

KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA VODE BRIKSDALSMBREEN LEDENJAKA, NORVEŠKA

dr. sc. Marta Plavšić

Institut Ruđer Bošković
Zavod za istraživanje mora i okoliša
Bijenička cesta 54, 10001 Zagreb
plavsic@irb.hr

dr. sc. Slađana Strmečki

Institut Ruđer Bošković
Zavod za istraživanje mora i okoliša
Bijenička cesta 54, 10001 Zagreb

dr. sc. Vlado Cuculić

Institut Ruđer Bošković
Zavod za istraživanje mora i okoliša
Bijenička cesta 54, 10001 Zagreb

Ledenjaci su dinamički, prirodni elementi koji se smatraju najboljim indikatorom klimatskih promjena i zagađenja zbog njihove izoliranosti, osjetljivosti i dugovječnosti. Uzorkovana je otopljena voda Brikdalsbreen ledenjaka (Norveška), dijela najvećeg ledenjaka u kontinentalnoj Europi, da bi se odredile koncentracije i vrste toksičnih metala i organske tvari i procijenio njihov utjecaj na osjetljivi okoliš ledenjaka. Mjerene su površinski aktivne tvari (PAT), kapacitet kompleksiranja za ione bakra (CuCC), katalitički aktivni organski spojevi (CAC), reaktivni sumporni spojevi (RSS), otopljeni/partikulatni tragovi iona metala, te otopljena organska tvar (DOC). Određene su vrlo niske koncentracije DOC (0,21 mg C/L). Sve mjerene koncentracije, uključujući tragove metala (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni i Co) su niske. Bakrovi ioni su prisutni kao otopljeni organski kompleksi koji su određeni kao CuCC (60,9 nM; sa prividnom konstantom kompleksiranja log K = 9,6). Cd je prisutan pretežito u otopljenoj fazi, dok su Zn, Pb, Ni i Co prisutni pretežito u partikulatnom obliku.

Ključne riječi: Brikdalsbreen ledenjak, voda otopljenog ledenjaka, ioni metala, organska tvar, DOC.

1. UVOD

Ledenjaci su dio fascinirajuće prirode u dijelu zapadne Norveške. Najveći ledenjak u kontinentalnoj Europi s 500 km² površine je Jostedalbreen. Debljina leda je između 50 i 600 m (Winkler, 2009). Njegova ledena kapa je smještena u unutrašnje područje fjorda, a središnja ledena zaravan leži na 2000 m iznad razine mora. Brikdalsbreen ledenjak (površine 12 km²) je dio ledenjaka Jostedalbreen, koji se strmo spušta prema dolini Brikdalsdal, gdje ima svoj kraj ("terminus") na 350 m. Ono što se vidi iz doline je "jezik" ledenjaka. Lednjaci su velike mase nakupljenog snijega,inja i leda koje se ne otapaju za vrijeme ljetnih mjeseci te se zbog debljine sloja, tlaka i gravitacije snijeg pretvara u kristale leda koji se s vremenom deformiraju. Lednjaci umjerenog pojasa, kao Brikdalsbreen, klize – kreću se zbog tankog sloja otopljenog vodenog filma na dnu ledenjaka stvorenog zbog tlaka i topline iz unutrašnjosti Zemlje. Ledenjak

se kreće brzinom koja je približno 1 m/dan. Približavanje fronti ledenjaka (gdje vode otopljenog ledenjaka teku ispod ledenjaka) je opasno, jer se u ljetnim razdobljima manji i veći komadi leda lome (engl. calving). "Calving" je pojava kada se komadi leda lome na "terminusu" ledenjaka. "Calving" može prouzročiti da ledenjačka rijeka iznenada poplavi okoliš (kao tsunامي).

Jostedalbreen ledenjak nije ostatak iz zadnjeg ledenog doba. Ledenjak koji je postojao na tom području otopio se u razdoblju 7000 do 4000 godina p.n.e. Prije otprilike 2500 godina ledenjak se ponovno počeo stvarati. Posebno napredovanje glavne mase ledenjaka i njegovih "terminusa" (do 100 m/god.) dogodio se za vrijeme tzv. "malog ledenog doba", koje je u različitim dijelovima Europe bilo u razdoblju između 14. i 17. stoljeća naše ere. Maksimalno tog razdoblja za zapadnu Norvešku je bio u prvim desetljećima 18. stoljeća (Winkler, 2009.).

Masa ledenjaka određena je godišnjom ravnotežom, u dugom vremenskom periodu, između akumulacije snijega zimi i ljetnih temperatura zraka koje su odgovorne za topljenje leda. Ta ravnoteža, s određenim zakašnjenjem, utječe na napredovanje ili povlačenje "terminusa" ledenjaka. Smatra se da je najnovije povlačenje ledenjaka (od 2000. godine) u području zapadne Norveške posljedica visokih ljetnih temperatura (srpanj–rujan) (Winkler, 2009.).

Ledenjaci se istražuju relativno rijetko, posebno uzimajući u obzir organsku tvar i tragove metala. Postoji samo nekoliko istraživanja (Carling et al., 2017.; Fortner et al., 2011.a; 2011.b) u kojima je određena koncentracija iona metala u otopljenoj vodi ledenjaka. U otopljenoj vodi ledenjaka Briksdalsbreen mjerene su koncentracije i karakteristike organske tvari (DOC, PAT i CAC), RSS, tragovi iona metala i kapacitet kompleksiranja za ione bakra (CuCC). Ispitivanje ukupnih, partikulatnih i kompleksiranih vrsta metala daje nam informaciju o njihovoj toksičnosti i biološkoj raspoloživosti (Buffle, 1988). Metali su nerazgradljivi i mogu promijeniti samo kemijsku vrstu u kojoj su prisutni u okolišu. Različite kemijske vrste metala imaju različita kemijska svojstva, bioraspoloživost, toksičnost, oksidacijski/redukcijski potencijal i drugo. Zbog toga je potrebno poznavati vremensku i prostornu raspodjelu prisutnih kemijskih vrsta metala. Premda metali imaju dvostruku ulogu u okolišu (neki su zagađivala, a neki su esencijalni), njihovo istraživanje je uglavnom fokusirano na njihovu ulogu kao zagađivala.

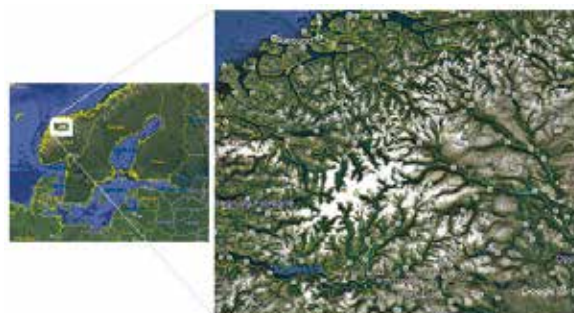
Prema Europskoj direktivi za vode (Directive 2008/105/EC 2008), Hg, Pb, Cd i Ni su na prioritetnoj listi tvari, dok su Cu, Cr, As i Zn na drugoj listi posebnih, kemijski opasnih tvari. Slobodni metalni ioni predstavljaju bioraspoloživi udio, ali istovremeno i toksični dio za ekotoksične metale (van Leuween et al., 2005.). Svrha ovog istraživanja je odrediti koncentracije i vrste metalnih iona i organske tvari u otopljenoj vodi ledenjaka, usporediti ih sa drugim čistim vodenim sustavima te predvidjeti njihovu pokretljivost i kemijsko ponašanje u osjetljivom okolišnom sustavu ledenjaka.

2. UZORKOVANJE, ČUVANJE I PRIPREMA UZORKA

Otopljena voda ledenjaka Briksdalsbreen (Sogn og Fjordane County, Norway; koordinate (61°39' 57"N 06°53' 24"E)) uzorkovana je 16. rujna, 2017. g. (slika 1). Mjesto uzorkovanja je jezero stvoreno otapanjem vode ledenjaka neposredno ispod samog "terminusa" ledenjaka (slika 2 A), iz kojeg dalje istječe potok (slika 2 B). Uzorak vode uzorkovan je u ispražnjenu polietilensku bocu od 500 mL, koja je prethodno bila korištena za komercijalno dostupnu prirodnu mineralnu vodu. Ispražnjena boca bila je nekoliko puta isprana

uzorkovanom vodom. Boca je napunjena uzorkom vode s obale jezera, uranjanjem boce ispod površine vode (dubina ~0,3 m) s grlicem boce okrenutim u suprotnom smjeru od osobe koja uzorkuje. Boca je do vrha napunjena uzorkom vode, zatvorena plastičnim čepom i čuvana na 4°C do analiziranja uzorka. Izmjereni salinitet uzorka je iznosio 0, a pH vrijednost 7,01. Dva dana kasnije (19.9.2017.) uzorak je filtriran za DOC (filter od staklenih vlakana, otvora pora veličine 0,7 µm) i konzerviran dodatkom iona žive u svrhu sprječavanja daljnje mikrobiološke aktivnosti u filtriranom uzorku. Za određivanje iona metala uzorak je filtriran (filter od celuloznog acetata, Sartorius, otvora pora veličine 0,45 µm). Koncentracije metala su određene kao ukupni otopljeni metalni ioni u filtriranim uzorcima i kao ukupni metalni ioni u nefiltriranim uzorcima. Uzorak vode za analizu iona metala bio je zakiseljen do pH < 2 dodatkom 1 mL koncentrirane dušične kiseline na 0,5 L uzorka (Suprapur® HNO₃, Merck, Darmstadt). Filtrirani uzorak podvrgnut je UV zračenju sa živinom lampom od 150 W (Hanau, Njemačka) u trajanju od 24 h u svrhu potpune razgradnje organske tvari prisutne u uzorku. Organska tvar može utjecati na voltametrijska određivanja.

Uzorak za određivanje CuCC zakiseljen je do pH < 2 dodatkom 0.1 ml koncentrirane dušične kiseline na 25mL uzorka i također je podvrgnut UV zračenju sa živinom lampom od 150 W u trajanju od 24 sata. Uzorak je tada pogodan za određivanje osjetljivosti metode za CuCC, odnosno za određivanje ovisnosti između koncentracije dodanih iona bakra i izmjerene struje vrha voltametrijskog vala bakra. Ovisnost između dodane koncentracije iona bakra i struje vrha voltametrijskog vala bakra izmjeri se i u uzorku od 25mL, pH 7.01, u prisutnosti organske tvari. Metodom linearizacije izmjerenih vrijednosti (prikaz M u ovisnosti o $M/M_T - M$, gdje je M izmjerena koncentracija slobodnih iona metala, a M_T ukupna koncentracija iona metala) po Ružić-van den Berg metodi (Ružić, 1982.; van den Berg, 1982.) iz nagiba pravca izračuna se kapacitet kompleksiranja za ione bakra (CuCC), a iz odsječka pravca na osi y konstanta kompleksiranja. CuCC daje koncentraciju iona bakra koji se mogu vezati na prirodno prisutnu organsku tvar u uzorku prije nego se ioni bakra mogu izmjeriti kao slobodni ioni.



Slika 1: Geografska karta Norveške s označenim položajem ledenjaka Briksdalsbreen.



Slika 2 a: Ledenjak Briksdalsbreen s jezerom (snimila M. Plavšić 16.9.2017. u 10:54)



Slika 2 b: Potok koji istječe iz jezera ispod Briksdalsbreen ledenjaka (snimila M. Plavšić, 16.9.2017. u 10:27)

3. METODE

3.1. Određivanje tragova metalnih iona

Koncentracija iona Cu, Cd, Pb i Zn u filtriranom i nefiltriranom uzorku određena je diferencijalnom pulsnom voltametrijom anodnog otapanja, a koncentracija Co i Ni adsorptivnom voltametrijom katodnog otapanja (Cuculić et al., 2009.; Cuculić et al., 2011.) uz uporabu μ AUTOLAB III instrumenta, (Eco-Chemie, Utrecht, Nizozemska). Za elektrokemijska mjerenja korišten je sustav koji se sastojao od tri elektrode. Kao radna elektroda korištena je viseća živina kap, površine $0,25 \text{ mm}^2$ (VA Stand 663, Metrohm, Herissau, Švicarska), Pt- žica (savijena u obliku spirale), korištena je kao protuelektroda, a Ag|AgCl (zasić. NaCl) korištena je kao referentna elektroda. Metoda standardnog dodatka upotrijebljena je za određivanje koncentracije iona metala u uzorku volumena 25 mL. Uvjeti za voltometrijska mjerenja za Cu, Cd, Pb i Zn su bili sljedeći: vrijeme modulacije 0,04 s, vrijeme intervala 0,1 s, amplituda 20 mV i korak potencijala od 2 mV. Vrijeme depozicije bilo je 600 s na $-0,85 \text{ V}$ za Cu, Cd, Pb, dok je za Zn vrijeme depozicije bilo 60 s na $-1,2 \text{ V}$. Granica kvantitativnog određivanja (engl. limit of quantification, LOQ) u vodi bila je 1, 5, 2 i 10 ng/L za Cd, Cu, Pb i Zn (uz vrijeme depozicije od 10 min i metodu standardnih dodataka), izmjereno u Milli-Q vodi (Merck-Millipore, SAD). Voltometrijski uvjeti za mjerenja Co i Ni bili su: vrijeme modulacije 0,04 s, vrijeme intervala 0,1 s,

amplituda 20 mV, korak potencijala 2 mV i vrijeme depozicije 240 s na $-0,75 \text{ V}$. LOQ za Ni i Co bila je 10, odnosno 1 ng/L. Sve kemikalije su bile kvalitete Suprapur®.

Analitička točnost i kontrola kvalitete mjerenja provjerena je uporabom certificiranog standardnog referentnog materijala (engl. standard reference material, SRM), za tragove iona metala u riječnoj vodi (SLRS-5, National Research Council of Canada). Koncentracije svih određivanih metala bile su unutar 10 % od navedene certificirane vrijednosti.

3.2. Određivanje organske tvari

Sve organske tvari određene elektrokemijskim metodama mjerene su u ukupnom volumenu 25 mL uzorka (24,55 mL uzorka uz dodatak 0,45 mL NaCl, $c(\text{NaCl})=5,5 \text{ M}$) kako bi se osigurala elektrokemijska vodljivost. Elektrokemijska mjerenja ne bi se mogla provesti bez dodanog NaCl kao elektrolita, jer je salinitet uzorka bio 0, pa uzorak ne bi imao dovoljnu elektrokemijsku vodljivost. Kapacitet kompleksiranja za ione bakra (CuCC) određen je metodom diferencijalne pulsne voltetrije anodnog otapanja (Plavšić et al., 1982.). Korišteni elektrokemijski instrument i elektrodni sustav za analizu organske tvari bio je isti kao za analizu iona metala. Eksperimentalni uvjeti na statičkoj živinnoj kap elektrodi su bili: vrijeme modulacije 0,05 s, interval

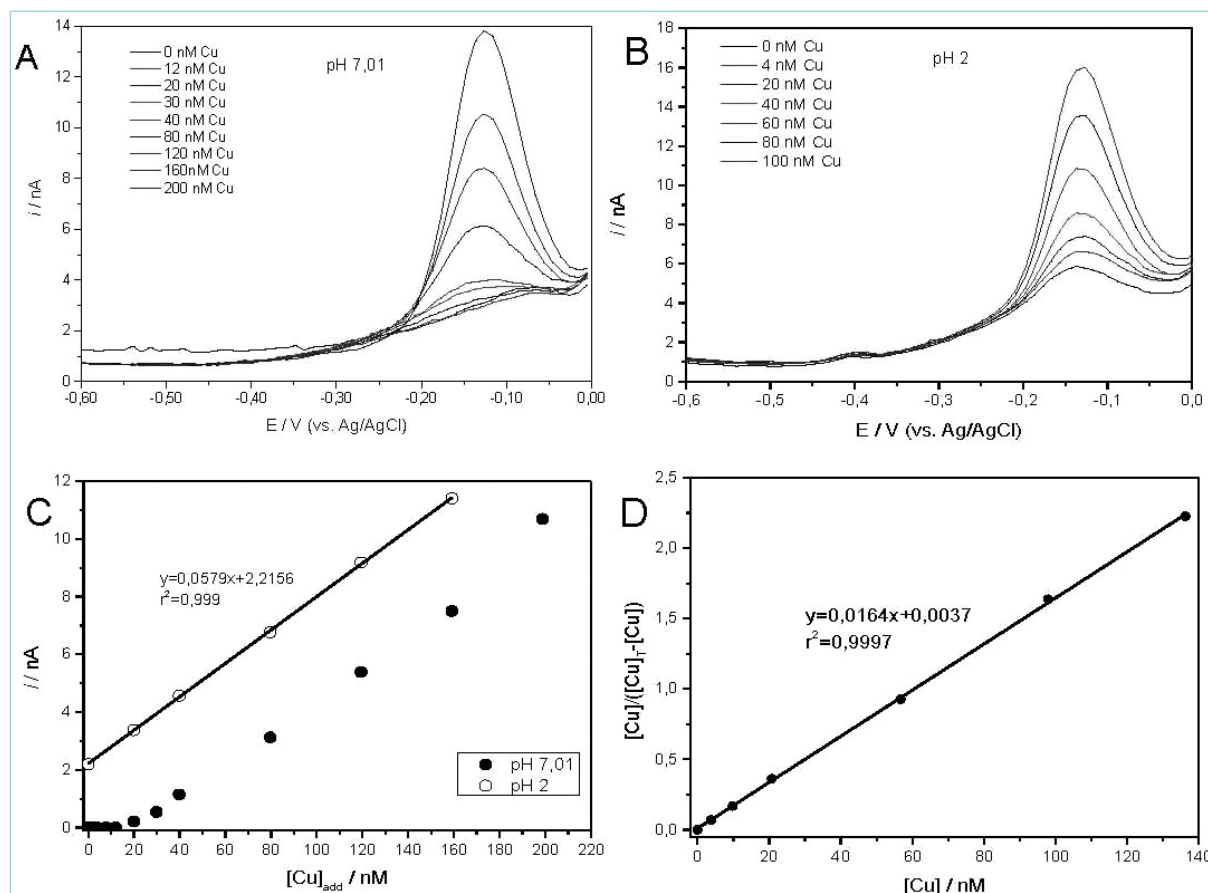
0,61 s, amplituda 25 mV te korak potencijala 10 mV. Vrijeme depozicije bilo je 60 s na $-0,6$ V. Zakiseljeni ($\text{pH} = 2$) i UV ozračeni uzorak titriran je s ionima bakra. Uzorak prirodnog pH ($\text{pH}=7,01$) titriran je na isti način sa rastućim koncentracijama iona bakra, koje su bile uravnotežene 20 min, i nakon toga su mjerene tri puta za redom. Promjenom potencijala od $-0,6$ V do $0,0$ V, dolazi do reoksidacije $\text{Cu}(0)$ iz amalgama na elektrodi u $\text{Cu}(\text{I})$ u otopini, što rezultira pojavom voltametrijskog vala na potencijalu od $\sim -0,2$ V. Računanje vrijednosti CuCC i prividne konstante kompleksiranja provedeno je linearnom transformacijom izmjenjenih vrijednosti visine vala iona bakra dobivenih titracijom kod dvije pH vrijednosti po metodi Ružić (1982.) i van den Berg (1982.). Iz nagiba pravca računa se CuCC , a iz odsjeka pravca na osi y prividna konstanta kompleksiranja ($\log K$). Površinski aktivne tvari (PAT) određene su fazno-selektivnom voltametrijom izmjenične struje (Plavšić i Čosović, 1994.). Količina PAT izražena je u ekvivalentima modelne površinski aktivne tvari, neionskog tenzida, Triton-X-100, a granica detekcije je bila $0,03$ mg/L. Sumporni spojevi (RSS) određeni su pravokutno valnom voltametrijom katodnog otapanja (Ciglenečki i Čosović, 1996.). Kemijski spoj koji se koristio za kalibraciju je bio glutatonski s granicom detekcije od $0,006$ mg/L.

Katalitički aktivni spojevi (CAC) su određeni elektrokemijskom metodom kronopotencimetrije s konstantnom strujom i sa adsorptivnom kronopotencimetrijskom konstantnom strujom te prijenosom u drugi elektrolit (Plavšić i Strmečki, 2016.). Rezultati za kronopotencimetrijska mjerenja sa konstantnom strujom su izraženi u ekvivalentnoj koncentraciji modelnog proteina, albumina iz ljudskog seruma (HSA, Sigma-Aldrich, Njemačka, $M_r = 67$ kDa) sa granicom detekcije od $0,0026$ mg/L. Koncentracija CAC određena s prijenosom u drugi elektrolit izražena je u mg/L polisaharida ksantana (Sigma-Aldrich, Njemačka). Preciznost metode izražena kao % relativne standardne devijacije (% relativne standardne devijacije, RSD) je $6,3\%$, a granica detekcije 3 mg/L. DOC je određen metodom Visoko temperaturne katalitičke oksidacije, uz uporabu TOC-5000A Shimadzu analizatora. Preciznost je određena kao RSD i između tri mjerenja iznosila je manje od 2% .

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Organska tvar i tragovi iona metala

Metalni ioni su rezistentna zagađivala koja nisu biorazgradljiva i zbog toga je od posebne važnosti



Slika 3: Kapacitet kompleksiranja za ione bakra: A) voltamogrami titracije uzorka kod $\text{pH}=7,01$ B) voltamogrami titracije uzorka kod $\text{pH}=2$ C) ovisnost voltametrijskog vrha vala anodne struje Cu pri dva pH o koncentraciji dodanog Cu D) linearna transformacija dobivenih rezultata u pravac iz čijeg se nagiba izračuna CuCC ($60,9$ nM), a iz odsjeka na osi y izračuna se $\log K=9,6$.

odrediti njihovu koncentraciju i vrste. U otopljenju vodi ledenjaka Briksdalsbreen ukupna koncentracija otopljenih metalnih iona (u filtriranom uzorku) u ng/L bila je: 575 Zn, 1,0 Cd, 23 Pb, 1043 Cu, 30 Ni i 37 Co. Ukupna koncentracija metalnih iona u nefiltriranom uzorku u ng/L bila je: 1110 Zn, 1,8 Cd, 166 Pb, 1083 Cu, 227 Ni i 130 Co.

Određena koncentracija metalnih iona u vodi ledenjaka Briksdalsbreen je u skladu sa koncentracijom iona metala određenoj u otopljenoj vodi drugih ledenjaka (Carling et al., 2017.). Koncentracije iona metala u skladu su i sa onima određenim u čistim prirodnim vodama u Hrvatskoj (Cukrov et al., 2010.; Cuculić et al., 2009.; Vukosav et al., 2014.). Istraživanjima provedenim u slatkovodnim jezerskim vodama NP Plitvička jezera, Hrvatska, (Vukosav et al., 2014.) izmjerene su prosječne otopljene koncentracije iona metala u ng/L: 258 Zn, 10,9 Cd, 11,7 Pb i 115 Cu. Visoke koncentracije Cd (do 50 ng/L) i Zn (do 900 ng/L) mjestimično su prisutne u vodama Plitvičkih jezera, kao posljedica trošenja vapnenačkih stijena koje sadrže te metalne ione (Vukosav et al., 2014.). Direktna usporedba koncentracija metala u Plitvičkim jezerima i ledenjaku Briksdalsbreen nije moguća, jer su okolišni uvjeti u ta dva sustava različiti. Sličnost između sustava vode ledenjaka Briksdalsbreen i slatkovodnog sustava Plitvičkih jezera je u tome da se radi o sustavima koji nisu pod izrazitim antropogenim utjecajima, pa je u oba slučaja za očekivati niske koncentracije prisutnih iona metala i organske tvari. Koncentracije metalnih iona, izmjerene u ledenjaku Briksdalsbreen, pokazale su da su Zn, Pb, Ni i Co uglavnom prisutni u partikulatnom obliku (vezani na čestice koje ostaju na filteru otvora pora veličine 0.45 µm), dok su Cd (~ 60%) i posebno Cu (96%), prisutni u otopljenoj fazi, što se vidi iz razlike u koncentraciji iona metala određenim u filtriranom i nefiltriranom uzorku. CuCC izmjeren u uzorku, koji je iznosio 60,9 nM Cu sa prividnom konstantom kompleksiranja, log K = 9,6, ukazuje na činjenicu da je otopljeni bakar u potpunosti kompleksiran sa prisutnim organskim ligandima (slika 3). Bakar je esencijalni element i toksičan je samo u višim koncentracijama. Kritična je koncentracija Pb, Cd, Ni i Co iona koji su ekotoksični.

Određena je vrlo niska koncentracija DOC, 0,21 mg C/L, (to je puno niža koncentracija od onih koje se uobičajeno izmjere u slatkovodnim sustavima). Niske koncentracije DOC određene su u izoliranim, čistim vodenim sustavima (Cukrov et al., 2010.; Cuculić et al. 2009.; 2011.). To odražava odsutnost produkcije autohtone DOC, kao i zanemariv antropogeni utjecaj (Cuculić et al. 2009., 2011.; Cukrov et al., 2010.). Niska koncentracija PAT (0,065 equiv. mg Triton-X-100/L), odsutnost katalitički aktivnih spojeva i sumpornih vrsta, potkrijepljuju činjenicu da će metalni ioni u vodi ledenjaka biti uglavnom prisutni kao slobodni ioni (i/ili anorganski kompleksi adsorbirani na čestice), potencijalno predstavljajući rizik za biotu u potocima

Tablica 1: Ulazne vrijednosti (S, pH, t, DOC, koncentracija otopljenih tragova metala) i izračunata raspodjela značajnih otopljenih vrsta (u %) u otopljenoj vodi ledenjaka

Ulazne vrijednosti	vrijednosti	Mjerne jedinice
S	0,0	
pH	7,01	
t (voda)	4,1	°C
DOC	0,21	mg /L
Co	37	ng/L
Cd	1	ng/L
Cu	1043	ng/L
Ni	30	ng/L
Pb	23	ng/L
Zn	575	ng /L
Metalni ion	%	Kemijska vrsta
Co(II)	98,4	Co ⁺²
	1,3	CoSO ₄ (aq)
	0,2	CoHCO ₃ ⁺
Cd(II)	98,4	Cd ⁺²
	1,5	CdSO ₄ (aq)
Cu(II)	18,0	Cu ⁺²
	0,9	CuOH ⁺
	0,3	CuSO ₄ (aq)
	0,8	CuCO ₃ (aq)
	49,6	(FA) ₂ Cu(aq)
	12,4	(FA) ₂ CuOH(aq)
	13,8	(HA) ₂ Cu(aq)
4,0	(HA) ₂ CuOH ⁺ (aq)	
Ni(II)	98,3	Ni ⁺²
	1,4	NiSO ₄ (aq)
	0,2	NiHCO ₃ ⁺
Pb(II)	72,2	Pb ⁺²
	4,2	PbOH ⁺
	2,9	PbSO ₄ (aq)
	1,8	PbCO ₃ (aq)
	1,2	PbHCO ₃ ⁺
	0,2	FAPb ⁺
	13,9	(FA) ₂ Pb(aq)
3,7	(HA) ₂ Pb(aq)	
Zn(II)	98,2	Zn ⁺²
	1,5	ZnSO ₄ (aq)

koji istječu iz ledenjaka. Izračunati omjer PAT/DOC od 0,30 u uzorku ukazuje na proteine i/ili huminske/fulvinske kiseline kao organsku tvar prisutnu u otopljenoj vodi ledenjaka. U radu Plavšić et al., 2007., izračunato je da se omjer PAT/DOC za protein i/ili huminsku/fulvinsku kiselinu nalazi između vrijednosti 0,19 i 0,34. Proteini, odnosno njihovi sastavni dijelovi slobodne aminokiseline nađeni su u arktičkom snijegu i u sedimentima leda (Barbaro et al., 2017.), pa bi zbog toga vrijednost od 0,30 mogla ukazivati na prisutnost proteina u uzorku vode ledenjaka Briksdalsbreen.

4.2. Modeliranje vrsta

Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka predviđene su različite organske i anorganske vrste metalnih iona u otopljenoj vodi ledenjaka, a prikazane su u [tablici 1](#). U modeliranju različitih vrsta korišten je programski paket Visual MINTEQ 3.1 (Gustafsson, 2001). Međusobni utjecaj tragova metala i organske tvari određen je sa Stockholm humic modelom (SHM). Parametri za fulvinsku i huminsku kiselinu sadržani su u bazi podataka korištenog programskog paketa, dok je za DOC koncentraciju korištena eksperimentalno određena vrijednost (0,21 mg/L). U modelu je usvojena pretpostavka da je 80% aktivne otopljene organske tvari fulvinska kiselina (Bronk i Sipler, 2014.). Visual MINTEQ 3.1 model procjenjuje vrste metala vezanih na organsku tvar.

Značajni udio otopljenog bakra i dio iona olova vezan je na organsku tvar (80 % otopljenog Cu i 18 % otopljenog Pb). Računi su pokazali da anorganski udio prevladava kod vrsta otopljenog Co, Cd, Ni i Zn, i oni su

gotovo u 100% udjelu prisutni kao slobodni metalni ioni. Također, otopljeni Pb u značajnom je udjelu prisutan kao slobodni ion (oko 72 %).

5. ZAKLJUČCI

Određivanje tragova iona metala i organske tvari od iznimne je važnosti jer daje procjenu okolnosti otapanja ledenjaka zbog klimatskih promjena i antropogenih utjecaja na taj okolišni sustav. Dobiveni su vrijedni podatci o vrlo niskoj koncentraciji organske tvari i činjenici da je većina unesenih ekotoksičnih metala prisutna kao slobodne ionske vrste ili kao anorganski kompleksirane vrste koje su adsorbirane na čestice, odakle se mogu desorbirati promjenom okolišnih uvjeta (promjenom pH, unosom neke organske tvari ili nekim drugim vanjskim čimbenikom). To uzrokuje povećanu koncentraciju slobodnih ionskih vrsta metala u vodotoku koje imaju toksični učinak na biotu.

Ne smije se nikada zaboraviti da priroda ne treba nas, nego da mi trebamo prirodu (Winkler, 2009.). Činjenica da još nismo otkrili sve posljedice našeg utjecaja na prirodu i klimu, trebao bi biti razlog da moramo biti vrlo oprezni u našim utjecajima na osjetljive okolišne sustave kao što su to ledenjaci.

ZAHVALA

Autori su zahvalni na mjerenju DOC-a Zdeslavu Zovko, a na mjerenju metalnih iona Ivanu Grabar iz IRB-a. ■

LITERATURA

- Barbaro, E.; Spolaor, A.; Karroca, A.; Park, K.T.; Martma, T.; Isaksson, E.; Kohler, J.; Gallet, J.C.; Bjorkman, P.M.; Capelletti, D.; Spreen, G.; Zagrand, R.; Brabante, C.; Gambaro, A. (2017.): Free amino acids in the Arctic snow and ice core samples: Potential markers for paleoclimatic studies. *Sci. Tot. Environ.* 607 / 608, 454–462.
- Bronk, D.A.; Sipler, R.E. (2014.): Dynamics of Dissolved Organic Nitrogen. Hansell, D.A., i Carlson, C.A. (ur.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Academic Press, London, 127–232.
- Buffle, J. (1988.): *Complexation Reactions in Aquatic Systems*. Horwood, Chichester, 642–648.
- Carling, G.T.; Rupper, S.B.; Fernandez, D.P.; Tingey, D.G.; Harrison, C.B. (2017.): Effect of atmospheric deposition and weathering on trace element concentrations in glacial meltwater at Grand Teton National Park, Wyoming, U.S.A. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research* 49(3), 427–440.
- Ciglencečki, I.; Čosović, B. (1996.): Electrochemical study of sulfur species in seawater and marine phytoplankton cultures. *Mar. Chem.* 52, 87–97.
- Cuculić, V.; Cukrov, N.; Kwokal, Z.; Mlakar, M. (2009.): Natural and Anthropogenic Sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 81, 311–320.
- Cuculić, V.; Cukrov, N.; Kwokal, Ž.; Mlakar, M. (2011.): Distribution of trace metals in anchialine caves of Adriatic Sea, Croatia. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.* 95, 253–263.
- Cukrov, N.; Blatarić, A.; Cuculić, V.; Garnier, C.; Jalžić, B.; Omanović, D. (2010.): A Preliminary study of trace metals and physico-chemical parameters in water column of anchialine cave Orljak, Croatia. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.*, Briand F. (ur.) Monaco: CIESM, 39, 238–238.
- Fortner, S.K.; Mark, B.G.; McKenzie, J.M.; Bury, J.; Trierweiler, A.; Barer, M.; Burns, P.J.; Munk, L. (2011 a.): Elevated stream trace and minor element concentrations in the foreland of receding tropical glaciers. *Applied Geochem.* 26 (11), 1792–1801.
- Fortner, S.K.; Lyons, W.B.; Olesik, J.W. (2011 b.): Eolian deposition of trace elements onto Taylor Valley Antarctic glaciers. *Applied Geochem.* 26 (11), 1897–1904.
- Gustafsson, J.P. (2001.): Modelling the Acid–Base Properties and Metal Complexation of Humic Substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Sci.* 244, 102–112.
- Plavšić, M.; Krznarić, D.; Branica, M. (1982.): Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.* 11, 17–31.
- Plavšić, M.; Čosović, B. (1994.): Influence of surface-active substances on the redox processes of metal ions: a contribution to the speciation analysis of metals in aquatic systems. *Anal. Chim. Acta*, 284, 539–545.
- Plavšić, M.; Gašparović, B.; Čosović, B. (2007.): Copper complexation and surfactant activity of organic matter in coastal seawater and surface microlayer samples of North Norwegian fjords and Mediterranean, *Fresenius Environ. Bulletin*, 16, 372–378.
- Plavšić, M.; Strmečki, S. (2016.): Carbohydrate polymers as constituents of exopolymer substances in seawater, their complexing properties towards copper ions, surface and catalytic activity determined by electrochemical methods. *Carbohydrate Polymers* 135, 48–56.
- Ružić, I. (1982.): Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Anal. Chim. Acta*, 140, 99–113.
- Van den Berg, C.M.G. (1982.): Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO₂. I. Theory. *Mar. Chem.* 11, 307–322.
- Van Leeuwen, H.P.; Town, R.M.; Buffle, J.; Cleven, R.M.J.; Davison, W.; Puy, J.; van Riemsdijk, W.; Sigg, L. (2005.): Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems, *Env. Sci. Technol.* 33(22), 8545–8556.
- Vukosav, P.; Mlakar, M.; Cukrov, N.; Kwokal, Ž.; Pižeta, I.; Pavlus, N.; Špoljarić, I.; Vurnek, M.; Brozinčević, A.; Omanović, D. (2014.): Heavy metal contents in water, sediment and fish in a karst aquatic ecosystem of the Plitvice Lakes National Park (Croatia). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 3826–3839.
- Winkler, S. (2009.): *Briksdalsbreen glacier in constant change*, u: Briksdalsbreen Fjellstove, N-6792 Briksdalsbreen, Norway (ur.), 30.

Chemical characterization of water from the Briksdalsbreen glacier, Norway

Abstract. Glaciers are dynamic, natural elements that are considered the best indicator of climate change and pollution due to their isolation, sensitivity and longevity. Dissolved water from the Briksdalsbreen glacier (Norway), a part of a larger glacier in the continental Europe, was sampled to determine the concentrations and types of toxic metals and organic matter and assess their impact on the sensitive glacial environment. Surface-active substances (SAS), complexing capacity of copper ions (CuCC), catalytically active organic compounds (CAC), reactive sulfur compounds (RSC), dissolved/particulate trace metals and dissolved organic matter (DOC) were measured. The determined DOC concentrations were very low (0.21 mg C/L). All measured concentrations, including trace metals (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni and Co) were very low. Copper ions were present as dissolved organic complexes that were determined as CuCC (60.9 nM; with apparent complexing constant $\log K = 9.6$). Cd was predominantly present in the dissolved phase, whereas Zn, Pb, Ni and Co were predominantly present in the particulate form.

Key words: Briksdalsbreen glacier, glacial meltwater, metal ions, organic matter, DOC

Chemische Charakterisierung des Wassers des norwegischen Gletschers Briksdalsbreen

Zusammenfassung. Gletscher sind dynamische natürliche Eismassen, die wegen ihrer Isoliertheit, Empfindlichkeit und Langlebigkeit als der beste Indikator für Klimaänderungen und Verschmutzung gelten. Die Muster vom geschmolzenen Wasser des norwegischen Gletschers Briksdalsbreen, des Teils des größten Gletschers im kontinentalen Europa, wurden entnommen, um Konzentrationen und Arten von toxischen Metallen und organischen Stoffen zu bestimmen und ihre Auswirkung auf die empfindliche Gletscherumwelt zu beurteilen. Oberflächenaktive Stoffe, Komplexbildungsvermögen der Kupferione, katalytisch aktive organische Verbindungen, reaktive Schwefelspezies, gelöste partikelförmige Spuren von Metallionen und gelöste organische Stoffe wurden gemessen. Die Konzentrationen von gelösten organischen Stoffen (0,21 mg C/L) waren sehr niedrig. Alle gemessenen Konzentrationen, einschließlich Metallspuren (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni und Co) waren auch niedrig. Kupferione wurden als gelöste organische Komplexe gefunden, die als CuCC bestimmt wurden (60,9 nM; mit scheinbarer Konstante der Komplexierung $\log K = 9,6$). Cd wurde vorwiegend in der geschmolzenen Phase gefunden, während Zn, Pb, Ni und Co vorwiegend in der Partikelform gefunden wurden.

Schlüsselwörter: Gletscher Briksdalsbreen, Wasser des geschmolzenen Gletschers, Metallionen, organische Stoffe, gelöste organische Stoffe