

Raspon koncentracija ekotoksičnih metala u anhijalnim objektima NP Mljet

Neven CUKROV^{1,2}, Vlado CUCULIĆ¹, Željko KWOKAL¹, Marina MLAKAR¹ i Branko JALŽIĆ^{2,3}

¹Laboratorij za fizičku kemiju tragova, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb,

²Hrvatsko biospeleološko društvo, Demetrova 1, Zagreb,

³Hrvatski prirodoslovni muzej, Demetrova 1, Zagreb

ncukrov@irb.hr

Metali imaju važnu ulogu u vodenom okolišu. Neki su od njih esencijalni (prije ko potrebni za biološke procese u živim organizmima), a drugi su jako otrovni. U prirodnom okolišu, ovisno o terenu, neki metali mogu imati prirodno povišene koncentracije, no najčešće su one antropogeno povišene. Najvažnija obilježja metala jesu da oni nisu biorazgradivi, pa jednom uneseni u okoliš postaju zauvijek njegov dio te se najčešće, formirajući komplekse s organskim i anorganskim česticama i akumuliraju u sedimentu.

Prvi put (2005.–2010.) sustavno su istražene koncentracije metala u vodi i sedimentu anhijalnih špilja otoka Mljeta.

Povišene koncentracije metala nađene su u vodenom stupcu Jame u šumi uvale Bjeajka i Jame kod rta Lenga. Ukupne koncentracije kadmija, olova, bakra i cinka u vodi anhijalnih špilja znatno su više u odnosu na koncentracije izmjerene u mljetskim morskim jezerima i okolnom moru. U špiljskom sedimentu također su pronađene povišene koncentracije metala. Prema literaturnim navodima (Burton, 2002), povišene koncentracije metala u sedimentu ozbiljna su prijetnja za živi svijet anhijalnih objekata.

Ključne riječi: Ekotoksični metali, anhijalni objekti, NP Mljet

N. CUKROV, V. CUCULIĆ, Ž. KWOKAL, M. MLAKAR and B. JALŽIĆ: **Range of concentrations of ecotoxic metal traces in anchialine structures in Mljet National Park.** Proceedings of the Symposium Branimir Gušić Days, Mljet 2010, pp. 305–313.

Metals play an important role in aquatic environments. Some metals are essential (needed for biological processes in living organisms), while others are highly ecotoxic. In natural aquatic environments, naturally increased concentrations of some

metals could be expected depending on the surrounding terrain composition; however, they are often elevated due to human activities. A fundamental aspect of ecotoxic metals is their lack of biodegradability. Thus, heavy metals tend to accumulate in sediments, forming complexes with organic and inorganic materials. The traces of the ecotoxic metals Cd, Pb, Cu and Zn were electrochemically measured and interpreted in cave water and sediments for the first time during a systematic survey (2005–2010).

Elevated metal concentrations were found in water columns of the Jama pit in the forest of Bjejjajka Bay and the unnamed pit near Cape Lenga. Total metal concentrations of cadmium, lead, copper and zinc in anchialine cave water were higher than concentrations in the Mljet lakes and surrounding sea water. Furthermore, elevated ecotoxic metal concentrations were measured in cave sediments. According to values referred to in Burton (2002), elevated metal concentrations in the sediment from the Jama pit in the forest near Bjejjajka Bay and the unnamed pit near Cape Lenga present a considerable threat for cave communities.

Key words: Ecotoxic metals, anchialine objects, Mljet National Park

UVOD

INTRODUCTION

Ekotoksični metali jesu metali koji su u svojoj otopljenoj fazi »otrovni« za živi svijet. Nekada se više rabio termin teški metali, što nije potpuno prikladno, jer su i neki laki metali, primjerice berilij, otrovni, a neki teški metali, primjerice željezo, nisu otrovni. Točnije je rabiti izraz metali u tragovima jer su njihove prirodne koncentracije vrlo niske (< 1 mg/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 najprikladniji je.

Metali su važan čimbenik svakog vodenog okoliša jer u mnogim slučajevima o njima ovisi i biorazolikost tog vodenog ekosustava. Osim održanja života, tragovi metala sudjeluju u nizu drugih procesa unutar vodenoga sustava, npr. kada su cink i bakar u vodenom sustavu prisutni u tragovima, vrlo su važni u fiziološkom funkcioniranju živih organizama te reguliraju mnoge biokemijske procese. Međutim, isti metali, ako su prisutni u povećanim koncentracijama, mogu imati različite toksične učinke na živa bića unutar vodenog ekosustava, a time posredno i na čovjeka. Neki metali, primjerice živa i kadmij, toksični su već u vrlo niskim koncentracijama.

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 o sastavu stijena i tla. Stoga se za neko područje prirodna razina metala u tragovima određuje pojedinačno i važeća je za te uvjete. Raspon prirodnih koncentracija metala u tragovima (»background level«) kreće se od nekoliko mikrograma do manje od 1 nanograma po litri. Zagađenje voda ekotoksičnim metalima zbog ljudskih aktivnosti (transport, poljoprivreda, industrija, komunalne otpadne vode ...) postaje ozbiljan ekološki problem jer metali nisu bioraz-

gradivi te jednom uneseni u okoliš postaju trajno njegov dio. Tako su koncentracije ekotoksičnih metala vrlo bitan parametar u ocjeni stanja kvalitete prirodnih voda.

Speleološki objekti prirodno su formirane podzemne šupljine. Anhijalini speleološki objekti jesu oni koju u sebi sadrže vodeno tijelo karakterizirano slojevima različite slanosti.

Naziv »anhialin« definiran je 1984. Od tada je taj jedinstveni okoliš sa specifičnom biocenozom predmet istraživanja brojnih znanstvenika širom svijeta.

Istraživanje anhijalinih speleoloških objekata u Republici Hrvatskoj počelo je prije više od sto godina i do sada je pronađeno i djelomično istraženo više od 50 objekata (Cukrov et al., 2009a).

Jama u šumi uvale Bjeajka

Ulaz u jamu nalazi se 100 m od obale u uvali Bjeajka nasuprot mjesta Soline. Ulaz joj je gotovo okomit (jamski) do oko 10 m dubine, a nastavlja se kosim potopljenim prostorom te je to špilja s jamskim ulazom. Volumen vode u Jami u šumi uvale Bjeajka procijenjen je na oko 300 m³, najveći je dio ispunjen morskom vodom. (Cuculić et al., 2009 b; Cukrov et al., 2007.; Jalžić et al., 2007., Žic et al., 2008, 2009).

Jama na rtu Lenga

Ulaz u jamu nalazi se stotinjak metara od obale na jugoistočnoj strani rta Lenga nedaleko od mjesta Polače. Jama je jednostavna oblika, duboka oko dvadeset metara, posljednjih je sedam metara pod vodom, a procijenjeni volumen iznosi oko 90 m³ (Cuculić et al., 2009 b; Jalžić et al., 2007., Žic et al., 2008, 2009).

Zbog jedinstvenog okoliša (kemosinteza, hipoksija, anoksija) u anhijalnim jezerima vladaju specifični fizičko-kemijski uvjeti u kojima često žive endemski organizmi. Vodeni sustav anhijalinih objekata karakteriziraju tri sloja: slatki na površini, slani u donjim slojevima te međusloj koji je vrlo bitan za sve aspekte znanstvenog interesa. Budući da su anhijalini objekti karakterizirani odsutnošću sunčeve svjetlosti, u njima se većinom ne odvija proces fotosinteze pa je dominantna kemosinteza posredovana bakterijama. To dovodi do zanimljive prilagodbe živoga svijeta (naročito bakterija i virusa), a utječe i na sve fizikalno-kemijske parametre. Neke od raspodjela pojedinih redoks osjetljivih i biofilnih elemenata, kao i životne zajednice, slične onima u dubljim dijelovima mora i oceana (Žic et al., 2008), ali u anhijalnim su objektima dostupniji za neposredna istraživanja. Međusloj karakteriziraju izraženi maksimumi u koncentracijama i tragova metala (od kojih su mnogi ekotoksični), i različitih otopljenih anorganskih i organskih tvari i njihovih partikulatnih oblika, te pojedinih hranjivih tvari. Dosadašnja istraživanja pokazala su da vodeni sustavi anhijalinih objekata imaju prirodno povišene koncentracije ekotoksičnih metala (Cuculić et al., 2009 b, Cukrov et al., 2006., Cukrov et al., 2008.). Uzrok te pojave nije poznat te ga je potrebno bolje istražiti jer metali nisu biorazgradivi te se koncentriraju u sedimentu i bioti tijekom biogeokemijskih ciklusa.

Rezultati opisani u ovom radu nastali su iz višegodišnjeg (2006.–2010.) terenskog i laboratorijskog istraživanja u sklopu projektne suradnje s Javnom ustanovom NP Mljet.

EKSPERIMENTALNI DIO

MATERIALS AND METHODS

Uzorkovanje špiljske vode za analizu metala u tragovima (Cd, Pb, Cu i Zn) obavio je speleoronilac Branko Jalžić metodom autonomnog ronjenja (Kniewald et al., 1987). Uzorke sedimenata autonomni ronilac uzimao je ručno plastičnim »korerima« domaće izrade. Prije mjerenja koncentracije ukupnih metala u sedimentu, mokrim prosijavanjem ambijentalnom vodom da bi se izdvojila frakcija čestica <63 mm, koja je zatim osušena na sobnoj temperaturi. Osušeni uzorci sedimenta pripremili su se za mjerenje prema opisanoj proceduri (Martinčić et al., 1989).

Koncentracije ukupnog metala određivane su u nefiltriranim uzorcima vode, a koncentracije otopljenog metala mjerile su se u filtriranim uzorcima (dio koji je prošao kroz 0,45 mm membranski filtar pod tlakom čistoga dušika). Koncentracije tragova ekotoksičnih metala u svim uzorcima određivane su tehnikom diferencijalne pulsne voltametrije s anodnim otapanjem (Bard and Faulkner, 2001, Branica, 1990, Branica et al., 1985). Mjerenje je izvedeno s pomoću Eco Chemie AUTOLAB 12 potenciosatom / galvanostatom (Utrecht, Nizozemska) uparenim s troelektrodnim sustavom Metrohm 663 VA STAND (Herissau, Švicarska). Granica određivanja u uzorcima morske vode bila je od 1 do 10 ng L⁻¹, ovisno o metalu (Cuculić et al., 2009 a). Slanost je određivana Atago refraktometrom S-10E (Tokio, Japan). pH i redox potencijali mjereni su Mettler Toledom MP120, a koncentracije otopljenoga kisika mjerene su uređajem MO128 (Schwerzenbach, Švicarska). Temperatura je mjerena *in situ* živinim termometrom uronjenim u vodu 5 minuta. Dubine uzorkovanja određene su Uwatec Aladin Teac2 računalom (Henggart, Švicarska) s točnošću od ±5 cm.

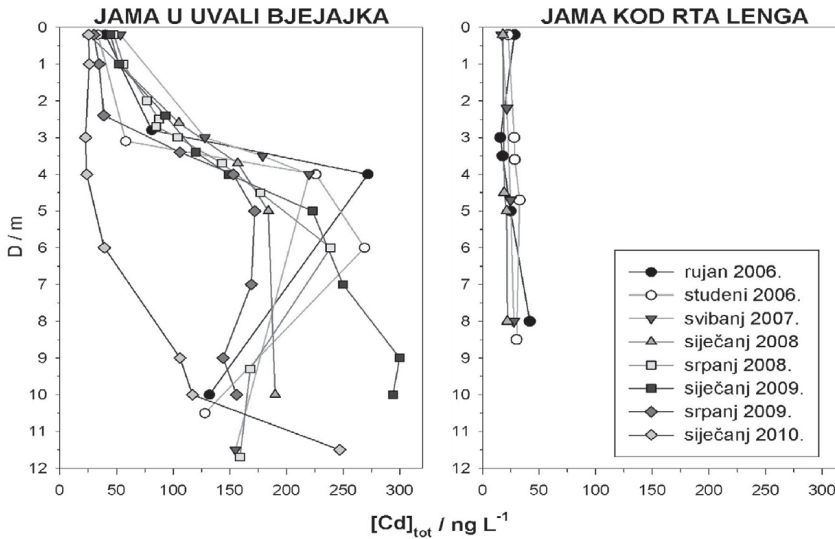
REZULTATI I RASPRAVA

RESULTS AND DISCUSSION

U vodenim stupcima u Jami u šumi uvale Bjeajka i Jami kod rta Lenga izmjerene su sljedeće ukupne koncentracije ekotoksičnih metala:

Kadmij (Cd)

Na slici 1. grafički su prikazane izmjerene ukupne koncentracije kadmija u vodenom stupcu anhidralnih jama u uvali Bjeajka i kod rta Lenga. Tijekom petogodišnjih istraživanja (2006.–2010.) u vodenim stupcima anhidralnih objekata izmjeren je ovaj raspon ukupnih koncentracija kadmija: Jama u šumi uvale Bjeajka (Cd 44–300 ng L⁻¹) i Jama kod rta Lenga (Cd 16–42 ng L⁻¹). Ukupna koncentracija kadmija u vodenom stupcu Jame u šumi uvale Bjeajka više je (3 do 7 puta) od koncentracije u Jami kod rta Lenga (slika 1.). Međutim, i koncentracije kadmija u Jami kod rta Lenga više su od koncentracija u okolnom moru ili morskim mljetskim jezerima (Cuculić et al., 2009 a).

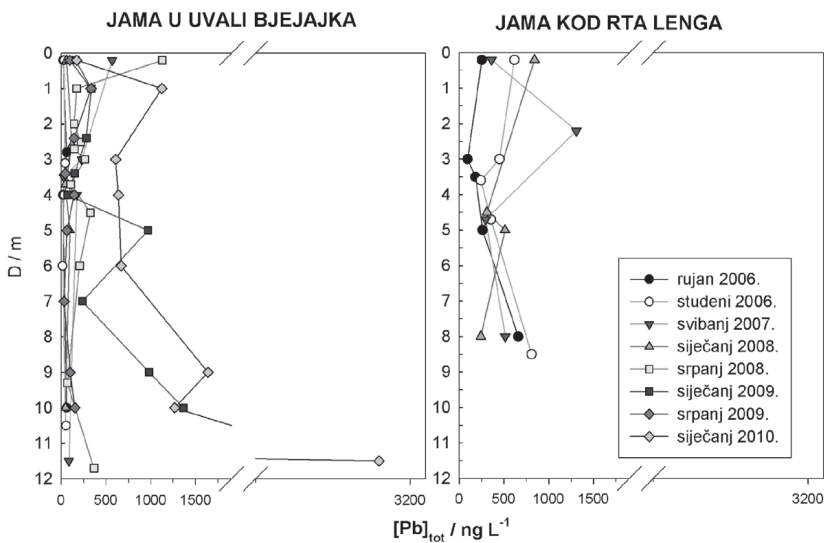


Slika 1. Koncentracije ukupnoga kadmija (ng L^{-1}) u vodenom stupcu anhijalnih jama tijekom pet godina

Figure 1. Total cadmium concentrations in the water column of anchialine caves over five years

Olovo (Pb)

Na slici 2. grafički su prikazane izmjerene ukupne koncentracije olova u vodenom stupcu anhijalnih jama u uvali Bječajka i kod rta Lenga. Tijekom petogodišnjih istraživanja (2006.–2010.) u vodenim stupcima anhijalnih objekata izmjerena je sljedeći



Slika 2. Koncentracije ukupnoga olova (ng L^{-1}) u vodenom stupcu anhijalnih jama tijekom pet godina

Figure 2. Total lead concentrations in the water column of anchialine caves over the five-year sampling period

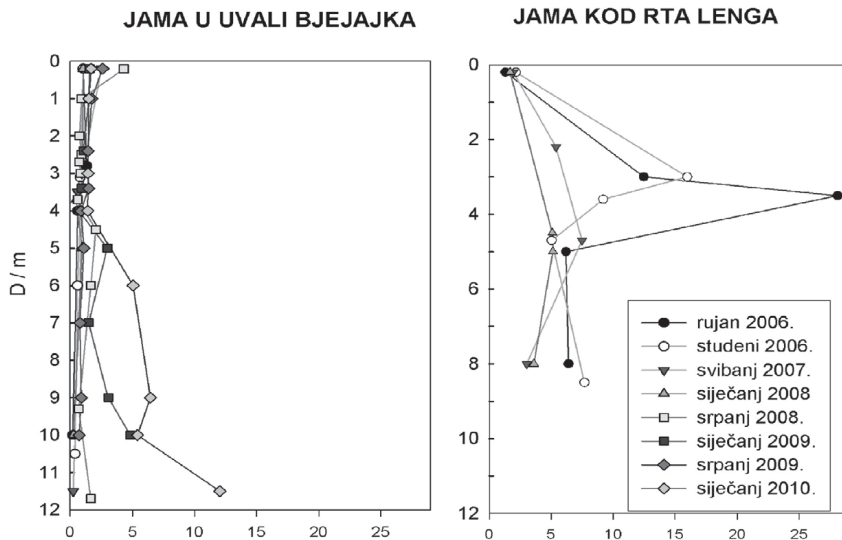
raspon ukupnih koncentracija olova: Jama u šumi uvale Bjeajjka ($\text{Pb } 16\text{--}3180 \text{ ng L}^{-1}$) i Jama kod rta Lenga ($\text{Pb } 94\text{--}1309 \text{ ng L}^{-1}$). Maksimumi izmjenjenih koncentracija ukupnog olova znatno su viši od koncentracija izmjenjenih u okolnom moru ili morskim mljetskim jezerima (Cuculić et al., 2009 a). Takve su napose najviše koncentracije ukupnog olova u vodi Jame u šumi uvale Bjeajjka.

Bakar (Cu)

Ukupne izmjerene koncentracije bakra u vodenom stupcu anhidralnih jama u uvali Bjeajjka i kod rta Lenga grafički su prikazane na slici 3. Tijekom petogodišnjih istraživanja (2006.–2010.) u vodenim stupcima anhidralnih objekata izmjenjen je sljedeći raspon ukupnih koncentracija bakra: Jama u šumi uvale Bjeajjka ($\text{Cu } 226\text{--}4317 \text{ ng L}^{-1}$) i Jama kod rta Lenga ($\text{Cu } 1680\text{--}28073 \text{ ng L}^{-1}$). Iz navedenoga je vidljivo da su maksimumi koncentracija ukupnog bakra sedam puta viši u vodi Jame kod rta Lenga u odnosu na vodu iz Jame u šumi uvale Bjeajjka. Najviše koncentracije u vodi Jame u šumi uvale Bjeajjka također su za red veličine više od koncentracija izmjenjenih u okolnom moru ili mljetskim jezerima (Cuculić et al., 2009 a).

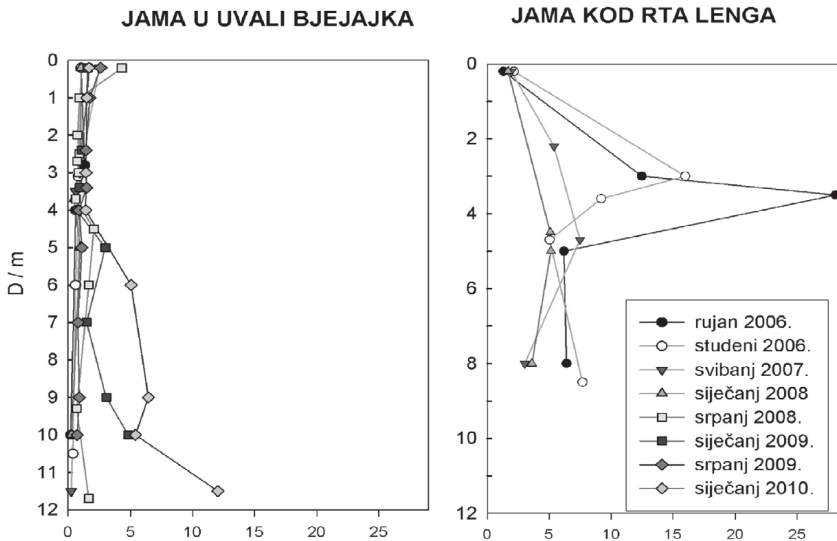
Cink (Zn)

Ukupne izmjerene koncentracije cinka u vodenom stupcu anhidralnih jama u uvali Bjeajjka i kod rta Lenga grafički su prikazane na slici 3. Tijekom petogodišnjih istraživanja (2006.–2010.) u vodenim stupcima anhidralnih objekata izmjenjen je sljedeći raspon ukupnih koncentracija cinka: Jama u šumi uvale Bjeajjka ($\text{Zn } 387\text{--}5605 \text{ ng L}^{-1}$) i Jama kod rta Lenga ($\text{Zn } 2189\text{--}9642 \text{ ng L}^{-1}$). Najviše koncentracije ukupnoga cinka



Slika 3. Koncentracije ukupnoga bakra (ng L^{-1}) u vodenom stupcu anhidralnih jama tijekom pet godina

Figure 3. Total copper concentrations in the water column of anchialine caves over the five-year sampling period



Slika 4. Koncentracije ukupnoga cinka (ng L^{-1}) u vodenom stupcu anhijalnih jama tijekom pet godina

Figure 4. Total zinc concentrations in the water column of anchialine caves over the five-year sampling period

u vodi Jame u šumi uvale Bjeajka dvostruko su više, a u vodi Jame kod rta Lenga gotovo su četverostruko više od koncentracija izmjenjenih u okolnom moru ili mljet-skim jezerima (Cuculić et al., 2009 a).

U tablici 1. prikazan je raspon koncentracije kadmija, olova, bakra i cinka u sitnozrnatoj frakciji ($< 0,063 \text{ mm}$) površinskoga sedimenta iz Jame u šumi uvale Bjeajka i Jame kod rta Lenga. Koncentracije metala u špiljskim sedimentima više su od koncentracija u površinskom sedimentu Velikog jezera (Cuculić et al., 2009 a), što se moglo očekivati s obzirom da su i koncentracije metala u vodenom stupcu bile više. S obzirom na činjenicu da u zakonskoj regulativi Republike Hrvatske još uvijek ne postoji uredba o propisanim koncentracijama ekotoksičnih metala u sedimentu, za procjenu rizika njihova štetnoga djelovanja na organizme morskoga dna smjernice

Tablica 1. Raspon koncentracija kadmija, olova, bakra i cinka (mg/kg) u sitnozrnatoj frakciji površinskoga sedimenta u Jami u šumi uvale Bjeajka i Jami kod rta Lenga i Smjernice za kvalitetu morskoga sedimenta (Burton, 2002)

Table 1. Range of concentrations of cadmium, lead, copper and zinc (mg/kg) in the fine fraction of surface sediments in the Jama Pit in the forest of Bjeajka Bay and the unnamed pit near Cape Lenga, and guidelines for marine sediment quality (Burton, 2002)

	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Bjeajka	0,47–3,03	18,4–42,4	39,4–218	40,6–161
Lenga	0,27–0,71	46,1–65	126–225	125–703
ERL	5	35	70	120
ERM	9	110	390	270

su za kvalitetu morskog sedimenta (Burton, 2002). Za procjenu ekotoksikološkog učinka koncentracija elemenata u sedimentu u ovoj studiji primijenjene su ove smjernice: ERL (effect range low) i ERM (effect range median).

Ispod ERL koncentracija ne očekuje se nikakav negativni učinak na bentičke organizme. Pri koncentracijama ekotoksičnih metala iznad ERL granice, a ispod ERM, vrlo se rijetko očekuje pojavljivanje negativnog utjecaja na bentoske organizme. Za koncentracije ekotoksičnih metala iznad ERM granice postoji velika vjerojatnost pojave ozbiljnog negativnog utjecaja na zdravlje bentoskih zajednica.

Na temelju usporedbe koncentracija ekotoksičnih metala izmjerenih u špiljskom sedimentu sa smjernicama za kvalitetu morskog sedimenta može se zaključiti da postoji velika vjerojatnost da povišene koncentracije ekotoksičnih metala imaju nepovoljno djelovanje na živi svijet špiljskog ekosustava.

ZAKLJUČAK

CONCLUSION

Koncentracije mjerenih ekotoksičnih metala (Cd, Pb, Cu i Zn) više su u špiljskoj vodi u odnosu na obližnja mljetska jezera i okolno more. Koncentracije kadmija znatno su povišene u Jami u šumi uvale Bjeajka, a koncentracije bakra i cinka znatno su povišene u Jami kod rta Lenga.

Koncentracije ekotoksičnih metala (Cd, Pb, Cu i Zn) u sedimentu speleoloških objekata Jama kod rta Lenga i Jama u šumi uvale Bjeajka također su znatno povišene u odnosu na jezerske sedimente i najvjerojatnije negativno utječu na živi svijet špiljskih ekosustava.

ZAHVALA

ACKNOWLEDGEMENTS

Zahvaljujemo se Javnoj ustanovi NP Mljet i Fondu za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost na financiranju ovih istraživanja. Zahvaljujemo se i članovima HBSD-a i djelatnicima NP Mljet na pomoći pri uzorkovanju.

LITERATURA

REFERENCES

- BARD, A. J. and FAULKNER, L. R. 2001. Electrochemical methods: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, inc., New York, pp. 832.
- BRANICA, M. 1996. Scientific Series of the International Bureau. Vol. 3, Forschungszentrum Jülich, pp. 766.

- BRANICA, M., PEHAREC, Ž. and KWOKAL, Ž. 1985. Concentrations of Zn, Pb, Cd and Cu in the surface waters of the Adriatic sea (1980 cruise of the R/V »Andrija Mohorovičić«). Rapp. Comm. Int. Mer. Medit., 29, 7.
- BURTON, A. L. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. Limnology, 3: 65–75.
- CUCULIĆ, V., CUKROV, N., KWOKAL, Ž. and MLAKAR, M. 2009 a. Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. Estuar. Coast. Shelf Sci., 81: 311–320.
- CUCULIĆ, V., CUKROV, N., KWOKAL, Ž. and JALŽIĆ, B. 2009 b. Distribution of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in water columns and sediments of two anchialine caves in Mljet National Park – Croatia. In: Humphreys, W. (Ed.), Abstract Anchialine ecosystems: Reflection and prospects, 17–18. Palma de Mallorca, Spain.
- CUKROV, M., JALŽIĆ, B., OMANOVIĆ, D. i CUKROV, N. 2006. Tragovi metala u vodenom stupcu Urinjske špilje. Subterranea Croatica, 7: 25–30.
- CUKROV, M., CUKROV, N., JALŽIĆ, B. i CUCULIĆ, V. 2007. Geokemijska istraživanja voda anhijaline jame u uvali Bjeajka, otok Mljet. Subterranea Croatica, 8: 16–19.
- CUKROV, N., CUKROV, M., JALŽIĆ, B. i OMANOVIĆ, D. 2008. Koncentracije ekotoksičnih metala (Cd, Pb, Cu i Zn) u vodenom stupcu špilje Živa voda na otoku Hvaru. Subterranea Croatica, 10: 28–32.
- CUKROV, N., JALŽIĆ, B., BILANDŽIJA, H. and CUKROV, M. 2009 a. Research history and anchialine cave characteristic in Croatia. In: Humphreys, W. (Ed.), Abstract Anchialine ecosystems: Abstract Anchialine ecosystems: Reflection and prospects, 19–20. Palma de Mallorca, Spain.
- JALŽIĆ, B., BILANDŽIJA, H., BEDEK, J., DRAŽINA, T., LUKIĆ, M., MICULINIĆ, K., PAVLEK, M., PERKIĆ, D. i ŠTAMOL, V. 2007. Istraživanja podzemlja otoka Mljeta, Izvješće, Hrvatsko biospeleološko društvo, Zagreb, str. 95.
- KNIEWALD, G., KWOKAL, Ž. i BRANICA, M. 1987. Marine sampling by scuba diving. 3. Sampling procedure for measurement of mercury concentrations in estuarine waters and seawater. Mar. Chem., 22: 343–352.
- MARTINČIĆ, D., KWOKAL, Ž., STOEPPLER, M. i BRANICA, M. 1989. Trace metals in sediments from the Adriatic sea. Sci. Tot. Environ., 84:135–147.
- RIEDL, R. 1966. Biologie der Meereshöhlen. Blackwell Wieaaensch. Paul Parey, Hamburg – Berlin, pp. 636.
- ŽIC, V., TRUESDALE, V. and 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, 112: 168–178.
- ŽIC, V., CUKROV, N., CUCULIĆ, V., KWOKAL, Ž. and JALŽIĆ, B. 2009. Iodine and nutrient speciation in anchialine cave waters (Bjeajka Cave, East Adriatic Coast), In Humphreys, W. (Ed.), Abstract Anchialine ecosystems: Abstract Anchialine ecosystems: Reflection and prospects, 50–51. Palma de Mallorca, Spain. Sediment Quality Guidelines – National Oceanic and Atmospheric Administration, <http://www.epa.gov/waterscience/cs/guidelines.htm#noaa>