

ODREĐIVANJE Mn, Cd, Pb I Cu U ŠIBENSKOM ZALJEVU SONO-VOLTAMMETRIJOM I VOLTAMMETRIJOM S ANODNIM OTAPANJEM

Dario Omanović¹, Željko Kwokal¹, Alexander Goodwin², Andrew L. Lawrence², Craig E. Banks², Richard G. Compton² i Šebojka Komorsky-Lovrić¹

¹ Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut «Ruđer Bošković», POB 180, 10002 Zagreb, Hrvatska (omanovic@irb.hr); (kwokal@irb.hr); (slovric@irb.hr)

² Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University, South Parks Road, Oxford OX1 3QZ, Velika Britanija (richard.compton@chemistry.ox.ac.uk)

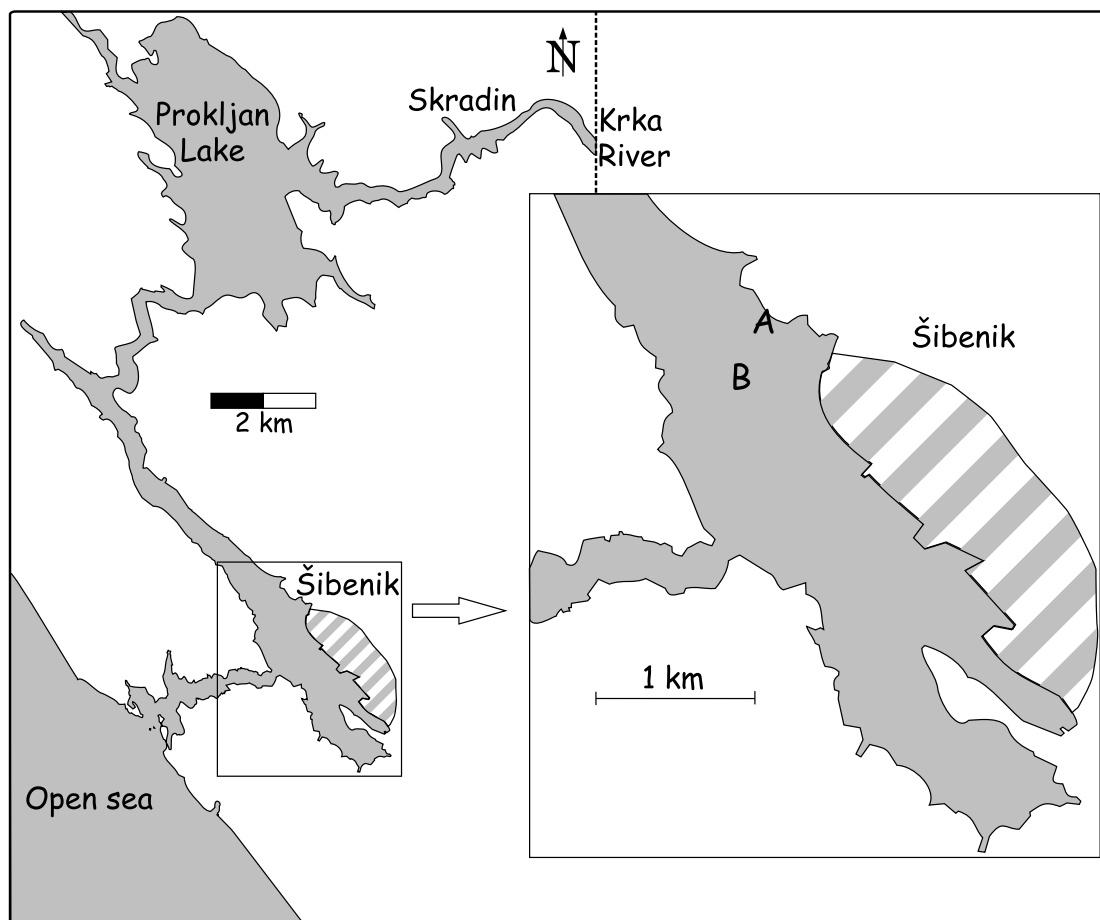
Određene su koncentracije mangana u vodenom stupcu u blizini bivše tvornice ferolegura. Za određivanje je korištena nova osjetljiva metoda temeljena na voltametriji s katodnim otapanjem uz «boron-doped diamond» elektrodu, te akumulaciju potpomognutu ultrazvukom. Izmjerene koncentracije Mn u rasponu su od 60-1300 ng l⁻¹. Kako su na mjernoj postaji izmjerene vrlo visoke koncentracije Mn u sedimentu, a u uzorcima pridnenih voda nisu opažene povećane koncentracije Mn, zaključeno je da proces remobilizacije ili otapanja iz sedimenta nema veći utjecaj na koncentracije Mn u vodenom stupcu. Međutim, porast koncentracije Mn detektiran je u međusloju, što je posljedica akumulacije organske tvari i mineralnih čestica u tom sloju za koje se Mn veže. Izmjerene su i ukupne koncentracije Cd (5-13 ng l⁻¹), Pb (70-230 ng l⁻¹) i Cu (375-840 ng l⁻¹). Vrijednosti svih metala na razini su koncentracija izmjerenih u nezagađenim estuarijima. Općenito, koncentracije Mn, Pb i Cd povećane su u međusloju, dok profil koncentracija Cu upućuje na antropogeni utjecaj u bočatom sloju. Povećanje koncentracija Cu najvjerojatnije je proizročeno poljoprivrednim aktivnostima duž estuarija i otapanjem boja na bazi bakra koje se koriste za premazivanje plovila protiv obraštaja. Utvrđeno je da UV razaranje ima znatan utjecaj na koncentracijske profile Mn i Cu, dok je taj utjecaj na koncentracije Pb izražen samo u slanom sloju, a na Cd nema efekta.

Uvod

Biogeokemijski procesi tragova metala imaju važnu ulogu u ekološkom statusu prirodnih voda. Ukupna koncentracija metala indikator je onečišćenja sustava, ali je znatno važnija raspodjela različitih oblika i vrsta tragova metala. Unos iona tragova metala u žive organizme, vezanje metala na krute čestice i njihovo uklanjanje iz vodenog stupca, kao i brzine odvijanja svih ovih procesa, ovise o fizikalno-kemijskim vrstama i oblicima tragova metala (specijacija). Na specijaciju tragova metala utječe sastav prirodne vode (pH, salinitet, redoks potencijal itd.) [1, 2, 3, 4, 5].

Općenito, određivanje tragova metala u prirodnim vodama provodi se mjerenjem otopljenih ionskih vrsta (što se operativno deklarira kao frakcija nakon filtriranja kroz 0,45 μm filtar) ili mjerenjem partikularnih oblika metala (ostatak na filteru) [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Raspodjela tragova metala u vodenom stupcu između otopljenih i partikularnih oblika posljedica je fizikalno-kemijskih parametara vodenog sustava [13, 14,]. Preraspodjela tragova metala između ova dva oblika posljedica je promjena u sastavu kemijskih vrsta metala uzrokovanih promjenama saliniteta i sastava suspendirane tvari. Za razumijevanje biogeokemijskog ciklusa tragova metala u određenom prirodnom vodenom sustavu bitno je odrediti što je moguće više različitih vrsta/oblika [11]. Posebna pažnja u ekološkim studijama posvećena je toksičnim metalima (npr. Hg, Cd, Pb) i esencijalnim metalima (npr. Cu, Fe, Mn, Zn).

U ovom radu prikazane su raspodjele koncentracija Mn, Cd, Pb, Cu u vodenom stupcu estuarija rijeke Krke u području nekadašnje tvornice ferolegura (sl. 1). Nekoliko je istraživanja provedeno u ovom estuariju, međutim nema podataka o koncentracijama mangana pa se samo u jednom radu [6] i u nekoliko sažetaka prezentiranih na znanstvenim skupovima navode podaci za ostale tragove metala [15]. Za određivanje iona mangana primijenjena je nova metoda temeljena na elektrodepoziciji MnO_2 na «boron-doped diamond» elektrodi [16]. Za povećanje osjetljivosti



Slika 1. Područje istraživanja s ucrtanim postajama za uzorkovanje

primijenjen je ultrazvuk tijekom pretkoncentracije [17]. Osnovni cilj rada je dobivanje prvih pouzdanih podataka o koncentracijama mangana u vodenom stupcu u blizini nekadašnje tvornice ferolegura.

Eksperimentalni dio

Kemikalije

U radu su korištene sljedeće kemikalije: HNO_3 s.p., standardne otopine Pb, Cd i Cu (1 g l^{-1} , sve Merckove), MnSO_4 i HN_4NO_3 (99%) (oba Kemika, Zagreb) i HCl (35%, Aldrich). Sve otopine pripremljene su s deioniziranom vodom.

Standardni referentni materijal korišten za provjeru točnosti mjerenja koncentracija metala u morskoj vodi bio je NASS-5 (National Research Council Canada).

Instrumenti

Voltammetrijska mjerenja vršena su instrumentima PGSTAT12 i PGSTAT30 AUTOLAB potencijostat (oba Eco-Chemie, Utrecht, Nizozemska).

Za mjerenja mangana korišten je troelektroni sustav koji se sastojao iz «boron-doped diamond» elektrode (5 mm promjer, Windsor Scientific Ltd, Velika Britanija) kao radne elektrode, platine velike površine kao protuelektrode i zasićene kalomel elektrode (Radiometer, Copenhagen, Danska) kao referentne elektrode. Pri mjerenjima je korištena ultrazvučna sonda model CV 26 (Sonics and Materials Inc., SAD), radne frekvencije 20 kHz. Intenzitet ultrazvuka bio je 34 W cm^{-2} . Radna elektroda nalazila se nasuprot vrha ultrazvučne sonde na razmaku od 12 mm.

Za mjerenja Cd, Pb i Cu kao radna elektroda korištena je viseća živina kap (VA stand 663, Methrom, Herisau, Švicarska) površine $0,25 \text{ mm}^2$. Platinska žica služila je kao protuelektroda, dok je referentna elektroda bila $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{sat. NaCl}$.

Određivanje Mn sono-voltammetrijom

Elektrodepozicija MnO_2 potpomognuta ultrazvukom na «boron-doped diamond» elektrodi vršena je na potencijalu od 0,85 V tijekom 240 s. Uzorci su analizirani u izvornom obliku bez filtriranja i podešavanja pH otopine. Katodno otapanje akumuliranog MnO_2 vršeno je diferencijalnom pulsnom voltammetrijom uz sljedeće parametre: amplituda pulsa 150 mV, trajanje pulsa 0,02 s, vrijeme između pulseva 0,1 s i korak potencijala 10 mV. Koncentracije mangana određene su metodom dodavanja standarda.

Preciznost određivanja provjerena je mjerenjima mangana u certificiranom referentnom uzorku NASS-5 (tab. 1).

Voltametrija anodnog otapanja

Određivanje koncentracija vršeno je usporedno za sva tri metala. Akumulacija iona metala u živu vršena je na potencijalu od $-0,8$ V tijekom 600 s. Nakon 15 sekundi uravnoteživanja vršeno je mjerenje akumuliranih metala primjenom diferencijalne pulsne voltametrije uz sljedeće parametre: amplituda pulsa 20 mV, vrijeme pulsa 0,04 s, vrijeme između pulseva 0,1 s i korak potencijala 2 mV.

Mjerenje je u potpunosti automatizirano korištenjem automatskih bireta Cavro XL 3000 Syringe Pump. Koncentracije su određene metodom dodavanja standarda uz najmanje šest dodavanja standardne otopine.

Preciznost mjerenja provjerena je također mjerenjem koncentracija metala u certificiranom standardnom referentnom uzorku NASS-5 (tab. 1).

Tablica 1. Rezultati analize standardnog referentnog materijala NASS-5

	[Mn] / nM	[Cd] / nM	[Pb] / nM	[Cu] / nM
Nađeno	17,3±0,5	0,15 ±0,01	0,047±0,017	4,74±0,38
Certificirano	16,7±1,0	0,20±0,03	0,039±0,024	4,67±0,72

Područje istraživanja

Estuarij rijeke Krke prostire se u dužini od 22 km i smješten je između Skradinskog buka i Šibenskog kanala (sl. 1). Njegova dubina raste od 2 m kod slapova do 42 m u kanalu. Prosječni protok slatke vode (rijeke Krke) je $55 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, uz zabilježene oscilacije od 10 do $500 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. Estuarij je stalno stratificiran s vrlo jasno definiranom piknolinom na dubini između 0,5 i 7 m, što ovisi o unosu slatke vode [18]. Koncentracija suspendirane tvari u estuariju vrlo je mala i kreće se u rasponu od 1 do 5 mg l^{-1} [19], a sastoji se uglavnom od morskih organizama. U donjem dijelu estuarija nasuprot Luke Šibenik sadržaj mangana u sedimentu je 0,3%, dok su u blizini nekadašnje tvornice ferolegura izmjerene vrijednosti više od 1%.

Uzimanje uzoraka i obrada

Uzorci su sakupljeni po vertikalnom profilu na dvjema lokacijama, i to 29. i 30. lipnja 2004. Mjesto uzorkovanja A udaljeno je 10 metara od obale i nalazi se pored nekadašnje tvornice ferolegura (sl. 1, umetak). Mjesto uzorkovanja B nalazi se u sredini estuarija, na tristotinjak metara udaljenosti od prvog mjesta uzorkovanja. Uzorke vode sakupljao je ronilac u prethodno pažljivo oprane

Teflon FEP boce (Nalge Nunc International, Rochester, NY) volumena 1 L [26]. Temperatura je mjerena *in situ*, dok su salinitet i pH mjereni odmah nakon uzorkovanja.

Da bi se metal oslobodio iz vrlo jakih organskih kompleksa, uzorci su razarani UV zračenjem Hg-lampom od 150 W (Hanau, Njemačka). Alikvot uzorka od 300 ml zakiseljen je s 1 ml vrlo čiste HNO₃ (suprapur) i razaran u kvarcnim posudama tijekom 24 sata.

Rezultati i rasprava

Koncentracije Mn, Cd, Pb i Cu iona duž vertikalnog profila na postajama A i B dane su u tablici 2. Uzorci su analizirani bez (prvi broj) i nakon UV razaranja (drugi broj). U tablici su također navedeni pH, salinitet i temperatura uzoraka. Na postaji B uzorci su uzimani na malim razmacima s posebnom pažnjom u području miješanja slatke i slane vode (međusloj). Tijekom uzorkovanja međusloj je bio debljine oko pola metra uz promjenu saliniteta od 18‰ do 38‰, temperature od 24 °C do 25 °C i pH od 8,26 do 8,16 (sl. 2). Pri uzorkovanju na postaji B međusloj se nalazio na dubini između 1,5 i 2 m, dok je dan ranije na postaji A bio na dubini ispod 2,5 m.

Koncentracije iona Mn(II) u bočatoj vodi smanjuju se od $5,4 \times 10^{-9}$ M (298,3 ng l⁻¹) na površini do $1,4 \times 10^{-9}$ M (76,4 ng l⁻¹) blizu međusloja (sl. 3A). U morskoj vodi ispod međusloja koncentracija Mn iznosi $1,1 \times 10^{-9}$ M (61,5 ng l⁻¹), dok je pri dnu izmjereno $2,0 \times 10^{-9}$ M (110 ng l⁻¹). Ove vrijednosti usporedive su s koncentracijama objavljenim u literaturi za morsku vodu obalnog područja [20, 21], dok su oko deset puta niže nego koncentracije mangana u nekim drugim estua-

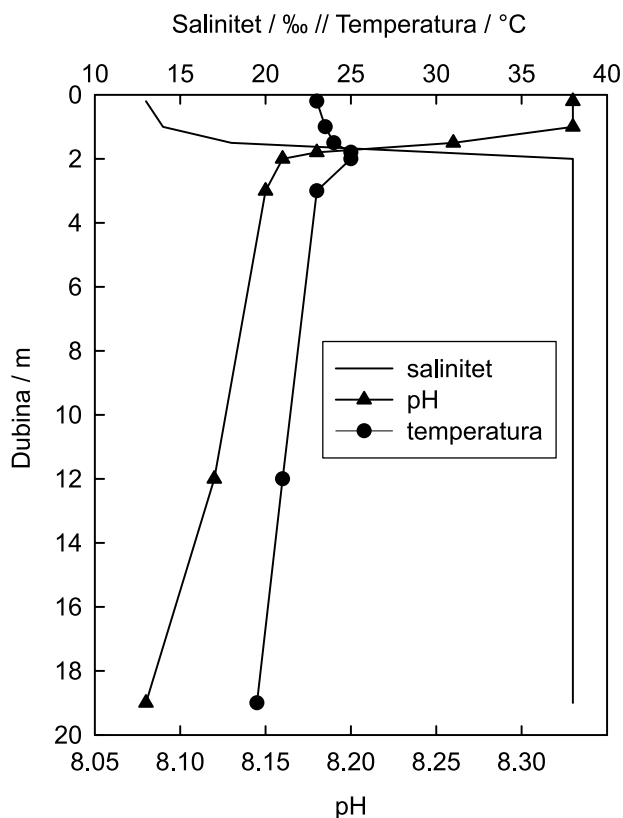
Tablica 2. pH, salinitet (S / ‰), temperatura (T / °C), dubina (D / m) i koncentracije mjerenih metala (u nM) u vodenom stupcu na postajama A i B bez i sa UV-razaranjem

Postaja A:

No	pH	S	T	D	Mn	Cd	Pb	Cu
1	8,15	11	25,5	0,2	5,43 / 27,94	0,040 / 0,050	0,51 / 0,40	5,26 / 11,00
2	8,05	21	26,0	2,5	1,39 / 6,93	0,054 / 0,067	0,55 / 0,57	1,79 / 13,00
3	8,00	38	23,5	8,5	2,40 / 8,56	0,093 / 0,090	0,40 / 0,40	0,25 / 3,80

Postaja B:

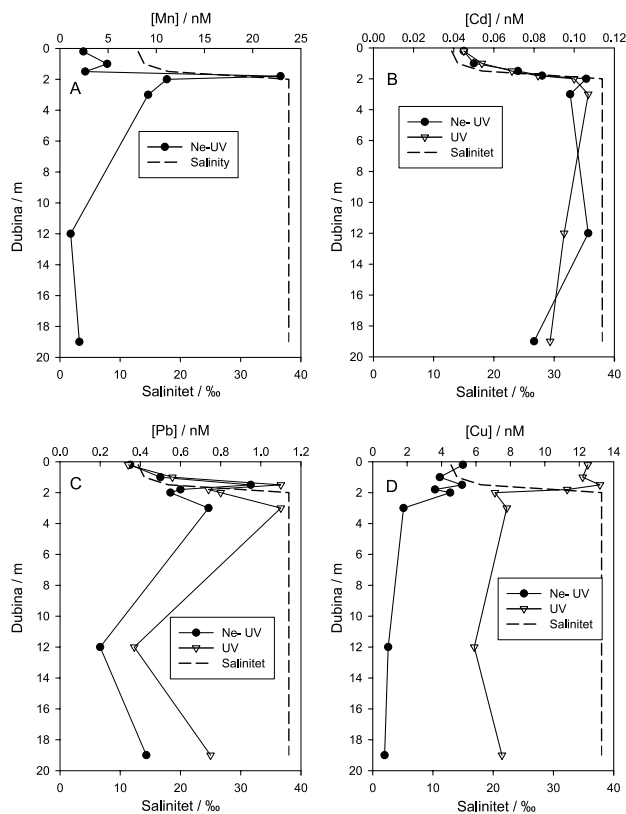
No	pH	S	T	D	Mn	Cd	Pb	Cu
1	8,33	13	23,0	0,2	2,44	0,045 / 0,045	0,35 / 0,34	5,24 / 12,50
2	8,33	14	23,5	1,0	4,91	0,050 / 0,054	0,50 / 0,56	3,90 / 12,20
3	8,26	18	24,0	1,5	2,63	0,072 / 0,069	0,95 / 1,10	5,19 / 13,20
4	8,18	30	25,0	1,8	22,9	0,084 / 0,082	0,60 / 0,74	3,62 / 11,30
5	8,16	38	25,0	2,0	11,1	0,106 / 0,100	0,55 / 0,80	4,50 / 7,10
6	8,15	38	23,0	3,0	9,15	0,098 / 0,107	0,74 / 1,10	1,79 / 7,79
7	8,12	38	21,0	12,0	1,12	0,107 / 0,095	0,20 / 0,37	0,90 / 5,90
8	8,08	38	19,5	19,0	2,02	0,080 / 0,088	0,43 / 0,75	0,69 / 7,51



Slika 2. Vertikalni profili pH, temperature i saliniteta u vodenom stupcu na postaji B

rijima (npr. Columbia river) [22]. Ovo se može objasniti malim kopnenim unosom i adsorpcijom iona Mn na suspendirane čestice kalcita [23, 24]. Nakon UV razaranja koncentracija Mn u uzorcima bočate vode porasla je za oko pet puta, dok je porast u uzorcima morske vode iznosio oko 3,5 puta. Ove vrijednosti indiciraju na zaključak da je između 70% i 80% otopljenog mangana vezano u inertne organske komplekse koji se ne mogu oksidirati pri potencijalu od 0,85 V. Međutim, postoji i mogućnost da se ioni Mn(III) i Mn(IV) prisutni kao suspendirane mikročestice oksida i oksihidroksida reduciraju organskom tvari tijekom UV zračenja [25]. Također, ioni Mn(II) vezani na mikročestice kalcita mogu se otopiti u kiselom mediju. Unutar međusloja i odmah ispod njega koncentracija iona Mn(II) raste do $2,3 \times 10^{-8}$ M (1258,1 ng l⁻¹). Slični maksimumi koncentracije žive opaženi su u međusloju [18, 26, 27]. Ti maksimumi povezani su s akumulacijom organske tvari, netopivih agregata i suspendiranih čestica, što je već opaženo u međusloju [18]. Organska tvar akumulirana u međusloju potječe uglavnom od raspadanja slatkovodnog fitoplanktona [28]. To može biti glavni izvor otopljenog mangana u međusloju budući da je on esencijalni mikronutrient za sve organizme.

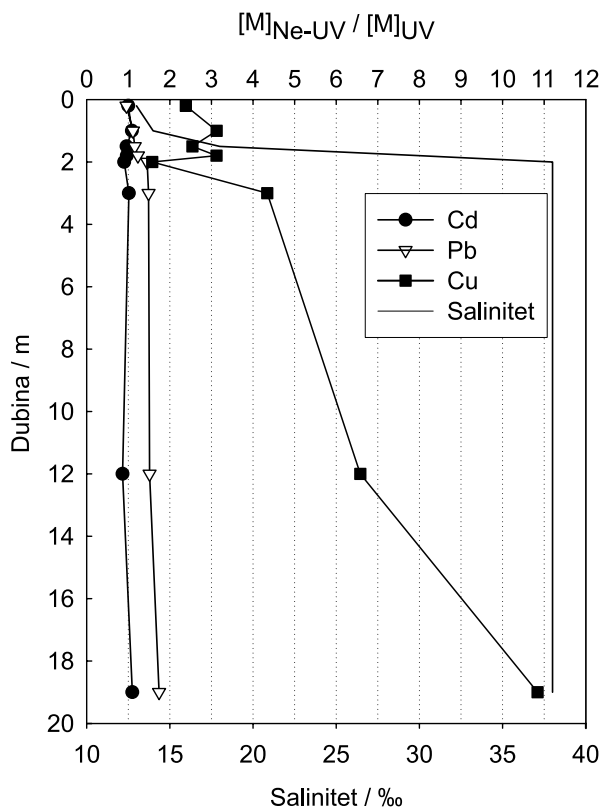
U području postaja za uzorkovanje nađeno je da sediment sadrži 2,7% mangana [16]. Prikazani rezultati koncentracija mangana u vodenom stupcu ne pokazuju da postoji remobilizacija mangana iz sedimenta.



Slika 3. Vertikalni profili koncentracija Mn, Cd, Pb, Cu i saliniteta u vodenom stupcu na postaji B

Koncentracija kadmija raste od $4,5 \times 10^{-11}$ M na površini (salinitet ~ 12 ‰) do $10,6 \times 10^{-11}$ M u međusloju (salinitet između 30 i 38‰) i lagano opada s dubinom do $8,0 \times 10^{-11}$ M, što je na razini referentne točke otvorenog mora kod otoka Zlarina (7×10^{-11} M). Tipični skok u koncentraciji kadmija u međusloju nije registriran, ali je primjetan znatan porast koncentracije kadmija s porastom saliniteta idući prema međusloju (sl. 3B), što je klasično konzervativno ponašanje. Slika 4 pokazuje odnose koncentracija metala izmjerenih u UV i Ne-UV razaranim uzorcima. Za kadmij, odnos varira od 0,86 do 1,10, što je u okviru eksperimentalne pogreške i pokazuje da su inertni organski kompleksi kadmija relativno slabi i da je zakiseljavanje uzorka dovoljno za kompletno otpuštanje iona kadmija iz inertnih kompleksa i sa suspendirane tvari. Niske koncentracije kadmija u gornjem bočatom sloju indikator su vrlo malog donosa kadmija u estuarij rijekom Krkom. Dobivene vrijednosti slažu se s podacima Elbaz-Poulicheta i sur. i Branice i sur., izmjerenim u estuariju [6, 15].

Slika 3C pokazuje profil olova u vodenom stupcu. Koncentracije olova su u rasponu od $3,5 \times 10^{-10}$ M u gornjem bočatom sloju do $9,5 \times 10^{-10}$ M u međusloju. Ispod međusloja koncentracije olova su oko $6,0 \times 10^{-10}$ M, dok su u dubljim slojevima morske vode $2,0 \times 10^{-10}$ M. Usporedbom odnosa koncentracija olova u UV i Ne-UV razaranim uzorcima vidi se porast u području međusloja (sl. 4). U gornjem bočatom sloju odnos varira između 0,96 i 1,23, dok je ispod međusloja u rasponu od 1,46 do 1,74. Ove vrijednosti pokazuju da se i nakon zakiseljavanja cjelokupno olovo nije



Slika 4. Vertikalni profili odnosa koncentracija metala bez i uz UV razaranje uzorka

oslobodilo iz jakih inertnih kompleksa i da je tada 30-40% ukupnog olova vezano u jake komplekse koji se razaraju UV zračenjem. Premda porast saliniteta pogoduje stvaranju slabih kompleksa olova s kloridom i, prema tome, smanjenju udjela olova vezanog u jake komplekse, ligandi iz morske vode koji stvaraju inertne komplekse imaju veću koncentraciju nego u bočatom sloju, što na kraju rezultira većim postotkom jakih kompleksa olova u morskom nego u bočatom sloju.

Vertikalni profil bakra pokazuje obrnutu ovisnost o salinitetu nego kadmij. Koncentracije u gornjem bočatom sloju znatno su veće nego u donjem morskom sloju, s jasnom granicom u području međusloja (sl. 3D). Ovo je u suprotnosti s podacima Elbaz-Poulicheta i sur. [6] i Branice i sur. [15]. Koncentracije bakra izmjerene u rijeci Krki su na razini od oko $2-5 \times 10^{-9}$ M, pa se prema tome, pretpostavlja da je povišena koncentracija bakra u bočatom sloju posljedica antropogenog utjecaja. Dva su moguća izvora: prvi je poljoprivredna aktivnost duž estuarija, a drugi boja na bazi bakra koja se koristi kao premaz plovila protiv obraštaja. Naime, u vrijeme uzorkovanja u području estuarija pojačan je nautički turizam pa je prolazak velikog broja plovila kroz područje uzorkovanja mogao imati za posljedicu otapanje bakra s premaza i porast njegovih koncentracija u bočatom sloju.

Veće povećanje koncentracija bakra dobiveno je u uzorcima koji su razarani UV zračenjem od onih bez UV zračenja. Odnos tih koncentracija kreće se od 2,5 u bočatom sloju pa sve do 11

u morskoj vodi (sl. 4). Veći odnos između UV i Ne-UV koncentracija bakra u donjem slanom sloju može se pripisati povećanju koncentracija vrlo stabilnih inertnih kompleksa. Odnos između koncentracija bakra u UV i Ne-UV razaranim uzorcima pokazuje da je UV razaranje nezaobilazan korak u postupku određivanja koncentracija bakra u prirodnim vodama.

Zaključak

Rezultati za mangan prvi su uopće podaci koji se navode za vodeni stupac u području estuarija, dok su rezultati za kadmij, olovo i bakar provjera stanja njihova sadržaja nakon gotovo 16 godina. Iako su postaje za uzorkovanje pozicionirane u dijelu estuarija gdje su očekivane povećane koncentracije metala (blizina grada Šibenika i njegove luke) ovi rezultati pokazuju da su koncentracije Mn(II), Cd(II), Pb(II) u vodenom stupcu vrlo niske i usporedive s koncentracijama drugih nezagađenih estuarija u svijetu. Jedino su koncentracije bakra u bočatom sloju iznad očekivane razine, što je posljedica kratkotrajnog lokalnog antropogenog utjecaja.

Zahvala

Zahvaljujemo Royal Society i Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa na financijskoj potpori zajedničkom projektu grupe sa Sveučilišta u Oxfordu i grupe s Instituta «Ruđer Bošković» realiziranog na morskoj postaji «MARTINSKA» u Šibeniku 2004. godine.

Izvori

- [1] Stumm, W., J. J. Morgan, 1996. Aquatic Chemistry. 3rd ed. Wiley, New York, Chapter 10, Chapter 11, str. 614-672, New York.
- [2] Van Leeuwen, H. P., 2000. Speciation dynamics and bioavailability of metals, J. Radioanal. Nuc. Chem. 246, str. 487-492, Amsterdam.
- [3] Meylan, S., R. Behra, L. Sigg, 2004. Influence of metal speciation in natural freshwater on bioaccumulation of copper and zinc in periphyton: a microcosm study, Environ. Sci. Technol. 38, str. 3104-3111, Amsterdam.
- [4] Krishnamurti, G. S. R., M. Megharaj, R. J. Naidu, 2004. Bioavailability of Cadmium-Organic Complexes to Soil Alga-An Exception to the Free Ion Model, Agric. Food Chem. 52, str. 3894-3899, New York.
- [5] Waeles, M., R. D. Riso, J.-F. Maguer, P. Le Corre, 2004. Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire estuary and North Biscay continental shelf, France, Estuarine Coastal Shelf Sci. 59, str. 49-57, London.
- [6] Elbaz-Poulichet, F., D. M. Guan, J.-M. Martin, 1991., Trace metal behaviour in highly stratified Mediterranean estuary: the Krka (Yugoslavia). Mar. Chem. 32, 211-224, Amsterdam.
- [7] Kraepiel, A. M. L., J.-F. Chiffoleau, J.-M. Martin, F. M. M., Morel, F. M. M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary, Geochim. Cosmochim. Acta. 61, str. 1421-1436, Amsterdam.
- [8] Paucot, H., R. Wollast, 1997. Transport and transformation of trace metals in the scheldt estuary, Mar. Chem. 58, str. 229-244, Amsterdam.
- [9] Hatje, V., S. C. Apte, L. T. Hales, G. F. Birch, 2003. Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia, Mar. Poll. Bull. 46, str. 719-730, Amsterdam.
- [10] Cenci, R. M., J.-M. Martin, 2004. Concentration and fate of trace metals in Mekong River Delta, Sci. Tot. Environ. 332, str. 167-182, Amsterdam.
- [11] Alonso, E., A. Santos, M. Callejon, J. C. Jimenez, 2004. Speciation as a screening tool for the determination of heavy metal surface water pollution in the Guadiamar river basin, Chemosphere 56, str. 561-570, Amsterdam.
- [12] Wang, Z.-L., C.-Q. Liu, 2003. Distribution and partition behavior of heavy metals between dissolved and acid-soluble fractions along a salinity gradient in the Changjiang Estuary, eastern China, Chem. Geol. 202, str. 383-396, Amsterdam.
- [13] Van den Berg, C. M. G., 1993. Complexation and the chemistry of selected trace elements in estuaries, Estuaries 16, str. 512-520, Amsterdam.
- [14] Camusso, M., S. Crescenzo, W. Martinotti, P. Pettine, R. Pagnotta, 1997. Behaviour of Co, Fe, Mn and Ni in the Po Estuary (Italy), Water, Air and Soil Pollution 99, str. 297-304, Heidelberg.

- [15] Branica, M., Ž. Kwokal, Ž. Peharec, D. Martinčić, I. Pižeta, M. Zelić, 1989. Trace metal speciation along the vertical profile of the Krka River estuary. First Int. Symp. On small estuaries, Croatia, May 21-27, str. 46-47, Primošten.
- [16] Banks, C. E., J. Kruusma, R. R. Moore, P. Tomčík, J. Peters, J. Davis, Š. Komorsky-Lovrić, R. G. Compton, 2005. Manganese detection in marine sediments: anodic vs. cathodic stripping voltammetry, *Talanta* 65, str. 423-429, Amsterdam.
- [17] Saterlay, A. J., J. S. Foord, R. G. Compton, 1999. Sono-cathodic stripping voltammetry of manganese at a polished boron-doped diamond electrode: application to the determination of manganese in instant tea, *Analyst* 124, str. 1791-1796, Cambridge.
- [18] Bilinski, H., Ž. Kwokal, M. Branica, 1992. Processes affecting the fate of mercury in the Krka River estuary. *Water Res.* 26, str. 1243-1253, Oxford.
- [19] Cauwet, G., 1991. Carbon inputs and biogeochemical processes at the halocline in a stratified estuary: Krka River, Yugoslavia. *Mar. Chem.* 32, str. 269-283, Amsterdam.
- [20] Grotti, M., F. Soggia, M. L. Abelmoschi, P. Rivaro, E. Magi, R. Frache, 2001. Temporal distribution of trace metals in Antarctic coastal waters, *Mar. Chem.* 76, str. 189-209, Amsterdam.
- [21] Bucciarelli, E., S. Blain, P. Treguer, 2001. Iron and manganese in the wake of the Kerguelen Islands (Southern Ocean), *Mar. Chem.* 73, str. 21-36, Amsterdam.
- [22] Klinkhammer, G. P., C. S. Chin, C. Wilson, M. D. Rudnicki, C. R., German, 1997. Distributions of dissolved manganese and fluorescent dissolved organic matter in the Columbia River estuary and plume as determined by in situ measurement, *Mar. Chem.* 56, str. 1-14, Amsterdam.
- [23] Wartel, M., M. Skiker, Y. Auger, A. Boughriet, E. Puškarić, P. Guegueniat, 1991. Seasonal variation of Mn[2+] adsorption on to calcareous surfaces in the English Channel, and its implication on the manganese distribution coefficient, *Mar. Chem.* 36, str. 85-105, Amsterdam.
- [24] Kozar, S., H. Bilinski, M. Branica, 1992. Adsorption of lead and cadmium ions on calcite in the Krka Estuary, *Mar. Chem.* 40, str. 215-230, Amsterdam.
- [25] Sunda, W. G., S. A. Huntsman, 1994. Photoreduction of manganese oxides in seawater, *Mar. Chem.* 46, str. 133-152, Amsterdam.
- [26] Kniewald, G., Ž. Kwokal, M. Branica, 1987. Marine sampling by scuba diving: 3. Smpling procedures for measurement of mercury concentrations in estuarine waters and seawater. *Mar. Chem.* 22, str.343-352, Amsterdam.
- [27] Bilinski, H., Ž. Kwokal, M. Plavšić, M. Wrisher, M. Branica, 2000. Mercury distribution in the water column of the stratified Krka river estuary (Croatia): Importance of natural organic matter and of strong winds., *Wat. Res.* 34, str. :2001-2010, Oxford.
- [28] Viličić, D., T. Legović, V. Žutić, 1989. Vertical distribution of phytoplankton in a statified estuary. *Auat. Sci.* 51, str. 31-46, Basel.

Dario Omanović, Željko Kwokal, Alexander Goodwin, Andrew L. Lawrence, Craig E. Banks, Richard G. Compton and Šebojka Komorsky-Lovrić

DETERMINING Mn, Cd, Pb AND Cu IN THE BAY OF ŠIBENIK USING SONOVOLTAMMETRY AND VOLTAMMETRY BY ANODIC DISSOLUTION

Summary

Certain manganese concentrations have been determined in the waterhead near a former ferro-alloys plant. A new sensitive method was used for the purpose, based on voltammetry by anodic dissolution with the boron-doped diamond electrode and ultrasound-supported accumulation. The range of measured Mn concentrations was 60-1300 ng l⁻¹. As very high Mn concentrations in the deposit were determined at the measuring station, whereas no higher Mn concentrations were observed in bottom water samples, it was concluded that the remobilisation or redissolution process from the deposit had no significant impact on Mn concentrations in the waterhead. However, increased Mn concentration was detected in the intermediate layer, which is a result of accumulation of organic matter and mineral particles in that layer to which Mn binds. Total concentrations of Cd (5-13 ng l⁻¹), Pb (70-230 ng l⁻¹) and Cu (375-840 ng l⁻¹) were also measured. The values of all metals are at the concentration levels measured in unpolluted estuaries. Generally, Mn, Pb and Cd concentrations are higher in the intermediate layer, whereas the concentration profile of Cu indicates anthropogenic influence in the brackish layer. The most likely cause of the increased Cu concentration are farming activities along the estuary and the dissolution of copper-based antifouling paints used on boats. It has been found that UV destruction has a considerable influence on the concentration profiles of Mn and Cu, whereas that influence on Pb concentrations is noticeable only in the salty layer and has no effect on Cd.