

Miloš B. Rajković^{1*}, Mirjana Stojanović²,
Gordana Pantelić³, Maja Eremić-Savković⁴

¹Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Beograd, Srbija, ²Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS), Beograd, Srbija, ³Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Laboratorija za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Beograd, Srbija, ⁴Agencija za zaštitu od jonizujućih zračenja i nuklearnu sigurnost, Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:628.191/.196(497.11)

doi: 10.5937/ZasMat1702171R



Zastita Materijala 58 (2)

171 – 187 (2017)

Analiza sadržaja makro i mikroelemenata u vodi za piće iz beogradskog vodovoda (pogon Bežanija) tokom perioda 2008-2015. godine

IZVOD

Indirektna metoda određivanja sadržaja metala u vodi za piće bazirana na ispitivanju kamenca pokazala je preciznost, pouzdanost i reproduktivnost dobijenih rezultata.

Rezultati ispitivanja potvrdili su da je kvalitet vode, baziran na sadržaju metala u vodi, konstantan i da se metali nalaze u koncentraciji koja je dozvoljena pravilnikom. Utvrđen je porast urana u vodi za piće (uglavnom izotopa ²³⁸U), a na osnovu rezultata frakcione ekstrakcije dokazano je njegovo antropogeno poreklo.

Na osnovu sadržaja makro- i mikroelemenata utvrđeno je da je ispitivani tip vode HCO₃-Ca-Mg.

U ispitivanom periodu koncentracija makro- i mikroelemenata bila je ispod MDK (Maksimalno dozvoljena koncentracija) vrednosti.

Odnos Ca/Mg po pravilniku treba da iznosi između 3 i 4, dok je u ovom periodu varirao u opsegu 10,67-16,76, što znači da je sadržaj Mg u vodi jako nizak.

Unos teških metala preko vode za piće u periodu od 2011-2015. godine značajno je povećan (čak 10 puta) u odnosu na period od 2008-2011. godine. Ovako visok porast teških metala posledica je povećane koncentracije Fe i Zn.

Proračunati podaci ukazuju da rizik od unošenja mikroelemenata: Al, Fe i Pb, koji se u ispitivanim vodama nalaze u vrednosti višoj od one dozvoljene pravilnikom, ni za jedan metal ne pokazuju kratkoročni zdravstveni rizik po zdravlje ljudi.

Analiza podataka o dugoročnom zdravstvenom riziku ukazuje da jedina realna opasnost postoji od prisustva Pb u vodi za piće. Rizik od pojave kancera prisutan je kod 23-58 stanovnika od 1000 stanovnika koji koriste ovu vodu za piće.

Ključne reči: voda za piće, kamenac, teški metali, kratkoročni i dugoročni zdravstveni rizik.

1. UVOD

Za potrebe javnog vodosnabdevanja, u Republici Srbiji, uglavnom se koriste podzemne vode, mada se zahvataju vode i iz rečnih tokova i površinskih akumulacija. Grad Beograd se snabdeva podzemnom i površinskom vodom u odnosu 70:30. Tip vode koji karakteriše vode iz javnog vodovodskog sistema u Beogradu je HCO₃-Ca-Mg. Izvorišta podzemne vode su u priobalju Save, a podzemna voda se zahvata pomoću 98 bunara sa horizontalnim drenovima i 45 cevastih bunara. Količina zahvaćene podzemne vode je oko 5200 Ls⁻¹. Kapacitet izvorišta podzemne vode ograničen

je kolmiranjem drenova bunara pri čemu je prosečna izdašnost oko 50 Ls⁻¹. Za potrebe vodosnabdevanja Beograda voda reke Save zahvata se sa oko 2500 Ls⁻¹, a voda reke Dunav sa oko 60 Ls⁻¹. Voda se prečišćava u šest postrojenja za prečišćavanje: Bele vode, Banovo brdo, Bežanija, Makiš, Jezero i Vinča [1].

Novi Beograd se snabdeva podzemnom vodom koja se prečišćava u postrojenju Bežanija u kome se primenjuju tehnološki postupci: aeracija, retencija, filtracija i hlorisanje, sa projektovanim kapacitetom od 3200 Ls⁻¹ (i radnim kapacitetom 2700 Ls⁻¹).

Da bi se u beogradskom vodovodnom sistemu dobila sanitarno-higijenski ispravna voda za piće, svakodnevno se vrši (nekoliko puta) fizičko-hemijska i bakteriološka analiza vode za piće, a periodično i ispitivanje sadržaja toksičnih elemenata u vodi za piće u vodovodnoj mreži.

*Autor za korespondenciju: Miloš B. Rajković

E-mail: rajmi@agrif.bg.ac.rs

Rad primljen: 26. 12. 2016.

Rad prihvaćen: 09. 02. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

U vodi za piće nalaze se mnogobrojne neorganske supstance koje doprinose tvrdoći vode i utiču na njen kvalitet i higijensku ispravnost [2,3]. Postojeće metode za ispitivanje sadržaja (ili tragova) metala ne mogu detektovati prisustvo metala u niskim koncentracijama u vodi za piće, pa je zbog toga predložena nova metoda određivanja sadržaja metala koja je pokazala svoju potpunu primenljivost [4,5].

Sušтина metode je da se za ispitivanje kvaliteta vode iz vodovodne mreže koristi kamenac (suvi ostatak) koji se izdvaja na grejaču kućnog bojlera prilikom zagrevanja vode, a koji nastaje taloženjem neorganskih nevolatilnih supstanci koje se nalaze u vodi za piće. Pošto sastav kamenca potiče od prisutnih neorganskih jedinjenja u vodi, ovom metodom je moguće da se pouzdano, određivanjem elementarnog sastava kamenca, vrši određivanje koncentracije metala koji se nalaze u vodi za piće.

Cilj rada bio je da se originalna metoda indirektnog određivanja elemenata upotrebi za procenjivanje kvaliteta vode za piće praćenjem sadržaja makro- i mikroelemenata tokom upotrebe vode za piće iz vodovodne mreže grada Beograda, prečišćene u pogonu Bežanija - Novi Beograd, u periodu 2008-2015. godine.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Kamenac (suvi ostatak) koji je ispitivan u radu nastao je iz vode koja se nalazi u vodovodnom sistemu grada Beograda, a dobijen je iz vode iz vodovodne mreže Novog Beograda (blokovi uz Savu) (44°48'2" N, 20°24'7" E) (slika 1).

Tabela 1. Analitičke metode i granica detekcije

Table 1. Analytical method and detection limit

Parameter	Jedinica	Analitička metoda	Granica detekcije
Vodonični eksponent (pH)	pH jedinica	potentiometrijski, JSE	$1 \cdot 10^{-4}$
Ukupna tvrdoća vode	$m(\text{CaCO}_3)$ mgL^{-1}	kompleksometrijska titracija	0,01
U	ppm	fluorimetrijski	0,0005
Oblik vezivanja U	%	frakciona ekstrakcija	
metali [Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, Cr (ukupni)]	% ili ppm u kamencu	AAS	0,01
Sr	Bqkg^{-1}	gama spektroskopija	0,1
kristalna struktura		SEM	
kvalitativni sastav		rendgenska difrakciona analiza (RDA)	
suvi ostatak	mgL^{-1}	žarenje	-

Na osnovu rezultata ispitivanja kamenca, koji je dobijen iz vode iz vodovodne mreže u periodu 2008-2015. godine, izvršen je proračun elemenata koji su se nalazili u vodi za piće, kao i njihova varijabilnost tokom ovog vremenskog intervala.



Slika 1. Deo vodovodne mreže Novi Beograd Blok 70a koji je predmet ispitivanja

Figure 1. A part of water supply system New Belgrade, Block 70a (as the subject matter)

Za ispitivanje je korišćen kamenac kakav bi nastao taloženjem na grejaču kućnog bojlera, tokom vremenskog perioda od 2008-2015. godine.

Kamenac je dobijen tako što je 1 dm^3 vode za piće (sakupljene na mesečnom nivou) zagrevan do ključanja i uparavan do suva. Sastav tako dobijenog kamenca određen je upotrebom atomskog apsorpcionog spektrofotometra AAS Perkin Elmer 703, prema standardu JUS B.B8.070 [6,7].

Analitičke metode i granica detekcije za sve ispitivane parametre prikazane su u tabeli 1.

2.1. Određivanje urana

Kvantitativna fluorimetrijska određivanja urana zasnovana su na linearnoj zavisnosti intenziteta fluorescencije molekula uranovih jedinjenja od njihove koncentracije. Linearna zavisnost postoji za

vrlo širok opseg niskih koncentracija (oko četiri reda veličine). Najvažnije odlike ove metode su visoka osetljivost i specifičnost a glavni nedostatak smanjenje intenziteta fluorescencije, tzv. „gašenje” koje nastaje usled prisustva „stranih” (interferirajućih) molekula. Smetnje se svode na najmanju moguću meru prethodnim odvajanjem urana od pratećih elemenata, primenom odgovarajućih ekstrakcionih sredstava ili tehnikom „standardnog dodatka”, koja se zasniva na dodavanju poznate količine urana uzorcima. Metoda se odlikuje visokom osetljivošću - donja granica detekcije je 10^{-8} g urana po piluli. Postupak fluorimetrijske metode obuhvata: *razlaganje uzorka, ekstrakciju uzoraka i merenje intenziteta fluorescencije.*

Razlaganje uzorka kamenca vršeno je sa konc. HF i HNO₃ kiselinom a suvi ostatak rastvoren u 8%-noj HNO₃. Alikvoti pripremljenih uzoraka prenešeni su u levkove za odvajanje od 125 cm³, u kojima je već bilo dodato 10 cm³ zasićenog rastvora Al (NO₃)₃.

Ekstrakcija urana vršena je sa 10 cm³ sinergističke smeše 0,1 mol/dm³ TOPO (tri-n-oktil fosfin oksid) u etilacetatu. Nakon mešanja od 5 min ostavljeno je da se odvoje faze, nakon čega je odbaćena organska faza. Mikropipetom su prenešene porcije od 0,1 cm³ organske faze u platinske čašičice, od svakog uzorka preneto je po šest porcija, od toga su tri sa standardnim dodatkom od 1 ppm U. Organska faza je uparavana do suva ispod lampi i suvi ostatak stapan sa smešom 9 g NaF i 91g NaKCO₃ (na 700°C).

Nakon hlađenja pilula (uobičajen naziv za stopljeni ostatak, s obzirom na to da svojim oblikom, bojom i dimenzijom podseća na pilulu) intenzitet fluorescencije meren je pomoću Fluorimetra 26-000 Jarrel Ash Division (Fisher Scientific Company, Waltham 1978). Nepoznati sadržaj urana određen na osnovu standardne krive, koja predstavlja zavisnost poznate koncentracije urana i intenziteta fluorescencije.

2.2. Primena metode frakcione ekstrakcije za određivanje različitih oblika vezivanja urana

Nakon utvrđivanja prisustva urana u vodi za piće, posredno, ispitivanjem kamenca [7,8], izvršeno je kvantitativno određivanje oblika vezivanja urana, metodom frakcione ekstrakcije [9,10].

Frakciona ekstrakcija zasnovana je na teoriji da metali formiraju sa čvrstom fazom veze različite jačine [11] i da te veze mogu biti postupno raskinute delovanjem reagensa različite jačine [12]: *prva frakcija*, rastvor kalcijum-hlorida koncentracije 0,1 mol/dm³ (vrednost pH 7,00), koristi se za ekstrakciju vodorastvornih i izmenljivo adsorbovanih

oblika metala, *druga frakcija*, rastvor sirćetne kiseline koncentracije 1 mol/dm³ (vrednost pH 5,00), koristi se za ekstrakciju specifično adsorbovanih metala i metala vezanih za karbonate, *treća frakcija*, hidroksiamin hidrohlorida u 25%-nom rastvoru sirćetne kiseline (vrednost pH 3,00), koristi se za ekstrakciju metala vezanih za okside mangana i gvožđa, *četvrta frakcija*, azotna kiselina koncentracije 0,02 mol/dm³ u 30%-nom rastvoru vodonik-peroksida, koristi se za metale vezane za organsku materiju. Strukturno vezani oblici metala u silikatima (*peta frakcija*) određuju se iz razlike ukupnog sadržaja urana i sadržaja urana iz prve četiri frakcije.

Treba naglasiti da sredstva za frakcionu ekstrakciju nisu standardizovana, pa se ne može sa potpunom sigurnošću tvrditi da pojedini oblici urana zaista postoje u kamenju. Osnovni kriterijum za ocenu njihove pouzdanosti u pogledu pristupačnosti su statističke korelacije.

Primenom estragenasa različitih pH vrednosti, metoda frakcione ekstrakcije pruža informacije o stepenu rastvorljivosti i revezibilnosti oblika vezanog urana, ukazujući ujedno i na poreklo urana (prirodno ili antropogeno) dospelog u vodu za piće.

2.3. Gamaspektrometrijsko ispitivanje kamenca

Nisko fonska merenja izvedena su sa CANBERRA HP Ge koaksijalnim detektorom sa relativnom efikasnošću od 14%, FWHM od 1,7 keV, postavljenim u vertikalni kriostat i zaštićen sa 10 cm tankim slojem od olova, pleksiglasa i olova. Ukupna izmerena brzina brojanja fona u energetskom opsegu od 20-2880 keV iznosila je 0,99 impulsa/sec. Spektrometar je povezan sa CANBERRA 8k ADC "MCA 35+" višekanalnim analizatorom koji je povezan sa HP Vectra ES/12 kompjuterom i analiza – obrada gama spektra izvršena je pomoću "MicroSAMPO" programa. Vreme merenja uzoraka iznosilo je oko 160 ks.

Gamaspektrometrijsko ispitivanje kamenca izvršeno je tako što je kamenac prethodno sušen na 105°C (24 sata) da bi se uklonila slobodna vlaga te da bi se merenja svodila na suhu supstancu. Kamenac je upakovan u plastičnu posudicu i hermetički zatvoren da bi se zadržao razvijeni radon. Merenje je izvršeno posle 20 dana da bi razvijeni radon došao u ravnotežu sa radijumom iz kojeg nastaje [13].

Radiohemijska metoda odvajanja ⁹⁰Sr zasniva se na oksalatnom izdvajanju kalcijuma i stroncijuma, žarenju do oksida i korišćenju aluminijuma kao povlačivača za ⁹⁰Y. Ravnoteža se uspostavlja za 18 dana, nakon čega se ⁹⁰Y izdvaja na povlačivaču Al(OH)₃, koji se zatim žari do oksida i vrši

merenje ^{90}Y (vreme poluraspada 64,2 h) na GM antikoincidentnom brojaču (*Philips*) kao i na kompjuterizovanom sistemu α - β proporcionalno brojaču sa gasnim protokom i niskim fonom (Conutmaster-EG&G ORTEC). Brojač je kalibrisan standardom 95%. Prečnik planšete iznosi 2,3 cm. Performanse brojača su 24% a određene su sa Sr-90 standardom [14].

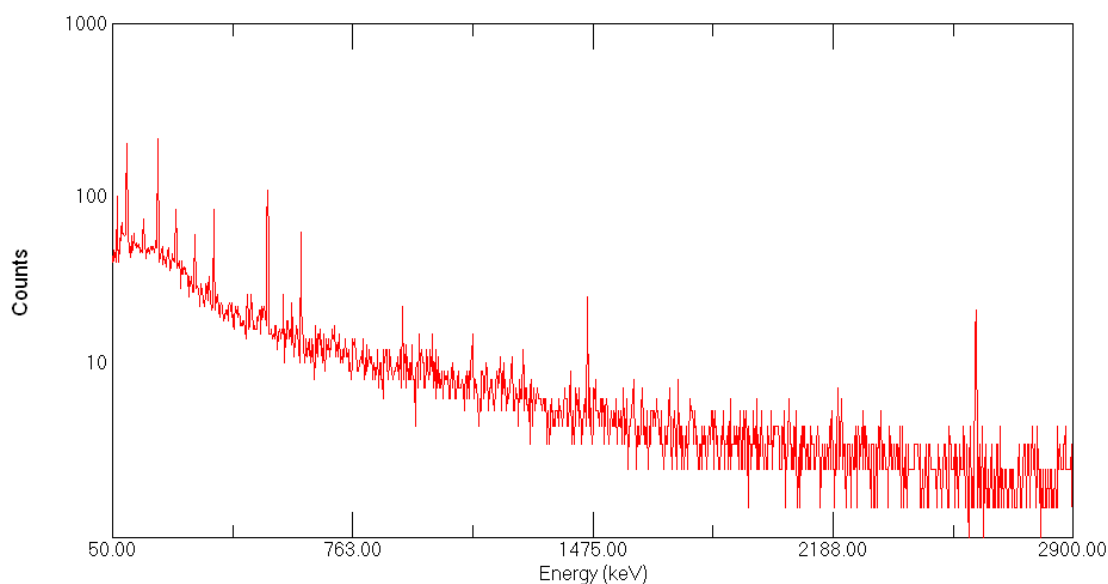
Tabela 2. Rezultati ispitivanja kamenca nastalog iz vode za piće iz vodovodne mreže Novi Beograd (blokovi uz Savu)

Table 2. Results from scale examination in drinking water from water supply system New Belgrade (blocks along the Sava River)

Parametar	Jedinica	Godina nastanka kamenca		
		2008	2011	2015
Kalcijum, kao CaO	%	48,90	46,93	50,09
Magnezijum, kao MgO	%	5,43	5,21	3,54
Natrijum, kao Na ₂ O	%	0,034	0,033	0,018
Kalijum, kao K ₂ O	%	0,007	0,0067	0,0042
Gvožđe, kao Fe ₂ O ₃	%	0,08	0,09	0,98
Mangan, kao MnO	ppm	20	33	ispod praga detekcije
Silicijum, kao SiO ₂	%	1,14	–	0,44
Aluminijum, kao Al ₂ O ₃	%	0,07	–	0,33
Olovo	ppm	30	100	45
Cink	%	0,02	0,043	0,76
Bakar	%	0,14	0,103	0,35
Uran	ppm	2,03	3,12	1,42
Nikal	ppm	20	40	11
Kadmijum	ppm	6	6	4
Ukupni hrom	ppm	10	< 2	16
Gubitak žarenjem	%	44,03	47,60	43,33
Σ	%	99,99	100,01	99,95

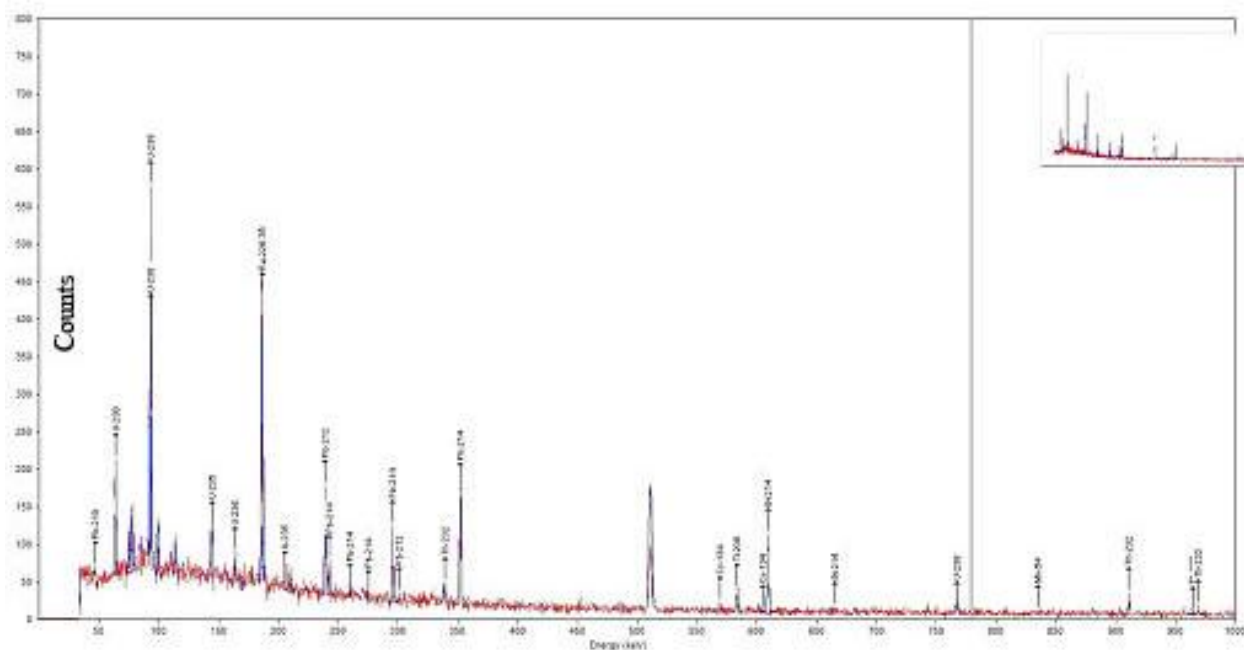
3.2. Gamasppektrometrijsko ispitivanje kamenca

Dobijeni gamasppektrometrijski spektri uzoraka kamenca prikazani su na slici 2 (uzorak 2008) i slici 3 (uzorak 2011).



Slika 2. Gamasppektrometrijski spektar kamenca (uzorak 2008)

Figure 2. Gamma-spectrometric spectrum of scale (sample 2008)



Slika 3. Gamaspektrometrijski spektar kamenca (uzorak 2011)

Figure 3. Gamma-spectrometric spectrum of scale (sample 2011)

Rezultati merenja koncentracije aktivnosti gamaemitera u kamencu (u Bqkg^{-1}) prikazani su u tabeli 3, pri čemu su rezultati dati za 2σ (sigma),

pri čemu je uračunata merna nesigurnost pripreme uzorka i nesigurnost merenja [4,13,15].

Tabela 3. Rezultati merenja koncentracije aktivnosti gama-emitera u kamencu (u Bqkg^{-1})Table 3. Measurements results of gamma-emitter activity concentration in the scale sample (in Bqkg^{-1})

40K		137Cs		134Cs		232Th	
2008	2011	2008	2011	2008	2011	2008	2011
<1,11	<1	<0,15	<1	<0,49	<0,1	1,1±0,5	0,9±0,2
226Ra		238U		235U			
2008	2011	2008	2011	2008	2011	2008	2011
10,2±1,7	1,6±0,2	30,4±5,2	24,5±3,1	1,5±0,5	1,3±0,1		

Izmerena aktivnost koja potiče od izotopa ^{90}Sr u uzorcima kamenca prikazana je u tabeli 4.

Tabela 4. Izmerena aktivnost koja potiče od izotopa ^{90}Sr u uzorcima kamencaTable 4. Measured activity from isotope ^{90}Sr in scale samples

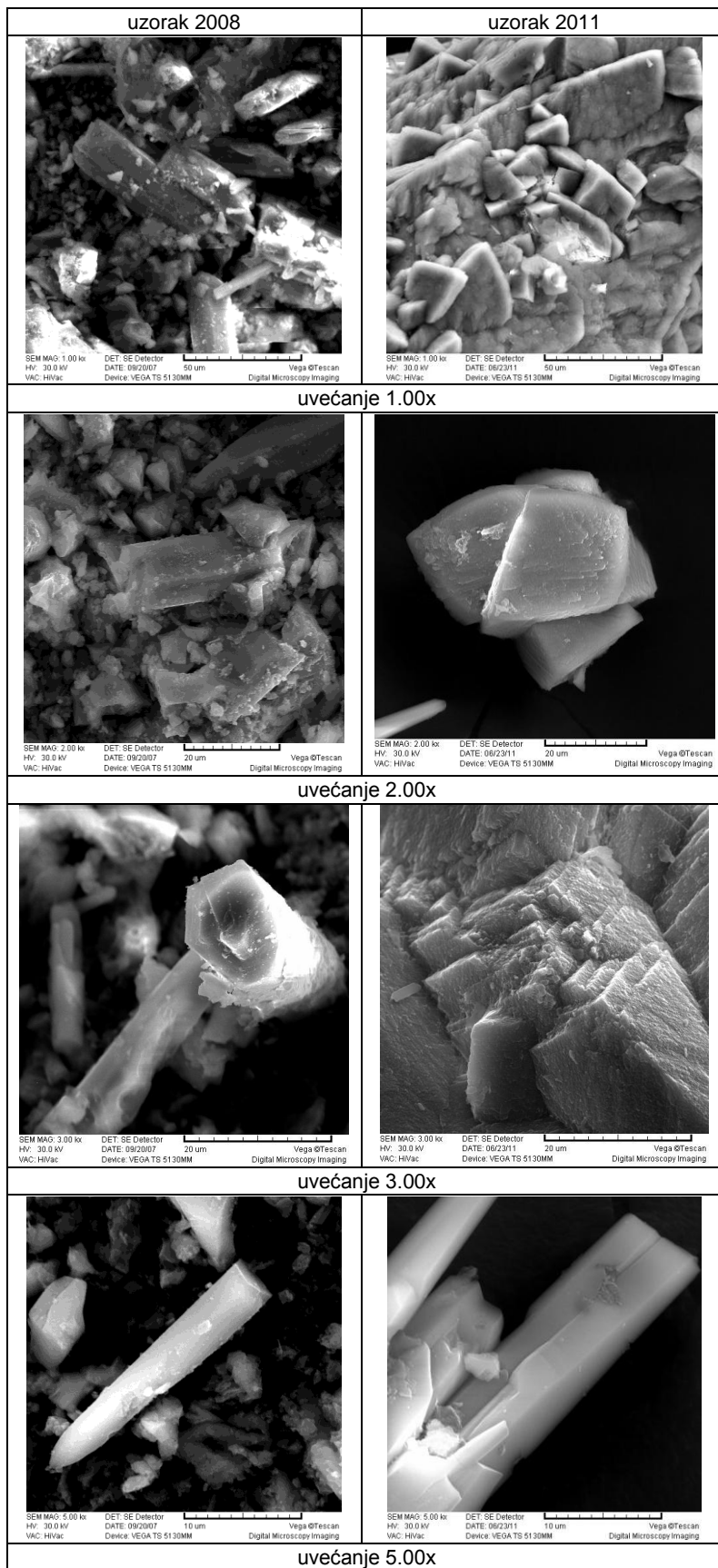
Uzorak	Aktivnost ^{90}Sr u uzorku kamenca
uzorak 2008.	0,322±0,036 Bqkg^{-1}
uzorak 2011.	0,43±0,04 Bqkg^{-1} .

Metoda merenja i određivanja aktivnosti ^{90}Sr . Uzorci se mere na alfa-beta antikoincidentnom proporcionalnom gasnom brojaču PIC-WPC-9550, Protean, osnovnog zračenja $0,5 \text{ impmin}^{-1}$. Prečnik

planšete je 5 cm. Efikasnost brojača iznosi 47 %, i određena je pomoću standarda ^{90}Sr .

Svi izotopi koji su određeni u kamencu (osim ^{90}Sr) pokazuju značajno smanjenje svoje aktivnosti, u odnosu na uzorak od 2008.godine, čak i kada je u pitanju izotop ^{235}U , koji je veštačkog porekla.

Gamaspektrometrijska ispitivanja ukazala su da najveći doprinos ima izotop ^{238}U (od 10 do 38,6 Bqkg^{-1}) dok od izotopa stroncijuma zabeleženo je prisustvo izotopa ^{90}Sr , koji je neznatno povećan. Objašnjenje leži i u povećanoj količini (procentualno) zemnoalkalnih metala (u koje spada i stroncijum) za 16,75%, što može dovesti do povećanja izotopa ^{90}Sr koji doprinosi povećanoj aktivnosti.



Slika 4. SEM fotografije kamenca dobijene pod različitim uvećanjem
 Figure 4. SEM photographs of scale samples obtained under different magnification

Kako se ove vrednosti za aktivnost gama-emitera data u Bqkg^{-1} a iz 1 L vode nastaje 0,3 g (odnosno 0,247 g) kamenca, to znači da bi se zapazila izračunata aktivnost, potrebno je preko 3000 L vode (u zavisnosti od uzorka). To znači da u kućnom bojleru, zapremine od 60-80 L teško će nastati masa kamenca koja emitovati izračunato zračenje, jer bi, usled tehničkih razloga, ili došlo do prekida rada bojlera ili bi nastalo otežano grejanje. Prema tome, zračenje od prisutnog kamenca je niskog intenziteta, ali je u svakom slučaju ovo merljiva vrednost i veoma je jasno upozorenje.

Za praktičnu ocenu i donošenje odluke o podobnosti vode za piće, sa radiološkog aspekta, za preporučeni nivo doze od 0,1 mSv definisane su odgovarajuće koncentracije pojedinih radionuklida u vodi za piće. U slučaju izotopa ^{90}Sr za nivo doze od 0,1 mSv za jednogodišnje unošenje vodom za piće referentni nivo koncentracije iznosi 5 BqL^{-1} .

Upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) za ispitivanje kristalne strukture *kalcita* koji se nalazi u kamencu, dobijene su sledeće SEM fotografije i urađena kvalitativna i kvan-

titativna analizom (u atomskim %), što je prikazano na slici 4.

Fotografije dobijene na skenirajućem elektronskom mikroskopu potvrdile su da dominantni oblik kalcijum-karbonata, koji se u nalazi u kamencu, ima izrazito kristalnu strukturu heksagonalnog oblika koja odgovara *kalcitu* ali da je zastupljena i kristalna modifikacija koja kristališe rombično i koja odgovara *aragonitu*. *Aragonit* se nalazi u mnogo manjoj količini nego *kalcit*. Strukturu *kalcita* čini romboedra na čijim se uglovima nalaze atomi kalcijuma. Atom ugljenika nalazi se u središtu romboedra, a atomi kiseonika u jednoj ravni pod uglom od 120° (sp^2 -hibridizacija atoma ugljenika) [16-18].

3.2. Proračunate koncentracije elemenata u vodi za piće

Na osnovu rezultata ispitivanja kamenca, koji je dobijen iz vode iz vodovodne mreže grada Beograda prečišćene u pogonu Bežanija, N. Beograd proračunate su koncentracije elemenata u vodi za piće i upoređene sa pravilnikom Republike Srbije i standardom EU i WHO, što je dato u tabeli 5.

Tabela 5. Proračunate koncentracije elemenata u vodi za piće, upoređene sa pravilnikom Republike Srbije i standardom SZO i EU

Table 5. Calculated concentration of elements in drinking water compared with Regulations of Serbia Republic and WHO and EU Standard

Parametar	Jedinica	Proračunata koncentracija u uzorcima vode		Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, (Sl. list SRJ br. 42/98 i 44/99) MDK za parametre u vodi za vodosnabdevanje	Pravilnik o kvalitetu i dr., zahtevima za prirodnu mineralnu, izvorsku i stonu vodu, (Sl. list SCG br. 53/05)	EU Directive [21]	
		Min.	Maks.			1998/83/EC Drinking water	WHO [22]
pH		8,87	8,88	6,80-8,50		6,50-9,50	
Al	μgL^{-1}	110	520	200	200	200	200
Ca	mgL^{-1}	82,85	106,07	200	150	–	–
Cd	μgL^{-1}	1,78	1,8	3	3	5	–
Cr	μgL^{-1}	0,49	4,74	50	50	50	50
Cu	μgL^{-1}	103,7	420	2000	2000	2000	2000
Fe	μgL^{-1}	156	2030	300	200	200	300
HCO_3^*	mgL^{-1}	307,2	323,13	–	600	–	–
K	mgL^{-1}	0,01	0,018	12	–	–	–
Mg	mgL^{-1}	6,33	9,82	50	50	–	50
Mn	μgL^{-1}	4,65	6,42	50	50	50	400
Na	mgL^{-1}	0,04	0,076	150	200	200	200
Ni	μgL^{-1}	3,26	9,88	20	20	20	70
Pb	μgL^{-1}	9,9	24,7	10	10	10	10
Si	mgL^{-1}	0,61	1,60	–	–	–	–
SO_4	mgL^{-1}	800	1260	–	250	–	250
U	μgL^{-1}	0,42	0,77	–	–	–	15 **

*U pravilnicima nije definisana maksimalno dozvoljena količina za HCO_3 , budući da nije utvrđen negativni uticaj na zdravlje čoveka.

**U pravilnicima nije definisana maksimalna koncentracija U u vodi za piće. U poslednjim literaturnim podacima, izdvaja se podatak od $2 \mu\text{gL}^{-1}$ [11-27], što je i korišćeno u ovom radu kao referentna vrednost za uran u vodi za piće.

3.3. Određivanje tipa vode

Mineralizacija (M) je u opsegu 247-300 mgL⁻¹. To znači da se radi o malomineralnoj vodi, odnosno o vodi do 1 gL⁻¹, koje se zahvataju pretežno iz karbonatnih stena – *krečnjaka* (CaCO₃) i *dolomita* (MgCO₃·CaCO₃).

Rezultati dobijeni preračunavanjem masene koncentracije elemenata u vodi za piće na osnovu sastava u kamencu pokazali su da ispitivana voda u ovom delu Beogradskog vodovoda pripada kategoriji *srednje tvrde* (u vodi se nalazi između 200-400 mgL⁻¹ CaCO₃) i njena koncentracija se tokom ovog vremenskog perioda nije značajno promenila (od 1-4 %).

Na osnovu dominantnih makrokomponenta, odnosno na osnovu sadržaja jona većim od 20 meq.% ispitivana voda pripada tipu: HCO₃-Ca-Mg [19].

HCO₃-Ca-Mg tip vode je tip vode koji se formira u okviru krečnjačkih i dolomatskih stena i retko kada sadrži povišen sadržaj pojedinih mikroelemenata. U vodi je koncentracija Cr u ovom periodu varirala u granicama 0,49-4,74 µgL⁻¹, što je ispod dozvoljenih vrednosti prema pravilniku, ali u odnosu za srednju vrednost za Srbiju (0,195 µgL⁻¹)

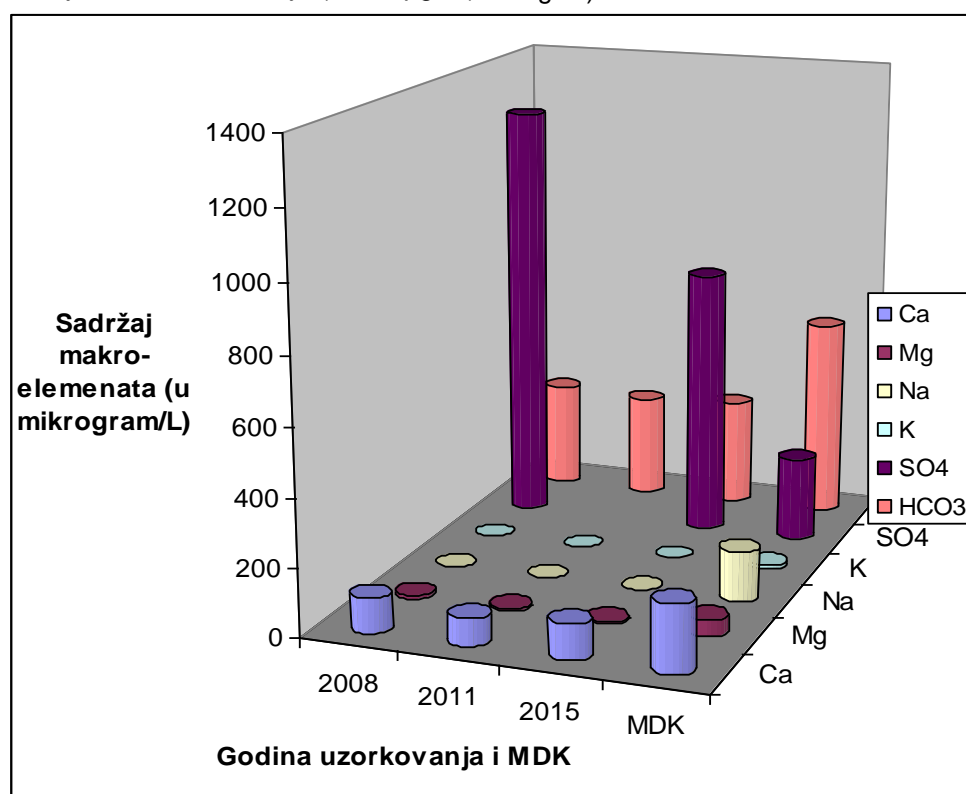
i Evropu (0,185 µgL⁻¹) pokazuje odstupanje. Cr u vodi je u vezi sa gabrom koji se javlja i ukazuje na pravce cirkulacije vode.

3.4. Praćenje promena makroelemenata i mikroelemenata

Promena sadržaja makroelemenata u vodi za piće u ispitivanom periodu i upoređena sa MDK vrednostima prikazana je na slici 5 i u tabeli 6.

Uočljivo je da je u ispitivanom periodu koncentracija svih elemenata ispod MDK (*Maksimalno dozvoljena koncentracija*) vrednosti, osim sulfata koji su značajno iznad dozvoljene vrednosti za 2008. (oko 5 puta viša vrednost) i 2015. godinu (oko 3 puta viša vrednost), dok se u 2011. godini uopšte ne javljaju u vodi za piće. Referentne vrednosti uzete su iz pravilnika [20], jer se u ostalim pravilnicima taj podatak ne nalazi.

Svi elementi koji su dominantni u vodi za piće - *alkalni i zemnoalkalni elementi* - laki metali (Na, K, Ca, Mg) (*prva i druga grupa elemenata* Periodnog sistema elemenata), a koji mogu da se nađu prirodnim procesom u vodi su po svom sadržaju (114,76, 90,68 i 112,45 mgL⁻¹, respektivno) daleko ispod pravilnikom dozvoljenih koncentracija (250 mgL⁻¹).



Slika 5. Promena sadržaja makroelemenata u vodi za piće u periodu 2008-2015.godina iz vodovodnog sistema Novi Beograd

Figure 5. Change in macroelement's content in drinking water during period 2008-2015 from water supply system New Belgrade

Odnos Ca/Mg po pravilniku [18-20] treba da iznosi između 3 i 4. Podaci iz Tabele 6. govore da je sadržaj Mg u vodi jako nizak, jer je sadržaj Ca u rasponu od 41,43-53,04% a Mg svega 12,66-19,64% od dozvoljene vrednosti. Treba istaći na značaj odnosa Ca/Mg, jer mnoge funkcije u organizmu se vrše u skladu sa ovim pravilnim odnosom.

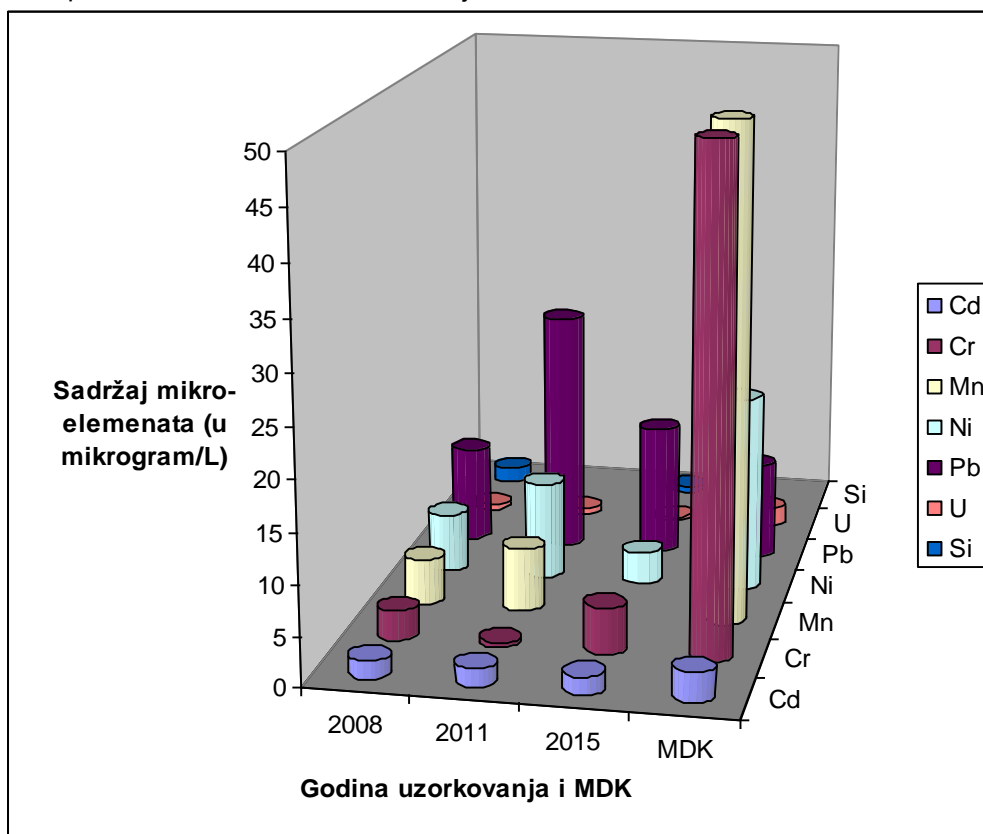
U posebnu grupaciju ubrajaju se d-elementi - teški metali (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg), čije je prisustvo utvrđeno u kamencu i, konsekvntno, u vodi namenjenoj ljudskoj upotrebi ali i njihove koncentracije nisu prelazile vrednosti predviđene pravilnikom [10].

Koncentracije elemenata VIIIb podgrupe Periodnog sistema elemenata (Fe, Co, Ni) u vodi za piće su različite: Fe se nalazi u koncentracijama koje su 3 do 13 puta više od MDK vrednosti, dok je

Ni nađen u koncentraciji koja je daleko od vrednosti predviđene pravilnikom ($20 \mu\text{gL}^{-1}$). Kobalt nije pronađen.

Novu grupu elemenata čine p-elementi (Al, Si, Pb), što ukazuje na pretpostavku da se voda iz vodovoda snabdeva iz arteških bunara s obzirom na povećanu količinu Al.

Silicijum je elemenat koji se po rasprostranjenosti nalazi na drugom mestu, tako da je njegovo prisustvo u vodi sasvim očekivano zbog prolaska podzemnih voda kroz silikatne stene. Međutim, njegovo prisustvo u vodi nije pravilnikom ograničeno. Promena sadržaja mikroelemenata u vodi za piće u ispitivanom periodu i, upoređena sa MDK vrednostima, prikazana je u tabeli 7 i na slikama 6 (elementi: Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, U i Si) i 7 (elementi: Cu, Fe, Al i Zn).



Slika 6. Promena sadržaja mikroelemenata (u μgL^{-1}): Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, U i Si u vodi za piće u periodu 2008-2015.godina iz vodovodnog sistema Novi Beograd

Figure 6. Change in microelement's content (in μgL^{-1}): Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, U i Si in drinking water from water supply system New Belgrade during period 2008-2015

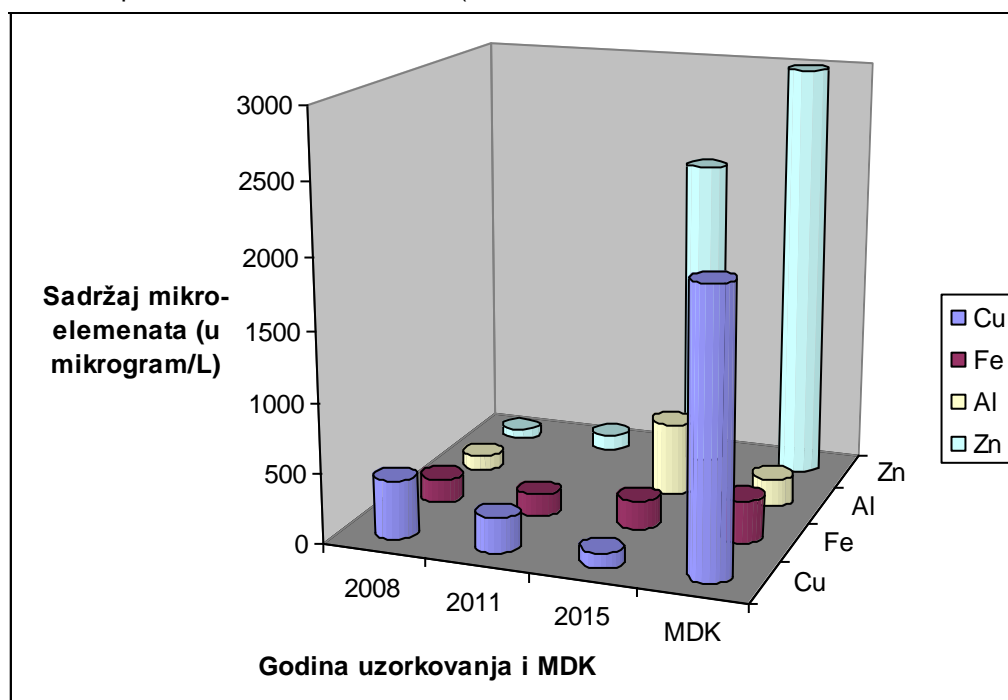
Za razliku od makroelemenata, koji se u vodi za piće nalaze u okviru MDK vrednosti, neki mikroelementi, kao što su Al, Pb i Fe, prevazilaze MDK vrednosti dozvoljene pravilnikom. Nažalost, iako su ti elementi označeni kao GRAS (engl.

generally regarded as safe, generalno preporučan kao bezbedan), oni i te kako mogu uticati na zdravlje ljudi. Američka Uprava za hranu i lekove [engl. Food and Drug Administration (FDA ili USFDA)] klasifikovala je Al kao GRAS, iako postoji

veliki broj studija koje su pokazale vezu između unošenja Al i neurološke demencije kod bubrežnih bolesnika. Studije iz poslednjih 10-15 godina, inače perioda kada se „zvanično“ prestalo sa posmatranjem Al kao toksičnog, pokazuju loš uticaj Al na ljudsko zdravlje. Studije posebno naglašavaju njegovo učešće kod Alchajmerove bolesti (Alzheimer-ova demencija) jer se smatra da je Al jedan od etioloških činilaca, mada njegov patofiziološki mehanizam nije potpuno razjašnjen (kod bolesnika je uočen mnogo viši sadržaj Al u mozgu nego kod zdravih osoba), Parkinsonove bolesti i amiotropne lateralne skleroze (Lu

Gerigova bolest) [28]. Koncentracija Al u vodi za piće je u ovom periodu porasla oko 4,7 puta a Fe čak 13 puta, od prvobitno izmerene vrednosti.

Pb u vodi za piće potiče iz olovnih vodovodnih cevi, PVC cevi koje sadrže olovnu komponentu ili iz česme odnosno kućnih priključaka i armature. Brzina rastvaranja Pb iz olovnih cevi zavisi od: koncentracije hlorida, vrednosti pH, kiseonika, temperature, tvrdoće i vremena zadržavanja vode u cevima. Pb u vodu može dospeti iz lemljivih spojeva cevi a količina Pb u vodi za piće može se smanjiti kontrolom korozije i podešavanjem vrednosti pH vode u sistemu za distribuciju.



Slika 7. Promena sadržaja mikroelemenata (u μgL^{-1}): Cu, Fe, Al i Zn u vodi za piće u periodu 2008-2015. godina iz vodovodnog sistema Novi Beograd

Figure 7. Change in microelement's content (in μgL^{-1}): Cu, Fe, Al i Zn in drinking water from water supply system New Belgrade during period 2008-2015

U Srbiji se u sistemu vodosnabdevanja uglavnom ne koriste olovne vodovodne cevi, ali je Pb pronađeno u svim uzorcima. Pb je od početka ispitivanja, kada je imala graničnu vrednost od $9,9 \mu\text{gL}^{-1}$, imala pik 2011. godine sa oko 2,5 puta većom vrednošću od dozvoljene ($10 \mu\text{gL}^{-1}$), da bi se na kraju ispitivanja zadržala na visokih $13,3 \mu\text{gL}^{-1}$ ili na oko 30% višu vrednost od dozvoljene.

3.4. Određivanje urana

U posebnu grupu ubraja se radioaktivni element uran (izotopi ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U) koji je značajno toksičan. Uran u vodi za piće vodi poreklo iz prirodnih izvora: litosfere, vulkanskih stena, sedimentnih stena, fosfatnih stena i zemljišta [29] ili

je antropogenog porekla: iz različitih industrijskih grana (rudarstvo, topioničarstvo, metalurgija, hemijska industrija, energetika i dr.), nekontrolisanom upotrebom organskih i mineralnih đubriva i pesticida i iz otpadnih muljeva.

Kao prvi zabrinjavajući podatak bio je porast urana u kamencu (sa 2,03 na 3,12 ppm) sa tendencijom smanjivanja na 1,42 ppm, odnosno vodi za piće ($0,61-0,77 \mu\text{gL}^{-1}$). Zbog toga je izvršena provera porekla urana u vodi (kamencu), da li je nastao kontaminacijom antropogenim putem ili je prirodnog porekla, primenom metode frakcione ekstrakcije za određivanje različitih oblika vezivanja urana, čiji su rezultati prikazani su u tabeli 8.

Tabela 6. Rezultati analize vode za piće iz vodovodne mreže Novi Beograd za period 2008-2015. godine, (pH, suvi ostatak, tvrdoća vode, makrokomponente)

Table 6. Analysis results of drinking water from water supply system New Belgrade for period 2008-2015, (pH, dry residue, water hardness, macrocomponents)

Godina uzorkovanja	Izračunata pH vrednost	Mineralizacija (M) uvi ostatak (mgL ⁻¹)	Ukupna tvrdoća vode			Sadržaj makrokomponenti, mgL ⁻¹						
			mg CaCO ₃ L ⁻¹	°D	M ^a *	Ca	Mg	Ca/Mg	Na	K	SO ₄	H ⁺ CO ₃
2008	8,88	300	261,80	14,67	417,57	104,85	9,82	10,68	0,076	0,018	1260	319,4
2011	8,87	247	251,80	14,08	338,24	82,85	7,76	10,67	0,061	0,014	–	307,2
2015	8,80	296,3	264,86	14,84	414,18	106,07	6,33	16,76	0,04	0,010	800	323,13
MDK vrednost prema pravilniku, (Sl. list SRJ br. 42/98 i 44/90) [18,19]	6,8 – 8,5	–	–	–	–	200	50	3-4	150	12	250**	600**

*M^a: makrokomponente + mikrokomponente + elementi u tragovima

**Podaci na osnovu vrednosti u Sl. list SCG br. 53/05 [21]

Tabela 7. Rezultati analize vode za piće iz vodovodne mreže Novi Beograd za period 2008-2015. godine (mikrokomponente)

Table 7. Analysis results of drinking water from water supply system New Belgrade for period 2008-2015.

Godina uzorkovanja	Sadržaj mikrokomponenti											
	Al μgL ⁻¹	Cd μgL ⁻¹	Cr μgL ⁻¹	Cu μgL ⁻¹	Fe μgL ⁻¹	Mn μgL ⁻¹	Ni μgL ⁻¹	Pb μgL ⁻¹	U μgL ⁻¹	Zn μgL ⁻¹	Š μgL ⁻¹	
2008	110	1,8	3	420	176	4,65	6	9,9	0,61	69	1600	
2011	–	1,8	0,49	254,4 ₁	156	6,42	9,88	24,7	0,77	106	–	
2015	520	1,78	4,74	103,7	2030	ispod praga detekcije	3,26	13,3 ₃	0,42	2250	610	
MDK vrednost prema pravilniku, (Sl. list SRJ br. 42/98 i 44/90)	200	3	50	2000	300	50	20	10	2 **	3000	–	

**U pravilnicima nije definisana maksimalna koncentracija U u vodi za piće. U poslednjim literaturnim podacima, izdvaja se podatak od 2 μgL⁻¹ [24-27]

Tabela 8. Rezultati ispitivanja porekla urana u kamencu koji je dobijen iz vode za piće metodom frakcione ekstrakcije

Table 8. Examination results of uranium origin obtained from drinking water using fractional extraction method

Frakcija	Kamenac	uzorak 2008		uzorak 2011		uzorak 2015	
	Uran	U, ppm	% od U _{uk} *	U, ppm	% od U _{uk} *	U, ppm	% od U _{uk} *
	Ukupano(U _{uk})	2,03	100	3,12	100	1,42	100
frakcija I	Vodo-rastvorljiv i izmerljivo adsorbovan	< 0,01	< 0,493	< 0,01	< 0,32	< 0,01	< 0,70
frakcija II	Specifično adsorbovan i vezan za karbonate	0,56	27,58	1,37	43,91	0,49	34,51
frakcija III	Vezan za okside mangana i gvožđa	1,23	60,59	1,66	53,20	0,93	65,49
frakcija IV	Vezan za organsku materiju	< 0,01	0,49	< 0,01	< 0,32	< 0,01	< 0,70
frakcija V	Strukturno vezan u silikatima	0,24	11,82	0,09	2,88	< 0,01	< 0,70
Σ		2,05	100,98%	3,14	100,64%	1,45	102,1%
Razlika u % između izmerene vrednosti i vrednosti dobijene metodom frakcione ekstrakcije		0,98%		0,64%		2,11%	

*Sadržaj, u %, pojedine frakcije u ukupnom sadržaju urana u kamencu

Na osnovu rezultata frakcione ekstrakcije, zaključuje se da se dominantni deo urana u kamencu, a samim tim i u vodi za piće, nalazi u *trećoj frakciji* koja predstavlja potencijalno pristupačnu i mobilnu frakciju urana, što jasno ukazuje da ova jedinjenja imaju veliki afinitet prema uranu. Vrednosti se kreću (u % od ukupnog sadržaja urana u kamencu) između 53,20% (uzorak 2011) i 65,49% (uzorak 2015).

Na osnovu rezultata frakcione ekstrakcije, zaključuje se da je sadržaj urana u kamencu, a samim tim i u vodi za piće, predstavlja potencijalno pristupačne i mobilne frakcije urana koje ukazuju na njegovo antropogeno poreklo [11]. To znači da se u vodi za piće nalazi i prirodni uran ali i uran koji je antropogenim putem došao u životnu sredinu. Ne treba isključiti ni uran koji je u životnu sredinu na prostorima Srbije dospelo tokom NATO bombardovanja SR Jugoslavije tokom 1999. Godine, iz pepelišta termoelektrane „Nikola Tesla” i dr.

Kako je određen sadržaj Fe u vodi za piće (od 156 do 2030 μgL^{-1}) i Mn (od 4,65 do 6,42 μgL^{-1}) (tabela 7), to znači da je i sadržaj eventualno adsorbovanog urana veoma mali, ali ne i zanemarljiv. Međutim, kako se uslovi u bojleru teško menjaju, u smislu drastičnog smanjenja kiselosti, to i uran u kamencu ostaje fiksiran, a u vodi nepromenjen.

Tabela 9. Unos elemenata konzumiranjem vode za piće na godišnjem nivou (u g i u %)

Table 9. Intake of elements by consumption of drinking water on yearly level (in g and %)

Elementi	uzorak 2008		uzorak 2011		uzorak 2015	
	u g	u %	u g	u %	u g	u %
Alkalni metali (Na, K)	0,067	0,08%	0,054	0,082%	0,036	0,042%
Zemnoalkalni metali (Mg, Ca)	82,56	97,54%	65,24	99,31%	80,94	94,30%
Prelazni metali (d-elementi) (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd)	0,477	0,56%	0,381	0,58%	3,8374	4,47%
Polumetali (metaloide) (Si, As)	1,152	1,36%	-	-	0,4392	0,51%
Amfoterni metali (Pb, Al)	≈ 0,086	0,10%	0,0178	0,03%	0,384	0,45%
Nemetali (S)	0,30	0,35%	-	-	0,1944	0,23%
Lantanoidi (U)	0,44 mg	$5,2 \cdot 10^{-4}\%$	0,55 mg	$8,37 \cdot 10^{-4}\%$	0,30 mg	$3,52 \cdot 10^{-4}\%$
Σ	84,64	99,99%	65,6937	99,99%	85,8323	99,99

Tabela 10. Unos teških metala u čovekov organizam konzumiranjem vode za piće na godišnjem nivou

Table 10. Intake of heavy metals in the human body by consumption of drinking water on yearly level (in g and %)

Uzorak	Teški metali (Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, U, Ni, Cd)	
	u g	u %
uzorak 2008	0,48354 g	0,57%
uzorak 2011	0,39994 g	0,61 %
uzorak 2015	3,84392 g	4,48 %

Zapaža se da uran u frakciji II (specifično adsorbovan i vezan za karbonate), koji u velikoj meri zavisi od pH vrednosti čvrste supstance – sedimenta pokazuje značajan porast (za oko 60 %) tokom perioda 2008-2011. godine. Uran vezan za okside mangana i gvožđa (frakcija III) pokazuje smanjenje za 12,20 %. Dobijeni podaci ukazuju da uran koji potiče iz antropogenih izvora (frakcija III) (prema Shuman [30]) pokazuje tendenciju smanjenja, a dolazi do porasta urana koji se pojavljuje iz geohemijskih izvora u manje pristupačnom obliku (karbonati, oksidi, fosfati, sulfidi, silikati) [11].

3.5. Unos elemenata u čovekov organizam konzumiranjem vode za piće

Unos elemenata u čovekov organizam konzumiranjem vode za piće izračunat je na osnovu podataka da *zapremina jedne čaše* iznosi 200 mL (0,2 L) a da *dnevni unos* pretpostavlja da čovek normalno unosi 10 čaša vode (1,5 L vode). Proračun je zasnovan na osnovu izračunatog sadržaja odgovarajućeg elementa na osnovu *svog ostatka*. *Mesečni unos* baziran je na 30 dana, a *godišnji unos* baziran je na 12 meseci (365 dana).

Unos elemenata u čovekov organizam konzumiranjem vode za piće, na godišnjem nivou prikazan je u tabeli 9, a samo teških metala u tabeli 10.

Ovi podaci govore da je unos (u %) *alkalnih i zemnoalkalnih metala* u čovekov organizam tokom konzumiranja vode za piće na godišnjem nivou u ovom ispitivanom vremenskom intervalu istog reda veličine: *alkalni* srednja vrednost 0,07% a *zemnoalkalni metali* 97,05% (sa relativnom greškom srednje vrednosti od 6,50%). Ukupna masa elemenata koji se nalaze u vodi za piće je na početku i kraju skoro nepromenjena, sa osetnim padom 2011. godine od 22,38%, bez nekog konkretnog objašnjenja.

Dobijeni podaci ukazuju da je i posle 7 godina, unos *zemnoalkalnih metala* u čovekov organizam

preko vode za piće dominantan, dok je unos urana, nemetala praktično zanemarljiv.

Iz tabele 10 može se videti da je unos teških metala preko vode za piće značajno promenjen (povećan), čak 10 puta odnosu na period od 2008-2011. godine. Iako je sadržaj pojedinih teških metala varirao u ovom vremenskom periodu, ovako visok porast teških metala posledica je povećane koncentracije pre svega Fe i Zn koji najviše doprinose udelu teških metala.

Vodom za piće najviše se unose zemnoalkalni metali (u zavisnosti od godine uzorkovanja od 82,56 g/dm³ (97,54 %) (uzorak 2008) i 65,24 g/dm³ (99,31 %) (uzorak 2011), ali je ukupna masa elemenata koja se nalazi u vodi osetno je smanjena (za 18,95 g ili 22,38 %), što nedvosmisleno govori o promeni tvrdoće vode.

3.6. Procena kratkoročnog i dugoročnog potencijalnog kancerogenog rizika

Unos toksičnih elemenata i rizik po zdravlje ljudi, koji je uzrokovan konzumiranjem vode za piće, određeni su na nedeljnom nivou (kratkoročni rizik), preko procenjenog nedeljnog unosa vode (PNU) i koeficijenta rizika po zdravlje ljudi (KR).

Ovi koeficijenti određeni su na osnovu sledećih jednačina [31]:

$$PNU = \frac{PPV \cdot c \cdot 7}{PTM}$$

$$KR = \frac{PNU}{TNU}$$

gde je: **PPV** – prosečna potrošnja vode po stanovniku (1,5L dnevno) [32], **c** – koncentracija elemenata u ispitivanim uzorcima vode izražena u µg/L, **PTM** – prosečna telesna masa stanovnika koja iznosi 75,65 kg [33] a **TNU** je tolerantni nedeljni unos toksičnih metala izražen kao µgkg⁻¹ telesne mase.

Pri proceni kratkoročnog rizika po ljudsko zdravlje smatra se da visok rizik postoji ukoliko je koeficijent rizika (KR) za neki element veći od 1 [34-41].

3.7. Dugoročni, potencijalno kancerogeni, rizik po zdravlje ljudi

Osim kratkoročnog rizika, prouzrokovanog konzumiranjem vode sa povišenim sadržajem toksičnih

Tabela 12. Kratkoročni zdravstveni rizik izražen kroz tolerantni nedeljni unos (TNU), procenjeni nedeljni unos (PNU) i koeficijent rizika (KR) za odabrane toksične metale za pojedine godine

Table 12. Short-term health risk expressed through weekly intake (TWI), estimated weekly intake (EWI) and risk coefficient (RC) for selected toxic metals for individual years

Element	TNU (µgkg ⁻¹)	Uzorak					
		2008		2011		2015	
		PNU	KR	PNU	KR	PNU	KR
Al	7000 [46]	15,27	0,00218	-	-	72,17	0,01
Fe	5600 [46]	24,43	0,0044	21,65	0,0039	281,76	0,05
Pb	25 [46]	1,37	0,055	3,43	0,137	1,85	0,074

elemenata, moguće je odrediti i dugoročni, potencijalno kancerogeni, rizik po zdravlje ljudi [35].

Kao parametri za procenu ovog tipa rizika, određeni su unos toksičnih elemenata oralnim putem (konzumiranjem vode za piće), **U_{oral}**, kao i koeficijent rizika izazvan oralnim unosom toksičnih elemenata, **KR_{oral}**, preko sledećih jednačina:

$$U_{oral} = \frac{PPV \cdot c \cdot 365 \cdot 30}{PTM \cdot 10950}$$

$$KR_{oral} = \frac{U_{oral}}{RfD_{oral}}$$

gde je: **RfD_{oral}** referentna vrednost za unos kancerogenih i potencijalno kancerogenih kontaminanata oralnim putem propisana od strane američke Agencije za zaštitu životne sredine [engl. Environmental Protection Agency (EPA ili USEPA)] [36,37] a skraćenice **PPV** i **PTM** su već objašnjene.

Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem sadržaja mikrokomponenta u analiziranim uzorcima vode (tabela 7), može se uočiti da je u nekoliko uzoraka zabeležena povećana koncentracija pojedinih mikrokomponenta u poređenju sa dozvoljenim vrednostima propisanim Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće, što je prikazano u tabeli 11 [38].

Tabela 11. Koncentracija potencijalno toksičnih mikrokomponenta u vodi za piće

Table 11. Concentration of potentially toxic microcomponents in drinking water

Godina uzorkovanja	Al µg/L ⁻¹	Fe µg/L ⁻¹	Pb µg/L ⁻¹
2008	110	176	9,9
2011	-	156	24,7
2015	520	2030	13,33
MDK vrednost prema pravilniku [18,19]	200	300	10

Da bi se utvrdila (eventualna) opasnost od prisustva toksičnih elemenata u koncentracijama višim od vrednosti dozvoljene Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće, urađena je procena kratkoročnog (tabele 12 i 13) i dugoročnog potencijalnog kancerogenog rizika (tabela 14).

Tabela 13. *Kratkoročni zdravstveni rizik izražen kroz tolerantni nedeljni unos (TNU), procenjeni nedeljni unos (PNU) i koeficijent rizika (KR) za odabrane toksične metale za srednju vrednost*

Table 13. *Short-term health risk expressed through weekly intake (TWI), estimated weekly intake (EWI) and risk coefficient (RC) for selected toxic metals for middle value*

Element	TNU (μgkg^{-1})	Uzorak	
		2008-2015	
		PNU	KR
Al	7000 [37]	43,72	0,006
Fe	5600 [37]	109,23	0,02
Pb	25 [37]	2,22	0,09

Tabela 14. *Dugoročni zdravstveni rizik izražen kroz oralni unos (U_{oral}) i koeficijent rizika unosa oralnim putem (KR_{oral}) za odabrane toksične metale za pojedine godine*

Table 14. *Long-term health risk expressed through oral intake (U_{oral}) and risk coefficient of oral intake (KR_{oral}) for selected toxic metals for individual years*

Element	RfR _{oral} (mg/dan/kg)	Uzorak					
		2008		2011		2015	
		U_{oral}	KR_{oral}	U_{oral}	KR_{oral}	U_{oral}	KR_{oral}
Al	— *	—	—	—	—	—	—
Fe	— *	—	—	—	—	—	—
Pb	0,0085	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0,023$	$4,89 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0,058$	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0,031$

*RfD_{oral} referentna vrednost za unos kancerogenih i potencijalno kancerogenih kontaminanata oralnim putem propisana od strane EPA. Ne postoji RfD_{oral} za Fe, s obzirom da nije potvrđeno postojanje kancerogenog rizika od strane EPA. Za Al ne postoje literaturni podaci, jer je FDA Al klasifikovala kao GRAS.

Tabela 15. *Dugoročni zdravstveni rizik izražen kroz oralni unos (U_{oral}) i koeficijent rizika unosa oralnim putem (KR_{oral}) za Pb za srednju vrednost*

Table 15. *Long-term health risk expressed through oral intake (U_{oral}) and risk coefficient of oral intake (KR_{oral}) for Pb for middle value*

Element	RfR _{oral} (mg/dan/kg)	Uzorak	
		2008-2015	
		U_{oral}	KR_{oral}
Pb	0,0085	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0,037$

Na osnovu rezultata dobijenih za dugoročni potencijalni rizik za pojavu i razvoj kancerogenih oboljenja (tabela 15), mogu se uočiti razlike za ispitivane metale, u zavisnosti od procenjenog unosa oralnim putem, kao i propisanih referentnih vrednosti (RfD_{oral}).

Podaci iz tabela 12-15 ukazuju da rizik od unošenja mikroelemenata: Al, Fe i Pb, koji se u ispitivanim vodama nalaze u vrednosti višoj od one dozvoljene pravilnikom, ni za jedan metal ne pokazuju kratkoročni zdravstveni rizik po zdravlje ljudi, jer su sve vrednosti KR daleko ispod 1, što je uslov za postojanje zdravstvenog rizika.

Analiza podataka o dugoročnom zdravstvenom riziku ukazuje da jedina realna opasnost postoji od prisustva Pb u vodi za piće. Analiza podataka (tabele 14 i 15) pokazuje da je rizik od pojave kancera prisutan kod 23-58 stanovnika od 1000 stanovnika koji koriste ovu vodu za piće.

4. ZAKLJUČAK

U radu je ispitivan kamenac koji je nastao iz vodovodne mreže grada Beograda, pogona za preradu vode Bežanija (Novi Beograd), tokom vremenskog perioda 2008-2015. godine.

U radu su praćeni izotopi koji su se nalazili u kamencu i koji su pokazali značajno smanjenje svoje aktivnosti tokom ovog perioda, čak i kada je u pitanju izotop ^{235}U koji je veštačkog porekla. Gama-spektrometrijska ispitivanja ukazala su da najveći doprinos ima izotop ^{238}U (od 10 do $38,6 \text{ Bqkg}^{-1}$) dok od izotopa stroncijuma zabeleženo je prisustvo izotopa ^{90}Sr , koji je neznatno povećan. Objašnjenje leži i u povećanoj količini (procentualno) *zemnoalkalnih metala* (u koje spada i stroncijum) za 16,75%, što može dovesti do povećanja izotopa ^{90}Sr koji doprinosi povećanoj aktivnosti.

Upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) potvrđen je dominantni oblik kalcijum-karbonata koji ima kristalnu strukturu heksagonalnog oblika koja odgovara *kalcitu* ali da je zastupljena i kristalna modifikacija koja kristališe rombično i koja odgovara *aragonitu*. *Aragonit* se nalazi u mnogo manjoj količini nego *kalcit*.

Indirektna metoda određivanja sadržaja metala u vodi za piće, bazirana na ispitivanju kamenca, pokazala je punu preciznost, pouzdanost i reproduktivnost dobijenih rezultata, pa je zbog toga izvršen proračun elemenata koji su se nalazili u vodi za piće, kao i njihova varijabilnost tokom perioda 2008-2015. godine.

Rezultati ispitivanja potvrdili su da je kvalitet vode, baziran na sadržaju metala u vodi, konstantan i da se metali nalaze u koncentraciji dozvoljene pravilnikom. Pokazan je porast urana u vodi za piće, a na osnovu rezultata frakcione ekstrakcije dokazano je njegovo antropogeno poreklo.

Na osnovu sadržaja makro- i mikroelemenata utvrđeno je da je ispitivani tip vode $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, što se slaže sa literaturnim podacima.

Uočljivo je da je u ispitivanom periodu koncentracija svih elemenata ispod MDK vrednosti, osim sulfata koji su značajno iznad dozvoljene vrednosti za 2008. (oko 5 puta viša vrednost) i 2015. godinu (oko 3 puta viša vrednost). Referentne vrednosti uzete su iz pravilnika [20], jer se u ostalim pravilnicima taj podatak ne nalazi.

Izračunati podaci govore da je sadržaj Mg u vodi jako nizak, jer je sadržaj Ca u rasponu od 41,43-53,04% a Mg svega 12,66-19,64% od dozvoljene vrednosti.

Unos teških metala preko vode za piće značajno je promenjen (povećan), čak 10 puta u periodu od 2008-2011. godine. Iako je sadržaj pojedinih teških metala varirao u ovom vremenskom periodu, ovako visok porast teških metala posledica je povećane koncentracije pre svega Fe i Zn koji najviše doprinose udelu teških metala.

Proračunati podaci ukazuju da rizik od unošenja mikroelemenata: Al, Fe i Pb, koji se u ispitivanim vodama nalaze u vrednosti višoj od one dozvoljene pravilnikom, ni za jedan metal ne pokazuju kratkoročni zdravstveni rizik po zdravlje ljudi.

Analiza podataka o dugoročnom zdravstvenom riziku ukazuje da jedina realna opasnost postoji od prisustva Pb u vodi za piće. Rizik od pojave kancera prisutan je kod 23-58 stanovnika od 1000 stanovnika koji koriste ovu vodu za piće.

Zahvalnost

Ovaj rad je rađen u okviru projekta osnovnih istraživanja broj III 43009. Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije za učešće u finansiranju ovoga rada.

LITERATURA

- [1] <http://www.bvk.rs>. Datum pristupa sajtu 28.09.2016. godine
- [2] M.B. Rajković (2003) Neke neorganske supstance koje se mogu naći u vodi za piće i posledice po zdravlje ljudi, Hemijska industrija, 57, 1, 24-34.
- [3] M.B. Rajković, M. Stojanović, S. Milojković (2015) Ispitivanja kvaliteta vode za piće iz individualnih bunara u selu Dubravica u Braničevskom okrugu, Zaštita materijala, 56(2) 213-224.
- [4] M.B. Rajković, C. Lačnjevac, N. Ralević, M. Stojanović, D. Tošković, G. Pantelić, N. Ristić, S. Jovanović (2008) Identification of Metals (Heavy and Radioactive) in Drinking Water by an Indirect Analysis Method Based on Scale Test, Sensors, 8, 2188-2207.
- [5] M.B. Rajković, M.D. Stojanović, G.K. Pantelić (2009) Indirektna metoda određivanja elemenata (metala i nemetala) u vodi za piće ispitivanjem kamenca (monografija), Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd.
- [6] M.B. Rajković, M. Stojanović (2003) Determination of Heavy Metals in Drinking Water. Международный форум "Аналитика и аналитики", Воронеж, 2-6 июня 2003 г., КАТАЛОГ рефератов и статей, том 1, 4-С16, с. 165.
- [7] M.B. Rajković, M.D. Stojanović, Č.M. Lačnjevac, D.V. Tošković, D.D. Stanojević (2008) Određivanje tragova radioaktivnih supstanci u vodi za piće, Zaštita materijala, 49, 4, 44-54.
- [8] M.B. Rajković, M. Stojanović, G. Pantelić (2007) Određivanje radioaktivnih elemenata u vodi za piće metodom indirektno analize na osnovu ispitivanja sastava kamenca, XXIV simpozijum Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore, Zlatibor, 03.-05.10.2007. godine, Sekcija 2: Radioekologija, Zbornik radova, s. 37-41.
- [9] M.B. Rajković, M. Stojanović (2004) Application of Fractional Extraction Method for Determination of Uranium Origin in Boiler Fur, PHYSICAL CHEMISTRY 2004, Proceedings of the 7th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, A. Antić-Jovanović and S. Anić (Eds.), The Society of Physical Chemists of Serbia, September 21-23, 2004, Belgrade, Environmental Protection (J), Volume II, J-24-P, pp. 703-705.
- [10] M.B. Rajković, M.D. Stojanović, G.K. Pantelić, D.V. Tošković (2005) Determination of Inorganic Compounds in Drinking Water on the Basis of Household Water Scale. Part 2. Application of fractional extraction method for the determination of uranium origin, Acta Periodica Technologica, 36, 135-141.
- [11] J. Knopke, W. Kühn (1985) Determination of Uranium Soil Samples by Different Analytical Extraction Methods, First International Contact Seminar in Radiology, Sweden, 1985, pp. 23-37.
- [12] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson (1995) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Analytical Chemistry, 51, 844-851.
- [13] M.B. Rajković, M.D. Stojanović, G.K. Pantelić, V.V. Vuletić (2006) Determination of Strontium in Drinking Water and Consequences of Radioactive Elements Present in Drinking Water for Human Health, Journal of Agricultural Sciences, 51, 87-98.
- [14] M.H. Francois (1961) Dosage du Sr-90 et de Y-90 dans les eaux naturelles chargees. Rapport CEA No. 1965.
- [15] M.B. Rajković, V.V. Vulović, G.K. Pantelić (2006) Određivanje ⁹⁰Sr u vodi za piće, XLIV savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 6. i 7. februar 2006.god., Sekcija za zaštitu životne sredine, Zbornik radova, s. 197-200.
- [16] M.B. Rajković, U. Lačnjevac, Z. Baščarević, T.M. Rajković, D. Tošković, D. Stanojević (2008) Određivanje kristalne strukture kalcijum-karbonata dobijenog iz vode za piće, Zaštita materijala, 49(2), 43-50.

- [17] M.B. Rajković, T.M. Rajković, U. Lačnjevac, Z. Baščarević, D. Tošković, D. Stanojević, Č. Lačnjevac (2008) Determination of Crystalline Structure of Calcium Carbonate Obtained from Drinking Water, PHYSICAL CHEMISTRY 2008, *Proceedings of the 9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Editor A. Antić-Jovanović, The Society of Physical Chemists of Serbia, September 24-26, 2008, Belgrade, Serbia, *Spectroscopy, Molecular Structures (B), Volume II*, B-11-P, pp. 729-731.
- [18] M.B. Rajković, Č. Lačnjevac, M. Stojanović, G. Pantelić, D. Tošković, D. Stanojević (2008) Određivanje neorganskih jedinjenja u vodi za piće u vodi iz vodovodne mreže Beograda – Gornji grad Zemun na bazi kamenca, 29. stručno-naučni skup sa međunarodnim učešćem Vodovod i kanalizacija '08, Zlatibor, 06.-09. oktobar 2008., Zbornik radova, s. 113-118.
- [19] Službeni list SRJ (1998) Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Broj 42 od 28. avgusta 1998. god., s. 4-10.
- [20] Službeni list SRJ (1999) Pravilnik o izmenama i dopunama Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće, broj 44 od 25. juna 1999. god., s. 19-20.
- [21] Text from the Web site: Službeni list SCG br. 53/2005 i Službeni glasnik RS br. 43/2013 Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za prirodnu mineralnu vodu, prirodnu izvorsku vodu i stonu vodu. (<http://www.tehnologijahrane.com/pravilnik/pravilnik-o-kvalitetu-i-drugim-zahtevima-za-prirodnu-mineralnu-vodu-prirodnu-izvorsku-vodu-i-stonu>) Datum pristupa sajtu 20.09.2016. godine
- [22] EU Directive 98/83/EC, 1998. Council Directive of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Union L330/32 5/12/1998.
- [23] World Health Organization (WHO) (2006) Guidelines for drinking-water quality. First Addendum to Third Edition Vol. 1 recommendation, Geneva, Switzerland, p. 595.
- [24] J.L. Domingo (1995) Chemical Toxicity of Uranium, *Toxicology and Ecotoxicology News*, 2, 3, 74-78.
- [25] J.L. Domingo, J.M. Ilobet, J.M. Thomas (1987) Acute Toxicity of Uranium in Rats and Mice, *Bulletin for Environmental Contamination and Toxicology*, 39, 168-174.
- [26] E.A. Maynard, W.L. Down, H.C. Hodge (1953) Oral Toxicity of Uranium Compounds, In *Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds*, C. Voegtlin and H.C. Hodge (Eds), McGraw-Hill, New York, pp. 309-376.
- [27] A. Becaria, A. Campbell, S.C. Bondy (2002) Aluminum as a toxicant, *Toxicology and Industrial Health*, 18, 7, 309-320.
- [28] T.M. Petrović, M. Zlokuća Mandić, N. Veljković, P.J. Papić, M.M. Poznanović, J.S. Stojković, S.M. Magazinović (2012) Makro- i mikroelementi u flaširanim vodama i vodama iz javnih vodovoda u Srbiji, *Hemijska industrija*, 66, 1, 107-122.
- [29] K.F. Harmsten, A.M. DeHaan (1980) Occurrence and Behaviour of Uranium and Thorium in Soil and Water, *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 28, 40-62.
- [30] L.M. Shuman (1985) Fractionation Method for Soil Microelements, *Soil Science*, 140, 11-22.
- [31] K. Lin, S. Lu, J. Wang, Y. Yang (2015) The arsenic contamination of rice in Guangdong Province, the most economically dynamic provinces of China: arsenic speciation and its potential health risk, *Environmental Geochemistry and Health*, 37, 535-361.
- [32] M. Papić, M. Ćuk, M. Todorović, J. Stojković, B. Hajdin, N. Atanacković (2012) Arsenic in Tap Water of Serbia's South Pannonian Basin and Arsenic Risk Assessment, *Polish Journal of Environmental Studies*, 21, 1783-1790.
- [33] T. Pavlica, V. Božić-Krstić, R. Rakić, B. Srdić (2010) Nutritional status nad fat tissue distribution in health adults from some places in Central Banat, *Medicinski Pregled*, LXIII, 21-26.
- [34] A.O. Leung, N.S. Duzgoren-Aydin, K.C. Cheung, M.H. Wong (2008) Heavy metals concentrations of surface dust from e-waste recycling and its human health implications in southern China, *Environmental Science & Technology*, 42, 2674-2680.
- [35] J. Wu, Z. Sun (2015) Evaluation of shallow groundwater contamination and associated human health risk in aluvial plain impacted by agricultural and industrial activities, *Expo Health*. doi: 10.1007/s12403-015-0170-x
- [36] O. Momot, B. Synzynyns (2005) Toxic aluminium and heavy metals in groundwater of Middle Russia: health risk assessment, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2, 214-218.
- [37] Text from the Web site: Committee for Medicinal Products for Human Use (CHMP) (2008) Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents, European Medicines Agency, Committee for medicinal products for human use, London. (http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC500003586.pdf), Datum pristupa sajtu 10.09.2016. godine
- [38] A.Ž. Kostić, N.Đ. Pantelić, L.M. Kaluđerović, J.P. Jonaš, B.P. Dojčinović, J.B. Popović-Đorđević (2016) Physicochemical Properties of Waters in Southern Banat (Serbia); Potential Leaching of Some trace elements from Ground and Human health Risk, *Expo Health*, 8, 227-238.
- [39] A.O. Leung, N.S. Duzgoren-Aydin, K.C. Cheung, M.H. Wong (2008) Heavy metals concentrations of surface dust from e-waste recycling and its human health implications in southern China, *Environmental Science & Technology*, 42, 2674-2680.
- [40] A. Kostić, Č. Lačnjevac, N. Pantelić, J. Popović (2016) Procena potencijalnog zdravstvenog rizika usled prisustva makro i mikroelemenata u pijačojoj vodi sa područja Dolova (opština Pančevo), Međunarodno savetovanje „Održivi razvoj Braničevskog okruga i energetskog kompleksa Kostolac”, Kostolac, 19. maj 2016. god., Zbornik radova, s. 91-94.
- [41] M.B. Rajković, M.D. Stojanović, G.K. Pantelić, D.V. Tošković (2004) Determination of Inorganic Compounds in Drinking Water on the Basis of House Water Heater Scale. Part 1. Determination of heavy metals and uranium, *Acta Periodica Technologica*, 35, 131-140.

ABSTRACT

CONTENT ANALYSIS OF MACRO- AND MICRO-ELEMENTS IN WATER FROM BELGRADE PLUMBING (PURIFIED IN BEŽANIJA TREATMENT PLANT) DURING THE PERIOD OF 2008-2015

An indirect method of metal content determination in drinking water based on a study of scale, showed precision, reliability and reproducibility of the obtained results.

Results showed that the water quality, based on the metal content in the water, is quite constant and metals are in a concentration allowed by the Regulations. An increase of Uranium in drinking water (mainly the isotope ^{238}U) was determined and its anthropogenic origin is proven based on the results of fractional extraction.

Based on the content of macro- and microelements it is determined type of tested water as $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$.

In the examined period the concentration of macro- and microelements was below the MAC (Maximum Allowable Concentration) values.

Ratio of Ca/Mg according to the Regulations should be between 3 and 4, while in the period of examination was varied in the range of 10.67 to 16.76, which means that the content of Mg in water is very low.

Regarding to the period of 2011-2015 the input of heavy metals via drinking water was significantly increased (even 10 times) in comparison to the period of 2008-2011. As result of increased concentrations of Fe and Zn is a high growth of heavy metals.

Calculated data showed that the risk of input microelements: Al, Fe and Pb, which are in studied water much higher than allowed by the Regulations, is not having any short-term risk to human health.

Data analysis of the risk on the long-term health showed that the only real danger is the presence of Pb in drinking water. The risk of cancer is present in 23-58 population of 1000 people who are using this water for drinking.

Keywords: *drinking water, scale, heavy metals, short-term and long-term human health risk.*

Scientific paper

Paper received: 26. 12. 2016.

Paper accepted: 09. 2. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal