

**HRVATSKI ZAVOD ZA JAVNO ZDRAVSTVO  
i  
ŽUPANIJSKI ZAVODI ZA JAVNO ZDRAVSTVO**

*Pod pokroviteljstvom  
Ministra zdravstva i socijalne skrbi mr. sc. Darka Milinovića, dr. med.*

**XIII ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP  
VODA I JAVNA VODOOPSKRBA**



**30.IX - 03.X. 2009.  
GRADAC, HOTEL "LABINECA"**

# KONCENTRACIJE ŽIVE U PODZEMNOJ VODI VODOCRPILIŠTA MALA MLAKA

Željko Kwokal\*, Sandra Tucak Zorić\*, Neven Cukrov\*

## SAŽETAK

Živa je poznata kao najtoksičniji metal prirodno prisutan u okolišu te je stoga vrlo važno znati njene prave koncentracije u prirodnim vodama da bi se mogle pratiti promjene te na njih pravovremeno reagirati. Kako stvarne odnosno prirodne koncentracije žive nisu bile poznate za zagrebačke podzemne vode, potpisan je ugovor između Grada Zagreba i Instituta Ruđer Bošković o njihovom određivanju.

Uzorkovanje vode obavljeno je u više navrata tijekom prve polovice 2009. godine iz odabranih pijeziometara i bunara s područja vodocrpilišta Mala Mlaka kao najvećeg Zagrebačkog vodocrpilišta. Analize vode obavljene su atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, metodom hladnih para (CVAAS) s granicom određivanja  $1 \times 10^{-6}$   $\mu\text{g/L}$  u vodenim uzorcima u Laboratoriju za fizičku kemiju tragova, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta «Ruđer Bošković» na Martinskoj u Šibeniku.

Srednje koncentracije totalne žive u uzorcima vode iz pijeziometra bile su: 0,0004  $\mu\text{g/L}$ , a u uzorcima vode iz bunara srednje koncentracije totalne žive su bile: 0,0028  $\mu\text{g/L}$ . Uz totalne koncentracije žive u vodi, određene su i njene kemijske vrste (specije): reaktivna i ukupna plinovita (total gaseous mercury)

Sve izmjerene koncentracije žive u uzorcima vode su znatno niže (za redove veličina) od zakonom dozvoljenih prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08).

**Ključne riječi:** Mala Mlaka, podzemna voda, živa

---

\*Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša,

\*\* Grad Zagreb, Odjel za zaštitu okoliša, gospodarenje otpadom, vode i vodno gospodarstvo,

## MERCURY CONCENTRATIONS IN GROUNDWATER OF THE MALA MLAKA AREA

### ABSTRACT

Mercury is known as a most toxic metal, therefore it is very important to know the actual mercury concentrations in natural waters what would enable to monitor changes and forehand react. Since the actual mercury concentrations in Zagreb's groundwater were unknown, Zagreb city authority and Ruđer Bošković Institute signed contract in order to find out actual concentrations.

Water sampling was performed during first half of 2009., in chosen piezometers and wells from the Mala Mlaka as a biggest Zagreb's groundwater source. Mercury concentrations in water samples were measured by cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS) with detection limit of  $1 \times 10^{-6}$  µg/L in water samples, in the Laboratory for physical chemistry of traces, Division of marine and environmental research, Ruđer Bosković Institute in marine stations Martinska near Šibenik.

Average total mercury concentrations in water samples from piezometers were: 0.0004 µg/L, and average mercury concentrations from wells were 0.0028 µg/L. Additionally, concentrations of mercury species (reactive and total gaseous mercury) were determined in water.

All measured concentrations of mercury in waters were significantly lower (oreder of magnitude) from those allowed by Croatian drinking water legislative (NN 47/08).

**Keywords:** Mala Mlaka, groundwater, mercury

## UVOD

Živa je ekotoksičan metal koji je u svojoj otopljenoj fazi opasan-otrovan za živi svijet. Dokumentirana toksičnost žive za čovjeka uključuje značajne efekte na pluća, srce, gastrointestinalni trakt, mišiće, jetru, bubrege, kožu, živce i mozak.

Kako nije biorazgradiva jednom unesena u okoliš postaje zauvijek njegovim djelom.

Koncentracije tragova metala u vodenom okolišu pa tako i žive jako ovise o području u kojem se nalazi istraživano vodeno tijelo odnosno o 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 žive ("background level") kreće se vodi nekoliko desetaka do manje od 1 nanograma po litri. Zagađenje okoliša ekotoksičnim metalima uslijed ljudskih aktivnosti postaje ozbiljan ekološki problem, te su koncentracije ekotoksičnih metala vrlo bitan parametar u ocjeni stanja kvalitete okoliša.

Da bi mogli utvrditi antropogeni utjecaj na neki vodeni sustav moramo što točnije znati njegov stvarni sastav. U zadnjih tridesetak godina objavljene koncentracije tragova metala u čistim prirodnim vodama se smanjuju. Tome nije razlog to da vode postaju čistije nego se zahvaljujući razvoju analitike i instrumenata danas mogu mjeriti i izrazito niske prirodne koncentracije tragova metala. Napredak analitike i instrumentacije postaje posebno bitan u istraživanjima naših krških i podzemnih voda, jer su stvarne koncentracije tragova metala u njima vrlo niske. U većini tih „čistih“ voda, prirodne koncentracije metala su puno niže, od sposobnosti određivanja većine Hrvatskih državnih institucija zaduženih za njihovo praćenje.

## OPIS LOKACIJE

Zagrebački vodonosnik čine šljunkovito-pjeskovite naslage zasićene vodom koje se nalaze na području Grada Zagreba između Podsuseda i Rugvice. Prostire se duž rijeke Save, pravcem sjeverozapad – jugoistok u dužini od 30 km, s prosječnom širinom od 10 do 15 km i debljinom koja iznosi 5 do 10 metara u zapadnim dijelovima pa sve do stotinjak metara u istočnim dijelovima sustava. Zagrebački vodonosnik smješten je između Medvednice na sjeveru i Vukomeričkih Gorica na jugu. Rijeka Sava dijeli vodonosnik na lijevo i desno zaobalje (Bačani i Posavec, 2008).

Zagrebački vodonosnik je otvoreni vodonosnik što znači da mu gornju granicu zasićenja čini vodna ploha pod atmosferskim tlakom. Rubne granice vodonosnika čine u hidrauličkom smislu nepropusna granica na sjeveru, granica dotjecanja na zapadu i jugu, te granica otjecanja na istoku. Napajanje vodonosnika se u najvećoj mjeri ostvaruje infiltracijom iz rijeke Save (48%), poniranjem oborina (18%), priljevom sa strane i poplavama (26%), te curenjem iz vodovodne i kanalizacijske mreže (8%), a možda i znatno više (Nikolić, 2008).

Analiza kretanja razine podzemne vode u razdoblju od 1950. godine (od kada mjerenja traju) do danas pokazala je da su razine podzemne vode od 1950. godine opadale do 1993. godine u prosjeku 1 do 2 metra svakih 10 godina na području cijelog vodonosnika. Sredinom devedesetih trend opadanja je nakratko zastao izgradnjom vodenih stuba na rijeci Savi (TE-TO Zagreb), no ubrzo se trend opadanja nastavio istim intenzitetom. Razlozi opadanja razine podzemne vode su slijedeći: izgradnja nasipa duž

rijeke Save i sprječavanje poplavljanja a time i infiltracije vode s poplavljenih područja u podzemlje, proces snižavanja korita rijeke Save, te sve većoj eksploataciji podzemne vode za potrebe vodoopskrbe Grada Zagreba. Analizom vodnih ploha kod minimalnih razina podzemnih voda te podine Zagrebačkog vodonosnika utvrđeno je da se stalne zalihe podzemne vode neprestano smanjuju te su od 1976. do 2006. godine smanjene za oko 4 % (Bačani i Posavec, 2008).

Intenzivnija istraživanja područja crpilišta započela su 1932. god., a projekt crpilišta izrađen je 1938. god. Izgradnja crpilišta od 10 kopanih bunara promjera 6 m, dubine 13,0 do 18,0 m započela je 1956. god., a prvi bunari pušteni su u pogon 1964. god. Instalirani kapacitet crpilišta je 1,7 m<sup>3</sup>/s.

Zbog pada razina podzemnih voda uz kopane bunare izvedeno je 6 bušenih bunara promjera 700 mm i dubine 40 m od kojih je u pogonu 5. U bušene bunare ugrađene su niskotlačne uronjene crpke Pleuger. Bunarima se kaptira voda iz aluvijalnog šljunkovitog nanosa Save, koji je na crpilištu nabušen do dubine 38,0 m. Pokrov je polupropusan, izgrađen od prašinasto-pjeskovito-glinovitih slojeva debljine 1,5 do 6,0 m. U podini su prašinate gline.

Vodonosni sloj se prihranjuje dotokom iz Save i iz područja Vukomeričkih Gorica. Debljina sloja na području između Save i crpilišta nije kontinuirana i varira od 6,0 m uz Savu do preko 35 m na crpilištu.

U bližoj i daljnjoj okolini bunara nalazi se više pijezometara od kojih je deset izabrano za uzorkovanje za potrebe ovog istraživanja. To su bili pijezometri (100, 125, 126, MM 32, MM 319, MM 320, MM 323, MM 324, MM 330 i MM332).

Uz njih je za uzorkovanje izabrano i tri bunara (B 1, B 6 i B 9) s još jednim bunarom (B 7) kao rezervom u slučaju da neki od tri izabrana bunara ne bude u funkciji u vrijeme uzorkovanja. Tako u travnju bunar B 6, a u lipnju bunar B 9 nisu bili u funkciji, te je uzorkovana voda iz bunara B 7.

## **METODOLOGIJA**

Uzorkovanje vode za analizu koncentracije žive obavljeno je ručno u prethodno oprane boce borosilikatnog stakla volumena 1 L nakon što je voda pumpana iz pijezometra 20 minuta što je dovoljno da se tri puta izmijeni voda u pijezometru. Uzorkovano je opremom i uz pomoć ljudstva Zagrebačkog vodovoda.

Na bunarima uzorkovano je na slavinama nakon što je na njima puštena voda da teče srednjim mlazom 10 minuta. Uzorci su uzeti u prethodno oprane boce borosilikatnog stakla volumena 1 L.

Priprema uzoraka i analiza obavljena je u Laboratoriju za fizičku kemiju tragova, Zavoda za istraživanje mora, Instituta Ruđer Bošković na Martinskoj u Šibeniku.

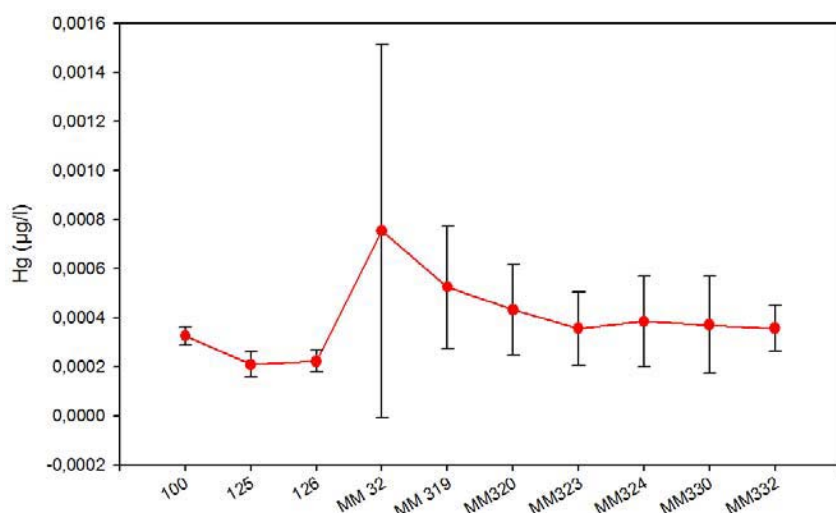
Uzorci vode za analizu žive zakiseljeni su do pH 1 (selecti pur HNO<sub>3</sub>) i tretirani su također UV zračenjem tijekom 24 sata (Hg lampa 150 W).

Živa je u pripremljenim uzorcima određivana atomskom apsorpcionom spektrometrijom metodom hladnih para (CVAAS) s granicom određivanja 1x 10<sup>-6</sup> µg/L u uzorcima vode.

## REZULTATI

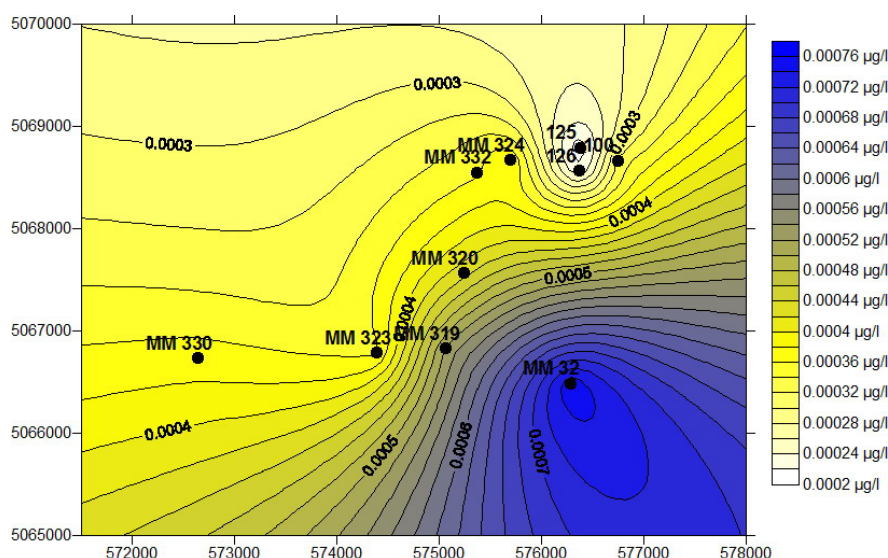
### Pijezometri

Na slici 1 grafički su prikazane srednje koncentracije žive (uz naznačenu standardnu devijaciju) u uzorcima podzemne vode uzorkovanim iz pijezometara na području vodocrpilišta Mala Mlaka. Prema našim mjerenjima srednja vrijednost koncentracija žive u uzorcima vode iz pijezometara iznosi 0,0004  $\mu\text{g/l}$ , dok je medijan izmjerenih koncentracija još i niži te iznosi 0,0003  $\mu\text{g/l}$ . Najniža izmjerena koncentracija žive u uzorcima vode iznosila je 0,00015  $\mu\text{g/l}$ , dok je najviša iznosila 0,0021  $\mu\text{g/l}$  što je gotovo 500 puta niže od najviših dozvoljenih koncentracija važećim Pravilnikom (NN47/08).



**Slika 1. – Srednje koncentracije žive ( $\mu\text{g/l}$ ) u uzorcima vode s pijezometara na području Male Mlake**

Na slici 2 grafički je prikazana prostorna raspodjela koncentracija žive ( $\mu\text{g/l}$ ) u uzorcima podzemne vode Male Mlake. Najviše koncentracije žive locirane su nizvodno od bunara oko pijezometra MM 32.



**Slika 2. – Prostorna raspodjela žive ( $\mu\text{g/l}$ ) u uzorcima vode s pijezometara na području Male Mlake**

### Bunari

Srednje koncentracije žive u uzorcima vode u bunaru B1, a i B9 približno su jednake onima u uzorcima vode iz okolnih pijezometara, dok su u bunarima B6 i B7 koncentracije nešto više, ali još uvijek izrazito niske. Srednja vrijednost u vodi bunara iznosi 0,0028 µg/L, dok je medijan niži i iznosi 0,0013 µg/L. Najniža izmjerena koncentracija žive u vodi iznosila je 0,0002 µg/L, dok je najviša iznosila 0,0092 µg/L što je još uvijek više od 100 puta niže od najviše dozvoljenih vrijednosti prema važećem Pravilniku (NN 47/08).

## **ZAKLJUČAK**

Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08) dozvoljene koncentracija žive u vodi su do 1 µg/l. Ovim istraživanjem izmjerene koncentracije žive u podzemnoj vodi Mala Mlake kretale su se od 0,0002 do 0,0092 µg/L.

Prema izmjerenim koncentracijama žive u uzorcima podzemne vode iz pijezometara i bunara vodocrpilišta Mala Mlaka možemo zaključiti da je vodeno tijelo vodocrpilišta izrazito visoke čistoće.

Vrijednost ovih podataka je i u tome što su to prvi pouzdani podaci za koncentracije žive na ovom području, a i općenito za podzemne pitke vode Republike Hrvatske. Prema raspoloživim literaturnim podacima, za koncentracije žive na ovom području navode se ekstremno visoke vrijednosti (iznad 0,1 µg/l), ili se izražavaju kao nula (što ne predstavlja analitički podatak).

## **LITERATURA**

- Bačani, A. i Posavec, K. (2008): Podzemne vode na području grada Zagreba. Savjetovanje „Zagrebačke vode“ Zbornik radova, 79-93.
- Nikolić, S. (2008): Zaštita podzemnih voda Zagrebačkog vodonosnika. Savjetovanje „Zagrebačke vode“ Zbornik radova, 105-111.
- Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08)