

Koncentracije ekotoksičnih metala (Cd, Pb, Cu i Zn) u vodenom stupcu špilje Živa voda na otoku Hvaru

,¹Neven Cukrov, ²Marijana Cukrov ^{2,3}Branko Jalžić, ¹Dario Omanović

¹Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10001 Zagreb, Hrvatska

²Hrvatsko Biospeleološko društvo, Demetrova 1, Zagreb, Hrvatska.

³Hrvatski Prirodoslovni Muzej, Demetrova 1, Zagreb, Hrvatska

Ključne riječi: metali, anhidralna špilja, Živa voda,

Uvod

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 ($< 1 \mu\text{g/L}$), 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 vodenom okolišu jako ovisi o području u kojem se nalazi, 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.

Špilja Živa voda anhidralni je speleološki objekt.

Prva istraživanja jezera anhidralnih špilja duž kopnene obale i obala otoka Jadranskog mora provedena su u devedesetim godinama prošlog stoljeća (Sket, 1996). Anhidralne špilje danas su u Republici Hrvatskoj prepoznate kao jedinstveno stanište i kategorizirane oznakom H1.4. u Pravilniku o vrstama stanišnih tipova, karti staništa, ugroženim i rijetkim stanišnim tipovima te o mjerama za očuvanje stanišnih tipova (NN 7/06). Budući se radi o rijetkom stanišnom tipu, navedenim Pravilnikom zahtjeva se provođenje mjera očuvanja anhidralnih objekata.

Zbog zanimljivosti koje se javljaju i u kemizmu vodenih slojeva podzemnih jezera anhidralnih speleoloških objekata, nakon preliminarnih uzorkovanja, započeta su i prva sustavna geokemijska istraživanja. Preliminarni rezultati istraživanja raspodijele koncentracija metala u vodenom stupcu iz Urinjske špilje prezentirana su na znanstvenom kongresu u Rijeci (Cukrov i sur., 2006.).

U ovom radu prezentiramo nastavak istraživanja raspodijele koncentracija ekotoksičnih metala u vodenim stupcima anhidralnih objekata, te po prvi puta objavljujemo podatke za špilju Živa voda na otoku Hvaru.

Područje istraživanja

Špilja Živa voda nastala je u dobro uslojenim gornjokrednim vapnencima, Senonske starosti na kontaktu s vapnenačkom brečom. Nalazi se na južnoj obali otoka Hvara blizu zaseoka Zaglav na padinama uvale Kozja. Špilja je poznata od davnina kao važan izvor slatke vode na inače bezvodnom otoku, a za širu javnost je otkrivena 1960. godine kada su članovi Speleološke sekcije Hrvatskog geografskog društva u sklopu sustavnih speleoloških istraživanja istočnog dijela otoka Hvara doznali za jamu, istražili je do sifonskih jezera, topografski snimili i fotografirali (Ozimec i Jalžić, 2003). Kasnije su špilja i život u noj detaljnije istraženi (Ozimec i Polić, 1998; Rađa, 2000; Ozimec i Jalžić,

2003, Kršinić, 2005; Cukrov M. i sur., 2007; Novosel i sur., 2007; Žic i sur., 2007; Žic i sur., 2008).

Ulaz u špilju nalazi se 55 metara od mora i 31 metar iznad morske razine. Nakon tridesetak metara špilja se dijeli u dva sifona. Zapadni sifon dug je više od 60 metara, s dubinom vode od 26 m, dok je istočni dug više od 80 metara s dubinom vode od 38 m (Ozimec i Jalžić, 2003; Novosel i sur. 2007).

Metode rada

Uzorkovanje špiljske vode obavio je speleoronilac Branko Jalžić metodom autonomnog ronjenja (Kniewald i sur., 1987) u travnju 2005. godine (Slika 1-3). Uzorkovalo se u istočnom sifonu špilje u prethodno očišćene boce od polietilena visoke tvrdoće (HDPE) volumena 1 L. Salinitet je određen Atago refraktometrom S-10E (Tokio, Japan) neposredno nakon uzorkovanja.

Koncentracije tragova metala u vodi određivane su diferencijalnom pulsnom voltametrijom s anodnim otapanjem (DPASV) metodom dodatka standarda (Bard i Faulkner, 2001., Branica, 1990.) u laboratoriju Instituta Ruđer Bošković iz Zagreba, a prema metodi temeljenoj na normi DIN 38406 E-16. Mjerenje koncentracije u uzorcima izvedeno je na ECOChemie μ AUTOLAB multimode potenciostatu (Utrecht, Nizozemska). Granica određivanja iznosi od 1 do 10 ng/L, ovisno o metalu. Korišten je troelektrodni sustav Metrohm 663 VA STAND (Herissau, Švicarska).

Rezultati i diskusija

Dubina uzorkovanja, te pripadajući salinitet i ukupne koncentracije kadmija (Cd), olova (Pb), bakra (Cu) i cinka (Zn) u vodenom stupcu špilje Živa voda prikazani su u Tablici 1.

Rezultati raspodjele koncentracija tragova metala u vodenom stupcu pokazuju da su koncentracije svih mjerenih metala najviše u površinskom sloju sa salinitetom 7 ‰, a najniže u pridnenom morskom sloju sa salinitetom od 37,5 ‰. Takva raspodjela koncentracija metala nije uobičajena u uslojenim sustavima (Cukrov M. i sur. 2006; Cukrov N. i sur., 2008).

Iako su koncentracije izmjerene na samo tri dubine, iz grafičkog prikaza (Slika 4) se jasno vidi da koncentracije svih metala ne slijede konzervativno ponašanje (linearan odnos koncentracije i saliniteta). Pretpostavka je da je nedugo prije uzorkovanja u površinski sloj dospjela voda s nešto višim koncentracijama metala u odnosu na pridneni sloj, te se zbog relativno spore izmjene slojeva vode po dubini, nije uspostavila kontinuirana raspodjela koncentracija metala prema salinitetu. Treba napomenuti da su koncentracije metala u pridnenom sloju iznimno niske i da u sukladne koncentracijama koje se nalaze u čistoj morskoj vodi.

Nešto više koncentracije u površinskom sloju vjerojatno su posljedica donosa putem oborinskih voda. Razina koncentracija tragova metala upućuje na zaključak da voda u špilji nije pod antropogenim utjecajem.

U Republici Hrvatskoj, na temelju pokazatelja u Uredbi o klasifikaciji voda (NN77/98) prirodne vode se razvrstavaju u pet kategorija. Koncentracija tragova metala jedan je od pokazatelja, a kriterij za klasifikaciju temelji se „Toksikološkom utjecaju na životne zajednice u vodi“. Granične vrijednosti pet vrsta voda prikazane su u Tablici 2. Usporedbom izmjerenih koncentracija metala u vodenom stupcu špilje Živa voda s Uredbom o klasifikaciji voda vidimo da su koncentracije ispod gornje granice za I vrstu, s izuzetkom olova u površinskom dijelu čije koncentracije prelaze u II vrstu (definirana kao „koncentracije koje nisu značajno više od prirodnih“).

Za podrobnije razumijevanje donosa, raspodjele i sudbine tragova metala u špilji potrebno je provesti geokemijska istraživanja pri različitim vremenskim uvjetima i periodima godine, uz mjerenja dodatnih parametara koji kontroliraju raspodjelu tragova metala (npr. sastav i količina suspendiranog materijala i koncentracija organske tvari).

Zbog potrebe čuvanja izvornih uvjeta tijekom uzorkovanja, istraživanja i špiljama vrlo su složena i zahtijevaju posebne pripreme. Obučenosť i vještina ronionca koji uzima uzorke od presudne su važnosti. Istraživanja u špiljama veliki su znanstveni i stručni izazov jer su s jedne strane špilje nedovoljno istražene, a s druge strane nude specifične uvjete kod kojih se neki elementi ponašaju kao u dubokim oceanima: primjer su istraživanja joda (Žic i sur., 2008). Daljnja opsežna istraživanja u ovoj i sličnim špiljama uvelike ovise o financijskim mogućnostima, te je u tijeku objedinjavanje znanstvenika različitih područja prirodnih znanosti radi zajedničkih istraživanja.

Literatura

- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001: Electrochemical methods: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, inc., New York.
- Branica, M., (Ur.), 1990: Scientific Series of the International Bureau. Vol. 3, Forschungszentrum Jülich, Germany.
- Cukrov, N., Cuculić, V., Kwokal, Ž., 2008: Ecotoxic metals in water and sediment of the southeastern part of the of Šibenik harbor, Croatia. 3rd International Conference on Ports and Waterways – POWA 2008, 278-286
- Cukrov, M., Cukrov, N., Jalžić, B., Cuculić, V., 2007: Geokemijska istraživanja voda anhihline jame u uvali Bjeajka, otok Mljet. Subterranea Croatica. 8, 16-19.
- Cukrov, M., Jalžić, B., Omanović, D., Cukrov, N. 2006: Tragovi metala u vodenom stupcu Urinjske špilje. Subterranea Croatica, 7; 25-30.
- Kniewald, G., Kwokal, Ž., Branica, M. (1987): Marine sampling by scuba diving. 3. Sampling procedure for measurement of mercury concentrations in estuarine waters and seawater. Mar. Chem., 22 (1987), 343.
- Kršinić, F., (2005): *Speleohvarella gmulini*, gen. Et sp. Nov., a new cepepod (Calanoida, Stephidae) from an anchialine cave in the Adriatic Sea. Journal of Plankton Research, 27, 607-615.
- Novosel, M., Jalžić, B., Novosel, A., Pasarić, M., Požar-Domac, A., Radić, I., 2007: Ecology of an anchialine cave in the Adriatic Sea with special reference to its thermal regime. Marine Ecology, 28, 3-9.
- Ozimec R., Jalžić, B., 2003: Hvarska Živa voda, Merdijani, 77, 22-25.
- Ozimec, R., Polić, G., 1998: Report of speleological research on island Hvar from August 05th till August 09th 1997. Speleo'zin, 8/9, 22–27.
- Rađa, T., 2000: The first discovery of the Deep-sea Sponge *Oopsacas minuta* Topsent, 1927 (Porifera, Hexactinellida Leucopsacacidae) in the Pit Živa Voda on the Island of Hvar. Proceedings of the 7th Congress of Croatian Biologist, Croatian Biological Society, Zagreb, 321-322.
- Sket, B. (1996): The ecology of anchialine caves. TREE, Vol 11, 5, 221-225.
- Žic, V., Truesdale, V. W., Cukrov, N. 2008: The distribution of iodide and iodate in anchialine cave-waters – evidence for sustained localised oxidation of iodide to iodate in marine water. Marine chemistry. *In press*.
- Žic, V., Truesdale, V.W., Cukrov, N., Jalžić, B., 2007: Iodine speciation in anchialine cave-waters - the first ever observation of iodide oxidation in a marine system? 38th CIESM congress proceedings, Istanbul, 333.

Abstract

Anchialine Živa voda cave is situated near the coast at the Kozja cove, island of the Hvar. There are two lakes with fresh water on the surface, brackish water in the middle layer and salt water in the bottom layer.

In order to define distribution of trace metal in cave water column, we measured total cadmium, lead, copper and zinc concentrations in the water column from three water layers.

Water samples were collected from surface, 3.5 and 28 m depth by scuba diving, in April 2005. Trace metal concentrations were measured by voltammetry method.

The salinity varies from 7 to 37.5 psu. The concentrations of trace metals vary in range: Cd 10.5 – 32.6 ng/L, Pb 56.8 – 213.0 ng/L, Cu 161 – 587 ng/L and Zn 595 – 1620 ng/L.

Measured concentrations of Cd, Pb, Zn and Cu in the water from Živa voda cave are characteristic for a clean nature water with uncommon distribution in water columns