

Prisutnost teških metala u pitkoj vodi otoka Krka

Šupraha, Darija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:237995>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Darija Šupraha

PRISUTNOST TEŠKIH METALA U PITKOJ VODI OTOKA KRKA

Diplomski rad

Rijeka, 2022.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Darija Šupraha

PRISUTNOST TEŠKIH METALA U PITKOJ VODI OTOKA KRKA

Diplomski rad

Rijeka, 2022.

Mentor rada: izv.prof.dr.sc. Aleksandar Bulog dipl.sanit.ing.

Diplomski rad obranjen je dana u/na _____ pred povjerenstvom u sastavu:

1. _____

2. _____

3. _____

Rad sadrži 42 stranice, 31 sliku, 1 tablicu i 14 literaturnih navoda.

Sažetak

Mangan i željezo su kao esencijalni nutrijenti neophodni za normalnu funkciju organizma, dok dugotrajna izloženost povišenim koncentracijama, posebice putem pitke vode, ipak može uzrokovati ozbiljna zdravstvena stanja. Izgradnjom akumulacije Ponikve na izvoru Vela Fontana u ljetnim mjesecima dolazi do stvaranja anoksičnih uvjeta, zbog čega se u sirovoj vodi prirodno javlja povećana koncentracija mangana i željeza. Budući da takva voda prije konzumacije zahtijeva složeni proces kondicioniranja aeracijom, cilj ovog rada je prikazati koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi u petogodišnjem razdoblju na području otoka Krka. U tom periodu su ukupno analizirana 352 uzorka prema HRN EN ISO 17294-2:2016 normi upotrebom spektroskopije masa s induktivno spregnutom plazmom. Niti u jednom analiziranom uzorku koncentracija mangana i željeza nije prelazila M.D.K. propisanu *Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017)*. Rezultati ukazuju na to da ne postoji periodičnost u javljanju povišenih koncentracija metala u ovisnosti o mjesecu, što upućuje na to da je postupak kondicioniranja vrlo učinkovit. Dugotrajno konzumiranje takve vode ne predstavlja javnozdravstveni rizik za opću populaciju.

Ključne riječi: pitka voda, teški metali, željezo, mangan, ICP-MS

Summary

Manganese and iron are essential nutrients necessary for the normal functioning of the organism, while long-term exposure to elevated concentrations, especially through drinking water, can cause serious health conditions. The modified construction of the Ponikve reservoir at the source of Vela Fontana in the summer months leads to the creation of anoxic conditions, due to which an increased concentration of manganese and iron naturally occurs in the raw water. Since such water requires a complex process of conditioning by aeration before consumption, the aim of this paper is to show the concentrations of manganese and iron in drinking water over a five-year period on the island of Krk. In that period, a total of 352 samples were analyzed according to the HRN EN ISO 17294-2:2016 standard using inductively coupled plasma- mass spectroscopy. In none of the samples analyzed did the concentration of manganese and iron exceed the M.D.K. prescribed by the *Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017)*. The results indicate that there is no periodicity in the occurrence of elevated metal concentrations depending on the month, which indicates that the conditioning procedure is very effective. Long-term consumption of such water does not pose a public health risk for the general population.

Key words: drinking water, heavy metals, iron, manganese, ICP-MS

Sadržaj

Sažetak	iii
Summary	iv
1. Uvod	1
1.1. Opće karakteristike vode.....	1
1.1.1. Građa molekule vode	1
1.1.2. Fizikalna svojstva vode	2
1.1.3. Kemijska svojstva vode.....	4
1.2. Vrste voda u prirodi	4
1.2.1. Atmosferska voda.....	4
1.2.2. Površinska voda.....	5
1.2.3. Podzemna voda	6
1.3. Zahtjevi zdravstvene ispravnosti pitke vode.....	7
1.4. Teški metali.....	8
1.4.1. Željezo.....	9
1.4.2. Mangan.....	10
1.5. Remedijacija željeza i mangana.....	11
1.6. Vodoopskrbni sustav Ponikve.....	14
2. Cilj rada	16
3. Materijali i metode.....	17
3.1. Materijali.....	17
3.1.1. Uzorkovanje	17
3.1.2. Instrumenti i aparatura	17
3.2. Metode	18
3.2.1. Metoda analize uzorka	18
3.2.2. Metoda obrade podataka	18
4. Rezultati.....	20
4.1. Punat	20
4.2. Krk	23
4.3. Malinska.....	26
4.4. Njivice.....	29
4.5. Omišalj.....	31
4.6. Prosječni sadržaj mangana i željeza po mjesecima.....	35
5. Rasprava	37

6. Zaključci	39
7. Literatura	40
8. Popis skraćenica i akronima	41
9. Životopis.....	42

1. Uvod

Prirodna voda je jedna od esencijalnih spojeva za održavanje cjelokupnog života, te je još 2 600 g.pr.Kr. po grčkom filozofu Thalesu nazvana *primarnim izvorom svega postojećeg*, pa je i kroz povijest bila glavni faktor u nastajanju civilizacija. Karakteriziraju je kompleksna anomalna svojstva koja se ne javljaju kod drugih tvari, čineći ju jedinstvenom u prirodi (1, 2).

Voda prekriva više od $\frac{2}{3}$ zemljine površine, ali je uglavnom koncentrirana u masi morske vode i kao takva neprikladna za piće, dok resursi kopnenih voda čine 2,7 % raspoložive vode na Zemlji, od čega je za piće dostupan samo 1% vode i to koncentrirane u jezerima, rijekama i podzemnim vodama. Ostali dio kopnene vode se nalazi u nedostupnim dijelovima u dubokim vodonosnicima i u glečerima, tj. zamrznuta u polarnom ledu (1).

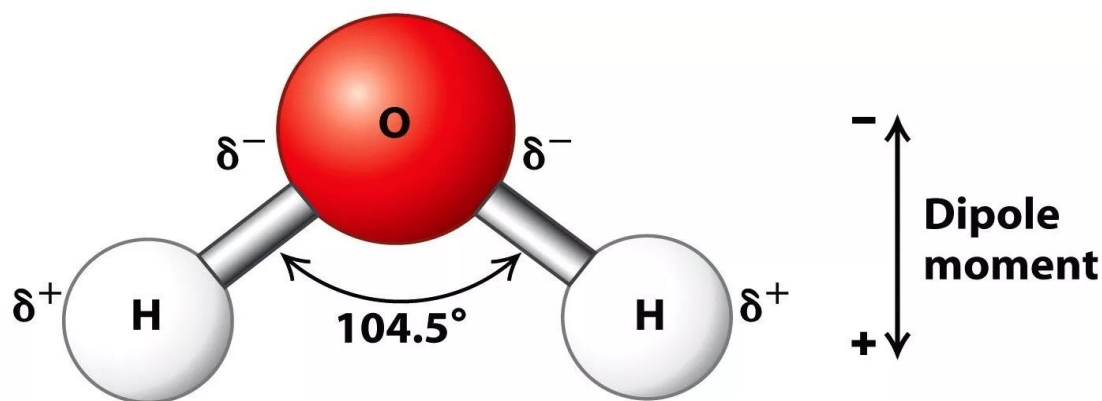
Voda je jedan od najvažnijih resursa koji duboko utječe na cjelokupni život. Kvaliteta vode je najosnovniji kontrolni čimbenik kada je u pitanju zdravlje i stanje bolesti kod ljudi. Prema izvješću Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), procjenjuje se da 1,1 milijarda ljudi u svijetu pije zdravstveno neispravnu vodu, a otprilike 3,1% globalne godišnje smrti i 3,7% globalne invalidnost je uzrokovano korištenjem zdravstveno neispravne vode i nedostatkom osnovne sanitacije i higijene (1).

Voda za ljudsku potrošnju mora zadovoljavati propisane kemijske, biološke i fizičke standarde kvalitete na mjestu opskrbe prema korisnicima, stoga je ispravna pitka voda relativan pojam, koji ovisi o standardima i smjernicama različitim za svaku pojedinu zemlju. Kao općeniti jedinstveni kriterij, sigurna pitka voda se definira kao voda koja ne predstavlja značajan rizik za zdravlje u odnosu na dugoročno konzumiranje. (1).

1.1. Opće karakteristike vode

1.1.1. Građa molekule vode

Voda je molekula koja se sastoji od dva atoma vodika vezana na atom kisika jakim kovalentnim vezama pri čemu kut unutar H-O-H veze iznosi $104,94^\circ$. Elektronegativnost kisika iznosi 3,5, a elektronegativnost vodika iznosi 2,1, dok su u vanjskoj ljusci kisika dva nevezana elektronska para, što uzrokuje asimetrični raspored elektrona unutar molekule i polarnost same molekule koja iznosi $6,17 \times 10^{-30}$ Cm.



Slika 1. Građa molekule vode

U molekulskom prostoru su dva slobodna elektronska para usmjerena prema vodikovim atomima drugih molekula vode s kojima se povezuju vodikovom vezom. Vodikova veza je elektrostatske prirode, slabija je od kovalentne veze, ali jača od uobičajenih međumolekulskih privlačenja. Vodikove veze su podložne kidanju i stvaranju ovisno o temperaturi kao i kinetičkoj energiji molekule. Zbog interakcije električnih dipola među molekulama vode i smanjene kinetičke energije, u čvrstom i tekućem stanju su izražene još i Van der Waalsove kohezijske sile, koje su slabije od vodikovih veza, a omogućuju nastajanje nakupina od više povezanih molekula. U plinovitom stanju je kinetička energija velika zbog čega kohezijske sile nisu izražene (2).

1.1.2. Fizikalna svojstva vode

Fizikalna svojstva vode izražavaju se parametrima gustoće, viskoznosti, površinske napetosti, te toplinskim, električnim i optičkim svojstvima.

Gustoća vode je ovisna o temperaturi koja ujedno uvjetuje agregatno stanje i tlak. Očekivano je da tvar u krutom stanju ima veću gustoću od tvari u plinovitom stanju, međutim voda pokazuje određenu anomaliju. U krutom stanju, kao posljedica stvaranja vodikovih veza između svih molekula stvara se heksagonska struktura unutar koje su šupljine, dok u tekućem stanju vodikove veze ne tvore uređenu strukturu među molekulama, tako da je u tekućem stanju pri tlaku od 1 bar najveća gustoća vode pri 3,98 °C i iznosi 1,0 kg/dm³. Porastom temperature gustoća se smanjuje, pa je u točki vrelišta pri standardnom tlaku i temperaturi od 100°C gustoća vode 0,958 kg/dm³, međutim, gustoća se smanjuje i hlađenjem te je pri standardnom tlaku i temperaturi od 0 °C gustoća najveća i iznosi 0,9998 kg/dm³ a u trenutku prelaska u čvrstu fazu gustoća naglo pada na 0,917 kg/dm³. Razlog tome je stvaranje kristalne rešetke (1, 2).

Viskoznost vode predstavlja unutarnje trenje molekula, te također ovisi o temperaturi i tlaku. Zbog polarnosti vode, viskoznost se ne povećava ravnomjerno s padom temperature, već se znatno više povećava približavanjem točki leđišta i to zbog stvaranja velikog broja čvršće vezanih molekula. Pri temperaturi manjoj od 30 °C porastom tlaka se viskoznost vode smanjuje a pri temperaturama većima od 30 °C porastom tlaka raste i viskoznost vode. U plinovitom stanju viskoznost je neovisna o tlaku, dok u krutom stanju viskoznost ne postoji. Niska viskoznost vode je ključna za cirkulaciju krvi, a predstavlja i dobro otapalo za sudionike u metaboličkim reakcijama u organizmu (2).

Površinska napetost vode u tekućoj fazi je velika zbog jakih vodikovih veza među molekulama, što je vrlo korisno jer joj omogućuje izdizanje u tlu, ali i u nekim poroznim materijalima kao što su beton, cigla ili drvo. Dizanje i zadržavanje vode na visini od 1,7 m do 2,5 m iznad podzemnih voda je neophodno za rast i razvoj biljaka. Na površinsku napetost utječu temperatura, uslijed čijeg porasta se površinska napetost smanjuje, i sastav otopljenih tvari. U vodenoj pari zbog velike kinetičke energije površinska napetost nije izražena, dok u krutom stanju ona postoji, ali je vrlo slaba i ne utječe na promjenu oblika (2).

Zbog polarne strukture i vodikovih veza između molekula vodi je potrebno više energije pri prijelazima agregatnih stanja. Specifični toplinski kapacitet vode pri 25 °C iznosi 4 180 J/kg K, povišenjem temperature do 35°C se smanjuje, a na temperaturi od 35 °C do 100 °C jednakomjerno raste. Ovo svojstvo čini vodu praktičnom u prijenosu i izmjeni topline u industrijskim potrebama, a i za održavanje topline na Zemlji. Snižavanjem temperature specifični toplinski kapacitet jednakomjerno pada, pa tako za led iznosi 2 090 J/kg K (2).

Voda zbog polarnosti i vodikovih veza u tekućoj fazi ima izrazito visoku relativnu permitivnost od 80 pri temperaturi od 20 °C, što znači da su elektrostatske sile vrlo male zbog čega voda ima veliku sposobnost hidratacije, tj. kao otapalo u potpunosti okružuje ione. Porastom temperature i kidanjem vodikovih veza vrijednost konstante permitivnosti se smanjuje (2).

Optička svojstva vode se izražavaju kao sposobnost propuštanja elektromagnetskog zračenja. Voda dobro apsorbira narančaste i crvene svjetlosne valove, a slabije plave i zelene, stoga se čini da je voda u dubljim slojevima plavo-zelene boje. Na optička svojstva utječu i suspendirane tvari koje u vodi ne apsorbiraju cijeli vidljivi spektar, zbog kojih se čini da voda ima žutu ili smeđu boju. Voda dobro apsorbira u ultraljubičastom (UV) djelu spektra, a pri apsorpciji u infracrvenom (IR) dijelu spektra akumulira toplinsku energiju (2).

1.1.3. Kemijska svojstva vode

Kemijska svojstva vode se karakteriziraju sposobnošću otapanja, ionizacije te oksidacijsko-redukcijskim djelovanjem na tvari s kojima ulazi u interakcije.

Voda je zbog svoje polarnosti, velike unutrašnje energije molekule i električnih svojstava vrlo prikladna kao otapalo za većinu krutina i plinova. Topivost neke tvari u vodi ovisi o strukturi molekule tvari koja se otapa, polarnim osobinama, sposobnosti stvaranja vodikovih veza s vodom i o temperaturi, a proces otapanja teče po principu „slično se otapa u sličnom“, stoga razlikujemo hidrofilne i hidrofobne tvari (2). Kod hidrofilnih tvari adhezijske sile su vrlo izražene zbog privlačenja suprotnih polova molekule uslijed čega dolazi do stvaranja vodikovih veza s vodom i topivost se povećava, dok kod hidrofobnih tvari adhezijske sile su zanemarive, te se takve tvari ne otapaju u vodi. Osim polarnih tvari, u vodi se dobro otapaju i ionske tvari, poput kiselina, soli i alkohola, dok se nepolarne tvari poput masti i ulja ne otapaju. Otapanje plinova u vodi također ovisi o polarnosti, ali i tlaku plina u kontaktu s vodom; što je veći, to će i topivost plina biti veća, te o temperaturi vode jer porastom temperature opada topivost plinova. Topivost plina u čistoj vodi je veća od one u kojoj su sadržane i otopljene soli (1).

Ionizacija molekule vode, odnosno elektrolitička disocijacija je povratna reakcija, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, što znači da u vodi istodobno postoje molekula vode H_2O , vodikov ion H^+ , hidroksidni ion OH^- , a uslijed hidratacije i oksonijev ion H_3O^+ . Ionizacija vode je opisana ravnotežnom konstantom disocijacije $K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$, a s obzirom na to da je disocijacija molekule vode slaba, pretpostavljeno je da je koncentracija molekula vode stalna i dana je ionskim produktom vode $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. To je stalna vrijednost bez obzira na koncentraciju pojedinih iona, a mijenja se promjenom temperature. U čistoj vodi pri 25° vrijedi $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, pa je $K_w = 10^{-14} \text{ mol/dm}^3$ (2).

Voda može predati elektron, tj. biti elektron-donor, čime djeluje kao reducirajuće sredstvo, ali može i primiti elektron, kao elektron-akceptor, čime djeluje kao oksidirajuće sredstvo. Redoks reakcija čiste vode je vrlo spora, a to je pogodno za jako oksidirajuće i reducirajuće tvari koje vrlo brzo reagiraju u vodi (2).

1.2. Vrste voda u prirodi

1.2.1. Atmosferska voda

Atmosferska voda, prelazeći iz jednog agregatnog stanja u drugo, sudjeluje u procesu kruženja vode u prirodi. Voda u atmosferu uglavnom dolazi isparavanjem s površine oceana i to prosječno $492\,000 \text{ km}^3/\text{godina}$. Pored toga, proces isparavanja se odvija i sa površine jezera,

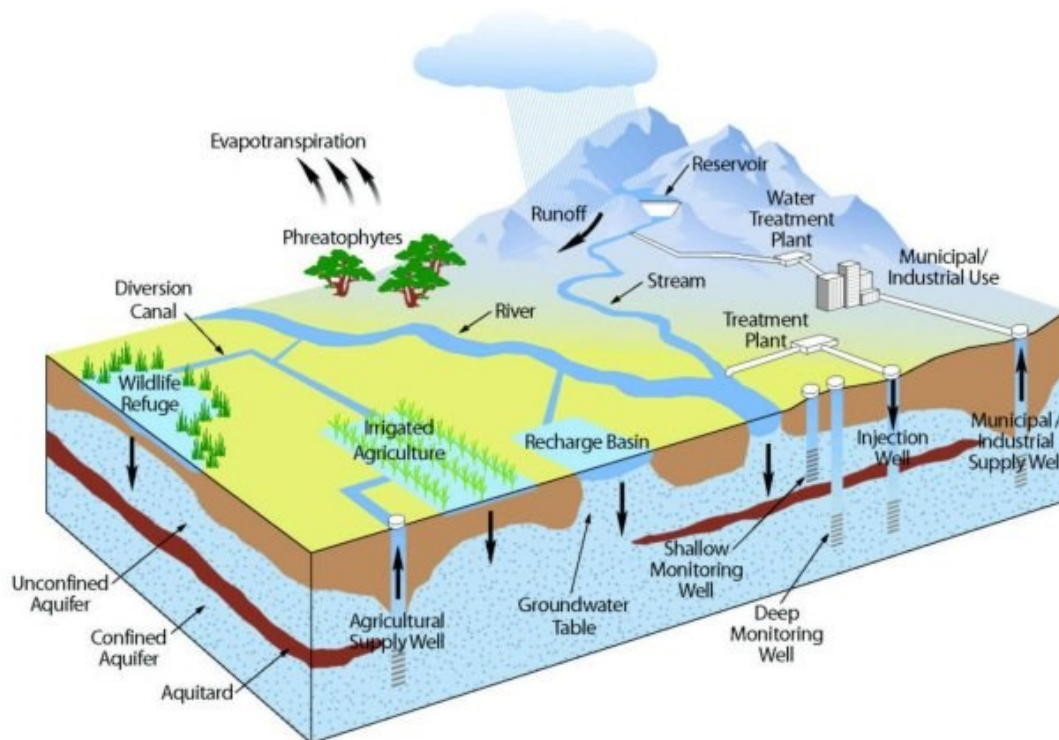
rijeka, leda i tla, ali u znatno manjoj količini negoli je to sa površine oceana. Iako je prosječni sadržaj vode u atmosferi prilikom isparavanja svega 4%, vodena para utječe na raspodjelu temperature na Zemlji, te predstavlja jedini izvor regeneracije vode putem isparavanja i glavni je izvor nadopunjavanja vodnih resursa putem oborina. Prosječni atmosferski sadržaj vodene pare se smanjuje sa zemljopisnog širinom i visinom, tako da je za nju karakterističan medijski transport. Isparavanje i kondenzacija popraćene apsorpcijom i relaksacijom velike količine topline su glavni procesi prijenosa vode. Ako tlak pare dosegne vrijednost zasićenja, tada para kondenzira, a na kondenzacijskim jezgrama, koje mogu biti čestice morske soli, atmosferskih plinova ili čestice dima, se formiraju kapljice. Uslijed porasta njihove mase kondenzirane kapljice padaju na zemlju, dok agregatno stanje u kojem padaju ovisi o temperaturi u datom trenutku (1). Iako oceani više gube vode nego što ju dobivaju oborinama, a tlo prima više oborina nego što gubi isparavanjem, njihov sadržaj vode je u ravnotežnom stanju zbog površinskih i podzemnih voda putem kojih voda ponovno utječe u oceane. Konzumiranje takve vode ne predstavlja zdravstveni rizik, međutim narušena su joj senzorska svojstva budući da ne sadrži otopljenih minerala te je stoga bez okusa (2).

1.2.2. Površinska voda

Površinska voda je svaka ona voda koja se stalno ili povremeno javlja na površini kopna u obliku različitih vodenih tijela koja uključuju rijeke, potoke i povremene vodotoke, rezervoare, jezera, močvare, glečere i snježne pokrivače (2). Proces transporta vode iz atmosferske u površinsku pod utjecajem gravitacije se naziva površinsko otjecanje i mjeri se kao ispuštanje vode ($1 \text{ s}^{-1}\text{km}^{-2}$) ili kao sloj otjecanja vode (mm) u određenom vremenskom razdoblju. Kemijski sastav površinskih voda je pod stalnim utjecajem vrste tla i stijena na kojima voda teče ili kroz koje teče. Fizikalni, kemijski i biološki parametri ovakvih voda su pod utjecajem temperature, pH-vrijednosti, oksidacijsko-redukcijskog potencijala, te adsorpcije ili desorpcije iz organskih ili anorganskih suspendiranih tvari. Tako će primjerice voda koja teče preko vapnenačkih stijena, koje sadrže minimalno 50% kalcijevog karbonata, imati pH oko 8, dok će voda koja teče kroz granit koji se uglavnom sastoji od kvarca, imati pH oko 6. Oksidacija minerala u stijenama može uzrokovati stvaranje kiselih voda, što povećava pokretljivost teških metala, čime mogu biti apsorbirani od strane alga na nižoj trofičkoj razini u hranidbenoj mreži te se akumulirati do kritičnih količina u višim trofičkim razinama (1).

1.2.3. Podzemna voda

Podzemne vode obuhvaćaju sve vode u Zemljinoj kori u svim fizičkim stanjima, u sedimentu slojeva stijena i sedimentu masivno-kristaliziranih fraktura stijena. Klasificiraju se u veliki broj kategorija ovisno o vrsti infiltracije i distribucije, litološkom sastavu, geološkoj starosti, te razlikama u hidrodinamici, temperaturi ili kemijskom sastavu. Ovisno o pojavnosti unutar stijena podzemna voda može biti slobodna gravitacijska, u čvrstom stanju, fizički vezana, kemijski vezana ili kao voda u superkritičnom stanju. Od svih navedenih, najrasprostranjenija je slobodna gravitacijska voda koja ispunjava pore i pukotine u stijenama, a teče ovisno o padu tlaka, a nastaje uslijed infiltriranja padalina, kondenzacijom vodene pare i riječnim otjecanjem. Prema sposobnosti propuštanja vode stijene dijelimo na vodonosne ili vodopropusne, a to su one od ilovače ili pjeskovite gline, i na vodonepropusne, a to su one nepukotinske. Vodonosne stijene se dijele na porozne, pukotinske, porozno-pukotinske i krške (1). Ovisno o načinu kojim voda prolazi kroz stijene razlikujemo vodu temeljnicu i pukotinsku vodu. Voda temeljnica leži na vodonepropusnim slojevima, te se giba malim brzinama od svega nekoliko metara na dan. Vodonosni sloj vode temeljnice mora biti pod određenim kutom nagiba i barem na jednom kraju u kontaktu sa površinom zemlje. Po kemijskim karakteristikama to je voda sa velikom količinom otopljenih kalcijevih i magnezijevih soli, a zbog dugotrajnog kontakta sa tлом često je zasićena i željezom, manganom, sumporovodikom, amonijakom i huminskom kiselinom, zbog čega je neophodno kondicioniranje prije upotrebe u vodoopskrbi. U većini slučajeva voda temeljnica protječe do polupropusnog sloja koji sadrži šljunak i pijesak, pri čemu se samopročišćava i postaje sigurna za uporabu. Pukotinska voda je karakteristična za krški tip vodonosnika, a po kemijskom sastavu je slična površinskoj vodi, te ju karakterizira velika brzina protjecanja od nekoliko stotina metara na dan, zbog čega ima smanjenu mogućnost samopročišćavanja. Sastav pukotinske vode se značajno mijenja nakon obilnih kiša zbog povećanog sadržaja suspendiranih tvari (3).



Slika 2. Hidrološki ciklus; kruženje vode u prirodi (1).

1.3. Zahtjevi zdravstvene ispravnosti pitke vode

Prema *Zakonu o vodi za ljudsku potrošnju* (NN 16/20) zdravstveno ispravna voda za ljudsku potrošnju ne smije sadržavati mikroorganizme koji predstavljaju opasnost za zdravlje, kao niti štetne tvari u određenim koncentracijama koje same ili zajedno sa drugim štetnim tvarima mogu predstavljati potencijalnu opasnost za zdravlje. Maksimalno dopuštene koncentracije (M.D.K.) za štetne tvari u vodi, kao i metode i učestalosti uzorkovanja su regulirani *Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe* (NN 125/2017). Prednost u vodoopskrbi ima ona voda koja zahtjeva što manje dodatnih obrada, te joj se ne smiju dodavati nikakve tvari osim onih koje su nužne za provođenje postupka obrade. Godišnjim planom monitoringa se određuje broj potrebnih uzoraka, opseg analiza, popis zavoda nadležnih za provođenje analiza te mjesta uzorkovanja i procjena rizika. U slučaju odstupanja od parametra sukladnosti opskrba takvom vodom se odmah mora prekinuti, mora se pravovremeno obavijestiti konzumente, te istražiti i ukloniti uzrok nesukladnosti (4, 5). Učestalost uzorkovanja je dana prema Tablici 1:

Količina isporučene vode unutar opskrbe zone u m ³ /dan (Napomena 1.12.)	Parametri skupine A: Broj uzoraka godišnje (Napomena 3.15.)	Parametri skupine B: Broj uzoraka godišnje (Napomena 5.)	Faktor umnoška za monitoring u Republici Hrvatskoj
≤ 100	2 (Napomena 4.)	1 (Napomena 4.)	1
> 100 ≤ 1 000	4	1	2
> 1 000 ≤ 10 000	4 + 3 za svakih 1000 m ³ /dan i njihov dio ukupnog volumena	1 + 1 za svakih 4500 m ³ /d i njihov dio ukupnog volumena	3
> 10 000 ≤ 100 000	4 + 3 za svakih 1 000 m ³ /dan i njihov dio ukupnog volumena	3 + 1 za svakih 10 000 m ³ /d i njihov dio ukupnog volumena	4
> 100 000	4 + 3 za svakih 1000 m ³ /dan i njihov dio ukupnog volumena	12 + 1 za svakih 25 000 m ³ /d i njihov dio ukupnog volumena	4

Tablica 1. Učestalost uzorkovanja vode za ljudsku potrošnju ovisno o isporučenim količinama unutar vodoopskrbne zone. (5)

Prema Pravilniku, parametri sukladnosti su podijeljeni u parametre skupine A i parametre skupine B. Parametri skupine A daju osnovne podatke o senzorskim, fizikalnim, kemijskim i mikrobiološkim parametrima sukladnosti vode, te podatke o učinkovitosti prerade vode za ljudsku potrošnju. Parametri skupine B se prate tijekom provedbe monitoringa. Parametri skupine A se još dijele i kemijske, indikatorske i mikrobiološke parametre. U indikatorske parametre pripadaju mangan, čija je M.D.K 50,0 µg/l i željezo čija je M.D.K 200,0 µg/l (5).

1.4. Teški metali

Teški metali su definirani kao metalni elementi koji imaju relativnu gustoću veću od 5 g/cm³. Eksplozivnim porastom njihove upotrebe u industrijskim granama raste i njihova prisutnost u okolišu, čime se sve više zagađuje čovjekova sredina te postaju javnozdravstveni problem. Najznačajniji izvori teških metala u prirodi su erozija i ispiranje tla, resuspendiranje sedimenta te vulkanske erupcije. Iako su teški metali elementi koji su prirodno prisutni u cijeloj Zemljinoj kori, većina onečišćenja okoliša je posljedica antropogenog djelovanja određenih djelatnosti kao što su rudarenje, talionice, industrijska proizvodnja, te kućna i poljoprivredna upotreba spojeva koji sadrže te metale (6).

Kobalt, bakar, krom, željezo, magnezij, mangan, molibden, nikal, selen i cink su esencijalni nutrijenti potrebni za razne biokemijske i fiziološke funkcije. Neadekvatna opskrba tim mikronutrijentima može rezultirati raznim bolestima ili sindromima nedostatka. Oni su također sastavne komponente ključnih enzima u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama, npr. bakar, koji je dio enzima katalaze, superoksid dismutaze, peroksidaze, citokrom c oksidaze te feroksidaze,

a svi navedeni enzimi sudjeluju u eliminiranju oksidativnog stresa. Ostali metali, kao i spomenuti bakar, imaju svoje biološke funkcije, međutim, unos većih količina tih metala nego što je preporučeno uzrokuje oštećenje stanica i tkiva što dovodi do značajnih negativnih zdravstvenih posljedica (6).

Metali, kao što su aluminij, antimon, arsen, barij, berilij, bizmut, kadmij, galij, germanij, indij, olovo, litij, živa, nikal, platina, srebro, stroncij, telurij, talij, kositar, titan, vanadij i uran nemaju utvrđenih bioloških funkcija te se iz tog razloga smatraju neesencijalnim metalima. Zabilježeno je da utječu na stanične organele i komponente kao što su stanična membrana, mitohondriji, lizosomi, endoplazmatski retikulum i jezgra, te na enzime ključne za pravilno odvijanje cjelokupnog metabolizma hranjivih tvari. Ioni neesencijalnih metala stupaju u interakciju sa staničnim komponentama poput DNA i nukleinskih proteina, te uzrokuju njihova ireverzibilna oštećenja što dovodi do modulacije staničnog ciklusa, apoptoze ili karcinogeneze. Arsen, kadmij, krom, olovo i živa, zbog visokog stupnja toksičnosti se svrstavaju u metale od posebnog javnozdravstvenog značaja. Djeluju kao sistemski otrovi za koje je utvrđeno da čak i pri niskim razinama izloženosti induciraju višestruka sustavna oštećenja (6).

1.4.1. Željezo

Željezo je jedan od najzastupljenijih metala u Zemljinoj kori jer se u velikim količinama nalazi u sustavima tla i stijena. Vodena tijela primaju željezo bilo putem geogenih izvora ili putem odlaganje kućnog otpada i industrijskih otpadnih voda. Izvori željeza u površinskim vodama uglavnom su onečišćenja od industrije željeza i čelika, rudarstva i korozije metala. Osim površinskih voda, željeza ima i u podzemnim vodama, a glavni izvor je putem ispiranja stijena (8).

Željezo u povišenim koncentracijama narušava senzorska svojstva vode jer daje vodi metalni okus i miris kao i crvenu boju. Budući da ima tendenciju taloženja u cijevima vodoopskrbnog sustava u višim koncentracijama djeluje kao supstrat za određene bakterije koje uslijed prekomjernog porasta uzrokuju začepljene cijevi i smanjuju protok vode, te predstavljaju rizik od biološkog onečišćenja. Željezo je u vodi prisutno u brojnim oblicima, a najzastupljeniji je kao oksid, silikat, karbonat i sulfid. Oblik u kojem će željezo biti prisutno u vodi ovisi o pH i oksidacijsko-redukcijskom potencijalu, te je stoga učestalija podjela na topiv i netopiv oblik. U topivom obliku je željezo prisutno kao reducirano dvovalentno Fe^{2+} , te nema značajnog utjecaja na senzorska svojstva vode, ali taj oblik nije zastupljen u vodi u značajnim količinama. Fe^{+2} djeluje kao supstrat za bakterije poput *Flavobacterium spp.*, *Leptothrix spp.*,

Janthinobacterium spp., *Gallionella spp.*, koje oksidiraju željezo u netopiv oblik Fe^{3+} . Nakon izlaganja zraku voda koja sadrži trovalentno željezo postaje mutna iz stvaranje crveno-smeđeg taloga. Povećanjem pH iznad 7 se povećava i oksidacija Fe^{2+} u Fe^{3+} . Po kemijskoj prirodi željezo se dijeli na anorgansko i organsko. Anorgansko željezo je najčešće prisutno u podzemnim vodama koje imaju niske koncentracije otopljenog kisika, lako se oksidira u netopivi oblik i povećava zamućenost vode, ali se lako uklanja filtracijom. S druge strane, organsko željezo zbog kelirajućeg efekta stvara komplekse, te se nalazi i u površinskim i u podzemnim vodama i vrlo je otporno na oksidaciju (8).

Željezo je ujedno i mineralna hranjiva tvar koja igra ulogu u održavanju energetskog metabolizma. Važan je gradivni element hemoglobina i mioglobina, kao i nekoliko vrsta enzima. U početku, koncentracije iznad preporučenog dnevnog unosa u pitkoj vodi neće imati štetne učinke na zdravlje, međutim, kontinuiranom potrošnjom takve vode s povišenim razinama željeza može dovesti do stanja koje se naziva preopterećenje željezom. Prekomjeren unos željeza dovodi do oštećenja progenitorskih stanica kao i narušavanja mikrokoliša za hematopoezu. Ako se preopterećenje željezom ne liječi, može dovesti do hemokromatoze koja oštećuje različite organske sustave, a to se najčešće manifestira kao retinitis, konjunktivitis i kardiovaskularne bolesti. Početni simptomi uključuju gubitak težine, bol u zglobovima i umor (8).

1.4.2. Mangan

Mangan je jedan od najzastupljenijih metala u Zemljinoj kori, a često se pojavljuje zajedno sa željezom. Mangan je u prirodi vrlo rijetko prisutan u svom elementarnom stanju, već se nalazi u sastavu oko 100 minerala koji izgrađuju stijene, a najčešće stvara komplekse sa kisikom, sumporom, klorom, karbonatima i silikatima. On je ujedno i neophodan element za pravilno funkcioniranje metabolizma u ljudi, jer čini sastavni dio enzima kao što su mangan-superoksid dismutaza, enzim sa važnom ulogom u diferencijacije stanica i piruvat karboksilaza, enzim koji sudjeluje u karboksilaciji piruvata u oksaloacetat. Mangan postoji u 11 oksidativnih stanja, pri čemu su ekološki i biološki najznačajniji spojevi Mn^{2+} , Mn^{4+} i Mn^{7+} , a to su ujedno i oblici u kojima se on najčešće nalazi u vodi, dok oksidacijska stanja Mn^{3+} , Mn^{5+} i Mn^{6+} nisu stabilna u neutralnim otopinama. U reducirajućim sredinama i kiselim medijima, te uz prisutnosti nitrata, sulfata i klorida, Mn^{3+} i Mn^{4+} se reduciraju u Mn^{2+} . Pri alkalnom pH i u prisutnosti oksidacijskih uvjeta kojih induciraju klor i ozon, Mn^{2+} prelazi u Mn^{4+} što rezultira precipitacijom mangana u obliku Mn^{4+} spojeva, koji se nalaze kao čestice u vodi. Spojevi

mangana mogu biti prisutni i u atmosferi kao suspendirane čestice nastala kao posljedica industrijskih emisija, spaljivanja benzina koji sadrži metilciklopentadienil mangan trikarbonil, vulkanskih emisija te erozija tla (7).

Mangan se prirodno nalazi u mnogim površinskim i podzemnim vodama odakle potječe od otapanja manganova oksida, karbonata i silikata u tlu i stijenama. Osim toga, antropogeni izvori poput industrijskih i rudarskih aktivnosti također mogu biti izvor kontaminacije voda manganom. Koncentracija mangana u podzemnim i površinskim vodama regulirana je lokalnim kemijskim okruženjem koje uključuje sadržaj organskog ugljika, kapacitet kationske izmjene, pH, Eh (mjera redoks stanja otopine), sadržaj minerala i čestica. Razine mangana su obično niže u rijekama i potocima zbog utjecaja otopljenog kisika koji ograničava količinu otopljenog mangana. Jezera i akumulacije mogu postati sezonski stratificirani što uzrokuje da donji dijelovi jezera ili akumulacija postanu anoksični, čime se manganovi oksidi oslobađaju s dna. Također, može se bioakumulirati u nižim organizmima, poput fitoplanktona, algi, mekušaca i nekih riba, ali se ne očekuje značajna biomagnifikacija u hranidbenom lancu (7).

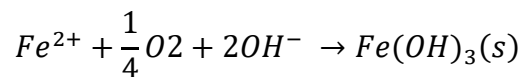
Nakon ingestije, mangan se apsorbira u gastrointestinalnom traktu, ali u slučaju inhalacije zaobilazi taj put i transportira se u mozak putem olfaktornog sustava, stoga se apsorpcija mangana inhalacijom značajno razlikuje od apsorpcije ingestijom, te ima i različito biološko djelovanje. Apsorpcija mangana kroz gastrointestinalni trakt regulirana je normalnim fiziološkim procesima koji pomažu u održavanju homeostaze mangana, a to se odvija mehanizmom aktivnog transporta i pasivne difuzije. Nakon apsorpcije, mangan se kroz sustavnu cirkulaciju distribuira u sva tkiva u tijelu, a najviše razine obično se nalaze u jetri, bubrezima, gušterači i nadbubrežnim žlijezdama. U slučaju apsorpcije uslijed inhalacije prvenstveno se akumulira u određenim dijelovima mozga pri čemu uzrokuje neuroinflamaciju i degradaciju neurona uslijed blokiranja živčanog impulsa (7).

1.5. Remedijacija željeza i mangana

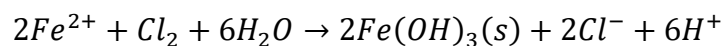
Ovisno o okolnostima i pravnim propisima, mangan i željezo se iz sirove vode moraju ukloniti prije isporuke vode krajnjim potrošačima. Odabir procesa uklanjanja mangana i željeza ovisi o brojnim čimbenicima kao što su sama koncentraciju tih metala u sirovoj vodi, prisutnost ostalih tvari od javnozdravstvenog značaja, učinkovitost pojedinog procesa, nusprodukti oksidacije, te odlaganje i zbrinjavanje nastalog otpada (9).

Kao i drugi prijelazni metali, željezo i mangan se razlikuju u topljivosti ovisno o valentnom stanju i pH okolnog medija, kao i prisutnosti drugih anionskih vrsta. Reducirani željezovi Fe^{2+} i manganovi Mn^{2+} ioni su vrlo topljivi u vodi, osobito pri niskom pH i niskom oksidacijsko-redukcijskom potencijalu (8, 9). Podzemne vode i hipolimnijski sloj jezera i akumulacija su često anaerobni, tj. anoksični zbog odsutnosti otopljenog kisika, što rezultira otapanjem reduciranih iona mangana i željeza u vodi. Otapanje može biti posredovano i fakultativno anaerobnim bakterijama koje reduciraju mangan i željezo u prisutnosti organskog ugljika, poput *Shewanella putrefaciens*. U aerobnom okruženju reducirani oblici se mogu vratiti u oksidirane oblike u formi MnO_2 i Fe (III) oksida i hidroksida. Manganov oksidacijski potencijal iznosi $E_{Mn} = 0,229$ V zbog čega duže ostaje u reduciranom stanju od željeza koje ima oksidacijski potencijal $E_{Fe} = 0,769$ V (9).

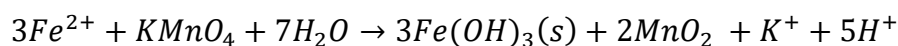
U prisutnosti dostupnog kisika pri pH većem od 6, fero oblik željeza se oksidira u željezov (II) hidroksid i magnetit, a zatim u konačnici u feri željezo, koje se taloži kao hidroksid željeza prema reakciji:



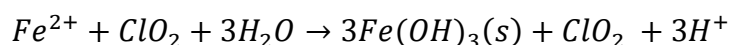
Ova jednadžba pokazuje da oksidacija Fe^{2+} u Fe^{3+} uz aeraciju zahtjeva hidroksidni ion i može se ubrzati pri visokom pH, dok pri neutralnom pH potpuna oksidaciju Fe^{2+} aeracijom može trajati 20-40 minuta. Dio reduciranog željeza u opterećenim vodama tvori kompleks s prirodnom organskom tvari i postaje vrlo stabilan prema oksidaciji otopljenim kisikom, stoga je aeracija u nekim slučajevima neprikladna za uklanjanje željeza. Alternativni oksidansi, kao što su slobodni klor, u obliku plinovitog klora ili natijevog hipoklorita, klor dioksid, kalijev permanganat i ozon se mogu koristiti za ubrzanje oksidacije željeza, kao što je prikazano reakcijama u slučaju uporabe slobodnog klora:



ili u slučaju uporabe kalijevog permanganata:



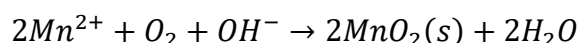
ili u slučaju uporabe klorovog dioksida:



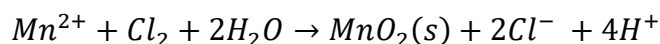
Klorov dioksid i ozon su jači oksidansi od ostalih navedenih, te stoga mogu oksidirati i složene spojeve željeza i mangana, ali ozon nije često u upotrebi zbog mogućnosti reakcije sa ostalim komponentama u vodi (8).

Kada se Fe^{2+} oksidira u Fe^{3+} dolazi do taloženja amorfnog $\text{Fe}(\text{OH})_3$, te se filtracija mora provesti što brže nakon aeracije jer duljim vremenom djelovanjem rezidualnog kisika nastaje getit, željezov oksihidroksidni mineral kemijske formule $\alpha\text{-FeOOH}$ koji otežava filtraciju. Od nereaktivnih filtracijskih medija najčešće su u uporabi pijesak i antracit, a od reaktivnih najčešće se koristi zeleni pijesak (9).

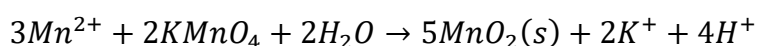
Zbog prisutnosti mangana u više valentnih stanja u vodi, njegovo uklanjanje aeracijom je kompleksniji proces nego što je to slučaj kod uklanjanja željeza. Sav mangan se najprije mora prevesti u reducirano Mn^{2+} stanje da bi se mogao oksidirati u MnO_2 , koji je netopiv u vodi pa se uklanja filtracijom. Oksidacija Mn^{2+} u procesu aeracije slijedi reakciju:



Oksidacija iona mangana je mnogo sporija nego oksidacija iona željeza i zahtijeva više hidroksida, stoga se za uspješnu provedbu procesa pH vode mora prilagoditi na oko 9,5. Za postizanje boljih rezultata je potrebno dodati oksidans, a najčešće su u uporabi klor, prema reakciji:



ili kalijev permanganat, prema reakciji:

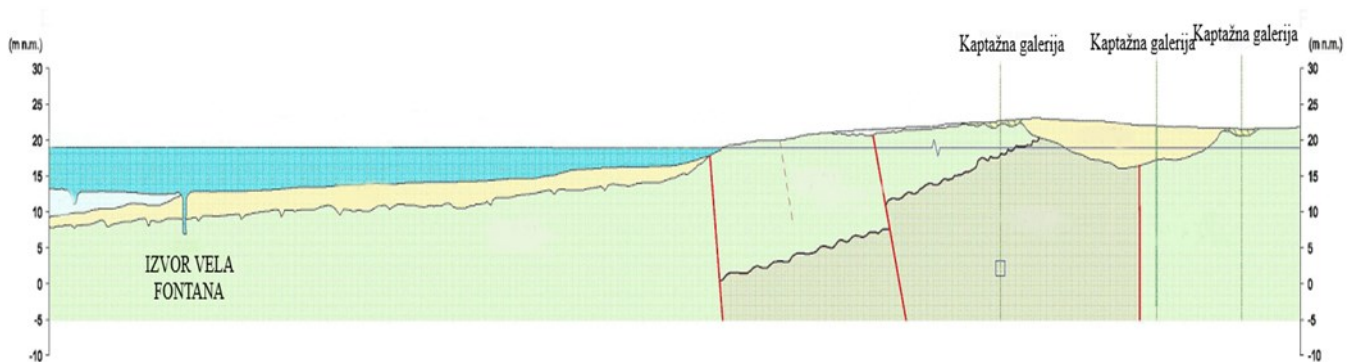


Oksidacija mangana ozonom je složenija i donekle dvosmislena jer je ozon vrlo reaktivan i puno jači oksidans i može oksidirati mangan do viših oksidacijskih stanja (9).

pH vode je kritičan parametar u oksidaciji i taloženju željeza i mangana. Za oksidaciju željeza aeracijom, pH vode treba biti najmanje 7,2, a idealno je održava ga u rasponu od 7,5 do 8,0. Ako je prisutan mangan, minimalni preporučeni pH je 9,5. Ispod tog pH, oksidacija mangana aeracijom je prilično spora. pH vode se prilagođuje dodavanjem natrijevog hidroksida ili kalcijevog oksida. Budući da oksidacija željeza i mangana zrakom nije trenutna preporučljivo je koristiti retencijski ili kontaktni spremnik kako bi se omogućilo dovoljno vremena zadržavanja za potpunu oksidaciju i taloženje (6).

1.6. Vodoopskrbni sustav Ponikve

Najveće izvorište otoka Krka, Ponikve, opskrbljuje otok sa oko 70% potrebnih količina vode, a obuhvaća naselja na području općina Punat, Krk, Malinska, Njivice i Omišalj (10, 11). Voda se zahvaća na slivnom području akumulacije Ponikve s izvorom Vela Fontana, čija se voda pročišćava postupkom aeracije kako bi se uklonili željezo i mangan koji u ljetnim mjesecima zbog pada nivoa podzemne vode, a time i smanjenje koncentracije otopljenog kisika, prelaze dozvoljenu vrijednost za vodu za piće propisanu *Pravilnikom* (11, 12).



Slika 3. Presjek izvora Vela Fontana, prilagođeno prema (13).

Ispitivanja kakvoće vode izvora Vela Fontana sustavno se obavljaju u sklopu kontrole vode izvorišta za Komunalno društvo Ponikve voda d.o.o. Krk, a ispitivanje zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju provodi Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije (11).

Oksidacija topljivih, tj. reduciranih oblika željeza i mangana u ovakvom vodoopskrbnom sustavu se postiže postupcima aeracije, filtracije kroz višeslojne filtere koji sadrže hidroantracit, kvarcni pijesak i aktivni ugljen, te klorinacije s klorovim dioksidom uz kalijev permanganat ili vodikov peroksid. Nakon filtriranja, voda se dezinficira UV zračenjem i klorovim dioksidom. Prije uporabe uređaja za dezinfekciju klorovim dioksidom dolazilo je do njegovog prevelikog trošenja za oksidaciju mangana, tako da dezinfekcija vode nije bila dovoljno učinkovita i konstantno se javljala potreba za višim dozama klorovog dioksida. Kao posljedica trošenja klorovog dioksida dezinfekcija vode nije bila učinkovita, a u slučajevima prevelikih doza kloriti su se javljali u previsokim koncentracijama, te se u ljetnim mjesecima primjenjivalo kloriranje upotrebom natrijevog hipoklorita. Budući da je sirova voda izvora Vela Fontana prirodno bogata bromidima, dolazilo je do nastajanja bromnih derivata te se takav

postupak napustio. Klorov dioksid oksidira u vodi prisutne ione željeza Fe^{2+} , mangana Mn^{2+} , nitrita, sulfida i organske tvari, pri čemu se reducira u klorite (11).

2. Cilj rada

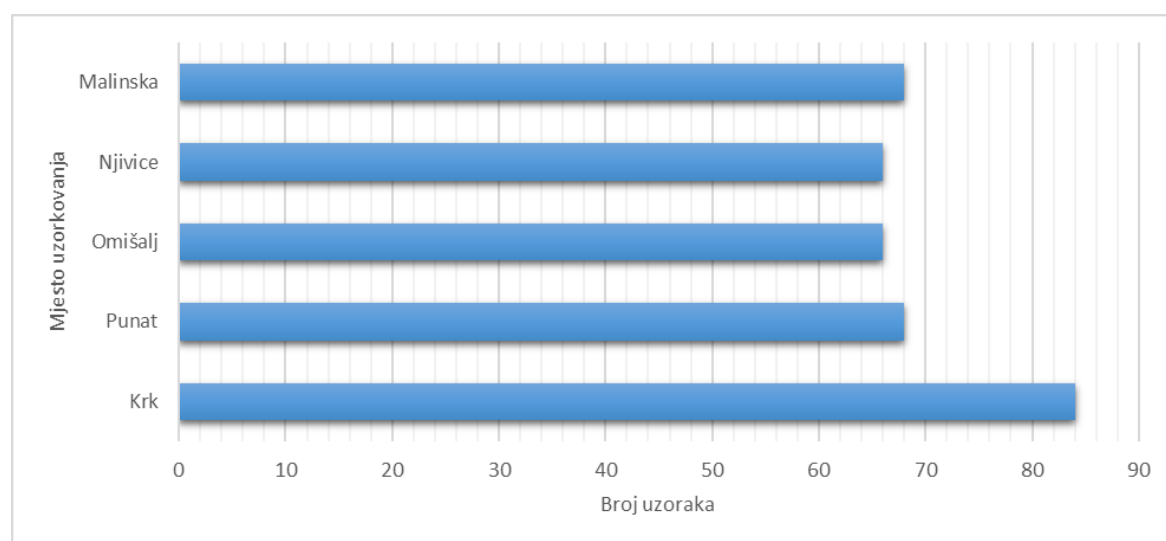
Cilj ovog rada je prikazati koncentracija mangana i željeza na području otoka Krka u mjestima koja dobivaju vodu iz vodoopskrbnog sustava Ponikve, te procijeniti učinkovitost procesa kondicioniranja vode za piće.

3. Materijali i metode

3.1. Materijali

3.1.1. Uzorkovanje

Uzorkovanje je provedeno prema HRN ISO 5667-5:2011 u periodu od siječnja 2017. do prosinca 2021. godine na području Malinske, Njivice, Omišlja, Punata i Krka. Broj uzoraka uzorkovanih na pojedinoj lokaciji prikazuje Slika 3., uključujući i uzorkovanje za potrebe revizijskog monitoringa:



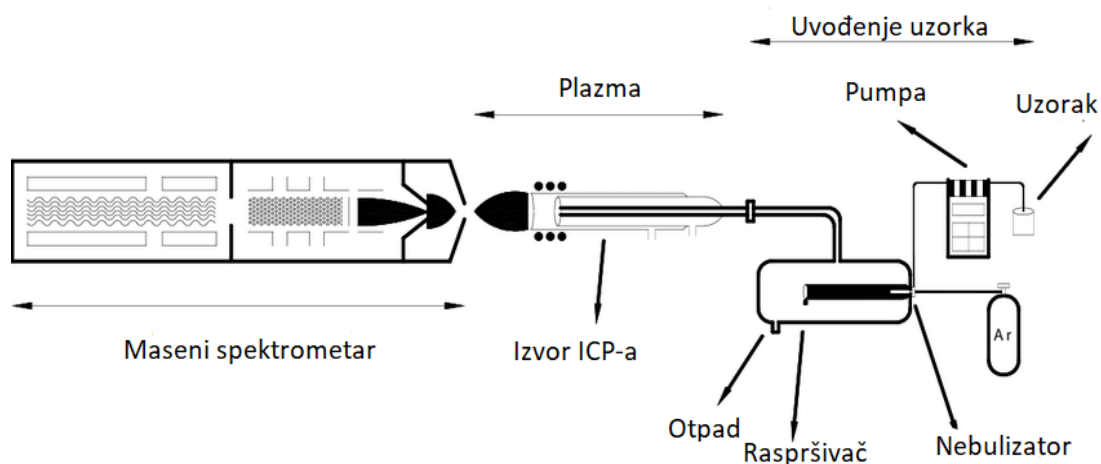
Slika 3. Broj uzoraka po mjestima od siječnja 2017. do prosinca 2021. godine.

Uzorkovanje je provedeno u 3 različite metode. 242 uzorka (68,8%) je uzorkovano tako da su se prije uzorkovanja sa točke uzorkovanja uklonile sve gumene cijevi i metalne rešetke i puštena je hladna voda da teče između 5 i 10 minuta. Nakon toga je voda ugašena a točka dezinficirana. Ponovno je puštena voda i uzorkovana u dvije sterilne plastične boce zapremnine od po 500 ml u koje je dodan natrijev tiosulfat. 53 uzorka (15,0%) su uzorkovana na isti prethodno opisani način, uz izuzetak koraka dezinfekcije točke uzorkovanja, a 57 uzoraka (16,2%) je uzorkovano kao dnevni slučajni uzorak. Sveukupno su analizirana 352 uzorka.

3.1.2. Instrumenti i aparatura

Koncentracija željeza i mangana su određene prema HRN EN ISO 17294-2:2016 primjenom spektroskopije masa s induktivno spregnutom plazmom, ICP-MS. Postoji pet osnovnih odjeljaka jednog ICP-MS uređaja, a to su sustav za uvođenje uzorka, induktivno spregnuta plazma, ionska optika, analizator mase i detektor. Za provedbu analize ovim uređajem uzorak mora biti u tekućem stanju. Prije uvođenja u instrument, uzorak se prvo

raspršuju pomoću raspršivača stvarajući fini aerosol koji se zatim prenosi u argonsku plazmu. Uobičajena konfiguracija za isporuku uzorka koristi autosampler i peristaltičku pumpu. Visoko temperaturna plazma atomizira i ionizira uzorak, stvarajući ione koji se zatim ekstrahiraju kroz područje međusklopa u skup elektrostatičkih leća zvanih ionska optika. Ionska optika fokusira i usmjerava ionsku zraku u analizator mase. Analizator mase odvaja ione prema njihovom omjeru mase i naboja (m/z), a ti se ioni zatim mjere na detektoru (14).



Slika 4. Prikaz rada ICP-MS instrumenta, prilagođeno prema (14).

3.2. Metode

3.2.1. Metoda analize uzorka

Prije same analize uzorak je potrebno filtrirati kroz filter papir membrane veličine pora od $0,45 \mu\text{m}$, a zatim se na svakih 100 ml filtrata dodaje 0,5 ml dušične kiseline $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$. Prije uvođenja uzorka u analitički sustav potrebno je podesiti instrument na radno stanje i provjeriti osjetljivost sustava, nakon čega se definiraju relativne atomske mase i pripadajuće korekcije. Mangan i željezo se određuju istovremeno iz istog uzorka, a po završetku analize masene koncentracije se određuju uz pomoć softvera instrumenta. Nakon toga slijedi kalkulacije prema unaprijed definiranim formulama uzimajući u obzir broj razrjeđenja uzorka. Donja granica detekcije kvantifikacije mangana ovom metodom iznosi $1,5 \mu\text{g/L}$, a za željezo iznosi $10 \mu\text{g/L}$.

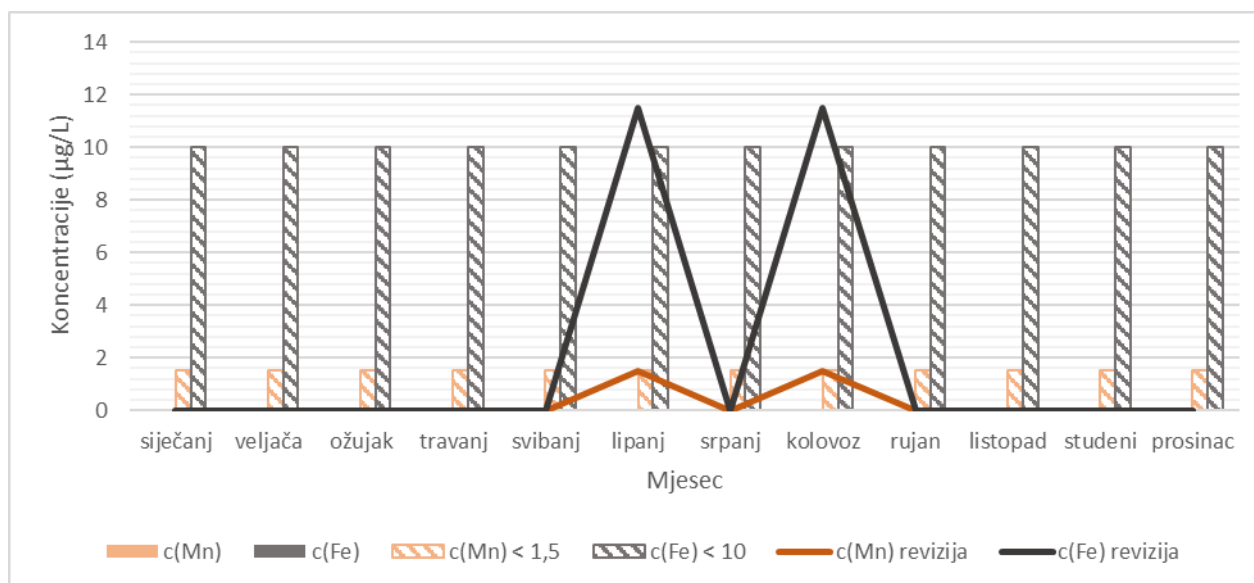
3.2.2. Metoda obrade podataka

Dobiveni rezultati su prikazani koristeći programa Microsoft Excel verzija 11.00 (Microsoft Home Office, Redmond, WA, USA), a statistička obrada podataka je provedena u

programu TIBCO Statistica 14.0.0. (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA), koristeći t-test za velike zavisne uzorke.

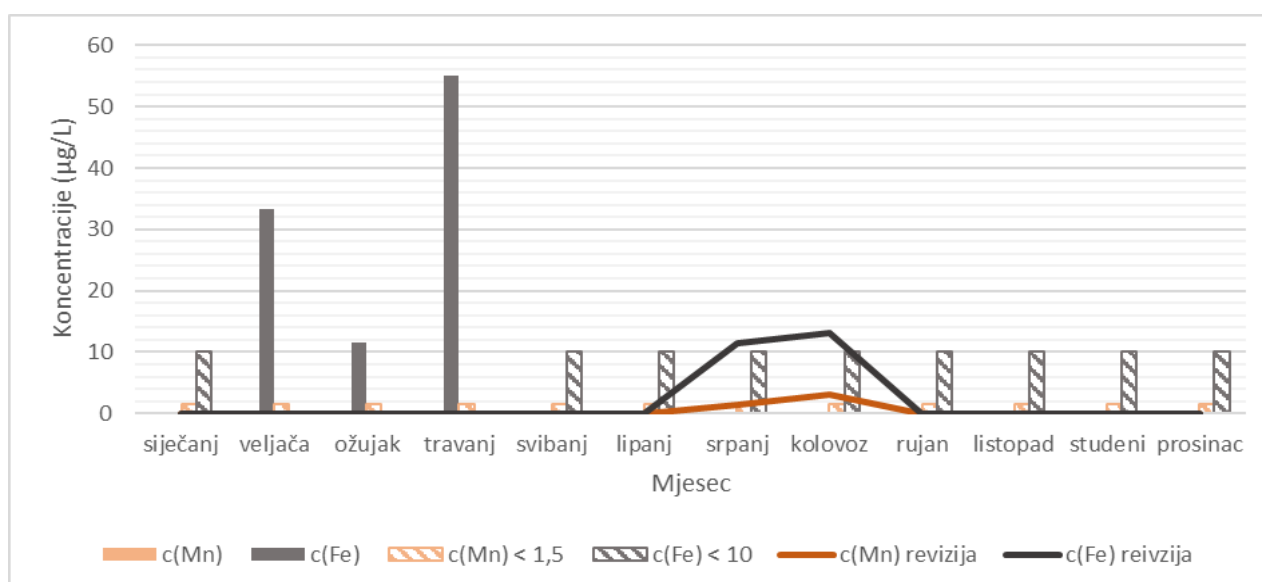
4. Rezultati

4.1. Punat



Slika 5. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Punata u 2017. godini

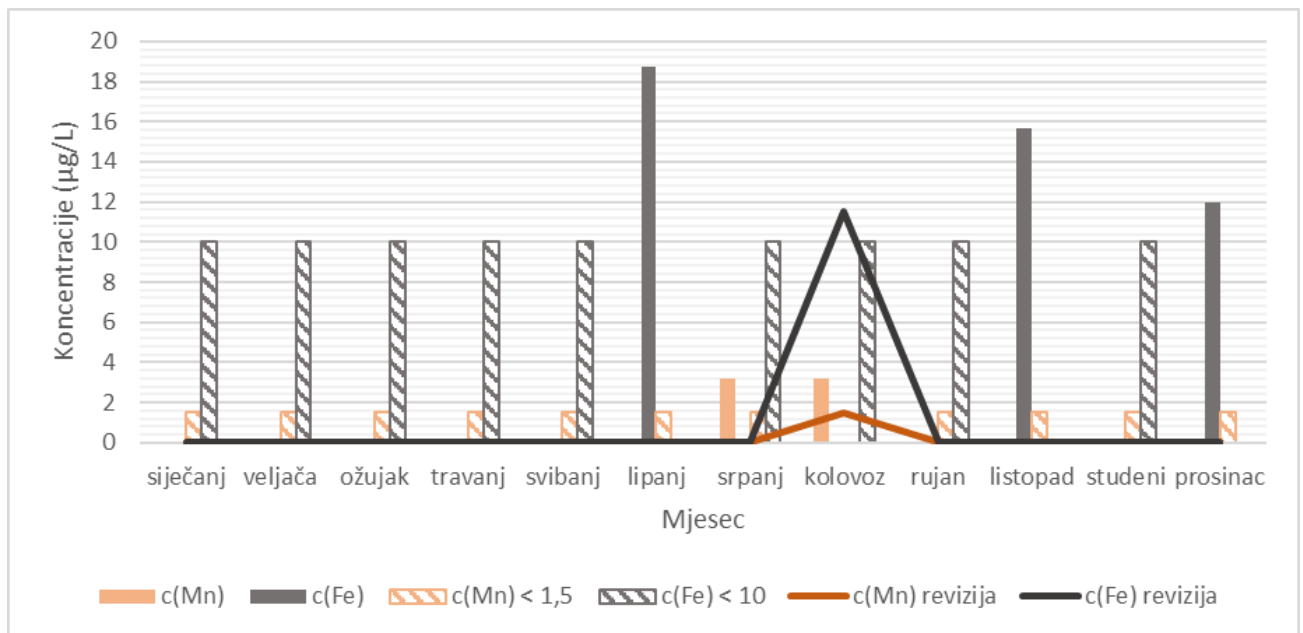
Koncentracija mangana i željeza u pitkoj vodi na području Punata u 2017. godini u svim mjesecima je bila ispod granice kvantifikacije primijenjene metode, što je utvrđeno i revizijskim monitoringom provedenim u lipnju i kolovozu iste godine.



Slika 6. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Punata u 2018. godini

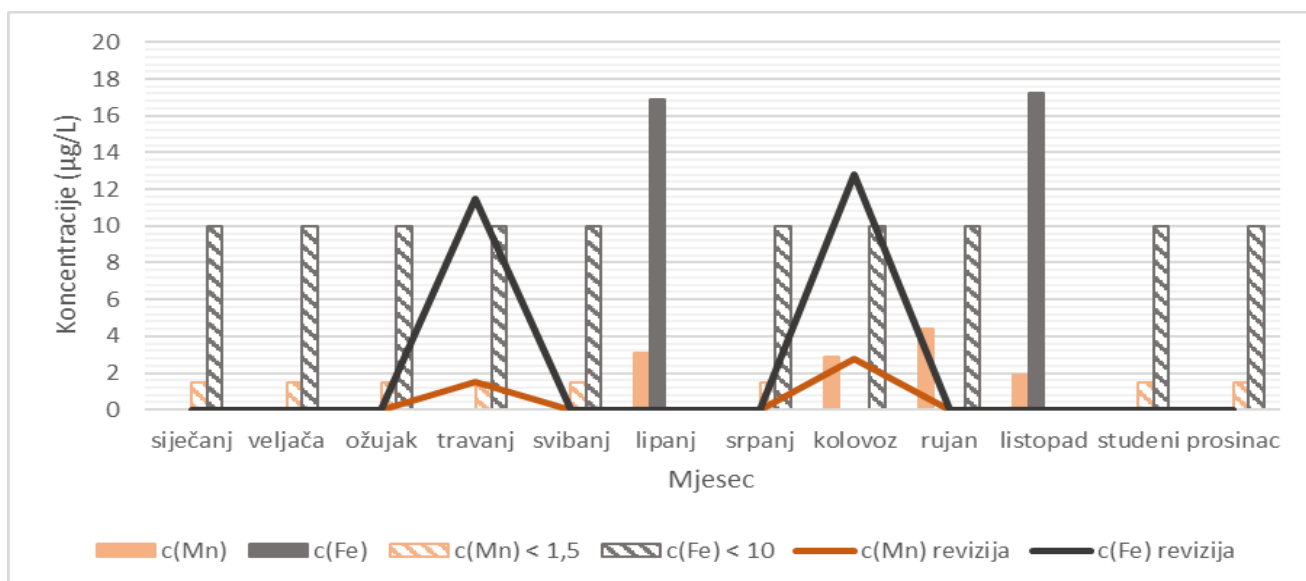
Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Punata u 2018. godini je u svim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije primijenjene metode, dok su za željezo određene koncentracije od 33,2 µg/L u veljači, 11,5 µg/L u ožujku i 55 µg/L u travnju; u ostalim

mjesecima koncentracija željeza je bila ispod granice kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u srpnju i kolovozu utvrđenje su koncentracije mangana i željeza neznatno iznad granice kvantifikacije metode.



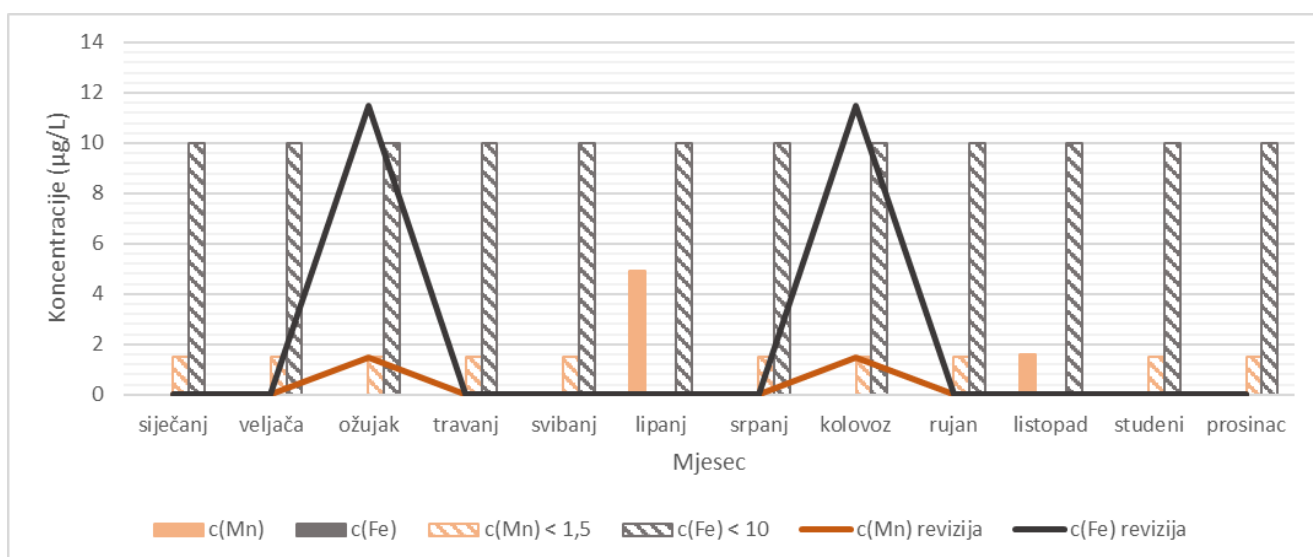
Slika 7. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Punata u 2019. godini

Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Punata u 2019. godini je u srpnju i kolovozu iznosila jednako, odnosno, 3,2 $\mu\text{g/L}$, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije metode. Koncentracija željeza je u lipnju iznosila 18,7 $\mu\text{g/L}$, u listopadu 15,7 $\mu\text{g/L}$ i u prosincu 12,0 $\mu\text{g/L}$, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije. Revizijskim monitoringom provedenim u kolovozu nisu utvrđenje koncentracije traženih metala iznad granice kvantifikacije metode.



Slika 8. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Punata u 2020. godini

Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Punata u 2019. godini je u lipnju iznosila 3,1 µg/L, u kolovozu 2,9 µg/L, u rujnu 4,4 µg/L i u listopadu 1,9 µg/L, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije metode. Koncentracija željeza u pitkoj vodi je u lipnju iznosila 16,9 µg/L i u listopadu 17,2 µg/L; u ostalim mjesecima je bila ispod granice kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u kolovozu nisu utvrđene koncentracije metala iznad granice kvantifikacije.

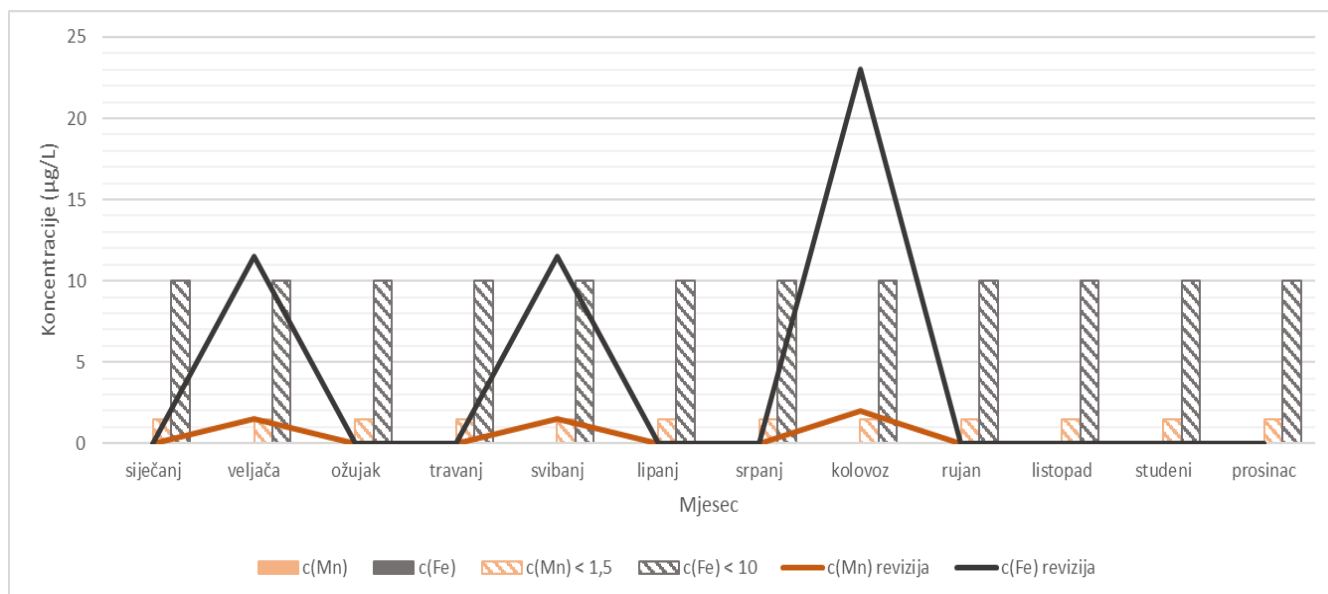


Slika 9. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Punata u 2021. godini

Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Punata u 2021. godini je u lipnju iznosila 5,2 µg/L i u listopadu 1,8 µg/L, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije.

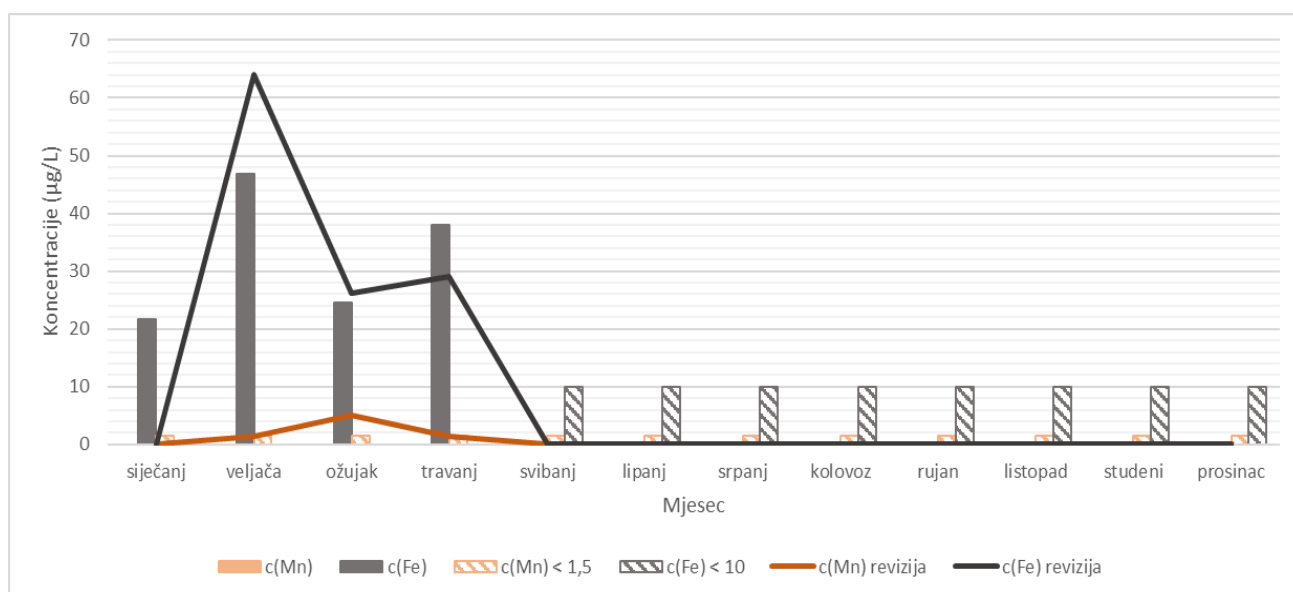
Koncentracija željeza je u svim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u ožujku i kolovozu nije utvrđena koncentracija metala iznad granice kvantifikacije.

4.2.Krk



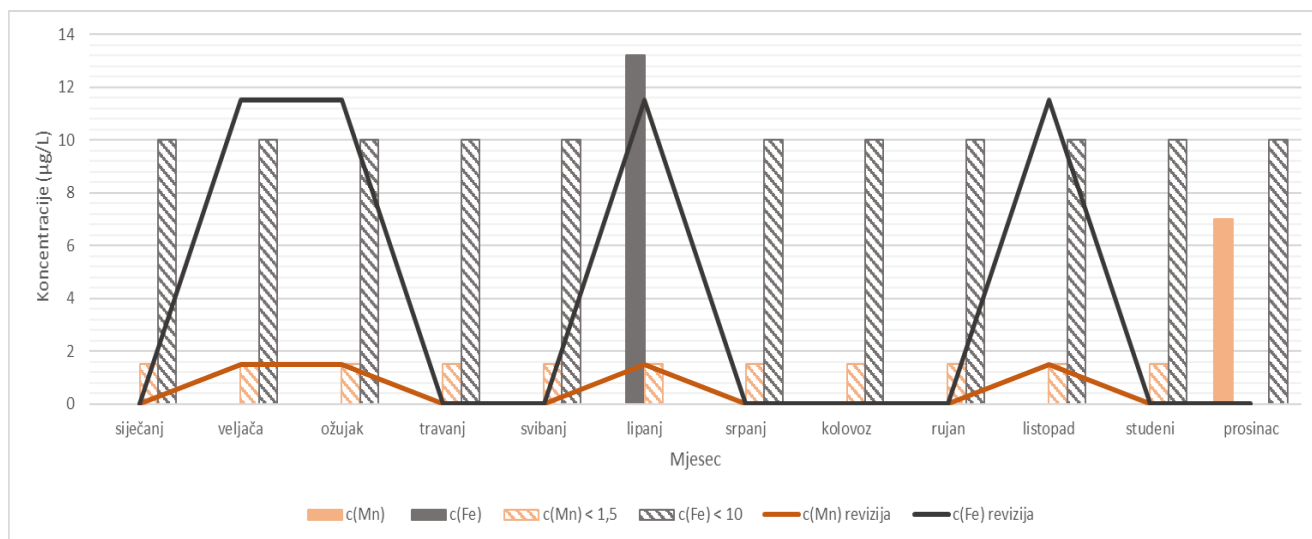
Slika 10. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Krka u 2017. godini

Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području otoka Krka u 207. godini niti u jednom mjesecu nisu prelazile granicu kvantifikacije metode, dok je revizijskim monitoringom u kolovozu određena koncentracija željeza od 21,0 µg/L.



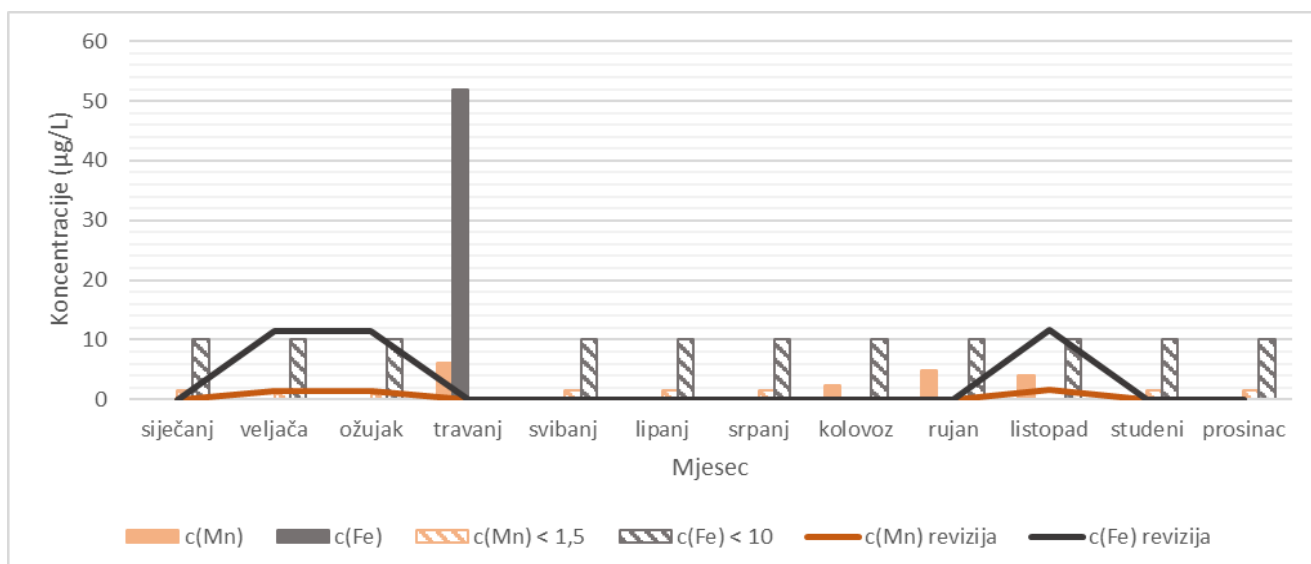
Slika 11. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Krka u 2018. godini

Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Krka u 2018. godini niti u jednom mjesecu nije prelazila granicu kvantifikacije metode, dok je koncentracija željeza z siječnju iznosila 21,6 $\mu\text{g/L}$, u veljači 46,9 $\mu\text{g/L}$, u ožujku 24,6 $\mu\text{g/L}$ i u travnju 38,0 $\mu\text{g/L}$. Revizijskim monitoringom provedenim u veljači, ožujku i travnju, samo je u veljači kvantificirana koncentracija mangana od 5,1 $\mu\text{g/L}$, dok je za željezo određena koncentracija od 62,5 $\mu\text{g/L}$ u veljači, 21,0 $\mu\text{g/L}$ u ožujku te 27,6 $\mu\text{g/L}$ u travnju.



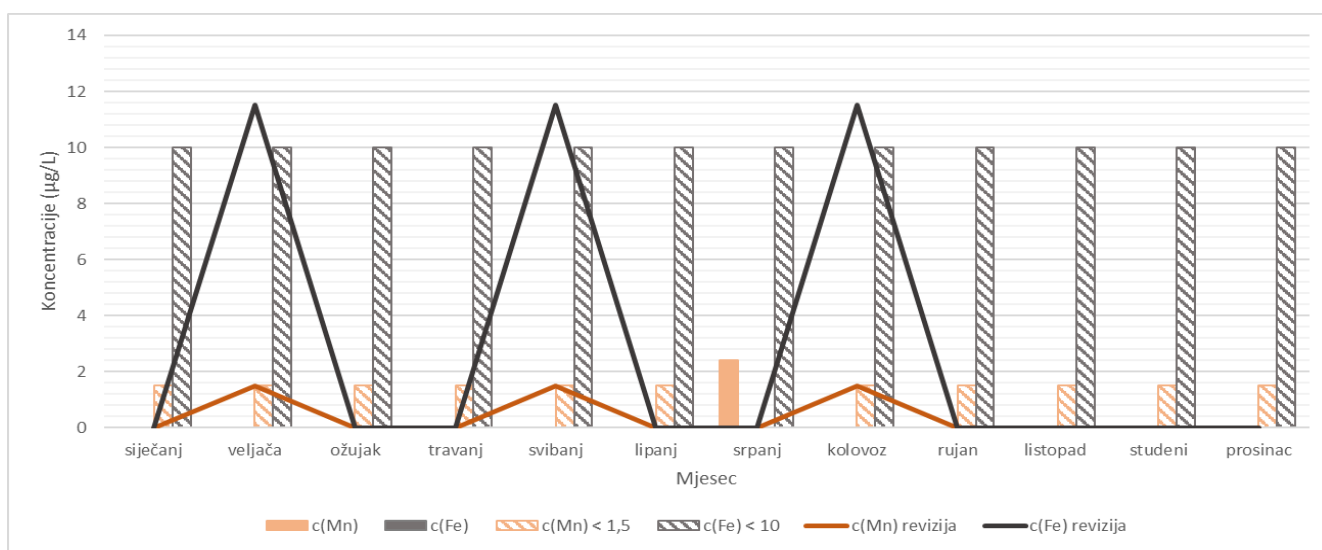
Slika 12. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Krka u 2019. godini

Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Krka u 2019. godini je iznosila 7,0 $\mu\text{g/L}$ u prosincu, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije metode. U lipnju je detektirana koncentracija željeza od 13,2 $\mu\text{g/L}$, a u ostalim mjesecima je bila ispod granice kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u veljači, ožujku, lipnju i listopadu nisu određene koncentracije metala iznad granice kvantifikacije metode.



Slika 13. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Krka u 2020. godini

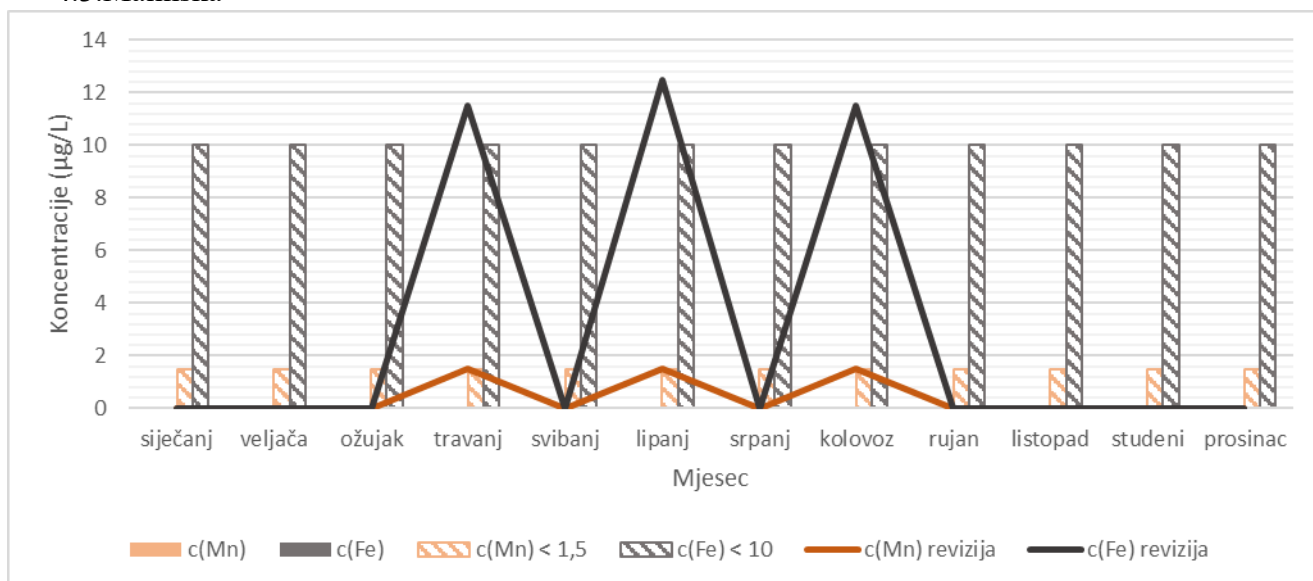
Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Krka u 2020. godini je bila u travnju 6,2 µg/L, u kolovozu 2,3 µg/L, u rujnu 4,9 µg/L i u listopadu 4,0 µg/L, dok je koncentracija željeza u travnju iznosila 52,0 µg/L. Revizijskim monitoringom provedenim u veljači, ožujku i listopadu nisu utvrđene koncentracije metala iznad granice kvantifikacije metode.



Slika 14. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Krka u 2021. godini

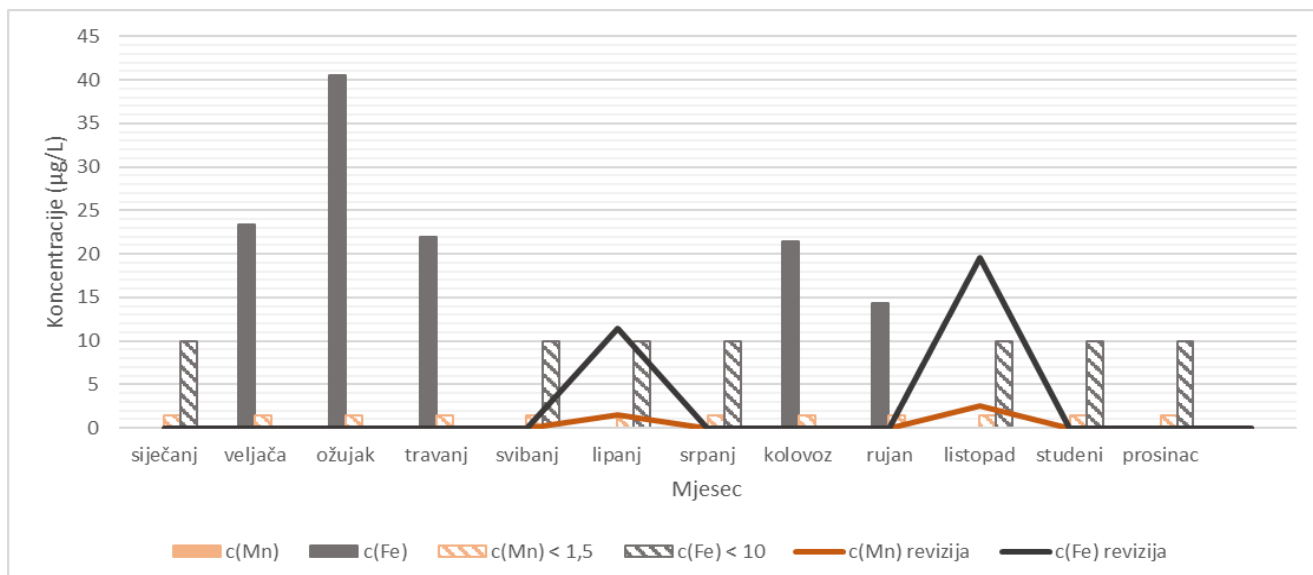
Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Krka u 2021. godini u srpnju je iznosila 2,4 µg/L, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije metode. Koncentracija željeza u 2021. godini je u svim mjesecima bila ispod kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u veljači, svibnju i kolovozu nisu utvrđene koncentracije metala od interesa iznad granice kvantifikacije metode.

4.3. Malinska



Slika 15. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Malinske u 2017. godini

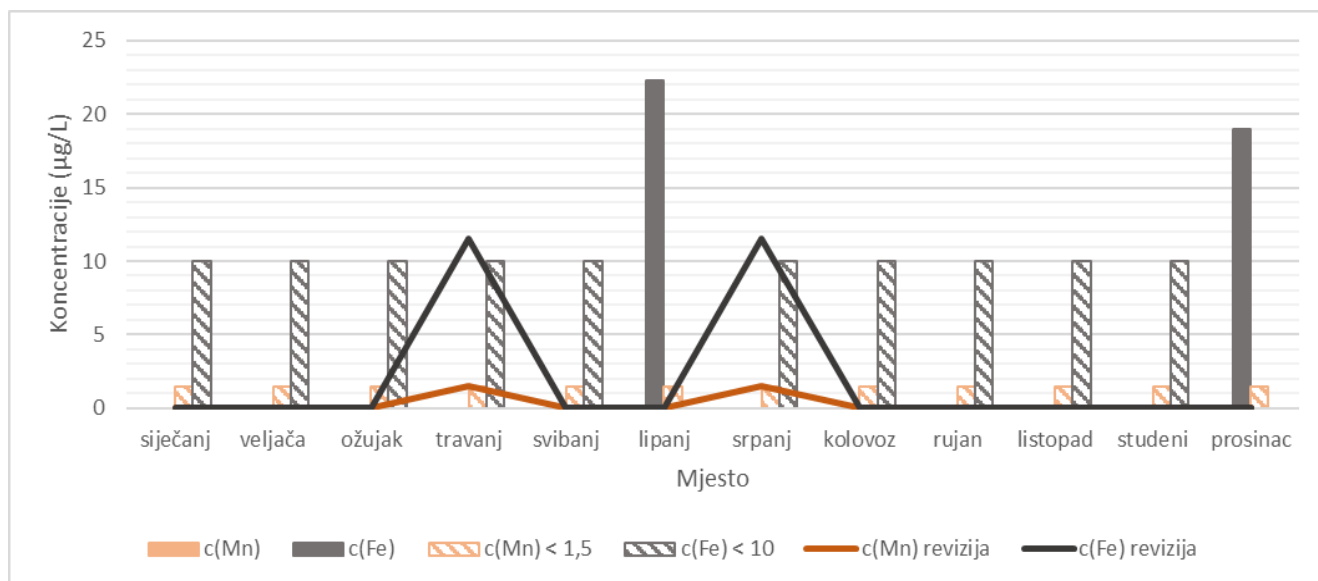
Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Malinske u 2017. godini nisu prelazile granice kvantifikacije metode, kao niti u revizijskom monitoringu provedenom u travnju, lipnju i kolovozu.



Slika 16. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Malinske u 2018. godini

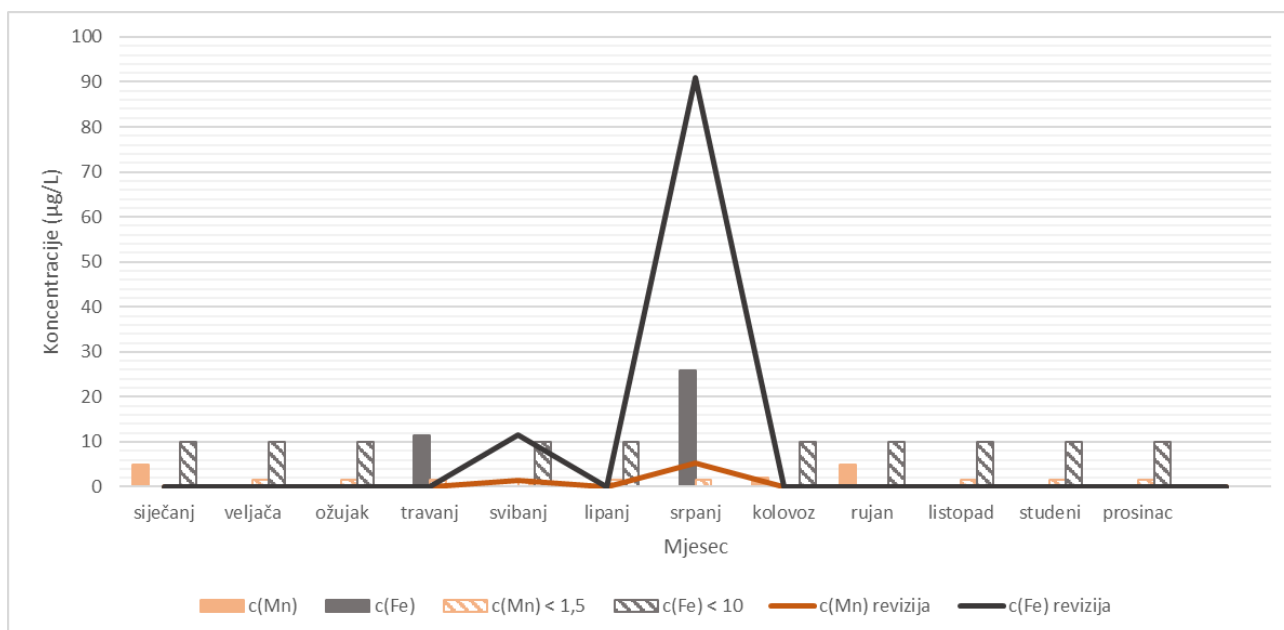
Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Malinske u 2018. godine niti u jednom mjesecu nije prelazila granicu kvantifikacije. Koncentracija željeza u veljači je iznosila 23,4 µg/L, u ožujku 40,5 µg/L, u travnju 22,0 µg/L, u kolovozu 21,4 µg/L i u rujnu 14,3 µg/L,

a u ostalim mjesecima je bila ispod granice kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u lipnju nisu utvrđene koncentracije traženih metala iznad granice kvantifikacije, dok je u listopadu određena koncentracija željeza od 16,9 $\mu\text{g/L}$.



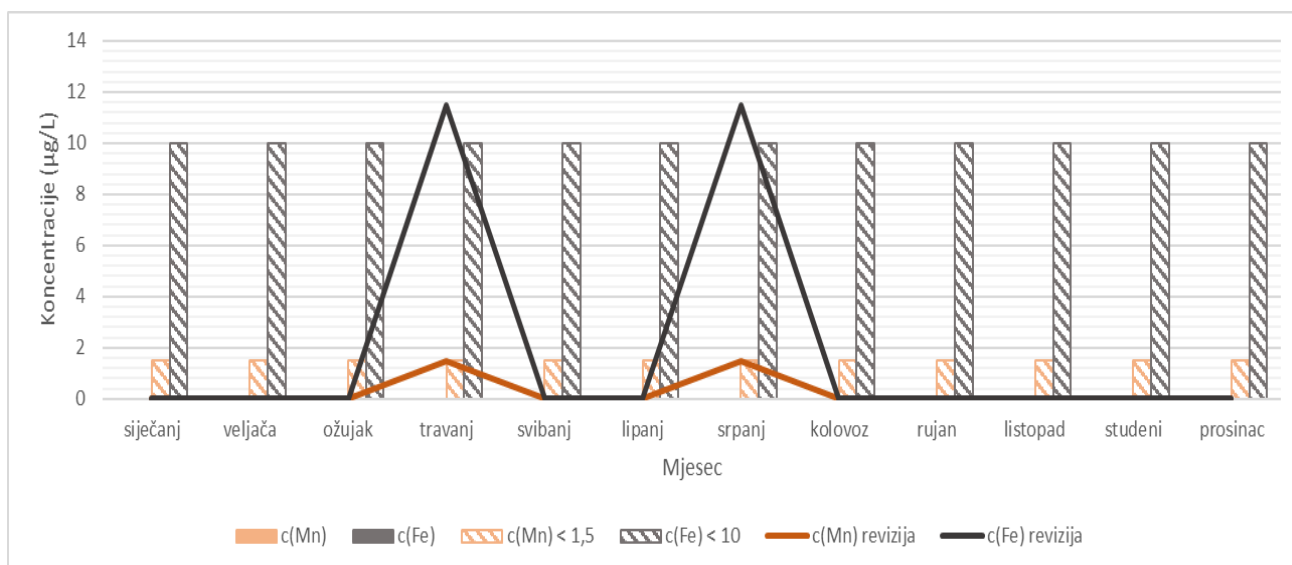
Slika 17. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Malinske u 2019. godini

Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Malinske u 2019. godini nije prelazila granicu kvantifikacije metode niti u jednom mjesecu. Koncentracija željeza je u lipnju iznosila 22,3 $\mu\text{g/L}$ i u prosincu 19,0 $\mu\text{g/L}$, dok je u ostalim mjesecima bila niža od granice kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u travnju i srpnju koncentracije metala od interesa nisu prelazile granicu kvantifikacije metode.



Slika 18. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Malinske u 2020. godini

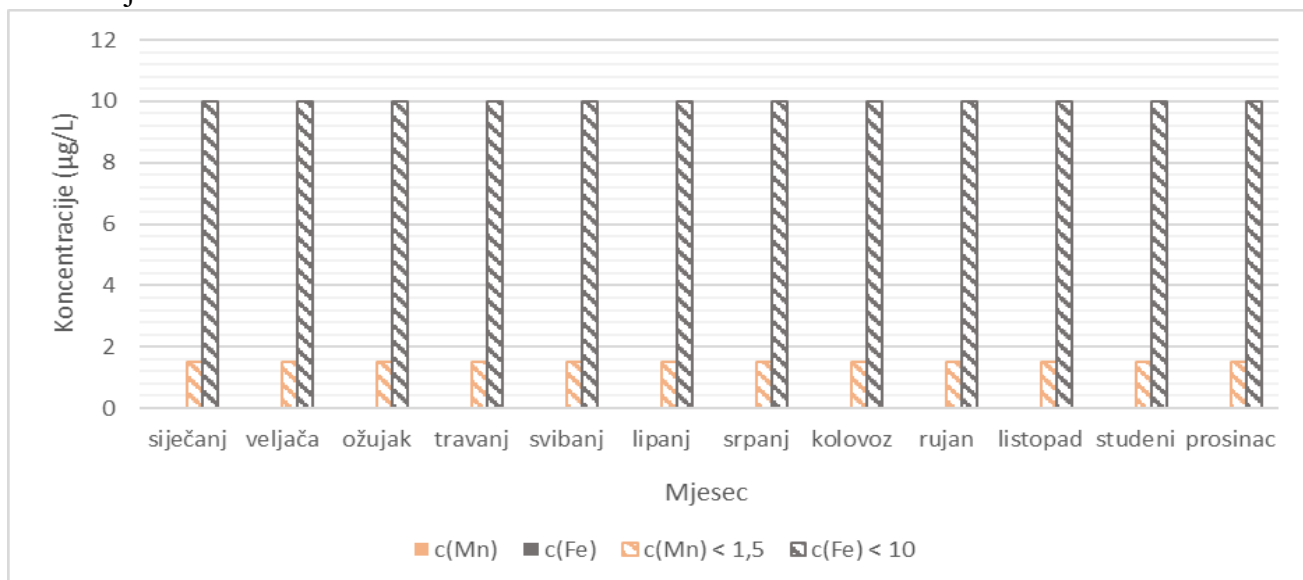
Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Malinske u 2020. godini je u siječnju iznosila 4,9 µg/L, u kolovozu 2,1 µg/L i u rujnu 5,0 µg/L, dok u ostalim mjesecima nije prelazila granicu kvantifikacije metode. Koncentracija željeza je u travnju iznosila 11,4 µg/L i u srpnju 25,9 µg/L. Revizijskim monitoringom provedenim u svibnju nije utvrđena koncentracija metala iznad granice detekcije metode, dok je u srpnju koncentracija željeza iznosila 85,7 µg/L.



Slika 19. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Malinske u 2021. godini

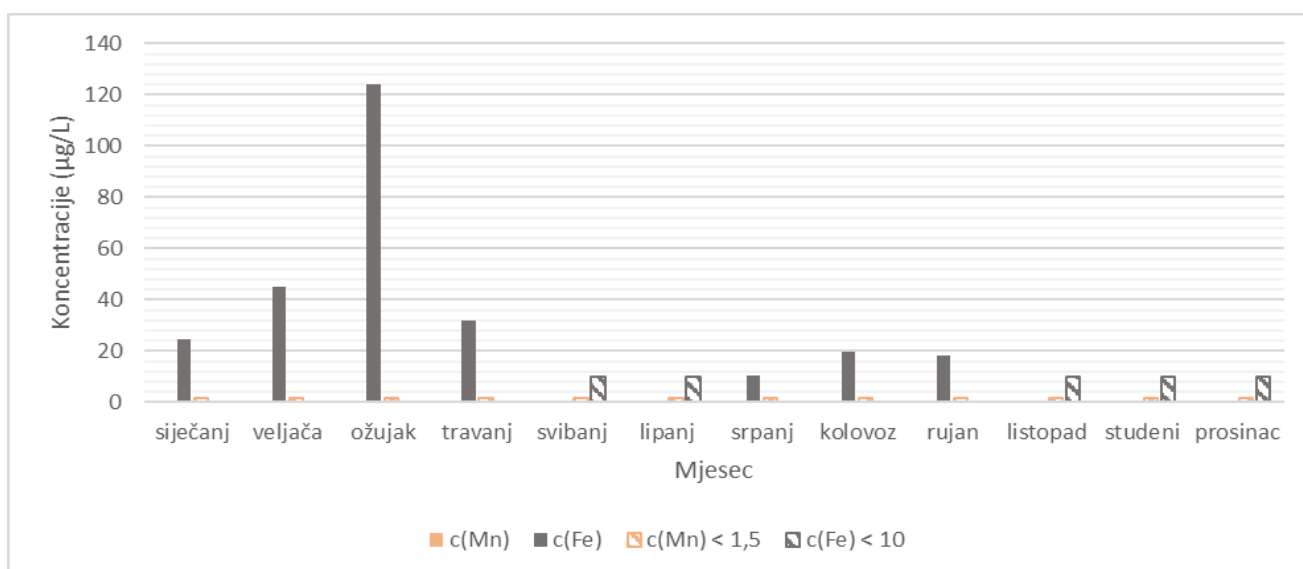
Koncentracija mangana i željeza u pitkoj vodi na području Malinske u 2021. godini niti u jednom mjesecu nije prelazila granicu kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u travnju i srpnju također nisu utvrđene koncentracije metala od interesa iznad granice kvantifikacije metode.

4.4.Njivice



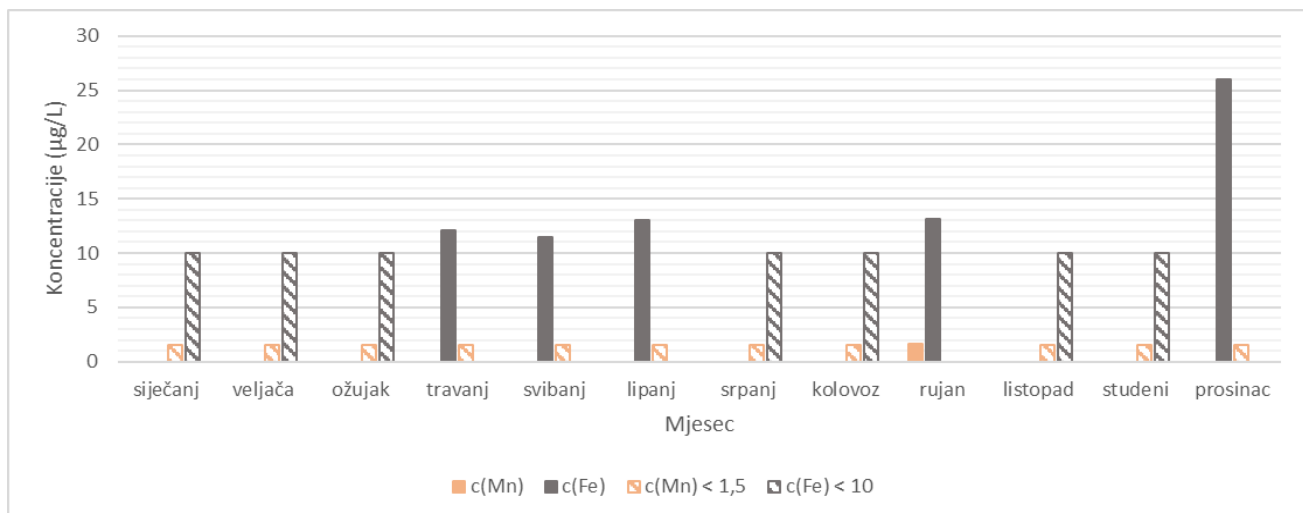
Slika 20. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Njivica u 2017. godini

Koncentracija mangana i željeza u pitkoj vodi na području Njivica u 2017. godini niti u jednom mjesecu nije prelazila granicu kvantifikacije metode.



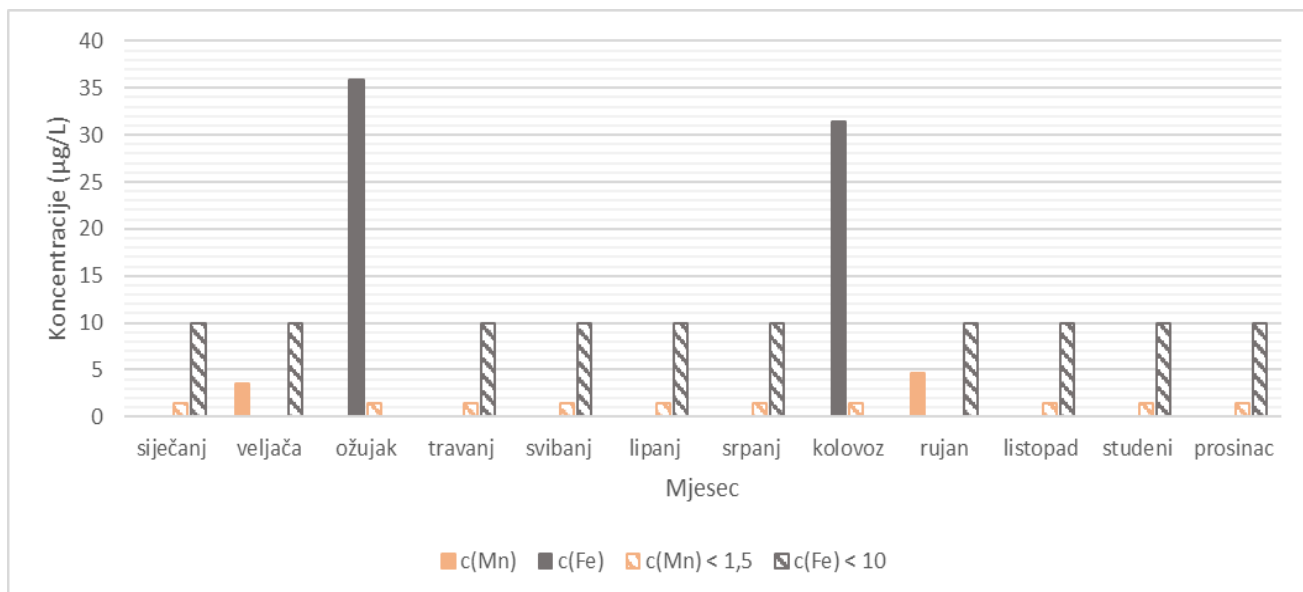
Slika 21. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Njivica u 2018. godini

Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Njivica u 2018. godini u nijednom mjesecu nije prelazila granicu kvantifikacije metode. Koncentracija željeza u siječnju je iznosila 24,6 $\mu\text{g/L}$, u veljači 45,0 $\mu\text{g/L}$, u ožujku 124,0 $\mu\text{g/L}$, u travnju 32,0 $\mu\text{g/L}$, u srpnju 10,6 $\mu\text{g/L}$, u kolovozu 19,6 $\mu\text{g/L}$, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije metode.



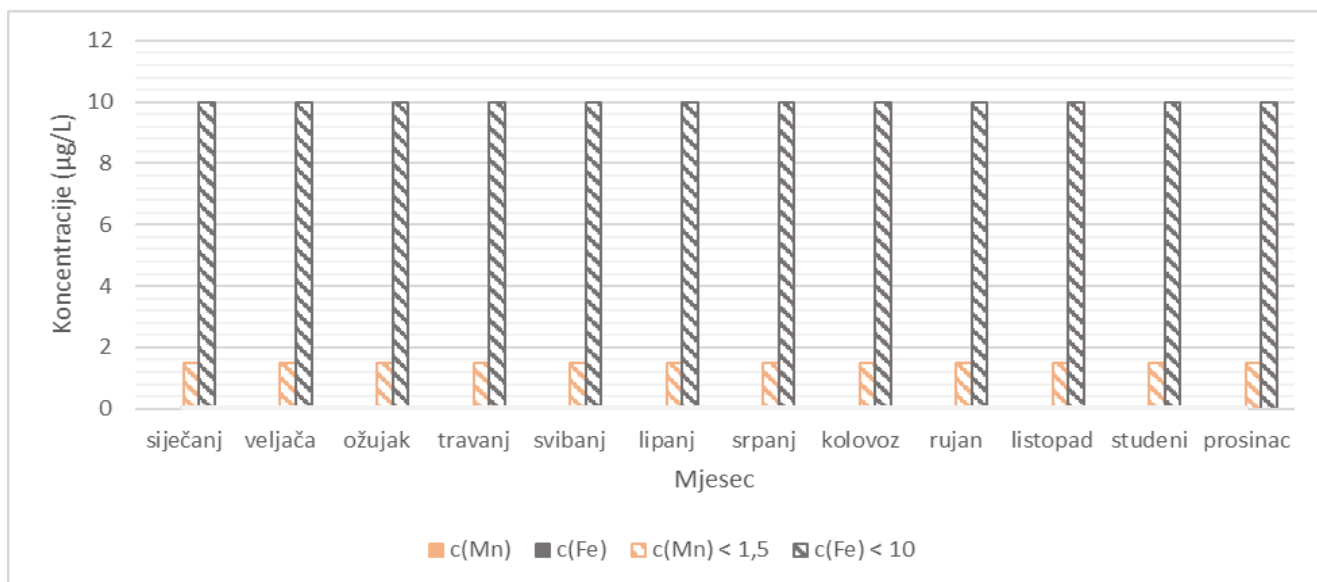
Graf 22. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Njivica u 2019. godini

Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Njivica u 2019. godini je u rujnu iznosila 1,6 $\mu\text{g/L}$, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije metode. Koncentracija željeza je u travnju iznosila 12,1 $\mu\text{g/L}$, u svibnju 11,5 $\mu\text{g/L}$, u lipnju 13,0 $\mu\text{g/L}$, u rujnu 13,1 $\mu\text{g/L}$ i u prosincu 26,0 $\mu\text{g/L}$.



Slika 23. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Njivica u 2020. godini

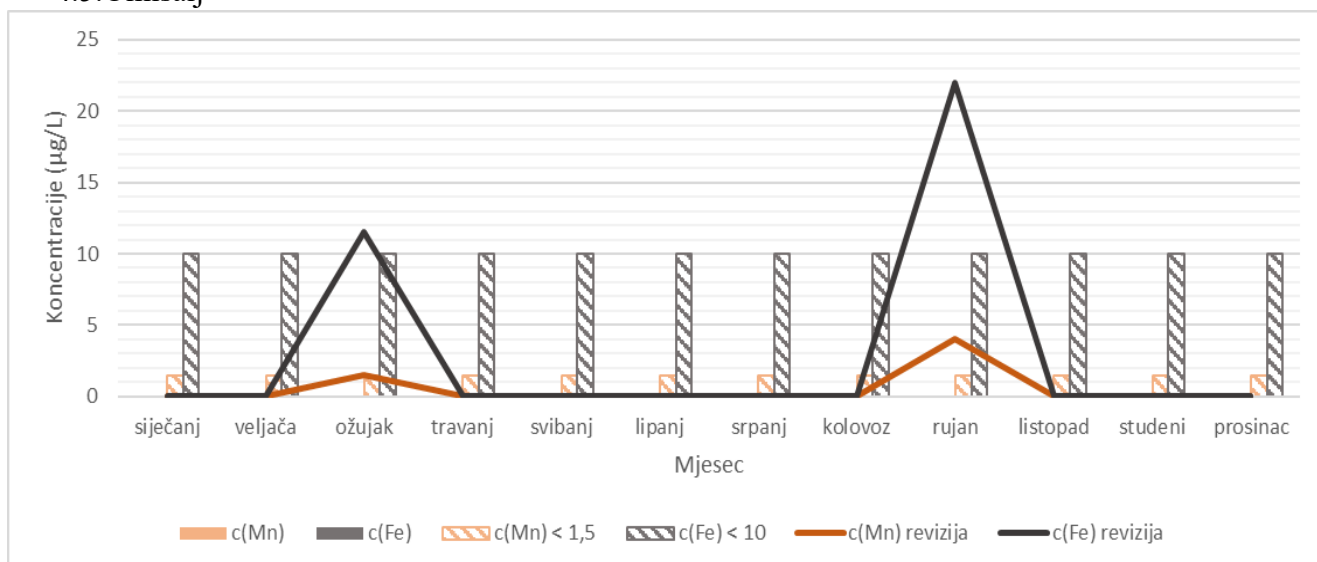
Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Njivica u 2020. godini je u veljači iznosila 3,5 $\mu\text{g/L}$ i u rujnu 4,7 $\mu\text{g/L}$, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije metode, Koncentracija željeza je u ožujku iznosila 35,9 $\mu\text{g/L}$ i u kolovozu 31,4 $\mu\text{g/L}$, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice detekcije metode.



Slika 24. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Njivica u 2021. godini

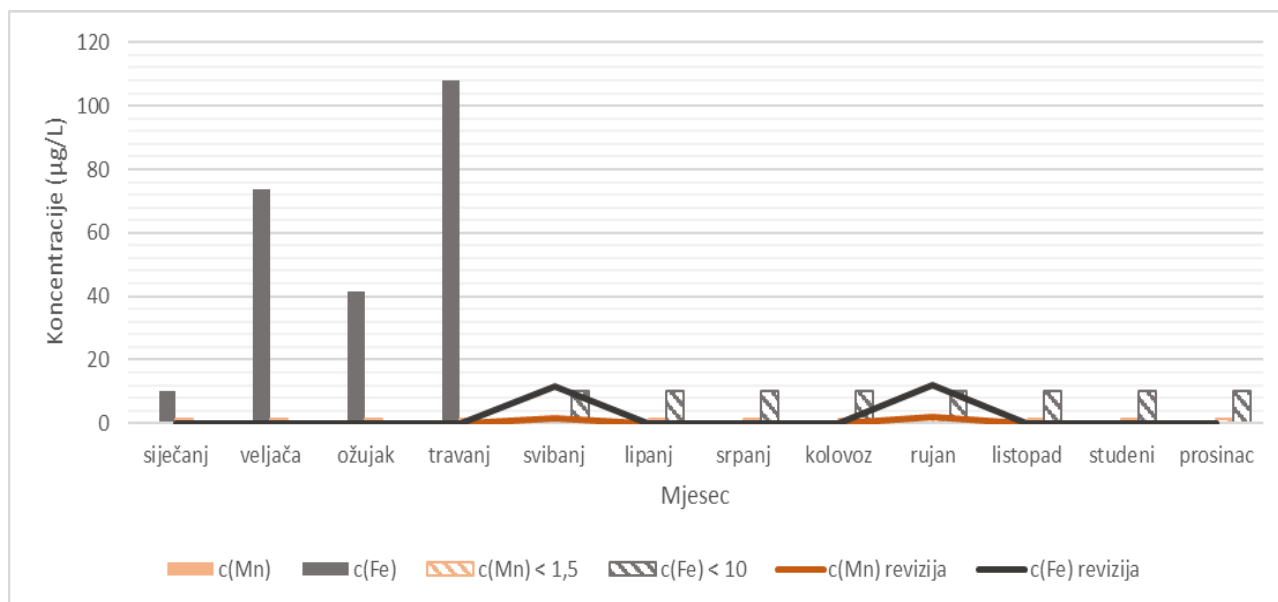
Koncentracija mangana i željeza u pitkoj vodi na području Njivica u 2021. godini u niti jednom mjesecu nije iznosila više od granice kvantifikacije metode.

4.5.Omišalj



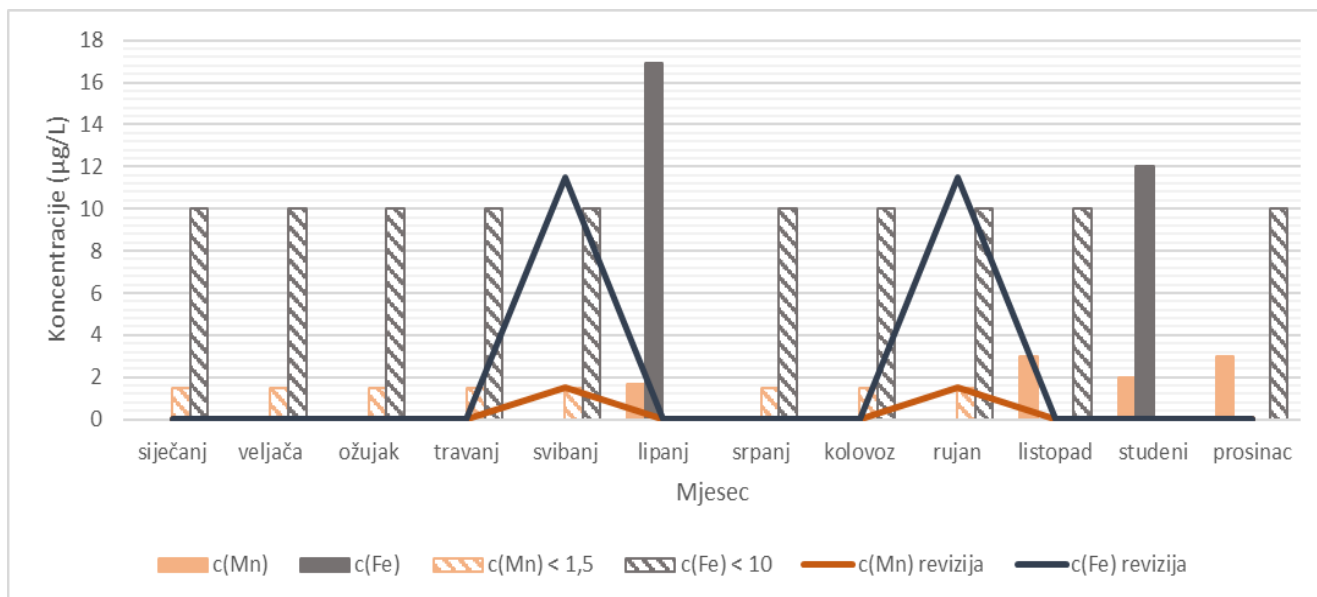
Graf 25. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Omišlja u 2017. godini

Koncentracija mangana i željeza u pitkoj vodi na području Omišlja u 2017. godini je bila ispod granice kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u ožujku nisu određene koncentracije metala od interesa iznad granice kvantifikacije metode, dok su u rujnu određene koncentracije mangana od 4,2 $\mu\text{g/L}$ i željeza od 18,1 $\mu\text{g/L}$.



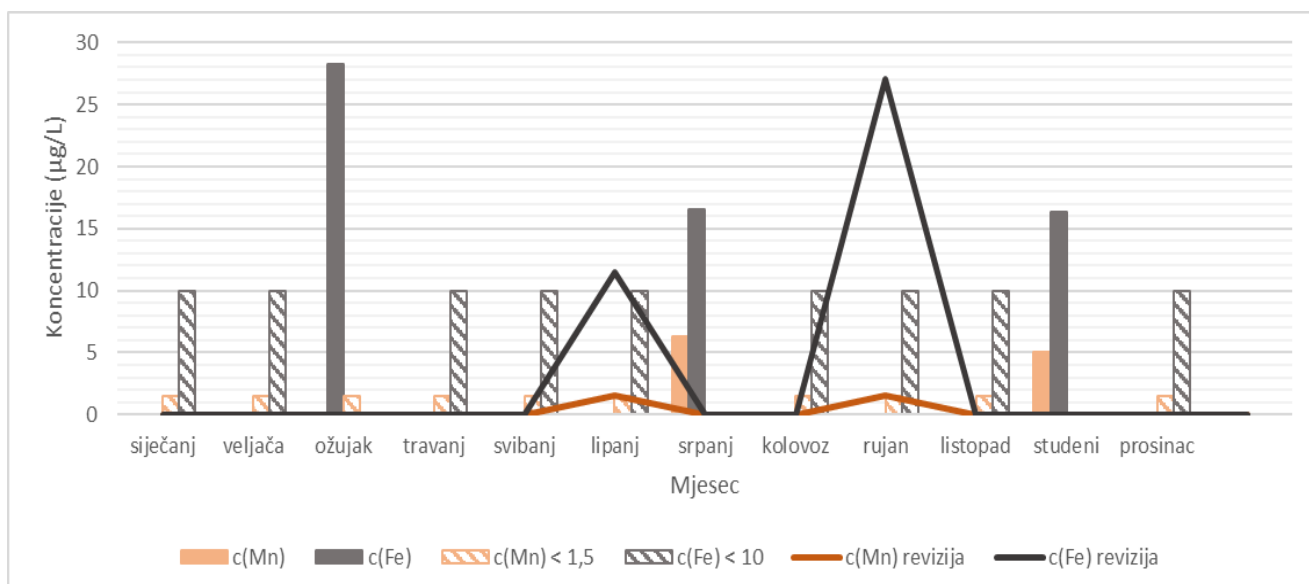
Slika 26. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Omišlja u 2018. godini

Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Omišlja u 2018. godini niti u jednom mjesecu nije prelazila granicu kvantifikacije metode. Koncentracija željeza je bila u siječnju 10,1 $\mu\text{g/L}$, u veljači 73,6 $\mu\text{g/L}$, u ožujku 41,3 $\mu\text{g/L}$ i u travnju 108,0 $\mu\text{g/L}$. Revizijskim monitoringom provedenim u svibnju i rujnu nisu utvrđene koncentracije metala iznad granice kvantifikacije metode.



Slika 27. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Omišlja u 2019. godini

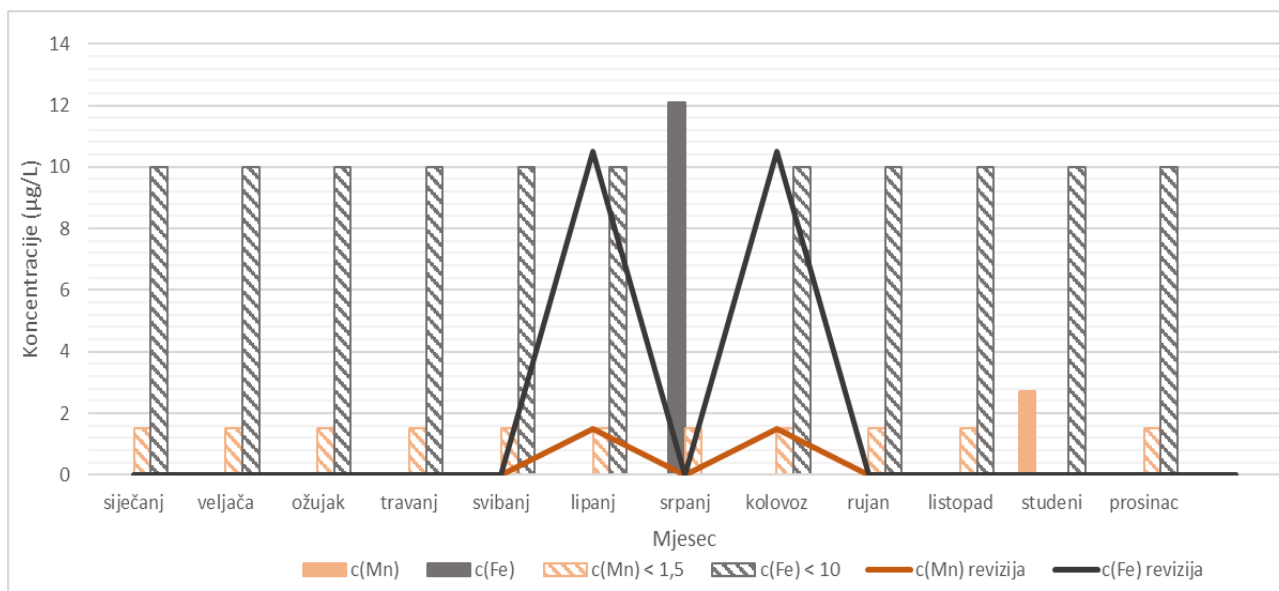
Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Omišlja u 2019. godini je bila u lipnju 1,9 µg/L, u listopadu 3,0 µg/L, u studenome 2,0 µg/L i u prosincu 3,2 µg/L, dok u ostalim mjesecima nije prelazila granicu kvantifikacije metode. Koncentracija željeza u lipnju je iznosila 16,9 µg/L i u studenome 12,0 µg/L, dok u ostalim mjesecima nije prelazila granicu kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u svibnju i rujnu koncentracije metala od interesa nisu prelazile granicu kvantifikacije metode.



Slika 28. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Omišlja u 2020. godini

Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Omišlja u 2020. godini je u srpnju iznosila 6,3 µg/L i u studenom 5,0 µg/L, a u ostalim mjesecima nije kvantificiran.

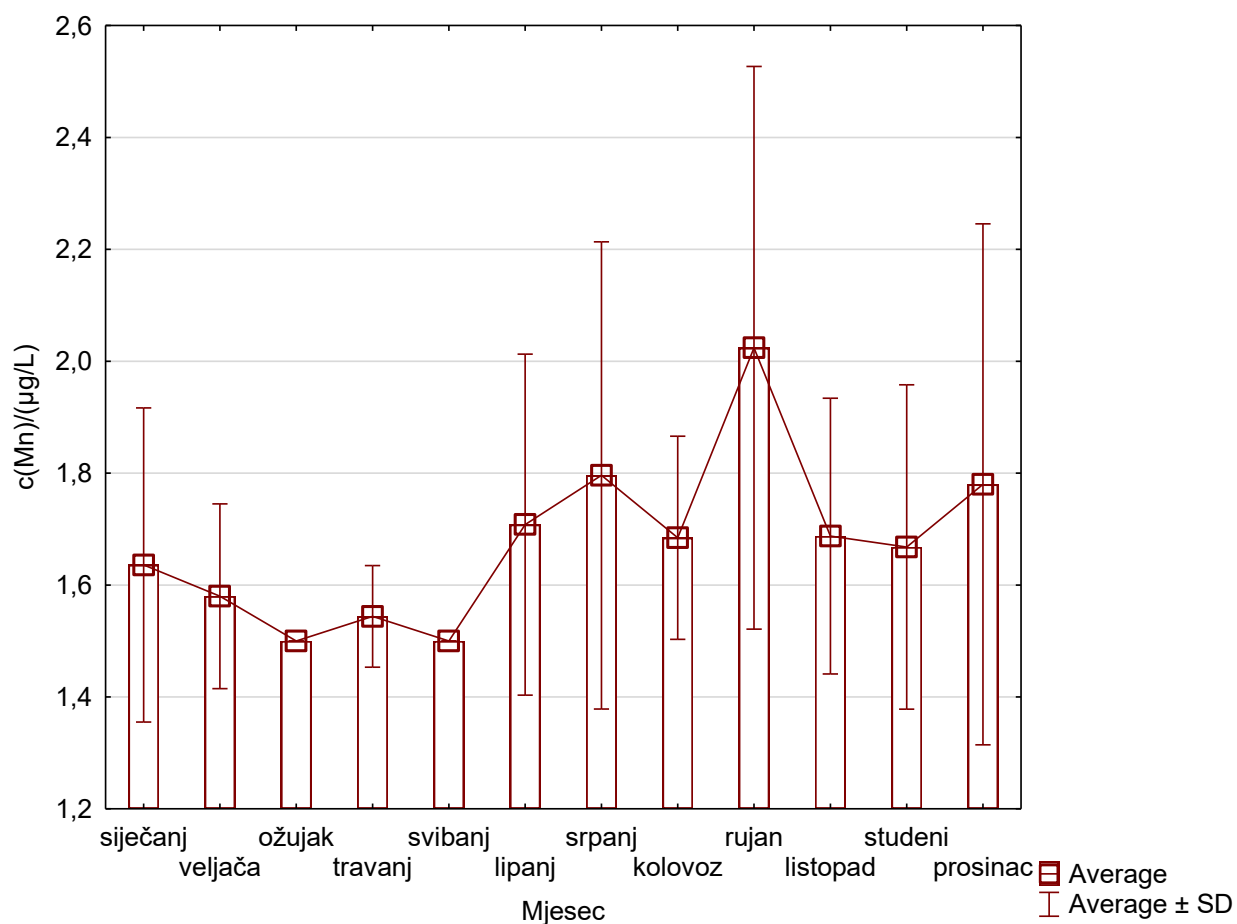
Koncentracija željeza je iznosila u ožujku 28,3 $\mu\text{g/L}$, u srpnju 16,5 $\mu\text{g/L}$ i u studenom 5,0 $\mu\text{g/L}$, dok u ostalim mjesecima nije prelazila granicu kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u lipnju nije utvrđena koncentracija metala iznad granice kvantifikacije metode, dok je u rujnu određena koncentracija željeza od 25,6 $\mu\text{g/L}$.



Slika 29. Koncentracije mangana i željeza u pitkoj vodi na području Omišlja u 2021. godini

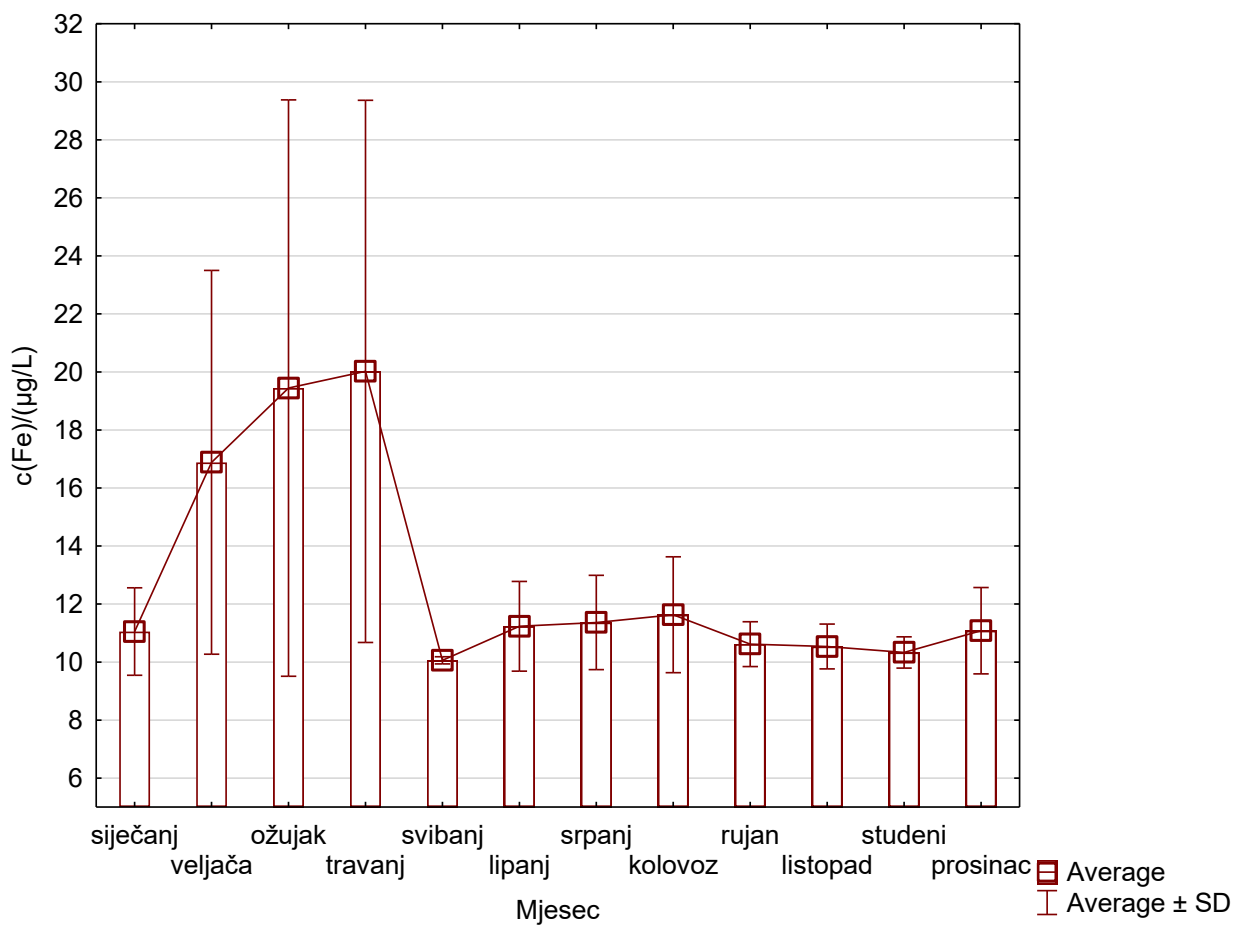
Koncentracija mangana u pitkoj vodi na području Omišlja u 2021. godini je u studenom iznosila 2,7 $\mu\text{g/L}$ dok u ostalim mjesecima nije prelazila granicu kvantifikacije metode. Koncentracija željeza je u srpnju iznosila 12,1 $\mu\text{g/L}$, dok je u ostalim mjesecima bila ispod granice kvantifikacije metode. Revizijskim monitoringom provedenim u lipnju i kolovozu koncentracije traženih metala nisu prelazile granicu kvantifikacije metode.

4.6. Prosječni sadržaj mangana i željeza po mjesecima



Slika 30. Prosječni sadržaj mangana u pitkoj vodi kroz 5 godina po pojedinim mjesecima.

Prosječni sadržaj mangana u pitkoj vodi u cijelom vodoopskrbnom sustavu koje dobiva vodu iz izvora Vela Fontana je najniži u ožujku i svibnju kad niti jednom nije određena koncentracija iznad granice kvantifikacije metode, dok je najviši u rujnu kada iznosi 2,0 $\mu\text{g/L}$. Provedenim t-testom nije utvrđena statistički značajna razlika na razini značajnosti od 95% u sadržaju mangana po mjesecima.



Slika 31. Prosječni sadržaj željeza u pitkoj vodi kroz 5 godina po pojedinim mjesecima.

Prosječni sadržaj željeza u pitkoj vodi kroz 5 godina je bio najveći u travnju i iznosio je 21,2 µg/L, a najniži u svibnju, kada niti jednom nisu pronađene koncentracija iznad granice kvantifikacije metode. Provedenim t-testom na razini značajnosti od 95% je utvrđena statistički značajna razlika u koncentraciji željeza u ožujku ($p=0,03269$) i travnju ($p=0,03303$) u odnosu na ostale mjesece.

5. Rasprava

Koncentracija mangana i željeza na području Punata u 2017. i 2021. godini niti u jednom mjesecu nije prelazila granicu kvantifikacije metode. U veljači, ožujku i travnju 2018. godine određena povišena koncentracija željeza. U 2019. i 2020. godini na području Punata su određene povišene koncentracije mangana u srpnju i kolovozu, a željeza u lipnju i listopadu. Koncentracije mangana i željeza ni u jednom analiziranom uzorku nisu prelazile M.D.K. propisanu *Pravilnikom*. Koncentracija mangana i željeza na području Krka u 2017. i niti u jednom mjesecu nije prešla granicu kvantifikacije metode. 2018. godine u siječnju, veljači, ožujku i travnju je određena povišena koncentracija željeza. U lipnju 2019. je određena povišena koncentracija željeza, a u prosincu povišena koncentracija mangana. U travnju 2020. godine je određena povišena koncentracija mangana i željeza, dok je od kolovoza do studenog koncentracija mangana bila neznatno povišena. U 2021. godini je detektirana samo povišena koncentracija mangana i to u svibnju. Koncentracija mangana i željeza niti u jednom mjesecu nije prelazila M.D.K. propisanu *Pravilnikom*. Koncentracije mangana i željeza u 2017. i 2021. godini na području Malinske niti u jednom mjesecu nisu prelazile granicu kvantifikacije metode. U 2018. godini su u veljači, ožujku, travnju, kolovozu i rujnu su zabilježene povišene koncentracije željeza. 2019. godine povišene koncentracije željeza su određene u lipnju i prosincu. U 2020. godini u siječnju i rujnu su zabilježene povišene koncentracije mangana, a u travnju i srpnju povišene koncentracije željeza. Niti u jednom uzorku nije određena koncentracija mangana i željeza iznad M.D.K. propisane *Pravilnikom*. U 2017. i 2021. godini u uzorcima s područja Njivica nisu zabilježene koncentracije mangana i željeza iznad granice kvantifikacije metode. U 2018. godini zabilježena je povišena koncentracija željeza u siječnju, veljači, ožujku, travnju, srpnju, kolovozu i rujnu. U 2019. godini je zabilježena povišena koncentracija mangana u rujnu, dok je povišena koncentracija željeza određena u travnju, svibnju, lipnju i prosincu. U 2020. godini povišena koncentracija mangana je bila prisutna u veljači i rujnu, a željeza u ožujku i kolovozu. Niti jedan uzorak sa područja Njivica nije sadržavao koncentraciju metala iznad M.D.K. propisane *Pravilnikom*. Na području Omišlja u 2017. godini je u rujnu revizijskim monitoringom zabilježena povišena koncentracija željeza. U 2018. godini je u siječnju, veljači, ožujku i travnju određena povišena koncentracija željeza. 2019. godine je u lipnju, listopadu i prosincu zabilježena povišena koncentracija mangana, dok je povišena koncentracija željeza određena u lipnju i studenome. U 2020. godini je detektirana povišena koncentracija mangan u srpnju i studenome, dok je željezo bilo povišeno u ožujku, srpnju i studenome. U 2021. godini u srpnju je bilo povišeno željezo, a u studenom mangan.

Koncentracija metala od interesa niti u jednom mjesecu nije prelazila M.D.K. određenu *Pravilnikom*. Koncentracija metala između uzoraka uzorkovanih u potrebe redovitog i revizijskog monitoringa nije statistički značajno različita na razini od 95%.

U promatranom razdoblju od siječnja 2017. do prosinca 2021. godine nije uočena periodičnost u pojavnosti mangana i željeza u pitkoj vodi po mjesecima, kao što je to slučaj u sirovoj vodi, što znači da je postupak aeracije vrlo učinkovit i neovisan o početnoj koncentraciji metala u sirovoj vodi. Koncentracije mangana i željeza niti u jednom analiziranom uzorku nisu prelazile M.D.K., što znači da konzumiranje takve vode ne predstavlja rizik za javno zdravlje. U periodu od siječnja do travnja u 2018. godini je uočena povišena koncentracija željeza u svim mjestima u odnosu na isti period u ostalim godinama. Mogući razlog povišenja koncentracije željeza je utjecaj početka građevinskih radova na projektu izgradnje Sustava prikupljanja, odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda otoka Krka u navedenom periodu, u sklopu kojeg se ujedno rekonstruiralo oko 40 km vodovodne mreže koja prolazi naseljima od interesa ove studije.

Provedenim t-testom na razini značajnosti od 95% nije utvrđena statistički značajna razlika u koncentraciji mangana i željeza u ovisnosti u načinu uzorkovanja.

Iako je prema literaturnim podacima za očekivati da će se povišeni mangan i željezo javljati zajedno i u istom periodu, u ovom vodoopskrbnom sustavu to nije slučaj, već se željezo javlja učestalije nego mangan. Mogući razlog tome je okludirana voda, tj. voda koja zaostaje unutar korozivnih naslaga željezovog hidroksida unutar dotrajalih cijevi od lijevanog željeza u koju migriraju metalni ioni. Prilikom prolaska pitke vode takvim cijevima moguća je migracija metalnih iona iz okludirane u pitku vodu, čak i u značajnim količinama koje bi mogle utjecati na zdravstvenu ispravnost vode za piće.

Pregledom dostupnih literatura i baza podataka nije pronađena relevantna studija koja se bavi prikazom koncentracija mangana i željeza nakon aeracija u vodoopskrbnom sustavu kod krajnjeg potrošača, te stoga usporedba rezultata trenutno nije dostupna.

6. Zaključci

Nakon pregleda literature, uzorkovanja, obrade uzorka, te obrade i rasprave rezultata, dolazi se do zaključka da:

- Zbog dobro vođenog postupka kondicioniranja vode za piće u vodoopskrbnom sustavu otoka Krka se ne javljaju povišene koncentracije mangana i željeza iznad M.D.K.
- Pitka voda je po sadržaju metala u potpunosti sigurna i njeno konzumiranje ne predstavlja javnozdravstveni rizik za opću populaciju
- Povišenje koncentracije pojedinog metala je slučajno i ovisno o stanju vodoopskrbnog sustava kod krajnjeg potrošača
- Koncentracije metala od interesa analizirane u svrhe redovitog i revizijskog monitoringa se statistički ne razlikuju
- Način uzorkovanja ne utječe na koncentraciju metala u uzorcima.

7. Literatura

1. Khublaryan M G. Types and properties of water-Encyclopedia od life support system Volumen 1. EOLLS Publisher, Oxford, United Kingdom; 2009.
2. Tedeschi S. Zaštita voda. Hrvatsko društvo građevinskih inženjera. Zagreb; 1997.
3. Khublaryan M G. Types and properties of water-Encyclopedia od life support system Volumen 2. EOLLS Publisher, Oxford, United Kingdom; 2009.
4. Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18, 16/20) na snazi od 20.02.2020.
5. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017); 2848
6. K. Sharma S. Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety. The Royal Society of Chemistry; 2015.
7. Manganese in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality; 2004.
8. Khatria N, Tyagia S, Rawtani D. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. Journal of Water Process Engineering; 2019.
9. Chin A.D. Water-quality engineering in Natural Systems, A John Wely and Sons INC, University of Miami, Florida, 2006.
10. Slavuj L, Čanjevac I, Opačić V T. Vodoopskrba kao faktor održivog razvoja turizma otoka Krka, Hrvatski geografski glasnik, 71/2, 23 – 41, 2009.
11. Piškur V, Živković S, Brusić D, Meden M. Uklanjanje željeza i mangana iz vode izvora Vela fontana na otoku Krku, XVIII znanstveno-stručni skup Voda i javna vodoopskrba, Zbornik radova, 2014.
12. Elaborat zaštite okoliša za ocjenu o potrebi procjene utjecaja na okoliš za zahvat: Uređenje kompletne infrastrukture servisne zone Zabrdica u Vrbniku, Općina Vrbnik, 2017.
13. Akumulacija Ponikve, Vodozahvat Vela Fontana, Završni izvještaj o uzrocima zamućenja vode u ožujku 1997. godine, Hidroinženjering, Zagreb, 1997.
14. Wilschefski S.C., Baxter M.R. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects Clin Biochem Rev. 40(3): 115–133., 2019.

8. Popis skraćenica i akronima

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija

M.D.K. – Maksimalno dopuštena koncentracija

ICP-MS – Spektroskopija masa s induktivno spregnutom plazmom

