



SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE

**38. Međunarodni
stručno - naučni skup**

VODOVOD I KANALIZACIJA '17

Zbornik radova

Kragujevac, 10 – 13. oktobar 2017.

CIP- Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије

628.1/.3(082)

**МЕЂУНАРОДНИ стручно-научни скуп Водовод и
канализација (38 ; 2017 ; Крагујевац)**

Zbornik radova / 38. Međunarodni stručno-naučni skup
Vodovod i kanalizacija '17, Kragujevac, 10-13. oktobar 2017. ;
[organizatori] Savez inženjera i tehničara Srbije ... [et al.] ;
[glavni i odgovorni urednik Časlav Lačnjevac]. - Beograd : Savez
inženjera i tehničara Srbije, 2017 (Zemun : "Dunav"). - 416 str. :
ilustr. ; 25 cm

Radovi na srp. i engl. jeziku. - Tekst lat. i cir. - Tiraž 220. -
Napomene uz tekst. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts.

ISBN 978-86-80067-36-0

1. Савез инжењера и техничара Србије (Београд)
- a) Водовод - Зборници
- b) Канализација - Зборници
- c) Отпадне воде - Зборници
- d) Водозахвати - Зборници

COBISS.SR-ID 246436364

PROCENA ZDRAVSTVENOG RIZIKA UPOTREBE MINERALNIH VODA NA PODRUČJU VRNJAČKE BANJE – HEMIJSKI I MIKROBIOLOŠKI APSEKT

HEALTH RISK ASSESSMENT OF USING OF MINERAL WATERS FROM VRNJAČKA BANJA – CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL ASPECT

ALEKSANDAR KOSTIĆ¹, BILJANA DOJČINOVIC²,
DANIJELA MILOVANOVIĆ³, SIMONA JAĆIMOVIĆ⁴,
ČASLAV LAČNJEVAC⁵, NEBOJŠA PANTELIĆ⁶

Rezime: Cilj istraživanja je bio da se uradi procena rizika po zdravlje ljudi od upotrebe mineralnih voda iz Vrnjačke Banje. Procena je izvedena na osnovu rezultata ICP-OES analize hemijskog sastava voda i na osnovu bakterijske analize uzorka. Ispitan je uticaj šest potencijalno toksičnih elemenata (As, Ba, B, Mn, Ni i Sr). Analizom akutnog i dugoročnog koeficijenta rizika po zdravlje ljudi utvrđeno je da ne postoji povišeni rizik osim dugoročnog rizika od pojave kancerogenih oboljenja usled prisustva barijuma. Vrednosti koeficijenta rizika, u tom slučaju, su bile oko 0,01 što je deset puta više od donje granične vrednosti. Rezultati bakterijske analize voda ukazali su na povišeno prisustvo aerobnih mezofilnih bakterija (25-90 jedinki/mL na 22°C tj. 6-28 jedinki/mL na 37°C) u uzorcima 03, 06 i 07 i sulforedukujućih klostridija u uzorku 05 (15 jedinki/50 mL).

Ključne reči: mineralne vode, hemijski sastav, mikrobiološka ispravnost, toksični elementi, zdravstveni rizik

Abstract: The aim of this work was to make assessment of human health risk caused by consummation of mineral waters from Vrnjačka Banja. This evaluation was made based on

¹ Aleksandar Kostić, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Nemanjina 6, Zemun, Beograd

² Biljana Dojčinović, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, Beograd

³ Danijela Milovanović, Institut za javno zdravlje, Odsek za sanitarnu mikrobiologiju, Kruševac, Vojvode Putnika 2, Kruševac

⁴ Simona Jaćimović, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Nemanjina 6, Zemun, Beograd

⁵ Časlav Lačnjevac, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Nemanjina 6, Zemun, Beograd

⁶ Nebojša Pantelić, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Nemanjina 6, Zemun, Beograd

results of chemical (ICP-OES) and bacteriological analysis of water samples from this spa. The influence of six potentially toxic elements (As, Ba, B, Mn, Ni i Sr) was examined. Acute and long-term hazard quotient (HQ) analysis has showed that there is no elevated health risk for human other than long-term risk of potentially carcinogenic diseases development due to the presence of barium in water. In that specific case, HQ values were about 0.01 which is ten times more than the lower limit value. According to bacteriological analysis of samples presence of aerobic mesophilic bacteria was determined (25-90 CFU/mL at 22°C ie. 6-28 CFU/mL at 37°C) in samples 03, 06 and 07, meanwhile, sulfite-reducing clostridia was detected only in sample 05 (15 CFU/50 mL).

Key words: mineral water, chemical composition, microbiological safety, toxic elements, health risk

1. Uvod

Voda za piće predstavlja jedan od najvažnijih prirodnih resursa. Sve veći stepen industrijalizacije u savremenom društvu doveo je do pogoršanja ekološke slike uz povećanje ugroženosti kompletnih vodenih ekosistema, uključujući i izvore vode za piće. Iz tog razloga, u razvijenim zemljama sveta sve se više inisistira na zaštiti kvalitetnih voda kao resursa budućnosti. Osim obične, pijaće vode, mineralne vode predstavljaju još jednu vrstu voda veoma često korišćenih u svakodnevnom životu. [9] mineralne vode definiše kao podzemne vode koje se zbog svog specifičnog fizičko-hemijskog sastava, temperature, prisustva nekih specifičnih komponenti ili radioaktivnih elemenata (u niskim koncentracijama) razlikuju od uobičajenih, nisko-mineralnih voda, koje koristimo u svakodnevnom životu kao pijaće. U zavisnosti od njihove namene mogu da se podele na tri osnovne klase:

- lekovite
- termalne
- industrijske.

Primena mineralnih voda u lekovite svrhe čini osnovu razvoja banjskog turizma koji, u Srbiji, predstavlja jedan od najvažnijih izvora prihoda u ovoj grani privrede. Jedna od najpoznatijih i najrazvijenijih banja je Vrnjačka Banja. Smeštena u dolini Zapadne Morave, na oko 200 km južno od Beograda, u bilizini Kruševca i planina Goč i Kopaonik bila je jedno od prvih urbanizovanih lečilišta u Srbiji. Prema podacima iz 2012. godine na području Vrnjačke Banje živi 27.527 stanovnika [10] ali se broj rezidenata uvećava značajno u toku špiceva turističke sezone. Mineralne vode u ovoj banji prvi su koristili stari Rimljani (zbog razvoja rudarstva na obližnjem Kopaoniku) na dva izvorišta – jedno kao pijaču a drugo kao lekovitu vodu u periodu I-IV vek nove ere. Nakon toga, zbog nepovoljnih geopolitičkih prilika, izvorišta u ovoj banji padaju u zaborav sve do 1835. godine kada je knez Miloš Obrenović angažovao rudarskog i geološkog stručnjaka barona Herdera, upravnika kraljevskih rudnika u Frajburgu, za procenu kvaliteta ovih voda. Kada je njegov zaključak glasio da su ove vode po svim karakteristikama bile potpuno na nivou voda u čuvenoj banji u Karlovim Varima [11] istorija je bila napisana a budućnost ovog lečilišta zagaranovana. Do sada je istraženo šest izvora mineralnih voda: tri topla (termalna) i tri hladna izvora. Svi ovi izvori su vulkanskog porekla sa relativno sličnim i ujednačenim fizičko-hemijskim sastavom uz mogućnost sezonskih varijacija kao i različitih odnosa određenih makro ili mikroelemenata u izvorištima. Na osnovu [8]

propisane su dozvoljene vrednosti za većinu elemenata kako bi se obezbedila i zdravstvena ispravnost korišćenih voda. Ovo se posebno odnosi na prisustvo tzv. toksičnih elemenata (poput arsena, mangana, bora, olova, nikla, hroma, kadmijuma...) čije prisustvo u ljudskom organizmu u značajnijim količinama može dovesti do pojave i razvoja akutnih i hroničnih bolesti uključujući i kancerogena oboljenja. Osim procene kvaliteta mineralnih voda na osnovu njihovog fizičko-hemijskog sastava vrlo je važno da one ispune i standarde mikrobiološke ispravnosti koji su takođe propisani [8]. Zbog činjenice da se toksični elementi unose u organizam i putem hrane i da će se njihov negativan efekat po zdravlje izraziti kao kumulativni osim ispitivanja trenutnog stanja kvaliteta vode vrlo je važno uraditi i procenu zdravstvenog rizika unosa ovih voda na nedeljnem nivou (akutni rizik) kao i na duži vremenski period koji se, po preporuci, računa na 30 godina i predstavlja tzv. hronični rizik po zdravlje ljudi [4].

Cilj ovog rada je bio da se, na osnovu utvrđenog fizičko-hemijskog sastava mineralnih voda kao i njihovog mikrobiološkog kvaliteta, uradi procena rizika po zdravlje ljudi koji ove vode koriste u lekovite svrhe ili za svakodnevnu upotrebu.

2. Materijal i metode

U radu je ispitano ukupno sedam uzoraka mineralnih voda. Uzorci su prikupljeni u periodu maj-avgust 2017. na sledećim izvoristima u Vrnjačkoj Banji: Snežnik (U01), Jezero (U02), Topla voda (U03), Borjak (U04), Beli izvor (U05), Vrnjačko vrelo (U06) i Slatina (U07).

Na osnovu rezultata ICP-OES analize urađena je procena nedeljnog unosa (PNU) toksičnih metala usled upotrebe mineralnih voda [5]. Na osnovu podataka Agencije za zaštitu životne sredine prosečna potrošnja mineralnih voda, po glavi stanovnika, u Srbiji iznosi 70 L godišnje tj. 0,19 L/dan (<http://www.sepa.gov.rs/index.php?menu=6&id=8005&akcija=showXlinked>). Prosečna telesna masa stanovnika u Srbiji iznosi 74,7 kg [4]. Na osnovu dobijenih vrednosti za PNU urađen je proračun koeficijenta akutnog rizika (KR_A) na osnovu sledeće jednačine:

$$KR_A = PNU/TNU \quad (1)$$

gde je TNU-procenjeni tolerantni nedeljni unos toksičnih metala (FAO, 2010).

Osim akutnog, na osnovu literaturne preporuke [12], [4] urađena je i procena dugoročnog rizika od pojave kancerogenih oboljenja izražena kroz oralni unos vode (U_{oral}).

Na osnovu dobijenih vrednosti za U_{oral} urađen je proračun i procena koeficijenta dugoročnog rizika (KR) od pojave karcinogenih oboljenja na osnovu jednačine:

$$KR = U_{oral}/R_f D_{oral}$$

gde su $R_f D_{oral}$ US-EPA referentne vrednosti dozvoljenog prisustva toksičnih metala u vodi [6].

Mikrobiološka (bakterijska) analiza uzoraka mineralnih voda izvršena je standardnim metodama za higijensko ispitivanje kvaliteta pićih voda (1990).

Rezultatima su obuhvaćeni sadržaji mezofilnih bakterija na 22 i 37°C kao i sadržaji sulforedukujućih klostridija.

3. Rezultati i diskusija

3.1. Hemijski aspekt procene zdravstvenog rizika

Na osnovu ICP-OES analize dobijene su koncentracije odabranih potencijalno toksičnih elemenata koje su prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata [mg/L] u uzorcima mineralnih voda iz Vrnjačke Banje

uzorak	As	Ba	B	Mn	Ni	Sr
U01	0,0057	0,265	0,418	0,097	0,0160	0,864
U02	0	0,651	1,570	0,180	0,0016	2,030
U03	0,0017	0,523	0,848	0,100	0	1,450
U04	0,0050	0,195	0,233	0,120	0,0027	0,730
U05	0,0024	0,820	1,860	0,050	0,0096	2,420
U06	0,0240	0,021	0	0,006	0	0,140
U07	0,0015	0,771	1,890	0,240	0,0100	2,330

Rezultati procene akutnog zdravstvenog rizika dobijeni na osnovu određenog sadržaja odabranih potencijalno toksičnih elemenata u mineralnim vodama prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Vrednosti akutnog koeficijenta rizika (KR_A) usled oralnog unosa toksičnih elemenata u mineralnim vodama Vrnjačke Banje

	uzorak		U01	U02	U03	U04	U05	U06	U07
	TNU [mg/L]								
As	0,014		10^{-4} 0,007	0 0	$3 \cdot 10^{-5}$ 0,002	$9 \cdot 10^{-5}$ 0,006	$4 \cdot 10^{-5}$ 0,003	$4 \cdot 10^{-4}$ 0,03	$3 \cdot 10^{-5}$ 0,002
Ba	0,7		$5 \cdot 10^{-3}$ 0,007	$1 \cdot 10^{-2}$ 0,02	$9 \cdot 10^{-3}$ 0,01	$3,5 \cdot 10^{-3}$ 0,005	$1,5 \cdot 10^{-2}$ 0,02	$4 \cdot 10^{-4}$ 0,0005	$1,5 \cdot 10^{-2}$ 0,02
B	0,616		$7 \cdot 10^{-3}$ 0,01	$3 \cdot 10^{-2}$ 0,05	$1,5 \cdot 10^{-2}$ 0,03	$4 \cdot 10^{-3}$ 0,007	$3 \cdot 10^{-2}$ 0,05	0 0	$3 \cdot 10^{-2}$ 0,05
Mn	1,4		$2 \cdot 10^{-3}$ 0,001	$3 \cdot 10^{-3}$ 0,002	$2 \cdot 10^{-3}$ 0,001	$2 \cdot 10^{-3}$ 0,001	$9 \cdot 10^{-4}$ 6 \cdot 10^{-4}	$1 \cdot 10^{-4}$ 8 \cdot 10^{-5}	$4 \cdot 10^{-3}$ 0,003
Ni	0,154		$2 \cdot 10^{-4}$ 0,002	$3 \cdot 10^{-5}$ 2 \cdot 10^{-4}	0 0	$5 \cdot 10^{-5}$ 3 \cdot 10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$ 0,002	0 0	$2 \cdot 10^{-4}$ 0,002
Sr	4,2		$1,5 \cdot 10^{-2}$ 0,004	$4 \cdot 10^{-2}$ 0,009	$3 \cdot 10^{-2}$ 0,006	$1,5 \cdot 10^{-2}$ 0,004	$4 \cdot 10^{-2}$ 0,009	$2 \cdot 10^{-3}$ 6 \cdot 10^{-4}	$4 \cdot 10^{-2}$ 0,009

Procena akutnog zdravstvenog rizika vrši se na osnovu vrednosti dobijenog koeficijenta rizika za pojavu nekog akutnog oboljenja. Ukoliko njegova vrednost prelazi 1 smatra se da postoji značajan rizik za svakoga ko konzumira određenu vrstu hrane ili vode [4]. Uvidom u rezultate za KR_A u tabeli 2 jasno se može uočiti da su rizici za sve potencijalno toksične elemente obuhvaćene ovim istraživanjem daleko manji od 1 i, u tom smislu, zanemarljivo mali.

Iz tog razloga može se reći da su mineralne vode iz Vrnjačke Banje bezbedne za konzumiranje i da ne mogu prouzrokovati pojavu bilo kojeg akutnog oboljenja. Međutim, da bi se dobila potpuna slika o hemijskoj bezbednosti i ispravnosti ispitivanih uzoraka voda bilo je potrebno uraditi i procenu dugoročnog rizika po zdravlje konzumenata ovih voda od, pre svega, pojave i razvoja malignih oboljenja uzrokovanih prisustvom potencijalno toksičnih elemenata. Rezultati navedene analize prikazani su u tabeli 3

Tabela 3. Vrednosti dugoročnog koeficijenta rizika (KR_{oral}) usled oralnog unosa toksičnih elemenata u mineralnim vodama Vrnjačke Banje

	uzorak		U01	U02	U03	U04	U05	U06	U07
	RfD _{oral} [mg/dan·kg]	U _{oral} KR _{oral}							
As	1,5		1,5·10 ⁻⁵ 10⁻⁵	0 0	4·10 ⁻⁶ 3·10⁻⁶	1,5·10 ⁻⁵ 10⁻⁵	6·10 ⁻⁶ 4·10⁻⁶	6·10 ⁻⁶ 4·10⁻⁵	4·10 ⁻⁶ 3·10⁻⁶
Ba	0,2		7·10 ⁻⁴ 0,003	2·10 ⁻³ 0,01	1,5·10 ⁻⁵ 0,007	5·10 ⁻⁴ 0,002	2·10 ⁻³ 0,01	5,5·10 ⁻⁵ 3·10⁻⁴	2·10 ⁻³ 0,01
B	0,6		10 ⁻³ 0,002	4·10 ⁻³ 0,007	2·10 ⁻³ 0,004	6·10 ⁻⁴ 0,001	5·10 ⁻³ 0,008	2,5·10 ⁻⁶ 4·10⁻⁶	5·10 ⁻³ 0,008
Mn	0,14		2,5·10 ⁻⁴ 0,002	4,5·10 ⁻⁴ 0,003	2,5·10 ⁻⁴ 0,002	3·10 ⁻⁴ 0,002	1,3·10 ⁻⁴ 9·10⁻⁴	1,5·10 ⁻⁵ 10⁻⁴	6·10 ⁻⁴ 0,004
Ni	0,02		4·10 ⁻⁵ 0,002	4·10 ⁻⁶ 2·10⁻⁴	0 0	7·10 ⁻⁶ 3·5·10⁻⁴	2,5·10 ⁻⁵ 0,001	0 0	2,5·10 ⁻⁵ 0,001
Sr	4,2*		2·10 ⁻³ 5·10⁻⁴	5·10 ⁻³ 0,001	4·10 ⁻³ 9·10⁻⁴	2·10 ⁻³ 5·10⁻⁴	6·10 ⁻³ 0,002	3,5·10 ⁻⁴ 8,5·10⁻⁵	6·10 ⁻³ 0,002

* Nije regulisano od strane EPA-e, već novijim istraživanjima (Alfredo et al., 2014)

Ukoliko su vrednosti dugoročnog koeficijenta rizika usled oralnog unosa potencijalno toksičnih elemenata prilikom pijenja vode jednake 0,001 smatra se da postoji opravdani rizik od pojave kancerogenog oboljenja kod jednog stanovnika na hiljadu žitelja/posetilaca [6]. Svaka veća vrednost za KR_{oral} srazmerno povećava broj ugroženih konzumenata. Na osnovu dobijenih rezultata za vode iz Vrnjačke Banje može se uočiti da su vrednosti za barijum kod pet ispitivanih uzoraka veće od vrednosti 0,001 što se može smatrati opravdanim rizikom po zdravlje ljudi. Značajan rizik od pojave kancerogenih oboljenja postoji kod uzoraka 2, 5 i 7 gde je ugroženo zdravlje desetak konzumenata na hiljadu ispitivanih. Za sve ostale elemente vrednosti su na donjoj granici relevantnih ili ispod njih. Na osnovu toga, može se zaključiti da uzorci voda ispunjavaju, u najvećem broju slučajeva, i uslove u smislu dugoročne zdravstvene ispravnosti mineralnih voda.

3.2. Mikrobiološki aspekt procene zdravstvenog rizika

Rezultati ispitivanja prisustva određenih vrsta bakterija u uzorcima mineralnih voda prikazani su u tabeli 4.

Na osnovu dobijenih rezultata, poredeći ih sa maksimalno dozvoljenim vrednostima (MDV) definisanim važećim pravilnikom (2005), može se uočiti da je u tri uzorka (03,06 i 07) utvrđeno povišeno prisustvo mezofilnih aerobnih bakterija na 22°C odnosno na 37°C. Ove bakterije ukazuju na eventualnu nefekalnu kontaminaciju uzoraka voda i iako nisu od primarnog sanitarnog značaja korisne su upravo za procenu dugoročnog zdravstvenog rizika.

Tabela 4. Rezultati bakterijske analize uzorka mineralne vode iz Vrnjačke Banje

uzorak	aerobne mezofilne bakterije na 22°C*	aerobne mezofilne bakterije na 37°C*	sulforedukujuće klostridije**
	[broj jedinki u 1mL]	[broj jedinki u 1mL]	[broj jedinki u 50mL]
U01	1	1	<1
U02	<1	<1	<1
U03	45	26	<1
U04	<1	<1	<1
U05	<1	<1	15
U06	25	6	<1
U07	90	28	<1

* maksimalno dozvoljene vrednosti (MDV) u 1mL: 20 na 22 °C; 5 na 37 °C **MDV u 50mL: 0

Sa druge strane, sulforedukujuće klostridije mogu da budu i fekalnog porekla što u slučaju uzorka broj 5, u kome je zabeležen značajno povišen broj u odnosu na predviđenu MDV, ukazuje na njegovu moguću kontaminaciju o čemu bi trebalo povesti računa i utvrditi izvor prisustva ovih bakterija u njemu.

4. Zaključak

Na osnovu rezultata ovog istraživanja može se zaključiti da su mineralne vode sa područja Vrnjačke Banje uglavnom bezbedne za upotrebu od strane lokalnog stanovništva i posetilaca. U hemijskom smislu umereni dugoročni rizik postoji samo od prisustva barijuma u tri uzorka kao potencijalnog uzročnika kancerogenih oboljenja. Kada je u pitanju mikrobiološka ispravnost uzorka i rizik po zdravlje ljudi u tri uzorka je zabeležen povišen sadržaj mezofilnih aerobnih bakterija a u jednom sadržaj sulforedukujućih klostridija. U tom smislu, trebalo bi povesti računa o higijeni na lokalitetima kako bi se spričila bakterijska kontaminacija i uklonio rizik po zdravlje ljudi. Može se zaključiti da je uzorak sa Belog izvora (U05) jedini pokazao rizične vrednosti i sa hemijskog i sa mikrobiološkog aspekta.

5. Literatura

- [1] Alfredo K, Adams C, Eaton A, Roberson JA, Stanford B, The Potential Regulatory Implications of Strontium, American Water Works Association, 2014.
- [2] FAO, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Summary and conclusions of 72nd meeting; Rome, Italy, 2010.
- [3] Kos J, Lević J, Duragić O, Kokić B, Miladinović I, Occurrence and estimation of aflatoxin M1 exposure in milk in Serbia. Food Control, 38: 41–46, 2014.
- [4] Kostić A. Ž, Pantelić N. Đ, Kaluderović L. M, Jonaš J. P, Dojčinović B. P, Popović-Djordjević J. B, Physicochemical properties of waters in Southern Banat (Serbia); potential leaching of some trace elements from ground and human health risk. Expo Health, 8:227-238, 2016.

- [5] Lin K, Lu S, Wang J, Yang Y, The arsenic contamination of rice in Guangdong Province, the most economically dynamic provinces of China: arsenic speciation and its potential health risk. Environ Geochem Health, 37: 353-361, 2015.
- [6] Momot O, Synzynys B, Toxic aluminum and heavy metals in groundwater of Middle Russia: health risk assessment. Int J Environ Res Public Health, 2: 214-218, 2005.
- [7] Pravilnik, Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti. U Voda za piće: R. Feliks, S. Škunca-Milovanović (urednici) Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu & NIP Privredni pregled, Beograd, 134–136, 1990.
- [8] Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za prirodnu mineralnu vodu, prirodnu izvorsku vodu i stonu vodu. Službeni list SCG, br. 53, 2005.
- [9] Prodović T, Klasifikacije i karakteristike mineralnih voda i mogućnost njihovog korišćenja u terapeutske svrhe. Pons Med J, 9:165-172, 2012.
- [10]SOR, Strategija održivog razvoja Opštine Vrnjačka Banja 2013-2023. pp. 19-25, 2012.
- [11]Sotirović M. D, Vrnjačka Banja i okolina, od najstarijih vremena do 1941. Narodna biblioteka “dr Dušan Radić”, Vrnjačka Banja, 1996.
- [12]Wu J, Sun Z, Evaluation of shallow groundwater contamination and associated human health risk in an alluvial plain impacted by agricultural and industrial activities. Expo Health, 8:311-329, 2016.