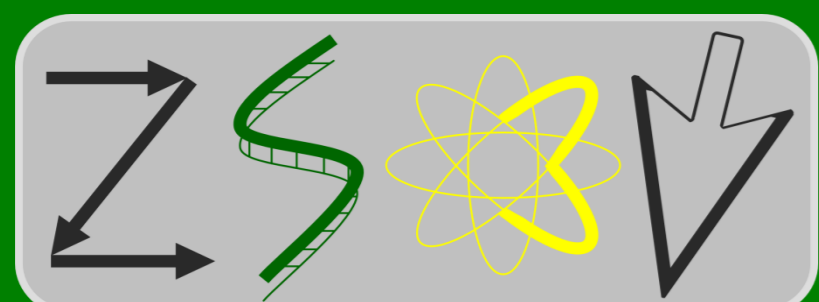


# Primjena DGT-a i voltimetrije u određivanju raspodjele tragova metala u estuariju rijeke Krke

Ana-Marija Blatarić

Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Laboratorij za fizičku kemiju tragova



OKOLIŠ



Estuarij rijeke Krke i lokacije uzorkovanja

Vertikalni vodeni stupac estuarija rijeke Krke stalno je raslojen (stratificiran) zbog relativno malog intenziteta plime i oseke, te izoliranosti od otvorenog mora. Veći dio godine nema značajnog antropogenog utjecaja, te je razina tragova teških metala vrlo niska.

Ovom prilikom izlaže se sažeti prikaz rezultata istraživanja vertikalne raspodjele tragova metala u vodenom stupcu estuarija na postaji „Martinska“, a provođena u ljeto 2009., te u zimu i ljeto 2010. godine.

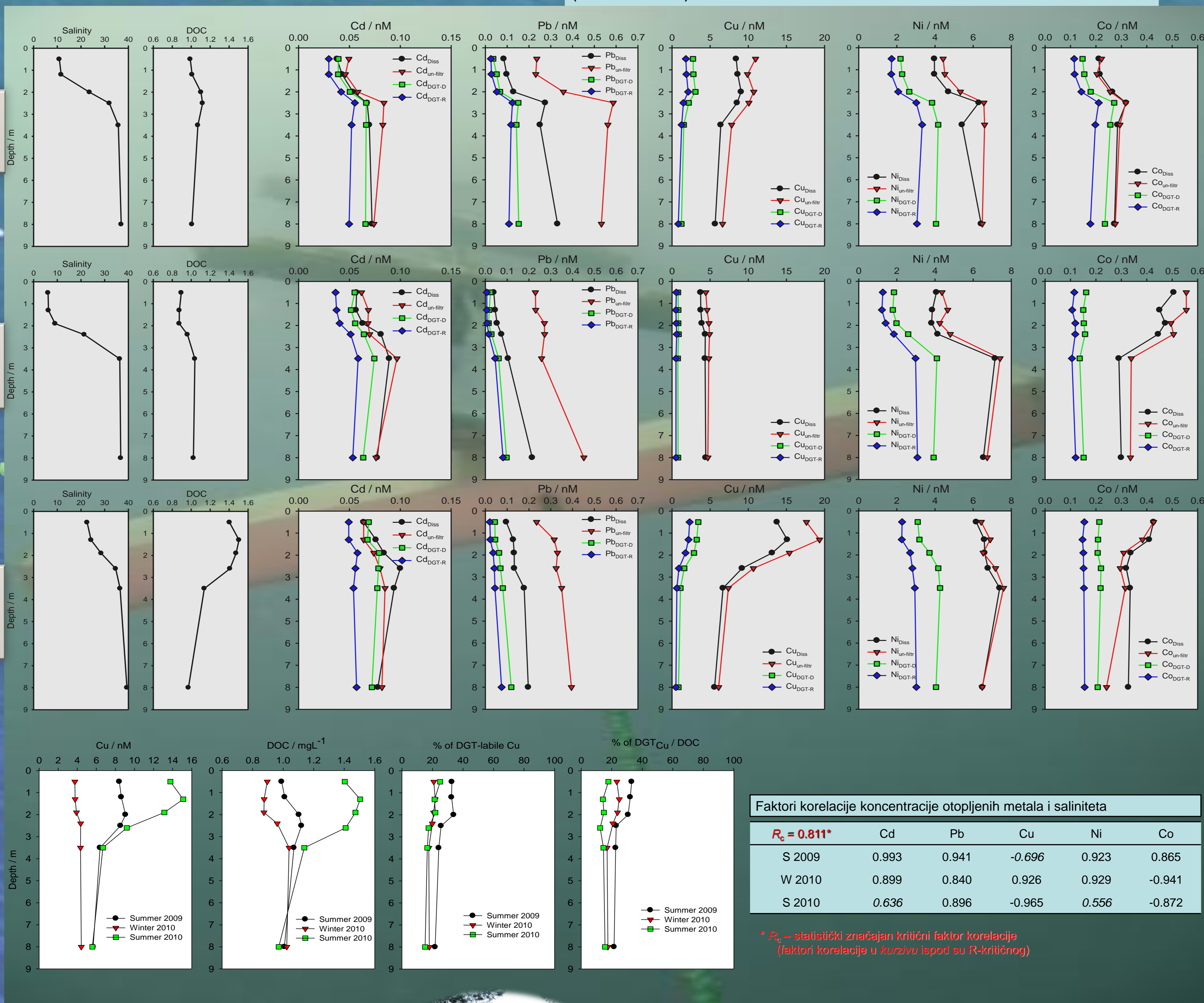
Na temelju prethodno izmjerenih vertikalnih profila fizičko-kemijskih parametara (S/T/pH/O<sub>2</sub>), dva tipa DGT (difuzijski gradijent u tankim filmovima) uređaja (tzv. difuzijski i restriktivni) postavljeni su na šest dubina za period uranjanja od 110 do 120 sati. Svaki dan, zimi jednom, a ljeti dva puta (ujutro i poslije podne) uzeti su pojedinačni uzorci vode na dubinama postavljanja DGT-a. U tim uzorcima određivani su otopljeni metali (filtrirani uzorak), koncentracija metala u nefiltriranom uzorku, te tzv. kapacitet kompleksiranja bakra (mjera vezanja bakra u organske komplekse). Od pojedinačnih uzoraka napravljen je zajednički, kompozitni uzorak za svaku dubinu. Koncentracije metala u uzorcima određene su voltametrijom s anodnim otapanjem (Zn, Cd, Pb, Cu), te adsorptivnom katodnom voltametrijom s otapanjem (Ni, Co). Metali akumulirani u kompleksirajućoj smoli DGT uređaja tijekom perioda izlaganja eluirani su uranjenjem u 1 M HNO<sub>3</sub>, te su mjereni induktivno spregnutom plazmom visoke rezolucije (HR ICP MS).

Vertikalni profili saliniteta pokazuju karakterističnu ostru raslojenost vodenog stupca estuarija rijeke Krke. Salinitet u gornjem bočatom sloju, ovisan je o protoku rijeke Krke, ali i o vremenskim uvjetima (vjetar), što se jasno očituje na prikazana tri vertikalna profila.

Ljeto 2009

Zima 2010

Ljeto 2010



$R_c = 0.811^*$	Cd	Pb	Cu	Ni	Co
S 2009	0.993	0.941	-0.696	0.923	0.865
W 2010	0.899	0.840	0.926	0.929	-0.941
S 2010	0.636	0.896	-0.965	0.556	-0.872

\*  $R_c$  – statistički značajan kritični faktor korelacije (faktor korelacije u kurzivu ispod su R-kritičnog)

Tri do pet puta veće koncentracije bakra izmjerene u površinskom bočatom sloju u ljetnom periodu u odnosu na zimski period posljedica su intenzivnog morskog prometa. Povećani bakar porijeklom je iz protuobraštajnih premaza kojima se pokrivaju trupovi plovila. Razina bakra također je kontrolirana i efektom razrjeđenja, a koji ovisi o protoku rijeke Krke, te o vremenskim prilikama. Visoki salinitet u ljeto 2010, odnosno mali protok Krke u tom periodu, rezultirali su najvišom izmjerenim koncentracijama bakra u površinskom bočatom sloju za navedena tri perioda istraživanja. Modeliranje raspodjele bakrovih kemijskih vrsta (temeljeno na mjerenjima kapaciteta kompleksiranja bakra) pokazala je da je u ovim uvjetima visoke koncentracije bakra, njegova slobodna forma (slobodni Cu) u koncentraciji koja premašuje toksičnu razinu za određene vrste fitoplanktona ( $10^{-11}$  M).

Raspodjela Cd, Pb i Ni slijedi linearnu ovisnost sa salinitetom (visoki stupanj korelacije), odnosno metali slijede tzv. konzervativno ponašanje. Očekivano, vertikalna raspodjela Cu ovisi o sezoni, odnosno o intenzitetu prometa plovila i protoku Krke. Profili Co, iako s visokim faktorom korelacije sa salinitetom, pokazuju dva suprotna ponašanja, za koje za sada nemamo objašnjenje. U ljeto 2010., osim tragova metala i otopljene organske tvari (DOC), određivane su i fitoplanktonske vrste i pigmenti. Postotak DGT-labilnog Cu viši je u površinskom sloju ukazujući na veću labilnost Cu kompleksa u bočatom sloju. Profili otopljenog Cu u korelaciji su s profilima DOC-a, te ligandi iz organske tvari održavaju stalan udio labilnog Cu po vertikalnom gradijentu bez obzira na ukupnu koncentraciju Cu.