

HRVATSKI ZAVOD ZA JAVNO ZDRAVSTVO I
ŽUPANIJSKI ZAVODI ZA JAVNO ZDRAVSTVO
pod pokroviteljstvom ministra zdravstva,
prof. dr. sc. Milana Kujundžića, prim. dr. med.
organiziraju

XXIII.

ZNANSTVENO - STRUČNI SKUP



VODA I JAVNA
VODOOPSKRBA

1. - 4. listopada 2019. godine
Hotel Materada, Poreč, Hrvatska

ZBORNİK RADOVA

PROCEEDINGS

XXIII. ZNANSTVENO – STRUČNI SKUP

XXIII. SCIENTIFIC AND PROFESSIONAL CONFERENCE



VODA I JAVNA VODOOPSKRBA

WATER AND PUBLIC WATER SUPPLY

1. - 4. listopada 2019. godine

Poreč
Hotel Materada

ORGANIZATORI / ORGANIZERS

Hrvatski zavod za javno zdravstvo / Croatian Institute of Public Health
Županijski zavodi za javno zdravstvo / County Institutes of Public Health

POKROVITELJ / PATRON

Ministar zdravstva Prof. dr. sc. Milan Kujundžić, prim. dr. med.

IZDAVAČ / PUBLISHER

Hrvatski zavod za javno zdravstvo / Croatian Institute of Public Health

GLAVNI UREDNIK / CHIEF EDITOR

dr. sc. Magdalena Ujević Bošnjak dipl. ing.

LEKTURA / PROOFREADING

Sanja Stojić, mag. educ. philol. germ.

NASLOVNICA / COVER

Foto
Julien Duval

Dizajn
Scapen Design

LIKOVNO-GRAFIČKA PRIPREMA / DESIGN AND PREPRESS

Scapen Design

TISAK I UVEZ / PRINTING AND BINDING

Printis d.o.o

NAKLADA / ISSUE

150

ISBN 978-953-7031-92-3

CIP zapis je dostupan u računalnome katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 001041253.
A CIP catalogue record of this publication is available from the National And University Library in Zagreb under No 001041253.

UZORKOVANJE I PRAĆENJE (MONITORING) OLOVA U VODI ZA LJUDSKU POTROŠNJU

SAMPLING AND MONITORING OF LEAD IN THE WATER FOR HUMAN CONSUMPTION

Magdalena Ujević Bošnjak¹, Filip Tomljenović¹, Jurica Štiglic¹, Livia Kurajica¹, Emanuela Drljo¹

¹Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Rockefellerova 7, Zagreb, Hrvatska

magdalena.ujevic@hzjz.hr

SAŽETAK

Toksičnost olova dobro je poznata i Svjetska zdravstvena organizacija preporučila je 10 µg/L kao maksimalno dopuštenu koncentraciju (MDK) olova u vodi za piće. Glavni izvor onečišćenja vode za ljudsku potrošnju olovom jesu olovne cijevi, lemovi i armature od mjedi dok su manji izvori PVC cijevi koje sadržavaju olovne stabilizatore i pocinčane čelične cijevi. Uzorkovanje i monitoring (praćenje) olova u vodi za ljudsku potrošnju radi se u različite svrhe: radi utvrđivanja kvalitete vode na izvorištu, provjere i validiranja rada postrojenja za obradu vode, provjere distribucijske mreže i unutarnjih instalacija sve do mjesta potrošnje vode kod krajnjih potrošača. S ciljem harmonizacije postupaka uzorkovanja i praćenja olova, Europska komisija dala je smjernice za uzorkovanje i praćenje olova u vodi za piće, a u Aneksu Direktive o vodi za ljudsku potrošnju iz 2015. godine dopunjen je način uzorkovanja za olovo, što je preuzeto i u nacionalno zakonodavstvo Republike Hrvatske. U radu su prikazani rezultati praćenja olova u vodi za ljudsku potrošnju, ukupno 145 uzoraka, na 17 slavina na području grada Zagreba, pri čemu su uzorci uzorkovani različitim metodama uzorkovanja, i to: prvi mlaz, drugi mlaz, ispiranje od 5 minuta, stagnacija od 30 minuta, dnevni slučajni uzorak. Uzorkovanje prvog mlaza daje najveće, a uzorkovanje nakon ispiranja najmanje masene koncentracije olova, pri čemu ispiranje nije uvijek učinkovito u smanjenju koncentracije olova ispod MDK vrijednosti. Rezultati pokazuju da metoda uzorkovanja dnevnog slučajnog uzorka i stagnacije od 30 minuta daju usporedive srednje vrijednosti, ali je postotak neispravnih uzorka za 20 % manji metodom stagnacije od metode slučajnog uzorka.

Ključne riječi: voda za ljudsku potrošnju, olovo, uzorkovanje, dnevni slučajni uzorak, ispiranje, stagnacija

ABSTRACT

Lead toxicity is well known, and the World Health Organization has recommended 10 µg/L as the maximum allowed concentration (MAC) of lead in drinking water. The main sources are lead pipes, solders and brass fittings while the minor sources are PVC pipes containing lead stabilizers and galvanized steel pipes. Sampling and monitoring of lead in water for human consumption is used for different purposes: to determine the quality of water at the source, to verify and validate the operation of the water treatment plant, to check the distribution network and indoor installations to the point of consumption of water by end consumers. In order to harmonize lead sampling and monitoring procedures, the European Commission has provided guidelines for the sampling and monitoring of lead in drinking water, and the 2015 Annex to the Drinking Water Directive prescribed the method of sampling for lead, which has also been transposed into the national legislation of the Republic of Croatia. In this paper, the results of the monitoring of lead in water for human consumption, in total 145 samples, at 17 taps in the Zagreb area are presented, in which samples were sampled by different sampling methods: first draw, second draw, 5-minute flush, 30-minute stagnation, random daytime sample. Sampling of the first draw yields the largest, and sampling after flushing the least

mass concentration of lead, where flushing is not always effective in reducing the concentration of lead below the MAC value. The results show that the random daytime sampling method and the 30-minute stagnation yield comparable mean values, but the percentage of unsafe samples is by 20% less with the stagnation than with random daytime sampling.

Key words: water for human consumption, lead, sampling, random day time sampling, flushing, stagnation

1. UVOD

Incidenti povezani s povećanim koncentracijama olova u vodi za ljudsku potrošnju još uvijek se pojavljuju, bez obzira na to što je još sredinom 1980-ih napušteno korištenje olovnih cijevi u vodoopskrbnim sustavima. U mnogim naseljima diljem svijeta još uvijek postoje olovne instalacije, osobito, na primjer, u starijim dijelovima gradova, pa tako voda za piće i dalje ostaje značajan izvor izloženosti olovu u kućanstvima u kojima se nalaze olovne cijevi, lemovi i armature od mjedi. Većina je zemalja kao maksimalno dopuštenu koncentraciju olova prihvatila preporuku Svjetske zdravstvene organizacije od 10 µg/L [1]. Nadalje, mnoge su zemlje regulirale i protokol uzorkovanja. Tako je, na primjer, u SAD-u propisano da se uzorkuje prvi mlaz nakon 6 sati stagnacije bez prethodnog ispiranja [2], u Kanadi (Onatrio) uzorkuju se prve dvije litre vode nakon stagnacije od 30 minuta kojoj je prethodilo ispiranje [3]. S druge strane, također u Kanadi, u Quebecu, kao i u Australiji, propisano je uzorkovanje nakon 2-5 minuta ispiranja [4,5]. Europska komisija je u Direktivi o vodi za ljudsku potrošnju (DWD) iz 1998. godine [6] navela da se koristi protokol uzorkovanja koji će biti indikativan za tjednu izloženost potrošača. U skladu s tim je u prethodno važećem Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju ("Narodne novine", 125/13) u Prilog I, Tablica 3, u Napomeni 3. bilo definirano sljedeće: „M.D.K. – vrijednost se odnosi na uzorak vode uzorkovan prema odgovarajućoj metodi uzorkovanja na slavini tako da predstavlja prosjek tjednog unosa.“ [7]. Međutim, metoda uzorkovanja nije bila propisana sve dok nedavnim dopunama Direktive iz 2015. godine [8] nije definirano da se uzorkuje dnevni slučajni uzorak, i to 1L prvog mlaza bez prethodnog ispiranja u slučajno odabrano doba dana i na slučajno odabranim lokacijama. Također je državama članicama dana mogućnost da mogu uzorkovati prvi mlaz nakon definiranog razdoblja stagnacije, koje obično iznosi 30 minuta, ako se na takav način ne dobije manji broj neispravnih uzoraka. Prije stagnacije slavinu je potrebno potpuno isprati. Republika Hrvatska (RH) prenijela je odredbe iz dopuna DWD-a kroz izmjene i dopune Zakona o vodi za ljudsku potrošnju ("Narodne novine", 104/17) [9] i kroz 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 ("Narodne novine", broj 125/17), gdje je u članku 13. stavku 4. definirano uzorkovanje za određivanje metala, posebno bakra, olova i nikla [10].

Ovisno o svrsi uzorkovanja i praćenja olova u vodi za ljudsku potrošnju, na primjer, radi utvrđivanja kvalitete vode na izvorištu, provjere i validiranja rada postrojenja za obradu vode, provjere distribucijske mreže i unutarnjih instalacija sve do mjesta potrošnje vode kod krajnjih potrošača, razlikovat će se i način uzorkovanja. Najčešće primjenjivane metode uzorkovanja uključuju uzorkovanje prvog mlaza, sekvencionalno uzorkovanje, proporcionalno uzorkovanje, uzorkovanje dnevnog slučajnog uzorka, uzorkovanje nakon ispiranja [11]. Svaka metoda uzorkovanja ima prednosti i nedostatke te, također, donosi drukčije ishode / zaključke. Tako će, na primjer, uzorkovanje prvog mlaza nakon stagnacije od najmanje 6 sati moći ukazati na eventualno onečišćenje olovom blizu slavine ili unutar zgrade (objekta), ali neće moći ukazati na onečišćenje olovom uzrokovano čimbenicima izvan zgrade / objekta [12,13]. Sekvencionalno uzorkovanje može pomoći u otkrivanju i lociranju izvora olova unutar i izvan zgrade / objekta ako se prikupi dovoljan broj uzoraka [13,14,15].

Dnevni slučajni uzorak zahtijeva uzorkovanje 1L vode bez prethodnog ispiranja kako bi se dobila informa-

cija o uobičajenom dnevnom korištenju vode na slučajno odabranom mjestu u slučajno odabrano doba dana. Dnevni slučajni uzorak ne može pomoći u lociranju izvora olova i zahtijeva veći broj uzoraka kako bi bio reprezentativan [16]. Uzorkovanje nakon ispiranja odnosi se na uzorkovanje obavljeno nakon što se sustav ispirao u određenom vremenskom razdoblju. U Tajvanu se primjenjuje ova metoda jer je isporučitelj vodne usluge odgovoran do vodomjera te se ispiranjem ispere voda iz kućnih instalacija i uzorkuje voda koja se isporučuje korisnicima [17]. U slučaju da se pronađu povišene koncentracije olova, ovakvim načinom uzorkovanja potvrđuje se da je do kontaminacije olovom došlo zbog kontaminirane vode koju isporučitelj isporučuje korisnicima, a ne zbog kućnih instalacija. Međutim, ovakvim načinom uzorkovanje ne dolazi se do podataka o stanju interne mreže.

U prijedlogu nove Direktive o vodi za ljudsku potrošnju [18] olovo je posebno izdvojeno uz praćenje *Legionella* spp. u okviru procjene rizika kućnih instalacija te je tehnikama uzorkovanja potrebno dati veći značaj kako bi podaci koji se dobiju bili svrsishodni.

U literaturi su dostupni radovi o uzorkovanju olova različitim metodama, ali je podatke teško uspoređivati zbog različitih metoda primijenjenih na različitim lokacijama [19,20]. Nedavno je objavljena studija usporedbe 4 načina uzorkovanja na jednoj lokaciji, odnosno na 7 slavina u zgradi sveučilišta u Tajvanu [11].

Cilj je ovog rada usporediti različite metode uzorkovanja vode za određivanje olova u vodi za ljudsku potrošnju u više zgrada na različitim lokacijama u gradu Zagrebu kako bi se obuhvatila različita razdoblja gradnje objekata odnosno različite starosti i vrste vodovodnih instalacija. Uzorkovanje je uključivalo uzorkovanje: prvog mlaza, drugog mlaza, ispiranje od 5 minuta, dnevnog slučajnog uzorka, prvog mlaza nakon stagnacije od 30 minuta s prethodnim ispiranjem. Također su na dvije lokacije dodatno uzorkovani i uzorci nakon ispiranja od 30 sekunda kako bi se istražile promjene u koncentracijama olova nakon različitog vremena ispiranja.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Lokacije uzorkovanja

Uzorci voda uzoravani su s ukupno 17 slavina na 5 lokacija u gradu Zagrebu, od kojih je jedna privatna zgrada i četiri javne ustanove. Lokacije uzorkovanja su: Bukovac (4 slavine oznake BUK_S1 do S4), Rockefellerova ulica (4 slavine oznaka SMIB_S1 i SZE_S1 od S3), Cvjetni trg (4 slavine oznake SSZD_S1 do S4), Marulićev trg (1 slavina, MAR_S1) i Kajzerica (4 slavine oznake SZMR_S1 do S4).

2.2. Uzorkovanje

Uzorkovanje je provedeno u dvije kampanje (dva ciklusa) uzorkovanja u razdoblju od lipnja do kolovoza 2019. godine, pri čemu je uzorkovano ukupno 145 uzoraka. Od ukupno 17 slavina obuhvaćenih istraživanjem, njih 12 uzorkovano je u obje kampanje, a 5 slavina obuhvaćeno je samo drugom kampanjom (slavine na Bukovcu i na Marulićevom trgu). Tijekom obje kampanje korišteno je pet različitih metoda / protokola uzorkovanja, i to uzorkovanje prvog mlaza, drugog mlaza odmah nakon prvog, uzorak nakon 5 minuta ispiranja, uzorak stagnacije od 30 minuta uz prethodno ispiranje i dnevni slučajni uzorak. Uzorci prvog mlaza uzorkovani su ujutro prije ostalih aktivnosti (stagnacija od otprilike 8 sati) u dogovoru s vlasnicima objekata. Istoga su dana uzorkovani drugi mlaz, uzorci nakon 5 minuta ispiranja i uzorak nakon stagnacije od 30 minuta. Dnevni slučajni uzorak uzorkovan je nenajavljeno tijekom jednog od sljedećih dana. Valja naglasiti da, za razliku od dnevnih slučajnih uzoraka uzorkovanih na slučajno odabranom mjestu uzorkovanja, u ovom istraživanju lokacije su bile predefinirane, a odabiralo se slučajno vrijeme uzorkovanja tijekom dana. Kod svakog uzorkovanja uzorkovana je 1L uzorka u plastičnu ambalažu. Osiguranje kvalitete uzorkovanja provedeno je koristeći terenske slijepe probe.

U dvjema kampanjama uzorkovanja koncentracije olova u slijepoj probi bile su ispod granice detekcije, ukazujući da tijekom uzorkovanja nije došlo do kontaminacije.

2.3. Analitičke metode

Tijekom uzorkovanja na terenu određivana je električna vodljivost i redoks potencijal uz pomoć prijenosnog multimetra HACH HQ40d, temperatura uz pomoć ubodnih termometara Testo 106 i Amarell Maxi Pen, rezidualni klor uz pomoć kolorimetra HACH Pocket Colorimeter II, a isti dan po dolasku u laboratorij mjerena je pH vrijednost WTW inoLab Level2 pH-metrom, mutnoća HANNA HI98703 turbidimetrom i alkalitet titracijski sukladno normi HRN EN ISO 9963 –1:1998. Mjerna je oprema prije odlaska na teren kalibrirana i provjerena standardnim otopinama. Masene koncentracije olova, bakra, cinka, nikla, mangana, željeza, stroncija i barija određivane su uz pomoć Agilent 7900 ICP-MS sukladno normi HRN EN ISO 17294-2:2016, a koncentracija klorida, nitrata i sulfata tehnikom ionske kromatografije na Dionex ICS 5000 sukladno normi HRN EN ISO 10304-1:2009.

2.3. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka napravljena je uz pomoć programa Statistica 9.1. (Stat.Sof.Inc., Tulsa, SAD) uz razinu značajnosti od $p < 0,05$. Rezultati su prikazani uz pomoć deskriptivne statistike, aritmetičkom sredinom, medijanom, standardnom devijacijom i rasponom podataka (minimum - maksimum). Za određivanje korelacije među praćenim pokazateljima primjenjivan je Spearmanov koeficijent korelacije. Za utvrđivanje statistički značajne razlike koncentracije olova dobivene različitim metodama uzorkovanja primjenjivan je neparametrijski Kruskal-Wallis H test.

Tablica 1. Srednje vrijednosti, medijani, minimumi, maksimumi i standardne devijacije fizikalno-kemijskih parametara, uključujući i olovo, određivanih u uzorcima vode uzorkovanim na slavinama uz pomoć pet različitih metoda uzorkovanja (N=145)

Pokazatelj (mjerna jedinica)	Sred.vrij.	Medijan	Minimum	Maksimum	Std. Dev.
Temperatura (°C)	23,0	22,9	17,0	28,9	2,7
Mutnoća (NTU)	1,62	0,39	0,11	18,50	2,80
pH vrijednost (pH jedinica)	7,30	7,30	7,10	7,60	0,10
Električna vodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	736,6	688,0	649,0	884,0	73,3
ORP (mV)	621,7	645,0	328,0	791,0	102,5
Slobodni rezidualni klor (mg/L Cl_2)	0,116	0,100	0,025	0,380	0,087
Alkalitet ($\text{mgHCO}_3^-/\text{L}$)	434,5	433,0	393,0	486,0	24,2
Nitrati (mg/L NO_3^-)	16,5	17,0	0,5	22,8	4,0
Kloridi (mg/L)	44,2	32,9	25,1	66,7	15,4
Sulfati (mg/L)	32,4	23,2	18,1	49,5	12,0
Stroncij ($\mu\text{g}/\text{L}$)	251,6	235,6	188,3	348,3	43,9
Barij ($\mu\text{g}/\text{L}$)	55,9	47,7	42,1	78,5	12,9
Mangan ($\mu\text{g}/\text{L}$)	6,4	1,0	0,1	67,6	15,2
Željezo ($\mu\text{g}/\text{L}$)	107,5	20,0	0,2	1436,4	220,8
Nikal ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1,2	0,6	0,1	15,1	1,9
Bakar ($\mu\text{g}/\text{L}$)	26,4	18,5	3,2	168,9	26,2
Cink ($\mu\text{g}/\text{L}$)	733,4	156,9	2,6	7065,8	1231,0
Olovo ($\mu\text{g}/\text{L}$)	11,7	7,6	0,5	113,7	17,8

3. REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 1 donosi prikaz srednje vrijednosti, medijana, minimuma, maksimuma i standardne devijacije fizikalno-kemijskih parametara, uključujući i olovo, praćenih u uzorcima vode uzorkovanim na 17 slavina uz pomoć pet različitih metoda uzorkovanja. Od 145 ukupno uzorkovanih uzoraka vode za ljudsku potrošnju na slavinama u javnim objektima i privatnim stanovima, bez obzira na metodu uzorkovanja, u njih 48 (33,1 %) pronađene su koncentracije olova iznad 10 µg/L. Koncentracije olova sezale su od 0,5 do 113,7 µg/L (tablica 1), pri čemu je najviša koncentracija uočena u uzorku drugog mlaza na lokaciji SZMR_S1.

Na 7 slavina, bez obzira na metodu uzorkovanja, koncentracije olova bile su ispod 10 µg/L dok su sve primjenjivane metode uzorkovanja samo na jednoj slavini pokazale koncentracije olova iznad 10 µg/L, i to na lokaciji MAR_S1.

pH vrijednosti sezale su od 7,10 do 7,60 pH jedinica, temperatura od 17 do 28,9 °C, električna vodljivost od 649 do 884 µS/cm, a oksido-redukcijski potencijal od 328 do 791 mV. Osim što uzorci nisu odgovalali zbog povišenih masenih koncentracija olova, još su neki pokazatelji pokazali vrijednosti veće od MDK, i to željezo, mangan i cink, dok je, na primjer, bakar bio u svim analiziranim uzorcima ispod MDK vrijednosti. Koncentracije cinka bile su veće od MDK vrijednosti u 19 uzoraka (13 %) s koncentracijama u rasponu od 2,6 do 7065,8 µg/L. Željezo je bilo prisutno u koncentracijama iznad 200 µg/L u 21 uzorku (14,5 %), a mangan u koncentracijama iznad 50 µg/L u 10 uzoraka (7,9 %).

3.1. Usporedba metoda

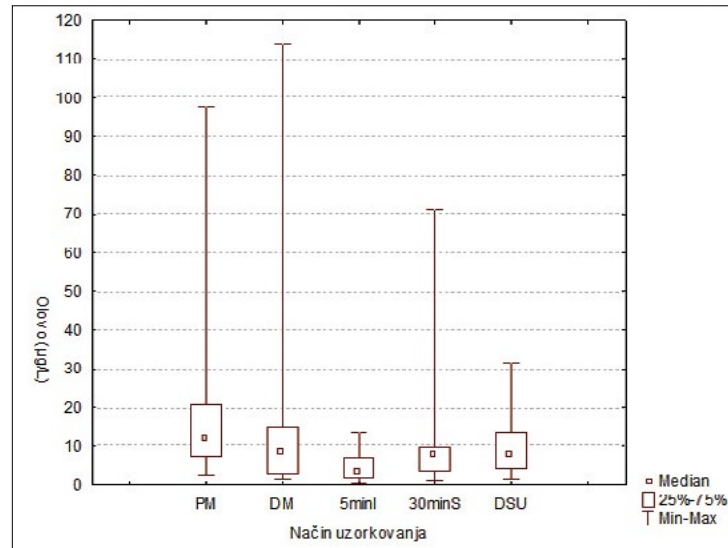
Na slici 1. donosimo prikaz masenih koncentracija olova uz primjenu 5 metoda uzorkovanja. Ovisno o metodi uzorkovanja, srednje vrijednosti masene koncentracije olova sezale su od 4,4 do 18 µg/L (tablica 2). Najveće srednje vrijednosti masene koncentracije olova uočene su u uzorcima prvog mlaza (18 µg/L), potom drugog mlaza (16,7 µg/L) dok je značajno smanjenje koncentracije olova uočeno nakon ispiranja od 5 minuta, pri čemu je srednja vrijednost olova iznosila 4,4 µg/L. Srednje vrijednosti olova u uzorcima uzorkovanim nakon 30 minuta stagnacije i u dnevnim slučajnim uzorcima su slične i iznosile su 9,5 odnosno 9,9 µg/L (tablica 2). Prema provedenom Kruskal-Wallisovom testu ($H(4, N=145) = 24,44085$ $p = ,0001$) postoji statistički značajna razlika među koncentracijama olova dobivenima različitim metodama uzorkovanja.

Tablica 2. Broj uzoraka, srednja vrijednost, medijan, standardna devijacija, minimum i maksimum za uzorke uzorkovane za određivanje olova uz pomoć pet metoda uzorkovanja

Metoda uzorkovanja	Broj uzoraka	Sred. vrijednost	Medijan	Std. Dev.	Minimum	Maksimum
Prvi mlaz	29	18,0	11,7	22,7	2,3	97,6
Drugi mlaz	29	16,7	8,7	27,4	1,6	113,7
5-minutno ispiranje	29	4,4	2,8	3,4	0,5	13,2
30-minutna stagnacija	29	9,5	8,2	12,7	1,3	71,1
Dnevni slučajni uzorak	29	9,9	8,2	7,4	1,6	31,6

U uzorcima prvog i drugog mlaza uočene su najveće oscilacije koncentracije olova s rasponima od 2,3 do 97,6 µg/L i 1,6 do 113,7 µg/L za uzorke prvog, odnosno drugog mlaza (slika 1). U uzorcima nakon stagnacije od 30 minuta i dnevnim slučajnim uzorcima koncentracije olova sezale su od 1,3 do 71,1 µg/L, odnosno 1,6 do 31,6 µg/L. Uzorci nakon ispiranja od 5 minuta pokazali su najmanju varijabilnost s koncentracijama koje su sezale od 0,5 do 13,2 µg/L, što je u skladu s već uočenom pojavom da ispiranje pomaže u dobivanju

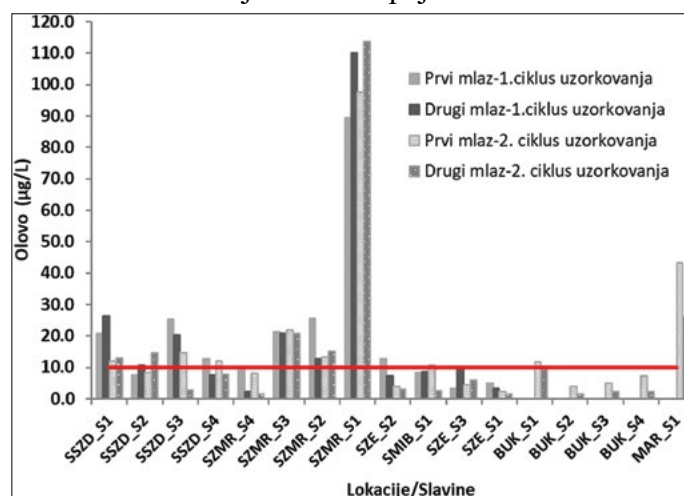
ponovljivih rezultata [20]. Velike oscilacije u koncentracijama prvog i drugog mlaza ne iznenađuju, obzirom na to da one ocrtavaju velike različitosti u instalacijama pojedinih zgrada obuhvaćenih ovim istraživanjem, kao i navike, odnosno načine korištenja vode na pojedinim lokacijama. Nadalje, uzorkovanje prvoga mlaza teško je provesti, poglavito ako se uzorkuje u privatnim objektima. Osim toga, ne samo da se slavina koja se uzorkuje ne bi smjela koristiti prije uzorkovanja prvog mlaza, već se i ostale aktivnosti koje uključuju puštanje vode unutar objekta ne bi trebale obavljati, na primjer, puštanje vode iz vodokotlića.



Slika 1. Vrijednosti olova u uzorcima uzorkovanim uz pomoć pet različitih metoda uzorkovanja: prvi mlaz (PM, n=29), drugi mlaz (DM, n=29), 5 minuta ispiranja (5minI, n=29), 30 minuta stagnacije (30 minS, n=29) i dnevni slučajni uzorak (DSU, n=29).

3.1.1. Prvi i drugi mlaz

Duga razdoblja stagnacije predstavljaju najgori mogući slučaj izloženosti olovu jer omogućuju da se olovo akumulira tijekom razdoblja stagnacije. Od ukupno 29 uzoraka prvog mlaza, njih 16 (55,2 %) imalo je masene koncentracije olova iznad MDK vrijednosti od 10 µg/L dok je kod uzoraka drugog mlaza 13 uzoraka prešlo MDK vrijednost (44,8 %). Nisu uvijek uzorci prvog mlaza imali najvišu koncentraciju olova. U 10 parova uzoraka prvog i drugog mlaza uzorci drugog mlaza imali su veće koncentracije od uzoraka prvoga mlaza, od čega je kod 7 parova ta koncentracija bila viša od 10 µg/L (Slika 2). Na ovim slavinama, gdje je najveća koncentracija olova pronađena na uzorku drugog mlaza, izvor olova je vjerojatno dalje od same slavine i mogao bi biti povezan s lemom ili olovnom cijevi. Slične pojave uočene su i u drugim istraživanjima [11, 21].



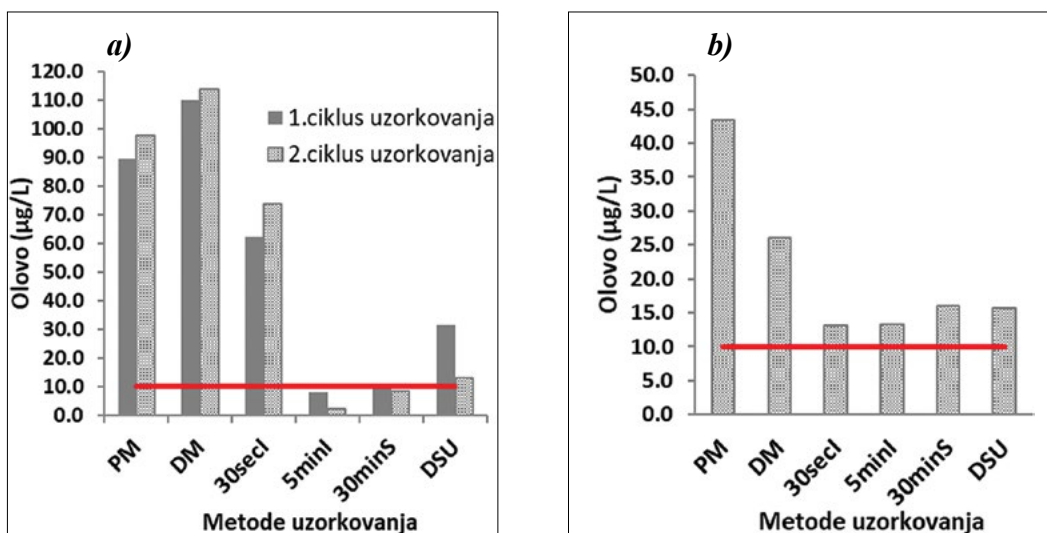
Slika 2. Koncentracije olova u uzorcima prvog i drugog mlaza na 12 uzorkovanih slavina u dva ciklusa uzorkovanja i na 5 slavina u jednom ciklusu uzorkovanja.

Jedna je slavina (SZMR_S1, slika 2) u oba ciklusa uzorkovanja pokazala visoke koncentracije olova u uzorcima prvog i drugog mlaza, što ukazuje na veliki doprinos same slavine i pripadajućih najbližih cijevi i spojeva nakon duže stagnacije.

3.1.2. Ispiranje

Uzorkovanje nakon ispiranja pokazalo je da od ukupno 29 uzoraka uzorkovanih ovom metodom, samo je jedan uzorak imao koncentraciju olova iznad 10 µg/L (3,4%). Ispiranje od 5 minuta pokazalo se učinkovitim u smanjenju koncentracije olova u ovom istraživanju, ukazujući na to da je u promatranim slučajevima izvor onečišćenja olovom uglavnom bio blizu slavini, ako ne i sama slavina. Tako je, na primjer, na slavini SZMR_S1, na kojoj su uočene najviše koncentracije olova u prvom i drugom mlazu, u uzorcima nakon ispiranja od 5 minuta koncentracija olova bila ispod 10 µg/L (slika 3a). Slični rezultati dobiveni su i u drugim istraživanjima, međutim, premda je ispiranje od 5 minuta pokazalo učinak u smanjenju koncentracije olova, također je uočeno i da ispiranje nije uvijek učinkovito i da razina smanjenja koncentracije olova ovisi o lokaciji [11,20], što je, na primjer, potvrđeno na lokaciji MAR_S1, na kojoj je i nakon ispiranja koncentracija olova iznad 10 µg/L (slika 3b), što ukazuje da unutar same zgrade vjerojatno postoje olovne cijevi.

Postoje istraživanja koja su pokazala veće koncentracije olova u uzorcima nakon ispiranja nego u prvom mlazu [20,21], što je povezano s postojanjem olovnih cijevi izvan samih zgrada / objekata u kojima su bile smještene uzorkovane slavine, što nije slučaj u objektima koji su obuhvaćeni našim istraživanjem.



Slika 3. Prikaz koncentracija olova dobivenih različitim metodama uzorkovanja tijekom dvaju ciklusa uzorkovanja na lokaciji SZMR_S1 (a) i tijekom jednog ciklusa na lokaciji MAR_S1 (b). PM-prvi mlaz, DM-drugi mlaz, 30 secl- 30 sekundi ispiranja, 5minI- 5 minuta ispiranja, 30 minS- 30 minuta stagnacije i DSU-dnevni slučajni uzorak.

3.1.3. Dnevni slučajni uzorak i stagnacija od 30 minuta

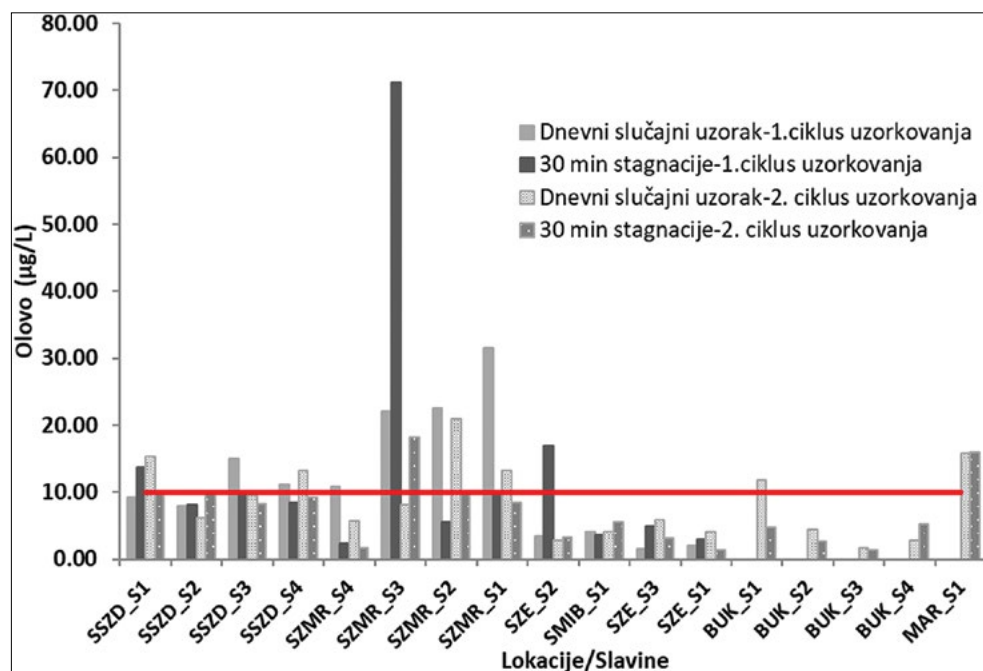
Uzorkovanje dnevnog slučajnog uzorka preporučeno je kao najbolja mjera procjene izloženosti olovu [22], a Europska ga je komisija preporučila kao metodu uzorkovanja u provedbi monitoringa vode za ljudsku potrošnju [8]. Od 29 uzoraka uzorkovanih metodom dnevnog slučajnog uzorka, njih 12 (41,4 %) imalo je masene koncentracije olova veće od 10 µg/L.

U isto vrijeme metodom stagnacije od 30 minuta samo je 6 uzoraka imalo koncentracije olova veće od 10 µg/L (20,7 %). Premda su metode dnevnog slučajnog uzorka i stagnacije od 30 minuta dale usporedive

srednje vrijednosti i identične medijane (Tablica 1), ipak je postotak uzoraka koji prelazi MDK vrijednost dvostruko manji uz primjenu metode stagnacije od 30 minuta.

Na trima slavinama (SSZD_S4, SZMR_S1, SZMR_S2,) tijekom oba ciklusa uzorkovanja dnevni slučajni uzorka bio je veći od 10 µg/L dok je na četirima slavinama (SSZD_S1 SSZD_S3 SZMR_S4 SZMR_S3) dnevni slučajni uzorka tijekom jednog ciklusa bio veći od 10 µg/L, a tijekom drugog ciklusa uzorkovanja manji od 10 µg/L. Na lokacijama BUK_S1 MAR_S1 proveden je jedan ciklus uzorkovanja i u njemu na ovim slavinama, također, pronađena koncentracija olova veća od 10 µg/L u dnevnom slučajnom uzorku.

Zanimljivo je da za tri slavine u kojima su nađene visoke koncentracije olova u dnevnom slučajnom uzorku u dvama ponovljenim uzorkovanjima (SSZD_S4, SZMR_S1, SZMR_S2,) koncentracije olova nakon 30 minuta stagnacije nisu prelazile 10 µg/L (slika 4), ukazujući na to da se nakon kraćeg razdoblja stagnacije ne mogu postići visoke koncentracije olova na ovim lokacijama.



Slika 4. Koncentracije olova u uzorcima dnevnog slučajnog uzorka i uzorka nakon stagnacije od 30 minuta na 12 uzorkovanih slavina u dva ciklusa uzorkovanja i na 5 slavina u jednom ciklusu uzorkovanja.

3.2. Olovo i ostali praćeni pokazatelji

Statistički značajna pozitivna korelacija uočena je između olova i temperature ($r_s=0,26$, $p<0,05$), mutnoće ($r_s=0,31$, $p<0,05$), pH vrijednosti ($r_s=0,38$, $p<0,05$), nikla ($r_s=0,31$, $p<0,05$), bakra ($r_s=0,47$, $p<0,05$) i cinka ($r_s=0,22$, $p<0,05$) dok je statistički značajna negativna korelacija uočena između olova i električne vodljivosti ($r_s=-0,47$), alkaliteta ($r_s=-0,49$), nitrata ($r_s=0,46$, $p<0,05$), klorida ($r_s=-0,51$, $p<0,05$), sulfata ($r_s=-0,49$, $p<0,05$) stroncija ($r_s=-0,51$, $p<0,05$) i barija ($r_s=-0,53$, $p<0,05$).

Statistički značajna korelacija olova s temperaturom ukazuje na veću reaktivnost i otpuštanje olova pri povišenim temperaturama, što je u skladu s istraživanjima koja su pokazala da je koncentracija olova veća tijekom ljeta [23]. Statistički značajna korelacija olova s bakrom i cinkom ukazuje na moguće zajedničko podrijetlo iz mjedi napravljenih od bakar:cink:olovo legura. Korozija cinka prepoznata je kao potencijalni okidač za otpuštanje olova [24,25].

4. ZAKLJUČAK

Od ukupno 17 slavina na kojima su obavljena uzorkovanja u ovom radu, na 7 slavina, bez obzira na metodu uzorkovanja, koncentracije olova bile su ispod 10 µg/L dok su sve primjenjivane metode uzorkovanja samo na jednoj slavini pokazale koncentracije olova iznad 10 µg/L. Na ostalih 9 slavina barem je jedna od primjenjivanih metoda pokazala vrijednosti olova iznad MDK vrijednosti.

U 52 % analiziranih uzoraka prvog mlaza koncentracije olova bile su veće od 10 µg/L, pri čemu se postotak uzoraka koji prelaze MDK vrijednost smanjio u drugom mlazu na 44,8 %, a nakon ispiranja od 5 minuta na 3,4 %. Povišene koncentracije olova u prve dvije litre uzorka i smanjene koncentracije u uzorcima nakon 5 minuta ispiranja ukazuju da je izvor onečišćenja olovom blizu slavine, i može biti ili sama slavina, ili olovne cijevi, lemovi i ventili u blizini slavine. Dobiveni rezultati ukazuju da se ispiranjem slavine može značajno smanjiti koncentracija olova (koncentracija olova smanji se i do 46 puta obzirom na koncentraciju prvog mlaza), ali u nekim slučajevima koncentracije i dalje mogu ostati iznad MDK vrijednosti, kao što je bio slučaj s jednom od slavina na kojoj se uzrokovalo.

Ovisno o primjenjivanoj metodi uzorkovanja, dobiveni se rezultati mogu razlikovati i do nekoliko desetaka puta. Odabir prave metode uzorkovanja presudan je za otkrivanje izvora onečišćenja olovom u internim (kućnim) instalacijama. U nekim će slučajevima vjerojatno trebati provesti sve metode uzorkovanja kako bi se utvrdio izvor onečišćenja dok će u drugim slučajevima već iz prvih analiza uzrok onečišćenja biti razvidan.

Cilj je ovog rada bio donijeti prikaz varijabilnosti rezultata, ovisno o metodi uzorkovanja koja se primjenjuje, a ujedno su primjenjivane dvije metode koje se koriste i u monitoringu vode za ljudsku potrošnju, i to dnevni slučajni uzorak i stagnacija nakon 30 minuta. Premda su obje te metode dale usporedive srednje vrijednosti, ipak je postotak uzoraka koji prelazi MDK vrijednost dvostruko manji uz primjenu metode stagnacije, zbog čega ova metoda ne bi bila pogodna za primjenu u monitoringu vode za ljudsku potrošnju. Međutim, ovo je istraživanje provedeno samo na području grada Zagreba, pa bi daljnjim istraživanjima trebalo obuhvatiti područje cijele RH i obuhvatiti više slučajno odabranih lokacija.

Zahvala

Ovaj rad izrađen je u okviru projekta financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost, projekt UIP-2017-05-3088.

Autori se zahvaljuju kolegama iz Odjela za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu i Odsjeka za metale i metaloide, Hrvatskog zavod za javno zdravstvo na pomoći u uzorkovanju i analizi uzoraka.

LITERATURA

- [1] WHO, *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4th ed. World Health Organization, Geneva, 2011.
- [2] United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2007. Lead and Copper Rule: Public Education and Other Public Information Requirements for Community Water Systems. Office of Water, Washington, DC, USA, p. 5.
- [3] Government of Ontario, 2002. Safe Drinking Water Act, 2002. Ontario Regulation 170/03 Drinking Water System, Ontario, Canada.
- [4] Ministère du Développement durable de l'Environnement et Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC), 2014. Guide d'évaluation et d'intervention relatif au suivi du plomb et du cuivre dans l'eau potable, p. 66 (Direction des eaux municipales).
- [5] AS/NZS 5667.5:1998
- [6] Direktiva Vijeća 98/83/EZ od 3. studenoga 1998. o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju.
- [7] Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13)

- [8] Direktive Komisije (EU) 2015/1787 od 6. listopada 2015. o izmjeni priloga II. i III. Direktivi Vijeća 98/83/EZ o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju (SL L 260, 7. 10. 2015.).
- [9] Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o vodi za ljudsku potrošnju ("Narodne novine", 104/17)
- [10] 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 ("Narodne novine", broj 125/17)
- [11] D.-Q. Ng, S.-W. Liu, Y.-P. Lin: Lead as a legendary pollutant with emerging concern: Survey of lead in tap water in an old campus building using four sampling methods. *Sci. Total Environ* **636** (2018) 1510–1516.
- [12] USEPA, 1991. Maximum contamination level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper, final rule. Fed. Regist. 56, 26460–26564
- [13] A. Sandvig, P. Kwan, G. Kirmeyer, B. Maynard, D. Mast, R.R. Trussell, S. Trussell, A. Cantor, A. Prescott, *Contribution of Service Line and Plumbing Fixtures to Lead and Copper Rule Compliance Issues*, Water Environment Research Foundation, 2009.
- [14] C. Cartier, E. Doré, L. Laroche, S. Nour, M. Edwards, M. Prévost: Impact of treatment on Pb release from full and partially replaced harvested lead service lines (LSLs). *Water Res.* **47** (2) (2013) 661–671.
- [15] B. Clark, S. Masters, M. Edwards: Profile sampling to characterize particulate lead risks in potable water. *Environ. Sci. Technol.* **48** (12) (2014) 6836–6843.
- [16] C.R. Hayes, S. Incedion, M. Balch: Experience in Wales (UK) of the optimization of ortho-phosphate dosing for controlling lead in drinking water. *J. Water Health* **6** (2) (2008) 177–185.
- [17] Taiwan EPA, 2015. Drinking Water Sampling Method – Drinking Water Distribution System (NIEAW101.55A). Dostupno na: <http://www.niea.gov.tw/niea/pdf/WATER/W10155A.pdf>.
- [18] Europska Komisija, 2018. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the quality of water intended for human consumption. COM(2017)753. 1 Feb. 2018.
- [19] P.J. Harvey, H.K. Handley, M.P. Taylor: Widespread copper and lead contamination of household drinking water, New South Wales, Australia. *Environ. Res.* **151** (2016) 275–285.
- [20] C. Cartier, L. Laroche, E. Deshommes, S. Nour, G. Richard, M. Edwards, M. Prévost: Investigating dissolved lead at the tap using various sampling protocols. *J. Am. Water Works Assoc.* **103** (3) (2011) 55
- [21] M. A. Del Toral, A. Porter, M. R. Schock: Detection and evaluation of elevated lead release from service lines: a field study. *Environ. Sci. Technol.* **47** (16) (2013) 9300–9307.
- [22] E.J. Hokestra, C.R. Hayes, R. Aertgeerts, A. Becker, M. Jung, A. Postawa, L. Russell, S. Witzczak, *Guidance on Sampling and Monitoring for Lead in Drinking Water*, European Commission, Joint Research Centre, Institute for health and consumer protection, Luxembourg 2009.
- [23] S. Chowdhury, F. Kabir, M. A. J. Mazumder, M. H. Zahir: Modeling lead concentration in drinking water of residential plumbing pipes and hot water tanks. *Sci. Total Environ* **635** (2018) 35–44
- [24] D.E. Kimbrough: Brass corrosion as a source of lead and copper in traditional and all-plastic distribution systems. *J. Am. Water Works Assoc.* **99** (8) (2007) 70–76.
- [25] E. Sarver, Y. Zhang, M. Edwards: Review of brass dezincification corrosion in potable water systems. *Corros. Rev.* **28** (3–4) (2010) 155–196.