije. Po završetku studija zaposlila se u Plivi Hrvatska d.o.o., Istraživanje i razvoj, na radnom mjestu suradnika u osiguranju kvalitete. U lipnju 2009. godine dolazi u Laboratorij za anorgansku geokemiju okoliša, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, na radno mjesto znanstvenog novaka - asistenta, gdje radi i danas. Interdisciplinarni doktorski studij iz Oceanologije upisuje 2009. godine, a doktorski rad izrađuje pod vodstvom dr. sc. Nevenke Mikac. Tijekom doktorskog studija provodi ukupno 4 mjeseca u Laboratoriju za analitičku i bioanorgansku kemiju okoliša na Sveučilištu u Pau u Francuskoj (University of Pau et des Pays de l´Adour, Laboratory for Analytical and Bioanorganic Chemistry of the Environment). Šire područje njenog znanstvenog rada vezano je uz okolišnu kemiju, dok je uže područje dosadašnjeg rada i disertacije vezano uz istraživanje raspodjele i ponašanja organokositrovih spojeva u vodenim sustavima, posebice morskom okolišu. Istraživanja vezana uz provedbu ovog doktorskog rada obavljena su u sklopu projekta MZOŠ-a pod naslovom ″Biogeokemija metala u sedimentacijskim sustavima i tlima Hrvatske″ čiji je voditelj prof. dr. sc. Goran Kniewald.

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisu

Furdek, M., Vahčič, M., Ščančar, J., Milačič, R., Kniewald, G., Mikac, N., 2011. Organotin compounds in seawater and mussels *Mytilus galloprovincialis* along the Croatian Adriatic coast. *Marine Pollution Bulletin* **64**, 189-199 (članak, znanstveni).

Znanstveni radovi u zbornicima međunarodnih skupova s recenzijom

Furdek, M., Vahcic, M., Zuliani, T., Mikac, N., Scancar, J., 2010. Organotin concentration in the coastal zone of the Eastern Adriatic, *Rapp. Comm. Int. Mer Medit*. **39**, 252 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova

Furdek, M., Dautović, J., Ivanić, M., Mikac, N., 2014. Distribution and persistence of butyltin compounds (BuT) in coastal sediments from eastern Adriatic (Croatia). *Book of abstract: Contaminated sediments: Environmental Chemistry, Ecotoxicology and Engineering,* ContaSed 2015. Ascona, Švicarska (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Furdek M., Ivanic M., Monperrus M., Bueno M., Tessier, E., Mikac, N., 2013. Persistence of butyltin (BuT) compounds in the contaminated sediments from the Croatian Adriatic coast. *Book of abstract: 14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment*. Barcelona, Španjolska (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Furdek, M., Cavalheiro, J., Monperrus, M., Bueno, M., Tessier, E., Mikac, N., 2013. Investigation on organotin coumpounds reactivity using enriched isotopic tracers in porewaters and polluted coastal sediments from the Eastern Adriatic, Croatia. *Book of abstract: European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*. Krakow, Poljska (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Furdek, M., Bueno, M., Lespes, G., Mikac, N., Scancar, J., Milacic, R., 2011. Development of the method for the analysis of organotin compounds (OTC) in seawater at sub-nanogram level per liter by solid-phase extracsion (SPE) and GC-PFPD detection. *Book of abstract: 13th Workshop on progress in trace metal Spetiation for Environmental Analytical Chemistry*, TraceSpec 2011, Pau, Francuska (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Neobjavljena sudjelovanja na skupovima

Furdek, M., 2012. Zagađenje hrvatske obale Jadrana organokositrovim spojevima. Znanstveni susreti 3. Vrste, skup znanstvenik novaka Instituta Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska (poster, neobjavljeni rad).

11. Prilog

Prilog 1.

GPS koordinate pojedine lokcije uzorkovanja s pripadajućim mikrolokacijama.

Lokacija	oznaka uzorka (mikrolokacija)	GPS koordinate	
		N	E
Sukošan (Dalmacija)	M1-1(D)	44°3′17″	15°17′57″
	M1-2	44°3′20″	15°17′43″
	M1-3	44°3′24″	15°17′46″
	M1-4	44°3′10″	15°18′17″
Punat (Punat)	M2-1(D)	45°1′39″	14°37′42″
	M2-2	45°1′39″	14°37′34″
	M2-3	45°1′47″	14°37′31″
Biograd (Kornati)	M3-1	43°56′31″	15°26′27″
	M3-2	43°56′24″	15°26′37″
	M3-3	43°56′28″	15°26′43″
Veruda (Tehnomont)	M4-1	44°50′25″	13°50′29″
	M4-2	44°50′35″	13°50′31″
	M4-3	44°50′45″	13°50′53″
	M4-4	44°50′17″	13°50′36″
Rogoznica (Frapa)	M5-1	43°31′55″	15°57′43″
	M5-2	43°31′44″	15°57′49″
	M5-3	43°31′50″	15°57′45″
Cres (ACI Cres)	M6-1	44°56′51″	14°24′59″
	M6-2	44°56′48″	14°24′55″
	M6-3	44°56′50″	14°24′47″
	M6-4	44°56′59″	14°24′46″
Kaštela (Kaštela)	M7-1	43°32′44″	16°24′12″
	M7-2	43°32′43″	16°24′08″
	M7-3	43°32′43″	16°23′55″

Lokacija	oznaka uzorka (mikrolokacija)	GPS koordinate	
		N	E
Primošten (Kremik)	M8-1	43°34′12″	15°56′34″
	M8-2	43°34′5″	15°56′19″
	M8-3	43°34′10″	15°56′26″
Rovinj (ACI Rovinj)	M9-1	45°4′34″	13°38′1″
	M9-2	45°4′37″	13°38′2″
	M9-3	45°4′28″	13°38′6″
	M9-4	45°4′35″	13°38′8″
	M9-5	45°4′27″	13°38′5″
Šibenik (Mandalina)	M10-1	43°43′3″	15°54′2″
	M10-2	43°43′7″	15°53′51″
	M10-3	43°43′8″	15°54′0″
	M10-4	43°44′11″	15°53′55″
Split (ACI Split)	M11-1	43°30′6″	16°25′48″
	M11-2	43°30′8″	16°25′50″
	M11-3(D)	43°30′9″	16°25′46″
Zadar (Tankerkomerc)	M12-1	44°7′9″	15°13′48″
	M12-2	44°7′11″	15°13′47″
	M12-3	44°7′9″	15°13′42″
Vodice (ACI Vodice)	M13-1	43°45′26″	15°46′38″
	M13-2	43°45′31″	15°46′40″
	M13-2a	43°45′30″	15°46′39″
	M13-3	43°45′26″	15°46′47″
Trogir (ACI Trogir)	M14	43°30′48″	16°14′49″

Lokacija	oznaka uzorka (mikrolokacija)	GPS koordinate	
		N	E
Ičići (ACI Opatija)	M15-1	45°18′49″	14°17′24″
	M15-2	45°18′54″	14°17′28″
	M15-3	45°18′47″	14°17′21″
Pula (ACI Pula)	M16-1	44°52′25″	13°50′47″
	M16-2	44°52′22″	13°50′44″
	M16-3	44°52′23″	13°50′42″
Solaris (Solaris)	M17-1	43°42′3″	15°52′40″
	M17-2	43°42′0″	15°52′40″
	M17-3	43°41′56″	15°52′33″
Skradin (ACI Skradin)	M18	43°48′59″	15°55′18″
Mali Lošinj (Lošinj)	M19-1	44°32′41″	14°27′21″
	M19-3	44°32′39″	14°27′37″
Mali Lošinj	B1	44°32′33″	14°27′41″
Pula (Uljanik)	B2-1	44°52′17″	13°50′6″
	B2-2	44°51′59″	13°50′17″
	B2-3	44°52′08″	13°50′11″
	B2-4	44°52′16″	13°50′27″
	B2-5	44°52′17″	13°50′32″
Šibenik (luka Šibenik)	L1	43°43′44″	15°53′44″
Dubrovnik (luka Gruž)	L2	42°39′28″	18°5′8″
Ploče (luka Ploče)	L3	43°2′55″	17°25′42″
Rijeka (luka Rijeka)	L4	45°19′36″	14°26′17″
Zadar (luka Zadar)	L5	44°7′06″	15°13′35″
Split (luka Split)	L6	43°30′15″	16°25′55″

Prilog 1. (nastavak)

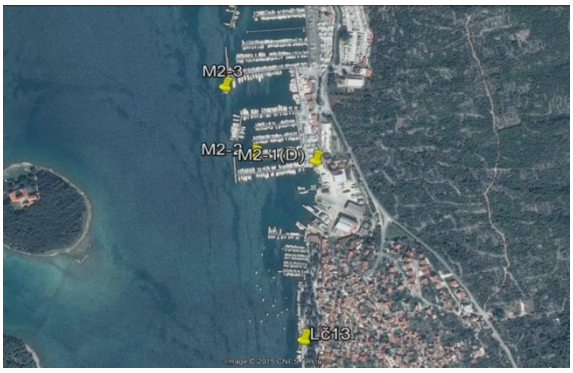
Lokacija	oznaka uzorka (mikrolokacija)	GPS koordinate	
		N	E
Rovinj	Lč1	45°4′54″	13°38′5″
Cres	Lč2	44°57′36″	14°24′27″
Nerezine	Lč3-1	44°39′37″	14°23′53″
	Lč3-2	44°39′27″	14°24′3″
Marina	Lč4	43°30′45″	16°6′56″
Stobreč	Lč5-1	43°29′59″	16°31′30″
	Lč5-2	43°29′58″	16°31′34″
	Lč5-3	43°30′2″	16°31′31″
	Lč5-4	43°29′58″	16°31′28″
Srima	Lč6	43°44′41″	15°48′3″
Bibinje	Lč7	44°4′10″	15°16′56″
Borik	Lč8	44°7′48″	15°12′33″
Kaštelanski zaljev (Girićić)	Lč9	43°32′43″	16°24′19″
Fažana	Lč10	44°55′38″	13°48′7″
Biograd	Lč11	43°56′8″	15°26′35″
Split (Matejuška)	Lč12	43°30′28″	16°26′7″
Krk (Punat)	Lč13	45°1′21″	14°37′41″
Kaštelanski zaljev (Vranjic)	Lč14	43°31′51″	16°27′40″
Rijeka Dubrovačka	Lč15	43°40′17″	18°7′29″
Drače	Lč16	42°55′48″	17°26′55″
Bakar	Lč17	45°18′19″	14°32′13″
Mali Lošinj	Lč18	44°32′3″	14°28′2″
Brestova	Lč19	45°8′40″	14°13′24″
Kaštelanski zaljev (Inavinil)	R1	43°32′40″	16°25′4″
Split	R2	43°29′53″	16°26′31″
Kaštelanski zaljev	R3	43°31′6″	16°22′54″
Ploče	R4	41°1′30″	17°24′48″
Zadar (Bajlo)	R5	44°5′44″	15°14′52″
Šibenik (ušće Krke)	R6	43°44′11″	15°53′14″
Šibenik (ušće Krke)	R6a	43°42′36″	15°50′48″
Omiš (ušće Cetine)	R7	43°26′20″	16°41′8″
Iići	R8	45°18′48″	14°17′16″
Malostonski zaljev (Mali Ston)	R9	42°50′52″	17°42′22″
Sv. Ivan (ušće Neretve)	R10	43°0′30″	17°28′13″
Kostrena	R11	45°18′22″	14°29′14″
Split (Bačvice)	R12	43°30′1″	16°26′44″
Šibenik (Jadrija)	R13	43°43′26″	15°50′41″
Malostonski zaljev (uvala Bistrina)	R14	42°52′22″	17°42′3″
Rovinj (Crveni otok)	R15	45°3′36″	13°37′26″
Limski kanal (ulaz)	R16	45°7′52″	13°37′51″
Limski kanal (sredina)	R17	45°7′46″	13°40′50″
Limski kanal (kraj)	R18	45°7′59″	13°43′53″
Kaštelanski zaljev (IOR)	R19	43°30′29″	16°23′18″
Šibenik (Martinska)	R20-1	43°44′8″	15°52′39″
Šibenik (ušće Krke)	R21	43°46′4″	15°50′44″
Dubrovnik	DM1	42°37′45″	18°5′35″
Vis (Stončica)	DM2	43°0′0″	16°20′0″
Brački kanal	DM3	43°25′36″	16°23′54″
Pašmanski kanal	DM4	43°30′5″	16°9′1″

Prilog 2.

Uvećane slike pojedinih lokacija uzorkovanja.

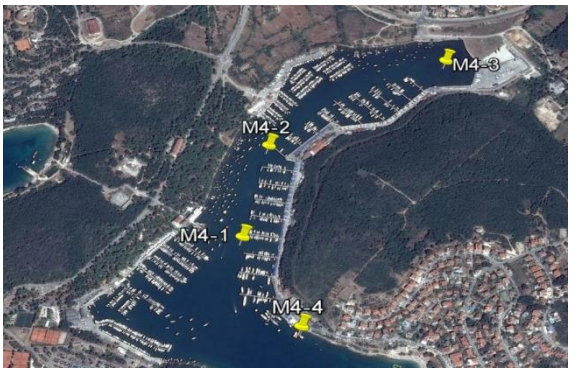
Sukošan (M1) i Bibinje (Lč7)

Punat (M2 i Lč13)



Biograd (M3 i Lč11)

Veruda (M4)



Rogoznica (M5)

Cres (M6 i Lč2)

Prilog 2.

(nastavak)

Kaštelanski zaljev (M7, Lč9, Lč14, R1, R3 i R19)

Primošten (M8)

Rovinj (M9, Lč1 i R15)

Šibenik (M10, L1, R6, R13, R20 i R21)

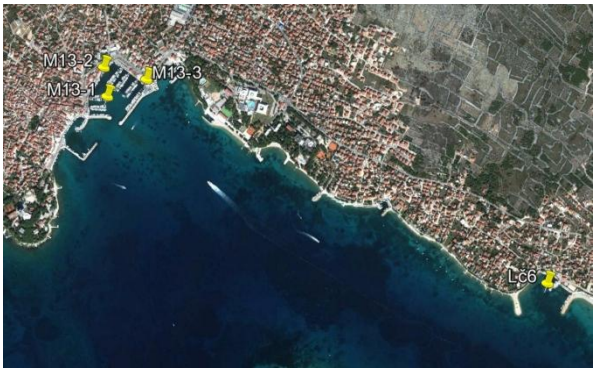
Split (M11, L6, Lč12, R2, R12 i R19)

Zadar (M12, L5, Lč8 i R5)

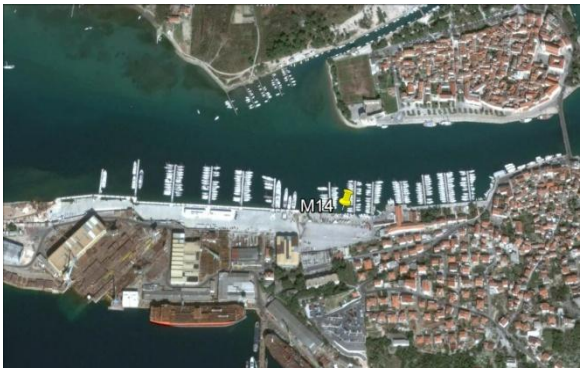
Prilog 2.

(nastavak)

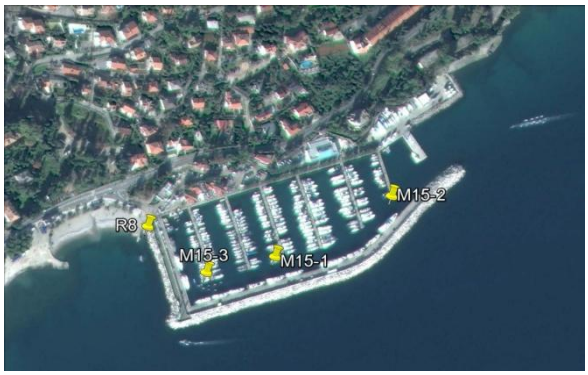
Vodice (M13) i Srima (Lč6)



Trogir (M14)



Ičići (M15 i R8)



Pula (M16 i B2)

Solaris (M17)

Skradin (M18)

Prilog 2.

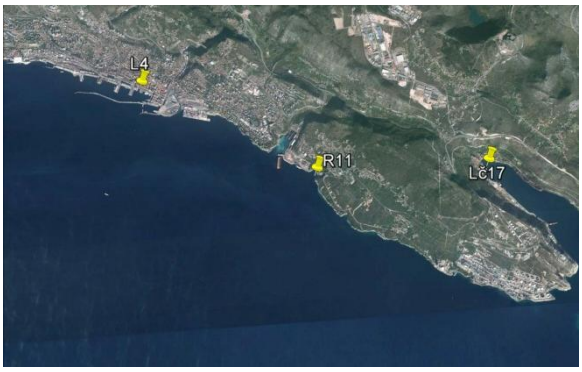
(nastavak)

Mali Lošinj (M19, B1 i Lč18)

Dubrovnik (L2, Lč15 i DM1)

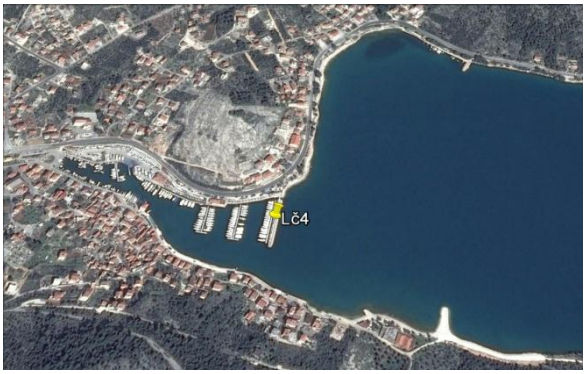
Ploče (L3 i R4) i Sv. Ivan (R10)

Rijeka (L4), Bakar (Lč17) i Kostrena (R11)



Nerezine (Lč3)

Marina (Lč4)

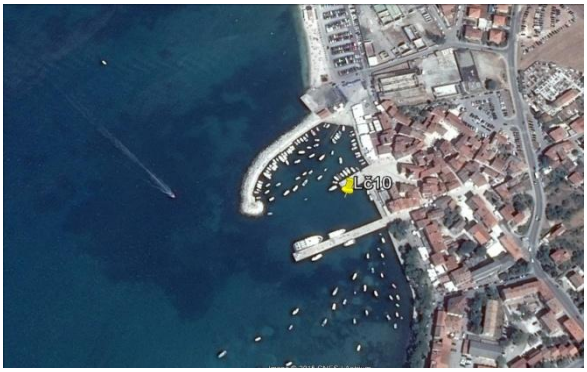


Prilog 2.

(nastavak)

Stobreč (Lč5)

Fažana (Lč10)



Drače (Lč16) i Malostonski zaljev (R9 i R14)

Brestova (Lč19)

Omiš (R7)

Limski kanal (R16, R17 i R18)

Prilog 2.

(nastavak)

Vis (DM2)

Fažana (Lč10)