

SVEUČILIŠTE JURJA DOBRILE U PULI
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ
ZNANOST O MORU

DANIJEL KABLAR

**Koncentracijske aktivnosti ^{137}Cs u dagnji *Mytilus galloprovincialis*
u sjevernom Jadranu**

ZAVRŠNI RAD

Rovinj, 2015.

SVEUČILIŠTE JURJA DOBRILE U PULI
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ
ZNANOST O MORU

Danijel Kablar

Koncentracijske aktivnosti ^{137}Cs u dagnji *Mytilus galloprovincialis* u sjevernom Jadranu

Završni rad

JMBAG: 39 - ZM
Status: redovit student
Kolegij: Radioekologija
Mentor: dr. sc. Dijana Pavičić-Hamer

Rovinj, 2015.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, dolje potpisan, Danijel Kablar, kandidat za prvostupnika (baccalaureus) znanosti o moru, izjavljujem da je ovaj Završni rad rezultat isključivo mojeg vlastitog rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na objavljenu literaturu kao što to pokazuju korištene bilješke i bibliografija. Izjavljujem da niti jedan dio ovog Završnog rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz nekog necitiranog rada, te da ikoji dio rada krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem, također, da nijedan dio ovog rada nije iskorišten za koji drugi rad pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili radnoj ustanovi.

Rovinj, 2015.

Student :

Završni rad završetak je Sveučilišnog preddiplomskog studija Znanost o moru pri Sveučilištu Jurja Dobrile u Puli. Rad je napravljen u Laboratoriju za biomineralizaciju, nanostrukture i radioekologiju Centra za istraživanje mora Instituta Ruđer Bošković u Rovinju, pod vodstvom dr. sc. Dijane Pavičić-Hamer, predan je na ocjenu preddiplomskom studiju Znanost o moru Sveučilišta u Puli radi stjecanja zvanja prvostupnik (Baccalaureus) znanosti o moru.

Voditelj Sveučilišnog preddiplomskog studija Znanost o moru je za mentora Završnog rada imenovao dr. sc. Dijanu Pavičić-Hamer.

Povjerenstvo za ocjenjivanje i obranu:

Predsjednik: Prof. dr. sc. Renato Batel

Institut Ruđer Bošković, Centar za istraživanja mora, Rovinj

Mentor: Doc. dr. sc. Dijana Pavičić-Hamer

Institut Ruđer Bošković, Centar za istraživanja mora, Rovinj

Član: Prof. dr.sc. Bojan Hamer

Institut Ruđer Bošković, Centar za istraživanja mora, Rovinj

Datum i mjesto obrane završnog rada: 17. srpnja 2015., Rovinj

Rad je rezultat samostalnog istraživačkog rada.

Danijel Kablar

SADRŽAJ

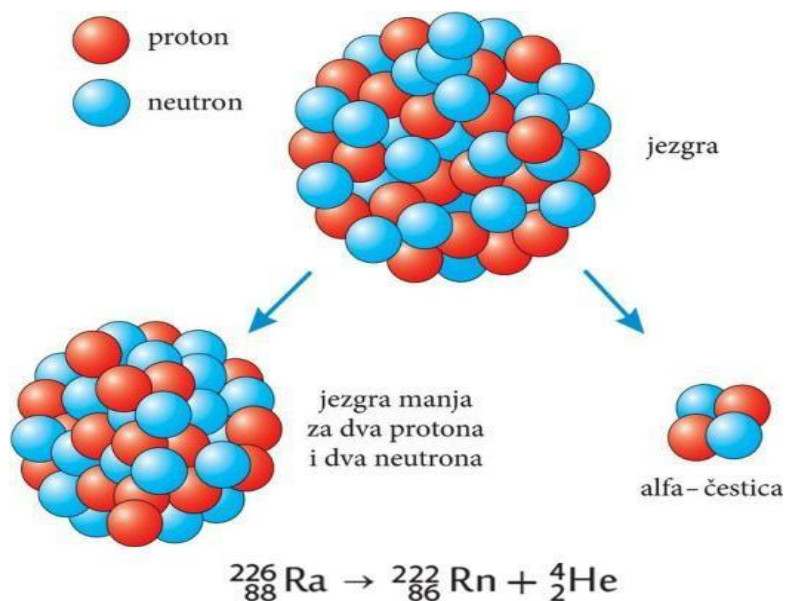
1. UVOD	1
1.1. Ionizirajuće zračenje	1
1.2. Radionuklid ¹³⁷ Cs	3
1.3. Indikator dagnja <i>Mytilus galloprovincialis</i>	5
2. CILJ RADA	6
3. MATERIJALI I METODE	7
3.1. MATERIJALI	7
3.1.1. Istraživano područje	7
3.1.2. Prikupljanje uzoraka	8
3.1.3. Kemikalije i uređaji	9
3.2. METODE	10
3.2.1. γ spektrometrija	10
3.2.1.1. Morska voda	10
3.2.1.2. Dagnja <i>Mytilus galloprovincialis</i>	11
4. REZULTATI	12
5. RASPRAVA	16
6. ZAKLJUČCI	18
7. LITERATURA	19
8. TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA	21
9. BASIC DOCUMENTATION CARD	22

1.UVOD

1.1 Ionizirajuće zračenje

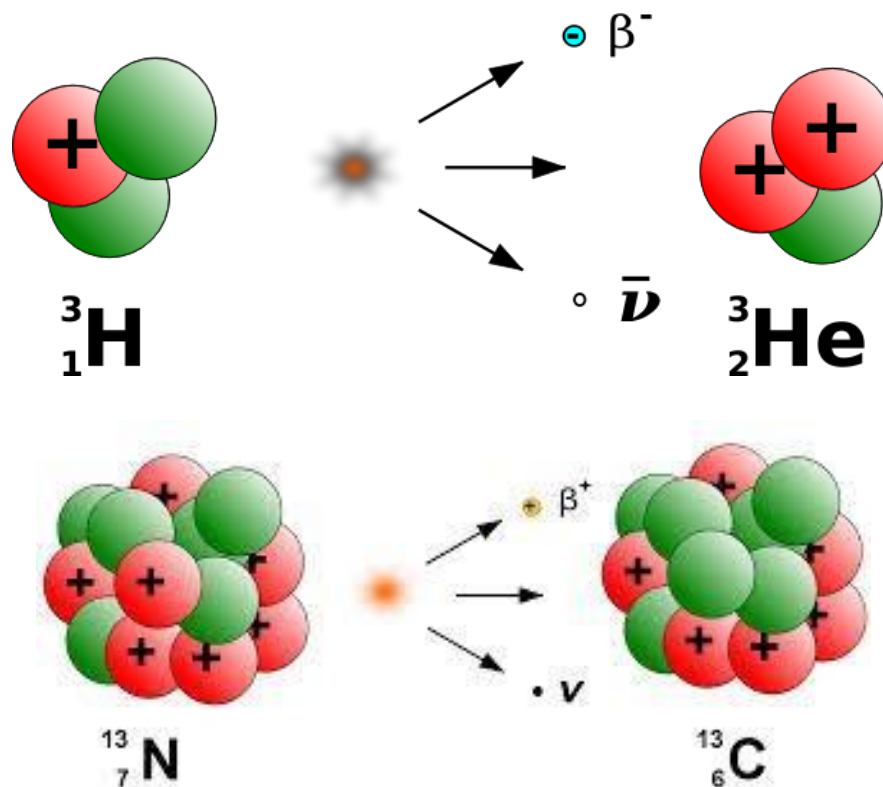
Zračenje ili radijacija je način prijenosa energije kroz prostor, npr. svjetlost, toplina, zvuk, a zračenja koja imaju veću energiju, što uzrokuje niz različitih kemijskih i bioloških promjena u stanici, se nazivaju ionizirajuća zračenja. Prilikom izloženosti takvim zračenjima, tvari postaju električki nabijene (ioni), te dolazi do promjena na živim stanicama, koje se nazivaju biološko djelovanje ionizirajućeg zračenja. Postoje dvije osnovne vrste zračenja: čestično ili korpuskularno zračenje te elektromagnetsko ili fotonsko zračenje.

Korpuskularno ili čestično zračenje nastaje raspadom atomske jezgre ili ubrzanjem čestica u električnom ili promjenjivom magnetskom polju (Jakobović, 1991). To mogu biti α čestice, β čestice ili neutroni. α čestice nastaju α raspadom, do kojeg dolazi kod velikih jezgri koje imaju znatno veći broj protona od neutrona, a sastoje se od 2 protona i 2 neutrona koji tvore jezgru helija (slika 1).



Slika 1. Nastanak α čestica

β čestice nastaju β raspadom, do kojeg dolazi u jezgri atoma koja ima velik broj protona ili neutrona koji imaju tendenciju prelaska jedni u druge. Postoje dvije vrste β raspada, β^+ i β^- , te ovisno o raspadu do kojeg je došlo, imati ćemo za produkte elektron ili pozitron (slika 2).

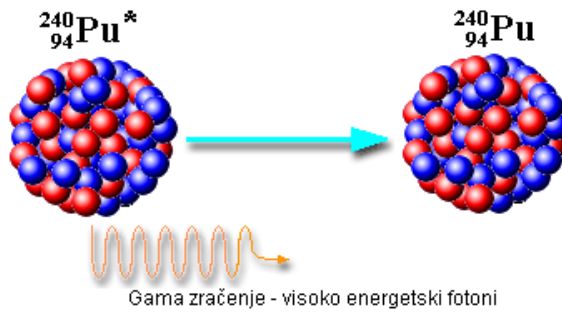


Slika 2. Nastanak β čestica

Elektromagnetsko ili fotonsko zračenje predstavlja roj brzih fotona, te opisuje se frekvencijom i valnom duljinom zračenja. Elektromagnetska zračenja se dijele na γ zrake i X zrake, ovisno o izvoru zračenja. Ako je zračenje emitirano od radioaktivne jezgre onda je u pitanju γ zračenje, a ako zračenje nastaje izvan jezgre, prelaskom elektrona iz jedne ljuske u drugu, onda je to X zračenje.

Do γ gama raspada dolazi kod jezgri koje prelaze iz više energetske razine u nižu energetska razinu, uz oslobađanje energije, koje se oslobađa u obliku fotona (slika 3).

Gama raspad

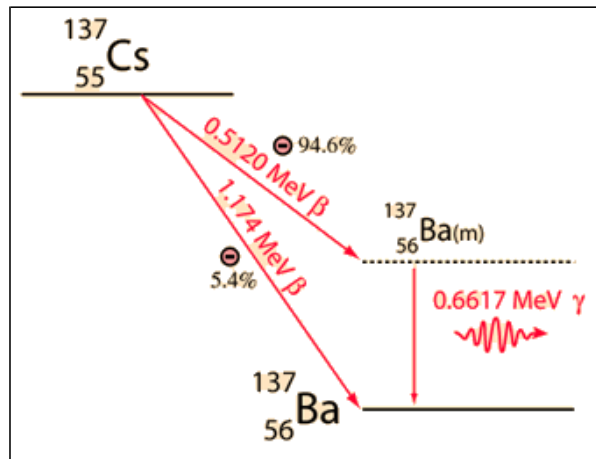


Slika 3. Gama raspad

1.2 Radionuklid ^{137}Cs

Cezij-137 (^{137}Cs) je radioaktivni izotop cezija, koji je najučestaliji fisijski produkt urana-235. Kako je ^{137}Cs umjetno stvoren radionuklid, ima i svoje pozitivne strane. U malim se količinama koristi za kalibraciju instrumenata za detekciju radijacije, koristi se u medicini za radioterapije. Međutim, pošto je Cs vrlo reaktivan teško je sa njime manipulirati, te iz tog razloga se češće koristi ^{60}Co .

Poluživot ^{137}Cs iznosi 30 godina i često se koristi kao izotopni obilježivač u morskoj vodi, gdje zbog svoje topljivosti, ostaje dugo vremena u stupcu vode (Fowler, 1991). ^{137}Cs se raspada uz vjerojatnost od 94,6% prvo na metastabilni međuproizvod $^{137}\text{Ba}_{(m)}$ koji, s vremenom poluraspada od 2,5 minute, putem gama raspada prelazi u stabilni izotop ^{137}Ba . Kod ostalih 5,4 % dešava se direktan prijelaz u stabilni izotop ^{137}Ba (Slika 4) (Hyperphysics, 2013).



Slika 4. Raspad ^{137}Cs

Zbog svoje dobre topivosti dugo se zadržava u moru, te se putem morskih struja proširi na globalnu razinu (Florou i sur., 2003). Smatra se najvažnijim radionuklidom za procjenu onečišćenja mora umjetnim radionuklidima, prvenstveno zbog svog doprinosa u kontaminaciji hrane putem biomagnifikacije u hranidbenom lancu (Papucci i Delfanti, 1999; UNEP, 1992).

Ulaskom ^{137}Cs u morski ekosustav dolazi do bioakumulacije i biomagnifikacije, odnosno ekološke koncentracije u hranidbenom lancu. Sa svakom slijedećom karikom ekološkog hranidbenog lanca koncentracija ^{137}Cs se povećava od 10 do 1000 puta. Koncentracijski faktor (KF) za školjkaše je 30 (UNEP, 1992).

Kako su Cs i K elementi prve skupine periodnog sustava, oni ukazuju na slični metabolizam u organizmima. Akumulacija Cs je sporija od K, no u ravnotežnom stanju je koncentracijski faktor viši za Cs (Bryan, 1961). Cezij biva otprilike ravnomjerno raspoređen u tijelu, uz nešto veću koncentraciju u mišićnom tkivu. Biološki poluživot cezija je 70 dana. Intenzivnom biološkom aktivnosti organizama eutrofnih područja može se apsorbirati ^{137}Cs iz morske vode. Značajnije razlike u apsorpciji ^{137}Cs utvrđene su između različitih vrsta koje žive u sličnim uvjetima, sugerirajući da apsorpcija ne prati fizičke razine već ovisi o alometričkim parametrima (Fowler, 1991, 1997; Sawidis i sur., 2003).

1.2 Indikator dagnja *Mytilus galloprovincialis*

Dagnja *Mytilus galloprovincialis* je vrlo je čest stanovnik Jadranskog mora. Kao i ostali školjkaši, dagnja je filtrirajući organizam, što znači da se hrani filtriranjem morske vode. Glavna hrana im je fitoplankton, no filtriranjem morske vode, osim fitoplanktona, na njihovim se škrgama akumuliraju sve tvari prisutne u morskoj vodi.



Slika 5. Dagnja *Mytilus galloprovincialis*

Poznato je da su školjkaši dobri indikatori otopljenih radionuklida u morskoj vodi i mogu se koristiti u praćenju radioaktivnog onečišćenja (Nonnis i Triulzi, 2000). Slabo su pokretljive i prikupljaju se bez većih problema, te njezino korištenje kao indikatorski organizam u monitoringu postala je praksa u mnogim nacionalnim i međunarodnim programima (UNEP, 1992; CIESM, 2002).

Ovo će istraživanje pridonijeti radioekološkoj procjeni stanja sjevernog Jadrana kroz određivanje koncentracijskih aktivnosti radionuklida ^{137}Cs u morskoj vodi i u indikatorskom organizmu dagnji *Mytilus galloprovincialis*.

2. CILJ RADA

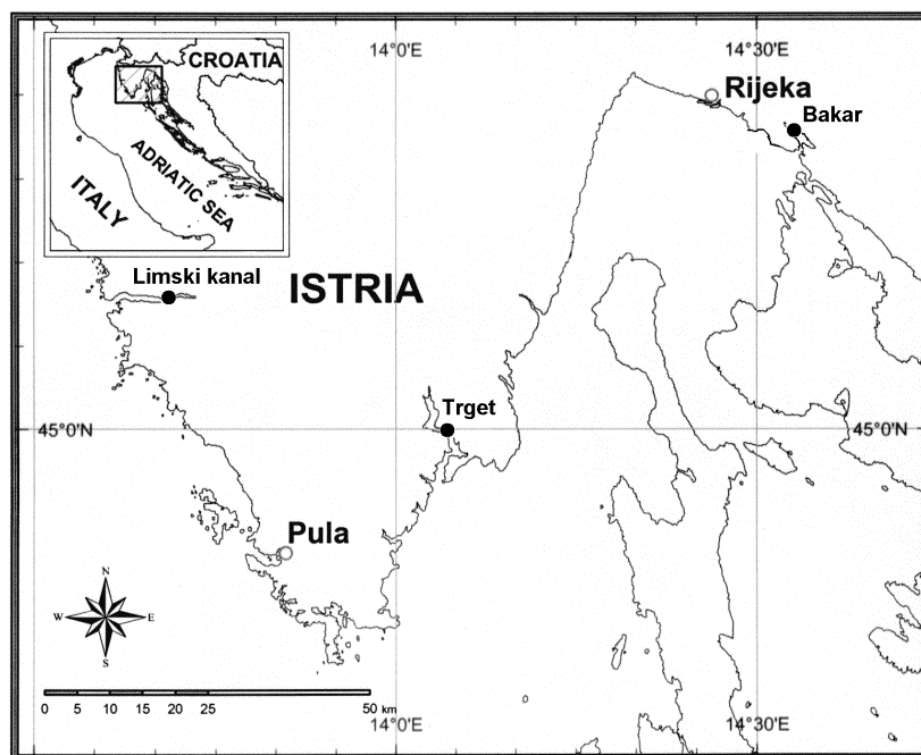
1. Radioekološka procjena sjevernog Jadrana analizom koncentracijskih aktivnosti ^{137}Cs , ^{40}K , ^{232}Th (^{228}Ra), ^{226}Ra , ^{238}U i ^7Be u morskoj vodi i u dagnji *Mytilius galloprovincialis*.
2. Usporedba radiološkog stanja između zaštićenog područja Linskog kanala, Raškog zaljeva (Trget) i Bakarskog zaljeva u razdoblju od 2008. do 2014. godine.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Istraživano područje

Istraživano područje sjevernog Jadrana obuhvaća postaje Limski kanal - uzgajalište, Raški zaljev (Trget - uzgajalište) i Bakarski zaljev - riva (Slika 6). Prilikom uzorkovanja su mjereni salinitet i temperatura mora na svim istraživanim postajama (Tablica 1). Uzorci dagnji *Mytilus galloprovincialis* su prikupljeni u travnju i listopadu od 2008. do 2014. godine.



Slika 6. Istraživane postaje Limski kanal, Trget i Bakar u sjevernom Jadranu

Postaja Limski kanal se nalazi sjeverno od Rovinja. Zbog brojnih podmorskih izvora, voda je u zaljevu sniženog saliniteta, koji varira s godišnjim dobima i dubinom. Izražena su i temperaturna kolebanja, te visoka koncentracija kisika. Limski kanal spada pod zaštićeno područje, te je ujedno i područje sa razvijenom marikulturom. U Limskom kanalu zabranjena je bilo kakva ribarska aktivnost. To područje nije pod antropogenim utjecajem i koristi se kao referentna postaja za mnoga istraživanja.

Postaja Trget se nalazi na istočnoj obali Istre, u samom vrhu Raškog zaljeva. U tom području je također razvijena marikultura, ali nema značajnijeg antropogenog utjecaja. Slično kao i na prethodnoj postaji, snižen je salinitet, zbog ulijevanja rijeke Raše u more.

Postaja Bakar je smještena pri vrhu Bakarskog zaljeva. U zaljevu je značajan dotok slatke vode, što je očito iz mjerenja saliniteta. Izrazit je antropogeni učinak na tom području. Za vrijeme industrijalizacije na tom je području otvorena koksara (1978, godine), koja je bitno pridonijela zagađenju samog područja. Vlada Republike Hrvatske 1994. godine svojom odlukom zatvara koksaru. 2010. godine su završeni svi predviđeni radovi na kopnenom dijelu lokaliteta, prvenstveno ekološka sanacija i preostalo je samo čišćenje katrana koji se kroz tlo nataložio na morsko dno ispred bivše kemijske sekcije.

3.1.2. Prikupljanje uzoraka

Prilikom odlaska na teren prikupljeno je bilo 4 do 5 kila svježih dagnji po postaji. Uzorkovanja su se odvijala u dva navrata: u prvom su navratu prikupljeni uzorci iz postaja Bakar i Trget, te su dan nakon bili obrađeni, dok u drugom navratu uzorkovanje je bilo u Limskom kanalu, gdje se uz dagnje prikupilo i 50 litara morske vode. Obradivanje uzoraka prikupljenih u Limskom kanalu se odvijalo netom dolaska u Institut Ruđer Bošković. Na postajama Limski kanal i Trget, uzorci su bili iz uzgoja, dok su na postaji Bakar uzorci prikupljeni sa same obale na rivi. Dagnje korištene za istraživanje bile su veličine od 3 do 5 cm.

Dagnja *Mytilus galloprovincialis* je školjkaš iz porodice *Mytilidae*, a spada u skupinu *Mollusca*. Rasprostanjena je duž cijele zapadne obale Jadrana, te preferiraju kamenita dna mediolitorala. One čine guste populacije, te se pomoću bisusnih niti mogu lako pričvrstiti za čvrstu podlogu. Gospodarski je značajna vrsta zbog svog jednostavnog i jeftinog uzgoja, te zbog svog okusa ima značajnu konzumnu vrijednost. Uz njezinu konzumnu važnost *M. galloprovincialis* značajna je i zbog njezine uporabe u praćenju kakvoće morske vode i stanja okoliša (Gosling, 1992).

3.1.3 Kemikalije i uređaji

Korištene kemikalije:

HCl (Kemika)

destilirana voda

CsCl (m.w. 168,358; CHEMAPOL, Praha)

amonijum – fosfo – molibdat (AMP, Carlo Erba)

Uređaji:

Canberra GE detector (model GC – 2518 – 7500SL)

Lead shield Canberra

Canberra system – 100

PC – Genie 2000

Portable multi parametar (pIONneer 65, Radimeter)

Miješalica (Package R2R 2052)

Laboratorijska peć za žarenje (LP-20, Inko)

Mlin za usitnjavanje rudače (Glen Greston 156)

Vaga (VIC 5100, max 5100g/0,1 g)

3.2. METODE

3.2.1. γ spektrometrija

Metodologija koja se koristi za uzorkovanje, radiokemijsku analizu i mjerenje ^{137}Cs u uzorcima morske vode opisana je u izvještajima od IAEA (Florou i sur., 2003). Biološki uzorci su uzorkovani, obrađeni i pripremljeni po metodologiji opisanoj u Mediterranean Mussel Watch od IAEA (Folsom i Sreekumaran, 1970; CIESM, 2002). Kalibracija efikasnosti je napravljena s izvorima od IAEA.

Svi uzorci su spremljeni u valjkaste plastične posudice, volumena 100 ml, koje omogućuju direktno mjerenje u γ detektoru. Uzorci su mjereni 80 000 sekundi direktnom gama-spektrometrijom na GC detektoru (FWHM 1.82 keV do 1.33 MeV), relativne efikasnosti 25% i multi kanalni analizator 4096 ch u ukupnom području spektra (2000 keV). Canberra Genie software je korišten za analizu dobivenih spektara. Svi pripremljeni uzorci su mjereni direktnom γ spektrometrijom u Laboratoriju za radioekologiju, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu. Preciznost i mjerna nesigurnost su određene kao standardna devijacija ponavljanih mjera dane vrijednosti (mjerena vrijednost \pm proširena nesigurnost Bq kg^{-1}). Kada je nemoguće izvršiti dovoljan broj ponavljanih mjerenja (npr. zbog dugotrajnosti mjerenja), računa se složena mjerna nesigurnost. Aktivnost (ili specifična aktivnost) radionuklida (analita) u uzorcima iz okoliša je funkcija nekoliko veličina kao što su primjerice efikasnost detektora, vjerojatnost emisije gama zraka, stope brojenja, korekcijski faktori, itd., a svaka od tih veličina ima pridruženu nesigurnost.

3.2.1.1. Morska voda

Morska je voda uzorkovana samo na postaji Limski kanal. Uzorci vode su prikupljeni u dva kanistra, volumena 25 litara. U laboratoriju su uzorci bili preliveni u bačvu od 50 litara, te kanistri isprani sa 100 ml DE i 100 ml HCl-a. U uzorak je tada stavljeno 5 ml stabilnog Cs i 15 g AMP-a (amonium-fosfo-molibdat), te je tad uzorak pušten na miješanje (slika 7). Nakon miješanja, uzorak je pušten 24 sata na taloženje. Nakon što se uzorak staložio, pomoću vakuum pumpe, odvojen je talog i premješten je u posudu od 5 litara. Isti proces je ponovljen nekoliko puta, te je potom uzorak sušen do potpunog uklanjanja vode.



Slika 7. Miješanje uzoraka morske vode i AMP-a pomoću miješalice

3.2.1.2. Dagnja *Mytilus galloprovincialis*

Od sakupljenih uzoraka dagnji izvagano je 5 kg po postaji. Sa njihovih je ljuštura uklonjen obraštaj i bisusne niti, te su bile zagrijavane od 4 do 5 minuta u mikrovalnoj pećnici zbog lakšeg otvaranja ljuštura. Meso se zatim odvojilo od ljuštura, te se na kraju vagala masa mesa, vode i ljuštura, posebno. Meso je dagnje potom stavljeno u sušionik gdje se na 105 °C sušilo do stalne mase. Nakon 48 sati su uzorci bili izvađeni iz sušionika te su bili spremni za mljevenje. Uzorci su samljeveni pomoću mlina, te je dobiveni prah stavljen u valjkaste plastične posudice i poslan na mjerenje u Zagreb.

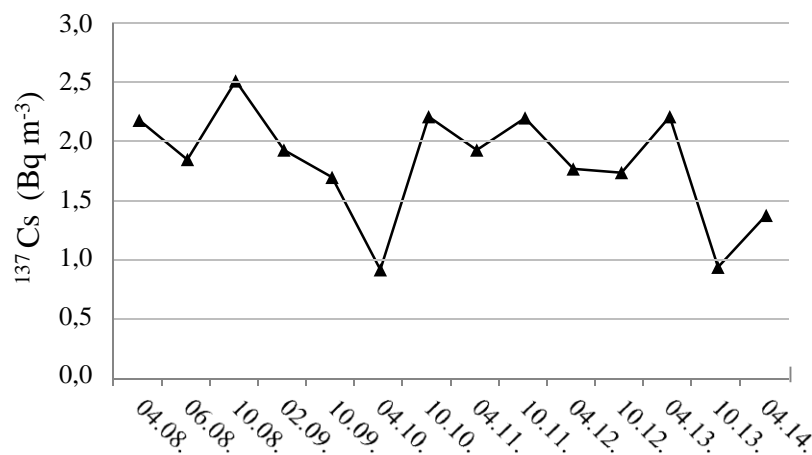
4. REZULTATI

Prosječne vrijednosti temperature i saliniteta po postajama u razdoblju od 2008. do 2014. godine su prikazane u tablici 1. Na svim postajama su i salinitet i temperatura veći u listopadu. Sve tri postaje su u zaljevima u kojima je izražen značajan unos slatke vode, te je zato salinitet niži od saliniteta Jadranskog mora, a pogotovo Bakarski zaljev gdje je prosječna vrijednost saliniteta 13.

Tablica 1. Srednje vrijednosti saliniteta i temperature na postajama u travnju i listopadu od 2008. do 2014. godine

Postaja	Vrijeme	Temperatura T (°C)	Salinitet
Limski kanal	travanj	15,8	33
	listopad	18,9	36
Trget	travanj	16,3	30
	listopad	17,3	35
Bakar	travanj	13,3	17
	listopad	13,1	19

U Limskom kanalu koncentracije aktivnosti ^{137}Cs u morskoj vodi su niske, u rasponu od 0,91 do 2,50 Bq m^{-3} (Slika 8).



Slika 8. Koncentracijska aktivnost ^{137}Cs u morskoj vodi Limskog kanala

U istraživanom razdoblju na svim postajama koncentracije aktivnosti ^{137}Cs u dagnji su se kretale ispod granica detekcije ($<0,3 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase tkiva). Tijekom uzorkovanja od 2008. godine ^{137}Cs je detektiran u uzorcima mesa dagnji četiri puta: u Trgetu u listopadu 2011. ($0,68 \pm 0,55 \text{ Bq kg}^{-1}$) i travnju 2012. ($0,86 \pm 0,53 \text{ Bq kg}^{-1}$), a u Bakru u listopadu 2012. ($0,59 \pm 0,38 \text{ Bq kg}^{-1}$) i travnju 2013. godine ($0,54 \pm 0,37 \text{ Bq kg}^{-1}$) (Tablica 3).

Koncentracije aktivnosti ^7Be u dagnjama sakupljenim u proljeće na svim lokacijama su uglavnom veće od aktivnosti mjerenih u listopadu (Tablica 2). Najveća izmjerena koncentracija ^7Be je 102 Bq kg^{-1} u uzorku dagnji iz Limskog kanala u proljeću 2008. godine (Tablica 3).

Koncentracije aktivnosti primordijalnog ^{40}K u dagnji su u najvećem broju slučajeva više tijekom jeseni od aktivnosti u proljeće, izuzev Limskog kanala (Tablica 2). 2011. i 2013. godine na svim su lokacijama izmjerene koncentracije aktivnosti ^{40}K bile veće u jesen nego u proljeće (Tablica 3). Treba naglasiti da te razlike nisu značajne i prosječna koncentracija aktivnosti ^{40}K je 313 Bq kg^{-1} .

Tablica 2. Srednje vrijednosti koncentracijskih aktivnosti ^{40}K i ^7Be u dagnji od 2008. do 2014. godine

Lokacija	vrijeme	$A (^{40}\text{K})$ Bq kg^{-1}	$A (^7\text{Be})$ Bq kg^{-1}
Limski kanal	travanj	320 ± 38	21 ± 10
	listopad	$307 \pm$	20 ± 11
Trget	travanj	316 ± 39	30 ± 13
	listopad	320 ± 4	18 ± 10
Bakar	travanj	302 ± 38	27 ± 13
	listopad	310 ± 40	21 ± 11

Tablica 3. Aktivnost radionuklida (Bq kg^{-1} suha masa) u tkivu dagnji

Postaja	^{40}K	^{232}Th	^{137}Cs	^{226}Ra	^{238}U	^7Be
04. 2008. Limski kanal	289,6 36,3	2,20 1,53	< 0,3	< 1,61	< 8,10	102,0 66,9
10.2008. Limski kanal	261,6 33,5	< 1,90	< 0,3	< 1,58	< 7,47	12,4 10,5
Trget	275,0 34,6	< 1,88	< 0,3	< 1,56	< 7,38	10,1 6,13
Bakar	276,2 34,9	< 1,93	< 0,3	< 1,60	< 7,58	17,9 9,35
04.2009. Limski kanal	261,3 32,9	< 1,56	< 0,3	2,66 1,17	< 7,19	27,3 11,6
Trget	240,7 33,1	< 2,01	< 0,3	3,92 1,54	< 9,27	43,6 18,2
Bakar	210,6 31,1	< 2,19	< 0,3	2,82 1,54	< 10,1	42,9 17,6
10.2009. Limski kanal	335,0 41,4	< 2,04	< 0,3	1,96 1,37	< 12,6	17,9 9,43
Trget	321,7 40,6	< 2,12	< 0,3	< 1,99	< 13,2	23,6 10,7
Bakar	303,1 38,9	< 2,13	< 0,3	< 1,99	< 13,2	14,6 10,4
04.2010. Limski kanal	219,5 28,8	< 1,55	< 0,3	< 2,79	< 9,85	17,6 13,2
Trget	253,6 32,2	< 1,60	< 0,3	< 2,86	< 10,1	34,2 15,0
Bakar	260,0 31,6	1,97 1,52	< 0,3	< 2,63	< 9,31	23,0 11,5
10.2010. Limski kanal	300,1 39,2	2,57 1,95	< 0,343	< 2,14	< 10,6	17,8 10,2
Trget	289,8 38,0	< 2,20	< 0,338	< 2,11	< 10,5	18,3 10,7
Bakar	285,0 38,4	< 2,32	< 0,354	< 2,20	< 10,7	11,5 9,54
04.2011. Limski kanal	377 45,1	< 0,930	< 0,300	< 0,309	< 4,65	12,9 5,45
Trget	351 42,3	< 0,891	< 0,300	0,700,53	< 4,45	22,9 6,18
Bakar	343 41,7	< 0,917	< 0,300	< 0,304	< 4,85	15,5 5,07
10.2011. Limski kanal	270 36,0	< 1,93	< 0,300	< 3,19	< 16,6	19,1 8,18
Trget	299 39,1	< 2,20	0,68 0,55	< 3,30	< 17,3	10,3 6,66
Bakar	317 40,6	3,73 2,58	< 0,300	< 3,13	< 16,3	19,4 12,9
04.2012. Limski kanal	350 38,1	1,29 0,99	< 0,300	1,01 0,57	< 3,30	11,4 6,57
Trget	356 39,7	< 2,75	0,86 0,53	< 2,08	< 7,00	29,5 12,5
Bakar	270 32,7	< 3,30	< 0,300	< 2,67	< 8,59	41,0 14,8
10.2012. Limski kanal	363 43,7	< 4,15	< 0,300	< 2,01	< 12,6	26,3 11,8
Trget	377 45,4	< 4,25	< 0,300	< 2,06	< 12,9	9,70 8,89
Bakar	289 36,4	< 2,75	0,59 0,38	< 2,44	< 15,5	19,5 7,29
04.2013. Limski kanal	385 42,9	< 0,533	< 0,300	0,82 0,52	< 3,49	35,7 6,48
Trget	382 44,4	< 2,70	< 0,300	< 3,27	< 14,7	26,8 8,91
Bakar	379 45,4	< 3,22	0,54 0,37	< 3,89	< 17,5	20,5 10,6

Postaja	⁴⁰ K	²³² Th	¹³⁷ Cs	²²⁶ Ra	²³⁸ U	⁷ Be
10.2013. Limski kanal	293 39,0	< 4,99	< 0,300	< 2,91	< 11,5	18,7 9,66
Trget	338 43,1	< 4,81	< 0,300	< 2,80	< 11,1	37,5 14,1
Bakar	340 44,2	< 5,22	< 0,300	< 3,04	< 12,1	21,8 11,7
04.2014. Limski kanal	354 44,9	< 3,46	< 0,300	3,18 1,59	< 13,3	19,0 15,5
Trget	313 41,8	< 3,54	< 0,300	3,43 1,72	< 13,9	22,7 15,7
Bakar	348 44,1	< 3,44	< 0,300	< 2,87	< 13,2	20,8 16,5
10.2014. Limski kanal	328 42,1	< 3,88	< 0,300	< 2,62	< 13,3	27,8 14,1
Trget	342 44,0	< 4,09	< 0,300	< 2,77	< 14,0	19,3 11,8
Bakar	358 45,0	< 3,89	< 0,300	< 2,63	< 13,4	39,0 14,4

Na temelju prikupljenih podataka koncentracije aktivnosti primordijarnih radionuklida torijevog i uranijevog prirodnog raspadnog niza (²³²Th (²²⁸Ra), ²³⁸U i ²²⁶Ra) u tkivima dagnji bitno ne razlikuju obzirom na vrijeme (proljeće-jesen) uzorkovanja (Tablica 3). Koncentracije aktivnosti su izrazito niske i veoma često se kreću ispod granica detekcije, izuzetak je uzorak dagnji iz Trgeta izmjereno je 4 Bq kg⁻¹ ²²⁶Ra u proljeće 2009. godine. U odnosu na ostale primordijarne radionuklide iznimku predstavlja ²³⁴Th u dagnji iz Bakra sa 5,22 Bq kg⁻¹ u proljeće 2014. godine.

Godišnji izvještaj s rezultatima praćenja aktivnosti radionuklida u uzorcima dagnji dostavlja se Državnom zavodu za radiološku i nuklearnu sigurnost do veljače slijedeće godine.

5. RASPRAVA

Ovo je istraživanje napravljeno kao dio Programa praćenja radioaktivnosti u morskim indikatorskim organizmima, temelji na praćenju koncentracije aktivnosti umjetnog radionuklida ^{137}Cs , te prirodnih ^{40}K , ^{232}Th (^{228}Ra), ^{226}Ra i ^{238}U i kozmogenog ^7Be u tkivu školjki dagnji *Mytilus galloprovincialis* u sjevernom Jadranu (Barišić, 2013). Iz dobivenih rezultata napravljena je usporedba radioekološkog stanja u Limskom kanalu, Raškom i Bakarskom zaljevu od 2008. do 2014. godine. ^{137}Cs je izabran kao najzastupljeniji antropogeni radionuklid u morskom okolišu koji znatno pridonosi radioaktivnom onečišćenju i biomagnifikaciji u morskom prehrambenom lancu.

Koncentracijska aktivnost ^{137}Cs u površinskoj vodi Jadranskog mora 1985. godine bila je oko 4 Bq m^{-3} . Černobilska nesreća 1986. godine uzrokovala je povećanje koncentracije ^{137}Cs u Jadranu za dva reda veličine. Od tada je primijećen trend opadanja te koncentracije. Mjerenja su pokazala da se 1990. godine koncentracija vratila u razinu prosjeka prije nesreće (Franić i Bauman, 1993). Sadašnja koncentracijska aktivnost ^{137}Cs u morskoj vodi sjevernog Jadrana je u rasponu od 1,00 do $3,60 \text{ Bq m}^{-3}$, što je niže od aktivnosti prije Černobilske nesreće (Pavičić-Hamer i Barišić, 2011).

U sjevernom Jadranu koncentracije aktivnosti ^{137}Cs u dagnji *M. galloprovincialis* bile su ispod granica detekcije u razdoblju od 2008. do 2014. godine. Povišene koncentracije ^{137}Cs u dagnji zabilježene su samo četiri puta, dva puta u Trgetu (listopad 2011. i travanj 2012. godine) i dva puta u Bakru (listopad 2012. i travanj 2013. godine), koncentracije ^{137}Cs kretale od 0,54 pa do $0,86 \text{ Bq kg}^{-1}$. Razlog odstupanju su vjerojatno povećane količine padalina u tom periodu, što znači da je ^{137}Cs isprao sa kopna, međutim posljedica izmjene jadranskih voda, dotok ^{137}Cs iz Crnog mora u Egejsko, a potom i u Jadransko more, može biti razlog povećane koncentracije ^{137}Cs (Barišić, 2013). S obzirom da su sve postaje u zaljevima sa izrazitim dotokom slatke vode što je glavni razlog povremene povišene koncentracije aktivnosti ^{137}Cs u dagnjama iz Trgeta i Bakra. U Limskom kanalu koncentracije aktivnosti ^{137}Cs u dagnji su bile ispod granica detekcije, što je povezano s niskom koncentracijskom aktivnosti ^{137}Cs u morskoj vodi.

Koncentracije aktivnosti prirodnog kozmogenog ^7Be u dagnjama sakupljenim u proljeće na svim lokacijama su uglavnom veće od aktivnosti mjerenih u listopadu. U uzorku dagnji iz Limskog kanala u proljeće 2008. godine je izmjerena najveća koncentracija ^7Be 102

Bq kg⁻¹. Kozmogeni ⁷Be (vrijeme poluraspada 53,4 dana) unosi se putem oborina i/ili dotokom slatke vode u morski okoliš. Dobiveni rezultati potvrđuju biogeokemijsko ponašanje berilija koji se ugrađuje u stanične membrane planktona. Tijekom proljeća je bioprodukcija planktonskih organizama kojima se dagnje hrane značajnija u odnosu na jesen, što uzrokuje proljetni porast berilija u tkivu dagnji (Barišić, 2013).

Za razliku od ⁷Be koncentracije aktivnosti primordijarnog ⁴⁰K u tkivima dagnji u najvećem broju slučajeva tijekom jeseni su bile veće od koncentracija aktivnosti koje su mjerene u uzorcima sakupljenim u proljeće, obrnuto je bilo u 2011. i 2013 godini (Pavičić-Hamer i sur., 2015). Koncentracija ⁴⁰K u morskoj vodi je visoka (~12500 Bq m⁻³) i u priobalnoj vodi se bitno ne mijenja, prosječna koncentracija aktivnosti ⁴⁰K u dagnji je 313 Bq kg⁻¹. Koncentracije kalija kao biogenog elementa, a time i mjerene aktivnosti ⁴⁰K u tkivu dagnji je ujednačen i prvenstveno je odraz kondicijskog stanja organizma (Rožmarić Mačefat i sur., 2013).

Na temelju prikupljenih podataka mjerenja bi se moglo zaključiti kako se koncentracije aktivnosti primordijarnih radionuklida (²³²Th (²²⁸Ra), ²³⁸U i ²²⁶Ra) u tkivima dagnji bitno ne razlikuju obzirom na vrijeme (proljeće-jesen) uzorkovanja. Izuzetak je uzorak dagnji iz Trgeta u proljeće 2009. godine, izmjereno je 4 Bq kg⁻¹ ²²⁶Ra, što pored ⁷Be, dodatno ukazuje na izraženi terigeni doprinos. U odnosu na ostale primordijarne radionuklide iznimku predstavlja ²³⁴Th (s vremenom poluraspada od 24,1 dana) koji nastaje raspadom ²³⁸U prisutnog u morskoj vodi. U dagnji iz Bakra u proljeće 2014. godine izmjereno je 5,22 Bq kg⁻¹ ²³⁴Th. Povišene koncentracije aktivnosti ²³⁴Th u tkivima dagnji su posljedica njegovog konzervativnog ponašanja odnosno činjenice da je torij u morskoj vodi praktično netopiv te se veže na čestice, za razliku od urana kojeg je u morskoj vodi preko 99% u otopljenom stanju (Barišić, 2013).

Povišene koncentracije aktivnosti pojedinih radionuklida u tkivu dagnji dokazuju iznimnu sposobnost filtracije morske vode (2,5 L h⁻¹) i bioakumulaciju radionuklida, što ukazuje na indikatorski potencijal ovih organizama (Pavičić-Hamer i sur., 2015).

6. ZAKLJUČCI

1. U sjevernom Jadranu koncentracije aktivnosti ^{137}Cs u dagnji *Mytilus galloprovincialis* su bile ispod granica detekcije u razdoblju od 2008. do 2014. godine.
2. Utjecaj dotoka slatke vode na svim postajama dokazuju povećane koncentracije aktivnosti ^7Be u dagnji tijekom proljeća u odnosu na jesen. Obrnuto koncentracije aktivnosti ^{40}K u dagnji su više u jesenskom dijelu godine u odnosu na proljetni.
3. Koncentracije aktivnosti ^{232}Th (^{228}Ra), ^{238}U i ^{226}Ra u dagnji izrazito su niske i bitno se sezonski ne razlikuju.
4. Povišene koncentracije aktivnosti pojedinih radionuklida u tkivu dagnji dokazuju iznimnu sposobnost bioakumulacije i indikatorski potencijal ovih organizama.
5. Radioekološko stanje sjevernog Jadrana je zadovoljavajuće i nema značajnijeg unosa radionuklida falloutom i donosom rijekama.

7. LITERATURA

1. Barišić D. 2013. Izvješće o sustavnom ispitivanju i praćenju ionizirajućeg zračenja u okolišu prema Programu sustavnog ispitivanja i praćenja ionizirajućeg zračenja u okolišu za 2013. godinu.
2. Bryan, G.W. 1961. The accumulation of radioactive caesium in crabs. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 41, 551-575.
3. CIESM Mediterranean Mussel Watch – Designing a regional program for detection radionuclides and trace-contaminants. CIESM Workshop Series no. 15. Monaco; 2002.
4. Delfanti, R., Frignani, M., Langone, L., Papucci, C., Ravaioli, M. 1997. The role of the rivers in Chernobyl radiocesium delivery, distribution and accumulation in coastal sediments of the Northern Adriatic Sea. *Studies in Environmental Science* 68 C, 235-240.
5. European Centre of Technological Safety. "Interaction of Radiation with Matter"(PDF). *Radiation Hazard*. Retrieved 5 November 2012.
6. Florou, H., Kritidis, P., Vosniakos, F., Trindafyllis, J., Delfanti, R., Papucci, C., Cigna, A., Polikarpov, G.G., Egorov, V.N., Bologa, A.S., Patrascu, V. 2003. Caesium-137 in the eastern Mediterranean- impact sources and marine pathways. *FEB*; 12(1), 3-9.
7. Folsom T.R, Sreekumaran C. Some reference methods for determining radioactive and natural caesium for marine studies. Technical reports series No.118: Reference methods for marine radioactivity studies. Vienna: IAEA; 1970; 129-187.
8. Fowler, S.W. 1991. Biologically mediated removal, transformation and regeneration of dissolved elements and compounds. In: Mantolura, Martin and Wollast eds. *Ocean Margin Processes in Global Change*; 127-143.
9. Fowler, S.W. 1997. *Marine Biogeochemistry of Radionuclides, Strategies and Methodologies for Applied Marine Radioactivity Studies*. IAEA-TCS, Vienna. 53-82.
10. Franić, Z., Bauman, A. 1993. Radioactive contamination of the Adriatic Sea by ^{90}Sr and ^{137}Cs . *Health Phys.* 64 (2), 162-169.
11. Gosling, E.M. 1992. *The Mussel Mytilus: Ecology, Physiology, Genetics and Culture*. *Developments Aquatic culture and fishers science*. Vol. 25. Elsevier Press, Amsterdam-London-New York-Tokyo.
12. Hyperphysics, dostupno na URL:

- <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/nucene/fisfrag.html#c4> 16.07.2015.
13. Jakobović Z. 1991. Ionizirajuće zračenje i čovjek. Zagreb, Školska knjiga, 19-30
 14. L'Annunziata, Michael; Mohammad Baradei 2003. *Handbook of Radioactivity Analysis*. Academic Press. p. 58. ISBN 0-12-436603-1
 15. Librenjak H, 2003., Rizici pojave karcinoma uslijed izloženosti ionizirajuće zračenju
 16. Papucci C, Delfanti R. 1999. ¹³⁷Cesium distribution in the eastern Mediterranean Sea: recent changes and future trends. *Sci. Tot. Environ.* 237/238, 67-75.
 17. Pavičić-Hamer D., Barišić D. 2011. ¹³⁷Cs distribution in the Northern Adriatic Sea (2006-2010). *Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems and Climate Change Studies. Proceedings of an International Symposium*. IAEA, Monaco, 519-526.
 18. Pavičić-Hamer D, Kablar D, Barišić D. 2015. Praćenje radioaktivnosti u dagnje *Mytilus galloprovincialis* sjevernog Jadrana. Zbornik radova desetog simpozija hrvatskog društva za zaštitu od zračenja, Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja, Zagreb, 311-316.
 19. Rožmarić Mačefat M, Rogić M, Barišić D. 2013. Sustavno praćenje radiaktivnosti priobitnih voda Jadrana korištenjem dagnji *Mytilus galloprovincialis* kao bioindikatora. Zbornik radova devetog simpozija hrvatskog društva za zaštitu od zračenja, Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja, Zagreb, 361-365.
 20. Sawidis, T., Heinrich, G., Brown, M.T. 2003. Cesium-137 concentrations in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea (Greece). *Ecotox. Environ. Safe.* 54 (3), 249-254.
 21. Nonnis Marzano, F., Triulzi, C. 2000. Evolution of radiocontamination in the Mediterranean Sea in the period 1985-1995. *Int. J. Environment and Pollution* 13, 608-616.
 22. UNEP 1992. Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by radioactive substances: MAP Technical Reports Series 62. Athens.
 23. Zbrinjavanje radioaktivnog otpada, dostupno na URL:
<http://radioaktivniotpad.org/> 16.07.2015.

8. TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

SVEUČILIŠTE JURJA DOBRILE U PULI

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ – ZNANOST O MORU

Koncentracijske aktivnosti ^{137}Cs u dagnji *Mytilus galloprovincialis* u sjevernom Jadranu

SAŽETAK

Neposredni izvor radionuklida u Jadranskom moru je atmosfersko zagađivanje (fallout), pogotovo nakon Černobilske nesreće 1986. godine, a posredni izvori su donosi rijekama. Program praćenja radioaktivnosti u morskim indikatorskim organizmima se temelji na praćenju koncentracije aktivnosti radionuklida ^{137}Cs , ^{40}K , ^{232}Th (^{228}Ra), ^{226}Ra , ^{238}U i ^7Be u tkivu dagnji *Mytilus galloprovincialis*. Dagnje su uzorkovane u travnju i listopadu od 2008. do 2014. godine na postajama u Limskom kanalu, Raškom i Bakarskom zaljev. Sve postaje istraživanja su veliki zaljevi pod izrazitim utjecajem dotoka slatkih voda, što se vidi iz vrijednosti saliniteta koji su ispod prosjeka za sjeverni Jadran, a naročito u Bakarskom zaljevu. U Limskom kanalu koncentracije aktivnosti umjetnog radionuklida ^{137}Cs u dagnji su bile ispod granica detekcije ($<0,3 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase tkiva), što je povezano s niskom koncentracijskom aktivnosti ^{137}Cs u morskoj vodi ($1,83 \text{ Bq m}^{-3}$). Na svim postajama koncentracije aktivnosti ^{137}Cs u dagnji su se kretale ispod granica detekcije, izuzev četiri puta u Trgetu i u Bakru. Utjecaj dotoka slatke vode na svim postajama dokazuju povećane koncentracije aktivnosti ^7Be u dagnji tijekom proljeća u odnosu na jesen. Obrnuto koncentracije aktivnosti ^{40}K u dagnji su više u jesenskom dijelu godine u odnosu na proljetni. Koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida ^{232}Th (^{228}Ra), ^{238}U i ^{226}Ra u tkivima dagnji su izrazito niske i bitno se sezonski ne razlikuju na svim postajama. Povišene koncentracije aktivnosti pojedinih radionuklida u tkivu dagnji dokazuju iznimnu sposobnost filtracije morske vode i indikatorski potencijal ovih organizama. Radioekološko stanje sjevernog Jadrana je zadovoljavajuće i nema značajnijeg unosa radionuklida falloutom i donosom rijekama.

Rad je pohranjen u knjižnicama Sveučilišta Jurja Dobrile u Puli i Instituta Ruđer Bošković u Rovinju. Izvornik je na hrvatskom jeziku (22 stranice, 8 slika, 23 literaturna navoda)

Ključne riječi: ^{137}Cs , dagnja *Mytilus galloprovincialis*, radioekologija, sjeverni Jadran, radionuklidi

9. BASIC DOCUMENTATION CARD

JURAJ DOBRILA UNIVERSITY OF PULA

UNIVERSITY UNDERGRADUATE STUDY PROGRAMME – MARINE
SCIENCES

**¹³⁷Cs activity concentrations in mussels *Mytilus galloprovincialis* from the
Northern Adriatic Sea**

SUMMARY

The source of radionuclides in the Adriatic Sea is global fallout primarily from the Chernobyl accident in 1986 and indirectly from the rivers discharges. A monitoring program for radioactivity in the northern Adriatic Sea was conducted by determination ¹³⁷Cs, ⁴⁰K, ²³²Th (²²⁸Ra), ²²⁶Ra, ²³⁸U and ⁷Be in the tissues of mussels *Mytilus galloprovincialis*, in spring and autumn periods from 2008 to 2014. A comparison of radioactive contamination was made between three locations of the northern Adriatic Sea (Lim Bay, Raša bay and Bakar bay) under significant fresh water discharges. These are evident from the salinities which were below average for the northern Adriatic Sea, especially in the Bakar bay. In Lim Bay ¹³⁷Cs activity concentrations in surface seawater were low (1.83 Bq m⁻³). In mussels ¹³⁷Cs activity concentrations (< 0.3 Bq kg⁻¹ dry weight) were below the detection limit in all locations, except four times in Trget and Bakar. The impact of the fresh water influx at all locations proves increased activity concentration of ⁷Be in mussels during the spring compared to autumn. Conversely the activity concentrations of ⁴⁰K in mussels were higher in autumn compared to spring. Activity concentrations of primordial radionuclides ²³²Th (²²⁸Ra), ²³⁸U and ²²⁶Ra in mussels were mostly below the detection limit with no seasonal changes. Increased activity concentrations of individual radionuclides in the mussel tissues proved the exceptional ability of seawater filtration and indicator potential of these organisms. Radioecological condition of the northern Adriatic is satisfactory and there are not significant intake of radionuclides from fallout and the rivers discharge.

This thesis is stored in the Library of Juraj Dobrila University of Pula and Ruđer Bošković Institute in Rovinj. Original in Croatian (22 pages, 8 figures, 23 references)

Key words: ¹³⁷Cs, mussels *Mytilus galloprovincialis*, northern Adriatic Sea, radioecology, radionuclides