

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Adriana Kukulja i Davor Plazonić

Klorirana otapala - trikloreten i tetrakloreten u podzemnoj vodi i vodi za piće
vodocrpilišta Sašnak – sustav javne vodoopskrbe grada Zagreba

Zagreb, 2018.

Ovaj je rad napisan na Zavodu za geologiju i geološko inženjerstvo pod vodstvom mentora prof. dr. sc. Kristijana Posavca, dipl. ing. i voditeljice Odjela za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo dr. sc. Magdalene Ujević Bošnjak, dipl. ing. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2017./2018.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1 Ciljevi i svrha istraživanja	3
1.2 Hipoteze istraživanja	4
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	5
3. ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA.....	6
3.1 Lokacija istraživanog područja.....	6
3.2 Geološke značajke	8
3.3 Hidrogeološke značajke.....	11
4. TEORETSKE OSNOVE.....	13
4.1 Problem onečišćenja kloriranim otapalima – tetrakloreten i trikloreten.....	13
4.2 Usporedba maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) u Republici Hrvatskoj i svijetu.....	17
5. METODE.....	20
5.1 Karakterizacija vodonosnika s geološkog aspekta u smislu uvjeta taloženja i mogućih puteva migracije dijela kloriranih otapala koji nisu otopljeni u vodi	20
5.2 Prikaz kakvoće podzemne vode.....	23
5.2.1 Priljevno područje crpilišta Sašnaka i Žitnjaka.....	24
5.3 Identifikacija prevladavajućeg smjera pronosa trikloretena i tetrakloretena prema zdencima vodocrpilišta te delineacija područja samog izvora onečišćenja.....	35
5.4 Remedijacija vodonosnika u priljevnom području vodocrpilišta Sašnak.....	41
5.5 Identifikacija oscilacije koncentracija trikloretena i tetrakloretena u vodi za piće uzorkovanjem s učestalošću dvaput dnevno.....	47

6. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA REZULTATA I DISKUSIJA	58
7. ZAHVALE.....	61
8. POPIS LITERATURE	62
9. SAŽETAK.....	65
10. SUMMARY	66
PRILOZI.....	67

POPIS SLIKA

Slika 3.1 Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika	6
Slika 3.2 Situacija vodocrpilišta Sašnak	7
Slika 3.3 Isječak osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000, list Zagreb i list Ivanić Grad	9
Slika 3.4 Shematski profil zagrebačkoga vodonosnog sustava	10
Slika 3.5 3D prikaz hidrogeološkog modela zagrebačkog vodonosnika	11
Slika 5.1 Situacija s prikazom zagrebačkog vodonosnika	20
Slika 5.2 Prikaz kretanja nakupine „pool“ kloriranih otapala duž nagiba	21
Slika 5.3 Model kretanja oblaka onečišćenja.....	21
Slika 5.4 Isječci hidrogeoloških profila 10 – 10' i 11 – 11' priljevnog područja vodocrpilišta Sašnak.....	22
Slika 5.5 Lokacije piezometara u priljevnom području crpilišta Sašnak i Žitnjak	25
Slika 5.6 Vremenski niz trikloretana i tetrakloretana u piezometru ŽK-1.....	26
Slika 5.7 Vremenski niz trikloretana i tetrakloretana u piezometru Ž-9	26
Slika 5.8 Vremenski niz trikloretana i tetrakloretana u piezometru V-25/2.....	27
Slika 5.9 Vremenski niz trikloretana i tetrakloretana u piezometru SK-15.....	27
Slika 5.10 Lokacije piezometara u slivu Sašnjaka na potezu između Trešnjevke i Držićeve .	28
Slika 5.11 Vremenski niz trikloretana i tetrakloretana u piezometru D-3.....	29
Slika 5.12 Lokacije piezometara u slivu Sašnjaka na potezu između Horvata i Prečkog	30
Slika 5.13 Vremenski niz trikloretana i tetrakloretana u piezometru H-1	31
Slika 5.14 Lokacije piezometara na području crpilišta Stara Loza.....	32
Slika 5.15 Vremenski niz trikloretana i tetrakloretana u piezometru PR-7/2.....	33
Slika 5.16 Vremenski niz trikloretana i tetrakloretana u piezometru SK-15 od 1991. do 2017. godine	34
Slika 5.17 Sadržaj trikloretana i tetrakloretana u zdencima na vodocrpilištu Sašnak	36
Slika 5.18 Karta minimalnih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretana i tetrakloretana u analiziranim piezometrima	38

Slika 5.19 Karta srednjih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim piezometrima	39
Slika 5.20 Karta maksimalnih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim piezometrima	40
Slika 5.20 Zarobljena rezidualna faza kloriranih otapala u a) nesaturiranoj zoni i b) saturiranoj zoni	41
Slika 5.21 Mikroskopska snimka zarobljene rezidualne faze kloriranih otapala	41
Slika 5.22 Teoretsko kretanje kloriranih otapala	42
Slika 5.23 Karta lokacija uzorkovanja	47
Slika 5.25 Rezultati analiza uzoraka vode za piće na lokaciji Vrbani	49
Slika 5.26 Rezultati analiza uzoraka vode za piće na lokaciji Ravnice	50
Slika 5.27 Rezultati analiza uzoraka vode za piće na lokaciji Vukomerec	51
Slika 5.28 Rezultati analiza uzoraka vode za piće na lokaciji Hrvatski zavod za javno zdravstvo	52
Slika 5.29 Rezultati analiza uzoraka vode za piće na lokaciji Grafički fakultet	53
Slika 5.30 Karta minimalnih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim uzorcima	54
Slika 5.31 Karta srednjih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim uzorcima	55
Slika 5.32 Karta maksimalnih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim uzorcima	56
Slika 5.33 Isječak vrijednosti električne vodljivosti iz „Izveštaj o kvaliteti vode za ljudsku potrošnju u 2017. godini“, Vodoopskrba i odvodnja	57
Slika 5.34 Isječak vrijednosti koncentracija trikloretena i tetrakloretena iz „Izveštaj o kvaliteti vode za ljudsku potrošnju u 2017. godini“, Vodoopskrba i odvodnja	57

POPIS TABLICA

Tablica 4.1 Vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) u RH i svijetu	19
-----------------------------------------------------------------------------------------------	----

1. UVOD

U radu se analiziraju klorirana otapala – trikloreten i tetrakloreten u podzemnoj vodi vodocrpilišta Sašnak, a koje se nalazi u sustavu javne vodoopskrbe grada Zagreba. Analize trikloretena i tetrakloretena u podzemnoj vodi usmjerene su na istraživanje transporta otapala vodonosnikom i identifikaciju prevladavajućeg smjera pronosa trikloretena i tetrakloretena prema zdencima vodocrpilišta te na delineaciju područja samog izvora onečišćenja, a u svrhu davanja preporuka za potencijalne buduće remedijacije vodonosnika s ciljem smanjivanja koncentracije kloriranih otapala u podzemnoj vodi, preporuka za daljnji razvoj vodocrpilišta ili pak predlaganja alternativnih rješenja za zamjenu vodocrpilišta novim vodocrpilištem. Naime, zbog činjenice da su trikloreten i tetrakloreten teži od vode, oni se, osim što se pronose u smjeru toka podzemne vode u dijelu koji je otopljen u vodi, mogu pronositi i u smjeru suprotnom od smjera toka podzemne vode u dijelu koji nije otopljen u vodi. Stoga je za potrebe delineacije samog izvora onečišćenja, osim s hidrogeološkog aspekta, priljevno područje vodonosnika neophodno karakterizirati i s geološkog aspekta u smislu uvjeta taloženja i mogućih puteva migracije dijela trikloretena i tetrakloretena koji nisu otopljeni u vodi.

Pojava trikloretena i tetrakloretena u podzemnoj vodi analizirana je na 169 piezometara u priljevnom području vodocrpilišta Sašnak (lijeva obala rijeke Save). Od velikog broja piezometara, njih 26 izdvojeno je i detaljno analizirano s obzirom na sadržaj trikloretena i tetrakloretena u razdoblju od 2010. do kraja 2017. godine.

Osim analiza podzemne vode i geološke karakterizacije vodonosnika, a koje su usmjerene delineaciji samog izvora onečišćenja, analizirana je i voda za piće u vodoopskrbnoj mreži na pet lokacija u gradu Zagrebu s fokusom na uže područje oko vodocrpilišta Sašnak. U obzir su uzete analize koje provode Hrvatski zavod za javno zdravstvo (HZJZ) i Vodoopskrba i odvodnja d.o.o. (VIO).

Uzorci su uzimani s učestalošću uzorkovanja dvaput dnevno od sredine veljače do sredine ožujka 2018. godine na području Peščenice, Ravnica, Vukomerca, Medveščaka i Vrbana (nulta točka, tj. područje koje se vodom ne opskrbljuje s vodocrpilišta Sašnak).

Ukupno je prikupljeno 240 uzoraka na kojima su provedene analize u laboratorijima Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo i Vodoopskrbe i odvodnje. Grafički su prikazane vrijednosti sume trikloretena i tetrakloretena uz liniju MDK te su zabilježene njihove maksimalne, srednje i minimalne vrijednosti u svrhu dobivanja konačnih rezultata kakvoće podzemne vode i vode za piće.

Naime, s obzirom na to da koncentracije kloriranih otapala mogu varirati na dnevnoj bazi ovisno o procesu pronosa trikloretena i tetrakloretena podzemnom vodom, učestalo uzorkovanje izvelo se s ciljem utvrđivanja oscilacija koncentracije na dnevnoj bazi da bi se potvrdila ili opovrgnula hipoteza o potrebnoj učestalosti uzorkovanja.

1.1 Ciljevi i svrha istraživanja

Ciljevi i svrha istraživanja:

- identificirati prevladavajuće smjerove transporta trikloretena i tetrakloretena u vodonosniku,
- delinearati područje izvora onečišćenja trikloretenom i tetrakloretenom,
- utvrditi oscilacije trikloretena i tetrakloretena u vodi za piće na dnevnoj bazi uzorkovanjem s učestalošću dvaput dnevno,
- dati preporuke za frekvenciju uzorkovanja trikloretena i tetrakloretena u podzemnoj vodi i vodi za piće,
- usporediti MDK trikloretena i tetrakloretena s dopuštenim koncentracijama u svijetu,
- predložiti potencijalna rješenja za tretiranje iscrpljene vode ili remedijaciju vodonosnika na priljevnom području vodocrpilišta Sašnak s ciljem smanjivanja koncentracije samog trikloretena i tetrakloretena u podzemnoj vodi,
- dati preporuke za budući razvoj ili pak sustavno napuštanje vodocrpilišta Sašnak,
- predložiti alternativna rješenja za potencijalno buduće nadomještanje crpnih količina koje danas za grad Zagreb osigurava vodocrpilište Sašnak,
- podići opću svijest o važnosti kakvoće podzemne vode i općenito o lokacijama vodocrpilišta za javnu vodoopskrbu, a koja bi se prema pravilima struke trebala nalaziti izvan industrijskih zona gradova.

1.2 Hipoteze istraživanja

U skladu s ciljevima i svrhom istraživanja postavljaju se sljedeće hipoteze:

- Analizom koncentracije trikloretena i tetrakloretena u podzemnoj vodi moguće je identificirati prevladavajuće smjerove transporta kloriranih otapala podzemnom vodom, kao i područje samog izvora onečišćenja.
- Postojeće metode remedijacije vodonosnika primjenjive su za remedijaciju priljevnog područja vodocrpilišta Sašnak.
- Obrada iscrpljene podzemne vode može efikasno smanjiti koncentracije trikloretena i tetrakloretena na zanemarive koncentracije.
- Uzorkovanje s učestalošću jednom do dvaput tjedno primjereno je s obzirom na oscilacije koncentracija trikloretena i tetrakloretena.
- U priljevnom području vodocrpilišta Sašnak postoji znatan negativan utjecaj trikloretena i tetrakloretena na kakvoću podzemne vode, zbog čega je potrebno započeti proces remedijacije vodonosnika na uzvodnom priljevnom području, provoditi proces pročišćavanja vode na samom izvorištu ili pak započeti proces postupnog napuštanja vodocrpilišta i pronalaženja odgovarajuće alternative.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Prva pojava trikloretena i tetrakloretena analizirana je u radu (*Vedrina-Dragojević, I. i Dragojević, D. (1997.): Trikloreten i tetrakloreten u podzemnoj vodi grada Zagreba*) gdje je krajem 1986. prisutnost kloriranih otapala otkrivena u podzemnoj vodi industrijske zone grada Zagreba. Koncentracije trikloretena i tetrakloretena bile su blizu ili su premašivale maksimalne dopuštene koncentracije propisane tadašnjim pravilnikom Republike Hrvatske (30 µg/l za trikloreten i 10 µg/l za tetrakloreten). Ispitivanje je provedeno na tri uzorka tjedno u razdoblju od 1987. do 1996. godine. Desetljeće istraživanja pokazalo je da podzemne vode industrijskog dijela grada sadrže klorirane ugljikovodike kao što su trikloreten i tetrakloreten. Vodocrpilište Sašnak koje se nalazi unutar tog područja bilo je privremeno zatvoreno dok nije izgrađeno postrojenje za obradu vode utemeljeno na adsorpciji aktivnim ugljenom. Analizom rezultata adsorpcije aktivnim ugljenom u granulama potvrđena je znatno bolja adsorpcija tetrakloretena u usporedbi s trikloretenom. Kontinuiranom kontrolom kakvoće vode i zamjenom zasićenog ugljena u prikladnom vremenu osigurana je ispravna voda za piće za 20 % gradskog stanovništva koji su koristili vodu s vodocrpilišta Sašnak. Spriječeno je zatvaranje vrlo važnog vodocrpilišta te je osigurana stalna opskrba istočnog dijela Zagreba, a voda za piće zadovoljavala je standard prema tadašnjem pravilniku.

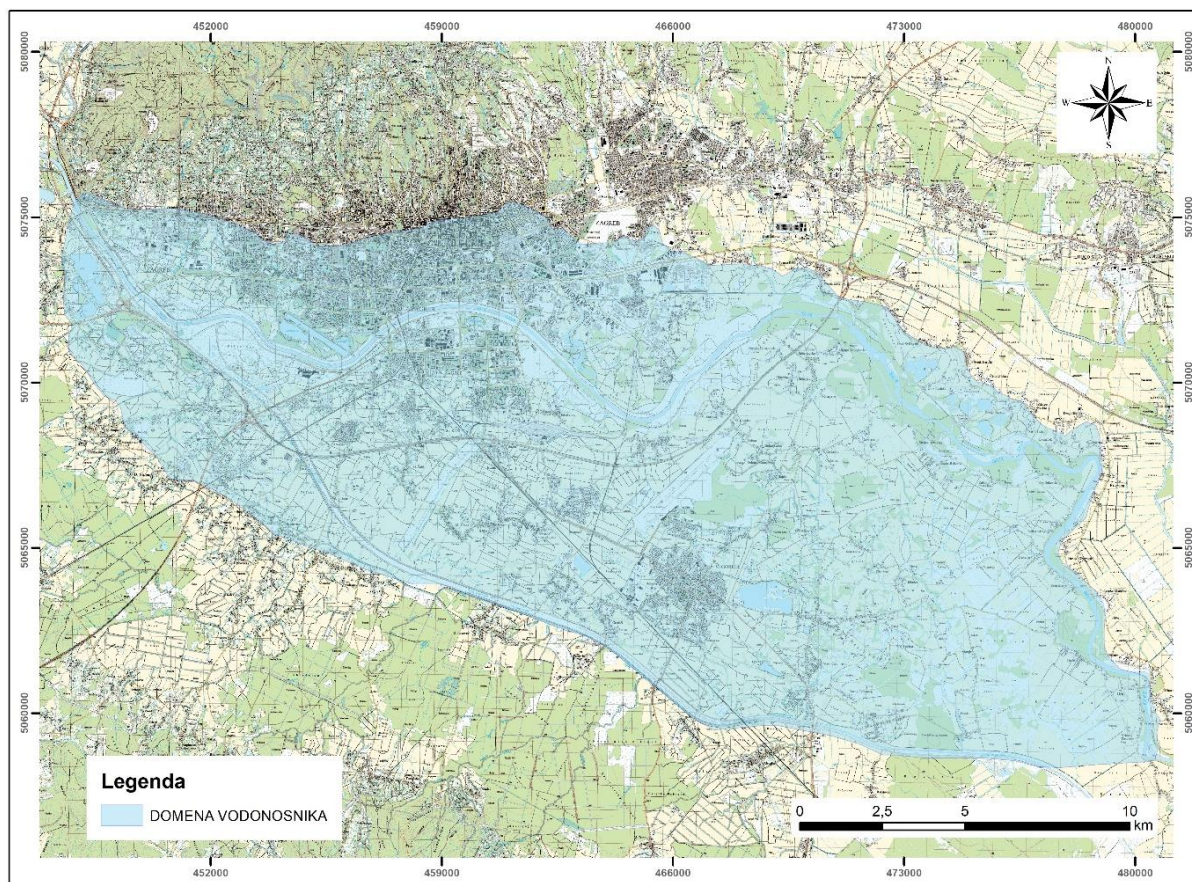
U radu *Marijanović-Rajčić, M. i Senta, A. (2008.): Klorirani kratkolančani ugljikovodici u podzemnoj vodi Grada Zagreba* provedeno je istraživanje trikloretena i tetrakloretena na području Peščenice, Trnja i Trešnjevke. Rezultati istraživanja pokazali su onečišćenost podzemnih voda Grada Zagreba kloriranim otapalima. Najviše masene koncentracije ispitanih spojeva u vodi iz javnog vodoopskrbnog sustava izmjerene su na području Peščenice, stoga je utvrđeno da je stanovništvo Peščenice ujedno i najizloženije djelovanju ispitanih spojeva.

Pojava tetrakloretena u podzemnoj vodi analizirana je i u radu *Posavec, K. (2016.): Zagreb na Savi – značaj projekta za izvorišta i Strategiju razvoja vodoopskrbnog sustava grada Zagreba*, u kojem je predloženo sustavno zatvaranje vodocrpilišta Sašnak zbog problema s kloriranim otapalima, prvenstveno tetrakloretenom u podzemnoj vodi priljevnog područja vodocrpilišta, te nadomještanje potrebnih količina planiranim vodocrpilištem Črnkovec, u prvom redu vodocrpilištem Kosnica I. i II. faza.

3. ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

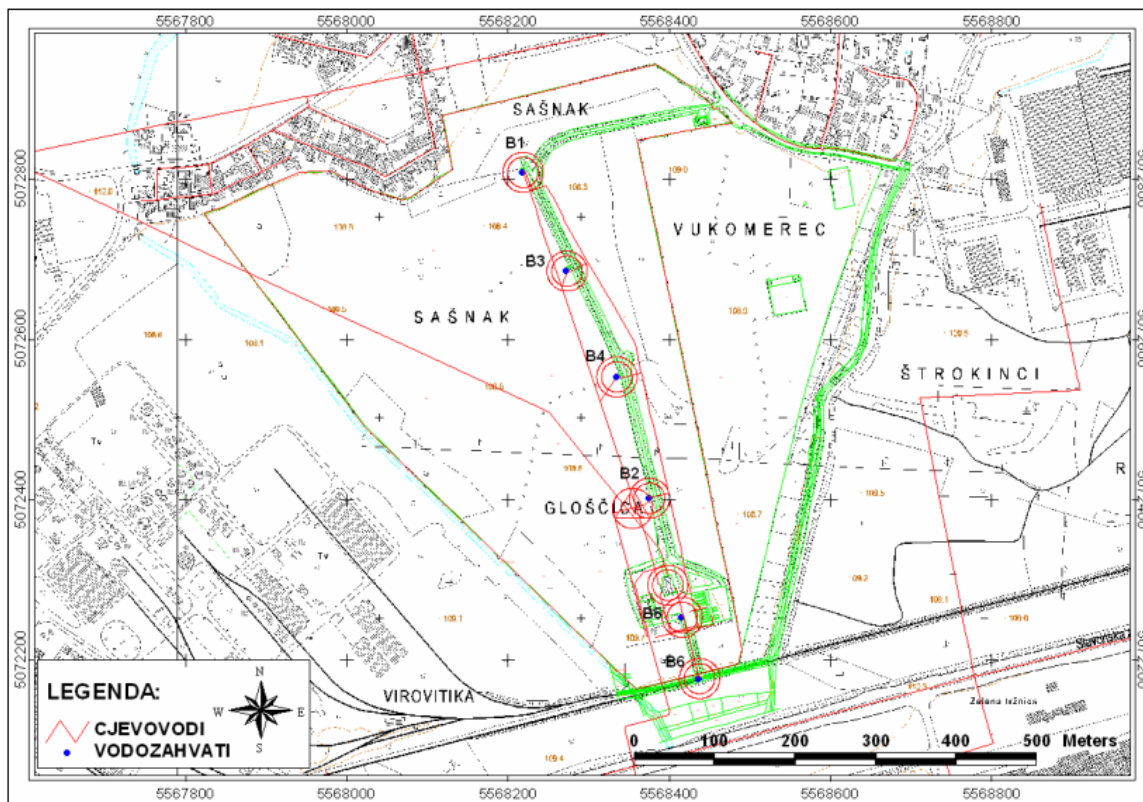
3.1 Lokacija istraživanog područja

Zagrebački vodonosnik smjestio se u zapadnom dijelu Panonske nizine. Rubne granice vodonosnika čine gora Medvednica na sjeveru, Vukomeričke gorice na jugu, Podsusedski prag na zapadu te Rugvica na istoku. Područje obuhvaćeno vodonosnikom pretežno je ravničarsko, a na svojim rubovima omeđeno je brežuljcima (od kojih je najviša točka Sljeme s 1033 m n.m.) i uskim dolinama. Zagrebački vodonosnik svojim većim dijelom obuhvaća područje grada Zagreba (slika 3.1) s pravcem pružanja sjeverozapad – jugoistok, duž rijeke Save u dužini od oko 30 km i s prosječnom širinom od 10 do 15 km (Posavec, 2006). Vodonosnik zauzima površinu rasprostiranja od oko 350 km², a rijeka Sava dijeli ga na desno i lijevo zaobalje. Zajedno sa samoborsko-zaprešićkim vodonosnikom predstavlja strateške zalihe Republike Hrvatske. Podzemna voda vodonosnika temelj je vodoopskrbe grada, a zahvaća se na šest aktualnih crpilišta, dok se za vrijeme sušnih perioda u vodoopskrbu uključuju i manja crpilišta koja su inače isključena iz vodoopskrbe.



Slika 3.1 Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika

Sašnak je treće po veličini vodocrpilište grada Zagreba (slika 3.2). Vodocrpilište je locirano na lijevoj obali rijeke Save, između Slavonske avenije na jugu, naselja Vukomerec na istoku i korita vodotoka Preteka na zapadu te Štefanovec na istoku. Nalazi se unutar najveće zagrebačke industrijske zone Žitnjak-Petruševac, a okruženo je tvornicama, prometnicama, stambenim naseljima, željezničkom prugom i bivšim vojnim kompleksom. Vodocrpilište Sašnak provizorno je pušteno u pogon 1972. godine zbog potreba grada za vodom, a punim kapacitetom 1977. godine, izgradnjom sabirne komore na koju je spojeno 6 zdenaca-teglica. Na vodocrpilištu je izvedeno 6 zdenaca koji su inicijalno bili teglicama povezani sa središnjom sabirnom komorom. Pomoću visokotlačne crpke voda se iz sabirne komore tlači u mrežu i rezervoare I. zone. Zbog ranije spomenutog onečišćenja vode u Zagrebu, 1987. godine izgrađeno je postrojenje za pročišćavanje vode od organskih onečišćivala kapaciteta 200 l/s na bazi aktivnog ugljena, koje je kasnije prošireno na 400 l/s (Bačani i Posavec, 2014).



Slika 3.2 Situacija vodocrpilišta Sašnak (Bačani i Posavec, 2014)

U sabirni zdenac s dvije komore sabirala se voda iz 6 zdenaca-teglica i to: B-3, B-4 i B-6 direktno, a B-1, B-2 i B-5 preko uređaja za kondicioniranje vode. Već se nekoliko godina ne odvija pročišćavanje vode preko uređaja, nego se miješanjem u sabirnoj komori izlazna voda dovodi u status zdravstveno ispravne vode. Uz pomoć pet visokotlačnih crpki voda se iz sabirne komore tlači u rezervoare prve visinske zone i do potrošača.

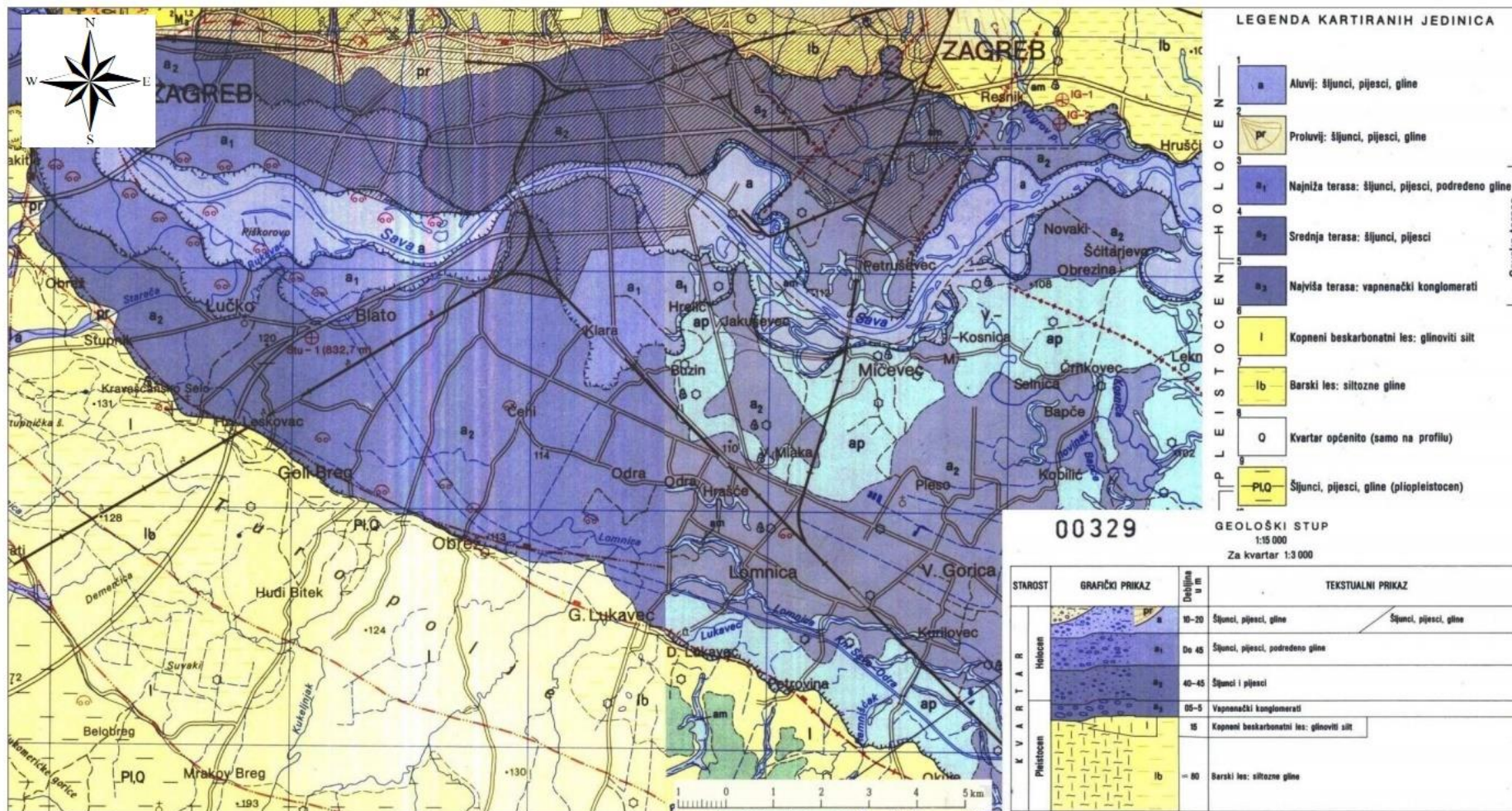
Zdencima se kaptira voda iz aluvijalnih šljunkovitih naslaga do dubine 34,5 m. U krovini su polupropusne glinovito-prašinate naslage neujednačene debljine, a u podini sloj prašinate gline. Vodonosni je sloj nehomogen s proslojcima gline (Bačani i Posavec, 2014).

3.2 Geološke značajke

Zagrebački vodonosnik čine sedimenti koji su se taložili za vrijeme srednjeg i gornjeg pleistocena te holocena (slika 3.3).

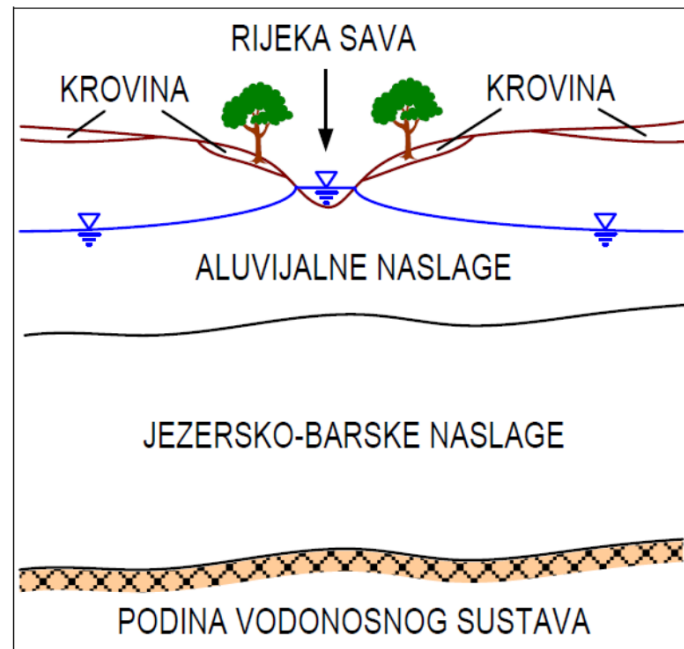
Dublji vodonosni sloj taložen je tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena, a na području zagrebačkog vodonosnika nalazila su se jezera i močvare. Područja okolnih gorja Medvednice, Žumberačkog gorja i Marijagoričkih brda bila su kopna podložna intenzivnoj eroziji i denudaciji. Trošeni materijal s različitim udjelima šljunka, pijeska, praha i gline nošen je potocima i taložen u jezerima i močvarama. Krajem pleistocena tektonska aktivnost uvjetovala je spuštanje terena uz rubove Medvednice, Samoborskog gorja i Vukomeričkih gorica te formiranje Savske potoline (Velić i Saftić, 1991).

Plići vodonosni sloj taložen je tijekom holocena. Različiti klimatski i tektonski procesi početkom holocena omogućili su prodor i formiranje rijeke Save, nakon čega započinje transport materijala s područja Alpa na ove prostore (Velić i Durn, 1993). Zbog čestih klimatskih promjena i tektonske aktivnosti količina transportiranog materijala bila je promjenjivog intenziteta. Posljedica je takvih klimatskih procesa i tektonskih pokreta heterogenost i anizotropija zagrebačkoga vodonosnika te neujednačena debljina naslaga.



Slika 3.3 Isječak osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000, list Zagreb i list Ivanić Grad

Shematski profil vodonosnog sustava prikazuje troslojni sustav: krovinske naslage, plići sloj u kojemu su zastupljene aluvijalne naslage rijeke Save, dok u dubljem vodonosnom sloju dominantno prevladavaju jezersko–barske naslage (slika 3.4).



Slika 3.4 Shematski profil zagrebačkoga vodonosnog sustava (Posavec, 2006)

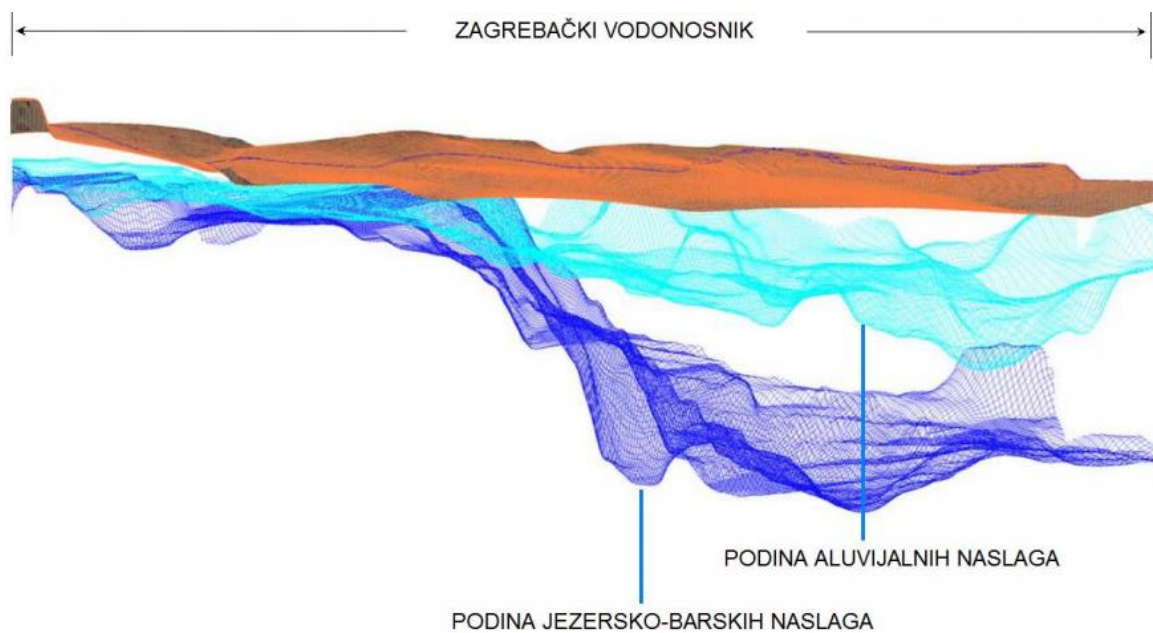
Vodonosnik je građen od tri litofacijesa koji se pretežito sastoje od pijeska, šljunka, prahova ili prahovitih glina, a to su:

- 1) *proluvijalni litofacijes* – slijed klastičnih sedimenata karakteriziran čestom izmjenom litoloških članova (šljunaka i glina),
- 2) *aluvijalni litofacijes* – široko rasprostranjeni slijed klastičnih sedimenata formiran meandriranjem toka rijeke Save, između kojih je dominantan šljunak, a sadržani su i pijesci različitih granulacija sve do veličine praha,
- 3) *jezersko-barski litofacijes* – široko rasprostranjeni slijed klastita karakteriziran na širem području učestalom pojavom siltozno–glinovitih sedimenata, praha, treseta te u pojedinim dubljim dijelovima i znatnim debljinama leća šljunaka, šljunaka - pijesaka, šljunaka, pijesaka i praha s većim ili manjim primjesama gline.

3.3 Hidrogeološke značajke

Zagrebački vodonosnik otvoreni je aluvijalni vodonosnik s vodnom plohom u stalnom kontaktu s rijekom Savom. Rubne granice vodonosnika čine, u hidrauličkom smislu, nepropusna granica na sjeveru, granica dotjecanja na jugozapadu te granica otjecanja na jugoistoku. Horizontalno prostiranje vodonosnika određeno je kvartarnim naslagama, koje definiraju domenu vodonosnika (Bačani i Posavec, 2014).

Vodonosnik čine dva dobro propusna vodonosna sloja povezana u jednu hidrauličku cjelinu: prvi vodonosni sloj s dominantno aluvijalnim naslagama rijeke Save i drugi vodonosni sloj s dominantno jezersko–barskim naslagama. Debljine vodonosnika su raznolike, a kreću se od nekoliko metara pa sve do otprilike 100 m. Debljina prvog vodonosnog sloja je od 5 do 10 metara u zapadnom dijelu do 40 metara u istočnom dijelu. U zapadnom dijelu vodonosnika debljina drugog vodonosnog sloja doseže oko 20 metara, dok je u istočnom dijelu sustava debljina znatno veća i kreće se do 60 metara u području Črnkovca. Krovinu vodonosnika čine slabo propusne naslage koje su vrlo tanke, svega nekoliko metara ili su potpuno odsutne. Debljina slabo propusne krovine povećava se i do 15 metara na rubnim područjima ili u jugoistočnom dijelu vodonosnika. Podinu vodonosnog sustava izgrađuju slabo propusne naslage (Posavec, 2006). Na slici 3.5 prikazan je 3D hidrogeološki model zagrebačkog vodonosnika.



Slika 3.5 3D prikaz hidrogeološkog modela zagrebačkog vodonosnika
(Bačani i Posavec, 2014)

Regionalni smjer toka podzemne vode kreće se od zapada prema istoku/jugoistoku tj. paralelno s rijekom Savom, dok lokalni smjerovi toka podzemne vode u znatnoj mjeri ovise o vodostajima rijeke Save koja ima dominantan utjecaj na promjene razina podzemne vode. Analiza karata ekvipotencijala (Posavec, 2006) pokazala je da za vrijeme visokih vodostaja Save rijeka napaja vodonosnik na cijelom području toka kroz zagrebački vodonosnik, dok za vrijeme srednjih i niskih vodostaja rijeka drenira vodonosnik na nekim dijelovima toka. Napajanje zagrebačkoga vodonosnika primarno se ostvaruje infiltracijom iz rijeke Save, infiltracijom oborina, infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže, utjecanjem iz susjednog samoborskog vodonosnika po zapadnoj granici i dotjecanjem po južnoj granici vodonosnika s područja Vukomeričkih Gorica (Posavec, 2006).

Hidraulička veza između rijeke Save i vodonosnika vrlo je jaka s obzirom na to da je Sava svojim koritom usječena u aluvijalne holocenske naslage koje su dominantno zastupljene šljuncima izrazito visoke vrijednosti hidrauličke vodljivosti. Vrijednost hidrauličke vodljivosti na zapadnoj strani vodonosnika vrlo je visoka i prelazi 3000 m/dan, dok dalje prema istoku opada (kod Črnkovca iznosi oko 2000 m/dan), a još istočnije i manje od 1000 m/dan (Posavec, 2006).

4. TEORETSKE OSNOVE

4.1 Problem onečišćenja kloriranim otapalima – tetrakloreten i trikloreten

Tetrakloreten i trikloreten spadaju u grupu DNAPL-a (eng. *dense non-aqueous phase liquid*), odnosno u kategoriju kloriranih otapala koje karakterizira veća gustoća od vode (gustoća trikloretena = $1,464 \text{ g/cm}^3$, gustoća tetrakloretena = $1,622 \text{ g/cm}^3$, gustoća vode = 1 g/cm^3) i nemogućnost miješanja, kao i slaba topivost u vodi te činjenica da uz gibanje u smjeru toka podzemne vode tonu prema dnu vodonosnika. No i ta slaba topivost dovoljna je da se u podzemnoj vodi pojavljuju u koncentracijama iznad maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK), a upravo zbog nje trikloreten i tetrakloreten djeluju kao izvor onečišćenja čak i desetljećima, a vjerojatno i stoljećima nakon što dospiju u podzemlje.

U okoliš mogu dospjeti na različite načine, primjerice isparavanjem u atmosferu, nakon čega dolaze u vodu putem oborina ili pak iz industrijskih otpadnih voda kroz propusnu kanalizacijsku mrežu, kao i izravnim ispuštanjem otpadne vode u podzemlje. Zbog veće gustoće od vode i prodora prema dnu vodonosnika, kao i slabe topivosti, teže ih je pronaći nego, primjerice, onečišćenje naftom, pa je i čišćenje vodonosnika znatno teže. Nakon što dospiju u okoliš, klorirana otapala postaju ozbiljna prijetnja zdravlju ljudi zbog svoje toksičnosti i kemijske stabilnosti. U industrijski razvijenim zemljama vrlo je česta onečišćenost rijeka, jezera, mora, podzemnih voda, izvora i zdenaca. Od europskih zemalja problem onečišćenosti vode za piće kloriranim otapalima postoji u Velikoj Britaniji, Italiji, Mađarskoj, Slovačkoj, a izrazita onečišćenja zabilježena su u Švicarskoj i SAD-u (Marijanović-Rajčić, Senta, 2008).

Trikloreten C_2HCl_3 , klorirani kratkolančani ugljikovodik, prvi je puta pripremio Emil Fischer 1864. godine, a riječ je o spoju sa širokom industrijskom primjenom. Naime, koristi se kao otapalo za čišćenje i odmašćivanje metalnih dijelova prije završne obrade. Osim toga, koristio se i kao anestetik u dentalnoj medicini i veterinarstvu tijekom 20. stoljeća, kao medij za prijenos topline, reagens za ekstrakciju masti i ulja (palminog, kokosovog i sojinog), uklanjanje kofeina iz kave, no izbačen je iz upotrebe zbog svoje toksičnosti. Koristi se kao međuproizvod za dobivanje fluorokarbonata i drugih kemikalija te kao sastojak mnogih proizvoda industrijske namjene (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans et al., 2014).

Taj je spoj moguće pronaći u zraku otvorenog i zatvorenog prostora, vodi, tlu, hrani i životinjskim tkivima. Zanimanja koja su najizloženija trikloretenu obuhvaćaju ona već navedenih industrija koje uključuju čišćenje metala i drugih materijala. Iako se razina izloženosti smanjuje od 1940-ih, ispitivanjima je uočeno da postoji povezanost između trikloretena i raka bubrega, razvoja ne-Hodgkinovog limfoma i raka jetre, pri čemu je povezanost s rakom bubrega najviše izražena (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans et al., 2014).

Jedan od primjera zabilježen je i u gradu Taoyuan u Tajvanu gdje je tvrtka RCA Corporation tijekom dvadeset godina svoga djelovanja u tlo ispuštala otrovne tvari, što nije otkriveno sve do zatvaranja tvrtkina postrojenja 1994. godine. Prilikom ispitivanja otkriveno je da je tvrtka ispuštala klorirana organska otapala u tajne bunare te tako zagađila tlo i podzemnu vodu na udaljenosti od čak 2 kilometra od postrojenja. Visoke su razine trikloretena bile posljedica obrade materijala u industriji proizvodnje elektroničkih uređaja, kao što su poluvodiči, a kontaminacija vode smatrala se potencijalnim uzrokom brojnih slučajeva oboljenja od raka zabilježenih na tom području (McKinney, 2004, str. 69 – 70). Organizacija bivših zaposlenika tvrtke *RCA Self-Help Association* zabilježila je 1395 slučajeva oboljenja od raka, od koji je 216 imalo smrtni ishod (Boudia and Jas, 2014, str. 179).

Prema mišljenju Međunarodne agencije za ispitivanje raka (IARC) pronađeno je dovoljno dokaza o kancerogenosti trikloretena, zbog čega je on i klasificiran u skupinu 1 kao kancerogeni spoj za ljude.

Tetrakloreten C_2Cl_4 , klorirani kratkolančani ugljikovodik, prvi je puta pripremio Michael Faraday 1821. godine. Najčešće se koristi u industriji kemijskog čišćenja odjeće, kao međuproizvod za dobivanje fluorokarbonata, kao organsko otapalo u industrijskim pogonima, gdje služi za odmašćivanje i čišćenje, te kao otapalo u aerosolima za čišćenje guma, kočnica, dijelova pogona i motora strojeva (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans et al., 2014).

Ako dospije u ljudski organizam, odnosno u krvotok, veoma se brzo širi u tkivo, a najveće se koncentracije mogu očekivati u masnom tkivu zbog visoke lipofilnosti spoja. Podaci o raspodjeli tetrakloretena u ljudi *in vivo* dobiveni su analizama tkiva uzetih tijekom autopsija nakon nesreća. Oni su pokazali široku raspodjelu u krvi i testiranim tkivima, uključujući pluća, jetru, srce, bubrege i mozak, no i prisutnost tetrakloretena u majčinu mlijeku (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans et al., 2014).

Učestalo izlaganje volontera tetrakloretenu, odnosno udisanje tog spoja, rezultiralo je akumulacijom spoja u tijelu i povećanju koncentracije u roku od nekoliko dana. Osim toga, izdisanje spoja nastavilo se i nakon nekoliko dana zbog polaganog otpuštanja iz masnog tkiva. Nakon ulaska u krv vrijeme uravnoteženja koncentracije tetrakloretena iznosi otprilike 25 sati. Zbog toga je kod osoba koje su tetrakloretenu bile izložene u sklopu radnog vremena tijekom pet radnih dana u tjednu trebalo 3 – 4 tjedna da se razine tetrakloretena u organizmu u potpunosti smanje (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans et al., 2014).

U ljudi slučajno udisanje velikih koncentracija tetrakloretena (koje nisu točno izmjerene) uzrokovalo je pojavu depresije, vrtoglavicu, umor, glavobolju, gubitak koordinacije, gubitak svijesti, omamljenost, oštećenja jetre, a u rijetkim slučajevima i smrt. Kada se koristio kao sredstvo za uklanjanje parazita, uzrokovao je bolesti središnjeg živčanog sustava. Zabilježen je slučaj radnika koji je 12 sati radio u bazenu ispunjenom tetrakloretenom, nakon čega je izgubio svijest i imao privremeno oštećenje jetre i bubrega (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans et al., 2014).

Prema IARC-u tetrakloreten je klasificiran u skupinu 2A kao vjerojatni karcinogeni spoj zbog ograničenih dokaza i dovoljnih dokaza iz eksperimenata na životinjama. Problem dokazivanja stvarne štetnosti tetrakloretena u ispitivanjima leži u tome što se procjene donose uglavnom na temelju smrtnih slučajeva, a ne zapažanja na temelju točnih koncentracija kojima su oboljele osobe bile izložene.

Budući da su trikloreten i tetrakloreten antropogenog porijekla i ne nalazimo ih u prirodnom stanju u podzemnoj vodi, ako postoji alternativa, bilo bi dobro da se u vodoopskrbni sustav distribuira voda koja ih ne sadrži, čak ni u koncentracijama ispod dozvoljenih 10 µg/l za sumu trikloretena i tetrakloretena u skladu s 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 125/17).

4.2 Usporedba maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) u Republici Hrvatskoj i svijetu

Čista i pitka voda vrijedan je i nezamjenjiv prirodni resurs, čiji je značaj za život i zdravlje ljudi neprocjenjiv. U zadnjih nekoliko godina, razvojem suvremenih analitičkih tehnika moguće je detektirati prisutnost različitih organskih i anorganskih spojeva i elemenata u vodi u koncentracijama od nekoliko dijelova mase na milijardu (ppb) ili čak bilijun dijelova mase (ppt) (Nakić, 2010).

Pitanje koje se može postaviti jest: „Koliko opasni mogu biti tako niski sadržaji kemijskih ili bioloških tvari u vodi za zdravlje ljudi?“, no odgovor na to pitanje suvremena znanost još uvijek ne može dati sa 100-postotnom sigurnošću. Moguće je provesti procjenu rizika da bi se utvrdilo neće li neka tvar u određenoj koncentraciji prouzročiti štetne pojave za ljude. Takva procjena rizika obično se provodi u okviru ekotoksikoloških ispitivanja na biljkama i životinjama, na temelju kojih se nastoji utvrditi referentna doza za ljude koja neće biti štetna za ljudsko zdravlje. Jednom utvrđena referentna doza predstavlja maksimalno dopuštenu koncentraciju (MDK) tvari u vodi i zapravo određuje standard kakvoće vode za analiziranu tvar (Nakić, 2010).

Voda za piće mora biti sigurna za osobu koja konzumira 2 litre dnevno tijekom cijelog života. U tom kontekstu pojam „cjeloživotno“ se odnosi na razdoblje od 70 godina koje se koristi kao osnova za toksikološku primjenu izračuna i procjene rizika.

Standardi kakvoće voda često se razlikuju u zakonskim propisima pojedinih zemalja ili organizacija (tablica 4.1). Kao primjer navodi se standard pitke vode za sumu trikloretena i tetrakloretena, koji prema hrvatskom Pravilniku 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, 125/17) i europskoj Direktivi za pitke vode (eng. *Drinking Water Directive, 98/83/EC*) te propisima Svjetske zdravstvene organizacije (eng. *World Health Organization, WHO*) iznosi 10 µg/l, dok prema nacionalnim propisima u Kanadi maksimalna dopuštena koncentracija za trikloreten iznosi 5 µg/l, a za tetrakloreten 10 µg/l. Prema Američkoj agenciji za zaštitu okoliša (eng. *United States Environmental Protection Agency*) maksimalna dopuštena koncentracija za svaki od navedenih spojeva iznosi 5 µg/l.

Američka agencija za zaštitu okoliša (eng. *EPA*) postavila je dvije razine MDK vrijednosti vode za piće, MCLG (eng. *Maximum Contaminant Level Goal*) i maksimalnu dopuštenu koncentraciju (eng. *Maximum Contaminant Level*). MCLG predstavlja ciljane vrijednosti, one koje nisu obigatorne, već preporučene, a odnose se na vrijednosti koje dugoročno sprječavaju štetne utjecaje za ljudsko zdravlje. Sve kancerogene tvari imaju MCLG vrijednost 0 koja se temelji na prihvatljivom dnevnom unosu tvari iz različitih izvora (vode, hrane, zraka). MCL su obigatorne vrijednosti i u obzir su uzeti i troškovi obrade, kao i trenutna tehnologija prerade vode. Vrijednost MCLG za trikloreten i tetrakloreten u vodi za piće iznosi 0, dok vrijednost MCL iznosi 5 µg/l i određena je kao nacionalni standard. Američka agencija za zaštitu okoliša smatra da koncentracije trikloretena i tetrakloretena veće od 5 µg/l izazivaju probleme s jetrom i povećani rizik od raka kao posljedicu dugotrajnog konzumiranja vode s povišenim sadržajem trikloretena i tetrakloretena.

Na razini Republike Hrvatske provodi se monitoring zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju prema Planu monitoringa donesenog od strane nadležnog ministarstva zdravstva prema prijedlogu Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo. Osim nacionalnog monitoringa, pravne osobe koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe dužne su uspostaviti sustav samokontrole te odrediti prikladna mjesta i učestalost uzorkovanja u svrhu interne kontrole zdravstvene ispravnosti vode. Osim što se prati i analizira kvaliteta vode za ljudsku potrošnju u vodoopskrbnoj mreži, pravna osoba koja obavlja djelatnost javne vodoopskrbe mora obavljati i ispitivanja vode na vodocrpilištu kojim upravlja (Izveštaj o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u Republici Hrvatskoj za 2016. godinu, 2017)

Vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) iz navedene tablice uzete su iz pravilnika: *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 125/17, Republika Hrvatska)*, *Pravilnik o pitni vodi (Uradni list Republike Slovenije, 19/2004)*, *Drinking water quality: Requirements claimed by national and international standards (Bartel. H, Republika Njemačka)*, *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality – Summary Table (Kanada, 2017)*, *National Primary Drinking Water Regulations Complete Table (Sjedinjene Američke Države, 2009)* i *Guardians of drinking water quality (Ujedinjeno Kraljevstvo, 2017)*.

Tablica 4.1 Vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) u RH i svijetu

DRŽAVA	SUMA TRIKLORETENA I TETRAKLORETENA MDK (µg/l)
Republika Hrvatska	10,0
Republika Slovenija	10,0
Sjedinjene Američke Države	5,0¹
Kanada	10,0²; 5,0³
Ujedinjeno Kraljevstvo	10,0
Republika Njemačka	10,0

¹ MDK vrijednost za svaki od spojeva (trikloreten i tetrakloreten)

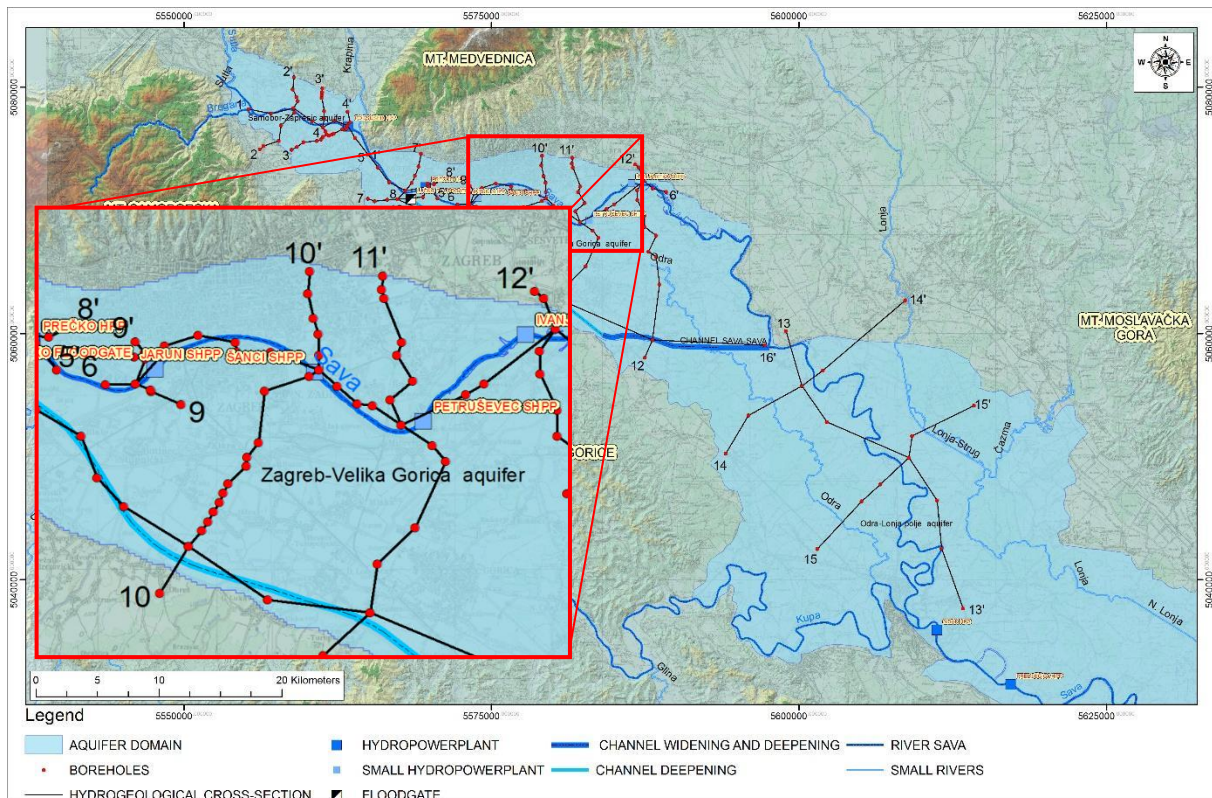
² MDK vrijednost za tetrakloreten

³ MDK vrijednost za trikloreten

5. METODE

5.1 Karakterizacija vodonosnika s geološkog aspekta u smislu uvjeta taloženja i mogućih puteva migracije dijela kloriranih otapala koji nisu otopljeni u vodi

Na situaciji (slika 5.1) prikazan je zagrebački vodonosnik s uvećanim priljevnim područjem vodocrpilišta.

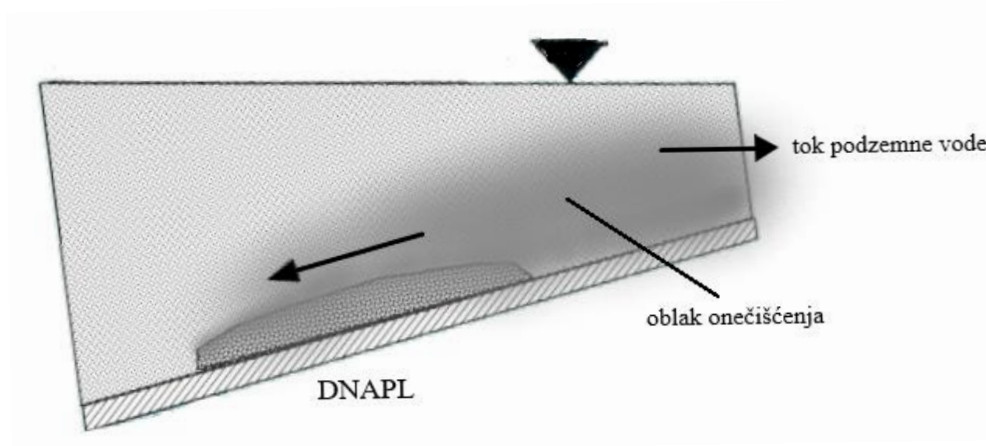


Slika 5.1 Situacija s prikazom zagrebačkog vodonosnika (Posavec et al., 2015)

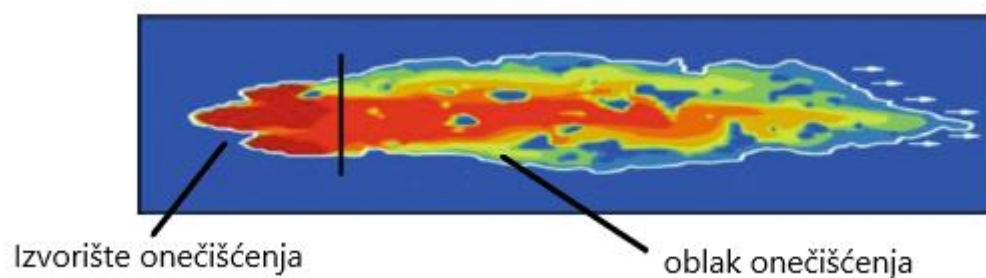
Izdvojeni su dijelovi lijeve obale Save s profila 10-10' koji prolaze kroz priljevnu zonu vodocrpilišta Sašnak i profil 11-11' koji prolazi kroz samo vodocrpilište Sašnak (slika 5.4). Krovinu vodonosnika čine slojevi niske propusnosti i obojeni su žutom bojom. U priljevnom području (profil 10-10') krovina je debljine u rasponu od 1 do 5 metara, dok su u zoni crpilišta debljine oko 2 metra. Debljine nisu dovoljne da bi štitile vodonosnik, a ako se uzme u obzir da prosječna građevina ima temelj do dubine od 10 metara, može se zaključiti da je zagrebački vodonosnik znatno ugrožen zbog urbanizacije područja. U okolici vodocrpilišta Sašnak postoji izrazito velik broj industrijskih pogona, obrtničkih radionica i skladišta te kanalizacijski sustav u koji se upuštaju industrijske otpadne vode koji su glavni zagađivači podzemne vode.

Slojevi su nagnuti u prostoru od sjevera prema jugu, naročito podinske naslage neogenske starosti. Onečišćenje kloriranim otapalima možemo pronaći u obliku slobodne (mobilne) faze, uljne faze koja se adsorbira na stijenski matriks, mikroznaca u pornom prostoru matriksa te kao akumulaciju nakupina (eng. *DNAPL pools*). Glavna činjenica jest da su klorirana otapala teža od vode te imaju tendenciju vertikalnog tonjenja u dublje slojeve zbog gravitacije sve dok ne naiđu na zone slabije propusnosti gdje se akumuliraju u obliku nakupina (eng. *pools*), nakon čega migriraju smjerom nagiba naslaga koje imaju manju propusnost, neovisno o smjeru toka podzemne vode.

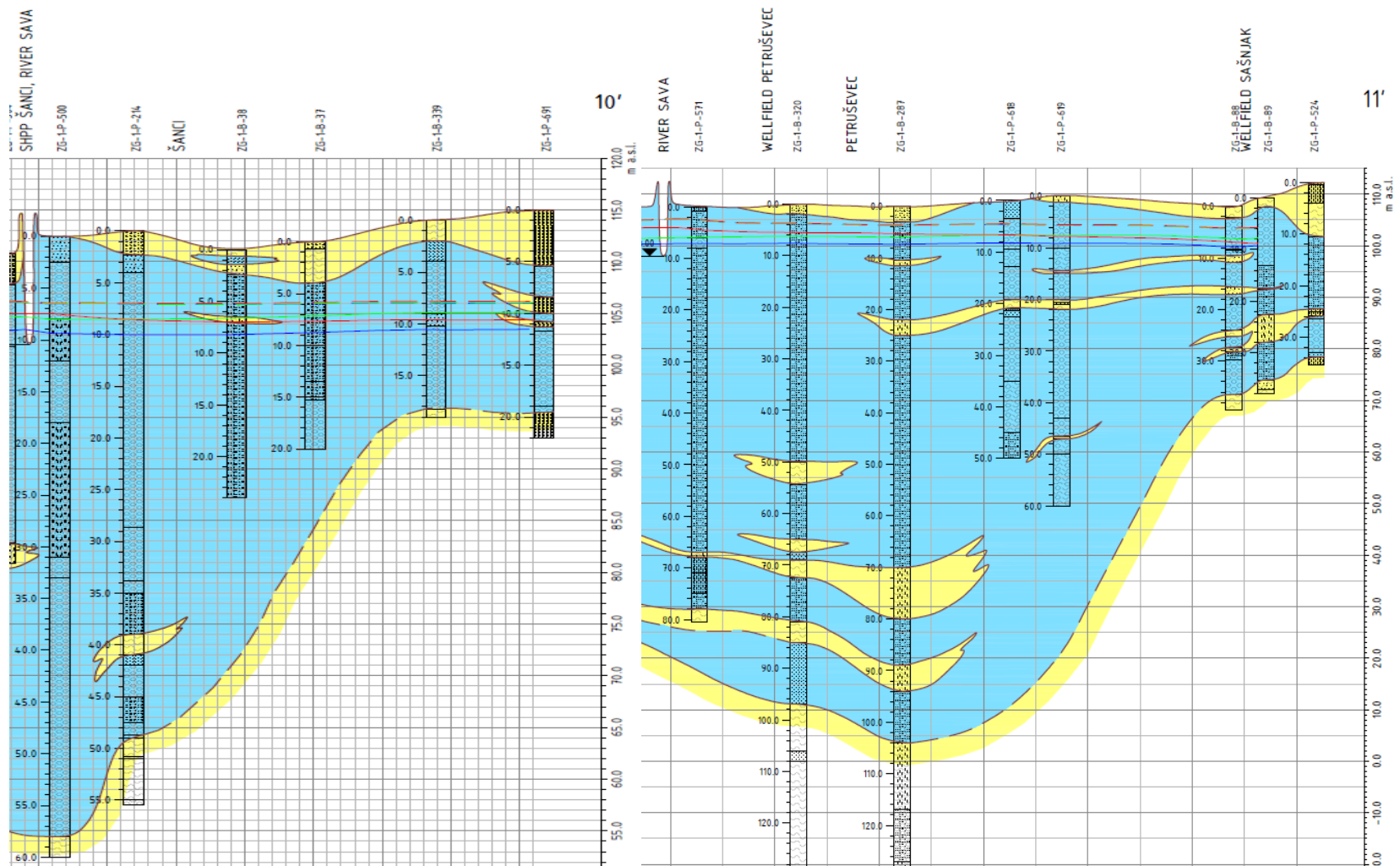
U slučaju priljevnog područja vodocrpilišta nakupina kloriranih otapala potencijalno se može gibati od sjevera prema jugu prema rijeci Savi, a otopljeni dio u obliku oblaka onečišćenja u smjeru toka podzemne vode od zapada prema istoku, tj. vodocrpilištu Sašnak. Na slici 5.2 prikazano je kretanje nakupine kloriranih otapala u smjeru nagiba podine te gibanje otopljene faze u obliku oblaka u smjeru toka podzemne vode koji je popuno suprotnog usmjerenja.



Slika 5.2 Prikaz kretanja nakupine „pool” kloriranih otapala duž nagiba



Slika 5.3 Model kretanja oblaka onečišćenja (Kueper et al., 2014)



Slika 5.4 Isječci hidrogeoloških profila 10 – 10' i 11 – 11' priljevno područja vodocrpilišta Sašnak (Posavec et al., 2015)

5.2 Prikaz kakvoće podzemne vode

Kakvoću podzemne vode na području grada Zagreba prate Hrvatske vode na piezometarskim bušotinama. Podaci se objedinjuju i pohranjuju u centralnoj bazi Hrvatskih voda, Vodnogospodarskom odjelu za gornju Savu (Bačani i Posavec, 2014). Osim toga, Vodoopskrba i odvodnja (VIO) kao najveći javni isporučitelj vodnih usluga koji za potrebe vodoopskrbe crpi vodu iz zagrebačkog vodonosnika prati kvalitetu podzemnih voda na piezometrima i zdencima kojima upravlja u vidu interne kontrole. Podaci su pohranjeni u internoj bazi VIO-a. Vodoopskrba i odvodnja (VIO) također je dužna provoditi ispitivanja vode na vodocrpilištu kojim upravlja kako je propisano 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 125/17). Tražene analize moraju se provesti u jednom od službenih laboratorija Ministarstva zdravstva, a podaci se pohranjuju u nacionalnoj bazi podataka odnosno Aplikaciji za praćenje kvalitete vode za ljudsku potrošnju kojom upravlja Hrvatski zavod za javno zdravstvo u suradnji s Hrvatskim vodama.

Za potrebe ovog rada pregledana je centralna baza podataka kakvoće Hrvatskih voda i izdvojeni su oni piezometri na kojima se kakvoća podzemne vode **kontinuirano prati od 2010. godine do kraja 2017. godine**. Za potrebe analize pronosa trikloretena i tetrakloretena podzemnom vodom u priljevnom području vodocrpilišta Sašnak provedena je statistička obrada vremenskih nizova trikloretena i tetrakloretena iz 26 piezometara s priljevnog područja vodocrpilišta (lijeva obala rijeke Save), a u kojima je pouzdano zabilježena pojava trikloretena i tetrakloretena. Grafički prikazi vremenskih nizova trikloretena i tetrakloretena izdvojeni su iz piezometara u kojima su koncentracije kloriranih otapala povišene ili prelaze MDK prema Pravilniku 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 125/17).

Zbog preglednosti piezometri su grupirani po priljevnim područjima pojedinih crpilišta.

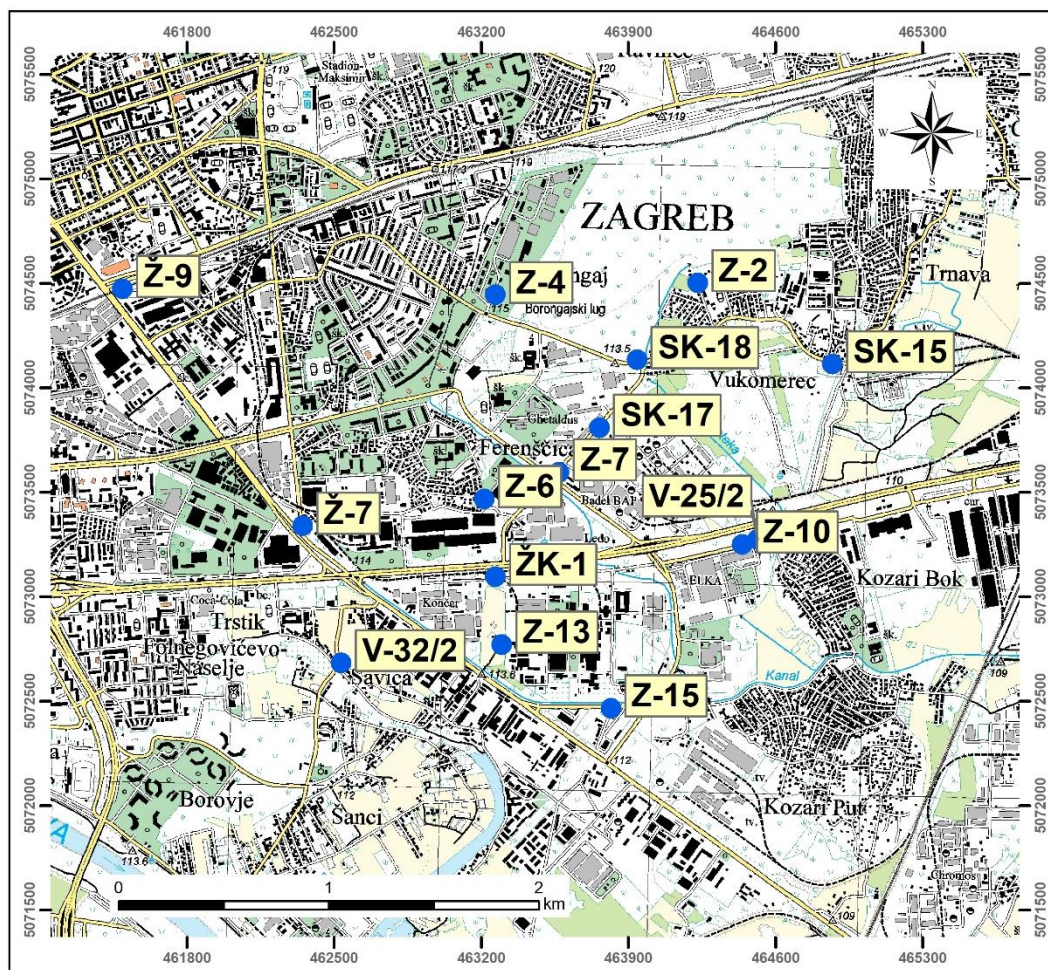
5.2.1 Priljevno područje crpilišta Sašnaka i Žitnjaka

Crpilište Sašnak treće je po veličini crpilište na području grada Zagreba s instaliranim kapacitetom od 700 l/s vode. Na crpilištu Žitnjak radi samo jedan zdenac sa 60 l/s tako da je priljevno područje ova dva crpilišta zajedničko. Ovaj sliv obuhvaća gotovo cijelo područje zagrebačkog vodonosnika na lijevoj obali Save. Za vrijeme niskih vodostaja proteže se sve do Podsuseda. S obzirom na veličinu područja, piezometri su za analizu prostorno grupirani u sljedeće tri grupe:

1. uže priljevno područje crpilišta Sašnaka i Žitnjaka
2. područje između Držićeve i Trešnjevke
3. područje između Horvata i Prečkog

Uže priljevno područje crpilišta Sašnak i Žitnjak

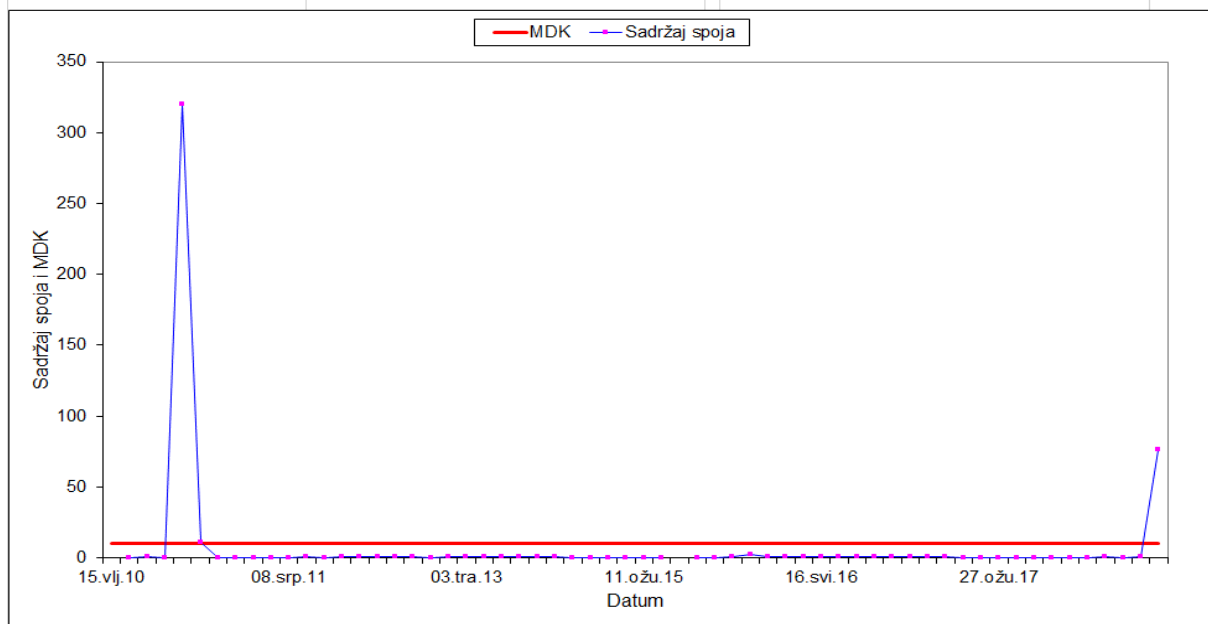
Na području druge zone crpilišta kakvoća podzemne vode kontinuirano se prati u 15 piezometara (slika 5.5), koji su za analizu podijeljeni u dvije grupe. Prva se grupa nalazi sjeverno od linije Slavonska avenija – Ulica grada Gospića, a druga grupa južno od ove linije.



Slika 5.5 Lokacije piezometara u priljevnom području crpilišta Sašnak i Žitnjak

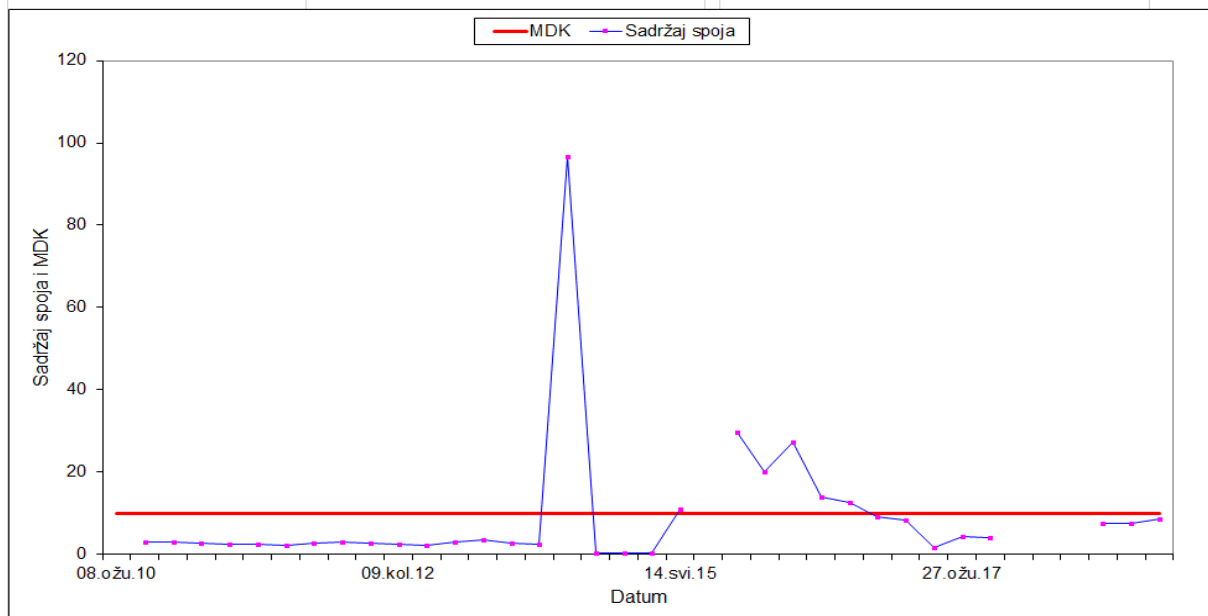
Na području Sašnaka i Žitnjaka kakvoća podzemne vode ugrožena je industrijom, što pokazuju povišene koncentracije kloriranih otapala. Sadržaj trikloretena i tetrakloretena u svim je piezometrima na području užeg priljevnog područja relativno visok i u velikom broju piezometara znatno premašuje MDK. Koncentracije trikloretena i tetrakloretena kreću se u rasponu od 0,1 do 320,10 $\mu\text{g/l}$. Najveće koncentracije bilježe se u piezometrima SK-15 i SK-18 na području Vukomerca, piezometrima ŽK-1 i V-25/2 (jugozapadno od crpilišta Žitnjak) te piezometru Ž-9 (slike 5.6, 5.7, 5.8 i 5.9).

CRPILIŠTE:	Sašnak-Žitnjak	STATISTIČKI POKAZATELJI	
ŠIFRA OBJEKTA (DHMZ):	941	Broj podataka	58
ŠIFRA OBJEKTA (HRVATSKE VODE):		Minimum	0,31
ŠIFRA OBJEKTA (EGPV):	ZG-1-P-545	Maksimum	320,10
OBJEKT:	Žk-1	Median	0,59
X [m]	5580245,92	Srednja vrijednost	7,64
Y [m]	5073017,38	Standardna devijacija	42,93
		Koeficijent varijacije (%)	562,00
Spoj prikazan na grafu:	TETRAKLORETEN I TRIKLORETEN (µg/l)	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



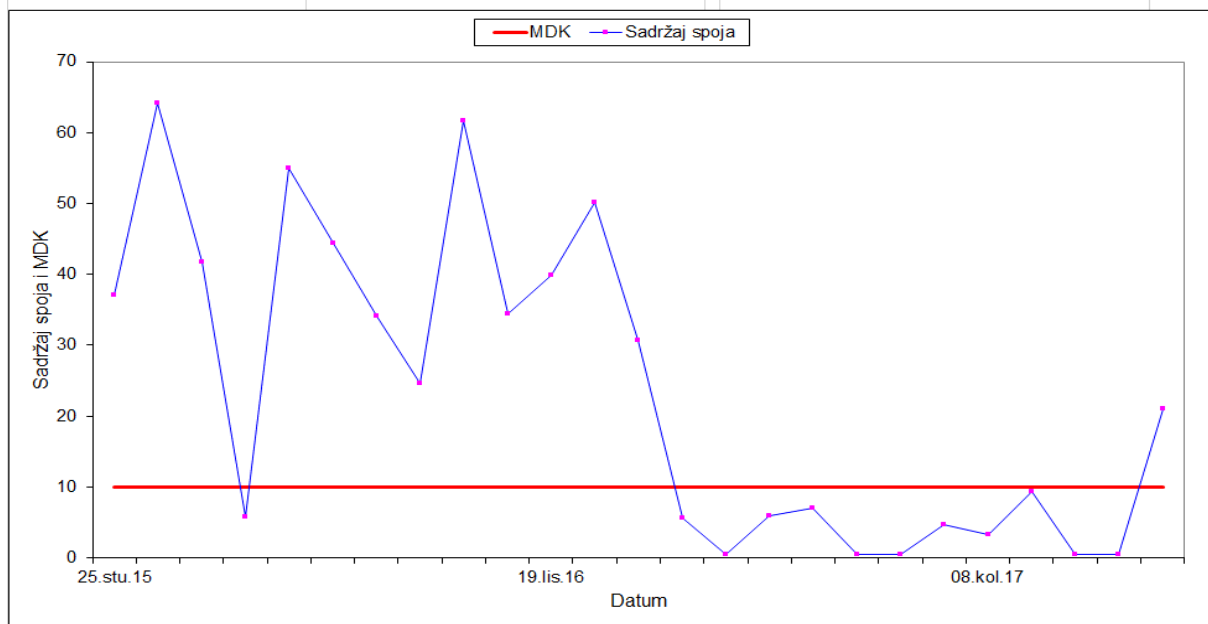
Slika 5.6 Vremenski niz trikloretena i tetrakloretena u piezometru ŽK-1

CRPILIŠTE:	Sašnak-Žitnjak	STATISTIČKI POKAZATELJI	
ŠIFRA OBJEKTA (DHMZ):	5199	Broj podataka	33
ŠIFRA OBJEKTA (HRVATSKE VODE):		Minimum	0,45
ŠIFRA OBJEKTA (EGPV):	ZG-1-P-674	Maksimum	96,60
OBJEKT:	Ž-9	Median	3,00
X [m]	5578446	Srednja vrijednost	9,24
Y [m]	5074363	Standardna devijacija	17,24
		Koeficijent varijacije (%)	186,59
Spoj prikazan na grafu:	TETRAKLORETEN I TRIKLORETEN (µg/l)	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



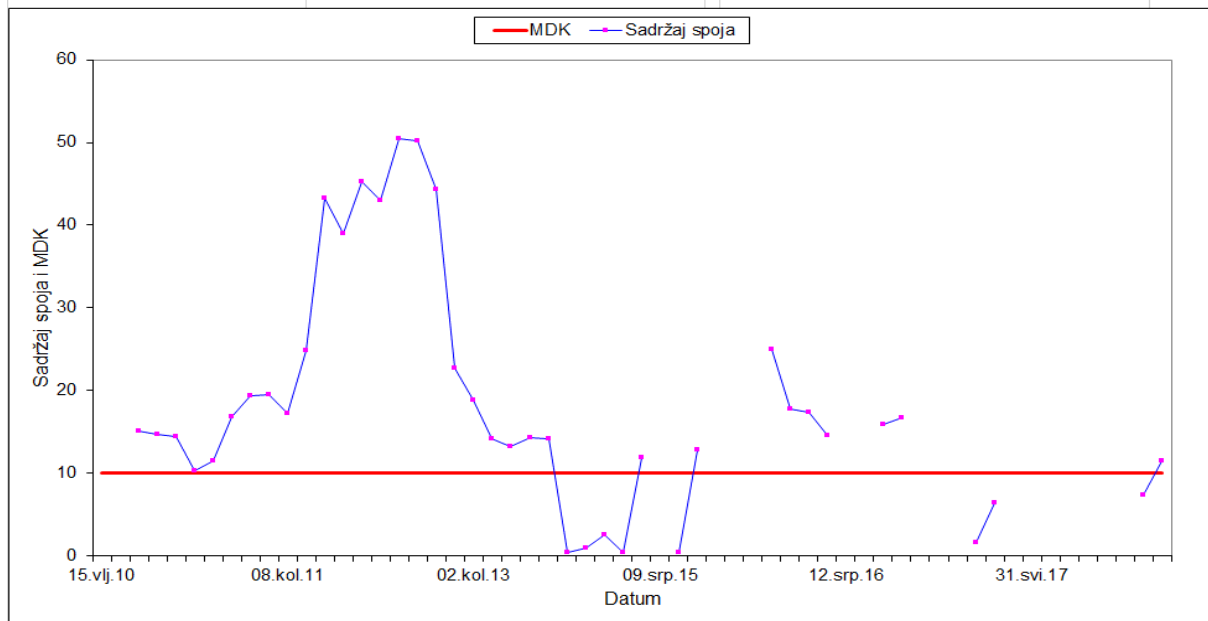
Slika 5.7 Vremenski niz trikloretena i tetrakloretena u piezometru Ž-9

CRPILIŠTE:	Sašnak-Žitnjak	STATISTIČKI POKAZATELJI	
ŠIFRA OBJEKTA (DHMZ):	6616	Broj podataka	25
ŠIFRA OBJEKTA (HRVATSKE VODE):	-	Minimum	0,50
ŠIFRA OBJEKTA (EGPV):	-	Maksimum	64,20
OBJEKT:	V-25/2	Median	21,12
X [m]	5581490	Srednja vrijednost	23,34
Y [m]	5073220	Standardna devijacija	21,55
		Koeficijent varijacije (%)	92,33
Spoj prikazan na grafu:	TETRAKLORETEN I TRIKLORETEN (µg/l)	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



Slika 5.8 Vremenski niz trikloretena i tetrakloretena u piezometru V-25/2

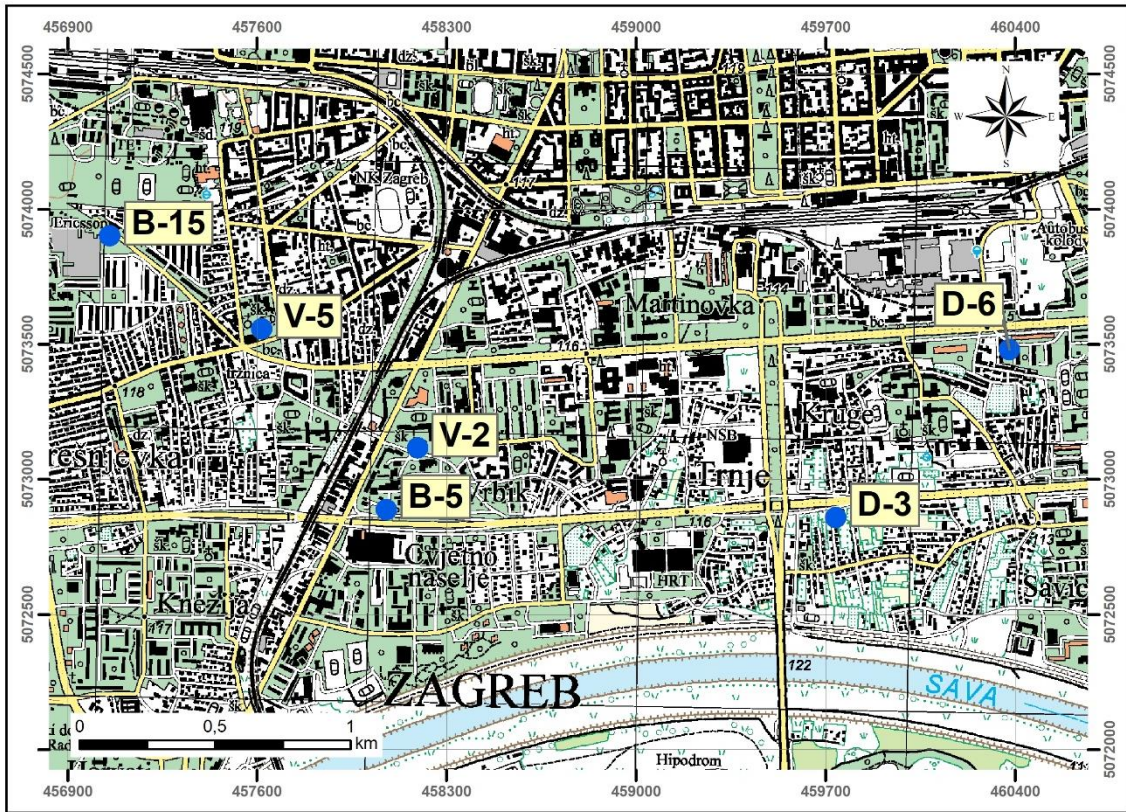
CRPILIŠTE:	Sašnak-Žitnjak	STATISTIČKI POKAZATELJI	
ŠIFRA OBJEKTA (DHMZ):	5212	Broj podataka	40
ŠIFRA OBJEKTA (HRVATSKE VODE):	-	Minimum	0,45
ŠIFRA OBJEKTA (EGPV):	ZG-1-P-520	Maksimum	50,49
OBJEKT:	Sk-15	Median	14,90
X [m]	5581831	Srednja vrijednost	18,52
Y [m]	5074065,6	Standardna devijacija	14,00
		Koeficijent varijacije (%)	75,59
Spoj prikazan na grafu:	TETRAKLORETEN I TRIKLORETEN (µg/l)	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



Slika 5.9 Vremenski niz trikloretena i tetrakloretena u piezometru SK-15

Područje između Držićeve ulice i Trešnjevke

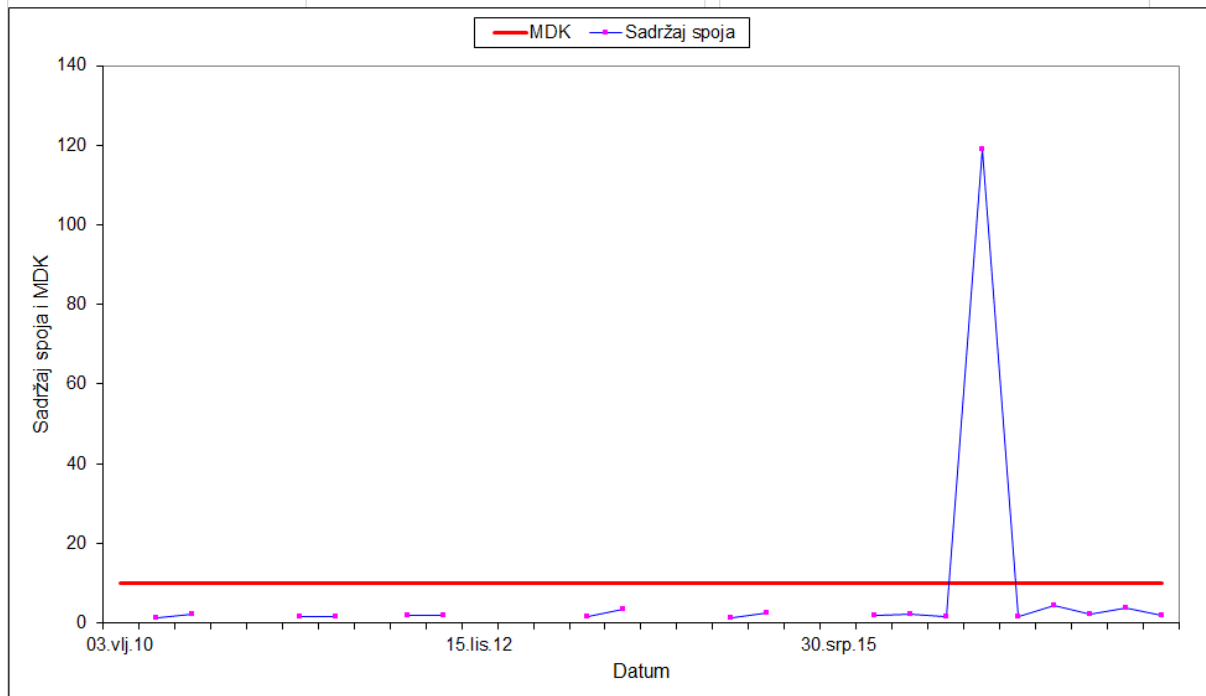
Dalje na zapad od Sašnjaka i Žitnjaka na području između Držićeve i Trešnjevke kakvoća podzemne vode prati se kontinuirano na šest piezometara (slika 5.10).



Slika 5.10 Lokacije piezometara u slivu Sašnjaka na potezu između Trešnjevke i Držićeve

Sadržaj trikloretena i tetrakloretena u piezometrima B-15, V-5, V-2, B-5 i D-6 kreće se od 0,5 do 5 $\mu\text{g/l}$, osim u piezometru D-3 koji bilježi visoke koncentracije kloriranih otapala u iznosu od 119,1 $\mu\text{g/l}$ što je znatno iznad maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) koja iznosi 10 $\mu\text{g/l}$. Na slici 5.11 prikazan je vremenski niz trikloretena i tetrakloretena u piezometru D-3.

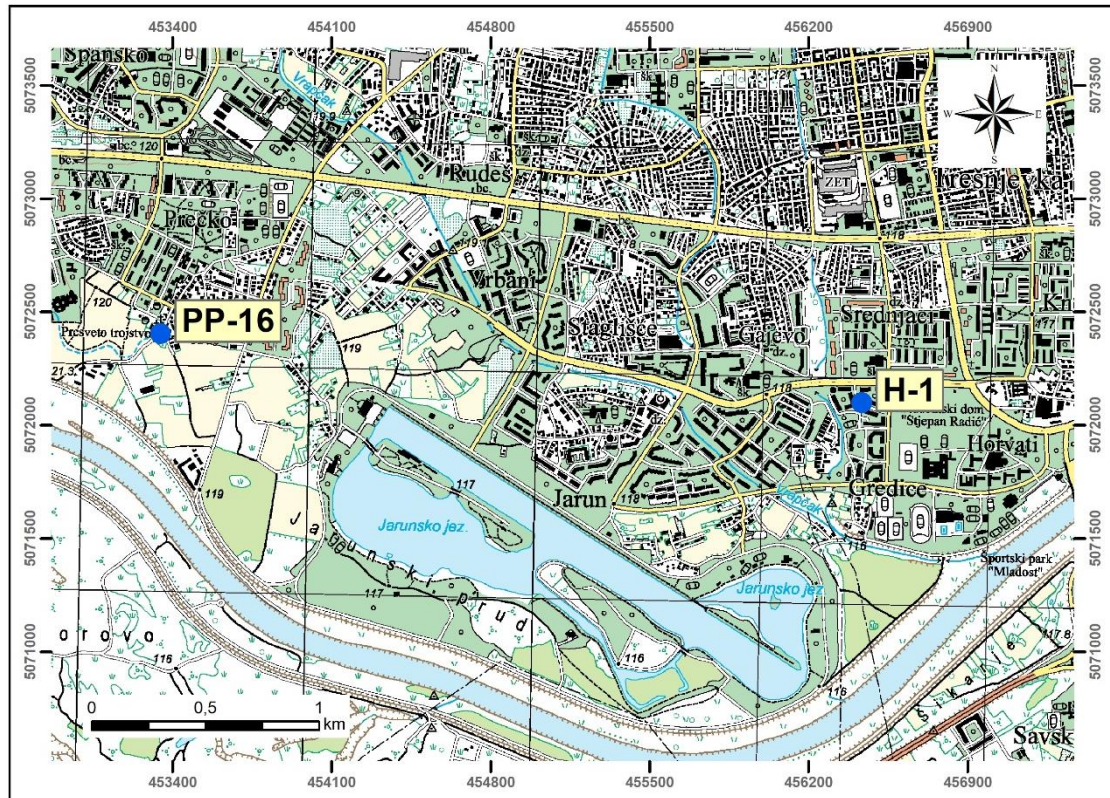
CRPILIŠTE:	Gradska crpilišta	STATISTIČKI POKAZATELJI	
ŠIFRA OBJEKTA (DHMZ):	6247	Broj podataka	19
ŠIFRA OBJEKTA (HRVATSKE VODE):		Minimum	1,30
ŠIFRA OBJEKTA (EGPV):	ZG-1-P-901	Maksimum	119,01
OBJEKT:	D-3	Median	2,04
X [m]	5576722,4	Srednja vrijednost	8,35
Y [m]	5072713,2	Standardna devijacija	26,81
		Koeficijent varijacije (%)	321,12
Spoj prikazan na grafu:	TETRAKLORETEN I TRIKLORETEN (µg/l)	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



Slika 5.11 Vremenski niz trikloretana i tetrakloretana u piezometru D-3

Područje između Horvata i Prečkog

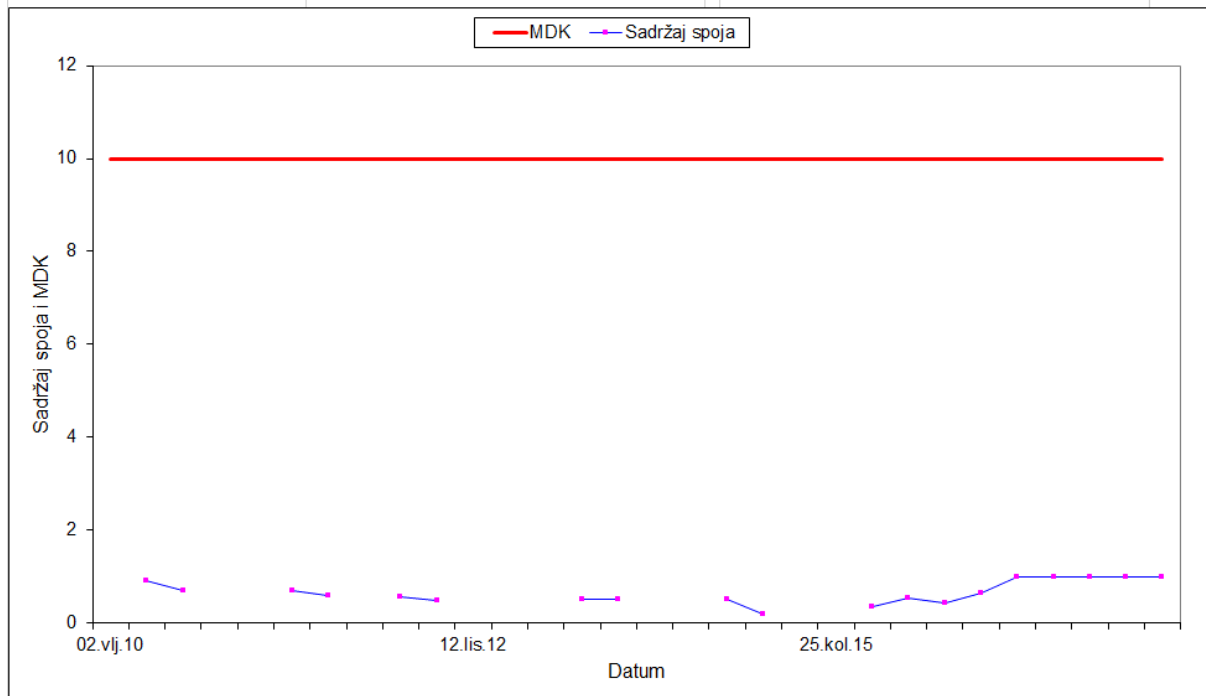
Na potezu između Horvata i Prečkog (priljevno područje crpilišta Sašnak i Žitnjak) kakvoća podzemne vode kontinuirano se prati od 2010. godine na piezometrima H-1 i PP-16 (slika 5.12).



Slika 5.12 Lokacije piezometara u slivu Sašnaka na potezu između Horvata i Prečkog

Na ovom području koncentracije trikloretena i tetrakloretena relativno su niske. Sadržaj tetrakloretena varira od 0,2 do 1 $\mu\text{g/l}$, što je znatno manje od maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) koja iznosi 10 $\mu\text{g/l}$. Na slici 5.13 prikazan je vremenski niz trikloretena i tetrakloretena u piezometru H-1.

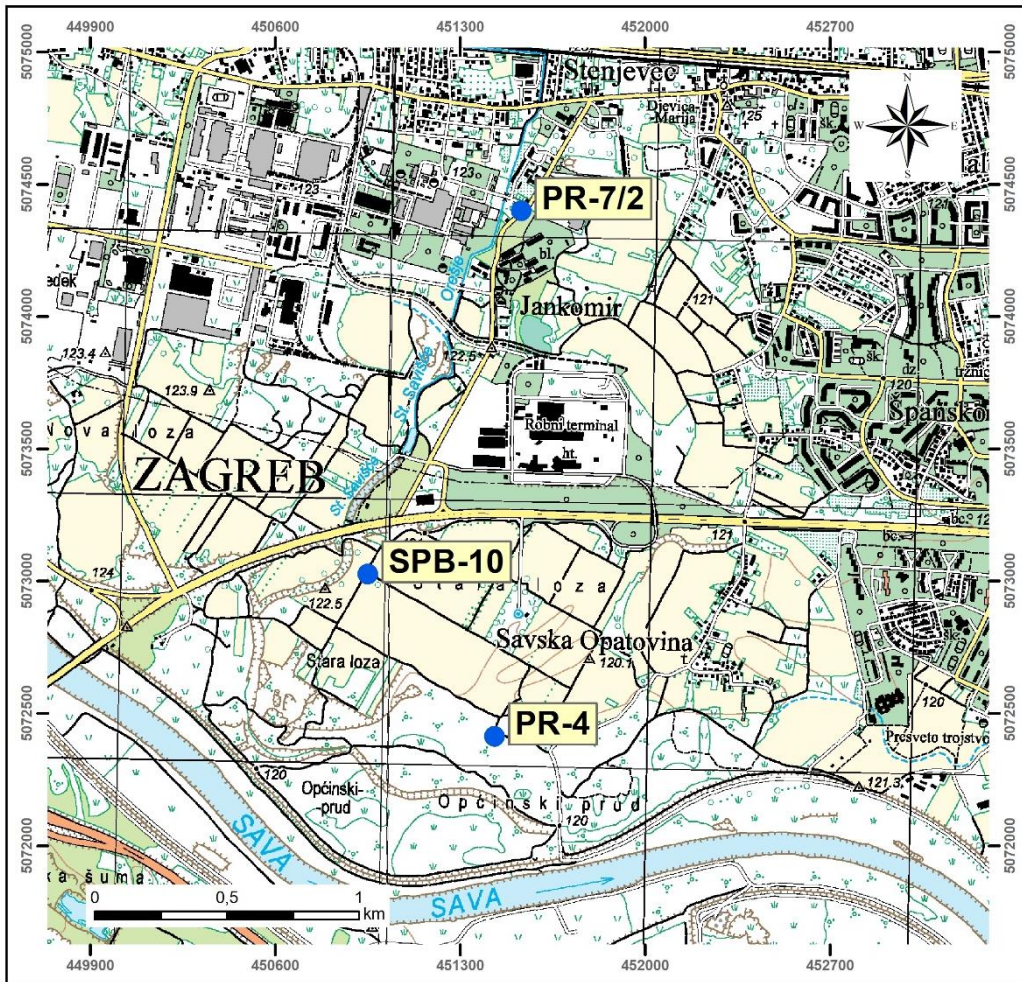
CRPILIŠTE:	Horvati	STATISTIČKI POKAZATELJI	
ŠIFRA OBJEKTA (DHMZ):	6222	Broj podataka	19
ŠIFRA OBJEKTA (HRVATSKE VODE):		Minimum	0,20
ŠIFRA OBJEKTA (EGPV):	ZG-1-P-670	Maksimum	1,00
OBJEKT:	H-1	Median	0,60
X [m]	5573433,4	Srednja vrijednost	0,66
Y [m]	5071891,86	Standardna devijacija	0,25
		Koeficijent varijacije (%)	37,98
Spoj prikazan na grafu:	TETRAKLORETEN I TRIKLORETEN (µg/l)	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



Slika 5.13 Vremenski niz triklloretena i tetrakloretena u piezometru H-1

Priljevno područje crpilišta Stara Loza

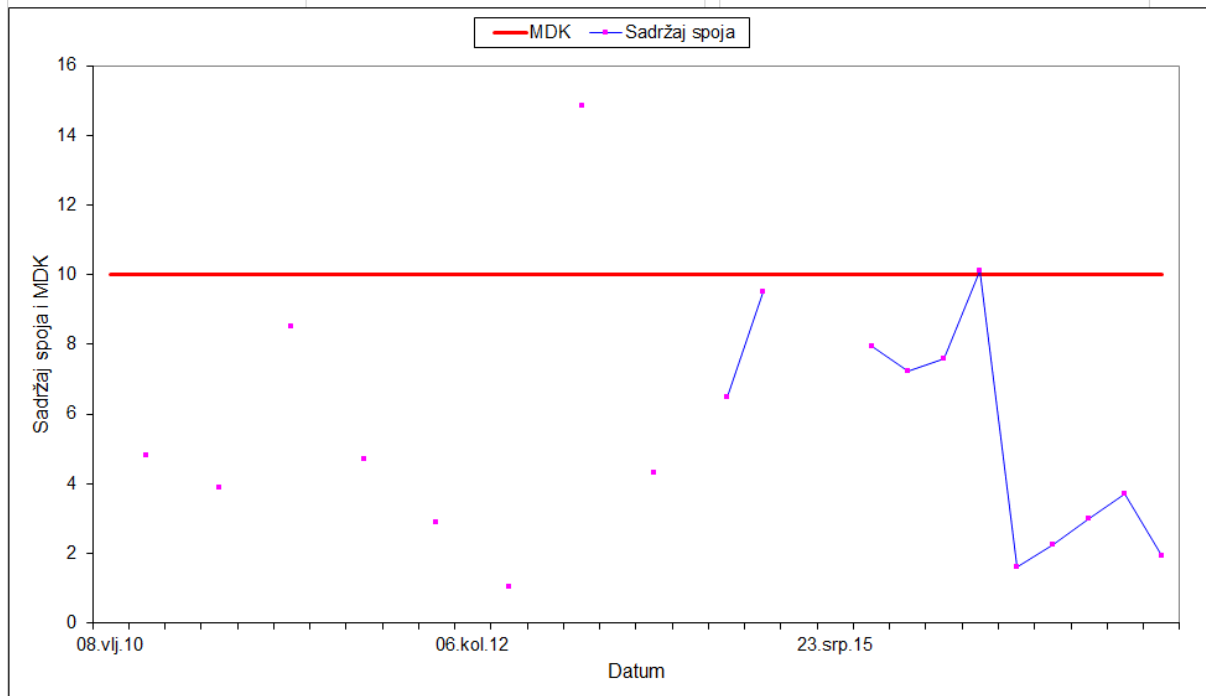
Na području crpilišta Stara Loza, kakvoća podzemne vode kontinuirano se prati od 2010. godine na tri piezometra (slika 5.14).



Slika 5.14 Lokacije piezometara na području crpilišta Stara Loza

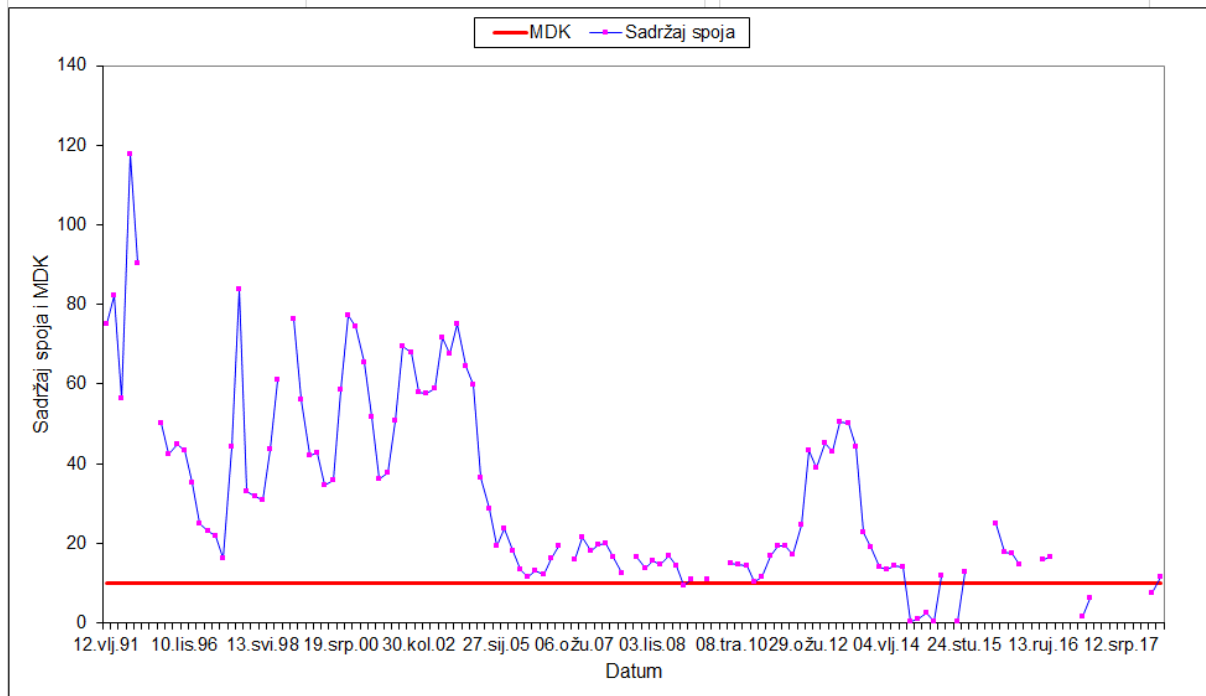
Na ovom se području koncentracije trikloretena i tetrakloretena razlikuju između piezometara. Sadržaj trikloretena i tetrakloretena u piezometru PR-4 ne prelazi $1 \mu\text{g/l}$, dok su koncentracije u sjevernijem piezometru PR-7/2 znatno više i kreću se u rasponu od 1 do $14,86 \mu\text{g/l}$ što je više od granice MDK koja iznosi $10 \mu\text{g/l}$. Na slici 5.15 prikazan je vremenski niz trikloretena i tetrakloretena u piezometru PR-7/2.

CRPILIŠTE:	Stara Loza	STATISTIČKI POKAZATELJI	
ŠIFRA OBJEKTA (DHMZ):	10002	Broj podataka	19
ŠIFRA OBJEKTA (HRVATSKE VODE):		Minimum	1,04
ŠIFRA OBJEKTA (EGPV):	-	Maksimum	14,86
OBJEKT:	Pr-7/2	Median	4,70
X [m]	5568486,8	Srednja vrijednost	5,60
Y [m]	5074098,9	Standardna devijacija	3,56
		Koeficijent varijacije (%)	63,57
Spoj prikazan na grafu:	TETRAKLORETEN I TRIKLORETEN (µg/l)	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



Slika 5.15 Vremenski niz trikloretena i tetrakloretena u piezometru PR-7/2

CRPILIŠTE:	Sašnak-Zitnjak	STATISTIČKI POKAZATELJI	
ŠIFRA OBJEKTA (DHMZ):	5212	Broj podataka	112
ŠIFRA OBJEKTA (HRVATSKE VODE):		Minimum	0,45
ŠIFRA OBJEKTA (EGPV):	ZG-1-P-520	Maksimum	117,87
OBJEKT:	SK-15	Median	22,20
X [m]	5581831	Srednja vrijednost	32,54
Y [m]	5074065,6	Standardna devijacija	23,85
		Koeficijent varijacije (%)	73,28
Spoj prikazan na grafu:	TETRAKLORETEN I TRIKLORETEN (µg/l)	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



Slika 5.16 Vremenski niz trikloretena i tetrakloretena u piezometru SK-15 od 1991. do 2017. godine

Na slici 5.16 prikazan je vremenski niz trikloretena i tetrakloretena u piezometru SK-15 od 1991. do kraja 2017. godine. Graf je uzet za primjer da bismo pokazali da su koncentracije trikloretena i tetrakloretena bile znatno veće od granice MDK tijekom devedesetih godina, no s vremenom se te koncentracije ipak generalno smanjuju uz povremena kraća znatnija povećanja na pojedinim dijelovima vodonosnika.

Za potrebe ovog rada analizirane su recentnije analize od 2010. do kraja 2017. godine.

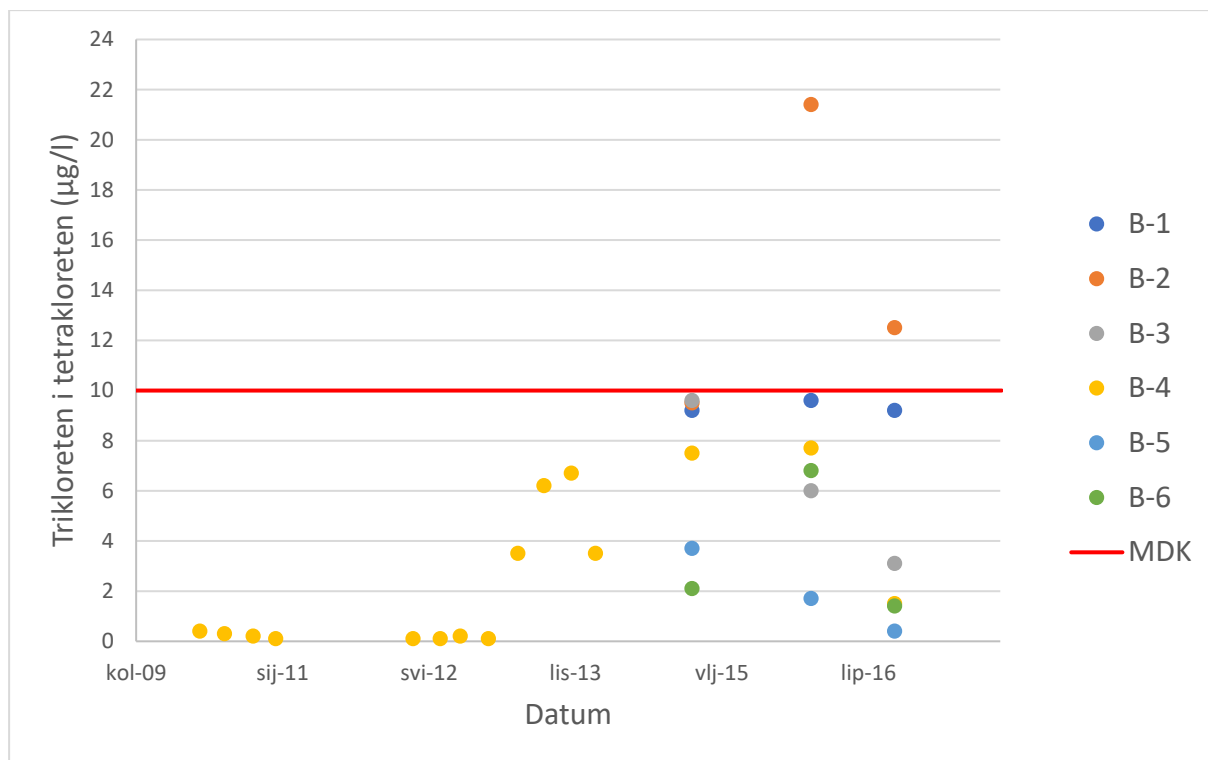
5.3 Identifikacija prevladavajućeg smjera pronosa trikloretena i tetrakloretena prema zdencima vodocrpilišta te delineacija područja samog izvora onečišćenja

U analizi pronosa trikloretena i tetrakloretena podzemnom vodom *pretpostavljeno je da se izvori onečišćenja nalaze u uzvodnim dijelovima vodonosnika*. Generalni smjer toka podzemne vode na istraživanom području prostire od zapada prema istoku/jugoistoku. Najznačajnije su koncentracije kloriranih otapala zabilježene u piezometrima ŽK-1, Ž-9, SK-15, V-25/2 i SK-18 koji se nalaze u užem priljevnom području vodocrpilišta Sašnak.

Prostornom analizom minimalnih, srednjih i maksimalnih vrijednosti koncentracija trikloretena i tetrakloretena (slike 5.18, 5.19, 5.20) *može se opravdano pretpostaviti da postoji niz raspršenih izvora onečišćenja* od zapada (nekadašnje crpilište Stara Loza) preko urbaniziranog dijela grada Zagreba pa sve do vodocrpilišta Sašnak. U priljevnom području vodocrpilišta Sašnak zabilježene su ekstremne koncentracije trikloretena i tetrakloretena koje ukazuju na znatnije izvore onečišćenja u neposrednom priljevnom području uzvodno od samog vodocrpilišta.

Potencijalno mogući izvori onečišćenja podzemne vode kloriranim otapalima okolna su industrijska postrojenja, bivša vojarna Borongaj, obrtničke radionice i skladišta kojih ima u velikom broju u okolici Sašnaka te kanalizacijski sustav u koji se ispuštaju industrijske otpadne vode.

Najveća minimalna koncentracija trikloretena i tetrakloretena (2,6 µg/l) zabilježena je u piezometru B-15 koji se nalazi u urbaniziranom dijelu grada i *upućuje na činjenicu da se jedan od izvora onečišćenja nalazi u okolici gradskih crpilišta*. Maksimalne koncentracije kloriranih otapala u iznosu od 320,1 µg/l zabilježene su u piezometru ŽK-1 i V-25/2 južno/jugozapadno od vodocrpilišta Sašnak. Centar mase oblaka onečišćenja najvjerojatnije se pronosi sjevernije od zdenaca vodocrpilišta Sašnak, a zdenci crpljenjem navlače jedan znatniji dio mase kloriranih otapala, što vidimo i na slici 5.17 gdje su zabilježene povećane koncentracije trikloretena i tetrakloretena i u samim zdencima. Moguće je da centar mase skreće prema rijeci Savi jer u piezometrima istočno od vodocrpilišta nema zabilježenih povećanih koncentracija.



Slika 5.17 Sadržaj trikloretena i tetrakloretena u zdencima na vodocrpilištu Sašnak (baza podataka Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo)

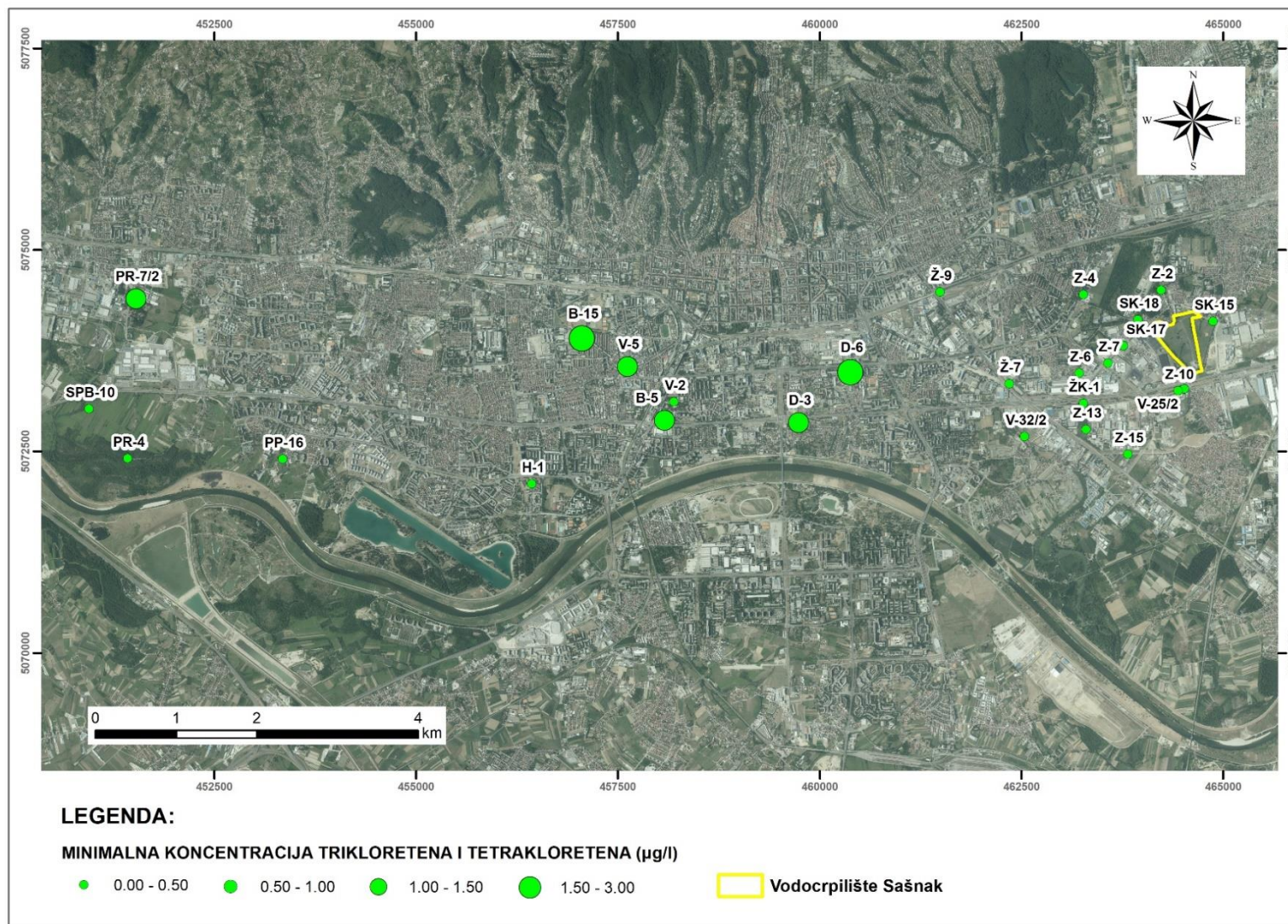
Nažalost, autori ne raspolažu vrijednostima koncentracija trikloretena i tetrakloretena u zdencima u razdoblju od 2010. pa do kraja 2017. godine čija ispitivanja obavlja laboratorij Vodoopskrbe i odvodnje, već rezultatima koje nam je ustupio Hrvatski zavod za javno zdravstvo na temelju monitoringa samog vodocrpilišta. Prema slici 5.17 vidimo da je sadržaj kloriranih otapala u samim zdencima povišen i vrlo blizu granice MDK, dok je u zdencu B-2 vrijednost veća i od granice MDK. To daje za naslutiti da rad zdenaca navlači masu kloriranih otapala.

Na vodocrpilištu Sašnak postoji sabirni zdenac sa dvije komore gdje se voda sakuplja iz 6 zdenaca-teglica i miješa te pročišćava aktivnim ugljenom. Voda u sabirnom zdencu ima koncentraciju manju od MDK, stoga je izlazna voda koja se distribuira korisnicima zdravstveno ispravna prema Pravilniku 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 125/17).

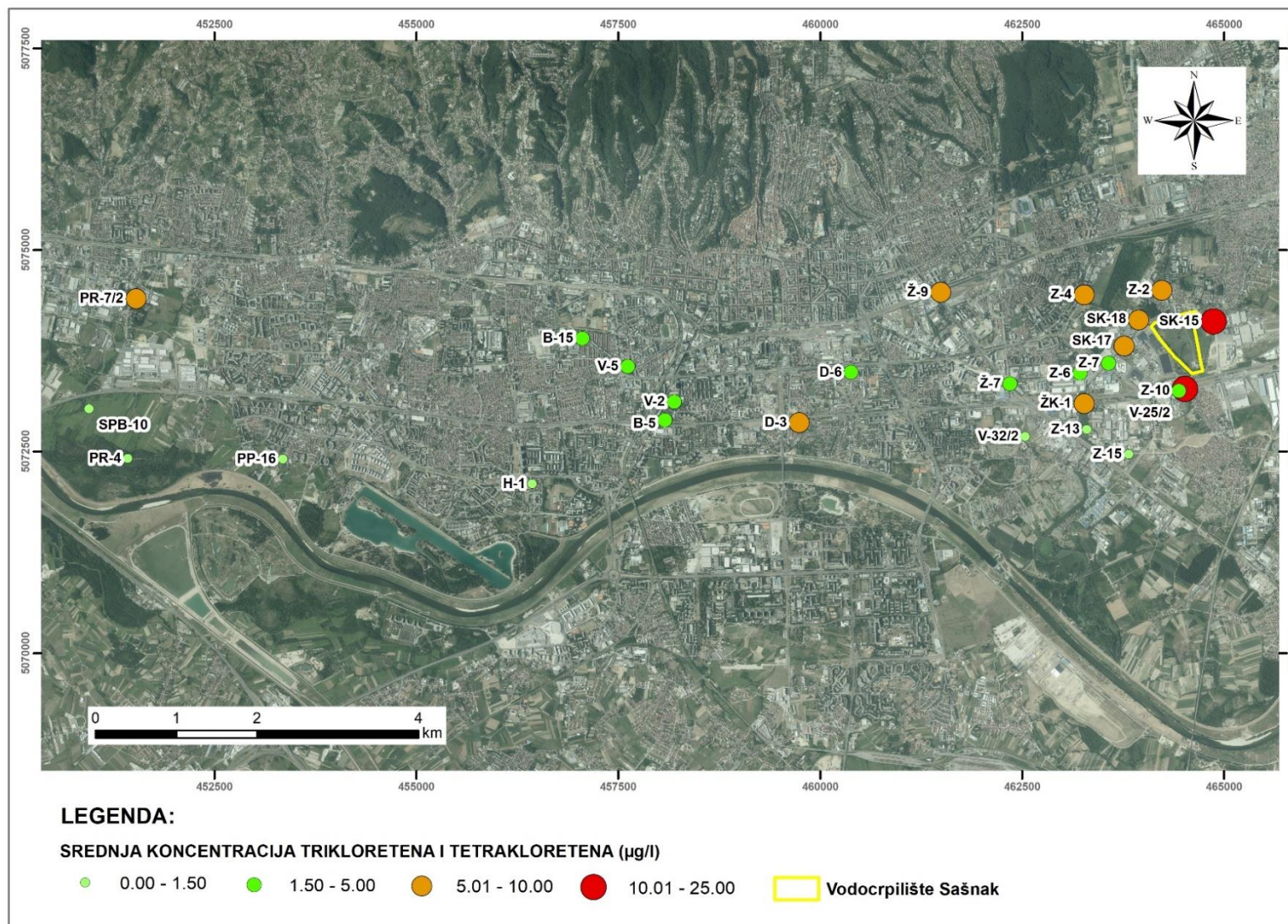
Prema grafičkim prikazima vremenskih nizova trikloretena i tetrakloretena u piezometrima zaključujemo da je izvor onečišćenja kontinuiran i da je do onečišćenja došlo puno prije u prošlosti te se i danas određene koncentracije procjeđuju u podzemlje, no ne istim intenzitetom. Uspoređujući vremenske nizove od 2010. godine pa nadalje, vidi se da je prisutan silazni trend koncentracija trikloretena i tetrakloretena u piezometrima, no određeni piezometri bilježe povišene, pa čak i ekstremne vrijednosti kloriranih otapala.

Da bismo mogli pouzdanije potvrditi gore navedene zaključke provedene analize o trenutnoj lokaciji centra mase oblaka trikloretena i tetrakloretena, potrebno je dodatno izbušiti piezometre u priljevnom području istočno i jugozapadno od vodocrpilišta Sašnak. Očekuje se da će piezometri istočno od vodocrpilišta pokazati male koncentracije kloriranih otapala, dok bi piezometri postavljeni jugozapadno (prema rijeci Savi) trebali pokazati više koncentracije trikloretena i tetrakloretena u podzemnoj vodi.

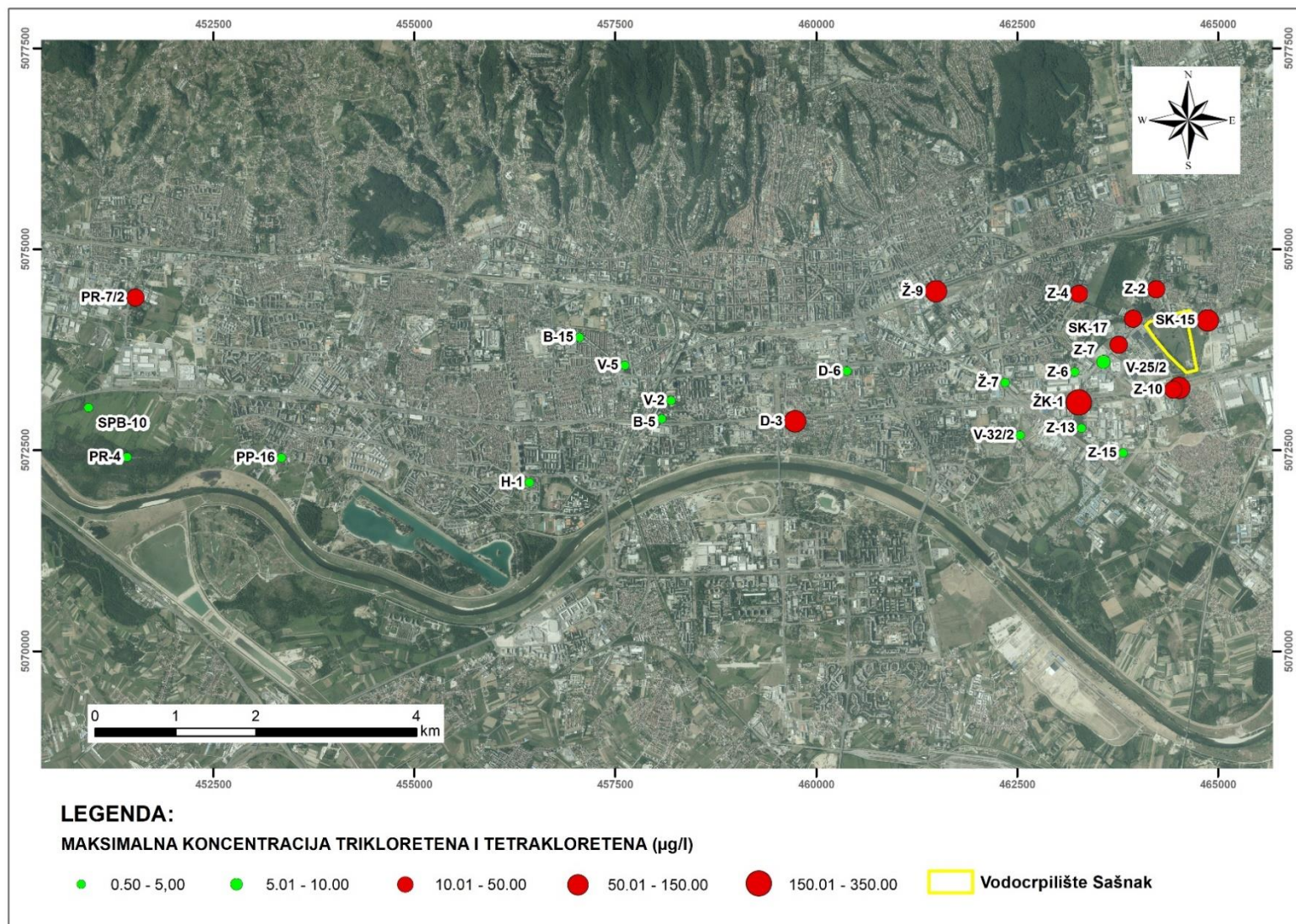
Prema provedenim analizama sadržaja trikloretena i tetrakloretena u 26 piezometara iz priljevnog područja vodocrpilišta može se zaključiti da je podzemna voda u znatnoj mjeri onečišćena ispitanim spojevima, stoga bi trebalo voditi računa o koncentracijama ispitanih spojeva u podzemnoj vodi i redovito kontrolirati kakvoću vode u zdencima.



Slika 5.18 Karta minimalnih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim piezometrima



Slika 5.19 Karta srednjih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim piezometrima

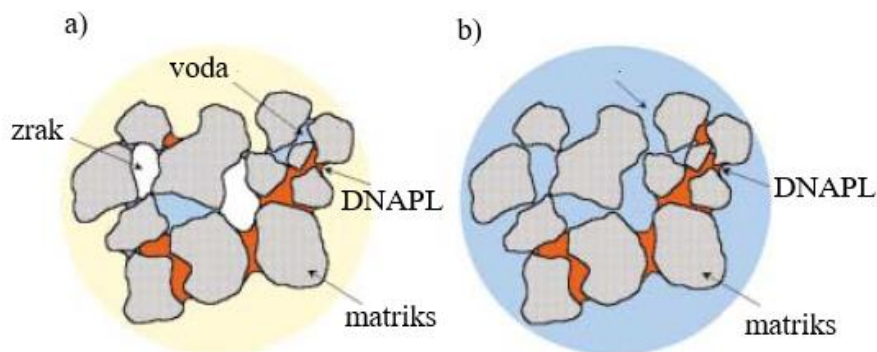


Slika 5.20 Karta maksimalnih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim piezometrima

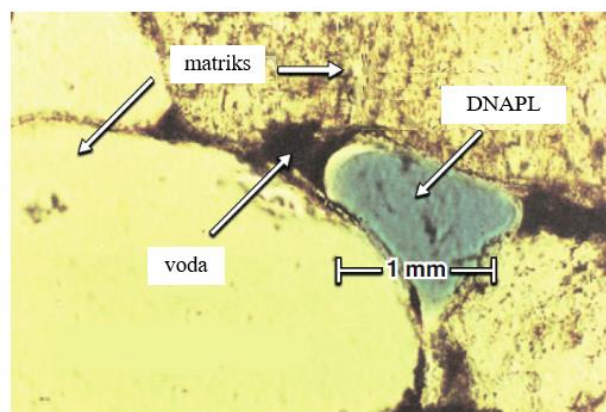
5.4 Remedijacija vodonosnika u priljevnom području vodocrpilišta Sašnak

Onečišćenje tla i podzemne vode otpuštanjem kloriranih otapala uzrokuje ozbiljne probleme već dug niz godina. Da bismo bili u mogućnosti napraviti proces remedijacije lokacije, odnosno tla koje je kontaminirano kloriranim otapalima, potrebno je ukloniti i izolirati rezidualni netopivi dio spoja koji je zaostao ispod površine.

Neuspješno uklanjanje rezidualne ili slobodne (mobilne) faze može rezultirati kontinuiranim dugoročnim onečišćenjem podzemnih voda u okruženju. Naime, topivost kloriranih otapala relativno je mala, no prilikom vertikalne infiltracije dio otapala većim će se dijelom zadržati po cijelom profilu vodonosnika u obliku uljne faze koja se adsorbira na stijenski matriks ili mikroznaca u pornom prostoru matriksa tla koji dugoročno gledano i jesu izvor onečišćenja podzemnih voda jer će se postupno otapati i stvarati kontinuirani oblak onečišćenja.



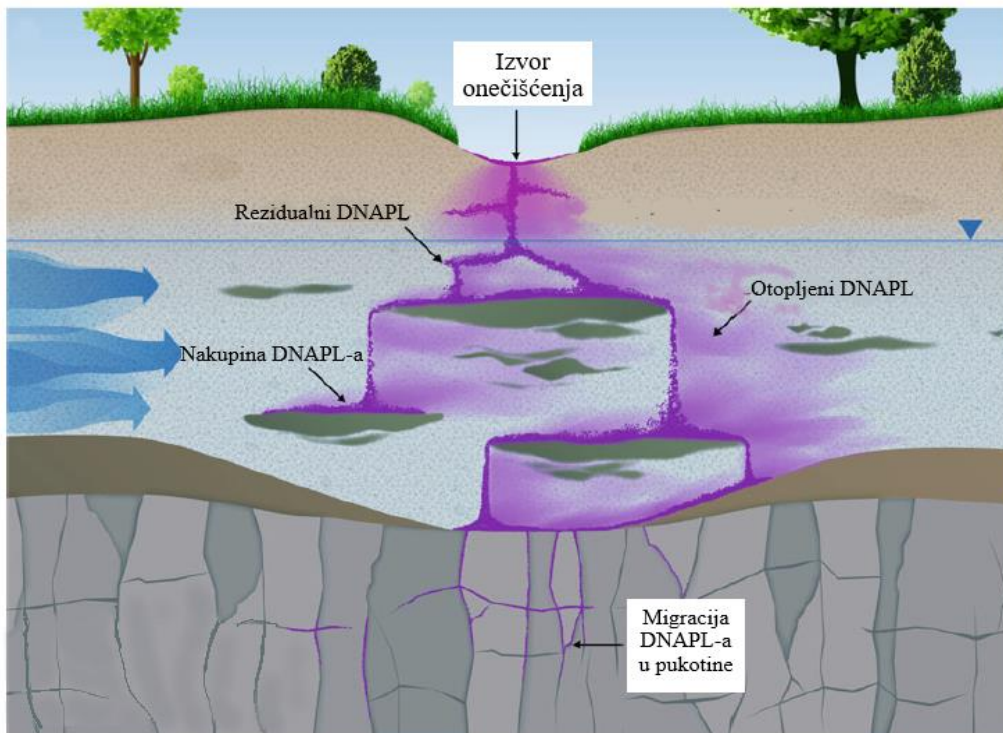
Slika 5.20 Zarobljena rezidualna faza kloriranih otapala u a) nesaturiranoj zoni i b) saturiranoj zoni (Kueper et al., 2004)



Slika 5.21 Mikroskopska snimka zarobljene rezidualne faze kloriranih otapala (Stroo and Ward, 2010)

Ukupna topivost kloriranih otapala veća je za 10^4 do 10^5 puta u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije u pitkoj vodi, koja prema važećim hrvatskim propisima iznosi $10 \mu\text{g/l}$ za sumu trikloretana i tetrakloretana (Nakić, 2010). Klorirana otapala relativno su kasno prepoznata u podzemnim vodama, no smatraju se najznačajnijim i najvećim problemom onečišćenja podzemnih voda.

Trenutni koncepti transporta kloriranih otapala pretpostavljaju da se vertikalno kretajuća slobodna faza kada naiđe na nepropusni sloj primjerice, glinu ili temeljnu stijenu, akumulira u obliku nakupine (eng. *pool*) ili širi lateralno dok ne naiđe na pukotinu, odnosno alternativni put veće propusnosti prema dubljim zonama. Također, zrnca onečišćivala ili uljna faza mogu ući u pore i biti dio otopina u kapilarnoj zoni tla. Složen model podzemnog kretanja rezultira nepredvidivom i heterogenom distribucijom netopivog dijela te ga je zbog toga teško delineirati. Zbog toga je remedijacija onečišćenja podzemnih voda od kloriranih otapala vrlo skup i dugotrajan proces (Nielsen, 2006).



Slika 5.22 Teoretsko kretanje kloriranih otapala (Kueper et al., 2014)

Remedijacija podzemne vode proces je koji se upotrebljava za pročišćavanje zagađene podzemne vode uklanjanjem zagađivala ili njegovim pretvaranjem u produkte koji nisu štetni. 1970. godine prepoznat je problem zagađenja podzemnih voda što je rezultiralo razvojem različitih metoda remedijacije. Zadnjih dvadesetak godina najviše se razvijaju *in situ* metode, a uz njih postoje i metode *pump and treat*, bioremedijacija, termalna obrada te kemijska *in situ* oksidacija i redukcija. Iako su nove tehnologije u razvoju, općenito je mišljenje u industriji da trenutno primarni fokus treba ostati na boljem monitoringu i optimizaciji postojećih tehnologija (Posavec, 2015).

Najčešće se razmatraju sljedeće četiri metode rješavanja problema onečišćenja:

1. Zadržavanje onečišćivala na mjestu

Riječ je o metodama kojima se onečišćivalo zadržava u tlu, no sprječava se njegovo daljnje širenje i kretanje. To su geotehničke metode, primjerice izolacija bentonitno-cementnom barijerom, slojevitim pločastim zidovima, injektiranjem posebnih fluida u tlo, površinsko brtvljenje i smanjenje infiltracije do zagađivala, hidrodinamička kontrola – upumpavanje ili crpljenje podzemne vode radi reguliranja razine podzemnih voda i sprječavanja istjecanja onečišćivala u rijeke i jezera.

2. Smanjivanje mogućih opasnosti pomoću kontrola od strane javnih ustanova

Javne ustanove poduzimaju određene radnje, primjerice uvođenjem zakonskih regulativa s ciljem smanjenja moguće opasnosti ili s ciljem uklanjanja izvora onečišćenja..

3. Uklanjanje onečišćivala iz tla

Taj je pristup ključan dio većine praktičnih strategija remedijacije lokacije. Riječ je o sljedećim metodama: metoda iskopa i *ex situ* tretiranja, presretanje onečišćenja i hvatanje u zamku te ispušavanje, isisavanjem volatilnih organskih spojeva vakuumom (SVE – *soil-vapor extraction*), kombinacija injektiranja zraka i SVE metode te naposljetku *pump and treat* metode koja bi mogla biti primjenjiva na priljevnom području vodocrpilišta Sašnak, stoga je detaljnije obrađena.

Pump and treat metoda najčešće se koristi za uklanjanje zagađivala koja se ne miješaju s vodom (NAPL – eng. *non-aqueous phase liquids*). Prije injektiranja vode u podzemlje ili njezina oslobađanja u površinske vode potrebna je njezina obrada na lokaciji. Potrebno je postaviti piezometre za nadzor kojima se utvrđuje koliko dobro sustav zadovoljava ciljeve provedbe i djelotvornosti metode pročišćavanja. Sustavi za provođenje *pump and treat* metode namijenjeni su u prvom slučaju znatnom ili potpunom uklanjanju mase onečišćivala iz podzemlja. Moguća je i druga opcija gdje služe za hidrauličku kontrolu oblaka onečišćenja bez znatnog uklanjanja izvora onečišćenja, no u slučaju prestanka rada zdenaca za pročišćavanje, problem onečišćenja ponovno se javlja zbog toga što je onečišćivalo i dalje prisutno u podzemlju te se ponovno otpušta.

Najčešće *pump and treat* metode nisu na dobrom glasu jer su projekti koji su započeli s ciljem uklanjanja mase onečišćivala zapravo funkcionirali kao hidraulička kontrola oblaka onečišćenja. Osim toga, lokacije nisu bile očišćene u onoj mjeri kojoj se očekivalo; najčešće su ostali tragovi koji se nisu nikako mogli u potpunosti ukloniti.

Uzroci zaostataka su prisutnost NAPL spojeva tj. spojeva koji se ne miješaju s vodom, u ovom slučaju kloriranih otapala. Često se provodi pročišćavanje bez znanja o postojanju rezidualne ili akumulirane nakupine spojeva koji se ne miješaju s vodom u blizini izvorišta. Stoga se relativno mala količina onečišćivala otapa i pronosi kao oblak, koji se hvata zdencima za pročišćavanje, što znači da je metoda učinkovita samo za sprječavanje daljnjeg širenja. Još jedan od uzroka zaostataka jest efekt sorpcije koji smanjuje učinkovitost *pump and treat* metode jer smanjuje brzinu transporta onečišćivala u odnosu na tok podzemne vode. Osim toga, u heterogenim zonama otopljenjena onečišćivala tijekom dužeg razdoblja difuzijom će prijeći iz zona visoke propusnosti u zone niže propusnosti. Zdenci mogu brzo ukloniti tvari iz zona visokih hidrauličkih vodljivosti, no dio onečišćivala koje je unutar zone niske propusnosti vraćat će se usporeno, difuzijom. *Pump and treat* sustavi za otopljenjena onečišćivala najbolje djeluju kada advekcija kontrolira brzinu čišćenja.

4. Obrada vode *in situ*

Riječ je o tehnikama razgradnje, detoksikacije ili imobilizacije onečišćivala *in situ* koje su utemeljene na biološkim i kemijskim procesima. Osim toga, ova metoda mogla bi biti primjenjiva na vodocrpilištu Sašnak te je o njoj navedeno više informacija.

Unutarnja bioremedijacija procjenjuje prirodne sposobnosti hidrogeološkog sustava da biološki razgradi onečišćivalo bez aktivne obrade. Oslanja se na prirodne sustave koji utječu na razgradnju onečišćivala bez inženjerskih zahvata. Za tu je metodu potrebno sljedeće: istraga radi dokazivanja da prirodni sustav može ukloniti određena onečišćivala, detaljna analiza radi dokazivanja nepostojanja znatnih zdravstvenih rizika ili činjenice da svojstva vodonosnika neće biti promijenjena, dugotrajni nadzor da bi se potvrdilo očekivano čišćenje. Metoda se većinom koristi za čišćenje izljeva nafte.

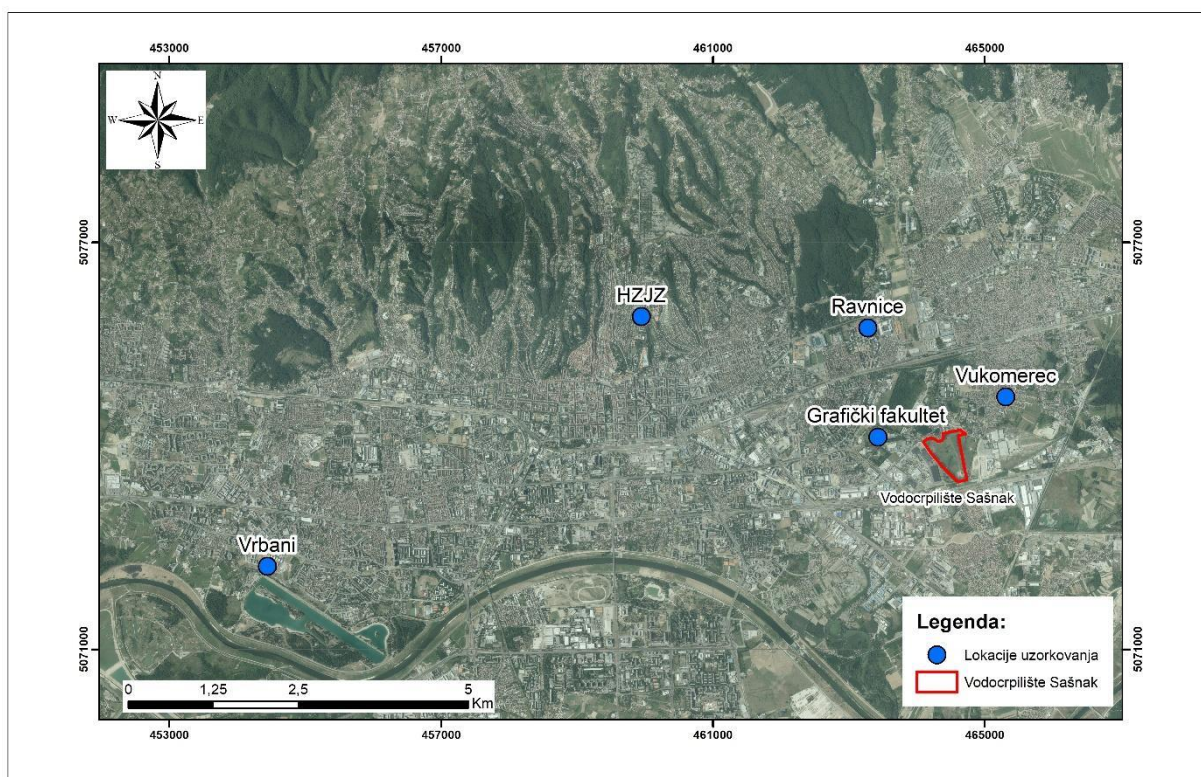
Ostali su pristupi bioremedijaciji (metode *bioventing* i *bioslurping*) proaktivniji, s ciljem poboljšanja potencijala za razvoj postojećih populacija mikroorganizama dodavanjem hranjivih tvari, kao što su dušik i fosfor, ali i oksidansa kao što je kisik u slučaju aerobnih bakterija. Te metode promiču razvoj prirodnih populacija bakterija radi pretvaranja organskih onečišćivala u manje štetne spojeve. Na taj se način količina onečišćenja može spustiti na niske razine. One se koriste primarno za čišćenje goriva iz nesaturirane zone i u blizini razine podzemne vode.

Metode kemijske razgradnje obrađuju onečišćivalo *in situ* dodavanjem određenih sredstava za obradu. Abiotička kemijska razgradnja uključuje razgradnju spojeva topivih u vodi. Pri tome su moguća dva pristupa. Prvi od njih je pomoću sustava reaktivnih barijera, odnosno, kemijski aktivnih zona u podzemlju radi transformacije ili mineralizacije kloriranih otapala, što je prikladno za plitka i mala izlivanja. Te se barijere sastoje od materijala koji je ispunjen sitnozrnatim željeznim granulama koje zadržavaju klorna otapala, a njihova uspješnost potvrđena je na više od stotinu lokacija širom SAD-a, Kanade, Europe, Japana i Australije (Nakić, 2010). U drugom se pristupu koriste sustavi „vrata i ljevaka“ koji su prikladni za široke ili duboke oblake onečišćenja. Pri tome se koriste zidovi (lijevci) čija granična točka ima malu hidrauličku vodljivost tako da usmjere protok kroz otvor (vrata) koji sadrži kemijski aktivnu zonu. Ako je oblak onečišćenja širok, moguće je ugraditi veći broj vrata.

Reaktivne barijere imaju nekoliko prednosti u odnosu na klasične sustave *pump and treat*. Reaktivna barijera može razgraditi ili zaustaviti onečišćenje, nije joj potrebna neprestana energija jer se za prijenos onečišćenja kroz reakcijsku zonu koristi prirodni tok podzemne vode. Tom tehnologijom izbjegnuta su tehnička i regulatorna pitanja povezana s uvjetima otpuštanja obrađene vode iz sustava *pump and treat*.

5.5 Identifikacija oscilacije koncentracija trikloretena i tetrakloretena u vodi za piće uzorkovanjem s učestalošću dvaput dnevno

U radu je analizirana voda za piće u vodoopskrbnoj mreži na pet lokacija u gradu Zagrebu s fokusom na uže područje oko vodocrpilišta Sašnak. U obzir su uzete analize koje obavljaju Hrvatski zavod za javno zdravstvo (HZJZ) i Vodoopskrba i odvodnja (VIO). Uzorci su uzimani s učestalošću uzorkovanja dvaput dnevno od 12. veljače do sredine 9. ožujka 2018. godine na području Peščenice, Ravnice, Vukomerca, Medveščaka i Vrbana (nulta točka, tj. područje za koje se pretpostavilo da se ne opskrbljuje vodom s vodocrpilišta Sašnak). Na slici 5.23 prikazane su lokacije uzorkovanja.



Slika 5.23 Karta lokacija uzorkovanja

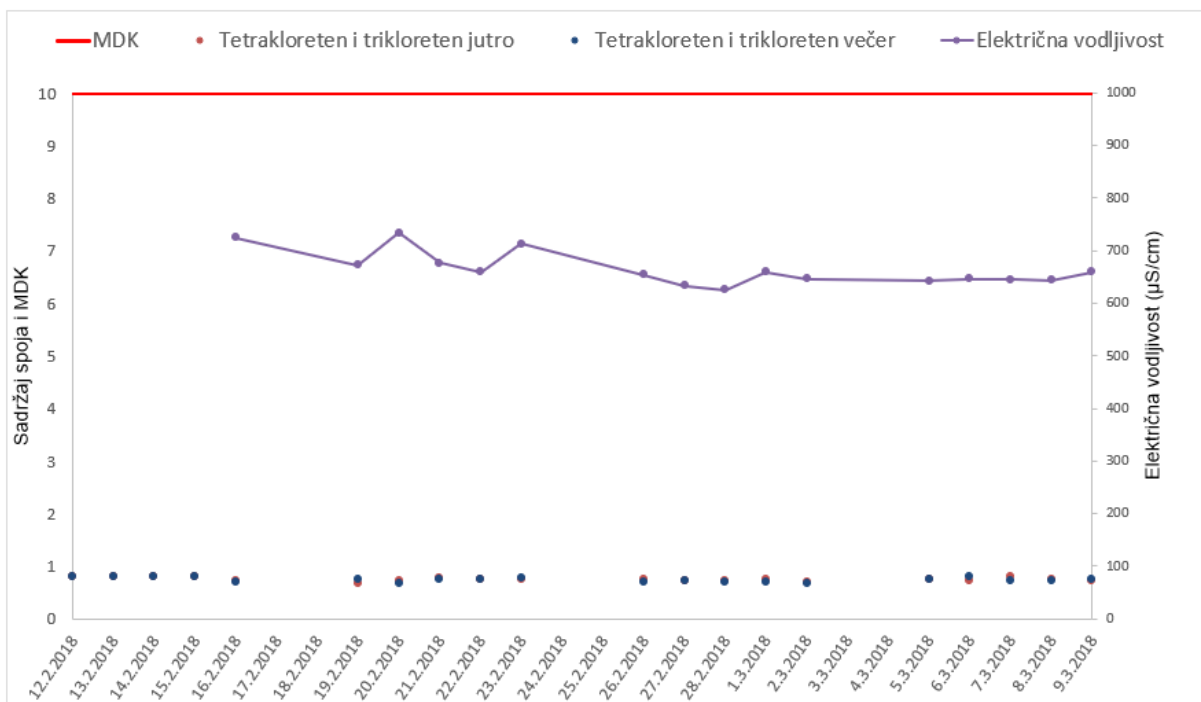
Uzorci su prikupljeni u Winklerove boce izravno sa slavine u kućanstvima s učestalošću dva puta dnevno jednom u jutarnjem terminu u razdoblju od 7 do 9 sati i jednom u večernjem razdoblju od 22 do 24 sata na lokacijama Vrbani, Ravnice i Vukomerec.

Na Grafičkom fakultetu i Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo (HZJZ) prikupljani su uzorci s učestalošću dva puta dnevno jednom u jutarnjem terminu u razdoblju od 8 do 9 sati i jednom u večernjem terminu u razdoblju od 18 do 19 sati zbog ograničenja radnog vremena. Uzorci su svakodnevno dostavljani u laboratorij Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo gdje je analiza kvalitete voda analizirana metodom plinske kromatografije prema normi HRN EN ISO 10301:2002. Podaci o obradi uzoraka dostupni su u poglavlju prilozi (prilog 1.).

Osim toga, u jutarnjem terminu u razdoblju od 12. veljače do 23. veljače 2018. godine dodatno su prikupljani uzorci na lokacijama Vrbani, Ravnice, Vukomerec i Grafički fakultet koji su svakodnevno dostavljani u laboratorij Vodoopskrbe i odvodnje. Nažalost, autori ne raspoložu rezultatima ispitivanja po datumima uzorkovanja, no rukovoditeljica Službe kontrole kvalitete vode Vodoopskrbe i odvodnje dostavila je obavijest elektroničkom poštom da se suma koncentracija trikloretena i tetrakloretena na 4 promatrane lokacije kretala u rasponu od ispod granice kvantifikacije ($<0,1 \mu\text{g/l}$) do $2,4 \mu\text{g/l}$.

Grafički su prikazane vrijednosti sume trikloretena i tetrakloretena po lokacijama uz liniju MDK te su zabilježene njihove maksimalne i minimalne vrijednosti u svrhu dobivanja konačnih rezultata kakvoće podzemne vode i vode za piće. Naime, s obzirom na to da koncentracije trikloretena i tetrakloretena mogu varirati na dnevnoj bazi ovisno o procesu pronosa kloriranih otapala podzemnom vodom, učestalo uzorkovanje izvelo se s ciljem utvrđivanja oscilacije koncentracija trikloretena i tetrakloretena na dnevnoj bazi da bi se potvrdila ili opovrgnula hipoteza o potrebnoj učestalosti uzorkovanja.

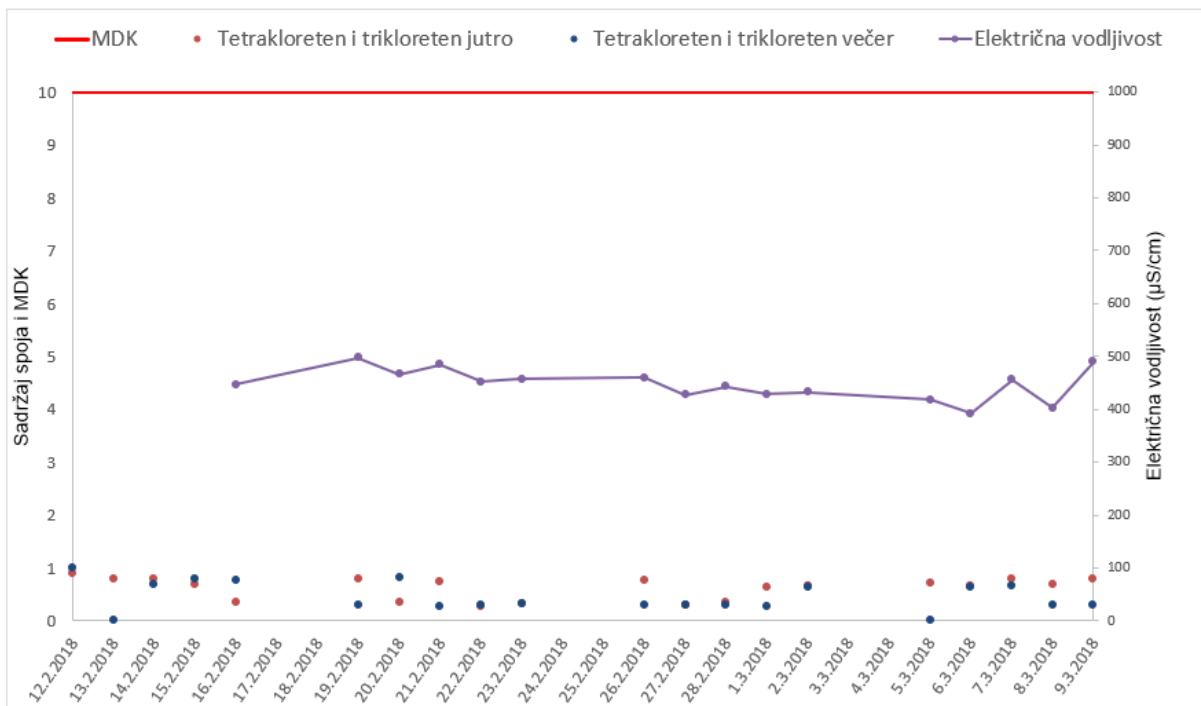
		STATISTIČKI POKAZATELJI	
Vrbani	Broj podataka		40
	Minimum		0,67
	Maksimum		0,80
	Median		0,75
	Srednja vrijednost		0,74
	Standardna devijacija		0,04
	Koeficijent varijacije (%)		5,40
	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)		10



Slika 5.25 Rezultati analiza uzoraka vode za piće na lokaciji Vrbani

Rezultati analiza na lokaciji Vrbani pokazuju da se koncentracije trikloretena i tetrakloretena kreću u rasponima od 0,67 do 0,80 µg/l pri čemu nema većih razlika između uzoraka uzorkovanih u jutarnjem i večernjem terminu. Vrijednosti električne vodljivosti kreću se u rasponu od 625 do 734 µS/cm.

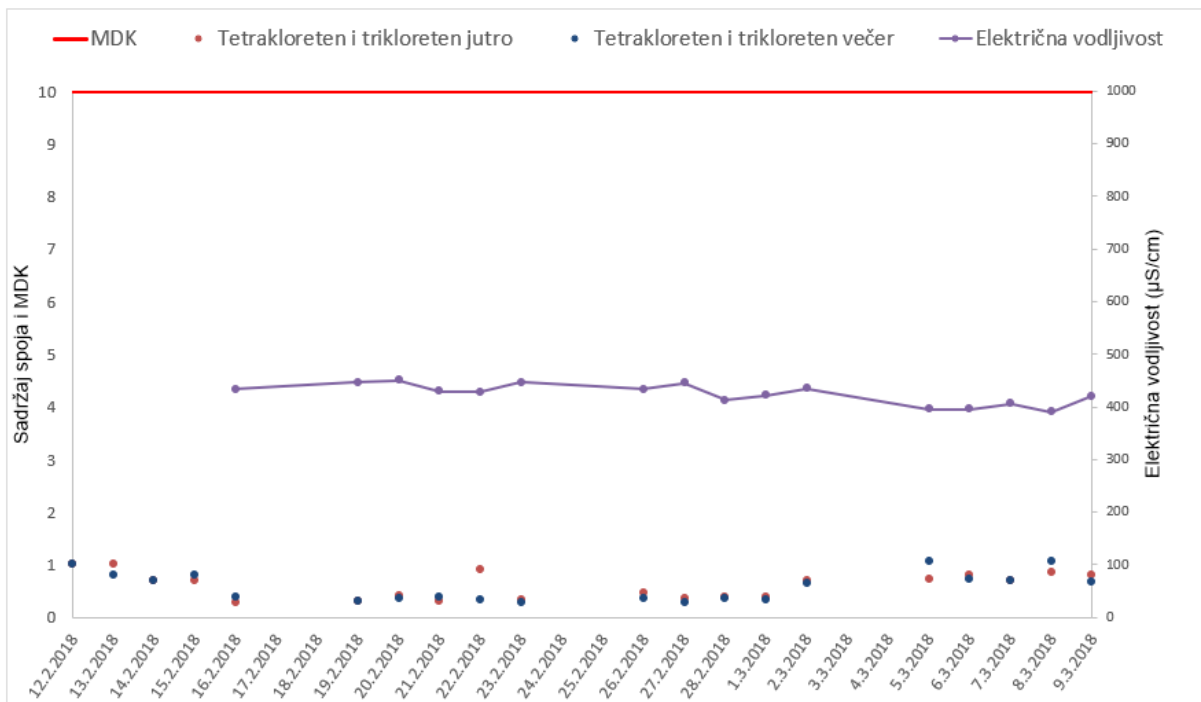
Ravnice	STATISTIČKI POKAZATELJI	
	Broj podataka	40
	Minimum	0,00
	Maksimum	1,00
	Median	0,64
	Srednja vrijednost	0,53
	Standardna devijacija	0,26
	Koeficijent varijacije (%)	48,01
	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



Slika 5.26 Rezultati analiza uzoraka vode za piće na lokaciji Ravnice

Na lokaciji Ravnice raspon koncentracija trikloretena i tetrakloretena kreće se od 0 do 1,00 µg/l, a postoje razlike između uzoraka prikupljenih u jutarnjem i večernjem terminu. Električna vodljivost kreće se u rasponu od 392 do 497 µS/cm.

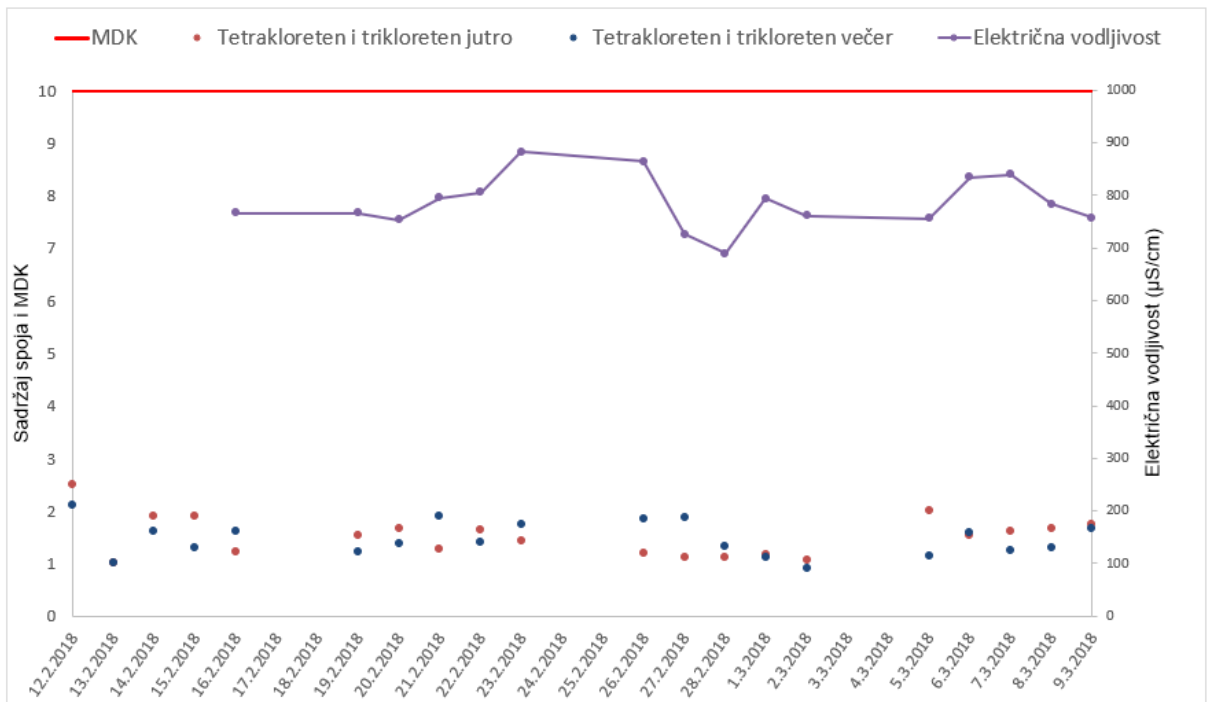
Vukomerec	STATISTIČKI POKAZATELJI	
	Broj podataka	40
	Minimum	0,28
	Maksimum	1,07
	Median	0,66
	Srednja vrijednost	0,59
	Standardna devijacija	0,26
	Koeficijent varijacije (%)	43,37
	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



Slika 5.27 Rezultati analiza uzoraka vode za piće na lokaciji Vukomerec

Na lokaciji Vukomerec vrijednosti trikloretena i tetrakloretena kreću se u rasponu od 0,28 do 1,07 $\mu\text{g/l}$ i ne postoje znatne razlike između jutarnjih i večernjih uzoraka. Vrijednosti električne vodljivosti kreću se od 390 do 450 $\mu\text{S/cm}$.

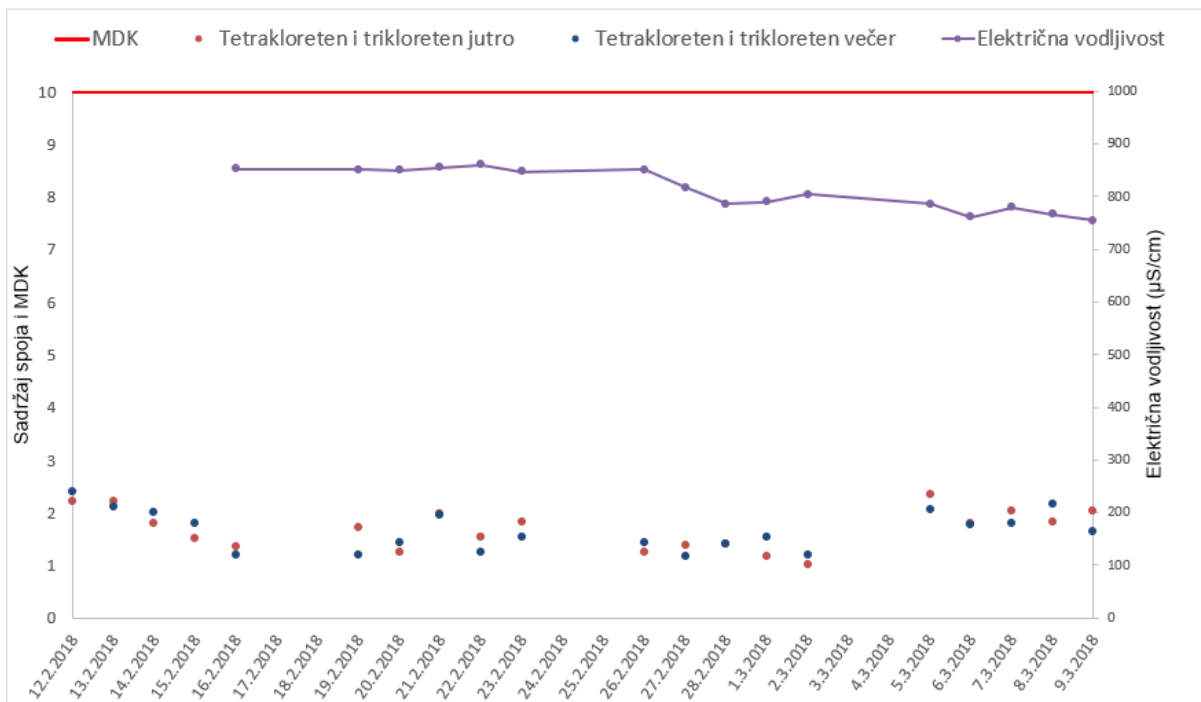
HZJZ	STATISTIČKI POKAZATELJI	
	Broj podataka	40
	Minimum	0,90
	Maksimum	2,50
	Median	1,47
	Srednja vrijednost	1,49
	Standardna devijacija	0,35
	Koeficijent varijacije (%)	23,66
MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10	



Slika 5.28 Rezultati analiza uzoraka vode za piće na lokaciji Hrvatski zavod za javno zdravstvo

Lokacija HZJZ ima nešto veće vrijednosti trikloretena i tetrakloretena koje se kreću u rasponu od 0,90 do 2,50 µg/l. Vrijednosti električne vodljivosti kreću se od 689 do 883 µS/cm i variraju više iz dana u dan nego kod drugih lokacija.

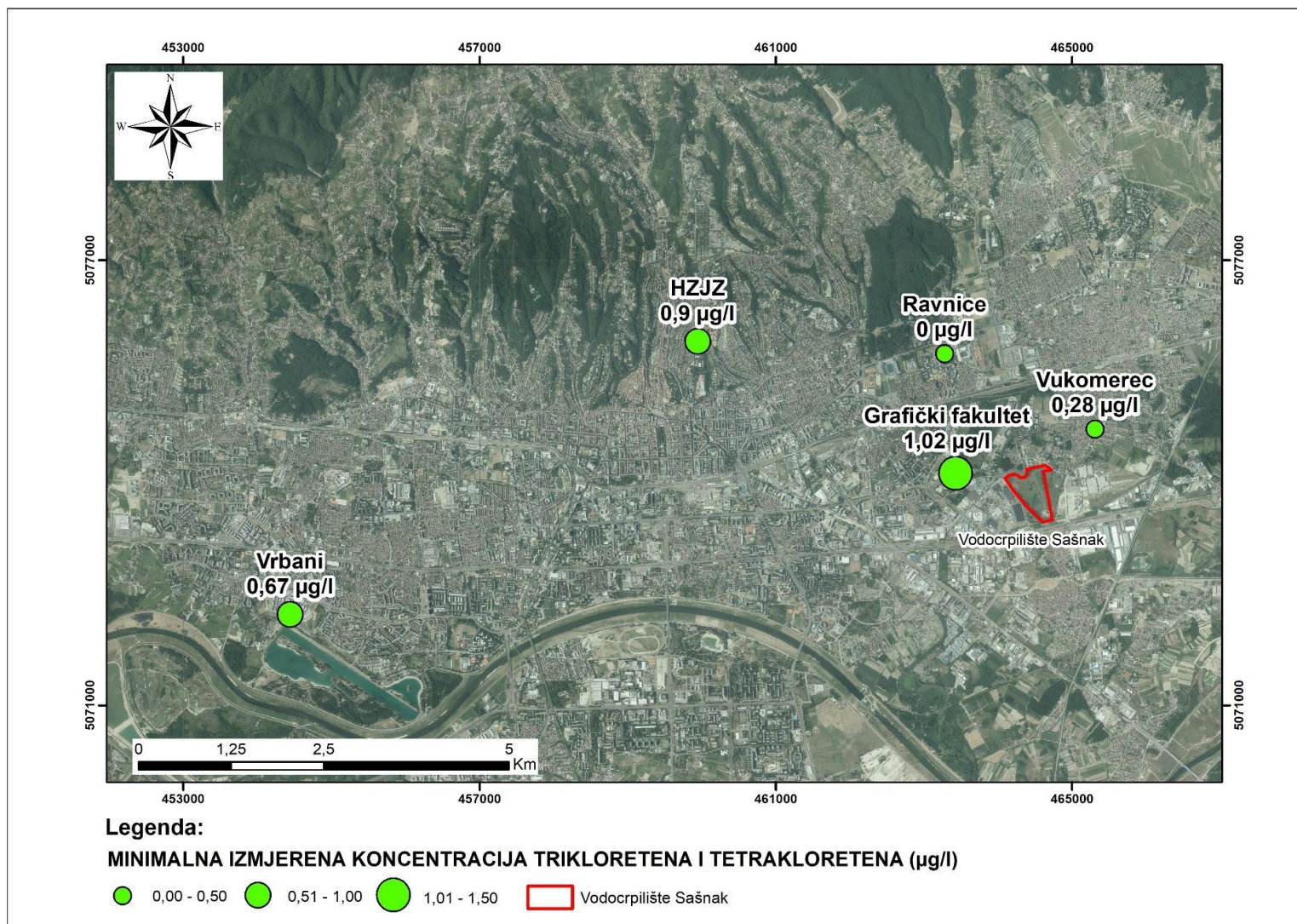
Grafički fakultet	STATISTIČKI POKAZATELJI	
	Broj podataka	40
	Minimum	1,02
	Maksimum	2,40
	Median	1,68
	Srednja vrijednost	1,66
	Standardna devijacija	0,37
	Koeficijent varijacije (%)	22,46
	MDK - VODA ZA PIĆE (NN 125/17)	10



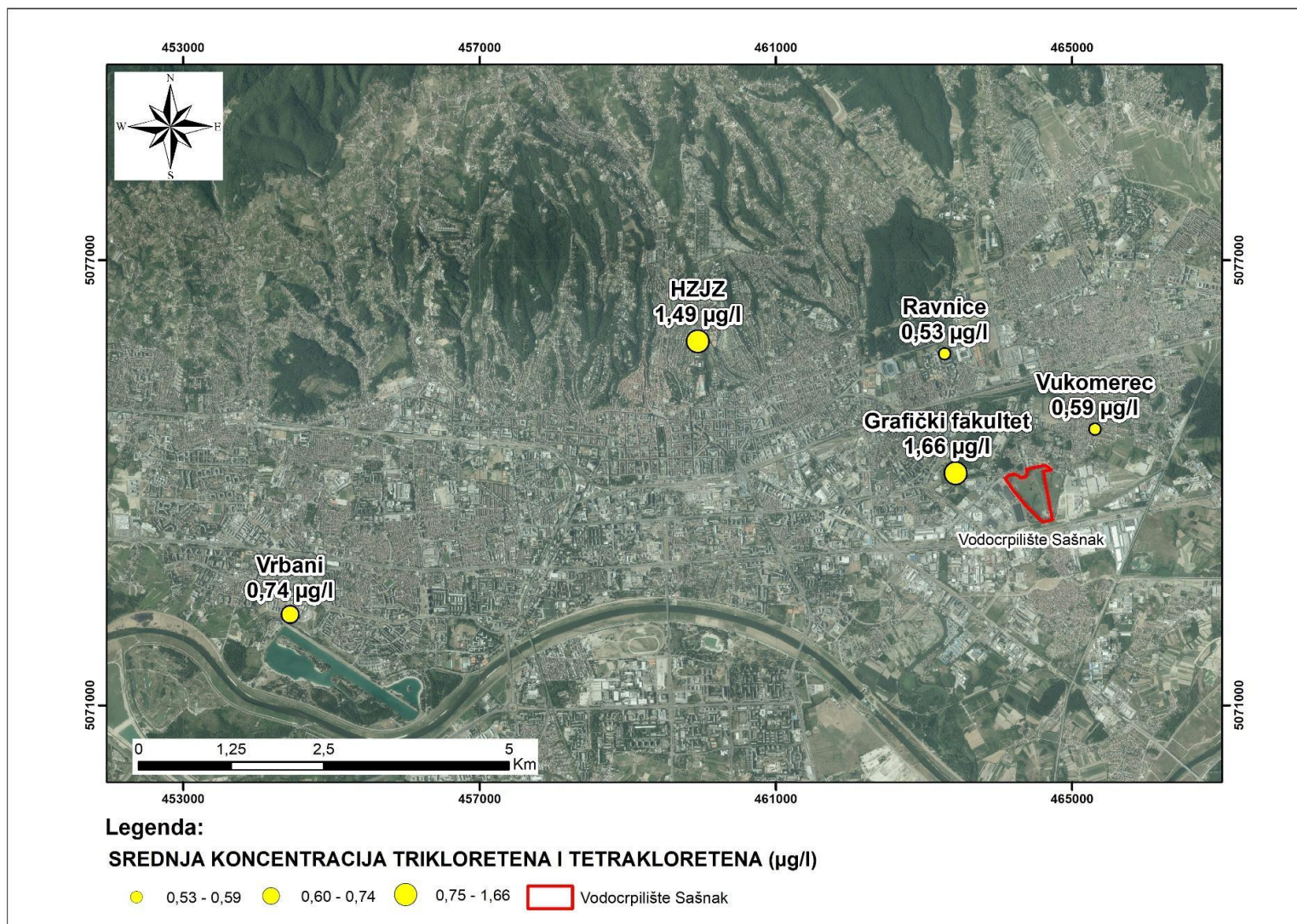
Slika 5.29 Rezultati analiza uzoraka vode za piće na lokaciji Grafički fakultet

Na lokaciji Grafički fakultet vrijednosti trikloretena i tetrakloretena kreću se od 1,02 do 2,40 µg/l. Električna vodljivost nalazi se u rasponu od 755 do 860 µS/cm, manje varira i vjerojatno se veći dio vode prima iz vodocrpilišta Sašnak, kao i u slučaju lokacije na kojoj je HZJZ. Na ostalim lokacijama očito se radi o vodama s drugih crpilišta što je razvidno iz prikazanih električnih vodljivosti.

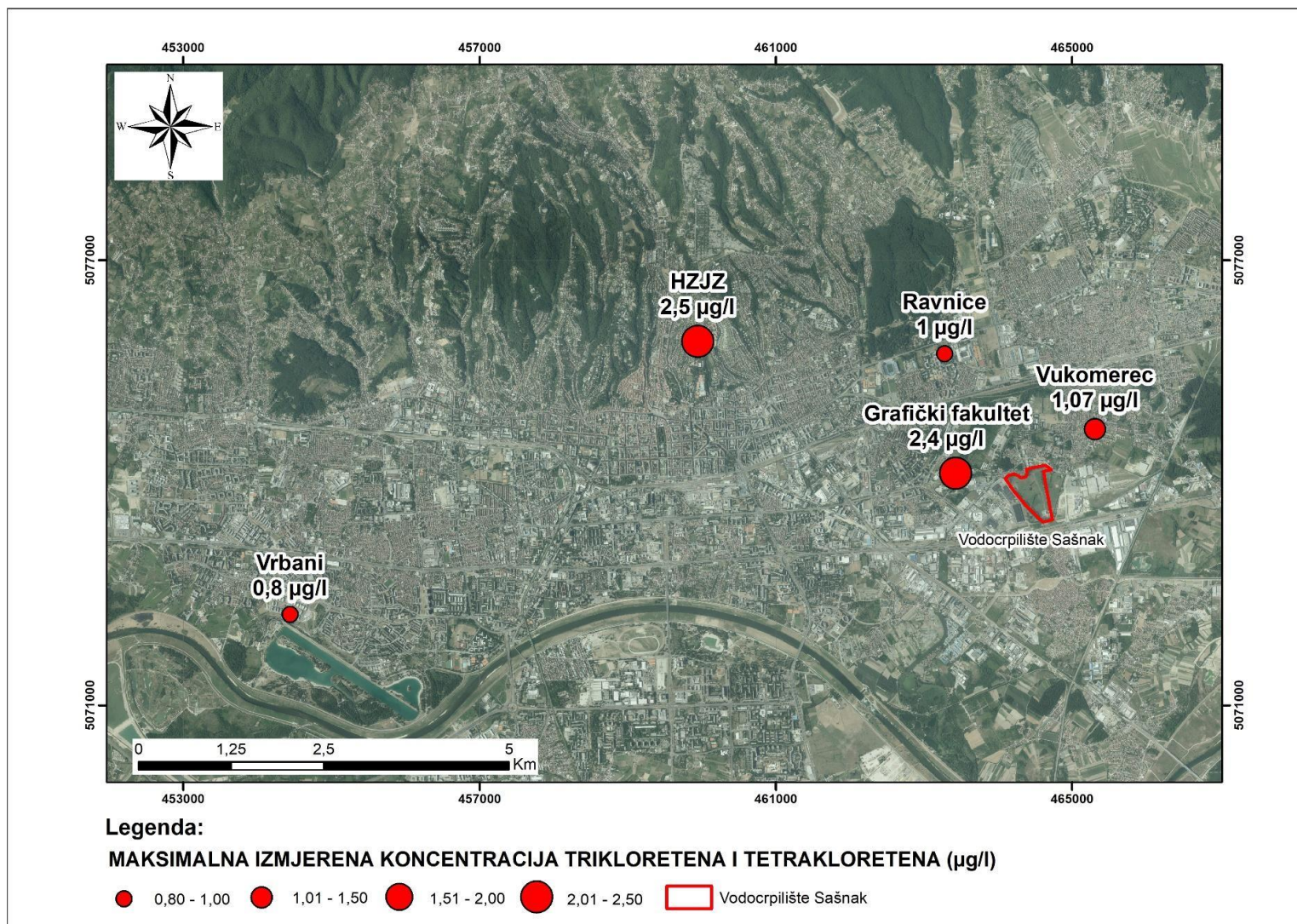
Na sljedećim slikama (slika 5.30, 5.31, 5.32) prikazane su karte sa minimalnim, srednjim i maksimalnim vrijednostima koncentracija trikloretena i tetrakloretena.



Slika 5.30 Karta minimalnih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim uzorcima



Slika 5.31 Karta srednjih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim uzorcima



Slika 5.32 Karta maksimalnih vrijednosti izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena u analiziranim uzorcima

Na slici 5.33 prikazane su vrijednosti električne vodljivosti vodocrpilišta grada Zagreba. Prema parametru električne vodljivosti može se zaključiti da na lokacijama voda ne dolazi samo sa vodocrpilišta Sašnak, već da se i miješa u različitim omjerima prije isporuke do krajnjih korisnika.

POKAZATELJ	MJERNA JEDINICA	MDK*	MALA MLAKA	PETRUŠEVEC	SAŠNAK	ZAPRUĐE	STRMEC
FIZIKALNO-KEMIJSKI I KEMIJSKI POKAZATELJI							
Električna vodljivost	μS/cm	2500	771	467	914	442	653

Slika 5.33 Isječak vrijednosti električne vodljivosti „Izveštaj o kvaliteti vode za ljudsku potrošnju u 2017. godini“, Vodoopskrba i odvodnja

Izmjerene vrijednosti suma trikloretena i tetrakloretena na svim lokacijama bile su u skladu s propisanim Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15, 104/17) i 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 125/17).

Srednja koncentracija u vrijeme mjerenja iznosila je oko 1,6 μg/l za lokaciju Grafičkog fakulteta koji većinu vode prima s vodocrpilišta Sašnak, dok je srednja vrijednosti koncentracije zbirne vode vodocrpilišta Sašnak za godinu 2017. (slika 5.34) dosezala i više od 2,5 μg/l. Maksimalne koncentracije u razdoblju koje se analiziralo u radu manje su od srednje koncentracije za 2017., što znači da je analizirano u razdoblju kada su koncentracije bile općenito manje, no ima i razdoblja kada su one očito veće.

POKAZATELJ	MJERNA JEDINICA	MDK*	MALA MLAKA	PETRUŠEVEC	SAŠNAK	ZAPRUĐE	STRMEC
Trikloreten	μg/L		< 0,1	< 0,1	0,15	< 0,1	< 0,1
Tetrakloreten	μg/L		0,28	< 0,1	2,46	< 0,1	0,21
Tetrakloreten i trikloreten	μg/L	10	0,28	<0,1	2,61	<0,1	0,21

Slika 5.34 Isječak vrijednosti koncentracija trikloretena i tetrakloretena iz „Izveštaj o kvaliteti vode za ljudsku potrošnju u 2017. godini“, Vodoopskrba i odvodnja

6. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA REZULTATA I DISKUSIJA

Izrazito velik broj industrijskih pogona, obrtničkih radionica i skladišta te kanalizacijski sustav u koji se upuštaju industrijske otpadne vode glavni su zagađivači i predstavljaju opasnost po onečišćenje podzemne vode, stoga je kao fokus rada upravo odabrano područje industrijske zone Žitnjak, a u blizini kojeg se nalazi vodocrpilište za javnu vodoopskrbu Sašnak.

Analizom pronosa trikloretena i tetrakloretena podzemnom vodom u priljevnom području vodocrpilišta Sašnak zaključeno je sljedeće:

- opravdana je pretpostavka da se izvori onečišćenja mogu zaključiti na temelju analiza koncentracija podzemne vode i da u ovom slučaju postoji niz izvora onečišćenja koji se protežu od zapadnog dijela vodonosnika preko urbaniziranog dijela grada sve do vodocrpilišta Sašnak, no najznačajniji izvori svakako su u neposrednom priljevnom području samog vodocrpilišta (vidi sl. 5.19 i 5.20),
- zdenci crpljenjem, osim što navlače jedan znatniji dio mase kloriranih otapala, također skreću dio centra mase oblaka kloriranih otapala u smjeru juga i jugozapada,
- opravdana je pretpostavka da je uzorkovanje s učestalošću jednom do dvaput tjedno primjereno s obzirom na oscilacije koncentracija trikloretena i tetrakloretena u vodi za ljudsku potrošnju,
- opravdana je pretpostavka da u priljevnom području vodocrpilišta Sašnak postoji znatan negativan utjecaj trikloretena i tetrakloretena na kakvoću podzemne vode, zbog čega je potrebno započeti proces remedijacije vodonosnika na uzvodnom priljevnom području, provoditi proces pročišćavanja vode na samom izvoru ili pak započeti proces postupnog napuštanja vodocrpilišta i pronalaženja odgovarajuće alternative, a da bi se izbjegli daljnji utjecaji onečišćenja trikloretenom i tetrakloretenom na javnu vodoopskrbu s obzirom na to da grad Zagreb ima na raspolaganju alternativna rješenja, kao što je npr. vodocrpilište Kosnica.

Pojava trikloretena i tetrakloretena u podzemnoj vodi analizirana je na 169 piezometara u priljevnom području vodocrpilišta Sašnak (lijeva obala rijeke Save). Od velikog broja piezometara, njih 26 je izdvojeno i detaljno analizirano s obzirom na povišeni sadržaj trikloretena i tetrakloretena u razdoblju od 2010. do kraja 2017. godine. Istraživanjem je potvrđena onečišćenost podzemnih voda grada Zagreba kloriranim otapalima – trikloretenom i tetrakloretenom. Maksimalne zabilježene koncentracije trikloretena i tetrakloretena **u podzemnoj vodi** premašuju MDK od 10 µg/l određenu 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 125/17) u užem priljevnom području vodocrpilišta Sašnak, a kreću se u rasponu od 50 do 320 µg/l.

Naime, zbog činjenice da su trikloreten i tetrakloreten teži od vode, oni se, osim što se pronose u smjeru toka podzemne vode zapad-istok/jugoistok, mogu pronositi i u smjeru suprotnom od smjera toka podzemne vode u dijelu koji nije otopljen u vodi. U slučaju zagrebačkog vodonosnika podinske naslage polegnute su u smjeru sjever – jug pa dio koji nije otopljen u vodi stvara zamke trikloretena i tetrakloretena (eng. *DNAPL pools*) u zonama naslaga slabije propusnosti te se širi upravo u smjeru sjever – jug prema rijeci Savi.

Od 240 ispitanih uzoraka vode iz javnog vodoopskrbnog sustava najviše izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena nalaze se u uzorcima s Grafičkog fakulteta i Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo. Lokacija HZJZ ima vrijednosti tetrakloretena i trikloretena koje se kreću u rasponu od 0,90 do 2,50 µg/l. Vrijednosti električne vodljivosti kreću se od 689 do 883 µS/cm, dok se na lokaciji Grafički fakultet vrijednosti trikloretena i tetrakloretena kreću od 1,02 do 2,40 µg/l. Električna vodljivost je u rasponu od 755 do 860 µS/cm. Parametar električne vodljivosti pokazuje da na lokacijama voda ne dolazi samo sa vodocrpilišta Sašnak, već da se i miješa u različitim omjerima prije isporuke do krajnjih korisnika, no rezultat s Grafičkog fakulteta pokazuje da vodocrpilište Sašnak dominantno napaja područje naselja Peščenica. Stanovništvo u dijelovima grada koji se dominantno opskrbljuju vodom sa Sašnaka više je izloženo djelovanju ispitanih spojeva (maksimalna vrijednost izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena iznosila je 2,50 µg/l) od, na primjer, stanovništva u zapadnom dijelu grada (maksimalna vrijednost izmjerene koncentracije trikloretena i tetrakloretena iznosila je 0,8 µg/l).

Iako je evidentirano onečišćenje vodonosnika povišenom koncentracijom trikloretena i tetrakloretena, **bitno je naglasiti da je cijelo vrijeme voda za piće koja se isporučivala korisnicima bila zdravstveno ispravna.** Izmjerene koncentracije kloriranih otapala u svim ispitanim uzorcima vode iz javnog vodoopskrbnog sustava grada Zagreba **nisu prelazile MDK vrijednost** propisanu hrvatskim pravilnikom (10 µg/l), niti prihvatljive maksimalne koncentracije prema preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (10 µg/l).

Rezultati istraživanja pokazuju da je znatniji dio zagrebačkog vodonosnika onečišćen kloriranim otapalima pojavljujući se kroz niz izvora onečišćenja od zapada prema istoku. Može se očekivati dugotrajno i znatno onečišćenje vodocrpilišta, a i cijelog priljevnog područja trikloretenom i tetrakloretenom, jer oni zbog svoje slabe topljivosti kroz dugo vremensko razdoblje predstavljaju izvor onečišćenja podzemne vode, stoga je vrlo bitan konstantan monitoring kakvoće vode na vodocrpilištu Sašnak koji bi trebao definirati budućnost samog vodocrpilišta.

Preporuke za dugoročnije rješavanje problema kloriranih otapala u podzemnoj vodi zasigurno bi obuhvatile i potencijalnu remedijaciju vodonosnika *pump and treat* metodama ili jednom od *in-situ* metoda ako se pokaže ekonomski opravdanom. Dosadašnjim primjerima iz svijeta, remedijacija onečišćenja podzemnih voda od kloriranih otapala pokazala se kao vrlo skup i dugotrajan proces bez 100-postotne sigurnosti da je vodonosnik u potpunosti očišćen.

Također, postoji i mogućnost alternativnog rješenja te postupnog napuštanja vodocrpilišta Sašnak i razvoja novih potencijalnih vodocrpilišta, primjerice planiranog vodocrpilišta Črnkovec, u prvom redu vodocrpilišta Kosnica I. i II. faza koja bi omogućila dugoročno stabilnu vodoopskrbu grada Zagreba.

Podzemna voda zagrebačkog vodonosnika spada u strateške zalihe Republike Hrvatske činjenicom što opskrbljuje vodom za piće gotovo četvrtinu stanovništva. Upravo je zbog toga nužno potrebno sanirati sve postojeće izvore zagađenja koji se nalaze u priljevnom području zagrebačkog vodocrpilišta Sašnak.

Prilikom izrade budućih projekata u obzir bi trebalo uzeti i pravila struke te kod izbora lokacije vodocrpilišta za javnu vodoopskrbu izbjegavati industrijske i urbanizirane zone gradova zbog velikog broja potencijalnih onečišćivača.

7. ZAHVALE

Posebno zahvaljujemo našem mentoru profesoru dr. sc. Kristijanu Posavcu, dipl. ing. na izrazitoj upornosti, strpljenju, znanju, savjetima i podršci u svim fazama izrade ovoga rada.

Zahvaljujemo voditeljici Odjela za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo dr. sc. Magdaleni Ujević Bošnjak, dipl. ing. na prepoznatom potencijalu rada, provedbi kemijskih analiza uzoraka i podršci prilikom izrade samog rada. Osim toga, zahvaljujemo i djelatnicima Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo na strpljenju i logističkoj podršci.

Zahvaljujemo doc. dr. sc. Marku Cvetkoviću i profesoru dr. sc. Petru Hrženjaku na svakodnevnom uzorkovanju i dopremanju vode na fakultet.

Zahvaljujemo Hrvatskim vodama na pristupu podacima piezometara. Zahvaljujemo rukovoditeljici Službe kontrole kvalitete vode Vodoopskrbe i odvodnje dr. sc. Romani Čalić, dipl. ing. na pokazanom interesu za suradnjom.

8. POPIS LITERATURE

1. Bačani, A., Posavec, K., 2014. *Elaborat o zonama zaštite izvorišta Grada Zagreba*. Zagreb, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, str. 2, 8, 27, 42, 113–150.
2. Basch, O., 1981. *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000*. List Ivanić Grad, L33-81, Savezni geološki zavod, Beograd.
3. Boudia, S., Jas, N., 2014. *Powerless science? Science and politics in a toxic world*, The environment in history: international perspectives. Berghahn Books, New York, str. 179.
4. Drinking water inspectorate, 2017. *Guardians of drinking water quality*. United Kingdom.
5. Hrvatski zavod za javno zdravstvo, 2017. „*Izveštaj o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u Republici Hrvatskoj za 2016. godinu*“, str.1.
6. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, International Agency for Research on Cancer, Weltgesundheitsorganisation, International Agency for Research on Cancer, 2014. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, volume 106 ; trichloroethylene, tetrachloroethylene and some other chlorinated agents, IARC monographs. World Health Organization, Lyon, str. 35-352.
7. Kueper, B.H., Wealthall, G.P., Smith, J.W.N., Leharne, S.A., Lerner, D.N., 2004. *An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface*. Environment Agency, Bristol.
8. Kueper, B.H., Stroo, H.F., Vogel, C.M., Ward, C.H., 2014. *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*. Springer New York, New York.
9. Marijanović-Rajčić, M., Senta, A., 2008. *Klorirani kratkolančani ugljikovodici u podzemnoj vodi Grada Zagreba*. *Kemija u industriji*, vol. 57 (1), str. 1–7.
10. McKinney, M.L., 2004. *Outlooks: readings for environmental literacy*, 2nd ed. Jones and Bartlett, Boston, str. 69 – 70.
11. Nakić, Z., 2010. *Geologija okoliša (I. dio)*, skripta, nastavni materijali RGNF, Zagreb.

12. Nielsen, D., 2006. *Practical handbook of environmental site characterization and ground-water monitoring*. CRC/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, str. 473–515.
13. Posavec, K., 2006. *Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja*. Doktorska disertacija. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
14. Posavec, K., 2015. Joint Doctoral Programme - Geo-Engineering and Water Management. Hydrogeology Part 2, *Lesson 4 – Remediation*, nastavni materijal RGNF, prezentacija.
15. Posavec, K., Mihalić Arbanas, S., Tomljenović, B., Bernat, S., Sečanj, M., Krkač, M., Arbanas, Ž., Herak, M., Matoš, B., (2015): Feasibility Study – Geology, Hydrogeology, Geotechnical, Geophysics and Seismology Assessment. Feasibility Study, SEA and CBA. IPA 2011 WBIF – Infrastructure Project Facility, Technical Assistance 3, Energy – Croatia – WB8-HR-ENE-11.
16. 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, službeni list Republike Hrvatske, (NN 125/17).
17. Pravilnik o pitni vodi, Uradni list Republike Slovenije (19/2004).
18. Stroo, H.F., Ward, C.H., 2010. *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*, SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology. Springer New York, New York, NY.
19. Šikić, K., Basch, D. i Šimunić, A., 1978. *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000*. List Zagreb, L 38-80, Savezni geološki zavod, Beograd.
20. Vedrina-Dragojević, I., Dragojević, D., 1997. *Trichloroethene and tetrachloroethene in ground waters of Zagreb, Croatia*. The Science of the Total Environment, vol. 203, str. 253-259.
21. Velić, J., Durn, G., 1993. *Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia*. Geologia Croatica, vol. 46, no. 1, str. 71–90.

22. Velić, J., Saftić, B., 1991. *Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor*. Geološki vjesnik, 44, str. 69–82.
23. Vodoopskrba i odvodnja d.o.o., Služba kontrole kvalitete vode, elektroničko priopćenje.
24. Vodoopskrba i odvodnja, 2018. „Izveštaj o kvaliteti vode za ljudsku potrošnju u 2017. godini“.
25. World Health Organization, 2011. *Guidelines for drinking-water quality*, 4th ed.. World Health Organization, Geneva.
26. Zakon o vodi za ljudsku potrošnju. Narodne novine, službeni list Republike Hrvatske, (NN 56/13, 64/15, 104/17).
27. Bartel, H., 2007. Drinking water quality: Requirements claimed by national and international standards. URL: <http://www.klima-warnsignale.uni-hamburg.de/wp-content/uploads/2016/01/bartel.pdf> (23.04.2018)
28. Government of Canada, 2017. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality – Summary Table. URL: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/guidelines-canadian-drinking-water-quality-summary-table.html#t2> (22.04.2018.)
29. U.S. Environmental Protection Agency, 2009. National Primary Drinking Water Regulations Complete Table. URL: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Organic> (22.04.2018.)

9. SAŽETAK

Klorirana otapala - trikloreten i tetrakloreten u podzemnoj vodi i vodi za piće vodocrpilišta Sašnak – sustav javne vodoopskrbe grada Zagreba

Adriana Kukolja i Davor Plazonić

U radu se analiziraju klorirana otapala – trikloreten i tetrakloretena u podzemnoj vodi vodocrpilišta Sašnak, a koje se nalazi u sustavu javne vodoopskrbe grada Zagreba. Analize trikloretena i tetrakloretena u podzemnoj vodi usmjerene su na istraživanje transporta otapala vodonosnikom i identifikaciju prevladavajućeg smjera pronosa trikloretena i tetrakloretena prema zdencima vodocrpilišta te na delineaciju područja samog izvora onečišćenja. Podzemna voda analizirana je na temelju podataka 169 piezometara Hrvatskih voda, od kojih je izdvojeno 26 koji imaju najnovije podatke. Svrha analiza je davanje preporuka za potencijalne buduće remedijacije vodonosnika s ciljem smanjivanja koncentracije kloriranih otapala u podzemnoj vodi, preporuka za daljnji razvoj vodocrpilišta ili pak predlaganja alternativnih rješenja za zamjenu vodocrpilišta novim vodocrpilištem. Osim s hidrogeološkog aspekta, priljevno područje vodonosnika karakterizirano je i s geološkog aspekta u smislu uvjeta taloženja i mogućih puteva migracije dijela trikloretena i tetrakloretena koji nisu otopljeni u vodi. Trikloreten i tetrakloreten teži od vode, a oni se, osim što se pronose u smjeru toka podzemne vode u dijelu koji je otopljen u vodi, mogu pronositi i u smjeru suprotnom od smjera toka podzemne vode u dijelu koji nije otopljen u vodi. Osim toga, napravljeno je 240 analiza uzoraka vode iz slavina na pet lokacija koja se isporučuje krajnjim korisnicima sustava vodoopskrbe u suradnji s laboratorijem Odjela za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo. Koncentracije kloriranih otapala mogu varirati na dnevnoj bazi ovisno o procesu pronosa trikloretena i tetrakloretena podzemnom vodom. Uzorkovanje je napravljeno s ciljem utvrđivanja oscilacija koncentracije na dnevnoj bazi da bi se potvrdila ili opovrgnula hipoteza o potrebnoj učestalosti uzorkovanja.

Ključne riječi: trikloreten, tetrakloreten, Sašnak, analize podzemne vode, analize vode za piće, sustav javne vodoopskrbe grada Zagreba, remedijacija vodonosnika.

10. SUMMARY

Chlorinated solvents – trichloroethene and tetrachloroethene in groundwater and drinking water from the water well Sašnak – public water supply system in the City of Zagreb

Adriana Kukolja and Davor Plazonić

This paper presents an analysis of chlorinated solvents, namely trichloroethene and tetrachloroethene, in groundwater of the water well Sašnak, which is a part of the public water supply in the City of Zagreb. Analyses of trichloroethene and tetrachloroethene in the groundwater have been directed towards the exploration of the transfer of solvents through the aquifer, identifying the prevailing direction of the flow of trichloroethene and tetrachloroethene to the water wells as well as towards the delineation of the area of the contaminant. Groundwater was analyzed on the grounds of the data received from 169 piezometers belonging to *Hrvatske vode*, a legal entity for water management in the country, while paying special attention to 26 piezometers which reported the most recent results. The purpose of the analysis was to provide recommendations for potential future remediation of the aquifer, aiming to reduce the concentration of chlorinated solvents in groundwater, providing recommendations for further development of the water well or proposing alternative solutions to replace the water well with a new one. The inflow area of the aquifer was characterized hydro-geologically and geologically in terms of conditions relating to deposition and possible paths of migration of the part of the trichloroethene and tetrachloroethene which was not dissolved in water. Trichloroethene and tetrachloroethene are heavier than water, and in addition to being able to move in the same direction as the groundwater when dissolved, they can also move in the opposite direction from the flow of the groundwater when they are not dissolved. The authors have also conducted 240 analyses of samples gathered from tap water distributed to end users on five separate locations, which were conducted with the help of Croatian Institute for Public Health, namely the laboratory of the Department for Water Safety and Supply. The concentration of chlorinated solvents proved to differ on a daily basis depending on the flow of trichloroethene and tetrachloroethene in the groundwater. Sampling was conducted in order to determine the oscillations on a daily basis, which would then confirm or disprove the hypothesis of required frequency of sampling.

Keywords: trichloroethene, tetrachloroethene, Sašnak, groundwater analyses, drinking water analyses, public water supply system in the City of Zagreb, remediation of the aquifer.

PRILOZI

Prilog 1. Rezultati obrade podataka u laboratoriju Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo.

		Datum	pH	Vodljivost	Analitički broj	GC		GC-MS-MS	
						Trikloretan (µg/L)	Tetrakloreten (µg/L)	Trikloretan (µg/L)	Tetrakloreten (µg/L)
Vrbani	J	12.2.2018.			356	-	-	0,4	0,4
Vrbani	V	12.02.2018.			357	-	-	0,4	0,4
Grafički	J	12.02.2018.			358	-	-	0,5	1,7
Grafički	V	12.02.2018.			359	-	-	0,5	1,9
Vukomerec	J	12.02.2018.			360	-	-	0,4	0,6
Vukomerec	V	12.02.2018.			361	-	-	0,4	0,6
Ravnice	J	12.02.2018.			362	-	-	0,4	0,5
Ravnice	V	12.02.2018.			363	-	-	0,4	0,6
Rockefeller	J	12.02.2018.			364	-	-	0,5	2
Rockefeller	V	12.02.2018.			365	-	-	0,5	1,6
Vrbani	J	13.02.2018.			366	-	-	0,4	0,4
Vrbani	V	13.02.2018.			367	-	-	0,4	0,4
Grafički	J	13.02.2018.			368	-	-	0,5	1,7
Grafički	V	13.02.2018.			369	-	-	0,5	1,6
Vukomerec	J	13.02.2018.			370	-	-	0,4	0,6
Vukomerec	V	13.02.2018.			371	-	-	0,4	0,4
Ravnice	J	13.02.2018.			372	-	-	0,4	0,4
Ravnice	V	13.02.2018.			373	-	-	<0,1	<0,1
Rockefeller	J	13.02.2018.			374	-	-	0,4	0,6
Rockefeller	V	13.02.2018.			375	-	-	0,4	0,6

Vrbani	J	14.02.2018.			388	-	-	0,4	0,4
Vrbani	V	14.02.2018.			389	-	-	0,4	0,4
Grafički	J	14.02.2018.			390	-	-	0,5	1,3
Grafički	V	14.02.2018.			391	-	-	0,5	1,5
Vukomerec	J	14.02.2018.			392	-	-	0,4	0,3
Vukomerec	V	14.02.2018.			393	-	-	0,4	0,3
Ravnice	J	14.02.2018.			394	-	-	0,4	0,4
Ravnice	V	14.02.2018.			395	-	-	0,4	0,3
Rockefeller	J	14.02.2018.			396	-	-	0,5	1,4
Rockefeller	V	14.02.2018.			397	-	-	0,4	1,2
Vrbani	J	15.02.2018.			419	-	-	0,4	0,4
Vrbani	V	15.02.2018.			420	-	-	0,4	0,4
Grafički	J	15.02.2018.			421	-	-	0,4	1,1
Grafički	V	15.02.2018.			422	-	-	0,5	1,3
Vukomerec	J	15.02.2018.			423	-	-	0,4	0,3
Vukomerec	V	15.02.2018.			424	-	-	0,4	0,4
Ravnice	J	15.02.2018.			425	-	-	0,4	0,3
Ravnice	V	15.02.2018.			426	-	-	0,4	0,4
Rockefeller	J	15.02.2018.			427	-	-	0,5	1,4
Rockefeller	V	15.02.2018.			428	-	-	0,4	0,9
Vrbani	J	16.02.2018.	7,6	725	432	0,2	0,5	0,38	0,34
Vrbani	V	16.02.2018.			433	<0,1	0,5	0,37	0,33
Grafički	J	16.02.2018.	7,4	853	434	0,3	1,3	0,43	0,92
Grafički	V	16.02.2018.			435	0,3	1,3	0,41	0,78
Vukomerec	J	16.02.2018.	7,6	433	436	<0,1	0,5	<0,1	0,29
Vukomerec	V	16.02.2018.			437	<0,1	0,5	<0,1	0,38
Ravnice	J	16.02.2018.	7,9	447	438	<0,1	0,5	<0,1	0,35
Ravnice	V	16.02.2018.			439	<0,1	0,5	0,37	0,39

Rockefeller	J	16.02.2018.	7,4	766	440	0,3	1,4	0,41	0,8
Rockefeller	V	16.02.2018.			441	0,3	1,5	0,44	1,16
Vrbani	J	19.02.2018.	7,6	672	442	0,3	0,6	0,37	0,31
Vrbani	V	19.02.2018.			443	0,3	0,6	0,39	0,37
Grafički	J	19.02.2018.	7,4	852	444	0,4	2,5	0,45	1,27
Grafički	V	19.02.2018.			445	0,3	1	0,41	0,79
Vukomerec	J	19.02.2018.	7,7	447	446	<0,1	0,6	<0,1	0,31
Vukomerec	V	19.02.2018.			447	<0,1	0,5	<0,1	0,3
Ravnice	J	19.02.2018.	7,9	497	448	0,2	0,6	0,37	0,42
Ravnice	V	19.02.2018.			449	<0,1	0,5	<0,1	0,31
Rockefeller	J	19.02.2018.	7,4	767	450	0,4	1,9	0,42	1,1
Rockefeller	V	19.02.2018.			451	0,4	2,1	0,4	0,83
Vrbani	J	20.02.2018.	7,4	734	475	0,2	0,5	0,38	0,35
Vrbani	V	20.02.2018.			476	0,2	0,5	0,36	0,32
Grafički	J	20.02.2018.	7,4	850	477	0,3	1	0,41	0,84
Grafički	V	20.02.2018.			478	0,4	2,3	0,43	1
Vukomerec	J	20.02.2018.	7,7	450	479	<0,1	0,8	<0,1	0,4
Vukomerec	V	20.02.2018.			480	-	-	<0,1	0,35
Ravnice	J	20.02.2018.	7,8	466	481	-	-	<0,1	0,35
Ravnice	V	20.02.2018.			482	-	-	0,37	0,45
Rockefeller	J	20.02.2018.	7,3	754	483	-	-	0,45	1,22
Rockefeller	V	20.02.2018.			484	-	-	0,42	0,95
Vrbani	J	21.02.2018.	7,2	677	506	0,3	0,5	0,39	0,38
Vrbani	V	21.02.2018.			507	0,2	0,5	0,39	0,36
Grafički	J	21.02.2018.	7,3	855	508	0,4	1,8	0,46	1,51
Grafički	V	21.02.2018.			509	0,4	1,9	0,46	1,49
Vukomerec	J	21.02.2018.	7,6	430	510	<0,1	0,5	<0,1	0,31
Vukomerec	V	21.02.2018.			511	<0,1	0,6	<0,1	0,39

Ravnice	J	21.02.2018.	7,8	484	512	<0,1	0,6	0,36	0,37
Ravnice	V	21.02.2018.			513	<0,1	0,4	<0,1	0,26
Rockefeller	J	21.02.2018.	7,3	795	514	0,3	1,5	0,41	0,85
Rockefeller	V	21.02.2018.			515	0,4	2,3	0,46	1,45
Vrbani	J	22.02.2018.	7,3	660	545	0,3	0,5	0,39	0,36
Vrbani	V	22.02.2018.			546	0,2	0,5	0,39	0,36
Grafički	J	22.02.2018.	7,4	860	547	0,4	1,9	0,43	1,1
Grafički	V	22.02.2018.			548	0,4	1,7	0,4	0,85
Vukomerec	J	22.02.2018.	7,6	428	549	<0,1	0,5	0,38	0,53
Vukomerec	V	22.02.2018.			550	<0,1	0,5	<0,1	0,34
Ravnice	J	22.02.2018.	7,9	452	551	<0,1	0,5	<0,1	0,27
Ravnice	V	22.02.2018.			552	<0,1	0,5	<0,1	0,31
Rockefeller	J	22.02.2018.	7,2	806	553	0,4	1,8	0,44	1,19
Rockefeller	V	22.02.2018.			554	0,3	1,6	0,4	0,99
Vrbani	J	23.02.2018.	7,4	713	555	0,3	0,5	0,38	0,37
Vrbani	V	23.02.2018.			556	<0,1	0,5	0,38	0,39
Grafički	J	23.02.2018.	7,3	848	557	0,4	2,0	0,44	1,38
Grafički	V	23.02.2018.			558	0,4	1,9	0,42	1,1
Vukomerec	J	23.02.2018.	7,7	446	559	<0,1	0,5	<0,1	0,33
Vukomerec	V	23.02.2018.			560	<0,1	0,5	<0,1	0,28
Ravnice	J	23.02.2018.	7,8	457	561	<0,1	0,5	<0,1	0,33
Ravnice	V	23.02.2018.			562	<0,1	0,5	<0,1	0,33
Rockefeller	J	23.02.2018.	7,2	883	563	0,4	1,9	0,42	1
Rockefeller	V	23.02.2018.			564	0,4	1,9	0,43	1,3
Vrbani	J	26.02.2018.	7,3	654	570	0,2	0,6	0,38	0,36
Vrbani	V	26.02.2018.			571	0,2	0,5	0,36	0,33
Grafički	J	26.02.2018.	7,4	852	572	0,3	1,5	0,41	0,84
Grafički	V	26.02.2018.			573	0,3	1,6	0,42	1

Vukomerec	J	26.02.2018.	7,6	434	574	<0,1	0,7	<0,1	0,47
Vukomerec	V	26.02.2018.			575	<0,1	0,6	<0,1	0,35
Ravnice	J	26.02.2018.	7,7	460	576	0,2	0,6	0,36	0,4
Ravnice	V	26.02.2018.			577	<0,1	0,5	<0,1	0,31
Rockefeller	J	26.02.2018.	7,2	864	578	0,4	1,8	0,4	0,8
Rockefeller	V	26.02.2018.			579	0,4	1,8	0,46	1,39
Vrbani	J	27.02.2018.	7,4	634	593	0,2	0,5	0,38	0,35
Vrbani	V	27.02.2018.			594	0,2	0,5	0,37	0,34
Grafički	J	27.02.2018.	7,4	817	595	0,3	1,6	0,42	0,96
Grafički	V	27.02.2018.			596	0,4	1,9	0,4	0,77
Vukomerec	J	27.02.2018.	7,8	445	597	<0,1	0,6	<0,1	0,37
Vukomerec	V	27.02.2018.			598	<0,1	0,4	<0,1	0,29
Ravnice	J	27.02.2018.	7,9	427	599	<0,1	0,5	<0,1	0,31
Ravnice	V	27.02.2018.			600	<0,1	0,5	<0,1	0,3
Rockefeller	J	27.02.2018.	7,3	726	601	0,2	0,8	0,4	0,72
Rockefeller	V	27.02.2018.			602	0,3	1,7	0,47	1,4
Vrbani	J	28.02.2018.	7,5	625	635	0,3	0,6	0,37	0,34
Vrbani	V	28.02.2018.			636	<0,1	0,5	0,36	0,33
Grafički	J	28.02.2018.	7,4	786	637	0,3	1,6	0,42	0,99
Grafički	V	28.02.2018.			638	0,3	1,6	0,42	0,97
Vukomerec	J	28.02.2018.	7,8	413	639	<0,1	0,6	<0,1	0,38
Vukomerec	V	28.02.2018.			640	<0,1	0,5	<0,1	0,36
Ravnice	J	28.02.2018.	7,9	443	641	0,2	0,6	<0,1	0,35
Ravnice	V	28.02.2018.			642	<0,1	0,5	<0,1	0,3
Rockefeller	J	28.02.2018.	7,4	689	643	0,3	1,6	0,39	0,73
Rockefeller	V	28.02.2018.			644	0,2	0,6	0,41	0,91
Vrbani	J	01.03.2018.	7,5	659	661	0,2	0,5	0,38	0,36
Vrbani	V	01.03.2018.			662	0,2	0,6	0,37	0,33

Grafički	J	01.03.2018.	7,4	790	663	0,3	1,4	0,4	0,76
Grafički	V	01.03.2018.			664	0,4	1,8	0,43	1,1
Vukomerec	J	01.03.2018.	7,7	422	665	<0,1	0,6	<0,1	0,38
Vukomerec	V	01.03.2018.			666	<0,1	0,6	<0,1	0,33
Ravnice	J	01.03.2018.	7,9	428	667	<0,1	0,5	0,35	0,29
Ravnice	V	01.03.2018.			668	<0,1	0,5	<0,1	0,28
Rockefeller	J	01.03.2018.	7,4	794	669	0,3	1,6	0,41	0,77
Rockefeller	V	01.03.2018.			670	0,3	1,5	0,39	0,73
Vrbani	J	02.03.2018.	7,5	646	674	0,2	0,5	0,37	0,33
Vrbani	V	02.03.2018.			675	0,3	0,5	0,36	0,31
Grafički	J	02.03.2018.	7,5	805	676	0,3	1,3	0,39	0,63
Grafički	V	02.03.2018.			677	0,4	2	0,41	0,78
Vukomerec	J	02.03.2018.	7,9	435	678	<0,1	0,6	0,35	0,35
Vukomerec	V	02.03.2018.			679	<0,1	0,5	0,32	0,32
Ravnice	J	02.03.2018.	7,9	432	680	<0,1	0,5	0,36	0,3
Ravnice	V	02.03.2018.			681	<0,1	0,5	0,35	0,29
Rockefeller	J	02.03.2018.	7,4	762	682	0,3	1,5	0,39	0,68
Rockefeller	V	02.03.2018.			683	0,3	0,9	0,38	0,52
Vrbani	J	05.03.2018.	7,4	643	686	0,3	0,5	0,38	0,36
Vrbani	V	05.03.2018.			687	0,2	0,6	0,37	0,39
Grafički	J	05.03.2018.	7,4	786	688	0,4	1,8	0,49	1,84
Grafički	V	05.03.2018.			689	0,4	1,7	0,47	1,59
Vukomerec	J	05.03.2018.	7,8	395	690	<0,1	0,5	0,35	0,37
Vukomerec	V	05.03.2018.			691	0,2	0,7	0,39	0,66
Ravnice	J	05.03.2018.	7,8	418	692	<0,1	0,6	0,36	0,35
Ravnice	V	05.03.2018.			693	<0,1	0,4	<0,1	<0,1
Rockefeller	J	05.03.2018.	7,4	756	694	0,4	1,7	0,47	1,52
Rockefeller	V	05.03.2018.			695	0,3	1	0,4	0,73

Vrbani	J	06.03.2018.	7,4	646	699	0,3	0,5	0,38	0,35
Vrbani	V	06.03.2018.			700	0,2	0,6	0,38	0,42
Grafički	J	06.03.2018.	7,4	761	701	0,3	1,5	0,46	1,34
Grafički	V	06.03.2018.			702	0,3	1,7	0,43	1,33
Vukomerec	J	06.03.2018.	7,8	395	703	<0,1	0,6	0,36	0,43
Vukomerec	V	06.03.2018.			704	<0,1	0,5	0,36	0,36
Ravnice	J	06.03.2018.	7,9	392	705	<0,1	0,5	0,35	0,3
Ravnice	V	06.03.2018.			706	<0,1	0,5	0,35	0,28
Rockefeller	J	06.03.2018.	7,3	834	707	0,3	1,4	0,43	1,1
Rockefeller	V	06.03.2018.			708	0,3	1,5	0,44	1,15
Vrbani	J	07.03.2018.	7,4	645	729	0,2	0,5	0,4	0,39
Vrbani	V	07.03.2018.			730	0,2	0,5	0,38	0,35
Grafički	J	07.03.2018.	7,4	780	731	0,3	1,7	0,47	1,55
Grafički	V	07.03.2018.			732	0,3	1,6	0,45	1,34
Vukomerec	J	07.03.2018.	7,7	406	733	<0,1	0,6	0,35	0,35
Vukomerec	V	07.03.2018.			734	<0,1	0,6	0,35	0,35
Ravnice	J	07.03.2018.	7,8	456	735	<0,1	0,6	0,36	0,42
Ravnice	V	07.03.2018.			736	<0,1	0,5	0,35	0,31
Rockefeller	J	07.03.2018.	7,3	840	737	0,3	1,1	0,43	1,17
Rockefeller	V	07.03.2018.			738	0,3	1,2	0,41	0,83
Vrbani	J	08.03.2018.	7,3	644	744	0,2	0,5	0,38	0,37
Vrbani	V	08.03.2018.			745	0,2	0,5	0,37	0,34
Grafički	J	08.03.2018.	7,4	767	746	0,3	1,5	0,46	1,35
Grafički	V	08.03.2018.			747	0,3	1,6	0,48	1,68
Vukomerec	J	08.03.2018.	7,6	390	748	<0,1	0,7	0,36	0,49
Vukomerec	V	08.03.2018.			749	0,3	1	0,39	0,68
Ravnice	J	08.03.2018.	7,8	403	750	<0,1	0,5	0,35	0,34
Ravnice	V	08.03.2018.			751	0,2	0,6	<0,1	0,29

Rockefeller	J	08.03.2018.	7,3	783	752	0,3	1,7	0,43	1,24
Rockefeller	V	08.03.2018.			753	0,3	1,5	0,41	0,9
Vrbani	J	09.03.2018.	7,4	659	780	0,2	0,5	0,38	0,35
Vrbani	V	09.03.2018.			781	0,3	0,5	0,39	0,37
Grafički	J	09.03.2018.	7,4	755	782	0,3	1,5	0,47	1,55
Grafički	V	09.03.2018.			783	0,3	1,5	0,44	1,19
Vukomerec	J	09.03.2018.	7,8	420	784	<0,1	0,6	0,36	0,45
Vukomerec	V	09.03.2018.			785	<0,1	0,5	0,35	0,33
Ravnice	J	09.03.2018.	7,9	490	786	0,2	0,6	0,37	0,43
Ravnice	V	09.03.2018.			787	<0,1	0,5	<0,1	0,29
Rockefeller	J	09.03.2018.	7,4	757	788	0,3	1,5	0,44	1,29
Rockefeller	V	09.03.2018.			789	0,3	1,5	0,44	1,23