

**ПРОЦЕНА КВАЛИТЕТА ПРИРОДНИХ МИНЕРАЛНИХ ВОДА
СА ТЕРИТОРИЈЕ ЛУКОВСКЕ БАЊЕ СА АСПЕКТА
ОСНОВНИХ ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКИХ ПАРАМЕТАРА И
МУЛТИ-ЕЛЕМЕНТАЛНЕ АНАЛИЗЕ**

**EVALUATION OF NATURAL MINERAL WATERS QUALITY
FROM THE LUKOVSKA BANJA AREA IN TERMS OF BASIC
PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS AND MULTI-ELEMENTAL
ANALYSIS**

НЕБОЈША ПАНТЕЛИЋ¹

Оригинални научни рад

DOI: 10.5937/VIK24145P

Резиме: У оквиру овог рада процењен је квалитет природних минералних вода са територије Луковске Бање са аспекта основних физичко-хемијских параметара и садржаја макро и микроелемената. Добијене вредности за рН, мутноћу, проводљивост, садржај хлорида и амонијака биле су у оквиру дозвољених вредности по Правилнику о квалитету природних минералних вода Републике Србије. Применом ICP-OES аналитичке технике утврђена је повишена концентрација As, док је садржај микроелемената Se, Mn, Cd, Cu и Pb био у границама максимално дозвољених вредности. Најдоминатнији елементи су Na, K, Ca, Mg, Si и S, док су концентрације Al, Co, Cr, Mo и Ni биле су испод границе детекције у свим испитиваним узорцима.

Кључне речи: минералне воде, квалитет воде, микроелементи, макроелементи, Луковска Бања

Abstract: This study aims to evaluate the natural mineral water quality from the Lukovska Banja area based on physico-chemical parameters and the content of macro and microelements. The obtained values for pH, turbidimetry, conductivity, chloride and ammonia content were within the allowed values according to the legislation of the Republic of Serbia. Using the ICP-OES analysis, an increased concentration of As was determined, while the content of microelements Se, Mn, Cd, Cu and Pb was within the maximum allowed values.

¹ Небојша Пантелић, Универзитет у Београду, Пољопривредни факултет, Катедра за хемију и биохемију, Немањина 6, Земун, Београд, pantelic@agrif.bg.ac.rs, ORCID: 0000-0003-1843-9890

The dominant elements were Na, K, Ca, Mg, Si and S, while concentrations of Al, Co, Cr, Mo and Ni were below the detection limit in all analyzed samples.

Key Words: Mineral waters, water quality, microelements, macroelements, Lukovska Banja

1. Увод

Вода представља један од најзначајнијих, али и најугроженијих природних ресурса. Људски организам се у највећој мери састоји од воде која има есенцијалну улогу у одржавању структуре и функције свих ћелија. Она је носач хранљивих супстанци, учествује у метаболичким процесима и терморегулацији, помаже варењу, одржава равнотежу електролита и елиминише штетне супстанце из организма [1].

Минералне изворске воде представљају значајан извор минерала неопходних за нормално функционисање организма. Минералне воде које извиру уз већих дубина обично имају повишену температуру, па се класификују као термоминералне. Особине подземних вода зависе од геолошког састава терена, минералошког састава стена и других фактора.

Познавање основних физичко-хемијских параметара, као и детаљног хемијског састава воде је изузетно важно за процену њеног квалитета. Поред присуства важних биогених макро - и микроелемената, пожељно је да у води не буду присутни токсични елементи, или уколико су присутни да буду у границама које препоручују релевантне међународне агенције, попут Светске здравствене организације, или домаће законодавство [2]. Повишене концентрације елемената могу имати негативни утицај на здравље људи због њихове токсичности, перзистентности и способности биоаккумуляције [3].

У оквиру овог рада процењен је квалитет природних минералних вода са територије Луковске Бање са аспекта основних физичко-хемијских параметара (температура, рН вредност, мутноћа, проводљивост, садржај хлорида и амонијака), и садржаја макро - (*Na, K, Ca, Mg, Si, S*) и микроелемената (*Cd, Cu, Fe, Pb, As, Se, Zn, Mn, Co, Cr, Al, Mo, Ni*). Добијене вредности споменутих параметара упоређене су са референтним вредностима препоручених националним правилником о квалитету воде за људску употребу.

2. Материјали и методе

2.1. Област истраживања

Луковска Бања се налази на југу Србије, на источним падинама планине Копаоник, на надморској висини од 681 m (43° 9' 58.67"/N, 21° 2' 17.83"/E) (слика 1). Карактерише је велики број извора термоминералне воде које се примењују у превенцији и лечењу разних обољења. Због својих природних

лепота и умерено-континенталне климе погодна је за одмор и разне врсте рекреација. Са територије Луковске Бање прикупљени су узорци воде са следећих извора: вода за очи (U1), вода за притисак (U2), вода за шећер (U3), вода за пиће (U4), вода за купање (U5). Сви узорци воде прикупљени су и анализирани у периоду август-септембар 2023. године.



Слика 1. Географски положај Луковске Бање
Figure 1. Geographical position of Lukovska Banja

2.2. Одређивање физичко-хемијских параметара

Због температуре воде извршено је термометријски и изражено је у °C. pH-вредност је одређивана pH-метром (MultiMeter MM 41, pH електроде 50 21 T). За мерење проводљивости коришћен је кондуктометар (Crison, MultiMeter MM 41, E.C. cell 50 70). Мутноћа вода одређена је нефелометријски (NTU) помоћу турбидиметра (Turb 430 IR). Садржај хлорида одређен је методом по Mohr-у (титрација стандардним раствором сребро-нитрата). Садржај амонијака одређен је колориметријском методом (Nessler-ов реагенс, 425 nm) [4].

2.3. Одређивање садржаја макро и микроелемената

За одређивање концентрације елемената, узорци воде узети су у полиетиленске боце од 1 L, које су испране разблаженом HNO_3 (1:1, v/v), а потом дејонизованом и ултра-чистом водом. Конзервација узорака је урађена додавањем 1 mL 65% HNO_3 (65 wt.%, Suprapur®), Merck KGaA, Darmstadt, Немачка до $\text{pH} < 2$. Узорци су чувани у фрижидеру до мерења. Припрема узорака за снимање елемената је урађена у микроталасном дигестору (ETHOS 1, Milestone, Italy), који је опремљен са HPR-1000/10S сегментираним ротором. У

политефлонске кивете од 100 mL стављено је 45,00 mL узорка воде и додато 5 mL HNO₃ (65%, Suprapure®, Merck, Darmstadt, Немачка). Током првих 10 мин, узорак је постепено загреван до 160°C, а затим је у наредних 10 мин. температура линеарно повећана до 165°C. После хлађења, узорак је разблажен у волуметријском суду до 50 mL (US EPA Method 3015).

За одређивање садржаја елемената коришћена је аналитичка техника индуктивно куплована плазма са оптичком емисионом спектрометријом, ICP-OES (енг. *Inductively coupled plasma - optic emission spectrometry*) [2]. Анализа је рађена на инструменту Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK).

За калибрацију инструмента коришћена су три мулти-елементална и један моноелементални сертификована ICP-OES стандарда: Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure® i Silicon, plasma standard solution, Specpure®, Si 1000 µg/mL (оба од Alfa Aesar GmbH & Co KG, Немачка); SS-Low Level Elements ICV Stock i ILM 05.2 ICS Stock 1 (оба од VHG Labs, Inc- Part of LGC Standards, Manchester, NH 03103 USA). Аналитички процес верификован је помоћу сертификованог референтног материјала EPA Method 200.7 LPC Solution (ULTRA Scientific, USA). Слагање измерених концентрација са сертификованим вредностима је било 96-104% [2].

3. Резултати и дискусија

Резултати основних физичко-хемијских параметара анализираних узорака минералних вода приказани су у табели 1.

Табела 1. Физичко-хемијски параметри анализираних узорака воде

Table 1. Physico-chemical parameters of analyzed water samples

Узорак	Температура (°C)	pH	Мутноћа (NTU)	Проводљивост (µS/cm)	Cl ⁻ (mg/L)	NH ₃ (mg/L)
U1	26	6,50	2,68	2125	26,15	0,09
U2	41	6,58	0,81	1475	32,07	0,17
U3	37	6,51	1,73	1950	28,94	0,07
U4	25	6,70	4,24	2300	36,77	0,11
U5	43	6,62	0,93	1370	41,04	0,13
МДВ*	/	6,5-9,5	5	2500	250	0,5

*Максимално дозвољене вредности у минералним водама за људску употребу [5]

Температура и pH вредност су једне од најлакше мерљивих параметара квалитета воде и на њих могу утицати различити фактори. Температура воде

контролише брзину метаболичких и репродуктивних активности и животних циклуса за водени екосистем [1]. Измерене температуре у испитиваним узорцима воде кретале су се у интервалу од 25–43°C. На рН утичу соли које хидролизују као и хуминске сусптанце које мењају карбонатну равнотежу. Опсег рН вредности тестираних узорака воде био је између 6,50 и 6,70, што је у границама препоручених вредности по Правилнику о квалитету природних минералних вода Републике Србије [5]. Као што је и очекивано, добијени резултати показују да су испитивани узорци воде умерено кисели.

Замућност воде је резултат оптичке активности растворених супстанци у води. Ниво замућености може се повећати присуством суспендованих неорганских и диспергованих органских супстанци [3]. Сви испитивани узорци воде показали су замућеност испод 5,00 NTU, што је границама препоручених вредности.

Проводљивост је мера способности воде да проводи електричну струју, што може бити основни показатељ њеног минералног садржаја. Степен проводљивости зависи од количине растворених соли, наелектрисања јона и њихове покретљивости, као и од температуре на којој је одређена проводљивост [1].

Према законодавству Републике Србије максимално дозвољена вредност за проводљивост у природним минералним водама за људску употребу износи 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [5]. На основу добијених резултата (табела 1), испитивани узорци воде могу се класификовати као природне минералне воде са опсегом проводљивости од 1375–2300 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

У подземним водама, хлор се углавном јавља у облику хлоридних јона [3]. Нема научних доказа да повећана концентрација хлорида може утицати на здравље људи, међутим, она може утицати на органолептичке карактеристике воде. У анализираних узорцима воде, концентрација хлорида кретала се у интервалу од 26,15–41,04 mg/L, што је далеко испод максимално дозвољених вредности за природне минералне воде коју препоручује Правилник Републике Србије и Светска здравствена организација [5, 6].

У воденом раствору, амонијак и амонијум јон се налазе у равнотежи која у великој мери зависи од температуре и од рН вредности. У природним минералним водама присуство амонијака је очекивано услед разлагања азотних органских једињења, као што су протеини.

Веће концентрације могу указати на органско загађење воде, па је од изуетне важности пратити његову концентрацију у води за људску употребу. На основу законодавства Републике Србије, максимално дозвољена кон-

центрација амонијака у природним минералним водама износи 0,5 mg/L [5], и сви испитивани узорци воде имали су значајно нижу вредност од максимално дозвољене (табела 1).

Концентрације макроелемената у испитиваним узорцима воде приказане су у табели 2. Доминантни елементи у води су алкални и земноалкални метали који су неопходни за нормално одвијање различитих процеса у људском организму: изградњи коштаног ткива, активацију ензима, одржавање тонууса крвних судова, преношење нервних импулса, итд. [2]. Садржај натријума у анализираним водама кретао се у интервалу од 180,04–297,30 mg/L, док је концентрација калијума била у опсегу од 12,53–20,41 mg/L. Према Правилнику Републике Србије, максимално дозвољена концентрација (МДК) ових биогених елемената за минералне воде није дефинисана, међутим, према Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће Републике Србије, МДК за натријума износи 200 mg/L, па и поред тога што је овај елемент виталан за нормално функционисање организма, треба бити умерен са конзумирањем воде са анализираних извора.

Занимљиво је да Светска здравствена организација наводи да нема чврстих доказа да натријум у води за пиће доводи до хипертензије, па стога ова организација и не издаје препоруку у вези са максималним вредностима овог елемента у пијаћој води [2]. Са друге стране, у свим тестирани узорцима забележена је концентрација калцијума и магнезијума која је у границама дозвољених вредности за свакодневну воду за пиће (150 и 50 mg/L, редом).

Иако се не убраја у есенцијалне елементе за људе, силицијум је значајан за калцификацију костију, помаже у процесу зарастања рана и улази у састав колагена [2]. Граница концентрације за силицијум није дата у прописима о квалитету и безбедности природних минералних вода Републике Србије, ипак, присуство овог макроелемента у минералним водама је сасвим очекивано због велике распрострањености силикатних минерала. Међутим, због њихове лоше растворљивости, концентрације овог елемента су обично ниске. У испитаним узорцима воде, садржај овог елемента био је у интервалу од 5,21 до 12,45 mg/L, што се сматра просечним концентрација силицијума у подземним водама [3].

Сумпор се такође природно налази у земљишту и стенама у облику различитих минерала. У зависности од рН средине, сумпор се у подземним водама може јавити у облику сулфата (SO_4^{2-}), хидрогенсулфида (HS^-) и водоник сулфида (H_2S). Иако према Правилнику Републике Србије није дефинисана максимална дозвољена концентрација овог елемента, познато је да значајна количина сумпора у води може утицати на њен укус и боју, а у неким случајевима може проузроковати лаксативни ефекат [3]. На основу добијених вредности садржаја сумпора, можемо закључити да се узорак U4 може

класификовати као вода са умереним садржајем сумпора (14,48 mg/L), док остали анализирани узорци припадају водама са високим садржајем овог биогеног елемента (табела 2).

Табела 2. Концентрације макроелемената у испитиваним узорцима воде [mg/L]

Table 2. Concentrations of macroelements in the analyzed water samples [mg/L]

Узорак	Na	K	Ca	Mg	Si	S
U1	297,30	20,41	100,80	22,78	12,45	45,05
U2	227,30	15,01	92,05	26,32	9,06	37,39
U3	222,40	14,98	92,40	24,62	9,20	37,12
U4	180,40	12,53	58,58	23,97	5,21	14,48
U5	241,20	16,72	93,01	27,39	9,37	38,80
МДВ*	н.д.**	н.д.	150	50	н.д.	н.д.

*Максимално дозвољене концентрације у водама за људску употребу [7]

** није дефинисано [7]

Концентрације микроелемената у анализираним узорцима воде приказане су у табели 3. Арсен је један од најтоксичнијих и најканцерогенијих елемената који се јавља у неорганском и органском облику [8]. Због његовог доказаног штетног дејства на срце, плућа, јетру и бубреге, максимално дозвољена вредност овог елемента у води за пиће износи 10 $\mu\text{g/L}$. Добијени резултати у овом истраживања указују да сви анализирани узорци воде, осим узорак U4, садрже значајно повишену концентрацију арсена (табела 3). У земљишту, овај микроелемент се обично јавља у облику сулфидних минерала који се при одређеним условима (температура и рН) могу разложити, што доводи до акумулирања арсена у подземним водама. Селен је биогени елемент који је саставни део многих ензима који учествују у оксидо-редукционим процесима. Неутралише слободне радикале који су одговорни за стварање оксидативног стреса, а многе студије показују позитиван утицај селена на метаболизам неких токсичних метала (As, Pb, Hg), чиме се смањује њихова токсичност. Ако се изузму контаминанти из различитих индустријских постројења, примарно порекло селена у подземним водама је из седимената, а повишене концентрације могу се јавити и као последица употребе одређених врста ђубрива [2].

Према Правилнику Републике Србије, максимално дозвољена концентрација овог микроелемента у природним минералним водама за људску употребу износи 10 $\mu\text{g/L}$, и сви испитивани узорци воде имали су садржај селена испод ове вредности (табела 3). У подземним водама, гвожђе се углавном налази у облику двовалентних соли карбоната, хидрогенкарбоната и

сулфата [3]. Највиша концентрација гвожђа забележена је у узорку U3 (17,08 $\mu\text{g/L}$), док је у узорцима U1, U4 и U5 била испод границе детекције ($<0,1 \mu\text{g/L}$). Праћење садржаја гвожђа у води је веома важно јер високе концентрације могу довести до његовог акумулирања у организму човека. Гранична вредност концентрације за цинк није дефинисана у прописима о квалитету и безбедности природних минералних вода Републике Србије. Концентрација овог биогеног елемента забележема је у узорцима U1 и U5 (9,32 и 5,20 $\mu\text{g/L}$, редом), док је у осталим анализираним узорцима та вредност била $<0,1 \mu\text{g/L}$. Манган је распрострањен у стенама у облику силикатних минерала чијом хидролизом се ослобађа манган у подземним водама [9]. Покретљивост и облик мангана у подземним водама веома зависе од температуре и рН вредности. Садржај мангана у узорку U4 био је испод границе квантификације методе, док је у осталим узорцима опсег концентрације био од 133,50 до 169,80 $\mu\text{g/L}$ (табела 3). Концентрације Cd, Cu и Pb у свим анализираним узорцима биле су испод максимално дозвољених вредности у водама за људску употребу дефинисане Законодавством Републике Србије, док су концентрације Co, Cr, Al, Mo и Ni биле испод границе детекције.

Табела 3. Концентрације микроелемената у испитиваним узорцима воде [$\mu\text{g/L}$]
Table 3. Concentrations of microelements in the analyzed water samples [$\mu\text{g/L}$]

Узорак	Cd	Cu	Fe	Pb	As	Se	Zn	Mn
U1	0,88	1,19	$<0,1$	0,38	93,80	6,00	9,92	169,80
U2	$<0,1$	0,71	2,21	0,46	77,50	7,14	$<0,1$	138,00
U3	$<0,1$	3,54	17,08	0,06	81,60	5,30	$<0,1$	133,50
U4	0,04	1,67	$<0,1$	$<0,1$	1,72	1,83	$<0,1$	$<0,1$
U5	0,02	1,95	$<0,1$	0,85	57,90	5,56	5,20	146,20
МДВ*	3	500	н.д.**	10	10	10	н.д.	500

Концентрације Co, Cr, Al, Mo и Ni у свим узорцима биле су испод границе детекције

*Максимално дозвољене концентрације у водама за људску употребу [7]

** није дефинисано [7]

4. Закључак

У овој студији извршена је процена квалитета природних минералних вода са територије Луковске Бање са аспекта основних физичко-хемијских параметара и садржаја макро - и микроелемената. Резултати основних физичко-хемијских параметара били су у границама препоручених вредности према Правилнику о квалитету природних минералних вода за људску употребу Републике Србије. Као што се и очекује, најдоминантнији елементи у анализираним узорцима

воде су алкални и земноалкални метали, као и силицијум и сумпор. Концентрације испитиваних микроелемената у узорцима воде биле су испод максимално дозвољених вредности, осим за арсен у узорцима U1, U2, U3 и U5 где је забележена значајно већа концентрација (~ 6-10 пута) овог микроелемента од МДК.

Ова студија указује да испитивани извори минералних вода на територији Ликовске Бање садрже значајну концентрацију есенцијалних елемената и стога могу благотворно утицати на здраље људи ако се користе у умереним и/или контролисаним количинама.

5. Захвалница

Рад је настао као резултат истраживања у оквиру уговора о реализацији и финансирању научно-истраживачког рада у 2024. години између Пољопривредног факултета Универзитета у Београду и Министарства науке, технолошког развоја и иновација РС (број Уговора: 452-03-65/2024-03/200116).

6. Литература

- [1] Kostić A. Ž, Pantelić N. Ђ, Kaluđerović L. M, Janoš J. P, Dojčinović B. P, Popović-Ђorđević J. B. Physicochemical properties of waters in Southern Banat (Serbia): Potential leaching of some trace elements from ground and human health risk, *Exposure and Health* 8, 227, 2016.
- [2] Pantelić N. Ђ, Štrbački J, Maloparac I, Tomašević N, Dojčinović B. P, Kostić A. Ž. Multielemental analysis of real water samples from the Požega area, Serbia. *Zaštita materijala* 63, 58, 2022.
- [3] Pantelić N. Ђ, Jaćimović S, Štrbački J, Milovanović D. B, Dojčinović B. P, Kostić A. Ž. Assessment of spa mineral water quality from Vrnjačka Banja, Serbia: geochemical, bacteriological, and health risk aspects. *Environmental Monitoring and Assessment* 191, 648, 2019.
- [4] Pantelić N, Dramićanin A. M, Milovanović D. B, Popović-Ђorđević J. B, Kostić A. Ž. Evaluation of the quality of drinking water in Rasina district, Serbia: physicochemical and bacteriological viewpoint. *Romanian Journal of Physics*. 62, 818, 2017.
- [5] *Службени гласник РС*. Правилник о квалитету и другим захтевима за природну минералну воду, природну изворску воду и стону воду, бр. 43/2013, 2013.
- [6] *WHO - Guidelines for Drinking-water Quality: fourth edition incorporating the first addendum*, World Health Organization, Geneva, 2017.
- [7] *Службени гласник РС*, Правилник о хигијенској исправности воде за пиће, бр. 42/98, 44/99 и 28/2019, 2019.

- [8] Pantelic N, Kostic A. Z, Grsic N, Strbacki J, Dojcinovic B. P, Popovic-Djordjevic J. B. Multi-elemental analysis of the Bojana River water (Montenegro) and evaluation of indices for recreational and irrigation purposes. *Journal of Environmental Protection and Ecology*. 21, 1587, 2020.
- [9] Marković G, Kostić A. Ž, Pantelić N. Đ, Miletić R, Štrbački J, Cakić J, Kaluđerović L, Dojčinović B. P, Giuffre A. M, Popović-Đorđević J. B. Spatial distribution of major nad trace elements in artificial lakes in Serbia: health risk indices and suitability of water for drinking and irrigation purposes. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195, 1237, 2023.