

Klorirani kratkolančani ugljikovodici u podzemnoj vodi Grada Zagreba

KUI – 1/2008
Prispjelo 1. kolovoza 2006.
Prihvaćeno 22. prosinca 2006.

M. Marijanović-Rajčić^{a,*} i A. Senta^b

^a Hrvatske vode, Sektor zaštite voda, Glavni vodnogospodarski laboratorij, Ulica grada Vukovara 220, 10000 Zagreb, Hrvatska

^b Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet, Škola narodnog zdravlja "Andrija Štampar", Rockefellerova 4, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Cilj istraživanja bio je odrediti masenu koncentraciju lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika – 1,1,1-trikloretena, tetraklorugljika, 1,1,2-trikloretena i 1,1,2,2-tetrakloretena u vodama privatnih zdenaca i u vodi javnog vodoopskrbnog sustava u tri područja Grada Zagreba (Peščenica, Trnje, Trešnjevka) te prosuditi izloženost stanovništva ispitanim spojevima s obzirom na mjesto stanovanja i vrstu pitke vode koju potroše, ispitivanjem se pokušalo odrediti i koji dio grada dobiva više vode iz vodocrpilišta Sašnak, koje je onečišćeno nekim od ispitivanih spojeva, a uklanjaju se primjenom aktivnog ugljena.

Ispitana je voda iz po tri privatna zdenca i iz po jednog uzorka iz javnog vodoopskrbnog sustava iz svakog gradskog područja, u četiri navrata 2003. godine. Lakohlapljivi klorirani kratkolančani ugljikovodici određeni su plinskom kromatografijom.

Rezultati istraživanja pokazali su onečišćenost podzemnih voda Grada Zagreba ispitanim spojevima. Od voda privatnih zdenaca najviša onečišćenja dokazana su u vodi s područja Trnja, zatim Peščenice, a najniže na Trešnjevci. U vodi iz javnog vodoopskrbnog sustava s područja Peščenice izmjerene su više masene koncentracije ispitanih spojeva nego u ostalim područjima.

Iz istraživanja se može zaključiti da su stanovnici Trnja koji rabe vodu iz privatnih zdenaca najviše izloženi mogućem štetnom djelovanju lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika. Od stanovništva koje konzumira vodu iz javnog vodoopskrbnog sustava, stanovnici Peščenice najviše su izloženi djelovanju ispitanih spojeva i očito je da vodu dobivaju većim dijelom iz vodocrpilišta Sašnak.

Ključne riječi: *Lakohlapljivi klorirani kratkolančani ugljikovodici, podzemna voda, onečišćenost vode kloriranim otapalima, privatni zdeneci*

Uvod

Klorirani kratkolančani ugljikovodici, među kojima su i 1,1,1-trikloreten, tetraklorugljik, 1,1,2-trikloreten i 1,1,2,2-tetrakloreten, služe se kao organska otapala u industrijskim pogonima za odmašćivanje i čišćenje, a rjeđe u industrijskim postupcima. U okoliš mogu dospjeti na različite načine. U atmosferu dospijevaju isparavanjem, a u vodu mogu dospjeti iz atmosfere putem kiše te najčešće putem industrijske otpadne vode kroz propusnu kanalizacijsku mrežu ili izravnim ispuštanjem otpadne vode u vodotoke. Zbog svojih svojstava – duge stabilnosti i pokretljivosti u tlu mogu dospjeti u duboke podzemne vode,^{1,2} koje osim ostalog služe kao izvor vode za piće.

Kada klorirana otapala dospiju u okoliš, postaju ozbiljna prijetnja zdravlju ljudi zbog svoje toksičnosti i kemijske stabilnosti. Bolesti jetre, urinarnog trakta i kože mogu biti posljedica potrošnje vode onečišćene lakohlapljivim kloriranim kratkolančanim ugljikovodicima. Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC) klasificira navedene spojeve u skupinu 2B (mogući karcinogeni) i skupinu 3, što znači da nema dovoljno dokaza o karcinogenosti.¹

U industrijski razvijenim zemljama vrlo je česta onečišćenost rijeka, jezera, mora,^{3,4} podzemnih voda,⁵ izvora i

zdenaca kloriranim kratkolančanim ugljikovodicima,⁶ a budući ih sadrže vode u prirodi, često se nalaze i u vodi za piće.^{1,2,7–9} Od europskih zemalja problem onečišćenosti vode za piće kloriranim kratkolančanim ugljikovodicima postoji u Velikoj Britaniji, Italiji, Mađarskoj, Slovačkoj,^{1,2} a izrazita onečišćenja su zabilježena u Švicarskoj i Americi.¹

Zbog toga se u razvijenim zemljama klorirani kratkolančani ugljikovodici kontroliraju u svim vodama – iz javnog vodoopskrbnog sustava, površinskim, podzemnim i otpadnim industrijskim vodama.

U podzemnim vodama Grada Zagreba dokazano je onečišćenje kloriranim kratkolančanim ugljikovodicima 1986. godine, a do sada je zbog toga zatvoreno 14 crpilišta pitke vode na području grada, s lijeve obale rijeke Save.^{10–12} Voda vodocrpilišta Sašnak, onečišćena je 1,1,2-trikloretenom i 1,1,2,2-tetrakloretenom i pročišćava se primjenom aktivnog ugljena prije puštanja u javnu vodoopskrbnu mrežu.¹³ Podatak koji dio grada u sustavu javne vodoopskrbe dobiva vodu iz kojeg vodocrpilišta nije moguće dobiti jer se voda miješa s različitim izvorima i distribuira izravno ili iz vodooprema do potrošača.¹⁴

Iako Grad Zagreb leži na podzemnoj vodi, 5 % stanovnika raspoređenih u svim gradskim četvrtima još uvijek nije uključeno na javnu vodoopskrbnu mrežu¹⁵ i konzumiraju vodu iz privatnih, najčešće zabijenih zdenaca.

* Autor za dopisivanje: Marija Marijanović-Rajčić,
e-mail: Marija.MarijanovicRajcic@voda.hr

I dok je voda iz javnog vodoopskrbnog sustava pod stalnom kontrolom zdravstvene ispravnosti,^{11,16} voda iz privatnih zdenaca ne podliježe takovoj kontroli. U Zagrebu, kao ni u ostalim dijelovima Republike Hrvatske, ne provodi se monitoring lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika ni u podzemnoj vodi, niti u površinskoj vodi.¹⁷

Cilj rada je bio kvantitativno utvrditi sastojke lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika, 1,1,1-triklorešana, tetraklorugljika, 1,1,2-triklorešana i 1,1,2,2-tetraklorešana u podzemnoj vodi privatnih zdenaca različitih dijelova Grada Zagreba, kao i u vodi javnog vodoopskrbnog sustava u istim dijelovima grada. Iz određenih koncentracija lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika prosuđena je ugroženost zdravlja stanovništva, prema području stanovanja i prema tome koja se voda koristi. Određeno je također koji dio grada dobiva vodu s vodocrpilišta Sašnak.

Eksperimentalni dio

Uzorcji vode

Uzorcji vode iz privatnih zdenaca skupljeni su u tri područja grada – Peščenici (PŠ), Trnju (TR) i Trešnjevci (TŠ) (slika 1). Voda je skupljena iz po tri privatna zdenca iz svake gradske četvrti u četiri navrata tijekom 2003. godine. Ispitani obiteljski zdenaci su dubine oko desetak metara, loše održavani i stari. Uglavnom se njima iskorištava staračka populacija koja nije priključena na javni sustav vodoopskrbe, najčešće

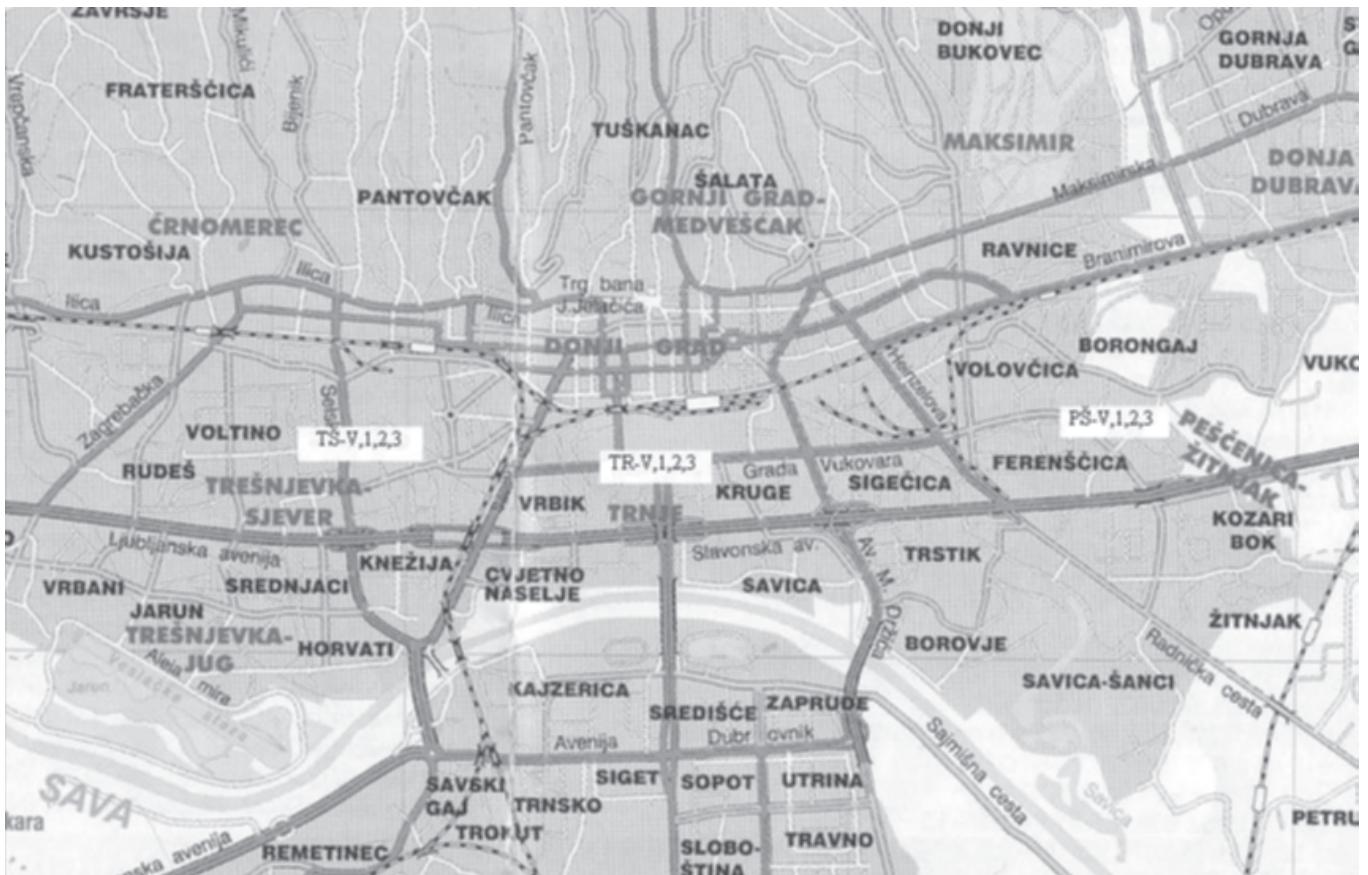
iz materijalnih razloga. Za istraživanje su odabrana navedena područja grada jer su na Peščenici i Trnju u blizini veći industrijski pogoni kao mogući izvori onečišćenja podzemnih voda lakohlapljivim kloriranim kratkolančanim ugljikovodicima. Na Trešnjevci u blizini istraženih zdenaca nema mogućeg onečišćivača. Uzorcji vode iz zdenaca s Peščenice označeni su s PŠ-1, PŠ-2 i PŠ-3, s Trnja s TR-1, TR-2 i TR-3 te s Trešnjevke s TŠ-1, TŠ-2 i TŠ-3. U isto vrijeme skupljeni su i uzorcji vode iz javnog vodoopskrbnog sustava u istim gradskim četvrtima i označeni su s PŠ-V, TR-V i TŠ-V.

Prvo uzorkovanje je obavljeno u travnju i svibnju 2003., drugo u srpnju, treće u rujnu i četvrto u prosincu 2003., tako da su uzorkovanjem obuhvaćena sva godišnja doba. Važno je napomenuti da je prvi dio 2003. godine bio izrazito sušno razdoblje.

Uzorak vode privatnog zdenca TR-1 nije bilo moguće uzeti u prosincu iz tehničkih razloga a TŠ-3 u srpnju zbog odsutnosti vlasnika objekta. Voda iz javnog vodoopskrbnog sustava u Peščenici i Trnju skupljena je na hidrantima, a na Trešnjevci u privatnom stanu. Uzorkovanje je obavljeno prema hrvatskoj normi,¹⁸ kao i konzerviranje uzoraka.¹⁹

Određivanje lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika

Lakohlapljivi klorirani kratkolančani ugljikovodici određeni su prema hrvatskoj normi²⁰ plinskom kromatografijom. Ispi-



Slika 1 – Karta Grada Zagreba s označenim područjima uzorkovanja – Peščenica (PŠ), Trnje (TR) i Trešnjevka (TŠ), u kojima je uzorkovana voda iz javnog vodoopskrbnog sustava (V) i privatnih zdenaca (1, 2, 3)

Fig. 1 – Map of the City of Zagreb with marked sampling areas – Peščenica (PŠ), Trnje (TR) and Trešnjevka (TŠ) where water was sampled from the public water-supply system (V) and private wells (1, 2, 3)

tivani spojevi su ekstrahirani iz 100 ml uzorka u 1 ml pentana p. a. (Kemika, Zagreb) miješanjem 15 min na mehaničkoj mučkalici Kikalabortechnik HS 250 Basic (Staufen, Njemačka) brzinom vrtnje $n = 240 \text{ min}^{-1}$. Obujam od $V = 1 \mu\text{l}$ ekstrakta injektiran je špricom SGE (Australia Pty. Ltd.) u plinski kromatograf SHIMADZU 17A (Tokyo, Japan) s kapilarnom kolonom Vocol (Supelco, Belafonte, PA, USA). Duljina kolone bila je $l = 60 \text{ m}$, unutarnji promjer $d = 0,32 \text{ mm}$ i debljina filma $\delta = 3,00 \mu\text{m}$. Primijenjen je detektor zahvata elektrona i dušik čistoće $>99,999$ (Messer Croatia plin, Zaprešić, Hrvatska) kao plin nosilac. Uzorci su injektirani u kolonu tehnikom djelomičnog unošenja uzorka. Početna temperatura kolone bila je $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ i povećavala se $\dot{T} = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ do $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura injektora bila je $220 \text{ }^\circ\text{C}$, a detektora $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Baždarenje kromatografa načinjeno je s vanjskim standardima pripremljenim u pentanu iz pojedinačnih standarda masene koncentracije od $5000 \mu\text{g ml}^{-1}$ Supelco (Belafonte, PA, USA).

Vrijeme zadržavanja na kromatografskoj koloni svakog određivanog spoja je prikazano u tablici 1. Analitički povrat metode ispitanih spojeva određen je baždaranjem cjelokupnog postupka s istim standardima pripremljenim u metanolu p. a. (Kemika, Zagreb), koji su u poznatoj masenoj koncentraciji dodani destiliranoj vodi, ekstrahirani u pentan i kromatografski analizirani. Analitički povrat metode je izračunat slijedeći naputke iz norme²⁰ kao srednji analitički povrat metode pet različitih analiziranih vanjskih i unutarnjih standarda. Postupak određivanja analitičkog povrata metode povremeno se provjerava. Analitički povrat metode za svaki pojedinačni spoj prikazan je također u tablici 1 i u skladu je s literaturnim podacima.^{20,21} Masene koncentracije analiziranih spojeva u uzorcima vode korigirane su prema njihovom izračunatom analitičkom povratu.

Granice detekcije i kvantifikacije metode određene su iz omjera signala i šuma osnovne kromatografske linije.²² Određivanje omjera signala i šuma provedeno je uspoređujući signal u uzorcima s poznatom niskom masenom koncentracijom ispitanih spojeva sa šumom slijepa probe. Mjerenja su provedena 20 puta i omjeri signala i šuma bili su najmanje tri za ispitane spojeve. Granice detekcije (x_{gd}) ispitanih spojeva su izražene kao suma srednje vrijednosti masene koncentracije dobivene za slijepi uzorak (x_{sl}) i tri standardne devijacije (s) i dane u tablici 1. Određene granice detekcije metode u skladu su s literaturnim podacima.^{20,21} Granice kvantitativnog određivanja (x_{gk}) definirane su kao suma srednje vrijednosti masene koncentracije dobivene za slijepi uzorak (x_{sl}) i 10 standardnih devijacija (s) mjerenih slijepih uzoraka i također dane u tablici 1.

Rezultati i diskusija

U svim ispitanim uzorcima vode za piće dokazani su istraživani lakohlapljivi klorirani kratkolančani ugljikovodici. Tetraklorugljik je dokazan s najnižim masenim koncentracijama. U većini uzoraka nije detektiran, a u uzorcima u kojima je dokazan masene koncentracije su bile niže od $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$, što je daleko ispod maksimalne dopuštene koncentracije (MDK) po hrvatskom pravilniku¹⁶ i prihvatljivih najviših vrijednosti prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (SZO)¹ prikazanih u tablici 2.

Tablica 1 – Vrijeme zadržavanja, analitički povrat, granica detekcije i granica kvantifikacije lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika ekstrahiranih iz vode

Table 1 – Retention time, recovery, detection limit and quantification limit of volatile short-chain chlorinated hydrocarbons extracted from water

Lakohlapljivi klorirani kratkolančani ugljikovodici Volatile short-chain chlorinated hydrocarbons	Vrijeme zadržavanja τ/min Retention time τ/min	Analitički povrat $\eta/\%$ Recovery $\eta/\%$	Granica detekcije, $\gamma/\mu\text{g l}^{-1}$ Detection limit, $\gamma/\mu\text{g l}^{-1}$ $x_{gd} > x_{sl} + 3s$	Granica kvantifikacije, $\gamma/\mu\text{g l}^{-1}$ Quantification limit, $\gamma/\mu\text{g l}^{-1}$ $x_{gk} > x_{sl} + 10s$
1,1,1-trikloreten 1,1,1-trichloroethane	9,63	70	0,05 + 0,02	0,05 + 0,07
tetraklorugljik carbon tetrachloride	10,01	67	0,02 + 0,03	0,02 + 0,10
1,1,2-trikloreten 1,1,2-trichloroethene	10,90	75	0,03 + 0,02	0,03 + 0,07
1,1,2,2-tetrakloreten 1,1,2,2-tetrachloroethene	13,54	82	0,04 + 0,02	0,04 + 0,05

Tablica 2 – Maksimalna dopuštena koncentracija ispitanih lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika prema hrvatskom pravilniku i prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije

Table 2 – Maximum concentration limits of investigated volatile short-chain chlorinated hydrocarbons according to the Croatian regulation for drinking water and provisional guideline limits of the World Health Organization

Lakohlapljivi klorirani kratkolančani ugljikovodici Volatile chlorinated short-chain hydrocarbons	Maksimalna dopuštena koncentracija, $\gamma/\mu\text{g l}^{-1}$ (hrvatski pravilnik) Maximum concentration limit, $\gamma/\mu\text{g l}^{-1}$ (Croatian standards)	Prihvatljiva maksimalna koncentracija, $\gamma/\mu\text{g l}^{-1}$ (SZO) Acceptable maximum concentration, $\gamma/\mu\text{g l}^{-1}$ (WHO)
1,1,1-trikloreten 1,1,1-trichloroethane	50	2000 (P)*
tetraklorugljik carbon tetrachloride	2	2
1,1,2-trikloreten 1,1,2-trichloroethene	30	70 (P)*
1,1,2,2-tetrakloreten 1,1,2,2-tetrachloroethene	10	40

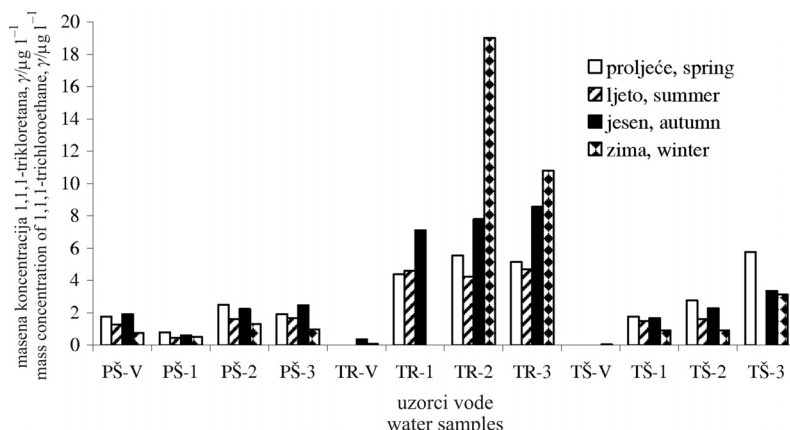
* privremena vrijednost – smjernica
* provisional guideline value

Rezultati za ostale određivane lakohlapljive klorirane kratkolančane ugljikovodike, 1,1,1-trikloreten, 1,1,2-trikloreten i 1,1,2,2-tetrakloreten prikazani su na slikama 2–4.

Iz slike 2 uočljiva je onečišćenost gotovo svih uzoraka vode 1,1,1-trikloretnom. U niskim masenim koncentracijama ($0,74 \mu\text{g l}^{-1}$ – $1,91 \mu\text{g l}^{-1}$) dokazan je u vodi javnog vodoopskrbnog sustava na području Peščenice, a na Trnju i Trešnjevci u vrlo niskim masenim koncentracijama ($0,07 \mu\text{g l}^{-1}$ – $0,35 \mu\text{g l}^{-1}$) u uzorcima skupljenim u jesen i/zimu. Viša koncentracija 1,1,1-trikloretna izmjerena je u vodama zdenaca s područja Trnja, s najvišim izmjenjenim masenim koncentracijama u razdoblju jeseni i zime ($10,81 \mu\text{g l}^{-1}$ – $19,03 \mu\text{g l}^{-1}$). Sve izmjerene koncentracije 1,1,1-trikloretna bile su ispod vrijednosti MDK po hrvatskom pravilniku i prihvatljivih maksimalnih vrijednosti prema preporukama SZO.

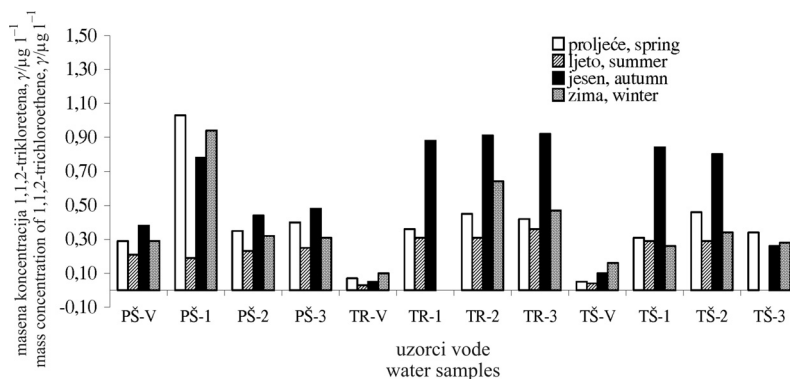
Slika 3 pokazuje da su svi uzorci vode, iz privatnih zdenaca i iz javnog vodoopskrbnog sustava, imali 1,1,2-trikloreten u svim provedenim mjerenjima. Masene koncentracije 1,1,2-trikloretna u svim ispitanim uzorcima bile su oko ili ispod $1 \mu\text{g l}^{-1}$, što je daleko niže od MDK po hrvatskom pravilniku, kao i još prihvatljivih maksimalnih vrijednosti prema preporukama SZO. Onečišćenje 1,1,2-trikloretnom je više u vodama privatnih zdenaca nego u vodi javnog vodoopskrbnog sustava. Nešto više 1,1,2-trikloretna dokazano je u vodi javnog vodoopskrbnog sustava s Peščenice u odnosu na druga dva istražena područja. Ako se izmjerene masene koncentracije promatraju po godišnjim dobima, više koncentracije 1,1,2-trikloretna dokazane su u uzorcima vode skupljenim u jesen i zimu.

Masene koncentracije 1,1,2,2-tetrakloretna u svim analiziranim uzorcima prikazane su na slici 4, iz koje je uočljivo više onečišćenje vode iz javnog vodoopskrbnog sustava ovim spojem na području Peščenice nego na preostale dvije lokacije u gradu. U uzorcima vode skupljenim u jesen iz privatnih zdenaca na području Trnja masene koncentracije 1,1,2,2-tetrakloretna bile su više od MDK prema hrvatskom pravilniku i prihvatljivih maksimalnih koncentracija prema preporukama SZO. U jesenjem uzorkovanju na području Peščenice izmjerene masene koncentracije 1,1,2,2-tetrakloretna bile su blizu vrijednosti MDK i u vodi javnog vodoopskrbnog sustava i u vodama dva privatna zdenca – PŠ-2 i PŠ-3. U skladu s rezultatima prijašnjih istraživanja voda iz privatnih zdenaca, skupljenih u drugim dijelovima grada – Kozari bok, Prečko i Špansko²³ – potvrdilo se i ovim istraživanjem da tetraklorugljik ne čini onečišćenje podzemnih voda u Gradu Zagrebu. U vodama privatnih zdenaca zapadnog dijela grada (Prečko, Špansko) dokazani su 1,1,1-trikloretna, 1,1,2-trikloreten i 1,1,2,2-tetrakloreten, a u vodi zdenaca istočnog dijela grada (Kozari bok) jedino je dokazan 1,1,2,2-tetrakloreten. Sve izmjerene masene koncentracije lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika bile su ispod MDK prema hrvatskom pravilniku i prihvatljivih maksimalnih koncentracija prema SZO. U skladu s prethodnim istraživanjima je i vrlo niska koncentracija 1,1,1-trikloretna u podzemnim vodama, izuzev u podzemnim voda-



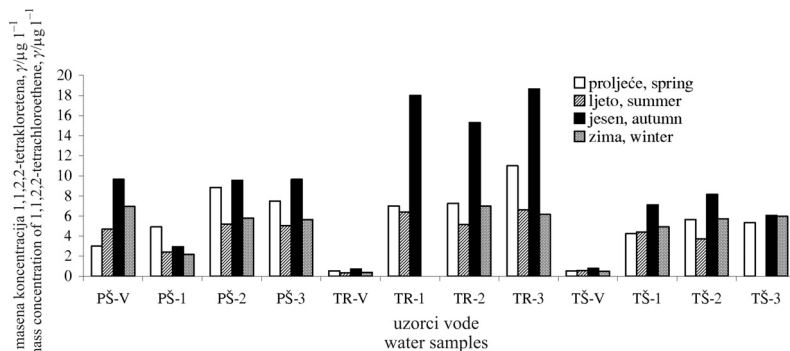
Slika 2 – Masene koncentracije 1,1,1-trikloretna u uzorcima vode javnog vodoopskrbnog sustava (V) i privatnih zdenaca (1,2,3) u Gradu Zagrebu na području Peščenice (PŠ), Trnja (TR) i Trešnjevke (TŠ)

Fig. 2 – Mass concentrations of 1,1,1-trichloroethane in water samples from the Zagreb public water-supply system (V) and private wells (1, 2, 3) in the area of Peščenica (PŠ), Trnja (TR) and Trešnjevka (TŠ)



Slika 3 – Masene koncentracije 1,1,2-trikloretna u uzorcima vode iz javnog vodoopskrbnog sustava (V) i iz privatnih zdenaca (1,2,3) u Gradu Zagrebu na području Peščenice (PŠ), Trnja (TR) i Trešnjevke (TŠ)

Fig. 3 – Mass concentrations of 1,1,2-trichloroethene in water samples from the Zagreb public water-supply system (V) and private wells (1, 2, 3) in the area of Peščenica (PŠ), Trnja (TR) and Trešnjevka (TŠ)



Slika 4 – Masene koncentracije 1,1,2,2-tetrakloretna u uzorcima vode iz javnog vodoopskrbnog sustava (V) i iz privatnih zdenaca u Gradu Zagrebu (1,2,3) na području Peščenice (PŠ), Trnja (TR) i Trešnjevke (TŠ)

Fig. 4 – Mass concentrations of 1,1,2,2-tetrachloroethene in water samples from the Zagreb public water-supply system (V) and private wells (1, 2, 3) in the area of Peščenica (PŠ), Trnja (TR) and Trešnjevka (TŠ)

ma Trnja, a i ponovno uočen problem onečišćenja podzemnih voda 1,1,2-trikloretenom i 1,1,2,2-tetrakloretenom. Prema ovom istraživanju problem onečišćenja 1,1,2,2-tetrakloretenom posebno je izražen u podzemnim vodama na području Trnja. Velika je mogućnost da onečišćenje potječe od tvornice u neposrednoj blizini mjesta skupljanja uzoraka i željezničkog kolodvora. Moguće je da je povišena koncentracija 1,1,2,2-tetrakloretena u uzorcima vode skupljenim u jesen prouzročena i obilnim kišama, nakon dugog izrazito suhog razdoblja proljeća i ljeta. Kiše su ga sprale iz tla u podzemne vode. Dokazane su i povišene masene koncentracije 1,1,2-trikloretena ($0,88 \mu\text{g l}^{-1}$ – $0,92 \mu\text{g l}^{-1}$) te izrazito povišene koncentracija 1,1,1-trikloretena ($7,8 \mu\text{g l}^{-1}$ – $19,03 \mu\text{g l}^{-1}$) u uzorcima voda privatnih zdenaca s područja Trnja, skupljenim u razdoblju jeseni i zime.

Iz provedenog istraživanja proizlazi da je voda iz javnog vodoopskrbnog sustava na području Peščenice potjecala vjerojatno većim dijelom iz vodocrpilišta Sašnak, jer je tijekom cijele godine koncentracija lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika u tim uzorcima bila veća nego u vodi iz javnog vodoopskrbnog sustava s druga dva područja. Iz toga se može zaključiti da je stanovništvo Peščenice koje rabi vodu iz javnog vodoopskrbnog sustava više izloženo lakohlapljivim kloriranim kratkolančanim ugljikovodicima od stanovništva ostala dva područja, i to poglavito 1,1,2-tetrakloretenom.

Uz prosječni dnevni unos od 2 l vode, stanovništvo Peščenice koje se koristi vodom iz javnog vodoopskrbnog sustava dnevno je unijelo u organizam masu 1,1,2,2-tetrakloretena od minimalno $6,02 \mu\text{g}$ u proljeće do $19,3 \mu\text{g}$ u jesen. Istodobno je stanovništvo Trnja koji konzumiraju vodu iz javnog vodoopskrbnog sustava unosilo dnevno u organizam znatno manje 1,1,2,2-tetrakloretena: od $0,7 \mu\text{g}$ u ljeto do $1,46 \mu\text{g}$ u jesen. Stanovništvo Trešnjevke priključeno na javni vodopskrbni sustav bilo je znatno manje izloženo 1,1,2,2-tetrakloretenu putem vode, s dnevnim unosom od $0,98 \mu\text{g}$ u ljeto do $1,62 \mu\text{g}$ u jesen.

Osobito su lakohlapljivim kloriranim kratkolančanim ugljikovodicima izloženi stanovnici Trnja koji crpe vodu iz privatnih zdenaca. Dnevni unos 1,1,2,2-tetrakloretena u organizam stanovnika koji troše vodu iz vlastitih zdenaca na području Trnja bio je od $10,3 \mu\text{g}$ do $37,7 \mu\text{g}$, što je daleko više nego u drugim područjima. Na Peščenici je dnevni unos bio od $4,34 \mu\text{g}$ do $19,1 \mu\text{g}$, a na Trešnjevci od $7,44 \mu\text{g}$ do $16,32 \mu\text{g}$. Uz 1,1,2,2-tetrakloreten, stanovništvo Trnja koje rabe vodu iz privatnih zdenaca izloženo je i povišenom unosu 1,1,1-trikloretena u odnosu na stanovništvo ostalih ispitanih područja. Dnevni unos u organizam u zimi, za obitelj koja upotrebljava vodu iz zdenca s oznakom TR-2 bio je $38,1 \mu\text{g}$, a za članove obitelji koji konzumiraju vodu iz zdenca s oznakom TR-3 $20,62 \mu\text{g}$.

Takav unos lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika mogao bi imati utjecaj na ljudsko zdravlje iako ih se samo 10 % unosi u organizam putem vode.¹ Uzimajući u obzir dugu stabilnost ovih spojeva, njihovu toksičnost i potencijalnu karcinogenost, trebalo bi kontrolirati njihov sastav u vodama privatnih zdenaca u gradskim područjima s lijeve obale Save i uklanjati ih s filtrima od aktivnog ugljena ili sustavima prozračivanja.⁷ Prema podacima istraživanja¹²

postojećih vodocrpilišta Grada Zagreba, od kojih je većina s desne obale rijeke Save, nema znatnih onečišćenja podzemne vode lakohlapljivim kloriranim kratkolančanim ugljikovodicima. Povišene koncentracije 1,1,2-trikloretena i 1,1,2,2-tetrakloretena izmjerene su jedino u vodi vodocrpilišta Sašnak, koje je smješteno na lijevoj obali rijeke Save. Koncentracije¹ 1,1,1-trikloretena u podzemnim vodama Europe u rasponu su od $0,04 \mu\text{g l}^{-1}$ do $130 \mu\text{g l}^{-1}$, a u Americi od $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ do $142 \mu\text{g l}^{-1}$. Maksimalna izmjerena masena koncentracija¹ 1,1,2-trikloretena bila je u Americi $130 \mu\text{g l}^{-1}$, a 1,1,2,2-tetrakloretena u Japanu $23\,000 \mu\text{g l}^{-1}$.

Zaključci

Istraživanjem je potvrđena onečišćenost podzemnih voda Grada Zagreba lakohlapljivim kloriranim kratkolančanim ugljikovodicima. Od ispitanih lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika, jedino je tetraklorugljik ustanovljen u vrlo niskim koncentracijama, ili uopće nije dokazan u uzorcima vode. 1,1,2,2-tetrakloreten, 1,1,2-trikloreten i 1,1,1-trikloreten dokazani su u svim uzorcima vode. Masene koncentracije 1,1,2-trikloretena su niske u svim analiziranim uzorcima i uglavnom su ispod $1 \mu\text{g l}^{-1}$. Više masene koncentracije 1,1,1-trikloretena izmjerene su samo u vodama privatnih zdenaca s područja Trnja, a 1,1,2,2-tetrakloretena u vodama privatnih zdenaca s područja Trnja i Peščenice. Od ispitanih uzoraka vode javnog vodoopskrbnog sustava najviše izmjerene masene koncentracije svih ispitanih lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika u uzorcima su s područja Peščenice. Stanovništvo tog dijela grada je više izloženo njihovom štetnom djelovanju od stanovništva koje troši vodu iz javnog vodoopskrbnog sustava na području Trnja ili Trešnjevke. Prema tome, iz istraživanja se može zaključiti da se veća količina vode s vodocrpilišta Sašnak distribuirala 2003. godine potrošačima s područja Peščenice nego potrošačima s područja Trnja i Trešnjevke.

Izmjerene koncentracije lakohlapljivih kratkolančanih kloriranih ugljikovodika u uzorcima vode javnog vodoopskrbnog sustava ne prelaze MDK po hrvatskom pravilniku, ni prihvatljive maksimalne koncentracije prema preporukama SZO. Najviše onečišćenje je dokazano u uzorcima vode iz privatnih zdenaca na području Trnja i to ponajprije 1,1,2,2-tetrakloretenom, čije su masene koncentracije bile veće i od vrijednosti MDK propisanih hrvatskim pravilnikom i prihvatljivih maksimalnih koncentracija prema preporukama SZO. Osim toga dokazane su i povišene masene koncentracije 1,1,1-trikloretena. Masene koncentracije 1,1,2,2-tetrakloretena vrlo blizu MDK izmjerene su i u uzorcima vode privatnih zdenaca s područja Peščenice. Prema tome, od stanovništva koje konzumira vodu iz privatnih zdenaca najviše su štetnom utjecaju lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika izloženi stanovnici Trnja, zatim Peščenice, a najmanje stanovništvo Trešnjevke.

Vodeći računa o toksičnosti ispitanih spojeva, trebalo bi redovito kontrolirati kakvoću vode iz privatnih zdenaca, i eventualno preporučiti pročišćavanje vode u kojoj su dokazane povišene masene koncentracije lakohlapljivih kloriranih kratkolančanih ugljikovodika.

NAPOMENA

Prikazani rezultati nastali su u okviru projekta financiranog od Grada Zagreba, Ured za zdravstvo i socijalnu skrb, Zagreb. Prva autorica rada je u to vrijeme također radila u Školi narodnog zdravlja "Andrija Štampar" Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Popis kratica i simbola List of abbreviations and symbols

d	– promjer, mm – diameter, mm
l	– duljina, m – length, m
n	– brzina vrtnje, min^{-1} – stirring speed, min^{-1}
s	– standardna devijacija – standard deviation
T	– temperatura, $^{\circ}\text{C}$ – temperature, $^{\circ}\text{C}$
\dot{T}	– brzina temperaturne promjene, $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ – rate of temperature change, $^{\circ}\text{C min}^{-1}$
V	– obujam, μl – volumen, μl
x_{gd}	– granica detekcije – detection limit
x_{gk}	– granica kvantifikacije – quantification limit
x_{sl}	– srednja vrijednost masenih koncentracija slijepih uzoraka – average of mass concentrations of blank samples
γ	– masena koncentracija, $\mu\text{g L}^{-1}$ – mass concentration, $\mu\text{g L}^{-1}$
δ	– debljina filma, μm – thickness of film, μm
τ	– vrijeme zadržavanja, min – retention time, min
MDK	– maksimalna dopuštena koncentracija – maximum allowed concentration
SZO (WHO)	– Svjetska zdravstvena organizacija – World Health Organization
CS	– hrvatski standard – Croatian standard
IARC	– Međunarodna agencija za istraživanje raka – International Agency for Research on Cancer

Literatura:

References:

- Guidelines for Drinking Water Quality, Health Criteria and Supporting Information. Volume 2: World Health Organization, Geneva, 1996.
- Water and Health in Europe, Regional Office for Europe, European Environment Agency, World Health Organization, Copenhagen, 2002.
- A. P. Banchi, M. S. Varney, *Wat. Res.* **32** (1998) 352.
- T. Huybrechts, J. Dewulf, H. Van Langenhove, *Wat. Res.* **38** (2004) 3241.
- Monitoring Volatile Organic Compounds in Ground Water of Northeastern Pompano Beach, Florida, Technical Report Series TR:98-07, Department of Natural Resource Protection, Environmental Monitoring Division, 1998.
- M. G. Cisniega, N. Segovia, N. López, *Geof. Int.* **41** (2001) 233.
- G. D. Jennings, R. E. Sneed, M. B. St. Clair, 1996; Dostupno na URL adresi: http://www.bae.ncsu.edu./programs/extension/publicat/wqwm/ag473_5.html. Datum pristupa informaciji 8. studenog 2002.
- New York State Department of Health under a Cooperative Agreement with the Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1994. Dostupno na URL adresi http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHA/pasley/pas_p2.html. Datum pristupa informaciji 27. listopada 2004.
- Occurrence and distribution of volatile organic compounds in drinking water supplied by community water systems in northeast and mid-atlantic regions United States, 1993–98, National Water-quality Assessment Program, 9. National Synthesis on Volatile Compounds in cooperation with the U.S. Environmental Protection Agency, Office of Ground and Drinking Water. 2001.
- V. Kovač, D. Dragojević, V. Levar, Zbornik sažetaka Kvaliteta i zdravstvena ispravnost vode za piće, Stubičke Toplice: Hrvatski zavod za javno zdravstvo, 1995, 14.
- Z. Šmit, D. Puntarić, D. Dragojević, M. Mihovec-Grdić, Zbornik sažetaka stručnog skupa Voda i javna vodoopskrba, (ur.) E. Lovrić, Karlobag, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, 1997, 1.
- D. Dragojević, S. Bizjak, Zbornik radova 2. Hrvatska konferencija o vodama, Hrvatske vode – od Jadrana do Dunava, (ur.) D. Gereš, Dubrovnik, Hrvatske vode, 1999, 739.
- I. Vedrinar-Dragojević, D. Dragojević, *Sci. Total. Environ.* **203** (1997) 253.
- Vodoopskrba i odvodnja d.o.o., Sektor vodoopskrbe, usmeno priopćenje.
- Studija o gospodarstvenom razvoju Grada Zagreba u razdoblju 2001.–2005. godine. Ekonomski institut, Zagreb, Zagreb, 2001.
- Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Narodne novine, Službeni list Republike Hrvatske. **156** (1994) 1569.
- K. Vitale, M. Marijanović Rajčić, A. Senta, *Cro. Med. J.* **43** (2002) 478.
- HRN ISO 5667-5:2000 Kakvoća vode – Uzorkovanje – 5. dio: Smjernice za uzorkovanje pitke vode i vode za pripremu hrane i napitaka (ISO 5667-5:1991).
- HRN ISO 5667-3:1999 Kakvoća vode – Uzorkovanje – 3. dio: Smjernice o čuvanju uzoraka i rukovanju uzorcima (ISO 5667-3:1994).
- HRN EN ISO 10301:2002 Kakvoća vode – Određivanje lako-hlapljivih halogeniranih ugljikovodika – Metode plinske kromatografije (ISO 10301:1997; EN ISO 10301:1997).
- Standards Methods for Examination of Water and Wastewater, L. S. Clesceri, A. D. Eaton, A. E. Greenberg, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC, 1995, 6-61-6-66.
- Validacija analitičkih metoda, Hrvatsko mjeriteljsko društvo, Zagreb, 2005.
- M. Marijanović Rajčić, K. Vitale, *Per. Biol.* **105** (2003) 29.

SUMMARY

**Volatile Short-chain Chlorinated Hydrocarbons
in the Groundwater of the City of Zagreb***M. Marijanović-Rajčić^a and A. Senta^b*

The aim of the study was to assess the quality of the groundwater sampled from private wells and the public water-supply system in terms of estimating the contamination caused by short-chain chlorinated hydrocarbons, as well as to estimate the exposure of the citizens dwelling in different suburbs to these pollutants of their drinking water (Fig. 1). The aim of the study was also to determine which suburb is supplied through the public water-supply system with water originating from the Sašnak spring that is contaminated with volatile chlorinated short-chain hydrocarbons.

Drinking water samples were taken from 3 private wells and 1 public water-supply system situated in 3 Zagreb suburbs – Peščenica, Trnje, and Trešnjevka. The sampling was carried out during 2003 and was undertaken on a seasonal basis. Short-chain chlorinated hydrocarbons – 1,1,1-trichloroethane, carbon tetrachloride, 1,1,2-trichloroethene and 1,1,2,2-tetrachloroethene – were determined by gas chromatography, following “liquid-liquid extraction” in pentane. For that purpose, we applied the gas chromatograph equipped with an electron-capture detector, thermo-programmable operations, and a suitable capillary column. The technique applied was that of split-injection.

The groundwater of the City of Zagreb was found to be contaminated with volatile chlorinated hydrocarbons. The concentration level of 1,1,1-trichloroethane, determined in most of the samples, was found to be low (Fig. 2). On the other hand, 1,1,2-trichloroethene was present in all samples in concentrations of about $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (Fig. 3). Only the drinking water samples taken from private wells in the suburb of Trnje contained somewhat higher mass concentrations of 1,1,1-trichloroethane, with the peak value of $19.03 \mu\text{g l}^{-1}$, measured in the winter season. In the samples taken from private wells in Trnje, the mass concentrations of 1,1,2,2-tetrachloroethene ranged from $15.30 \mu\text{g l}^{-1}$ to $18.65 \mu\text{g l}^{-1}$, as measured in autumn (Fig. 4). In most of the water samples analysed, carbon tetrachloride was not detected at all, while in some of them it was present in low concentrations of about $0.3 \mu\text{g l}^{-1}$, or less.

The drinking water taken from the private wells in Trnje, was more pronouncedly contaminated with short-chain chlorinated hydrocarbons than was the water taken from private wells in the other two suburbs. The same goes for the water sampled from the public water-supply system providing drinking water to Peščenica.

The mass concentrations of carbon tetrachloride, detected in all examined samples, were below the maximum limit value specified in the Croatian standard (CS) for drinking water, and the value recommended by the World Health Organization (WHO), which is $2 \mu\text{g l}^{-1}$. The same goes for the mass concentration of 1,1,2-trichloroethene, which was determined in all samples in low concentrations, falling below the CS-recommended value of $30 \mu\text{g l}^{-1}$ and the WHO-recommended value of $70 \mu\text{g l}^{-1}$ (provisional). The determined concentrations of 1,1,1-trichloroethane also fell below the CS-recommended value of $50 \mu\text{g l}^{-1}$ and the WHO-recommended value of $2000 \mu\text{g l}^{-1}$ (provisional). Only the mass concentrations of 1,1,2,2-tetrachloroethene, determined in the examined water samples from the wells in Trnje, exceeded the CS-recommended value of $10 \mu\text{g l}^{-1}$, but were still below the WHO-recommended value of $40 \mu\text{g l}^{-1}$, as measured in autumn.

The results of this analysis are in harmony with the previous results obtained for carbon tetrachloride. Contamination of the groundwater, caused by 1,1,1-trichloroethane, was evident in Trnje, although there had been no previous publications to point that out. 1,1,2-trichloroethene was present in the groundwater of the City of Zagreb, but in low concentrations. 1,1,2,2-tetrachloroethene was determined in all samples, which is in harmony with the previously obtained results.

The groundwater of the City of Zagreb is contaminated with short-chain chlorinated hydrocarbons, especially 1,1,2,2-tetrachloroethene and 1,1,1-trichloroethane. The highest level of contamination was found in the water taken from private wells in the suburb of Trnje, while the lowest was found to be that of private wells in Trešnjevka. A somewhat higher level of contamination with the targeted compounds was evident in the water samples taken from the public water-supply system providing drinking water to the suburb of Peščenica. Therefore, the citizens of Peščenica were exposed more to the toxic impact of the examined compounds, and they were the ones supplied with the water from the Sašnak spring. Households using water from private wells in Trnje are more exposed to the water pollutants in question than are those in the Peščenica and Trešnjevka areas.

^a Croatian Waters, Department for Water Protection,
Central Water Management Laboratory,
Ulica grada Vukovara 220, 10 000 Zagreb, Croatia

^b University of Zagreb, Medical School, Andrija Štampar School
of Public Health, Rockefellerova 4, 10 000 Zagreb, Croatia

Received August 1, 2006
Accepted December 22, 2006