

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Aubreht, A. 2013. Dejavniki, ki vplivajo na prisotnost metil-živega srebra v vodnem stolpcu Sredozemskega morja. Diplomaska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Žagar, D., somentor Četina, M.): 56 str.

University
of Ljubljana

Faculty of
*Civil and Geodetic
Engineering*



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Aubreht, A. 2013. Dejavniki, ki vplivajo na prisotnost metil-živega srebra v vodnem stolpcu Sredozemskega morja. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Žagar, D., co-supervisor Četina, M.): 56 pp.

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*

Jamova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si



UNIVERZITETNI ŠTUDIJ
VODARSTVA IN
KOMUNALNEGA
INŽENIRSTVA

Kandidatka:

ALEKSANDRA AUBREHT

**DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA PRISOTNOST METIL-
ŽIVEGA SREBRA V VODNEM STOLPCU
SREDOZEMSKEGA MORJA**

Diplomska naloga št.: 197/VKI

**PARAMETERS AFFECTING THE PRESENCE OF
METHYL-MERCURY IN THE WATER COLUMN OF
THE MEDITERRANEAN SEA**

Graduation thesis No.: 197/VKI

Mentor:

doc. dr. Dušan Žagar

Predsednik komisije:

doc. dr. Dušan Žagar

Somentor:

prof. dr. Matjaž Četina

Član komisije:

izr. prof. dr. Jože Panjan

prof. dr. Franc Steinman

Ljubljana, 25. 03. 2012

...ta neskončno majhni svet peščenih zrnec je obenem svet nepredstavljivo neznatnih bitij, ki plavajo po tekoči opni, katera obdaja posamezno peščeno zrnce, kot plavajo ribe po oceanu, ki pokriva zemeljsko oblo. Med to favno in floro kapilarne vode so enocelične živali in rastline, vodne pršice, morskim rakom podobni rakci, žuželke in ličinke neskončno majhnih črvov – ki vsi živijo, umirajo, plavajo, se hranijo, dihajo, se razmnožujejo v svetu, ki je tako majhen, da naši človeški čuti ne morejo dojeti njegovih sorazmerij, v svetu, v katerem se mikroskopsko majhna kapljica vode, ki loči eno peščeno zrnce od drugega, zdi kot širno, temno morje.

Oceanografinja Rachel Carson

*Na robu morja
20. stoletje*

ERRATA

IZJAVE

Podpisana Aleksandra Aubreht izjavljam, da sem avtorica diplomskega dela z naslovom »Dejavniki, ki vplivajo na prisotnost metil-živega srebra v vodnem stolpcu Sredozemskega morja«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v repozitoriju UL FGG.

.....
Aleksandra Aubreht

Ljubljana, 12. Marec 2013

BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	504:546.49(262)(043.2)
Avtor:	Aleksandra Aubreht
Mentor:	doc. dr. Dušan Žagar
Somentor:	prof. dr. Matjaž Četina
Naslov:	Dejavniki, ki vplivajo na prisotnost metil-živega srebra v vodnem stolpcu Sredozemskega morja
Tip dokumenta:	diplomska naloga – univerzitetni študij
Obseg in oprema:	56 str., 4 pregl., 40 sl., 2 en.
Ključne besede:	metil-živo srebro, Sredozemsko morje, vodni stolpec, okoljski dejavniki

Izvleček

V diplomski nalogi so obravnavani dejavniki, ki vplivajo na prisotnost metil-živega srebra (MeHg) v vodnem stolpcu Sredozemskega morja. Ker se v pasu od Španije do Turčije nahaja večina svetovnih zalog živega srebra, je območje onesnaženo iz različnih virov. Živo srebro se po zraku in rekah prenaša v morsko okolje.

Številni dejavniki, ki vplivajo na koncentracije metil-živega srebra in proces metilacije (mikroorganizmi, temperatura, pH, organska snov, redoks pogoji, sulfidi, slanost) v vodnem stolpcu so še nerazjasnjeni. V nalogi so dejavniki podrobno predstavljeni in opisani na podlagi razpoložljivih virov. Na podatkih, pridobljenih v okviru projektov MERCYMS in MED-OCEANOR so bile opravljene različne analize.

Glavni cilj naloge je bil poiskati možne povezave med okoljskimi parametri ter koncentracijami in koeficienti pretvorb živega srebra v morskem okolju. Parametrizacija in morebitni novi reakcijski koeficienti bi predstavljali uporabno orodje pri modeliranju metilacije in demetilacije v vodnem stolpcu.

Pri vseh izvedenih analizah so bili koeficienti korelacije izrazito nizki (< 0.5), zato iz trendnih črt ni bilo mogoče določiti uporabnih povezav med merjenimi okoljskimi parametri in koncentracijami metil-živega srebra v vodnem stolpcu. Povprečne sezonske koncentracije po različnih slojih in območjih Sredozemskega morja pa potrjujejo zvišane koncentracije MeHg v Jadranskem morju in povišane koncentracije MeHg ob dnu v jesenskem času, kar je v skladu s predhodnimi raziskavami, opisanimi v literaturi.

BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC: 504:546.49(262)(043.2)
Author: Aleksandra Aubreht
Supervisor: Assist. Prof. Dušan Žagar, Ph.D.
Cosupervisor: Prof. Matjaž Četina, Ph.D.
Title: Parameters affecting the presence of methyl-mercury in the water column of the Mediterranean Sea
Document type: Graduation Thesis – University studies
Notes: 56 p., 4 tab., 40 fig., 2 eq.
Keywords: methyl-mercury, Mediterranean Sea, water column, environmental parameters

Abstract

The thesis presents parameters affecting the presence of methyl-mercury (MeHg) in the water column of the Mediterranean Sea. The area is polluted with mercury due to a wide variety of sources stemming from the cinnabar belt underlying the Mediterranean from Spain to Turkey, where the most of the world mercury stock can be found. Mercury is transported through the air and rivers into marine environment.

Numerous parameters that affect the concentrations of methyl-mercury and the methylation in the water column (microbial activity, temperature, pH, organic matter, redox conditions, sulfide, and salinity) are still not clarified. These parameters are described in detail on the basis of available literature.

Several analyses were performed on data obtained in the framework of the MERCYMS and MED-OCEANOR projects in order to investigate possible connections between environmental parameters, concentrations, and transformation coefficients of mercury in marine environment. Such a parameterisation and possible new reaction coefficients would represent a valuable tool in modelling of mercury methylation and demethylation in the water column.

Correlation coefficients were extremely low in all performed analyses (< 0.5); therefore, it was not possible to establish any connections between the measured environmental parameters and the concentrations of methyl-mercury from the obtained trendlines. Seasonally averaged concentrations within different layers and parts of the Mediterranean Sea showed elevated concentrations of MeHg in the Adriatic Sea, and higher MeHg concentrations at the sea-bottom in the autumn, which is consistent with previously published research studies.

Zahvala

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Dušanu Žagarju in somentorju prof. dr. Matjažu Četini za pomoč in vodstvo pri izdelavi diplomske naloge.

Posebna zahvala pa je namenjena moji družini, bratu in mami, za podporo in pomoč v času študija in pri pisanju diplomske naloge.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	OPIS PROBLEMA	1
1.2	DOSEDANJE DELO	11
1.3	CILJI DIPLOMSKE NALOGE	14
2	DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA PROCES METILACIJE	15
2.1	MIKROORGANIZMI	15
2.2	TEMPERATURA	17
2.3	PH VREDNOST	17
2.4	ORGANSKA SNOV	18
2.5	REDOKS POGOJI	20
2.6	SULFIDI	21
2.7	SLANOST	23
3	MODELIRANJE V VODNEM OKOLJU IN MODELI PRETVORB	24
3.1	MODELIRANJE V OCEANOGRAFIJI	24
3.2	MODELI PRETVORB	24
3.2.1	<i>Model MERC4</i>	24
3.2.2	<i>Model E-MCM</i>	25
3.2.3	<i>Model PCFLOW3D</i>	26
4	METODA	30
5	REZULTATI IN DISKUSIJA	35
5.1	KONCENTRACIJE MEHG PRI MERJENIH VREDNOSTIH OKOLJSKEGA PARAMETRA	35
5.1.1	<i>Koncentracije MeHg pri merjenih vrednostih okoljskega parametra po letnih časih</i>	36
5.2	KONCENTRACIJE MEHG PRI MERJENIH OKOLJSKIH PARAMETRIH PO OBMOČJIH IN V LETNIH ČASIH	38
5.2.1	<i>Jadransko morje</i>	38
5.2.2	<i>Tirensko morje</i>	40
5.2.3	<i>Vzhodno Sredozemlje</i>	42
5.2.4	<i>Zahodno Sredozemlje</i>	44
5.3	KONCENTRACIJE MEHG PRI MERJENIH OKOLJSKIH PARAMETRIH PO SLOJIH	46
5.3.1	<i>Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na površju in v letnih časih</i>	48
5.3.2	<i>Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na dnu in v letnih časih</i>	50
5.4	KONCENTRACIJE MEHG PO GLOBINAH IN PO LETNIH ČASIH	52
6	ZAKLJUČKI IN NAPOTKI ZA NADALJNJE DELO	56
VIRI	57	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Razpon vrednosti za posamezne koeficiente v Tržaškem zalivu.....	34
Preglednica 2: Razponi uporabljenih koeficientov pretvorb za metilacijo in demetilacijo v Sredozemskem morju	34
Preglednica 3: Povprečne vrednosti MeHg za letne čase po območjih	54
Preglednica 4: Povprečne vrednosti MeHg za letne čase po conah v vodnem stolpcu	54

KAZALO SLIK

Slika 1: Sredozemsko morje (povzeto po: Google Maps).....	4
Slika 2: Pregledna karta Tržaškega zaliva ter povodij Idrijce in Soče (Širca, 1996, str. 4)	5
Slika 3: Merjene koncentracije živega srebra v sedimentu na dnu Tržaškega zaliva v $\mu\text{g/g}$ suhe teže (Covelli in sod., 2001).....	6
Slika 4: Letna bilanca živega srebra za Tržaški zaliv (Martinčič, 2011; povzeto po Ramšak, 2006).....	7
Slika 5: Shema biogeokemijskega kroženja Hg v okolju (povzeto po: Koron 2008)	8
Slika 6: Poenostavljen prikaz kroženja živega srebra v vodnem okolju (Kotnik, 2000, str.27).....	8
Slika 7: Kemijske reakcije med najpomembnejšimi zvrstmi živega srebra (povzeto po: Monperrus in sod., 2007; Whalin in sod., 2007):	11
Slika 8: Biogeokemični modul modela PCFLOW3D (povzeto po: Žagar in sod., 2005a, str. 2393) ...	28
Slika 9: Točke meritev v Sredozemskem morju (povzeto po: Žagar in sod., 2007)	32
Slika 10: Območje meritev v zalivu Thau (povzeto po: Monperrus, 2007).....	32
Slika 11: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Sredozemlju	35
Slika 12: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih spomladi.....	36
Slika 13: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih poleti	37
Slika 14: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih jeseni	37
Slika 15: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih pozimi	38
Slika 16: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Jadranskem morju	38
Slika 17: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Jadranskem morju poleti.....	39
Slika 18: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Jadranskem morju jeseni.....	39
Slika 19: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Tirenskem morju.....	40
Slika 20: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Tirenskem morju spomladi	41
Slika 21: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Tirenskem morju poleti.....	41
Slika 22: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Vzhodnem Sredozemlju.....	42
Slika 23: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Vzhodnem Sredozemlju spomladi	43
Slika 24: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Vzhodnem Sredozemlju poleti...	43
Slika 25: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Zahodnem Sredozemlju	44
Slika 26: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Zahodnem Sredozemlju spomladi	45
Slika 27: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Zahodnem Sredozemlju poleti ...	45
Slika 28: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v fotični coni	46
Slika 29: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v termoklini.....	47
Slika 30: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v globokem morju.....	47
Slika 31: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na površju	48
Slika 32: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na površju poleti	49
Slika 33: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na površju jeseni	49
Slika 34: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na dnu	50
Slika 35: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na dnu spomladi	51
Slika 36: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na dnu poleti	51
Slika 37: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na dnu jeseni	52
Slika 38: Koncentracije MeHg po celotnem vodnem stolpcu v celem letu in po letnih časih	52
Slika 39: Koncentracije MeHg na površju v celem letu in po letnih časih	53
Slika 40: Koncentracije MeHg na dnu v celem letu in po letnih časih	53

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

<i>DGM</i>	raztopljeno plinasto živo srebro
<i>DMHg</i>	dimetil živo srebro
<i>E-MCM</i>	Everglades Mercury Cycling Model
<i>Hg</i>	kemijski simbol za živo srebro
<i>Hg⁰</i>	elementarno živo srebro
<i>Hg²⁺ (HgII)</i>	divalentna oblika-nemetilirano živo srebro
<i>Hg^p</i>	partikularno živo srebro
<i>HgS</i>	cinabarit
<i>MeHg</i>	metilirano živo srebro
<i>MMHg</i>	monometil živo srebro
<i>MMHgD</i>	monometil živo srebro - raztopljeni del
<i>WHO</i>	svetovna zdravstvena organizacija (<i>World Health Organisation</i>)

SLOVAR MANJ ZNANIH BESED IN TUJK

advekcija	prenos snovi v tekočini v smeri toka
agregatno stanje	fizikalno stanje snovi, ki je odvisno od notranje urejenosti molekul, atomov ali ionov
atomska masa	primerjalna veličina, ki jo najdemo v periodnem sistemu
celokupno živo srebro	celotna količina živega srebra v vodi, THg (total mercury)
demetilacija	proces pretvorbe monometil živega srebra (MMHg) v nemetilirano živo srebro (Hg^{2+}) ali v elementarno živo srebro Hg^0
difuzija	širjenje, medsebojno premikanje plinov ali tekočin; tisti del transporta, ki ga povzročajo molekularne sile ter turbulenca; vzrok molekularne difuzije je razlika v koncentracijah snovi med dvema točkama in gibljivosti vodnih molekul
disperzija	razpršitev
lebdeče plavine	lebdeči delci v vodi
metilacija	proces pretvorbe nemetiliranega živega srebra (Hg^{2+}) v monometil živo srebro (MMHg)
metilirano živo srebro	monometil (CH_3Hg^+) ali dimetil živo srebro ($\text{CH}_3)_2\text{Hg}$
nutrient	hranilna snov
oksidacija	proces pretvorbe elementarnega živega srebra (Hg^0) v nemetilirano živo srebro (Hg^{2+})
partikularna oblika Hg	na delce plavin vezano živo srebro

pH vrednost	stopnja kislosti ali bazičnosti neke raztopine; negativni desetiški logaritem koncentracije vodikovih ionov
polutant	onesnažilo
prevodnost	obratna vrednost specifičnega upora
raztopljeno živo srebro	v vodi raztopljeno živo srebro
redukcija	proces pretvorbe nemetiliranega živega srebra (Hg^{2+}) v elementarno živo srebro (Hg^0)
resuspendiranje	prehajanje že usedlih delcev z dna nazaj v vodni stolpec zaradi povečanih strižnih napetosti ob dnu, ki so lahko posledica tokov in/ali valovanja
saturacija	zasičenost
sediment	usedline odložene na dnu
sedimentacija	usedanje
stratificirano stanje	razslojenost po vertikali zaradi različne gostote posameznih slojev
toksičnost	strupenost
topnost	koncentracija nasičene raztopine, ki je odvisna od temperature

1 UVOD

Problem številka ena tako v svetu kot pri nas je onesnaženost okolja v katerem živimo in naravnih virov, ki jih nujno potrebujemo. Onesnaženi so namreč zemlja, vodna telesa, zrak. Začeli smo plačevati ceno za več kot stoletno intenzivno izkoriščanje naravnih virov in indiferentnost človeštva za dolgoročna okoljska vprašanja.

Na splošno je okoljska problematika povezana z vrsto različnih dejavnikov, zato je reševanje le teh zelo zahtevno in kompleksno. Problematika zaradi svojega obsega zahteva interdisciplinaren pristop reševanja, ki upošteva tudi socialno-ekonomske vidike in posledice dogajanja vrednoti po različnih scenarijih. Kot osnova za vrednotenje nam služi znanstvena podlaga, ki je pogosto rezultat hkratne uporabe rezultatov meritev in matematičnih modelov. Ta način numeričnega modeliranja se vse pogosteje uporablja v različnih naravoslovnih in tehničnih disciplinah.

1.1 Opis problema

Pomembnejši ekološki problem predstavlja onesnaženost okolja s toksičnimi kovinami saj so le te nerazgradljive in se akumulirajo v okolju (Schroeder in Munthe, 1998). V okolju zaradi množične uporabe in visoke toksičnosti največji problem predstavljata svinec in živo srebro, ki prihajata v okolje iz naravnih in antropogenih virov (U.S. EPA, 1997; Mason in Fitzgerald, 1996; Pacyna in Pacyna, 2002; Rajar in sod., 2007; Žagar in sod., 2007). Kljub zakonskim omejitvam (UNEP, 2002) je količina živega srebra, ki se sprosti v okolje iz antropogenih virov še vedno nekaj tisoč ton letno (Pacyna in Pacyna, 2002; Pacyna in sod., 2006; Lindberg in sod., 2007; Swain in sod., 2007). Živo srebro se namreč še vedno uporablja v nekaterih vrstah industrijske proizvodnje in pri posameznih tehnoloških postopkih. Poleg tega se živosrebrove spojine sproščajo ob sežiganju fosilnih goriv in odpadkov prav tako pa se živo srebro še vedno precej uporablja tudi za amalgamiranje pri izpiranju zlata. Koncentracije živega srebra se tako v okolju vsakodnevno zvišujejo. Onesnaženje z živim srebrom se v obliki različnih topnih in hlapnih spojin širi po zraku in vodi, zato ima živo srebro značaj globalnega polutanta.

Splošno o živem srebru. Živo srebro je težka tekočina srebrno – bele barve. Kemijski simbol je Hg. Njegova posebnost je, da se pri normalni t.j. sobni temperaturi nahaja v tekočem agregatnem stanju. Ima atomsko število 80 in atomsko maso 200,59. Gostota živega srebra pri 293 K je 13,456 g/cm³, parcialni tlak je 0,16 Pa. Živo srebro ima tališče pri -39,8° C, vrelišče pri 357° C. Je slab prevodnik toplote v primerjavi z ostalimi kovinami a dokaj dober prevodnik električnega toka. Lahko tvori zlitine z veliko kovinami. Le-te so najpogostejše z zlatom, srebrom in kositrom. Zlitine se imenujejo

amalgami. Živo srebro je hlapljiv element - pri 25° C kubični meter zasičenega zraka vsebuje 20 mg. Topnost v vodi je majhna vendar zaradi strupenosti ni zanemarljiva (pri 25° C znaša 25 µg/l).

Zvrsti živega srebra. Živo srebro se v naravi nahaja v mnogih oblikah, ki so si različne po obstojnosti in toksičnosti (UNEP, 2002; Pirrone in sod., 2002; Drasch in sod., 2004). Z drugimi elementi se veže v organske in anorganske spojine, obstojne v vodnih, zračnih in kopenskih ekosistemih (Mason in sod., 1994; Fitzgerald in Mason, 1996).

Najpogosteje se živo srebro nahaja v obliki cinabarita, ki je najpomembnejša živosrebrova ruda. Živosrebrov sulfid (HgS) je trdna oblika, ki se obarja iz raztopine v kateri se poleg nemetilirane oblike živega srebra nahaja tudi dovolj prostega žvepla. Poleg cinabarita se živo srebro pojavlja tudi v drugih mineralih, v obliki kapljic samorodnega živega srebra pa izredno redko. Živo srebro pa se ne nahaja v naravi samo v klasični kovinski obliki ampak tudi v obliki ionov ter organskih in anorganskih spojin. Nastopa v treh oksidacijskih stanjih:

- Hg^0 ...elementarno živo srebro. Je nevtrarno in dobro topno v nepolarnih topilih. V atmosferi je zaradi hlapljivosti najpogostejša oblika živega srebra v naravi.
- Hg_2^{2+} (ali Hg (I))...enovalentna oblika, ki je v naravi redko prisotna.
- Hg^{2+} (ali Hg (II))...nemetilirano živo srebro. To so nemetilirane spojine z dvovalentnim živim srebrom. Značilnost dvovalentne oblike je velika afiniteta do tvorbe močnih vezi z žveplom. Pretežno se kot mineral cinabarit nahaja v litosferi. Je topen v vodi. Lahko ga najdemo v organski in anorganski obliki. Do pretvorb Hg(II) v organsko obliko prihaja v sedimentih celinskih in morskih voda - v tleh ali v vodi. Do pretvorbe pride tako v aerobnih kot anaerobnih pogojih.

Organske oblike so tiste oblike v katerih je živo srebro ne glede na oksidacijsko število kovalentno vezano z najmanj enim ogljikovim atomom. Pomembnejši organski obliki sta:

- CH_3Hg^+ (ali MMHg^+)...monometil živo srebro. Sem spadajo vse spojine, kjer je CH_3Hg^+ raztopljen ali vezen na trdne delce. Spojine so hlapne, toksične in imajo visoko sposobnost bioakumulacije in biomagnifikacije. Metil živo srebro se dobro topi v vodi. Ta oblika je prevladujoča v vodnih prehranjevalnih verigah. V morski vodi se nahaja predvsem v obliki MeHgCl .
- $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (ali DMHg)...dimetil živo srebro. To obliko najdemo predvsem v morju. Je hlapljiva in v zraku nestabilna oblika živega srebra. Razpade pod vplivom UV žarkov. Nastane kot produkt biološke metilacije pri visokih pH vrednostih ali pa iz monometil živega srebra v anaerobnih pogojih.

V vodnem okolju potekajo pretvorbe med zvrstmi živega srebra v vodnem stolpcu in v sedimentih. Najpomembnejša je pretvorba v metilirano obliko. To je prvi korak k bioakumulaciji živega srebra v vodnih ekosistemih.

Z bioakumulacijo in biomagnifikacijo po prehranjevalni verigi se metilirano živo srebro akumulira v vodnih organizmih. Zato smo ljudje za monometil živo srebro najbolj dovzetni pri prehranjevanju z morskimi ribami. Najvišje koncentracije živega srebra v tkivu najdemo v ribah, ki so višje v prehranjevalni verigi. Monometil živo srebro z zastrupitvijo najbolj prizadene centralni živčni sistem. Zaradi zastrupitve postanejo prizadete osnovne človeške funkcije - vid, sluh in gibanje. Sledita lahko tudi paraliza in smrt. Še pomembnejši pa je vpliv, ki ga ima živo srebro zaradi počasne razgradnje monometil živega srebra v organizmih, na genetski material. Pride lahko do sekundarnih posledic delovanja, npr. motenj v razvoju zarodka in napak pri sintezi DNK (Schroeder in Munthe, 1998).

Svetovna javnost se je nevarnosti zastrupitve z živim srebrom zavedla šele v petdesetih letih prejšnjega stoletja. V mestu Minamata na Japonskem so v zaliv stekale odpadne vode iz tovarne acetaldehida, ki so vsebovale komponente monometil živosrebrovega klorida. Prišlo je do množične zastrupitve in smrti.

Standard svetovne zdravstvene organizacije (WHO) dovoljuje vnos 0,47 g/kg MMHg na dan. Povprečna koncentracija živega srebra v sladkovodnih in morskih ribah je 0,2 mg/kg. V praksi to pomeni, da bi lahko oseba, ki je težka 60 kg, na dan pojedla le 30 g rib (Mahafey in sod., 1997). Vendar je potrebno poudariti, da so resnično ogroženi le ljudje, ki jim ribe predstavljajo glavni vir prehrane.

Povišane koncentracije živega srebra, ki so posledica visoke stopnje metilacije, najdemo tudi v ribah v Sredozemskem morju (Bernhard in Renzoni, 1977; Bacci, 1989). Koncentracije v ribah istih vrst so primerjalno precej višje od tistih v Atlantskem oceanu (Cossa in Coquery, 2005). Presegajo tudi najvišjo dovoljeno koncentracijo živega srebra v ribah za prehrano ljudi (WHO, 1990).

Problematika živega srebra v Sredozemlju in Tržaškem zalivu. Sredozemlje, vključno z Jadranskim morjem in Tržaškim zalivom, je eno izmed najbolj obremenjenih območij z živim srebrom na svetu. V pasu od Almadena v Španiji preko Monte Amiata v Italiji do Idrije pri nas in naprej do Izmirja in Konye v Turčiji ter Ismailie v Tuniziji se nahaja večina svetovnih zalog živega srebra. Območje pa ni samo pod vplivom živega srebra, sproščenega v bližini, ampak je tudi pod vplivom z živim srebrom bogatih zračnih mas, ki prihajajo iz severne in severovzhodne Evrope, zato je potrebno pri proučevanju živega srebra upoštevati tako bližnje kot daljne vire živega srebra. To je še posebej

pomembno pri elementarnem in partikularnem živem srebru, ki lahko po zraku potuje daleč od vira, preden pride do depozicije (Pirrone in sod., 2003).

Sredozemsko morje je zaprto vodno telo, ki je na zahodu preko Gibraltarskih vrat povezano z Atlantskim oceanom. Na vzhodu ga s Črnim morjem povezujejo ožina Dardanele, Marmarsko morje in Bosporski prekop. Sredozemsko morje (slika 1) je sestavljeno iz več manjših morij in se deli na vzhodni in zahodni del, ki ju povezuje Sicilijski preliv. Hidrologijo Sredozemskega morja sooblikujejo štirje glavni tipi vode: MAW (Modified Atlantic Water), LIW (Levantine Intermediate Water), WMDW (West Mediterranean Deep Water) in EMDW (East Mediterranean Deep Water) (Zavatarelli in Mellor, 1995).



Slika 1: Sredozemsko morje (povzeto po: Google Maps)

Morje sestavljajo (od zahoda proti vzhodu):

1. Alboransko, 2. Balearsko, 3. Ligursko, 4. Tirensko, 5. Jadransko, 6. Jonsko, 7. Egejsko, 8. Trakijsko, 9. Marmarsko, 10. Mirtojsko, 11. Kretsko, 12. Libijsko, 13. Kilikijsko, 14. Levantsko morje

V Sloveniji glavni vir onesnaženja z živim srebrrom predstavlja rudnik živega srebra v Idriji, ki je deloval več kot 500 let. Ocenjuje se, da je bilo v obdobju delovanja rudnika izkopanih 12.500.000 ton rude. V okolje naj bi se izgubilo 37.000 ton živega srebra (Dizdarević, 2002).

Zaradi neučinkovitega postopka taljenja rude in odlaganja odpadkov iz topilnice v času delovanja rudnika je onesnaženo ožje in širše območje Idrije. Še danes se zaradi erozijskih procesov v Idrijco in z njo povezane ekosisteme (reka Soča in Tržaški zaliv, ki je v vseh teh letih postal odlagališče) transportirajo nezmanjšane količine živega srebra. V poplavnih ravninah reke Idrije naj bi se nahajalo okoli 2000 ton živega srebra (Žibret in Gosar, 2006).

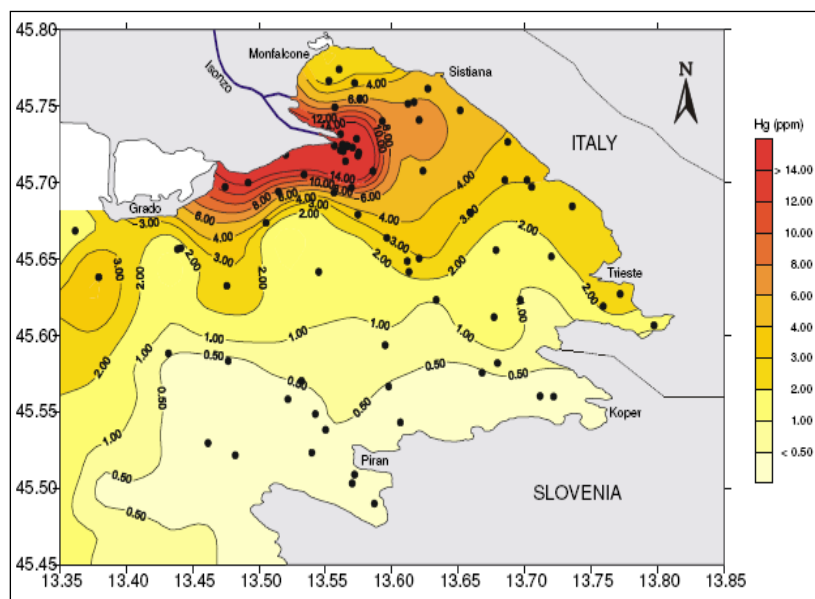
Tržaški zaliv (Slika 2) je del Jadranskega morja. Leži na severovzhodu med Istro in Padsko nižino. Je del Beneškega zaliva, ki si ga delijo Slovenija, Italija in Hrvaška. Z morske strani zaliv omejuje črta, ki povezuje rt Savudrijo in Gradež v Italiji. Zaliv je velik približno 600 km², velikost slovenskega dela pa je približno 180 km². Značilnost Tržaškega zaliva je njegova plitvost. Povprečna globina je 18 m, največja globina pa 37,25 m ob piranski Puntji. Plitvost zaliva povzroča kontinentalne poteze (hitro segrevanje in ohlajanje vodne mase ter ekološko občutljivost). V zalivu ni čeri, nekaj nizkih otočkov, ki zapirajo Gradeško laguno se nahaja na italijanski strani. Obala je močno razčlenjena. Na severnem ustju Tržaškega zaliva je plitva Gradeška laguna, ki se nadaljuje v Maransko laguno. Vodotoki, ki se izlivajo v zaliv so Soča, Dragonja, Rižana in Timav. Največji dotok v zaliv in posledično najpomembnejšo vlogo pri dogajanju v Tržaškem zalivu ima reka Soča, ki ima tri večje pritoke – Idrija, Vipava in Ter. Tok v Tržaškem zalivu ima ciklonalno (protiurno) smer. Bibavica je med največjimi v Jadranskem morju. Na cirkulacijo vodnih mas v Tržaškem zalivu najbolj vplivajo trije dejavniki: veter (najpogostejša vetrova sta burja (severovzhodnik) in široko (jugovzhodnik) (Širca, 1996)), plimovanje (mešani tip) in izliv reke Soče.



Slika 2: Pregledna karta Tržaškega zaliva ter povodij Idrije in Soče (Širca, 1996, str. 4)

V Tržaškem zalivu opravljene meritve kažejo v vodi in v morskih organizmih močno povečane koncentracije živosrebrih spojin. Po opravljenih raziskavah so ugotovili, da je osnovni vir onesnaženosti z živim srebrom v Tržaškem zalivu rudnik živega srebra v Idriji. Natančneje, stalni in izdatni vir živega srebra, ki onesnažuje povodje Idrijce, spodnji tok reke Soče in Tržaški zaliv predstavljata deponija žgalnih ostankov in naravno onesnažena zemljina v okolici rudnika. Idrijca in Soča namreč izpirata velike količine živega srebra (vezano na delce plavin ali v raztopljeni obliki) in ga odnaša v Tržaški zaliv. Kljub temu, da je rudnik zaprt že več kot 10 let (dokončno so ga zaprli leta 1995), so raziskave pokazale, da se vrednosti koncentracij živega srebra v vodi, rečnih plavinah in v sedimentu na dnu Tržaškega zaliva niso bistveno spremenile (Horvat in sod., 1999).

Raziskave tudi kažejo, da je Soča primarna transportna pot živega srebra. To dokazujejo visoke koncentracije živega srebra v sedimentih Soče in Idrijce ter upadanje koncentracij živega srebra v morju z oddaljevanjem od ustja, ki je prikazano na sliki 3. Ugotovljeno je tudi bilo, da večji del metil živega srebra nastane v samem zalivu (Širca, 1996; Žagar, 1999; Horvat in sod., 1999).

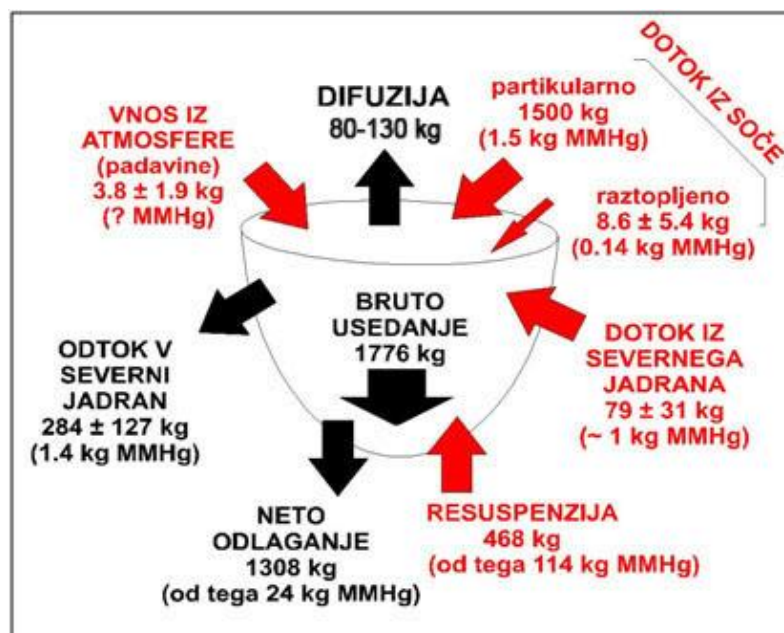


Slika 3: Merjene koncentracije živega srebra v sedimentu na dnu Tržaškega zaliva v $\mu\text{g/g}$ suhe teže

(Covelli in sod., 2001)

Na osnovi meritev je bila narejena masna bilanca metiliranega živega srebra. Reka Soča letno prinese 1,5 kg metiliranega živega srebra vezanega na delce ter 0,14 kg v raztopljeni obliki. Po predvidevanjih naj bi se s sedimentacijo izgubilo 24 kg na leto. Iz tega sledi, da mora metilirano živo srebro nastajati v Tržaškem zalivu. Z resuspenzijo gre v vodni stolpec 114 kg metiliranega živega srebra na leto, tako za odtok v Severni Jadran ostane 1,4 kg na leto (Širca, 1996, 1997; Covelli, 1999). Na osnovi Wanninkhofovega modela izmenjave plinov je "ročni račun" izmenjave živega srebra med

vodo in zrakom v Tržaškem zalivu pokazal, da količina izmenjave znaša približno 130 kg/leto (slika 4) in predstavlja prvo tovrstno izračunano vrednost (Ramšak, 2006).



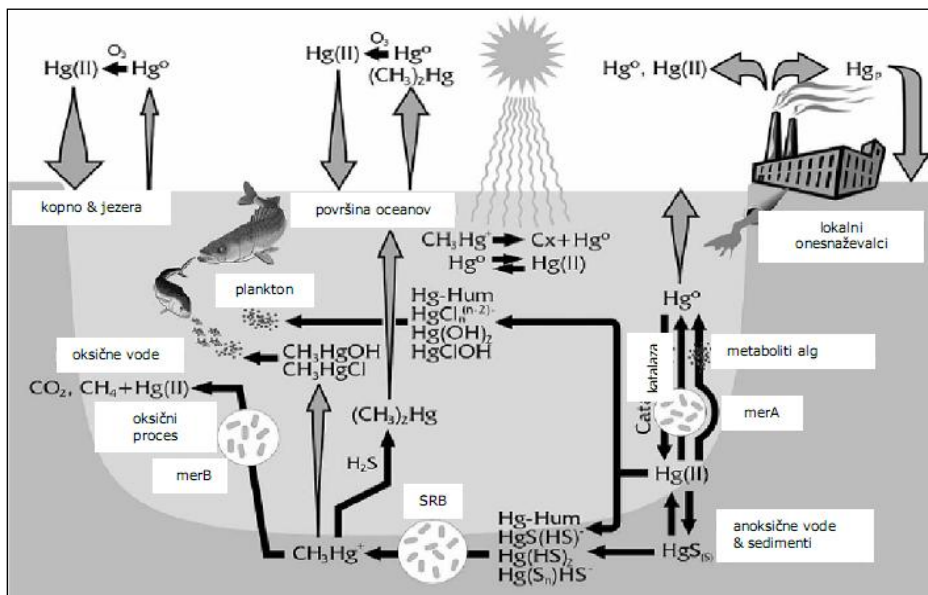
Slika 4: Letna bilanca živega srebra za Tržaški zaliv (Martinčič, 2011; povzeto po Ramšak, 2006)

Kroženje živega srebra v okolju. Živo srebro prehaja v okolje po naravni poti in z antropogenim vnosom. Naravni vnos poteka z razplinjenjem zemeljske skorje, vulkanskimi emisijami, izparevanjem iz površinskih voda. Tudi nahajališča elementarnega živega srebra in cinabaritne rude, geotermalni vrelci, prst, ki je zaradi geoloških danosti bogata ali kontaminirana z živim srebrom ter gorenje biomase (Gustin in sod., 2008) predstavljajo del naravnega vnosa.

Naravni viri naj bi tako prispevali polovico vseh atmosferskih emisij živega srebra. Človekova dejavnost, ki je zacvetela po industrijski revoluciji, pa predstavlja drugo polovico vnosa živega srebra v okolje.

Rudarjenje in predelovanje živo srebrove rude, uporaba živega srebra pri pridobivanju zlata in ostalih kovin (topilnice in zažigalnice rude), izgorevanje fosilnih goriv (termoelektrarne, ki delujejo na premog ali plin) in industrijska poraba (pridobivanje Cl_2 in NaOH , železarska in jeklarska industrija) so glavni nosilci antropološkega vnosa živega srebra v okolje (Hylander in Meili, 2003).

Naravno in antropogeno kroženje živega srebra sta odvisna od izmenjave z atmosfero. V atmosferi pride do fizikalnih in kemičnih sprememb, nato pa se živo srebro z mokrim ali suhim odlaganjem izloči iz zraka. Kroženje živega srebra v okolju je prikazano na sliki 5.

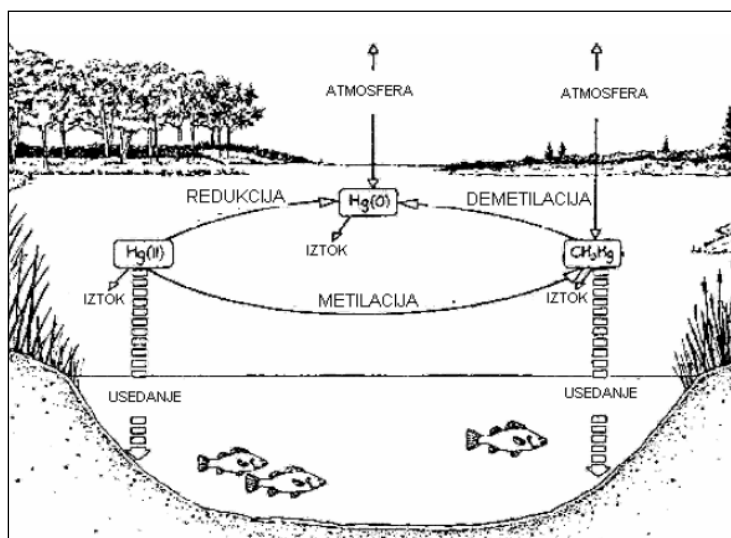


Slika 5: Shema biogeokemijskega kroženja Hg v okolju (povzeto po Koron 2008)

Temne puščice predstavljajo pretvorbe živega srebra, svetle puščice pa predstavljajo tok živega srebra med deli ekosistema (širina puščice je proporcionalna obsegu procesa)

Velik del živega srebra v biosferi s svojo sposobnostjo različnih kemijskih pretvorb in večinoma hlapljivimi oblikami živega srebra aktivno kroži med oceani, kopnim in ozračjem. Ker vodna telesa pokrivajo več kot 70% zemeljskega površja, posledično tako nanje pade največji delež onesnaženja. (Gnamuš, 2002).

Procesi pretvorb živega srebra so biološke in kemične narave in se odvijajo v sedimentu, vodi ali zraku v aerobnih in anaerobnih pogojih. Kroženje živega srebra v vodnem okolju je poenostavljeno prikazano na sliki 6.



Slika 6: Poenostavljen prikaz kroženja živega srebra v vodnem okolju (Kotnik, 2000, str.27)

V morskem okolju je prevladujoča oblika živega srebra reaktivno nemetilirano živo srebro. Vir predstavljata atmosfera in priobalne vode. Pretvorbo reaktivnega živega srebra sprožijo biološko pogojeni procesi, ki so večinoma povezani s primarno produkcijo. Velik delež reaktivnega živega srebra se v nadaljevanju reducira v elementarno živo srebro. Le-to nato izhlapi nazaj v atmosfero. Preostanek reaktivnega živega srebra se s procesom metilacije pretvori v monometil živo srebro in dimetil živo srebro (Širca, 1996).

Morje in oceani predstavljajo zaradi aktivnega kroženja atmosferskega živega srebra izvor in ponor atmosferskega živega srebra (Fitzgerald in Mason, 1996; Mason in Fitzgerald, 1996). Študije so pokazale, da v globokem morju primarno nastajata obe metilirani obliki živega srebra. Iz globokega morja prihaja na površje tudi največ spojin monometil živega srebra v obalnih območjih. Te nastajajo tudi z »in situ« metilacijo v obalnih vodah (Cossa in sod., 1996; Mason in sod., 1995).

Vsebnost strupenega monometil živega srebra v morskih organizmih je visoka, kljub temu da vsi procesi potekajo v okolju z zelo nizkimi koncentracijami različnih zvrsti živega srebra. To je posledica sposobnosti bioakumulacije in biomagnifikacije monometil živega srebra. Reke predstavljajo največji vir živega srebra v obalnem območju. Živo srebro se prinaša v partikularni obliki, ki se useda v priobalnem pasu (Cossa in sod., 1996).

V morskih vodah je koncentracija raztopljenega živega srebra zelo nizka. Vrednosti se gibljejo ponavadi pod 1 ng/l. Del živega srebra je vezan na delce plavin, ostanek pa se nahaja v raztopljenih spojinah s klorom. V morski vodi je prisotno elementarno živo srebro, ki se nahaja predvsem v visoko produktivnih površinskih vodah ter obe organski obliki živega srebra, ki ju najdemo v bolj globokih vodah (Mason in sod., 1995; Cossa in sod., 1994, 1996). Koncentracije živega srebra so zaradi velikih količin partikularnega živega srebra in njegove depozicije v obalnih vodah višje kot na odprtem morju (Cossa in sod., 1996).

Iz naravnih vodnih virov pride v atmosfero velika količina živega srebra – cca. 2000 ton na leto (Mason in sod., 1994). Izvor živega srebra v atmosferi je izmenjava med kopnim in zrakom, ki je večja od izmenjave med vodo in zrakom. Vodna telesa pokrivajo 70% Zemlje in tako emisije predstavljajo drugi najpomembnejši vir živega srebra (Ferrara in sod., 2000).

Po ocenah emisij plinskega živega srebra iz vodnih teles v atmosfero izmenjava med vodnim telesom in zrakom predstavlja v globalnem merilu približno 30% celotne količine živega srebra v atmosferi (Mason in sod., 1994). Zračne mase, ki so bogate z elementarnim živim srebrom, lahko prepotujejo velike razdalje. Tako pride do depozicije iz zraka, čeprav na nekem območju ni virov živega srebra.

Naravno in antropogeno kroženje živega srebra je odvisno od izmenjave z atmosfero. V atmosfero namreč prehaja živo srebro, ki je predvsem v obliki hlapnega elementarnega živega srebra, medtem ko metil živo srebro predstavlja zelo majhen delež.

Atmosfersko živo srebro se zaradi sončne svetlobe in ozona pretvori v topno obliko nemetiliranega živega srebra. Ta se v nadaljevanju s suhim in mokrim odlaganjem useda na tla in oceane ter vključuje v nadaljnje procese (Gnamuš, 2002).

Metilacija živega srebra. Metilacija je v okolju zelo razširjena. Vendar pa metilirano živo srebro v vodnih ekosistemih predstavlja le majhen delež vsega živega srebra, v jezerih samo do 30%. Strokovnjaki menijo, da je večina metiliranega srebra verjetno povezana z raztopljenim ogljikom, a podatkov o tem je malo (Martell in sod., 1998).

Metilacija v vodi in sedimentu je predvsem biološki proces. Izvajajo ga aerobne in anaerobne bakterije, ki izvršijo tudi demetilacijo monometil živega srebra v nemetilirano živo srebro in v elementarno živo srebro (Širca, 1996).

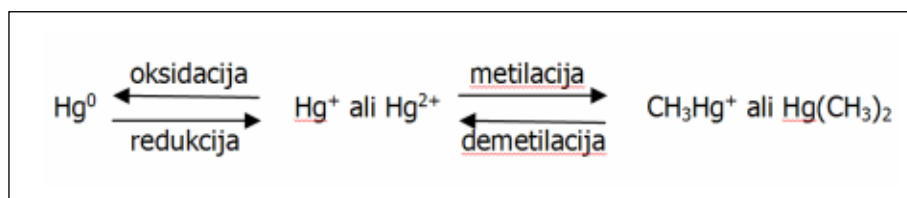
Metil živo srebro, ki nastane v sedimentih, v ekosistemih prehaja v organizme preko bentoške prehranske verige. Mikroorganizmi s prehrano (odmrlim organskim materialom) zaužijejo tudi živo srebro. Metil živo srebro je v organizmih zelo stabilno. Zaradi vezave na skupine proteinov in topnosti v maščobah prihaja do bioakumulacije. Konzumenti, ki so višje v prehranjevalni verigi, imajo v svojih tkivih progresivno večje koncentracije metil živega srebra (biomagnifikacija). Metilirano živo srebro ima v primerjavi z anorganskim živim srebrom veliko bolj učinkovito bioakumulacijo in biomagnifikacijo (Ullrich in sod., 2001).

V vodnem okolju na sintezo metil živega srebra vpliva veliko parametrov. Na proces mikrobiološke metilacije vpliva aktivnost mikroorganizmov in koncentracija biološko razpoložljivega živega srebra. Aktivnost mikroorganizmov in koncentracija pa sta odvisni od temperature, vrednosti pH, redoks potenciala in prisotnosti organskih in anorganskih reagentov. Spodbudno na metilacijo vpliva nizek pH in razgraditev organskih snovi. Vse parametre moramo upoštevati sočasno, ker delujejo vzajemno med seboj (Ullrich in sod., 2001).

1.2 Dosedanje delo

Onesnaženje z živim srebrom je izredno kompleksen problem in je predmet številnih okoljskih raziskav po celem svetu. Raziskave potekajo že desetletja v obliki mednarodnih projektov. Večina raziskav živega srebra v vodnih okoljih je narejenih na morskem okolju ter na jezerih, rečni ekosistemi pa so razmeroma slabo raziskani. Terenske meritve, še posebej če gre za nizke koncentracije, so zelo drage in zahtevne. So pa nujno potrebne saj z njimi umerjamo in preverjamo matematične modele, s pomočjo katerih simuliramo transport in biogeokemijske procese na večjih območjih v daljšem časovnem obdobju.

Osnovne kemijske reakcije med najpomembnejšimi zvrstmi, ki so prikazane na sliki 7 spodaj, poznamo. Pogoji, v katerih se te kemijske reakcije vršijo pa so bolj kot ne nerazjasnjeni.



Slika 7: Kemijske reakcije med najpomembnejšimi zvrstmi živega srebra:

elementarno Hg^0 , anorgansko Hg^+ in Hg^{2+} , obe metilirani obliki CH_3Hg^+ in $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

(povzeto po: Monperrus in sod., 2007; Whalin in sod., 2007).

Meritve in projekti. Zaradi vedenja o posledicah delovanja organskih oblik živega srebra na zdravje ljudi in posledično zavedanja potencialne nevarnosti se je pojavila potreba po dolgoročni napovedi sprememb povezanih z živim srebrom. V Sloveniji in Italiji so se oblikovale raziskovalne skupine, ki so izvedle precejšnje število meritev koncentracij živega srebra v vodi in sedimentu Tržaškega zaliva.

Meritve so se opravljale v letih od 1990 do 1999 na različnih lokacijah. Merile so se koncentracije celokupnega živega srebra, skupnega raztopljenega živega srebra, celokupnega in raztopljenega metiliranega živega srebra. Preučeni so bili tudi porazdelitev, viri in pretvorba živega srebra v Tržaškem zalivu, ki naj bi bil učinkovita "past" za celokupno živo srebro in vir metiliranega živega srebra. Na osnovi meritev je bila narejena masna bilanca metiliranega živega srebra (Širca, 1996).

Za ocenitev razsežnosti onesnaženja z živim srebrom v Tržaškem zalivu, ko se je zaprl rudnik v Idriji, so se v letih od 1995 do 1997 opravljale meritve celokupnega živega srebra in metil živega srebra (Horvat in sod., 1999). Ugotovljeno je bilo, da so koncentracije živega srebra, kljub zaprtju rudnika še vedno zelo visoke.

V letih 1998 in 2000 so potekale meritve na različnih lokacijah v Sredozemskem morju, na različnih globinah in ob različnih urah dneva. Merili so se različni geofizikalni in ekološki parametri ter koncentracije različnih zvrsti živega srebra (Horvat in sod., 2003).

V okviru projekta MED-OCEANOR (14.07.-9.8.2000), so bile v Sredozemskem morju merjene koncentracije raztopljenega plinastega živega srebra in celokupnega plinastega živega srebra v zraku. Ocenjena je bila izmenjava živega srebra med vodo in zrakom (Gårdfeldt in sod., 2003).

V letih 2002 do 2005 je potekal projekta Mercyms (Horvat in sod., 2004, osebni vir). V Tržaškem zalivu so bile opravljene sezonske meritve koncentracij različnih zvrsti živega srebra, (tudi koncentracije raztopljenega plinastega živega srebra in celokupnega plinastega živega srebra v zraku). Meritve živega srebra v Jadranskem morju (vključno s Tržaškim zalivom) so bile opravljene tudi jeseni 2004 in poleti 2005, v okviru projekta Mercyms (Kotnik, 2005). Meritve živega srebra so potekale tudi na reki Soči (Kotnik, 2005).

Projekt Mercyms je vir meritev na celotnem območju Sredozemlja (Horvat in sod., 2003; Kotnik in sod., 2007; Monperrus in sod., 2007; Ogrinc in sod., 2007). Projekt je podrobneje predstavljen v nadaljevanju.

Modeliranje biogeokemičnega kroženja živega srebra v vodnem okolju. Modeli za kroženje živega srebra v vodnem okolju so trenutno zmožni modelirati samo poenostavljen krog živega srebra in so večinoma omejeni na 0D in 1D celinske vode (Harris, 1991, 1999; Carroll in sod., 2000; Carroll in Warwick, 2001; Knap, 2004; Žagar in sod., 2006; Brown in sod., 2007).

Primer dobrega 1D modela za modeliranje živega srebra v naravnem okolju je model, ki je bil razvit in uporabljen za simulacijo transporta in procesov pretvorb živega srebra v reki Carson v Nevadi (Carroll in sod., 2000; Carroll in Warwick, 2001). Model upošteva fizikalne procese transporta in procese pretvorbe živega srebra. Za potrebe modeliranja transporta in procesov pretvorb na rekah Idrijci in Soči je bil nekoliko spremenjen in dopolnjen (Žagar in sod. 2006).

Simuliranje transporta in pretvorb živega srebra v priobalnih morjih je težje kot v sladkovodnih sistemih saj so biogeokemijski in hidrodinamični pogoji bolj kompleksni (Širca, 1999).

STATRIM. Leta 1996 je bil na FGG izdelan STATRIM (STATIONARY TRIESTE MERCURY) dvodimenzionalni stacionarni matematični model, ki je bil eden prvih večdimenzionalnih modelov živega srebra v svetovnem merilu, namenjen simulaciji transporta metiliranih in nemetiliranih zvrsti živega srebra v Tržaškem zalivu. V model so bile vgrajene enačbe metilacije, demetilacije,

sedimentacije, redukcije in vnosa iz atmosfere. Živo srebro je bilo razdeljeno na nemetilirano in monometil živo srebro in obravnavano v treh različnih oblikah: raztopljeni, vezani na delce lebdečih plavin (partikularno) in vezani na plankton (planktonsko) (Širca, 1996; Širca in sod. 1999b).

Leta 1996 je bila narejena tudi prva letna bilanca dotokov in odtokov živega srebra v Tržaškem zalivu. Zaradi pomanjkljivosti je bila narejena na takrat dosegljivih meritvah in literaturi (Širca, 1996). Na osnovi novih meritev je bila leta 1999 narejena nova masna bilanca živega srebra v zalivu (Širca in sod., 1999a).

Leta 2006 je bila masna bilanca dopolnjena. S programom PCFLOW3D je bila izvedena simulacija izmenjave živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu. Na osnovi Wanninkhofovega modela izmenjave plinov je "ročni račun" podal količino izmenjave približno 130 kg/leto. Rezultat simulacije z modelom PCFLOW3D pa je znašal približno 80 kg/leto. Količina izmenjave živega srebra med vodo in zrakom, izračunana po dveh različnih metodah kaže, da znaša izhajanje živega srebra iz vode v zrak na območju Tržaškega zaliva okrog 100 kg/leto (Ramšak, 2006).

PCFLOW3D. Tridimenzionalni nestacionarni nelinearni baroklini matematični model PCFLOW3D sestavljajo štiri moduli: hidrodinamični, transportno-disperzijski, sedimentacijski in biogeokemični modul. Z modelom PCFLOW3D je bil transport celokupnega živega srebra v Tržaškem zalivu že simuliran (Žagar, 1999, Rajar in sod., 2000), biogeokemični modul modela pa je bil izpopolnjen tudi s procesi pretvorb živega srebra. Je edini obstoječi 3D model, ki omogoča hkratno simulacijo hidrodinamičnih parametrov, transporta in procesov pretvorb živega srebra v vodnem okolju (Žagar in sod., 2007).

Sredozemlje je območje, kjer se srečamo z tridimenzionalno hidrodinamiko. Zato pri modeliranju koncentracij živega srebra na takšnem območju potrebujemo nestacionarni tridimenzionalni hidrodinamični model z možnostjo upoštevanja različnih robnih pogojev (Žagar in sod., 2007). Za potrebe proučevanja Sredozemlja so model PCFLOW3D povezali tudi z atmosferskim modelom RAMS-Hg. To jim je omogočilo natančnejše določanje robnega pogoja na površini (Kallos in sod., 2001; Voudouri in Kallos, 2004, 2007; Žagar in sod., 2007).

Z modelom PCFLOW3D so prav tako simulirali transport in procese pretvorb živega srebra v priobalnih morjih (Horvat in sod., 1999; Širca in sod., 1999; Rajar in sod., 1997, 2000, 2004). Delo s podatki, ki so bili pridobljeni v okviru projekta MERCYMS in je podrobneje predstavljen v nadaljevanju, pa predstavlja prvi poskus modeliranja koncentracij živega srebra v globokomorskem okolju (Kotnik in sod., 2007; Žagar in sod., 2007).

Leta 2011 je bil v okviru doktorske disertacije nadgrajen model PCFLOW3D z dvema pelagičnima modeloma za nižji del prehranjevalne verige ter z bentoškim modelom za simulacijo mineralizacije OM v sedimentih. Sedimentacijski modul pa je bil nadgrajen z empiričnim modelom valovanja za Tržaški zaliv. Razvit je bil tudi empirični model za napoved skalarnih polj konduktivnosti, transmisije, kisika in fluorescence klorofila-A ter empirični model za napoved koncentracije zvrsti živega srebra v Sredozemskem morju (Sirnik, 2011).

1.3 Cilji diplomske naloge

Proces metilacije in metilirano živo srebro s svojo sposobnostjo bioakumulacije in biomagnifikacije, ki omogoča prehod po prehranjevalni verigi vse do zadnjega členu, predstavljata problem za vodne ekosisteme in človeka. Problematika onesnaženja z živim srebrom je prisotna v Tržaškem zalivu in v Sredozemlju.

Kljub številnim raziskavam je kroženje živega srebra, v in med ekosistemi, še precej nerazjasnjeno. To predvsem velja za biogeokemično kroženje živega srebra v vodnem okolju (Cossa in sod., 1996; Mason in Fitzgerald, 1996; Mason in Gill, 2005; Mason in sod., 2005).

Koeficienti pretvorb, ki so uporabljeni v modelih, so se doslej pogosto določevali po metodi reverznega modeliranja, se pravi količine posameznih zvrsti živega srebra v dveh zaporednih časih (Žagar in sod., 2007). Če poiščemo neke zakonitosti iz meritev, lahko bolj točno modeliramo pretvorbe. Gre za to, ali lahko priporočimo kakšne nove sezonske koeficiente metilacije in demetilacije (zmanjšanje/povečanje K_m in K_d) glede na letni čas.

Cilji diplomske naloge so bili:

- preučiti proces metilacije in ovrednotiti parametre, ki vplivajo nanj,
- zbrati že obstoječe enačbe za izračun metilacije,
- ugotoviti korelacije med okoljskimi parametri in koncentracijami MeHg in proučiti, kako vplivajo na končni delež metil živega srebra v vodnem stolpcu morja,
- predlagati spremembe v biogeokemičnem modulu modela PCFLOW3D, da bo mogoče bolj točno modelirati pretvorbe med posameznimi zvrstmi živega srebra.

Glavni cilj naloge je bil torej poiskati povezave med okoljskimi parametri ter koncentracijami in koeficienti pretvorb živega srebra v morskem okolju.

2 DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA PROCES METILACIJE

Živo srebro je v vodnem okolju lahko prisotno v različnih fizikalnih in kemijskih oblikah. Od zvrsti živega srebra je odvisna njegova topnost, mobilnost in strupenost ter potencial za metilacijo (Ullrich in sod., 2001). Zvrst živega srebra, ki bo v vodnem okolju prevladovala je v korelaciji s hidrološkimi in kemičnimi parametri (redoks potencial, pH ter koncentracije snovi), s katerimi lahko živo srebro tvori komplekse.

Ko govorimo o hitrosti metilacije živega srebra, mislimo na neto vrednosti nastalega metiliranega živega srebra. V okolju namreč istočasno poteka metilacija anorganskega in demetilacija metiliranega živega srebra. Oba procesa vodita do ravnotežne količine metil živega srebra v sedimentih, ki ponavadi ne presega 1-1,5 % celokupnega živega srebra (Beijer in Jernelöv, 1979).

Hitrost nastajanja metiliranega živega srebra v vodnem okolju je pogojena z različnimi dejavniki. Pomembnejša sta mikrobna aktivnost in koncentracija biorazpoložljivega živega srebra, ki pa sta pod vplivom temperature, pH, redoks potenciala ter prisotnost organskih in anorganskih spojin, ki tvorijo komplekse z živim srebrom (Ullrich in sod., 2001). Procesi adsorpcije, desorpcije in obarjenja vplivajo na biorazpoložljivost živega srebra in jih je zato potrebno upoštevati pri ocenah hitrosti nastanka metil živega srebra (Ullrich in sod., 2001). Koncentracije celokupnega živega srebra niso uporaben indikator za koncentracije metil živega srebra v vodnem okolju (Kelly in sod., 1995).

Biogeokemija živega srebra v morskem okolju je zelo kompleksna in slabo raziskana. Že leta 1969 je bila opisana biološka metilacija živega srebra (Jensen in Jernelöv, 1969). Proces metilacije pa še vedno ni povsem pojasnjen. Vendar velja, da sta reakciji metilacije in demetilacije v okolju zelo razširjeni, čeprav metilirano živo srebro v vodnih ekosistemih predstavlja samo majhen delež vsega živega srebra (Martell in sod., 1998).

2.1 Mikroorganizmi

Pomembno vlogo pri metilaciji imajo abiotski dejavniki, ki neposredno ali posredno delujejo na prisotne mikroorganizme in njihovo aktivnost. Glavno mesto mikrobnih pretvorb v morskem okolju je v sedimentih. Produkcija metil živega srebra je odvisna od aktivnosti in strukture bakterijskih kultur (Macalady in sod., 2000), biorazpoložljivosti živega srebra, razpoložljivih hranil in sulfata (Choi in Bartha, 1994).

Različne oblike živega srebra, ki so prisotne v vodnem okolju so strupene mikroorganizmom. Vendar so se številne bakterije prilagodile (Baldi, 1997; Hobman in Brown, 1997). Compeau in Bartha sta prva ugotovila, da so sulfat reducirajoče bakterije (SRB) najpomembnejši metilatorji živega srebra v sedimentih vodnih ekosistemov. Izvedla sta poskuse, kjer sta selektivno inhibirala metabolizem različnih bakterij (Compeau in Bartha, 1985). V kasnejših raziskavah (Choi in Bartha, 1993) so dokazali, da metilacija živega srebra poteka preko izmenjave metilne skupine iz metilkobalamina (metiliran vitamin B12).

Baldi in sod. (1993) so proučevali odpornost sulfat reducirajočih bakterij na prisotnost metil živega srebra. Ugotovili so, da pri SRB ne gre samo za metilacijo nemetiliranega živega srebra. Potekajo namreč nadaljnje reakcije, pri katerih se metilirano živo srebro ponovno metilira in nastaja hlapno dimetil živo srebro. Tako so koncentracije metiliranega živega srebra v organizmih vedno pod mejo strupenosti.

Kjub splošnemu prepričanju, da so SRB najpomembnejši organizmi pri metilaciji živega srebra, so študije pokazale, da so pri tem procesu vsaj v celinskih vodah pomembne tudi železo reducirajoče bakterije (Warner in sod., 2003; Fleming in sod., 2006).

Proces metilacije je za nekaj velikostnih razredov počasnejši od redukcije sulfata ali železa. Zato ne glede na to, katere bakterije imajo najpomembnejšo vlogo pri metilaciji živega srebra, pri nobenih proces ni povezan s katero od glavnih metabolnih poti (Ekstrom in sod., 2003; Gilmour in Henry, 1991; Fleming in sod., 2006).

Neto produkcija metil živega srebra je najvišja v prvih nekaj dneh ali tednih, ko je v vodnem stolpcu vzpostavljeno ravnotežje. S časoma začne upadati (Jacobs in Keeney, 1974; Spangler in sod., 1973; Hamdy in Noyes, 1975; Olson, 1987; Furutani in Rudd, 1980; Ikingura in Akagi, 1999) zaradi sprememb v bakterijski populaciji. Organizmi odmirajo in kot produkt demetilacije nastane elementarno živo srebro (Ramamoorthy in sod., 1982).

Razgradnja metil živega srebra je kinetično neugodna, zato je zelo stabilno v vodnem okolju. Vendar imajo nekateri mikroorganizmi sposobnost razgradnje metiliranega živega srebra, lahko pa pride tudi do fotokemične degradacije (Ullrich in sod., 2001).

Tudi demetilacija metil živega srebra je lahko abiotski ali mikrobni proces. V odsotnosti svetlobe (npr., afotična cona, sedimenti) je demetilacija metil živega srebra izključno mikrobni proces.

2.2 Temperatura

Eden izmed parametrov, ki vpliva na procese metilacije in demetilacije je temperatura. Raziskovalci so opazili, da je najvišja stopnja metilacije dosežena na vrhuncu poletja, ko je povprečna temperatura vode višja (Jackson in sod., 1982; Callister in Winfrey, 1986; Korthals in Winfrey, 1987; Bubb in sod., 1993; Hintelmann in Wilken, 1995; Watras in sod., 1995) ali v njegovi zaključni fazi. Metilacija pa je svoj vrh dosegla tudi že v spomladanskem obdobju (Bloom in sod., 1999).

Ugodna temperatura spodbudno deluje na metilacijo v vodnem okolju. Študija je pokazala, da temperatura vpliva na aktivnost mikroorganizmov (Bisogni in Lawrence, 1975). Produktivnost mikroorganizmov je v zimskem času manjša kar pomeni zmanjšanje produkcije metil živega srebra (Wright in Hamilton, 1982). Delež metilirane živega srebra, ki se sprosti iz sedimenta pri temperaturi 4 °C predstavlja samo od 50 do 70% delež, ki se sprosti v okolje, če ima voda 20 °C (Wright in Hamilton, 1982).

Temperatura najbolj vpliva na delež metilacije v poletnem času. Proces demetilacije se posledično sproži pri nizkih temperaturah. Vendar pa delež metilacije pri povečanju temperature narašča hitreje kot delež demetilacije pri zmanjšanju temperature.

Sezonske spremembe v produkciji metilirane živega srebra so povezane s temperaturo in razpoložljivostjo hranil ter redox pogoji.

2.3 pH vrednost

Vpliv pH vrednosti na proces metilacije znanstveniki podrobneje proučujejo že več kot dve desetletji. Študije so osredotočene predvsem na jezera, kontaminirana z atmosferskim usedanjem.

Raziskave so pokazale povišane koncentracije živega srebra v tkivih rib (Scheider, 1979; Akielaszek in Haines, 1981; Wren in McCrimmon, 1983; Lindqvist in sod., 1984; Håkanson in sod., 1988; Spry in Wiener, 1991) in postavilo se je vprašanje ali nizek pH povečuje proizvodnjo in/ali bioakumulacijo metilirane živega srebra. Rezultati študij so namreč nakazali nekaj povezav. Metilacija se pri nizkem pH povečuje, visok pH pa vpliva na znižanje bioakumulacije živega srebra v tkivih rib. (Hudson in sod., 1994). A te povezave niso nujno neposredne, saj lahko pH na metilirano živo srebro vpliva na več načinov.

Leta 1990 sta Lee in Hultberg ugotovila, da sta topnost in mobilnost nemetiliranega in metiliranega živega srebra odvisni od pH vrednosti. Kisle padavine povzročijo povečan vnos živega srebra v okolje (Lee in Hultberg, 1990), dodani sulfati pa povečujejo produkcijo metiliranega živega srebra (Gilmour in sod., 1992; Branfireun in sod., 1999).

Nizek pH pospeši resuspenzijo težkih kovin iz sedimenta in partikularnih delcev. Nekatere študije so pokazale, da je mobilnost živega srebra v kislem okolju višja (Beijer in Jernelöv, 1979; Duarte in sod., 1991) in da količina raztopljenega živega srebra v porah sedimenta pada skupaj s pH vrednostjo (Ramlal, 1985). Razpoložljivi podatki, pridobljeni v študijah, nakazujejo, da topnost metiliranega živega srebra narašča pri nizki pH vrednosti.

Vpliv pH na produkcijo živega srebra je bil proučen v vodi in v sedimentu. Xun (1987), Bloom (1991) in Miskimmin (1992) so skupaj s sodelavci ugotovili, da se produkcija metiliranega živega srebra pri nizkem pH povečuje. Produkcija metiliranega živega srebra pri nizkem pH (okoli 4,5 - kislom okolje) je bila kar sedemkrat hitrejša kot pri povečani pH vrednosti (okoli 8,5) (Xun, 1987).

Zmanjšan pH v aerobnem okolju med sedimentom in vodo poveča proizvodnjo metiliranega živega srebra za dva- do tri-krat (Miskimmin, 1992). Nasprotno pa se v anaerobnih pogojih neto produkcija metiliranega živega srebra zmanjšuje pri nizki pH vrednosti (Steflan in Winfrey, 1984; Furutani in sod., 1984; Ramlal in sod. 1985; Steffan in sod. 1988).

pH vrednost ima vpliv tudi na demetilacijo. Študije kažejo zmanjšanje demetilacije v sedimentih pri nizkem pH (Matilainen, 1991). Je pa proces demetilacije (v sedimentu in v vodnem stolpcu), manj občutljiv na pH kot pa metilacija živega srebra (Ramlal in sod. 1985; Xun, 1987; Steffan in sod., 1988), v sedimentu je brez vpliva (Ramlal in sod. 1985; Steffan in sod. 1988).

Na mikroorganizme pH vpliva posredno. Študije so pokazale, da se aktivnost mikroorganizmov v sedimentu v kislem okolju ne zmanjša (Furutani in sod., 1984). V kislem okolju (nizek pH) je zmanjšana aktivnost sulfat-reducirajočih bakterij (Connell in Patrick, 1968).

2.4 Organska snov

Vloga organske snovi v procesu metilacije živega srebra še ni povsem pojasnjena. Pri sedimentih bogatih z organskim materialom pride do povečane produkcije metiliranega živega srebra (Jernelöv, 1969; Jackson, 1986).

Študije kažejo, da je raztopljen organski ogljik lahko katalizator pri procesu metilacije. Organska snov, ki je prisotna v vodnem okolju, zelo verjetno vpliva na povečano koncentracijo metiliranega živega srebra v vodi, sedimentu in tkivu rib ter povečano koncentracija organskega ogljika (Olson in Cooper, 1976; Furutani in Rudd, 1980; Wright in Hamilton, 1982; Lee in Hultberg, 1990; Fjeld in Rognerud, 1993).

Čeprav organski material sodeluje predvsem pri transportu metiliranega živega srebra, na procese živega srebra vpliva le posredno (Porvari in Verta, 1995). Tako še ni pojasnjeno, v kakšnem obsegu abiotska metilacija sodeluje pri metilaciji mono metil živega srebra v sedimentih in vodah, ki so bogate z organskimi hranili.

Veliko opravljenih raziskav je razkrilo, da se delež metilacije v vodah z visoko vsebnostjo organskih hranil zmanjšuje. Pojavili so se indici, da ima raztopljen organski ogljik vpliv na zmanjšanje produkcije in/ali bioakumulacijo mono metil živega srebra v vodah (Grieb in sod., 1990; Jackson, 1991; Miskimmin in sod., 1992; Driscoll in sod., 1995; Watras in sod., 1995; Barkay in sod., 1997).

Miskimmini je leta 1991 ugotovil, da naravna koncentracija raztopljenega organskega ogljika nima vpliva na produkcijo monometil živega srebra v sedimentu, čeprav se topnost le tega poveča. Pri visokih koncentracijah organskih snovi pride do manjše produkcije metil živega srebra v jezerih zaradi reakcije z anorganskim živim srebrom (Miskimmin in sod., 1991; Miskimmin in sod., 1992).

Z uporabo bioindikatorja za razpoložljivost nemetiliranega živega srebra je Barkay s sodelavci dokazala, da raztopljen organski ogljik vpliva na delež metiliranega živega srebra. Povzroči jo zmanjšana biorazpoložljivost nemetiliranega živega srebra (Barkay in sod., 1997). Redukcija in biorazpoložljivost živega srebra sta večji v nevtralnem (pH 7) kot v kislem (pH 5) okolju. (Miskimmin in sod., 1992). Medsebojni vpliv živega srebra in raztopljenega organskega ogljika pa je še vedno nepojasnen.

Razgradnja organskega materiala povzroči produkcijo lahkih žveplovih spojin, ki imajo sposobnost tvorjenja kompleksov z nemetiliranim živim srebrom (Cutter in Krahfors, 1988).

Pri povečani porabi kisika za razgradnjo organskega materiala pride do aerobnih pogojev med sedimentom in vodo in sproži se metilacija anorganskega živega srebra (Gagnon in sod., 1997; Cossa in Gobeil, 2000). Raztopljen organski ogljik povečuje topnost živosrebrovega sulfida HgS in zavira njegovo agregacijo tudi pri nizkih koncentracijah (Ravichandran in sod., 1998; Ravichandran in sod., 1999).

Povezave med organskim materialom in metilacijo so še precej nejasne. Iz študij je razvidno, da organski ogljik spodbudno deluje na aktivnost mikroorganizmov, ki povečujejo delež metilacije. Visoke koncentracije raztopljenega organskega ogljika pa zavirajo proces metilacije.

2.5 Redoks pogoji

Proces metilacije poteka v aerobnih in anaerobnih pogojih. Študije so pokazale, da je metilacija hitrejša pri aerobnih pogojih (Bisogni in Lawrence, 1975; Hamdy in Noyes, 1975; Ramamoorthy in sod., 1982). V naravi je delež metilacije (v sedimentu in v vodnem stolpcu) višji v anaerobnih pogojih kar pomeni, da večina metilirane živega srebra nastane pod temi pogoji (Olson in Cooper, 1976; Compeau in Bartha, 1984; Callster in Winfrey, 1986; Craig in Moreton, 1985; Jackson, 1988; Rudd in sod., 1983; Matilainen in sod., 1991).

V anaerobnih pogojih je metilacija intenzivnejša, povečana je tudi stabilnost metil živega srebra (Olson in Cooper, 1976; Compeau in Bartha, 1984). Študije izvedene v okolju s svežo vodo so pokazale, da sta produkcija in topnost metilirane živega srebra v sedimentu in v vodnem stolpcu pod anaerobnimi pogoji višji (Regnell in Tunlid, 1991). Leta 1996 so ugotovili, da so koncentracije metilirane živega srebra v anaerobnih pogojih najmanj za red višje od tistih v aerobnih pogojih (Regnell in sod., 1996).

Pod aerobnimi pogoji se delež metilacije zmanjša (Olson in Cooper, 1976; Compeau in Bartha, 1984) kar je posledica manjše aktivnosti sulfat-reducirajočih bakterij. Callster in Winfrey (1986) sta odkrila da oksidacija v sedimentu zavira aktivnost mikroorganizmov.

Na metilacijo živega srebra v aerobnih in anaerobnih pogojih vplivajo različni dejavniki. V anaerobnih pogojih organska snov pozitivno vpliva na višjo produkcijo metil živega srebra saj spodbuja rast mikroorganizmov (Olson in Cooper, 1976; Compeau in Bartha, 1984). Nasprotno deluje na metilacijo v aerobnih pogojih, ki jo zavira (Matilainen in sod., 1991; Matilainen, 1995; Matilainen in Verta, 1995).

Vpliv na procese metilacije imata tudi železo in mangan v sedimentu. V sedimentih, ki so kontaminirani s težkim kovinami je več razpoložljivega živega srebra zaradi interakcije teh kovin z žveplom (Lee in sod., 1985; Gagnon in sod., 1996). Oksidi z manganom in železom namreč vplivajo na koncentracijo raztopljenega živega srebra v porah sedimenta (Gobeil in Cossa, 1993, Gagnon in sod., 1997).

Razen zgornjih nekaj milimetrov so sedimenti v večini vodnih teles pod anaerobnimi pogoji. Koncentracije metil živega srebra so najvišje tik nad sedimentom in se zmanjšujejo z globino (Korthals in Winfrey, 1987; Bubb in sod., 1993; Hintelmann in Wilken, 1995, Bloom in sod., 1999; Hines in sod., 2000). Maksimalna metilacija se vrši tik nad sedimentom pri anaerobnih pogojih in globoko v sedimentu in v prisotnosti sulfida (Bubb, 1993).

V vodnem stolpcu na produkcijo metiliranega živega srebra vplivajo koncentracije kisika (Bloom in sod., 1999; Hurley in sod., 1991; Verta in Matilainen, 1995; Mason in Fitzgerald, 1991; Mason in Fitzgerald, 1993a; Mason in Fitzgerald, 1994). Koncentracije metil živega srebra so najvišje tik nad sedimentom med oksično in anoksično cono in v anoksičnih vodah (Bloom in sod., 1999; Mason in Fitzgerald, 1993b; Cossa in sod., 1994; Parkman in sod., 1994; Verta in sod., 1994; Watras in Bloom, 1994; Watras in sod., 1994; Matilainen, 1995).

Študije so pokazale, da se proces metilacije vrši predvsem pri nizki koncentraciji kisika. Na koncentracijo in distribucijo metiliranega živega srebra vpliva kroženja železa in mangana med sedimenti in vodo.

Na koncentracije metil živega srebra vplivajo nihanja redoks pogojev. V poletnih mesecih nivo metil živega srebra v hipolimniju naraste, ko nastopi stratifikacija. Voda in sediment postaneta anoksična, kar vpliva na aktivnost mikroorganizmov. V hladnejših mesecih nivo metiliranega živega srebra v hipolimniju pade (Bloom in Effler, 1990; Bloom in sod., 1999; Watras in Bloom, 1994; Watras in sod., 1994; Driscoll in sod., 1995; Regnell in sod., 1997; Canavan, 2000). Spremembe zaradi nihanj se dogajajo tudi v sedimentu (Korthals in Winfrey, 1987).

2.6 Sulfidi

Vodikov sulfid je pomemben kemični element. Nastane kot rezultat bakterijske reakcije pri anerobnih pogojih v sedimentih, ki so bogati z organskimi hranili in sulfatom. V površinske vode pride iz industrijskih odpadnih voda.

Prve študije so pokazale, da visoka koncentracija sulfidov zavira metilacijo živega srebra v tleh, sedimentu in bakterijah (Fagerström in Jernelöv, 1971; Bisogni in Lawrence, 1975; Yamada in Tonomura, 1972c; Jacobs in Keeney, 1974; Talmi in Mesmer, 1975). Zmanjša se tudi delež metiliranega živega srebra v tkivih rib (Jernelöv, in Åsell, 1975).

Prisotnost sulfida zmanjša razpoložljivost nemetiliranega živega srebra. Posledično se zmanjša delež metilacije, njen proces pa se ne ustavi (Furutani in Rudd, 1980). Hintelmann in Wilken sta odkrila, da koncentracije mono metil živega srebra kljub visokim koncentracijam sulfida naraščajo (Hintelmann in Wilken, 1995).

Aerobni pogoji lahko povzročijo resuspenzijo živega srebra iz sedimentov in sprožijo proces metilacije (Berman in Bartha, 1986). Pod aerobnimi pogoji sulfid lahko oksidira v sulfat. Poveča se topnost in razpoložljivost nemetiliranega živega srebra (Fagerström in Jernelöv, 1971; Jensen in Jernelöv, 1972).

V anaerobnih pogojih živosrebrov sulfid ni na voljo za metilacijo, saj je oblika netopna (Fagerström in Jernelöv, 1971; Gillespie, 1972; Yamada in Tonomura, 1972a; Yamada in Tonomura, 1972b; Yamada in Tonomura, 1972c).

Živosrebrov sulfid je najpomembnejša netopna spojina z živim srebrom v vodnih ekosistemih. Nastaja pri nižjih pH vrednostih in nizkih koncentracijah sulfidnih ionov. Raziskovalci so predvidevali, da je živosrebrov sulfid inertna spojina in ne more biti substrat za mikrobo metilacijo, vendar so Benoit in sod. (1999a) ugotovili, da je biorazpoložljivost živega srebra v sedimentih odvisna od koncentracije nevtralnih raztopljenih živo srebrovih spojin, kot je živosrebrov sulfid, ki zlahka prehaja skozi membrano bakterijskih celic. Obstoj nevtralnih spojin živosrebrovega sulfida sta prva potrdila Dyrssen in Wedborg (1991).

Pri sulfidnih pogojih se proces metilacije živega srebra upočasni (Benoit in sod., 1999). Zmanjšanje deleža metilacije kot posledica prisotnosti sulfidov povzroči zmanjšano topnost in biorazpoložljivost nemetiliranega živega srebra (Craig in Bartlett, 1978; Blum in Bartha, 1980; Compeau in Bartha, 1983; Compeau in Bartha, 1987; Winfrey in Rudd, 1990, Gilmour in Henry, 1991). Visoke koncentracije raztopljenega nemetiliranega živega srebra v sedimentu bogatem s sulfidom (Gagnon in sod., 1997; Benoit in sod., 1998; Bloom in sod. 1999) nakazujejo, da se topnost živega srebra povečuje v prisotnosti sulfidov. Živosrebrove spojine in raztopljeni kompleksi imajo veliko tendenco adsorpcije na površine, zato je v vodnem ekosistemu živo srebro večinoma adsorbirano na sedimente, v vodi pa na suspendirane delce (Craig, 1986). Sulfid ima v anaerobnih sedimentih pomembno vlogo kadar se veže z živim srebrom (Mason in Lawrence, 1999).

Razpoložljivost živega srebra v sedimentu naj bi bila določena s koncentracijo raztopljenega Hg kompleksa (npr. HgS^0) (Benoit in sod., 1999a). Raztopljen organski ogljik oz. njegovi kompleksi zmanjšajo razpoložljivost živega srebra (Baldi, 1997).

2.7 Slanost

Slanost ima vpliv na metilacijo v vodnem okolju. Študije so pokazale, da je delež metiliranege živega srebra v morskem okolju (tudi v sedimentih) v večini primerov manjši od tistega v sladkih vodah (Olson in Cooper, 1974; Blum in Bartha, 1980; Compeau in Bartha, 1987).

Slanost zavira proces metilacije živega srebra oz. spodbuja njegovo demetilacijo (Compeau in Bartha, 1984). Compeau in Bartha sta odkrila tudi, da delež metilacije nemetiliranege živega srebra v morskem okolju predstavlja samo 40% metilacije, ki se odvije v vodnem okolju z nižjo stopnjo slanosti (Compeau in Bartha, 1987).

Slanost ima negativen vpliv na mikroorganizme oz. na njihovo produkcijo sulfata v sedimentu. Študije kažejo, da čeprav je metilacija metiliranege živega srebra v sedimentu povezana s količino razpoložljivega sulfata (Baker in sod, 1983; Compeau in Bartha, 1987; Winfrey in Rudd, 1990), ni nujno, da se pri visoki stopnji koncentracije sulfidov proces metilacije upočasni ali celo preneha. Pri 2,4% slanosti, koncentracijah 19,5 mM sulfata na liter ter 7,1mg sulfida na gram suhega sedimenta, metilacija še vedno poteka (Compeau in Bartha, 1987). Pri istih pogojih v celinskih vodah proces metilacije ni bil zaznan (Berman in Bartha, 1986).

Poleg sulfatov, imajo tudi ostali anioni v morskem okolju vpliv na metilacijo. Compeau in Bartha sta odkrila, da bikarbonati negativno vplivajo na proces metilacije tako v aerobnih kot v anaerobnih pogojih (1983). Sklepala sta, da je količina razpoložljivega živega srebra zato višja v svežih, z bikarbonati bogatih vodah (Compeau in Bartha, 1983; Compeau in Bartha, 1987) in da negativni naboj živosrebrovih kloridov vpliva na aktivnost mikroorganizmov (Compeau in Bartha, 1983).

Opravljene študije dajejo indice, da sulfidni in kloridni kompleksi skupaj s slanostjo vplivajo na zmanjšanje metilacije v morskem okolju.

3 MODELIRANJE V VODNEM OKOLJU IN MODELI PRETVORB

3.1 Modeliranje v oceanografiji

Za simulacije procesov v obalnih morjih in oceanih enodimenzionalni (1D) modeli niso ustrezni. Primernejši so 2D in 3D modeli, ki za kalibracijo potrebujejo veliko število meritev.

2D in 3D modeli so pri proučevanju oceanov in obalnih morij primernejši ker:

- oceani in obalna morja so prevelika vodna telesa za 1D model; adveksijski transport je zelo pomemben in ga z 0- ali 1D modelom ne moremo dovolj dobro opisati,
- določitev lokacij in terminov meritev vseh pomembnih parametrov je lažja in natančnejša, če si pri meritvah pomagamo z uporabo večdimenzionalnih modelov,
- pri opisu procesov, ki so neenakomerni po globini je ustrezna le uporaba 3D modela,
- večdimenzionalni modeli podajo odgovore na vprašanja v zvezi s transportom, disperzijo ter nakažejo dolgoročne trende onesnaženosti.

3.2 Modeli pretvorb

Živo srebro je globalen polutant. Posledica je onesnaženost različnih vodnih teles z živim srebrom. Proces transporta in pretvorb živega srebra so zapleteni in za mnoga vodna telesa še vedno neznani, saj jih je precej težko predvideti. Za živo srebro namreč velja, da ni nujno vedno v kemijskem ravnotežju. Transport in procesi pretvorb pa se vršijo med različnimi vrstami v vodi prisotnega živega srebra.

Navkljub temu se poizkuša pojasniti, kako ti procesi vplivajo na koncentracije živega srebra v celotnem vodnem stolpcu. Le tako bo mogoče predvideti možne posledice odlaganja živega srebra in oceniti uspešnost izbranih metod čiščenja za obravnavano vodno telo.

3.2.1 Model MERC4

MERC4 je modul za simulacijo transporta, pretvorb in kinetike živega srebra. Uporablja se za različna vodna telesa, ki so onesnažena z živim srebrom. Njegova osnova za simulacijo transporta izhaja iz modela WASP4, simulacija procesov pretvorb in kinetike živega srebra pa temelji na modelu MTL (Mercury in temperate lakes).

Modul MERC4 je kinetični podmodul. Za delovanje potrebuje dinamični model, ki opisuje, kako se kinetika in količina posameznih oblik živega srebra spreminjajo v času in prostoru. Prav tako mora imeti model možnost definicije ostalih prisotnih kemičnih spojin in delcev, ki vplivajo na transport in procese pretvorb živega srebra.

MERC4 ima skupaj sedem glavnih spremenljivk. Vsaka spremenljivka v modulu lahko vstopa v različne reakcije in se tako spreminja v času in prostoru. Vse glavne spremenljivke modula imajo podano enačbo masne bilance.

V modul so vključene štiri vrste živega srebra: živo srebro v elementarni obliki, živosrebrov ion, živo srebro v inertni obliki in monometil-živo srebro. Poleg teh zvrsti živega srebra lahko modul simulira še 3 tipe delcev plavin oz. sedimenta. Simulacija le-teh je pomembna, ker se živo srebro običajno veže nanje. Tako se skupaj s simulacijo delcev simulira tudi sorpcijske procese živega srebra, ki vplivajo na transport (posledica procesov advekcije in disperzije) in procese pretvorb. Najbolj pomembna procesa, ki v modulu nastopata kot reakciji, sta metilacija in demetilacija.

Podatki o uporabljenih parametrih sistema, konstantah in kinetičnih časovnih funkcijah so odvisni od obravnavanega problema. Modul MERC4, teoretične osnove in uporaba, je podrobneje opisan v Martin (1992) in Knap (2004).

3.2.2 Model E-MCM

V MERC4 teoretična osnova simulacij procesov pretvorb in kinetike živega srebra izhaja iz modela MTL (Mercury in Temperate Lakes). Model E-MCM (Everglades Mercury Cycling Model), ki opisuje obnašanje živega srebra v jezerih, za katera se predpostavlja horizontalno homogenost, temelji na enakih predpostavkah.

E-MCM je model, s katerim je mogoče simulirati kroženje in pretvorbe živega srebra v močvirskem okolju. V model so vgrajene tri primarne oblike živega srebra: elementarna, nemetilirana in metilirana. Za vse tri oblike živega srebra, ki nastopajo v modelu je kroženje živega srebra opisano s procesi, ki se pri tem vršijo. Je nestacionarni model (pogoji se spreminjajo s časom), ki simulira fizikalne, kemične in biološke dejavnike, ki vplivajo na koncentracijo živega srebra v ribah. V model je vključen hidrološki krog, združbe, ki sestavljajo prehrabno verigo in ribji modul, ki je značilen za obravnavano območje (Everglades na Floridi, ZDA).

Največja posebnost modela je, da ima v procese pretvorb živega srebra vključene tudi ribe – ribji modul. Model E-MCM med procesi pretvorb živega srebra pri kroženju v vodnem okolju simulira

bakterijsko metilacijo, demetilacijo in redukcijo živega srebra. Prav tako simulira transport živega srebra po prehranski verigi in vlogo vodne vegetacije pri kroženju živega srebra v vodnih sistemih. Model se uporablja za razvoj in test hipotez ter kot pripomoček pri razumevanju kroženja živega srebra v celinskem vodnem okolju. Model E-MCM, teoretične osnove in uporaba, je podrobneje opisan v Harris (1999) in Aubreht (2009).

3.2.3 Model PCFLOW3D

PCFLOW3D je tridimenzionalni nestacionarni nelinearni baroklini matematični model. Razvit je bil na katedri za mehaniko tekočin na Fakulteti za gradbeništvo in govedzijo. Od leta 1985 se uporablja za raziskovalne namene tako v teoriji kot tudi v praksi. Model danes sestavljajo štiri moduli. Osnovni model je bil sestavljen iz hidrodinamičnega (HD) in transportno-disperzijskega modula (TD). Kasneje je bil model nadgrajen s sedimentacijskim (ST) in biogeokemičnim (BGK) modulom za račun transporta lebečih plavin in pretvorb živega srebra v vodnem okolju v treh dimenzijah (Rajar in sod., 2000; Žagar, 1999; Žagar in sod., 2007). BGK modul je bil razvit iz 2D modela STATRIM (STATIONARY TRIESTE MERCURY), ki je bil namenjen simulaciji transporta metiliranih in nemetiliranih zvrsti živega srebra v Tržaškem zalivu (Širca, 1996; Širca in sod., 1999).

Vrednosti hidrodinamičnih količin, ki jih model računa, so odvisne od zunanjih parametrov. V modelu PCFLOW3D lahko kot vsiljevanja upoštevamo: veter, plimovanje, dotoke rek, pretoke preko ožin in notranje gibanje zaradi gradientov temperature in slanosti ter posledično gradientov gostote vode.

Model PCFLOW3D je bil v preteklosti že večkrat uporabljen pri praktičnih problemih disperzije onesnažil, tako pri nas kot v tujini (Rajar in Širca, 1996; Rajar in sod., 1997; Rajar in Širca, 1998; Rajar in sod., 2000; Rajar in sod., 2004). Verificiran in validiran je bil za hidrodinamiko (Rajar in sod., 1997, Rajar in sod., 2000), za transport plavin (Žagar, 1999) v laboratoriju in v naravi, biogeokemični modul pa je bil verificiran in validiran za transport (Žagar, 1999) in kombinirane račune (transport in procesi pretvorb) (Žagar in sod., 2005; Ramšak, 2006; Žagar in sod., 2007). Pri računih, povezanih z živim srebrom, je bilo ugotovljeno kvalitativno dobro ujemanje merjenih in izračunanih rezultatov.

PCFLOW3D model je edini 3D hidrodinamični model z vgrajenim biogeokemičnim modulom za račun koncentracij živega srebra, s katerim lahko upoštevamo tudi izvorno-ponorni člen v adveksijsko-difuzijski enačbi in robne pogoje, ki imajo pomembno vlogo pri koncentracijah živega srebra v vodnem stolpcu.

Pri modeliranju koncentracij živega srebra v Sredozemlju potrebujemo nestacionarni tridimenzionalni hidrodinamični model z možnostjo upoštevanja različnih robnih pogojev (Žagar in sod., 2007). Za

potrebe proučevanja Sredozemlja so model PCFLOW3D povezali tudi z atmosferskim modelom RAMS-Hg. To je omogočilo natančnejše določanje izmenjave živega srebra med vodo in zrakom (Kallos in sod., 2001; Voudouri in Kallos, 2004, 2007; Žagar in sod., 2007).

Z modelom PCFLOW3D so prav tako simulirali transport in procese pretvorb živega srebra v priobalnih morjih (Horvat in sod., 1999; Širca in sod., 1999; Rajar in sod., 1997, 2000, 2004). Delo s podatki, ki so bili pridobljeni v okviru projekta MERCYMS in je podrobneje predstavljen v nadaljevanju, pa predstavlja prvi poskus modeliranja koncentracij živega srebra v globokomorskem okolju (Kotnik in sod., 2007; Žagar in sod., 2007).

Zgradba modela PCFLOW3D. Hidrodinamični modul (osnovne enačbe, modeli turbulence in metode reševanja) je podrobneje opisan v diplomskih nalogah E. Dorić (2007) in J. Kovšca (2007), sedimentacijski modul pa je predstavil Žagar (1999). Transportno-disperzijski in biogeokemični modul, ki sta pomembna pri tej diplomi, sta podrobneje predstavljena v nadaljevanju.

Transportno-disperzijski modul. Osnovno transportno-disperzijskega modula predstavlja advekcijsko-disperzijska enačba, zapisana za koncentracijo poljubnega nekonservativnega polutanta C .

$$\begin{aligned} \frac{\partial (hC)}{\partial t} + \frac{\partial (huC)}{\partial x} + \frac{\partial (hvC)}{\partial y} + \frac{\partial (hwC)}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(hD_h \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} \left(hD_h \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hD_v \frac{\partial C}{\partial z} \right) + SRC \end{aligned} \quad (3.1)$$

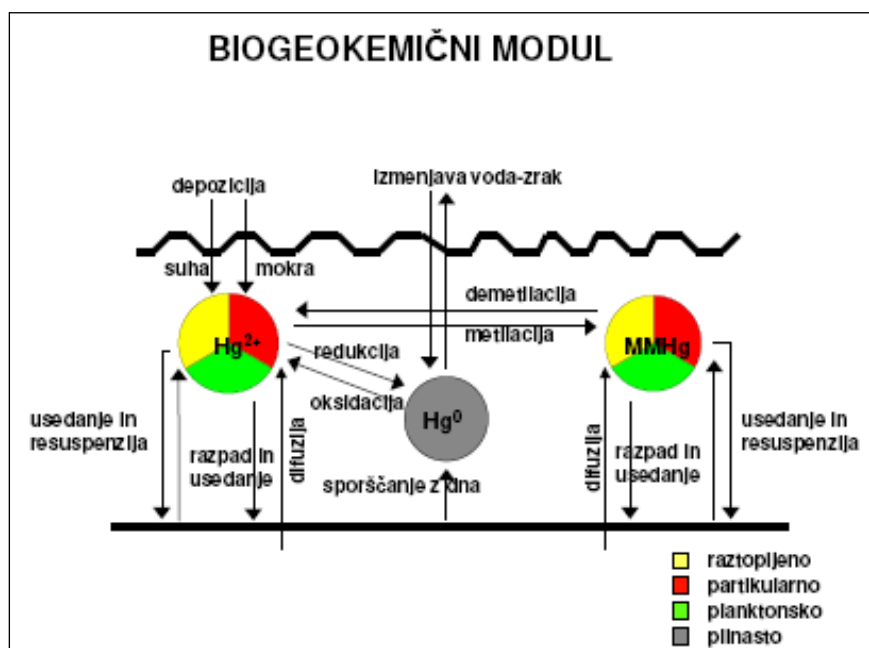
kjer je:

C koncentracija nekonservativnega polutanta

SRC izvorno/ponorni člen, odvisen od vrste polutanta oz. procesov, ki jih želimo opisati; pri konservativnih polutantih odpade

V osnovnem modelu PCFLOW3D sta bili vgrajeni dve transportni enačbi, ki sta bili namenjeni računu temperature in slanosti, ki sta konservativna polutanta. S tema enačbama je bilo mogoče simulirati transport poljubnega polutanta le v primeru, ko enačbi nista bili uporabljeni za račun porazdelitve temperature in slanosti. To pomeni, da z osnovnim modelom ni mogoče simulirati transporta dodatnega polutanta ob upoštevanju temperaturne in slanostne stratifikacije. Zato so bile v model dodatno vgrajene advekcijsko-disperzijske enačbe (glej enačbo zgoraj) za simulacijo treh dodatnih polutantov (Žagar, 1999).

Biogeokemični modul. Biogeokemični modul (slika 8), ki je vgrajen v model PCFLOW3D, v vsaki celici (kontrolnem volumnu) modela računa s tremi različnimi zvrstmi živega srebra: elementarnim (Hg^0), divalentnim (Hg^{2+}) in monometil (MMHg) živim srebrom v raztopljeni, plinski, planktonski in partikularni (na delce vezani) obliki. Na osnovi hidrodinamičnih količin (polj hitrosti), pridobljenimi s hidrodinamičnim modulom, lahko izračunamo transport zaradi advekcije in disperzije vsake izmed oblik živega srebra med posameznimi celicami modela. Lahko pa simuliramo tudi nekatere procese pretvorb, pri katerih upoštevamo izmenjavo s sedimentom na dnu, redukcijo, oksidacijo, metilacijo, demetilacijo in izmenjavo z atmosfero.



Slika 8: Biogeokemični modul modela PCFLOW3D (povzeto po: Žagar in sod., 2005, str. 2393)

Na osnovi letne masne bilance živega srebra v Sredozemskem morju (Rajar in sod., 2007) je vidno, da predstavlja atmosfera za Sredozemlje največji izvor, kot tudi največji ponor živega srebra. Iz tega razloga je bilo potrebno razviti in modelu PCFLOW3D dodati model izmenjave plinov med vodo in zrakom (Žagar in sod., 2007).

V BGK modulu modela PCFLOW3D so uporabljene zelo preproste enačbe pretvorb; v vsakem kontrolnem volumnu lahko za vsako izmed oblik živega srebra izračunamo izvorno/ponorni člen SRC v advekcijsko - disperzijski enačbi:

$$\Delta M_i = K_r \times M_r \quad (3.2)$$

kjer je:

- ΔM_i sprememba v masi produkta reakcije (Hg_0 , Hg^{2+} in $MMHg$),
 K_r reakcijski koeficient (metilacija, demetilacija, oksidacija in redukcija),
 M_r masa reaktanta.

Zaradi kompleksnosti transformacij živega srebra in enostavnosti uporabljenih enačb, je bilo prostorsko in časovno spremenljive reakcijske koeficiente K_r potrebno določiti z meritvami. Te so bile izvedene v priobalnih območjih in v globinah Sredozemskega morja. Meritve so potekale v okviru evropskih projektov MAMCS in MERCYMS. Koeficienti procesov pretvorb za globoko morje so bili v okviru projekta Mercyms določeni po dveh metodah. Z uporabo umetne inteligence t.j. metode strojnega učenja in t.i. reverznim modeliranjem. S slednjim na podlagi razlike koncentracij v različnih časih iščemo krajevno in časovno porazdelitev koeficientov pretvorb (Žagar in sod., 2007).

Če bi uspeli povezati okoljske parametre (temperaturo, slanost, pH...) s koeficienti pretvorb, bi bilo mogoče v enačbi (3.2) pretvorbe računati tako, da bi najprej izračunali približne reakcijske koeficiente iz merjenih (ali z modelom simuliranih) okoljskih parametrov, nato pa izvedli fino umerjanje modela po že preverjenem postopku reverznega modeliranja (Žagar in sod., 2007).

Povezave med okoljskimi parametri in koeficienti pretvorb so torej glavni cilj diplomske naloge, ki ga predstavljamo v naslednjih poglavjih.

4 METODA

Podatki, ki so obravnavani v analizi, so bili pridobljeni v okviru projekta MERCYMS in MED-OCEANOR. Podatki in rezultati študij so bili v okviru člankov predstavljeni v revijah Atmospheric Environment (Horvat, 2003) in Marine Chemistry (Kotnik, 2007; Monperrus, 2007; Ogrinc, 2007).

Projekt MERCYMS. To je bil mednarodni projekt, ki ga je financirala Evropska komisija (Contr. No. EVK3-2002-00070). V projektu so sodelovale Italija, Slovenija, Francija, Norveška, Švedska, Poljska in Grčija. Projekt je proučeval kroženje živega srebra v Sredozemlju in njegov vpliv na življenje v morju in na kopnem.

Cilj projekta je bil razviti celovit sistem za modeliranje in raziskati ključne mehanizme, ki lahko vplivajo na cikel živega srebra v morskem okolju in pri izmenjavi med morjem in zrakom. Modeli pretvorb bi tako ocenili relativne prispevke posameznih procesov v kroženju živega srebra, ki potekajo v Sredozemlju.

Projekt je potekal pod okriljem Italijanskega raziskovalnega inštituta. Meritve so se izvajale v dveh delih in sicer poleti 2003 in spomladi 2004 na raziskovalni ladji URANIA. Analize meritev so bile opravljene tako na ladji kot v laboratoriju.

Del podatkov je bil pridobljen v projektu *MED-OCEANOR*, ki ga je financiral Nacionalni raziskovalni inštitut v Italiji. Meritve so se izvajale na raziskovalni ladji URANIA med 29. 7. in 9. 8. 2000. Meritve so potekale tako v vzhodnem kot zahodnem delu Sredozemlja. Podatki so bili obdelani skupaj s podatki pridobljenimi leta 1998.

Podatki in meritve. Kljub številnim meritvam, ki so se v zadnjem desetletju izvajale na območju Sredozemlja, je podatkov razmeroma malo. Razpoložljivih podatkov meritev v okviru projektov Med-Oceaner (Horvat, 2003) in Mercyms (Kotnik, 2007; Monperrus, 2007 in Ogrinc, 2007) pa je bilo kljub temu dovolj, da smo lahko opravili analizo dejavnikov in poskušali ugotoviti ali obstajajo kakršnikoli trendi oz. povezave med koncentracijami metil-živega srebra in okoljskimi parametri.

V nalogi smo se osredotočili na štiri okoljske parametre:

- slanost [PSU],
- temperaturo [°C],
- koncentracijo kisika [μM],
- koncentracijo klorofila-A [mg/l].

Vsi viri so vsebovali podatke o slanosti, temperaturi in koncentraciji kisika; podatkov o koncentraciji klorofila je bilo manj. Pridobivanje podatkov je potekalo s pomočjo večnamenske CTS sonde, s katero se meri fizikalne in biološke parametre. V sondo je vgrajenih več senzorjev, izmeriti pa je mogoče prevodnost, temperaturo, slanost, koncentracijo raztopljenega kisika, pH, kalnost oz. motnost, globino ter klorofil-A. Pod vodo se na določeni lokaciji lahko nahaja tudi nekaj tednov. Pri meritvah slanosti in temperature v priobalnih vodah se je uporabila WTW sonda (Conductivity probe) (Monperrus, 2007).

Vsi parametri so bili izmerjeni v Sredozemskem morju. Koordinate profilov so bile v okviru projekta MERCYMS enotno določene in so prikazane na slikah 9. Meritve v zalivu Thau (slika 10) so bile opravljene zaradi pomembne gospodarske dejavnosti na tem področju (Monperrus, 2007).

Za analizo smo uporabili programsko orodje Microsoft Office Excel.

Potek dela. Vse pridobljene podatke smo zbrali in jih uredili v podatkovno bazo. Pri vseh analizah, opisanih v nadaljevanju, smo izračunali povprečne vrednosti in trendne črte metil-živega srebra v odvisnosti od merjenih parametrov.

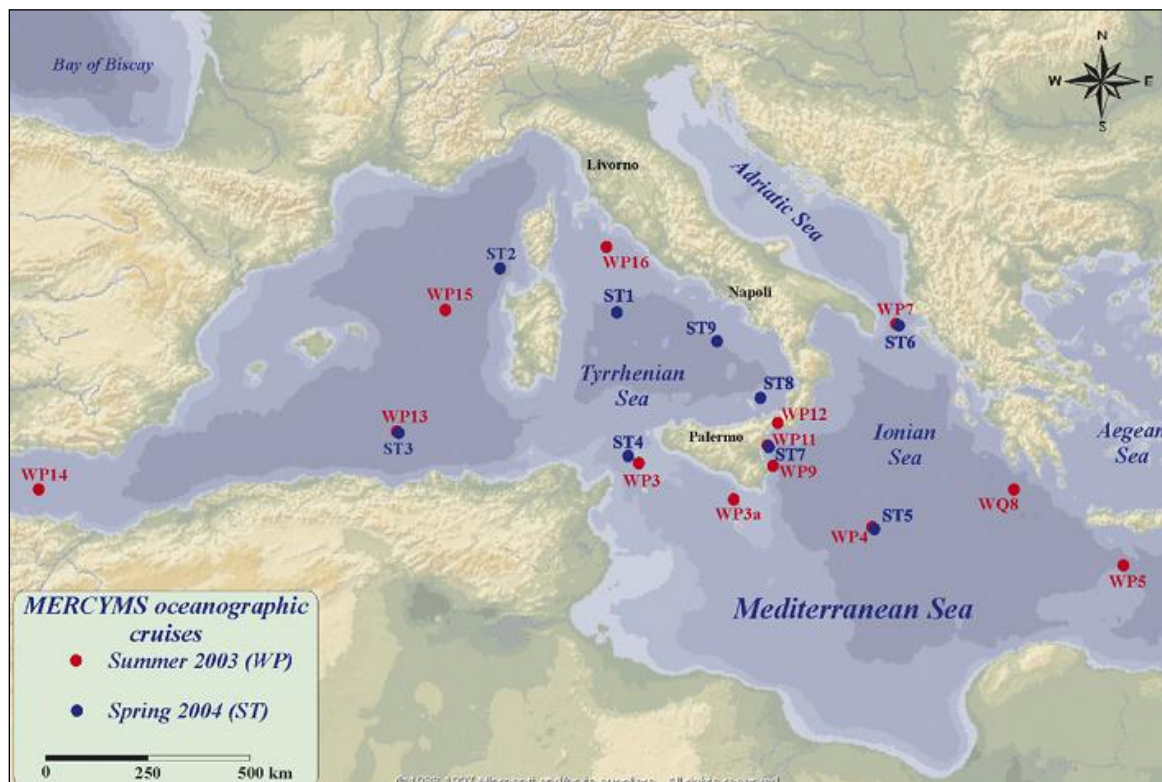
Najprej smo opravili analizo za vsak parameter (slanost, temperaturo, koncentracijo kisika, koncentracijo klorofila-A posebej za celo leto. V naslednjem koraku smo podatke obravnavali po letnih časih:

- pomlad (april, maj, junij),
- poletje (julij, avgust, september),
- jesen (oktober, november, december),
- zima (januar, februar, marec).

V drugem sklopu smo podatke obravnavali po območjih v Sredozemlju. Območje smo razdelili na:

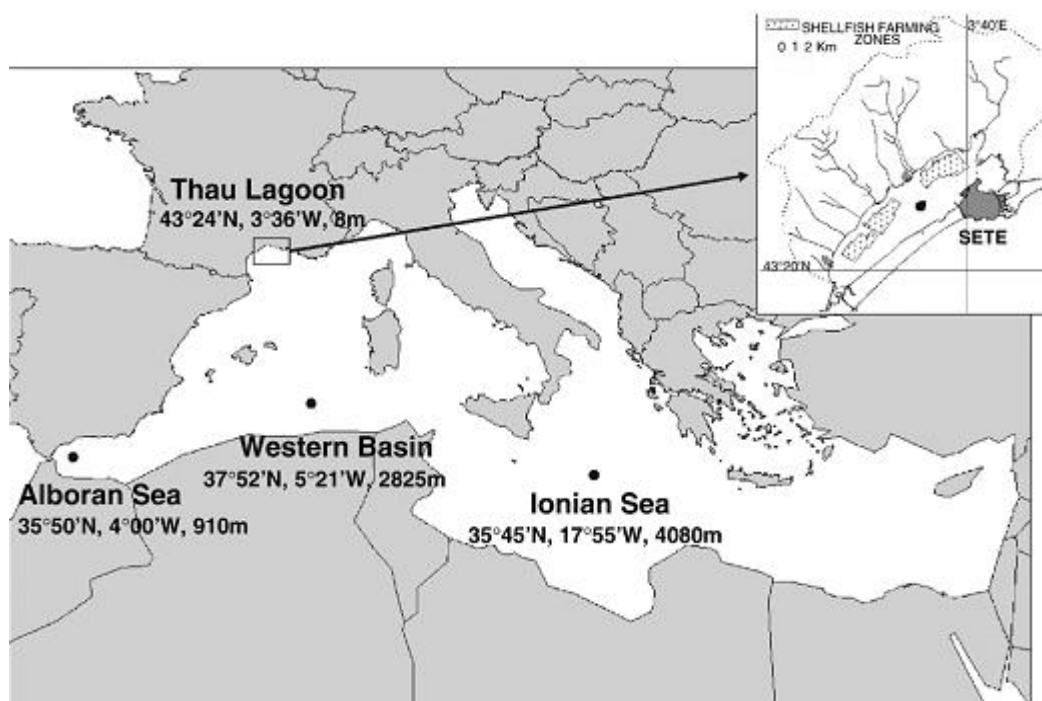
- Zahodno Sredozemlje,
- Tirensko morje,
- Jadran,
- Vzhodno Sredozemlje.

Vsak podatek je imel podano pozicijo in geografske koordinate (slika 9) zato razdelitev po območjih ni predstavljal problema. Obravnavi po parametrih je sledila obravnava parametrov po letnih časih.



Slika 9: Točke meritev v Sredozemskem morju (povzeto po: Žagar in sod., 2007)

(rdeče točke so točke meritev poleti 2003, modre točke so točke meritev spomladi 2004)



Slika 10: Območje meritev v zalivu Thau (povzeto po: Monperrus, 2007)

Naslednji sklop smo uredili in analizirali po globinah. Po globini smo obravnavali podatke ločeno v treh conah:

- fotična cona (0 – 150m),
- termoklina (150 – 1000m),
- globoko morje (1000m do dna).

Podatke smo analizirali za vsak parameter posebej za celo leto v vseh treh conah.

V okviru tega sklopa smo v nadaljevanju opravili analizo vseh štirih parametrov še v dveh značilnih slojih:

1. podatki, ki so bili izmerjeni v globini do 5m za vsak parameter,
2. podatki (za vsak parameter), ki so bili izmerjeni najnižje (na dnu) merjenega profila. Globina teh je različna: od samo 20 m do več kot 4000 m (v Jonskem morju).

Sledila je analiza po globinah (slojih) in območjih v posameznih letnih časih.

Na koncu smo preverili koncentracije metiliranega živega srebra po celotni globini za celo leto in po letnih časih. Sledila je analiza po plasteh: do 5m v fotični coni in na dnu, za celo leto in po letnih časih.

Natančnost meritev. Omeniti je potrebno, da meritve niso nujno točne. Na terenu (ladji) je točnost meritev tako nizkih koncentracij vprašljiva, zato se vedno izvajajo t.i. interkalibracije med skupinami, ki merijo podatke. Po opravljeni interkalibraciji žal pogosto ostane le malo podatkov. Zanesljive študije pa so mogoče samo, če so uporabljeni ustrezni podatki. Odstopanja oz. napake pa se lahko pojavijo tudi pri meritvah v laboratoriju. Skupine, ki so merile podatke, so za meritve vrhunsko usposobljene, kljub temu pa vsi podatki zanesljivo niso uporabni. Vendar pa pri izdelavi naloge nismo opazili izrazito izstopajočih posameznih meritev, ki bi lahko bile vzrok za razmeroma slabe rezultate analize.

Koeficienti reakcij. Koeficienti reakcij K_r so spremenljivke v prostoru in času, ki nastopajo v biogeokemičnem modulu modela PCFLOW3D (enačba 3.2). Izražajo vpliv zunanjih biotskih in abiotskih dejavnikov na procese pretvorb (metilacije, demetilacije, oksidacije in redukcije) med zvrstmi živega srebra. Ti vplivi so še vedno slabo raziskani, zato se vrednosti v literaturi (Carroll in sod., 2000; Rolfhuss in Fitzgerald, 2004) gibljejo v širokih mejah.

Povprečne letne koeficiente metilacije in demetilacije za Tržaški zaliv je določil Širca (1996) in so podani v preglednici 1.

Preglednica 1: Razpon vrednosti za posamezne koeficiente v Tržaškem zalivu

Vrsta reakcije	koeficient	min [s]	max [s]
Metilacija	K_M	1,00E-15	2,00E-09
Demetilacija	K_D	1,00E-09	4,00E-07

Pri modeliranju transporta in procesov pretvorb živega srebra v Sredozemskem morju so se koeficienti reakcij ocenili na osnovi terenskih meritev (preglednica 2) (Žagar in sod., 2007).

Preglednica 2: Razponi uporabljenih koeficientov pretvorb za metilacijo in demetilacijo v Sredozemskem morju

Vrsta reakcije	koeficient	razpon [dan^{-1}]
Metilacija	K_M	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$
Demetilacija	K_D	$8 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$

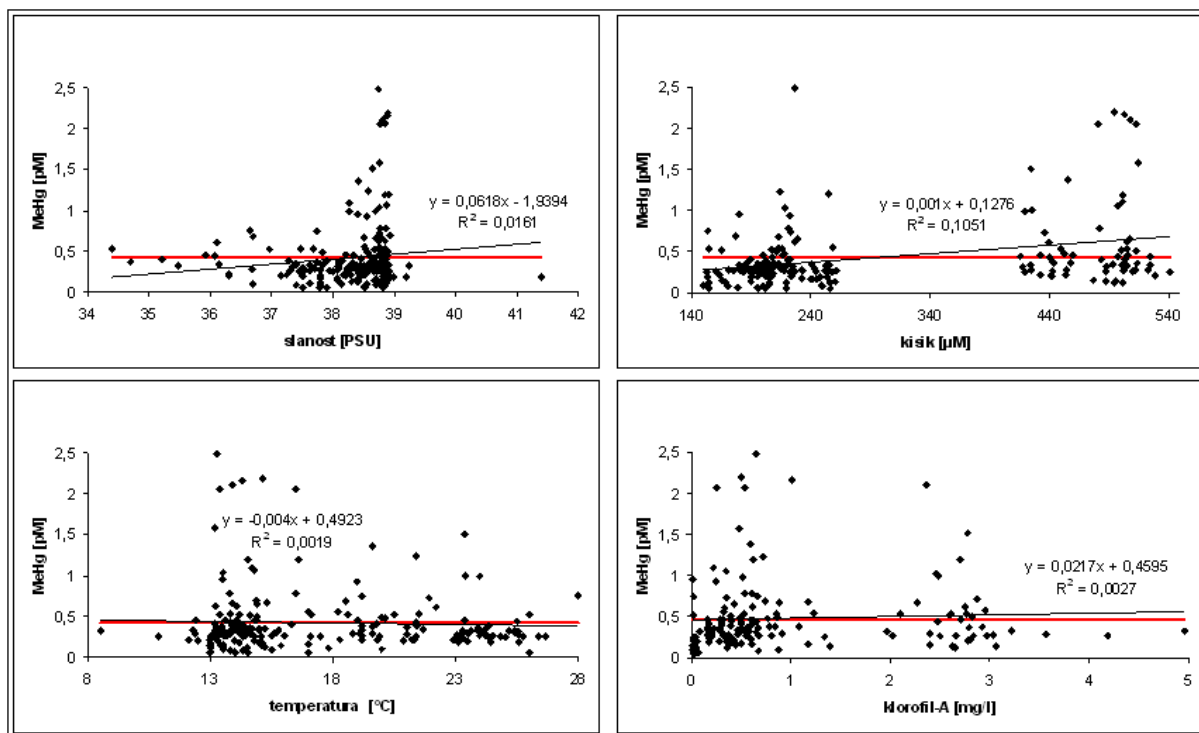
Prav dolgotrajno umerjanje koeficientov pretvorb je bilo glavno vodilo pri izdelavi naloge. Če bi lahko na osnovi povezav med okoljskimi dejavniki in koncentracijami metil-živega srebra sklepali, kako se ti koeficienti spreminjajo v odvisnosti od posameznega dejavnika (temperature, slanosti, kisika, letnega časa, globine itd.), bi bilo mogoče postopek umerjanja poenostaviti oz. skrajšati.

5 REZULTATI IN DISKUSIJA

Rezultati analize podatkov so prikazani v obliki grafikonov. Analiza je obravnavala štiri parametre: slanost, temperaturo, koncentracijo kisika in koncentracijo klorofila-A. Na grafih so z rdečo barvo prikazana povprečja koncentracij metil-živega srebra v odvisnosti od obravnavanega parametra. Vsak graf je opremljen z linearno trendno črto, enačbo in koeficientom R^2 .

Na slikah je vrstni red sledeč: levo zgoraj so vrednosti za slanost, levo spodaj temperature vrednosti, desno zgoraj so merjene koncentracije kisika in desno spodaj koncentracije klorofila-A.

5.1 Koncentracije MeHg pri merjenih vrednostih okoljskega parametra

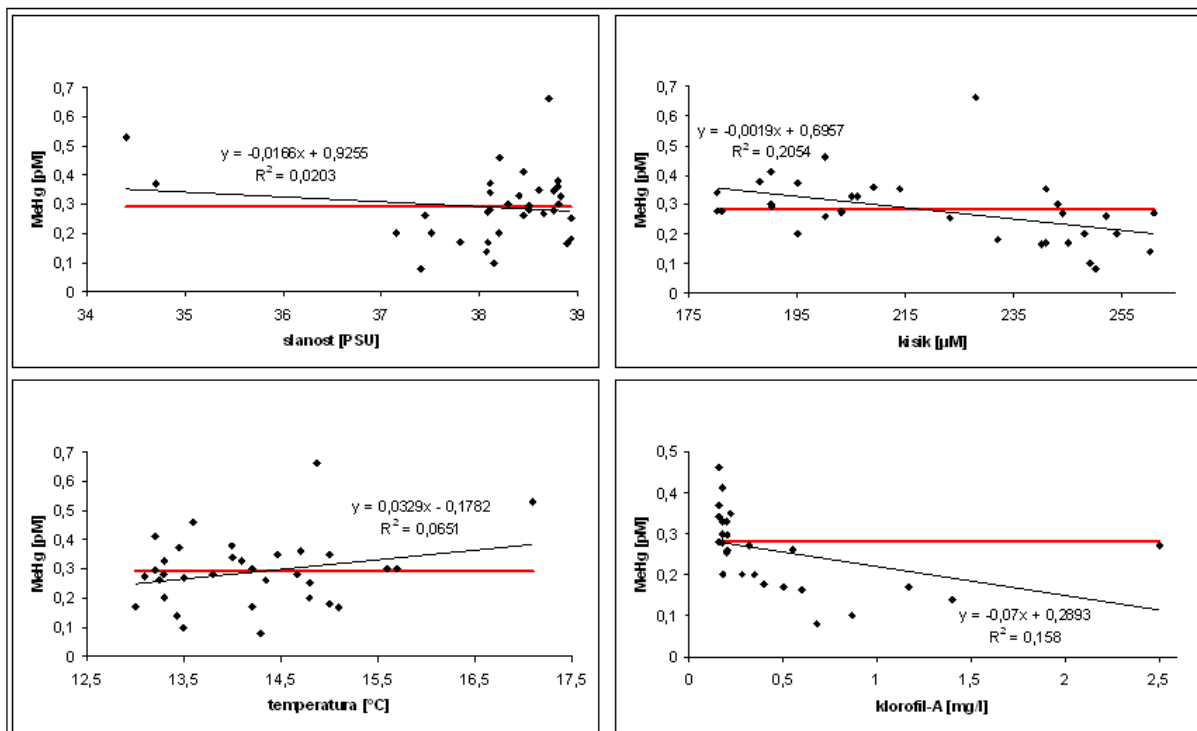


Slika 11: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Sredozemlju

Slika 11 prikazuje koncentracije MeHg pri merjeni slanosti, temperaturi, kisiku in klorofilu-A. Podatki so pri slanosti koncentrirani pri 37-39 PSU, kolikor znaša običajna slanost v Sredozemlju, vendar pa ne kažejo nobenega uporabnega trenda. Enako velja za temperaturo: glavnina podatkov je pri okoli 14°C (globoko morje). Pri odvisnosti od kisika in klorofila-A so podatki bolj razpršeni. R^2 je pri vseh parametrih zelo nizek.

5.1.1 Koncentracije MeHg pri merjenih vrednostih okoljskega parametra po letnih časih

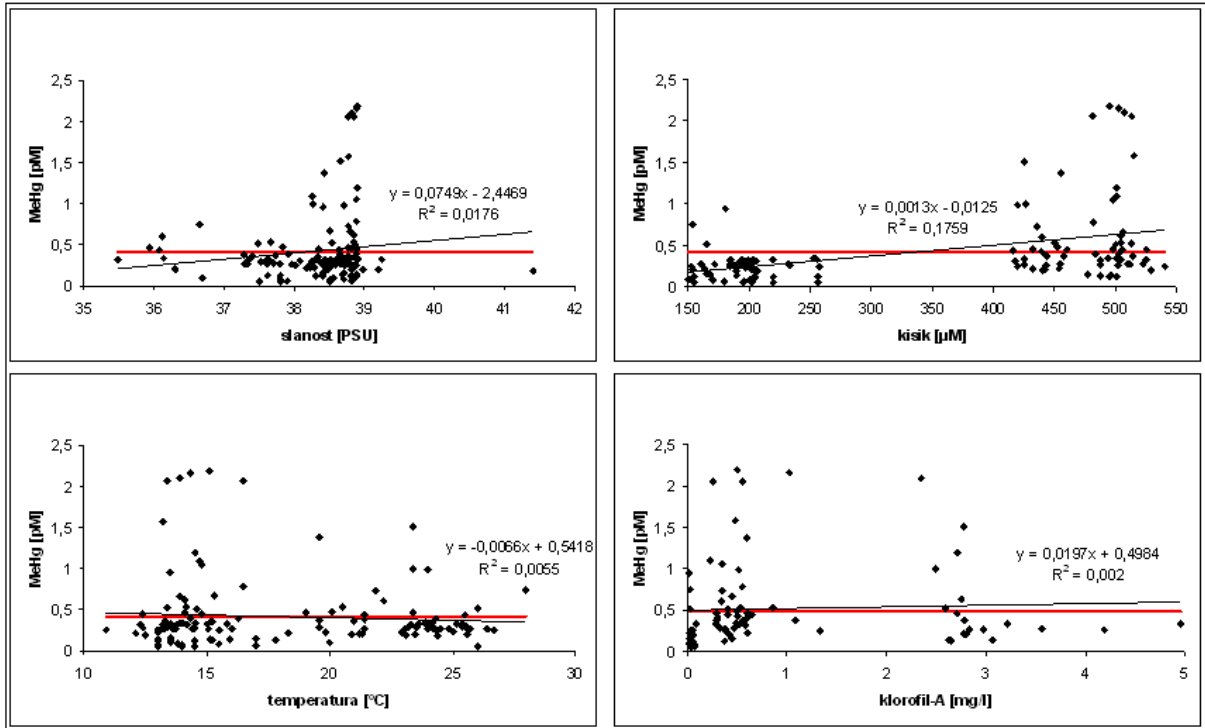
Na sliki 12 so prikazane koncentracije MeHg pri merjeni slanosti, temperaturi, kisiku in klorofilu-A spomladi. Vrednosti za slanost se gibljejo med 37 in 39 PSU. Podatki so pri odvisnosti od temperature in kisika razpršeni; pri klorofilu pa so koncentrirani okoli vrednosti 0,2 mg/l. R^2 je zelo nizek pri vseh parametrih.



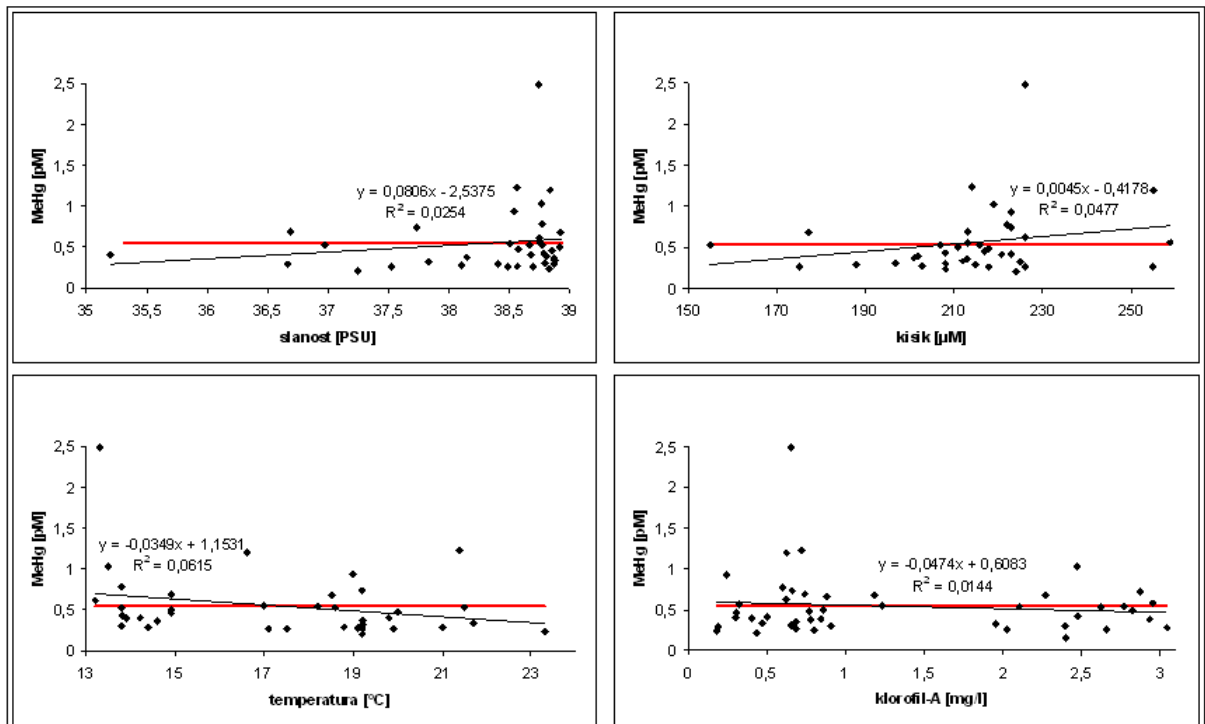
Slika 12: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih spomladi

Na sliki 13 so prikazane koncentracije MeHg pri merjenih parametrih poleti. Slika 14 prikazuje podatke izmerjene jeseni. Ponovno so rezultati koncentrirani v intervalu slanosti od 37 do 39 PSU; ter bolj razpršeni pri ostalih parametrih. Pri vseh parametrih je R^2 zelo nizek.

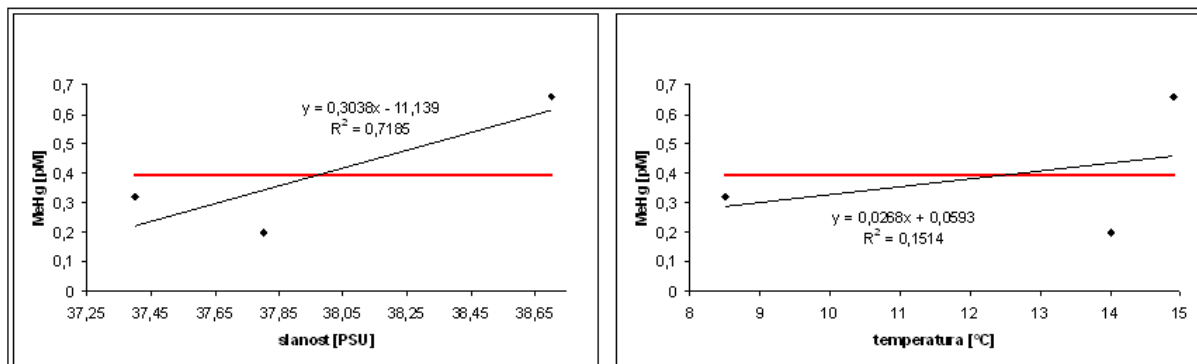
Podatkov za jesen (slika 14) je bistveno manj in so še bolj razpršeni kot v obeh predhodnih letnih časih. R^2 je pri vseh parametrih zelo nizek.



Slika 13: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih poleti



Slika 14: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih jeseni

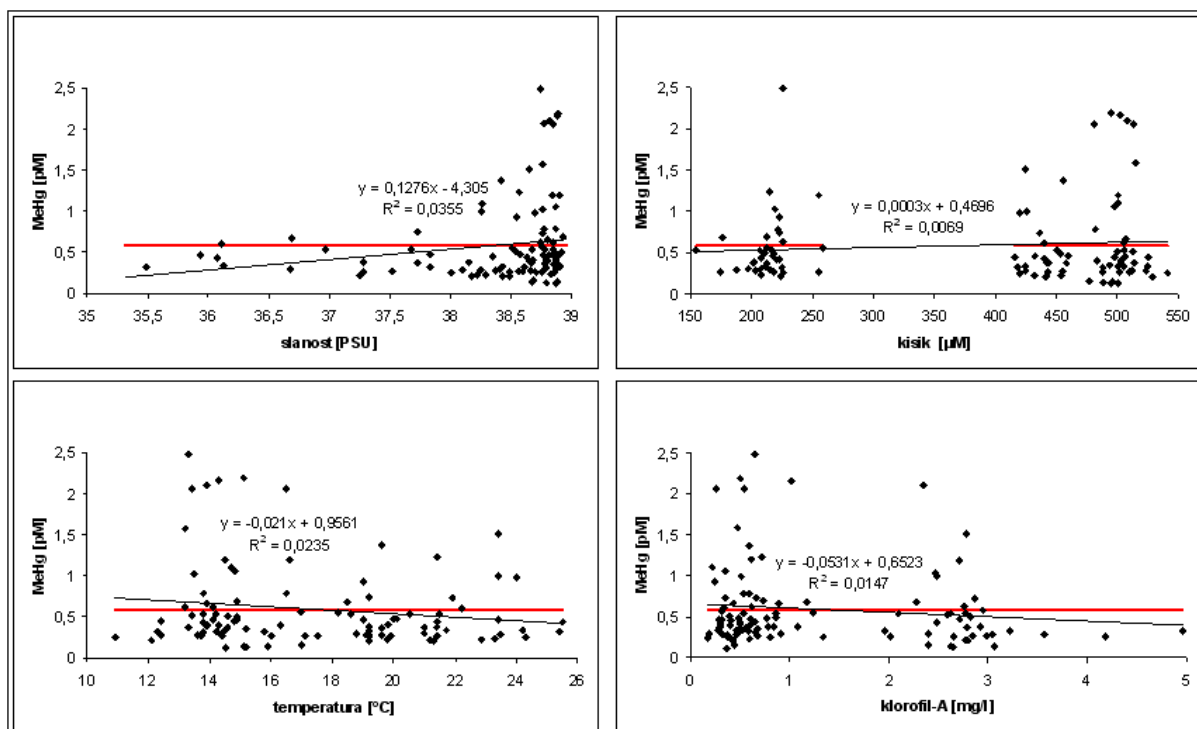


Slika 15: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih pozimi

Na sliki 15 so prikazane koncentracije MeHg pri merjeni slanosti in temperaturi pozimi. Podatkov je premalo za kakršne koli zaključke. Koncentracije kisika in klorofila-A niso bile merjene.

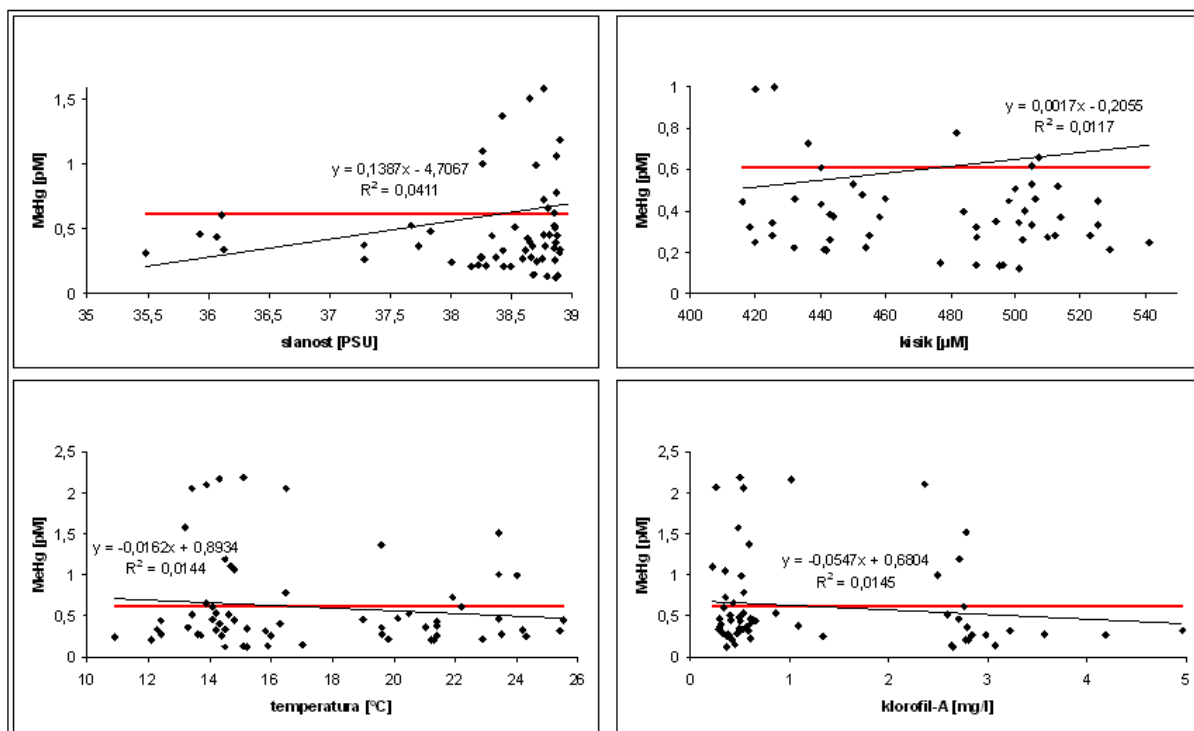
5.2 Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih po območjih in v letnih časih

5.2.1 Jadransko morje

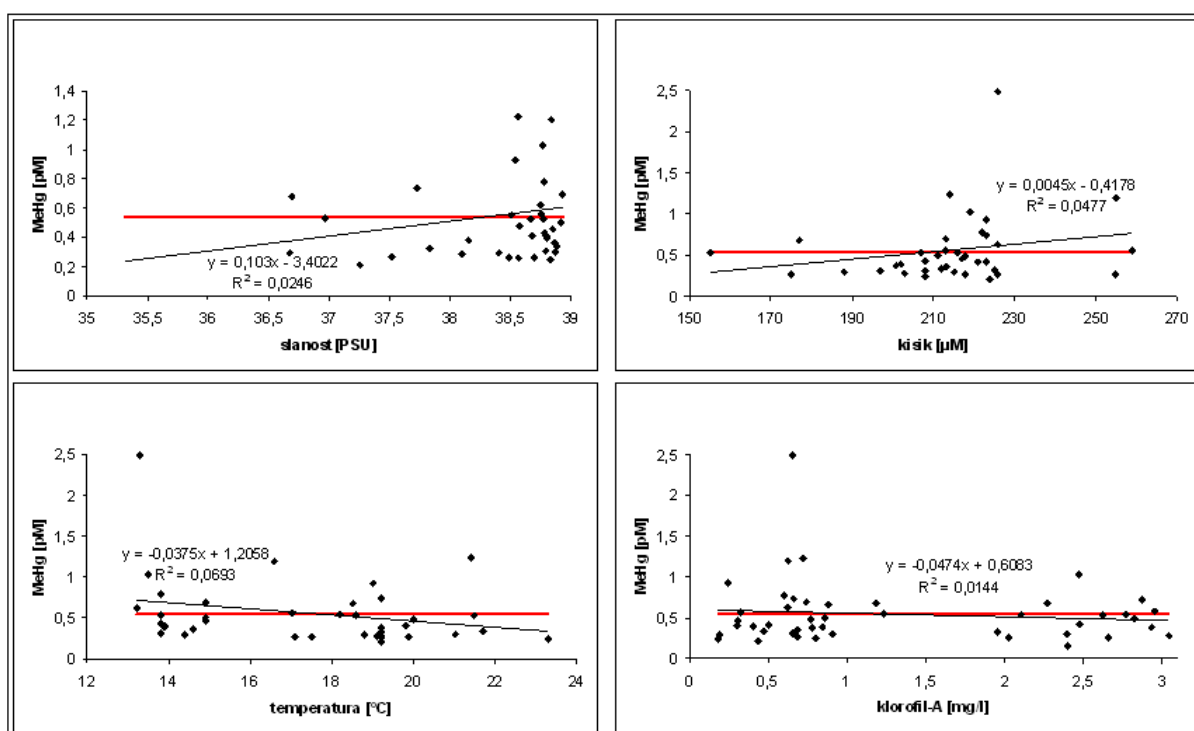


Slika 16: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Jadranskem morju

Za Jadransko morje (slika 16) so značilne mnogo višje koncentracije MeHg, kot za druga območja. Vrednosti, ki izrazito izstopajo, se bile verjetno merjene v severnem delu Jadrana, kjer je izrazit vpliv izliva reke Pad ter Soče in idrijskega rudnika. Pri vseh parametrih je zelo nizek R^2 .



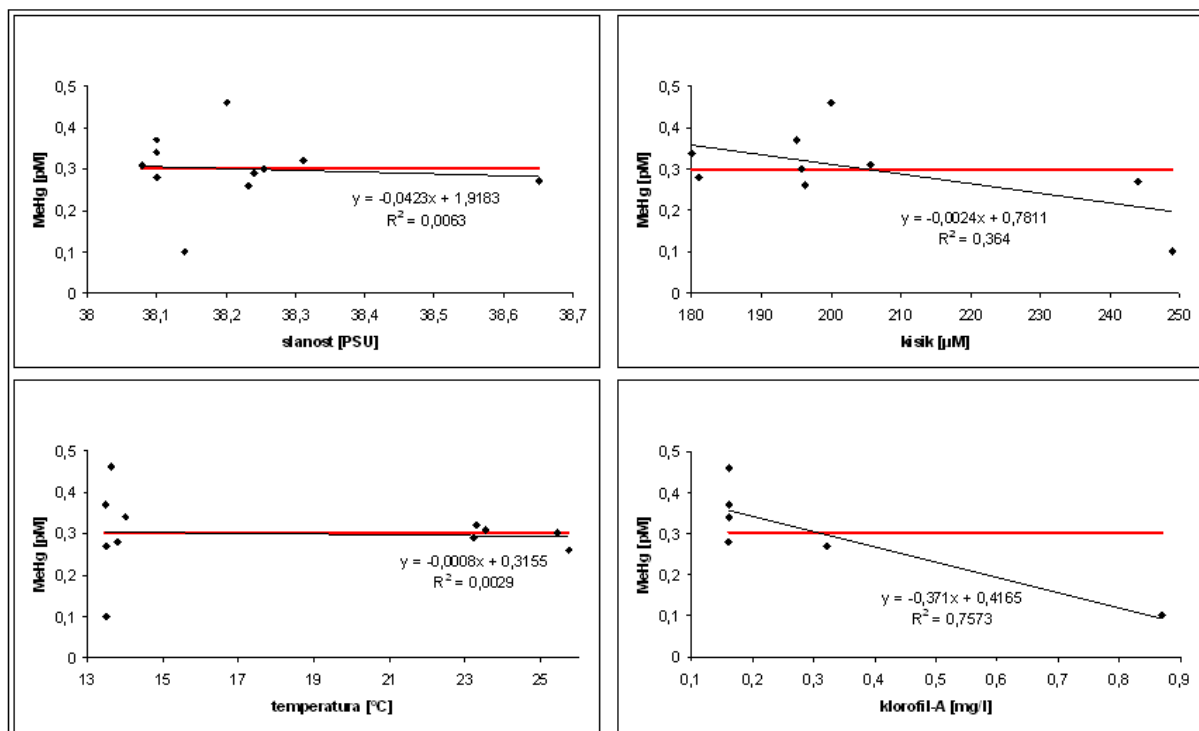
Slika 17: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Jadranskem morju poleti



Slika 18: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Jadranskem morju jeseni

Na slikah 17 in 18 so prikazane vrednosti parametrov, ki so bile izmerjene poleti in jeseni v Jadranskem morju. Podatki so razpršeni, trend ni opazen in R^2 je nizek.

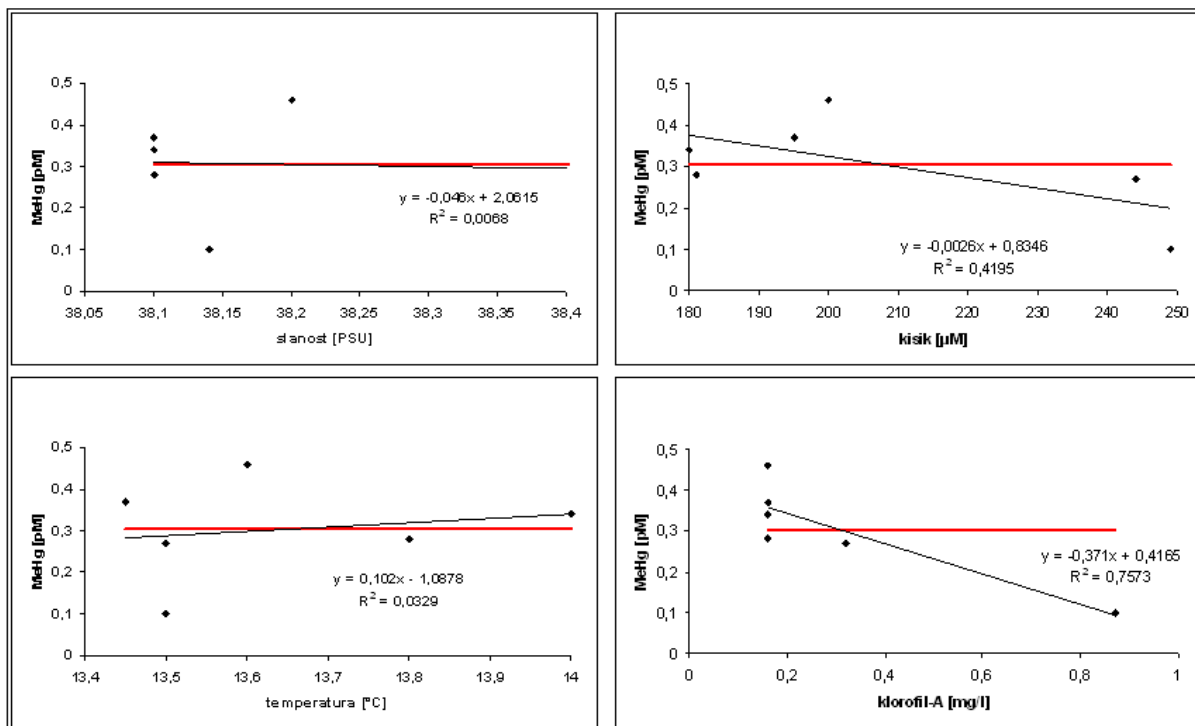
5.2.2 Tirensko morje



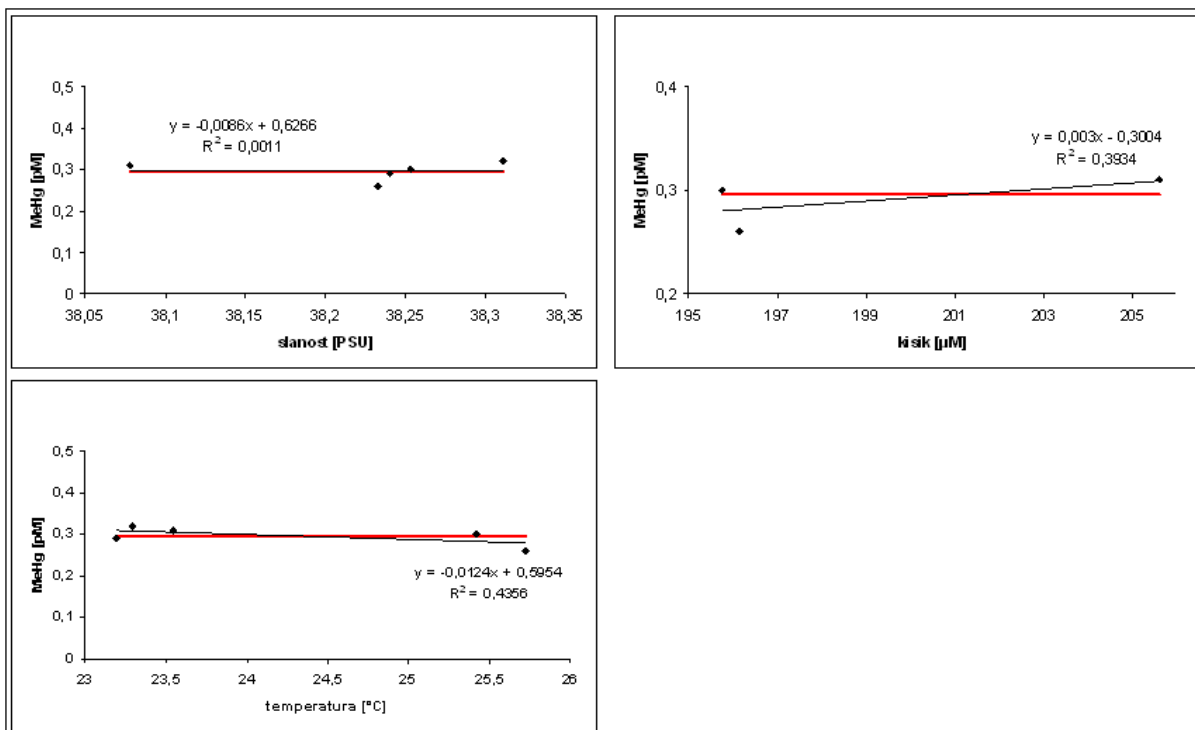
Slika 19: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Tirenskem morju

Slika 19 prikazuje koncentracije MeHg pri merjenih parametrih v Tirenskem morju. Podatkov ni veliko in so močno razpršeni. R^2 je pri vseh parametrih nizek.

Podakov za Tirensko morje za pomlad in poletje (sliki 20 in 21) ni veliko. Klorofil poleti ni bil merjen. Trendne črte so zaradi majhnega števila podatkov zelo blizu povprečjem, višje vrednosti R^2 pa iz istega vzroka niso merodajne.



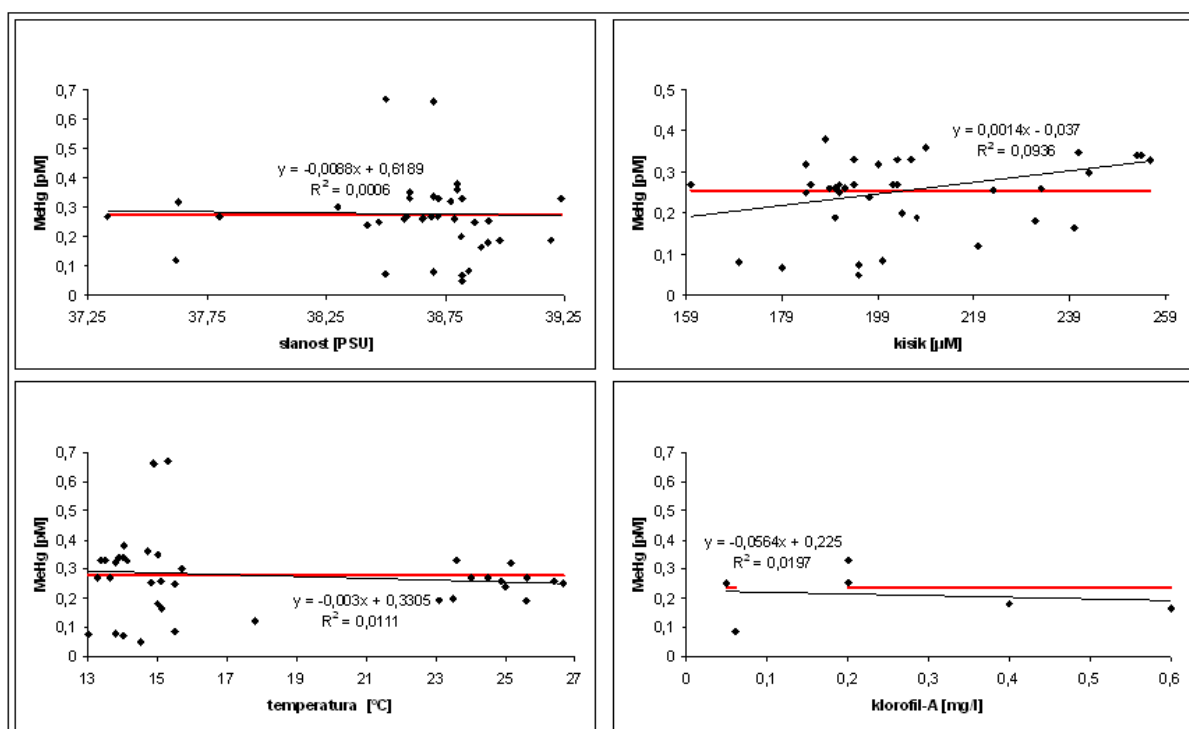
Slika 20: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Tirenskem morju spomladi



Slika 21: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Tirenskem morju poleti

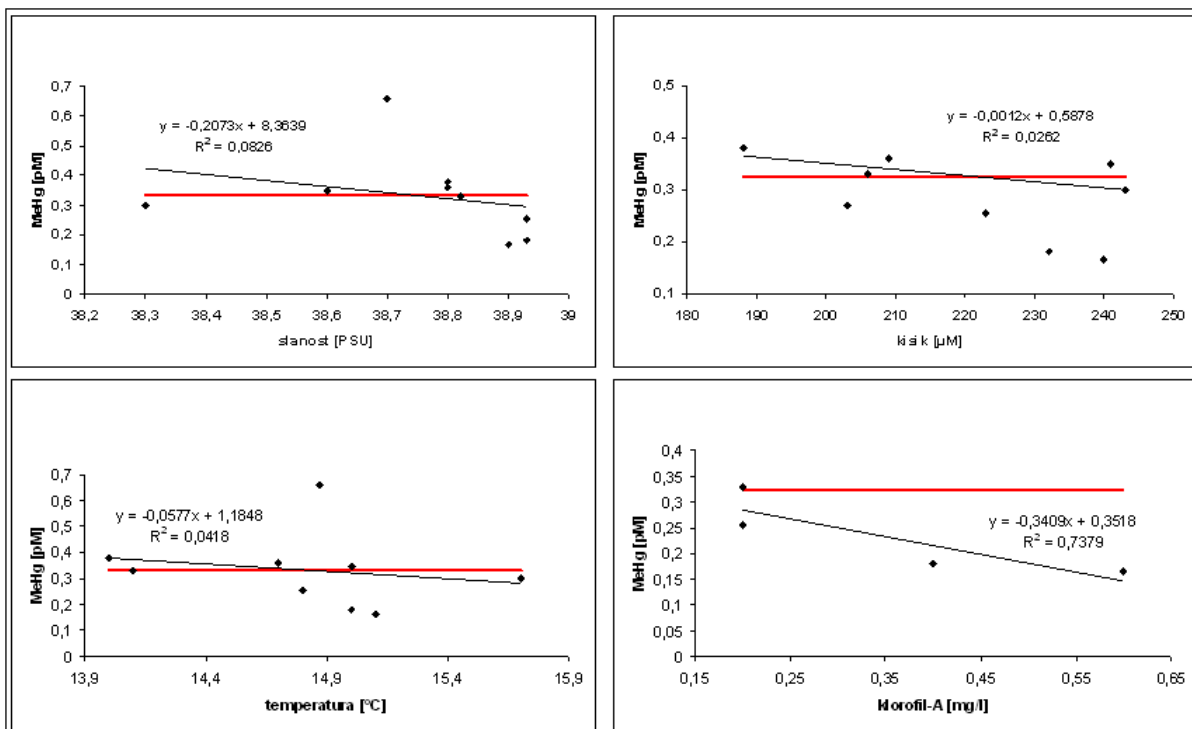
5.2.3 Vzhodno Sredozemlje

Na sliki 22 so prikazane koncentracije MeHg pri merjenih parametrih, ki so bile izmerjene v Vzhodnem Sredozemlju. Tudi tukaj so podatki v grućah, ki ne kaŹejo nobenega trenda. Podatkov, kjer bi bile merjene koncentracije kisika in klorofila, je malo. Pri vseh parametrih je R^2 zelo nizek.

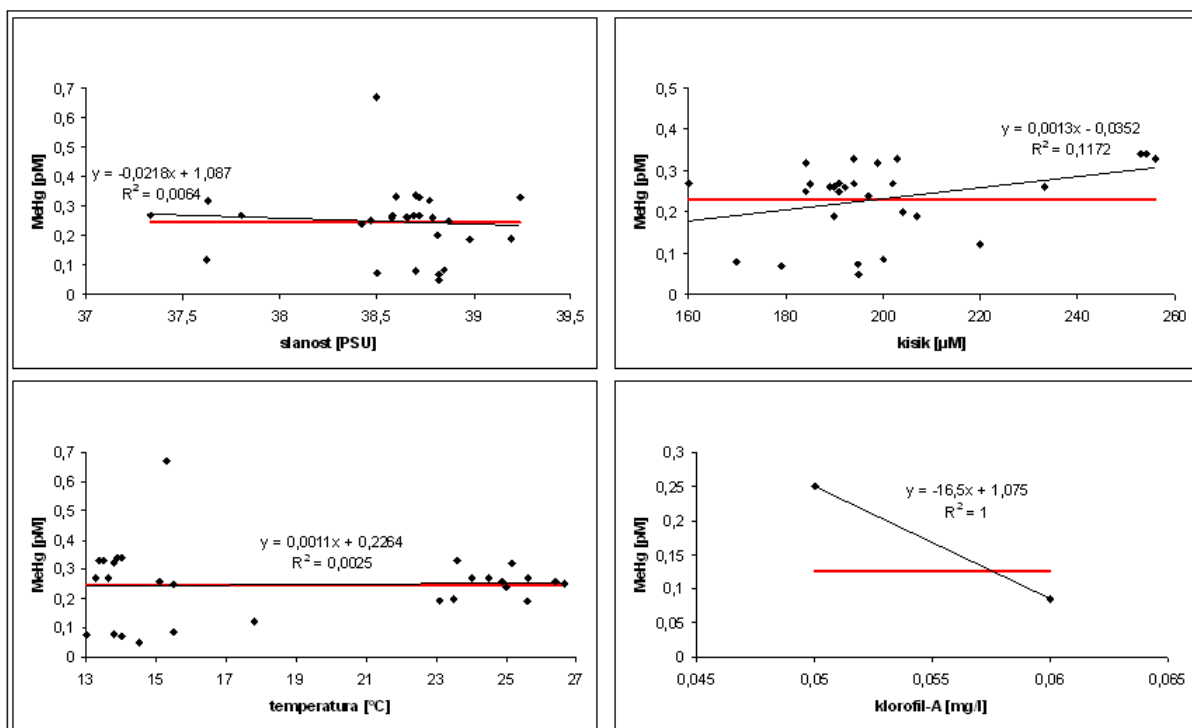


Slika 22: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Vzhodnem Sredozemlju

Sliki 23 in 24 prikazujeta podatke za Vzhodno Sredozemlje. Podatkov za pomlad (slika 23) je premalo, da bi bili merodajni, poleg tega so razpriŹeni pri vseh parametrih. Za poletje (slika 24) je nekaj već podatkov, ki pa prav tako ne kaŹejo nobenega izrazitega trenda. Vrednosti R^2 so nizke.



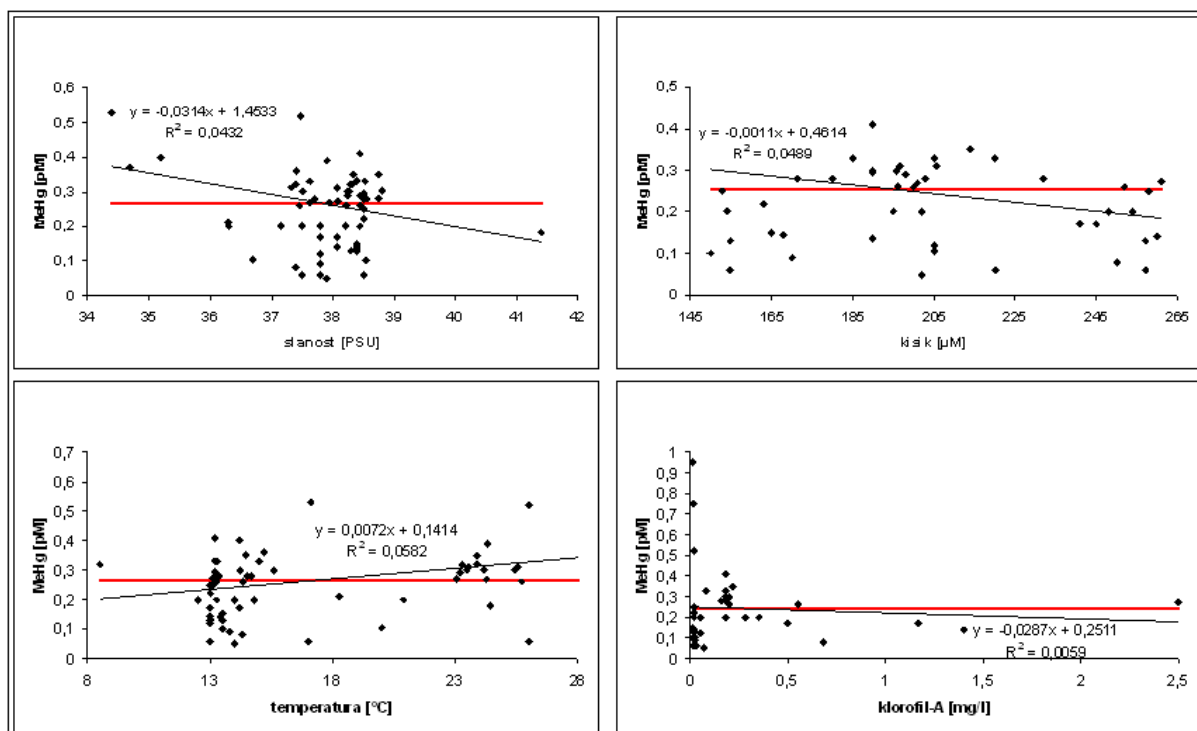
Slika 23: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Vzhodnem Sredozemlju spomladi



Slika 24: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Vzhodnem Sredozemlju poleti

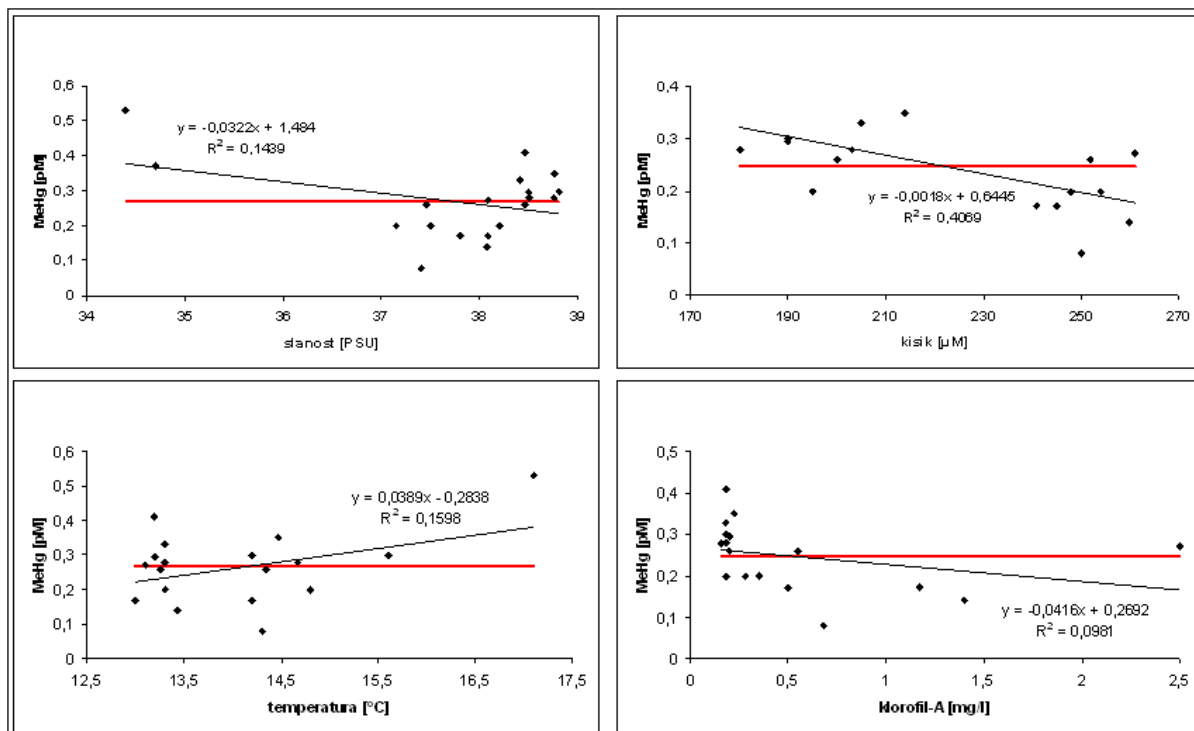
5.2.4 Zahodno Sredozemlje

Slika 25 prikazuje koncentracije MeHg pri merjeni slanosti, temperaturi, kisiku in klorofilu-A v Zahodnem Sredozemlju. Gručenje podatkov je še bolj izrazito. Podatki pri meritvah kisika in klorofila-A nimajo nikakršnega vzorca. R^2 je pri vseh parametrih zelo nizek, zato smo izvedli še analizo po letnih časih.

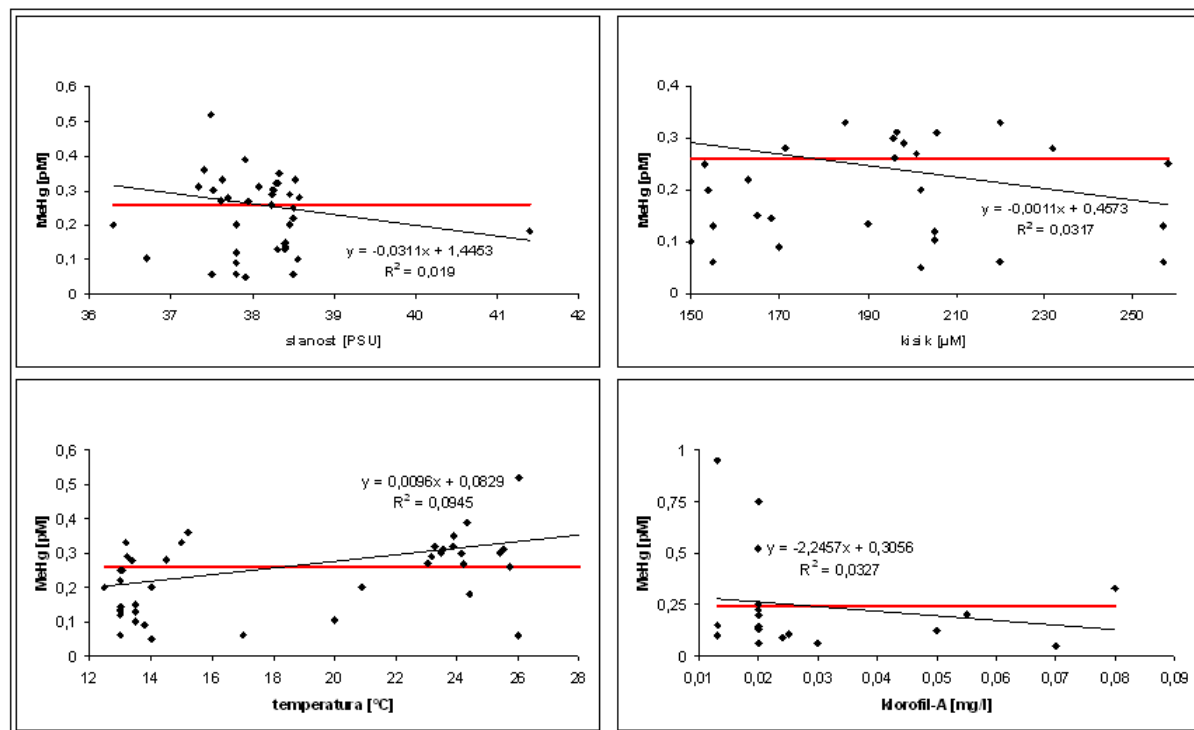


Slika 25: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Zahodnem Sredozemlju

Slika 26 prikazuje podatke izmerjene v Zahodnem Sredozemlju spomladi. Podatki so razpršeni in brez opaznega vzorca. R^2 vrednosti so nizke.



Slika 26: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Zahodnem Sredozemlju spomladi



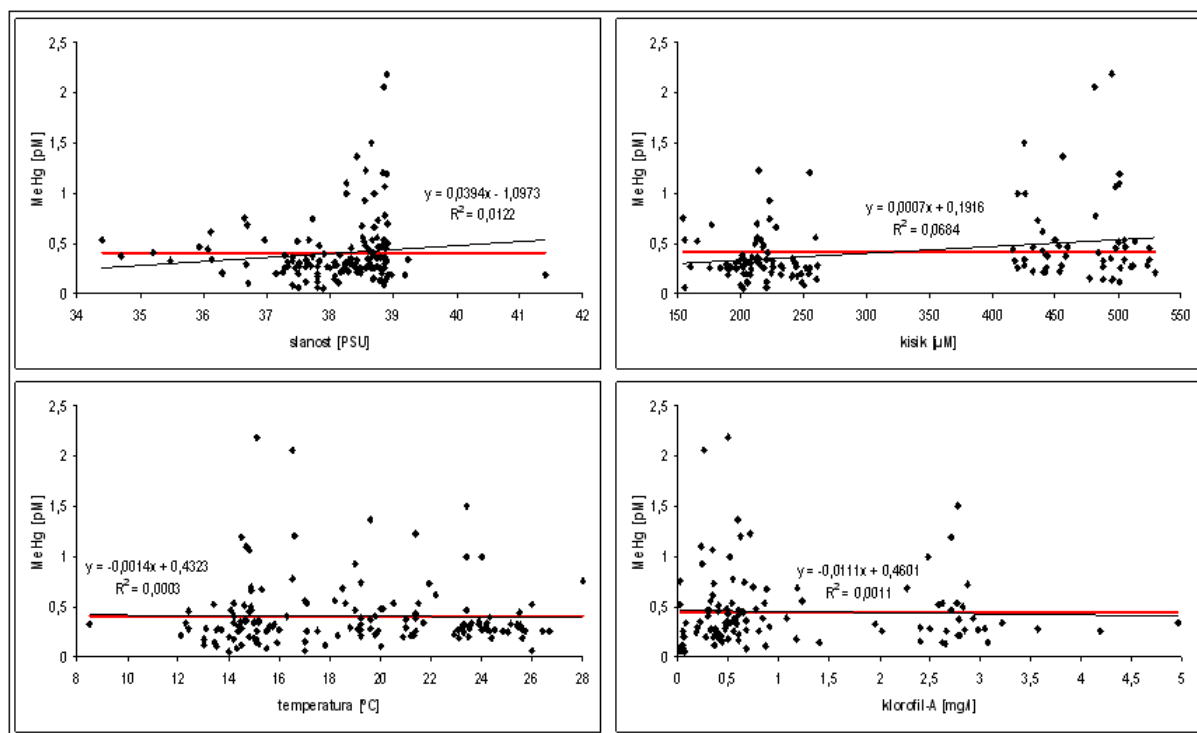
Slika 27: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v Zahodnem Sredozemlju poleti

Na sliki 27 so podatki za poletje izmerjeni v Zahodnem Sredozemlju. Podatki so razpršeni in brez opaznega trenda; pri vseh parametrih je R^2 nizek.

5.3 Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih po slojih

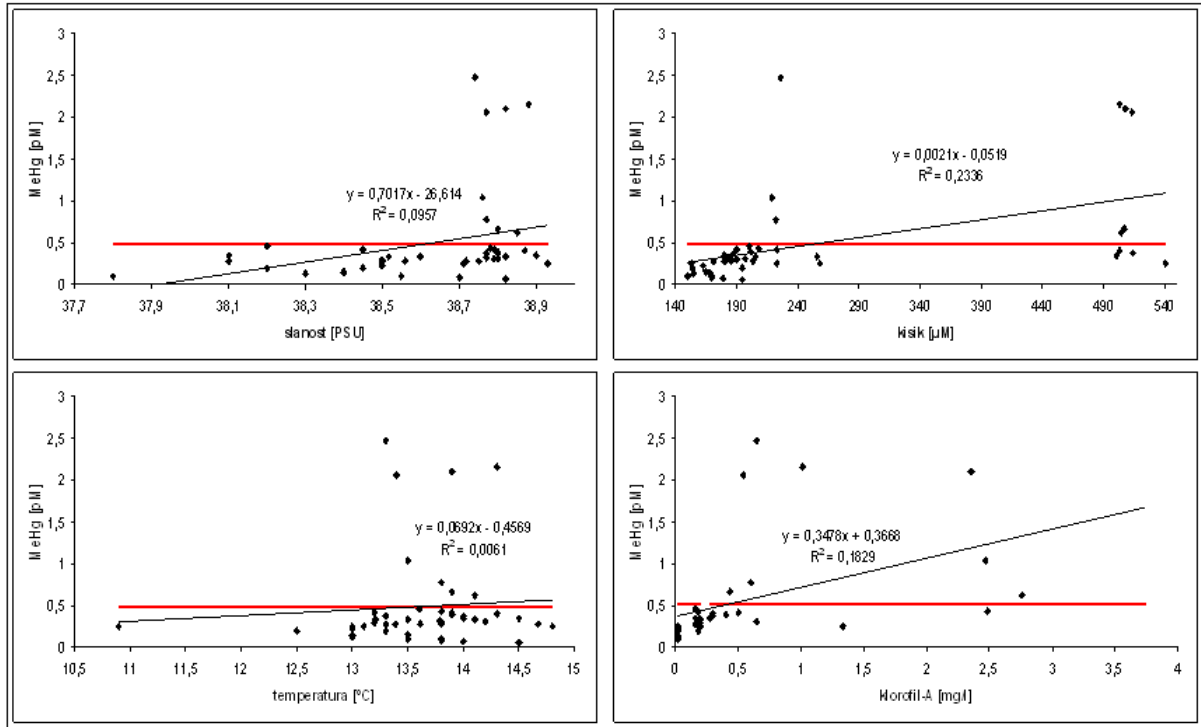
Globina vodnega stolpca je razdeljena na tri sloje: fotično cono, termoklino in globko morje.

Slika 28 prikazuje podatke meritev opravljenih v fotični coni. Slanost se giblje med 37 in 39 PSU, odvisnost od temperature je razpršena. Podatki pri koncentracijah kisika in klorofila-A so porazdeljeni v dveh skupinah. Vzorec ni opazen. R^2 je za vse parametre nizek.

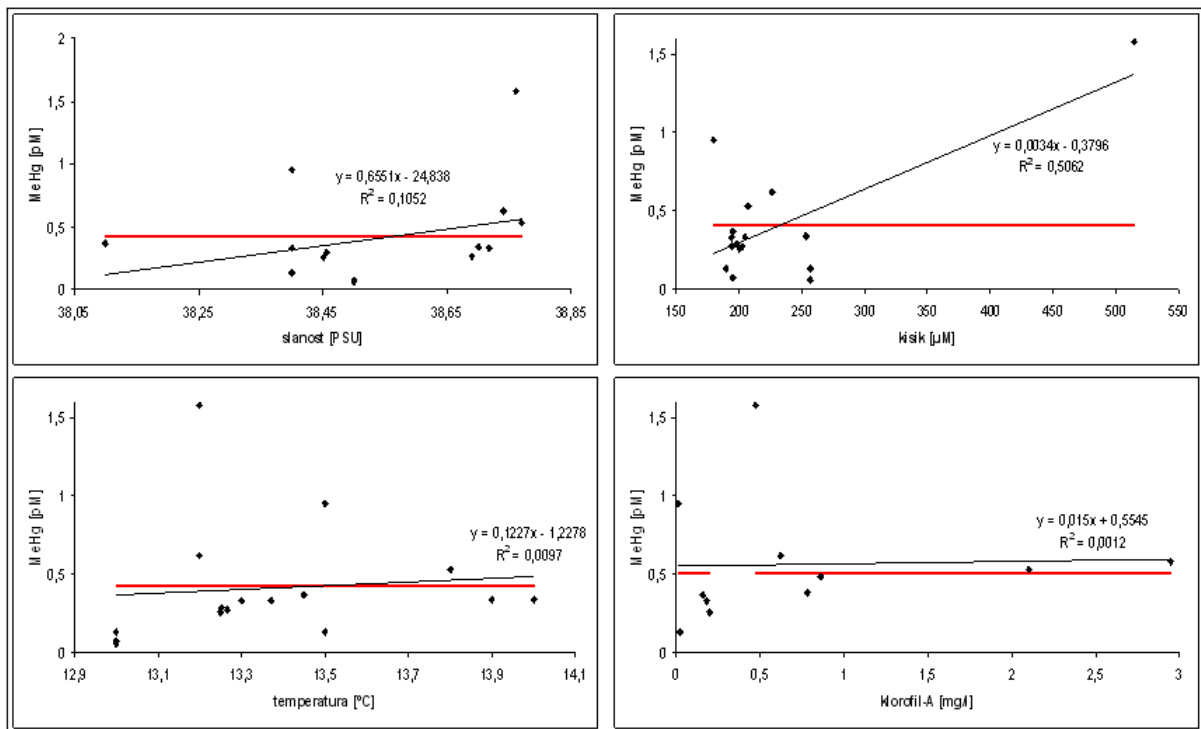


Slika 28: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v fotični coni

Sliki 29 in 30 prikazujeta podatke, ki so bili izmerjeni globlje v vodnem stolpcu. Na sliki 29 so podatki parametrov v termoklini. Ti so razpršeni, R^2 je nizek pri vseh parametih.



Slika 29: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v termoklini



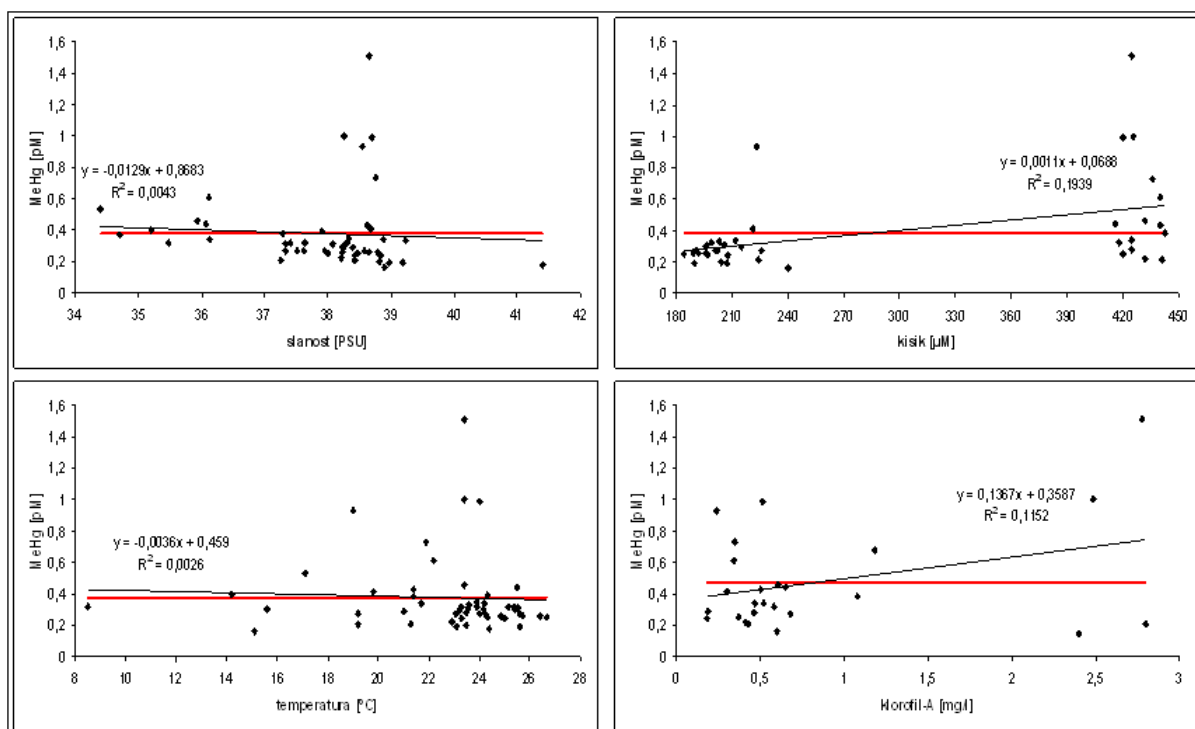
Slika 30: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih v globokem morju

Slika 30 prikazuje podatke za globoko morje. Podatkov je manj kot v termoklini. Profilov in kvalitativnih podatkov za takšno globino ni veliko saj tudi ni veliko meritev, ki bi potekale tako globoko. Podatki so razpršeni in brez opaznega vzorca, R^2 je nizek.

5.3.1 Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na površju in v letnih časih

Podatki obravnavani v nadaljevanju so bili zbrani po drugačnem ključu. Podatki na površju so bili izmerjeni v globini 5m.

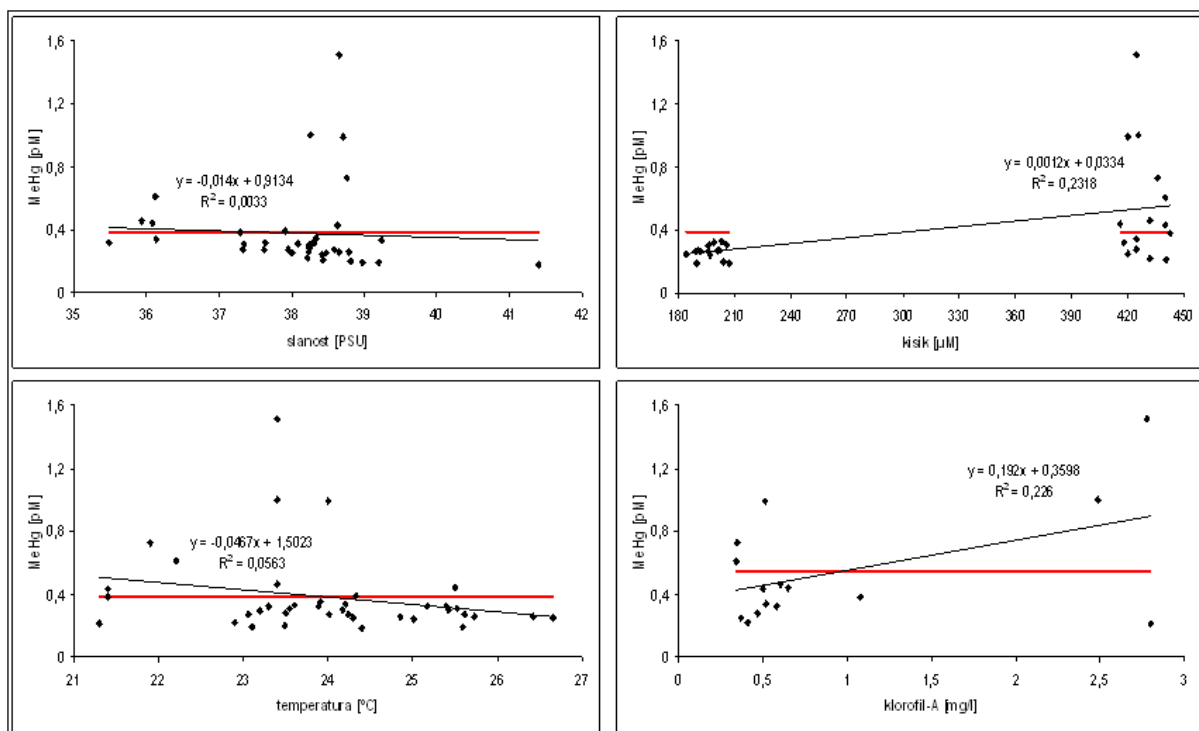
Slika 31 prikazuje vrednosti parametrov na površju. Podatki so, z izjemo koncentracij kisika, razpršeni, pri kisiku pa razporejeni v dve skupini (okoli $210\mu\text{M}$ ter med 420 in $450\mu\text{M}$). R^2 je nizek za vse parametre.



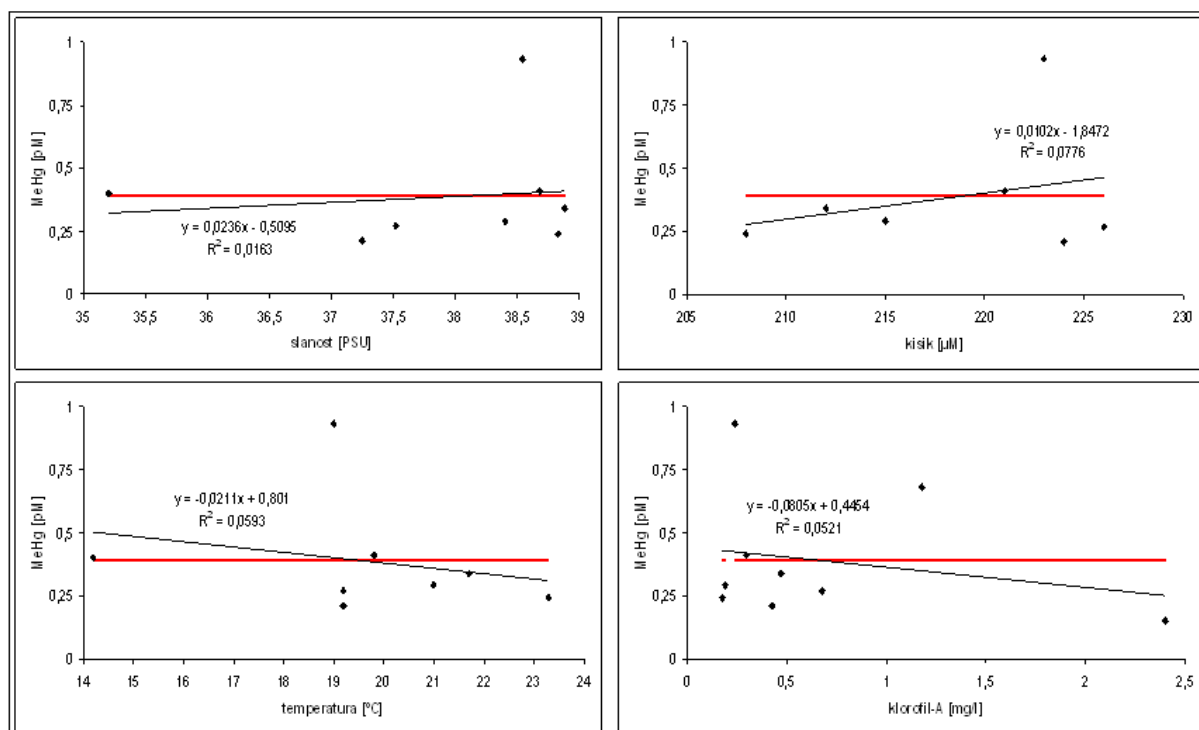
Slika 31: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na površju

Sliki (32 in 33) prikazujeta podatke parametrov merjenih na površju poleti in jeseni.

Na sliki 32 so podatki za poletje, ki jih ni veliko. So razpršeni, z izjemo podatkov o kisiku, ki so zbrani v dveh skupinah. Tudi tu je R^2 nizek. Podatkov za jesen (slika 33) je še manj, nimajo opaznega vzorca. R^2 je nizek.



Slika 32: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na površju poleti

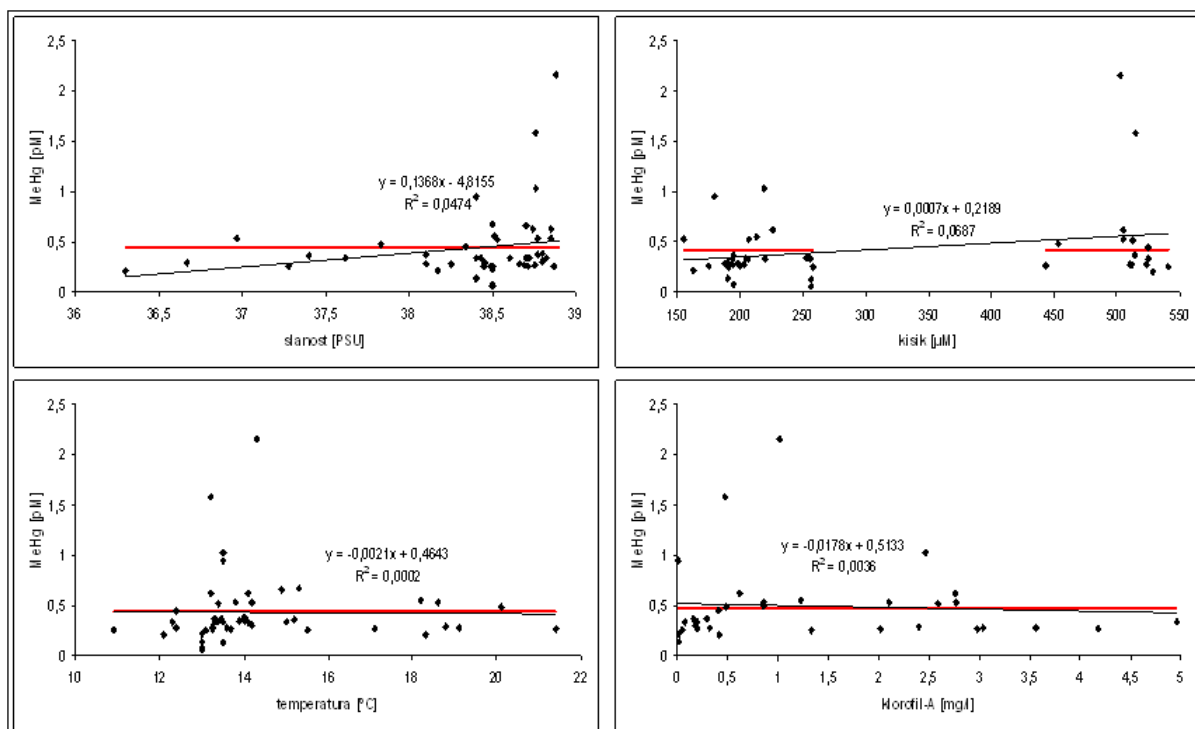


Slika 33: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na površju jeseni

5.3.2 Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na dnu in v letnih časih

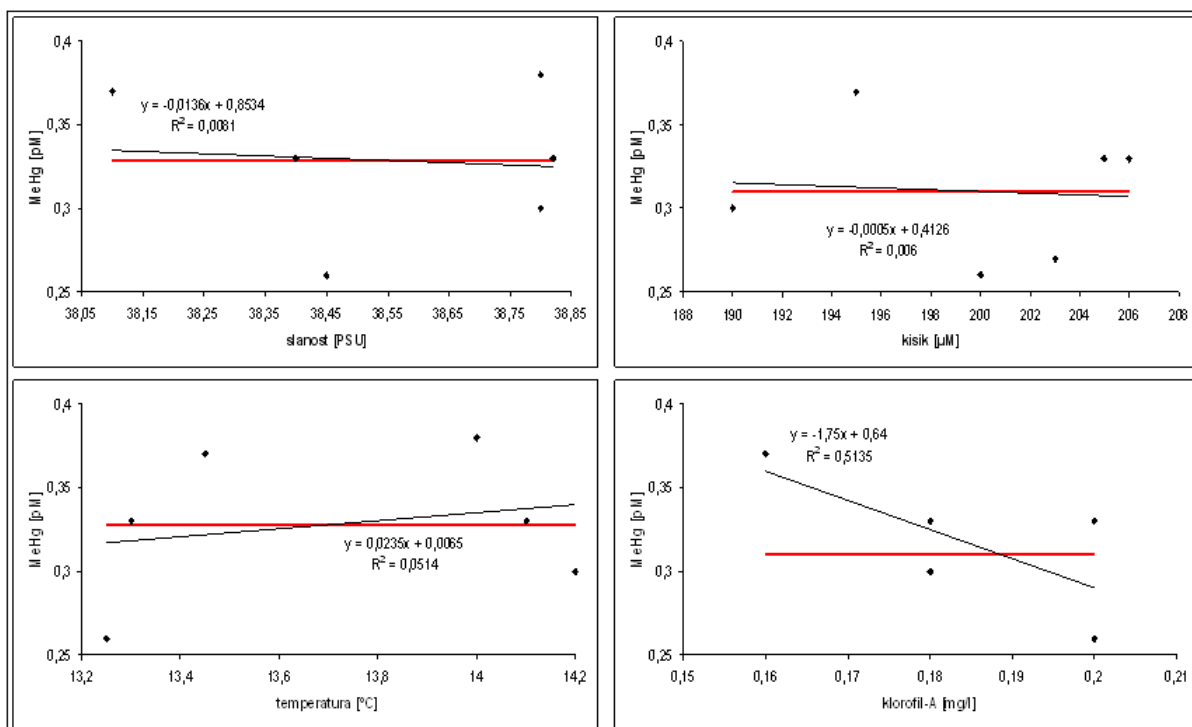
Podatki meritev predstavljeni v naslednjih slikah so bili izmerjeni na dnu. To je na najnižji točki profila, ki je lahko 20, 350, ali 4000 m globoko, odvisno od globine morja v merjenem profilu.

Slika 34 prikazuje vrednosti parametrov za celotno leto. Podatki so razpršeni, vse vrednosti R^2 so nizke.

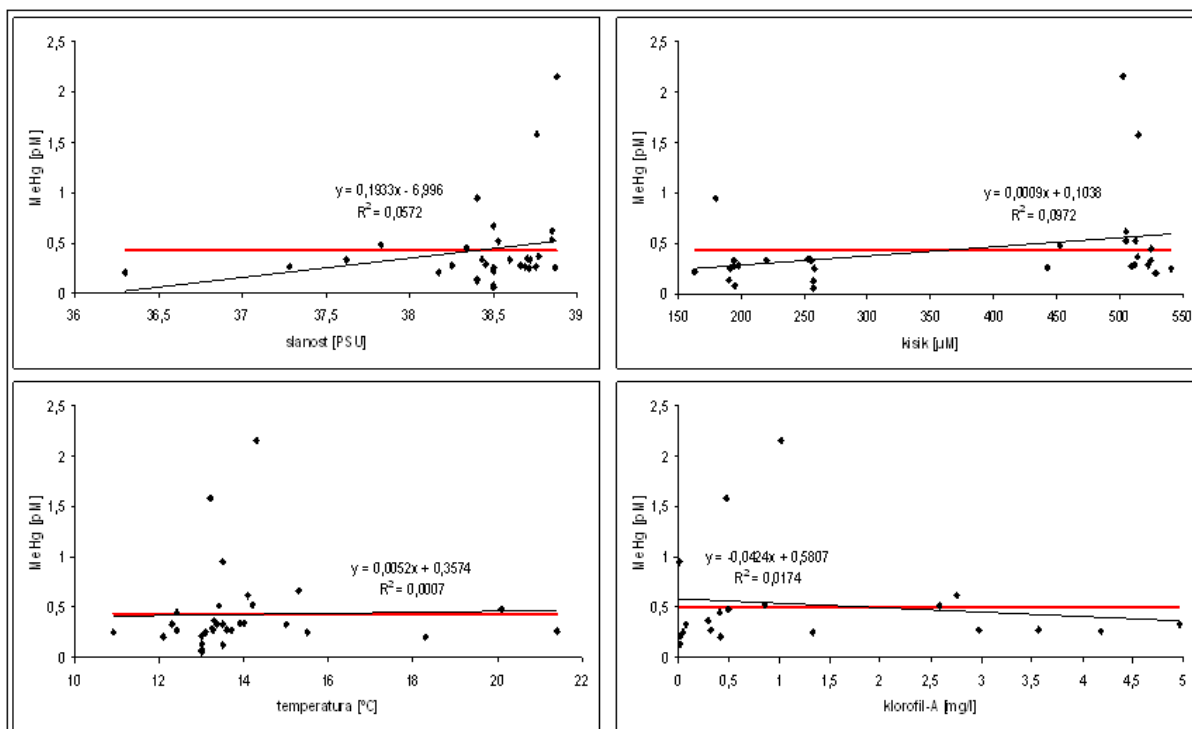


Slika 34: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na dnu

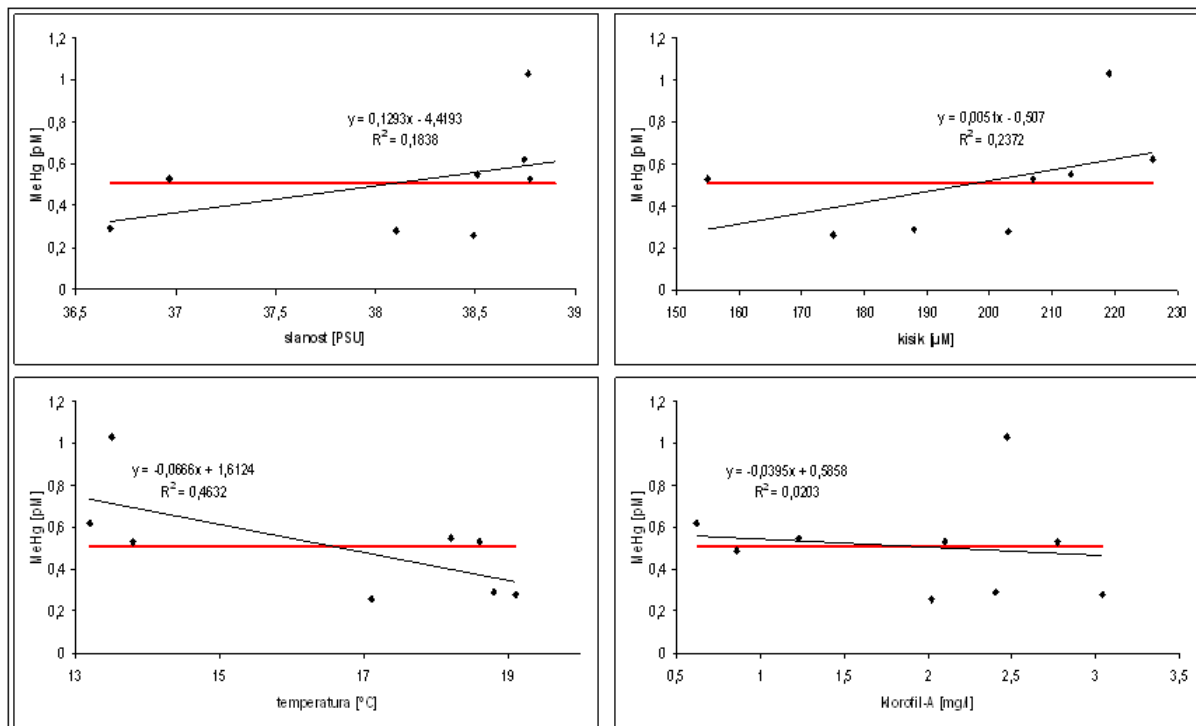
Slike 35, 36 in 37 prikazujejo podatke na dnu po letnih časih. Za pomlad (slika 35) ni na voljo veliko podatkov. Ponovno so vsi podatki razpršeni, vrednosti R^2 pa nizke.



Slika 35: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na dnu spomladi

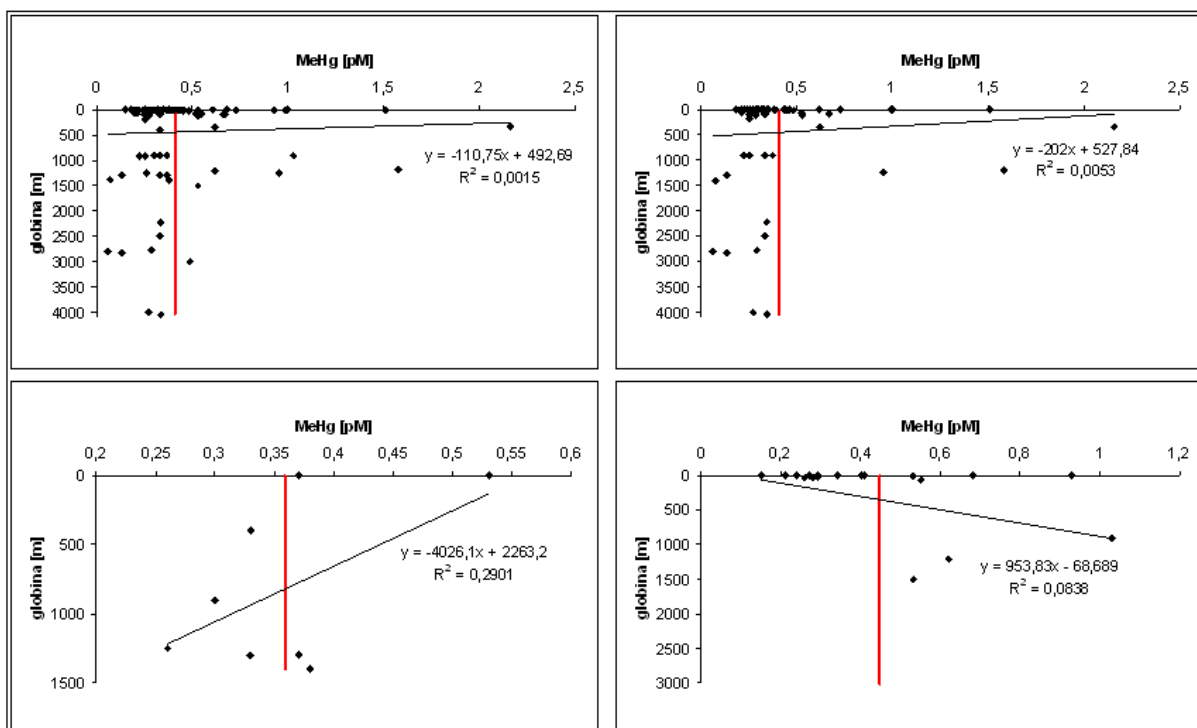


Slika 36: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na dnu poleti



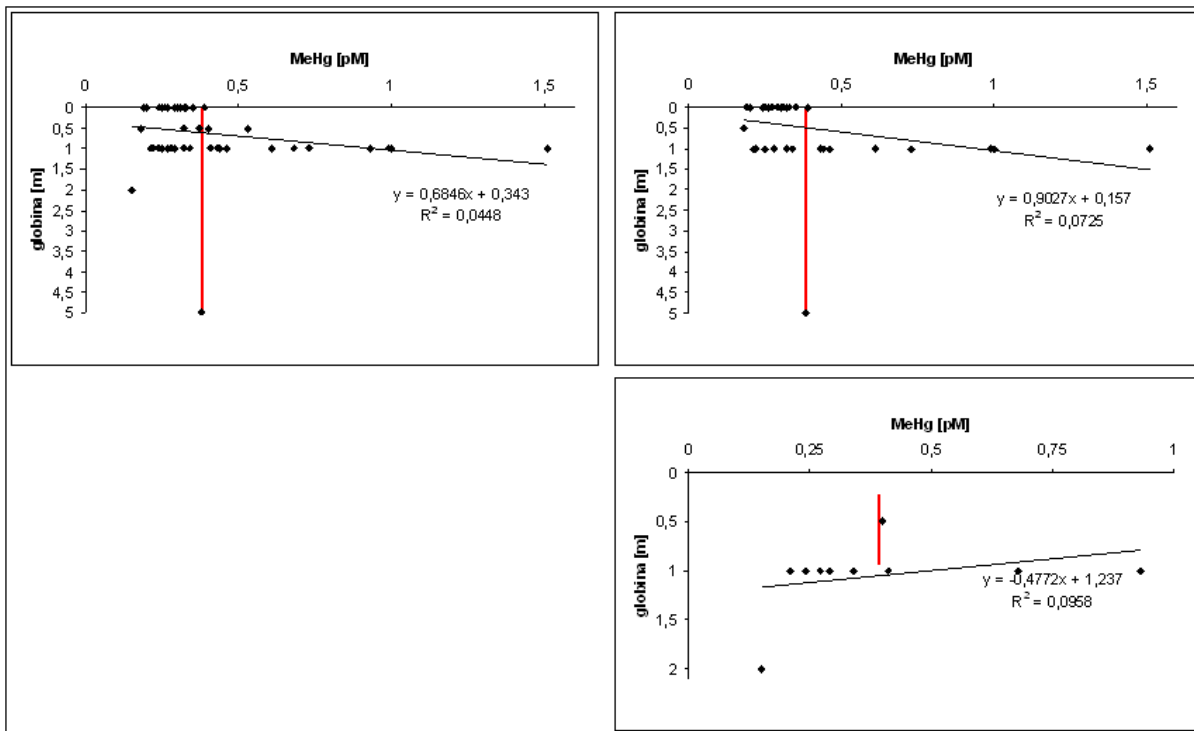
Slika 37: Koncentracije MeHg pri merjenih okoljskih parametrih na dnu jeseni

5.4 Koncentracije MeHg po globinah in po letnih časih



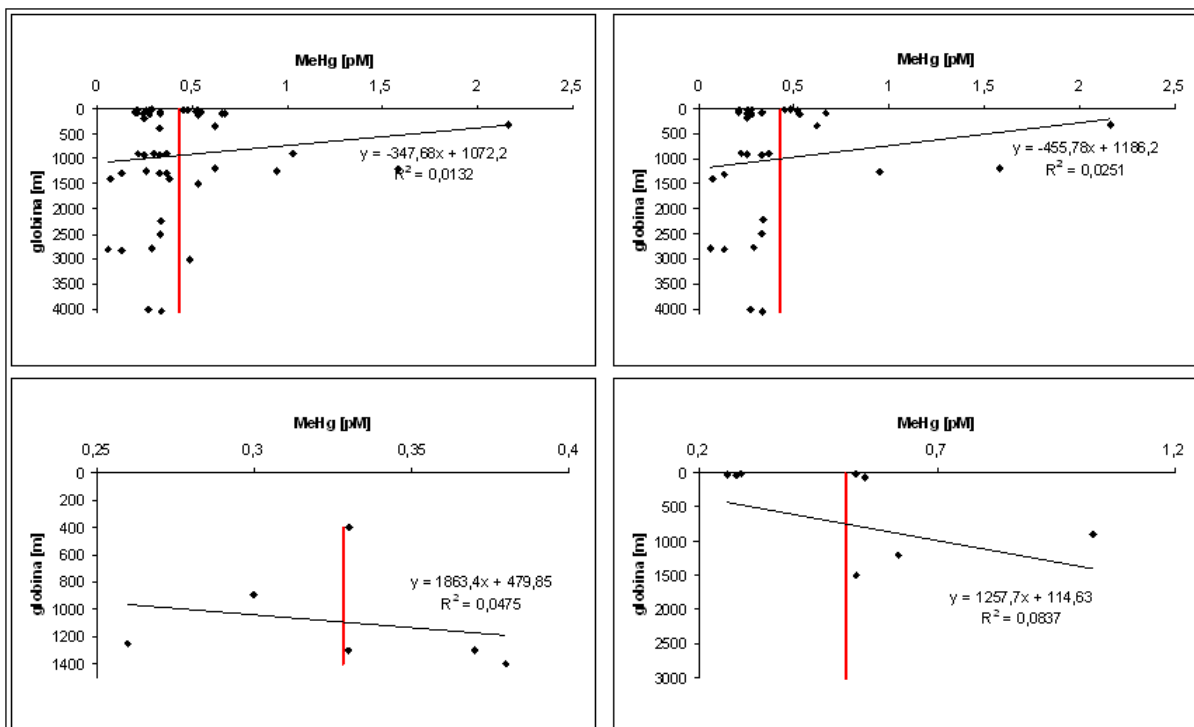
Slika 38: Koncentracije MeHg po celotnem vodnem stolpcu v celem letu in po letnih časih

(Levo zgoraj so prikazane letne vrednosti. Spodaj levo so vrednosti za pomlad. Desno zgoraj so vrednost izmerjene poleti in spodaj desno vrednosti za jesen.)



Slika 39: Koncentracije MeHg na površju v celem letu in po letnih časih

(Na levi strani so letne vrednosti. Desno zgoraj so prikazani podatki za poletje in spodaj desno podatki za jesen.)



Slika 40: Koncentracije MeHg na dnu v celem letu in po letnih časih

(Levo zgoraj so podatki za celotno leto, levo spodaj pa za pomlad. Desno zgoraj so izmerjene vrednosti za poletje in spodaj desno za jesen.)

Na sliki 38 so prikazane koncentracije MeHg po celotnem stolpcu. Podatkov po letnih časih je malo, največ izmerjenih je na površju do globine 5m. Podatkov je malo, so razpršeni, vrednosti R^2 pa nizke. Slika 39 prikazuje koncentracije MeHg na površju. Podatkov je malo, in vrednosti R^2 so nizke. Podatkov za pomlad ni.

Podatki o MeHg na dnu profila so prikazani na sliki 40. Dno je lahko na 20m ali v globini 4000m. Podatkov je malo, so razpršeni, vrednosti R^2 pa nizke.

Koeficienti R^2 so pri prav vseh izvedenih analizah prenizki za kakršnokoli sklepanje o trendih in vzorcih porazdelitve koncentracij MeHg v odvisnosti od izbranih (merjenih parametrov) ($R^2 < 0.5$). Iz trendnih črt je nemogoče določiti kakršnokoli koristno povezavo med merjenimi okoljskimi parametri in koncentracijami metil-živega srebra v vodnem stolpcu. V zadnjem poskusu smo izračunali povprečne vrednosti na posameznih območjih Sredozemskega morja in v posameznih globinskih pasovih po letnih časih in prek celotnega leta. V preglednicah 3 in 4 podajamo povprečne koncentracije MeHg za vsa območja na katera smo razdelili Sredozemsko morje in za posamezne globinske cone v vodnem stolpcu. Vrednosti so podane za posamezni letni čas in za letoletno obdobje (n.p. pomeni, da na območju ali v globinskem pasu ni merjenih podatkov).

Preglednica 3: Povprečne vrednosti MeHg za letne čase po območjih

	Pomlad	Poletje	Jesen	Zima	Letno povprečje
Zahodno Sredozemlje	0,25757	0,25523	n.p.	n.p.	0,25640169
Tirensko morje	0,30333	0,296	n.p.	n.p.	0,299666667
Jadransko morje	n.p.	0,61175	0,54622	n.p.	0,578984127
Vzhodno Sredozemlje	0,32806	0,21291	n.p.	n.p.	0,27048098
celotno Sredozemlje	0,28595	0,44002	0,54463	n.p.	0,423535756

Preglednica 4: Povprečne vrednosti MeHg za letne čase po conah v vodnem stolpcu

	Pomlad	Poletje	Jesen	Zima	Letno povprečje
Zgornji podatek	n.p.	0,42248	0,39156	n.p.	0,407019006
Fotična cona (0-150 m)	n.p.	0,38	0,392	n.p.	0,386
Termoklina (150-1000 m)	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
Globoko morje (1000 - dno)	0,32833	0,43031	0,50889	n.p.	0,422511574
Spodnji podatek	0,31917	0,44817	0,50889	n.p.	0,425407903

Iz preglednice 3 je razvidno, da so najvišje koncentracije MeHg (0,58 pM) v Jadranskem morju. Vrednosti so najvišje poleti (0,612 pM), jeseni pa se znižajo (0,546 pM). V Tirenskem morju ter Vzhodnem in Zahodnem Sredozemlju so vrednosti polovico manjše. Vzrok za tako visoke koncentracije MeHg v Jadranskem morju sta izliv reke Soče in Tržaški zaliv, nedvomno pa precej prispeva tudi reka Pad (Rajar in sod., 2007). V Tržaškem zalivu se odlaga živo srebro, ki ga Soča prinaša v zaliv vezanega na plavine, v sedimentu na dnu zaliva metilira in se nato izloči v vodni stolpec (Horvat in sod., 1999, Širca in sod. 1999, Covelli in sod. 2001). Najvišje vrednosti MeHg so dosežene spomladi.

V preglednici 4 so podane povprečne vrednosti MeHg po conah v vodnem stolpcu in po letnih časih. Tako celoletno povprečje kot povprečje v letnem času se z globino minimalno povečuje. Najbolj značilno odstopanje od povprečja predstavljajo jesenske koncentracije ob dnu, ko se tudi po podatkih drugih avtorjev (Horvat in sod, 1999, Covelli in sod, 2001) lahko pričakuje najvišjo metilacijo v sedimentu in posledično največje tokove MeHg iz sedimenta v vodni stolpec (Covelli in sod., 2001; Martinčič, 2011).

Vsa druga odstopanja od povprečnih vrednosti so manj izrazita in jim ni mogoče pripisati značilnega pomena.

6 ZAKLJUČKI IN NAPOTKI ZA NADALJNJE DELO

Cilj diplomske naloge je bil ugotoviti, ali lahko poiščemo povezave med koncentracijami MeHg in okoljskimi parametri in na tej osnovi priporočimo sezonske koeficiente pretvorb v odvisnosti od merjenih okoljskih parametrov. To bi omogočilo hitrejše umerjanje in boljše rezultate simulacij z modelom PCFLOW3D. Poiskati smo torej želeli čim bolj preproste povezave med koncentracijami MeHg in parametri, ki jih lahko merimo. Parametri, ki smo jih obravnavali so slanost, temperatura ter koncentraciji kisika in klorofila-A. Izračunane linearne trendne črte niso nakazale nobene uporabne povezave med uporabljenimi okoljskimi parametri in koncentracijami MeHg. Vrednosti R^2 so izredno nizke, linearne regresijske enačbe pa neuporabne za predvideni namen.

Na koncu naloge smo zato izračunali in v preglednicah podali povprečne vrednosti MeHg za letne čase po območjih in po conah v vodnem stolpcu. V preglednici po območjih močno izstopa povprečna koncentracija (0,58 pM) MeHg v Jadranskem morju, ki je skoraj dvakrat višja od povprečnih vrednosti v preostalem Sredozemlju, kar je nedvomno posledica rudarjenja v Idriji, precej pa verjetno prispeva tudi reka Pad. Od povprečja izrazito odstopa še podatek o jesenskih koncentracijah MeHg ob dnu, kar ponovno potrjuje teorijo o višji jesenski metilaciji živega srebra v sedimentu in tokovih na stiku med sedimentom in vodo.

Zastavljeni cilji z izdelanimi analizami niso bili doseženi. Kot je razvidno iz rezultatov, koncentracije MeHg v vodnem stolpcu niso neposredno povezane z obravnavanimi okoljskimi dejavniki. Izvedene analize torej za modeliranje niso uporabne.

V nadaljevanju bi bilo zanimivo izdelati iste analize (po območjih, letnih časih in slojih), le da bi iskali odvisnosti razmerja med metiliranim in celokupnim živim srebrom in okoljskimi parametri. Večinoma so bile v istih profilih in na istih vzorčnih globinah merjene tudi koncentracije celokupnega živega srebra, podatki so torej na razpolago. Povezava z modelom bi bila v tem primeru nekoliko manj enostavna, še vedno pa izvedljiva.

VIRI

Akielaszek, J.J., Haines, T.A. 1981. Mercury in the muscle-tissue of fish from 3 Northern Maine lakes. *Bull. Environ. Toxicol.* 27: 201.

Aubreht, A. 2009. Model MCM: uporabnost v morskem okolju in potrebne spremembe za potencialno rabo v Tržaškem zalivu. Seminarska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za vodarstvo in komunalno inženirstvo (samozaložba A. Aubreht): 62 f.

Bacci, E. 1989. Mercury in the Mediterranean. *Mar. Poll. Bull.* 20, 2: 59–63.

Baker, M.D., Inniss, W.E., Mayfield, C.I. 1983. Effect of pH on the methylation of mercury and arsenic by sediment microorganisms. *Environ. Technol. Lett.* 4: 89.

Baldi, F. 1997. Microbial Transformation of Mercury Species and Their Importance in the Biogeochemical Cycle of Mercury. In/ *Metal Ions in Biological Systems*. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology. A. Sigel and H. Sigel, eds., Marcel Dekker Inc., New York, 8: 213-257.

Baldi, F., Pepi, M., Filipelli, M. 1993. Methylmercury resistance in *Desulfovibrio-desulfuricans* strains in relation to methylmercury degradation. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 2479.

Barkay, T., Gillman, M., Turner, R.R. 1997. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Appl. Environ. Microbiol.* 63: 4267.

Beijer, K., Jernelöv, A. 1979. Methylation of mercury in aquatic environments. *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, ed. J.O. Nriagu, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, 203-210.

Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Heyes, A. 1999a. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environ. Sci. Technol.* 33: 951.

Benoit, J.M., Mason, R.P., Gilmour, C.C. 1999b. Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment pore waters using octanol-water partitioning and implications for availability to methylating bacteria. *Environ. Toxicol. Chem.* 18: 2138.

- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Riedel, G.S. 1998. Behavior of mercury in the Patuxent River estuary. *Biogeochem.* 40: 249.
- Berman, M., Bartha, R. 1986. Control of the methylation process in a mercury-polluted aquatic sediment. *Environ. Pollut. Ser. B* 11: 41.
- Bernhard, M., Renzoni, A. 1977. Mercury concentration in Mediterranean marine organisms and their environment: natural and anthropogenic origin. *Thalassia Jugoslavica* 13: 265–300.
- Bisogni, J.J., Lawrence, A.W. 1975. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments. *J. Water Pollut. Control Fed.* 47: 135.
- Bloom, N.S., Gill, G.A., Cappellino, S., Dobbs, C., McShea, L., Driscoll, C., Mason, R., Rudd, J. 1999. Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay, Texas, sediments. *Environ. Sci. Technol.* 33: 7.
- Bloom, N.S., Watras, C.J., Hurley, J.P. 1991. Impact of acidification on the methylmercury cycle of remote seepage lakes. *Water Air Soil Pollut.* 56: 477.
- Bloom, N.S., Effler, S.W. 1990. Seasonal variability in the mercury speciation of Onondaga Lake (New York). *Water Air Soil Pollut.* 53: 251.
- Blum, J.E., Bartha, R. 1980. Effect of salinity on methylation of mercury. *Bull. Environ. Chem. Toxicol.* 25: 404.
- Branfireun, B.A., Roulet, N.T., Kelly, C.A., Rudd, J. W. M. 1999. In situ sulphate stimulation of mercury methylation in a boreal peatland: Toward a link between acid rain and methylmercury contamination in remote environments. *Glob. Biogeochem. Cycles* 13: 743.
- Brown, S., Saito, L., Knightes, C., Gustin, M. 2007. Calibration and Evaluation of a Mercury Model for a Western Stream and Constructed Wetland. *Wat Air Soil Poll.* 182, 1-4: 275-90.
- Bubb, J.M., Williams, T.P., Lester, J.N. 1993. The behaviour of mercury within a contaminated tidal river system. *Water Sci. Technol.* 28: 329.
- Callister, S.M., Winfrey, M.R. 1986. Microbial methylation of mercury in upper Wisconsin River sediments. *Water Air Soil Pollut.* 29: 453.

Canavan, C. M., Caldwell, C. A., Bloom, N. S. 2000. Discharge of methylmercury-enriched hypolimnetic water from a stratified reservoir. *Sci. Total Environ.* 260: 159.

Caroll, R.W.H., Warwick, J.J. 2001. Uncertainty analysis of the Carson River mercury transport model. *Ecological Modelling* 137, 2/3: 211-224.

Caroll, R.W.H., Warwick, J.J., Heim, K.J., Bonzongo, J.C., Miller, J.R., Lyons, W.B. 2000. Simulation of mercury transport and fate in the Carson river; Nevada. *Ecological Modelling* 125 2/3: 225-278.

Choi, S.C., Bartha, R. 1994. Environmental factors affecting mercury methylation in estuarine sediments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 53: 805.

Choi, S.C., Bartha, R. 1993. Cobalamin-mediated mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* LS. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 290.

Compeau, G.C., Bartha, R. 1987. Effect of salinity on mercury-methylating activity of sulfate-reducing bacteria in estuarine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 53: 261.

Compeau, G.C., Bartha, R. 1985. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 50: 498.

Compeau, G.C., Bartha, R. 1984. Methylation and demethylation of mercury under controlled redox, pH and salinity conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 48: 1203.

Compeau, G.C., Bartha, R. 1983. Effects of sea salt anions on the formation and stability of methylmercury. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 31: 486.

Connell, W.E., Patrick, W.H. 1968. Sulfate reduction in soil: effects of redox potential and pH. *Science* 159: 86.

Cossa, D., Coquery, M. 2005. The Mediterranean Mercury Anomaly, a Geochemical or a Biological Issue? V: Saliot, A. (ur.). *The Mediterranean Sea*. Springer: 177-208.

Cossa, D., Gobeil, C. 2000. Mercury speciation in the Lower St. Lawrence Estuary. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 57: 138.

Cossa, D., Coquery, M., Gobeil, C., Martin, J-M. 1996. Mercury fluxes at the ocean margins. In: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O., editors. Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. Netherlands: Kluwer Academic Publishers: 229-247.

Cossa, D., Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. 1994. Chemical speciation of mercury in a meromictic lake. In: Mercury Pollution - Integration and Synthesis, C. J. Watras and J. W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 57-67.

Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Brambati, A. 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic sea). Appl. Geochem. 16, 541-558.

Covelli S., Faganeli, J., Horvat, M., Bramati, A. 1999. Benthic fluxes of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste. Estuarine, Coast Shelf Sci. 48: 415-428.

Craig, P.J. 1986. Organomercury compounds in the environment, in: Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reactions. Craig P.J., Ed, Longman, Harlow, 2: 65-110.

Craig, P.J., Bartlett, P.D. 1987. The role of hydrogen sulphide in environmental transport of mercury. Nature 275: 635.

Craig, P.J., Moreton, P.A. 1985. The role of speciation in mercury methylation in sediments and water, Environ. Pollut. Ser. B 10: 141.

Cutter, G.A., Krahorst, C.F. 1988. Sulfide in surface waters of the Western Atlantic Ocean. Geophys. Res. Lett. 15: 1393.

Dizdarevič, T. 2002. Ocena izgub živega srebra v okolje v času 500-letnega odkopavanja in predelave Hg rude.

Dorić, E. 2007. Primerjava modelov MIKE 3 in PCFLOW3D za simulacije hidrodinamike v Tržaškem zalivu. Diplomska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za vodarstvo in komunalno inženirstvo (samozaložba E. Dorić): 76 f.

Drasch, G., Horvat, M., Stoeppler, M. 2004. Mercury. V: Merian, E. (ur.), Anke, M. (ur.), Ihnat, M. (ur.), Stoeppler, M. (ur.). Elements and their compounds in the Environment. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2nd edition.

Driscoll, C.T., Blette, V., Yan, C., SchoGeld, C.L., Munson, R. 1995. The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes. *Water Air Soil Pollut.* 80: 499.

Duarte, A.C., Pereira, M.E., Oliveira, J.P., Hali, A. 1991. Mercury desorption from contaminated sediments. *Water Air Soil Pollut.* 56: 77.

Dyrssen, D., Wedborg, M. 1991. The sulphur-mercury(II) system in natural waters. *Water Air Soil Pollut.* 56: 507.

Ekstrom, E.B., Morel, F.M.M., Benoit, J.M. 2003. Mercury methylation independent of the acetyl-coenzyme a pathway in sulfate-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 9: 5414-5422.

Fagerstrom, T., Jernelöv, A. 1971. Formation of methylmercury from pure mercuric sulfide in aerobic organic sediment. *Water Res.* 5: 121.

Ferrara, R., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E., Pirrone, N. 2000. Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean seawaters. *Sci. Total Environ.* 259: 183-190.

Fitzgerald, W.F., Mason, R.P. 1996. The global mercury cycle: oceanic and anthropogenic aspect. In: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O., editors. *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances.* Netherlands: Kluwer Academic Publishers: 85-108.

Fjeld, E., Rognerud, S. 1993. Use of path-analysis to investigate mercury accumulation in brown trout (*salmo trutta*) in Norway and the influence of environmental factors. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50: 1158.

Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G., Nelson, D.C. 2006. Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 1: 457-464.

Furutani, A., Rudd, J.W.M., Kelly, C.A. 1984. A method for measuring the response of sediment microbial communities to environmental perturbation. *Can. J. Microbiol.* 30: 1408.

Furutani, A., Rudd, J.W.M. 1980. Measurement of mercury methylation in lake water and sediment samples. *Appl. Environ. Microbiol.* 40: 770.

Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A. 1997. Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Mar. Chem.* 59: 159.

Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A., Fitzgerald, W. F. 1996. Diagenetic behaviour of methylmercury in organic-rich coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.* 41: 428.

Gårdfeldt, K., Sommar, J., Ferrara, R., Ceccarini, C., Lanzillotta, E., Munthe, J., Wängberg, I., Lindqvist, O., Pirrone, N., Sprovieri, F., Pesenti, E., Strömberg, D. 2003. Evasion of mercury from coastal and open waters of the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. *Atm. Environ.* 37, 1: S73-S84.

Gillespie, D.C. 1972. Mobilization of mercury from sediments into guppies. *J. Fish. Res. Board Can.* 29: 1035.

Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell, R. 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.* 26: 2281.

Gilmour, C.C., Henry, E.A. 1991. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environ. Pollut.* 71: 131.

Gnamuš, A. 2002. Živo srebro v kopenski prehranjevalni verigi - indikatorski organizmi, privzem in kopičenje. Monografija, IJS.

Gobeil, C., Cossa, D. 1993. Mercury in sediments and sediment pore water in the Laurentian Trough. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50: 1794.

Grieb, T.M., Driscoll, C.T., Gloss, S.P., Schofield, C.L., Bovvie, G.L., Porcella, D.B. 1990. Factors affecting mercury accumulation in fish in the upper Michigan peninsula. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 919.

Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Weisberg, P.J. 2008. An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury. *Appl. Geochem.* 23: 482-493.

Håkanson, L., Nilsson, A., Andersson, T., 1988. Mercury in fish in Swedish lakes. *Environ. Pollut.* 49: 145.

Hamdy, M.K., Noyes, O.R. 1975. Formation of methylmercury by bacteria. *Appl. Microbiol.* 30: 424.

Harris, R.C. 1999. Everglades Mercury cycling Model for Windows 95/NT™, A Model for Mercury Cycling in Everglades Marsh Areas. Draft User's Guide and Technical Reference. Tetra Tech Inc., Lafayette, California.

Harris, R.C. 1991. A Mechanistic Model to Examine Mercury in Aquatic Systems. M.Sc. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario.

Hines, M.E., Horvat, M., Faganeli, J., Bonzongo, J.C.J., Barkay, T., Major, E.B., Scott, K.J., Bailey, E.A., Warwick, J.J., Lyons, W.B. 2000. Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste. *Environ. Res.* 83: 129.

Hintelmann, H. Wilken, R.D. 1995. Levels of total mercury and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe River: influence of seasonally and spatially varying environmental factors. *Sci. Total Environ.* 166: 1.

Hobman, J.L., Brown, N. L. 1997. Bacterial Mercury-Resistance Genes. In: *Metal Ions in Biological Systems. Vol 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology.* A. Sigel and H. Sigel, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, 19: 527-568.

Horvat, M., Kotnik, J., Logar, M., Fajon, V., Zvonarić, T., Pirrone, N. 2003. Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea. *Atm. Environ.* 37, 1, 93-108.

Horvat, M., Covelli, S., Faganeli, J., Logar, M., Mandić, V., Rajar, R., Širca, A., Žagar, D. 1999. Mercury in contaminated coastal environment; a case study: the Gulf of Trieste. *Sci. Environ.* 237/238: 43-56.

Hudson, R.J.M., Gherini, S.A., Watras, C.J., Porcella, D.B. 1994. Modeling the biogeochemical cycle of mercury in lakes: The Mercury Cycling Model (MCM) and its application to the MTL study lakes. In: *Mercury Pollution - Integration and Synthesis*, C. J. Watras and J. W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 473-523.

Hurley, J.P., Watras C.J., Bloom, N. S. 1991. Mercury cycling in a northern Wisconsin seepage lake - The role of particulate matter in vertical transport. *Water Air Soil Pollut.* 56: 543.

Hylander, L.D., Meili, M. 2003. 500 years of mercury production - global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Sci. Total Environ.* 304: 13-27.

Ikingura, J.R., Akagi, H. 1999. Methylmercury production and distribution in aquatic systems. *Sci. Total Environ.* 234: 109.

Jackson, T.A. 1991. Biological and environmental control of mercury accumulation by fish in lakes and reservoirs of Northern Manitoba, Canada. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 48: 2449.

Jackson, T.A. 1988. The mercury problem in recently formed reservoirs of Northern Manitoba (Canada) - effects of impoundment and other factors on the production of methyl mercury by microorganisms in sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 45: 97.

Jackson, T.A. 1986. Methyl mercury levels in a polluted prairie river - lake system: seasonal and site-specific variations, and the dominant influence of trophic conditions. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 43: 1873.

Jackson, T.A., Parks, J.W., Jones, P.D., Woychuk, R.N., Sutton, J.A., Hollinger, J.D. 1982. Dissolved and suspended mercury species in the Wabigoon River (Ontario, Canada): seasonal and regional variations. *Hydrobiologia*, 92: 473.

Jacobs, L.W., Keeney, D.R. 1974. Methylmercury formation in mercury-treated river sediments during in situ equilibration. *J. Environ. Qual.* 3: 121.

Jernelöv, A. 1969. Conversion of mercury compounds, in: *Chemical fallout*, M.W. Miller and G.G. Berg, Eds. C.C Thomas, Springfield, Illinois, USA, 68-73.

Jernelöv, A., Åsell, B. 1975. The feasibility of restoring mercury-contaminated waters, in: *Heavy metals in the aquatic environment*, Proceedings of the international conference held in Nashville, Tennessee, Dec 1973, P.A. Krenkel, Ed. Pergamon Press, Oxford, 299-309.

Jensen, S., Jernelöv, A. 1972. Behaviour of mercury in the environment. *Int. At. Energy Agency Tech. Rep.* 137, 4: 43-47.

Jensen, S., Jernelöv, A. 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* 223: 753.

Kallos, G., Voudouri, A., Pytharoulis, I., Kakaliagou, O. 2001. *Modelling Framework for Atmospheric Mercury over the Mediterranean Region: Model Development and Applications*. V: Margenov, S.

(ur.), Wasniewski, J. (ur.), Yalamov, P. (ur.). *Lecture Notes in Computer Science: Large-Scale Scientific Computing*. Springer: 281–90.

Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., Louis, V., Heyes, A. 1995. Is total mercury concentration a good predictor of methyl mercury concentration in aquatic systems. *Water Air Soil Pollut.* 80: 715.

Knap, A. 2004. Simulacija transporta in procesov pretvorb živega srebra v rekah Idrijci in Soči z 1D modelom MeRiMod. Diplomska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za vodarstvo in komunalno inženirstvo (samozaložba A. Knap): 55 f.

Koron, N. 2008. Bentoške pretvorbe živega srebra v prehodih med oksidnim in anoksidnim okoljem v Tržaškem zalivu. Diplomska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Enota medoddelčnega študija mikrobiologije (samozaložba N. Koron): 65 f.

Korthals, E.T., Winfrey, M.R. 1987. Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an oligotrophic lake. *Appl. Environ. Microbiol.* 53: 2397.

Kotnik, J., Fajon, V., Gibičar, D., Logar, L., Horvat, M., Ogrinc, N., Amouroux, D., Monperrus, M., Sprovieri, F., Pirrone, N. 2007. Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean and Adriatic Seas. *Mar. Chem.* 107, 1: 13-30.

Kotnik, J., Horvat, M., Dizdarevič, T. 2005. Current and past mercury distribution in air over the Idrija Hg mine region, Slovenija. *Atm. Environ.* 39: 7570-7579.

Kotnik, J. 2000. Modeling of mercury and its compound in Lake Velenje. Doctoral thesis, Politehnic Nova Gorica, School of Environmental Sciences.

Kovšca, J. 2007. Dopolnitve modela PCFLOW3D za simulacijo tokov in širjenja polutantov. Diplomska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo, Hidrotehnična smer (samozaložba J. Kovšca): 135 f.

Lee, Y.H., Hultberg, H., Andersson, I. 1985. Catalytic effect of various metal ions on the methylation of mercury in the presence of humic substances. *Water Air Soil Pollut.* 25: 391.

Lee, Y.H., Hultberg, H. 1990. Methylmercury in some Swedish surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 833.

Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., Seigneur, C. 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *AMBIO* 36, 1: 19-32.

Lindqvist, O., Jernelöv, A., Johansson, K., Rohde, H. 1984. Mercury in the Swedish Environment. Global and local sources, National Swedish Environmental Protection Board, SNV Report PM: 1816.

Macalady, J.L., Mack, E.E., Nelson, D.C., Scow, K.M. 2000. Sediment microbial community structure and mercury methylation in mercury-polluted Clear Lake, California. *Appl. Environ. Microbiol.* 66: 1479.

Mahafey, R.K., Rice, G.E., Schoney, R. 1997. Mercury study report to congress, vol. IV: characterisation of human health and wildlife risk from mercury exposure in the United States (EPA-452/R-97-009), Washington, DC, December 1997.

Martell, A.E., Smith, R.M., Motekaitis, R.J. 1998. NIST critically selected stability constants of metal complexes database. NIST Std. Ref. Database, No. 46, Department of Commerce, Gaithersburg, MD.

Martin, J.L. 1992. MERC4: A mercury transport and kinetics model: Model Theory and User's Guide. US EPA, Athens, Georgia.

Martinčič, U. 2011. Modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo v Tržaškem zalivu. Diplomska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za vodarstvo in komunalno inženirstvo (samozaložba U. Martinčič): 93 f.

Mason, R.P., Gill, G.A. 2005. Mercury in the marine environment. V: Parsons, M.B. (ur.), Percival, J.B. (ur.). *Mercury – Sources, Measurements, Cycles and Effects*. Mineralogical Association of Canada: 179–216.

Mason, R.P., Rolffhus, K.R., Fitzgerald, W.F. 2005. Methylated and elemental mercury cycling in surface and deep ocean waters of the North Atlantic. *Water Air Soil Poll.* 80, 1-4: 665-77.

Mason, R.P., Lawrence, A.L. 1999. Concentration, distribution, and bioavailability of mercury and methylmercury in sediments of Baltimore Harbor and Chesapeake Bay, Maryland, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 18: 2438.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. 1996. Mercury fluxes at the ocean margins. V: Baeyens, W. (ur.), Ebinghaus, R. (ur.), Vasiliev, O (ur.). *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances NATO ASI Series*, Kluwer Academic Publ: 249–72.

Mason, R.P., Rolffhus K.R., Fitzgerald, WF. 1995. Methylated and elemental mercury cycling in surface and deep ocean waters of the north Atlantic. *Water Air Soil Pollut.* 80: 665-677.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, M.M. 1994. The biological cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 3191-3198.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. 1993a. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.* 40: 1987.

Mason, R. P., Fitzgerald, W.F., Hurley, J., Hanson, A.K., Donaghay, P. L., Sieburth, J. M. 1993b. Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary. *Limnol. Oceanogr.* 38: 1227.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. 1991. Mercury speciation in open ocean waters. *Water Air Soil Pollut.* 56: 779.

Matilainen, T. 1995. Involvement of bacteria in methylmercury formation in anaerobic lake waters. *Water Air Soil Pollut.* 80: 757.

Matilainen, T., Verta, M. 1995. Mercury methylation and demethylation in aerobic surface waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 52: 1597.

Matilainen, T., Verta, M., Niemi, M., Uusirauva, A. 1991. Specific rates of net methylmercury production in lake sediments. *Water Air Soil Pollut.* 56: 595.

Miskimmin, B.M., Rudd, J.W.M., Kelly, C.A. 1992. Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 49: 17.

Miskimmin, B.M. 1991. Effect of natural levels of dissolved organic carbon (DOC) on methylmercury formation and sediment-water partitioning. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 47: 743.

Monperrus, M., Tessier, E., Amouroux, D., Leynaert, A., Huonnic, P., Donard, O.F.X. 2007. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 107, 1: 49-63.

Ogrinc, N., Monperrus, M., Kotnik, J., Fajon, V., Vidimova, K., Amouroux, D., Kocman, D., Tessier, E., Žižek, S., Horvat, M. 2007. Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 107, 1: 31-48.

Olson, B.H. 1987. In situ methylation of mercury by estuarine sediments. In: *Microbial Ecology*, M.W. Loutit and J.A.R. Eds. Miles, Springer.

Olson, B.H., Cooper, R.C. 1974. In situ methylation of mercury by estuarine sediment, *Nature* 252: 682.

Olson, B.H., Cooper, R.C. 1976. Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric chloride by San Francisco Bay sediments. *Water Res.* 10: 113.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M. 2002. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air Soil Pollut.* 137: 149–65.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S. 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atm Env.* 40, 22: 4048-4063.

Parkman, H., Ostlund, P., Samuelsson, M. O., Iverfeldt, A. 1994. Methylmercury in a permanently stratified fjord. In: *Mercury Pollution - Integration and Synthesis*, C.J. Watras, J.W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, 1: 107-118.

Pirrone, N., Wichmann-Fiebig, M., Pacyna, J.M., Boffetta, P., Hansen, J.C., Grandjean, P., Horvat, M., Barregard, L., Munthe, J. 2002. Ambient Air Pollution by mercury (Hg) Position Paper, EC.

Pirrone, N., Ferrara, R., Hedgecock, I.M., Kallos, G., Mamane, Y., Munthe, J., Pacyna, J.M., Pytharoulis, I., Sprovieri, F., Voudouri, A., Wangberg, I. 2003. Dynamic processes of mercury over the Mediterranean region: Results from the Mediterranean Atmospheric Mercury Cycle System (MAMCS) project. *Atm. Env.* 3, 1:21–39.

Porvari, P., Verta, M. 1995. Methylmercury production in flooded soils - a laboratory study. *Water Air Soil Pollut.* 80: 765.

Rajar, R., Četina, M., Horvat, M., Žagar, D. 2007. Mass balance of mercury in the Mediterranean sea. *Mar. Chem.* 107: 1-14.

Rajar, R., Žagar, D., Četina, M., Hirokatsu, A., Shinichiro, Y., Takashi, T., Horvat, M. 2004. Application of the three-dimensional mercury cycling model to coastal seas. *Ecological Modelling* 171: 139-155.

Rajar, R., Žagar, D., Širca, A., Horvat, M. 2000. Three-dimensional modelling of mercury cycling in the Gulf of Trieste. *Sci. Total Environ.* 260: 109-123.

Rajar, R., Širca, A. 1998. Three-dimensional modelling of thermal pollution of the River Sava and its reservoirs. V: Holz, K.P. (ur.), Bechteler, W. (ur.), Wang, S.S.Y. (ur.), Kawahara, M. (ur.). *Advances in Hydroscience and Engineering* (). Proceedings of 3rd int. Conf. on Hydroscience and Engineering, Aug 31-Sept 3, Cottbus, Germany: 123 str.

Rajar, R., Četina, M. 1997. Hydrodynamic and Water Quality Modelling. An Experience. *Ecological Modelling* 101: 195-207.

Rajar R., Širca A. 1996. Modelling of dispersion of of radioactive pollutants in the Japan Sea. *Acta Hydrotechnica* 14: 12.

Ramamoorthy, S., Cheng, T.G., Kushner, D.J. 1982. Effect of microbial life stages on the fate of methylmercury in natural waters. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 29: 167.

Ramlal, P.S., Rudd, J.W.M., Furutani, A., Xun, L. 1985. The effect of pH on methyl mercury production and decomposition in lake sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 42: 685.

Ramšak, V. 2006. Simulacija izmenjave živega srebra med vodo in zrakom s 3-D modelom PCFLOW3D v Tržaškem zalivu. Diplomska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo, Hidrotehnična smer (samozaložba V. Ramšak): 127 f.

Ravichandran, M., Aiken, G.R., Ryan, J. N., Reddy, M.M. 1999. Inhibition of precipitation and aggregation of metacinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter from the Florida Everglades. *Environ. Sci. Technol.* 33: 1418.

- Ravichandran, M., Aiken, G.R., Reddy, M.M., Ryan, J. N. 1998. Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3305.
- Regnell, O., Tunlid, A. 1991. Laboratory study of chemical speciation of mercury in lake sediment and water under aerobic and anaerobic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 57: 789.
- Regnell, O., Ewald, G., Lord, E. 1997. Factors controlling temporal variation in methyl mercury levels in sediment and water in a seasonally stratified lake. *Limnol. Oceanogr.* 42: 1784.
- Regnell, O., Tunlid, A., Ewald, G., Sangfors, O. 1996. Methyl mercury production in freshwater microcosms affected by dissolved-oxygen levels-role of cobalamin and microbial community composition. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 53: 1535.
- Rolfhus, K.R., Fitzgerald, W.F. 2004. Mechanisms and temporal variability of dissolved gaseous mercury production in coastal seawater. *Mar. Chem.* 90: 125-36.
- Rudd, J.W.M., Turner, M.A., Furutani, A., Swick, A. L., Townsend, B.E. 1983. The English-Wabigoon river system: I. A synthesis of recent research with a view towards mercury amelioration. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40: 2206
- Scheider, W.A., Jeffries, D.S., Dillon, P.J. 1979. Effects of acidic precipitation on Precambrian freshwaters in Southern Ontario. *J. Great Lake s Res.* 5: 45.
- Schroeder, W.H., Munthe, J. 1998. Atmospheric mercury – an overview. *Atm. Env.* 32: 809-22.
- Sirnik, N. 2011. Modeliranje hidrodinamičnih, oceanografskih in okoljskih spremenljivk ter koncentracij živega srebra v morskem okolju. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo, Hidrotehnična smer (samozaložba N. Sirnik): 309 f.
- Spangler, W.J., Spigarelli, J.M., Rose, J.M., Miller, H.H. 1973. Methylmercury: Bacterial degradation in lake sediments. *Science* 180: 192.
- Spry, D.J., Wiener, J.G. 1991. Metal bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes - a critical review. *Environ. Pollut.* 71: 243.

Steflan, R.J., Winfrey, M.R. 1984. Effect of experimental acidification on mercury methylation and volatilization in a Northern Wisconsin lake. *Abstr. Annu. Am. Soc. Microbiol.* 84: 207.

Steffan, R.J., Korthals, E.T., Winfrey, M.R. 1988. Effect of acidification on mercury methylation, demethylation, and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake. *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 2003.

Swain, E.B., Jakus, P.M., Rice, G., Lupi, F., Maxson, P.A., Pacyna, J.M., Penn, A., Spiegel, S.J., Veiga, M.M. 2007. Socioeconomic consequences of mercury use and pollution. *AMBIO* 36, 1: 45-61.

Širca, A. 1996. Modeliranje hidromehanike in transporta živosrebrih spojin v Tržaškem zalivu. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo, Hidrotehnična smer (samozaložba A. Širca): 164 f.

Širca, A., Rajar, R. 1997. Calibration of a 2D mercury transport and fate model of the Gulf of Trieste. V: Rajar, R. (ur.), Brebbia, M. (ur). In *Water Pollution 97*, Computational Mechanics Publication, WIT, Southampton: 503-512.

Širca, A., Horvat, M., Rajar, R., Covelli, S., Žagar, D., Faganeli, J. 1999a. Estimation of mercury mass balance in the Gulf of Trieste. *Acta Adriat.* 2: 75-85.

Širca, A., Rajar, R., Harris, R. C., Horvat, M. 1999b. Mercury transport and fate in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic) – a two-dimensional approach. *Environmental Modelling & Software* 14: 645 - 655.

Širca, A., Horvat, M., Rajar, R., Covelli, S., Žagar, D., Faganeli, J. 1997. Estimation of mercury mass balance in the Gulf of Trieste. *Acta Adriat.* 40, 2: 75-85.

Talmi, Y., Mesmer, R.E. 1975. Studies on vaporization and halogen decomposition of methyl mercury compounds using GC with a microwave detector. *Water Res.* 9: 547.

Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A. 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.* 31, 3: 241-293.

UNEP/IOMC, 2002. Global Mercury Assessment. UNEP Chemicals, Ženeva.

- Voudouri, A., Kallos, G. 2004. New developments on RAMS-Hg model. V: Proceedings of the 27th ITM of NATO/CCMS on Air Pollution Modelling and its Application. Banff: 438–45.
- Voudouri, A., Kallos, G. 2007. Validation of the integrated RAMS-Hg modelling system. *Develop. Env. Sci.* 6: 457-66.
- Warner, K.A., Roden, E.E., Bonzongo J.C. 2003. Microbial Hg Transformation in Anoxic Freshwater Sediments under Iron-Reducing and Other Electron-Accepting Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 37, 10: 2159-2165.
- Watras, C.J., Bloom, N.S. 1994. The vertical distribution of mercury species in Wisconsin lakes: accumulation in plankton layers, In: *Mercury Pollution - Integration and Synthesis*, C.J. Watras, J.W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton I/I 1: 137-152.
- Watras, C.J., Bloom, N.S., Hudson, R.J.M., Gherini, S., Munson, R., Claas, S.A. 1994. Sources and fates of mercury and methylmercury in Wisconsin lakes, In: *Mercury Pollution - Integration and Synthesis*, C.J. Watras and J.W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton 1/12: 153-177.
- Watras, G.J., Morrison, K.A., Host, J.S., Bloom, N.S. 1995. Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of northern Wisconsin lakes. *Limnol. and Ocean.* 40: 556.
- Whalin, L.M., Kim, E.H., Mason, R.P. 2007. Factors influencing the oxidation, reduction, methylation and demethylation of mercury species in coastal waters. *Mar. Chem.* 107: 278-94.
- WHO, 1990. *Environmental Health Criteria 101: Methylmercury*. Geneva: 144.
- Wren, G.D. McCrimmon, H.R. 1983. Mercury levels in the sunfish, *Lepomis gibbosus*, relative to pH and other environmental variables of Precambrian Shield lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40: 1737.
- Wright, D.R., Hamilton, R.D. 1982. Release of methyl mercury from sediments: effects of mercury concentration, low temperature and nutrient addition. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 39: 1459.
- Xun, L., Campbell, N.E.R., Rudd, J.W.M. 1987. Measurement of specific rates of net methyl mercury production in the water column and surface sediments of acidified and circumneutral lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 44: 750.

Yamada, M., Tonomura, K. 1972a. Formation of methylmercury compounds from inorganic mercury by *Clostridium cochlearium*. J. Ferment. Technol. 50: 159.

Yamada, M., Tonomura, K. 1972b. Further study of formation of methylmercury from inorganic mercury by *Clostridium cochlearium* T2. J. Ferment. Technol. 50: 893.

Yamada, M., Tonomura, K. 1972c. Microbial methylation in hydrogen sulfide evolving environments. J. Ferment. Technol. 50: 901.

Zavatarelli, M., Mellor, G.L. 1995. A numerical study of the Mediterranean Sea Circulation. Journal of Physical Oceanography 25: 1384–1414.

Žagar, D. 1999. Razvoj in aplikacija tridimenzionalnega modela za simulacijo transporta in procesov pretvorb živega srebra v morskem okolju. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo, Hidrotehnična smer (samozaložba D. Žagar): 101 f.

Žagar, D., Petkovšek, G., Rajar, R., Sirnik, N., Horvat, M., Voudouri, A., Kallos, G., Četina, M. 2007. Modelling of mercury transport and transformations in the water compartment of the Mediterranean Sea. Mar. Chem. 107, 1: 64-88.

Žagar, D., Knap, A., Warwick, J.J., Rajar, R., Horvat, M., Četina, M. 2006. Modelling of mercury transport and transformation processes in the Idrijca and Soča river system. Sci. Total Environ. 368: 149-63.

Žagar, D., Petkovšek, G., Rajar, R., Sirnik, N., Horvat, M., Četina, M. 2005. Mathematical modelling of mercury transport and transformations in the Mediterranean. V: JUN, Byong-Ho (ur.). Water Engineering for the Future, Choices and Challenges: Proceedings of XXXI IAHR congress: Hydroinformatics, Hydraulic Modelling and Data, Urban and Industrial Flows, Water Quality and Habitat, Coping with Extremes in Water Resources, Coastal Development, Dynamics and Ecosystem Fragility. Seoul: IAHR: 2392-2402.

Žagar, D., Rajar, R., Širca, A., Horvat, M., Četina, M. 2001. Dolgotrajna 3D simulacija transporta in disperzije živega srebra v Tržaškem zalivu. Acta hydrotechnica 19/30.

Žibret, G., Gosar, M. 2006. Calculation of the mercury accumulation in the Idrijca River alluvial plain sediments. Sci. Total Environ. 368: 291-297.