

**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 EKOTOKSIČNIH METALA (Cd, Pb, Ni, Cu i Zn) U PODZEMNOJ VODI VODOCRPILIŠTA MALA MLAKA, GRAD ZAGREB

Dario Omanović*, Vlado Cuculić*, Filipa Caktaš Šagi*, Ivanka Pižeta*, Marina Mlakar*, Sandra Tucak Zorić**, Neven Cukrov*

SAŽETAK

Po prvi puta su određene stvarne koncentracije ekotoksičnih metala (Cd, Pb, Ni, Cu i Zn) u uzorcima podzemne vode s područja vodocrpilišta Mala Mlaka. Ekotoksični metali su stalni u okolišu, tj. jednom uneseni u vodeni sustav ostaju zauvijek njegov dio. Zbog sposobnosti mijenjanja formi ovisno o fizičko-kemijskim svojstvima sustava vrlo je važno odrediti, ali i redovito pratiti njihove stvarne i aktualne koncentracije. Stoga su u suradnji Instituta Ruđer Bošković i Grada Zagreba provedena istraživanja kojima je osnovna svrha bila utvrđivanje stvarnog stanja koncentracija ekotoksičnih metala u navedenom području.

Uzorkovanje vode obavljeno je u više navrata tijekom prve polovice 2009. godine na odabranim pijezometrima i bunarima s područja vodocrpilišta Mala Mlaka. Analize vode su obavljene elektrokemijskim metodama visoke preciznosti i ponovljivosti (diferencijalna pulsna voltometrija anodnog i katodnog otapanja) u Laboratoriju za fizičku kemiju tragova, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

Srednje koncentracije metala u uzorcima vode s pijezometra bile su: 0,005 µg Cd/L, 0,053 µg Pb/L, 0,27 µg Ni/L, 0,134 µg Cu/L i 0,89 µg Zn/L. U uzorcima vode iz bunara srednje koncentracije su bile: 0,005 µg Cd/L, 0,573 µg Pb/L, 0,33 µg Ni/L, 2,90 µg Cu/L i 3,92 µg Zn/L.

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

Ključne riječi: Mala Mlaka, podzemna voda, ekotoksični metali

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

** Odjel za zaštitu okoliša, gospodarenje otpadom, vodu i vodno gospodarstvo Grada Zagreba

ECOTOXIC METAL CONCENTRATIONS (CD, PB, NI, CU AND ZN) IN THE GROUNDWATER OF WATERWELL MALA MLAKA, ZAGREB

ABSTRACT

Ecotoxic metal concentrations (Cd, Pb, Ni, Cu and Zn) were determined for the first time in the groundwater samples taken from the area of the water well Mala Mlaka. Ecotoxic metals are persistent in the environment; once introduced in aquatic system remain permanently its integral part. Due to their characteristics of changing the form in which they exist in aquatic environment, it is very important to determine and to regularly monitor their realistic and actual concentrations. Thus, Ruđer Bošković Institute and city of Zagreb conducted study with the main aim to determine realistic concentrations of ecotoxic metals in mentioned area.

Water samples were taken in several occasions during first part of 2009. at selected piezometers and pumping wells across the area of water well Mala Mlaka. All analyses were performed in Laboratory of Physical Chemistry of Traces (Ruđer Bošković Institute) by using highly precise electrochemical methods (differential pulse stripping voltammetry).

Average concentrations of metals in water samples from piezometers were determined as follows: 0.005 µg Cd/L, 0.053 µg Pb/L, 0.27 µg Ni/L, 0.134 µg Cu/L and 0.89 µg Zn/L. In samples taken from pumping wells, average concentrations of metals were as follows: 0.005 µg Cd/L, 0.573 µg Pb/L, 0.33 µg Ni/L, 2.90 µg Cu/L and 3.92 µg Zn/L.

All measured concentrations in water samples were considerably lower than maximum allowable concentrations regulated by Croatian regulative for drinking waters (Official Gazzette 47/08).

Keywords: Mala Mlaka, groundwater, ecotoxic metals

UVOD

Ekotoksični metali su elementi koji su u svojoj otopljenoj fazi „otrovni“ za živi svijet. Njihova najvažnija karakteristika je da nisu biorazgradivi tj. da jednom uneseni u okoliš postaju zauvijek njegovim dijelom. Metali su u okolišu uvijek prirodno prisutni, te su njegov važan čimbenik, jer u mnogim slučajevima o njima ovisi i bioraznost vodenog ekosustava. Osim održanja života, tragovi metala sudjeluju u nizu drugih procesa unutar vodenog sustava. Npr. kada su cink i bakar 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 toksične efekte na živa bića unutar vodenog ekosustava, a time posredno i na čovjeka. Neki metali kao što su živa, kadmij i olovo su vrlo toksični i kod vrlo niskih koncentracija.

Koncentracije metala u vodenom okolišu jako ovise o području u kojem se nalaze, odnosno sastavu stijena i tla. Stoga se za svako karakteristično područje prirodna razina tragova metala određuje zasebno i vrijedi za date uvjete i vremenski period. Raspon prirodnih koncentracija tragova metala ("background level") kreće se vodi nekoliko mikrograma 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. Redovito praćenje stvarnih prirodnih razina koncentracija u vodama određenog područja vrlo je važno radi utvrđivanja mogućeg trenda povećanja tih koncentracija, što može ukazivati na antropogeni utjecaj. Praćenjem kvalitete voda u okviru zakonom propisanih vrijednosti koncentracija, takvi trendovi se uglavnom ne mogu registrirati na vrijeme.

Da bi mogli utvrditi antropogeni utjecaj na neki vodeni sustav moramo što točnije znati njen stvarni sastav. Prateći literaturu, svjedoci smo da se zadnjih tridesetak godina objavljene koncentracije tragova metalu u prirodnim vodama smanjuju. Tome nažalost nije razlog da vode postaju čistije nego smo s razvojem instrumenata i analitike u stanju izmjeriti sve niže koncentracije tragova metala. Napredak analitike i instrumentacije postaje posebno bitan u našim krškim i podzemnim vodama jer su stvarne koncentracije tragova metala u njima vrlo niske. U većini krških i podzemnih „čistih“ voda, prirodne koncentracije metala su 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 poplavlivanja 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 m³/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 daljoj 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), slika 1.

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.



Slika 1. Satelitska fotografija područja istraživanja s označenim mjestima za uzorkovanje

METODOLOGIJA

Uzorkovanje vode za analizu tragova metala (Zn, Cd, Pb, Cu i Ni) obavljeno je ručno nakon što je voda ispumpavana 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. U prethodno oprane boce od Fluoriranog Etilen Propilena (FEP - Fluorinated ethylene propylene) volumena 250 mL, uzeti su uzorci vode za određivanje Ni, Cu, Cd, Pb i Zn.

Uzorci vode za određivanje Ni, Zn, Cd, Pb i Cu su zakiseljeni dodatkom dušične kiseline čistoće "suprapure" s.p. (Merck, Darmstadt, Njemačka) na $\text{pH} < 2$ te zračeni ultra ljubičastim (UV) zračenjem radi razaranja organske tvari tijekom 24 sata (150 W Hg lampa). Koncentracije tragova metala (osim nikla) iz uzoraka vode određivane su diferencijalnom pulsnom voltametrijom s anodnim otapanjem (DPASV), a prema metodi temeljenoj na normi DIN 38406 E-16. Mjerenje koncentracije u uzorcima izvedeno je na EcoChemie μ AUTOLAB multimode potencijostatu (Utrecht, Nizozemska). Granica određivanja iznosi od 1 do 10 ng/L, ovisno o metalu. Korišten je troelektrodni sustav Metrohm 663 VA STAND (Herissau, Švicarska).

Koncentracija nikla (Ni) određena je metodom adsorptivne voltametrije s katodnim otapanjem. Metoda se temelji na stvaranju jakog kompleksa nikla s dodanim ligandom (Nioxime) u otopini (1×10^{-5} M), te akumulacije/adsorpcije ("in-situ" koncentriranja) tog kompleksa na površini radne elektrode (živina kap) tijekom 60 s na potencijalu -0.7 V, te slijedne redukcije (katodno otapanje). Mjerenje se vrši u puferiranoj otopini na pH oko 9. Kao pufer korišten je boratna otopina pripremljena od "suprapure" kemikalija (borna kiselina i natrijev hidroksid). Pri određivanju koncentracije nikla korištena je metoda standardnog dodatka.

REZULTATI

Kadmij (Cd)

Kadmij je metal koji je imao široku industrijsku primjenu, ali sa spoznajom o njegovoj toksičnosti smanjuje se i njegova upotreba. Danas se još koristi u galvanizaciji metala, proizvodnji boja (žuta nijansa), umjetnih gnojiva odnosno sredstva za uzgoj biljaka, produkt je rudarske industrije, te industrije PVC masa gdje se koristi kao stabilizator. Kadmij se koristi i u papiru cigareta da uspori gorenje, te u Ni-Cd baterijama.

Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08) dozvoljene koncentracije kadmija u vodi su do 5 µg/l. Ovim istraživanjem izmjerene koncentracije kadmija u uzorcima podzemne vode Male Mlake kretale su se od 0,002 do 0,018 µg/l.

Olovo (Pb)

Olovo se koristi zbog njegove plastičnosti i lagane dobavljalivosti već preko 8500 godina (Anadolija, Turska) te su od rimskih vremena poznata trovanja olovom. Toksični utjecaj olova nastavio se kroz ljudsku povijest izazivajući mnoge smrti te se smatra da je Beethoven umro od olova iz premaza glinenih čaša iz kojih je pio mineralnu vodu. Danas se olovo pažljivije upotrebljava, a glavni njegov antropogeni izvor do nedavno bilo je olovo iz pogonskih goriva.

Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08) dozvoljene koncentracije olova u vodi su do 25 µg/l, Međutim, graničnu vrijednost za olovo od 10 µg/l, voda za piće na mjestu potrošnje mora ispuniti najkasnije do 2015. godine. Do tada granična vrijednost za olovo iznosi 25 µg/l. Tijekom razdoblja potrebnog za ostvarivanje poštivanja granične vrijednosti mora se osigurati poduzimanje svih prikladnih mjera za smanjenje koncentracije olova u vodi namijenjenoj za ljudsku uporabu (NN47/08).

Ovim istraživanjem izmjerene koncentracije olova u uzorcima podzemne vode iz pijezometara na području Male Mlake kretale su se od 0,010 do 0,230 µg/l, dok su se koncentracije u uzorcima iz bunara kretale od 0,056 do 2,566 µg/l.

Bakar (Cu)

Bakar je jedan od metala koji su ljudi prvi počeli upotrebljavati i koristi se već preko 10000 godina. On je i esencijalan metal za živi svijet, ali u povišenim koncentracijama postaje toksičan. Najvažniji antropogeni izvor povišenih koncentracije bakra je intenzivna poljoprivreda gdje se bakar koristi duže od sto godina, ali i protuobraštajne boje za brodove koje se koriste i za druge svrhe (npr. bojanje kaveza za uzgoj ribe). Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08) dozvoljena koncentracija bakra u vodi su do 2000 µg/l. Ovim istraživanjem izmjerene koncentracije bakra u uzorcima vode s pijezometara na prilivnom području Mala Mlake kretale su se od 0,041 do 0,225 µg/l, dok su se koncentracije u uzorcima s bunara kretale od 0,553 do 9,475 µg/l.

Cink (Zn)

Cink je esencijalan metal koji u povišenim koncentracijama potaje toksičan. Najvažnije antropogeni izvor cinka su netretirane komunalne vode, ali i metalna industrija gdje se upotrebljava zbog svojih dobrih antikorozivnih svojstava. Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08) dozvoljene koncentracije cinka u vodi su do 3000 µg/l. Ovim istraživanjem izmjerene koncentracije cinka u uzorcima vode iz pijezometara s područja Mala Mlake kretale su se od 0,11 do 3,83 µg/l, dok su se koncentracije u bunarima kretale od 0,78 do 11,36 µg/l.

Nikal (Ni)

Nikal se zbog svoje otpornosti na koroziju odavno koristi kao antikorozivna prevlaka, a legure koje imaju nikal se koriste za cijeli niz proizvoda (ključevi, kvake vrata, tuševi, nehrđajući čelik itd.). Uz to značajno se je koristio i u Ni-Cd baterijama koje se postupno povlače iz proizvodnje. Zbog širokog spektra upotrebe često dospijeva i u okoliš. Za neke organizme nikal je esencijalan jer stimulira metabolizam, međutim nikal i mnogi njegovi spojevi u povišenim koncentracijama su otrovni, karcinogeni i teratogeni. Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08) dozvoljene koncentracije nikla u vodi su do 20 µg/l. Ovim istraživanjem izmjerene koncentracije nikla u uzorcima podzemne vode kretale su se 0,13 µg/l do 0,82 µg/l.

ZAKLJUČAK

Koncentracije ekotoksičnih metala u uzorcima podzemnih voda uzorkovane na pijezometrima i bunarima vodocrpilišta Mala Mlaka (Tablica 1) su izrazito niske i znatno su ispod najviših dozvoljenih važećim Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08).

Uzorci podzemne vode sa vodocrpilišta Mala Mlaka uzorkovani su iz pijezometara (potopna pumpa) i bunara (s postojeće slavine). Očekivalo se da koncentracije metala uzorkovanih na pijezometrima i na bunarima budu podjednake, međutim koncentracije metala Pb, Cu i Zn su više u uzorcima vode iz bunara od onih iz vode pijezometara.

Mogući uzroci su u sustavu crpljenja vode (dubina i količina), transportu vode, načinu uzorkovanja na slavini ili neki drugi. Takve koncentracije metala u uzorkovanoj vodi bunara ne odražavaju nužno stanje koncentracije u podzemnoj vodi, ali bi bilo nužno napraviti detaljnu studiju kroz duži vremenski period kako bi se ustanovila stabilnost čistoće podzemnih voda na vodocrpilištima Grada Zagreba.

Tablica 1. – Statistički pokazatelji stanja koncentracija metala u podzemnoj vodi na području Male Mlake (rezultati izraženi u µg/l)

pijezometri						
	srednja Vrijednost	medijan	MIN	MAX	standardna devijacija	(NN 47/08)
Cd	0,005	0,005	0,002	0,018	0,003	5
Pb	0,05	0,03	0,01	0,23	0,04	25*
Cu	0,13	0,12	0,04	0,23	0,05	2000
Zn	0,89	0,61	0,11	3,83	0,85	3000
Ni	0,27	0,28	0,08	0,43	0,09	20

bunari						
	srednja vrijednost	medijan	MIN	MAX	standardna devijacija	(NN 47/08)
Cd	0,005	0,005	0,002	0,011	0,003	5
Pb	0,57	0,31	0,06	2,57	0,73	25*
Cu	2,90	1,45	0,55	9,48	2,32	2000
Zn	3,92	2,24	0,78	11,36	3,18	3000
Ni	0,33	0,30	0,13	0,82	0,17	20

* prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08) najviše dozvoljene koncentracije za olovo od 2015. godine su 10 µg/l

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)