

Stanka P. Filipović*

ALUMINIJUM U VODI I MIŠIĆIMA NEKIH CIPRINIDNIH VRSTA RIBA IZ SKADARSKOG JEZERA

ALUMINIUM IN WATER AND THE MUSCLES OF SOME CYPRINOID FISH SPECIES FROM SKADAR LAKE

Izvod

Mada je aluminijum treći po zastupljenosti u zemljinoj kori, rijetko se pojavljuje u vodama u koncentracijama većim od nekoliko desetina miligrama po litru.

U ovom radu vrednuju se podaci za aluminijum, radi sticanja uvida o njegovim nivoima u vodi, suspenziji, planktonu i nekim vrstama riba, zbog procjene njegovog porijekla. Uloga aluminijuma, kao esencijalnog mikroelementa je poznata, dok njegovi štetni efekti na živi svijet nijesu potpuno izučeni, ali je poznato da učestvuje u encimatskim procesima, pa prema tome ima uticaja na rast i reprodukciju. Nasuprot mikroelementima koji su izučavani u mišićima riba iz Skadarskog jezera aluminijum je u njima po prvi put određen. Dobijene vrijednosti bile su u rasponu 0,2-9,6 ppm.

Ključne riječi: aluminijum, voda, plankton, suspenzija, ribe, Skadarsko jezero.

* Univerzitet Crne Gore, Medicinski institut - Podgorica

Synopsis

Though aluminium is the third most - widely present one in the earth's crust, it rarely appears in waters in concentrations higher than some tenths of milligrams per litre.

An interpretation of aluminium to achieve a first-hand information on its levels in water, suspensions, plankton and some species of fish, in order to estimate its origin, has been done in this paper. The role of aluminium, as an essential microelements has been known, whereas its harmful effects on live world have not been studied completely, though it is known that it participates in enzyme processes, thus affecting growth and reproduction. On the contrary, by microelements studied in the muscles of the fish from the Skadar Lake, aluminium was established for the first time. The values in fishis obtained ranged from 0,2 to 9,6 ppm.

Key words: aluminium, water, plankton, suspensions, fish, Skadar Lake

UVOD

Poznato je da niz faktora utiče na rasprostranjenost mikroelemenata u slatkovodnim ekosistemima, koji uključuju i aluminijum - Al (1). Podaci iz literature ukazuju i na izučenost brojnih faktora koji uslovljavaju koncentraciju Al u vodama, kao na primjer: taloženje slabo rastvornih jedinjenja s drugim jonima kojih prirodno ima u vodi; taloženje sulfida u redukcionim uslovima; adsorpcija na čvrste čestice sulfida i hidroksida gvožđa, magnezijum-dioksida, mangan-dioksida, čestica gline i organske supstance (1,2,3,4,5,6,7 i 8). Hemijski i biološki procesi su najviše odgovorni za opseg nagomilavanja i odnošenja mikroelemenata u vodenu fazu. U tim procesima značajnu ulogu igraju i hidro-dinamički faktori i struktura sedimenata (9). Zahvaljujući svim tim faktorima koncentracije Al u slatkim vodama su ispod $10^{-6}M$ (3), međutim, aluminijum pokazuje i geohemijsku reaktivnost (2).

U ovom smislu značajan je dotok aluminijuma putem otpadnih voda ili pritoka koje prolaze kroz područja sa raznovrsnim sastavom tla. To je dokazano na velikom broju uzoraka površinskih voda zagađenih i nezagađenih područja SAD. U tim istraživanjima najveće vrijednosti Al bile su u opsegu od 100-1,300 $\mu g/dm^3$. Jedan od uzoraka procijeđene vode (0,45 μm) iz područja aluminijumske industrije, imao je koncentraciju Al od 38 mg/dm^3 i povećan sadržaj fluorida, pri pH vrijednosti 9,4. Obično povećani fluoridi u vodenoj sredini nagrađuju jake komplekse sa Al, poput jona AlF_2^{2+} i AlF_2^+ (6 i 8).

Slatkovodni organizmi imaju sposobnost akumulacije tih i sličnih oblika Al u pojedinim svojim organima kao što su: jetra, mišići, škrge, bubrezi i dr. To se ogleda u odnosu koncentracija tog elementa u procijeđenoj vodi (0,45 μm) i ispitivanom organu vodenog organizma - faktoru koncentracije (4 i 10).

Mikroelementima u ekosistemu Skadarskog jezera posvećeni su brojni radovi, od kojih su pojedini (11) putokaz utvrđivanja njihovog porijekla u Jezeru s

obzirom na postojeću aluminijumsku industriju (KAP) i specifičnosti njegovog sliva. I pored toga i u svijetu izučenih mehanizama prenošenja Al, u vodenoj sredini dugi niz godina se zaobilaze istraživanja ovog pravca a usmjeravaju se na akcidentne pojave i utvrđivanje posljedičnog stanja (12, 13, 14, 15 i 16). Svrha rada je, stoga, podsticaj istraživanja u pravcu definisanja mikrolokacija izvora zagađenja u KAP-u, kako bi se omogućila izrada tehničkih rješenja, čijom realizacijom bi se zaustavio prodor zagađivača u Jezero ubuduće (17).

Cilj rada je da se na osnovu podataka o sadržaju Al u vodi Skadarskog sliva procijeni mogući antropogeni uticaj na njegov prirodni geohemijski background, i po prvi put prikažu sadržaji aluminijuma u nekim komercijalnim vrstama riba iz Jezera.

MATERIJAL I METOD RADA

Tokom 1987, 1989. i 1991. godine u 3 navrata su zahvatani uzorci voda Skadarskog sliva i Jezera, sa velikog broja tačaka koje su naznačene na sl. 1, kada su i iz lovina sa raznih lokacija na Skadarskom jezeru uzeti reprezentativni uzorci riba (*Alburnus alburnus alborella* - ukljeva; i *Cyprinus carpio* - šaran). Za sitnjenje su uzimani djelovi mišića riba od po 10 jedinki. Mineralizovano je po 5 gr uzorka mokrim putem. Fizičko-hemijska ispitivanja voda su uključila i određivanje aluminijuma, poslije cijedenja vode ($0,45 \mu\text{m}$), koji je odredivan kao i u uzorcima riba metodom apsorpcione spektrofotometrije (AAS), tehnikom sa i bez plamena.

Obradeno je 90 uzoraka voda i 25 uzoraka lednih mišića riba. Podaci o sadržaju aluminijuma u vodi su prikazani u tablici br. 1, po područjima, obzirom na velik broj mjernih mjesta. Podaci Al u lednim mišićima riba su prikazani u tablici br. 2.

REZULTATI I DISKUSIJA

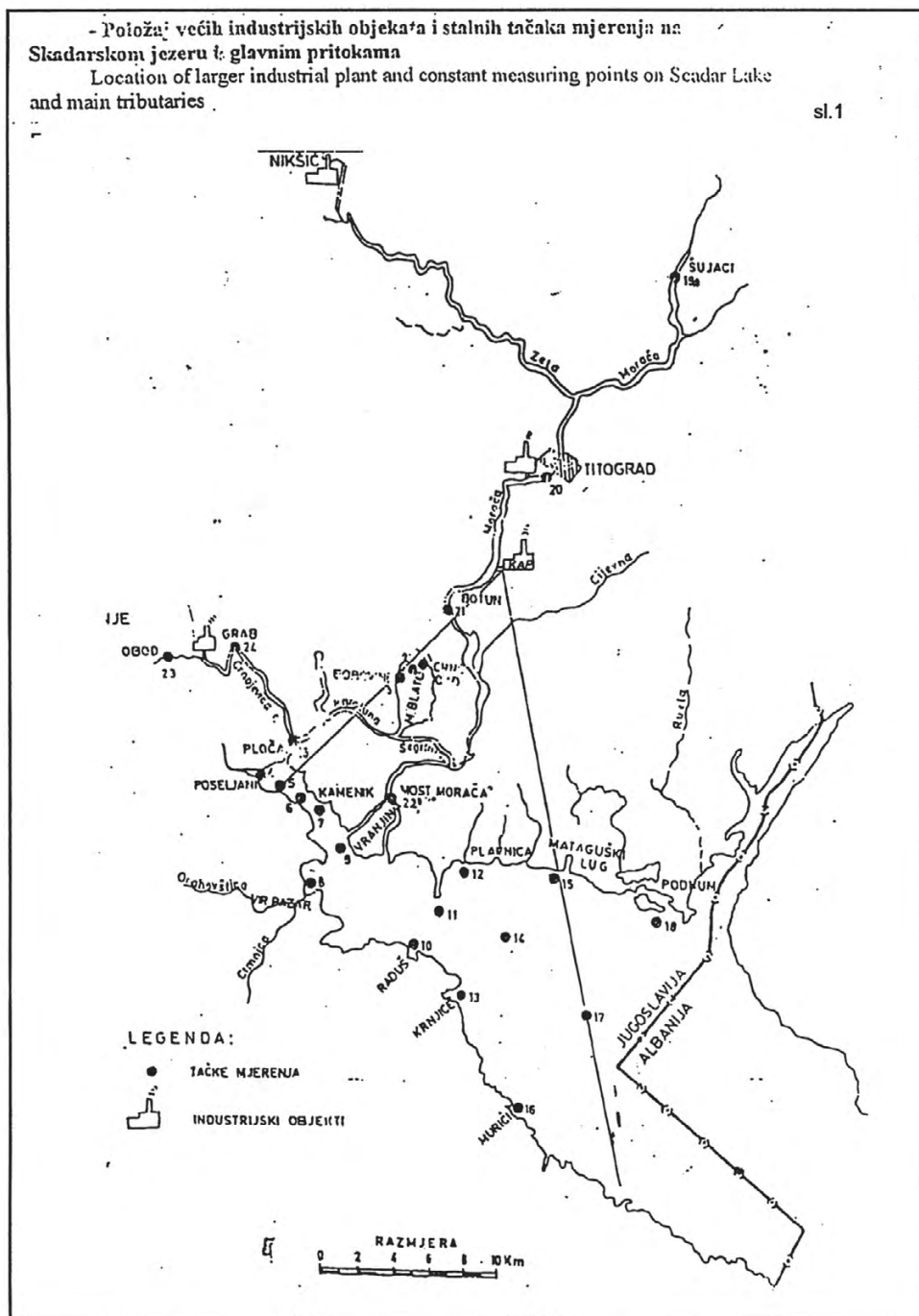
S obzirom da iz Skadarskog sliva, u kojem je locirana i aluminijumska industrija, dopijeva (u ekosistem Jezera velika količina zagađivača koji mogu da imaju nepovoljan uticaj na akvatični život, i s obzirom da je došlo do pogoršanja kvaliteta podzemnih i površinskih voda u dijelu sliva, nameće se potreba da se ovom važnom ekosistemu posveti potrebna i postojana pažnja naročito sa aspekta mikrozagađivača.

U kategoriju nedovoljno ispitanih mikrozagađivača spada i aluminijum, za koji se pretpostavlja da posljednjih godina dopijeva u većoj količini podzemnim vodama i pritokama u ekosistem Jezera.

Dobijene vrijednosti parametara fizičko-hemijskih ispitivanja voda slivnog područja i samog Jezera potvrđuju činjenicu da je ispitivano područje smješteno u tipičnom karstu. Karakteristike voda se odnose na nizak sadržaj rastvorenih soli do 230 mg/l, one pripadaju kalcijum-hidrokarbonatnom tipu voda sa slabo izraženim alkalnim karakterom i niskim prirodnim sadržajem mikroelemenata. To se odnosi i

- Položaj većih industrijskih objekata i stalnih tačaka mjerenja na
Skadarskom jezeru i glavnim pritokama
Location of larger industrial plant and constant measuring points on Scadar Lake
and main tributaries

sl.1



na aluminijum, sa utvrđenim koncentracijama ispod $40 \mu\text{g/l}$ u vodama koje se kreću ili miruju u nezagađenim terenima sliva, nasuprot povećanim vrijednostima Al južno od KAP-a, gdje su utvrđene i promjene prirodnog kvaliteta voda (11).

Rezultati ovih istraživanja pokazuju da su srednje vrijednosti za rastvoreni aluminijum najviše u podzemnim vodama uže okoline prostora KAP-a. Njihov raspon u procijeđenoj vodi je iznosio do $170\text{--}34000 \mu\text{g/l}$. Ekstremne vrijednosti aluminijuma pratile su povećane pH-vrijednosti iznad 8,90 i značajno povećane koncentracije alkalnih elemenata i fluorida. Ovi podaci ukazuju da su antropogeni izvori rastvorenog aluminijuma procjedne vode centralne deponije otpadnih materijala KAP-a. Visoki raspon Al ($590\text{--}1860 \text{ ppm}$) utvrđen je u suspendovanim česticama rijeke Morače, na potezu nizvodno od KAP-a, što se objašnjava nedovoljno prečišćenim vodama koje se puštaju preko kanala KAP- u Moraču. Utvrđeno je da prodor suspendovanog materijala porijeklom iz KAP-a već pri količini od 20 mg/l povećava pH vrijednost vodene sredine i to povećanje lagano prati porast sadržaja mulja u vodotoku (18). U vodi se povećava sadržaj natrijuma i kalijuma i u manjem stepenu drugi činioci suspenzije. To se ogleda u povećanim vrijednostima za elektrolitičku provodljivost od ranijih, i do 2,5 puta (11). Opsežna istraživanja djelovanja crvenog suspendovanog materijala, koji se povremeno

Srednje vrijednosti Al u vodi ($\mu\text{g/dm}^3$) Skadarskog sliva

The average values of Al in the water ($\mu\text{g/dm}^3$) of Skadar Lake confluence

Tablica br. 1.

Red.br.	O Z N A K A	b.uz.(n)	Al
1.	profil I ($T_1 - T_3$) Malo blato	6	41,8
2.	profil II ($T_4 - T_7$) Fučko blato	6	53,6
3.	profil III ($T_8 - T_9$) Vranjina-Virpazar-V.blato	6	112,3
4.	profil IV (T_{10}, T_{11}, T_{12}) Raduš-Plavnica-Velje blato	9	98,6
5.	profil V (T_{13}, T_{14}, T_{15}) Krnjice-M.lug-Velje blato	9	101,3
6.	profil VI (T_{16}, T_{17}, T_{18}) Murići-Podhum-Velje blato	9	97,2
7.	Morača ($T_{19}-T_{20}$) uzvodno od Podgorice	6	59,8
8.	Morača ($T_{21}-T_{22}$) nizvodno od Podgorice	6	173,8
9.	R.Crnojevića ($T_{23}-T_{24}$) uzvodno od Grada	6	56,4
10.	R.Crnojevića (T_{25}) Ploče	3	198,5

Prosječne koncentracije Al (ppm) u lednim mišićima nekih riba iz

Skadarskog jezera

Average concentrations of Aluminium (ppm) in dorsal muscles of some fish from Skadar Lake

Tablica 2.

Vrsta ribe	područje jezera	Al	F.konc. Al
Ukljeva (bleak)	Malo i Fučko blato	1,9	0,04
	Velje blato	1,0	0,07
šaran (carp)	Malo i Fučko blato	9,1	0,01
	Velje blato	8,2	0,02

preko kanala KAP-a pušta u Moraču, na životnu zajednicu planktona i bentosa u toj rijeci su ukazala i na mortalitet najosjetljivijih organizama (*Ceriodaphnia quadrangula* - O.F. Muller), kao indikatora oligosaprobne zone, nakon 24 časa (18). Aluminijum antropogenog porijekla zahvata šire prostore od KAP-a (slika 1) i samo Jezero. Na tu pretpostavku ukazuju srednje vrijednosti rastvorenog Al, koje su prikazane na tablici 1.

I bez obzira na dinamiku zahvatanja uzoraka, može se zaključiti da su vrijednosti za rastvoreni Al najveće na Pločama (T_{25}), poslije infiltrirajućih voda Morače, koje čine rijeku Šegrticu, pritoku Rijeke Crnojevića, uzvodno od Ploča (T_{25}). Rijeka Morača na tački (T_{21}) Botun imala je najveće vrijednosti i rastvorenog i suspendovanog aluminijuma. Vrijednosti rastvorenog aluminijuma su bile niže od onih na tački (T_{25}) Ploče - Rijeka Crnojevića, ali ne i suspendovanog aluminijuma.

S obzirom da plankton sadrži značajne količine Al, na ovom i nizvodnijem dijelu vodotoka i Jezera (koncentracioni faktor od 0,01-0,8) (11), može se pretpostaviti da se uz ostale ekološke faktore remeti ravnoteža biotopa. Navedena činjenica podstakla je istraživanja Al u nekim organima riba iz Jezera. U tablici br. 1 se prikazuju sadržaji Al u leđnim mišićima riba. Faktori koncentracije su najveći kod ukljeve iz lovine Veljeg blata, gdje je pH vrijednost u vremenu od dvije decenije porasla preko jedne pH jedinice (11). Sadržaji u mišićima šarana (tablica 2), su za 2,8 puta niži od onih u njihovim iznutricama. Kod ukljeve, razlika sadržaja Al u leđnim mišićima je varirala od 0,2-2,3, a u iznutricama srednja vrijednost za Al bila je 1,4 ppm.

Uopšteno, povećane koncentracije Al u vodi pritoka nizvodno od KAP-a i u vodi Jezera pratile su najveće standardne devijacije, što ukazuje na povećanje Al u odnosu na prirodni bekground za oko 2 puta. Interesantno je istaći da su sadržaji gvožđa-Fe od sadržaja Al u leđnim mišićima ukljeve za 3,7 a kod šarana za 1,5 puta veći (19), dok je sadržaj Fe u vodi Jezera niži za oko 3 puta (11) od utvrđenih sadržaja rastvorenog aluminijuma. Ihtiolozi su u ovim istraživanjima izostali, a u konsultovanoj literaturi se nijesu mogli naći podaci o sadržajima Al u ribama slatkovodnih ekosistema, zbog čega navedena zapažanja mogu biti, prije svega, podsticaj za dalja istraživanja.

ZAKLJUČCI

Razmatrajući do sada prikazano, možemo zaključiti:

- da je koncentracija rastvorenog aluminijuma u vodi pritoka nizvodno od naselja R. Crnojevića i Podgorica i u samom Jezeru za 2 puta veća od one koja je utvrđena prije više od jedne decenije (11). Maksimalne vrijednosti su, kao i ranije, utvrđene na tačkama Ploče (T_{25}) i Botun (T_{21}) pritoka.
- U vodi Jezera su utvrđene veće vrijednosti u području Veljeg blata od vrijednosti aluminijuma u Fuškom blatu, što je ranije bilo obrnuto (11).
- Glavni izvor obogaćivanja voda rastvorenim aluminijumom, antropogenog porijekla, su materijali iz glinice procjedne vode centralne deponije otpadnih materijala Kombinata aluminijuma - Podgorica.

- Rastvorni aluminijum se prenosi u većoj mjeri podzemnim vodama u Jezero, obzirom na utvrđeno povećanje pH vrijednosti i fluorida u tim vodama i povremeno najvećem rasponu ekstremnih vrijednosti u pravcu tačaka: T_{15} , T_{17} i od tačke T_{21} u pravcu tačaka (T_1, T_2, T_3) - po obodu Malog blata (slika br. 1).

- Glavna pritoka Morača transportuje značajne količine aluminijuma preko suspendovanih materijala do Jezera.

U periodu 1987-1992. godine, ispitan je sadržaj Al u 25 uzoraka riba i to: *Alburnus alburnus alborella* (ukljeva) i *Cyprinus carpio* (šaran). U pogledu sadržaja aluminijuma u leđnim mišićima, ispitivane ribe se razlikuju. Srednja vrijednost za aluminijum kod ukljeve je 1,45 ppm, a kod šarana 8,65 ppm. Faktor koncentracije Al (voda/leđni mišić) kod ukljeve iznosi 0,05, a kod šarana 0,01.

LITERATURA

- KRAUSKOPF, K.B. (1967): Introduction to geochemistry. McGraw-Hill Book Co., 721 pp. New York
- CALLENDER, E. (1969): Geochemical characteristics of Lakes Michigan and Superior sediments
- MCKEE, J.E. and WOLF, H.W. (1963): Water Quality Criteria, 2-nd Edition, State water works Resources Control Board Sacramento, CA.
- BOWEN, H.J.M. (1966): Trace elements in Biochemistry, Academic Press, pp. 241-247 New York
- HEM, J.D. (1968a): Aluminium species in water: Advances in Chemistry Series, no 73, Washington, D.C. American Chemical Society, p. 98-114.
- HEM, J.D. (1968b): Graphical methods for studies of aqueous aluminium hydroxide, fluoride, and sulfate complexes: U.S. Geological Survey Water - Supply Paper 1827-B, 33p.
- SMITH, R.W., i HEM, J.D., (1972): Effects of organic solutes on chemical reactions of aluminium. U.S. Geological Survey Water - Supply Paper 1827-D, 51p.
- LIND, C.J., i HEM, J.D. (1975): Effects of organic solutes on chemical reactions of aluminium. U.S. Geological Survey Water - Supply Paper 1827-6, 83p.
- LISK, D.J. (1972): Trace metals in soils, plants and animals. In: Advances in Agronomy, N.C. Brady, ed. Academic Press. New York.
- FILIPOVIĆ, S. VUKOVIĆ, T. i KNEŽEVIĆ, B. (1981): Mikroelementi kadmijum i hrom u mišićima nekih cipridnih vrsta iz Skadarskog jezera. Ichthyologia, vol. 13. No.1. Beograd.
- FILIPOVIĆ, P.S. (1983): Mikroelementi u vodama i nekim organizmima Skadarskog jezera i njegovih pritoka. Hemijski institut PMF Univerziteta u Beogradu. Doktorska disertacija st. 133-138.
- VIDAKOVIĆ, A. (1993): Patogeneza toksičnog delovanja aluminijuma. "Revija ruda", specij. izdanje NIMP. 263/93 sl.9.

- MIŠUROVIĆ, A. i ŽIŽIĆ, Lj. (1993): Rezultati istraživanja aluminijuma u vodama i namirnicama u okolini Kombinata aluminijuma - Podgorica. "Revija ruda", spec. izd. NIMP. 263/93, sl. 32-33.
- SPAHIĆ, G. ĐARMATI, D. ILIĆ, P. i ŽIVANČEVIĆ, S. (1993): Uslovi eksperimentalnog ispitivanja toksičnosti aluminijuma, čas. "Revija rada" br. 263 sl.37-38. NIMP, Beograd.
- DANGIĆ, A. (1993): Geohemija aluminijuma i zdravlje; toksičnost aluminijuma u životnoj i radnoj sredini "Revija rada" 263/93 sl. 29 i 30. NIMP - Beograd.
- PERUNIČIĆ, B. KRSTEV, S. VARAGIĆ, M. STANIŠIĆ, B. i VUKOVIĆ, N. (1993): Ambijentalni i biološki monitoring aluminijuma i fluorida. "Revija rada". 263/93. st. 7 i 8. NIMP - Beograd.
- Ministarstvo za prosvjetu i nauku Crne Gore - nosioc Medicinski institut (1991): projekat "Mogućni uticaj tehničko-tehnoloških procesa KAP-a na kvalitet voda u užoj okolini". Projekat nije realizovan.
- HABDIJA, I. i STANKOVSKI, S. (1978): Uticaj otpadnih voda aluminijske industrije na životnu aktivnost nekih organizama planktona i bentosa. CANU, zaštita čovjekove sredine u Crnoj Gori, knjiga 4/2 st. 199-235, Titograd.
- FILIPOVIĆ, S., VUKOVIĆ, T. i KNEŽEVIĆ, B. (1980): Mikroelementi gvožđe i bakar u mišićima nekih cipridnih vrsta riba Skadarskog jezera. Godišnjak biol. instituta Univerziteta u Sarajevu, vol 33. st. 51-567. Sarajevo.
- LIMNETICS, Inc. (1974): An environmental study of the ecological effects of the thermal discharges from Point Beach, Oak Creek, and Lakeside Power plants on Lake Michigan, Commissioned by Wisconsin Electric Power Co., Milwaukee. 2 vol.