

Sezonske varijacije teških metala u oborinama na području Kantona Sarajevo

KUI – 1/2012
Prispjelo 29. ožujka 2011.
Prihvaćeno 12. prosinca 2011.

E. Šehbajraktarević,^a J. Huremović,^{a*}
A. Selović^a i K. Šehbajraktarević^b

^a Univerzitet u Sarajevu, Prirodno-matematički fakultet, Odsjek za hemiju,
Zmaja od Bosne 33–35, 71 000 Sarajevo, Bosna i Hercegovina

^b Federalni Hidrometeorološki zavod, Bardakčije 12, 71 000 Sarajevo

Određivanje sadržaja teških metala (Cu, Cr, Cd, Mn, Ni i Hg) u uzorcima atmosferskih oborina provedeno je s ciljem procjene eventualnog onečišćenja. Uzorci oborina kontinuirano su sakupljeni tijekom tri godišnja doba (zima, proljeće i ljeto) u razdoblju od prosinca 2009. do lipnja 2010. godine. Uzorkovanje je vršeno na dva lokaliteta Kantona Sarajevo: Bjelave (urbano područje) i Ivan Sedlo (ruralno područje). Rezultati su pokazali da je sadržaj teških metala (izuzev bakra i kadmija) viši u uzorcima oborina s lokaliteta Bjelave. Koncentracije metala u svim uzorcima kretale su se u intervalima: 0,52 – 19,08 µg L⁻¹ (Cu), 0,007 – 2,55 µg L⁻¹ (Ni), 0,006 – 0,26 µg L⁻¹ (Cr), 0,02 – 3,86 µg L⁻¹ (Cd), 0,13 – 21,59 µg L⁻¹ (Mn) i 0,02 – 4,02 µg L⁻¹ (Hg). Srednje vrijednosti koncentracija metala bile su ispod graničnih vrijednosti za pitku vodu koje su definirane od strane Svjetske zdravstvene organizacije. Za većinu ispitivanih metala viši sadržaj dobiven je u oborinama uzorkovanim u razdoblju proljeće/ljeto.

Ključne riječi: Teški metali, oborine, Bjelave, Ivan Sedlo

Uvod

Današnji uspjeh u mnogim područjima znanosti i tehnologije prati ozbiljna ugroženost životne sredine. Antropogene emisije onečišćivala u hidrosferu, pedosferu i atmosferu dovele su do poremećaja prirodnih uvjeta u biosferi i globalno na planetu Zemlji. Sudbina onečišćivala emitiranih u zrak određena je dinamičkim procesima koji se stalno odigravaju u atmosferi, tj. ovisi o meteorološkim uvjetima.^{1,2} Koncentracija onečišćivala mijenja se zbog difuzije i miješanja u procesima koji su uvjetovani temperaturnim profilom atmosfere i vjetrom. Čestice koje omogućavaju formiranje oblaka tzv. CCN-čestice (*Cloud Condensation Nuclei* – kondenzacijske jezgre oblaka) mogu imati različit kemijski sastav, ovisno o njihovu podrijetlu.³ U atmosferi se mogu očekivati svi metali, odnosno njihovi spojevi. Međutim u značajnim količinama pojavljuju se olovo, kadmij, željezo, bakar, kobalt, nikl i dr.^{4,5,6} Metali u tragovima prirodne su komponente okoliša, ali su postali razlogom velike zabrinutosti zbog stalnog porasta njihovih koncentracija u pojedinim segmentima okoliša. Obogaćivanje okoliša metalima glavni je uzrok nekih zdravstvenih problema kao što su kardiovaskularni, reproduktivni, imunološki i respiratorni problemi. Atmosfersko taloženje smatra se glavnim izvorom toksičnih metala kao što su Hg, Cd, Pb i nekoliko drugih u ekosustavu. Tragovi metala, poput Fe, Mn i Cu u atmosferskim kapljicama sudjeluju u katalizi oksidacije SO₂ i dovode do povišene kiselosti atmosferskih oborina.⁵

Određivanje sadržaja teških metala (Cu, Cr, Cd, Mn, Ni i Hg) u uzorcima atmosferskih oborina na području Kantona Sarajevo provedeno je radi procjene eventualnog onečišćenja. Uzorkovanje je vršeno na dva lokaliteta u Kantunu Sarajevo: Bjelave (urbano područje) i Ivan Sedlo (ruralno područje). Dodatnu važnost ovog rada predstavlja činjenica da samo deset postaja u Europi podnosi izvješće EMEP-u (*European Monitoring and Evaluation Programme*) o koncentracijama Hg u uzorcima atmosferskih oborina.⁷

Eksperimentalni dio

Uzorkovanje

Uzorci oborina sakupljeni su tijekom tri godišnja doba: zima, proljeće i ljeto (razdoblje od prosinca 2009. do lipnja 2010. godine) na dvama lokalitetima, Bjelave i Ivan Sedlo. Na Bjelavama (urbano područje) prikupljena su ukupno 42 uzorka, a na Ivan Sedlu (ruralno područje) ukupno 48 uzoraka. Uzorci su prikupljeni prema klimatološkom rasporedu Svjetske meteorološke organizacije, tj. svakog dana u 7 sati za protekla 24 sata.

Meteorološka postaja Sarajevo – Bjelave nalazi se na 43° 52' sjeverne geografske širine, 18° 26' istočne geografske dužine i 630 m nadmorske visine. Uzorci kišnice sakupljeni su preko velikog plastičnog lijevka, postavljenog na metalni prsten, u sabirnu polietilensku posudu obujma 1 L. Sustav za prikupljanje uzoraka je bio odignut 1 m od tla.

Meteorološka postaja Ivan Sedlo locirana je na istoimenom prijevoju, koji predstavlja prirodni prolaz između dviju regija, tj. dva klimatska tipa: umjereno kontinentalnog i pla-

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Jasna Huremović,
e-pošta: jasnahuremovic@yahoo.com

ninskog na sjeveru te mediteranskog na jugu. Postaja se nalazi na $43^{\circ} 46'$ sjeverne geografske širine, $18^{\circ} 02'$ istočne geografske dužine i 970 m nadmorske visine. Satelitski prikaz lokaliteta uzorkovanja dan je na slici 1. Zbog svoje karakteristične pozicije i udaljenosti od naseljenih mjesta održana je za sudjelovanje u mreži GAW (*Global Atmosphere Watch*) UN-ova programa GCOS (*Global Climatological Observation System*) i to kao postaja za praćenje nultog onečišćenja. Za praćenje kvalitete zraka na ovom lokalitetu, instaliran je mokro/suhi precipitacijski uzorkivač WADOS. Sastoji se od glavnog ormarića koji se rashladnim uređajem hlađi na temperaturu $2 - 6^{\circ}\text{C}$. U ormariću se nalazi 20 plastičnih bočica volumena 1 L, koje se automatski mijenjaju i prihvataju oborine s uzorkivača.

Kako je u ovom radu na lokalitetu Ivan Sedlo upotrebljavana oprema za uzorkovanje već postavljena od strane Federalnog hidrometeorološkog zavoda Bosne i Hercegovine, nije postojala mogućnost realiziranja paralelnog uzorkovanja pod istim uvjetima (uzorkivač WADOS). Zbog mogućnosti usporedbе s rezultatima na drugom lokalitetu (Bjelave) postavljeno je samo jedno mjesto uzorkovanja. Mjerna nesigurnost uzorkovanja nije mogla biti procijenjena iz opisanih uvjeta uzorkovanja.



Slika 1 – Satelitski prikaz mjesta uzorkovanja (lat. 43.441854° , lon. 18.134346° , pod. 1540 m; GoogleEarth)

Fig. 1 – Satellite image of sampling locations (lat. 43.441854° , lon. 18.134346° , elev. 1540 m; background image GoogleEarth)

Određivanje pH uzorka oborina

pH svih uzoraka određen je pH-metrom (CG 841 Schott-Gerate GmbH), koji se redovito umjeravao prije svakog mjerjenja. Umjeravalo se trima pufernimi otopinama, pufer I (pH = $4,01 \pm 0,02$), pufer II (pH = $6,87 \pm 0,05$) i pufer III (pH = $9,21 \pm 0,02$) nabavljenima od kompetentnih proizvođača (Mettler Toledo i Kemika). Certifikati koji su pratili puferne otopine sadržavali su uz vrijednost pH i vrijednosti proširenih mjernih nesigurnosti s koeficijentom pokrivanja $k = 2$.

Određivanje provodnosti uzorka oborina

Provodnosti svih uzoraka mjerene su konduktometrom (Philips PR 9501), koji se umjeravao prije svakog mjerjenja.

Umjeravanje je obavljeno otopinom KCl koncentracije 1 mol dm^{-3} . Prije svakog priključivanja čelije instrument je umjeravan na vrijednost konstante čelije i obavljena je provjera s dvije certificirane referentne konduktometrijske otopine provodnosti $84 \pm 1 \mu\text{S cm}^{-1}$ i $12,88 \pm 1,5 \text{ mS cm}^{-1}$ (Mettler Toledo).

Određivanje teških metala u uzorcima oborina

Kako se radilo o iznimno niskim koncentracijama teških metala, (Ni, Mn, Cu, Cd, Cr) reda veličine $\mu\text{g L}^{-1}$, uzorci su analizirani elektroplinskom atomskom apsorpcijском spektrometrijom (ETAAS) (AA240Z Zeeman, Varian). Za određivanje žive primjenjena je atomska apsorpcijска spektrometrija hladnih para (CVAAS) (SpectrAA-10, Varian). Instrumenti su prethodno umjereni standardnim otopinama. Relativna standardna devijacija iznosila je do 4 %.

Analitička kontrola kvalitete rezultata

Zbog nepostojanja odgovarajućeg certificiranog referentnog materijala, radi provjere točnosti, u ovom radu obavljeni su eksperimenti s dodatkom standarda i izračunat je iscrpak za svaki ispitivani element. Točnost metode potvrđena je na osnovi zadovoljavajućih vrijednosti iscrpka (96 – 105 %).

Rezultati i rasprava

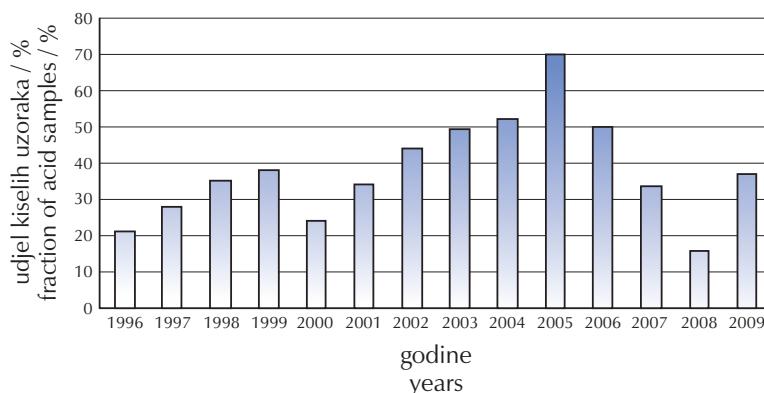
Određivane su koncentracije teških metala (Cu, Cr, Cd, Mn, Ni i Hg) u uzorcima atmosferskih oborina koji su sakupljeni tijekom triju godišnjih doba: zima, proljeće i ljeto (razdoblje od prosinca 2009. do lipnja 2010. godine) s dva lokaliteta u Kantonu Sarajevo, Bjelave i Ivan Sedlo. Dobiveni su rezultati uspoređeni s literaturnim podacima o sadržaju teških metala u oborinama za pojedina urbana i ruralna područja Europe.^{10,11} Radi usporedbе primjenjene su i smjernice za kvalitetu pitke vode za Europu koje je izdala Svjetska zdravstvena organizacija 2003. godine.¹²

pH uzorka oborina s lokalitetom Bjelave

pH nezagadženih atmosferskih oborina kreće se od 5,0 do 5,6. Ukoliko se pH spusti ispod 5,6, oborine se smatraju kiselim. Sektor životne sredine Federalnog hidrometeorološkog zavoda Bosne i Hercegovine (FHMZBIH)¹³ redovito vrši analize kiselosti oborina. Učestalost pojave kiselih oborina na lokalitetu Bjelave za razdoblje od 1996. do 2009. godine dana je na slici 2. Većina pojave kiselih oborina objašnjena je prijenosom zračnim masama koje su u najvećoj mjeri onečišćivane krećući se preko Zapadne i Srednje Europe.¹³

Prema rezultatima dobivenim u ovom radu, vrijednosti pH oborina na lokalitetu Bjelave kretale su se od 2,71 do 7,32. Od ukupno 42 uzorka, kod četvrtine uzorka (33,3 %) zaobilježena je pojавa kiselih oborina.

Analizom sinoptičkih karata (vjetra i baričkih sustava) dobiven je grafikon ovisnosti pojave kiselih oborina o smjeru vjetra (slika 3). Za svaki dan uzorkovanja uzimane su četiri sinoptičke karte¹⁴ iz glavnih sinoptičkih termina mjerjenja (u 6, 12, 18 i 24 sata po UTC-u) te se na njima određivao dominantan smjer vjetra tijekom 24-satnog razdoblja koje je prethodilo uzimanju uzorka. Zatim su iz ukupnog broja



Slika 2 – Učestalost pojave kiselih oborina na lokalitetu Bjelave za razdoblje od 1996. do 2009. godine¹²

Fig. 2 – The frequency of acid precipitation at Bjelave for the period 1996 to 2009¹²

oborina na danom lokalitetu izdvojeni slučajevi oborina sa sniženom vrijednošću pH, te im pridruženi odgovarajući smjerovi vjetra.

Udjel ovisnosti kiselih oborina u postocima je dobiven kao:

$$P = I \cdot 100 / G$$

gdje je:

I – broj dana s pojavom kiselih oborina kojima su određeni isti smjerovi vjetra (npr. šest dana sa smjerom NW za lokalitet Bjelave)

G – ukupan broj dana s oborinama kod kojih je snižena vrijednost pH (četrnaest dana za lokalitet Bjelave)

Uočljivo je da je gotovo 80 % pojave kiselih oborina u vezi s vjetrovima iz smjerova NW, W i NE. Ova analiza se u pot-

punosti poklapa s rezultatima analize FHMZBIH-a¹² koja je rađena za razdoblje 2002. – 2009. god.

Vrijednosti pH uzorka oborina s lokaliteta Ivan Sedlo

Vrijednosti pH oborina na lokalitetu Ivan Sedlo kretale su se od 4,57 do 6,60. Od ukupno 48 uzoraka koji su prikupljeni na ovom lokalitetu kod pet uzoraka (10,41 %) je zabilježena pojava kiselih oborina.

Analizom sinoptičkih karata uočeno je da je 80 % pojave kiselih oborina povezano s vjetrom iz smjera NE, a 20 % s vjetrom iz smjera E. Ovako mali broj slučajeva kiselih oborina na lokalitetu Ivan Sedlo očekivan je i u potpunosti odgovara odabiru ove postaje za GAW-postaju za mjerjenje nultog onečišćenja. Povezanost pojave kiselih oborina s vjetrom iz smjerom NE, za razliku od postaje Bjelave kod koje se ovakve oborine javljaju najčešće pri vjetrovima iz smjera NW, lako je objasniti sa slijedećim geografskim položajem postaje Ivan Sedlo, koja se nalazi jugozapadno od Sarajeva, tj. na trajektoriji vjetra iz smjera NE.

Provodnost uzorka oborina s lokaliteta Bjelave

U uzorcima oborina na lokalitetu Bjelave provodnost se kretala od 4 do 1450 $\mu\text{S cm}^{-1}$, s prosječnom vrijednošću od 128,75 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (slika 4). Iznimno visoka vrijednost provodnosti od 1450 $\mu\text{S cm}^{-1}$ zabilježena je kod uzorka oborine koji je imao najniži pH = 2,71. Točnije, radi se o uzorku snijega koji je uzorkovan u zimskom razdoblju (27. 1. 2010.).

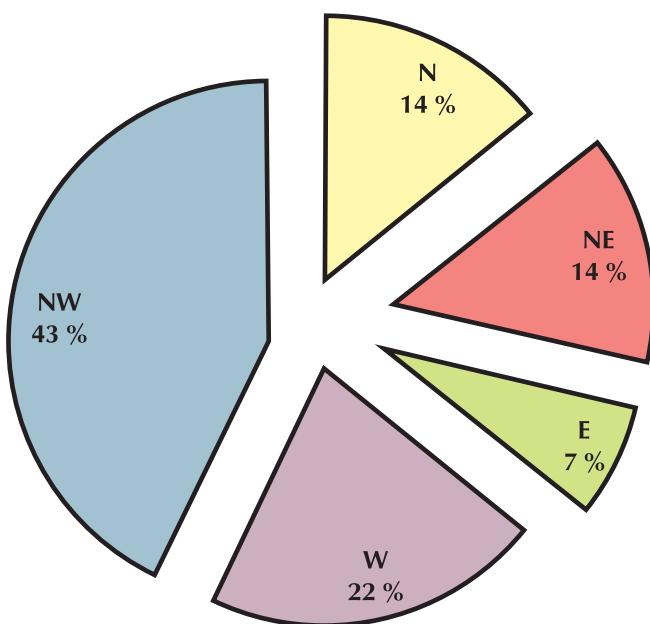
Uspoređujući rezultate¹⁵ za područje Zadra u Hrvatskoj za razdoblje od 2003. do 2007. godine, koji su se kretali u rasponu od 6 do 4980 mS cm^{-1} , s našim vrijednostima, možemo zaključiti da su naše vrijednosti nešto niže, što se i moglo očekivati. Područje Zadra nalazi se u blizini mora, što doprinosi povećanoj provodnosti uzorka oborina.

Provodnosti uzorka oborina s lokaliteta Ivan Sedlo

U uzorcima oborina na lokalitetu Ivan Sedlo provodnost se kretala od 2,91 do 68,2 mS cm^{-1} sa srednjom vrijednošću od 15,2 mS cm^{-1} . Ova srednja vrijednost se u potpunosti slaže s literaturnim podatkom za provodnost nezagađene kišnice.¹⁶ Samo pet uzoraka (od ukupno četrdeset osam) s lokaliteta Ivan Sedlo pokazalo je pojavu kiselih oborina, tako da su blago povišene provodnosti u većini slučajeva u korelaciji s njihovim sniženim vrijednostima pH.

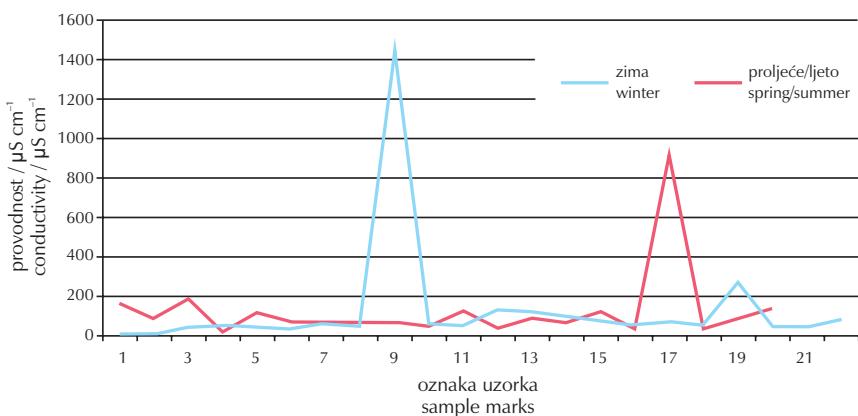
Sadržaj nikla u uzorcima oborina

Sadržaj nikla u uzorcima oborina s lokalitetom Bjelave kretao se od 0,007 do 2,55 $\mu\text{g L}^{-1}$ (slika 5) sa srednjom vrijednošću od 0,38 $\mu\text{g L}^{-1}$. Sadržaj nikla u oborinama na lokalitetu Bjelave bio je nešto viši tijekom razdoblja proljeće/ljeto nego tijekom zimskog razdoblja. Blago povišene koncentracije Ni na Bjelavama, kao urbanom lokalitetu, mogu se objasnit u blizini gradskih prometnica. Lako se radi o urbanom lokalitetu, sadržaj Ni dosta je nizak u usporedbi sa svjetskim metropolama kao što je Atena u Grčkoj.¹⁰ Srednja koncentracija



Slika 3 – Ovisnost kiselih oborina o smjerovima vjetra na lokalitetu Bjelave

Fig. 3 – Correlation of acid precipitation with wind direction at Bjelave



Slika 4 – Provodnosti uzorka oborina s lokaliteta Bjelave
Fig. 4 – Conductivity of precipitation samples taken from Bjelave

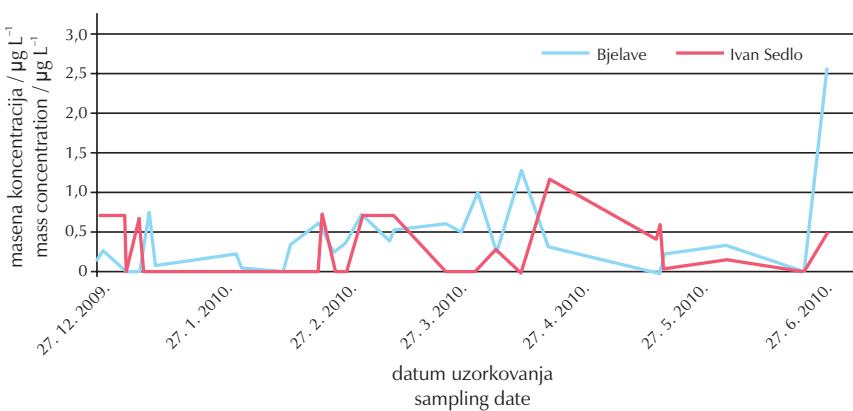
Sadržaj nikla u uzorcima oborina s lokalitetom Ivan Sedlo bio je do $1,16 \mu\text{g L}^{-1}$ (slika 5) sa srednjom vrijednošću od $0,28 \mu\text{g L}^{-1}$. U nekim uzorcima sadržaj nikla bio je ispod granice određivanja primjenjenom metodom. Općenito, koncentracije nikla u svim ispitivanim uzorcima bile su vrlo niske. Rezultati za lokalitet Ivan Sedlo uspoređeni su s dobivenim srednjim vrijednostima koncentracija teških metala u oborinama u ruralnim područjima Velike Britanije,¹¹ koja je sudjelovala u programu praćenja kvalitete zraka za razdoblje 1996. – 2005. godine. Srednje vrijednosti Ni s tri lokaliteta u Velikoj Britaniji za razdoblje 2005. godine iznosile su $0,19$, $0,08$ i $0,19 \mu\text{g L}^{-1}$. Usporedbom ovih vrijednosti sa srednjom vrijednošću Ni za Ivan Sedlo vidimo da nema znatnog odstupanja. Sadržaj Ni u oborinama na lokalitetu Bjelave bio je nešto viši u odnosu na lokalitet Ivan Sedlo. To pokazuje da nema lokalnih emisija nikla na lokalitetu Ivan Sedlo.

Sadržaj bakra u uzorcima oborina

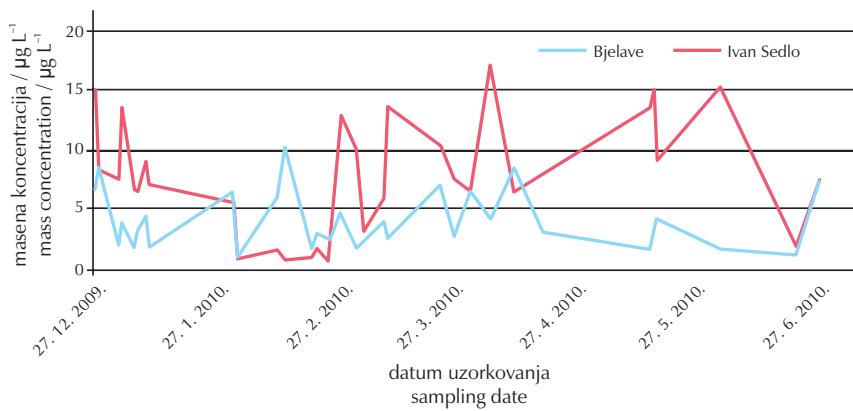
Sadržaj bakra u uzorcima oborina s lokalitetom Bjelave kretao se od $1,15$ do $10,07 \mu\text{g L}^{-1}$ (slika 6) sa srednjom vrijednošću od $4,00 \mu\text{g L}^{-1}$. Sadržaj bakra u oborinama na lokalitetu Bjelave bio je nešto viši tijekom zimskog razdoblja nego tijekom razdoblja proljeće/ljeto. Prema smjernicama za kvalitetu pitke vode za Europu dopuštena koncentracija Cu u vodi za piće je 2 mg L^{-1} . Srednja koncentracija bakra od $4,00 \mu\text{g L}^{-1}$ u oborinama je znatno ispod dopuštene granice u vodi za piće. Usporedbom ovih vrijednosti za Cu s vrijednostima za područje Atene (srednja vrijednost je $15,41 \mu\text{g L}^{-1}$) dolazimo do zaključka kako su, iako se radi o urbanom lokalitetu, te vrijednosti niže.

Sadržaj Cu u uzorcima oborina s lokalitetom Ivan Sedlo kretao se od $0,52$ do $19,08 \mu\text{g L}^{-1}$ (slika 6) sa srednjom vrijednošću od $8,02 \mu\text{g L}^{-1}$. Sadržaj bakra u oborinama na lokalitetu Ivan Sedlo bio je nešto viši tijekom razdoblja proljeće/ljeto nego tijekom zimskog razdoblja. Usporedbom srednje koncentracije Cu za lokalitet Ivan Sedlo s trima ruralnim lokalitetima u Velikoj Britaniji ($0,29$, $0,20$ i $0,65 \mu\text{g L}^{-1}$), vidimo kako su vrijednosti s lokalitetom Ivan Sedlo više.

Sadržaj Cu u oborinama na lokalitetu Ivan Sedlo bio je nešto viši i u odnosu na lokalitet Bjelave. U većini slučajeva povišen sadržaj Cu u uzorcima oborina na Bjelavama pratilo je i povećanje na Ivan Sedlu, samo uz veće amplitude. Iako je postaja Ivan Sedlo izabrana za praćenje nultog onečišćenja, povišenu koncentraciju Cu u oborinama možemo objasniti s više mogućih uzroka. Bakar ulazi u sastav umjetnih gno-

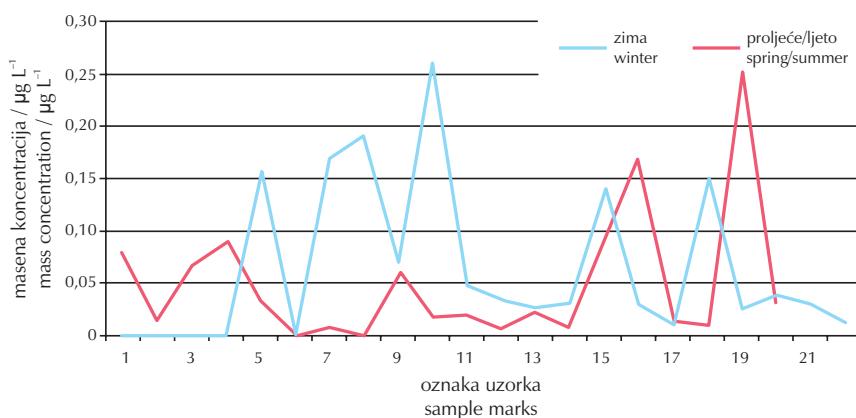


Slika 5 – Sadržaj Ni u uzorcima oborina na lokalitetima Bjelave i Ivan Sedlo
Fig. 5 – Ni content in the precipitation samples taken from Bjelave and Ivan Sedlo



Slika 6 – Sadržaj Cu u uzorcima oborina na lokalitetima Bjelave i Ivan Sedlo
Fig. 6 – Cu content in the precipitation samples taken from Bjelave and Ivan Sedlo

cija Ni u Ateni za razdoblje 1997.–1998. godine iznosila je $4,14 \mu\text{g L}^{-1}$. Prema smjernicama za kvalitetu pitke vode za Europu¹² dopuštena vrijednost koncentracije Ni u vodi je $0,02 \text{ mg L}^{-1}$. Rezultat pokazuje da je srednja vrijednost Ni od $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$ znatno ispod granične vrijednosti Ni u vodi za piće.



Slika 7 – Sadržaj Cr u uzorcima oborina na lokalitetu Bjelave

Fig. 7 – Cr content in rainwater samples from Bjelave

Sadržaj kroma u uzorcima oborina

Sadržaj kroma u uzorcima oborina s lokaliteta Bjelave bio je vrlo nizak i kretao se od 0,006 do 0,26 $\mu\text{g L}^{-1}$ sa srednjom vrijednošću od 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$ (slika 7). Sadržaj kroma u oborinama na lokalitetu Bjelave bio je nešto viši tijekom zimskog razdoblja nego tijekom razdoblja proljeće/ljeto, ali se uglavnom radilo o vrlo bliskim koncentracijama. Prosječna koncentracija Cr uspoređena je sa srednjom vrijednošću dobivenom analizom oborina u Ateni.¹⁰ Ta vrijednost iznosila je 1,29 $\mu\text{g L}^{-1}$. Prema smjernicama za kvalitetu pitke vode za Evropu¹² dopuštena vrijednost koncentracije Cr u vodi je 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Dobivene vrijednosti su dosta niže od dopuštenih.

Koncentracija kroma u svim uzorcima oborina s lokaliteta Ivan Sedlo bila je ispod granice detekcije primijenjene metode.

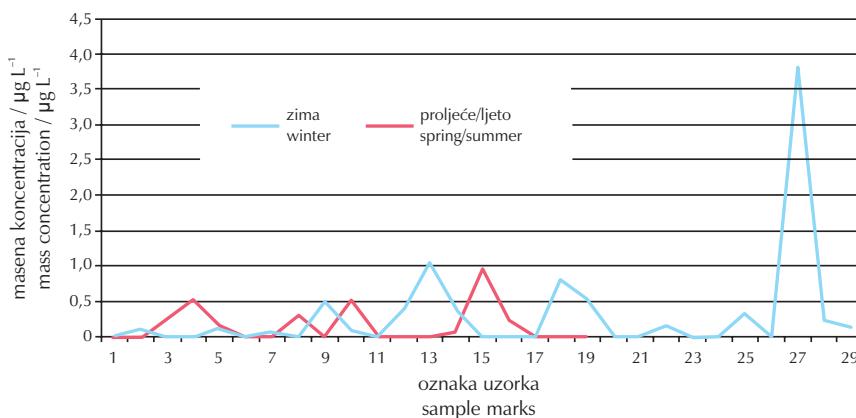
Sadržaj kadmija u uzorcima oborina

Koncentracije kadmija određivane u svim uzorcima oborina s lokaliteta Bjelave bile su ispod granice detekcije primijenjene metode.

Koncentracije kadmija u uzorcima oborina s lokaliteta Ivan Sedlo kretale su se od 0,02 do 3,86 $\mu\text{g L}^{-1}$, s prosječnom vrijednošću od 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$ (slika 8). Koncentracije kadmija u oborinama na lokalitetu Ivan Sedlo bile su nešto više tijekom zimskog razdoblja nego tijekom razdoblja proljeće/ljeto. Usporede su vršene s tri ruralna lokaliteta u Velikoj Britaniji¹¹ (0,02, 0,00 i 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$). Prosječna vrijednost koncentracije Cd od 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$ za lokalitet Ivan Sedlo je viša za jedan red veličine u odnosu na komparirane vrijednosti. Prema smjernicama za kvalitetu pitke vode za Evropu dopuštena koncentracija Cd u vodi je 3 $\mu\text{g L}^{-1}$.

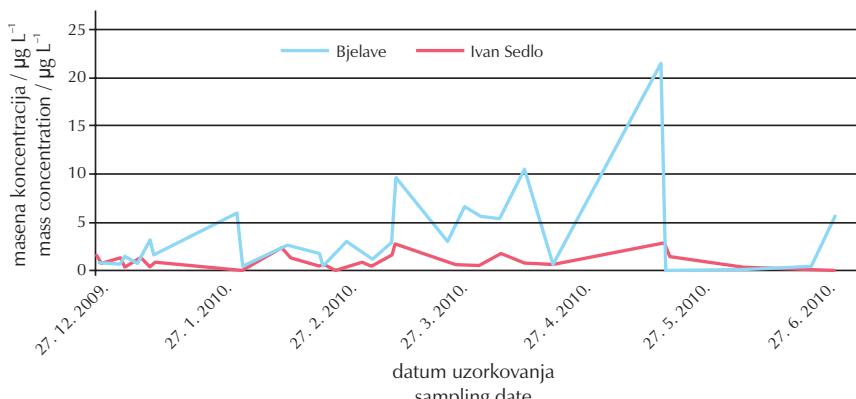
Sadržaj mangana u uzorcima oborina

Koncentracije mangana u uzorcima oborina s lokaliteta Bjelave kretale su se od 0,27 do 21,59 $\mu\text{g L}^{-1}$ (slika 9) sa srednjom vrijednošću od 3,09 $\mu\text{g L}^{-1}$. Sadržaj mangana u oborinama na lokalitetu Bjelave bio je nešto viši tijekom razdoblja proljeće/ljeto nego tijekom zimskog razdoblja. Pojedini uzorci imaju visoke koncentracije Mn u usporedbi sa srednjom vrijednošću od 14,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ za grad Atenu.¹⁰ Prema smjernicama za kvalitetu pitke vode za Evropu dopuštena koncentracija Mn u vodi je 400 $\mu\text{g L}^{-1}$, što je daleko više od sadržaja Mn koji je pronađen u atmosferskim oborinama na lokalitetu Bjelave.



Slika 8 – Sadržaj Cd u uzorcima oborina na lokalitetu Ivan Sedla

Fig. 8 – Cd content in rainwater samples from Ivan Sedlo



Slika 9 – Sadržaj Mn u uzorcima oborina na lokalitetima Bjelave i Ivan Sedlo

Fig. 9 – Mn content in the precipitation samples from Bjelave and Ivan Sedlo

jiva, te kako se radi o ruralnom području, moguće je očekivati nešto viši sadržaj Cu. Nadalje, pri prijenosu zračnih masa iz smjera NE, pojedini metali u zraku koncentriraju se pred planinskim lancem Dinarida (Bjelašnica, Ivan Sedlo).

Sadržaj mangana u uzorcima oborina s lokalitetom Ivan Sedlo bio je nizak i kretao se od 0,13 do 2,92 $\mu\text{g L}^{-1}$ (slika 9), sa

srednjom vrijednošću od $0,76 \mu\text{g L}^{-1}$. Sadržaj mangana u oborinama na lokalitetu Ivan Sedlo bio je nešto viši tijekom zimskog razdoblja nego tijekom razdoblja proljeće/ljeto. Sadržaj mangana u oborinama na lokalitetu Bjelave bio je viši za jedan red veličine u pojedinim uzorcima u odnosu na lokalitet Ivan Sedlo.

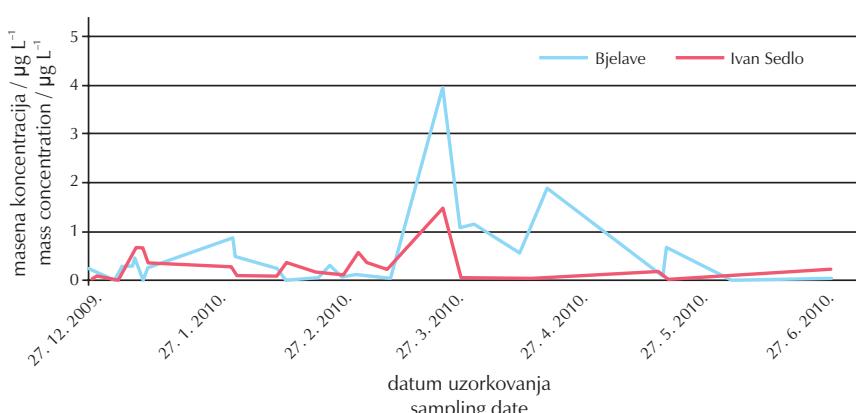
Sadržaj žive u uzorcima oborina

Sadržaj žive u uzorcima oborina s lokaliteta Bjelave kretao se od $0,20$ do $4,02 \mu\text{g L}^{-1}$ sa srednjom vrijednošću od $0,36 \mu\text{g L}^{-1}$ (slika 10). Koncentracije žive u oborinama na lokalitetu Bjelave bile su nešto više tijekom razdoblja proljeće/ljeto nego tijekom zimskog razdoblja. Najveća dopuštena koncentracija Hg u vodi za piće, koju je propisala Agencija za zaštitu okoliša (EPA),¹⁷ iznosi $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Sadržaj Hg u oborinama ne prelazi dopuštenu granicu u vodi za piće, mada je zabilježen samo jedan takav slučaj i to u razdoblju proljeće/ljeto kada je koncentracija Hg bila $4,02 \mu\text{g L}^{-1}$.

Sadržaj žive u uzorcima oborina s lokaliteta Ivan Sedlo bio je iznimno nizak i kretao se od $0,02$ do $1,47 \mu\text{g L}^{-1}$ (slika 10), sa srednjom vrijednošću $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$. Sadržaj žive u oborinama na lokalitetu Ivan Sedlo bio je nešto viši tijekom zimskog razdoblja nego tijekom razdoblja proljeće/ljeto. Sadržaj žive u oborinama na lokalitetu Bjelave bio je nešto viši u odnosu na lokalitet Ivan Sedlo, što se može objasniti samim smještajem postaje Ivan Sedlo, kao i činjenicom da su Bjelave urbano područje i može se pretpostaviti viša koncentracija na ovom lokalitetu.

Zaključak

- Analiziran je sadržaj šest teških metala (Ni, Cu, Cd, Cr, Mn, Hg) u dnevnim uzorcima atmosferskih oborina na dva lokaliteta u Kantonu Sarajevo (Bjelave i Ivan Sedlo).
- U svim slučajevima (osim sadržaja bakra i kadmija) sadržaj analiziranih metala bio je viši na lokalitetu Bjelave nego na lokalitetu Ivan Sedlo. U pojedinim uzorcima koncentracije kadmija bile su više od graničnih vrijednosti za pitku vodu. Ovo se moglo i očekivati s obzirom na udaljenost ovog lokaliteta od većih gradskih sredina i na odabir ovog lokaliteta za sudjelovanje u mreži GAW (*Global Atmosphere Watch*) u okviru UN-ova programa GCOS (*Global Climatological Observation System*) kao postaje za praćenje nultog stanja.
- Radi usporedbe dobivenih rezultata primjenjene su granične vrijednosti sadržaja teških metala u vodi za piće, utvrđene od strane Svjetske zdravstvene organizacija za Europu. Koncentracije teških metala u uzorcima atmosferskih oborina s dvaju lokaliteta na području Kantona Sarajevo bile su ispod dopuštenih granica. Usporedba je vršena s ciljem da se ukaže na mogućnost uporabe kišnice u kućanstvu, ali i u industrijskim koje ne zahtijevaju uporabu vode visoke čistoće. Samim tim smanjila bi se potrošnja pitke vode.



Slika 10 – Sadržaj Hg u uzorcima oborina na lokalitetima Bjelave i Ivan Sedlo

Fig. 10 – Hg content in the precipitation samples from Bjelave and Ivan Sedlo

Popis kratica

List of abbreviations

| | |
|---------|---|
| ETAAS | – elektroplinska atomska apsorpcijska spektrometrija – electrothermal atomic absorption spectrometry |
| CVAAS | – atomska apsorpcijska spektrometrija hladnih para – cold vapour atomic absorption spectrometry |
| LOD | – granica detekcije – limit of detection |
| LOQ | – granica kvantifikacije – limit of quantification |
| N | – sjever – North |
| S | – jug – South |
| E | – istok – East |
| W | – zapad – West |
| NE | – sjeveroistok – North-East |
| NW | – sjeverozapad – North-West |
| GAW | – Globalno promatranje atmosfere – Global Atmosphere Watch |
| GCOS | – Sustav globalnih klimatoloških promatranja – Global Climatological Observation System |
| WHO | – Svjetska zdravstvena organizacija – World Health Organization |
| EMEP | – Europski program monitoringa i procjene – European Monitoring and Evaluation Programme |
| FHMZBIH | – Federalni hidrometeorološki zavod Bosne i Hercegovine – Federal Hydrometeorological Institute Bosnia and Herzegovina |

Literatura**References**

1. F. C. Akharaiyi, T. T. Adebola, M. C. Abiagom, A Comparison of Rainwater in Ondo State, Nigeria to FME Approved Drinking Water Quality Standard, *Research J. Microbiol.* **11** (2007) 807–815.
2. A. V. Filgueiras, R. Prego, Biogeochemical fluxes of iron from rainwater, rivers and sewage to a Galician Ria (NW Iberian Peninsula). Natural versus anthropogenic contributions, *Biogeochem.* **86** (2007) 319–329.
3. H. Bardouki, H. Liakakou, C. Economou, J. Sciaro, J. Smolik, V. Ždimal, K. Eleftheriadis, M. Lazaridis, C. Dye, N. Mihalopoulos, Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the Eastern Mediterranean during summer and winter, *Atmos. Environ.* **37** (2003) 195–208.
4. J. Đuković, Hemija atmosfere. Rudarski institut, Beograd, 2001., str. 41–42.
5. I. E. Uwah, R. A. Etiuma, I. Ogbonah, Total Metal Concentration in Rainwater in Calabar Metropolis, S. E. Nigeria, *Int. J. Appl. Chem.* **5** (2008) 39–45.
6. C. D. Ahrens, Essentials of Meteorology: An Invitation to the Atmosphere. 3rd Ed., Thomson Brooks/Cole, 2001., str. 130.
7. European Monitoring and Evaluation Programme, URL: <http://www.emep.int> (15. 11. 2010.).
8. J. N. Miller, J. C. Miller, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. 5th Ed., Prentice Hall, 2005., str. 121–123.
9. E. Prichard, V. Barwick, Quality Assurance in Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, 2007., str. 85.
10. E. A. Kanellopoulou, Determination of heavy metals in wet deposition of Athens, *Global Nest, Int. J.* **3** (2001) 45–50.
11. F. D. McDonald, A. G. Crossley, A. Nemitz, E. Leaver, D. Cape, J. N. Smith, R. I. Anderson, D. Rowland, P. Ainsworth, G. Lawlor, A. J. Guyatt, H. Harmens, UK Heavy Metal Monitoring Network (2006). Project number EPG 1/3/204.
12. World Health Organization. Regional Office for Europe URL: <http://www.euro.who.int/en/home> (18. 11. 2010.).
13. Izvještaj o kvalitetu zraka za 2009. godinu, URL: <http://www.fhmzbih.gov.ba/TEKSTOVI/ZRAK/INFORMACIJA%202009god.pdf> (20. 11. 2010.).
14. Deutscher Wetterdienst, URL: <http://www.dwd.de> (10. 1. 2011.).
15. D. Beysens, I. Lekouch, M. Muselli, M. Mileta, I. M. Milimouk-Melnychouk, V. Šojat, Physical and chemical properties of dew and rainwater in the Dalmatian coast, Croatia. 5th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew, Münster, Germany, 25–30 July 2010.
16. Waterwatch Australia national technical manual: module 4 – physical and chemical parameters: methods – electrical conductivity, URL: <http://www.waterwatch.org.au/publications/module4/electrical.html> (22. 2. 2011.).
17. United States Environmental Protection Agency. Drinking Water Contaminants, URL: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm> List (22. 2. 2011.).

SUMMARY**Seasonal Variations of Heavy Metals in Atmospheric Precipitation in the Area of Sarajevo Canton**E. Šehbajraktarević,^a J. Huremović,^{a*} A. Selović,^a and K. Šehbajraktarević^b

Trace metals are natural components of the environment but they have become a matter of great concern because of the continuous increase in the concentrations of these metals in our environment. Atmospheric deposition is considered a major source of toxic metals such as Hg, Cd, Pb and several others in the ecosystem. The increasing use of rainwater as an alternative household water source has led to the increased interest in the monitoring of rainwater quality.

The heavy metal (Cu, Cr, Cd, Mn, Ni and Hg) in samples of atmospheric precipitation was determined in order to assess possible contamination of rainwater. The samples were collected continuously during three seasons (winter, spring and summer) in the period from December 2009 to June 2010. The sampling was conducted at two sites of the Sarajevo Canton: Bjelave (urban area) and Ivan Sedlo (rural area). The results showed that heavy metal contents (except copper and cadmium) were higher in samples from Bjelave. The results showed levels of metals in all samples as: 0.52 – 19.08 µg L⁻¹ (Cu), 0.007 – 2.55 µg L⁻¹ (Ni), 0.006 – 0.26 µg L⁻¹ (Cr), 0.02 – 3.86 µg L⁻¹ (Cd), 0.13 – 21.59 µg L⁻¹ (Mn) and 0.02 – 4.02 µg L⁻¹ (Hg). The mean metal concentrations were below WHO's limits for good quality drinking water. For most investigated metals, the highest content was obtained in precipitation sampled during spring/summer.

^a University of Sarajevo, Faculty of Science, Department of Chemistry, Zmaja od Bosne 33–35, 71 000 Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

^b Federal Hydrometeorological Institute, Bardakcije 12, 71 000 Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

Received March 29, 2011

Accepted December 12, 2011