

# Raspodjela bisfenola A u sedimentu i suspendiranoj tvari Jadranskog mora

---

**Anđelić, Ivana**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2015**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:217:916365>

*Rights / Prava:* [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-20**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Ivana Andelić

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

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ivana Andelić

# RASPODJELA BISFENOLA A U SEDIMENTU I SUSPENDIRANOJ TVARI JADRANSKOG MORA

DOKTORSKI RAD

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

Zagreb, 2015.



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Ivana Andelić

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

DOCTORAL THESIS

Supervisors:  
Dr. Slavica Matijević  
Dr. Ivana Ujević

Zagreb, 2015

*Zahvaljujem*

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

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

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

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

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

# Sadržaj

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

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



Sveu ili-te u Zagrebu  
Prirodoslovno-matemati ki fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### RASPODJELA BISFENOLA A U SEDIMENTU I SUSPENDIRANOJ TVARI JADRANSKOG MORA

Ivana An eli

Institut za oceanografiju i ribarstvo,  
Mali-te Ivana Me-trovi a 63, 21 000 Split

Udjeli bisfenola A (BPA) odre eni su u sedimentu skupljenom na 35 postaja na Jadranu (kanali, estuarij, zaljevi, otvoreno more i luke) te u suspendiranoj tvari skupljenoj u Ka-telanskom zaljevu u periodu od 1999. do 2014. godine. U sedimentima je odre en i granulometrijski sastav te maseni udjeli organske tvari i organskog ugljika. Maseni udjeli BPA su u sedimentu bili u rasponu od  $1,05 \text{ g kg}^{-1}$  do  $69,99 \text{ g kg}^{-1}$ , a u suspendiranoj tvari od  $1,84 \text{ g kg}^{-1}$  do  $103,06 \text{ g kg}^{-1}$ . Najvi-i maseni udio BPA odre en je na postajama izloflenim antropogenim utjecajima: u Ka-telanskom zaljevu, u luci Split te u podru ju Bakarskog zaljeva i estuarija Krke. Analizom mjesec ne raspodjele udjela BPA utvr eno je da nema izraflenih sezonskih oscilacija udjela BPA u sedimentu kao ni u suspendiranoj tvari. Usپoredba rezultata analize BPA u sedimentu kroz dufle razdoblje na ve ini je postaja pokazala porast masenih udjela BPA. Istraflivanje je pokazalo da ne nepostoji direktna veze izme u sitnozrnate frakcije u sedimentu i udjela BPA, kako je bilo pretpostavljeno u hipotezi disertacije, a slijedom uobi ajene povezanosti izme u udjela organske tvari, organskog ugljika, fosfora i frakcije silta ili gline. Razlog je vjerojatno potpuno drug ije porijeklo BPA i kemija BPA u sedimentu koja je bitno razli ita od ciklusa biogenih elemenata u morskom ekosustavu.

(91 stranica, 51 slika, 14 tablica, 110 literarnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Sredi-njoj kemijskoj knjiflnici, Horvatovac 102A, Zagreb i Nacionalnoj i sveu ili-noj knjiflnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb

Klju ne rije i: bisfenol A/ HPLC /Jadransko more/ sediment / suspendirana tvar

Mentor: Dr. sc. Slavica Matijevi , v. zn. sur.

Dr. sc. Ivana Ujevi , v. zn. sur.

Ocenitelji: Dr. sc. Vlasta Drevendar, zn. savj. i nasl. red. prof.

Dr. sc. Slavica Matijevi , v. zn. sur.

Izv. prof. dr. sc. Vesna Petrovi Perokovi

Rad prihva en: 24.06.2015.



University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

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

Ivana Anelić

Institute of Oceanography and Fisheries  
Metali-te Ivana Me-trovića 63, 21 000 Split

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

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

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

Keywords: Adriatic Sea/ bisphenol A/ HPLC/ sediment/ suspended matter

Supervisor: Dr. Slavica Matijević, Senior Research Associate

Dr. Ivana Ujević, Senior Research Associate

Reviewers: Dr. Vlasta Drevenkar, Senior Scientist and Professor

Dr. Slavica Matijević, Senior Research Associate

Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

Thesis accepted: 24.06.2015.

## § 1. UVOD

Bisfenol A je organski spoj prvi put sintetiziran po etkom 20-tog stolje a,<sup>1</sup> a masovna mu proizvodnja po inje 50-tih godina kada je postupak sinteze polikarbonatne plastike, u kojem je BPA reaktant, patentiran u Europi i SAD-u.<sup>2</sup> Osim u sintezi polikarbonata koristi se u proizvodnji epoksidnih smola, termo papira, bromiranih derivata i polivinil-klorida.<sup>3</sup> Devedesetih godina pro-log stolje a otkriveno je da BPA može iz materijala koji ga sadrže prije i u okolini medij.<sup>4</sup> BPA spada u skupinu endokrino aktivnih tvari, a istraživanja su pokazala da utječe na zdravlje i razvoj ljudi i flivotinja.<sup>5,6</sup>

Zna se koliko BPA nalaze u okolišu, najviše u vodi i suspendiranoj tvari, i zatim u tlu i sedimentu.<sup>7</sup> Najznačajniji način unosa BPA u morski okoliš su industrijske i komunalne otpadne vode. One i-enje s BPA isključivo je posljedica ljudskog djelovanja. U literaturi je relativno mali broj podataka o BPA u morskim sedimentima i suspendiranoj tvari, a za podrudje hrvatske strane Jadranskog mora nema objavljenih podataka o BPA u morskem okolišu.

### *Svrha rada*

**Svrha** istraživanja u okviru ovog rada bila je istražiti prisutnost BPA u morskom sedimentu i suspendiranoj tvari hrvatske strane Jadrana te njegovu prostornu i vremensku raspodjelu. Na temelju toga moglo se procijeniti antropogeni pritisak na istraživanom području i eventualni rizik od BPA za zdravlje ljudi i flivotinja.

**Ciljevi** ovog rada bili su:

- ustanoviti sadržaj te prostornu i vremensku raspodjelu BPA u morskim sedimentima,
- ustanoviti vertikalnu raspodjelu BPA u jezgrama sedimenata priobalja i otvorenog mora hrvatskog dijela Jadrana,
- ustanoviti sadržaj i raspodjelu BPA u suspendiranoj tvari Kaštelskog zaljeva,
- odrediti odnos masenih udjela BPA i sadržaja organske tvari i organskog ugljika u sedimentima te granulometrijskog sastava sedimenata,

- prema sadrflaju BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari procijeniti antropogeni utjecaj na istraflivanim postajama.

**Hipoteze** koje su postavljene:

- vremenska raspodjela BPA u skladu je s pove anom uporabom polikarbonatnih materijala u periodu istraflivanja (1999. do 2014.),
- vertikalna raspodjela BPA po dubini jezgri sedimenata pokazuje vi-i sadrflaj BPA u povr-inskim slojevima,
- sadrflaj BPA vi-i je u suspendiranoj tvari nego u sedimentu zbog ve eg sadrflaja organske tvari i udjela sitnozrnate frakcije u suspendiranoj tvari,
- sadrflaj BPA vi-i je podru jima pod izraflenim antropogenim utjecajem,
- sadrflaj BPA pozitivno korelira sa sadrflajem organske tvari i organskog ugljika u sedimentu i suspendiranoj tvari.

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

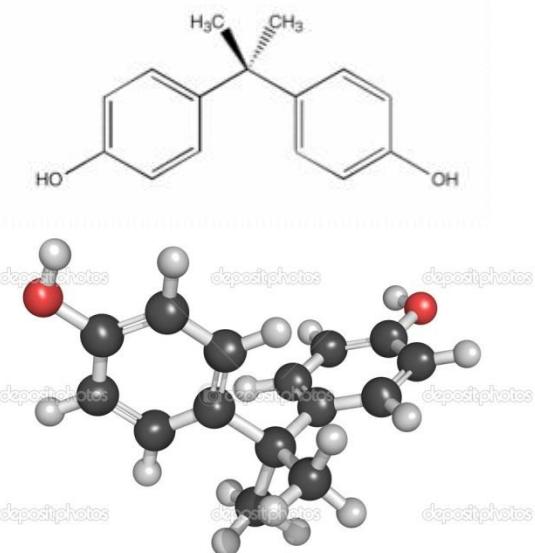
BPA je iz uzorka ekstrahiran ultrazvu nom ekstrakcijom, a ekstrakti su nakon obrade analizirani teku inskom kromatografijom visoke djelotvornosti uz fluorescencijski detektor.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Bisfenol A

#### 2.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva

Bisfenol A je organska molekula kemijske formule  $C_{15}H_{16}O_2$  i molekulske mase 228,29 g mol<sup>-1</sup>. Sintetizira se kondenzacijom fenola i acetona uz kiselinu kao katalizator. Prema nomenklaturi koju preporučuje Međunarodna unija za istu i primjenjenu kemiju (IUPAC) ime mu je 4-[2-(4-hidroksifenil)propan-2-il]fenol, a u literaturi se još može naći pod imenima 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan, 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan. Na slici 1 prikazana je kemijska struktura BPA.



Slika 1. 2D i 3D struktura BPA

BPA je pri standardnim uvjetima u krutom stanju u obliku kristala ili pahulja<sup>8,9</sup> i slabog je mirisa poput fenola.<sup>8</sup> Temperatura taličenja mu je od 150 °C do 155 °C,<sup>7</sup> temperatura vrelišta od 360 °C do 398 °C,<sup>10</sup> gustoća pri 25 °C 1,195 kg L<sup>-1</sup>,<sup>9</sup> a napon pare pri standardnim uvjetima  $5,3 \cdot 10^{-6}$  Pa.<sup>10</sup>

BPA je umjereni hidrofoban spoj iji je koeficijent razdjeljenja u sustavu oktanol-voda ( $\log K_{ow}$ ) 3,32.<sup>11</sup> Neznatno je polaran s obzirom na dvije hidroksilne skupine. Topliv je u octenoj kiselini,<sup>12</sup> lufnatim vodenim otopinama, alkoholu, acetonu,<sup>8</sup> benzenu i detil-eteru. Slabije se otapa u vodi, 120 do 300 mg L<sup>-1</sup>.<sup>10</sup>

Konstanta disocijacije ( $pK_a$ ) BPA izme u je 9,59 i 11,30,<sup>10</sup> pa je BPA u otopinama pH nifleg od 7 u nedisociranom obliku. Granica detekcije BPA pri analizi teku inskom kromatografijom visoke djelotvornosti nifla je uporabom fluorescencijskog nego UV-detektora.<sup>13</sup>

### 2.1.2. Potrošnja i uporaba BPA

Prema dostupnim podacima svjetska proizvodnja BPA biljefti konstantan rast (Tablica 1) te se od 70-tih godina pro-log stolje a do danas pove ala gotovo 20 puta. Proizvodnja BPA u 2012. godini dosegla je 4,6 milijuna tona, pri emu je iskori-teno samo 80 % proizvodnih kapaciteta.<sup>14</sup>

**Tablica 1.** Godi-nja svjetska proizvodnja BPA u milijunima tona

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

Azijiske drflave najve i su svjetski proizvo a i BPA (Tajvan, Kina, Jufna Koreja i Japan), ali i potro-a i, a slijede ih SAD i Njema ka. Svjetska trgovinska razmjena BPA u 2011. godini bila je vi-a od 2,45 milijardi dolara, a trfli-te BPA pokazuje stabilan rast uglavnom zbog pove ane potrafnje i planskog pove anja proizvodnih kapaciteta. Predvi a se

da je godišnja proizvodnja BPA u 2015. godini prešla 5,4 milijuna tona.<sup>14</sup>

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

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

Epoksidne smole, materijal za koju se proizvodnju koriste velike kolичine BPA, su polimer sa izvrsnim mehaničkim svojstvima te visokom temperaturom i kemijskom otpornošću. Primjenjuje se za oblaganje limenki za pohranu hrane, u zubnim plombama, u elektronici i elektroničnim dijelovima, elektroničnim izolatorima, plastnim materijalima ojačanim vlaknima i aditivima u građevini.<sup>15</sup>

BPA se primjenjuje i u proizvodnji termopapira, polivinil-klorida, u materijalima koji služe za zaštitu od počnara, poliakrilata, polieterimida, polisulfonskih smola i sl.<sup>15</sup>

### 2.1.3. Zakonska regulativa

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

U Europi je za regulativu je zaduflena EFSA (engl. *European Food Safety Agency*) prema ijim je novim smjernicama iz sije nja 2015. dopu-teni dnevni unos BPA u organizam ovjeka  $4 \mu\text{g}$  po kilogramu tjelesne mase –to je zna ajno manje od prethodnih  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Prema mi-ljenju EFSA-inih stru njaka to je jo- uvijek 3 do 5 puta manje od mogu eg dnevnog unosa.<sup>17</sup> EFSA je 2011. godine zabranila kori-tenje materijala koji sadrfle BPA za izradu bo ica za dje ju hranu te je postavila migracijski limit od  $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$  –to je maksimum koji smije prije i iz ambalaže u hranu.<sup>18</sup> Kod dje jih igra aka namijenjenih djeci staroj do 36 mjeseci migracijski limit je  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ .<sup>19</sup> Kanada je 2009. godine me u prvima zabranila uporabu polikarbonatnih bo ica za dje ju hranu. SAD je tako er zabranio uporabu materijala koji sadrfle BPA za proizvodnju bo ica za dje ju hranu te odredio najve u prihvatljivu (referentnu) dozu od  $50 \mu\text{g}$  po kilogramu tjelesne mase dnevno.<sup>20</sup> U europskoj Okvirnoj direktivi o vodama (engl. *Water Framework Directive*, WFD) BPA je naveden kao supstancija koja nije opasna za vodene organizme, ali je to mi-ljenje trenutno na reviziji.<sup>21</sup>

#### 2.1.4. BPA u okolišu

BPA je spoj koji pokazuje endokrino djelovanje, a njegovo je prisustvo u okoli-u isklju ivo posljedica ljudskog djelovanja. Sintetiziran je po etkom 20. stolje a,<sup>1</sup> a 1930.-ih godina istraflivana su njegova endokrina svojstva.<sup>22</sup> Primjenu u industriji nalazi po etkom 1960.-ih godina u proizvodnji plasti nih masa danas poznatih pod imenom polikarbonati.<sup>2</sup> Tijekom godina njegova se primjena pro-irila na proizvodnju epoksidnih smola, termo papira, polivinil-klorida i sl.<sup>23</sup> Kirshnan i sur.<sup>4</sup> slu ajno su otkrili da se BPA ispu-ta iz polikarbonatnih posuda. S obzirom na endokrinu aktivnost ovog spoja, pokrenut je niz istraflivanja koja su potvrdila ispu-tanje BPA iz materijala koji ga sadrfle.<sup>4,24626</sup>

BPA u okoli- dospijeva ispustima iz gradske kanalizacije, industrijskim vodama, curenjem iz odlagali-ta otpada, spaljivanjem otpada te kao posljedica raspada proizvoda odba enih u okoli-, a koji u svom sastavu imaju BPA. U SAD-u je procijenjeno da je tijekom 2007. godine u okoli- ispu-teno 514 tona ovog spoja.<sup>20</sup> Prema podacima u Europskoj uniji, godi-nje se u zrak ispusti 14,5 tona BPA, najvi-e na mjestima proizvodnje tog spoja kao i proizvoda za iju se proizvodnju koristi. U vode se ispusti 414 tona i to najvi-e putem

otpadnih voda iz proista a (369,5 tona). Koliine BPA otpu-tene u okoli-spaljivanjem otpada smatraju se na podruju EU zanemarivim u odnosu na druge izvore zaga enja<sup>23</sup>.

BPA je kemikalija špseudo kontinuirano prisutna u okoli-u, jer ima kratko vrijeme poluraspada, ali se u okoli-ispu-ta kontinuirano.<sup>27</sup> Prema Cousins i sur.<sup>10</sup> svega 1 % BPA ispu-tenog u okoli-dospijeva u atmosferu gdje se fotooksidacijom brzo raspada. Približno 50 % ispu-tenog BPA nalazi se u vodi i suspendiranoj tvari, 25 % u tlu, a 25 % u sedimentu, te manje od 1 % u bioti. Prema literaturnim podacima faktori biokoncentracije BPA su u rasponu od 5 do 226 -to ga svrstava u tvari s niskim potencijalom bioakumulacije u morskim organizmima.<sup>7,10</sup>

Iako je udio BPA u atmosferi relativno mali, koncentracije BPA u zraku ipak su mjerljive.<sup>10</sup> U zraku se nalazi prisutan u sastavu partikularne tvari, -to je i o ekivanu s obzirom na njegov mali napon para kao i injenice da se u plinovitoj fazi fotooksidacijom brzo raspada (vrijeme poluraspada BPA je <4 sata).<sup>10,28</sup>

U vodu i sediment BPA najvi-e dospijeva otpadnim vodama te curenjem iz odlagali-ta. Znaajne koncentracije/udjeli BPA u vodi/sedimentu pronaene su u blizini ispusta iz proista a. Istraživanja su pokazala da brzina raspada polikarbonatnih materijala u vodenom okoli-u pozitivno korelira s poveanjem saliniteta. Na proces raspada pozitivno utje e i povi-enje temperature vode te dufla izloflenost polikarbonatnog materijala vanjskim utjecajima.<sup>29</sup> Na razgradnju i raspodjelu BPA u morskom okoli-u izme u ostalog utje u temperatura, salinitet i pH.<sup>30</sup>

## 2.2. BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari

Pod terminom sedimenti podrazumijevamo mekane, rasute i nelitificirane taloge.<sup>31</sup> Talozi nastaju tro-enjem stijena, precipitacijom iz otopina ili iz ostataka organizama. Obzirom na veli inu, zrna sedimenta se prema Wentworthu<sup>32</sup> dijele na -ljunak (>2 mm), pjesak (2 mm do 63 m), silt (63 m do 4 m) i glinu (< 4 m). Morski sediment se sastoji od organskog i anorganskog dijela. Anorganski dio primarno ine minerali, a organski se mofle podijeliti u kondenzirani i amorfni dio. Iako organski dio ini mali udio (do 5 %) u ukupnoj masi sedimenta, on ipak dominira procesima sorpcije (apsorpcije i adsorpcije), distribucije, transporta te biolo-ke razgradnje organskih zaga ivala.<sup>33,36</sup> Na amorfnom dijelu organske tvari, kojeg ine djelomi no razgra eni ili pregra eni biopolimeri (lignini, polisaharidi i sl.), lipoproteini, aminokiseline te huminske i fulvinske tvari, zbiva se apsorpcija zaga ivala. Kondenzirani dio ine ugljen, kerogen, te %rni ugljik%kojeg ine ostaci nepotpunog izgaranja fosilnih goriva. Kondezirani se dio u literaturi navodi i kao %staklasti%jer su molekularna gibanja ograni ena zbijenim, kondenziranim, okoli-em. Ovaj je dio organske tvari manje polaran i sadrflji ve i udio aromatskih struktura<sup>33</sup> te se na njemu zaga ivala adsorbiraju.<sup>37</sup>

Sastav organske tvari u sedimentu razlikuje se s obzirom na veli inu estica. pa u pjesku organsku tvar ine svjefle ili jedva razgra eni ostaci biljaka i flivotinja. U ovoj frakciji veliki je udjel ugljikohidrata, a organska tvar se pomo u bakterija brzo razgra uje. Za razliku od pjeskovite frakcije sedimenta, u sitnozrnatoj frakciji, tj. esticama silta i gline, nalaze se ostaci biljaka i flivotinja u ve em stupnju raspadanja i ine ih aromatske i alifatske strukture. U ovim sitno zrnatim frakcijama smje-ten je i kondenzirani dio organske tvari otpornije na mikrobiolo-ku razgradnju.<sup>33,35</sup> Sun i sur.<sup>35</sup> pokazali su da se u sedimentu BPA najvi-e vefle za frakcije ve eg promjera zrna (> 30 m) te da na jakost sorpcije BPA na sediment dominantno utje e udio organske tvari, a ne povr-inu estica.

Sorpcija BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari mofle se opisati jednadffbom Freundlichove sorpcijske izoterme:

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

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

$$w_s = K_s c_e$$

gdje je  $K_s$  koeficijent sorpcije. Opetno se sorpcija BPA na sediment i suspendiranu tvar može dobro opisati linearnim sorpcijskim izotermama.<sup>30,34</sup>

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

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

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

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

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

Opetno su maseni udjeli BPA u sedimentu veći su od masenih koncentracija BPA otopljenog u vodi, a uočena je jaka pozitivna korelacija između koncentracije BPA u pridnenom sloju vodenog stupca i njegovog masenog udjela u površinskom sedimentu.<sup>45</sup> U

vodenom stupcu BPA se vefle na suspendiranu partikularnu tvar, a koli ina vezanog BPA pozitivno korelirana sa sadrflajem organske tvari u suspendiranim esticama.<sup>42,46,47</sup> Partikularna tvar u morskim povr-inskim vodama sastoji se od organske tvari koju sintetiziraju morski organizmi te estica porijeklom s kopna koje najvi-e donose rijeke. Organska tvar propada i remineralizira se kako putuje kroz voden stupac, s vodenim strujama utje e na razine kisika i nutrijenata te distribuciju biogenih elemenata na granici sedimenta i vode. Ve e estice brzo putuju kroz voden stupac i do sedimenta dospijevaju malo ili nimalo promijenjene.<sup>48</sup> BPA vezan na suspendirane estice (partikularnu tvar) u povr-inskom dijelu vodenog stupca tonjenjem e dospjeti u dublje dijelove vodenog stupca i u sediment.<sup>43</sup> U literaturi je objavljen relativno mali broj rezultata istraflivanja sadrflaja BPA u suspendiranoj tvari. Prema Arditoglou i sur.<sup>30</sup> koeficijent  $K_s$  odre en za sorpciju BPA iz vode na suspendiranu tvar ve i je od koeficijenta odre enog za sorpciju BPA na sediment, -to se može objasniti ve om povr-inom estica suspendirane tvari, ali i zna ajno ve im sadrflajem organskog ugljika u suspendiranoj tvari nego u sedimentu. Rezultati ovog istraflivanja sklad su s rezultatima koje su objavili Patrolecco i sur.<sup>30,40,47</sup>

### 2.2.1. Razgradnja BPA

Biolo-ka razgradnja najvaflniji je put uklanjanja BPA iz vodenog okoli-a,<sup>39,49</sup> Vrijeme poluraspada BPA mikrobiolo-kom razgradnjom u aerobnim uvjetima u slatkim vodama je < 5 dana. BPA se u uzorcima vode može kontinuirano detektirati -to je direktna posljedica njegovog konstantnog ispu-tanja u okoli.<sup>50,53</sup> U slatkim vodama bakterije najvi-e doprinose raspadu BPA, a na brzinu razgradnje utje e temperatura te vrste i broj bakterija. U anaerobnim uvjetima nema bakterijske razgradnje BPA,<sup>53</sup> ali postoji kemijska razgradnja.<sup>54</sup>

U morskoj vodi razgradnja BPA u aerobnim uvjetima traje znatno dufl nego u slatkovodnim sustavima.<sup>49</sup> Istraflivanjem razgradnje BPA u morskoj vodi uo eno je da razgradnje nema tijekom prvih 30 dana, a brzi je raspad ustanovljen nakon 35 dana. To se pripisano duflom periodu aklimatizacije bakterija u morskoj vodi koja nije ustanovljena u slatkim vodama. U anaerobnim uvjetima, razgradnje BPA u morskoj vodi tako er nije bilo.<sup>49</sup> U istraflivanju Kanga i sur.<sup>55</sup> razgradnja BPA u morskoj vodi u aerobnim uvjetima zapo eli je tek nakon 30 dana i trajala je ukupno 40 dana. Nije bilo pozitivne korelacije izme u brzine

razgradnje BPA i broja bakterija. U anaerobnim uvjetima razgradnja BPA u morskoj vodi započela nije nakon 60 dana. Ovi su nalazi u skladu s rezultatima Zhanga i sur.<sup>56</sup> prema kojima se BPA u morskoj vodi razgrađuje i kemijskim putem uz pomoć reaktivnih vrsta kisika (hidroksi-radikala, peroksi-radikala) za koje se zna da ih proizvode neki morski organizmi, zatim otopljeni organske tvari (uključujući i fulvinske i huminske kiseline), te fletjeza(III) i nitratnih iona.<sup>54,55,56</sup>

Yingi sur.<sup>49</sup> objavili su rezultate razgradnje BPA u morskom sedimentu: u aerobnim uvjetima vrijeme poluraspađa BPA bilo je 14,5 dana, a u anaerobnim uvjetima nije bilo razgradnje ni nakon 70 dana. U sedimentu je, vjerojatno zbog veće raznolikosti bakterija i veće količine nutrijenata, izostao period aklimatizacije bakterija koji je uočen u morskoj vodi.<sup>49,57</sup> Uočeno je da bakterijske zajednice u sedimentu koje su već bile izložene BPA razgrađuju ovaj spoj bez perioda aklimatizacije, dok bakterijske zajednice iz nezagađenih područja, bez prethodne izloženosti ovom zaganju, trebaju određeno vrijeme da prilagode svoj metabolism.<sup>39,49,57</sup>

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

Alge i biljke takođe mogu apsorbirati BPA korijenom i metabolički ga prevesti u glikozilirane spojeve prije nego što BPA gubi estrogena svojstva.<sup>58,59</sup>

### 2.2.2. Raspodjela BPA u vodenom okolišu

Najveći broj objavljenih znanstvenih radova o razinama i raspodjeli BPA u vodenom okolišu područja je mnogoljudnih istraživača u Japanu, osobito Japana i Kine, što je povezano s dugim razdobljem korištenja ove komponente u različitim granama industrije i primjene BPA u svakodnevnom životu. Maseni udjeli BPA izmjereni u površinskom morskom sedimentu s različitim lokacijama u Japanu bili su u širokom rasponu ( $0,1 \text{ g kg}^{-1}$  do  $175 \text{ g kg}^{-1}$ ). Objavljeni rezultati istraživanja obuhvatili su zaljev Osaka i Tokijski zaljev, vrlo gusto naseljena područja s razvijenom industrijom pod velikim antropogenim pritiskom. Najviši su maseni

udjeli BPA izmjereni u sedimentu u blizini pro ista a industrijskih i komunalnih voda.<sup>60,62</sup> U sedimentu lokacije na kojoj je izmjeren najvi-i maseni udio BPA ( $175 \text{ g kg}^{-1}$ ), udio organskog ugljika je bio 7,21 %, a zamije ene su i riblje jedinke promijenjenog spola (Tablica 2).<sup>60,61</sup>

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

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

n.d. - nije detektirano

Tablica 2. - nastavak

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

n.d. - nije detektirano

Istraživanja BPA u rije nom vodenom okoli-u u Japanu pokazala su da maseni udjeli BPA u sedimentu variraju od  $1,2 \text{ g kg}^{-1}$  do  $22 \text{ g kg}^{-1}$ , dok su u vodenom stupcu izmjerene nifle koncentracije (0 do  $0,15 \text{ g L}^{-1}$ ). Istraživanjima rije nog sedimenta otoka Okinawa ustanovljene su razlike u rasponima masenih udjela BPA u uzorcima iz ruralnog podru ja (0 do  $6,8 \text{ g kg}^{-1}$ ) u odnosu na uzorce iz urbaniziranih dijelova otoka ( $1 \text{ g kg}^{-1}$  do  $22 \text{ g kg}^{-1}$ ) -to upu uje na ve i unos BPA industrijskim otpadom nego li poljoprivrednim aktivnostima.<sup>38,63,64</sup> Istraživanjem sezonskog ciklusa BPA u sedimentu, vi-i su maseni udjeli BPA odre eni tijekom topnjeg razdoblja godine, najvjerojatnije zbog injenice da se BPA iz polikarbonatnih materijala bolje otpu-ta pri vi-im temperaturama (Tablica 2).<sup>64</sup>

Istraživanjem zaga enja s BPA u tri velika, gusto naseljena i industrijski visoko razvijena korejska zaljeva odre eni su rasponi masenih udjela BPA u morskom sedimentu od  $0,1 \text{ g kg}^{-1}$  do  $191 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>65,66,67</sup> Na lokacijama gdje su izmjerene najvi-e vrijednosti BPA odre en je i najvi-i sadrflaj organskog ugljika.<sup>65,67</sup> Maksimumi su izmjereni u blizini brodogradili-ta<sup>66,67</sup> i ispusta otpadnih voda.<sup>65</sup> U dva istraživana zaljeva sediment je po

granulometrijskom sastavu uglavnom bio mulj (zaljevi Ulsan i Yeongil), ali nisu uo ene korelacije izme u veli ine estica, udjela organskog ugljika i udjela BPA iako je uo ena korelacija izme u udjela organskog ugljika i veli ine estica te udjela organskog ugljika i mulja (Tablica 2).<sup>66,67</sup> Analizom jezgre sedimenta iz zaljeva Yeongil, debljine 10 cm i podijeljene na 5 poduzoraka za koje je prema odre enoj brzini sedimentacije ustanovljeno da svaki predstavlja jednu dekadu (od 2000.-ih do 1950. óih godina) BPA je odre en samo na povrini, dakle u najnovijoj dekadi. Prema Kohu i sur.<sup>67</sup> ovaj nalaz upu uje na recentno zaga enje s BPA na tom podru ju.

U Kini su izmjereni maseni udjeli BPA u sedimentu estuarija rijeke Pearl (jedan od najve ih estuarija na svijetu) dosezali vrijednosti do  $121,9 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>68,670</sup> Masene koncentracije BPA u vodi bile su u ki-nom razdoblju od  $0,98 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$  do  $43,8 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ , a u su-nom od  $1,32 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$  do  $29,6 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ . Lokacije obuhva ene istraflivanjima industrijski su visoko razvijene i gusto naseljene.<sup>68,670</sup> Najvi-i maseni udjeli BPA izmjerene su primjerice u blizini tvornica hrane,<sup>69</sup> koje su za pakiranja koristile proizvode na injene od polikarbonata i epoksidnih smola, te u blizini ispusta iz pro ista a.<sup>68,70</sup> U istraflivanjima sadrflaja BPA u uzorcima sedimenta prikupljenog u estuariju rijeke Pearl i Juflnom kineskom moru nije potvr ena veza izme u masenog udjela organskog ugljika i udjela BPA u sedimentu.<sup>68</sup> Suprotno tome, Shi i sur.<sup>70</sup> prona-li su pozitivnu korelaciju izme u masenih udjela organskog ugljika i BPA te negativnu korelaciju izme u sadrflaja pijeska u sedimentu i udjela BPA. Analiza vertikalne raspodjele BPA u datiranim sedimentima estuarija rijeke Pearl i Juflnog kineskog mora uputila je na najve i donos BPA u zaljev 50.-tih, 70.-tih i 90.-tih godina 20. stolje a. Nakon tog razdoblja maseni udio BPA u sedimentu se sniflava -to se pripisuje ve em nadzoru nad ispu-tanjem otpadnih voda (Tablica 2).<sup>68</sup>

Na podru ju Sjeverne Amerike u istraflivanjima provedenim na uzorcima sedimenta i vode iz luka, maseni udjeli BPA bili su od  $0,09 \text{ g kg}^{-1}$  do  $9,5 \text{ g kg}^{-1}$ . U u vodenom stupcu su masene koncentracije BPA bile od ispod granice detekcije do  $0,0023 \text{ g L}^{-1}$ . Najvi-e su vrijednosti u sedimentu i vodi izmjerene u blizini ispusta iz pro ista a.<sup>46,71</sup> Ustanovljena je pozitivna korelacija izme u sadrflaja organskog ugljika i  $K_s$  (BPA) -to upu uje na ja u sorpciju BPA na sedimente s vi-im udjelom organskog ugljika (Tablica 2).<sup>46</sup>

U Njema koj su u uzorcima povr-inskih voda masene koncentracije BPA bile u rasponu od  $0,001 \text{ g L}^{-1}$  do  $0,776 \text{ g L}^{-1}$ , a maseni udjeli BPA u sedimentu u rasponu od 0 do  $379 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>40,72,674</sup> Udjeli BPA u sedimentu i njegove koncentracije u vodi bili su zna ajno

vi-i na lokacijama u blizini pro ista a te ispusta iz tvornica koje u proizvodnom procesu koriste BPA.<sup>40,72,74</sup> Nije uo ena razlika u masenoj koncentraciji BPA u vodi ovisno o lokaciji uzorkovanja ispred pro ista a komunalnih ili industrijskih voda.<sup>73</sup> Koncentracije BPA u vodi i udjeli BPA u sedimentu užvodno od ispusta otpadnih voda bili su nizlih od onih nizvodno.<sup>72</sup> Masene koncentracije BPA u vodi sniflavale su se od izvora prema u- u.<sup>40,75</sup> Ekstremno visoki maseni udjel od 1630 g kg<sup>-1</sup> izmjerena je u sedimentu uzetom iz rijeke Elbe nakon velikih poplava u rujnu 2002. godine u blizini tvornice koja u proizvodnom procesu koristi BPA.<sup>74</sup> U estuariju rijeke Elbe BPA je detektiran u dijelovima koji su pod utjecajem plime i oseke pri emu su koncentracije BPA u ljetnom periodu (0,007 g L<sup>-1</sup> do 0,249 g L<sup>-1</sup>) bile zna ajno vi-e nego u zimskom (0,001 g L<sup>-1</sup> do 0,041 g L<sup>-1</sup>), s maksimalnim koncentracijama zabilješenim u blizini tvornice BPA (Tablica 2)<sup>40</sup>.

U uzorcima mulja iz pro ista a otpadnih voda odre eni su maseni udjeli BPA u rasponu od 70 g kg<sup>-1</sup> do 770 g kg<sup>-1</sup>.<sup>72</sup> U vodi iz komposta koncentracija BPA bila je 145,9 g L<sup>-1</sup>, u vodi s deponija sme a 85,62 g L<sup>-1</sup>, a u uzorcima teku e gnojiva uzetih iz metalnih ba vi obloštenih epoksidnom smolom od 61,1 g L<sup>-1</sup> do 1112 g L<sup>-1</sup>.<sup>73</sup> Rezultati su pokazali da otpadne vode nisu jedini izvor zaga enja s BPA ve da su mogu i izvori BPA i sme e, teku e gnojivo i ostale tvari koje se koriste u poljoprivredi, a skladi-te u metalnim ba vama. BPA se ubraja u zaga ivala koji se u okoli-u redovito pojavljuju u povr-inskim vodama. Izvori zaga enja su razli iti, jer se BPA detektira i u uzorcima koji nisu direktno izlošeni ispustima otpadnih voda koji se smatraju glavnim izvorom BPA u vodenom okoli-u (Tablica 2).<sup>72</sup>

Vethaak i sur.<sup>76</sup> proveli su 1999. godine veliko istraživanje u stalosti i razina BPA u uzorcima vode, suspendirane tvari i sedimenta na cijelom podruju Nizozemske. Rezultati su prikazani u Tablici 3.

**Tablica 3.** Masene koncentracije BPA u uzorcima vode i maseni udjeli BPA u uzorcima suspendirane tvari i sedimenta skupljenim Nizozemskoj<sup>76</sup>

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

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

Na području Panjolske analizirani su uzorci vode i sedimenta prikupljeni u rijekama i morskim lukama te uzorci mulja iz prostora istočne Europe. Masene koncentracije BPA u riječnoj vodi bile su  $<0,1 \text{ g L}^{-1}$ , a maseni udjeli u sedimentu od  $6,6 \text{ g kg}^{-1}$  do  $40 \text{ g kg}^{-1}$  sa višim vrijednostima određenim na lokacijama nizvodno od prostora istočne Europe.<sup>77,78</sup> U uzorcima morske vode iz luke masene koncentracije BPA bile su  $<0,1 \text{ g L}^{-1}$ , a maseni udjeli u sedimentu  $<10 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>77</sup> U uzorcima mulja iz prostora istočne Europe udjeli BPA bili su od  $132 \text{ g kg}^{-1}$  do  $945 \text{ g kg}^{-1}$ , pri čemu su udjeli BPA bili viši u uzorcima mulja iz prostora istočne Europe koji primaju industrijske i komunalne vode (Tablica 2).<sup>78</sup>

U uzorcima vode uzetim iz rijeke Tiber (Italija) masene koncentracije BPA su duž cijelog toka rijeke bile konstantne sa vrijednostima do  $0,14 \text{ g L}^{-1}$ . BPA nije pronađen u riječnom sedimentu, ali ga je bilo u većini uzoraka suspendirane tvari u masenim udjelima od  $360 \text{ g kg}^{-1}$  do  $660 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>47</sup> Zagađenost vode i sedimenta s BPA istraživana je na području Venecijanske lagune koja je pod antropogenim pritiskom zbog industrije, poljoprivrede i broja stanovnika. Masene koncentracije BPA u vodi bile su od ispod granice detekcije do  $0,145 \text{ g L}^{-1}$ , a maseni udjeli u sedimentu od ispod granice detekcije do  $118 \text{ g kg}^{-1}$ . Maksimumi su ustanovljeni u blizini ispusta vode iz prostora istočne Europe komunalnih i industrijskih voda. Neotkrivane visoke masene koncentracije u vodi izmjerene su na postaji značajno udaljenoj od direktnog ispusta one iste vode – to su autori objasnili hidrodinamikom u laguni. Vrlo visoke vrijednosti masenih udjela BPA u sedimentu autori objavljaju anoksimnim uvjetima u sedimentu u laguni (Tablica 2).<sup>79</sup>

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

### 2.2.3. Utjecaj BPA na morske organizme

BPA je kemikalija određena u različitim vodama u velikom broju istraživanja, iako se u njoj u aerobnim uvjetima razgrađuje. BPA se kontinuirano unosi u vodenim okolišima, a njegove koncentracije se u anoksim sredinama povišuju. Masene koncentracije BPA u vodama okoliša uglavnom su nizke od  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , a u relativno malom broju uzoraka više su od  $1 \text{ g L}^{-1}$ . S obzirom na takođe raznoliki raspored postavljeno je pitanje kojim koncentracijama su u prosjeku izložene vodene flivotinje. *The Bisphenol Global Industry Group* (koalicija koju čine *American Plastic Council, Association of Plastic Manufacturers in Europe i Japan Chemical Industry Association*) smatra da bi prosjek trebao biti medijan koncentracija određenih brojnim mjerjenjima BPA u okolišu.<sup>5</sup> Crain i sur.<sup>5</sup> smatraju da je relevantna najviša izmjerena koncentracija BPA na nekoj lokaciji. To su obrazložili injenicima da povišene koncentracije BPA kojima su flivotinje izložene u prvim fazama razvoja, akcijski u vrlo kratkom periodu mogu uzrokovati organizacijske promjene s dugotrajnim posljedicama. Medijan koncentracija određenih u okolišu prihvataju kao relevantnu dozu kod jedinki kod kojih su svi organi formirani, jer BPA tada djeluje na rad pojedinih organa.

BPA djeluje na embrionalni razvoj, odnosno ima teratogeno djelovanje, i na hormonalni sustav flivih bića. Teratogene su koncentracije daleko više od onih izmjerenih u okolišu. Pri koncentracijama izmjerenim u okolišu značajniji je utjecaj BPA na hormonalni sustav. Promjene koje se pri tome događaju su promjena spola, promjene u radu gonada te indukcija hepatičkog vitilogenina. Osim toga, BPA djeluje organizacijski i može promijeniti strukturu organa, te aktivacijski imenujući može izazvati promjene u sustavima koji su normalno razvijeni.<sup>5</sup>

## 2.3. Jadransko more

### 2.3.1. Morfološke i sedimentološke karakteristike

Jadransko more relativno je plitko i poluzatvoreno more, duboko usje eno u europsko tlo ukupne povr-ine 138.595 km<sup>2</sup>. Predstavlja izdufeni bazen dufine pribilifno 800 km, a -irine 250 km, poloflen pribilifno u smjeru jugoistok ó sjeverozapad s nerazvedenom zapadnom i razvedenom isto nom obalom. Hrvatski dio obale Jadranskog mora svrstava se me u najrazvedenije obale Mediterana s ukupnom duflinom od 6278 km, uklju uju i obale 1246 otoka, oto i a i hridi koji se nalaze u unutarnjim morskim vodama i teritorijalnom moru Republike Hrvatske. Povr-ina Jadrana koja pripada Republici Hrvatskoj pribilifno je 55.349 km<sup>2</sup> od ega 31.000 km<sup>2</sup> otpada na teritorijalno more, a oko 23.000 km<sup>2</sup> na za-ti eni ekolo-ko-ribolovni pojas (ZERP). Jadransko more je okrufleno gorskim lancima Apenina, Alpa, Dinarida i Helenida koji se proteflu usporedno s pravcem protezanja jadranskog bazena. Na isto noj obali planinski se lanac Dinarida prufla usporedno sa smjerom pruflanja obalne crte i oto nog arhipelaga i u ve em dijelu se spu-ta neposredno do obale. U sredi-njem dijelu dinarski planinski se lanac lagano povija u smjeru zapad-istok, udaljuju i se od obale, pa je i smjer pruflanja oto nog arhipelaga na tom dijelu isti kao i smjer planina na kopnu -to potvr uje da isto nojadranski otoci predstavljaju dio dinarskog planinskog lanca.<sup>81,82</sup>

Prema morfolo-kim i sedimentolo-kim karakteristikama Jadran se može podijeliti u pet regija: sjeverni Jadran, oto na regija sjevernog Jadrana, oto na regija srednjeg Jadrana, srednji Jadran i juflni Jadran. Me utim. s obzirom na okoli-ne karakteristike Jadransko more obično se dijeli u tri bazena: plitki sjeverni bazen od Tr- anskog zaljeva do spojnica Ancona - Zadar, srednji bazen od spojnica Ancona-Zadar do palagru-kog praga s Jabu kom kotlinom i duboki juflnojadranski bazen od palagru-kog praga do Otrantskih vrata (-irine 72 km i s podmorskim pragom dubine oko 74 m) koja Jadran povezuju s Jonskim morem. Dok plitki sjeverni i ne-to dublji srednji bazeni, koji zauzimaju 45 % povr-ine itavoga Jadrana, sadržle samo oko 20 % njegove ukupne koli ine vode, juflni bazen s najve om dubinom od preko 1200 metara sadrži preko 80 % vode Jadrana.<sup>81</sup>

### 2.3.2. Fizikalne karakteristike morskih ekosustava

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

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

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

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

U nekim dijelovima Jadrana znajuće su struje izazvane plimom, pogotovo u kanalima, u plitkom sjevernom Jadranu. Oscilacije plime mogu imati znajuću ulogu u raspršenju zagađivača.<sup>81,82</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Područje istraživanja

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

Suspendirana je tvar prikupljana jednom mjesecu na odabranim postajama u Kaštelanskom zaljevu u razdoblju od travnja 2000. do ožujka 2003.



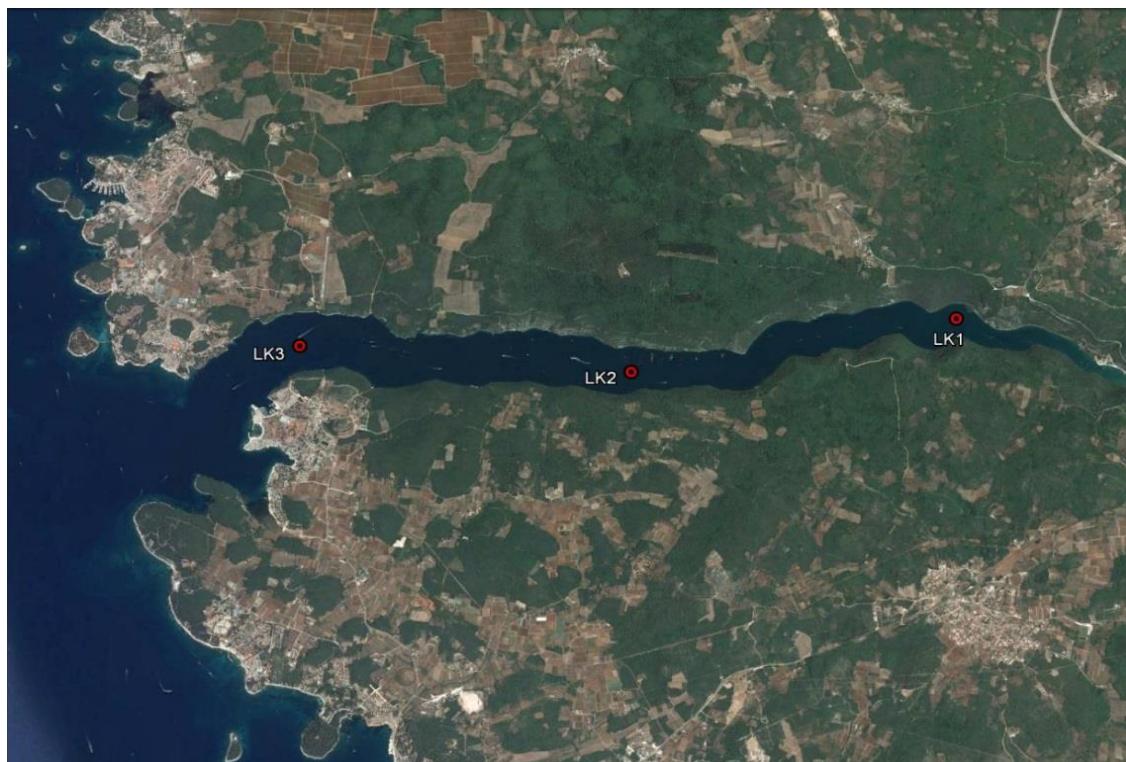
**Slika 2.** Lokacije uzorkovanja sedimenta i suspendirane tvari; lokacije na otvorenom moru nisu imenovane

**Kanalska područja** obuhva ena istraživanjima su: Limski, Zadarski, Brački i Splitski kanal. Limski kanal je smješten na zapadnoj obali Istre između Vrsara i Rovinja i dug je oko

11 km. Uzorkovanja u kanalu provedena su na tri postaje LK1-LK3 (Tablica 4, Slika 3), koje su pod utjecajem priobalnih voda i podmorskih izvora slatke vode. Procijenjeno je da kanal ima sa uvana prirodna obiljeffija tog podru ja.<sup>82</sup>

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

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

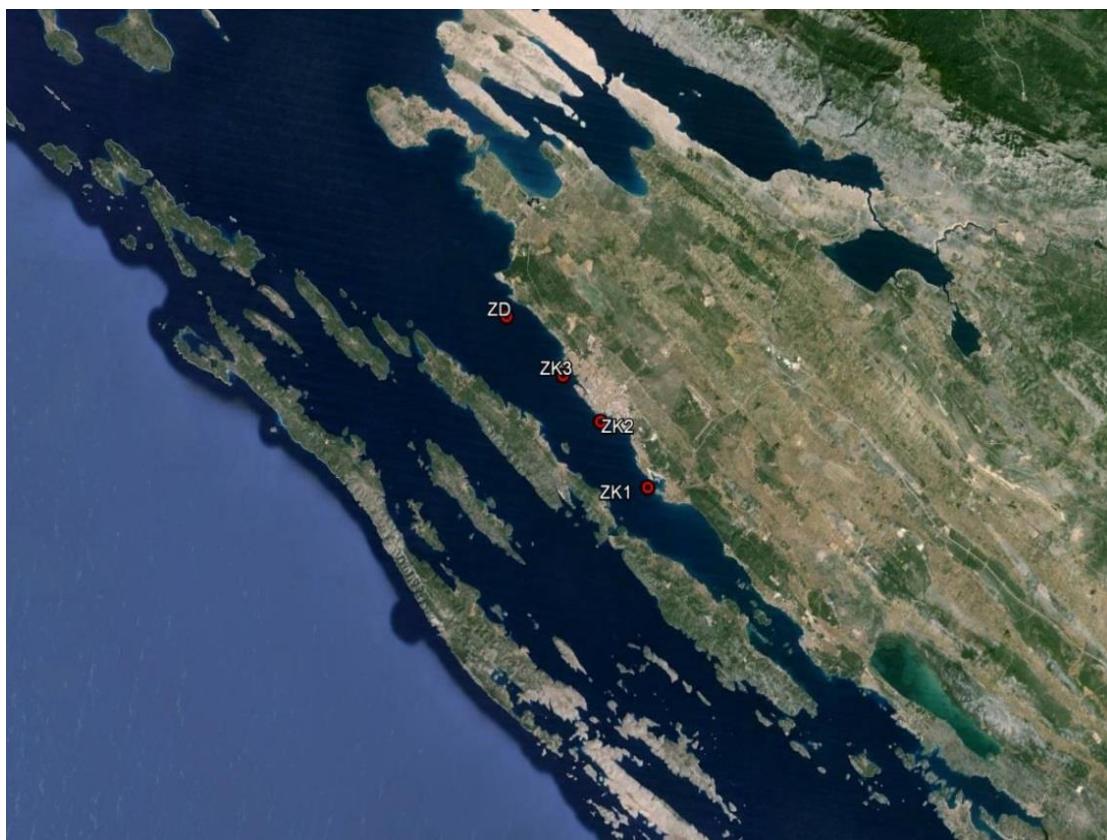


**Slika 3.** Postaje u Limskom kanalu LK1, LK2 i LK3 na kojima je uzorkovan sediment

Postaje smje-tene u Zadarskom kanalu ZK1-ZK3 (Tablica 5, Slika 4) nalaze se izme u kopna i otoka Ugljana. Pod utjecajem su priobalnih voda i Vranskog jezera, naro ito zimi i u prolje e te urbaniziranog podru ja od Pako-tana do Zadra. Istraflena je i postaja Z1 smje-tena ispred luke Zadar (Tablica 5, Slika 4).<sup>82</sup>

**Tablica 5.** Postaje u Zadarskom kanalu ZK1-ZK3 i zadarskoj luci ZD, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

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



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

Istraživane postaje u Bračkom i Splitskom kanalu BK1-BK5 smještene su između Brača, Šolti i kopna i pod utjecajem su rijeka Cetine i firnovnice te voda iz Neretvanskog kanala i Kastelanskog i Trogirskog zaljeva.<sup>82</sup> Područje je pod velikim antropogenim pritiskom. Postaja Splitska vrata SVR (Tablica 6, Slika 5) smještena je u tjesnacu između Šolti i Brača i kanalska je postaja izložena jakim strujanjima. U blizini postaje u splitskoj luci SL (Tablica 6, Slika 5) ispuštenale su se prije 20 godina kanalizacijske vode grada Splita kada je u pogon

pu-ten kolektor koji odvodi otpadne vode u kanal. Splitska luka mjesto je intenzivnog putni kog pomorskog prometa.

**Tablica 6.** Postaje u Bra kom i Splitskom kanalu BK1-BK5, postaja Splitska vrata SVR i postaja u splitskoj luci SL, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

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

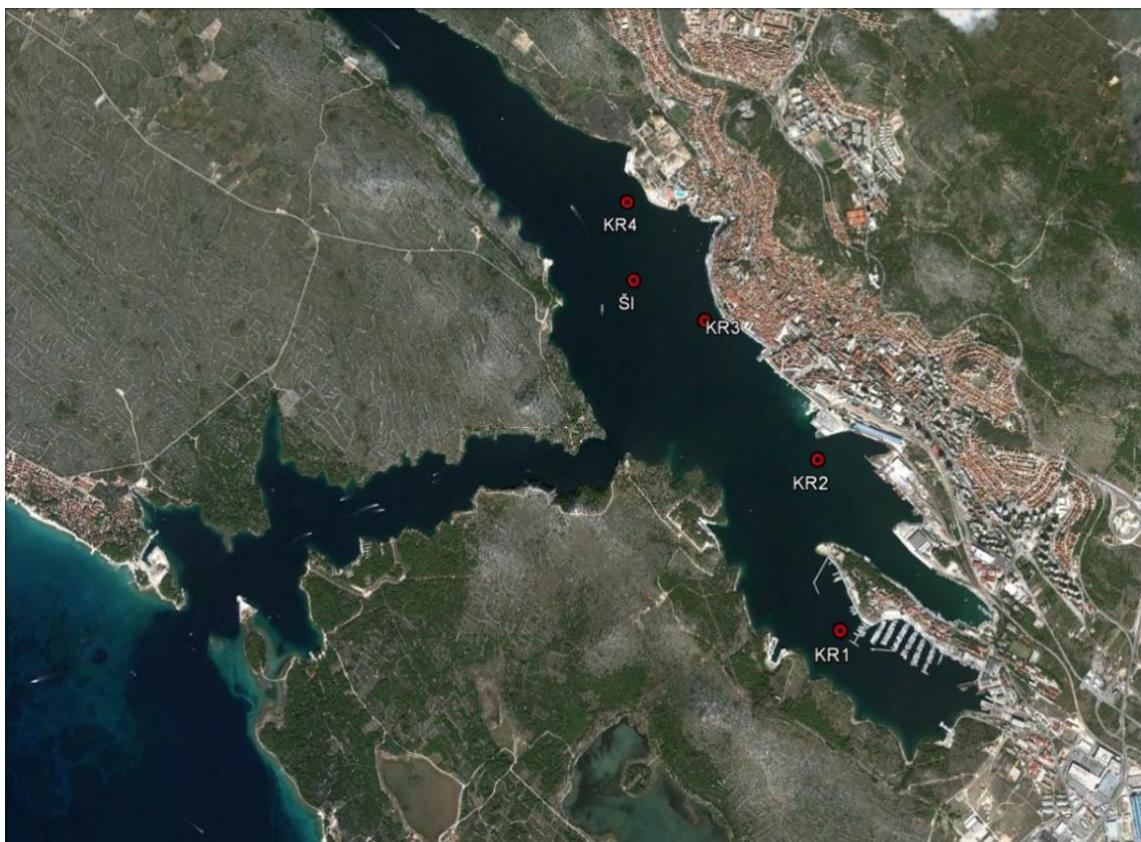


**Slika 5.** Postaje u Bra kom i Splitskom kanalu BK1-BK5, postaja u splitskoj luci SL i postaja Splitska vrata SV na kojima je uzorkovan sediment. Postaje u Ka-telanskom zaljevu KZ1-KZ6 na kojima je uzorkovan sediment i suspendirana tvar

**Područja estuarija:** Postaje na rijeci Krki KR1–KR4 (Tablica 7, Slika 6) obuhvaaju Troglobitenski zaljev, Kanal sv. Ante, dio Troglobitenskog kanala oko Rta Jadrija i postaju u luci Troglobit (Tablica 7, Slika 6).

**Tablica 7.** Postaje u estuariju rijeke Krke KR1–KR4 i postaja u Troglobitenskoj luci Troglobit, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

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



**Slika 6.** Postaje na rijeci Krki KR1–KR4 te postaja u Troglobitenskoj luci Troglobit na kojima je uzorkovan sediment

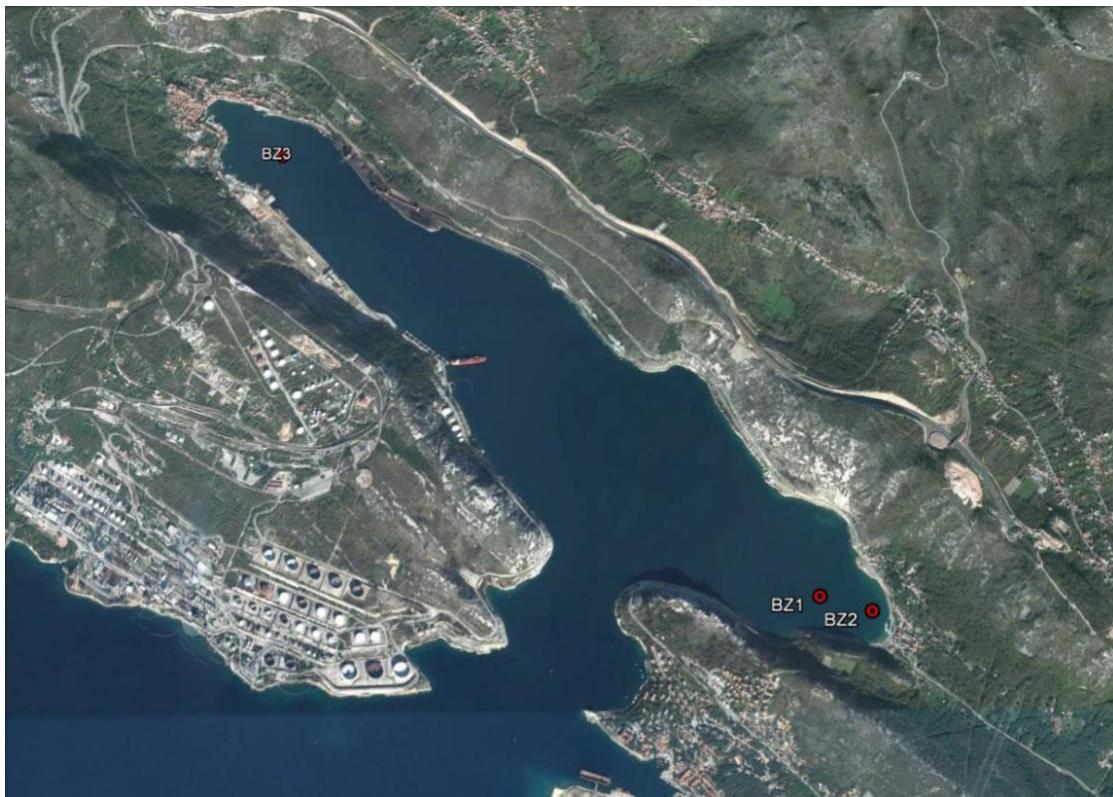
Troglobitenski je zaljev godinama bio jedno od visoko eutrofiziranih područja na istočnoj obali Jadrana. Glavni uzroci visokom trofičkom statusu su prirodni donosi značajnih količina nitrata i silicija rijekom Krkom te fosfata putem komunalnih ispusta u zaljev, kao i ograničena

izmjena vodenih masa s priobalnim morem. Prije nekoliko godina izgrađen je sustav prikupljanja i odvodnje te se ekološko stanje na tom području poboljšalo, ali se i dalje smatra područjem izloženim značajnim antropogenim utjecajima.<sup>82</sup>

**Područja zaljeva:** Postaje u Bakarskom zaljevu BZ1-BZ3 (Tablica 8, Slika 7) su pod dominantnim utjecajem gradova Bakra i Kraljevice te skladista rafinerije nafte i zaostale infrastrukture bivše koksare. Na njih utječe u priobalne vode, ali i podmorski dotoci slatke vode. Područje je pod jakim antropogenim utjecajem.<sup>82</sup>

**Tablica 8.** Postaje u Bakarskom zaljevu BZ1-BZ3, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

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



**Slika 7.** Postaje u Bakarskom zaljevu BZ1-BZ3 na kojima je uzorkovan sediment

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

**Tablica 9.** Postaje u Ka-telanskom zaljevu KZ1-KZ6, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i –irina postaja

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

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

**Tablica 10.** Postaje u Ka-telanskom zaljevu KZ1-KZ4 na kojima se prikupljala suspendirana tvar, dubine mora na kojim su se nalazili otvori stupica za sediment, datumi podizanja stupica za sediment te geografska duljina i –irina postaja

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

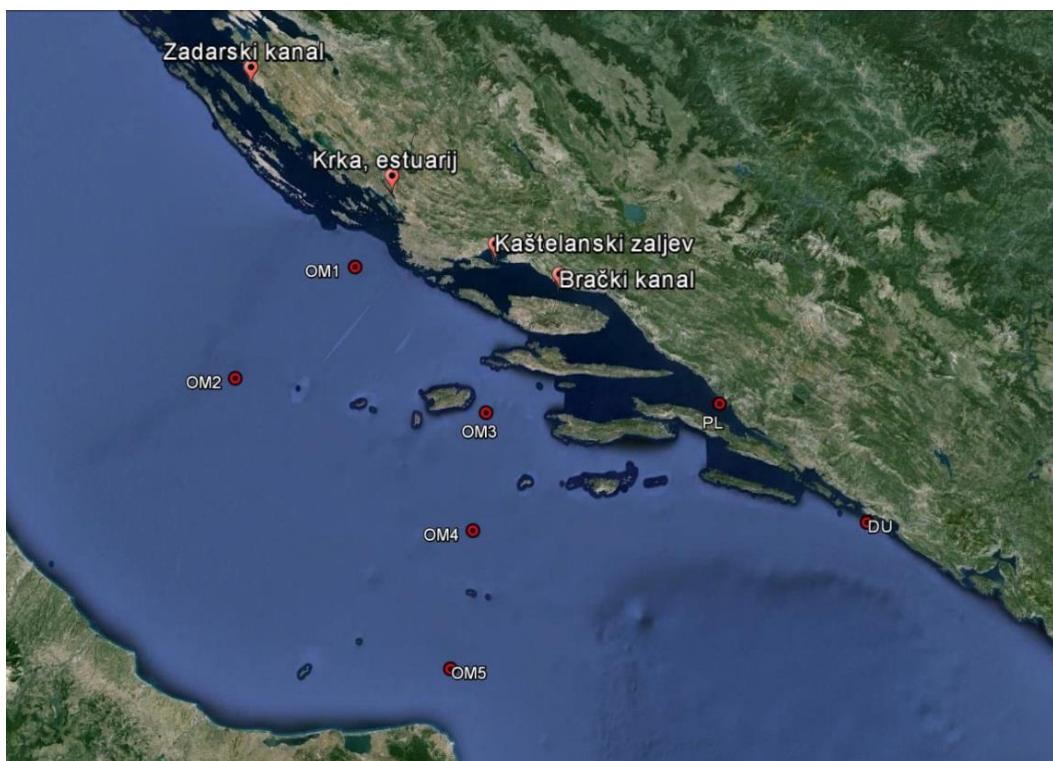
Ka-telanski zaljev najve i je zaljev u primorju srednje Dalmacije. Spojen je sa Splitskim kanalom i u njega se ulijeva rijeka Jadro te brojni podmorski izvori slatke vode. Na obalama

zaljeva nalazi se tvornica cementa, brodogradili-te i teretna luka. Kroz njega se odvija intenzivan brodski promet. Do 2004. godine u zaljev su ispu-tane komunalne vode, a jo-uvijek dio stanovnika grada Ka-tela nema kanalizacijski priklju ak. Na obalama zaljeva aktualna je i poljoprivredna djelatnost. Gradovi koji ga okružuju su Split, Solin i Ka-tela. Zaljev je pod jakim antropogenim pritiskom.<sup>82</sup>

Postaje otvorenog mora OM1-OM5 odabrane su na podruju Jabuke kotline i Palagru-kog praga (Tablica 11, Slika 8)

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

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



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

U delti Neretve istraflena je i postaja u luci Ploče PL. To je postaja intenzivnog pomorskog prometa pod antropogenim utjecajem (Tablica 12, Slika 8).<sup>82</sup>

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

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

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

### 3.2. Uzorkovanje sedimenta i suspendirane tvari

#### 3.2.1. Uzorkovanje sedimenta

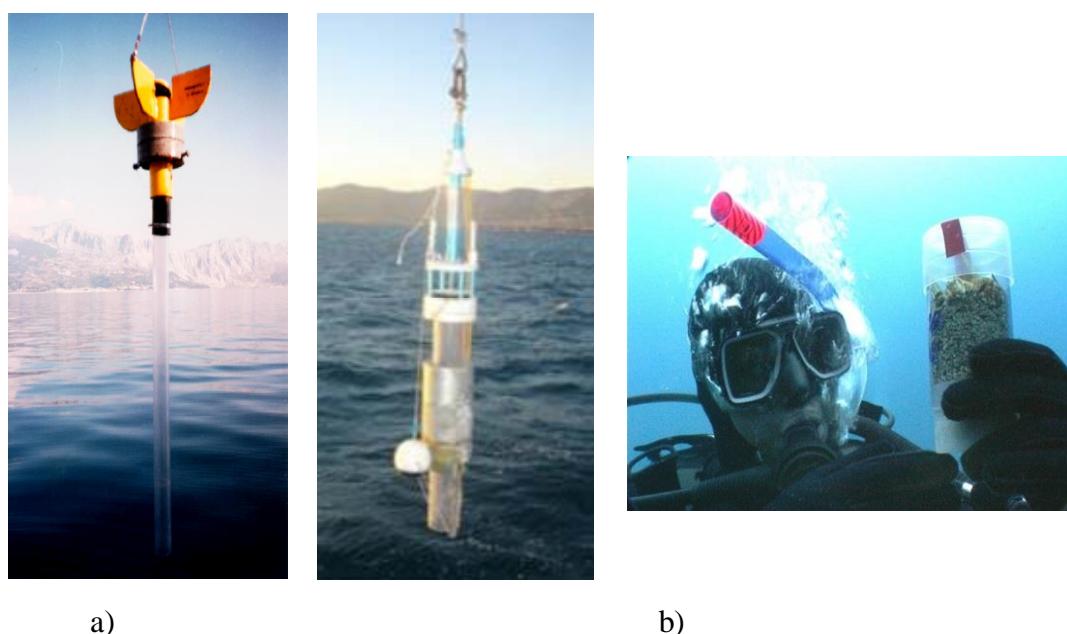
Uzorkovanje sedimenta obavljeno je istrafliva kim brodom %IOS DVA%omotornim amcem ŠNavicula (Ka-telanski zaljev), (Slika 9) te autonomnim ronjenjem na odre enim lokacijama.



**Slika 9.** Istrafliva ki brod Instituta za oceanografiju i ribarstvo u Splitu %IOS DVA%i motorni amac %Navicula%

Uzorkovanje sedimenta s broda provedeno je spu-tanjem gravitacijskog korera kroz voden stupac u morsko dno ili uz pomo autonomnog ronioca ru nim utiskivanjem plasti ne cijevi korera u morski sediment (Slika 10). Na brodu je izvu ena jezgra sedimenta istisnuta iz plasti nih cijevi korera i podijeljena na poduzorke debljine 2 cm i potom smrznuta na -18 °C do daljnje laboratorijske obrade (Slika 11).

Za analizu BPA na ve ini postaja uzet je povr-inski sloj sedimenta (0 do 2 cm ili 0 do 4 cm debljine). Na odre enim su postajama analizirane i jezgre sedimenta debljine 0 do 10 cm debljine, podijeljene na poduzorke za utvr ivanje vertikalne raspodjеле masenih udjela BPA.



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



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

### 3.2.2. Uzorkovanje suspendirane tvari

Suspendirana tvar prikupljana je jednom mjesecno na odabranim postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ16KZ4) pomoću stupica za sediment. Stupice su napravljene od polietilenskih cijevi duljine 50 cm i promjera 10 cm i približne na betonska postolja u moru uz pomoć držala (Slika 12). Na svakoj su postaji stupice za sediment postavljane na 3 razine vodenog stupca (površina, sredina i pridneni sloj), a njihovo je postavljanje i vanje obavljao autonomni ronilac.



**Slika 12.** Stupice za sediment u pridnenom sloju vodenog stupca

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

### 3.3. Analiza BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari

#### 3.3.1. Kemikalije

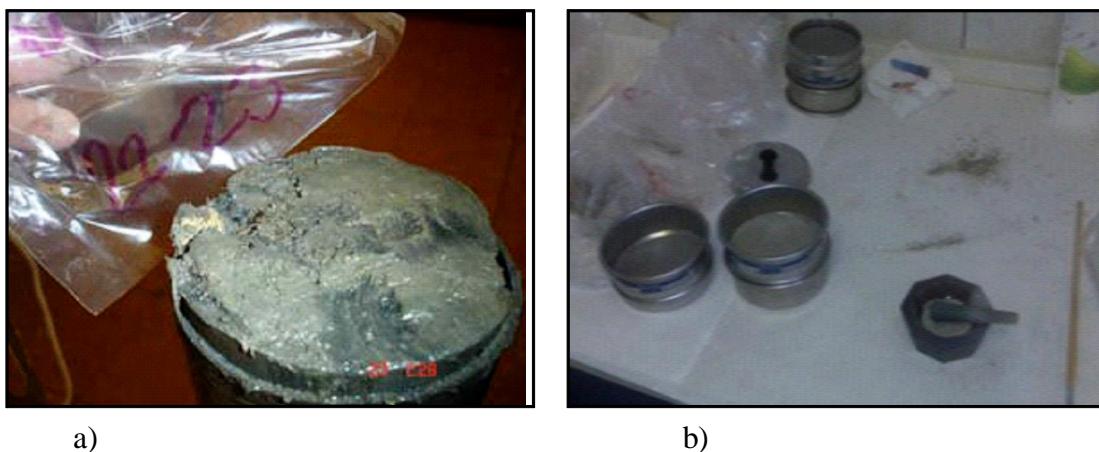
- Bisfenol A (BPA), 99,9 %, Acros Organics, Morris Plains, NJ, SAD
- Metanol isto e za HPLC, J. T Baker, Avantor Performance Materials, Deventer, Nizozemska
- Diklormetan isto e za HPLC, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, SAD
- Acetonitril isto e za HPLC, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, SAD

#### 3.3.2. Instrumenti i pribor

- Teku inski kromatograf Varian sastavljen od modula za uklanjanje plinova iz mobilne faze, kvaterne pumpe ProStar 230, fluorescencijskog detektora ProStar 363, automatskog uzorkiva a Autosampler 410 termostatiranog ku i-ta za kolonu ProStar 510 (Varian, Walnut Creek, CA, SAD)
- Kromatografska kolona Pinnacle II C18, 250 mm x 4,6 mm, veli ina estica 5 m, s predkolonom Pinnacle II C18, 20 mm x 4.0 mm, veli ina estica 5 m (Restek, Bellefonte, PA, SAD)
- Liofilizator Christ Alpha I-5 (SciQuip, Shropshire, UK)
- Ultrazvu na kupelj UR 1 (Retsch, Haan kraj Düsseldorfa, Njema ka)
- Tresilica MaxQ 2506 (Thermo Scientific, Waltham, MA SAD)
- Centrifuga Hettich Rotina 380 (Hettich, Tuttlingen, Njema ka)
- Ure aj za pripravu deionizirane vode ( isto e za HPLC) Millipore Direct - Q UV (Millipore, Bedford, MA, SAD)

#### 3.3.3. Priprava uzoraka sedimenta i suspendirane tvari za analizu BPA

Poduzorci sedimenta liofilizirani su, usitnjavani te prosijavani prije ekstrakcije kroz sito promjera otvora na mreflici od 250 m da bi se uklonili ostaci lju-turica i ve a zrna -ljunka (Slika 13).



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

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

Kako su prema različitim autorima i metodama<sup>78,80</sup> za određivanje BPA u sedimentu preporučene različite mase uzorka (od 0,5 g do 20 g) i različite kombinacije otapala za ekstrakciju, u laboratoriju je napravljen niz analiza sadržaja BPA u istom uzorku sedimenta, ali odvagom različitih masa sedimenta i primjenom različitih volumenskih omjera otapala. Cilj je bio postizanje optimalnog signala BPA pri analizi ekstrakta sedimenta tekućim inkaskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Najbolji rezultati postignuti su ekstrakcijom 5 g suhog sedimenta odnosno suspendirane tvari s 5 mL odnosno 10 mL smjese otapala ψ (metanol, diklorometan) = 9:1. Postupak ekstrakcije detaljno je opisan u poglavljju 3.3.4.

### 3.3.4. Ekstrakcija BPA iz sedimenta i suspendirane tvari

Za ekstrakciju BPA iz sedimenta i suspendirane tvari razrađena je sljedeća metoda:

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



**Slika 14.** Polipropilenske kivete ( $V = 50 \text{ mL}$ ) s uzorkom nakon ekstrakcije i centrifugiranja te staklene posudice s epom ( $V = 2 \text{ mL}$ )

2. U uzorak sedimenta dodati 5 mL smjese otapala za ekstrakciju  $\psi$  (metanol, diklormetan) = 9:1,
3. U uzorak suspendirane tvari dodati 10 mL smjese otapala za ekstrakciju  $\psi$  (metanol, diklormetan) = 9:1.
4. Kivetu s uzorkom i otapalom za ekstrakciju staviti u ultrazvu nu kupelj 60 min
5. Nakon ultrazvra ne ekstrakcije kivetu s uzorkom staviti na tresilicu i nastaviti postupak ekstrakcije potresivanjem uzorka 120 minuta
6. Nakon ekstrakcije uzorak centrifugirati 40 min pri 2500 g u minutni na 4 °C
7. Supernatant odvojiti i profiltrirati kroz politetrafluoretilenski (PTFE) filter promjera pora 0,45 m u staklene posudice volumena 2,0 mL namijenjene za autouzorkiva teku inskog kromatografa

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

### 3.3.5. Radni uvjeti tekućinskokromatografske analize

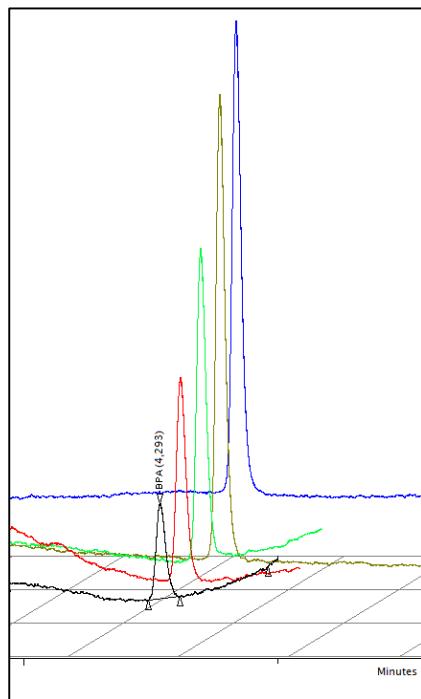
- Pokretna faza: (A) deionizirana voda i (B) acetonitril
- Gradijentno eluiranje (linearni gradijent) analita (Tablica 13)
- Protok pokretne faze:  $1 \text{ mL min}^{-1}$
- Temperatura kolone:  $30^\circ\text{C}$
- Volumen injektiranog uzorka:  $10 \text{ L}$
- Fluorescencijski detektor: valna duljina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

**Tablica 13.** Uvjeti gradijentnog eluiranja BPA s HPLC-kolone

<b><math>t / \text{min}</math></b>	<b>Voda <math>\varphi / \%</math></b>	<b>Acetonitril <math>\varphi / \%</math></b>
<b>0</b>	40	60
<b>10,0</b>	10	90
<b>12,5</b>	50	50
<b>13,0</b>	40	60

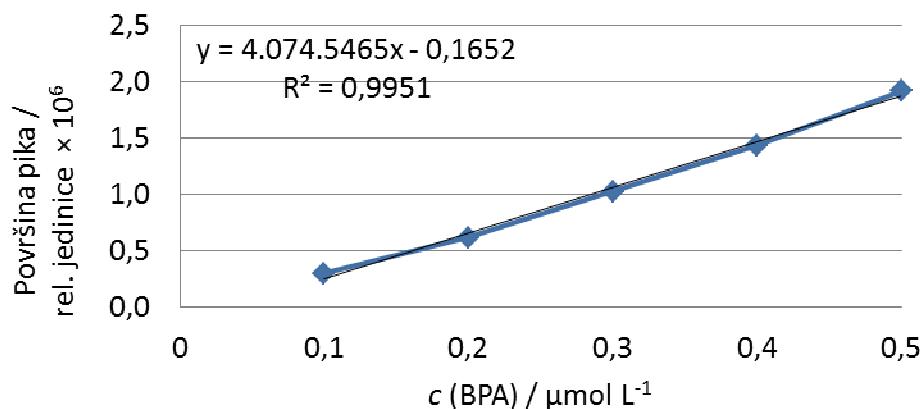
### 3.3.6. Standardne otopine za određivanje BPA u ekstraktima sedimenta i suspendirane tvari

Standardne otopine BPA pripravljene su u metanolu u 5 različitih koncentracija ( $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $0,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  i  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Te su otopine rabljene kao vanjski standardi za izradu kalibracijskih pravaca za tekućinskokromatografsko određivanje BPA u ekstrahiranog iz sedimenata i suspendirane tvari. Svaka je standardna otopina injektirana u kromatografsku kolonu po tri puta. Na Slici 15 prikazani su kromatogrami kalibracijskih otopina rastućih koncentracija BPA. Vrijeme zadržavanja BPA na tekućinskokromatografskoj koloni bilo je  $4,293 \text{ min}$ .



**Slika 15.** Kromatogrami kalibracijskih otopina BPA pripravljenih u deioniziranoj vodi

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



**Slika 16.** Kalibracijski pravac za teku inskokromatografsko određivanje BPA u ekstraktima morskih sedimenata i suspendirane tvari

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

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

gdje je:

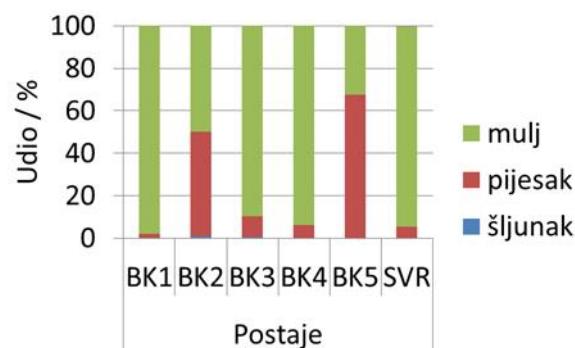
$w$ (BPA)	maseni udio BPA u $\mu\text{g kg}^{-1}$ suhe tvari (s.t.) sedimenta ili suspendirane tvari
$c$ (BPA)	koncentracija BPA u ekstraktu
$V$ (otopine)	volumen ekstrakta
$m$ (uzorak)	odvaga uzorka sedimenta ili suspendirane tvari
$M_r$ (BPA)	molekulska masa BPA

## § 4. REZULTATI

### 4.1. Okolišni parametri

#### 4.1.1. Sastav sedimenta prema veličini čestica

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



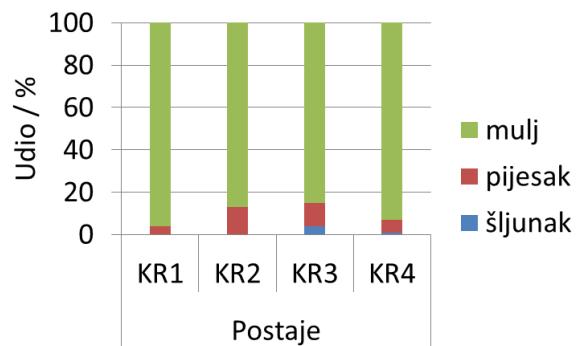
**Slika 17.** Udio -ljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama u Bračkom kanalu (BK1-BK5 i SVR)

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

**Tablica 14.** Tip sedimenta na istraživanim postajama prema Folkovoj<sup>84</sup> klasifikaciji

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

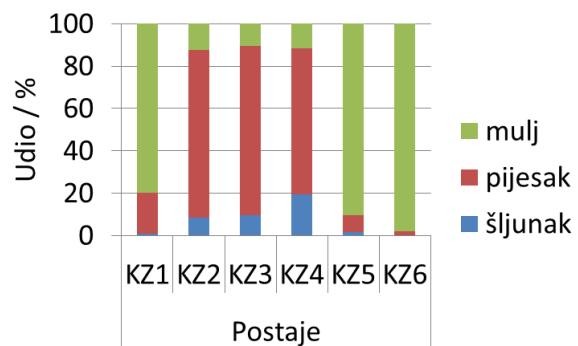
U sedimentu postaja u podruju estuarija rijeke Krke prevladavaju su estice mulja zastupljene u udjelima od 82 % do 95 %, dok su estice -ljunka i pijeska a zastupljene u udjelima od 5 % do 18% (Slika 18).



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

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

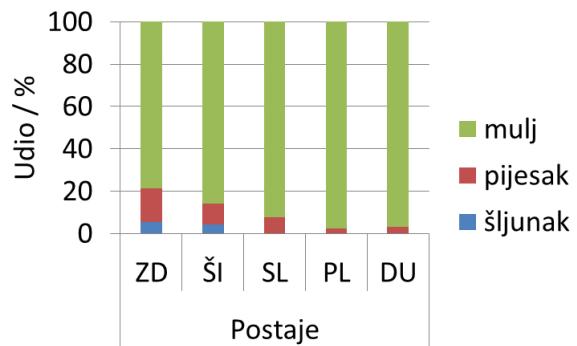
U sedimentu postaja u podruju Ka-telanskog zaljeva uo lјiv je na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 znajno vi-i udio -ljunka (od 9 % do 19 %) i pijeska (od 20 % do 80 %) u odnosu na postaje KZ1, KZ5 i KZ6 gdje je prevladavaju a sitnija frakcija (Slika 19).



**Slika 19.** Udio -ljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1-KZ6)

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

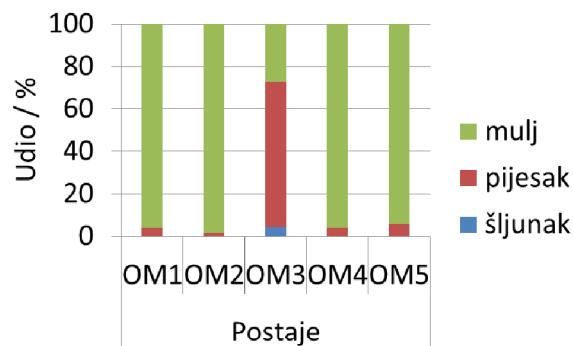
Granulometrijski sastav sedimenta na postajama smje-tenim u podruju luka ve ih gradova uz obalu Jadrana (Zadar, Tibenik, Split, Plo e i Dubrovnik) prikazan je na Slici 20.



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

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

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



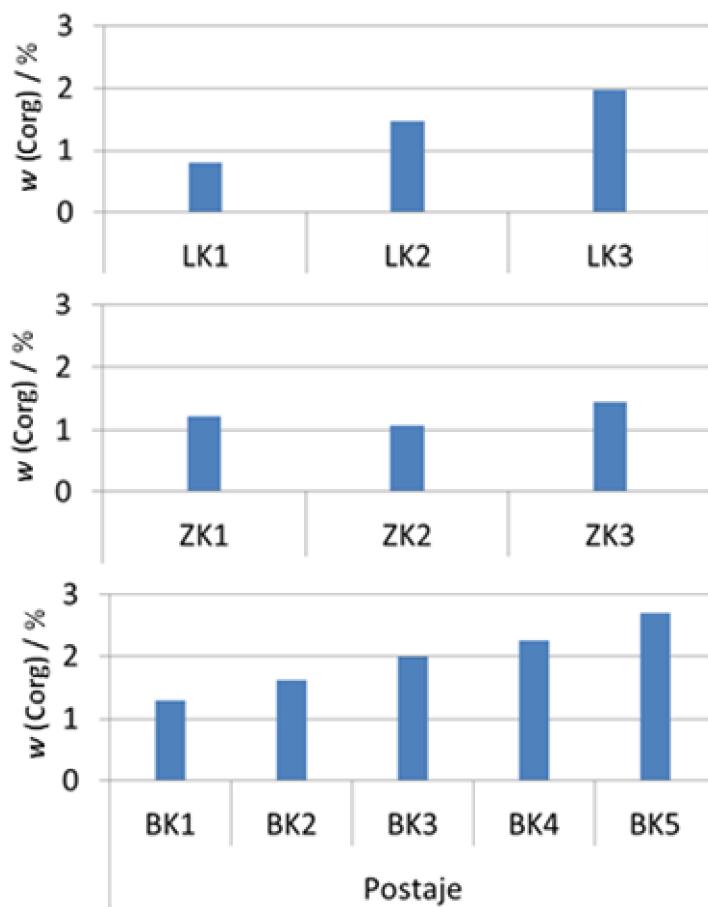
**Slika 21.** Udio -ljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama otvorenog mora (OM1-OM5)

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

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

#### 4.1.2. Organska tvar i organski ugljik u sedimentu

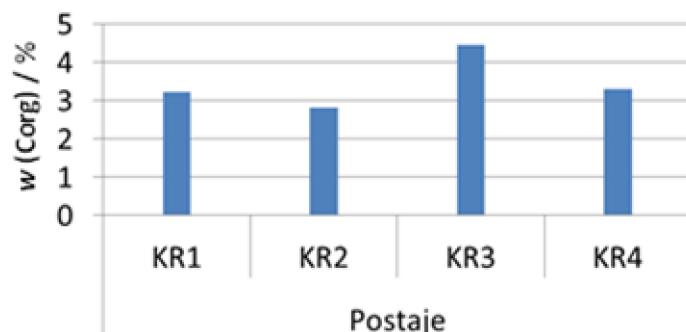
Sadrflaj organske tvari u sedimentu istraflivanih postaja prikazan je kao maseni udio organskog ugljika (Corg, Slike 22-24) ili kao maseni udio organske tvari (OT, Slike 25 i 26).



**Slika 22.** Maseni udjeli organskog ugljika u povr-inskom sloju sedimenta na postajama u Limskom (LK1-LK3), Zadarskom (ZK1-ZK3) i Bra kom kanalu (BK1-BK5)

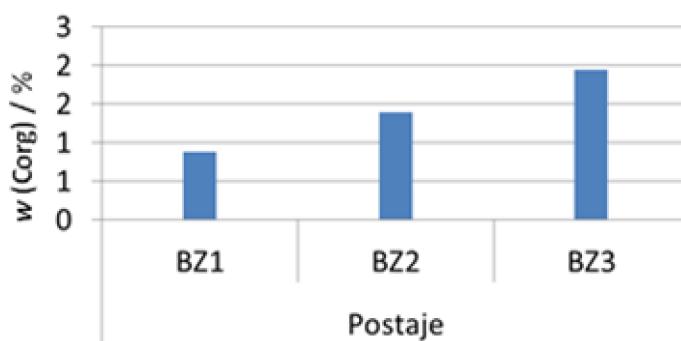
Na postajama u podruju Limskog, Zadarskog i Bra kog kanala maseni udjeli organskog ugljika u povrinskom sloju sedimenta su bili u rasponu od 0,79 % na postaji LK1 do 2,70% na postaji BK5. Prosječni maseni udio Corg u sedimentu sva tri kanala bio je  $1,6 \pm 0,53\%$ . Maseni udjeli Corg udjeli u sedimentu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

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



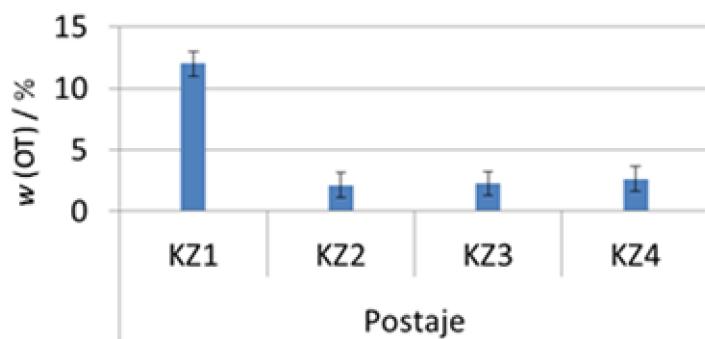
**Slika 23.** Maseni udjeli organskog ugljika u povrinskom sloju sedimenta na postajama u estuariju rijeke Krke (KR1–KR4)

U sedimentu zaljevskih postaja na podruju Bakarskog zaljeva određeni su maseni udjeli Corg, dok su u sedimentima Ka-telanskog zaljeva određeni maseni udjeli organske tvari. Maseni udjeli Corg u povrinskom sloju sedimenta u Bakarskom zaljevu bili su u rasponu od 0,88 % na postaji BZ1 do 1,9 % na postaji BZ3 s prosječnom vrijednosti od  $1,41 \pm 0,44\%$  (Slika 24).



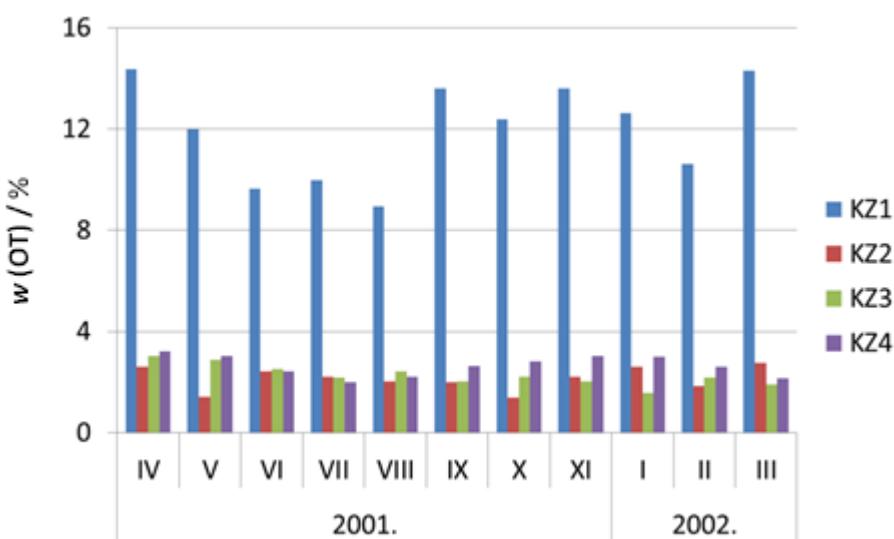
**Slika 24.** Maseni udjeli organskog ugljika na postajama u Bakarskom zaljevu (BZ1–BZ3)

Maseni udjeli organske tvari na postajama u Ka-telanskom zaljevu bili su u rasponu od 1,40 % na postaji KZ2 do 14,37 % na postaji KZ1. Iz Slike 25 uočljiva je značajno viša srednja vrijednost udjela organske tvari na postaji KZ1 ( $12,01 \pm 1,85\%$ ) u odnosu na ostale postaje gdje su srednje vrijednosti masenih udjela bile ujedne (2,13 % do 2,65%).



**Slika 25.** Srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela organske tvari u sedimentu na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1–KZ4)

Iz mjesecne raspodjele udjela organske tvari u sedimentu na postajama unutar Ka-telanskog zaljeva (Slika 26), najveće promjene su promjene na postaji KZ1. Na toj su postaji maseni udjeli organske tvari u površinskom sedimentu bili najniži tijekom ljetnih mjeseci (lipanj, srpanj i kolovoz). Na ostalim postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ2, KZ3 i KZ4) nisu uočene sezonske promjene u udjelu organske tvari u površinskom sedimentu.



**Slika 26.** Maseni udio organske tvari u sedimentu na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1-KZ4) u periodu od travnja 2001. do oflujska 2002.

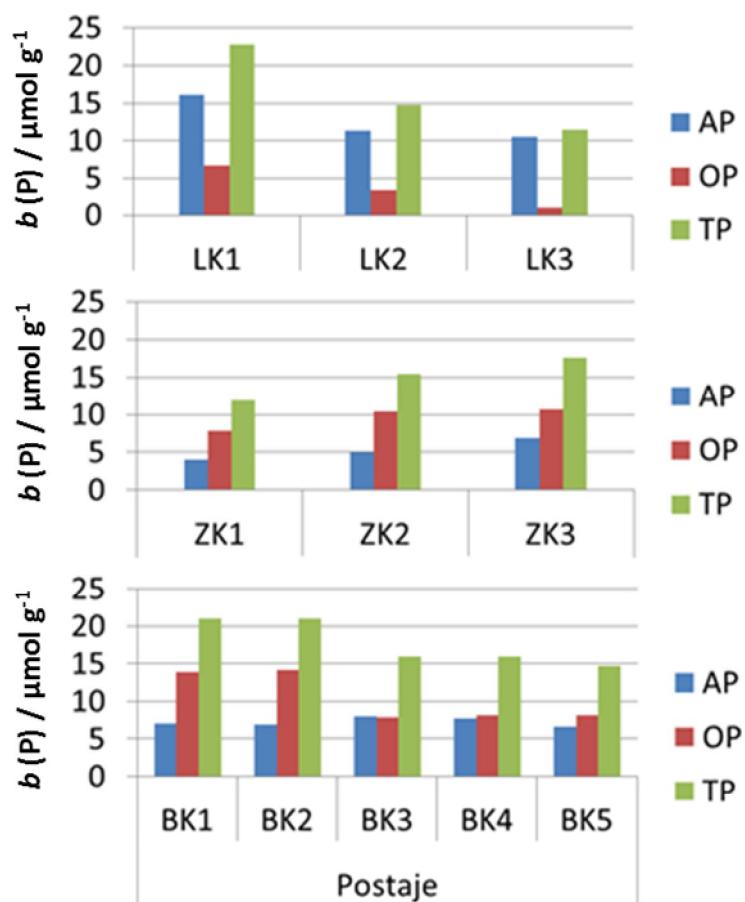
#### 4.1.3. Fosfor u sedimentu

Na istraživanim lokacijama određen je i sadržaj fosfora u sedimentu izražen kao molalitet ukupnog (TP), anorganskog (AP) i organskog (OP) oblika fosfora. Fosfor u sedimentu, uz sadržaj ugljika i granulometrijski sastav pripada skupini geokemijskih karakteristika sedimenta i dobar je pokazatelj trofičkog statusa vodenog stupca.<sup>88</sup>

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

U Limskom kanalu molalitet TP bio je u rasponu  $11,49 \mu\text{mol g}^{-1}$  do  $22,79 \mu\text{mol g}^{-1}$  s prosječnom vrijednosti od  $16,36 \pm 4,74 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Na postajama u Zadarskom kanalu molaliteti TP bili su u rasponu  $11,96 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji ZK1 do  $17,69 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji ZK3, a srednja vrijednost od  $15,03 \pm 2,35 \mu\text{mol g}^{-1}$  bila je malo niža od vrijednosti određene u sedimentima Limskog kanala. U sedimentima s područja Bračkog kanala je srednja vrijednost molaliteta ukupnog fosfora od  $17,72 \pm 2,72 \mu\text{mol g}^{-1}$  bila viša nego u ostalim kanalskim

podrujima (Slika 27). U Bra kom kanalu je najniži molalitet TP određen u sedimentu na postaji BK5 ( $14,75 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), a najviši na postaji BK2 ( $21,02 \mu\text{mol g}^{-1}$ ).

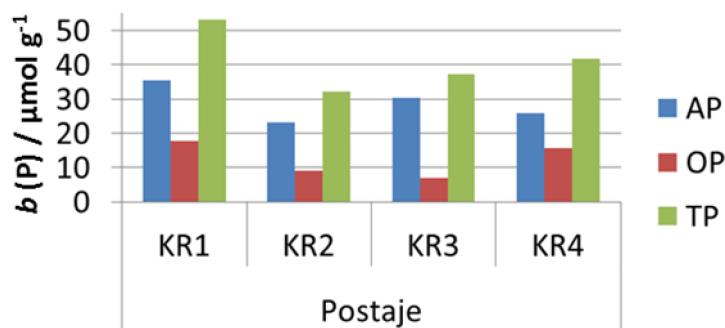


**Slika 27.** Molaliteti organskog (OP), anorganskog (AP) i ukupnog fosfora (TP) u sedimentu na postajama u Limskom (LK1-LK3), Zadarskom (ZK1-ZK3) i Bra kom kanalu (BK1-BK5)

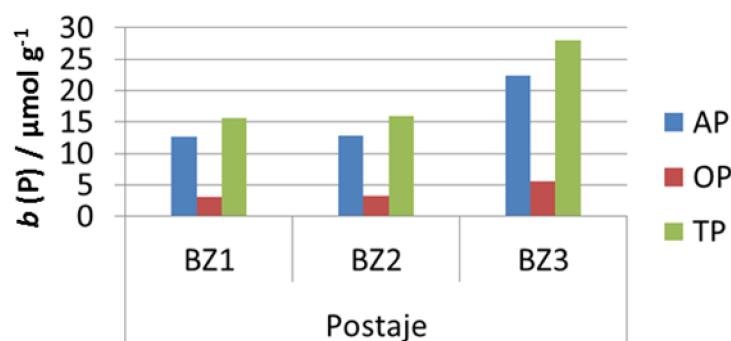
Molalitet anorganskog fosfora bio je u rasponu od  $4,07 \mu\text{mol g}^{-1}$  u sedimentu na postaji ZK1 do  $16,10 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji LK1: Srednja vrijednost molaliteta AP u sedimentima svih triju kanalskih područja bila je  $8,21 \pm 3,20 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Molalitet organskog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

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

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



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



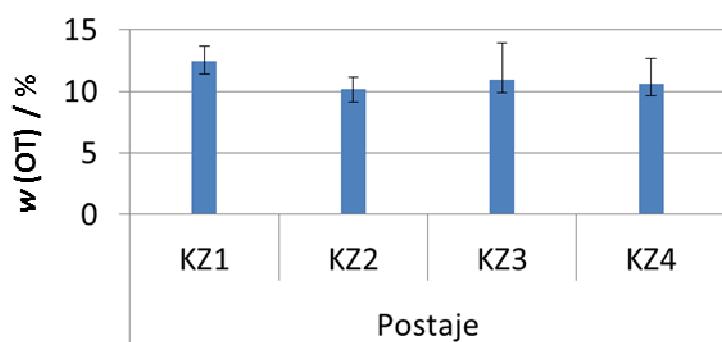
**Slika 29.** Molaliteti organskog (OP), anorganskog (AP) i ukupnog fosfora (TP) u sedimentu na postajama u Bakarskom zaljevu (BZ1–BZ3)

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

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

#### 4.1.4. Udio organske tvari u suspendiranoj tvari iz vodenog stupca

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

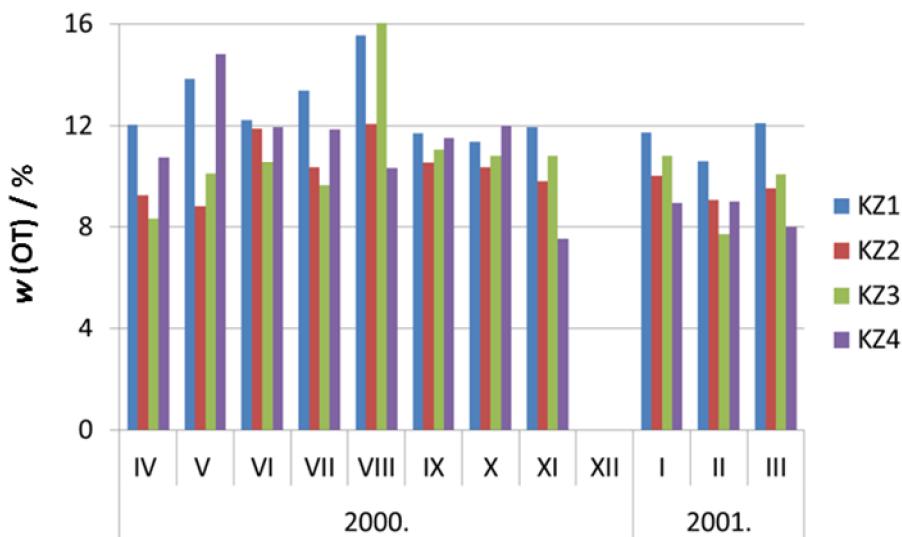


**Slika 30.** Srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela organske tvari u suspendiranoj tvari uzorkovanoj na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1-KZ4) od travnja 2000. do oflujska 2001. godine

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

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

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



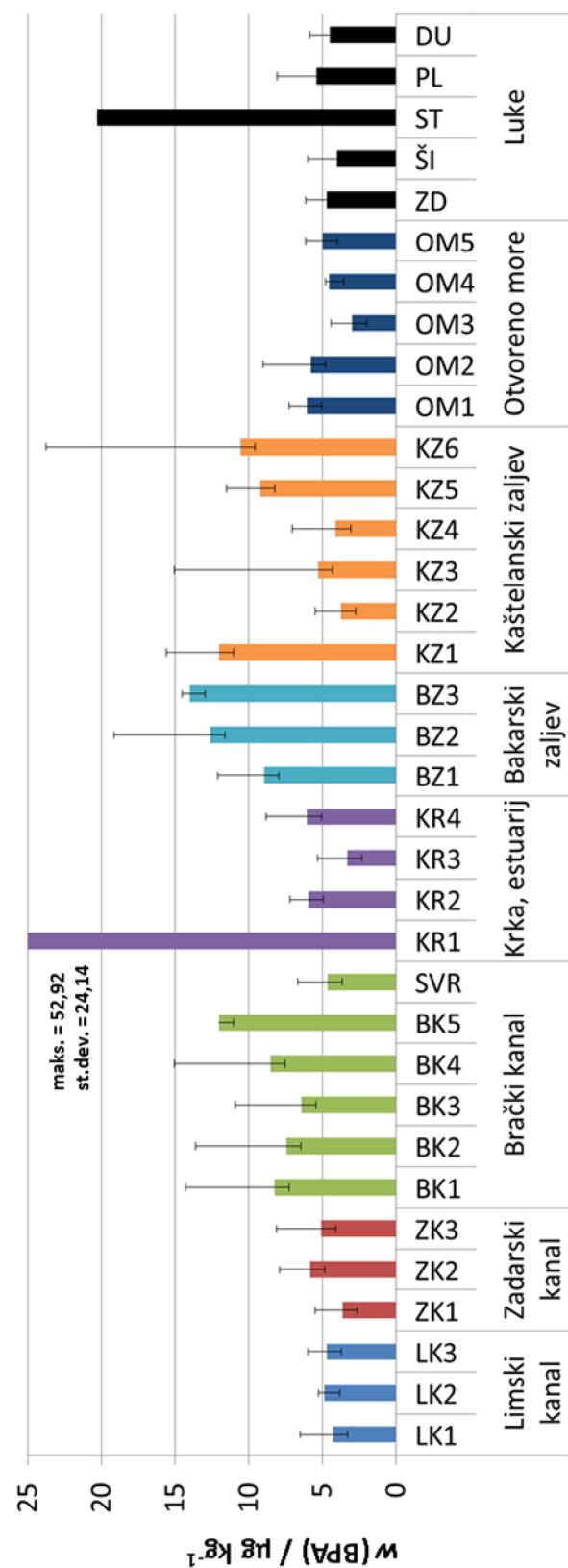
**Slika 31.** Maseni udio organske tvari u suspendiranoj tvari na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1-KZ4) u periodu od travnja 2000. do oflujska 2001. (u prosincu 2000. godine uzorci nisu skupljeni)

## 4.2. BPA u sedimentu

### 4.2.1. Horizontalna raspodjela BPA u sedimentu Jadranskog mora

BPA je detektiran u svim istraflivanim uzorcima sedimenta Jadrana, bilo u povrinskom sloju sedimenta, bilo u jezgrama sedimenata od 1 cm do 10 cm debljine. Raspon masenih udjela u istraflivanim uzorcima bio je od  $1,05 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 u siječnju 2003. do  $69,99 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KR1 u prosincu 2012., sa srednjom vrijednosti od  $6,23 \pm 6,73 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Od prikupljenih uzoraka sedimenta istraflivanih područja najveći broj uzoraka bili su povrinski sedimenti. Na Slici 32 su prikazane srednje vrijednosti masenih udjela BPA u povrinskom sloju sedimenta debljina 0 do 4 cm. Najništa je srednja vrijednost masenih udjela BPA u sedimentu izrađenata za postaju otvorenog mora OM3 ( $2,99 \pm 1,38 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), a najviša za postaju KR1 u estuariju Krke ( $52,92 \pm 24,14 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Prosječna vrijednost udjela BPA u svim povrinskim sedimentima bila je  $8,21 \pm 8,48 \mu\text{g kg}^{-1}$ .



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

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

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

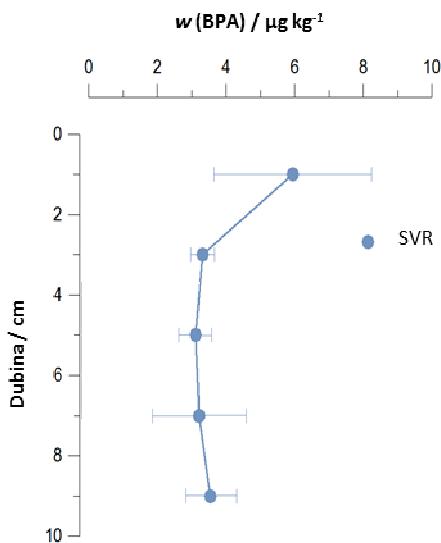
U sedimentu zaljevskih postaja u Bakarskom i Kaštelskom zaljevu prosječni je maseni udio BPA bio  $8,93 \pm 3,57 \mu\text{g kg}^{-1}$ . U Bakarskom je zaljevu raspon udjela BPA u sedimentima bio od  $8,90 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji BZ1 do  $13,97 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji BZ3. Prosječna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

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

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

#### 4.2.2. Vertikalna raspodjela BPA u sedimentu

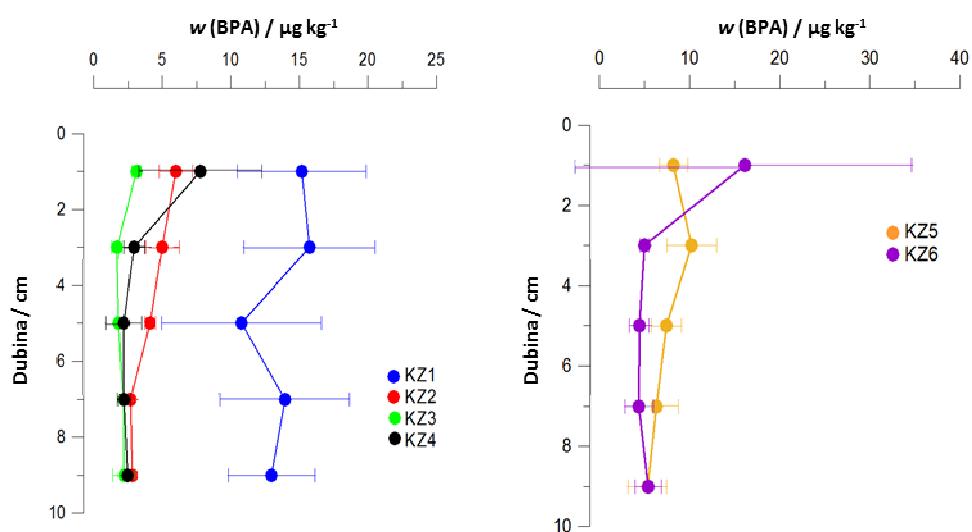
U jezgrama sedimenata uzetim na vi-e lokacija u Jadranu (Bra ki kanal, Ka-telanski zaljev, otvoreno more, luke) maseni udjeli BPA odre eni su u vertikalnim poduzorcima debljine 2 cm. Vertikalni profili udjela BPA u sedimentu s razli itih lokacija prikazani su na Slikama 33 do 36.



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

U okviru kanalskih podru ja, na postaji u Splitskim vratima (Slika 33) iz vertikalnog je profila vidljivo da je u povrinskom sloju sedimenta debljine do 2 cm maseni udio BPA ( $5,95 \pm 2,29 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) dvostruko vi-i u odnosu na dublje slojeve sedimenta gdje je raspodjela udjela BPA bila ujedna ena (prosje no  $3,83 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).

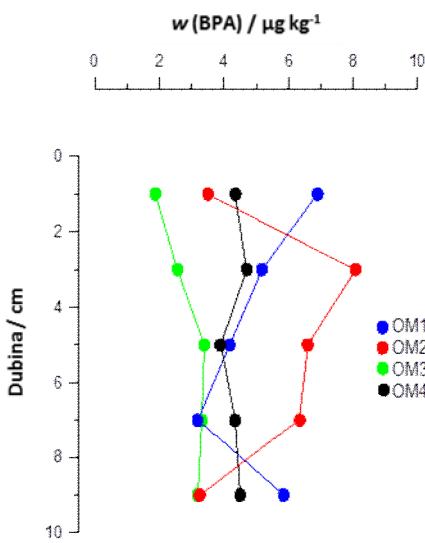
Unutar postaja u zaljevima, vertikalni profili masenih udjela BPA u sedimentu odre eni su na postajama u Ka-telanskom zaljevu KZ1-KZ4 u oflujku 2000. godine te postajama KZ5 i KZ6 1999. godine. (Slika 34).



**Slika 34.** Vertikalni profili masenih udjela BPA u jezgri sedimenta na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1-KZ6)

Iz vertikalnih profila vidljive su značajno više srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela BPA u sedimentu postaje KZ1 ( $13,72 \pm 3,77 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) u odnosu na ostale postaje u zaljevu. Uočavaju se i ne-to viši udjeli BPA u sloju sedimenta do 4 cm dubine nego u dubljim slojevima. Relativno visoka srednja vrijednost masenih udjela BPA zabilježena je u sedimentu na postaji KZ5 postaji ( $7,5 \pm 2,43 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Na Slici 34 uočljiva je i skupina postaja (KZ2, KZ3 i KZ4) na kojima su srednje vrijednosti udjela BPA u sedimentu bile u rasponu od  $2,21 \mu\text{g kg}^{-1}$  do  $5,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Na tim su postajama vertikalni profili udjela BPA u sedimentu slični i karakterizira ih blago površinski udio BPA u površinskom sloju i ujedno eni udjeli u dubljim slojevima. Izuzetak je postaja KZ4 s površinskim udjelom BPA u površinskom sloju sedimenta ( $7,79 \pm 3,16 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Relativno visoki udjeli BPA na eni su i u sedimentu postaje KZ6 ( $7,06 \pm 8,02 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Na toj su postaji najviša srednja vrijednost i standardna devijacija udjela BPA određene u površinskom sloju sedimenta ( $16,12 \pm 15,14 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), dok je daljnja raspodjela udjela BPA po dubini sedimenta bila ujednačena, slično kao na postajama KZ2, KZ3 i KZ4.

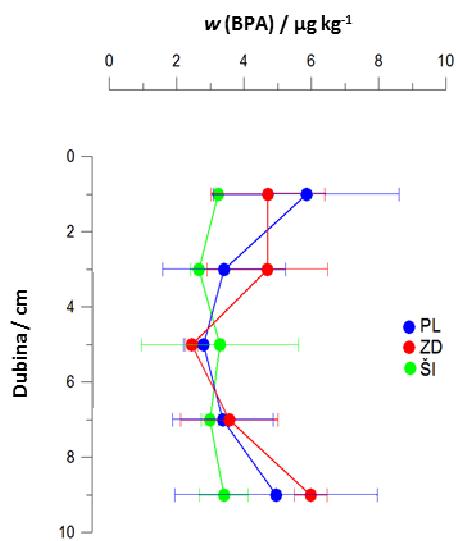
Iz vertikalne raspodjele udjela BPA u sedimentu postaja otvorenog mora uočljivi su viši maseni udjeli BPA u sedimentu postaje OM2 ( $5,55 \pm 1,84 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) u odnosu na ostale postaje sa srednjim vrijednostima udjela BPA od  $3,13 \mu\text{g kg}^{-1}$  do  $4,45 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Slika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



**Slika 35.** Vertikalni profil masenih udjela BPA u jezgri sedimenta na postajama otvorenog mora (OM1-OM5)

U vertikalnom profilu udjela BPA u sedimentu postaje OM2 uo ljevi je izrazito nizak udjel BPA u površinskom sloju i značajno viši udjeli BPA u sloju sedimenta dubine od 2 cm do 8 cm, što je bitno različito od profila udjela BPA u ostalim sedimentima otvorenog mora. Na postajama OM3 i OM4 je vertikalna distribucija udjela BPA relativno ujednačena, pa su srednje vrijednosti popravljene s relativno niskim standardnim devijacijama:  $3,13 \pm 0,29 \mu\text{g kg}^{-1}$  (OM3) i  $4,36 \pm 0,27 \mu\text{g kg}^{-1}$  (OM4). Relativno ujednačeni su i profili masenih udjela BPA u prvih 6 cm sedimenta na postajama OM1 i OM5 sa srednjim vrijednostima od  $4,45 \pm 1,41 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji OM1 i  $4,16 \pm 1,12 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji OM5 (Slika 35).

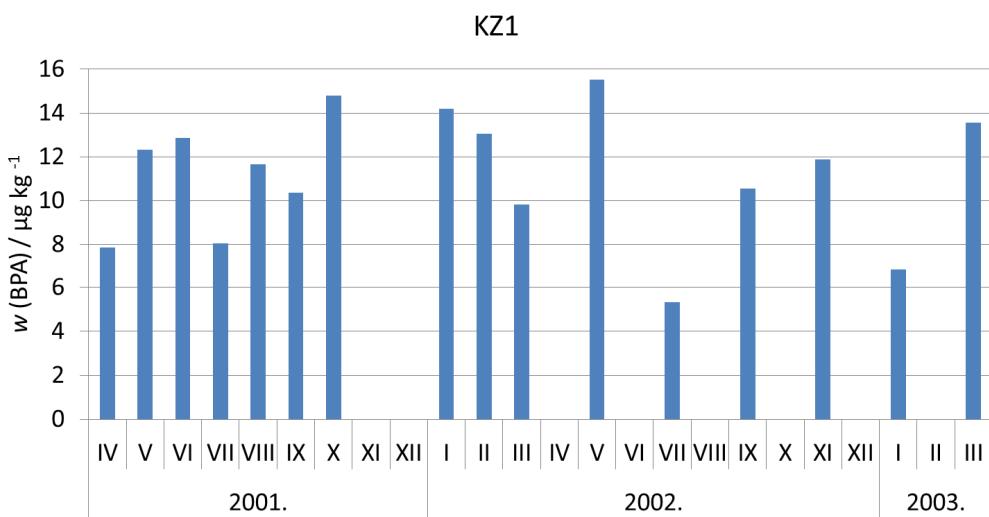
U jezgrama sedimenta uzetim ispred luka (ZD, TPI, PL, DU) uo ljevi su slični maseni udjeli BPA, ali i slične karakteristike vertikalnih profila udjela BPA po dubini sedimenta (Slika 36). U sedimentu postaje ZD srednja vrijednost masenih udjela BPA bila je  $4,28 \pm 1,20 \mu\text{g kg}^{-1}$ , u sedimentu postaje TPI  $3,13 \pm 0,52 \mu\text{g kg}^{-1}$ , u sedimentu postaje PL  $4,25 \pm 1,43 \mu\text{g kg}^{-1}$ , te u sedimentu postaje DU  $4,11 \pm 0,77 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Vertikalni profili udjela BPA u sedimentu su na svim postajama, osim na postaji ZD, okarakterizirani s povremenim udjelima BPA u površinskom sloju i u sloju od 8 cm do 10 cm dubine.



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

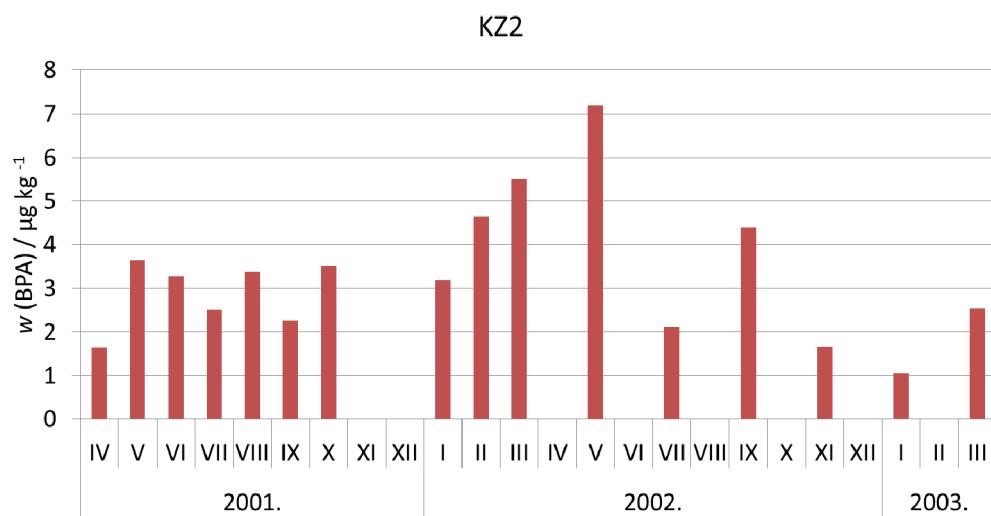
#### 4.2.3. Vremenska raspodjela masenih udjela BPA u površinskom sedimentu

Mjeseće raspodjele masenih udjela BPA u sedimentu postaja u Ka-telanskom zaljevu uzorkovanom tijekom 2001., 2002. i 2003. godine prikazane su na slikama 37 do 40. Na postaji KZ1 su udjeli BPA u sedimentu bili u rasponu od  $5,32 \mu\text{g kg}^{-1}$  u srpnju 2002. do  $15,52 \mu\text{g kg}^{-1}$  u svibnju 2002. sa srednjom vrijednosti od  $11,87 \pm 2,79 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Iz mjesecne raspodjele vidljivo je da su najviše vrijednosti određene u listopadu 2001. te u siječnju i svibnju 2002., a najniže u srpnju 2002. Na Iz Slike 37 vidljiv je trend porasta udjela BPA u sedimentu tijekom proljetnih mjeseci (travanj, svibanj, lipanj) 2001. godine kao i trend sniženja udjela BPA u zimi 2002. (siječanj, veljača, ožujak). Zbog neujednačenosti masenih udjela BPA u uzorcima sedimenata skupljenim u određenom godišnjem dobu, relativno je težko uočiti sezonski uzorak promjena udjela BPA u sedimentu tijekom itavog razdoblja istraživanja.



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

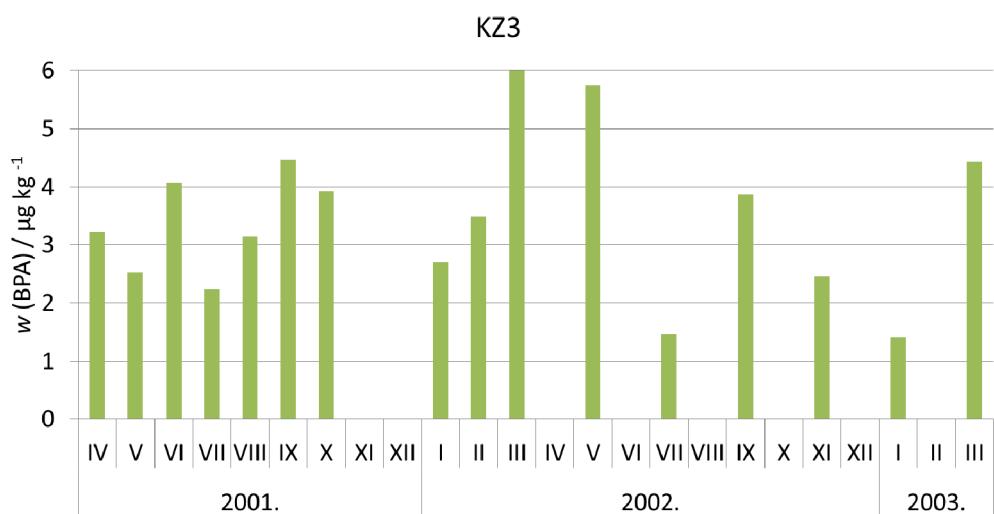
Na postaji KZ2 su tijekom 2001., 2002. i 2003. godine maseni udjeli BPA u povr-inskom sloju sedimenta bili znajno nišli od onih odre enih na postaji KZ1: Raspon udjela BPA u sedimentu postaje KZ2 bio je od  $1,05 \mu\text{g kg}^{-1}$  u sije nju 2003. do  $7,19 \mu\text{g kg}^{-1}$  u svibnju 2002. godine. Srednja vrijednost udjela BPA u sedimentu te postaje je kroz razdoblje istraflivanja bila  $3,28 \pm 1,48 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Slika 38).



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

Iz mjesec ne raspodjele masenih udjela BPA u sedimentu uzorkovanom na postaji KZ2 u razdoblju 2001./2002., uo livo je da su najvi-e vrijednosti odre ene u oflujku i svibnju 2002., dok je najnifi udjel odre en u sije nju 2003. godine. Mjese na varijabilnost u udjelima BPA u sedimentu tijekom sezona istraflivanja bila je velika, te sezonski trendovi nisu uo eni. Jedini uo livi porast udjela BPA u sedimentu unutar sezone zabilješen je u zimskim mjesecima 2002. godine, -to je suprotno opaflanju na postaji KZ1. Uo livo je, me utim, sli no kao na postaji KZ1, povi-enje udjela BPA u sedimentu postaje KZ2 u prolje e (svibanj) 2002. godine.

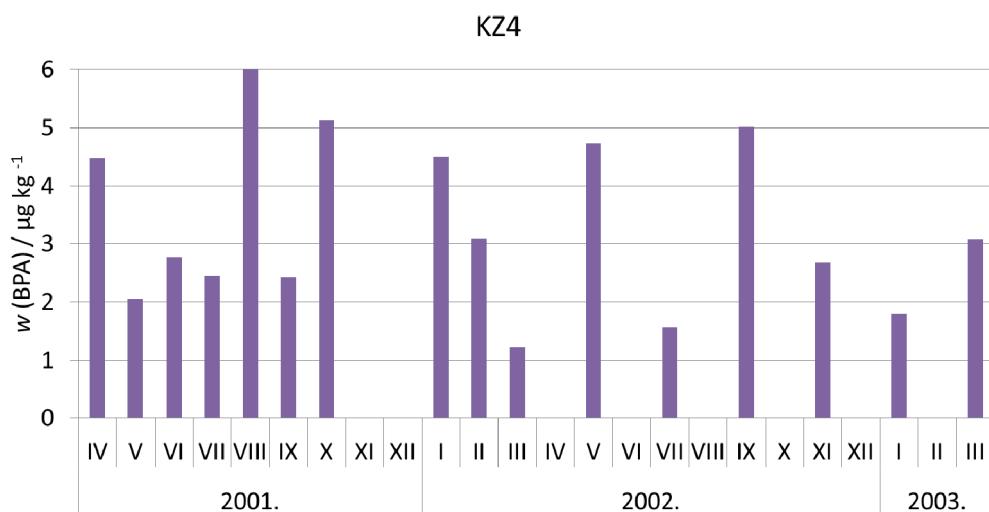
Na postaji KZ3 je raspon masenih udjela BPA u svim uzorcima povr-inskog sedimenta uzorkovanog u periodu od dvije godine bio vrlo -irok: od  $1,41 \mu\text{g kg}^{-1}$  u sije nju 2003. do  $46,31 \mu\text{g kg}^{-1}$  u oflujku 2002. Srednja vrijednost udjela BPA u sedimentu bila je za cijelo razdoblje  $5,96 \mu\text{g kg}^{-1} \pm 10,48 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Slika 39). Iz mjesec ne raspodjele udjela BPA u sedimentu ove postaje vidljive su osim maksimuma u odre enog u oflujku 2002. i visoke vrijednosti udjela BPA u svibnju 2002. godine, kao i niske vrijednosti u srpnju 2001. i 2002. Sli no je opafleno na postajama KZ1 i KZ2. I na ovoj se postaji tijekom 2002. uo ava trend porasta udjela BPA u sedimentu u zimskoj sezoni (od sije nja do oflujka).



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

Raspon masenih udjela BPA u sedimentu postaje KZ4 bio je od  $1,22 \mu\text{g kg}^{-1}$  u oflujku 2002. do  $13,02 \mu\text{g kg}^{-1}$  u kolovozu 2001., sa srednjom vrijednosti  $3,75 \pm 2,61 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Slika 40). Za

razliku od prethodnih postaja, na postaji KZ4 najvi-i je udio BPA u sedimentu odre en u kolovozu 2001. godine, dok je tijekom 2002. godine najvi-i udio BPA odre en u rujnu.

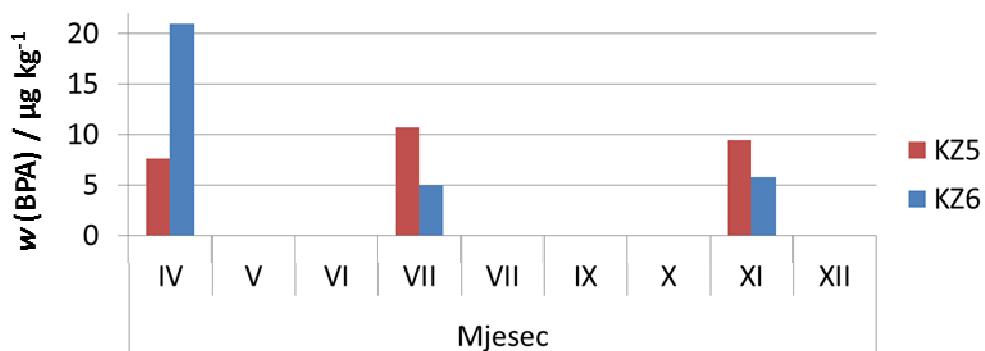


**Slika 40.** Vremenska raspodjela udjela BPA u povr-inskom sloju sedimenta na postaji KZ4 (*u studenom i prosincu 2001. sediment nije uzorkovan, a od ožujka 2002. uzorci su skupljani svaki drugi mjesec*)

Poput postaje KZ1 i na postaji KZ4 je tijekom zime 2002. uo en trend sniflenje masenih udjela BPA u sedimentu. Kako je u ostalim godi-njim dobima mjesec na raspodjela udjela BPA u sedimentu bila neujedna ena, generalni sezonski karakter udjela BPA u sedimentu postaje KZ4 nije mogu e utvrditi.

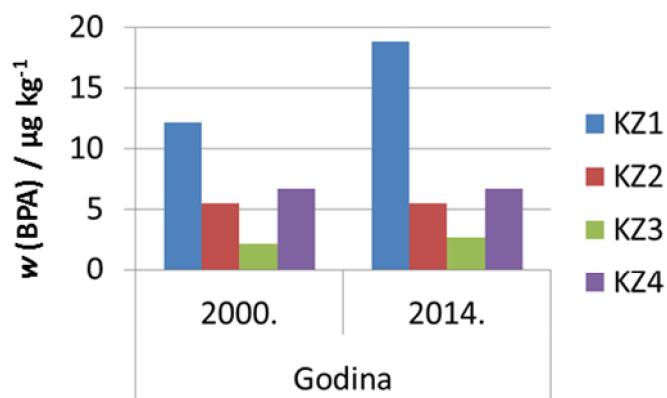
Da bi se metodom linearne regresije analizirali sezonski trendovi u udjelima BPA u sedimentu, uzorci skupljeni u razdoblju s najve im brojem uzorkovanja (2001./2002. godina) podijeljeni su u dvije skupine: na uzorce skupljene hladnom razdoblju od listopada 2001. do oflujskog 2002. i uzorce skupljene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

Iz masenih udjela BPA odre enih u sedimentima postaja KZ5 i KZ6 tijekom prolje a, ljeta i jeseni 1999. godine tako er nije uo ljav sezonski uzorak promjena udjela BPA (Slika 41). Na postaji KZ6 najvi-i je udio BPA zabiljeflen u travnju ( $20,96 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), a na postaji KZ5 u srpnju ( $10,92 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Izrazito visoki udjel BPA u sedimentu postaje KZ6 odre en u prolje e (udio BPA bio je u travnju etiri puta vi-i od udjela u srpanj), u skladu je s niskim vrijednostima udjela BPA odre enih u srpnju u sedimentima na podruju postaja u Ka-telanskom zaljevu (Slike 37 do 40).



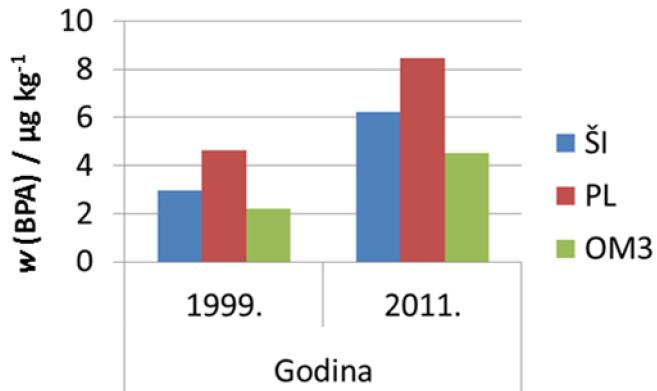
**Slika 41.** Vremenska raspodjela BPA u povrinskom sedimentu na postajama u Ka-telanskom zaljevu KZ5 i KZ6 1999. godine

Usporedba masenih udjela BPA u sedimentu na postajama u Ka-telanskom zaljevu uzorkovanom u 2000. godini i udjela određenih u uzorcima skupljenim u 2014. godini upu uže na znatan porast (za 64 %) udjela BPA u sedimentu postaje KZ1 2014. godine (Slika 42). Na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 udjeli BPA u sedimentu nisu se od 2000. do 2014. znatno promijenili.



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

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



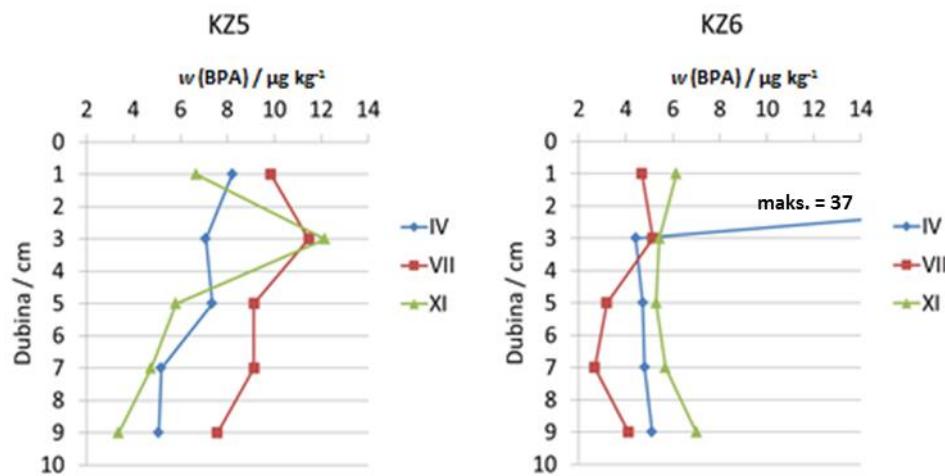
**Slika 43.** Maseni udjeli BPA u povr-inskom sedimentu na postajama ŠI, OM3 i PL odre eni 1999. i 2011. godine

Zbog visoke varijabilnosti udjela BPA u uzorcima sedimenta skupljanim jednom mjesecu tijekom trogodi-njeg razdoblja na postajama u Ka-telanskom zaljevu, relativno je te-ko procijeniti postoji li i kolika je akumulacija BPA u sedimentu.

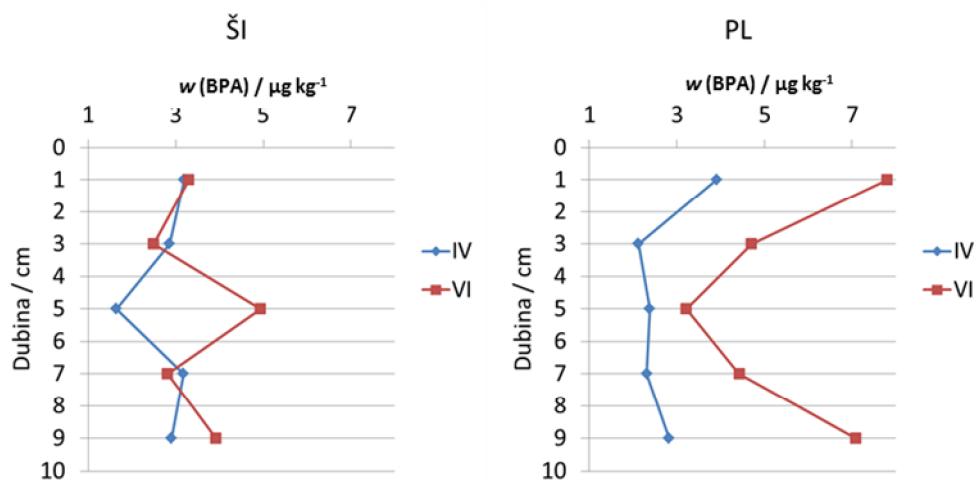
#### 4.2.4. Vremenske promjene u vertikalnoj raspodjeli BPA u sedimentu

U jezgrama sedimenta u Ka-telanskom zaljevu uzetim na postajama KZ5 i KZ6 u travnju, srpnju i rujnu 1999. godine uo Ijiva je relativno ujedna ena vertikalna raspodjela masenih udjela BPA, osobito u slojevima dubljim od 4 centimetra. Najve e su razlike u udjelima BPA zabiljele u povr-inskom sloju sedimenta (do 4 cm). s maksimumom od  $37,51 \mu\text{g kg}^{-1}$  zabiljele u travnju na postaji KZ 6 u sloju do 2 cm dubine i porastom udjela BPA u sloju sedimenta od 2 cm do 4 cm dubine na postaji KZ5 u studenom (Slika 44).

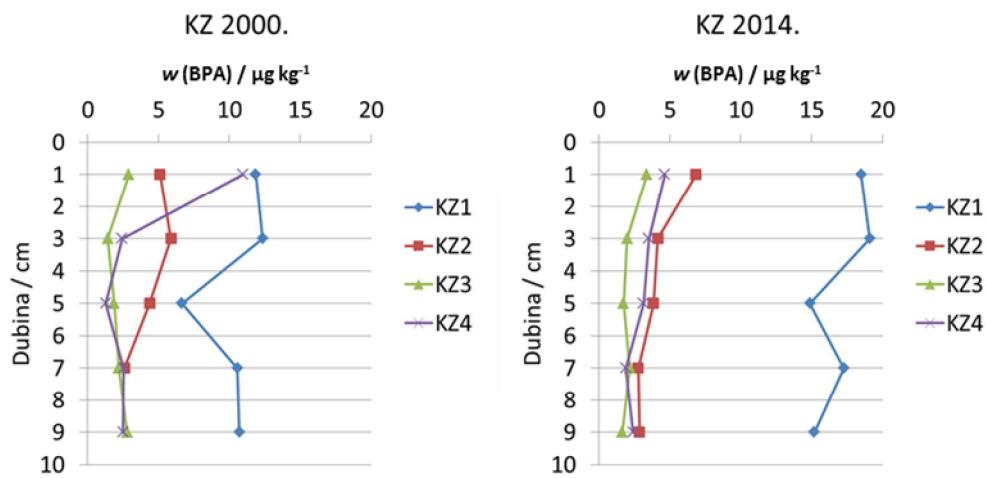
Na postajama u luci Šibenik i Plo e vertikalna raspodjela BPA u sedimentu bila je ujedna ena, osim u sloju od 4 cm do 6 cm dubine. Na postaji u luci Plo e je vertikalni profil udjela BPA u sedimentu okarakteriziran najvi-im udjelima u povr-inskom sloju te blago povi-enim udjelima u najdubljim slojevima (Slika 45).



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



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

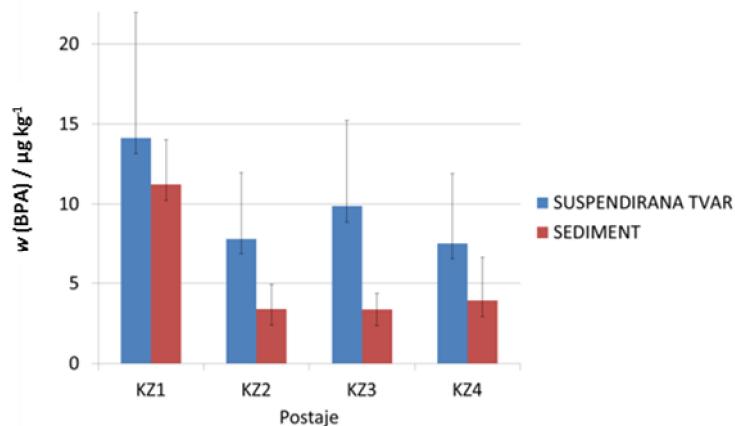


**Slika 46.** Vertikalna raspodjela masenih udjela BPA u jezgri sedimenta (dubina 10 cm) na postajama KZ1-KZ4 2000. i 2014. godine

Iz Slike 46 vidljivo je da je vertikalna raspodjela masenih udjela BPA u sedimentu skupljenom na postaji KZ1 2000. i 2014. godine gotovo identična, ali su maseni udjeli BPA u uzorcima iz 2014. znatno viši. Vertikalni profili udjela BPA na ostalim postajama ujedno su eni, uz izuzetak površinskog sloja (do 2 cm) na postaji KZ4 u kojem je 2000. godine određeno znatno viši udio BPA nego u dubljim slojevima.

### 4.3. BPA u suspendiranoj tvari

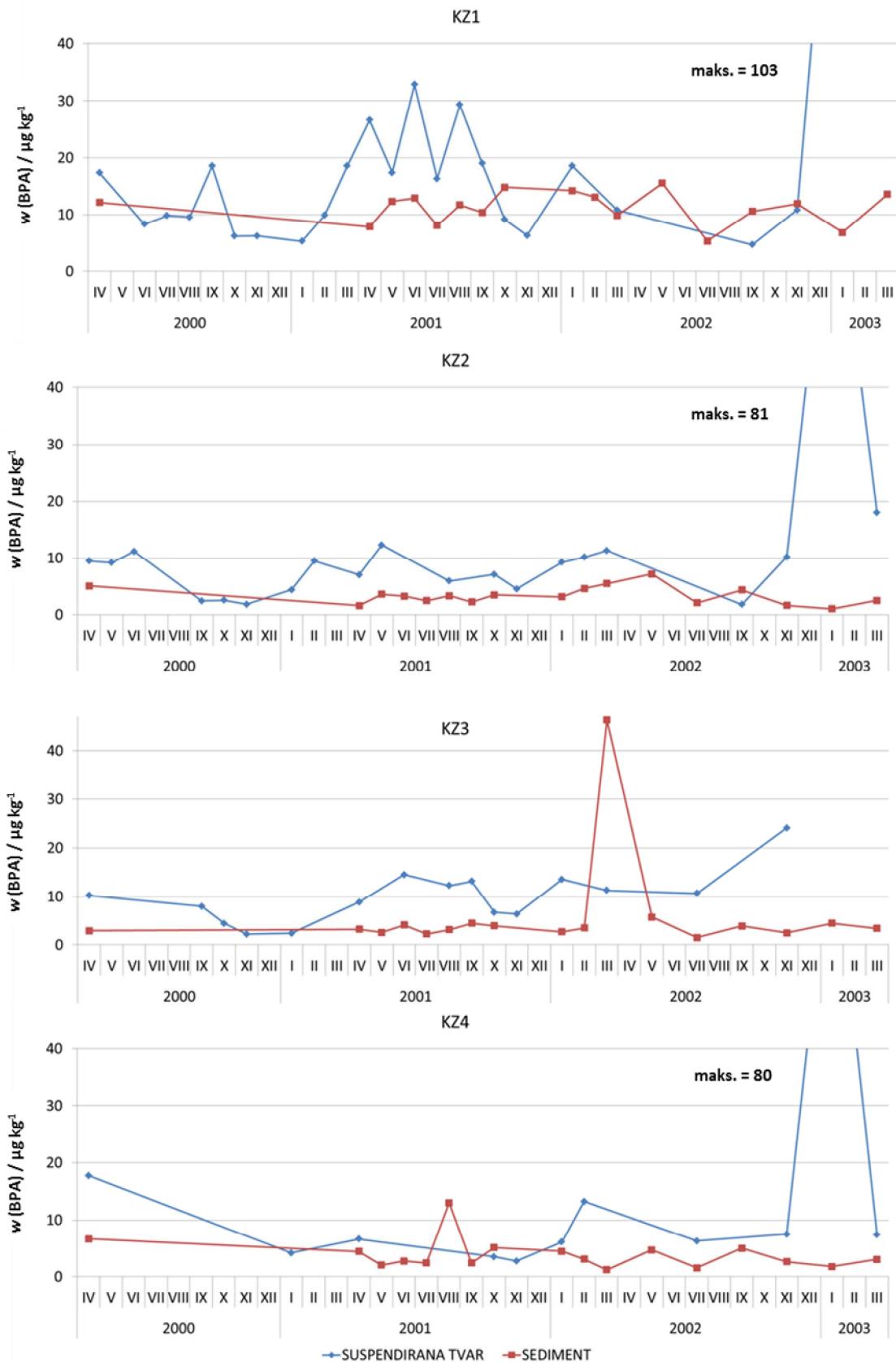
Radi lakše interpretacije, rezultati određivanja masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postajama u Kaštelskom zaljevu prikazani su na Slici 47 uz masene udjele BPA izmjerene u sedimentu na istim postajama. Raspon udjela BPA u suspendiranoj tvari je bio od  $1,84 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 u rujnu 2002. do  $103,06 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ1 u siječnju 2003. Srednja vrijednost masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari za cijelo je područje bila  $13,75 \pm 17,26 \mu\text{g kg}^{-1}$ . U sedimentu su rasponi i srednje vrijednosti masenih udjela BPA bili znatno niži: od  $1,05 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 u siječnju 2003. do  $46,31 \mu\text{g kg}^{-1}$  u ofluštu 2002. na postaji KZ3 srednja vrijednost  $6,11 \pm 6,30 \mu\text{g kg}^{-1}$ .



**Slika 47.** Srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari i sedimentu na postajama KZ1-KZ4 u uzorcima prikupljenim u periodu od travnja 2000. do ožujka 2003. godine

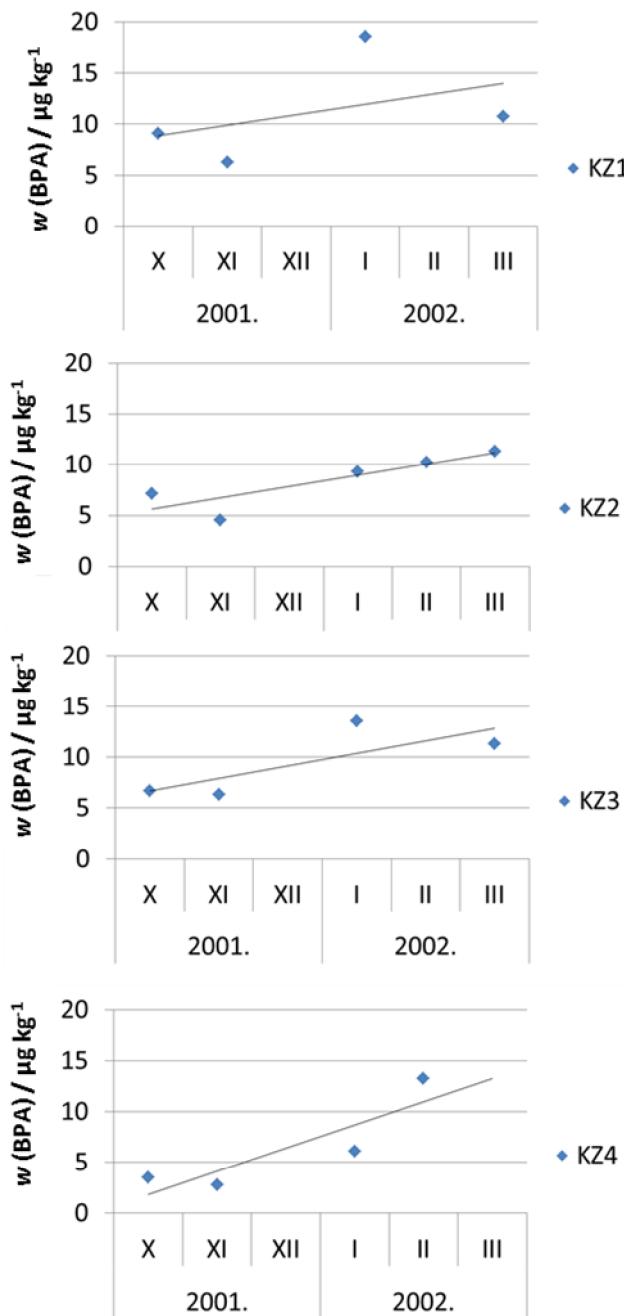
Srednja vrijednost masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postaji KZ1 je u odnosu na postaje KZ2, KZ3 i KZ4 bila vi-a od 22 % do 45 % e (Slika 47). Visoke standardne devijacije rezultat su izrazito visokih udjela BPA u suspendiranoj tvari u sije nju 2003. godine ( $103,06 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ1,  $81,39 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 i  $80,35 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ4). Sli no suspendiranoj tvari, najvi-a srednja vrijednost udjela BPA u sedimentu izra unana je za sediment postaje KZ1 i bila je 49 % do 71 % vi-a nego na ostalim postajama.

Iz prikaza vremenske raspodjele masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postajama u Ka-telanskom zaljevu u razdoblju od 2000. do 2003. godine uo ljiva je visoka varijabilnost udjela u uzorcima skupljenim tijekom pojedinih godi-njih doba (Slika 48).



**Slika 48.** Maseni udjeli BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari na postajama KZ1-KZ4 u periodu travnja 2000. do oflujska 2003

Tijekom 2001. i 2002. godine, u razdoblju najvi-e u estalosti uzorkovanja, na ve ini je postaja (osim na postaji KZ4), uo ljiv porast masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari od oflujka do rujna 2001. godine.



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

Kako eventualni trendovi porasta ili sniflenja udjela BPA u suspendiranoj tvari iz grafova vremenske raspodjele (Slika 48) nisu jasno uo ljivi, primjenjena je za analizu trendova

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

## § 5. RASPRAVA

### 5.1. Okolišni parametri

#### 5.1.1. Sastav sedimenta prema veličini čestica

Analizom granulometrijskog sastava istraflivanih sedimenata određeni su udjeli estica velike -ljunka ( $>2$  mm), pijeska (0,063 mm do 2 mm) i mulja ( $<0,063$  mm). Na istraflivanim područjima u Bračkom kanalu, estuariju Krke, Kaštelskom zaljevu i na otvorenom moru na 69 % postaja prevladavao je udio sitnozrnate frakcije mulja (koji uključuje i estice silta velike od 0,063 mm do 0,004 mm i gline velike  $<0,004$  mm). U skladu s udjelima pojedinih granulometrijskih frakcija tip sedimenta na ovim postajama klasificiran je prema Folku<sup>84</sup> kao mulj, pjeskoviti mulj i neznatno -ljunkovito pjeskoviti mulj (Tablica 14, Slike 17 do 21).

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

Najviši udio krupnih estica pijeska i -ljunka, određen u sedimentu vrlo plitkih (dubina 0-10 m) postaja smještenu uz obalu u Kaštelskom zaljevu (KZ2, KZ3 i KZ4) može se objasniti donosom pijeska terigenog ili biogenog podrijetla iz plićih područja.<sup>88</sup> Visoki udjeli pijeska u sedimentu postaje OM3 u blizini otoka Visa i tip sedimenta okarakteriziran kao neznatno -ljunkovito muljeviti pijesak pripisuju se blizini otoka i unosu estica pijeska iz plitkih predjela, a ne rijecnim donosima i terigenoj sedimentaciji.<sup>91</sup>

#### 5.1.2. Organski ugljik u sedimentu

Akumulacija organske tvari u sedimentu ovisi o primarnoj proizvodnji u vodenom stupcu, donosu s kopna i efikasnosti sedimentacije.<sup>92</sup> imbenici koji kontroliraju razgradnju njenih

komponenata u sedimentu su kompleksni i razlikuju se ovisno o koliini i sastavu sedimentirane tvari.<sup>93</sup> Osnovne komponente organske tvari koje se istrafljuju u sedimentu sadrflaj organskog ugljika, fosfora i du-ika iji omjeri upu uju na na ine njene razgradnje.<sup>94</sup>

Vrijednosti udjela organskog ugljika u sedimentima istraflivanih podru ja bile su u rasponu od 0,79 % do 4,46 %. U kanalskim podru jima (Limski, Zadarski i Bra ki kanal, Slika 22) rasponi udjela organskog ugljika bili su od 0,79 % do 2,70 % sa zna ajno niflim vrijednostima u sjevernijim podru jima nego u Bra kom kanalu gdje je zabilješen najvi-i udjel. Za podru je Bra kog kanala ustanovljen je i porast udjela organskog ugljika u sedimentu s priblišavanjem gradskom sredi-tu, osobito na postaji BK5 koja je ujedno postaja najblifla gradu Splitu. Faganeli i sur.<sup>90</sup> i Najdek i sur.<sup>95</sup> su za podru ja otvorenog mora srednjeg Jadrana neoptere ena antropogenim utjecajem odredili udjele Corg udjele u rasponu od 0,3 % do 1,8 %. Vi-i udjeli Corg odre eni u ovom radu mogu se smatrati posljedicom poja anog antropogenog pritiska<sup>96</sup> i blifli su rasponu udjela Corg (0,5 % do 10,1 %) odre enih u sedimentima srednjeg i sjevernog Jadrana s podru ja s pove anim unosom organske tvari u vodenim stupac.<sup>97</sup>

Maseni udjeli Corg u sedimentu estuarija rijeke Krke (Slika 23) bili su u rasponu od 2,81 % do 4,46 %, a u sedimentu s podru ja Bakarskog zaljeva od 0,88 % do 1,95 % (Slika 24). Najvi-e vrijednosti odre ene su na postaji KR3 koja je smje-tena neposredno ispred grada Šibenika, i na postaji BZ3 smje-tenoj ispred rafinerije i biv-e koksare u Bakru. I ove su vrijednosti u skladu s vrijednostima odre enim za podru ja pod antropogenim utjecajem.<sup>96</sup>

#### 5.1.3. *Organska tvar u sedimentu*

Udjeli organske tvari odre eni gravimetrijski u sedimentima postaja KZ1-KZ4 (Slika 25) u Ka-telanskom zaljevu bili su u rasponu od 1,4 % na postaji KZ2 do 14,4 % na postaji KZ1. Prosje ni maseni udio OT u sedimentu postaje KZ1 ( $12,0 \pm 1,9$  %), smje-tene na u-u rijeke Jadro ispred nekada-njeg industrijskog kompleksa, zna ajno je vi-i u odnosu na vrijednosti prosje nog udjela OT u sedimentima Jadrana ( $3,84 \pm 2,40$  %).<sup>89</sup> Visoke vrijednosti udjela OT u sediemntu postaje KZ1 mogu se povezati s visokim udjelom sitnozrnate frakcije u sedimentu, ali i s antropogenim utjecajem zbog blizine naselja. Prema dosada-njim istraflivanjima

sedimenta razlike u sadrflaju organske tvari unutar i izme u pojedinih podru ja mogu se objasniti razlikama u granulometrijskim sastavu sedimenta te smje-taju i dubini postaje. Maseni udio OT pozitivno korelira s ujdelom silta, a negativno sa sadrflajem pijeska u sedimentu.<sup>91</sup>

Visoki udjeli OT su prema dosada-njim istraflivanjima ustanovljeni i na postaji smje-tenoj u visoko eutrofnom podru ju estuarija rijeke Krke ( $7,91 \pm 0,96\%$ ),<sup>98</sup> -to je u skladu s visokim udjelom Corg u odre enim u sedimentu s istog podru ja u ovom istraflivanju (poglavlje 5.1.2.)

Iz mjesec ne raspodjele udjela organske tvari u sedimentu postaja istraflivanih unutar Ka-telanskog zaljeva (Slika 26), najuo ljjive su promjene na postaji KZ1 gdje su najnifli udjeli OT odre eni tijekom ljetnih mjeseci (lipanj, srpanj i kolovoz). Na ostalim postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ2, KZ3 i KZ4) nisu uo ene sezonske promjene u udjelu organske tvari u sedimentu.

Najnifli udjeli organske tvari u sedimentu postaje KZ1 (8,94 % do 9,98 %) izmjereni su tijekom ljetnih mjeseci, a najvi-i u proljetnim mjesecima (najvi-a vrijednost 14,37 %).

imbenici koji na to utje u su ve e ispiranje i ve i donos organskog materijala s obale i dotok rijeka zbog vi-e oborina. Posljedica unosa nutrijenata u jesenskom i zimskom razdoblju je i pove ana biomasa fitoplanktona uobi ajena za podru je Ka-telanskog zaljeva.<sup>99,100</sup>

Na postajama KZ2 , KZ3 i KZ4 udjeli organske tvari u sedimentu bili su zna ajno nifli (1,40 % do 3,23 %) i unutar raspona odre enog za podru je Jadrana<sup>101</sup>, ali i u skladu s manjim udjelom sitno zrnate frakcije na ovim postajama (Slika 19).

Sezonske promjene u udjelu organske tvari u sedimentu ovih postaja nisu vidljive (Slika 26). Najvi-i udjeli OT odre eni su u proljetnom razdoblju (travanj, svibanj i lipanj) osim na postaji KZ2 gdje je u svibnju zabiljeflen nifli udio organske tvari. U zimskom periodu zabiljefflene su ve e oscilacije u udjelu OT u sedimentu -to se može povezati s koli inama oborina i dotokom materijala s kopna.<sup>99</sup>

#### 5.1.4. Fosfor u sedimentu

Fosfor je za Jadran limitiraju i imbenik primarne proizvodnje, pa je bitno prou avanje njegovih oblika u vodenom stupcu i sedimentu. Fosfor iz vodenog stupca u dospijeva u

sediment u obliku organskih (fotosintezom nastalih oblika) i anorganskih (mineralnih) komponenata. Tijekom dijageneze u sedimentu sadrflaj ukupnog P varira kao i njegova raspodjela u razliite frakcije. Odre eni oblici P u sedimentu povezuju se s fizikalno-kemijskim karakteristikama sedimenta i ili antropogenim utjecajima na vodenim stupac.<sup>91,102</sup> P u sedimentu dobar je pokazatelj trofi kog statusa nekog morskog okoli-a.<sup>91,103,104</sup> Omjeri udjela fosfora, du-ika i ugljika u sedimentu upu uju na autohtono ili alohtono porijeklo organske tvari i na ine njene razgradnje.<sup>94</sup>

Molalitet ukupnog fosfora odre en u sedimentima kanalskih podru ja (Limski, Zadarski i Bra ki kanal) bili su u rasponu od 11,46 mol g<sup>-1</sup> na postaji LK3 do 22,79 mol g<sup>-1</sup> na postaji LK1) s najviom vrijednosti na postaji na u-u rijeke Pazin ice (Slika 27). Vrijednosti izmjerene u Zadarskom kanalu najnife su vrijednosti izmjerene u sedimentima kanalskih podru ja (11,96 mol g<sup>-1</sup> do 17,69 mol g<sup>-1</sup>). U podru ju Bra kog kanala je molalitet ukupnog fosfora bio u rasponu od 14,75 mol g<sup>-1</sup> do 21,02 mol g<sup>-1</sup>a maksimalne su vrijednosti zabiljele u uzorcima sedimenta prikupljenima na najdubljim postajama BK1 i BK2. Vrijednosti molaliteta ukupnog fosfora u sedimentima u kanalima u rasponu su vrijednosti odre enih u sedimentima obalnog i kanalskog podru ja Jadrana ( $14,6 \pm 10,0 \mu\text{mol g}^{-1}$ , od  $7,94 \mu\text{mol g}^{-1}$  do  $59,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ ).<sup>88,91</sup> Vi-e vrijednosti na dubljim postajama u Bra kom kanalu u skladu su s objavljenim rezultatima prema kojima je ustanovljena pozitivna korelacija izme u molaliteta ukupnog fosfora i udjela sitnozrnatog sedimenta uobi ajenog na ve im dubinama.<sup>88</sup> Povi-eni molaliteti TP na postaji LK1 posljedica su slatkovodnog unosa fosfora rijekom i u skladu su s rasponima TP odre enim u sedimentima s podru ja estuarija i zaljeva.

U estuariju rijeke Krke (Slika 28) molaliteti TP bili su u rasponu od 32,28 mol g<sup>-1</sup> do 53,01 mol g<sup>-1</sup>. Molalitet ukupnog fosfora unutar je zna ajno -ireg raspona od  $7,94 \mu\text{mol g}^{-1}$  do  $59,5 \mu\text{mol g}^{-1}$  utvr enog za eutrofizirane zaljeve i podru ja u ztgajali-ta ribe.<sup>88,91,105</sup> Molalitet TP odre en u sedimentima estuarija Krke pripada skupini najvi-ih vrijednosti odre enih u sedimentima eutrofiziranih zaljeva Jadrana. Povi-eni molaliteti TP mogu se objasniti smje-tajem postaja u prirodno eutrofiziranom podru ju zbog povi-enog donosa nutrijenata rijekom Krkom, ali i povi-enim antropogenim unosom zbog blizine grada Šibenika -to utje e na pove ani unos autohtone i ili alohtone organske tvari iz vodenog stupca u sediment. U ovom se istraflivanju visoki molaliteti TP u skladu s povi-enim udjelima organskog ugljika u sedimentima postaja u estuariju Krke.

U estuariju Krke na svim su postajama molaliteti anorganskog fosfora u sedimentu bili vi-i od molaliteta organskog fosfora -to se može objasniti transformacijom organskog fosfora u neke oblike anorganskih frakcija.<sup>91</sup>

Na zaljevskim postajama (Bakarski zaljev, Slika 29) molalitet TP u sedimentu bio je u rasponu od  $15,69 \text{ mol g}^{-1}$  do  $27,91 \text{ mol g}^{-1}$  -to je unutar spomenutog -reg raspona utvr enog za podru ja estuarija i zaljeva pod antropogenim utjecajem.<sup>88,91,105</sup> Povi-ene vrijednosti molaliteta TP najvjerojatnije su posljedica prirodnog (vrulje, podzemne vode) i antropogenog unosa fosfora u sediment s obzirom na blizinu industrijske zone.

#### *5.1.5. Organska tvar u suspendiranoj tvari*

Raspon masenih udjela organske tvari (OT) u uzorcima suspendirane tvari iz Ka-telanskog zaljeva (Slika 31) bio je od 8,83 % na postaji KZ4 do 19,89 % na postaji KZ3. Sli no udjelu organske tvari u sedimentu, najvi-a je srednja vrijednost udjela OT u suspendiranoj tvari izra unana za postaju KZ1 ( $12,52 \pm 1,30 \%$ ). Prosje ni maseni udio OT u suspendiranoj tvari tijekom cijelog razdoblja uzorkovanja bio je  $11,19 \pm 0,87 \%$  -to je u skladu s literurnim podacima o udjelima OT u suspendiranoj tvari odre enim na istom podru ju.<sup>106</sup>

Iz vremenske raspodjele masenih udjela OT u suspendiranoj tvari na pojedinim postajama, uo livo je da su maksimalne vrijednosti na gotovo svim postajama (KZ1, KZ2 i KZ3) izmjerene tijekom kolovoza 2000. godine. Na ve ini su postaja vidljivi ne-to vi-i udjeli OT u suspendiranoj tvari u topnjem dijelu godine (od svibnja do rujna), vjerojatno zbog ve eg antropogenog pritiska u Ka-telanskom zaljevu u tom razdoblju.<sup>99,107</sup>

## **5.2. BPA u sedimentu**

### *5.2.1. Horizontalna raspodjela BPA u sedimentu Jadranskog mora*

Kako za podru je hrvatske strane Jadranskog mora nema objavljenih podataka o udjelima BPA u morskom okoli-u i s obzirom na isklju ivo antropogeno porijeklo ovog zaga ivala, pretpostavka je da bi tzv. šprirodno stanje sedimenta ili organizama zna ilo da u njima nema

BPA. Istraflivanja provedena na 35 različitih lokacija u Jadranu, pokazala su, međutim, da je BPA sadržan u svim istraflivanim uzorcima sedimenta, bilo u površinskom sloju, bilo u jezgrama od 1 do 10 cm debeline. Raspon masenih udjela BPA u svim istraflivanim uzorcima sedimenta bio je od  $1,05 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 do  $69,99 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KR1, sa srednjom vrijednosti od  $6,23 \pm 6,73 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Slika 32).

Maseni udjeli određeni u ovom istraflivanju unutar su raspona masenih udjela BPA (0- $118 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) određenih u sedimentima Jadranskog mora (Venecijanska laguna)<sup>80</sup> i Mediterana (zaljev Thermaikos, Grčka)<sup>30</sup> (Tablica 2).

U odnosu na –iroki raspon udjela BPA u morskim sedimentima različitih svjetskih područja (od ispod granice detekcije do  $1630 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) (Tablica 2),<sup>40,60,73,80</sup> maseni udjeli BPA određeni u ovom istraflivanju sedimenata Jadrana najblifle su rasponima određenim u sedimentima velikih zaljeva (Tokijski zaljev, Japan te Zaljev Masan, Koreja) koji su pod jakim industrijskim i antropogenim pritiskom.<sup>61,65</sup>

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

U kanalskim su područjima (Limski, Zadarski i Brački kanal) udjeli BPA u sedimentu bili u rasponu od  $3,60 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji ZK1 do  $12,03 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji BK5. Srednja vrijednost bila je  $6,30 \pm 2,30 \mu\text{g kg}^{-1}$  –to pripada skupini nizkih masenih udjela BPA određenih u sedimentu Jadrana. Udjeli BPA znajući su nizki u sedimentima Limskog i Zadarskog kanala ( $2,37 \mu\text{g kg}^{-1}$  do  $7,29 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) nego u sedimentima Bračkog kanala ( $2,26 \mu\text{g kg}^{-1}$  do  $13,13 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), koji je pod utjecajem antropogenim utjecajem. Srednje vrijednosti udjela BPA u sedimentima Limskog i Zadarskog kanala u skladu s rezultatima koje su objavili Koyama i sur.<sup>62</sup> te Shi i sur.<sup>70</sup> za sedimente iz zaljeva Osaka odnosno iz Istočnog kineskog mora. Udjeli BPA u sedimentima Bračkog kanala, koji se nalazi u blizini područja većeg gustoća naseljenosti, više su i u rasponu su vrijednosti određenih u sedimentima Južnog kineskog mora,<sup>68</sup> te sedimentima površinskih voda u Njemačkoj<sup>72</sup> i površinskih voda na otoku Okinawa (Japan).<sup>63</sup> Ovi nalazi upućuju na injenicu da su istraflivani kanali pod različitim antropogenim pritiskom i da postaje smještene u blizini područja većeg gustoća naseljenosti imaju veći udio BPA u sedimentu.

Najvi-i maseni udjeli BPA u ovom su istraflivanju odre eni u sedimentu estuarija rijeke Krke ( $1,86 \text{ g kg}^{-1}$  do  $69,99 \text{ g kg}^{-1}$ ) s prosjekom za cijelo podru je od  $17,04 \pm 20,74 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Prosje ni udjeli BPA u sedimentu pojedinih postaja na ovom podru ju ( $3,25 \text{ g kg}^{-1}$  do  $52,92 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) predstavljaju najvi-e vrijednosti masenih udjela BPA odre enih u ovom istraflivanju Jadrana.

Rasponi masenih udjela BPA u sedimentu estuarija Krke su -iri su nego rasponi udjela BPA u sedimentima estuarija velikih kineskih rijeka Pearl i Yangtze (od ispod granice detekcije do  $12,0 \text{ g kg}^{-1}$ ).<sup>68,70</sup> Najvi-i udio BPA u sedimentu odre en je na postaji KR1 u blizini turisti ke marine -to upu uje na utjecaj epoksidnih smola koje se koriste za za-titu brodova i potencijalni su izvor BPA. Taj je udio BPA vi-i od udjela koji su Khim i sur.<sup>66</sup> odredili u sedimentu postaje u blizini remontnog brodogradili-ta ( $6,76 \text{ g kg}^{-1}$  do  $13,1 \text{ g kg}^{-1}$ ). Udjeli BPA na ostalim postajama u estuariju Krke bili su zna ajno nifli ( $1,86 \text{ g kg}^{-1}$  do  $7,98 \text{ g kg}^{-1}$ ) -to je u skladu s rezultatima Shia i sur.<sup>70</sup> koji su odredili udjele BPA u sedimentima estuarija rijeke Yangtze.

U Bakarskom i Ka-telanskom zaljevu udjeli BPA u sedimentu bili su u rasponu od  $1,05 \text{ g kg}^{-1}$  do  $46,31 \text{ g kg}^{-1}$ . Prosje ni udio BPA zaljevskim sedimentima bio je  $8,93 \pm 3,57 \text{ g kg}^{-1}$  -to je nifle nego u sedimentu na postajama estuarija, a vi-e nego u sedimentu na postajama kanalskih podru ja. U Bakarskom je zaljevu raspon udjela BPA u sedimentu bio od  $8,90 \text{ g kg}^{-1}$  do  $13,97 \mu\text{g kg}^{-1}$  s prosje nom vrijednosti ( $11,82 \pm 2,13 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) vi-om od prosje ne vrijednosti odre ene u sedimentima Ka-telanskog zaljeva ( $7,49 \pm 3,26 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) gdje je raspon udjela BPA bio od  $3,73 \mu\text{g kg}^{-1}$  do  $12,03 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Rasponi masenih udjela BPA u sedimentu zaljeva u Jadranu -iri su od raspona udjela BPA odre enih u sedimentima zaljeva Masasachussets (SAD),<sup>71</sup> zaljeva Osaka (Japan),<sup>62</sup> i zaljevu Ulsan (Koreja).<sup>66</sup> Sli ni su rasponu vrijednosti udjela BPA odre enih u sedimentima zaljeva Masan (Koreja)<sup>66</sup> i Tokijskog zaljeva (Japan)<sup>61</sup>, ali su uflji raspona odre enih u sedimentima drugih zaljeva u Koreji i Japanu.<sup>60,65,67,69</sup> Svi su navedeni zaljevi pod velikim antropogenim pritiskom i u visoko su industrijaliziranim i urbanim regijama. Velike razlike u rasponima udjela BPA u sedimentima tih zaljeva upu uju na vjerojatnu ovisnost udjela BPA u sedimentu ne samo o stupnju antropogenog pritiska ve i o drugim parametrima, npr. tipu sedimenta, udjelu organske tvari kao i eventualnom trenutnom donosu BPA u vodenim stupac odnosno u sediment.

U Bakarskom i Ka-telanskom zaljevu jo– postoji industrijska proizvodnja, ali njen stupanj aktivnosti zna ajno je nifli od onog u zaljevima istraflivanim u navedenim referencijama.<sup>60-69</sup> Vi–e vrijednosti udjela BPA u Bakarskom i Ka-telanskom zaljevu mogu se objasniti ve im donosom nepro i– enih komunalnih i industrijskih voda direktno u zaljev zbog nepostojanja kemijskih pro ista a i nedovr–ene kanalizacijske mrefle.

Na postajama otvorenog mora udjeli BPA u sedimentu bili su u rasponu  $1,88 \text{ g kg}^{-1}$  do  $8,07 \text{ g kg}^{-1}$  –to je najufli raspon udjela BPA odre enih u ovom istraflivanju. Sli ni rasponi relativno niskih udjela BPA odre eni su u sedimentima na eni zaljeva Osaka (Japan) i Isto nog kineskog mora.<sup>62,70</sup> Ta su podru ja pod izrazitim antropogenim pritiskom –to potvr uje prethodnu prepostavku o povezanosti udjela BPA i svojstava sedimenta te ovisnost udjela BPA o donosu.<sup>66,67</sup>

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

U sedimentu postaja smje–tenih u blizini luka udjeli BPA bili su u rasponu od  $1,63 \text{ g kg}^{-1}$  do  $8,45 \text{ g kg}^{-1}$  uz izuzetak sedimenta prikupljenog ispred splitske luke u kojem je udio BPA bio  $20,29 \text{ g kg}^{-1}$ . Raspon udjela BPA odre en u sedimentima postaja u blizini ostalih luka u skladu je s rasponom odre enim u sedimentima luke Halifax (Kanada)<sup>46</sup> i vrijednostima izmjerenim u sedimentima u lukama u Tpanjolskoj.<sup>77</sup> Vrijednost odre ena u sedimentu postaje u blizini splitske luke odgovara udjelima BPA odre enim u sedimentu na lokacijama pod ve im antropogenim pritiskom.<sup>64</sup> Visoka varijabilnost udjela BPA u sedimentima ispred luka ide u prilog prepostavci da udio BPA vi–e ovisi o trenutnom donosu i stupnju razgradnje u vodenom stupcu ili u sedimentu, a manje o ja ini antropogenog pritiska.

### 5.2.2. Vertikalna raspodjela BPA u sedimentu

Vertikalna raspodjela BPA u jezgrama sedimenata prikupljenih na podruju kanala, zaljeva, otvorenog mora i luka u Jadranskom moru na veini je postaja ukazala na poviene udjele BPA u povrinskom sloju do 4 cm dubine i relativno ujedna enu raspodjelu BPA u dubljim slojevima (Slike 33 do 36). Najvi-e su oscilacije u povrinskom sloju zabiljele u sedimentu postaje KZ6 u Ka-telanskom zaljevu te u luci Plo-e (Slika 36). Profil okarakteriziran niflom vrijednosti udjela BPA u povrinskom sloju sedimenta u odnosu na dublje slojeve ustanovljen je na postaji OM2 u otvorenom moru i postaji KZ5 u isto nom dijelu Ka-telanskog zaljeva.

Koh i sur.<sup>67</sup> detektirali su BPA pronaen samo u povrinskom sloju sedimenta -to upu uje na recentnije zaga enje s BPA. Peng i sur.<sup>68</sup> prona-li su BPA u sedimentnim slojevima datiranim od 1940.-tih godina te su kroz udjele BPA u sloju koji odgovara odre enoj dekadi mogli pratiti trendove zaga enja. Isti su autori pokazali da se BPA trajno zadrflava u sedimentu -to je u skladu s rezultatima istraflivanja Yinga i sur.<sup>49</sup> prema kojima se u anaerobnim uvjetima BPA ne razgrauje.

Jezgre uzete na postajama u Jadranskom moru nisu vremenski datirane, ali se iz podataka o brzini sedimentacije za Jadran (od 1,8 mm do 3,1 mm godi-nje),<sup>110</sup> može pretpostaviti da zaga enje s BPA na istraflivanim postajama u jezgrama od 10 cm dubine datira od 1960.-tih do 1980.-tih godina.

### 5.2.3. Vremenska raspodjela BPA u povrinskem sedimentu

Analizom mjesece raspolje udjela BPA u sedimentu postaja KZ1-KZ4 (Slike 37 do 40) u Ka-telanskom zaljevu uzorkovanom tijekom 2001., 2002. i 2003. godine uoena je neujedna enost udjela u uzorcima skupljenim unutar pojedinog godi-njeg doba. Stoga je bilo relativno teko uoiti sezonski uzorak promjena udjela BPA kroz itavo istrafljano razdoblje.

U sedimentu postaje KZ1 ustanovljen je porast udjela BPA tijekom prolje-a 2001. godine kao i njihovo sniflenje tijekom zime 2002. Na postajama KZ2 i KZ3 je, naprotiv, porast udjela BPA u sedimentu bio uo-ljiv u zimskim mjesecima 2002. godine, ali i u prolje-e (svibanj) 2002. Zajedni ko postajama KZ1, KZ2 i KZ3 bile su niske vrijednosti udjela BPA u

sedimentu zabiljeßlene u srpnju. Za razliku od prethodnih postaja, na postaji KZ4 najvi-i je udio BPA u sedimentu zabiljeßlen u kolovozu 2001. godine.

Za analizu sezonskih trendova u udjelima BPA u sedimentu uzorci skupljeni tijekom 2001. i 2002. godine podijeljeni su u dvije skupine: uzorke skupljene u hladnom razdoblju (od listopada 2001. do oflujska 2002.) i uzorke skupljene u toploem razdoblju (od travnja do rujna 2001.) Linearnom regresijom masenih udjela BPA odre enih u tim uzorcima i vremena skupljanja sedimenta nije uo en ujedna eni sezonski trend promjena u udjelima BPA u sedimentu svih etiriju postaja. Ovi su nalazi u suprotnosti s malobrojnim literurnim podacima o sezonskoj raspodjeli BPA u sedimentima.<sup>64</sup>

Usporedbom masenih udjela BPA odre enih u sedimentu uzorkovanom na postajama u Ka-telanskom zaljevu 2000. i 2014. godine, ustanovljen je zna ajan porast udjela BPA na postaji KZ1 (64 % vi-i udio BPA 2014. nego 2000. godine), dok se na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 udjeli BPA u sedimentu nisu zna ajno promijenili. Usporedbom masenih udjela BPA u sedimentu postaja u lukama Tbenik i Plo e te postaje otvorenog mora (OM3) odre enih u uzorcima skupljenim 1999. i 2011. godine, uo eno je da su udjeli BPA u sedimentima skupljenim 2011. godine na postajama TPI i PL vi-i za 49 %, a na postaji OM3 za 53 %. Me utim, uzme li se u obzir varijabilnost udjela BPA zabiljeßlena u uzorcima sedimenta skupljanim jednom mjesec no tijekom trogodi-njeg razdoblja na postajama u Ka-telanskom zaljevu, relativno je te-ko procijeniti postoji li i kolika je akumulacija BPA u sedimentu.

### 5.3. BPA u suspendiranoj tvari

#### 5.3.1. Prostorna raspodjela

Prema literurnim podacima, maseni udjeli BPA u suspendiranoj tvari u rasponu su od 5,6 g kg<sup>-1</sup> do 660 g kg<sup>-1</sup>, a udjeli BPA u uzorcima sedimenta prikupljenim na istim postajama kao i suspendirana tvar u rasponu su od ispod granice detekcije do 43 g kg<sup>-1</sup>.<sup>30,76,79</sup> Raspon udjela BPA u uzorcima suspendirane tvari prikupljenim na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1-KZ4) bio je od 1,84 g kg<sup>-1</sup> do 103,06 µg kg<sup>-1</sup>, a srednja vrijednost 13,75±17,26 µg kg<sup>-1</sup> -to je unutar raspona vrijednosti u navedenih u literaturi. U sedimentu su udjeli BPA bili zna ajno

nifli (od  $1,05 \text{ g kg}^{-1}$  do  $46,31 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) od udjela u suspendiranoj tvari –to je u skladu s literaturnim navodima.<sup>30,76,79</sup>

### 5.3.2. *Sezonska raspodjela*

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

Na svim je postajama uo-en trend porasta udjela BPA u suspendiranoj tvari u hladnom razdoblju. U toplijem razdoblju godine, me-utim, ujedna-eni trend promjena nije vidljiv, –to je dijelom posljedica nedostatnog broja analiziranih uzoraka, a dijelom izrazite varijabilnosti masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari.

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

### 5.4.1. Korelacija masenih udjela BPA s veličinom čestica sedimenta

Da bi se ustanovila eventualna povezanost masenih udjela BPA u sedimentu i svojstava sedimenta na pojedinim postajama, maseni udjeli BPA korelirani su s udjelima -ljunka, pijeska i mulja. Zna-ajna je korelacija ustanovljena izme-u udjela BPA i udjela mulja u sedimentu postaja u Ka-telanskom zaljevu ( $r^2=0,86$ ) te na postajama otvorenog mora ( $r^2=0,77$ ), –to je u skladu s rezultatima objavljenima u literaturi.<sup>70</sup> Na postajama u lukama udio BPA u sedimentu nije korelirao ni s udjelom pijeska niti s udjelom mulja, –to se podudara s rezultatima sli-nih istraživanja provedenih u velikim zaljevima u Koreji.<sup>66,67</sup> Na

postajama u Bra kom kanalu korelacija izme u udjela BPA i pijeska u sedimentu nije bila statisti ki zna ajna, -to je suprotno rezultatima istraflivanja Shia i sur.<sup>70</sup>. Op enito se mofle zaklju iti da na ve ini postaja u Jadranu udio BPA u sedimentu nije korelirao s udjelima pojedinih frakcija estica sedimenta razli itih po veli ini.

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

Na postajama u Limskom kanalu ustanovljena je statisti ki zna ajna korelacija izme u masenih udjela BPA i organskog ugljika ( $r^2=0,64$ ) -to se podudara s rezultatima Shia i sur.<sup>70</sup> Na postajama u Bra kom i Zadarskom kanalu kao ni na postajama u estuariju rijeke Krke udio BPA u sedimentu nije korelirao s udjelom organskog ugljika -to je u skladu s rezultatima sli nih istraflivanja objavljenim u literaturi.<sup>62</sup> Na postajama u Bakarskom zaljevu ustanovljena je statisti ki zna ajna korelacija izme u udjela BPA i udjela organskog ugljika u sedimentu, ( $r^2=0,93$ ), bolja od korelacije koju su uo ili Shi i sur. (2014).<sup>70</sup> Na postajama u Ka-telanskom zaljevu nije prona ena korelacija izme u udjela organske tvari i udjela BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari, -to je u skladu s rezultatima objavljenim u literaturi.<sup>66,67</sup>

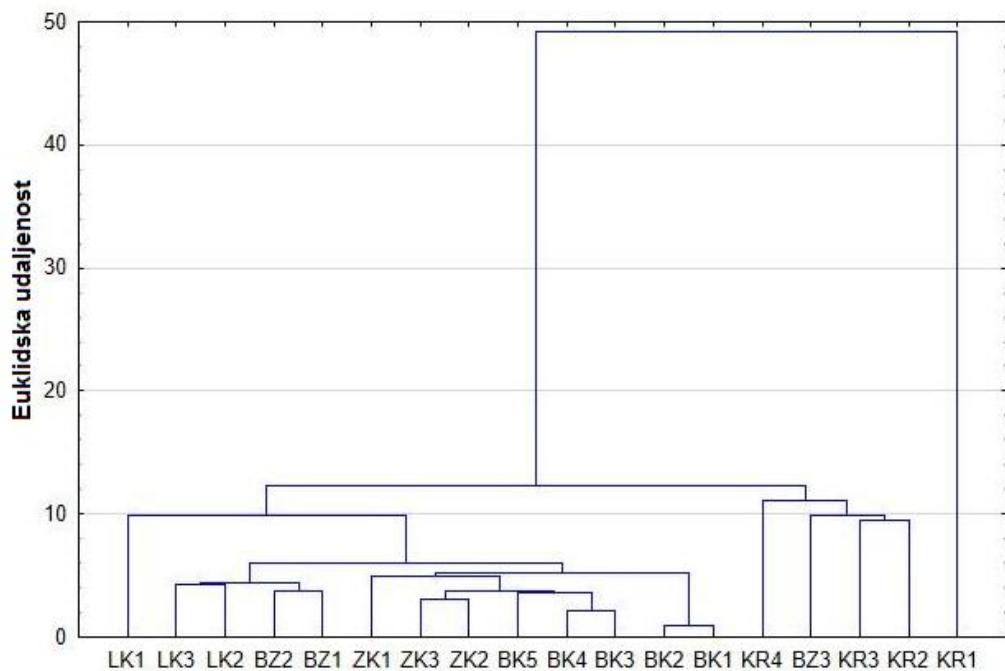
#### *5.4.3. Korelacija masenih udjela BPA sa sadržajem fosfora u sedimentu*

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

#### *5.4.4. Rojna analiza rezultata*

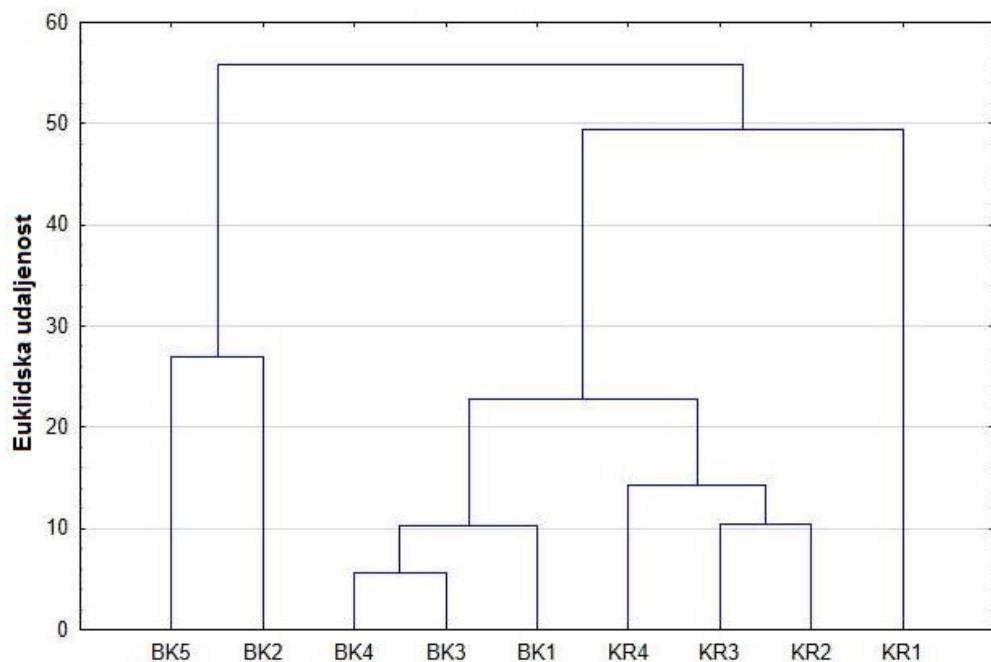
Za sedimente u kojima su odre eni maseni udio organskog ugljika, molaliteti razli itih oblika fosfora i maseni udio BPA napravljena je rojna analiza primjenom Euklidske udaljenosti. Statisti ka obrada podataka hijerarhijskom rojnom analizom izdvojila je postaju KR1 s

najvi-im molalitetima ukupnog fosfora i masenim udjelima BPA u sedimentu kao i dvije skupine bitno razli itih postaja: skupinu KR2, KR3 i KR4 s BZ3 s jedne strane i skupinu ostalih postaja (unutar koje su najve e razlike izme u postaje LK1 i postaja BK1 i BK2) s druge strane (Slika 50). Ove se skupine mogu objasniti razlikama u tipu sedimenata, iako te razlike nisu direktno uklju ene u rojnu analizu.



**Slika 50.** Dendrogram s normaliziranim euklidskim udaljenostima izme u istraflivanih postaja u kanalskim podru jima (Limski, Zadarski i Bra ki kanal) te u estuariju Krke

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



**Slika 51.** Dendrogram s normaliziranim euklidskim udaljenostima izme u istraflivanih postaja u Bra ko-splitskom kanalu i estuariju Krke (rojna analiza obuhva a granulometrijski sastav sedimenta, masene udjele BPA, molalitete razli itih oblika fosfora i masene udjele organskog ugljika u sedimentu)

Od postaja u Bra ko splitskom podruju, sedimenti na postajama BK5 i BK2 imaju najvi udio pjeska i najvi-e masene udjele organskog ugljika i BPA. U sedimentu postaje KR1, koji je sitnozrnatog tipa, odre en je u ovom istraflivanju najvi-i maseni udio BPA i najvi molalitet ukupnog fosfora. Ova analiza upu uje na nepostojanje direktne veze izme u sitnozrnate frakcije u sedimentu i masenog udjela BPA, kako je bilo pretpostavljeno u hipotezi disertacije, a slijedom uobi ajene povezanosti izme u udjela organske tvari, organskog ugljika, fosfora i frakcije silta ili gline. Razlog je vjerojatno potpuno drugi jer porijeklo spoja BPA i njegova kemija u sedimentu koja je bitno razli ita od ciklusa biogenih elemenata u morskom ekosustavu.

## § 6. ZAKLJUČAK

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

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

Na postajama koje su blifle gradovima i većim naseljima ustanovljen je veći maseni udio BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari – to upućuje na zaključak da će na postajama podvećim antropogenim pritiskom i udio BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari biti veći.

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

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

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

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

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

## § 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

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

## § 8. LITERATURNI IZVORI

1. T. Zincke, *Justus Leibigs Ann. Chemie* **343** (1905) 75699.
2. S. A. Vogel, *Am. J. Public Health* **99** (2009) 5596566.
3. W. T. Tsai, *J. Environ. Sci. Health. C. Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* **24** (2006) 2256255.
4. A. Krishnan, P. Stathis i S. Permuth, *Endocrinology* **132** (1993) 227962286.
5. D. A. Crain, M. Eriksen, T. Iguchi, S. Jobling, H. Laufer, G. A. LeBlanc i L. J. Guillette, *Reprod. Toxicol.* **24** (2007) 2256239.
6. J. R. Rochester, *Reprod. Toxicol.* **42** (2013) 1326155.
7. C. Staples, P. Dome, G. Klecka, S. T. Oblock i L. R. Harris, *Chemosphere* **36** (1998) 214962173.
8. M. Williams (ur.), *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, Whitehouse Station, New Jersey, 2006, str. 870.
9. R. J. Lewis, S. Hawley's Condensed Chemical Dictionary, Wiley-Interscience, New Jersey, 2007, str. 442.
10. I. Cousins, C. Staples i D. M. Klecka, *Hum. Ecol. Risk Assess.* **8** (2002) 110761135.
11. C. Hansch, A. Leo i D. Hoekman, *Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*, American Chemical Society, Washington DC, 1995, str. 189.
12. D. R. Lide i G. W. A. Milne. (ur.), *Handbook of Data on Organic Compounds*. Vol. 1, CRC Press Inc., Boca Raton, 1994, str. 789.
13. J. Simal Gandara, *J. Chromatogr. Sci.* **31** (1993).

14. mcgroup.co.uk/news/20131108/bpa-Production-Grew-372000-Tonnes.html (preuzeto 23.03.2015.).
15. Izvje-taj „European Union Risk Assessment Report“, European Commission , Brussels, 2010.
16. www.bisphenol-a-europe.org/uploads/BPA%20applications.pdf (preuzeto 12.11.2014.).
17. www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol.htm (preuzeto 22.01.2015.).
18. europa.eu/rapid/press-release\_IP-11-664\_en.htm (preuzeto 31.03.2015.).
19. eur-Lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=OJ:JOL\_2014\_183\_R\_0009 (preuzeto 15.03.2015.).
20. www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/bpa\_action\_plan.pdf (preuzeto 01.12.2014.).
21. eur-Lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52011SC1544 (preuzeto 12.03.2015.).
22. E. C. Dodds i W. Lawson, *Nature* **137** (1936) 9966996.
23. Izvje-taj „European Union Risk Assessment Report“, European Commission , Brussels, 2008.
24. J. A. Brotons, M. F. Olea-Serrano, M. Villalobos, V. Pedraza i N. Olea, *Environ. Health Perspect.* **103** (1995) 6086612.
25. C. Brede, P. Fjeldal, I. Skjevrak i H. Herikstad, *Food Addit. Contam.* **20** (2003) 6846 689.
26. E. J. Hoekstra i C. Simoneau, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **53** (2013) 3866402.
27. S. Flint, T. Markle, S. Thompson i E. Wallace, *J. Environ. Manage.* **104** (2012) 19634.

28. M. Salapasidou, C. Samara i D. Voutsas, *Atmos. Environ.* **45** (2011) 372063729.
29. J. Sajiki i J. Yonekubo, *Chemosphere* **55** (2004), 8616867.
30. A. Arditisoglou i D. Voutsas, *Mar. Pollut. Bull.* **64** (2012), 244362452.
31. J. Ti-Hjar, *Sedimentne Stijene*, Tiskarska knjiga, Zagreb, 1994.
32. C. K. Wentworth, *J. Geol.*, **30** (1922) 3776392.
33. Y. Ran, K. Sun, B. Xing i C. Shen, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **73** (2009) 351.
34. X. Xu, Y. Wang i X. Li, *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* **43** (2008) 2396246.
35. K. Sun, J. Jin, B. Gao, Z. Zhang, Z. Wang, Z. Pan, D. Xu i Y. Zhao, *Chemosphere* **88** (2012) 5776583.
36. G. Zeng, C. Zhang, G. Huang, J. Yu, Q. Wang, J. Li, B. Xi i H. Liu, *Chemosphere* **65** (2006) 149061499.
37. G. Cornelissen, O. Gustafsson, T. D. Bucheli, M T. O Jonker, A. A Koelmans i P. C. M van Noort, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 688166895.
38. Y. Kitada, H. Kawahata, A. Suzuki i T. Oomori, *Concentrations of Nonylphenol and Bisphenol A in the Okinawa Island using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, 10th International Coral Reef Symposium, Okinawa, 2006*, Zbornik radova str. 8106818.
39. G. G. Ying, R. S. Kookana i P. Dillon, *Water Res.* **37** (2003) 378563791.
40. O. Heemken, H. Reincke, B. Stachel i N. Theobald, *Chemosphere* **45** (2001) 2456259.
41. G. Fent, W. J. Hein, M. J. Moendel i R. Kubiak, *Chemosphere* **51** (2003) 7356746.
42. W. L. Sun, J. R. Ni, K. C. O'Brien, P. P. Hao i L. Y. Sun, *Water, Air, Soil Pollut.* **167** (2005) 3536364.

43. C. Tian, J. T. Wang i X. L. Song, *Water. Air. Soil Pollut.* **199** (2009) 3016310.
44. J. Li, B. Zhou, J. Shao, Q. Yang, Y. Liu i W. Cai, *Chemosphere* **68** (2007) 129861303.
45. G. Funakoshi i S. Kasuya, *Chemosphere* **75** (2009) 4916497.
46. B. Robinson i J. Hui, *Environ. Toxicol. Chem.* **28** (2009) 18625.
47. L. Patrolecco, S. Capri, S. De Angelis, R. Pagnotta, S. Polesello i S. Valsecchi, *Water. Air. Soil Pollut.* **172** (2006) 1516166.
48. S. Miserocchi, J. Faganeli, V. Balboni, S. Heussner, A. Monaco i P. Kerhervé, *Org. Geochem.* **30** (1999) 4116421.
49. G. G. Ying i R. S. Kookana, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 125661260.
50. P. B. Dorn, C. S. Chou i J. J. Gentempo, *Chemosphere*, **16** (1987) 150161507.
51. M. Ike, C. S. Jin i M. Fujita, *Water Sci. Technol.* **42** (2000) 31638.
52. G. M. Klecka, S. J. Gonsior, R. J. West, P. A. Goodwin i D. A. Markham, *Environ. Toxicol. Chem.* **20** (2001) 272562735.
53. J. H. Kang i F. Kondo *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **43** (2002) 2656269.
54. J. H. Kang, D. Asai i Y. Katayama, *Crit. Rev. Toxicol.* **37** (2007) 6076625.
55. J. H. Kang i F. Kondo, *Chemosphere* **60** (2005) 128861292.
56. Z. Peng, F. Wu i N. Deng, *Environ. Pollut.* **144** (2006) 8406846.
57. B. J. Robinson i J. Hellou, *Sci. Total Environ.* **407** (2009) 571365718.
58. K. Morohoshi, F. Shiraishi, Y. Oshima, T. Koda, N. Nakajima, J. S. Edmonds i M. Morita, *Environ. Toxicol. Chem.* **22** (2003) 227562279.

59. N. Nakajima, T. Teramoto, F. Kasai, T. Sano, M. Tamaoki, M. Aono, A. Kubo, H. Kamada, Y. Azumi i H. Saji, *Chemosphere* **69** (2007) 9346941.
60. S. Hashimoto, Y. Akatsuka, R. Kurihara, S. Matsuoka, M. Nakatsukuri, Y. Kurokawa, Y. Tani i S. Kawai, *Environ. Toxicol. Chem.* **24** (2005), 158761593.
61. S. Hashimoto, A. Horiuchi, T. Yoshimoto, M. Nakao, H. Omura, Y. Kato, H. Tanaka i K. Kannan, J. P. Giesy, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **48** (2005) 2096216.
62. J. Koyama, A. Kitoh, M. Nakai, K. Kohno, H. Tanaka i S. Uno, *Water. Air. Soil Pollut.* **224** (2013).
63. H. Kawahata, H. Ohta, M. Inoue i A. Suzuki, *Chemosphere* **55** (2004) 151961527.
64. Y. Kitada, H. Kawahata, A. Suzuki i T. Oomori, *Chemosphere* **71** (2008) 2082-2090.
65. J. S. Khim, K. Kannan, D. L. Villeneuve, C. H. Koh i J. P. Giesy, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 419964205.
66. J. S. Khim, K. T. Lee, K. Kannan, D. L. Villeneuve, J. P. Giesy i C. H. Koh, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **40** (2001) 1416150.
67. C. H. Koh, J. S. Khim, D. L. Villeneuve, K. Kannan i J. P. Giesy, *Environ. Pollut.* **142** (2006) 39647.
68. X. Peng, Z. Wang, Mai, B. F. Chen, S. Chen, J. Tan, Y. Yu, C. Tang, K. Li, G. Zhang i C. Yang, *Sci. Total Environ.* **384** (2007) 3936400.
69. X. Zhang, Q. Li, G. Li, Z. Wang i C. Yan, *Mar. Pollut. Bull.* **58** (2009) 121061216.
70. J. Shi, X. Liu, Q. Chen i H. Zhang, *Chemosphere* **111** (2014) 3366343.
71. J. D. Stuart, C. P. Capulong, K. D. Launer i X. Pan, *J. Chromatogr. A* **1079** (2005) 1366145.
72. U. Bolz, H. Hagenmaier i W. Körner, *Environ. Pollut.* **115** (2001) 2916301.

- 73 H. Fromme, T. Küchler, T. Otto, K. Pilz, J. Müller i A. Wenzel, *Water Res.* **36** (2002) 142961438.
74. B. Stachel, E. Jantzen, W. Knöth, F. Krüger, P. Lepom, M. Oetken, H. Reincke, G. Sawal, R. Schwartz i S. Uhlig, *J. Environ. Sci. Heal. Part A* **40** (2005) 2656287.
75. B. Stachel, U. Ehrhorn, O.P. Heemken, P. Lepom, H. Reincke, G. Sawal i N. Theobald, *Environ. Pollut.* **124** (2003) 4976507.
76. A. D. Vethaak, J. Lahr, S. M. Schrap, A. C. Belfroid, G. B. J. Rijs, A. Gerritsen, J. de Boer, A. S. Bulder, G. C. M. Grinwis, R. V. Kuiper, J. Legler, T. A. J. Murk, W. Peijnenburg, H. J. M. Verhaar i P. de Voogt, *Chemosphere* **59** (2005) 5116524.
- 77 M. Petrovic i D. Barcelo, *J. AOAC Int.* **84** (2001) 107461085.
78. P. Guerra, E. Eljarrat, D. Barceló, *Anal. Bioanal. Chem.* **397** (2010) 281762824.
79. L. Patrolecco, S. Capri, S. De Angelis, R. Pagnotta, S. Polesello i S. Valsecchi, *Water. Air. Soil Pollut.* **172** (2006) 1516166.
80. G. Pojana, A. Gomiero, N. Jonkers i A. Marcomini, *Environ. Int.* **33** (2007) 9296936.
81. N. Leder i M. Orlić, *Ann. Geophys.* **22** (2004) 144961464.
82. Izvještaj šSustavno ispitivanje kakvoće prijelaznih i priobalnih voda u 2012. i 2013. godini, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, 2014.
83. A. Strmac. Određivanje granulometri kog sastava tla areometarskom metodom po A. Casagrande-u. *Gradjevinar* **4** (1952) 23638.
84. R. L. Folk, *J. Geol.* **62** (1954) 3446359.
85. D. Bogner, *Površinski sedimenti i sedimentacija na dijelu sjevernojadranskog Hrvatskog šelfa*. Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2001. str. 85-87.

86. H. Ujié, Y. Hatakeyama, X. X. Gu, S. Yamamoto, R. Ishiwatari i L. Maeda, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **165** (2001) 1296140.
87. K. I. Aspila, H. Agemian i A. S. Chau, *Analyst* **101** (1976) 1876197.
88. S. Matijevi , D. Bogner, M. Morovi , V. Ti ina i B. Grbec, *Fresenius Environ. Bull.* **17** (2008) 176361772.
89. L. Tomaldin, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **9** (2000) 1616174.
90. J. Faganeli, J. Pezdic, B. Ogorelec, M. Misic i M. Najdek, *Cont. Shelf Res.* **14** (1994) 3656384.
91. S. Matijevi , G. Ku-pili , Z. Kljakovi -Ga-pi i D. Bogner, *Mar. Pollut. Bull.* **56** (2008) 5356548.
92. R. A. Berner i D. E. Canfield, *Am. J. Sci.*, **289** (1989) 3336361.
93. P. N. Froelich, M. L. Bender i N. A. Luedtke, *Am. J. Sci.*, **282** (1982) 4746511.
94. T. J. Algeo i E. Ingall, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **256** (2007) 1306155.
95. M. Najdek, A. Travizi, D. Bogner i M. Blazina, *Fresenius Environ. Bull.* **16** (2007) 7846791.
96. S. Matijevi , G. Ku-pili , Z. Kljakovi - Ga-pi , N. Krstulovi , N. Bojani i D. Bogner, *Utjecaj podmorskog ispusta otpadnih voda na vodenim stupac i sediment u srednjem Jadranu*, 5. Hrvatska konferencija o vodama s meunarodnim sudjelovanjem: Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena, Opatija, 2011, str. 6556663.
97. S. Matijevi , G. Ku-pili i A. Bari , *Fresenius Environ. Bull.* **15** (2006) 105861063.
98. A. Bari , G. Ku-pili i S. Matijevi , *Hydrobiologia* **475-476** (2002) 1516159.
99. fi. Nin evi , *Udio različitih veličinskih kategorija fitoplanktona u biomasi i primarnoj proizvodnji srednjeg Jadrana*, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 1996., str. 68-71.

100. T. Dolenc, J. Faganeli i S. Pirc, *Geol. Croat.* **51** (1998) 59673.
101. I. Ujević, N. Odflek i A. Barić, *Fresenius Environ. Bull.* **7** (1998) 1836189.
102. S. Matijević, G. Kuč-pilić, M. Morović i B. Grbec, *Acta Adriat.* **50** (2009) 59676.
103. D. Soto i F. Norambuena, *J. Appl. Ichthyol.* **20** (2004) 4936501.
104. I. Kalantzi i I. Karakassis, *Mar. Pollut. Bull.* **52** (2006) 4846493.
105. S. Matijević, J. Bilić, D. Ribić i J. Dunatov, *Acta Adriat.* **53** (2012) 3996412.
106. I. Ujević, Z. Kljaković-Gađpić i D. Bogner, *Acta Adriat.* **51** (2010) 79688.
107. G. Socal, A. Boldrin, F. Bianchi, G. Civitarese, A. De Lazzari, S. Rabitti, C. Totti i M. M. Turchetto, *J. Mar. Syst.* **20** (1999) 3816398.
108. I. Vilibić, S. Matijević, J. Čepić i G. Kuč-pilić, *Biogeosciences* **9** (2012) 208562097.
109. S. Matijević i D. Bogner, *Acta Adriat.* **49** (2008) 1656184.
110. B. Petrinec, Z. Franić, N. Ilijanić, S. Miko, M. Tropok i B. Smolić, *Radiat. Prot. Dosimetry* **151** (2012) 1026111.

## § 9. ŽIVOTOPIS

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

### Popis znanstvenih publikacija:

1. Anelić, Ivana; Matijević, Slavica; Ujević, Ivana. Preliminary investigation of bisphenol A in sediments and suspended matter in Kaštela Bay (Adriatic Sea, Croatia). *Acta Adriatica*. 56 (2015); rad prihvaten za objavu.
2. Sedlar, Jelena; Anelić, Ivana; Gutman, Ivan; Vuković, Damir; Graovac, Ante. Vindicating the Pauling-bond-order concept. *Chemical Physics Letters*. 427 (2006); 418-420.
3. Graovac, Ante; Gutman, Ivan; John, Peter E.; Vidović, Dušica; Vlah, Ivana. On Statistics of Graph Energy. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 56a (2001); 307-311.

### Sažeci u zbornicima skupova:

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

2. Sedlar, Jelena; An eli , Ivana; Gutman, Ivan; Vuki evi , Damir; Graovac Ante.

Vindicating the Pualing bond-order concept. Book of Abstracts Brijuni Conference Imaging in Space and Time 2006.

3. An eli , Ivana; Vuki evi , Damir; Graovac, Ante.

Algebarske Kekuleove strukture i redovi veza u benzenoidima. XIX. Hrvatski skup kemiara i kemijskih infljenjera - knjiga safletaka / Zagreb : Hrvatsko dru-tvo Kemija u industriji, 2005. 223-223.

4. Sedlar, Jelena; An eli , Ivana; Graovac, Ante; Gutman, Ivan.

Algebraic Kakule structures and bond orders in benzenoids. 1st South Eastern European Workshop on Practical Approaches to Computational Biology. Zagreb: Institut Ru er Bo-kovi , 2005. 37

5. Sedlar, Jelena; An eli , Ivana; Vuki evi , Damir; Grovac, Ante; Gutman, Ivan.

Algebraic Kekule structures and bond orders in benzenoids. Book of Abstracts MATH/CHEM/COMP 2005. Zagreb: Ru er Bo-kovi Institute, 2005. 67.

6. Bu evi -Popovi , Viljemka; Orhanovi , Stjepan; Vlah, Ivana; Tirkovi , Simona; Vujaklija, Du-ica; Gamulin, Vera; Pavela-Vran i , Maja. Cloning and site-directed mutagenesis of alkaline phosphatase from E. coli. 1. hrvatski kongres za molekularne bioznanosti uz me unarodno sudjelovanje: knjiga, Zagreb: Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveu ili-ta u Zagrebu, 2002. 127-127.