

MILOŠ B. RAJKOVIĆ<sup>1</sup>, MIRJANA D. STOJANOVIĆ<sup>2</sup>  
 ČASLAV M. LAČNJEVAC<sup>1</sup>, DRAGAN V. TOŠKOVIĆ<sup>3</sup>,  
 DUŠAN D. STANOJEVIĆ<sup>3</sup>

Originalni naučni rad  
 UDC:628.161.1.2.06.5.46.72/.74=861

## Detekcija i određivanje nekih teških metala u vodi gradske vodovodne mreže naselja Vidikovac-Beograd preko izdvojenog kamenca iz vode

Predmet ispitivanja u radu bio je kamenac nastao zagrevanjem vode za piće koja se nalazi u vodovodnoj mreži Beograda - dela grada Vidikovac. Analiza kamenca pokazala je da je njegov glavni sastojak kalcijum-karbonat, ali se, osim kalcijum-karbonata, u kamencu, a sami tim i u vodi za piće nalaze i drugi elementi, osim alkalnih i zemnoalkalnih metala (88,35%), i teški metali (10,71%), polemetali i radioaktivni elementi – uran u koncentraciji od 1,50 ppm (ili 0,0003%).

U ispitivanoj vodi za piće utvrđeno je prisustvo nekih elemenata, čije prisustvo u vodi u većoj količini nije poželjno, jer imaju kumulativno dejstvo (npr. Hg, Pb), ali i nekih elemenata koji do sada, ovom metodom, nisu nađeni u granama beogradskog vodovoda, kao što su Ni i As, što ukazuje da se radi o područjima gde je razvijena industrijska proizvodnja.

Metodom frakcione ekstrakcije, koja se prvi put korišćena u ove svrhe, utvrđeno je da je uran najviše vezan za okside gvožđa i mangana (74,34%) što u ukupnoj vrednosti od 98,02% predstavlja oblik koji je potencijalno pristupačan ljudskom organizmu. To znači da se u vodi za piće nalazi i prirodni uran ali i uran koji je antropogenim putem došao u životnu sredinu.

Analiza kamenca, uz poznavanje svih parametara nastanka kamenca (protok vode, temperatura i dr.), predstavlja posrednu metodu analize kvaliteta vode za piće, posebno za polutante niskih sadržaja štetnih za ljudski organizam.

**Ključne reči:** voda za piće, kamenac, uran, teški metali, metoda frakcione ekstrakcije

### 1. UVOD

Higijenski ispravna voda za piće osnovni je preduslov za dobro zdravlje, jer je neophodna za održavanje života i lične i opšte higijene. Svetska zdravstvena organizacija (World Health Organization, WHO) svrstala je kvalitet vode za piće u dvanaest osnovnih indikatora zdravstvenog stanja stanovništva jedne zemlje, čime se potvrđuje njena značajna uloga u zaštiti i unapređenju zdravlja.

Značaj vode za piće ogleda se prevashodno u njoj fiziološkoj ulozi u organizmu odn. u održavanju metabolitičkih procesa i razmene materije, epidemiološko-toksikološkom značaju, jer se preko vode mogu razviti i preneti bakterijska, virusna i parazitna oboljenja, i u toksikološkoj ulozi, ukoliko su u vodi za piće zagađujuće supstance prisutne u većim koncentracijama od dozvoljenih.

Adresa autora: <sup>1</sup>Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija, <sup>2</sup>Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS), Beograd, <sup>3</sup>Tehnološki fakultet, Zvornik

Dr Miloš B.Rajković, red. prof., Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Katedra za hemiju i biohemiju, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Univerzitet u Beogradu, Nemanjina 6

Voda za piće je u osnovi tečnost bez boje, bez mirisa i bez energetskog sadržaja. Ipak, svaka voda ima određena organoleptička svojstva ili: voda je - pitka ili nije pitka [1]. U fizička svojstva vode za piće ubrajaju se: temperatura, boja, mutnoća, miris, ukus i tvrdoća.

Pojava vodenog kamenca (ili samo kamenca) u vodovodnim cevima posledica je prisustva u vodi rastvornih soli kalcijuma, magnezijuma, gvožđa i aluminijuma, koje se najčešće javljaju u vidu karbonata, hidrogenkarbonata (ili bikarbonata), sulfata i hlorida.

Prisustvo ovih soli u vodi definisano je pojmom **tvrdća vode**. Pošto se najviše nalaze soli kalcijuma i magnezijuma, tvrdća vode se definiše sadržajem rastvornih soli u vodi  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ -jona [2-5].

Zagrevanjem vode koja sadrži rastvorne soli (već od temperature od 50°C), kao što se u domaćinstvima vrši pomoću kućnog bojlera, dolazi do izdvajanja kamena, prema sledećim jednačinama:

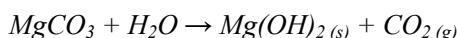


Kalcijum-karbonat je slabo rastvoran u vodi, pa se u obliku naslaga deponuje na zidove i cevi i bojlera (slika 1).



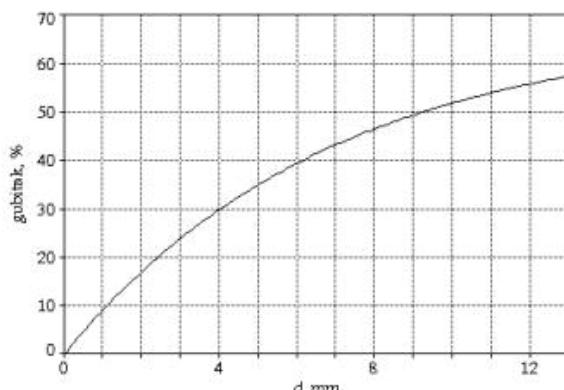
Slika 1 - Izgled kamenca, nataloženog na grejaču bojlera, koji je dobijen iz vode za piće

Magnezijum-karbonat reaguje sa vodom (reakcija hidrolize) i gradi  $Mg(OH)_2$ , koji je slabo rastvoran i izdvaja se u obliku kamenca [4,6].



Izdvajanje kamenca u vodovodnim cevima izaziva neprocenjivu štetu. Nije reč samo o siromašnoj peni sapuna, šampona i detergenata pri kupanju i pranju niti o belom filmu na osušenom staklu ili hraptavoj površini kade i umivaonika, već o čitavom nizu štetnog delovanja:

- izlučuje se po zidovima kotlova, bojlera, perilica, mlaznica, raspršivača,
- začepljuje cevi, ventile, tuševe, sita,
- povećava potrošnju servisne vode, energije (slika 2), sapuna, hemikalija,



Slika 2 - Povećanje potrošnje energije kod bojlera u funkciji debljine kamenca

Nevidljive posledice su mnogo dramatičnije - to su naslage kamenca u svim instalacijskim cevima, taloženje u bojleru (što zahteva periodično čišćenje) i na grejačima.

Predmet izučavanja u radu je kamenac koji nastaje na grejaču kućnog bojlera, prilikom zagrevanja vode, taloženjem neorganskih nevolatilnih supstanci koje se nalaze u vodi. Pošto sastav kamenca potiče uglavnom od prisustva neorganskih jedinjenja u vodi [5], jer su organska jedinjenja isparljiva, cilj ovoga rada bio je da se posrednim putem, određivanjem ele-

mentarnog sastava kamena, detektiju i odredjuju teški metali, ali i radioaktivni elementi, koji se nalaze u vodi za piće, [5,7,8] kao i posledica njihovog unošenja po zdravlje u različitim vremenskim intervalima.

Udeo elemenata, u %, izračunat u vodi za piće na osnovu predloženog modela upoređen je sa maksimalno dopuštenim koncentracijama (MDK) neorganiskih supstanci u vodi, koje su propisane Zakonom [9,10].

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za ispitivanje je korišćen kamenac, koji je nastao taloženjem na grejaču kućnog bojlera, tokom vremenskog perioda od 6 meseci. Kamenac je nastao iz vode koja se nalazi u vodovodnoj mreži grada Beograda - dela grada Vidikovac. Utvrđen je suvi ostatak, koji u stvari i predstavlja kamenac, tako što je  $1,0 \text{ dm}^3$  vode za piće zagrevan do ključanja i isparavan do suvog ostatka.

Sastav kamena određen je upotrebom atomskog apsorpcionog spektrofotometra AAS Perkin Elmer AAnalyst 300 Software Programs, Perkin Elmer, Nemačka.

Rendgenska difrakciona analiza izvršena je tako što je kamenac prethodno usitnjen i frakcija finog praha je dodatno proučena. Snimanje je izvršeno na EDXRF (an Energy Dispersive X-ray Fluorescence) MiniPal 4 X-Ray Fluorescentni Spectrometer.

Kvantitativni sadržaj urana određen je fluorimetrijskom metodom zasnovanoj na linearnoj zavisnosti intenziteta fluoriscencije molekula uranovih jedinjenja od njihove koncentracije. Linearna zavisnost postoji za vrlo širok opseg niskih koncentracija (oko četiri reda veličina). Smanjenje intenziteta fluorescencije svode se na najmanju moguću meru tehnikom „standardnog dodatka“ nakon ekstrakcije urana sa sinergističkom smesom TOPO (tri-n-oktil fosfin oksid)-etyl-acetat. Intenzitet fluorescencije meren je pomoću Fluorimetra Jarrell Ash Division - 26000 (Fisher Scientific Company, Waltham, 1978) [11].

Radi utvrđivanja porekla urana (prirodnog ili antropogenog), primenjena je metoda frakcione ekstrakcije. Frakcionala ekstrakcija zasnovana je na teoriji da metali formiraju sa čvrstom fazom veze različite jačine [12] i da te veze mogu biti postupno raskinute delovanjem reagensa različite jačine [13]: *prva frakcija*, rastvor kalcijum-hlorida koncentracije  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (vrednost pH 7,00), koristi se za ekstrakciju vodorastvornih i izmenljivo adsorbovanih oblika metala, *druga frakcija*, rastvor sirćetne kiseline koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  (vrednost pH 5,00), koristi se za ekstrakciju specifično adsorbovanih metala i metala

vezanih za karbonate, *treća frakcija*, hidroksiamin hidrohlorid u 25%-nom rastvoru sirčetne kiseline (vrednost pH 3,0), koristi se za ekstrakciju metala vezanih za okside mangana i gvožđa, *četvrta frakcija*, azotna kiselina koncentracije 0,02 mol/dm<sup>3</sup> 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 frakciju 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.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

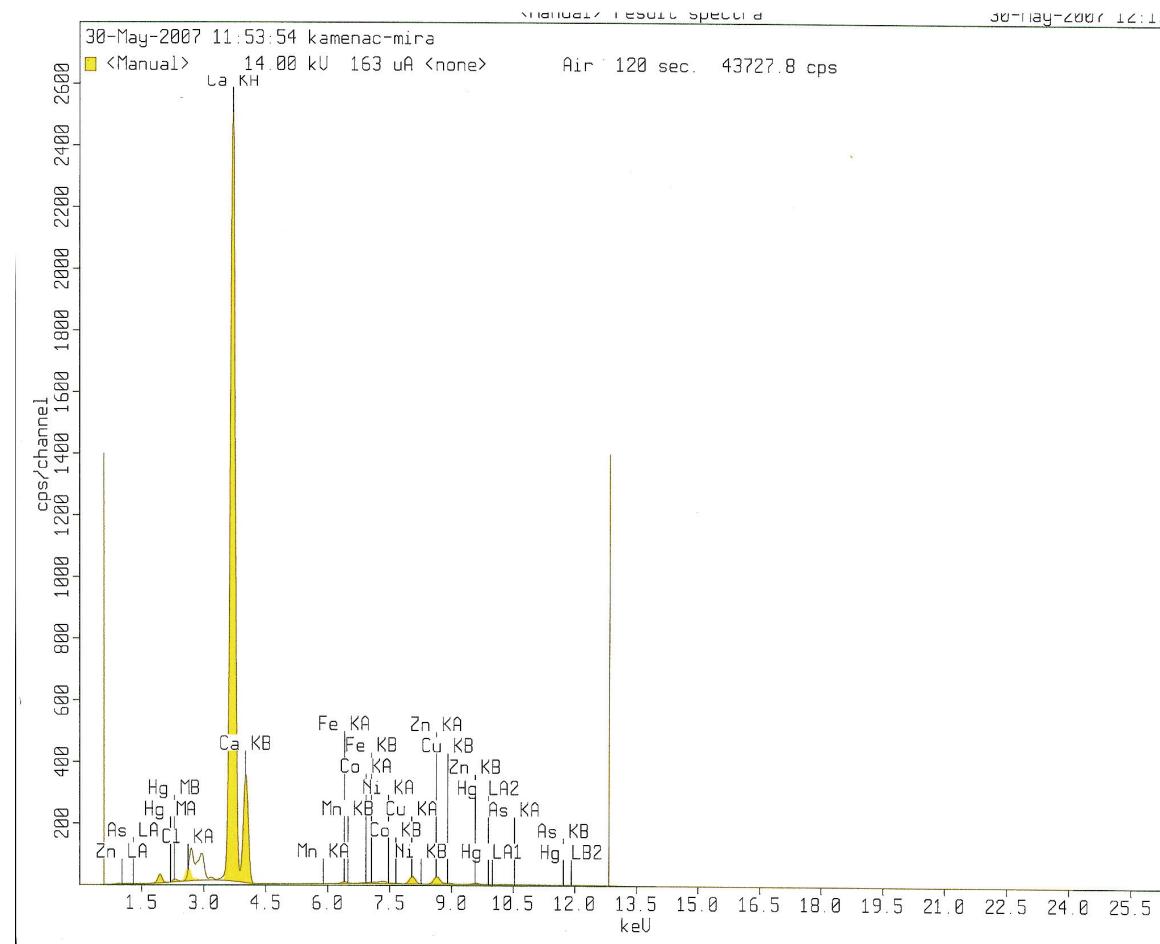
Da bi se dobila što približnija vrednost neorganских supstanci u vodi za piće, utvrđen je prvo suvi ostatak, nastao isparavanjem vode. U tu svrhu uparan je 1,0 dm<sup>3</sup> vode za piće do suva, pri čemu je nas-

*Tabela 1 - Hemijske supstance neorganske prirode pronađene u kamencu i izračunata njihova masena koncentracija u vodi za piće*

Hemijska supstanca	Pronađeno u kamencu	Izračunata masena koncentracija u vodi za piće (mg/dm <sup>3</sup> )	Dozvoljena masena koncentracija u vodi za piće, (mg/dm <sup>3</sup> ) [9]
Kalcijum, kao CaO	48,97%	90,99	200,0
Magnezijum, kao MgO	3,92%	6,15	50,0
Natrijum, kao Na <sub>2</sub> O	0,03%	0,05	150,0
Kalijum, kao K <sub>2</sub> O	0,01%	0,02	12,0
Gvožđe, kao Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,11%	<b>3,84</b>	0,05 *
Mangan, kao MnO	0,02%	0,04	0,05 *
Silicijum, kao SiO <sub>2</sub>	0,67%	0,81	-
Aluminijum, kao Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08%	<b>0,11</b>	0,05 *
Oovo	12 ppm	3,12 µg/dm <sup>3</sup>	0,01 (0,05 *)
Cink	0,14%	0,37	3,0 (0,05 *)
Bakar	0,83%	<b>2,16</b>	2,0 (0,1 *)
Stroncijum	-	-	2,0
Uran	1,5 ppm	0,39 µg/dm <sup>3</sup>	0,05 *
Nikl	0,14%	0,36	20 µg/dm <sup>3</sup>
Kadmijum	2 ppm	0,52 µg/dm <sup>3</sup>	3 µg/dm <sup>3</sup>
Hrom (ukupni)	-	-	50 µg/dm <sup>3</sup>
Hloridi	0,96%	2,49	25
Kobalt	0,12%	0,32	-
Arsen	0,04%	<b>0,11</b>	0,01 (0,05 *)
Živa	0,27%	<b>0,71</b>	0,001
Gubitak žarenjem *	42,18%	-	-
Σ	100,51%	108,53	257,71
Tvrdoća vode	mg/dm <sup>3</sup> CaCO <sub>3</sub>		°D
	227,72		12,32

\* MDK u flaširanoj prirodnoj vodi za piće

Difraktogram ispitivanog kamanca dokazao je prisustvo elemenata nađenih primenom AAS (slika 3).



Slika 3 - Difraktogram uzorka kamenca

Na difraktogramu je jasan pik koji ukazuje da se kalcijum nalazi u najvećem iznosu, ali je jasno ukazano na prisustvo i arsena i žive, što ukazuje da se arsen i živa nalaze u vodi za piće ovog dela beogradskog vodovoda, jer to nije bilo zapaženo analizom drugih kamenaca nastalih iz ostalih dela beogradskog vodovoda [7,14,15].

Na slici 4 prikazani su elementi iz tablice Periodnog sistema elemenata koji se, preko vode za piće, unose u čovekov organizam, a koji su utvrđeni ovom metodom, ispitivanjem sastava kamena, dobijenog iz vode za piće.

Svi elementi koji su dominantni u vodi za piće - *alkalni i zemnoalkalni elementi* - laki metali (Na, K, Ca, Mg, Sr) (*prva grupa elemenata*), a koji mogu da se nađu prirodnim procesom u vodi su po svom sadržaju daleko ispod Zakonom dozvoljenih koncentracija. U vodi može da se nađu i Li i Sr [8,16], ali u ovom kamencu nije utvrđeno njihovo prisustvo, ili su bili ispod granice detekcije.

*U drugu grupu ubrajaju se d-elementi - teški metali* (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg), čije je prisustvo utvrđeno i u kamencu ali, konsekventno, i u vodi

namenjenoj humanoj upotrebi [17]. Koncentracije Mn, Zn, Cd nisu prelazile zakonom dozvoljene vrednosti, koncentracija Cu bila je na samoj granici (2,16 mg/dm<sup>3</sup> a dozvoljeno 2 mg/dm<sup>3</sup> odn. u flaširanoj vodi za piće samo 0,1 mg/dm<sup>3</sup>), dok su koncentracije elemenata VIIIb podgrupe (Fe, Co, Ni) i, naročito, žive, bile iznad Zakonom dozvoljenih vrednosti.

Određena koncentracija gvožđa u vodi je preko 76 puta (tačnije 76,8) veća od dozvoljene (u flaširanim vodama za piće, predviđene Zakonom) [9,10]. Gvožđe u vodi najčešće dospeva iz zemljишta kroz koje protiče voda, tzv. *primarno gvožđe* i dubokih arteških bunara ili cevi kroz koje voda protiče, tzv. *sekundarno gvožđe*. To je dokaz da voda za piće iz vodovodne mreže Beograda - Vidikovac potiče iz renibunara i dubokih arteških bunara, jer sadrži u povećanoj koncentraciji sve elemente *grupe gvožđa* (VIIIb grupa). Činjenica da je prekoračena dozvoljena količina Fe u vodi nema direktnog uticaja na zdravlje konzumenta, mada u povećanim koncentracijama može dovesti do taloženja u organizmu (depoji Fe), a tada već može, u dugotrajanom taloženju imati i negativan - kancerogeni uticaj na zdravlje ljudi. I

prisustvo kobalta, kao i gvožđa, biogenog elementa nije regulisano Zakonom, čak ni u flaširanim vodama. Činjenica da ga ima u količini od 10% od ukupne količine Fe može biti čak i korisno, jer Co ulazi u sastav vitamina B<sub>12</sub> koji je neophodan za stvaranje hemoglobina u organizmu. Povećane količine Ni u odnose na vode iz drugih delova beogradskog vodovoda (nađen je u vodi vodovoda Novi Beograd) ukazuju pre svega na blizinu industrijskih postrojenja,

koja imaju uticaj na sastav podzemnih voda. Nikl je relativno netoksičan u količinama koje se unose pri normalnoj ishrani hranom i vodom. U povećanim koncentracijama može izazvati promene u respiratornom traktu sa pojavom tumora, a takođe i promene na koži. Izaziva mutacije na p53 genu i deluje kancerogeno u sadejstvu sa V-Ha-Ras onkogenom [1]

Periода grupa	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	VIIIb	VIIIb	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	1																2	
2	3	4																
3	Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>																
4	K <sup>19</sup>	Ca <sup>20</sup>	21	22	23	24	Mn <sup>25</sup>	Fe <sup>26</sup>	Co <sup>27</sup>	Ni <sup>28</sup>	Cu <sup>29</sup>	Zn <sup>30</sup>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	15	16	17	18
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	Cd <sup>48</sup>	49	50	51	52	53	54
6	55	56	56-71	72	73	74	75	76	77	78	79	Hg <sup>80</sup>	81	Pb <sup>82</sup>	83	84	85	86
7	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Lantanoidi	57	58	59	60	61	62	63	64	68	66	67	68	69	70	71			
Aktinoidi	89	90	91	U <sup>92</sup>	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			

Slika 4 - Elementi iz tablice Periodnog sistema elemenata koji se, preko vode za piće, unose u čovekov organizam

Zabrinjava koncentracija žive koja je čak 700 puta veća (tačnije 710) od Zakonom dozvoljene u vodi za piće. I ovaj podatak ukazuje da je voda koja se nalazi u vodovodnoj mreži Vidikovca iz arteških bunara koji se nalaze u industrijskoj zoni, jer se živa koristi za izradu legura koja imaju veliku upotrebu za mineralne boje, eksplozive, pri dobijanju zlata, u elektrotehnici, u farmaceutskoj industriji.

Živi organizmi mogu akumulirati Hg(II) (tzv. *kumulativni otrov*) ukoliko se nalaze u većoj koncentraciji. Posebno veliki uticaj imaju organska jedinjenja žive (metilmerkuri i dimetilmerkuri) pošto se duže zadržavaju u tkivu i imaju specifično dejstvo na centralni nervni sistem (CNS). Međutim, s obzirom da se radi o oblasti u kojoj je prevashodno živa u obliku neorganskih jedinjenja, smatramo da postoji mala verovatnoća od unošenja u organizam organske žive putem vode za piće. Međutim, treba istaći da se radi o veoma visokoj koncentraciji, kao i o činjenici da se u ostalim delovima Beograda problem da povećanom koncentracijom žive ne javlja.

U treću grupu elemenata nalaze se p-elementi (Al, Si, As, Pb), koji samo ukazuju na pretpostavku da se voda iz vodovoda snabdeva iz arteških bunara koji se nalaze u industrijskoj zoni, s obzirom na povećane količine Al i As, koji se koriste u industriji. Aluminijum se u vodi nalazi u koncentraciji 2 puta (tačnije 2,2) većoj od Zakonom dozvoljene u flaširanoj vodi. To može biti od velikog uticaja na zdravlje ljudi, s obzirom da je dokazano da se aluminijum taloži u moždanim ćelijama i da na taj način štetno utiče na zdravlje ljudi [18].

Normalno je da se silicijum pronađe u vodi, zbog prolaska vode kroz silikatne stene. Njegovo prisustvo, međutim, nije regulisano Zakonom.

Arsen se može naći u podzemnim i površinskim vodama i to najčešće u obliku svojih jedinjenja. Neorganska jedinjenja arsena su kancerogena pa su više opasna za organizam od njegovih organskih jedinjenja. Arsen može dospeti u podzemne vode kao posledica prirodnih erozionih procesa u podzemne vode kao posledica prirodnih erozionih procesa od jalovišta rudnika, deponije otpadaka farmaceutske industrije, industrije boja i pesticida. Arsen je svrstan u Grupu 1, što znači da je dokazano kancerogen za čoveka [19-21]. Arsen šteti srcu, plućima, želucu, jetri i bubrežima. Može da izazove rak pluća i bubrega, a negativno utiče i na nervni sistem. Zbog toga je granična vrednost za arsen u vodi za piće koja je ranije iznosila 0,05 mg/dm<sup>3</sup> smanjena na 0,01 mg/dm<sup>3</sup>. Kako je u uzorku nađeno 0,11 mg/dm<sup>3</sup>, znači da je prisutno više od 2 puta (2,2) od Zakonom dozvoljene vrednosti.

Međutim, arsen se u organizam najviše unosi hranom (neorganski arsen oko 25% i organski oko 74%) a mnogo manje vodom i vazduhom, osim u blizini industrijskih izvora.

*Akutno trovanje* arsenom dovodi do promena u centralnom nervnom sistemu, gastrointestinalnom i respiratornom sistemu kao i na koži, može izazvati komu, a u količini od 70-180 mg/dm<sup>3</sup> dovodi do smrti. *Hronično trovanje* manifestuje se opštom mišićnom slabošću, gubitkom apetita, mučninom i promenama na koži. Trovanje kože manifestuje se hiper-

pigmentacijom kože, hiperkeratozom, polineuritisom („arsenaski polineuritis”), i uglavnom se javljaju kod visoke profesionalne izloženosti arsenu, a takođe i kod stanovništva koje dugo koristi vodu za piće sa visokim koncentracijama arsena. Posle apsorpcije arsen se deponuje u jetri, bubrežima, slezini a naročito u keratinskim tkivima.

Olovo u vodi za piće potiče iz olovnih vodovodnih cevi, PVC cevi koje sadrže olovnu komponentu ili iz česme odn. 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. Istraživanja u Ontariju, Kanada, pokazala su da voda za piće sadrži od 1,1 do 3,7  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a u Glazgovu, Škotska, je recimo koncentracija olova u 40% ispitivanih uzoraka vode dostigla vrednost od oko 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

U našoj zemlji se u sistemu vodosnabdevanja uglavnom ne koriste olovne vodovodne cevi. 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 granična vrednost od 0,05  $\text{mg}/\text{dm}^3$  smanjena na 0,01  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .<sup>1</sup> Gotovo da nema organa kome ne preti opasnost od olova. Ono napada mozak, srce, pluća, želudac, jetru, bubrege i creva, a uz to, izaziva oštećenje fetusa i anemiju.

U uzorku je nađeno 3,12  $\mu\text{g Pb}/\text{dm}^3$  što je u granicama Zakonom dozvoljenim.

U četvrtu grupu ubraja se radioaktivni elementi: uran (izotopi  $^{233}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) i stroncijum. Za razliku od stroncijuma čije je prisustvo dokazano u nekim kamencima dobijenim iz vode iz vodovodne mreže grada Beograda [16,22] i čija koncentracija nije alarmantna niti se stroncijum nalazi u takvim količinama u kojima može dovesti do značajnog pogoršanja zdravlja konzumenata vode za piće (a uz to je i  $\beta$ -emiter), uran je značajno toksičniji.

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 [23] ili je antropogenog porekla: iz različitih industrijskih grana (rudarstvo, topioničarstvo, metalurgija, hemijska industrija i dr.), nekontrolisanom

upotreboom organskih i mineralnih đubriva 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 [24]. Iako se radi o različitoj toksičnosti 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. Upravo je i to bio jedan od zadataka rada, da se utvrdi poreklo urana u kamencu odn. vodi iz vodovodne mreže grada Beograda - Vidikovac.

Uputstva Svetske zdravstvene organizacije preporučuju vrednosti ukupnih specifičnih aktivnosti  $\alpha$ - i  $\beta$ -nestabilnih radionuklida za rutinsku kontrolu od 0,1  $\text{Bq}/\text{dm}^3$  i 1  $\text{Bq}/\text{dm}^3$ , respektivno. Doza ozračivanja organizma od radionuklida unetih vodom za piće zavisi od količine unetih radionuklida i od njihovog metabolizma i kinetike u organizmu. Proračun tolerantne koncentracije radionuklida u vodi za piće zasniva se na ukupnoj količini radionuklida unetih u organizam u toku jedne godine, pri konzumiranju 2  $\text{dm}^3$  vode dnevno, uzimajući u obzir parametre metabolizma kod odraslog - „referentnog“ čoveka [25].

O štetnom uticaju urana na zdravlje čoveka izloženo je u našem prethodnom radu [26].

#### *Unos elemenata u čovekov organizam konzumiranjem vode za piće*

Koliko vode treba pitи? Zdrava odrasla osoba treba dnevno da popije 8 do 10 čaša (jedna čaša ima zapreminu od 200  $\text{cm}^3$  odn. 0,2  $\text{dm}^3$ , znači oko 2  $\text{dm}^3$  vode) tečnosti. Za vreme letnjih vrućina i kod bavljenja fizičkom aktivnošću, potrebe su još veće. Takođe, kod osoba sa povećanom telesnom masom, potrebe se povećavaju za 1 čašu na svakih 12 kg iznad normalne telesne mase (za visinu i starosnu dob).

Prema normama Međunarodnog instituta za sportsku medicinu, dnevne potrebe za vodom su: 30  $\text{cm}^3$  vode za svaki kilogram telesne mase (10 čaša vode na telesnu masu od oko 80 kg), za one koji su fizički slabije aktivni, a za sportiste 40  $\text{cm}^3$  vode na 1 kg telesne mase (13 do 14 čaša dnevno za telesnu masu od oko 80 kg).

Prema tome, na osnovu podataka iz tabele 1, izračunate su mase elemenata, sumarno prikazane kao dnevni, mesečni i godišnji nivo (tabela 2).

1 Indikativna je koincidencija (!), da je MDK vrednost za arsen i olovo u vodi ista, što nedvosmisleno ukazuje na to da im je otrovnost ista, a prisustvo – nepoželjno! Takođe, čak ni za vreme vanrednog stanja se MDK vrednost ne menja!

Tabela 2 - Unos elemenata (u mg) u čovekov organizam na bazi konzumiranja vode za piće na dnevnom, mesečnom i godišnjem nivou

Elemenat	Redni broj	Grupa PSE	1 čaša vode	Dnevni unos	Mesečni unos	Godišnji unos
<i>alkalni metali</i>						
natrijum	11	Ia	0,01	0,1	3,01	36,14
kalijum	19	Ia	4,32 µg	0,04	1,30	15,55
<i>zemnoalkalni metali</i>						
magnezijum	12	IIa	1,23	12,3	0,37 g	4,43 g
kalcijum	20	IIa	18,2	182	5,46 g	65,52 g
<i>prelazni metali (d-elementi)</i>						
mangan	25	VIIb	0,806	8,06	241,8	2,90 g
gvožđe	26	VIIIb	0,77	7,68	0,23 g	2,76 g
kobalt	27	VIIIb	0,06	0,63	19,03	0,23 g
nikl	28	VIIIb	0,07	0,72	21,68	0,26 g
bakar	29	Ib	0,43	4,32	129,48	1,55 g
cink	30	IIb	0,07	0,74	22,15	0,26 g
kadmijum	48	IIb	0,104 µg	1,04 µg	31,2 µg	0,37
živa	80	IIb	0,14	1,42	42,59	0,51 g
<i>p-elementi</i>						
aluminijum	13	IIIa	0,02	0,22	6,60	79,20
silicijum	14	IVa	0,16	1,63	48,84	0,58 g
arsen	33	Va	0,02	0,23	6,86	82,37
olovo	82	IVa	0,62 µg	6,24 µg	187,2 µg	2,25
<i>aktinoidi</i>						
uran	92		0,08 µg	0,78 µg	23,4 µg	0,28
$\Sigma$			22,01	220,1	6,60 g	79,34 g

Podaci su izračunati na osnovu podataka da *zapremina jedne čaše* iznosi  $200 \text{ cm}^3$  odn.  $0,2 \text{ dm}^3$ , a da *dnevni unos* pretpostavlja da čovek normalno unosi 10 čaša vode odn.  $2 \text{ dm}^3$  vode. Proračun je zasnovan na osnovu izračunatog sadržaja odgovarajućeg elemenata na osnovu *suvog ostatka*. *Mesečni unos* baziran je na 30 dana, a *godišnji unos* baziran je na 12 meseci (365 dana).

U tabeli 3 prikazan je procentualni unos različitih elemenata u čovekov organizam, na osnovu vode za piće, dok je u tabeli 4 dat ideo teških metala prilikom konzumiranja vode za piće.

Tabela 3 - Procentualni unos elemenata u čovekov organizam preko vode za piće

Elementi	Unos (u %)
<i>alkalni i zemnoalkalni metali:</i> Na, K, Mg, K	88,35
Prelazni metali: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg	10,70
Polimetali (metaloidi): Si, As	0,94
Olovo: Pb	0,0028
Radioaktivni element: U	0,0003
$\Sigma$	99,99

Tabela 4 - Unos teških metala u čovekov organizam preko vode za piće

Teški metali	Procentualni unos (u %)
Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, U	10,71

Kao što se iz tabele 2 može videti, konzumiranjem 1 čaše za vodu, u organizam se unosi 22,01 mg elemenata, a u dnevnom iznosu - 0,2201 g. Mesečnim unosom masa se povećava na 6,60 g a u godišnjem na 79,34 g. Od ovog ukupnog iznosa uneto je 70,10 g *alkalnih i zemnoalkalnih metala*, 8,50 g teških metala, 0,75 g polumetala, 0,0022 g olova i 0,00024 g urana.

Ovo je doprinos samo konzumiranjem vode, dakle unošenjem onog što je neophodno za život. Zdrav organizam znatan deo nepotrebnih i štetnih supstanci izbacuje putem urina. Krv, koja sadrži takve supstance, prečišćava se prolaskom kroz bubrege. Sadržaj vode u krvi je upravo toliki da sve otpadne supstance budu u obliku rastvora. Ako u organizmu postoji višak tečnosti, suvišna voda takođe prelazi u urin, tako da u njemu postoji velika količina najrazličitijih hemijskih jedinjenja (usled čega je i njegova pH

vrednost različita).

Rastvorene soli regulišu osmotski pritisak u ćelijama, pa, zbog toga, za normalno funkcionisanje organizma vodo-soni bilans mora biti strogo poštovan. Veliki značaj ima i specifičnost pojedinih katjona u organizmu: osnovni katjon u ćelijama je  $K^+$ -jon a osnovni katjon vanćelijskih tečnosti je  $Na^+$ -jon. Kretanje katjona kroz membranu (čiju ulogu ima ćelijska opna) određuje elektrohemiske procese koji su osnova funkcionisanja ćelija, dok bubrezi održavaju normalni nivo jona u krvi. Međutim, ukoliko je koncentracija jona koji mogu obrazovati slabo rastvorna jedinjenja u vodi povišena (npr.  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ) može doći do stvaranja taloga odn. kamenja (**bubrežnog kamenja**) [27], različitog oblika i sastava. Da bi kamenje stvarno počelo da raste, potrebno je da se steknu različite okolnosti. U svakom slučaju, pošto svi anjoni pripadaju slabim kiselinama, rastvorljivost njihovih soli povećava se u kiseloj, a opada u baznoj sredini.

*Primena metode frakcione ekstrakcije za određivanje različitih oblika vezivanja urana*

Nakon utvrđivanja prisustva urana u vodi za piće, posredno, ispitivanjem kamenca, izvršeno je kvantitativno određivanje oblika vezivanja urana, metodom frakcione ekstrakcije [28-30]. Primenom estragenasa različitih pH vrednosti, metoda nam pruža informacije o stepenu rastvorljivosti i rezervabilnosti uranskih oblika, ukazujući ujedno i na poreklo urana (prirodno ili antropogeno) dospelog u vodu za piće. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 5.

*Tabela 5 - Rezultati ispitivanja porekla urana u kamenca koji je dobijen iz vode za piće metodom frakcione ekstrakcije*

Broj	Kamenac		
	Uran	U, ppm	% od $U_{uk}^*$
1.	Ukupan uran	1,50	100
2.	Vodno-rastvorljiv i izmerljivo adsorbovan	< 0,01	0,66
3.	Specifično adsorbovan i vezan za karbonate	0,36	23,68
4.	Vezan za okside mangana i gvožđa	1,13	74,34
5.	Vezan za organsku materiju	< 0,01	0,66
6.	Struktorno vezan u silikatima	< 0,01	0,66

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

U zavisnosti od porekla urana njegova rastvorljivost (pristupačnost) može biti manja ili veća. Uran koji se u prirodi pojavljuje iz geo hemijskih izvora nalazi se u manje pristupačnim oblicima (karbonati,

oksidi, fosfati, sulfidi, silikati) [31]. Sa druge strane, uran koji je u zemljištu, dospeva 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.

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 (74,34%) koje ukazuju na njegovo antropogeno poreklo [32]. Kako je određen sadržaj gvožđa u vodi za piće, kao  $Fe_2O_3$ , 2,11% i mangan, kao  $MnO$ , 0,020%, 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 nepromjenjen.

#### 4. ZAKLJUČAK

Ispitivanje sastava elemenata u vodi za piće, koja se nalazi u vodovodnoj mreži grada Beograda, indirektnom metodom, na osnovu kamenca koji je istaložen iz vode tokom zagrevanja, ukazalo je na prisustvo alkalnih i zemnoalkalnih elemenata (metala) u najvećoj meri (što je i očekivano, na osnovu prirodnog procesa) sa čak 88,35%, ali i teški metali (sa 10,71%), što je i sasvim očekivano.

Pomalo je neočekivano prisustvo nekih elemenata, čije prisustvo u vodi u većoj količini nije poželjno, jer imaju kumulativno dejstvo (npr. Hg, Pb), ali i nekih elemenata koji do sada, ovom metodom, nisu nađeni u granama beogradskog vodovoda, kao što su Ni i As, što ukazuje da se radi o područjima gde je razvijena industrijska proizvodnja.

Ispitivanje kamenca, dobijenog iz vode za piće u kućnom bojleru, ukazalo je na prisustvo radioaktivnog elementa urana u vodi za piće u koncentraciji od 1,50 ppm, koji je za razliku od drugih elemenata značajno opasniji i zbog svoje hemijske toksičnosti i zbog radioaktivnosti. Iako se najveći deo rastvornog urana, koji je unet u čovekov organizam, izluči tokom prvih 24h (67%), ostatak urana ostaje u organizmu i utiče na funkcije čovekovog organizma, a glavna meta napada je bubreg.

Prevedeno na masu urana, na bazi dnevног unosa preko ispitivane vode za piće od 0,78 µg, dolazi se do podatka da se tokom prvih 24 h izluči 0,53 µg urana, 0,086 µg se istaloži u bubrežima, dok 0,17 µg ostaje istaloženo u kostima, odakle se ponovo враћa u krvotok i može se naći u svim delovima tela.

Iako je uran prirodni element pa je, samim tim, i njegovo prisustvo u vodi za piće očekivano, uran

može ući u biološki ciklus ishrane i antropogenim dejstvom, što je trebalo i dokazati u ovom radu, metodom frakcione ekstrakcije, koja se takođe prvi put koristi u ove svrhe.

Metodom frakcione ekstrakcije utvrđeno je da je uran najviše vezan za okside gvožđa i mangana (74,34%) što u ukupnoj vrednosti od 98,02% predstavlja oblik koji je potencijalno pristupačan ljudskom organizmu, što ukazuje na njegovo antropogeno poreklo. To znači da se u vodi za piće nalazi i prirodnji uran ali i uran koji je antropogenim putem došao u životnu sredinu, ali ne treba isključiti ni uran koji je u životnu sredinu u Srbiji dospeo tokom NATO bombardovanja SR Jugoslavije tokom 1999. godine.

#### Zahvalnica

Ovaj rad je finansiralo Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije (Projekat ON 142039).

#### LITERATURA

- [1] Rajković, M.B.: Neke neorganske supstance koje se mogu naći u vodi za piće i posledice po zdravlje ljudi, Hemijska industrija, **57**(1) s. 24-34, 2003.
- [2] Rajković, M.B.: Uvod u analitičku hemiju - klasične osnove, Pergament, Beograd, 2007.
- [3] Rajković, M.B., Novaković, I.D.: Praktikum iz analitičke hemije – klasične metode, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 2005.
- [4] Rajković, M.B. Stojanović, M.: Determination of Inorganic Compounds in Drinking Water on the Basis Boiler Fur, Ekologija, **36**(1) p. 71-85, 2001.
- [5] Rajković, M.B., Sredović, I., Perić, L.: Određivanje kvaliteta vode na osnovu izdvojenog kamenca u bojleru, EKO-KONFERENCIJA 2002: Zdravstveno bezbedna hrana, Novi Sad, 25-28.09.2002.god., Tematski zbornik, 2. Sesija: Zemljište i voda kao osnova poljoprivredne proizvodnje zdravstveno bezbedne hrane, s. 153-157.
- [6] Лурье, Ю.Ю.; Справочник по аналитической химии, Москва, Химия, 1989.
- [7] Rajković, M.B. Lačnjevac Č., Ralević, N.R., Stojanović, M.D., Tošković, D.V., Pantelić, G.K., Ristić, N.M., Jovanić, S.: Identification of Metals (Heavy and Radioactive) in Drinking Water by an Indirect Analysis Method Based on Scale Test, Sensors, **8** p. 2188-2207, 2008.
- [8] Rajković, M.B., M.Stojanović, M.: Određivanje neorganskih jedinjenja u vodi za piće na osnovu izdvojenog kamenca, 41. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 23-25.01.2003.god., Sekcija za analitičku hemiju, AH 18, Izvodi radova, s. 32, 2003.
- [9] Službeni list SRJ: Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, broj **42** od 28.avgusta 1998.god., s. 4, 1998.
- [10] Službeni list SRJ: Pravilnik o izmenama i dopunama Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće, broj **44** od 25.juna 1999.god., s. 19, 1999.
- [11] Stojanović, M., Martinović, Z.: Pregled analitičkih metoda za određivanje urana. Uticaj upotrebe fosfornih đubriva na kontaminaciju uranom, Zbornik radova sa naučnog skupa, SANU, Beograd, knjiga 5, s. 19-29, 1993.
- [12] Knopke, J., Kühn, W.: Determination of Uranium Soil Samples by Different Analytical Extraction Methods, First International Contact Seminar in Radiology, Sweden, p. 23-37, 1985.
- [13] Tessier, A.P., Campbel, G.C., Bisson, M.: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Anal.Chem., **51** p. 844-851, 1995.
- [14] Rajković, M.B. Stojanović, M.D., Pantelić, G.K., Tošković, D.V.: 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** p. 131-140, 2004.
- [15] Rajković, M.B., Tomić, Z., Đordjević, A., Lačnjevac, Č.: Ispitivanja kamenca dobijenog iz vode za piće rendgenskom difrakcionom analizom praha, XXIV simpozijum Društva za zaštitu od zračenja SCG, Zlatibor, 3-5.10.2007.god., Zbornik radova, s. 409-413, 2007.
- [16] Rajković, M.B., Stojanović, M.D., Pantelić, G.K., Vučetić, V.V.: Determination of Strontium in Drinking Water and Consequences of Radioactive Elements Present in Drinking Water for Human Health, Journal of Agricultural Sciences, **51**(1) p. 87-98, 2006.
- [17] Rajković, M.B., Stojanović, M., Stanković, S., Jovanić, S., Kovačević, D.: Određivanje niskih koncentracija teških metala u vodi za piće različitim metodama, VI Međunarodna Eko-konferencija 2005. Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja, 21-24. septembar 2005.god., Novi Sad, Monografija I, Sesija 1b: Delovi životne sredine - voda, s. 111-115, 2005.
- [18] Rajković, M.B.: Hemija elemenata, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 2002.
- [19] World Health Organization, IPCS Environmental Health Criteria 170; Assessing Human Health Risk of Chemicals: Derivation of Guidance Values for Health-based Exposure Limits, Geneva, 1994.
- [20] Underwood, E.J.: Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 4<sup>rd</sup>, Academic Press, New York, London, 1987.
- [21] Huges, N.: The Inorganic Chemistry of Biological

- Process, Wiley, London, 1972.
- [22] Rajković, M.B., Vulović, V.V., Pantelić, G.K.: Određivanje  $^{90}\text{Sr}$  u vodi za piće, XLIV savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 6-7.02. 2006. god., Sekcija za zaštitu životne sredine, Zbornik radova, s. 197-200, 2006.
- [23] Harmsten, K.F., Haan, A.M.De: Occurrence and Behaviour of Uranium and Thorium in Soil and Water, Neth.J.Agric.Sci., **28** p. 40-62, 1980.
- [24] Rajković, M.B.: Osiromašeni uranijum, Vojna knjiga, Beograd, 2001.
- [25] ICRP Publication 23: Reference Man: Anatomical, Physiological and Metabolic Characteristics, International Commission On Radiation Protection.
- [26] Rajković, M.B., Stojanović, M.D., Lačnjevac, Č.M., Tošković, D.V., Stanojević, D.D.: Određivanje tragova radioaktivnih supstanci u vodi za piće, Zaštita materijala, **49**(4) s. 44-54, 2008.
- [27] Кукушкин, Ю.Ю.: Почечные камни, у књизи „Рассказы о химии веществах”, Синтез, Санкт Петербург, 1995.
- [28] Rajković, M.B., Stojanović, M.: Application of Fractional Extraction Method for Determination of Uranium Origin in Boiler Fur, Physical Chemistry 2004, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Eds. A.Antić-Jovanović,
- S.Anić, The Society of Physical Chemists of Serbia, September 21-23, 2004, Belgrade, Environmental Protection (J), Volume II, J-24-P, pp. 703-705, 2004.
- [29] Rajković, M.B., Stojanović, M.: Primena metode frakcione ekstrakcije za utvrđivanje porekla urana u vodi za piće, XLII Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 22-23.01.2004.god., Sekcija za analitičku hemiju, AH 10, Izvodi radova, s. 20, 2004.
- [30] Rajković, M.B., Stojanović, M.D., Pantelić, G.K., Tošković, D.: 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** p. 135-141, 2005.
- [31] Иченко, Г.С., Бутник, А.С.: Форма нахождения и  $^{232}\text{Th}$  в почвах Средней Азии, Агрехимия, **1** с. 92-95, 1990.
- [32] Potpora, D., Stojanović, M., Ileš, D., Tešmanović, LJ., Zildžović, S.: Metode određivanja urana antropogenog i geochemijskog porekla, Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni otpad i opasan otpad, Kopaonik, 23-26.05.2000.god., Zbornik radova, s. 531-535, 2000.

## SUMMARY

### DETECTION AND DETERMINATION SOME HEAVY METALS IN WATER PRESENT IN THE WATER SUPPLY SYSTEM OF THE BELGRADE - CONDUIT PART VIDIKOVAC ON THE BASIS OF HOUSE WATER HEATER ORIGINATED SCALE

*The aim of this paper is to analyze scale made from heating drinking water from Belgrade conduit part Vidikovac. The major component of fur (boiler scale) is calcium carbonate, but also there are some other alkali and alkaline (earth) metals (88.35 %) heavy metals (10.71 %), radioactive elements: uranium in concentration of 1,5 ppm or 0.0003 %. There are found in scale and according to that they are in drinking tap water.*

*In test drinking water determined presence of some elements, which if they are present in higher concentration in drinking water could cause accumulation effect (for example Hg, Pb). There were detected some elements like Ni, As which haven't been found in arms of Belgrade conduit till now by this method. That shows domain of highly industrial production.*

*For that propose was used for the first time method fractional extraction, was determined that uranium associated mostly with oxides: manganese and iron (74.34 %) totally 98.02 % for the present state potential accessible to humans. This means that in drinking water are natural uranium and uranium in environment made by people.*

*Analysis of scale, with all recognizing parameters of its becoming (flow water, temperature, etc.) is indirect method analyses drinking water quality, specially for low concentration harmful pollutants.*

**Key words:** drinking water, scale, uranium, heavy metals, fractional extraction method