

## Sadržaj soli teških metala u otpadnoj vodi grada Zagreba i rijeci Savi

### UVOD

U »Službenom glasniku« grada Zagreba broj 24/1977. god., izašao je Pravilnik o sastavu otpadnih voda, koje se upuštaju u javnu kanalizaciju. Ovdje ćemo se zadržati na dijelu člana 4., koji govori da otpadne vode, koje se upuštaju u javnu kanalizaciju, mogu sadržavati štetne tvari najviše u sljedećim koncentracijama: krom (trovalentni) — 2 mg/1, bakar — 2 mg/1, cink — 2 mg/1, niki — 3 mg/1, željezo 15 mg/1, olovo 2 mg/1 i kadmij — 2 mg/1. Dobro je da imamo spomenuti »Pravilnik«, samo ne znam koliko je on sretno riješen, jer neki pogoni metalno-prerađivačke industrije mogu ispuštati 10, a drugi 100 l/sek. otpadne vode sa spomenutim sastavom soli teških metala u prijemnik kod male protoke i niskog vodostaja, kada se znatno prekoračuju vrijednosti koje propisuje drugi »Pravilnik o opasnim materijama koje se ne smiju unositi u vode« (Službeni list SFRJ br. 3/1966), koji u članu br. 3. navodi maksimalno dopuštene količine materija (MDK) u mg/1, za vode koje služe za uzgoj riba, pojenje stoke i druge namjene. Prema spomenutom »Pravilniku« vode za uzgoj riba (u zagradi su vrijednosti koje se odnose na vodu, koja služi za uzgoj plemenite ribe), mogu sadržavati bakra — 0,1/0,01 mg/1 cinka — 1,0/0,01, nikla — 0,1 (0,01), trovalentnog kroma — 0,5 mg/1, šestorovalentnog kroma — 0,05 mg/1, željeza — 0,5 mg/1, olova — 0,01 (0,005) mg/1, kadmija — 0,01(0,005) žive — 0,005 i kobalta — 1,0. Međutim, postoji predlog novog zakona o vodama (Mirić, 1977), koji smanjuje od

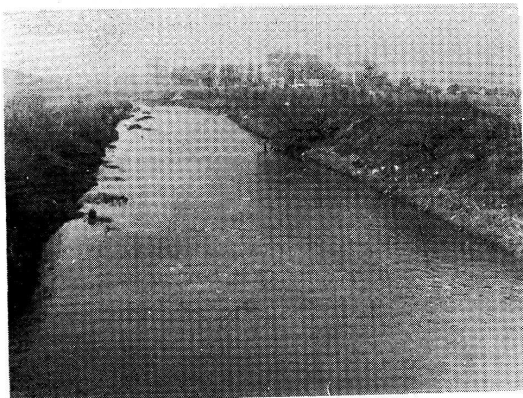
predhodnog »Pravilnika« dozvoljene granice za bakar na 0,05, selen — 0,01 i živu — 0,001 mg/1.

Budući da su efekti trovanja solima teških metala sve učestaliji preko raznih medija životne sredine (voda, zrak i hrana), potrebno je nešto reći o njima. Efekti olova zahvaćaju sve organske sustave, a najvažniji su učinci na mozgu, perifernim živcima, krvotoku, bubrezima, na funkciju obrambenih mehanizama organizma, sterilitet i impotenciju. Olovo se iz organizma izlučuje, uglavnom, preko jetre i bubrega, ali brzina ekskrecije zaostaje za apsorpcijom, tako da se tijekom života olovo akumulira. U dolini Mežice (SR Slovenija), gdje se nalazi rudnik i topionica olova, upozoravaju na kritičan stupanj zagađenosti ekosistema, koji se već odražava na zdravlje tamošnjih živih bića. U mnogim zemljama prihvaćena je granica olova u vodi od 0,1 mg/1 kao neškodljiva, jer teško se može održati niža granica, gdje se upotrebljavaju olovne vodovodne cijevi.

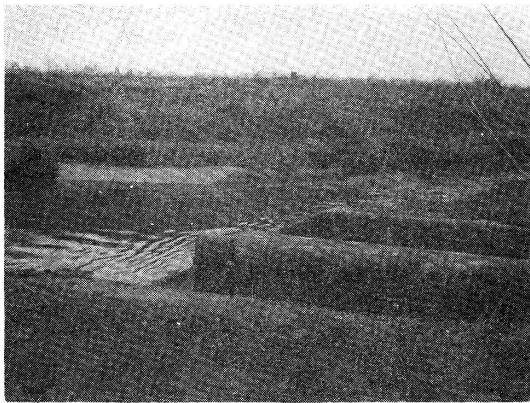
Živa se pokazala opasnom zbog masovnih trovanja, koja su se desila u Iraku, Gvatemali i Pakistanu, kada se sjemensko žito, preparirano živinim spojevima, upotrebljavalo za jelo. Trovanja živom, izazvana zagađenošću okoliša, poznata su u Japanu, gdje je u zaljevu Minamata od 1953. do 1960. god. umrlo 46 osoba, zato što su jeli ribu s visokim sadržajem žive. U čovjekovom organizmu živa se nagomilava u bubrezima, ali najopasnije štetne efekte pokazuje u alternaciji moždanih funkcija. Živa se izlučuje iz organizma preko jetre i bubrega razmjerno brzo, ali je nagomilavanje u organizmu moguće.

Kadmij se uglavnom upotrebljava pri elektrogalvanizaciji, plastičnoj industriji, kao stabilizator, u proizvodnji pigmenta, baterija, nuklearnih reaktora, motornih ulja, televizijskih cijevi, i dr., a u ekosistem dolazi preko otpadnih voda. Velike količine kadmija nalaze put do čovjeka preko pitke vode i hrane. Posebno su bogati kadmijem rakovi, ribe, školjke, riža, od mesa sve vrste iznutrica (bubrez i jetra). Bakar je potreban organizmu do određene granice, ali kada pređe 0,05 mg/1, kao Cu dolazi do poremećaja i oštećenja sluzokože probavnih organa. Cink u organizmu igra važnu ulogu, ali prekoračenjem dozvoljene granice mogu se u organizmu stvarati razni otrovni cinkovi spojevi.

Kanalizacijska mreža grada Zagreba sadrži kompliciranu smjesu otpadnih voda industrije i domaćinstva. Detaljno poznavanje sastava otpadnih voda u Glavnom odvodnom kanalu grada Zagreba potrebno je iz više razloga: korozija betona, način pročišćavanja,



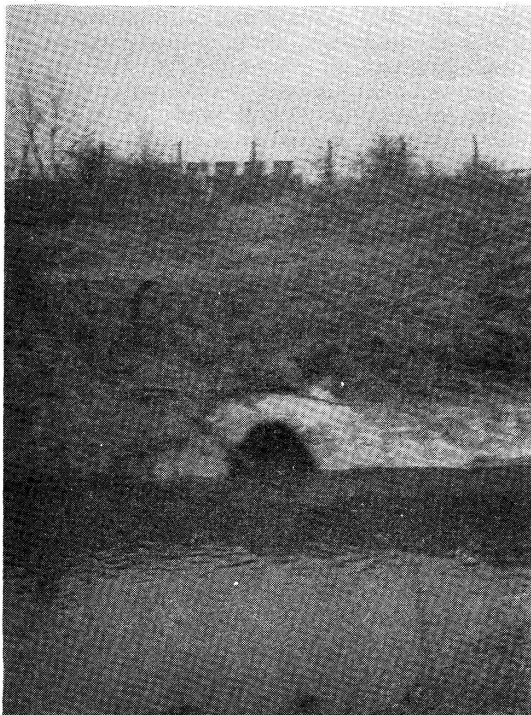
Sl. 1. — Glavni odvodni kanal Zagreba snimljen sa željezničke pruge kod INA-OKI-ja



Sl. 2. — Glavni odvodni kanal 500 m nakon INA-OKI-ja

ocjena potencijala otrovnosti za sva živa bića u vodi i uz vodu rijeke Save.

Treba istaknuti, da su teški metali u malim koncentracijama neophodno potrebni, kako za vodene organizme, tako i za čovjeka, međutim u suvišku oni su vrlo otrovni. Spadaju među najopasnije zagađivače voda a kako se u prirodnim procesima ne mogu razgraditi, oni se ugrađuju u biološki lanac ishrane. Malo je poznato o različitim ionskim i helatnim vrstama metala, zbog postojanja sinergizma, teško je odredi-



Sl. 3. — Izlazni kanal otpadnih voda iz INA-OKI-ja u glavni odvodni kanal Zagreba

ti kod koje koncentracije počinju štetni efekti (Bilinski, 1975.). Sinergizam se sastoji u tome, da su miješane otopine dvaju metala otrovnije, nego sume individualnih otopina pojedinih metala, odgovarajućih koncentracija. Koncentracije metala u vodi su niske, ravnoteže komplicirane, a analitička metoda, koja bi omogućila izravno određivanje različitih ionskih vrsta metala — zagađivača u vodi još uvijek ne postoji (Bilinski, 1975.). U literaturi se navode kao najnoviji postupci uklanjanja teških metala iz vode: apsorpcija na aktivnom ugljenu, nakon primarnog kemijskog i sekundarnog biološkog tretiranja otpadnih voda. Otrovnost metala, kao bakar, cink, živa, olovo, kadmij i krom, premda prisutni u malim količinama mogu dovesti do opasnog trovanja živih bića. Većina tih metala prelazi u mulj i tamo dostigne znatne koncentracije. Osim ukupne količine tih metala u vodotoku potrebno je poznavati njihovo ionsko svojstvo, topivost, stabilnu krutu fazu i apsorpciona svojstva, jer o tome ovisi njihova otrovnost i ponašanje u vodotoku.

#### Metodika rada i rezultati ispitivanja

Za analizu metala u vodi traži se metoda koja je brza, točna, specifična i jednostavna, a upravo to su sve karakteristike koje posjeduje metoda atomske apsorpcije. Metalni spojevi i ioni u uzorku vode za analizu nisu izravno sposobni da apsorbiraju, te je potrebno izvršiti atomizaciju. Radi svoje jednostavnosti najviše se upotrebljava atomizacija u plamenu. Otopina se u obliku kapljica uvede u plamen, gdje zatim dolazi do niza raznih fizikalnih i kemijskih procesa: Kod visoke temperature otapalo se ispari, krute čestice prelaze u plinovito stanje i uz prisutnost toplinske energije preko raznih kemijskih procesa atomiziraju (Mesarić, 1975., Ediger, 1973., Parker, 1972.). Treba obratiti pažnju na uzimanje i spremanje uzorka vode, pogotovo ako se radi analiza mikrokonstituenata, da ne dođe do gubitaka ili kontaminacije. Metal u vodi može biti otopljen ili suspendiran, pa razlikujemo koncentraciju metala u otopini, suspenziji—talogu i ukupnu koncentraciju. Negativna strana metode je ta, što se može određivati samo elemenat po elemenat (metal) i što svaki metal ima relativno skupi izvor svjetlosti.

Za naša ispitivanja uzorke otpadne vode uzimali smo jedamputa mjesečno iz Glavnog odvodnog kanala Zagreb—Ivanja Rijeka, na lokalitetima prije i nakon INA—OKI-ja na Žitnjaku (slika 1. i 2.), na izlasku otpadnih voda iz INA—OKI-ja u javnu kanalizaciju (slika 3), te na Savi kod Zapruđa (most Mladosti) i Rugvice. Također su određivane količine metala u podzemnoj, pitkoj i rashladnoj vodi u INA—OKI-ju, radi komparacije sa ukupnom koncentracijom (u otopini i talogu) metala u otpadnoj vodi. Analize su rađene metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije u školi narodnog zdravlja »Andrija Štampar«.

Dobiveni rezultati prikazani su u mikrogramima (1 mikrogram = 0,001 mg) po litri vode (tabela 1, 2 i 3).

**Tabela 1.**

Rezultati određivanja sadržaja metala u prirodnoj (podzemna i pitka) i tretiranoj industrijskoj vodi, uz osjetljivost i granice detekcije metode.

Vrsta metala u (ug) 1	Podzemna voda	Pitka voda	Rashladna voda	Osjetljivost	Granica detekcije
Kadmij (Cd)	0,2	X0,1	0,6	11	0,6
Kobalt (Co)	X0,4	X0,4	X0,4	66	7,0
Krom (Cr)	X4,0	X4,0	10,0	55	5,0
Bakar (Cu)	1,0	3,0	2,0	40	3,0
Živa (Hg)	X0,02	X0,02	0,04	2200	200
Željezo (Fe)	79,0	79,0	144,0	62	5,0
Mangan (Mn)	41,0	4,0	28,0	24	3,0
Nikal (Ni)	X6,0	X6,0	X6,0	66	8,0
Olovo (Pb)	X18,0	X18,0	X18,0	111	20

X = manje od

X = manje od

Iz tabele 1. vidimo da su količine mekih metala ispod granice detekcije, stoga se moraju prije određivanja koncentrirati a kadkada i separirati metodom ekstrakcije ili ionske izmjene.

**Tabela 2.**

Rezultati određivanja sadržaja metala u vodi rijeke Save kod Zapruđa (most Mladosti) i Rugvice tijekom 1977. godine.

Vrsta metala (ug) 1	Sava—Zapruđe		Sava—Rugvica	
	min.—max.		min.—max.	
Kadmij	0,2	0,5	0,2	0,3
Živa	0,02	4,3	0,04	0,27
Kobalt	0,7	1,9	1,0	1,6
Mangan	5,0	40,0	3,0	32,0
Krom	5,0	7,0	0,6	1,0
Nikal	4,0	38,0	3,0	32,0
Bakar	3,0	17,0	2,0	3,0
Olovo	13,0	60,0	66,0	77,0
Željezo	223,0	942,0	331,0	461,0

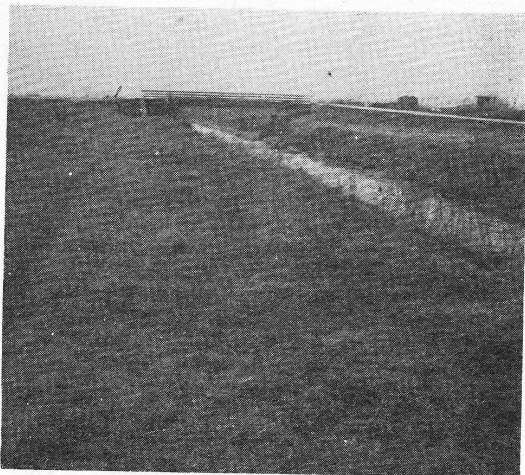
**Tabela 3.**

Rezultati određivanja sadržaja metala u otpadnoj vodi Glavnog odvodnog kanala Zagreb—Ivanja Rijeka prije (PO) i nakon OKI-ja (NO) i izlaznog kanala iz INA—OKI (OKI). Rezultati prikazani kao minimum i maksimum za sve sezone tijekom 1977. godine.

Vrsta metala u (ug) 1	Proljeće		Ljeto		Jesen		Zima		
	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	
Kadmij	PO	0,3	15,1	2,1	64,0	0,3	11,5	5,0	15,0
	OKI	0,2	3,3	0,8	2,0	0,3	11,0	0,2	4,0
	NO	0,8	3,9	3,4	67,0	0,8	11,0	5,0	11,0
	PO	1,4	4,0	0,7	49,0	0,4	27,0	3,0	12,0
Kobalt	OKI	0,6	41,0	1,6	4,8	1,0	11,0	5,0	12,0
	NO	3,0	7,0	2,3	16,0	1,0	27,0	4,0	12,0
	PO	1,4	41,0	8,0	131,0	5,0	474,0	4,5	13,0
Krom	OKI	0,9	15,0	4,0	22,0	0,6	328,0	0,7	5,6
	NO	1,4	77,0	19,0	126,0	5,0	17,0	3,6	9,0
	PO	17,0	123,0	68,0	267,0	6,0	165,0	13,0	69,0
Bakar	OKI	1,0	23,0	7,0	36,0	3,0	60,0	1,0	75,0
	NO	26,0	184,0	78,0	232,0	12,0	70,0	39,0	146,0
	PO	196,0	729,0	342,0	1224,0	300,0	2817,0	109,0	476,0
Željezo	OKI	78,0	495,0	420,0	824,0	652,0	949,0	31,0	352,0
	NO	217,0	917,0	450,0	1710,0	506,0	2356,0	126,0	476,0
	PO	0,04	0,56	0,16	2,9	0,16	0,48	0,12	5,7
Živa	OKI	0,14	0,64	0,96	2,1	0,06	0,35	0,43	5,5
	NO	0,20	1,08	1,09	13,0	0,17	0,38	0,60	9,2
	PO	13,0	39,0	28,0	73,0	10,0	44,0	47,0	98,0
Nikal	OKI	0,6	39,0	0,6	191,0	13,0	65,0	10,0	73,0
	NO	31,0	63,0	31,0	39,0	15,0	40,0	12,0	88,0
	PO	26,0	82,0	0,9	82,0	28,0	159,0	69,0	77,0
Mangan	OKI	17,0	293,0	0,5	152,0	16,0	122,0	10,0	73,0
	NO	28,0	75,0	0,9	75,0	30,0	103,0	40,0	56,0
	PO	114,0	511,0	163,0	589,0	185,0	882,0	79,0	367,0
Olovo	OKI	30,0	406,0	30,0	142,0	35,0	170,0	20,0	122,0
	NO	181,0	639,0	185,0	792,0	125,0	605,0	72,0	302,0

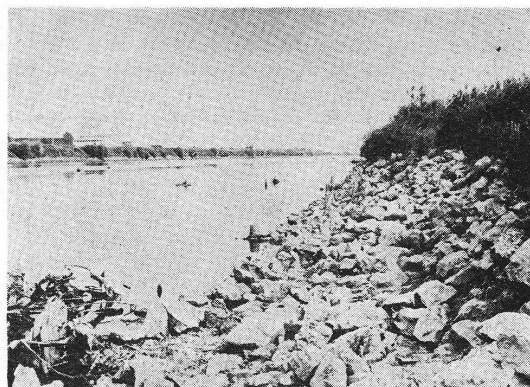
## Diskusija i zaključak

Ako uspoređujemo dobivene rezultate iz tabele 1. i 2., tada vidimo da se u prirodnim vodama (podzemna i pitka) nalazi izvjesna količina soli teških metala, koje su u odnosu na površinske vode rijeke Save znatno niže. To za pojedine metale izgleda ovako: živa do 220 puta, željezo do 12 puta, bakar i nikal do 6 puta, kadmij i kobalt do 5 puta, olovo 3 puta, krom 1 puta i neznatna razlika za mangan.



Sl. 4. — Dio glavnog odvodnog kanala Zagreba na Žitnjaku

To povišenje soli teških metala u rijeci Savi uzrokuje otpadne vode iz naselja i industrije. Međutim, ako uspoređujemo dobivene rezultate iz tabele 3 sa »Pravilnikom o sastavu otpadnih voda koje se upuštaju u kanalizaciju« možemo odmah primjetiti da su navedene količine soli teških metala u otpadnoj vodi odvodnog kanala Zagreb daleko ispod dopuštenih vrijednosti, koje navodi spomenuti »Pravilnik«. Nakon



Sl. 5. — SAVA — Zagreb lokalitet Jakuševac

svoga, ako usporedimo kretanje sadržaja soli nekih teških metala u rijeci Savi sa »Pravilnikom o opasnim materijama koje se ne smiju unositi u vode«, tada vidimo, da već danas neki metali prelaze dopuštene granice za uzgoj plemenite i ostale vrste riba. Tako na primjer, olovo prelazi 6 do 12 puta (za plemenitu vrstu riba dozvoljeno je 5, a za ostale vrste riba 10 mikrograma), nikalj prelazi 3 do 3,8 puta (za plemenite vrste riba maksimalno dozvoljeno 1 a za ostale vrste riba 10 mikrograma), bakar prelazi za plemenitu ribu do 2 puta, željezo za sve vrste riba prelazi vrijednosti do 2 puta a živa do 4,3 puta. Sve nas to upućuje na zabrinjavajuće stanje i opterećenje voda rijeke Save solima teških metala. Stoga bi bilo nužno otpadne vode glavnog odvodnog kanala Zagreb — Ivanja Rijeka što prije pročišćavati radi zaštite ekosistema rijeke Save i podzemnih voda, radi vodoopskrbe stanovništva, te korigirati maksimalno dozvoljene granice za pojedine metale u otpadnoj vodi, jer nam dobiveni rezultati pokazuju da »niske« vrijednosti metala u otpadnoj vodi prekoračuju (kod nekih metala) dopuštene vrijednosti u prirodnom vodotoku.

## LITERATURA

- Bilinski, H. (1975.): Metode taloženja kod pročišćavanja gradskih otpadnih voda od metala zagađivača. Savjetovanje »Evakuacija i prečišćavanje otpadnih voda naselja i industrije« Udruženje za tehnologiju voda — Beograd. 1—10.
- Bilinski, H (1974.): Voda i Sanitarna tehnika. God. 4 (4—5), 51—53.
- Ediger, R. D.: Atomic Absorbcion Newsletter 12 (1973), 153.
- Mesarić, Š. (1974.): Voda i sanitarna tehnika. God. 4. (4—5),
- Parker, C. R.: Varian Techtron Pty Lt. 1 Springvale 1972.
- Mirić, R. Prilog Zborniku referata sa 8 Savetovanja »Otpadne vode« u Tivtu 1977. »Jugoenergetik« — Beograd.