

TRAGOVI METALA U VODENOM STUPCU URINJSKE ŠPILJE

PIŠU: mr.sc.Marijana Cukrov

Hrvatsko biospeleološko društvo - Zagreb

Branko Jalžić

Hrvatsko biospeleološko društvo - Zagreb

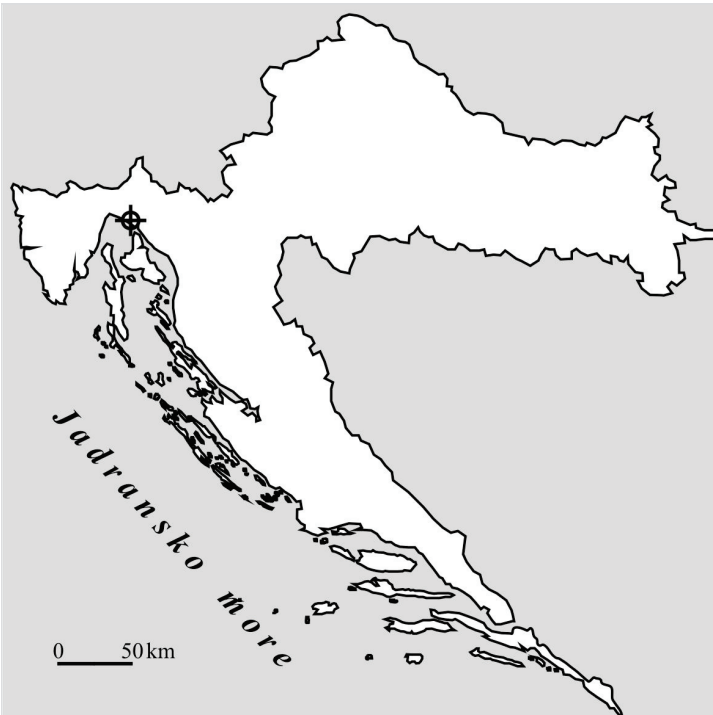
Hrvatski prirodoslovni muzej - Zagreb

dr.sc.Dario Omanović

Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora
i okoliša

dr.sc.Neven Cukrov

Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora
i okoliša



Urinjska špilja je prvi anhijalini speleološki objekt u kojem su određene koncentracije ekotoksičnih metala (kadmij, olovo, bakar i cink) u trosloju jezera.

Iako se radi o preliminarnom rezultatu, mjerenju na temelju svega jednog uzorkovanja, provedeno istraživanje je značajno jer je otvorilo jednu novu stranicu u istraživanju i razumijevanju tragova ekotoksičnih metala u prirodi na svjetskoj razini.

Ključne riječ: Urinjska špilja, anhijaline špilje, tragovi metala

Key words: Urinj cave, anchialine cave, trace metal

UVOD

Urinjska špilja je anhijalini speleološki objekt s ulazom smještenim nedaleko od morske obale ($x=5015,821$; $y=5463,046$) južno od mjesta Urinj (Slika 1.). Prva istraživanja i topografski nacrt Urinjske špilje datiraju iz 1963. godine iako se ona navodi i ranije u popisima speleoloških objekata (PUHARIĆ, 1963). Pojam anhijalina špilja (od grčkog što znači "blizu mora") definirana je 1984. godine na Međunarodnom simpoziju o biologiji morskih špilja kao objekt koji ima podzemno jezero u kojem salinitet

oscilira od gotovo slatke vode na površini do potpuno morske vode na dnu, obično s ograničenom izloženosti vanjskim klimatskim utjecajima, uvijek s više-manje prostranom vezom s morem (ILIFFE, 2000). Anhijaline špilje su u Hrvatskoj vrlo rijetki i ugroženi stanišni tip koji zahtjeva provođenje mjera očuvanja (N.N. 7/06).

Anhijalino stanište prvi je opisao Riedl (1966) nazivajući ga "Randhoeten" ili "marginal caves". Od tada je ovaj jedinstveni biotop sa specifičnom biocenozom predmet istraživanja brojnih znanstvenika širom svijeta (ILIFFE, 1987; ILIFFE i SARBU 1990; SKET, 1996; KRŠINIĆ, 2005a,b).

Urinjska špilja je tipičan primjer anhijalino g speleološkog objekta. U njoj se nalazi jezero sa slojem slatke vode na površini, međuslojem bočate vode te morskom vodom u najdubljem sloju. Nivo jezera oscilira promjenom plime i oseke što potvrđuje

njegovu vezu s morem. Potopljeni dio bogat je špiljskim ukrasima stalaktitima i stalagmitima

Tragovi metala su vrlo važan parametar vodenog okoliša, jer u mnogim slučajevima o njima ovisi živi svijet tog vodenog ekosustava. Osim održanja života, tragovi metala sudjeluju u nizu drugih procesa unutar vodenog sustava. Npr. kad su Zn i Cu i dr. 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 toksikološke efekte na živa bića unutar vodenog ekosustava, a time posredno i na ljude. Neki metali kao što su Hg, Cd i Pb toksični su već kod vrlo niskih koncentracija. Tako Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) i slične institucije posebno naglašavaju ekotoksičnost ovih elemenata koji su označeni kao "crni" metali tj. izrazito toksični.

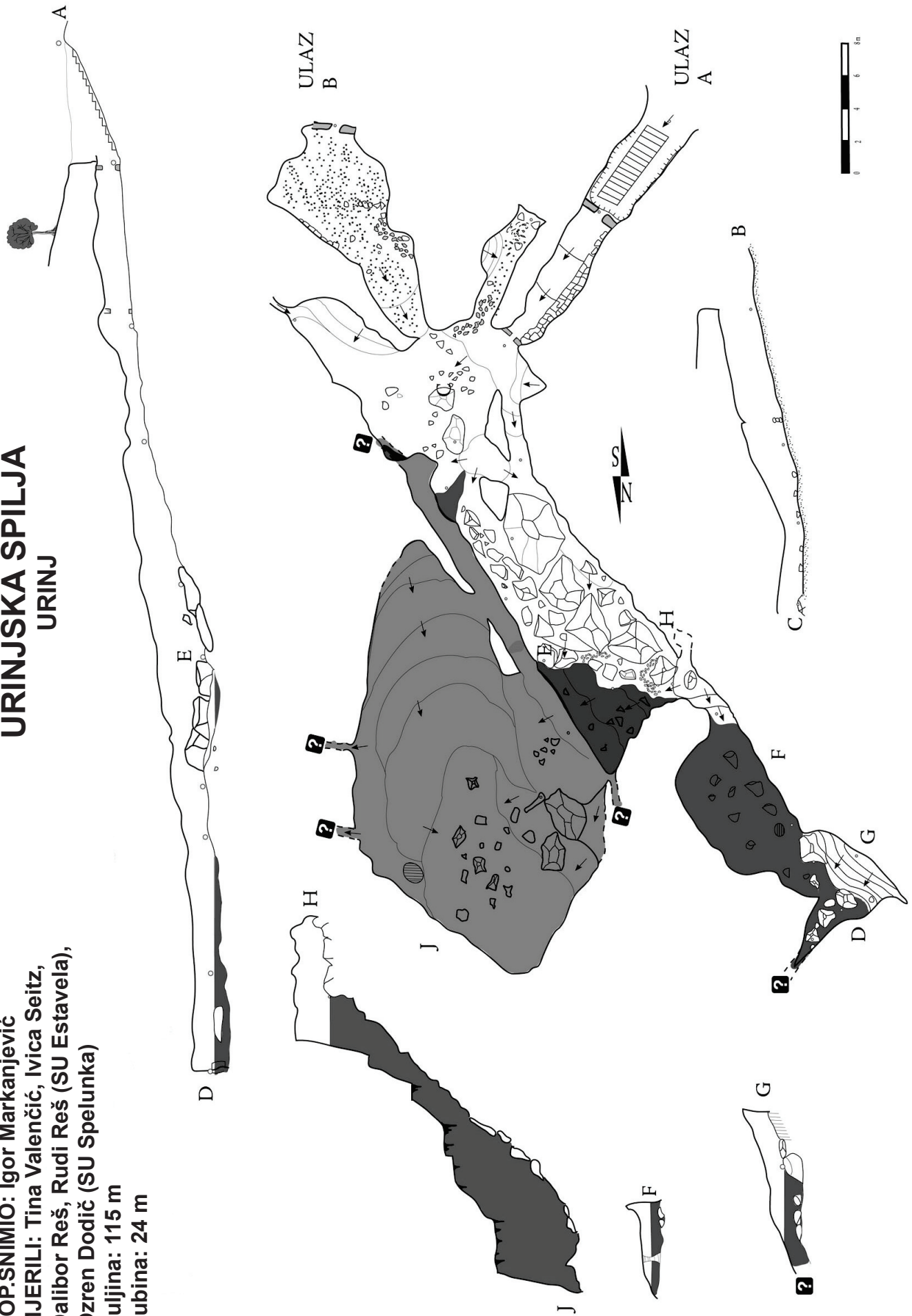
Tragovi metala u vodenom okolišu uvijek su prirodno prisutni, a njihova koncentracija regulirana je prirodnim procesima kao što je razaranje stijena



ISTRAŽIVANJA

URINJSKA ŠPILJA
URINJ

TOP.SNIMIO: Igor Markanjević
 MJERILI: Tina Valenčić, Ivica Seitz,
 Dalibor Reš, Rudi Reš (SU Estavela),
 Ozren Dodić (SU Spelunka)
 duljina: 115 m
 dubina: 24 m





Uzorkovanje planktona

foto: Vedran Jalžić

i tla uslijed vremenskih utjecaja. Unos tragova metala u vodeni okoliš odvija se putem slivnih voda (ispiranjem) te zrakom (čestice). Prirodne koncentracije tragova metala 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 jednog nanograma po litri. Treba imati na umu da su tragovi metala uvijek prirodno prisutni, a vrlo je važno naglasiti da nisu (bio)razgradivi (za razliku od organske tvari), nego samo prelaze iz jednog oblika u drugi, tj. iz žive tvari u neživu i obrnuto.

Važnost praćenja (monitoringa) tragova metala u prirodnim vodama je u mogućnosti uočavanja povećanja njihove koncentracije kao posljedice ljudske aktivnosti odnosno antropogenog zagađenja / onečišćenja. Upravo određivanje "nultog" stanja ima ključnu važnost u tom procesu praćenja stanja kvalitete vodenog okoliša s obzirom na tragove metala.

Zagađenje voda ekotoksičnim metalima uslijed ljudskih aktivnosti

postaje ozbiljan ekološki problem, tim više što prirodni proces uklanjanja otopljenog metala unutar vodenog stupca ide prema organizmima i to s vrlo velikim posljedicama (bioakumulacija). Unutar prehranbenog lanca, procesom bioakumulacije i biomagnifikacije, naposljetku dolazi i do čovjeka s vrlo izrazitim toksikološkim rizikom. Tragovi metala adsorbirani na čestice unutar vodene faze talože se na dno, što ima za posljedicu znatno povećanje njihove koncentracije u sedimentima. Pod određenim fizičko-kemijskim uvjetima, tragovi metala unutar sedimenta mogu prijeći u vodenu fazu te time uzrokovati sekundarno zagađenje. Tragovi metala u prirodnim vodama raspodijeljeni 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 te mogućnost njegovog uklanjanja iz vodenog stupca ovisit će o kemijskim vrstama i fizičkim oblicima metala.

MATERIJAL I METODE

Istraživana je raspodjela koncentracija tragova kadmija (Cd), olova (Pb), cinka (Zn) i bakra (Cu) u vodenom stupcu Urinjske špilje. Uzorkovanje je

obavljeno 20. prosinca 2005. godine autonomnim ronjenjem (KNIEWALD i sur. 1987.) u prethodno oprane boce od polietilena visoke tvrdoće (HDPE) volumena 0,25 L. Voda je uzorkovana na površini i tri dubine (2, 8 i 14 m).

Tragovi metala (kadmij, olovo, bakar i cink) određeni su elektrokemijski, diferencijalnom pulsnom voltametrijom s anodnim otapanjem, (Differential pulse anodic stripping voltammetry - DPASV), metodom dodatka standarda (BARD i FAULKNER, 2001., BRANICA, 1990.) na elektrodi s visećom živinom kapi (Hanging mercury drop electrode - HMDE).

Mjerenje koncentracije u uzorcima izvedeno je na ECO Chemie μ AUTOLAB multimode potencijostatu upravljanom programom GPES 4.5, (Utrecht, Nizozemska). Korišten je troelektrodni sustav Metrohm 663 VA STAND (Herissau, Švicarska).

Kadmij, olovo i bakar određivali su se istodobno, dok se cink, zbog potrebe podešavanja pH otopine (pH~4), određuje samostalno. Metoda se zasniva na koncentriranju iona metala iz otopine u elementarnu živu procesom elektrokemijske redukcije (stvaranje amalgama), a potom se vrši oksidacija

ISTRAŽIVANJA

metala uz primijenjenu naponsku pobudu. Kao rezultat dobiju se karakteristični voltametrijski odzivi za svaki metal, a iz njihovih visina se konstruiraju kalibracijski pravci na temelju kojih se odredi nepoznata koncentracija metala u uzorku. Akumulacija (redukcija) kadmija, olova i bakra vrši se na potencijalu -0.9 V, a cinka na -1.2 V. Vrijeme akumulacije zavisi od koncentracije metala u otopina, a kreće se u rasponu od 30 do 300 s.

Salinitet je određen s Atago refraktometrom S-10E (Tokio, Japan).

REZULTATI

Vrijednosti saliniteta varirale su u rasponu od 2‰ na površini do 38‰ na dubini od 14m (Slika 4.). Izmjerene koncentracije metala u tragovima u vodenom stupcu Urinjske špilje varirale su u rasponu: Cd $9,71 - 20,94$ ngL⁻¹, Pb $147,10 - 458,20$ ngL⁻¹, Zn $1590 - 2650$ ngL⁻¹ i Cu $32,30 - 870,50$ ngL⁻¹ (Slika 4.). Izmjerene koncentracije Cd, Pb i Cu su značajno više u pridnenom morskom sloju u odnosu na površinski, dok su izmjerene koncentracije Zn ujednačene duže cijelog vodenog stupca. Međutim, i te ujednačene koncentracije cinka su za red veličine više od srednjih koncentracija u morskoj vodi

otvorenog Jadranskog mora ili slatkoj vodi iz špilja Jadranskog sliva. U najdubljem sloju izmjerene koncentracije olova su također povišene.

RASPRAVA

Izmjerene vrijednosti koncentracija Cd, Pb, Zn i Cu u Urinjskoj špilji karakteristične su za čiste vode (N.N. 77/98).

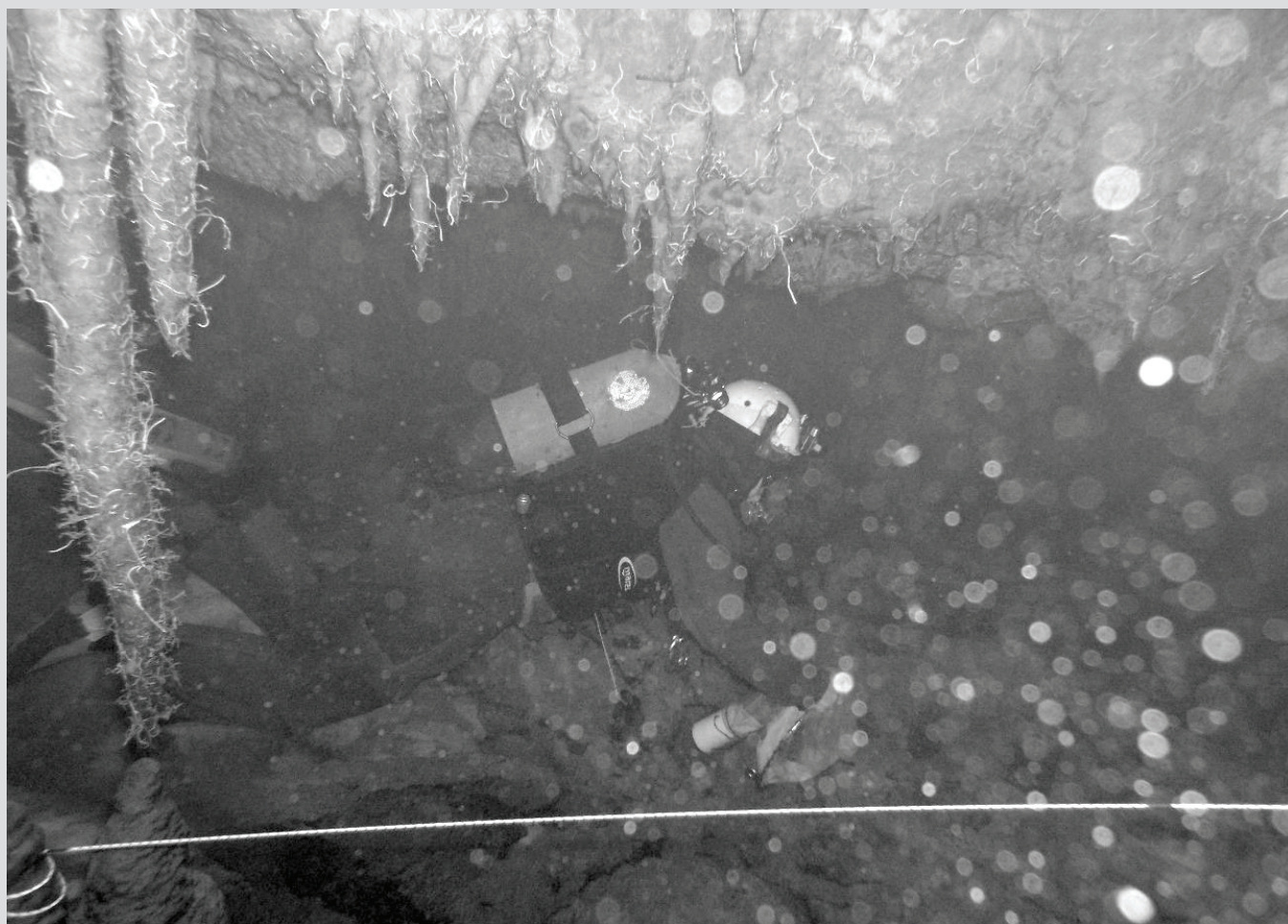
Međutim, kada se te koncentracije usporede s čistim špiljskim vodama iz NP Krka (OMANOVIĆ i sur., 2005) dobiva se druga slika. Prosječne koncentracije Zn u špilji Miljacka II su 357 ngL⁻¹ dok je u slatkom sloju u Urinju izmjerena koncentracija od 2650 ngL⁻¹. Kod koncentracija kadmija razlike nisu tolike, te su u Urinju dvostruko veće od onih izmjerenih u špilji Miljacka IV. Kako su koncentracije kadmija vrlo niske ta razlika je nevažna. Kod bakra je situacija slična, a razlike u koncentracijama su još manje. Koncentracije olova su peterostruko više u slatkoj vodi Urinjske špilje u odnosu na srednje koncentracije u vodi špilje Miljacka IV u NP Krka.

Koncentracije tragova metala u morskom sloju Urinjske špilje usporedive su s koncentracijama otvorenog mora (CUCULIĆ i sur., 2006). Tako su prosječne koncentracije cinka u vodama otvorenog

mora oko 190 ngL⁻¹, dok su u Urinjskoj špilji izmjerene koncentracije od preko 1500 ngL⁻¹. Koncentracije kadmija u slanom sloju Urinjske špilje su četverostruko više od njegovih koncentracija na otvorenom moru, a vrlo slična situacija je i kod koncentracija bakra. Koncentracije olova u morskom sloju Urinjske špilje su za red veličine više od koncentracija u vodama otvorenog mora.

Iz gore navedenog je vidljivo da iako povišene koncentracije cinka duž cijelog vodenog stupca nisu alarmantne, one su skoro za red veličine više od srednjih koncentracija u morskoj vodi otvorenog Jadranskog mora ili slatkoj vodi iz špilja Jadranskog sliva (OMANOVIĆ i sur. 2005, CUCULIĆ i sur. 2006). U najdubljem sloju izmjerene koncentracije olova su također povišene.

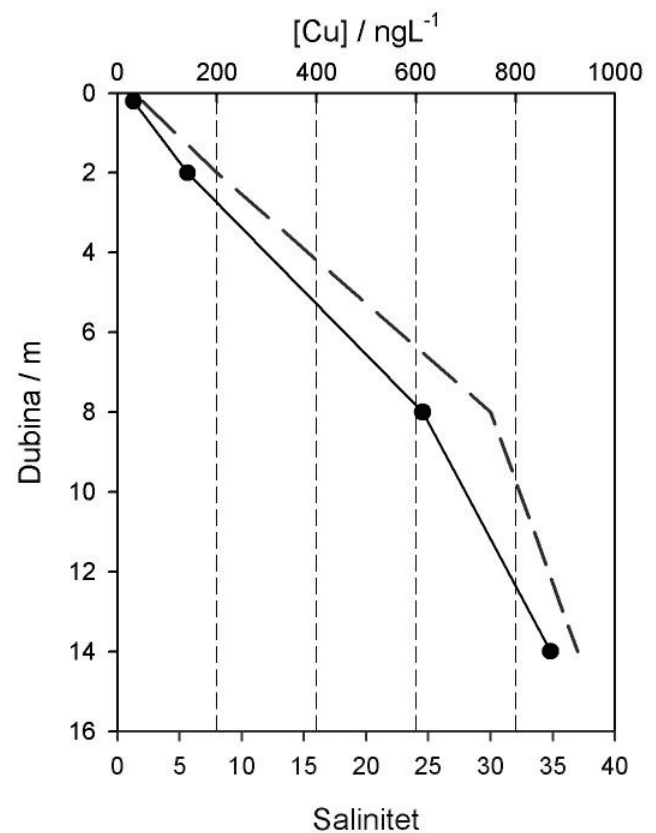
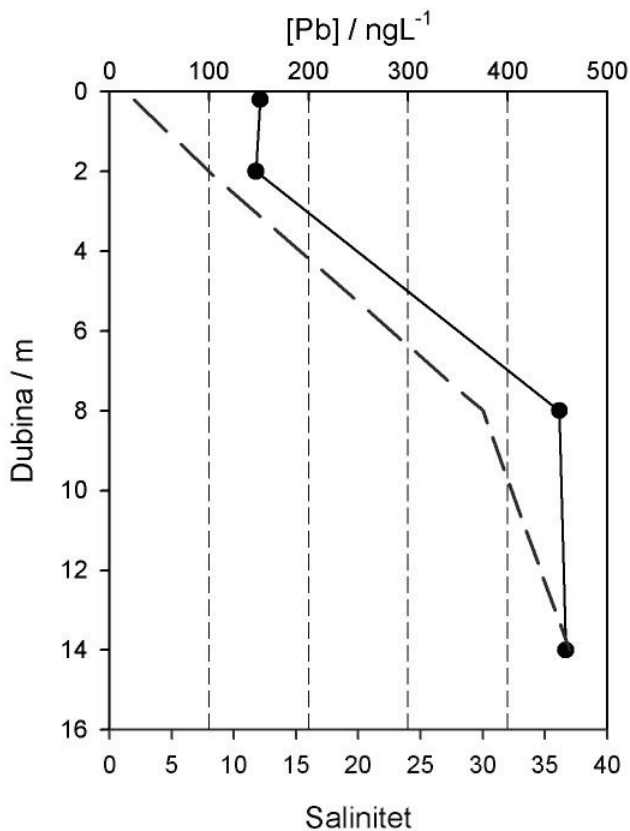
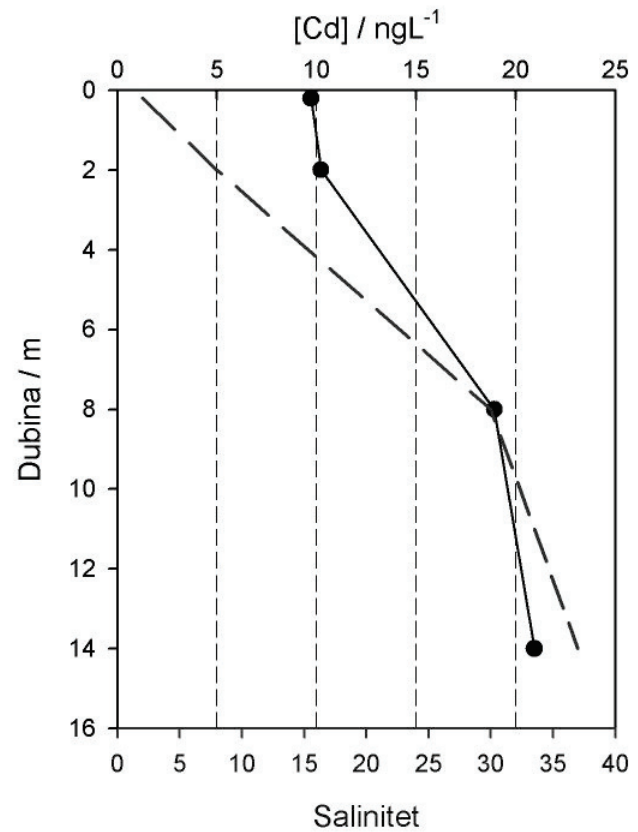
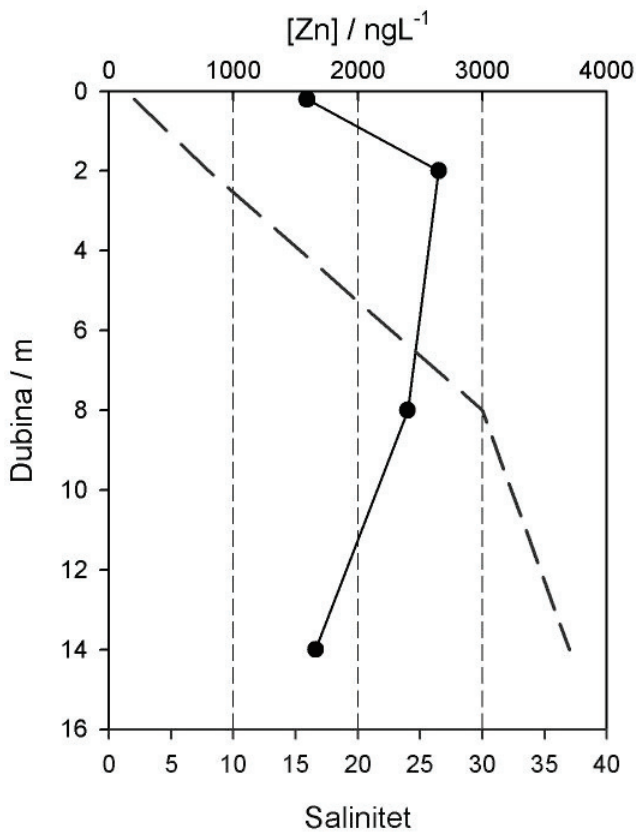
Špilja je zbog blizine naselja i industrijske zone podložna antropogenom utjecaju što se vidi iz povišenih koncentracija ekotoksičnih metala, naročito olova i cinka. Onečišćenje podzemne vode može biti posljedica infiltracije onečišćene oborinske, površinske ili otpadne vode. Može također biti uzrokovano filtracijom podzemne vode kroz prethodno onečišćeno tlo ili pak izravnim prodorom onečišćenja u



Na sigama u sifonu pronađena je jedna od najvećih kolonija cijevaša u anhijalnim speleološkim objektima

foto: Vedran Jalžić

URINJSKA ŠPILJA



podzemlje.

Usljed svoje veličine i relativno niske koncentracije metala u tragovima, Urinjska špilja je vrlo osjetljivi okoliš što je bitno imati na umu kod planiranja zahvata koji mogu prouzročiti promjenu i nepovratno ugroziti ovaj osjetljivi ekološki

sustav s jedinstvenom faunom.

Izneseni su preliminarni rezultati, a za potpunije utvrđivanje stanja vode u Urinjskoj špilji potrebna su daljnja sezonska istraživanja pri različitim hidrološkim režimima, kao i određivanje koncentracija ekotoksičnih metala u sedimentu jezera.

ZAHVALA

Zahvaljujemo na pomoći i korisnim informacijama SU Estavela iz Kastva osobito Daliboru Reš i Igoru Markanjeviću – Cigi koji su izradili nacrt špilje, te Vedranu Jalžiću na podvodnim fotografijama.

ISTRAŽIVANJA

LITERATURA

- BARD, A.J. i L.R. FAULKNER 2001. Electrochemical methods: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, inc., New York, 2001.
- BRANICA, M. 1990. Scientific Series of the International Bureau. Vol. 3, Forschungszentrum Jülich, Germany.
- CUCULIĆ, V., N. CUKROV, Ž. KWOKAL i D. OMANOVIĆ. 2006. Ecotoxic trace metals in waters of protected natural areas in Croatia. The book of abstracts and programme / Podgorica : Centre for biodiversity, pp 109.
- HOLTHUIS, L.B. 1973. Caridean shrimps found in land-locked saltwater ponds at four Indo-West Pacific localities (Sinai Peninsula, Funafuti Atoll, Maui and Hawaii Islands), with the description of one new genus and four new species. Zool. Verh. 128, 1-48.
- ILIFFE, T.M. 1987. Observation on the biology and geology of anchialine caves. In: Proceedings of the Third Symposium on the Geology of the Bahams, CCFL Bahamian Field Satation, H.A. Curran, ed., 73-80.
- ILLIFE, T.M. i S. SARBU 1990. Anchialine caves and cave fauna of the South Pacific. NSS News, 48: 88-96.
- ILLIFE, T.M. 2000. Anchialine cave ecology. In. Wilkens, H., D.C. Culver i W.F. Humphreys (Editors). Subterranean ecosystems. pp. 59-76.
- KNIEWALD, G., KWOKAL, Ž. i M. BRANICA. 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 gamulini* gen. et sp. nov., a new copepod (Calanoida, Stephidae) from an anchialine cave in the Adriatic Sea. J. of Plant Research. 27 (6): 607-615.
- KRŠINIĆ, F. 2005. *Badijella jalzici* – a new genus and species of calanoid copepod (Calanoida, Ridgewayiidae) from an anchialine cave on the Croatian Adriatic coast. Marine Biology Research. 1 (4):281-289.
- NARODNE NOVINE. 1998. Uredba o klasifikaciji voda. Narodne novine, br. 77/98.
- NARODNE NOVINE. 2006. Pravilnik o vrstama stanišnih tipova, karti staništa, ugroženim i rijetkim stanišnim tipovima te o mjerama za očuvanje stanišnih tipova. Narodne novine, br. 07/06.
- OMANOVIĆ, D., N. CUKROV i Ž. KWOKAL. 2005. Tragovi metala u vodi rijeke Krke. Knjiga sažetaka, Šibenik. JU "Nacionalni Park Krka". pp 49-49.
- OMANOVIĆ, D., Ž. KWOKAL, A. GOODWIN, A. LAWRENCE, C. BANKS, R. COMPTON i Š. KOMORSKY-LOVRIĆ. 2006. Trace Metal Detection in Šibenik Bay, Croatia: Cadmium, Lead and Copper with Anodic Stripping Voltammetry and Manganese via Sonoelectrochemistry. A Case Study. Journal of the Iranian Chemical Society. 3, 2: 128-139.
- PUHARIĆ, B. 1963. U sifonu Urinjske špilje. Planinarski list, P.D. Kamenjak. 56-59.
- RIEDL, R. 1966. Biologie der Meereshöhlen. Blackwell Wieaaensch. Paul Parey, Hamburg – Berlin, 636 pp.
- SKET, B. 1996. The ecology of anchihaline caves. TREE, Vol 11, 5, 221-225.
- STOCK, J.H., T.M. ILIFFE i D. WILLIAMS. 1986. The concept 'anchialine' reconsidered. Stygologia 2, 90-92.

SUMMARY

TRACE METAL IN WATER COLUMN OF URINJ CAVE

Anchialine Urinj cave is situated near the Adriatic coast to the south of Urinj. There is a lake with fresh water on the surface, brackish water in the middle layer and salt water in the bottom layer.

Trace metal concentrations in the water column are an important parameter. Some metals are toxic in very low concentrations while others in natural concentrations are essential for physiological processes in living organisms. On 20 December 2005 water samples were collected from the surface, 2, 8 and 14 m of depth with polyethylene bottles (0.25 L) by scuba diving, Trace metal concentrations were measured by voltammetry method.

The salinity varies from 2 to 38 psu. The concentrations of trace metals vary in range: Cd 9.71 – 20.94 ngL⁻¹, Pb 147.10 – 458.20 ngL⁻¹, Zn 1.59 – 2.65 µgL⁻¹ and Cu 32.30 – 870.50 ngL⁻¹.

Measured concentrations of Cd, Pb, Zn and Cu in the water from Urinj cave are characteristic of clean nature water. This cave is liable to anthropogenic influence because it is situated near the urban and industrial zone. Even small action can cause damage and destroy this unique ecosystem.