

TRAGOVI METALA U VODI RIJEKE KRKE

Dario Omanović¹, Neven Cukrov¹ i Željko Kwokal¹

¹ Institut «Ruđer Bošković», Zavod za istraživanje mora i okoliša, Bijenička c. 54, POB 180, 10000 Zagreb, Hrvatska (omanovic@irb.hr); (ncukrov@irb.hr); (kwokal@irb.hr)

Istraživana je prostorna raspodjela koncentracija tragova cinka (Zn), kadmija (Cd), olova (Pb) i bakra (Cu) u vodi rijeke Krke. Riječna voda uzorkovana je na 11 postaja: od izvora do Skradinskog buka. Netretirani uzorci filtrirani su kroz 0,45 µm filter da bi se odredile koncentracije otopljenih tragova metala, a u nefiltriranom uzorku određene su njihove ukupne koncentracije. Prije mjerenja zakiseljeni uzorci podvrgnuti su UV ozračivanju u trajanju od 24 sata da bi se razorili vrlo jaki kompleksi metala s organskom tvari. Koncentracije tragova metala određivane su diferencijalnom pulsnom voltammetrijom s anodnim otapanjem, uz korištenje metode dodatka standarda. Prema prostornim raspodjelama uočljivo je da su koncentracije tragova metala najniže na izvorištu i kod HE Miljacka, dok se na postaji nizvodno od grada Knina i nizvodno od HE Miljacka, zamjećuje veći odnosno manji porast koncentracija tragova metala. Povećanje koncentracija nizvodno od grada Knina posljedica je antropogenog utjecaja, dok se smanjenje koncentracija u području HE Miljacka tumači dotokom čistih izvorišnih voda. Koncentracije kadmija ne pokazuju izražene maksimume, a razlika između otopljene i ukupne koncentracije nije znatna, te je u okviru eksperimentalne pogreške. Vrlo visoke koncentracije ukupnog olova izmjerene su na dvjema postajama nizvodno od Knina (antropogeni utjecaj), dok su istodobno koncentracije otopljenog olova gotovo jednake na svim postajama. To se tumači velikim udjelom olova vezanog za čestice. Raspodjele cinka i bakra slijede slične trendove, a koncentracije ukupnog metala više su od koncentracija otopljenih metala. Prema Uredbi o klasifikaciji voda (NN 77/98), a prema kriteriju koncentracija tragova metala, voda rijeke Krke svrstava se u I. vrstu vode.

Uvod

Bitan parametar u ocjeni stanja kvalitete prirodnih voda je sadržaj tragova metala [1, 2]. Osnovna podjela tragova metala u vodenom okolišu prema biološkom kriteriju je na toksične i netoksične. Međutim, osim ove podjele, vrlo je važna i koncentracijska razina metala u okolišu. Neki metali, kao što su Hg, Cd i Pb, toksični su već kod vrlo niskih koncentracija, dok su drugi, kao npr. Zn i Cu, pri svojim prirodnim koncentracijama esencijalni, odnosno vrlo su važan faktor u fiziološkom funkcioniranju živih organizama, te reguliraju mnoge biokemijske procese. Međutim, isti metali, ako su prisutni u povećanim koncentracijama, mogu imati različite toksikološke efekte na živa bića unutar vodenog ekosustava, a time posredno i na ljude [1, 2].

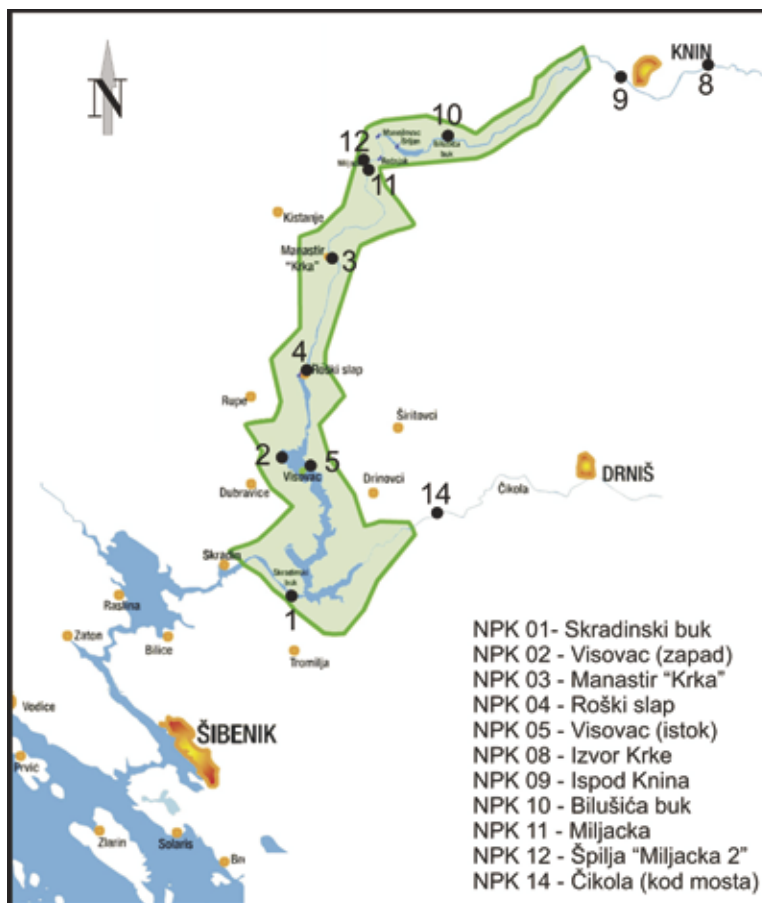
Tragovi metala u vodenom okolišu uvijek su prirodno prisutni, a njihova prirodna koncentracija regulirana je prirodnim procesima kao što je razaranje stijena i tla uslijed vremenskih utjecaja. Unos tragova metala (prirodni i antropogeni) u vodeni okoliš odvija se putem slivnih voda (ispiranjem) i zrakom. Prirodne koncentracije tragova metala jako ovise o području u kojem se one nalaze, odnosno sastavu stijena i tla. Antropogeni unos tragova metala najlakše je uočiti u područjima kod kojih se zna njihova prirodna koncentracija. Zbog toga je za procjenu stanja nekog vodenog okoliša vrlo važno pratiti sadržaj tragova metala od samih izvorišta.

Vrlo važna činjenica kod tragova metala je da oni nisu (bio)razgradivi (za razliku od organske tvari), nego samo prelaze iz jednog oblika u drugi, tj. iz žive tvari u neživu i obrnuto. Kruženje tragova metala u vodenom okolišu odvija se nizom međusobno isprepletenih fizikalno-kemijskih i bioloških procesa između tri različita odjeljka: voda-biota-sediment. Put prelaska tragova metala iz jednog oblika/vrste u drugi prilikom ulaska u vodeni okoliš ovisi o njihovom izvornom obliku i koncentraciji [1, 2]. Prirodni proces uklanjanja otopljenog metala unutar vodenog stupca ide prema organizmima, i to s vrlo velikim posljedicama (bioakumulacija). Tragovi metala adsorbirani na čestice unutar vodene faze talože se na dno, što ima za posljedicu znatno povećanje njihove koncentracije u sedimentima. Pod određenim fizikalno-kemijskim uvjetima, tragovi metala unutar sedimenta mogu prijeći u vodenu fazu te time uzrokovati sekundarno zagađenje. Tragovi metala u prirodnim vodama raspođijeljeni su na otopljene oblike, te koloidne i suspendirane oblike. Odnos navedenih oblika ovisi o prirodi samog metala, ali i o sastavu prirodne vode. Prema tome, potencijalna toksičnost metala i mogućnost njegova uklanjanja iz vodenog stupca ovisit će o kemijskim svostvima i fizičkim oblicima metala [1, 2].

Područje estuarija rijeke Krke intenzivno je istraživano zadnjih 20-ak godina [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Znatno doprinos imala su istraživanja tragova metala u vodi, sedimentu i biološkim materijalima. Međutim, ne postoje objavljeni rezultati sustavnih istraživanja o sadržaju tragova metala u rijeci Krki uzvodno od Skradinskog buka, odnosno u području Nacionalnog parka. Zbog toga su osnovni ciljevi ovoga istraživanja bili određivanje prostorne raspodjele sadržaja tragova metala (cinka, kadmija, olova, bakra), u rijeci Krki i to od izvora do Skradinskog buka, utvrđivanje mogućih točaka antropogenog utjecaja i karakterizacija područja rijeke Krke prema Uredbi o klasifikaciji voda i time procjeni stanje vodotoka.

Eksperimentalni dio

Na slici 1 ucrtane su lokacije na kojima su uzimani uzorci vode za analizu. Ukupno je uzorkovano na 11, postaja i to u četiri navrata: u studenome 2004., siječnju 2005., svibnju 2005. i srpnju 2005. Time su obuhvaćena sva godišnja doba, ali ne i maksimumi i minimumi protoka rijeke Krke. U studenome 2004. protok rijeke Krke u vrijeme uzorkovanja bio je oko $40 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, u siječnju 2005. oko $50 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, u svibnju oko $64 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, a u srpnju 2005. oko $15 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Iz ovoga je vidljivo da nije uzorkovan niti jedan maksimum protoka vode ($>300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), ali su vrijednosti iz srpnja 2005. blizu



Slika 1. Područje istraživanja s ucrtanim lokacijama uzorkovanja i granicama Nacionalnog parka «Krka»

minimuma protoka ($\sim 5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Uzorci za analizu Zn, Cd, Pb i Cu uzimani su u boce od polietilena visoke gustoće (HDPE) volumena 1 l prethodno očišćene dušičnom kiselinom i višekratno isprane Milli-Q vodom. Uzorci su sakupljeni ručno iz potpovršinskog sloja na dubini od oko 20 cm.

Zn, Cd, Pb i Cu analizirani su u filtriranim (otopljeni metal) i nefiltriranim (ukupni metal) uzorcima. Filtriranje uzoraka vršeno je pod tlakom kroz prethodno čišćeni $0,45 \mu\text{m}$ filtar (celulozno-nitratni). Nakon filtriranja svi alikvoti uzoraka (filtrirani i nefiltrirani) volumena 250 ml zakiseljeni su dodavanjem 0,5 ml posebno čiste koncentrirane dušične kiseline (suprapur), prebačeni u kvarcne posude i potom razarani UV zrakama tijekom 24 sata. Jačina živine lampe bila je 150 W (Hanau, Njemačka).

Voltametrijska mjerenja vršena su instrumentima AUTOLAB (Eco-Chemie, Utrecht, Nizozemska). Za mjerenja Zn, Cd, Pb i Cu kao radna elektroda korištena je viseća živina kap (VA stand 663, Metrohm, Herisau, Švicarska) površine $0,25 \text{ mm}^2$. Platinska žica služila je kao protuelektroda, dok je referentna elektroda bila $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{zas. NaCl}$.

Određivanje koncentracija vršeno je usporedno za sva četiri metala u uzorku, kojem je pH podešen na oko pH 3,5-4 dodavanjem 200-300 μl posebno čiste pufer otopine Na-acetata. Akumu-

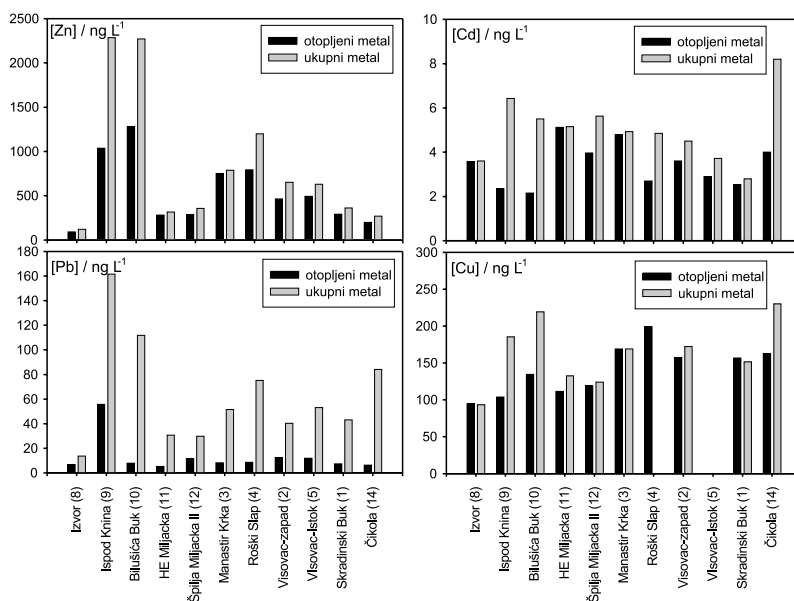
lacija iona metala u živu vršena je na potencijalu $-1,3$ V tijekom 600 s. Nakon 15 sekundi uravnoteživanja vršeno je mjerenje akumuliranih metala primjenom diferencijalne pulsne voltametrije uz sljedeće parametre: amplituda pulsa 20 mV, vrijeme pulsa 0,04 s, vrijeme između pulseva 0,1 s i korak potencijala 2 mV.

Mjerenje je u potpunosti automatizirano korištenjem automatskih bireta Cavro XL 3000 Syringe Pump. Koncentracije su određene metodom dodavanja standarda uz najmanje 4 dodavanja standardne otopine.

Rezultati i rasprava

U četirima serijama uzorkovanja koje pokrivaju sva godišnja doba, nije uočena razlika u sadržaju tragova metala. Izraziti maksimumi koncentracija tragova metala nisu zabilježeni, te su stoga, radi boljeg uočavanja trenda prostorne raspodjele koncentracije metala, prikazane njihove prosječne vrijednosti za sva četiri uzorkovanja (sl. 2).

Mogu se uočiti četiri zasebna područja, koja su karakterizirana različitim razinama koncentracija svih metala. Prvo područje je izvor rijeke Krke. Na slici 2 uočava se da su tu izmjerene najniže prosječne koncentracije svih metala. Razlike između ukupne koncentracije (nefiltrirani uzorak) i otopljenih vrsta (filtrirani uzorak) minimalne su, što pokazuje zanemarivu koncentraciju suspendirane tvari. Izrazito niske koncentracije analiziranih metala pokazatelj su vrlo čistog okoliša bez an-



Slika 2. Prostorna raspodjela prosječnih otopljenih i ukupnih koncentracija tragova metala duž toka rijeke Krke

tropogenog utjecaja. Drugo područje karakteriziraju najviše izmjerene prosječne koncentracije. U to su područje uključene postaje kod grada Knina i Bilušića buka. Uočljiv je znatan porast sadržaja metala na tim postajama, uz zamjetnu razliku između ukupne i otopljene koncentracije. Povišene

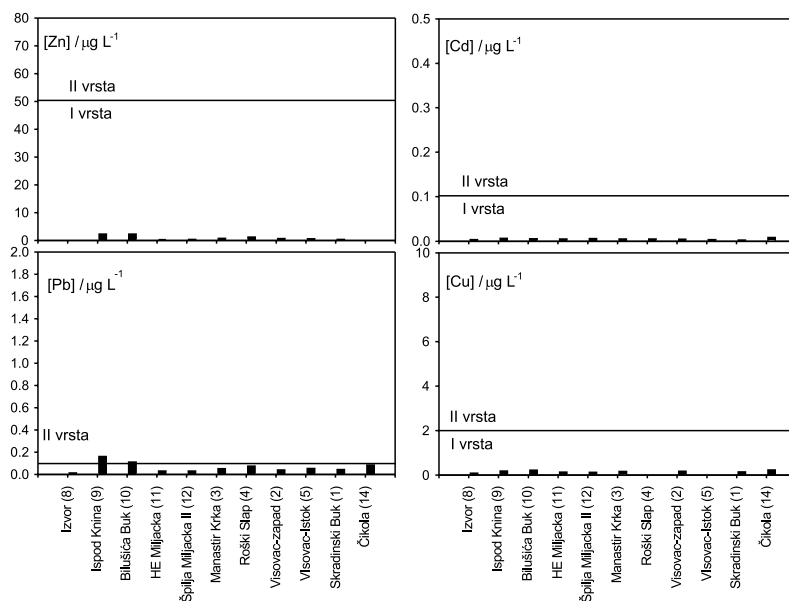
koncentracije na postaji kod grada Knina posljedica su otpadnih voda koje se izljevaju u rijeku Krku. Znatna razlika između ukupne i otopljene koncentracije metala pokazatelj je relativno visoke koncentracije suspendirane tvari, što je jedna od karakteristika i otpadnih voda. Na postaji kod Bilušića buka uzorkovanje je vršeno nizvodno od slapa. Povećane koncentracije tragova metala na ovoj postaji najvjerojatnije su posljedica fizikalno-kemijskih procesa koji se dešavaju uslijed djelovanja slapa, odnosno djelomičnog prelaska tragova metala iz sedimenta u vodenu fazu. To je posebno vidljivo iz koncentracija otopljenog i ukupnog metala, a posebice kod olova, koji se od navedenih metala najviše adsorbira na krute čestice.

Treće po redu područje karakteriziraju niske koncentracije tragova metala. Ono obuhvaća postaje HE Miljacka i Špilja Miljacka IV. U tom je području znatan dotok podzemnih izvorskih voda s vrlo malim sadržajem tragova metala. Uzvodno od tih postaja Krka protječe kroz jezerski dio toka gdje, djelomično dolazi do samopročišćavanja vodenog stupca taloženjem suspendirane tvari, koja na sebe veže metale, a nisu poznati aktivni izvori antropogenog utjecaja. Dodatni pokazatelj unosa podzemnih izvorskih voda je i pH vrijednost, koja je na tim postajama na razini izvora Krke ($\text{pH} = 7,4 \pm 0,2$), dok je na svim ostalim postajama viša i iznosi $\text{pH} = 8,1 \pm 0,2$.

Sljedeće po redu područje proteže se od manastira «Krka» do Skradinskog buka. Ovo područje može se karakterizirati za svaki metal posebno. Kod cinka je vidljiv nagli porast koncentracije na postaji manastir «Krka» i postupni pad nizvodno. Razlike između otopljene i ukupne koncentracije vrlo su male, što je pokazatelj slabog vezanja cinka na suspendiranu tvar. Koncentracije kadmija duž cijelog toka relativno su ujednačene i nema znatnih oscilacija (osim na već spomenutim postajama kod grada Knina i Bilušića buka). Kod olova je vidljiv porast ukupnih koncentracija nizvodno od postaje manastir «Krka», dok su koncentracije otopljenog olova ujednačene i izrazito niske. Razlika između ukupne i otopljene koncentracije olova je znatna. Iako je koncentracija suspendirane tvari niska, jasno se vidi da je vezanje olova najviše od svih ispitivanih metala. Prostorna raspodjela bakra nizvodno od postaje manastir «Krka» pokazuje ujednačen trend i neznatnu razliku između otopljene i ukupne koncentracije.

Da bi se stekao uvid u razinu koncentracija tragova ispitivanih metala, dobivene vrijednosti za ukupnu koncentraciju metala ucrtane su u graf na kojem najviša vrijednost koncentracije odgovara gornjoj vrijednosti za vodu II. vrste prema Uredbi o klasifikaciji voda (NN 77/98), za svaki metal posebno (sl. 3). Jasno se uočava da na gotovo svim postajama voda rijeke Krke zadovoljava kriterije za I. vrstu vode. Jedina vrijednost koja prelazi u II. vrstu je koncentracija olova na postaji kod grada Knina. Rasponi koncentracija cinka, kadmija i bakra nalaze se pri samom dnu skale koja predstavlja I. vrstu vode, što dokazuje izrazitu čistoću vode rijeke Krke na sadržaj ovih metala. Gornja granica koncentracija za I. vrstu vode za ove metale viša je za najmanje 10 puta u odnosu na izmjerene koncentracije. Međutim, iako su koncentracije ukupnog olova većinom unutar raspona I. vrste vode, gornja granica za I. vrstu vode samo je oko 2 puta viša od prosječno izmjerenih koncentracija.

Ovako niske razine tragova metala ne znače da je «zaliha» za unos ovih tragova metala u vodeni sustav rijeke Krke velika, već upravo suprotno. Vrlo mali antropogeni utjecaj može imati izrazito



Slika 3. Raspodjela prosječnih ukupnih koncentracija tragova metala duž toka rijeke Krke ucrtanih na skali koncentracija čija najviša vrijednost odgovara gornjoj granici voda II. vrste prema Uredbi o klasifikaciji voda (NN 77/98)

nepovoljne utjecaje na ovaj osjetljivi ekološki sustav. Organizmi koji žive u čistim vodama adaptirani su na niske koncentracije metala pa prekomjeran antropogeni utjecaj može izazvati poremećaj u ravnotežnim biokemijskim procesima koji se odvijaju između tragova metala i živih organizama.

Zaključak

Zaključno se može reći da su koncentracije tragova metala u rijeci Krki vrlo niske. Kod grada Knina vidljiv je antropogeni utjecaj koji je posljedica unosa otpadnih voda. U području HE Miljacka koncentracije metala opadaju kao posljedica upliva vrlo čistih podzemnih izvorišnih voda. Nizvodno od postaje manastir «Krka» dolazi do laganog porasta koncentracija metala, čije se podrijetlo može vezati za povećanu ljudsku aktivnost u tom dijelu toka, djelomičan unos iz atmosfere i ispiranje okolnog tla.

Ovako niske razine tragova metala karakteristika su vrlo čistih vodenih okoliša. Zbog toga su oni podložni antropogenom utjecaju, što treba imati na umu kod planiranja bilo kakvih aktivnosti koje mogu prouzročiti poremećaj i/ili nepovratno ugroziti ovaj osjetljivi ekološki sustav.

Iz dobivenih vrijednosti ukupnih koncentracija metala, a prema Uredbi o klasifikaciji voda (NN 77/98), vode rijeke Krke svrstavaju se u I. vrstu.

Izvori

- [1] Branica, M., 1990. Environmental research in aquatic systems. Scientific Series of the International Bureau Vol. 3, Forschungszentrum Jülich, Germany, str. 1-15, Jülich.
- [2] Tesseier, A., D. R. Turner, 1995. Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Volume 3, John Wiley & Sons, str. 45-103, New York.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Prohić, E., G. Kniewald, 1987. Heavy metal distribution in recent sediments of the Krka river estuary – an example of sequential extraction analysis., *Mar. Chem.* 22, str. 279-297, Amsterdam.
- [7] Mikac, N., Ž. Kwokal, K. May, M. Branica, 1989. Mercury distribution in the Krka River estuary (Eastern Adriatic coast). *Mar. Chem.* 28, str. 109-126, Amsterdam.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Šurija, B., M. Branica, 1995. Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka River Estuary obtained by sequential extraction., *Sci. Total Environ* 170, str. 101-118, Amsterdam.
- [11] Mikac, N., Ž. Kwokal, 1997. Distribution of Mercury Species in the Water Column of the Stratified Krka River Estuary, *Croat. Chem. Acta* 70, str. 271-288, Zagreb.
- [12] Kwokal, Ž., M. Branica, 2000. Determination of dissolved monomethylmercury in saline, estuarine and fresh waters of Croatia, *Croat. Chem. Acta* 73, str. 97-109, Zagreb.
- [13] Goodwin, A., A. L. Lawrence, C. E. Banks, F. Wantz, D. Omanović, Š. Komorsky-Lovrić, R. G. Compton, 2005. On-site monitoring of trace levels of free manganese in sea water via sono-electroanalysis using a boron-doped diamond electrode, *Anal. Chim. Acta* 533, str. 141-145, Amsterdam.

Dario Omanović, Neven Cukrov and Željko Kwokal

TRACE METALS IN KRKA RIVER WATER

Summary

Krka River water was tested for spatial distribution of zinc (Zn), cadmium (Cd), lead (Pb) and copper (Cu) trace concentrations. River water was sampled at 11 stations stretching from the source to the Skradin Cascade. Untreated samples were passed through 0.45 µm filter to determine concentrations of dissolved trace metals, whereas their total concentrations were determined in the unfiltered sample. Before measurement, acidified samples were exposed to UV radiation for 24 hours in order to destroy very strong metal complexes with organic matter. Trace metal concentrations were determined by differential pulse voltammetry involving anodic dissolution, using the standard addition method. In terms of geographic distribution, it is noticeable that the trace metal concentrations are the lowest at the river source and at Miljacka HEPP, whereas at the station downstream of the town of Knin and downstream of Miljacka HEPP, respectively, higher and lower increase in trace metal concentrations can be observed. The higher concentrations downstream of Knin are a result of anthropogenic influence, whereas the lower concentrations in the area of Miljacka HEPP are explained by the influx of clean headstream waters. Cadmium concentrations do not show any marked peak values, whereas the difference between dissolved and total concentration is not significant and is within experimental error margin. The total lead concentrations were found to be very high at two stations downstream of Knin (anthropogenic influence), while, at the same time, the dissolved lead concentrations were nearly the same at all stations. This is attributed to a major share of lead attached to particles. Zinc and copper distribution patterns follow similar trends, with the concentrations of total metal being higher than those of dissolved metal. Under the Regulation on the Classification of Waters (Official Gazette No. 77/98), and according to the criterion of trace metal concentrations, the Krka River water is classified as Class I water.