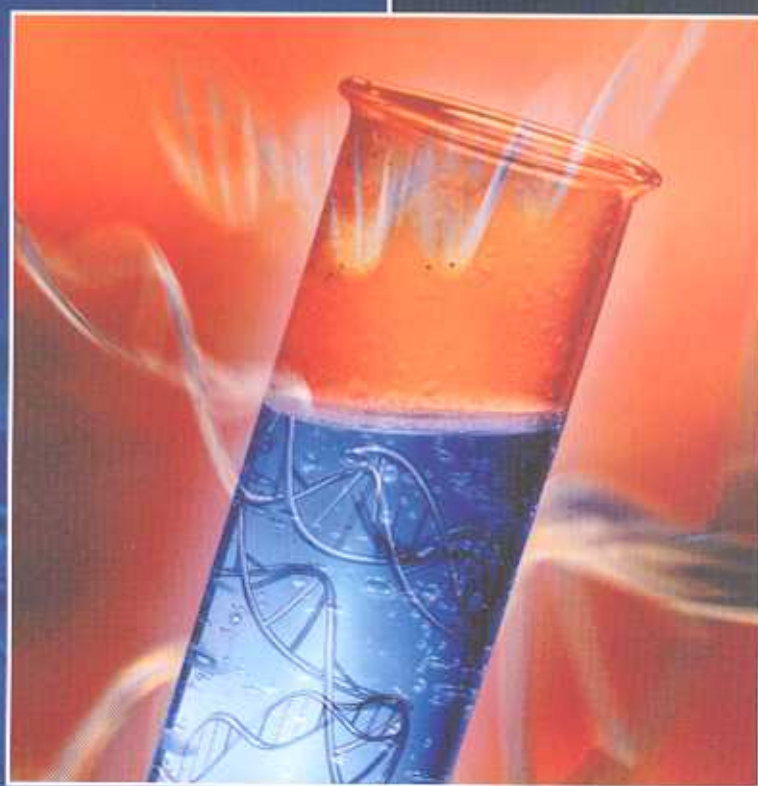


10.

STRUČNI SASTANAK LABORATORIJA OVLAŠTENIH ZA ISPITIVANJE VODA



MINISTARSTVO POLJOPRIVREDE,
ŠUMARSTVA I VODNOGA
GOSPODARSTVA
UPRAVA VODNOGA GOSPODARSTVA

HRVATSKE VODE
SEKTOR ZAŠTITE VODA

INSTITUT RUĐER BOŠKOVIĆ

23. -26. listopad 2007. ■ Hotel "DIAMANT" - POREČ

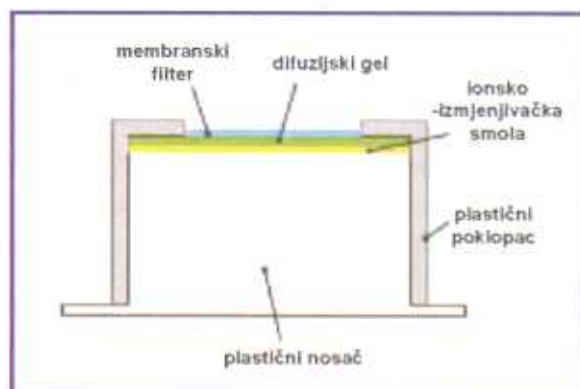
PRIMJENA PASIVNIH UZORKIVAČA (DGT) U DUGOTRAJNOM PRAĆENJU BIOLOŠKI RASPOLOŽIVIH RAZINA METALA U RIJEČNOJ VODI

Zrinka Dragun

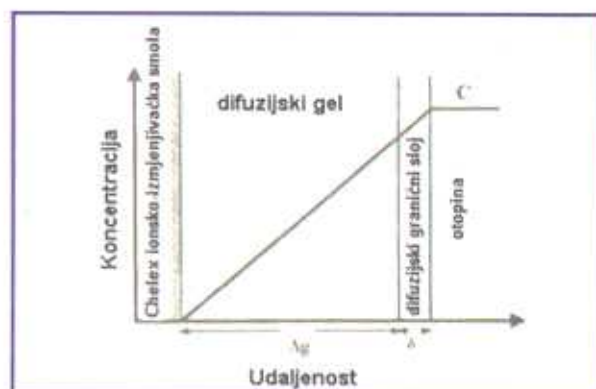
Biserka Raspor

Biološka raspoloživost, a time i toksičnost metala u vodnim sustavima ovisi o obliku u kojem je metal prisutan u vodi. Stoga je za procjenu kroničnog učinka metala u tragovima na organizme koji žive u vodi, uz određivanje ukupne koncentracije metala u vodi značajno utvrditi i njihovu specijaciju (INAP, 2002). Metali u tragovima u vodnim se sustavima javljaju u različitim anorganskim i organskim oblicima: kao hidratizirani ioni, jednostavni anorganski kompleksi, kompleksi s organskim makromolekulama, te adsorbirani na površinu ili unutar mikroorganizama i suspendiranih čestica (Buffle i sur., 1997).

U Hrvatskoj su razine metala u slatkovodnim sustavima regulirane Uredbom o klasifikaciji voda iz 1998. godine, u kojoj su definirane ukupne koncentracije metala za pojedine kategorije slatkih voda, odnosno koncentracije koje obuhvaćaju i otopljene i partikularne oblike metala. Novije se odredbe (CEC, 2006), međutim, usmjeravaju prema definiranju koncentracija otopljenih oblika metala, koji su u većoj mjeri, iako ne u potpunosti, biološki raspoloživi. Biološki je odgovor vodnih organizama, naime, uglavnom razmjeran razini slobodnih metalnih iona (Campbell, 1995), dok otopljena frakcija obuhvaća i slabije raspoložive inertne komplekse metala, kao i metale vezane na koloidne čestice. U monitoringu slatkih voda (SWIFT-WFD, 2003) stoga se uz određivanje koncentracija otopljenih metala, preporuča i primjena novih postupaka za dugotrajno praćenje koncentracija labilnih oblika metala, poput metode difuzijskog gradijenta u tankom sloju (DGT), koja je razvijena i patentirana u Lancasteru prije desetak godina (Davison i Zhang, 1994). Na Slici 1. prikazan je presjek DGT uređaja tvrtke DGT Research Ltd. iz Lancastera.



Slika 1. Presjek DGT uređaja, s označenim sastavnim dijelovima (<http://www.dgtresearch.com>).



Slika 2. Prikaz koncentracijskog gradijenta metala kroz difuzijski gel u DGT-u (prema Davison i Zhang, 2002).

Princip metode zasniva se na Fickovom prvom zakonu difuzije. DGT mjeri fluks metalnih iona kroz difuzijski gel, koji se potom vežu na ionsko-izmjenjivačku smolu, te se tako neprestano uklanjaju iz otopine. U difuzijskom sloju se uspostavlja koncentracijski gradijent između otopine i ionsko-izmjenjivačke smole (Slika 2). O veličini pora difuzijskog gela i afinitetu ionsko-izmjenjivačke smole za vezanje metala ovisi koji će se oblici metala mjeriti pomoću DGT-ova. Na primjer, hidratizirani metalni ioni slobodno difundiraju kroz gel, labilni kompleksi metal-ligand također doprinose fluksu metalnih iona, a inertni kompleksi ne (Zhang i Davison, 1995; Davison i Zhang, 2002).

Metal vezan na ionsko-izmjenjivačku smolu eluira se u poznatom volumenu HNO_3 (V_e). U eluatu se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) određuje koncentracija metala, C_e , na osnovu koje se izračunava masa metala vezanih na ionsko-izmjenjivačku smolu, M , prema formuli (1), gdje V_s označava volumen smole, a f_e elucijski faktor (omjer eluiranog i vezanog metala).

$$M = \frac{C_e \times (V_s + V_e)}{f_e} \quad (1) \quad C_L = \frac{M \times \Delta g}{D \times t \times A} \quad (2)$$

Koncentracija labilnih oblika metala u otopini (C_L) može se izračunati iz mase akumulirane na ionsko-izmjenjivačkoj smoli (M), prema formuli (2), u kojoj Δg predstavlja ukupnu debljinu difuzijskog sloja, D difuzijski koeficijent, t vrijeme izlaganja, te A površinu na kojoj se difuzija odvija (Zhang i Davison, 1995).

Osim činjenice da omogućuje in situ određivanje labilnih oblika metala u vodi, koji se mogu smatrati biološki raspoloživim i potencijalno toksičnim oblicima, u prednosti DGT metode mogu se ubrojati i:

- postojanost strukture i dimenzija difuzijskog gela u DGT-ovima unutar širokog temperaturnog raspona (5-35°C);
- točnost DGT mjerenja u širokim rasponima pH vrijednosti (5-8,3) i ionske jakosti (10 nM - 1 M), koji odgovaraju većini prirodnih voda; te
- veliki kapacitet i selektivnost ionsko-izmjenjivačke smole za vezanje metala u tragovima, zbog čega se u nezagađenim slatkim vodama mogu provoditi izlaganja do tri mjeseca, bez opasnosti od zasićenja smole, te se dobivaju prosječne koncentracije za duža vremenska razdoblja (Zhang i Davison, 1995).

U okviru europskog projekta SARIB (Sava River Basin: Sustainable Use, Management and Protection of Resources (INCO-CT-2004-509160)), ispitana je primjenjivost DGT metode za dugotrajno praćenje razina labilnih oblika metala u vodi rijeke Save. Rijeka Sava najduža je rijeka u Hrvatskoj, dok je njen sliv glavni izvor vode na području Hrvatske i ostalih država kroz koje protječe. Osiguranje kakvoće vode, biološke raznolikosti i zdravlja vodnih organizama u rijeci Savi stoga je od primarne važnosti.

Na osnovu opsežnog istraživanja na području riječnog toka Save od Otoka Samoborskog do Lukavca Posavskog, provedenog u dvije sezone, jesen 2005. godine i proljeće 2006. godine, definirani su koncentracijski rasponi labilnih oblika devet metala, uključujući i tri metala koje Water Framework Directive (2000/60/EC) definira kao prioritetne toksične tvari (Cd, Pb i Ni):

- Cd: 0,003 $\mu\text{g L}^{-1}$,
- Co: 0,038 $\mu\text{g L}^{-1}$,
- Pb: 0,044 $\mu\text{g L}^{-1}$,
- Cr (III): 0,002-0,071 $\mu\text{g L}^{-1}$,
- Cu: 0,017-0,299 $\mu\text{g L}^{-1}$,
- Ni: 0,163-0,286 $\mu\text{g L}^{-1}$,
- Zn: 0,265-3,799 $\mu\text{g L}^{-1}$,
- Mn: 0,964-42,005 $\mu\text{g L}^{-1}$,
- Fe: 0,587-90,011 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Za većinu navedenih metala ostvarena je zadovoljavajuća ponovljivost određivanja, a napose u slučaju nikla. Kako su Pb, Cr i Fe prisutni u partikularnoj fazi u velikom postotku, povremena kontaminacija gelova česticama bila je uzrok niže ponovljivosti određivanja samo za ta tri metala. Rezultati naših istraživanja uspoređeni su s literaturno dostupnim podacima. Izuzev povremeno visokih koncentracija labilnih oblika Co, Mn, te napose Fe, karakterističnih za razdoblja izrazito niskog vodostaja na lokaciji pod neposrednim utjecajem ispusta otpadnih voda grada Velike Gorice, koncentracije labilnih oblika metala u rijeci Savi na ispitivanom području usporedive su s vodotocima koji nisu zagađeni metalima.

Literatura:

1. Buffle, J., Wilkinson, K.J., Tercier, M.-L., Parthasarathy, N., 1997. In situ monitoring and speciation of trace metals in natural waters. *Anal. Chim.* 87:67-82.
2. Campbell, P.G.C., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. U: Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. IUPAC, John Wiley and Sons Ltd, str. 45-102.
3. Commission of the European Communities, 2006. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. 2006/0129 (COD).
4. Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367:546-547.
5. Davison, W., Zhang, H., 2002. In situ measurement of labile species in water and sediments using DGT. U: Chemical sensors in oceanography. Harwood Academic, str. 283-302.
6. European Parliament and the Council of the European Union, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy (EU WFD). Official Journal of the European Communities.
7. INAP, 2002. Diffusive gradients in thin-films (DGT): A technique for determining bioavailable metal concentrations. International Network for Acid Prevention.
8. Screening methods for water data information in support of the implementation of the Water Framework Directive (SWIFT-WFD), 2003. A toolbox of existing and emerging methods for water monitoring under the WFD. Sixth Framework Programme, Contract: SSPI-CT-2003-502492.
9. Uredba o klasifikaciji voda, 1998. Narodne novine 77:1754-1759.
10. Zhang, H., Davison, W., 1995. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.* 67:3391-3400.
11. <http://www.dgtresearch.com>
12. <http://www.inap.com.au>