

**INDIREKTNA METODA ODREĐIVANJA KVALITETA VODE ZA PIĆE
PREKO KAMENCA
DETERMINATION THE QUALITY OF DRINKING WATER BY INDIRECT
METHOD ON SCALE TEST**

M. B. Rajković¹, Z. Tomić¹, M. D. Stojanović², A. Đorđević¹, M. M. Sudar³

¹ Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija

² Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS), Beograd, Srbija

³ Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska, BiH

Izvod

Predmet ispitivanja bio je kamenac nataložen na grejačima kućnih bojlera, nastao zagrevanjem vode za piće poreklom iz vodovodne mreže Beograda. Odabrane su četiri lokacije, Zemun (Gornji grad), Pančevo (Krnjača), Novi Beograd (blokovi uz Savu) i Banovo Brdo (Vidikovac) od kojih se tri nalaze u blizini industrijskih zona, a jedna je u čistoj zoni stanovanja. Izvršena je potpuna identifikacija kamenca, određivanjem njegovog hemijskog sastava i kristalne strukture. Rezultati ukazuju da se sastav kamenca razlikuje u zavisnosti od lokaliteta uzorkovanja. U uzorcima sa lokacija u okviru industrijskih zona detektovano je prisustvo Hg, As, Pb i Ni kao i radionuklida U i Sr, čije je prisustvo u vodi za piće u veoma niskim koncentracijama koje se klasičnom analizom ne mogu detektovati. Istraživanja predstavljaju i svojevrsan vid postavljanja temelja definisanja nove originalne indirektno metode određivanja kvaliteta vode za piće.

Ključne reči: voda za piće, kamenac, teški metali, X-ray difrakciona analiza (XRD)

Abstract

Investigation of the composition of elements in drinking water, from water network of Belgrade city, with indirect method. This method is based on the scale that is made with precipitation from the water during heating, indicated presence of alkali and alkaline earth elements to a greater extent and heavy metals which is quite expected. Somewhat unexpectedly the presence of some elements, whose presence leads to a greater amount isn't desirable, because they have the cumulative effect (Hg, Pb, Ni, As), which indicates that these are areas of developed industrial production. The water from which was formed scale found a greater presence of Fe, Cu, and Mn. Scale testing determined the presence of radioactive elements U and Sr in drinking water. Based on X-ray diffraction analysis of the composition of the sample is composed of a mixture Mg calcite and aragonite. Multidisciplinary approach to the analysis of the scale is defining the new original indirect method of determining the quality of drinking water, so far not recorded in the literature.

Key words: drinking water, scale, heavy metals, X-ray diffraction analysis (XRD)

1. UVOD

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 **tvrdoca vode**. Pošto se najviše nalaze soli kalcijuma i magnezijuma, tvrdoća vode se definiše sadržajem rastvornih soli u vodi Ca^{2+} i Mg^{2+} -jona [1-4].

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



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

Magnezijum-karbonat reaguje sa vodom (reakcija hidrolize) i gradi $\text{Mg}(\text{OH})_2$, koji je slabo rastvoran i izdvaja se u obliku kamenca [3,5].



Predmet izučavanja u radu je kamenac koji nastaje na grejaču kućnog bojlera, prilikom zagrevanja vode, taloženjem neorganskih nevolatilnih supstanci koje se nalaze u vodi [4]. Cilj ovoga rada bio je da se posrednim putem, određivanjem kvantitativnog i kristalnog sastava kamenca, utvrdi prisustvo elemenata u vodi za piće, naročito teških metala i radioaktivnih elemenata, [3,6,7]. Pošto je dominantni oblik kamenca (CaCO_3), cilj je bio i da se utvrdi u kom kristalnom obliku se nalazi [8].

Udeo elemenata upoređen je sa maksimalno dopuštenim koncentracijama (MDK) neorganskih 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 vodovodnom sistemu grada Beograda. Odabrane su četiri lokacije, dve u blizini Dunava i dve u blizini reke Save. Takođe, tri se nalaze u blizini industrijskih zona, a jedna je u čistoj zoni stanovanja. Lokacije sa kojih su uzimani uzorci kamenca dobijeni iz vode iz vodovodne mreže: 1.Zemuna (Gornji grad), 2. Pančeva (Krnjača), 3.Novog Beograda (blokovi uz Savu), 4.Banovog Brda (Vidikovac).

Kvantitativni hemijski sastav kamenca određen je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, upotrebom AAS Perkin Elmer 703. Za ova ispitivanja korišćen je suvi ostatak (kamenac) dobijen uparavanjem do suva 1 dm^3 vode za piće. Kvantitativni sadržaj urana određen fluorimetrijskom metodom nakon ekstrakcije sa sinergističkom smesom TOPO (tri-n-oktil fosfin oksid)-etil-acetat (limit detekcije 0.005 mg/kg , opseg $0.05 \text{ mg/kg} - 5 \text{ mg/kg}$, koeficijent korelacije

$R > 0.997$). Intenzitet fluorescencije meren je pomoću Fluorimetra Jarrel Ash Division/26000 (Fisher Scientific Company, Waltham).

Rendgenska difrakciona analiza izvršena je na prethodno usitnjenom kamencu, frakcije 6,3-2 μm . Snimanje je izvršeno na rendgenskom difraktometru marke PHILIPS, model PW 1009. Intenziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$), mereni su na sobnoj temperaturi uz uslove $R/C = 8/2$. Rendgenska cev opterećena je naponom od $U = 36\text{ kV}$ i struji $I = 18\text{ mA}$, brzinom goniometra $V_g = 1^\circ 20'/\text{min}$ [11].

Rendgenskom fluorescentnom spektroskopskom analizom na EDXRF MiniPal 4 fluorescentnom spektrometru izvršena je kvalitativna analiza usitnjenog kamenca.

Nisko fonska gama spektrometrijska merenja izvedena su sa CANBERRA HP Ge koaksijalnim detektorom sa relativnom efikasnošću od 14%, FWHM od 1,7 keV, postavljenim u vertikalni kriostat, zaštićen sa 2 cm gvožđa i 15 cm olova. Ukupna izmerena brzina brojanja fona u energetskom opsegu od 20-2880 keV iznosila je 0,9 impulsa/sec. Spektrometar je povezan sa CANBERRA 8k ADC "MCA 35" višekanalnim analizatorom. Obrada gama spektra izvršena je pomoću "MicroSAMPO" programa. Vreme merenja uzoraka iznosilo je oko 160 ks. Gamaspektrometrijsko ispitivanje kamenca izvršeno je na prethodno osušenom uzorku na 105°C (24 sata) a potom hermetički upakovan u plastičnu posudicu; merenje je izvršeno posle 20 dana da bi razvijeni radon došao u ravnotežu sa radijumom iz kojeg nastaje [12].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati hemijskih analiza prikazani su u Tabeli 1.

Analiza ukazuje da su dominantni - *alkalni* i *zemnoalkalni elementi* - laki metali (Na, K, Ca, Mg, Sr) (*prva* i *druga grupa elemenata*) i po svom sadržaju daleko su ispod Zakonom dozvoljenih koncentracija. Na osnovu sadržaja CaCO_3 (mg/dm^3), prikazanog u Tabela 2, određena je tvrdoća vode u nemačkim stepenima, $^\circ\text{D}$, (stara oznaka tvrdoće vode) nalazi se na samoj granici srednje tvrde i prilično tvrde vode (srednje tvrda: $8\text{-}12^\circ\text{D}$, prilično tvrda: $12\text{-}18^\circ\text{D}$).

Tabela 2. Tvrdoća vode određena preko kamenca

| Tvrdoća vode | uzorak 1 | uzorak 2 | uzorak 3 | uzorak 4 |
|--|----------|----------|----------|----------|
| $\text{CaCO}_3(\text{mg}/\text{dm}^3)$ | 269,03 | 269,03 | 261,80 | 227,72 |
| $^\circ\text{D}$ | 15,07 | 9,77 | 14,67 | 12,32 |

U **uzorku 1** detektovano je prisustvo Li i Sr [7,12], u ostalim uzorcima njihovo prisustvo je bilo ispod granice detekcije. U svim uzorcima kamenca utvrđeno je prisustvo elemenata *druge grupe periodnog sistema* u koje se ubrajaju d-elementi - *teški metali* (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg), čije je prisustvo u vodi namenjenoj humanoju upotrebi konsekvntno na ljudsko zdravlje.[13]. Najviše različitih d-elemenata sadrži **uzorak 1** (na primer, samo ovaj uzorak sadrži Ti), a najmanje **uzorak 2** (u kojem nije utvrđeno prisustvo Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg).

Tabela 1. Hemijske supstance neorganske prirode pronađene u kamencu i izračunata njihova masena koncentracija u vodi

| Hemijska supstanca | Pronađeno u kamencu | | | | Izračunate masene koncentracije u vodi za piće (mg/dm ³) | | | | Dozvoljena masena koncentracija u vodi za piće (mg/dm ³) |
|--|---------------------|---------|----------|---------|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Kalcijum, kao CaO | 50,25% | 48,85% | 48,90% | 48,97% | 107,50 | 69,83 | 104,85 | 90,99 | 200,0 |
| Magnezijum, kao MgO | 4,71% | 4,24% | 5,43% | 3,92% | 8,50 | 5,15 | 9,82 | 6,15 | 50,0 |
| Natrijum, kao Na ₂ O | 0,081% | 0,034% | 0,034% | 0,026% | 0,18 | 0,05 | 0,076 | 0,05 | 150,0 |
| Kalijum, kao K ₂ O | 0,024% | 0,012% | 0,007% | 0,01% | 0,06 | 0,02 | 0,018 | 0,022 | 12,0 |
| Gvožđe, kao Fe ₂ O ₃ | 0,26% | 4,02% | 0,08% | 2,11% | 0,54 | 5,62 | 0,176 | 3,84 | 0,3 ili 0,05 ^a |
| Mangan, kao MnO | 0,024% | 0,031% | 20 ppm | 0,02% | 0,06 | 0,05 | 4,65 µg/dm ³ | 0,04 | 0,05 ^b |
| Silicijum, kao SiO ₂ | 0,24% | 0,10% | 1,14% | 0,67% | 0,34 | 0,09 | 1,60 | 0,81 | – |
| Aluminijum, kao Al ₂ O ₃ | 0,009% | < 0,02% | 0,07% | 0,08% | 0,01 | < 0,02 | 0,11 | 0,11 | 0,2 ili 0,05 ^a |
| Titan, kao TiO ₂ | < 0,02% | – | – | – | 0,04 | – | – | – | – |
| Olovo | 0,021% | – | 0,003% | 12 ppm | 0,06 | – | 9,9 µg/dm ³ | 3,12 µg/dm ³ | 0,01 ili 0,05 ^a |
| Cink | 0,11% | – | 0,02% | 0,14% | 0,33 | – | 0,069 | 0,37 | 3,0 ili 0,1 ^a |
| Bakar | 0,016% | – | 0,14% | 0,83% | 0,05 | – | 0,402 | 2,16 | 2,0 ili 0,1 ^a |
| Stroncijum | 0,05% | – | – | – | 0,15 | – | – | – | 2,0 |
| Litijum | 0,009% | – | – | – | 3 µg/dm ³ | – | – | – | – |
| Uran | 1,38 ppm | 1,1 ppm | 2,03 ppm | 1,5 ppm | 0,41 µg/dm ³ | 0,22 µg/dm ³ | 0,61 µg/dm ³ | 0,39 µg/dm ³ | 0,05 ^a |
| Nikal | < 1 ppm | – | 20 ppm | 0,14% | 0,3 µg/dm ³ | – | 6 µg/dm ³ | 0,36 | 20 µg/dm ³ |
| Kadmijum | 5 ppm | – | 6 ppm | 2 ppm | 1,5 µg/dm ³ | – | 1,8 µg/dm ³ | 0,52 µg/dm ³ | 3 µg/dm ³ |
| Hrom (ukupni) | 7 ppm | – | 10 ppm | – | 2,1 µg/dm ³ | – | 3 µg/dm ³ | – | 50 µg/dm ³ |
| Sumpor | – | – | 0,14% | – | – | – | 0,42 | – | – |
| Hloridi | – | – | – | 0,96% | – | – | – | 2,49 | 25 |
| Kobalt | – | – | – | 0,12% | – | – | – | 0,32 | – |
| Arsen | – | – | – | 0,04% | – | – | – | 0,11 | 0,05 ^a |
| Živa | – | – | – | 0,27% | – | – | – | 0,71 | 0,001 |
| Gubitak žarenjem ^c | 43,98% | 42,67% | 44,01% | 42,18% | – | – | – | – | – |
| Σ | 99,82% | 99,98% | 100,01% | 100,51% | 117,85 | 80,83 | 117,56 | 108,53 | 257,71 |

^a MDK u flaširanoj prirodnoj vodi za piće; ^b 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; ^c Gubitak žarenjem predstavlja sve volatilne supstance koje se nalaze u vodi)

Uzorci 3 i 4 uglavnom sadrže iste metale kao i uzorak 1, uz izostanak detekcije Ti, Cr (uzorak 4). Uzorak 1 i 3 su najslabiji, što ne iznenađuje jer se radi o kamencu koji je nastao iz vodovodne mreže koji se nalazi na Novom Beogradu i Zemunu. Koncentracije Mn (osim u uzorku 1), Zn, Cd nisu prelazile Zakonom dozvoljene vrednosti, koncentracija Cu u uzorku 4 bila je na samoj granici ($2,16 \text{ mg/dm}^3$ a dozvoljeno 2 mg/dm^3 odnosno u flaširanoj vodi za piće samo $0,1 \text{ mg/dm}^3$), dok je u ostalim uzorcima bila daleko ispod dozvoljene vrednosti.

Koncentracije elemenata VIIIb podgrupe (Fe, Co, Ni) u vodi za piće na osnovu izračunatih vrednosti bile su veoma interesantne. Prema dobijenim rezultatima, u uzorku 2 se nalazi čak 100 puta veća vrednost gvožđa od dozvoljene, što je bilo očigledno čak i vizuelnom percepcijom kamenca koji je jedini bio crvene boje (ostali su bili „prljavo” beli). Na ovom području grada dominantan tip zemljišta je *ritska crnica*, koja je, po svojoj prirodi, bogata gvožđem koje je očigledno prešlo u vodu. Gvožđa takođe ima preko 75 puta više u uzorku 4, u uzorku 1 deset puta, a u uzorku 3 tri i po puta više od Zakonom dozvoljene vrednosti. Jedino logično objašnjenje je da je zemljište više ili manje bogato gvožđem. Gvožđe u vodi najčešće dospeva iz zemljišta 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 grada Beograda potiče iz reni-bunara 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 („depoi Fe”), a tada već može, u dugotrajnom taloženju imati i negativan - kancerogeni uticaj na zdravlje ljudi.

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 B₁₂ koji je neophodan za stvaranje hemoglobina u organizmu. Kobalt je nađen samo u uzorku 4, bez nekog jasnog objašnjenja.

Nikl je, međutim, nađen u uzorcima 1 (tek se detektuje), 3 (20 puta viša vrednost), ali daleko niža od Zakonom dozvoljene vrednosti i u uzorku 4. Ovaj uzorak je posebno zanimljiv jer je utvrđena vrednost jedina u %, što u vodi 20 puta prekoračuje Zakonom dozvoljenu vrednost. Povećane količine Ni u uzorku 4 u odnosu na vode iz drugih delova beogradskog vodovoda ukazuje 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 [14].

Samo u uzorku 4 nađena je živa čija je preračunata koncentracija čak 710 puta viša 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 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. Kako 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.

Prisustvo p-elemenata (*treća grupa*) Al, Si, As, Pb, navodi nas na pretpostavku da se voda iz vodovoda snabdeva iz arteških bunara koji se nalaze i/ili u industrijskoj zoni, s obzirom na povećane količine Al i As, koji se koriste u industriji.

Normalno je da se silicijum pronađe u vodi, zbog prolaska vode kroz silikatne stene. Silicijum sadrže svi uzorci, a pošto je to prirodni element čija koncentracija nije Zakonom ograničena a, sa druge strane, silicijum je element koji je najviše rasprostranjen u prirodi, tako da je njegovo prisustvo sasvim opravdano.

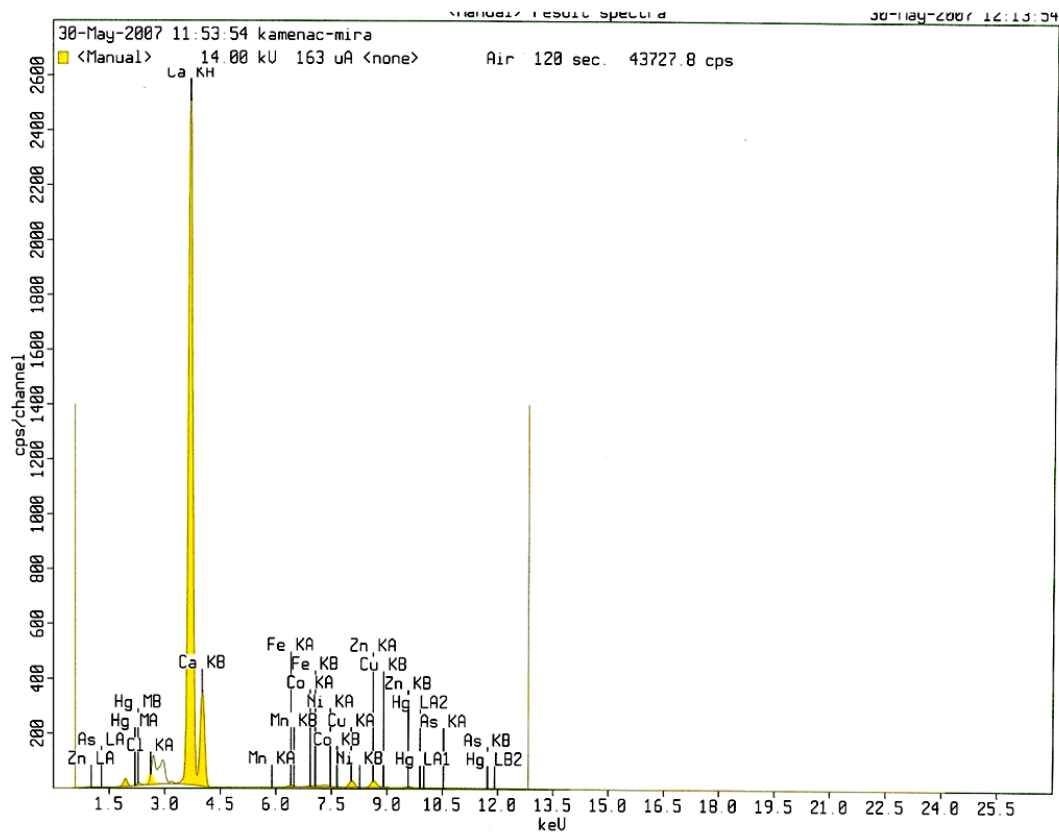
Aluminijum se u vodi, iz koje je nastao uzorak 3 i 4, nalazi u koncentraciji 2,2 puta većoj od Zakonom dozvoljene u flaširanoj vodi, dok se u uzorcima 2, a naročito 1, nalazi u veoma maloj količini. To može biti od velikog uticaja na zdravlje ljudi, s obzirom da je dokazano da se aluminijum taloži u moždanim ćelijama i da na taj način štetno utiče na zdravlje ljudi [15].

Arsen je nađen samo u uzorku 4 preračunato na sadržaj u vodi $0,11 \text{ mg/dm}^3$, što znači da je prisutno više od 2,2 puta arsena od Zakonom dozvoljene vrednosti (granična vrednost za arsen u vodi za piće koja je ranije iznosila $0,05 \text{ mg/dm}^3$ smanjena na $0,01 \text{ mg/dm}^3$). 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.

Na XRF spektru kamenca (uzorak 4) jasan je pik koji ukazuje da se kalcijum nalazi u najvećem iznosu, i potvrđeno je prisustvo arsena i žive u vodi za piće ovog dela beogradskog vodovoda, što nije bilo zapaženo analizom drugih kamenaca nastalih iz ostalih delova beogradskog vodovoda (Slika 1).

Olovo u vodi za piće potiče iz olovnih vodovodnih cevi, koje su se nekada koristile za izgradnju vodovodne mreže, PVC cevi koje sadrže olovnu komponentu ili iz česme odnosno kućnih priključaka i armature. U Srbiji 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 $0,05 \text{ mg/dm}^3$ smanjena na $0,01 \text{ mg/dm}^3$. Gotovo da nema organa kome ne pretil opasnost od olova. Olovo napada mozak, srce, pluća, želudac, jetru, bubrege i creva, a uz to, izaziva oštećenje fetusa i anemiju. Olovo je pronađeno u svim uzorcima, osim u uzorku 2. Najviše olova ima u uzorku 1. Preračunato na sadržaj olova u vodi za piće, dobijena vrednost od $0,06 \text{ mg/dm}^3$ odgovara vrednosti koja je dozvoljena za flaširane vode za piće (oko $0,05 \text{ mg/dm}^3$), ali je 6 puta veća od Zakonom dozvoljene vrednosti u vodi za piće.

U *četvrtu grupu* ubrajaju se radioaktivni elementi: uran (izotopi ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U) i stroncijum. Za razliku od stroncijuma čije je prisustvo dokazano u uzorku 1 i čija koncentracija nije alarmantna, uran je detektovan u svim ispitivanim uzorcima u opsegu od 1,1 ppm-2,3 ppm (uzorak 3).



Slika 1. XRF spektar kamena (uzorak 4)

Uran u vodi za piće može da 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) [16] ili je antropogenog porekla: iz različitih industrijskih grana (rudarstvo, metalurgija, hemijska industrija i dr.), nekontrolisanom upotrebom organskih i mineralnih đubriva i iz otpadnih muljeva. Nakon NATO bombardovanja SR Jugoslavije municijom sa osiromašenim uranijumom, 1999.god., postoji osnovana sumnja da se uran u vodi za piće može naći i iz ovih izvora [6]. Ova dva oblika urana imaju istu toksičnost stim da je uran antropogenog porekla rastvorljiviji u zemljišnim rastvorima i tako se lakše uključuje u lanac ishrane.

Uputstva Svetske zdravstvene organizacije preporučuju da vrednosti ukupnih aktivnosti α - i β -nestabilnih radionuklida u vodi za piće ne bude veća od 0,1 Bq/dm³ i 1 Bq/dm³, 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 dm³ vode dnevno, uzimajući u obzir parametre metabolizma kod odraslog - „referentnog” čoveka [17]. Rezultati merenja aktivnosti gamaemitera u kamencu sa najvišim sadržajem urana od 2,03 ppm (**uzorak 3**) pokazale su sledeće vrednosti (u Bq/kg): ²³⁸U (30,4±5,2); ²³⁵U (1,5±0,5); ²²⁶Ra (10,2±1,7); ²³²Th (1,1±0,5); ⁴⁰K (<1,11); ¹³⁴Cs (<0,49); ¹³⁷Cs (<0,15); ⁹⁰Sr (0,322 ±0,036 Bq/kg).

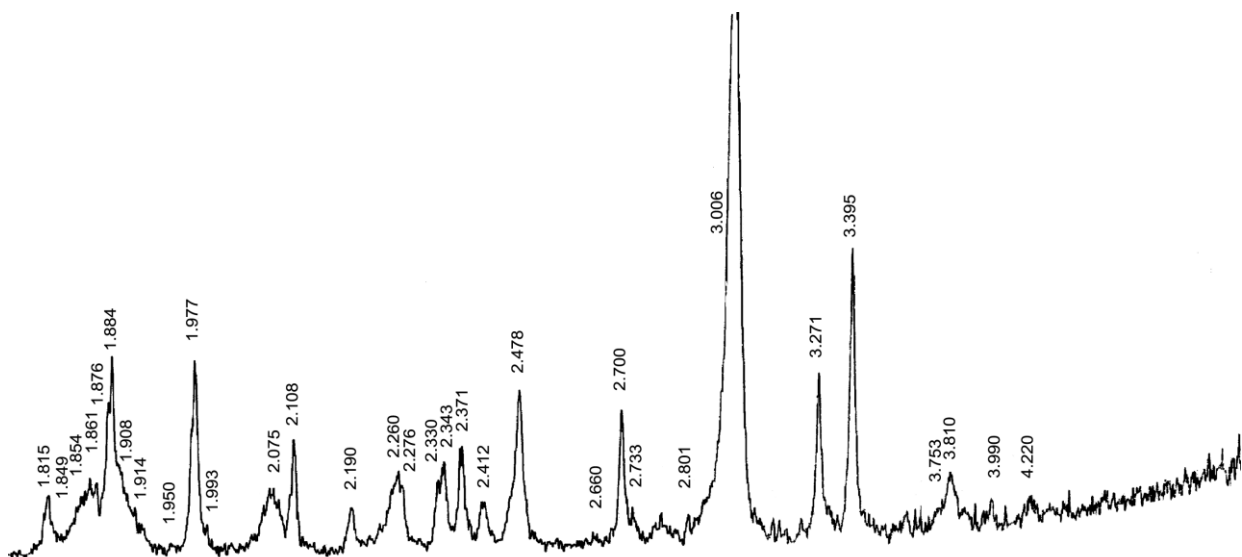
Unos elemenata u čovekov organizam konzumiranjem vode za piće

Koliko vode treba piti? Zdrava odrasla osoba treba dnevno da popije 8 do 10 čaša. Podaci u Tabeli 3. izračunati su na osnovu podataka da zapremina jedne čaše iznosi 200 cm^3 odnosno $0,2 \text{ dm}^3$, a da dnevni unos pretpostavlja, da čovek normalno unosi 10 čaša vode odnosno 2 dm^3 vode. Proračun je zasnovan na osnovu izračunatog sadržaja odgovarajućeg elementa na osnovu *suvog ostatka*. Mesečni unos baziran je na 30 dana, a godišnji unos baziran je na 12 meseci (365 dana).

Tabela 3. Unos elemenata u organizam konzumiranjem vode za piće na godišnjem nivou (g)

| Elementi | uzorak 1 | uzorak 2 | uzorak 3 | uzorak 4 |
|--|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| alkalni metali: Li, Na, K | 0,17 | 0,05 | 0,07 | 0,05 |
| zemnoalkalni metali: Mg, Ca, Sr | 83,78 | 53,96 | 82,67 | 69,95 |
| prelazni metali (d-elementi): Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg | 0,73 | 4,08 | 0,48 | 5,61 |
| polumetali (metaloidi): Si, As | 0,24 | 0,07 | 1,15 | 0,67 |
| amfoterni metali: Al, Pb | 0,05 | 0,02 | 7,21 | 2,33 |
| aktinoidi: U | $3 \cdot 10^{-4}$ | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | $4,4 \cdot 10^{-4}$ | $2,8 \cdot 10^{-4}$ |

Na osnovu rendgenskog difraktograma (slika 2.) sastav uzorka predstavlja karbonatnu mešavinu sastavljenu od 66,92% Mg kalcita i 33,07% aragonita. *Kalcit* i *aragonit* su dve polimorfne modifikacije sastava CaCO_3 . *Aragonit* pripada rombičnim a *kalcit* široko rasprostranjenim romboedarskim karbonatima.



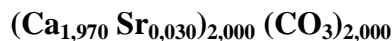
Slika 2. Rendgenski difraktogram praha (uzorak 1)

Izračunate su dimenzije jediničnih ćelija *aragonita* i Mg kalcita preko kojih je utvrđen njihov hemijski sastav, odnosno razmatrana je promena dimenzija jediničnih ćelija u zavisnosti od hemijskog sastava. Dimenzije jedinične ćelije Mg kalcita su :

$a_0 = 4,945$ (2) Å, $c_0 = 16,80$ (1) Å, $V_0 = 355,8$ (3) Å³ a aragonita su:

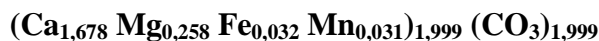
$a_0 = 4,9597$ (7) Å, $b_0 = 7,975$ (1) Å, $c_0 = 5,7411$ (7) Å i $V_0 = 227,09$ (4) Å³.

Na osnovu kristalografskih podataka u a_0 , b_0 , c_0 i V_0 [18-21] utvrđeno je da nije došlo do supstitucije katjona Ca²⁺, u aragonitu, katjonima Pb²⁺ i Ba²⁺ već je došlo do delimične supstitucije katjona Ca²⁺ sa katjonom Sr²⁺. U aragonitu CaCO₃ komponenta je zamenjena sa 2,13 mol.% SrCO₃ komponente. Tih 2,13 mol.% SrCO₃ komponente zastupljeno je u 100% *aragonita*. Pošto je *aragonit* u uzorku zastupljen sa 32,2% to iznosi 0,481% SrO. Na osnovu sadržaja CaO (54,836%) i SrO (1,495%) određena je kristalohemijska formula *aragonita*:



Mg kalcit, koji je u ravnoteži sa *aragonitom*, pokazao je povećanje parametra a_0 i smanjenje parametara c_0 i V_0 u odnosu na standardne vrednosti *kalcita*. Povećanje parametra a_0 i smanjenje parametara c_0 uticalo je na osni odnos c/a koji je takođe, niži u odnosu na standardni. Navedeni kristalografski parametri pokazali su da je došlo do značajne supstitucije katjona Ca²⁺ katjonima manjeg jonskog radijusa.

Ekstrapolacijom dijagrama zavisnosti, sastava i kristalografskih parametara, određen je sastav kalcita koji se sastoji od 47,77% CaO; 5,285% MgO; 1,178% FeO; 1,110% MnO i 44,657% CO₂. Ispitivani *kalcit* pripada srednje magnezijским kalcitima, kristalohemijske formule, određene na bazi 6 atoma kiseonika (6 O).



Dobijeni sastav je pokazao da je u strukturi kalcita došlo do značajne supstitucije katjona Ca²⁺ sa katjonima Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ a da do supstitucije Ca sa Pb, Sr, Ba nije došlo.

Na osnovu kristalografskih parametara i dobijenog sastava, Mg kalcit i aragonit su nastali u mirnijim uslovima sedimentacije, u poluzatvorenoj plitkovodnoj sredini na temperaturi između 60 i 100°C (najbliže oko 80°C) i pri niskom pritisku.

Na nižu temperaturu formiranja *aragonita* utiču rastvori koji sadrže nešto sulfata, ili male količine karbonata Sr ili Pb. Očigledno je da je karbonat Sr uticao na formiranje aragonita a ne kalcita. Takođe, sadržaj Mg u kalcitu, pokazuje sadržaj Mg soli u rastvoru koje su potpomogle formiranje *aragonita* iz rastvora, a sam katjon Mg²⁺ je ušao i zamenio Ca²⁺ u strukturi kalcita.

Da je pritisak bio nizak utvrđeno je preko Mg kalcita. Povećanje pritiska značajno iznad 1kbara podstiče dolomitizaciju Mg kalcita. Međutim u karbonatnoj mešavini Mg kalcit je u ravnoteži sa aragonitom bez i najmanje pojave dolomitizacije zbog čega se može zaključiti da je pritisak bio niži i da se je kretao oko 1 kbara (100 MPa).

4. ZAKLJUČAK

Ispitivanje prisustva 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) ali i teških metala što i nije bilo sasvim očekivano.

Pomalo je neočekivano prisustvo nekih elemenata, čije prisustvo u vodi u većoj količini nije poželjno, jer imaju kumulativno dejstvo (npr. Hg, Pb, Ni, As), što ukazuje da se radi o područjima gde je razvijena industrijska proizvodnja. Na XRF spektru kamenca (**uzorak 4**) potvrđeno je prisustvo arsena i žive u vodi za piće, što nije bilo zapaženo analizom drugih kamenaca nastalih iz ostalih dela beogradskog vodovoda.

U vodi iz koje je nastao kamenac utvrđeno je pojačano prisustvo Fe, Cu, Mn. U **uzorku 2** se nalazi čak 100 puta veća vrednost gvožđa od dozvoljene, 75 puta više u **uzorku 4**, u **uzorku 1** deset puta, a u **uzorku 3** tri i po puta više od Zakonom dozvoljene vrednosti. Jedino logično objašnjenje je da je zemljište više ili manje bogato gvožđem.

Ispitivanjem kamenca utvrđeno je prisustvo radioaktivnog elementa urana u vodi za piće u koncentraciji od 1,1 - 2.03 ppm koji je, za razliku od drugih elemenata, značajno opasniji, zbog svoje dvostruke toksičnosti, hemijske i radioaktivne. Gamaspektrometrijska ispitivanja potvrdila su prisustvo radioaktivnih elemenata – urana i stroncijuma.

Na osnovu rendgenske difrakcione analize, sastav uzorka predstavlja karbonatnu mešavinu sastavljenu od 66,92% Mg kalcita i 33,07% aragonita od 66,92%. Izračunate su dimenzije jediničnih ćelija *aragonita* i Mg kalcita preko kojih je utvrđen njihov hemijski sastav, odnosno razmatrana je promena dimenzija jediničnih ćelija u zavisnosti od hemijskog sastava.

Bez obzira na sve objektivne okolnosti koje ukazuju na prisustvo pojedinih metala, činjenica je da u pojedinim delovima vodovoda grada Beograda protiče voda različitog kvaliteta i sastava, što može imati uticaja na zdravlje ljudi koji ovu vodu konzumiraju za piće i pripremanje hrane.

Multidisciplinarni pristup analizi kamenca predstavlja i svojevrsan vid postavljanja temelja definisanja nove originalne indirektno metode određivanja kvaliteta vode za piće, do sada ne zabeležene u literaturi.

Acknowledgements

Autori duguju zahvalnost Ministarstvu nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za učešće u finansiranju ovoga rada (Projekat ON142039).

LITERATURA

- [1] M.B.Rajković, Uvod u analitičku hemiju-klasične osnove, Pergament, Beograd, 2007.
- [2] M.B.Rajković, I.D.Sredović, Praktikum iz analitičke hemije, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 2009.
- [3] M.B.Rajković, M.Stojanović, Determination of Inorganic Compounds in Drinking Water on the Basis Boiler Fur, *Ekologija*, **36**(1) (2001) s. 71-85.
- [4] M.B.Rajković, I.Sredović, L.Perić, Određivanje kvaliteta vode na osnovu izdvojenog kamenca u bojleru, *Eko-konferencija 2002: Zdravstveno bezbedna hrana*, Novi Sad, 25-28. septembar 2002.god., s. 153-157.
- [5] I.Stojanović, J.Maksimović, Određivanje kvaliteta vode na osnovu izdvojenog kamenca u bojleru, Regionalni centar za talente, Beograd 1 - Zemun, 2002.
- [6] M.B.Rajković, C.Lacnjevac, N.R.Ralević, M.D.Stojanović, D.V.Tosković, G.K.Pantelić, N.M.Ristić, S.Jovanić, Identification of Metals (Heavy and Radioactive) in Drinking Water by an Indirect Analysis Method Based on Scale Test, *Sensors*, **8** (2008) pp. 2188-2207.
- [7] M.B.Rajković, M.Stojanović, Određivanje neorganskih jedinjenja u vodi za piće na osnovu izdvojenog kamenca, 41. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 2003, s. 32.
- [8] M.B.Rajković, Z.Tomić, A.Đorđević, Č.Lačnjevac, Ispitivanja kamenca dobijenog iz vode za piće rendgenskom difrakcionom analizom praha, XXIV simpozijum Društva za zaštitu od zračenja SCG, Zlatibor, 3-5.oktobar 2007.god., Zbornik radova, s. 409-413.
- [9] Službeni list SRJ: Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, broj 42, 1998.
- [10] Službeni list SRJ: Pravilnik o izmenama i dopunama Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće, broj 44, 1999.
- [11] M.B.Rajković, M.D.Stojanović i G.K.Pantelić, Indirektna metoda određivanja elemenata (metala i nemetala) u vodi za piće ispitivanjem kamenca (monografija), Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd, 2009.
- [12] M.B.Rajković, M.D.Stojanović, G.K.Pantelić, V.V.Vuletić. Determination of Strontium in Drinking Water and Consequences of Radioactive Elements Present in Drinking Water for Human Health, *Journal of Agricultural Sciences*, **51**(1) (2006) s. 87-98.
- [13] M.B.Rajković, M.Stojanović, S.Stanković, S.Jovanić, D.Kovačević, Određivanje niskih koncentracija teških metala u vodi za piće različitim metodama, VI Međunarodna Eko-konferencija, Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja, Novi Sad, 2005, s. 111-115.
- [14] M.B.Rajković, Neke neorganske supstance koje se mogu naći u vodi za piće i posledice po zdravlje ljudi, *Hemijska industrija*, **57**(1) (2003) s. 24-34.
- [15] M.B.Rajković, Hemija elemenata, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 2002.
- [16] M.B.Rajković, M.D.Stojanović, G.K.Pantelić, D.V.Tošković, 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 Technolog.*, **35** (2004) pp. 131-140.
- [17] ICRP Publication 23: Reference Man: Anatomical, Physiological and Metabolic Characteristics, International Commission On Radiation Protection.

- [18] F.Blanchard. JCPDS 43-0697, Department Of Geology, University of Florida, Gainesville, Florida, USA, ICDD Grant-in-Aid, 1991.
- [29] P.L.Althoff, Structural Refinements of Dolomite and a Magnesian Calcite and Implications Dolomite Formation in the Marine Enviroment, *American Mineralogist*, **62** (1977) pp. 772-783.
- [20] W.D.Bischoff, F.C.Bishop and F.T.Mackenzie, Biogenicalli Produced Magnesian Calcite Inhomogenities in Chemical and Physical Properties, Comparison with Synthetic Phases, *American Mineralogist*, **68** (1983) pp. 1183-1188.
- [21] P.E.Rosenberg, Subsolodus Relations in the System $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$, *American Journal*, **261** (1963) pp. 683-690.