

MILOŠ B. RAJKOVI¹, MIRJANA STOJANOVIĆ²,
SLAVANA MILOJKOVIĆ³

Originalni naučni rad
UDC:628.112(497.11)
doi:10.5937/ZasMat1502213R

Ispitivanja kvaliteta vode za piće iz individualnih bunara u selu Dubravica u Braničevskom okrugu

Kvalitet vode za piće: fizičko-hemijska i mikrobiološka ispravnost iz individualnih bunara iz sela Dubravica proverena je metodama preporučenim Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće. Sadržaj teških metala u vodi za piće utvrđen je metodom indirektnog određivanja na osnovu kamenca istaloženog na greja u kućnog bojlera. Dobijeni kamenac ispitivan je skeniraju om elektronskom mikroskopijom (SEM), rendgenskom difrakcionom analizom (RDA) i metodom termogravimetrijske (TG) i diferencijalne termike analize (DTA). Fizičko-hemijska i mikrobiološka ispitivanja ukazala su na potpunu zdravstvenu ispravnost vode za piće. Rezultati sadržaja teških metala pokazali su da je indirektna metoda preciznija i pouzdanija, jer može detektovati koncentracije teških metala (u ispitivanim uzorcima Cd i Pb) koji se nalaze ispod praga detekcije klasičnim metodama analize vode. Ovo je veoma bitno jer se na taj način prati njihovo unošenje u dužem vremenskom periodu i mogu se preduprediti eventualne posledice po zdravlje ljudi. Sadržaj urana je ispod zakonom dozvoljene vrednosti, dok metoda frakcione ekstrakcije ukazuje na njegovo antropogeno poreklo.

Ključne reči: kvalitet vode za piće, individualni bunari, Braničevski okrug.

1. UVOD

Kontrola kvaliteta vode, zahteva reprezentativnu fizičko-hemijsku i mikrobiološku analizu, kao i adekvatan izbor parametara kvaliteta. Da bi se ispitao kvalitet vode, nisu značajni samo parametri koji se analiziraju, već i način uzorkovanja, konzerviranja i čuvanja uzoraka vode do pristupanja analizi [1].

Na području opštine Požarevac postoje tri naivna vodostajna stanovišta:

- Centralno vodovodsko snabdevanje u gradovima Požarevac i Kostolac i seoskim naseljima Irinovac, Klenovnik, Stari Kostolac, Drmno i Bradarac;
- Snabdevanje iz lokalnih vodnih objekata-javne esme;
- Individualno snabdevanje iz sopstvenih bunara u ostalim naseljima.

Nitrati u podzemnim vodama predstavljaju veliki problem, posebno ako se podzemne vode koriste kao izvorište za vodostaj. Poslednjih godina zabeležen je drastičan skok u broju kontaminiranih izvorišta nitratima. Neizgrađena komunalna mreža i neregulisano odvodnjavanje obradivih površina koja se prihranjuju mineralnim đubrivima, veliki su problem i najčešći su uzroci povišene koncentracije nitrata u podzemnim vodama [2]. U ovom slučaju radi se o kontinualnom a ne ekscitacionom zagađenju.

Adrese autora: ¹Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, ²Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, ³Zavod za zaštitu zdravlja, Požarevac

Rad primljen 15. 02. 2015.

Rad prihvaćen: 09. 04. 2015.

Ovaj problem je posebno zastupljen u slivu Velike Morave, odakle se javno vodostajanje bazira na zahvatanju podzemnih voda iz šljunkovite vodonosne sredine aluviona Velike Morave. Visoki sadržaj nitrata bio je naročito zabeležen tokom 2000-2001.godine kada je kvalitet vode bio ugrožen visokim sadržajem nitrata koji je u kontinuitetu iznosio preko 100 mg/dm³ (dozvoljena vrednost je 50 mg/dm³ [3]) kada su bunari redom isključivani usled zagađenja voda iz komunalno neuređenih naselja Lučica, Prugovo, Poljana i Ljubičevci [2].

Poljoprivredna aktivnost i septičke jame najčešći su uzroci ove vrste zagađenja. Nitrati su vrlo rastvorljivi i ne adsorbuju se na poroznu sredinu, što dodatno olakšava njihovu mobilnost zemljišnim rastvorima čime se povećava rizik od kontaminacije. U aerobnim uslovima nitrati su veoma postojani i javljaju se kao stabilni oblik azota, dok u anaerobnim uslovima podležu degradaciji, ali je ovaj proces veoma spor i zahteva prisustvo dovoljne količine organskog ugljenika [4,5].

Povišen sadržaj nitrata u podzemnim vodama, u odnosu na prirodni fond, antropogenog porekla prati povišena elektroprovodljivost vode [6].

Radi provere zdravstvene ispravnosti vode za piće u okviru ovog rada uzorkovani su i pregledani uzorci vode za piće iz individualnih bunara iz sela Dubravica na teritoriji grada Požarevca u Braničevskom okrugu.

Osnovna namena rada je da se ispitivanjem uzoraka vode za piće, uzetih sa ruralnog područja Braničevskog okruga, utvrdi da li je voda zdravstveno ispravna, kao i da se odredi stepen eventualnog antropogenog uticaja na kvalitet vode za piće.

Za kontrolu metoda ispitivanja kvaliteta vode za piće izvršena su dodatna ispitivanja voda iz sela

Dubravica i to dva uzorka iz različitih bunara indirektnom metodom određivanja elemenata (metala i nemetala) u vodi za pije, predloženom od strane Rajkovića i saradnika [7,8].

2. MATERIJAL I METODE RADA

Selo Dubravica u kome je vršeno ispitivanje nalazi se na 75 m nadmorske visine. Uzorak broj I je uzet sa lokacije u centru gusto naseljenog sela na udaljenosti od oko 2,5 km od reke Dunav, dok je uzorak broj II uzet sa ulaza u selo iz pravca grada Požarevca sa udaljenošću od oko 1 km u odnosu na uzorak broj I, a oko 3,5 km od reke Dunav. Oba bunara su na istoj dubini od 12 m.

Uzorkovanje, metode ispitivanja i tumačenje rezultata urađeni su u skladu sa Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za pije [3,9].

Analiza vode obuhvatila je sledeće parametre: miris, boju, pH vrednost, utrošak KMnO_4 , mutnoća, nitrite, nitrate, amonijak, hloride, elektroprovodljivost, mikrobiološku ispravnost i sadržaj teških metala [10].

Uzorcima vode zahvatani su u plastične boce (bez konzerviranja) [11,12].

Na samom mestu uzorkovanja merena je temperatura i provodljivost uzoraka vode. Optimalna temperatura vode se kreće oko 8-12°C. Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za pije [9] nije regulisana temperatura vode za upotrebu, jer nema direktan higijenski značaj. Analitičke metode i granica detekcije za sve ispitivane parametre prikazane su u Tabeli 1 [13].

Tabela 1 - Analitičke metode primenjene u radu i njihova granica detekcije

Pokazatelj	Merna jedinica	Analitička metoda	Granica detekcije	MDK vrednost [9,15]
Amonijak	mg/dm^3	spektrofotometrijski sa Nessler-ovim reagensom (posle destilacije)		0,50
Boja	mg/dm^3 Pt/Co skale	spektrofotometrijski Metoda A: Kolorimetrijski pomoću Pt/Co skale	-	20
Elektroprovodljivost	$\mu\text{S/cm}$ pri 20°C	konduktometrijski	-	2500
Hloridi, kao Cl^-	mg/dm^3	jon-selektivna elektroda, ISE	0,01	250
Koliformne bakterije	broj/100 cm^3			0
pH vrednost	-	potenciometrijski, ISE	-	6,50-8,00
Miris	-	organoleptički	-	bez
Mutnoća	NTU jedinica	turbidimetrijski Metoda A: turbidimetrijski sa silikatnom zemljom Metoda B: nefelometrijski prema standardnom formazinskom polimeru	-	4
Oksidativnost	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	Potrošnja KMnO_4 , kuvanjem u kiseloj sredini titracijom prema Kubel-Tiemannu		do 8 mg/dm^3
Ukus	-	organoleptički	-	bez
Nitrati, kao NO_3^-	mg/dm^3	IC	0,01	0,5
Nitriti, kao NO_2^-	mg/dm^3	IC	0,01	0,005
Arsen, kao As	mg/dm^3	AAS Hidridna tehnika	0,01	0,01
Olovo, kao Pb	mg/dm^3	AAS	0,01	0,01
Kadmijum, kao Cd	mg/dm^3	AAS	0,01	0,003
Temperatura vode	°C	Temperatura je merena živinim termometrom (u °C).		
U	$\mu\text{g/cm}^3$	fluorimetrijski	0,0005	0,05
Mineralizacija (ili suvi ostatak na 180°C) je ukupni maseni sadržaj svih prisutnih materija u vodi.	g/dm^3	Na analitičkoj vagi se izmeri masa (koja je masa prethodno ustaljena) iz koje se uparavati uzorak. Uparavanje 100 cm^3 uzorka se vrši na vodenom kupatilu do suva. Potom se ostatak u vazi suši 8h u sušnici na 180°C. Masa se hladi, a potom izmeri.		

Skraćenice korišćene u tabeli 1: ISE – jon-selektivna elektroda, IC – jonska hromatografija, AAS – atomska apsorpciona spektrofotometrija

Kvalitet vode je utvrđen indirektnom metodom preko kamenca, izdvojenog na greja u kućnog bojlera prilikom zagrevanja vode, a koji nastaje taloženjem neorganskih nevolatilnih supstanci koje se nalaze u vodi za pile, tokom dužeg vremenskog perioda.

Pošto sastav kamenca potpuno je uglavnom od prisustva neorganskih jedinjenja u vodi [14], cilj ovih ispitivanja bio je da se posrednim putem, određivanjem elementarnog sastava kamenca, utvrde elementi: teški metali i radioaktivni elementi, koji se nalaze u vodi za pile. Dobijeni rezultati upoređeni su sa rezultatima koji su dobijeni konvencionalnom metodom [9].

Sastav kamenca određen je upotrebom atomskog apsorpcionog spektrofotometra (AAS) The Perkin-Elmer Analyst Model 300, prema standardu JUS B.B8.070.

Udeo elemenata, u obliku jedinjenja ili u elementarnom obliku, u % upoređeni je sa maksimalno dopuštenim koncentracijama (MDK) neorganskih supstanci u vodi, koje su propisane Zakonom [9] ali i Zakonom predviđenim za flaširane vode za pile i za elementarne nepogode [15].

Kvantitativni sadržaj urana određen je fluorimetrijskom metodom zasnovanoj na linearnoj zavisnosti intenziteta fluorescencije molekula uranovih jedinjenja od njihove koncentracije [16]. Smanjenje intenziteta fluorescencije svode se na najmanju mogu u meru tehnikom „standardnog dodatka“ nakon ekstrakcije urana sa sinergistom kom smesom TOPO (tri-n-oktil fosfin oksid)-etil-acetat. Intenzitet fluorescencije meren je pomoću Fluorimetra 26-000 Jarrel Ash Division (Fisher Scientific Company, Waltham, 1978).

Nakon utvrđivanja prisustva urana u vodi za pile, posredno, ispitivanjem kamenca [7,17], izvršeno je kvantitativno određivanje oblika vezivanja urana, metodom frakcione ekstrakcije [18-20].

Frakciona ekstrakcija zasnovana je na teoriji da metali formiraju sa vrstom fazom veze različite jačine [21] i da te veze mogu biti postupno raskinute delovanjem reagensa različite jačine [22]: *prva frakcija – vodo-rastvorljiva i izmenljivo-adsorbovana*, rastvor kalcijum-hlorida koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (vrednost pH 7,50), koristi se za ekstrakciju voderastvornih i izmenljivo adsorbovanih oblika metala, *druga frakcija - karbonatna*, rastvor natrijum-acetata koncentracije 1 mol/dm^3 (vrednost pH 5,00) [*uslovi ekstrakcije I i II frakcije: uravnotežavanje vrste i temperature faze (1:10) traje 1h na sobnoj temperaturi uz mešanje*], koristi se za ekstrakciju specifično adsorbovanih metala i metala vezanih za

karbonate, *treća frakcija – amorfni oksidi Fe Mn*, hidroksiamin hidrohlorida koncentracije $0,04 \text{ mol/dm}^3$ u 25%-nom rastvoru sirćetne kiseline (vrednost pH 3,00), koristi se za ekstrakciju metala vezanih za okside mangana i gvožđa [*uslovi ekstrakcije: mešanje 4h na sobnoj temperaturi*], *četvrta frakcija – organska faza*, azotna kiselina koncentracije $0,02 \text{ mol/dm}^3$ u 30%-nom rastvoru vodonik-peroksida (vrednost pH 2,00), koristi se za metale vezane za organsku materiju, *peta frakcija - strukturno vezan uran*, rastvor azotne kiseline koncentracije 8 mol/dm^3 , određuju se iz razlike ukupnog urana i zbira razlike sadržaja urana u frakcijama 2-6, *šesta frakcija – ukupan uran*, smeša koncentrovane fluorovodonične i azotne kiseline (1:3) [*uslovi ekstrakcije: razaranje kuvanjem do suva, suvi ostatak se tretira 8%-nom HNO₃*].

Treba naglasiti da sredstva za frakcionu ekstrakciju nisu standardizovana, pa se ne može sa potpunom sigurnošću tvrditi da pojedini oblici urana zaista postoje u kamencu. 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 i ujedno i na poreklo urana (prirodno ili antropogeno) dospelog u vodu za pile.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) uzoraka je izvršena pomoću uređaja JEOL JSM 6390 LV i INCA-X-sight (Oxford Instrument, UK) spektrometrom sa energijom elektrona od 20 KeV. Da bi se unutar mikroskopa održao visoki vakuum analizirani uzorci moraju biti neisparljivi, a drugi bitan uslov koji mora biti ispunjen jeste elektroprovodnost uzoraka. U svrhu obezbeđenja elektroprovodnosti, uzorci se naparavaju zlatom ("conductive coating") pomoću uređaja za naparavanje (SCD 005 sputter coater, BAL-TEC), strujom od 25 mA sa udaljenosti od 50 nm tokom 100 s.

Rendgenska difrakciona analiza (RDA) izvršena je na predhodno sprasenom kamencu prethodno. Snimanje je izvršeno na EDXRF (an Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) MiniPal 4 X-Ray Fluorescentni Spectrometer.

Za DTA/TG analizu kontrolnih kamenaca korišćena je metoda termogravimetrijske (TG) i diferencijalne termičke analize (DTA) (standardna metoda).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 2 prikazani su rezultati fizičko-hemijskog ispitivanja vode za pile iz individualnih bunara iz sela Dubravica.

Tabela 2 - Rezultati fizičko-hemijskog ispitivanja vode za pi e – Dubravica

parametar	miris	ukus	mutnoća	boja	pH vrednost	nitriti	nitriti	amonijak	hloridi	El.provodljivost
Jedinica mere	-	-	NTU	Co-Pt	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	µS
I uzorak	bez	bez	<0,10	<5	7,29	10,76	<0,005	<0,05	15,93	644
II uzorak	bez	bez	0,39	<5	7,21	30,42	<0,005	<0,05	16,88	703
MDK	bez	bez	5	5	6,8-8,5	50,00	0,03	1,00	200,0	1000

Rezultati ispitivanja kamenca, koji je dobijen iz vode za pi e iz seoskih bunara, primenom AAS, prema standardu JUS B.B8.070. prikazani su u Tabeli 3.

Tabela 3 - Hemijske supstance neorganske prirode pronađene u kamencu i izražene u njihovu masenu koncentraciju u vodi

Hemijska supstanca	Pronađeno u kamencu		Izražena masena koncentracija u vodi za pi e, (mg/dm ³)		Dozvoljena masena koncentracija u vodi za pi e (MDK) (mg/dm ³)
	I uzorak	II uzorak	I uzorak	II uzorak	
Ca, kao CaO	53,56%	53,37%	160,50 kao Ca	181,07 kao Ca	200,0
Mg, kao MgO	1,34%	1,06%	3,39 kao Mg	3,03 kao Mg	50,0
Na, kao Na ₂ O	0,034%	0,0345%	0,106 kao Na	0,122 kao Na	150,0
K, kao K ₂ O	0,0051%	0,0737%	0,0176 kao K	0,290 kao K	12,0
Fe, kao Fe ₂ O ₃	0,624%	0,263%	1,83 kao Fe	0,87 kao Fe	0,3 ili 0,05
Mn, kao Mn	21 ppm	13,5 ppm	8,81 µg/dm ³	6,41 µg/dm ³	0,05
Si, kao SiO ₂	0,91%	2,16%	1,786 kao Si	4,79 kao Si	-
Al, kao Al ₂ O ₃	0,023%	0,004%	0,05 kao Al	9,49 µg/dm ³	0,2 ili 0,05
Ti, kao TiO ₂	0,0337%	< 0,002%	0,085 kao Ti	-	-
Pb	45 ppm	165 ppm	18,87 µg/dm ³	78,33 µg/dm ³	0,01 ili 0,05
Zn	0,002%	0,213%	0,0914	1,01	3,0 ili 0,1
Cu	0,0011%	0,0059%	4,40 µg/dm ³	28 µg/dm ³	2,0 ili 0,1
Uran	8,84 ppm	3,29 ppm	3,71 µg/dm ³	1,56 µg/dm ³	0,05
Cd	4,5 ppm	5,5 ppm	1,88 µg/dm ³	2,61 µg/dm ³	3 µg/dm ³
Cr (ukupni)	130 ppm	8,5 ppm	54,5 µg/dm ³	4,035 µg/dm ³	50 µg/dm ³
Suvi ostatak (u g)	-	-	0,4193	0,4747	-
Tvrdoća vode					
CaCO ₃ (mg/dm ³)			400,78	452,12	
°D			22,45	25,33	
Gubitak žarenjem	43,27%	42,64%	-	-	-
	99,82%	99,85	587,25	666,01	417,66

Pojmovi koji se koriste u tabeli 3 imaju sledeće značenje: MDK, maksimalno dozvoljena koncentracija metala u vodi za pi e. Smatra se da je voda ispravna u slučaju da 20% merenja koja nisu uzastopna u toku jedne godine vrednost koncentracije dostigne 0,1 mg/dm³ frekvencije merenja po važećem Pravilniku [9]; *Gubitak žarenjem kamenca* predstavlja sve volatilne supstance koje se nalaze u vodi, nastale hlorisanjem vode za pi e, kao i drugih neorganskih supstanci. Njihovo prisustvo je od veoma značajnog uticaja na zdravlje ljudi, ali to nije predmet proučavanja ovog rada, s obzirom da se radi uglavnom o organskim supstancama; *Suvi*

ostatak sastoji se iz organskih i neorganskih materija. Dobija se uparavanjem 1 dm³ vode do suva. Žarenjem organske materije sagore, a neorganske se pretvore u pepeo. Oduzimanjem količine pepela od ukupne količine suvog ostatka dobija se količina organskih materija; *Tvrdoća vode* predstavlja sadržaj soli kalcijuma i magnezijuma rastvorenih u vodi. Tvrdoća vode izražava se u mg CaCO₃/dm³.

Rezultati prikazani u tabeli 3 pokazuju da unos neorganskih supstanci ovom vodom (587,25 mg/dm³ i 666,01 mg/dm³, respektivno) značajno premašuje Zakonom propisanu vrednost (417,66 mg/dm³) [9,15]. Na osnovu tvrdoće vode (stara

oznaka tvrdoće vode u nema kim stepenima tvrdoće, °D) (22,45 i 25,33, respektivno), voda se nalazi u kategoriji *tvrde vode* (18-30°D).

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 na u prirodnim procesom u vodi su po svom sadržaju (164,02 i 184,51 mg/dm³, respektivno) ispod Zakonom dozvoljenih koncentracija (200 mg/dm³).

U *drugu grupu* ubrajaju se d-elementi - *teški metali* (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd), čije je prisustvo utvrđeno u kamencu i konsekvntno, u vodi. Ono što je zapaženo je da je sadržaj gvožđa nekoliko puta veći od Zakonom dozvoljene vrednosti (0,3 mg/dm³): I uzorak čak 6 puta, a II uzorak oko 3 puta. Povećani sadržaj gvožđa u odnosu na MDK vrednost (a veoma često i mangana i amonijum-jona, što u našim ispitivanjima nije slučaj) karakteriše često i kvalitet podzemnih voda u vodonosnim sredinama pliocena (dublje izdani) [2].

Povećani unos gvožđa preko vode za piće nema direktan uticaj na zdravlje konzumenta, ali takva voda ima metalni ukus, obojena je bojom rđe (što se moglo i vizuelno videti po boji kamenca), pa je nepogodna za piće. Već količina gvožđa u vodi potpomaže razvoj *Feruginoznih bakterija* (*Clamidotrix ochracea*, *Clamidotrix ferruginea* i *Clonotrix*) koje se razvijaju izmeću pahuljica hidroksida gvožđa stvaraju i talog neprijatnog mirisa i ukusa, a ukoliko se nagomilavaju u većim količinama mogu dovesti do začepljenja i prskanja cevi što dovodi do prodora patogenih mikroorganizama i sekundarnog zagađenja vode. Prisustvo gvožđa u cevima otežava održavanje slobodnog hlora u vodi zbog apsorpcije hlora.

Ono što je, ipak, alarmantno je da je u I uzorku pronađeni veći sadržaj ukupnog hroma od Zakonom dozvoljene vrednosti. U ovom slučaju, pošto se radi o vrednosti *ukupnog* hroma, ipak treba utvrditi da li se radi o Cr(VI) ili Cr(III), s obzirom da imaju različit (štetan) uticaj na zdravlje ljudi. U drugom uzorku se koncentracija Cd približava Zakonom dozvoljenoj vrednosti, što znači da sadržaj Cd treba da se prati, jer Cd u vodu ulazi iz više prirodnih izvora, a naročito preko zemlje koja se ubri (najčešće ubrivom bogatim Cd).

U *treću grupu* elemenata nalaze se p-elementi (Al, Si, Pb). Normalno je da se silicijum i pronađe u vodi, zbog prolaska vode kroz silikatne stene. Silicijum sadrže oba uzorka, a pošto je to prirodni element čija koncentracija nije Zakonom ograničena, sa druge strane, silicijum je element koji je najviše rasprostranjen u prirodi, tako da je njegovo prisustvo sasvim opravdano.

Olovo u vodi za piće potiče iz olovnih vodonodnih cevi, PVC cevi koje sadrže olovnu komponentu ili iz esme odnosno kućnih priključaka i armature. Brzina rastvaranja olova iz olovnih cevi zavisi od: koncentracije hlorida, vrednosti pH, kiseonika, temperature, tvrdoće i vremena zadržavanja vode u cevima. Olovo u vodu može dospeti iz lemljivih spojeva cevi a količina olova u vodi za piće može se smanjiti kontrolom korozije i podešavanjem vrednosti pH vode u sistemu za distribuciju. U jednom i u drugom uzorku je koncentracija olova viša od Zakonom dozvoljene vrednosti, međutim, u drugom uzorku je ona alarmantna (čak 7 puta veća od Zakonom dozvoljene vrednosti). Posledice dugotrajnog unošenja olova iz vode za piće mogu biti jako ozbiljne: ispoljavanje olovnog polineuritisa, encefalopatije, anemije i želudačno crevnih poremećaja. Na osnovu novijih eksperimentalnih istraživanja, olovo i neorganska jedinjenja olova svrstana su u Grupu 2, što znači da su *verovatno kancerogena* za čoveka, pa je ranija granica na vrednost od 0,05 mg/dm³ smanjena na 0,01 mg/dm³.

U *četvrtu grupu* ubraja se radioaktivni element **uran** (izotopi ²³³U, ²³⁴U, ²³⁵U, ²³⁶U, ²³⁸U) koji je značajno toksičan. Uran u vodi za piće vodi poreklo iz prirodnih izvora: litosfere (u kojoj se nalazi 3-4 ppm), vulkanskih stena (0,1-5 ppm), sedimentnih stena (0,5-4 ppm), fosfatnih stena (30-300 ppm) i zemljišta (1-4) ppm) ili je antropogenog porekla: iz različitih industrijskih grana (rudarstvo, topioničarstvo, metalurgija, hemijska industrija i dr.), nekontrolisanom upotrebom organskih i mineralnih ubriva i pesticida i iz otpadnih muljeva.

Nakon 1999.god. uran u vodi za piće koja se koristi u našoj zemlji mogao bi se naći i usled NATO bombardovanja municijom sa osiromašenim uranijumom (OU) [23]. Iako se radi o različitim tokovima ova dva oblika urana, nisu precizni podaci o prisutnosti osiromašenog uranijuma, ali efekat prisustva osiromašenog uranijuma u vodi za piće je u suštini isti kao i prirodnog urana - opasnost po zdravlje ljudi. Kao prvi zabrinjavajuć podatak bilo je prisustvo urana u kamencu, odnosno vodi za piće (mnogo više u I uzorku (8,84 ppm) u odnosu na II uzorak (3,29 ppm), odnosno preko 60% više). Zbog toga je izvršena provera porekla urana u vodi (kamencu), da li je nastao kontaminacijom antropogenim putem (npr. preko OU) ili je prirodnog porekla (metodom frakcione ekstrakcije).

Radi provere standardnih metoda određivanja teških metala, izvršenih u radu, dobijeni podaci upoređeni su sa vrednostima dobijenim indirektnom metodom i prikazani u tabeli 4.

Tabela 4 - Sadržaj teških metala u vodi za pHe dobijene standardnom metodom i indirektnom metodom

Uzorak Mesto uzorkovanja vode za pHe (Dubravica)	Sadržaj teških metala (mg/dm ³ – ppm)							
	Teški metal							
	As		Pb		Cd (ukupni)		U	
	standardna metoda	indirektna metoda	standardna metoda	indirektna metoda	standardna metoda	indirektna metoda	standardna metoda	indirektna metoda
I uzorak	<0,005	– **	<0,002	0,020	<0,0001	0,0019	<0,001	0,004
II uzorak	<0,005	– **	<0,002	0,078	<0,0001	0,0026	<0,001	0,002
MDK vrednost	0,01		0,01		0,003		0,015	

* < ispod praga detekcije, ** nije pronađen

To što arsen nije pronađen indirektnom metodom je što se verovatno nalazi u veoma niskoj koncentraciji (što je i potvrđeno ispitivanjem klasičnom metodom), a verovatno prisutni tragovi arsena u ispitivanoj vodi su putem isparljivog arsina (AsH₃) uklonjeni iz uzorka kamenca, zbog čega on nije detektovan.

Rezultati frakcione ekstrakcije za određivanje različitih oblika vezivanja urana

Rezultati primene metode frakcione ekstrakcije za određivanje različitih oblika vezivanja urana u kamencu prikazani su u tabeli 5.

Na osnovu rezultata frakcione ekstrakcije, zaključuje se da se sadržaj urana u kamencu, a samim tim i u vodi za pHe, nalazi u *trećoj* frakciji koja predstavlja potencijalno pristupačnu i mobilnu

frakciju urana, što jasno ukazuje da ova jedinjenja imaju veliki afinitet prema uranu [24], a tako e ukazuju na njegovo antropogeno poreklo [25]. Vrednosti se kreću (u % od ukupnog sadržaja urana u kamencu) od 72,34% (II uzorak) do 78,305% (I uzorak).

U zavisnosti od porekla urana njegova pristupačnost može biti manja ili veća. Uran koji se u kamencu pojavljuje iz geohemijskih izvora nalazi se u manje pristupačnim oblicima (karbonati, oksidi, fosfati, sulfidi, silikati) [21]. Sa druge strane, uran koji je u zemljištu dospava u vodu putem različitih antropogenih aktivnosti, najčešće se nalazi u takvim oblicima (u zemljišnom rastvoru razmenljivo i specifično adsorbovan) iz kojih je njegova pristupačnost za žive organizme veća.

Tabela 5 - Rezultati ispitivanja porekla urana u kamencu koji je dobijen iz vode za pHe metodom frakcione ekstrakcije

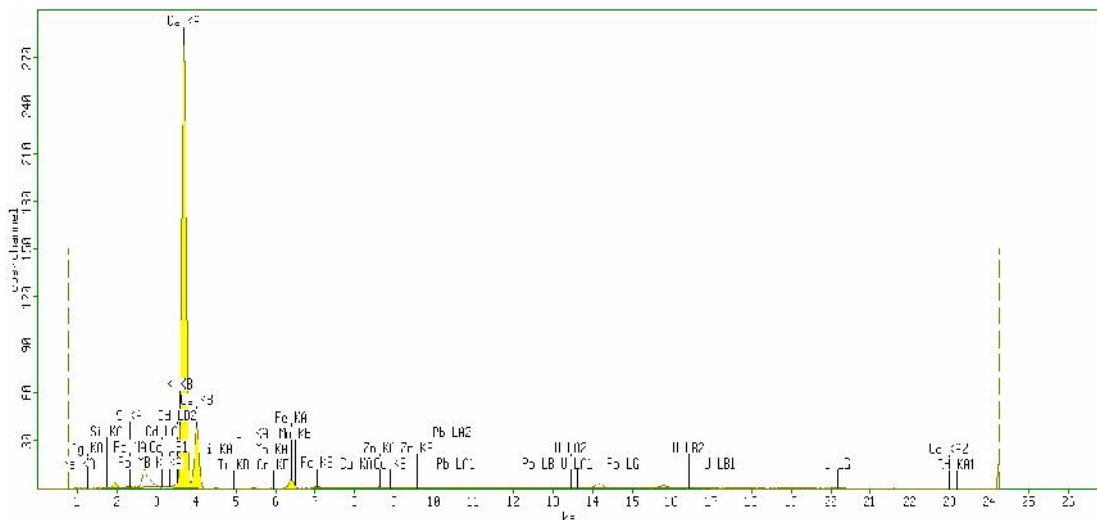
Frakcija	Kamenac	I uzorak		II uzorak	
	Uran	U, ppm	% od U _{uk} *	U, ppm	% od U _{uk} *
	Ukupno	8,84	100	3,29	100
frakcija I	Vodo-rastvorljiva i izmerljivo-adsorbovana	<0,01	<0,113	<0,01	<0,304
frakcija II	Karbonatna	1,89	21,36	0,58	17,63
frakcija III	Vezan za okside mangana i gvožđa	6,93	78,305	2,38	72,34
frakcija IV	Vezan za organsku materiju	<0,01	<0,113	<0,01	<0,304
frakcija V	Strukturno vezan u silikatima	<0,01	<0,113	0,31	9,42
		8,85	100,004%	3,29	99,998%

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

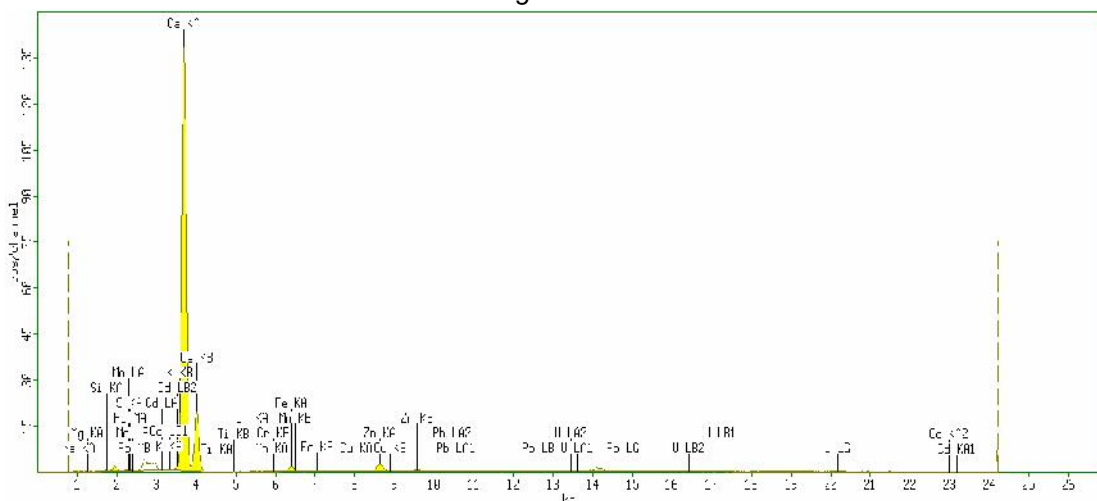
Rendgenska difrakciona analiza (RDA)

Difraktogrami ispitivanih kamenaca dokazali su prisustvo elemenata na njihovim AAS (slike 1 i 2). Na difraktogramu je jasan pik koji ukazuje da se kalcijum nalazi u najvećem iznosu.

U temperaturnom intervalu od 450-540°C, na I uzorku javlja se endoterman pik na DTA koji potiče od kalcijum-hidroksida a veliki pik na 889 potiče od kalcijum-karbonata, što je još jedna potvrda da kamenac u osnovi kalcijum-karbonat, dokazano alotropska modifikacija *kalcit*.



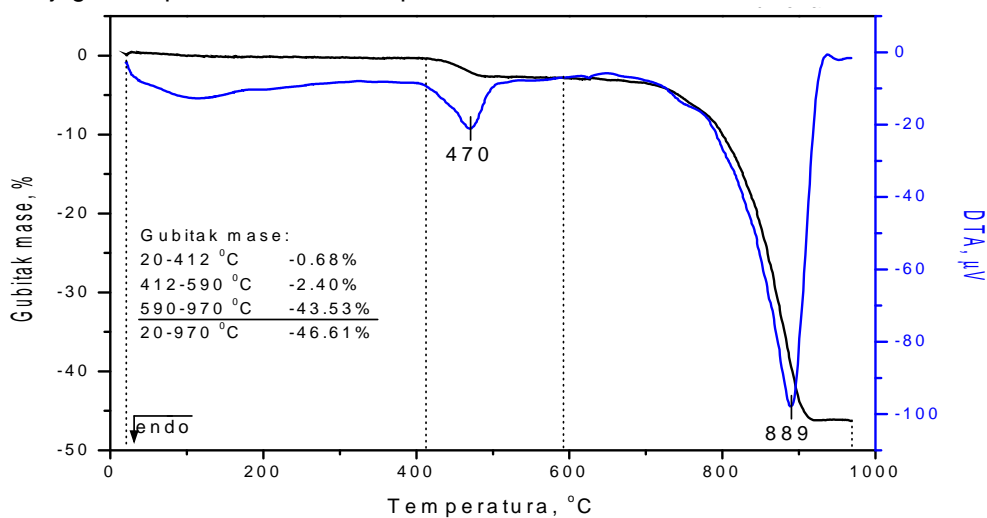
Slika 1 - Difraktogram I uzorka kamena



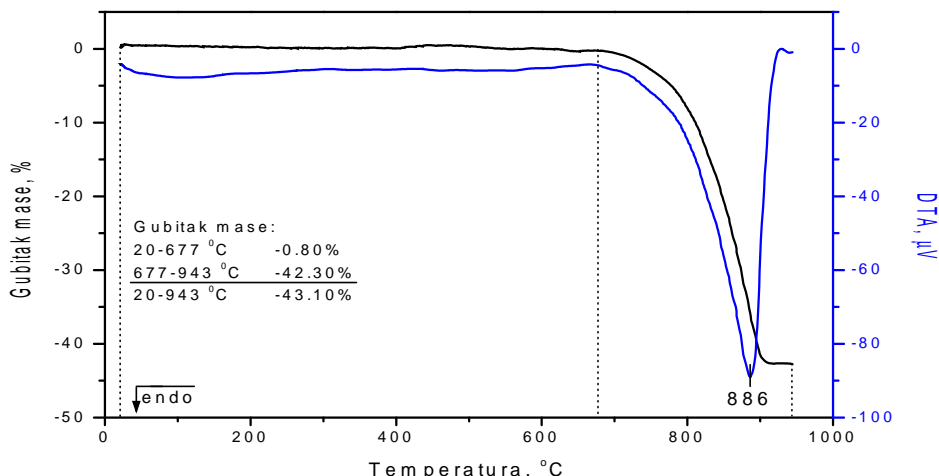
Slika 2 - Difraktogram II uzorka kamena

Rezultati termogravimetrijske i diferencijalno termičke analize

Termijski dijagrami ispitivanih kamenaca prikazani su na slikama 3 i 4.



Slika 3 - Termijski dijagram I uzorka sniman pri brzini zagrevanja od 10°C/min.

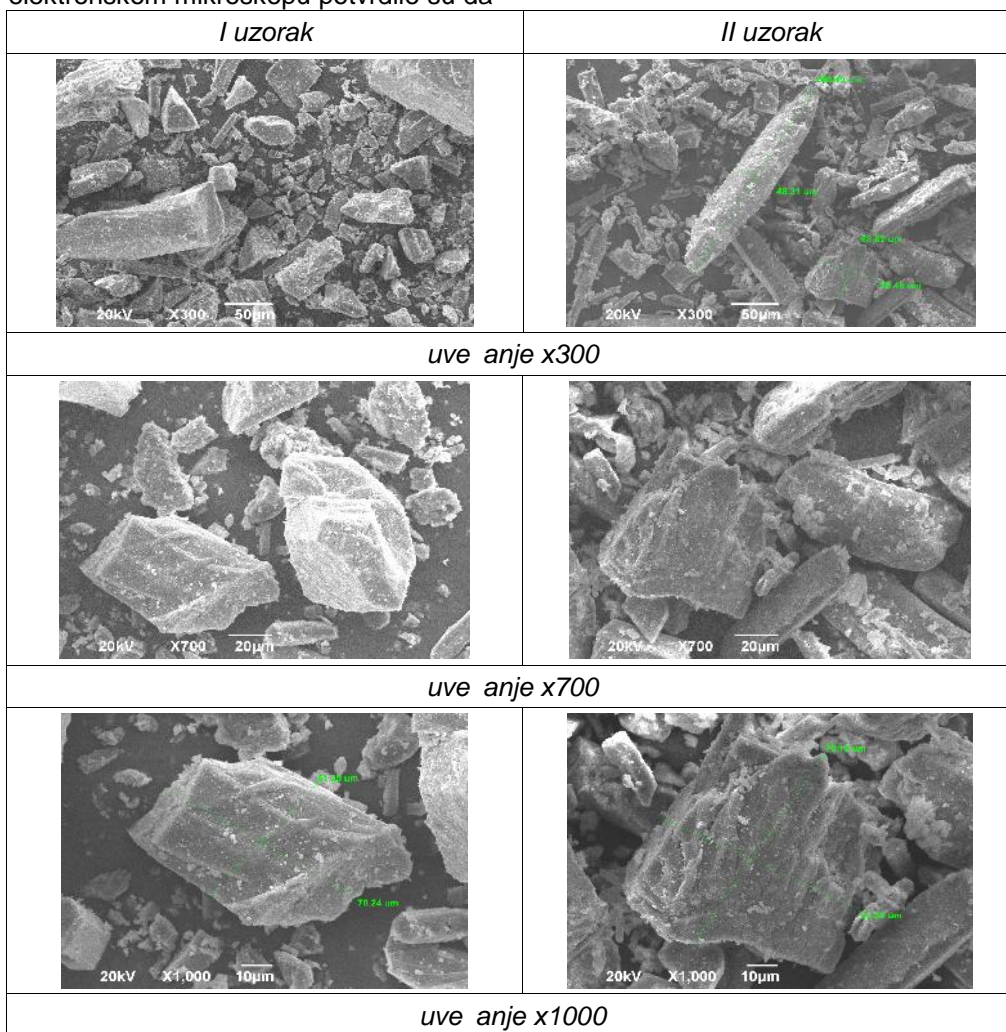


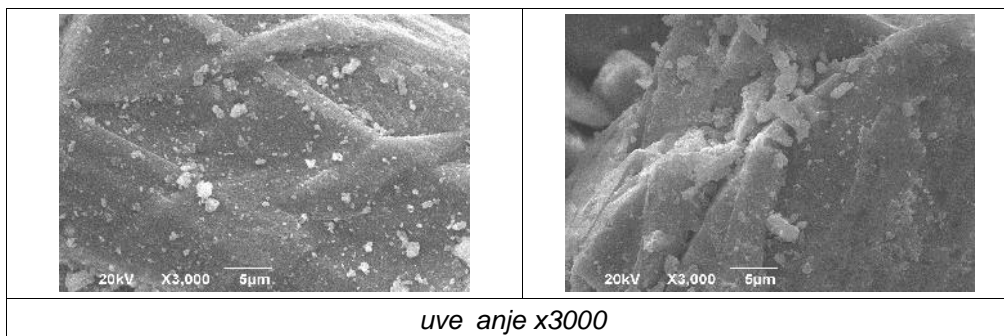
Slika 4 - Termijski dijagram II uzorka sniman pri brzini zagrevanja od 10°C/min.

Skeniraju a elektronska mikroskopa (SEM) za ispitivanje strukture kamenca

Upotrebom skeniraju eg elektronskog mikroskopa za ispitivanje kristalne strukture *calcita* koji se nalazi u kamencu, dobijene su SEM fotografije, prikazane na slici 5. Fotografije dobijene na skeniraju em elektronskom mikroskopu potvrdile su da

dominantni oblik kalcijum-karbonata, koji se u nalazi u kamencu, ima izrazito kristalnu strukturu heksagonalnog oblika koja odgovara *calcitu* ali da je zastupljena i kristalna modifikacija koja kristališe rombi no i koja odgovara *aragonitu* [26]. *Aragonit* se nalazi u mnogo manjoj koli ini nego *calcit* [27].





Slika 5 - SEM fotografije kamenca pod različitim uvjetima

Strukturu *kalcita* ini romboedar na kojima 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). Istovremeno se u ovoj ravni može uočiti heksagonalni sastav kristala [28,29].

4. ZAKLJUČAK

Ispitivanjem voda za piće iz individualnih bunara iz sela Dubravica u Braničevskom okrugu dobijeni su sledeći rezultati:

1. Fizičko-hemijska analiza pokazala je da su oba uzorka vode kvaliteta pogodnog za humanu upotrebu i da vode odgovaraju kvalitetu preporučenom Pravilnikom RS [9,15];
2. Rezultati dobijeni prerađivanjem masene koncentracije u vodi za piće na osnovu sastava u kamencu pokazali su da ispitivana voda u ovom seoskom naselju pripada kategoriji *tvrdе vode* (u vodi se nalazi između 400-600 mg $CaCO_3/dm^3$). Takođe, unos neorganskih supstanci ovom vodom (587,25 mg $CaCO_3/dm^3$ (22,45°D) i 666,01 mg $CaCO_3/dm^3$ (25,33°D), respektivno) značajno premašuje Zakonom propisanu vrednost (417,66 mg/ dm^3) [9,15];
3. Alkalni i zemnoalkalni metali (Na, K, Ca, Mg) nalaze se u vodi ispod Zakonom dozvoljene vrednosti;
4. Indirektna metoda ispitivanja sadržaja teških metala u vodi za piće pokazala je izrazitu prednost nad standardnom metodom budući da se teški metali u vodi nalaze u veoma niskoj koncentraciji, koja omogućava njihovu detekciju;
5. Indirektnom metodom dokazano je prisustvo olova u uzorcima voda koji premašuju Zakonom dozvoljene vrednosti od 2 do 8 puta (dok standardnom metodom nije ni detektovano prisustvo olova);
6. Sadržaj kadmijuma u uzorku II je na granici dozvoljene vrednosti, pa se preporučuje praćenje

nje sadržaja ovog veoma opasnog metala u vodi za piće;

7. Sadržaj ukupnog hroma prevazilazi u jednom uzorku Zakonom dozvoljenu vrednost, pa se preporučuje utvrđivanje vrste hroma (Cr(III) ili Cr(VI)) radi sprečavanja njegovog štetnog uticaja na zdravlje ljudi;
8. Uran se nalazi u količinama koje su ispod Zakonom predviđenih vrednosti, ali je neophodno njegovo permanentno kontrolisanje. Na osnovu rezultata frakcione ekstrakcije, zaključuje se da je sadržaj urana u kamencu, a samim tim i u vodi za piće, predstavlja potencijalno pristupačnu i mobilnu frakciju urana (72,34-78,305%) koje ukazuju na njegovo antropogeno poreklo. To znači da se u vodi za piće nalazi i prirodni uran ali i uran koji je antropogenim putem došao u životnu sredinu.
9. Metoda termogravimetrijske i diferencijalne termičke analize ukazala su na prisustvo kalcijum-karbonata, a snimanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu utvrdila su da se radi o kristalnoj modifikaciji *kalcit*;

Zahvalnica

Ovaj rad je rađen u okviru projekata broj III 43009 i TR31003 koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja R. Srbije.

LITERATURA

- [1] World Health Organization (WHO) (2011): "Guidelines for Drinking-Water Quality", 4th ed.
- [2] Vujasinović S., Zarić J., Kaluđerović D., Matić I. (2014): Mogućnosti anaerobne biodegradacije nitrata u podzemnim vodama požarevačkog izvorišta „Ključ” – primenom emulzifikovanog biljnog ulja, *Zaštita materijala*, 55(1), 69-75.
- [3] Službeni list RS (2012): Uredba o granicama vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, broj 50 od 18. maja 2012.godine, s. 1-19.

- [4] Kalu erovi D. (2008): Mogu nost remedijacije izdani zaga ene nitratima metodom in situ biode-nitrifikacije, *Vodoprivreda*, 40, 227-232.
- [5] Kalu erovi D. (2008): Prirodno pre iš avanje izdani", doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- [6] Milojkovi S. (2014): Fizi ko-hemijska i mikro-biološka ispravnost vode za pi e u seoskim nase-ljima na teritoriji grada Požarevca, specijalisti ki rad, Poljoprivredni fakultet, Zemun.
- [7] Rajkovic M.B., Lacnjevac C., Ralevic N.R., Sto-janovic M.D., Toskovic D.V., Pantelic G.K., Ristic N.M., Jovanic S. (2008): Identification of Metals (Heavy and Radioactive) in Drinking Water by an Indirect Analysis Method Based on Scale Test, *Sensors*, 8(4), 2188-2207.
- [8] Rajkovi M.B., Stojanovi M.D., Panteli G.K. (2009): Indirektna metoda odre ivanja elemenata (metala i nemetala) u vodi za pi e ispitivanjem kamenca, *Savez inženjera i tehni ara Srbije*, Beograd.
- [9] Službeni list SRJ (1998): Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za pi e, broj 42 od 28. avgusta 1998.godine, s. 4-10.
- [10] Laboratorijski priru nik: Kvalitet voda, Gra evinski fakultet (2006) Beograd.
- [11] Rajkovi M.B., Sredovi I.D., Ra ovi M.B., Stojanovi M.D. (2012): Analysis of Quality Mineral Water of Serbia: Region Arandjelovac, *Journal of Water Resource and Protection*, 4(9), 783-794.
- [12] Rajkovi M.B. (2010): Hemijske metode analize, autorizovana skripta, Poljoprivredni fakultet, Zemun.
- [13] Environmental Protection Agency (EPA) (2009): Analytical Methods Approved for Drinking Water Compliance Monitoring and Inorganic Constituents National Primary Drinking Water Regulations, the method are specified in CFR 141.23 and Appendix A to Subpart C of Part 141, USA.
- [14] Rajkovi M.B. (2003): Neke neorganske supstance koje se mogu na i u vodi za pi e i posledice po zdravlje ljudi, *Hemijska industrija*, 57(1), 24-34.
- [15] Službeni list SRJ (1999): Pravilnik o izmenama i dopunama Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za pi e, broj 44 od 25.juna 1999.godine, s. 19-20.
- [16] Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) (2004): Odre ivanje sadržaja ura-na fluorimetrijskom metodom DM 10-0/34, Beograd.
- [17] Rajkovi M.B., Stojanovi M., Panteli G. (2007): Odre ivanje radioaktivnih elemenata u vodi za pi e metodom indirektno analize na osnovu ispitivanja sastava kamenca, XXIV simpozijum Društva za zaštitu od zra enja Srbije i Crne Gore, Zlatibor, 03.-05.10.2007.god., Sekcija 2.: Radioekologija, Zbornik radova, s. 37-41.
- [18] Rajkovi M.B., Stojanovi M. (2004): Primena metode frakcione ekstrakcije za utvr ivanje porekla urana u vodi za pi e, XLII Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 22. i 23. januar 2004.god., Sekcija za analiti ku hemiju (AH), AH 10, Izvodi radova, s. 20.
- [19] Rajkovi M.B., Stojanovi M. (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.Anti -Jovanovi and S.Ani (Eds.), The Society of Physical Chemists of Serbia, September 21-23, 2004, Belgrade, Environmental Protection (J), Volume II, J-24-P, pp. 703-705.
- [20] Rajkovi M.B., Stojanovi M.D., Panteli G.K., Toškovi D.V. (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.
- [21] Knopke J., Kühn, W. (1985): Determination of Uranium Soil Samples by Different Analytical Extraction Methods, *First International Contact Seminar in Radiology, Sweden*, pp. 23-37.
- [22] Tessier A., Campbel P.G.C., Bisson M. (1995): Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- [23] Rajkovi M.B. (2001): Osiromašeni uranijum, *Vojna knjiga*, Beograd.
- [24] Stojanovi M., Martinovi Z. (1993): Pregled analiti kih metoda za odre ivanje urana. Uticaj upotrebe fosfornih ubriva na kontaminaciju uranom, *Zbornik radova sa nau nog skupa, SANU, Beograd*, knjiga 5, s. 19.
- [25] Shuman L.M. (1985): Fractional Method for Soil Microelements, *Soil Science*, 11-22.
- [26] Chang L.L.Y. (1971): Subsolidus phase relations in the aragonite-type carbonates. I. The system CaCO₃-SrCO₃-BaCO₃, *American Mineralogist*, 56, 1660-1673.
- [27] Rajkovi M.B., Toškovi D. (2003): Phosphogypsum Surface Characterisation Using Scanning Electron Microscopy, *Acta Periodica Technologica*, 34, 61-70.
- [28] Rajkovi M.B., Stojanovi M., La njevac ., Toško-vi D., Stanojevi D. (2008): Odre ivanje tragova radioaktivnih supstanci u vodi za pi e, *Zaštita materijala*, 49(4), 44-54.

- [29] Rajković T.M. (2008): Određivanje kristalne strukture kalcijum-karbonata dobijenog iz vode za piće, Regionalni centar za talente, Beograd 1 – Zemun.
- [30] Rajković M.B., Antić M., Milojković S., Marjanović T., Stojanović M. (2014): Ispitivanje uticaja termoelektrane TE „Kostolac” na fizičko-hemijsku i mikrobiološku ispravnost vode za piće u seoskim naseljima na teritoriji opština Požarevac i Kostolac, „Održivi razvoj grada Požarevca i energetskog kompleksa Kostolac”, Kostolac, 04. i 05. jun 2014. god., Zbornik radova, s. 122-138.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF DRINKING WATER QUALITY FROM THE INDIVIDUAL WELLS FROM THE DUBRAVICA VILLAGE IN BRANIČEVO DISTRICT

The water quality of drinking water: physico-chemical and microbiological safety of the individual wells from the Dubravica village was investigated with the methods recommended by Regulations of hygienic quality of drinking water. The method of indirect determinations was used for testing the content of heavy metals in drinking water based on the scale sedimented on the house water heater. The scale was examined with scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analysis (XRD) and the method of thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA). Physico-chemical and microbiological examinations have shown that the drinking water from individual wells are completely safe for use. The results of heavy metals contents showed that the indirect method is more precise and more reliable because it can detect the concentration of heavy metals (in the examined samples of Cd and Pb) that are below the threshold of detection by classical methods of water analysis. This is very important because, in this way, the use of heavy metals is monitored in long period of time and it can prevent potential effects on human health. The uranium content is below the allowed value prescribed by law, but the method of fractional extraction points to its anthropogenic origin.

Keywords: *drinking water quality, individual wells, Braničevo district*

Scientific paper

Paper received: 15. 02. 2015.

Paper accepted: 09.04.2015.