



## 4. HRVATSKA KONFERENCIJA O VODAMA HRVATSKE VODE I EUROPSKA UNIJA - IZAZOVI I MOGUĆNOSTI

OPATIJA 17. - 19. SVIBNJA 2007.

R 1.15.

### **VAŽNOST TOČNOG ODREĐIVANJA PRIRODNIH KONCENTRACIJA TRAGOVA EKOTOKSIČNIH METALA U VODAMA RH**

**Marina Mlakar, Želiko Kwokal**

**SAŽETAK:** Republika Hrvatska bogata je vodama, kako količinom tako i kvalitetom. Svakoj afirmaciji, održivom iskorištavanju prirodnih voda i očuvanju bioraznolikosti u niima, mora prethoditi temeljito poznavanje sadržaja štetnih tvari pa tako i ekotoksičnih metala bez obzira na razine njihovih koncentracija. Dugogodišnjim mjerenjima odnosno praćenjem biogeokemijskog ciklusa tragova metala: žive (Hg), kadmija (Cd), olova (Pb), cinka (Zn), bakra (Cu), urana (U), možemo reći da je najveći dio prirodnih voda Republike Hrvatske (more, rijeke, estuariji, jezera, podzemne vode i izvori) čist. Pravni akti i norme koje reguliraju klasifikaciju prema kvaliteti, i zaštitu voda Republike Hrvatske, trebaju se temeljiti na stvarnom stanju voda bez povoda za standardima zemalja Europske Unije, čije su vode uglavnom, opterećenije zagađivalima od voda Republike Hrvatske. To stvarno stanje može se odrediti jedino korištenjem točnih i pouzdanih metoda i tehnika za određivanje koncentracija tragova ekotoksičnih metala u čistim prirodnim vodama (piko- i nanomolarno područje koncentracija). Posebna pažnja posvećena je razradi metoda uzimanja uzoraka voda iz prirode kako bi se izbjegla artificijelna (uključujući antropogena) povećanja ili smanjenja koncentracija mjerenih tragova metala.

**KLJUČNE RIJEČI:** ekotoksički metali, vodni resursi, metode, Hrvatska, Europska unija

### **THE IMPORTANCE OF ACCURATE DETERMINATION OF NATURAL ECOTOXIC METAL CONCENTRATIONS IN WATERS OF THE REPUBLIC OF CROATIA**

**SUMMARY:** The Republic of Croatia is very abundant with water resources, quantitatively as well as qualitatively. For the overall affirmation, sustainable development and biodiversity conservation of natural waters, it is crucial to have knowledge on the toxic materials and ecotoxic metals present in aquatic systems, regardless to their concentrations. From our long experience of trace ecotoxic metals monitoring and evaluation of their biogeochemical cycle: Mercury (Hg), Cadmium (Cd), Lead (Pb), Zinc (Zn), Copper (Cu), Uranium (U), etc., it can be concluded that overall aquatic resources of the Republic of Croatia (sea, estuaries rivers, lakes, springs and groundwater), are unpolluted. Legal Acts, Bylaws and Norms that regulate classification of water bodies on the quality and protection, should be based on the real state of waters without considering standards of the European Union's (EU). Waters in the EU are much more loaded due to the intensive industrial and traffic development. The real state can be estimated only by using highly accurate

methods and techniques for the trace ecotoxic metals determination in unpolluted, natural waters (pico- and nanomolar concentration levels). Special attention should be paid to the waters sampling process from the nature to avoid artificial (including anthropogenic) enhancements or diminishments of measured trace metals concentrations.

KEYWORDS: ecotoxic metals, water resources, methods, Croatia, European Union

## UVOD

Tijekom vremena fizičkim, kemijskim i biološkim procesima u zemlji i stijenama metali dospievaju u sve odielike prirode : atmosferu, litosferu i hidrosferu [1]. Tada se govori o njihovim prirodnim koncentracijama («background level»). Za svako karakteristično područje prirodna razina tragova metala je različita i važeća je za dotične biogeokemijske uviete. S druge strane, različitim i brojnim ljudskim aktivnostima (rudnici, industrija, poljoprivreda, izgaranje fosilnih goriva, itd.) povećavaju se koncentracije tragova metala do daleko viših razina od prirodnih, kada mogu postati toksični za biotu odnosno čovieka. Da li će koncentracije metala u nekom vodenom sustavu postati toksične ne ovisi samo o njihovim ukupnim koncentracijama, nego i o kemijskim oblicima (specijama) u kojima su biološki dostupni. Treba napomenuti da su vodeni sustavi daleko osjetliivii od kopnenih na prisustvo ekotoksičnih metala, zbog većeg broja trofičkih razina u hranidbenom lancu. Procesima bioakumulacije i biomagnifikacije živi organizmi ugrađuju u sebe dovoljne količine metala da u jednom trenutku mogu postati, kao hrana, opasni za čovieka. Ulaskom u ljudski organizam toksični metali se brzo oslobađaju iz krvi i specifično ugrađuju u vitalne organe, odnosno tkiva gdje onda oštećuju normalne funkcije biološkog sustava. Iako su neki metali esencijalni kao što su cink i bakar (organizmu potrebni za prirodne enzimske reakcije), prisutni u povišenim koncentracijama također su toksični kao i oni koji nemaju biološku funkciju - ne-esencijalni metali: živa, kadmij, olovo, krom, uran.... Mirenjem tragova ekotoksičnih metala mogu se predvidjeti i zagađenja ostalim tvarima jer su antropogena onečišćenja, uglavnom, smiese niza zagađivala (elementa i spojeva).

Dozvoljene razine tragova ekotoksičnih metala u vodama Republike Hrvatske propisuju : Zakon o vodama (NN 107/95, 105/05), Uredba o klasifikaciji voda (NN 77/98), Pravilnik o zdravstvenoi ispravnosti vode za piće (NN 182/04), Pravilnik o temelinim zahtievima za prirodne, mineralne, izvorske i stolne vode (NN 2/05) te Uredba o opasnim tvarima u vodama (NN 78/98).

Prihvaćene standardne metode (ISO) za određivanje tragova metala u vodama kao i norme za koncentracije različitih metala (npr. Cd, Pb, Hg) obuhvaćaju vrijednosti koje vrijede tek za drugu vrstu voda i koriste se metode i analitički postupci koji ne mere koncentracije metala u prirodnim, nezagađenim vodama (vode prve vrste).

## METODOLOGIJA

Analiza tragova metala (Zn, Cd, Pb, Cu i Hg) u raznim vrstama prirodnih voda započinie uzorkovanjem u kojem se izbiegava moguća kontaminacija uzorka (povećanie ili smanienie koncentracije adsorpcijom). Racionalizirajući broj koraka pri postupku uzorkovanja na naimaniu moguću mjeru, uzorak se uzima direktno u posudu-bocu u kojoj se drži do analize. To su prethodno pripremljene boce od polietilena visoke tvrdoće (HDPE) volumena od 1 L, odnosno, također posebno pripremljene boce od borosilikatnog stakla ili teflona od 1L uzorke vode u kojima se mieri živa. Uzorkovanie se vrši ručno ukoliko se radi o površinskim vodama, odnosno ronienjem ukoliko se uzorkuje vodeni stupac. Uzorci

vode za određivanje Zn, Cd, Pb i Cu, u cilju razlikovanja otopljenog od ukupnog oblika i njihovih količina filtriraju se s 0,45 µm membranskim (acetatnim) filterom pod tlakom. Zakiseljavaju se dodatkom vrlo čiste dušične kiseline (s.p. Merck, Darmstadt, Njemačka) do pH<2 te razaraju zračenjem UV svjetlom tijekom 24 sata. U tako pripremljenim uzorcima vode mere se tragovi metala diferencijalnom pulsnom voltametrijom s anodnim otapanjem (DPASV), a prema metodi temeljenoj na normi DIN 38406E-16. Granica dokazivanja mjerenja («detection limit») je različita za pojedine metale: Cd ~1,0 ngL<sup>-1</sup>, Pb ~2,0 ngL<sup>-1</sup>, Cu ~5 ngL<sup>-1</sup>, Zn ~10 ngL<sup>-1</sup> [1, 8, 9]. Svi oblici žive prisutni u prirodi, određuju se metodom atomske apsorpcijske spektrometrije hladnih para (CVAAS), s granicom dokazivanja mjerenja 0,005 ngL<sup>-1</sup> za prirodne vodene uzorke. Za određivanje ukupne žive uzorak se zakiseljuje dušičnom kiselinom visoke čistoće (na živu) do pH ≈ 1 te razara UV zračenjem. Za ostale oblike (otopljena plinovita živa, reaktivna, ionska, metil i dimetil živa) uzorak se specifično obrađuje [4, 5].

Koncentracije metala određuju se prema prihvaćenim standardiziranim procedurama (ISO 8288:2001; ISO 5961:2001; ISO 11885:1996, ISO 17294-2:2004, itd.).

## REZULTATI I RASPRAVA

U tablici 1 nalaze se podaci iz Uredbe o klasifikaciji voda (NN 77/98) kojima se uređuju razine dozvoljenih koncentracija tragova ekotoksičnih metala u prirodnim vodama. Za akvatorij Republike Hrvatske posebno je važno ograničenje razine tragova ekotoksičnih metala u prvoj vrsti voda, koja obuhvaća podzemne i površinske vode koje se u svom prirodnom staniu ili nakon dezinfekcije mogu koristiti za piće ili u prehrambenoj industriji te površinske vode koje se mogu koristiti za uzgoj plemenitih vrsta riba. Isto vrijedi i za vode druge vrste koje se u prirodnom staniu mogu koristiti za kupanje i rekreaciju, za sportove na vodi, za uzgoj drugih vrsta riba (ciprinidi) ili koje se nakon odgovarajućeg pročišćavanja mogu koristiti za piće i druge namjene u industriji. U tablicama 2 i 3 prikazani su primjeri prosječnih koncentracija tragova metala (veliki dio Jadranskog mora, jezero u čistoj prirodi, dvije rijeke) izabranih jer su se u okvirima tih akvatorija mjerili tragovi metala i prije dvadesetak godina. U tablici 2 prikazani su rezultati količina ekotoksičnih metala otvorenih voda srednjeg i južnog Jadrana dobivenih u okviru znanstveno-interinstitutskog krstarenja istraživačkim brodom «Andrija Mohorovičić» u listopadu 1985. Uzorci su uzimani na četiri transekta s dvanaest postaja: Žirje-Pescara, Vis-Monte Gargano, Dubrovnik-Bari, Fano-Otranto. Uzorci su mjereni odmah u laboratoriju na brodu [3]. U nedostatku plovila takvih maritimnih sposobnosti i visokog stupnja autonomnosti plovidbe, 2003. izvršena su uzorkovanja na šest postaja u vanjskim vodama otoka (prema otvorenom moru) srednjeg i južnog Jadrana: Visa, Hvara, Sušica, Lastova i Korčule. Mjerenja su provedena naknadno u laboratoriju. Za usporedbu sa starim i recentnim mjerjenjima, u istoj tablici uvrštene su koncentracije ekotoksičnih metala Baltičkog mora, koje je bočato i ekološki jedinstveno kao jedno od najvećih takvih vodenih ekosustava na Zemlji [10]. Stoga je u okviru Helsinške Konvencije 1992. Baltičko more proglašeno posebno zaštićenim morskim područjem od strane Helsinške komisije (HELCOM). Bez obzira što raspored i površine Jadranskog mora koje obuhvaćaju postaje iz 1985. i 2003. nisu iste (postaje iz 1985. su smještene na otvorenom moru, a one iz 2003. bliže otocima), dobiveni rezultati su slični (tablica 2). Ova nepromijenjenost kroz duži vremenski period posebno je zanimljiva jer je Jadran zatvoreno more sve više opterećeno zagađenjem (turizam, promet, itd.). Činjenica da su metode za mjerenje ekotoksičnih metala bile razvijene i prije nekoliko desetljeća te da se sve promjene u jadranskom akvatoriju mogu točno i, ako hoćemo, na vrijeme utvrditi, ima posebnu važnost u smislu zaštite Jadrana ne samo za Republiku Hrvatsku, nego i za ostale zemlje na njegovim obalama.

**Tablica 1:** Uredba o klasifikaciji voda (NN 77/98)

Tragovi metala	I vrsta	II vrsta	III vrsta	IV vrsta	V vrsta
Zn, $\mu\text{g/L}$	<50	50-80	80-100	100-200	>200
Cd, $\mu\text{g/L}$	<0.1	0.1-0.5	0.5-2	2-5	>5
Pb, $\mu\text{g/L}$	<0.1	0.1-2	2-5	5-80	>80
Cu, $\mu\text{g/L}$	<2	2-10	10-15	15-20	>20
Hg, $\mu\text{g/L}$	<0.005	0.005-0.02	0.02-0.10	0.10-1	>1

**Tablica 2:** Usporedba prosječnih koncentracija tragova metala u površinskim vodama mora srednjeg i južnog Jadrana (1985.-2003.) i Baltičkog mora ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Metal	Vode otvorenog mora srednjeg i južnog Jadrana I.B. «Andrija Mohorovičić» (listopad 1985.) <sup>3</sup>	Vanjske vode otoka srednje i južne Dalmacije (veljača 2003.)	Baltičko more (2005.) <sup>10</sup>
Zn	0.092 (<0.030-0.168)	0.140 (0.060-0.210)	0.60-1.00
Cd	0.002 (<0.002-0.005)	0.002 (<0.001-0.005)	0.012-0.016
Pb	0.028 (0.013-0.050)	0.022 (0.010-0.040)	0.012-0.020
Cu	0.083 (<0.006-0.181)	0.218 (0.150-0.290)	0.500-0.700
Hg	0.0002 (0.0001-0.0005)	0.0006 (0.0005-0.0008)	0.005-0.006

U tablici 3 prikazani su rezultati (srednje vrijednosti dvaju mjerenja) sadržaja tragova metala iz slatkih voda Republike Hrvatske: jezero Koziak (Plitvička jezera) te dvije rijeke sliva rijeke Kupe: Mrežnica i Korana [2, 11]. Također za usporedbu prikazani su i rezultati-rasponi koncentracija tragova metala u nezaagađenim površinskim slatkim vodama Republike Njemačke [7]. Ne postoji puno podataka o prisustvu štetnih, toksičnih tvari u vodama europskih jezera pa tako ni ekotoksičnih metala. Izuzetak su jezera nordijskih zemalja gdje postoji razlika u onima na sjeveru i onih na jugu tih zemalja. Tako je granica koncentracija olova u sjevernim jezerima oko  $0.300 \mu\text{g L}^{-1}$ , a u južnim između  $1.00$  i  $10.00 \mu\text{g L}^{-1}$ . U sličnim granicama, a prema svojim udjelima u međusobnim odnosima, pojavljuju se drugi metali [6]. Jezero Koziak kao i ostale vode Plitvičkih jezera pokazuju ne samo karakterističnu čistoću, nego i nienu konstantnost tijekom četvrtine stoljeća. To govori o očuvanju prirodnog okoliša tog dijela Hrvatske kroz sretnu kombinaciju prirodnih karakteristika i uklanjanja antropogenog utjecaja. Izvjesna razlika se može uočiti u slučaju rijeke Korane i Mrežnice što pripisujemo mjestu uzorkovanja. Naime 2006. uzorci su uzimani u gradu Karlovcu, a 1981. na mjestima desetak kilometara od urbane sredine. No, bez obzira na to, u jednom i drugom slučaju (podacima iz 1981. i 2006.) radi se o vodama prve vrste s obzirom na ekotoksične metale s izrazito niskim koncentracijama.

Važno za sve opisane akvatorije (more, rijeke i jezera) je smanjenje koncentracija olova zbog smanjenja korištenja benzina s tetraalkilolovom zamjenom s bezolovnim. Svaka tehnološka promjena velikih razmjera odražava se i na prirodu, a u ovom slučaju na

biogeokemijski ciklus olova. Ovakav trend količina olova sada prisutnog u prirodnim vodama registriran je korištenjem metoda koje mogu detektirati kako njegove niske koncentracije uz mogućnost određivanja i njegovih kemijskih oblika.

**Tablica 3:** Usporedba prosječnih koncentracija tragova metala u nekim slatkim vodama Republike Hrvatske i Republike Njemačke ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Mjesto i datum uzorkovanja	Zn	Cd	Pb	Cu
Jezero Koziak, NP Plitvička jezera (listopad 1981.) <sup>2</sup>	0.200	0.001	0.080	0.120
Jezero Koziak, NP Plitvička jezera (svibani 2006.) <sup>11</sup>	0.227	0.001	0.006	0.126
Rijeka Korana - Logorišće (listopad 1981.) <sup>2</sup>	0.178	0.009	0.165	0.155
Rijeka Korana - Gaza (listopad 2006.)	0.860	0.006	0.038	0.264
Rijeka Mrežnica - Zvečaj (listopad 1981.) <sup>2</sup>	0.246	0.001	0.060	0.010
Rijeka Mrežnica - Mostanje (listopad 2006.)	0.520	0.003	0.036	0.306
NJEMAČKA nezagađene površinske vode («background level» - 2003.) <sup>6</sup>	1.80-7.00	0.009-0.036	0.40-1.70	0.50-2.00

## ZAKLJUČCI

Razvojem, usavršavanjem i primjenom metoda i tehnika kojima se mogu točno mjeriti stvarne-prirodne koncentracije (ponekad i ekstremno niske vrijednosti) tragova ekotoksičnih metala u slanim, bočatim i slatkim vodama Republike Hrvatske slijedi da se:

- afirmira visoka kakvoća voda Republike Hrvatske u usporedbi s vodama zemalja Europske Unije;
- prati sadržaj i biogeokemijski ciklus tragova ekotoksičnih metala i njihovih oblika u prirodnim koncentracijama kako bi se utvrdile razlike između njihovih prirodno prisutnih oblika i onih prisutnih zbog utjecaja antropogenih faktora, što su temelji legislative koja bi trebala regulirati zaštitu voda Republike Hrvatske.

## LITERATURA

1. Branica M., Tragovi metala u prirodnim vodama. (2001) Kem. Ind. 50 (9).
2. Centar za istraživanje mora Zagreb (1983). Izvještaj: «Određivanje specifičnih parametara za procjenu podobnosti voda iz susjednih slivova za opskrbu vodom područja pod utjecajem NE-Krško, Institut «Ruđer Bošković» Zagreb

3. Kwokal, Ž., Peharec Ž., Branica, M. (1986) Izvještaj i rezultati istraživanja Jadranskog mora, «Andrija Mohorovičić», HIRM, Split.
4. Kwokal, Ž., Mav, K., Branica, M. (1994) «On spot» collection on reactive mercury onto gold wire from aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 154. 63.
5. Kwokal, Ž., Branica, M. (2005) Određivanje raznih oblika žive u prirodnim uzorcima. XIX hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera. Opatija, sur.: Vladimir Rapaić, Marko Rogošić, Zagreb. Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa: Hrvatsko kemijsko društvo, 2005.
6. Klein, W. (1999) Revised Proposal for List of Priority Substances in the Context of the Water Framework Directive (COMMPS Procedure). Final Report. Declaration ref.: 98/788/3040/DEB/E1.
7. Nixon, S., Trent, Z., Marcuello, C., Lallana, C. 2003. Europe's Water : An Indicator-Based Assessment. European Environment Agency, <http://www.eea.eu.int>.
8. Omanović, D., Peharec, Ž., Pižeta, I., Burg, G., Branica, M. (1997) The New Mercury Drop Electrode for Trace Metal Analysis. *Anal. Chim. Acta.* 339 147.
9. Omanović, D., Peharec, Ž., Branica, M. (1999) Voltametrijsko određivanje tragova metala u prirodnim vodama. 2. Hrvatska konferencija o vodama, Dubrovnik., Zbornik radova, urednik D. Gereš, Zagreb, Hrvatske vode 1999..
10. Pohl, C., Hennings, U. 2005. Heavy Metals in Water. HELCOM. [http://www.helcom.fi/environment2/ifs/en\\_GB/cover/](http://www.helcom.fi/environment2/ifs/en_GB/cover/).
11. Zavod za istraživanje mora i okoliša. (2006) Završno izvješće Projekt «Ekotoksični metali u vodenim organizmima Nacionalnog parka Plitvička jezera», vod. D. Omanović, Institut »Ruđer Bošković«, Zagreb.

## AUTORI:

Marina Mlakar, dr.sc., [mlakar@irb.hr](mailto:mlakar@irb.hr) i

Željko Kwokal, [kwokal@irb.hr](mailto:kwokal@irb.hr)

Zavod za istraživanje mora i okoliša, tel. 4561 194, Institut Ruđer Bošković,  
Bijenička c. 54, Zagreb