

Tragovi metala u „čistim“ vodama na primjeru rijeke Krke

Neven Cukrov
ncukrov@irb.hr

Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Ekotoksični metali, su metali koji su u svojoj otopljenoj fazi „otrovni“ za živi svijet. Nekada se više koristio termin teški metali, što nije potpuno prikladno, jer su i neki laki metali, kao što je recimo berilij otrovni, a neki teški kao što je recimo željezo nisu. Točnije je koristiti izraz metali u tragovima ili tragovi metala, jer su njihove prirodne koncentracije vrlo niske ($< 1\mu\text{L}^{-1}$), te se kaže da ih u prirodi nalazimo samo u tragovima. Međutim, kada se njihove koncentracije povise (najčešće antropogeno), te postanu opasni za živi svijet vodenog okoliša, termin ekotoksični metali je najprikladniji.

Metali su važan čimbenik svakog vodenog okoliša, jer u mnogim slučajevima o njima ovisi i bio raznolikost tog vodenog ekosustava. Osim održanja života, tragovi metala sudjeluju u nizu drugih procesa unutar vodenog sustava. npr. kada su cink i bakar u vodenom sustavu prisutni u tragovima, 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 toksične efekte na živa bića unutar vodenog ekosustava, a time posredno i na čovjeka. Neki metali kao što su živa, kadmij i olovo toksični su već kod vrlo niskih koncentracija.

Metali su u vodenom okolišu uvijek prirodno prisutni, a njihova koncentracija regulirana je prirodnim procesima. Koncentracije metala u vodenim okolišima jako ovise o području u kojem se one nalaze, odnosno sastavu stijena i tla. Stoga se za svako karakteristično područje prirodna razina tragova metala određuje pojedinačno i važeća je za date uvjete. Raspon prirodnih koncentracija tragova metala ("background level") kreće se od nekoliko mikrograma do manje od 1 nanograma po litri.

Zagađenje voda ekotoksičnim metalima uslijed ljudskih aktivnosti (transport, poljoprivreda, industrija, komunalne otpadne vode...) postaje ozbiljan ekološki problem, jer metali nisu biorazgradivi te jednom uneseni u okoliš postaju trajno njegov dio. Tako

su koncentracije ekotoksičnih metala vrlo bitan parametar u ocjeni stanja kvalitete prirodnih voda.

Da bi mogli utvrditi antropogeni utjecaj na neki riječni vodeni sustav moramo znati njen prirodni sastav od izvora do ušća. Prateći literaturu, svjedoci smo da se zadnjih tridesetak godina objavljene koncentracije tragova metala u prirodnim vodama smanjuju. Tome nažalost nije razlog to da vode postaju *čistije* nego smo s razvojem instrumenata i analitike u stanju izmjeriti sve niže koncentracije tragova metala. Napredak analitike i instrumentacije postaje posebno bitan u našim krškim vodama jer su stvarne koncentracije tragova metala u njima vrlo niske. U većini krških „čistih“ voda, prirodne koncentracije metala su niže, od sposobnosti određivanja većine Hrvatskih državnih institucija zaduženih za monitoring.

Razdioba prirodnih voda, a na temelju koncentracije tragova metala u Republici Hrvatskoj regulirane su Uredbom o klasifikaciji voda (NN77/98). Granične vrijednosti pet vrsta voda prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1. – Vrste voda prema graničnim koncentracijskim pokazateljima (ekotoksični metali) iz Uredbe o klasifikaciji voda (NN 77/1998) u μgL^{-1}

| | Hg | Cd | Pb | Zn | Cu |
|------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| I vrsta | <0,005 | < 0,1 | < 0,1 | < 50 | < 2 |
| II vrsta | 0,005-0,02 | 0,1-0,5 | 0,1-2,0 | 50-80 | 2-10 |
| III vrsta | 0,02-0,10 | 0,5-2,0 | 2,0-5,0 | 80-100 | 10-15 |
| IV vrsta | 0,10-1,00 | 2,0-5,0 | 5,0-80,0 | 100-200 | 15-20 |
| V vrsta | > 1,00 | > 5,0 | > 80,0 | > 200 | > 20 |

U uredbi je navedeno da se vode I vrste smatraju „čistim i nezagađenim“. Međutim, pridjeve „čista“ i „nezagađena“ ne smijemo miješati i treba ih razmatrati odvojeno. Pridjev „čista“ dodjeljujemo vodi imajući na umu njenu koncentraciju elemenata, dok nezagađenom smatramo vodu koja nije pod antropogenim utjecajem (Omanović, 2005).

Tako neke vode mogu biti s obzirom na koncentracije tragova metala nezagađene, a da nisu čiste (primjer s arsenom u podzemnim vodama Slavonije), a neke (Krka na Skradniskom buku) čiste, a da nisu bez antropogenog utjecaja.

U Tablici 2. prikazane su usporedno koncentracije metala (Hg, Cd, Pb, Cu i Zn) u vodi rijeke Krke na dvije lokacije. Prva lokacija (Knin) je na mjestu najvećeg

antropogenog zagađenja, a druga na kraju nacionalnog parka (Skradinski buk). Jednom zvjezdicom označene su srednje vrijednosti koncentracija tragova metala izmjerenih tijekom trogodišnjeg ispitivanja na projektu „Geokemija ekotoksičnih metala na području NP Krka“ instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, a s dvije koncentracije izmjerene od državne institucije zadužene za monitoring.

Tablica 2. – Koncentracije Hg, Cd, Pb, Zn i Cu u vodi Krke na dvije lokacije u μgL^{-1} (* Cukrov i sur., **plan upravljanja rijekom Krkom)

| | | Hg | Cd | Pb | Cu | Zn |
|-----------------------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Krka - Knin | * | 0,0033 | 0,012 | 1,113 | 0,912 | 14,525 |
| | ** | 0,0470 | 0,172 | 0,650 | 3,178 | 14,450 |
| Krka - Skradinski Buk | * | 0,0013 | 0,003 | 0,029 | 0,155 | 0,217 |
| | ** | 0,0420 | 0,485 | 2,560 | 5,541 | 13,980 |

Iz tablice je vidljivo da su službeno objavljene koncentracije znatno više od koncentracija izmjerenih tijekom projekta instituta Ruđer Bošković. To nam ukazuje da je neophodno da se državne institucije unaprijede svoju instrumentaciju i analitiku, jer trenutna situacija nikako ne zadovoljava.

S obzirom da su u našim krškim rijekama metali prisutni u izrazito niskim koncentracijama dovoljan je i mali dodatak antropogenog porijekla da im se koncentracija poveća i za nekoliko redova veličina.

Uz to, prema Odredbi o klasifikaciji voda, za vode I vrste dovoljno je izraziti koncentraciju u manje od, a time gubimo vrlo važnu informaciju o pravom stanju koncentracija metala u tragovima.

Tako recimo, koncentracije kadmija u rijeci Krki kod Skradinskog buka mogu porasti i tridesetak puta, a da mi ako vrijednost izražavamo kao manje od $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$ ništa ne primijetimo tj. Ne možemo izmjeriti.

II vrsta voda je Odredbom o klasifikaciji voda (NN 77/1998) definirana „koncentracijama koje nisu značajno više od prirodnih“ što također nije u potpunosti točno. U našim prirodnim vodama koncentracije metala su vrlo niske te mogu porasti za tri reda veličine, što nikako ne spada u beznačajan porast, a da još uvijek budu II vrste.

Iz svega navedenog vidljivo je da moramo težiti razvoju analitike, te sustavnom praćenju kakvoće vodotoka, izvora i podzemnih voda. Ne smijemo se zadovoljiti samo

svrstavanjem voda u pet vrsta, već treba temeljito pratiti koncentracije metala kroz duže razdoblje i odmah reagirati na svaku promjenu izazvanu antropogenim utjecajem, a ne čekati da voda bude nepovratno zagađena. Podzemne vode u kršu su vrlo „brze“ s zanemarivom mogućnošću samopročišćenja, te je na tim područjima nužan dodatni oprez koji bi omogućio održivi razvoj.

Samo točnim određivanjem, te sustavnim praćenjem koncentracija tragova metala, možemo reagirati pravovremeno i sačuvati ovo naše veliko bogatstvo za buduće naraštaje jer čista voda nema alternativu.

Literatura

- Cukrov, N., Cmuk, P., Mlakar, M. i Omanović, D.(2008): Spatial distribution of trace metals in the Krka River, Croatia. An example of the self-purification. *Chemosphere. In press.*
- Jukić, D. et al., (2006): Plan upravljanja rijekom Krkom. Hrvatske vode, Vodnogospodarski odjel Split za vodno područje Dalmatinskih slivova.
- Omanović, D. (2005): Što su čiste i nezagađene vode? Hrvatske vode, 53, 373-376.