Zagađenost Kaštelanskog zaljeva

Bertanjoli, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:483470

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Matea Bertanjoli

Zagađenost Kaštelanskog zaljeva

Pollution in Kastela Bay

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić
Neposredni voditelj: dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2016

Sažetak:

U radu je opisano antropogeno zagađenje Kaštelanskog zaljeva elementarnom živom, nekim teškim metalima te uranom i njegovim raspadnim serijama radionuklida. Opisana je živa i njezina toksičnost, promjene koje unos žive uzrokuje u organizmu te zdravstveni rizici za izloženu populaciju. Detaljnije je obrađena problematika povećane koncentracije metil-žive u Kaštelanskom zaljevu, što uključuje podatke o izmjerenim koncentracijama ove organske tvari u sedimentu i nekim morskim organizmima. Opisana je i distribucija žive u zagađenom morskom području kao i prijedlozi za zaštitu i unapređenje.

Ključne riječi: Kaštelanski zaljev, živa, metil-živa, toksičnost, zagađenje

Abstract:

The paper presents anthropogenic pollution in Kastela Bay, contaminated with elemental mercury, some heavy metals, uranium and its decay series radionuclides. It gives an overview of mercury and its toxicity; changes that mercury can cause when enters the organism and health risk for the exposed population. There is also a detailed description of the problem with higher methyl-mercury concentrations in Kastela Bay, where the details of measured concentrations of this organic matter in sediments and some marine organisms are listed. Also, the way of mercury distribution in a polluted marine area, as well as proposals for its protection and improvement are described.

Key words: Kastela Bay, mercury, methyl-mercury, toxicity, pollution

Sadržaj:

1. Uvod 1

2. Problem onečišćenja Kaštelanskog zaljeva 2

3. Živa i radionuklidi u sedimentima Kaštelanskog zaljeva 2

4. Živa i njezina toksičnost 4

4.1. Spojevi žive 4

4.1.1. Anorganski spojevi žive 5

4.1.2. Organski spojevi žive 5

4.1.2.1. Metil-živa, CH_3Hg 6

4.2. Toksičnost žive 6

4.2.1. Živa u organizmu 7

4.2.2. Promjene u organizmu uzrokovane unosom žive 8

5. Distribucija žive u zagađenom morskom području; koncentracija metil-žive u sedimentu i nekim morskim organizmima 9

6. Usporedba antropogenog zagađenja živom u Kaštelanskom zaljevu sa netaknutim ušćima Öre (Švedska) i Krke (Hrvatska) 13

7. Teški metali u sedimentima Kaštelanskog zaljeva 17

8. Trenutna kvaliteta vode u Kaštelanskom zaljevu 22

8.1. Prijedlozi zaštite i unapređenja 23

9. Zaključak 24

10. Popis literature 25

1. Uvod

Kaštelanski zaljev, smješten u središtu istočne obale Jadrana u blizini grada Splita, poluzatvoreni je bazen ovalnog oblika, u kojeg se ulijeva rijeka Jadro (u Solinu) i potok Pantana (kod Trogira). Sveukupna duljina iznosi 14.8 km, širina je 6.6 km, a prosječna dubina 23 m. Površina iznosi 61 km^2 a ukupan volumen 1.4 km^3. Najdublji dio (dublji od 50 m) nalazi se na ulazu u Kaštelanski zaljev (između poluotoka Marjana i otoka Čiova). Područje Kaštelanskog zaljeva gusto je naseljeno, a industrijski razvijeno.

Najozbiljnije lokalno zagađenje okoliša živom u Hrvatskoj dogodilo se upravo u Kaštelanskom zaljevu nakon 40 godina aktivnosti (1950. – 1990.) klor-alkalnog postrojenja smještenog na sjeveroistočnoj obali zaljeva. Prema literaturnim podacima, o utrošku žive po toni proizvedenog klora, procjenjeno je da je 22 do 56 tona žive uneseno u zaljev.

Živa je jedan od najopasnijih kontaminanata za okoliš. Iako je zagađenje Kaštelanskog zaljeva jedno od najvećih zagađenja mora na Jadranskoj obali, ispuštana je, manje štetna, elementarna živa a ne metilirana kao što je bio slučaj u Minamata zaljevu u Japanu. Ipak, ovo je lokalno zagađenje ostavilo značajne posljedice na morski ekosustav.

Sedimenti Kaštelanskog zaljeva osim živom, također su kontaminirani uranom i njegovim raspadnim serijama radionuklida te teškim metalima kao što su kadmij, olovo, cink i bakar.

2. Problem onečišćenja Kaštelanskog zaljeva

Početkom prošlog stoljeća George Bernard Shaw usporedio je Kaštele s Azurnom obalom i ocijenio ih čak ljepšim. Međutim, započela je industrijalizacija. Tijekom posljednjih desetljeća prošlog stoljeća tadašnja je kaštelanska PVC tvornica Jugovinil, odnosno njezin klor-alkalni pogon, u postupku proizvodnje natrijeve lužine (NaOH) i klora neminovno osim radnih prostorija pogona, zagađivala i okoliš većim količinama elementarne žive koja je korištena kao katoda. U more ispred tvornice su se desetljećima ispuštale otpadne vode s elementarnom živom, a tragovi žive mogu se još uvijek pronaći u tom području, pogotovo u morskom sedimentu koji je svojevrsni spremnik svakog zagađivala koje se u njemu akumulira do ponovnog otpuštanja u vodeni stupac. Iako je zagađenje Kaštelanskog zaljeva jedno od najvećih zagađenja mora na Jadranskoj obali, ispuštana je, manje štetna, elementarna živa a ne metilirana kao što je bio slučaj u Minamata zaljevu u Japanu. Nakon prestanka rada postrojenja, koncentracija žive ispred tvornice značajno se smanjila, ali je uočen porast koncentracije u sedimentu ispred Kaštel Starog i kod Divulja. Razlog tom porastu koncentracije je morska struja koja je pridonijela prirodnoj redistribuciji. Istraživanja su pokazala da su koncentracije žive u lokalnim vrstama školjkaša i riba ispod maksimalno dozvoljenih vrijednosti, unatoč činjenici da su nekada bile i do 10 puta više od maksimalno dopuštene koncentracije [1].

3. Živa i radionuklidi u sedimentima Kaštelanskog zaljeva

Živa je jedan od najopasnijih kontaminanata za okoliš. Izvori emisije žive u okoliš mogu se podijeliti u tri kategorije: prirodni, antropogeni i ponovno emitirajći izvori. Dugo vremena smatralo se da je živa samo lokalni/regionalni zagađivač, ali njezina široka upotreba, kao i kruženje između različitih dijelova okoliša doveli su do globalnog zagađenja ovim elementom [2]. Povijesno, klor-alkalna postrojenja bila su glavni lokalni izvori zagađenja živom. Nakon što je 1970–ih godina otkriveno da se živa može metilirati u sedimentu i dalje bioakumulirati u nekim vodenim hranidbenim lancima, što može rezultirati opasno visokim koncentracijama metil-žive u ribi, kemijska postrojenja u razvijenim zemljama većinom su zatvorena u ranim 1980–im. U zemljama u razvoju, zatvaranje industrija koje zagađuju živom bio je znatno sporiji proces. Živa je postojana u okolišu, a živom zagađeni vodeni sustavi, u kojima je ona zakopana u sedimentu, predstavljaju dugoročne izvore žive. Za manje zagađene sustave, smanjenje

zagađenja uzrokovano prirodnim procesima kao što su hidrodinamički protok, bioturbacija, molekularna difuzija, kemijske pretvorbe, može biti dovoljno da se učinkovito smanji razina žive. Ovaj proces je obično vrlo spor te se zagađeni sustav treba redovito pratiti kako bi se osigurala potrebna zaštita okoliša.

Brojna istraživanja pokazala su povišene koncentracije žive u sedimentima i znatnu bioakumulaciju ukupne žive i metil-žive u morskim organizmima (ribe, školjke, plankton) u području Kaštelanskog zaljeva [2]. Učinkovit transport žive od izvora zagađenja vidljiv je iz povišenih razina žive u sedimentu čitavog zaljeva (0.1 – 10 mg/kg), u odnosu na razinu žive u sedimentu otvorenog Jadranskog mora (0.1 mg/kg). Nekoliko godina prije zatvaranja tvornice (1985./1986.), pokušaj modeliranja sudbine žive u zaljevu pokazao je da je vrijeme zadržavanja žive u sedimentu relativno kratko (manje od 10 godina), te da je većina žive koja se unosila u Kaštelanski zaljev tijekom 40 godina rada tvornice već raspršena na velikim udaljenostima od točke izvora. Zaključeno je da su glavni putevi transporta žive resuspenzija visoko kontaminiranog sedimenta iz plitkog dijela zaljeva, ispred tvornice, tijekom nevremena i transport sitnih čestica sedimenta, koje sadrže najviše žive, prema ulazu u zaljev. Međutim, novije studije pokazale su vrlo visoke koncentracije ukupne žive (do 70 mg/kg) u sedimentima koji se nalaze ispred tvornice [2]. Nadalje, pokazalo se da su uvjeti u sedimentu povoljni za metilaciju žive, te su primijećene neuobičajeno visoke razine metil-žive (do 50 μg/kg) u tim sedimentima [2]. Osim onečišćenja živom, u zadnje vrijeme sumnjalo se da su sedimenti Kaštelanskog zaljeva zagađeni uranom i njegovim prirodnim raspadnim produktima koji potječu od izgaranja ugljena u termoelektričnoj jedinici tvornice. Ugljen koji je upotrebljavan u ovoj maloj elektrani prirodno je obogaćen uranom, a ostaci pepela ugljena deponirani su u blizini tvornice i zaštićeni plastičnom folijom i humusom. Međutim, nedavno pronađena povišena koncentracija urana u obalnim sedimentima ukazuje na mogućnost odlaganja ostataka pepela ugljena i u more [2]. Kako bi se razjasnila sudbina žive pohranjene u sedimentu i da bi se procijenila povijest onečišćenja tih sedimenata, nekoliko jezgri sedimenta uzorkovano je pred klor-alkalnim postrojenjem te je izvršena analiza za živu i radionuklide.

Prema dobivenim podacima, potvrđeno je da su sedimenti Kaštelanskog zaljeva osim živom, također kontaminirani uranom i njegovim raspadnim serijama radionuklida [2]. Do sada, kontaminacija radionuklidima zabilježena je u neposrednoj blizini bivšeg klor-alkalnog postrojenja, koji je bio izvor i žive i radionuklida. Podaci o umjetnom radionuklidu ^{137}Cs pokazali su se vrlo korisnim za procjenu povijesti zagađenja sedimenta. Na temelju podataka o Hg, U i njegovoj raspadnoj seriji radionuklida i ^{137}Cs, potvrđena je hipoteza da je pepeo ugljena iz tvornice bačen u more, a procijenjeno je da se to dogodilo između 1986. i 1991. godine [2].

Postavlja se pitanje koje su posljedice ovih rezultata za ekosustav Kaštelanskog zaljeva, koji se već smatra jednim od najugroženijih vodenih ekosustava duž istočne obale Jadrana [2].

4. Živa i njezina toksičnost

Živa je poznata od davnih vremena. Ime je dobila od latinske riječi *hydrargyrum*, što znači tekuće srebro. To je sjajni, srebrno bijeli metal atomskog broja 80, relativne atomske mase 200.59 g/mol i pripada skupini prijelaznih metala. Pri sobnoj temperaturi je tekućina. Loše vodi toplinu i električnu struju. Stabilna je na zraku. Ne reagira s lužinama, a otapa se samo u oksidirajućim kiselinama. U većini spojeva je jednovalentna ili dvovalentna. Zbog velike površinske napetosti, živa lako formira kuglaste kapljice.

Tekuća živa otapa mnoge metale dajući amalgame[1]. Ovisno o količini otopljenog metala, amalgami mogu biti tekući ili čvrsti.

Živine su pare vrlo otrovne i lako se resorbiraju u organizmu. Organski spojevi žive, kao što je metil-živa, su također jaki otrovi. U prirodi se može pronaći samorodna ili u mineralu cinabaritu (HgS). Najveći potrošač žive su klor-alkalne elektrolize. Živom se pune termometri, barometri ili se koristi za izradu lampi koje isijavaju svjetlost bogatu ultraljubičastim zrakama [4].

4.1. Spojevi žive

Živa formira spojeve u kojima ima oksidacijski broj +I i +II među kojima je veliki broj soli i organometalnih spojeva tipa HgR_2 (R = alkili, alkoksili, halogen alkili i sl.) i tipa RHgX (X = halogeni atom). Zbog veličine iona Hg^{2+} velik broj živinih spojeva je kovalentan. Svi živini spojevi su otrovni [5].

Spojevi žive, osim prema oksidacijskom stanju žive, mogu se podijeliti na anorganske i organske.

[1] Amalgam je bilo koja legura žive i nekog metala, a naročito značajni amalgami su legura žive i srebra u plombama te žive i kositra u izradi srebrnog zrcala [3].

4.1.1. Anorganski spojevi žive

Anorganski spojevi žive, između ostalih, uključuju živin (II) sulfid (HgS), živin (II) oksid (HgO) i živin (II) klorid ($HgCl_2$). Ti spojevi nazivaju se živinim solima. Mnogi anorganski spojevi su u obliku bijelog praha, osim živa (II) oksida (HgO), koji je crven ili crn ako se podvrgne djelovanju svjetla.

Određene soli žive, kao što je živin (II) klorid ($HgCl_2$), dovoljno su hlapljive da odlaze kao plinovi u atmosferu. Ipak, njihova topljivost u vodi i kemijska reaktivnost vode do mnogo bržeg uklanjanja iz atmosfere nego u slučaju elementarne žive [4].

4.1.2. Organski spojevi žive

Reakcijom žive i ugljika nastaju spojevi koji se nazivaju organoživinim spojevima. To su npr. dimetilživa ($(CH_3)_2Hg$, odnosno dimetilživin kation), metil-živa (CH_3Hg^+, odnosno metilživin kation), fenil-živa ($C_6H_5Hg^+$), etil-živa ($C_2H_5Hg^+$) i mnogi drugi. Najzastupljeniji organoživin spoj u okolišu je metil-živa. Metil-živa i fenil-živa postoje u obliku soli. U čistom stanju to su bijele kristalinične krutine, dok je dimetil-živa bezbojna tekućina.

Organski spojevi žive su snažni neurotoksini. Dialkilni spojevi žive su lakohlapljivi pa je jako teško raditi s njima ili ih koristiti u bilo kakve praktične svrhe, uključujući i proučavanje njihove toksičnosti. Ulaze u organizam dišnim putevima, preko kože te hranom. Simptomi izlaganja alkil-živinim spojevima pojavljuju se tek nakon nekog vremena. Ponekad znaju proći i tjedni, ali i mjeseci prije nego što se pojave prvi simptomi izloženosti alkil-živinim spojevima. Vrijeme čekanja da se prvi simptomi pojave ne ovisi o količini žive kojoj je organizam izložen; prvi simptomi se neće očitovati brže kod osoba koje su bile izložene većim količinama žive, odnosno sporije kod osoba koje su bile izložene manjim količinama žive.

Ni danas se ne zna koji je ključni mehanizam koji uzrokuje tako veliku neurotoksičnost alkil-živinih spojeva, a taj bi mehanizam trebao objasniti zašto se simptomi pojavljuju tek nakon nekog vremena te razmjere štete koju ovi spojevi nanose stanicama [6].

4.1.2.1. Metil-živa, CH_3Hg

Metil-živa je najtoksičniji oblik žive, snažan neurotoksin (taloži se u mozgu i uzrokuje oštećenja). To je organski spoj koji najčešće nastaje mikrobiološkim pretvaranjem iz anorganskih spojeva u vodenom okolišu ili u vodenim organizmima. Topiva je u mastima, dobro se apsorbira iz crijeva, kompleksira se s aminokiselinama te se lako nakuplja u mozgu, bubrezima, jetri, srcu i masnom tkivu, odlaže se u dlakama, a iz organizma se izlučuje sporo. Za razliku od elementarne žive i njezinih anorganskih spojeva, kojima je vrijeme polueliminacije[2] 40 do 60 dana, vrijeme polueliminacije organskih spojeva je oko 70 dana, a izlučuju se najčešće preko žuči. Budući da se kod žena živa izlučuje i kroz mlijeko za vrijeme dojenja, trudnicama i dojiljama se ne preporučuje konzumiranje morskih organizama jer bi mogli ugroziti fetus i dijete.

Kod otrovanja metil-živom je primijećeno da je koncentracija u kosi oko 300 puta veća nego u ukupnom volumenu krvi. Stoga je analiza kose bolji pokazatelj za kroničnu intoksikaciju. Uobičajena koncentracija žive u krvi manja je od 10 μg/L, a koncentracija kod otrovanih osoba je veća od 35 μg/L. Neurološki simptomi javljaju se kada je vrijednost u krvi iznad 100 μg/L, ali su simptomi uočeni i pri znatno nižim vrijednostima, primjerice i pri 10 μg/L [1]. Ipak, znanstvenici smatraju da je koncentracija žive u urinu i krvi bolji pokazatelj trenutne kontaminacije od vrijednosti u kosi, jer koncentracija u kosi pokazuje koncentraciju žive koja se nakupljala u organizmu kroz dulji period, a u urinu i krvi, kao i u majčinom mlijeku kroz kraći period, odnosno koncentraciju koja je posljedica nedavnog izlaganja živi [8].

4.2. Toksičnost žive

Visoka toksičnost žive u njezinim raznim oblicima čini razumijevanje kemije žive i njezinih spojeva neobično važnim.

Toksični učinak odnosi se najviše na organoživine spojeve te na anorganske, dok je toksičnost elementarne žive izražena samo ako se udišu njezine pare.

Na toksičnost utječe i oksidacijsko stanje žive (+I ili +II). Spojevi koji sadrže živu u oksidacijskom stanju +I su manje toksični od spojeva žive u oksidacijskom stanju +II jer su

[2] Vrijeme polueliminacije (T 1/2) jest vremenski period mjeren u razdoblju nakon što je posve završena apsorpcija tvari u kojem koncentracija padne na polovicu od trenutka promatranja [7].

slabije topljivi (pri tome je važno uspoređivati analogne spojeve, primjerice $HgCl_2$ i Hg_2Cl_2). Također, spojevi žive(II) skloniji su kompleksiranju negoli spojevi žive(I) koja postoji u anorganskim spojevima samo kao dikation Hg_2^{2+}. Toksičnost se zasniva na liofilnosti (lagan prolazak kroz moždane membrane) i tiofilnosti (sklonost stvaranju izrazito stabilnih Hg-S kovalentnih veza sa –SH sulfurhididrilnim skupinama, čime dolazi do modifikacije i blokiranja proteina).

Trovanje živom naziva se merkurijalizam a učinci trovanja su različiti, ovisno o vrsti živinog spoja.

Organometalni spojevi žive svrstavaju se u vrlo jake otrove (T+) tj. u otrove 1. skupine. Od travnja 2010. u Republici Hrvatskoj zabranjena je uporaba žive u toplomjerima, termometrima i barometrima. Poznavanje kemije žive donosi stoga razumijevanje puteva intoksikacije te otvara puteve učinkovite detoksikacije koja se temelji na kelatacijskoj terapiji [4].

4.2.1. Živa u organizmu

Živa je sveprisutni element u okolišu, ali i u organizmu i upravo zbog toga predstavlja određenu prijetnju po zdravlje.

Organska se živa u organizam unosi isključivo hranom i to kao metil-živa (CH_3Hg). Zbog primjene u indrustriji živa se može naći u raznovrsnim namirnicama, pogotovo u morskoj hrani (školjke, ribe i rakovi). Živa se u elementarnom i anorganskom obliku u namirnicama pojavljuje u malim koncentracijama (5 – 50 μg/kg) i to uglavnom zbog slučajnih kontaminacija. Vodeni organizmi u sebi sadrže veće koncentracije žive i to najčešće u obliku spoja CH_3Hg. Ti organizmi mogu apsorbirati živu, nakon čega se ona akumulira u njihovim organizmima vežući se za proteine, te biomagnificira kroz hranidbeni lanac. Budući da je čovjek na vrhu hranidbenog lanca, konzumiranjem svih „nižih“ organizama hranidbenog lanca izložen je visokim koncentracijama organske žive.

Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji, prihvatljive vrijednosti tjednog unosa ukupne žive iznose 0.005 mg/kg tjelesne težine, tako da je većina zemalja uvela granične vrijednosti od 0.5 – 1.0 mg/kg ukupne žive. Najveće dopuštene količine žive u Republici Hrvatskoj iznose 0.5 i 1.0 mg/kg vlažne težine, ovisno o vrsti vodenog organizma. U zemljama poput Japana, u kojima se češće kao hrana konzumiraju vodeni organizmi, zabilježene su znatno više koncentracije ovog kontaminanta kod ljudi. Na povezanost koncentracije žive i načina prehrane ukazuje

podatak da je prosječna dnevna apsorpcija žive po stanovniku u Velikoj Britaniji, Kanadi i Švedskoj 4 do 8 puta niža nego u Japanu [1].

4.2.2. Promjene u organizmu uzrokovane unosom žive

Budući da elementarna živa lako isparava, otrovanje elementarnom živom primarno nastaje inhalacijom. Živa unesena na taj način se dobro apsorbira u plućima i brzo se raširi po organizmu te dospijeva u centralni živčani sustav zbog dobre topljivosti u mastima. Inhalacijom unesena elementarna živa izlučuje se urinom, a u slučaju duže izloženosti parama elementarne žive, može doći do akutnih i kroničkih simptoma trovanja, a to su kašalj, bol u prsima, povišena tjelesna temperatura, glavobolja itd. Pojačana intoksikacija može uzrokovati čak i smrt zbog zatajenja pluća. U slučaju da dospije u probavni sustav, nije opasna jer se veoma loše apsorbira iz crijeva.

Anorganske živine soli imaju jednak toksični učinak na odrasle kao i na djecu. Anorganske soli žive koje se u organizam unesu oralno imaju snažno korozivno djelovanje na probavni sustav, a mogu izazvati i kardiovaskularni šok te smrt. Talože se u bubrezima te jetri, a velika je količina taloga pronađena i u neuronima te glija stanicama [6]. Štetan utjecaj na bubrege je puno izraženiji nego kod otrovanja elementarnom živom. Ti su spojevi donedavno korišteni u liječenju kao antiseptici, diuretici i laksativi, ali danas se više ne upotrebljavaju u te svrhe. Također su prisutni u nekim pesticidima, pigmentima, baterijama, eksplozivima i u konzervansima nekih medicinskih preparata, od kojih je najpoznatiji timerosal, koji je korišten u cjepivima, a u zadnjih 30-ak godina je povučen iz upotrebe pri izradi istih jer se sumnjalo na njegov utjecaj na pojavu autizma [1]. Anorganske soli žive i danas se mogu pronaći u kremama za izbjeljivanje kože i sapunima.

Simptomi kroničnog otrovanja anorganskim spojevima žive su gotovo isti kao i kod otrovanja elementarnom živom, ali posljedice su kod anorganskih spojeva tremor te neuropsihijatrijski poremećaji, dok se kod djece javljaju i brojne kožne promjene. Zabilježen je slučaj trovanja anorganskom živom kod dvadesetomjesečnih blizanki kojima je čeljust mazana kremom za ublažavanje bolova kod izbijanja prvih zubi. Kod djece se pojavila bol u udovima, osip, anoreksija, itd. [8]

Istraživanja su pokazala direktnu povezanost i pozitivnu korelaciju koncentracije metil-žive i kardiovaskularnih bolesti, a posebno s poremećajima srčanog ritma i povišenim arterijskim

tlakom. Najčešće dolazi do oštećenja središnjeg živčanog sustava, dok su klinički simptomi oštećenja probavnog sustava i bubrega prisutni ali manje izraženi nego li pri otrovanju organskim solima.

5. Distribucija žive u zagađenom morskom području; koncentracija metil-žive u sedimentu i nekim morskim organizmima

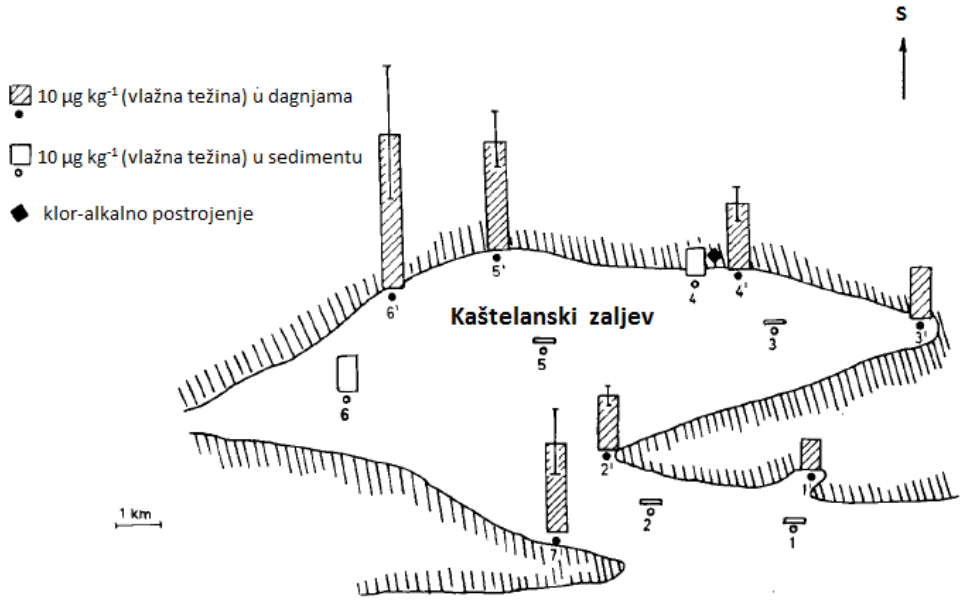
Između ljeta 1980. i proljeća 1981. godine, prikupljani su uzorci u području Kaštelanskog zaljeva i nekih nezagađenih regija sjeverne i južne obale Jadrana u svrhu istraživanja distribucije žive u zagađenom morskom području [10]. Koncentracije organske žive u površinskim sedimentima bile su u rasponu od 2 do 20 μg/kg (vlažna težina). Većina tih koncentracija je niska, osim u blizini izvora onečišćenja na zapadnoj strani Kaštelanskog zaljeva, tj. na postajama 4 i 6 (Slika 1.).

Podaci za razine metil-žive u prirodnom sedimentu koji su dostupni u literaturi pokazuju da koncentracije rijetko premašuju 100 μg/kg te da su općenito niže u morskom okolišu. U nekim se područjima metil-živa ne može detektirati u sedimentu; međutim, pokazatelj metilacije je visoki sadržaj metil-žive u živim organizmima.

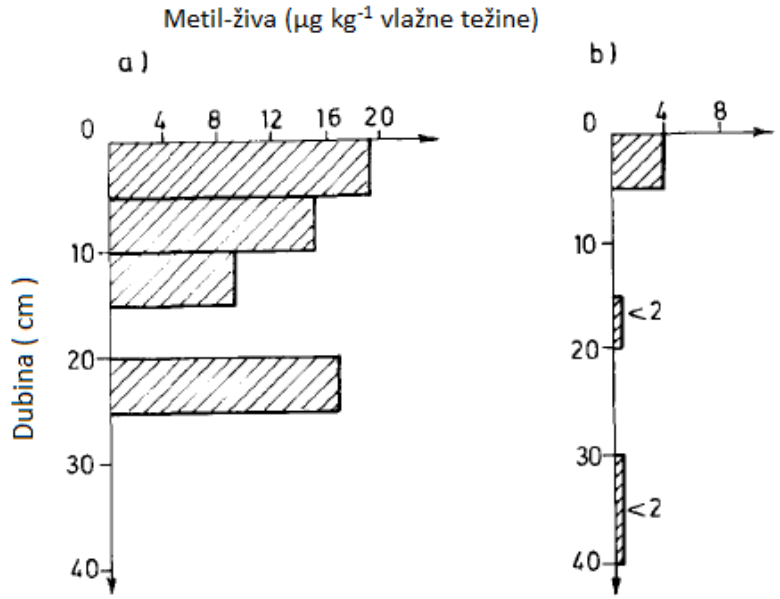
Biometilacija žive u sedimentu ovisi o njezinom kemijskom obliku, kao i o kemijskim i fizikalnim svojstvima sedimenta. U ovom slučaju, živa je ulazila u morsku vodu u obliku elementarne i ionske žive; međutim, oblik u kojemu će se sačuvati u sedimentu ovisi o redoks potencijalu i okolini. U ispitivanom području, blatnjavi sediment teško je zagađen visokim koncentracijama žive i visokim udjelom organske tvari. Međutim, u analiziranim uzorcima nije pronađena veza između ukupne razine žive ili udjela organskog ugljika i koncentracije metil-žive. Nedostatak drugih podataka o svojstvima sedimenta, kao što su redoks potencijal ili udio sumpora, koji mogu biti važni za proizvodnju metil-žive, kao i ograničen broj uzoraka, sprječavaju detaljniji opis procesa metilacije žive u sedimentima istraživanog područja.

Slika 2. prikazuje raspodjelu organske žive s dubinom jezgre sedimenta za karakteristične lokacije (to jest lokacije s visokim i niskim udjelom organske žive u površinskom sloju). Nije zabilježeno smanjenje koncentracije organske žive s dubinom, iako površinski slojevi sadrže relativno visoke koncentracije. Podaci o organskoj živi u sedimentima Zaljeva San Francisco pokazuju puno niže koncentracije (do 0.19 mg/kg vlažne težine) a smanjenje koncentracije s dubinom nije bilo značajno [10]. Vjeruje se da su razlike koje postoje u raspodjeli organske

žive s dubinom sedimenta u Kaštelanskom zaljevu i Zaljevu San Francisco posljedica različitih svojstava tih sedimenata, kao što su mikrobiološka aktivnost, prisutnost makroorganizama, kemijski i fizikalni parametri, itd. Poznato je da je većina mikrobne populacije odgovorne za proizvodnju metil-žive pronađena pri vrhu sedimenta. Prema tome, mogla bi se očekivati niska razina, ili čak izostanak metil-žive u dubljim slojevima sedimenta. Međutim, nekoliko je mogućih razloga za postojanje žive u tim slojevima. Stabilnost metil-žive u anaerobnim uvjetima i vrlo sporo otpuštanje s gornjih slojeva omogućuje da se ona akumulira u dubljem sedimentu. Također, makroorganizmi prisutni u sedimentu igraju važnu ulogu u distribuciji metil-žive u stupcu sedimenta.



Slika 1. Koncentracije metil-žive u površinskom sedimentu i jestivim dijelovima mediteranske dagnje iz Kaštelanskog zaljeva (određene su aritmetičke sredine i standardne devijacije) [10].



Slika 2. Profil meti-žive u (a) sedimentu uzorkovanom u blizini izvora žive; i (b) na ulazu u zaljev [10].

Analizirano je gotovo 50 kompozitnih uzoraka dagnji različitih veličina s lokacija prikazanih na Slici 1. Bitna karakteristika koncentracija metil-žive u ispitanim dagnjama je njihov relativno mali raspon (10 – 110 µg/kg vlažne težine), osobito s obzirom na koncentraciju ukupne žive u tim istim organizmima (50 – 13 280 µg/kg vlažne težine). Te razlike mogu biti posljedica toga da koncentracija ovisi o veličini dagnje, no nije pronađena niti jedna korelacija između količine metil-žive i duljine dagnji. Budući da rast dagnji ovisi o raznim čimbenicima (npr. temperaturi, gustoći populacije, količini zaliha hrane), i da su sve analizirane dagnje iz međuplimne zone, ne čudi da povezanost nije pronađena.

Statističke analize potvrdile su da postoje značajne razlike među količinama metil-žive u dagnjama prikupljenim na različitim lokacijama. Razlike u koncentracijama među setovima kompozitnih uzoraka (koji predstavljaju dagnje različite veličine sa iste lokacije), ili razlike između prosječnih koncentracija na različitim lokacijama, procijenjene su kao postotak koeficijenta varijacije. Na istim lokacijama, ove vrijednosti su do 30%, ali između različitih lokacija, ili uzorkovanja u različitim godišnjim dobima, vrijednosti su bile puno veće (do 60%). T-test[3] pokazao je također postojanje značajnih razlika između prosječnih koncentracija metil-žive sa različitih lokacija.

[3] T-test je statistički postupak za određivanje statističke značajnosti razlike između 2 uzorka, tj. između dvije aritmetičke sredine [9].

Ustanovljeno je da dagnje bioakumuliraju metil-živu proporcionalno njezinoj koncentraciji u morskoj vodi. Rezultati istraživanja vode do zaključka da proizvodnja metil-žive nije ista u svim dijelovima zaljeva.

Razine metil-žive u mišićima, plaštu i visceralnim organima slične su i nešto više od onih u škrgama. Također, distribucija ne ovisi o udjelu ukupne količine žive i metil-živi u cijelom organizmu, tj. slična raspodjela pronađena je u svim uzorcima unatoč nekim razlikama u udjelima ukupne žive i metil-žive.

Budući da dagnje odražavaju povećanu proizvodnju metil-žive u zaljevu, mogle bi se koristiti kao indikatori za ovaj zagađivač. Međutim, kako je raspon koncentracija metil-žive u dagnjama relativno mali, a razlike uzrokovane unutarnjim faktorima značajne, treba biti jako oprezan prilikom procjene precizne razine zagađenja metil-živom, pomoću "*in situ*" mjerenja [10].

Ispitano je oko 10 vrsta riba iz ovog područja. Podaci o koncentraciji metil-žive u mišićima pokazali su da pridnene vrste uglavnom sadrže veće koncentracije od plave ribe. Plave ribe hrane se planktonom koji sadrži vrlo nisku razinu metil-žive, a osim toga, one ostaju dulji period u nezagađenoj vodi središnjeg Jadrana.

Najveći udio metil-žive pronađen je u bentičkim, nemigrirajućim vrstama špar i svoja koje su svejedi. Stoga, osim prehrambenih navika jako je važno i migratorno područje riba za određivanje njihovih koncentracija metil-žive. Tu činjenicu potvrđuje vrsta oslić koji se hrani ribom ali i dalje sadrži nisku razinu metil-žive. Naime, jedinke ove vrste se mrijeste i žive u središnjem Jadranu gdje se hrane planktonom, a nakon postizanja duljine od 16 cm sele se prema priobalju i postaju mesožderi. Veći primjerci iste vrste obično sadrže veće koncentracije metil-žive.

Vrijednosti za udio metil-žive u ribi sjevernog i južnog Jadrana obično su niže od onih dobivenih u zaljevu. Prema rezultatima, najprikladnija vrsta za praćenje metil-žive u Kaštelanskom zaljevu je nemigrirajuća vrsta špar iz razloga što je u tom području ima u izobilju, a osim toga svi analizirani primjerci pokazali su visoke koncentracije metil-žive (> 0.4 mg/kg vlažne težine).

Iz rezultata se može zaključiti da se u Kaštelanskom zaljevu odvija proces metilacije.

Koncentracija metil-žive povećava se za tri reda veličine od sedimenta prema dagnjama te ribi, što je vidljivo iz tablice 1.

Tablica 1. Povećanje koncentracije metil-žive za tri reda veličine od sedimenta prema dagnjama te ribi.

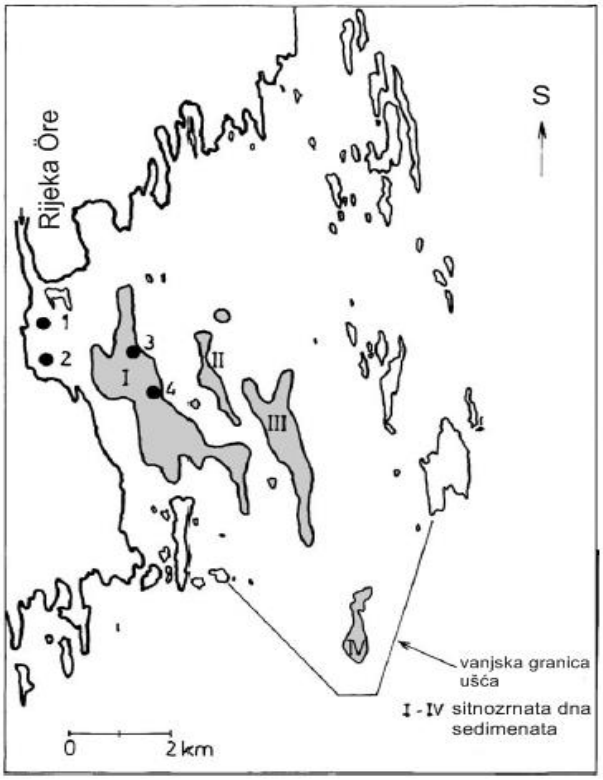
Ispitivani uzorak	**Metil-živa ($X \pm \sigma$) / mg/kg vlažne težine**
Sediment	0.007 ± 0.006
Dagnje	0.047 ± 0.032
Bentičke ribe	0.68 ± 0.35

Za sedimente i dagnje, aritmetička sredina i standardne devijacije izračunate su prema lokaciji, a za ribe po vrstama [10].

6. Usporedba antropogenog zagađenja živom u Kaštelanskom zaljevu sa netaknutim ušćima Öre (Švedska) i Krke (Hrvatska)

Antropogeno zagađenje živom proučavano je u Kaštelanskom zaljevu, 10 godina nakon gašenja klor-alkalnih postrojenja (PVC), sa zabrinutošću da je lokalni ekosustav i dalje moguća prijetnja za zagađenje lokalnog stanovništva [11]. Kako bi se pokazao kontrast, proučavana su dva netaknuta ušća sa sjevera i juga Europe. Silikatni sedimenti ušća Öre (Švedska) i kalcitni sedimenti ušća Krke (Hrvatska) imaju ukupne koncentracije žive blizu prihvaćene razine. Udio metil-žive u odnosu na ukupnu živu je $\leq 1\%$ u svim uzorcima s jednom iznimkom. Najveći zabilježeni omjer (2.70%) je u površinskom sedimentu iz postaje E2 u ušću Krke, izmjeren u ožujku 2000. godine. Ta je lokacija pogodna za proučavanje nastanka metil-žive u netaknutom okruženju.

Ušće rijeke Krke nalazi se 80 km sjeverno u srednje-istočnoj Jadranskoj obali, u blizini grada Šibenika gdje je glavni unos slatke vode preko rijeke Krke. Ušće je pravilno ograničeno na dio drevne krške riječne doline koja se prostire između posljednje, najduže sedrene barijere (slap Skradinski Buk) i Šibenskog kanala. U usporedbi sa Kaštelanskim zaljevom, ovaj je prostor relativno netaknut, nezagađen. Ušće Öre (Slika 3.) nalazi se na sjevernom dijelu Botničkog mora u Švedskoj a djelomično je izolirano od otvorenog mora gustim otočjem. Ovo je prostor netaknutog silikatnog okoliša, smješten na sličnoj geografskoj duljini kao i Kaštelanski zaljev, ali u boralnoj regiji.



Slika 3. Karta ušća Öre s pozicijama mjesta uzorkovanja i dubinom vode: 1 (63°30'893S, 19°44'189I, 2 m); 2 (63°30'624S, 19°44'257I, 6 m); 3 (63°30'672S, 19°45'931I, 19 m); 4 (63°30'218S, 19°46'168I, 21 m) [11].

Ukupne koncentracije žive i metil-žive analizirane su u dva sloja sedimenta (Tablica 2. i 3.).

Tablica 2. Koncentracije ukupne žive i metil-žive (ng/g suha masa) u poduzorkovanim jezgrama morskog sedimenta u blizini klor-alkalnog postrojenja u Kaštelanskom zaljevu

Postaja[a]	**Datum**	**Dubina vode (m)**	**Ukupna Hg**	**MeHg**	**MeHg/ ukupna Hg (%)**
1B (a)	17.10.1999.	10	30.400	16.39	0.0539
1B (b)	17.07.1997.	10	26.310	33.02	0.1255
1 (a)	10.07.1997.	7	19.850	nm	-
1 (b)	10.07.1997.	7	27.260	nm	-
1 (a)	17.10.1999.	7	20.120	36.74	0.1826
1 (b)	17.10.1999.	7	24.920	24.20	0.0971
2 (a)	10.07.1997.	6	17.586	nm	-
2 (b)	10.07.1997.	6	22.541	nm	-
2 (a)	17.10.1999.	6	14.280	6.05	0.0423
2 (b)	17.10.1999.	6	18.102	9.02	0.0498
3 (a)	27.03.1998.	2,5	35.000	nm	-
4 (a)	27.03.1998.	0,5	74.000	nm	-

nm = nije mjereno.
[a] (a) dubina 0-1 cm; (b) dubina 15 cm.

Tablica 3. Koncentracije ukupne žive i metil-žive (ng/g suha masa) u jezgrama poduzorkovanog sedimenta iz ušća Öre i Krke

Lokacija	Postaja	Datum	Dubina vode (m)	Salinitet (‰)	Ukupna Hg	MeHg	Dubina jezgre (cm)
ušće Öre	1 (a)	29.09.1999.	2	3	29.20	0.20	1 – 5
(Švedska)	2 (a)	29.09.1999.	6	5	20.80	0.20	1 – 5
	3 (a)	29.09.1999.	19	6	69.90	0.70	1 – 5
	3 (b)	29.09.1999.	19	6	122.60	0.80	30 – 35
	4 (a)	29.09.1999.	21	6	72.15	0.70	1 – 5
	4 (b)	29.09.1999.	21	6	122.00	1.00	30 – 35
Ušće Krke	E-2 (a)	30.03.2000.	8	38	109.60	2.96	0 – 1
(Hrvatska)	E-2 (b)	30.03.2000.	8	38	101.00	0.99	10
	E-2 (a)	01.12.2000.	8	38	157.00	0.83	0 – 1
	E-2 (b)	01.12.2000.	8	38	230.00	0.50	15
	E-9 (a)	30.03.2000.	11	38	168.00	0.53	0 – 1
	E-9 (b)	30.03.2000.	11	38	223.40	1.02	15
	E-9 (a)	01.12.2000.	11	38	158.00	0.60	0 – 1
	E-9 (b)	01.12.2000.	11	38	196.00	0.40	15
	E-4 (a)	30.03.2000.	31	38	1418.10	1.40	0 – 1
	E-4 (b)	30.03.2000.	31	38	456.20	0.75	15

Ukupne koncentracije i koncentracije metil-žive određene u morskim naslagama u blizini klor-alkalnih postrojenja u Kaštelanskom zaljevu prikazane su u Tablici 2. Koncentracija metil-žive od 6.05 do 36.74 ng/g tipična je za malo do visoko kontaminirane naslage ušća. Mjerenja u najbližim postajama (3 i 4) provođena su samo za ukupnu koncentraciju žive u površinskom sloju. Ukupne koncentacije žive u sedimentima, mjerene od 1997. do 1999. godine bile su u rasponu od 14 280 do 74 000 ng/g. Ti su rezultati značajno veći od 5000 do 22 000 ng/g izmjerenih od 1985. do 1988. i također iznad 25 000 ng/g što je kriterij kod sanacijskog projekta u Minamata zaljevu. Tako visoke koncentracije mogu se pripisati činjenici da se do 1990. godine iz tvornice PVC-a ispuštala približno 1 tona elementarne žive godišnje.

Naslage iz postaje 2, koja je udaljena samo 100 m od tvornice PVC-a, pokazuje najniže granice metil-žive (<10 ng/g). Takva je koncentracija tipična za slabo zagađene naslage ušća. Međutim, u postaji 1, koncentracije su tipične za vrlo zagađene naslage. Nema ranijih pouzdanih podataka o metil-živi u Kaštelanskom zaljevu u vrijeme kad je PVC tvornica bila u funkciji. Nedavna mjerenja dimetil-žive u postajama 1 i 1B pokazuju koncentracije u rasponu od 0.003 do 0.15 ng/g. Također je poznato da su glavna mjesta za metilaciju žive suboksične zone u vodenom stupcu i naslagama. Kao rezultat toga, izveden je dodatni eksperiment za pružanje informacija koje se odnose na redoks stanje u naslagama.

Tablica 4. koja prikazuje pH i pℇ vrijednosti određene u površinskim i donjim naslagama, ukazuje na to da su potonje naslage više anoksične od površinskih. Na temelju izračuna

zaključeno je da u površinskim naslagama u Kaštelanskom zaljevu, većina žive ostane u istom obliku u kakvome je bila kada je otpuštena. Hg^0 (l) je ili jedina stabilna faza, ili je u koegzistenciji sa HgS (s). U donjim naslagama samo HgS (s) može biti stabilan. Druga mogućnost je da je živa djelomično vezana za funkcionalne grupe kao što su tioli.

Tablica 4. također pokazuje koncentracije ukupne žive i metil-žive određene u nefiltriranom površinskom sloju i morskome dnu. Koncentracije ukupne žive u nefiltriranoj površinskoj vodi bile su u rasponu od 69 do 145 ng/L te od 230 do 1 418 ng/L u vodi pri dnu. Mjerenja provedena u lipnju 1986. godine na nefilitriranoj površinskoj morskoj vodi se mogu usporediti s ukupnim koncentracijama žive. U prosincu, 1986. godine, koncentracije su značajno porasle. U siječnju i veljači 1997. godine, ukupne koncentracije žive na postaji 1 također su se povećale. Mjerenja sveukupne koncentracije žive pri dnu koja bi se mogla koristiti za usporedbu su nedostatna. Međutim, može se zaključiti da su promatrane koncentracije ili rezultat resuspenzije sedimenta ili djelomičnog otapanja.

Tablica 4. Određivanje pH i pℇ provedeno u jezgrama poduzorkovanog sedimenta (p.s. na 0 – 1 cm i d.s. na 15 cm dubine)

Postaja	**pH (p.s.)**	**pH (d.s.)**	**pℇ (p.s.)**	**pℇ (d.s.)**	**Ukupna Hg (p.v.)**	**Ukupna Hg (d.v.)**	**MeHg (p.v.)**	**MeHg (d.v.)**
1B	7.6	7.7	-3.49	-4.58	69	263	0.25	0.37
1	7.6	7.7	-3.68	-5.36	95	242	0.19	0.18
2	7.6	7.8	-4,17	-5.24	140	230	-	-
3	7.6	7.8	-3.71	-5.73	145	1418	-	-

Koncentracije ukupne Hg i MeHg (ng/L) mjerene su u površinskim vodama (p.v.) i vodama pri dnu (d.v.) iznad istraživanih sedimenata Kaštelanskog zaljeva. pH površinske vode (p.v.) = 8.1 a salinitet *S* = 38‰. MeHg nije mjerena (-).
p.s. = površinski sediment
d.s. = sediment pri dnu

U Kaštelanskom zaljevu, koncentracije ukupne žive u postajama 1B, 3 i 4 bile su više od kriterija (25 mg Hg/kg) koji se koristio kod sanacije zaljeva Minamata [11].

Da bi se razjasnila moguća veza između čestice tvari i koncentracije žive u vodenom stupcu, poduzeta su određivanja ukupne žive u filtriranoj i nefiltriranoj vodi u postaji 1B u Kaštelanskom zaljevu. Filter je zadržao 85% ukupne žive iz površinskih voda te gotovo 100% iz vode pri dnu. Do danas, nije istražen raspon veličina čestica raznih mikroorganizama koji žive u ovom području, vrsta koje mogu utjecati na metilaciju ili oblika žive koji se mogu metilirati.

Ukupne koncentracije žive i metil-žive u ušćima Öre i Krke prikazane su u Tablici 3. Ukupne koncentracije Hg i MeHg u sedimentima ušća Öre bile su u rasponu od 20.8 do 122.60 odnosno od 0.2 do 1.00 ng/g. Slične su vrijednosti bile za ušće Krke, 101 do 418 ng/g i 0.40 do 2.96 ng/g. Vrijednosti ukupne žive u ušću Öre bile su ili ispod ili (u slučaju dubljih naslaga) malo iznad prihvaćenih vrijednosti od 100 ng/g. Slučajevi gdje su vrijednosti blago povišene odgovaraju urbaniziranim područjima u blizini grada Šibenika. Međutim, općenito, vrijednosti metil-žive bile su tipične za nezagađene sedimente ušća.

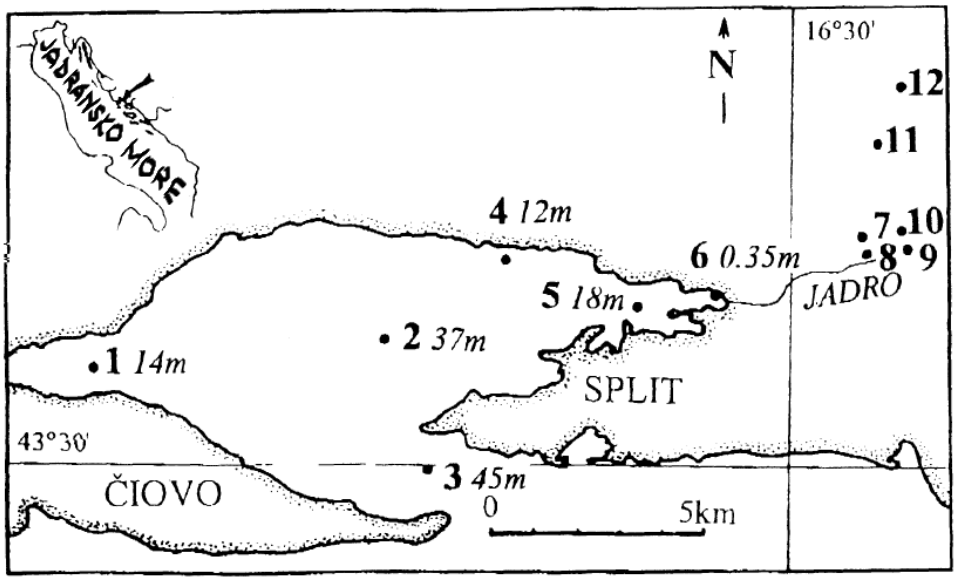
Ovi rezultati upućuju na znatno više koncentracije ukupne žive i metil-žive u sedimentima Kaštelanskog zaljeva u usporedbi s ušćima Öre i Krke. Obalno područje Kaštelanskog zaljeva i dalje je teško zagađeno živom, unatoč činjenici da je klor-alkalno postrojenje zatvoreno 10 godina prije vršenja ovih analiza. Koncentracije ukupne žive u sedimentima više su od onih izmjerenih 10 do 15 godina prije, a koncentracije metil-žive karakteristika su anoksično onečišćenih sedimenata.

Udio metil-žive od ukupne žive u sedimentima bio je u rasponu od 0.04 do 0.18%, bez obzira na to da koncentracije ukupne žive mogu biti do 300 puta veće od graničnih vrijednosti. U Tršćanskom zaljevu, za ovaj udio procjenjen je raspon od 0.008 do 0.015%. Podaci za područje Kaštelanskog zaljeva potvrđuju da izmjerena koncentracija ukupne žive nije dobar predskazatelj koncentracije metil-žive [11].

7. Teški metali u sedimentima Kaštelanskog zaljeva

Brojne studije su pokazale da su sedimenti iz priobalnih područja u blizini industrijskih i urbanih centara često jako kontaminirani i metalima u tragovima, kao što su kadmij, olovo, cink i bakar [12]. Mjerenje koncentracija teških metala u matičnoj stijeni može znatno pomoći da se utvrdi antropogeni utjecaj tih koncentracija na sedimente.

Uzorci su prikupljeni u ožujku 1994. godine sa 5 lokacija u Kaštelanskom zaljevu (Slika 4.). Na lokaciji br. 6 u plitkoj vodi, sediment je prikupljen u svibnju 1995. godine. Na kopnu, uzorci matične stijene prikupljeni su u ožujku 1995. sa 6 lokacija (Slika 4.) [12].



Slika 4. Karta lokacija uzorkovanja [12].

Rezultati granulometrijske analize i sadržaja organske tvari prikazani su u Tablici 5., dok su karakteristike matične stijene prikazane u Tablici 6. Na plićim postajama (1, 4 i 6), sediment je bio sastavljen uglavnom od finog pijeska i mulja. Prosječna veličina čestice (Mz = 78.1 – 113 μm) odgovara finom pijesku. Uzorci sedimenta uzeti iz dubljih mjesta (2, 3 i 5) jesu mulj (Mz = 20.5 – 37.3 μm).

Tablica 5. Granulometrijski sastav uzoraka sedimenta i količina organske tvari.

Lokacija	**Dubina (m)**	**Glina (< 4 μm) (%)**	**Mz (μm)**	**Tip sedimenta**	**Organska tvar (%)**
1	14	1	113	muljeviti pijesak	5.26
2	37	16	22.8	mulj	8.89
3	45	17	20.5	mulj	6.05
4	12		93.1	pješčani mulj	8.78
5	18	3	37.3	mulj	8.68
6	0.35		78.1	muljeviti pijesak	2.52

Postupak difrakcije X-zrakama pokazao je da je mineralni sastav uzoraka sedimenta iz Kaštelasnkog zaljeva ujednačen. Kalcit i kvarc su najobilniji, zatim aragonit, ilit pa feldspat. Pod polarizirajućim mikroskopom uočena su prozirna zrna i skeletne krhotine. U sastavu teške mineralne frakcije najviše ima zrna amfibola, granata, augita i epidota.

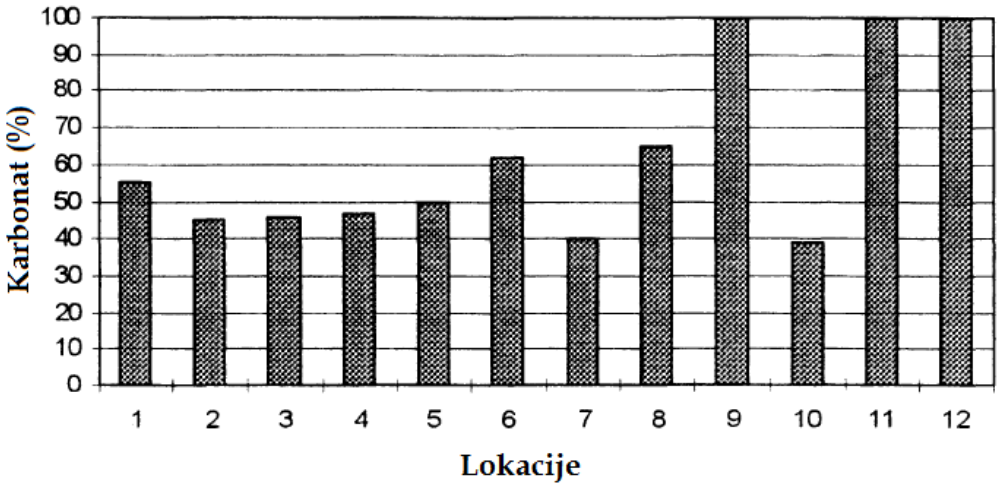
Tablica 6. Svojstva matične stijene.

Lokacija	Starost	Geološka jedinica	Uzorci stijene
7	$^{2}E_{2,3}$	fliš	lapor
8	$^{2}E_{2,3}$	fliš	lapor
9	Ol	breča	razni dijelovi karbonata
10	E_3^2	Promina naslage	lapor
11	K_2^3	vapnenac	vapnenac
12	K_2^1	dolomitni vapnenac	vapnenac

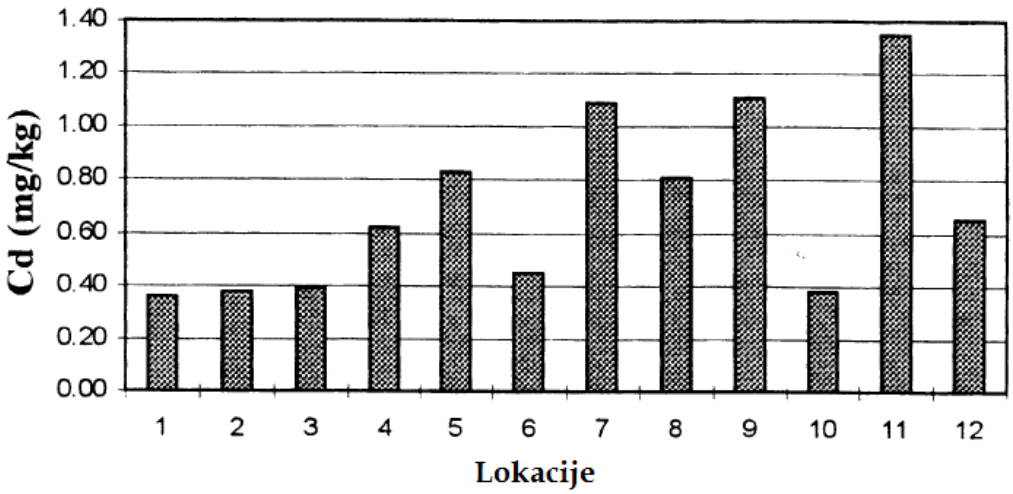
Organske tvari kreću se u rasponu od 2.52 do 8.89% (Tablica 5.) . Najmanje ih je bilo u uzorku krupnijeg sedimenta s lokacije 6, dok je najveći udio pronađen na lokacijama 2 i 5.

Udio karbonata je vrlo visok, i u matičnim stijenama i u morskim sedimentima. Varira od 39% u laporu do 99.9% u vapnencu, dok se udio u morskim sedimentima kreće od 45.2 do 61.8% (Slika 5.).

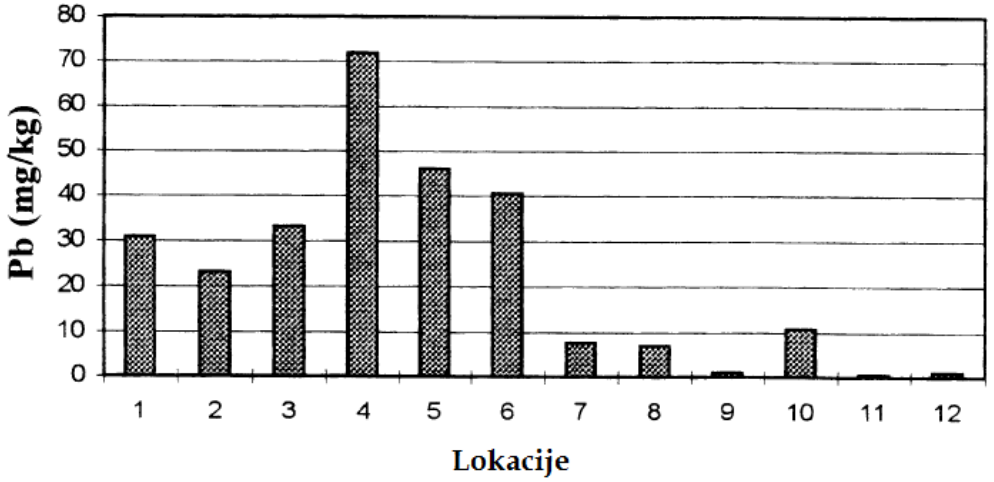
Dobiveni rezultati za koncentraciju kadmija u sedimentu i matičnim stijenama ilustrirani su na Slici 6. Ta slika pokazuje da matične stijene uglavnom, (osim onih na postaji 10) sadrže znatno veće koncentracije kadmija od sedimenata.



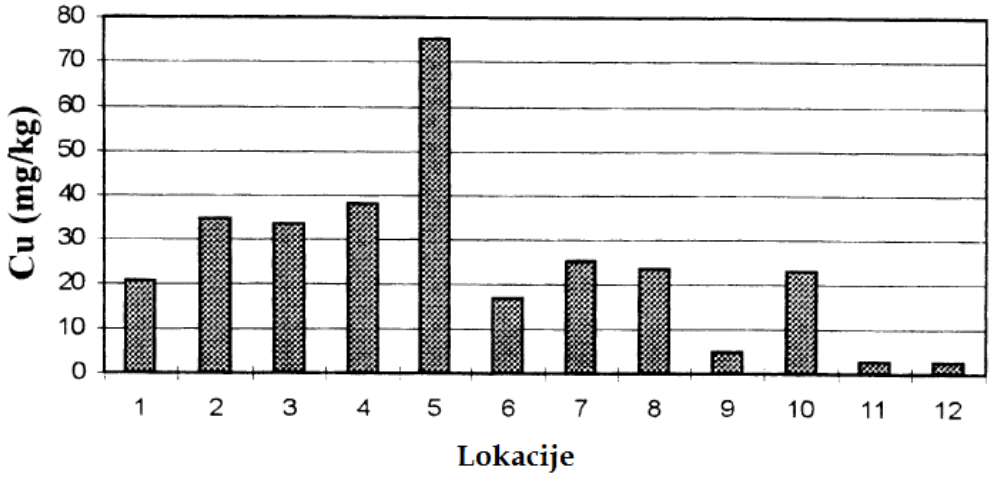
Slika 5. Prosječna količina karbonata (%) [12].



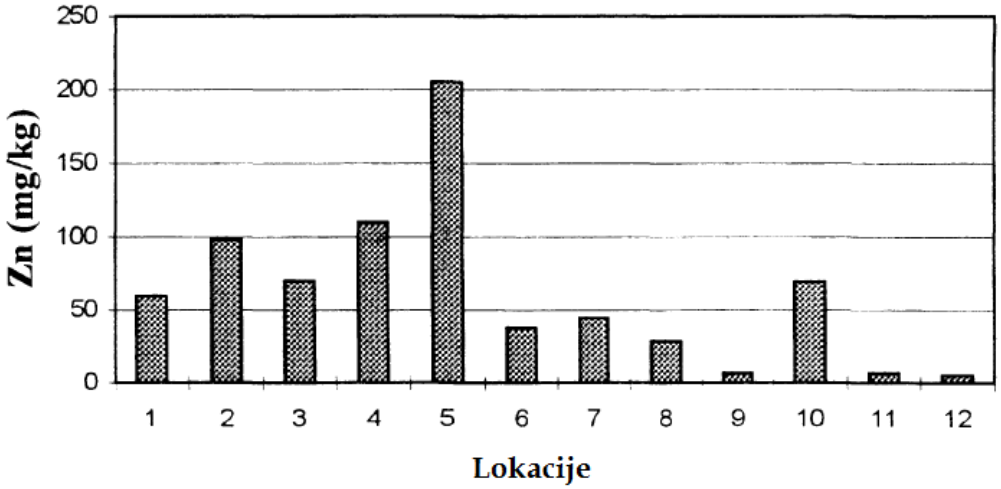
Slika 6. Prosječne koncentracije kadmija (mg/kg) [12].



Slika 7. Prosječne koncentracije olova (mg/kg) [12].



Slika 8. Prosječne koncentracije bakra (mg/kg) [12].



Slika 9. Prosječne koncentracije cinka (mg/kg) [12].

Koncentracije olova, bakra i cinka u morskom sedimentu bile su puno veće od onih u matičnim stijenama (Slika 7., 8. i 9.). Prosječna koncentracija olova u uzorcima sedimenta bila je 8.7 puta veća od prosječne koncentracije u matičnim stijenama. Za bakar i cink, koncentracije su bile veće 2.7 odnosno 3.6 puta.

Vrsta sedimenta varira s lokacijama. U plićem dijelu zaljeva (na postajama 1, 4 i 6, iznad valne baze), sediment je krupnozrnat, dok sitnozrnati sedimenti prevladavaju na dubljim postajama (2, 3 i 5). Povećana koncentracija karbonata na postaji 6 vrlo vjerojatno je posljedica taloženja litogenog i biogenog materijala (većinom ostaci bentoskih organizama). Najčešći su krednjaci i ljuskari, ali je također pronađena određena količina ježinaca, bodljikaša, nekih školjaka i puževa.

Razlike u koncentacijama organskih tvari uglavnom su rezultat različitih veličina čestica sedimenta. Visoki sadržaj organskih tvari u sedimentu može biti posljedica eutrofikacije izazvane ispuštanjem otpadnih voda u blizini Vranjica (postaja 5). Intenzivno cvjetanje fitoplanktona poznato i pod nazivom "crvena plima", uobičajena je manifestacija u ovom području.

Istraživani teški metali mogu biti različitog podrijetla, uključujući antropogeno. Usporedba koncentracije metala u tragovima u površinskom sedimetu te u matičnim stijenama može pokazati značajnu razliku. Veća koncentracija teških metala u morskim sedimentima od one u matičnoj stijeni može se pripisati antropogenom utjecaju. U ovom slučaju, koncentracije olova, cinka i bakra veće su u sedimentima nego u matičnim stijenama. Istovremeno, koncentracije metala smanjuju se s dubinom sedimenta. Ta činjenica može dovesti do zaključka da su ovi metali u morskim sedimentima uglavnom antropogenog podrijetla. Suprotno tome,

koncentracije kadmija u matičnim karbonatnim stijenama općenito su veće od onih u morskim sedimentima. Međutim, na postajama 4 i 5 (u blizini mjesta odlaganja komunalnog otpada), koncentracija kadmija u gornjim slojevima sedimenta je povećana. To može ukazivati na područje ograničene kontaminacije kadmijem uzrokovano komunalnim otpadom [12].

8. Trenutna kvaliteta vode u Kaštelanskom zaljevu

Dugotrajna istraživanja kemijskih i bioloških čimbenika u Kaštelanskom zaljevu ukazuju na činjenicu da je posljednjih deset godina porast razine eutrofikacije u kontinuitetu u svim područjima istočne obale Jadrana.

Različiti tipovi zagađenja različito utječu na smanjenje kvalitete vode. Izvor zagađenja vode daje ključ za njezinu kontrolu. Mnogi i dalje smatraju da je jedini i najveći problem industrija. U svakom slučaju, većina kontaminanata ne dolazi "iz cijevi" (čak i u slučaju urbane odvodnje, gdje zagađivala mogu doći "iz cijevi"). Oni dolaze u ekosustav uvale iz raspršenih (difuznih) izvora zagađenja kao što su oborinske vode i atmosfera. Oborinske vode također donose određenu količinu nutrijenata, motornih ulja, tekućina za čišćenje te kontaminanata s prometnica i parkirališta. Raspršeni izvori zagađenja uključuju gradska i poljoprivredna otjecanja, kanalizaciju, brodski sanitarni sustav, otjecanja s gradilišta i područja krčenja šuma (u zaljevu se katkad nađu herbicidi i pesticidi). Ti izvori zagađenja postaju sve utjecajniji u cijelom zaljevu i sve ih je teže kvantificirati kao i kontrolirati.

Statističke analize utvrdile su smanjenu kvalitetu vode na svim područjima ovog zaljeva. Nutrijenti, suspendirana tvar, pesticidi, teški metali i bakterije, pet su glavnih uzročnika ozbiljnih problema s kvalitetom vode u Kaštelanskom zaljevu. Izvori ovih uzročnika pretežno su industrija, poljoprivredna i urbana odvodnja, te odlaganje smeća. Dugotrajna istraživanja koncentracija teških metala (Zn, Cu, Cd i Hg) u morskoj vodi i nekim morskim organizmima u obalnom dijelu srednjeg Jadrana pokazala su da je Kaštelanski zaljev najugroženije područje na istočnoj obali.

U današnje vrijeme, zna se dosta o ulasku toksičnih metala u zaljev, no još se uvijek samo uči o zbrajanju štete koju ti kontaminanti ostavljaju na organizme i sam ekosustav. Izlaganja metalima u tragovima te ostalim zagađivačima mogu imati posljedice za populaciju fitoplanktona, primjerice, može doći do promjena u sastavu vrsta, a te promjene mogu značajno ugroziti čitav ekosustav.

Zbog dokaza o posljedicama na biološki sustav, čak i pri niskim razinama kontaminanata, jako je važno da se nastave provoditi istraživanja o utjecaju kontaminanata na okoliš čiji su ključni aspekti mreža ishrane u Kaštelanskom zaljevu [13].

8.1. Prijedlozi zaštite i unapređenja

Mnoge postojeće industrije predstavljaju prijetnju za zdravlje stanovništva. Staro i napušteno industrijsko postrojenje u prošlosti je zagadilo zemlju i vodu Kaštelanskog zaljeva. Danas, nove tvrtke trebaju obratiti pažnju na potrebu zaštite okoliša, a ustanove za zaštitu okoliša, kao i tehnologija za pročišćavanje trebale bi biti dužne smanjiti otpad, ukloniti opasne tvari iz otpada, odnosno spriječiti njihovo oslobađanje u okoliš.

Poznati izvori, tj. gradske otpadne vode i industrijski ispusti, kao i "nepoznati" (agrikulturni donosi vodama, donosi iz septičkih jama, atmosferske ili oborinske i druge otpadne vode), morali bi imati određenu kvalitetu odnosno ne bi smjeli imati koncentracije nekih zagađivala veće od maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK). Sve otpadne vode trebale bi sadržavati koncentracije kisika (O_2), količinu suspendiranih tvari, broj fekalnih bakterija, sadržaj klora, sadržaj ukupnog dušika (N) i ukupnog fosfora (P) te koncentracije organskih spojeva, poliaromatskih ugljikovodika (PAH) i nekih opasnih kovina (Hg, Cu, Zn, Cr i Pb) u dopuštenim količinama.

Trebalo bi educirati djecu i mlade o važnosti okoliša. Takvi programi mogu stvoriti bolje i informiranije buduće generacije i dati nadu za bolje sutra.

Osim toga, jako važan je i monitoring tj. praćenje stanja. Taj sastavni dio sustava zaštite prirode obuhvaća praćenje razine konvencionalnih zagađivača i nekih toksičnih elemenata i spojeva u vodi, sedimentu i morskim organizmima. Praćenja su pomogla okarakterizirati stanje kvalitete vode u Kaštelanskom zaljevu, odrediti početne smjernice, pružiti osnovne informacije za (matematički) model koji pomaže identificirati promjene kvalitete vode. Praćenje stanja također uključuje mikrobiološku procjenu kvalitete voda fitoplanktonskih zajednica kao i one makrozoobentosa i ribnjaka [13].

9. Zaključak

Iznimno povoljne osobine utjecale su na intenzivnu naseljenost Kaštelanskog zaljeva tijekom raznih povijesnih razdoblja, ali je nemilosrdna devastacija krajolika tijekom 20. stoljeća negativno utjecala na očuvanje njegove prirodne i kulturno-povijesne baštine.

U more ispred PVC tvornice Jugovinil, desetljećima su se ispuštale otpadne vode s elementarnom živom koja je korištena kao katoda u elektrolizi za proizvodnju natrijeve lužine i klora.

U visoko anoksičnim sedimentima, kao što su oni pronađeni u Kaštelanskom zaljevu, ne nastaju uvijeti koji bi promicali metilaciju žive *in situ*. Ta činjenica nagoviješćuje optimističan scenarij za Kaštelanski zaljev jer se bolest Minamata ne može razviti na lokalnoj razini.

Osim žive, urana i njegovih raspadnih serija radionuklida, u zaljevu su pronađene veće koncentracije olova, cinka i bakra, a glavni izvor tih teških metala su uglavnom komunalne otpadne vode. Kontaminacija morskih sedimenata kadmijem ograničena je samo na istočni dio zaljeva. U tom se dijelu u Kaštelanski zaljev ispušta glavnina otpadnih voda iz kućanstva i industrije. Zbog svih tih kontaminanata, godinama je Kaštelanski zaljev bio asocijacija za *onečišćenost*.

Tragovi žive mogu se još uvijek pronaći u tom području, pogotovo u morskom sedimentu koji je svojevrsni spremnik svakog zagađivala koje se u njemu akumulira do ponovnog otpuštanja u vodeni stupac nakon čega slijedi i ulazak u morske organizme.

Unatoč činjenici da je ozbiljno zagađenje ovog prostora otkriveno još prije nekoliko desetljeća, nedostaju podaci o sudbini žive u ovom području, a posebno o prijenosu toksičnih organskih oblika žive (metil-živa) u morskom hranidbenom lancu. Podaci o visokoj koncentraciji žive u sedimentima čak 15 godina nakon zatvaranja klor-alkalnog postrojenja, zajedno s novootkrivenim zagađenjem prirodnim radionuklidima u blizini tvornice, ukazuju na to da se ovi parametri trebaju kontinuirano pratiti, kao i na potrebu istraživanja distribucije žive i radionuklida u aboitičkom (voda, sediment) i biotičkom (morski organizmi) sustavu u cijelom području zaljeva.

10. Popis literature

[1] http://bib.irb.hr/datoteka/563990.Problem_unosa_ive_u_organizam_prehranom_namirnicama_iz_mora.pdf (22.07.2016.)

[2] Mikac N., Foucher D., Kwokal Ž., Barišić D., Mercury and Radionuclides in Sediments of the Kaštela Bay (Croatia) – Evaluation of the Sediment Pollution History, *Croat. Chem. Acta* **79** (1) 85-93 (2006)

[3] http://www.thefreedictionary.com/amalgam (22.07.2016.)

[4] Pavlović, G.; Siketić, S., Sigurnost, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, **53**, 17-28

[5] http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/hg/spojevi.html (13.06.2016)

[6] Syversen, T., Kaur, P., Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, **26**, 215-226

[7] http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/271043.html (01.08.2016.)

[8] Counter, S.A., Buchanan, L.H., Toxicology and Applied Pharmacology, **198**, 209-230

[9] https://ldap.zvu.hr/~oliverap/MetodeIstrazivanjaFT/9_T-test.pdf (08.08.2016.)

[10] Mikac N, Picer M., Mercury distribution in a polluted marine area. Concentrations of methyl mercury in sediments and some marine organisms, *Sci. Total Environ.*, **43** (1-2): 27-39 (1985)

[11] Kwokal Ž., Frančišković – Bilinski S., Bilinski H., Branica M., A comparison of anthropogenic mercury pollution in Kaštela Bay (Croatia) with pristine estuaries in Öre (Sweden) and Krka (Croatia), *Mar. Pollut. Bull.* **44** (10): 1152-7 (2002)

[12] Bogner D., Odžak N., Juračić M., Barić A., Tibljaš D., Heavy metals in sediments of the Kaštela Bay, Transactions on Ecology and the Environment vol 14, 1997 WIT Press, http://www.witpress.com, ISSN 1743-3541

[13] Vukadin I., Stojanoski L., Present water quality of Kaštela Bay (Adriatic Sea) and some proposals for its protection and improvement, Rapport du 37e Congres de la CIESM / Briand, Frederic (ur.). Monaco : CIESM, 2004. 253