

САДРЖАЈ ТРАГОВА МЕТАЛА У ФЛАШИРАНИМ ПРИРОДНИМ МИНЕРАЛНИМ ВОДАМА И ВОДИ ЗА ПИЋЕ СА ЧЕСМЕ

TRACE METAL CONTENT IN BOTTLED NATURAL MINERAL WATERS AND TAP WATER

МИРЈАНА НИНКОВИЋ-НИКОЛИЋ¹
БИЉАНА ТОМИЋ ТУЦАКОВИЋ²

Оригинални научни рад
DOI: 10.5937/VIK24289N

Резиме: У овом раду испитиван је садржај изабраних тешких метала у флашираним минералним водама различитих произвођача, газираним и негазираним, из ПЕТ и стаклених амбалажа, као и у води са чесме. Узорци флашираних вода за анализу највише заступљених на српском тржишту узети су у фреквентном маркету у Београду. Анализирани су трагови метала Li, Be, Al, V, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, As, Se, Rb, Sc, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, U, Pb, Cr, Zn и Hg. За квантификацију елемената у траговима коришћена је индукована куплована плазма са масеним детектором (ICP-MS) и живин анализатор (DMA). Добијени резултати анализа поређени су са важећим прописима у Србији за флаширане минералне воде и воду за пиће, Директивама Европске уније и препорукама Светске здравствене организације за квалитет воде за пиће. Констатовано је да су сви испитивани узорци флашираних минералних вода из ПЕТ и стаклених амбалажа, као и воде за пиће са чесме, безбедни за употребу са аспекта садржаја трагова тешких метала. Уочен је повећан садржај антимона у узорцима минералних вода из ПЕТ амбалаже, у односу на стаклену амбалажу, нарочито са порастом температуре и времена.

Кључне речи: флаширане минералне воде, тешки метали, ICP-MS, DMA

Abstract: In this paper the content of selected heavy metals in bottled mineral waters of various producers, both carbonated and noncarbonated, packed in PET and glass bottles, as well as in tap waters were analysed. Popular, good selling bottled waters on the Serbian

¹ Мирјана Нинковић-Николић, ЈКП „Београдски водовод и канализација“, Обреновачки друм 33, Београд, mirjana.ninkovic@bvk.rs, ORCID: 0009-0000-1806-8722

² Биљана Томић Туцаковић, ЈКП „Београдски водовод и канализација“, Обреновачки друм 33, Београд, biljana.tucakovic@bvk.rs, ORCID: 0009-0002-7876-5751

market were collected from a frequent market in Belgrade and analyzed. Traces of metals Li, Be, Al, V, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, As, Se, Rb, Sc, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, U, Pb, Cr, Zn, and Hg were analyzed. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and mercury analyzer (DMA) were used for quantification of trace elements. The obtained results were compared with current regulations in Serbia for bottled mineral waters and drinking water, European Union Directives and World Health Organization recommendations for drinking water quality. It was found that all examined samples of bottled mineral waters in PET and glass packaging, as well as in tap water, are safe for use in terms of heavy metal trace content. An increased content of antimony was observed in samples of mineral water from PET packaging compared to glass packaging, especially with the increase in temperature and time.

Key Words: Bottled mineral waters, heavy metals, ICP-MS, DMA

1. Увод

Један од најважнијих природних ресурса са аспекта опстанка и функционисања живих организама на земљи су природне минералне воде. У последње време, широм света значајно је порасла потрошња флашираних минералних вода, што се може приписати приступачности овом основном ресурсу, нарочито у срединама где је воде за пиће са чесме упитног квалитета и није безбедна за употребу, као и практичност примене на различитим местима.

Флаширана минерална вода се промовише и као популаран дијететски производ, који на природан и здрав начин хидрира организам и доприноси уносу неопходних есенцијалних нутријената, потребних за правилан раст и развој организма. Све већа употреба флашираних вода захтева утврђивање не само њиховог минералног садржаја, већ пре свега садржаја могућих загађивача. С тим у вези да би природна минерална вода испунила услов прихватљивости, као вода за пиће мора, да испуни одређене захтеве прописане нормама релеватних здравствених институција.

Природне минералне воде, које су ван домаћаја људских активности, углавном осликавају геохемију и природну средину кроз коју пролазе [1]. У природи вода егзистира на површини и испод земљине површине и у контакту је са земљиштем и стенама растварајући неорганске и органске материје са њих.

Поред тога хемијски састав природних вода зависи и од фактора који укључују падавине, путању тока воде, климу и топографију [2]. Осим контаминација из природне средине вода може бити секундарно загађена као резултат неправилног транспорта и складиштења. Расте забринутост и због присуства антимона у флашираној води из ПЕТ амбалаже и његовог негативног утицаја на људско здравље. Квалитет флашираних вода зависи од

свих наведених фактора и може значајно да варира представљајући јединствену комбинацију елемената.

Масена спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом (ICP-MS) је аналитичка техника која се користи за детекцију трагова метала. Овом техником се добија комплетна информација о садржају елемената у траговима. Истовремено се анализира више елемената са веома ниском границом детекције.

Због високе осетљивости и тачности, релативно брзе анализе великог броја узорак и ефикасне анализе комплексних матрикса, коришћење ICP-MS се препоручује за анализу трагова метала у води за пиће и отпадним водама [3].

Циљ овог испитивања је било одређивање садржаја одабраних метала у флашираним водама које се најчешће купују у маркетима у Србији. Симултано је анализирано 24 метала (Li, Be, Al, V, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, U, Cr, Zn) ICP-MS техником и садржај живе директном анализом на анализатору живе (DMA). Анализирано је 21 различит узорак флашираних вода, газираних и негазираних, из ПЕТ и стаклених амбалажа. Поред флашираних минералних вода анализирана је и вода са чесме из јавног водовода.

2. Материјал и методе

Анализиран је 21 узорак флашираних минералних вода, газираних и негазираних, из ПЕТ и стаклених амбалажа, различитих брендова из Србије и по једним брендом из Словеније и Аустрије. У анализе су уврштена 2 узорка са различитих чесама из јавног водовода. Запремина узорак из ПЕТ амбалаже кретала се у распону од 0,5-0,75 L док су флаширане воде из стаклене амбалаже биле запремине 0,25-0,33 L. Вода из чесама узоркована је у пластичну ПЕ амбалажу запремине 0,5 L.

По допремању узорак у лабораторију, сви газирани узорци су дегазирани на ултразвучном купатилу у трајању 10 мин. Потом је одвојено по 5 mL узорка за анализу трагова живе, а остатак воде за мулти елементарну анализу је закишељен са конц. HNO_3 и HCl . Концентрације киселина у узорцима су биле 1% HNO_3 и 0,5% HCl . Закишељени узорци су анализирани након филтрације кроз мембрански филтер величине пора 0,45 μm .

За симултану анализу трагова 24 метала коришћен је Agilent 7850 ICP-MS, произвођача опреме Agilent Technologies, према методи 17294-2:2023. Анализа живе у траговима одређена је на анализатору Milestone DMA-80 evo, произвођача опреме Milestone, према методи EPA 7473.

3. Rezultati i diskusija

У табели 1. приказане су вредности садржаја параметара квалитета флашираних вода са декларација.

Табела 1. Садржај карактеристичних елемената са - декларација

Table 1. Content of characteristic elements from declarations

Red.b r.	Uzorak		pH	Provodljiva vost, μS/cm	Sadržaj sa deklaracije, mg/l							
					Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	TDS
1	1-PET-ng	Negazirana voda, PET ambalaža plava boja 0,5 L	7,4	541	9,0	2,0	88,0	14,0	329,0	25,0	11,0	350
2	1-STAKLO-ng	Negazirana voda, staklena ambalaža, bez boje 0,33 L	7,3	527	9,0	2,0	88,0	14,0	329,0	25,0	11,0	350
3	1-PET-aromat-ng	Negazirana aromatizovana voda, PET ambalaža bez boje, 0,75 L	3,1	824	9,0	2,0	88,0	14,0	329,0	25,0	11,0	350
4	2-PET-g	Gazirana voda, PET ambalaža zelena boja 0,5 L Slovenija	6,8	12230	1700	/	430	1000	3400	2200	<100	8800
5	3-PET-g	Gazirana voda, PET ambalaža zelene boje 0,5 L	6,1	1577	253,0	17,0	111,0	59,0	1232,0	12,0	9,0	1020
6	3-STAKLO-g	Gazirana voda, staklena ambalaža zelena boja 0,25 L	6,1	1567	253,0	17,0	111,0	59,0	1232,0	12,0	9,0	1020
7	3-PET-aromat-g	Gazirana voda aromatizovana, PET ambalaža zelena boja 0,5 L	4,4	983	/	/	/	/	/	/	/	/
8	4-PET-ng	Negazirana voda, PET ambalaža plava 0,5 L	7,1	2310	118,0	9,0	21,0	343,0	2183,0	<0,1	13,0	1604
9	4-PET-g	Gazirana voda, PET ambalaža zelena boja 0,5 L	6,2	2330	118,0	9,0	21,0	343,0	2183,0	<0,1	13,0	1604
10	5-PET-g	Negazirana voda, PET ambalaža plava boja 0,5 L	7,6	540	118,0	2,0	73,0	39,0	390,0	14,0	<5	290
11	6-PET-ng	Negazirana voda, PET ambalaža bez boje 0,5 L	9,0	226	50,0	1,0	<3	<0,1	80,0	3,0	<5	/
12	7-PET-ng	Negazirana voda, PET ambalaža plava boja 0,5 L	7,9	69,6	3,0	<1	10,0	1,0	43,0	6,0	<1	51
13	7-PET-g	Negazirana voda, PET ambalaža zelena 0,5 L	6,0	1247	53,0	5,0	244,0	18,0	947,0	10,0	17,0	794
14	7-STAKLO-ng	Negazirana voda, staklena ambalaža bez boje 0,33 L	8,5	76,1	3,0	<1	10,0	1,0	43,0	6,0	<1	51
15	8-PET-aromat-g	Gazirana voda aromatizovana, PET ambalaža zelena boja 0,5 L	3,4	854	/	/	/	/	/	/	/	/
16	9-PET-ng	Negazirana voda, PET ambalaža, bez boje 0,5 L	7,4	450	10,5	2,1	75,6	14,9	305,0	7,1	2,1	282
17	9-STAKLO-ng	Negazirana voda, staklena ambalaža, bez boje 0,33 L	7,4	454	8,7	1,2	75,0	15,4	322,7	7,3	2,6	282
18	10-PET-g	Gazirana voda, PET ambalaža plava boja 0,5 L	5,8	1014	184,0	38,0	67,0	51,0	959,0	39,0	17,0	898
19	10-PET-ng	Negazirana voda, PET ambalaža bez boje 0,5 L	7,5	545	55,6	4,3	63,8	35,2	479,0	41,0	4,8	440
20	10-STAKLO-ng	Negazirana voda, staklena ambalaža bez boje 0,25 L	7,5	575	54,2	4,4	64,2	36,9	451,2	39,1	<5	430
21	10-STAKLO-g	Gazirana voda, staklena ambalaža zelena boja 0,25 L	5,8	1005	184,0	38,0	67,0	51,0	959,0	39,0	17,0	898
22	Č1-PE	Česma 1, PE ambalaža bez boje 0,5L	7,3	386	7,6	1,2	63,9	10,9	195,2	32,0	19,8	261
23	Č2-PE	Česma 2, PE ambalaža bez boje 0,5L	7,7	573	17,5	1,8	82,0	23,4	323,3	30,4	29,3	358
Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće Sl.list SRJ 42/98 i 44/99 i Sl.glasnik RS 28/2019			6,8-8,5	2500	200	12	200	50	/	250	250	/
Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za prirodnu mineralnu vodu, prirodnu izvorsku vodu i stonu vodu Sl. list SGG 53/2005. Sl. glasnik RS 43/2013			6,5-9,5	2500	200	/	/	/	/	250	250	/
EC S.I. No. 225/2007-European Communities (Natural Mineral Waters, Spring Waters and other Waters in Bottles or Containers) Regulations 2007			6,5-9,5	2500	200	/	/	/	/	250	250	/
Preporuke Svetske zdravstvene organizacije WHO 2017			/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Лабораторијски су измерене вредности рН и проводљивости након отварања флаша и додати у табелу 1. анализираним узорцима измерене рН вредности су се кретале у распону од 3,1-9,0. Најниже рН вредности су регистроване у ароматизованим узорцима. Највиша вредност је измерена у узорку који спада у алкалну натријум хидрогенкарбонатну групу вода под ознаком 6-ПЕТ-нг (табела 1.)

Табела 2. Резултати анализа узорака вода

Table 2. Results of water sample analysis

R.b	Uzorak	Li	Be	Al	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Tl	Pb	U	Hg
1	1-ПЕТ-ог Negazirana voda, PET ambulaža, plava boja 0,5 L	47,5	<0,2	<5	5,8	<0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,5	<1	<0,2	0,3	0,3	44	316,7	<0,5	<0,5	<0,2	0,3	2,5	3,8	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
2	1-STAKLO-ог Negazirana voda, sačelena ambulaža, bez boje 0,33 L	37,9	<0,2	<5	5,7	<0,5	<0,2	0,3	<0,2	<0,5	<1	<0,2	0,4	0,5	34	292,9	<0,5	<0,5	<0,2	0,3	1,7	3,2	<0,2	1,0	<0,2	<0,1
3	1-ПЕТ-аромат-ог Negazirana aromatizovana voda, PET ambulaža, bez boje	200	<0,2	<5	<1	<0,5	5,8	<0,2	<0,2	<0,5	<1	<0,2	0,3	<0,2	33,4	38,5	<0,5	<0,5	<0,2	0,3	1,8	9,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
4	2-ПЕТ-г Gazirana voda, PET ambulaža zelena boja 0,5 L Slovenija	2827,6	<0,2	<5	<1	<0,5	<0,2	2,5	3,5	<0,5	<1	<0,2	1,9	<0,2	37,9	9271,0	<0,5	<0,5	<0,2	0,4	6,3	11,9	<0,2	8,3	6,2	<0,1
5	3-ПЕТ-г Gazirana voda, PET ambulaža zelena boja 0,5 L	910,5	0,6	<5	<1	<0,5	<0,2	0,3	2,1	<0,5	<1	<0,2	0,9	<0,2	109,0	212,2	<0,5	<0,5	<0,2	0,3	108,7	237,7	0,2	<0,2	0,4	<0,1
6	3-STAKLO-г Gazirana voda, sačelena ambulaža, zelena boja 0,25 L	839,5	3,7	<5	<1	<0,5	14,3	0,3	2,1	1,3	<1	<0,2	0,8	<0,2	156,9	1155,7	<0,5	<0,5	<0,2	<0,2	104,5	293,7	0,2	0,9	0,5	<0,1
7	3-ПЕТ-аромат-г Gazirana voda aromatizovana, PET ambulaža, zelena boja 0,5 L	666,9	<0,2	T	<1	<0,5	<0,2	<0,2	1,8	<0,5	<1	<0,2	1,8	<0,2	134,6	963,4	<0,5	<0,5	<0,2	0,8	85,5	246,5	<0,2	0,6	0,3	<0,1
8	4-ПЕТ-ог Negazirana voda, PET ambulaža, plava boja 0,5 L	349,0	<0,2	<5	<1	<0,5	44,8	<0,2	8,5	<0,5	<1	<0,2	<0,2	<0,2	46,6	465,0	<0,5	<0,5	<0,2	0,3	25,8	93,9	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
9	4-ПЕТ-г Gazirana voda, PET ambulaža zelena boja 0,5 L	342,4	<0,2	<5	<1	<0,5	42,6	<0,2	8,9	<0,5	<1	<0,2	<0,2	<0,2	47,5	390,6	<0,5	<0,5	<0,2	0,3	26,1	86,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
10	5-ПЕТ-ог Negazirana voda, PET ambulaža, plava boja 0,5 L	87,7	<0,2	<5	<1	<0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,5	<1	<0,2	1,5	<0,2	6,8	84,32	<0,5	<0,5	<0,2	0,4	10,5	133,6	<0,2	2,2	<0,2	<0,1
11	6-ПЕТ-ог Negazirana voda, PET ambulaža, bez boje 0,5 L	1,9	<0,2	<5	9,7	1,0	<0,2	0,3	0,3	<0,5	<1	<0,2	6,4	<0,2	1,2	23,0	<0,5	<0,5	<0,2	0,7	0,9	4,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
12	7-ПЕТ-ог Negazirana voda, PET ambulaža, plava boja 0,5 L	1,0	<0,2	<5	<1	<0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,5	<1	<0,2	1,7	<0,2	<0,2	41,9	<0,5	<0,5	<0,2	0,3	<0,2	<0,5	<0,2	<0,2	0,5	<0,1
13	7-ПЕТ-г Negazirana voda, PET ambulaža, zelena boja 0,5 L	80,7	<0,2	<5	<1	<0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,5	<1	<0,2	2,7	<0,2	21,4	461,3	<0,5	<0,5	<0,2	0,4	3,8	163,3	<0,2	<0,2	0,5	<0,1
14	7-STAKLO-ог Negazirana voda, sačelena ambulaža, bez boje 0,33 L	0,8	<0,2	<5	<1	<0,5	<0,2	0,5	<0,2	<0,5	<1	<0,2	1,9	0,2	<0,2	43,9	<0,5	<0,5	<0,2	0,3	<0,2	<0,5	<0,2	<0,2	0,5	<0,1
15	8-ПЕТ-аромат-г Gazirana voda aromatizovana, PET ambulaža, zelena boja 0,5 L	40,9	<0,2	111,3	<1	<0,5	50	0,4	2,0	5	<1	<0,2	0,3	2,1	73,7	529,6	<0,5	<0,5	<0,2	0,2	7,6	24,5	<0,2	<0,2	0,6	<0,1
16	9-ПЕТ-ог Negazirana voda, PET ambulaža, bez boje 0,5 L	38,3	<0,2	<5	<1	<0,5	<0,2	0,4	0,3	<0,5	<1	<0,2	9,0	<0,2	5,5	228,0	<0,5	<0,5	<0,2	1,1	10,4	47,2	0,5	1,2	0,3	<0,1
17	9-STAKLO-ог Negazirana voda, sačelena ambulaža, bez boje 0,33 L	64,2	<0,2	<5	<1	<0,5	<0,2	0,4	<0,2	<0,5	<1	<0,2	8,5	<0,2	7,1	217,4	<0,5	<0,5	<0,2	<0,2	12,3	50,0	0,6	1,1	<0,2	<0,1
18	10-ПЕТ-г Gazirana voda, PET ambulaža plava boja 0,5 L	295,9	<0,2	<5	<1	<0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,5	<1	<0,2	1,9	<0,2	159,8	867,9	<0,5	<0,5	<0,2	0,2	34,5	201,8	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
19	10-ПЕТ-ог Negazirana voda, PET ambulaža, bez boje 0,5 L	57,5	<0,2	<5	<1	<0,5	<0,2	0,2	<0,2	<0,5	<1	<0,2	<0,2	<0,2	42,8	768,0	<0,5	<0,5	<0,2	0,2	12,4	66,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
20	10-STAKLO-ог Negazirana voda, sačelena ambulaža, bez boje 0,25 L	61,9	<0,2	26,5	<1	<0,5	<0,2	0,5	<0,2	<0,5	<1	<0,2	<0,2	<0,2	48,6	674,5	<0,5	<0,5	<0,2	<0,2	13,9	60,1	<0,2	1,6	<0,2	<0,1
21	10-STAKLO-г Gazirana voda, sačelena ambulaža, zelena boja 0,5 L	273,2	0,5	<5	<1	<0,5	0,6	0,6	<0,2	<0,5	<1	<0,2	<0,2	<0,2	129,4	708,5	<0,5	<0,5	<0,2	<0,2	34,4	201,0	<0,2	2,2	<0,2	<0,1
22	Či+PE Česna 1, PE ambulaža bez boje 0,5 L	3,1	<0,2	69	<1	<0,5	0,7	<0,2	<0,2	1,2	<1	<0,2	0,3	0,2	1,0	141,0	<0,5	<0,5	<0,2	<0,2	<0,2	23,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
23	Či+PE Česna 2, PE ambulaža bez boje 0,5 L	4,8	<0,2	<5	<1	<0,5	9,8	<0,2	0,2	2,4	<1	<0,2	3,5	<0,2	0,7	318,5	<0,5	<0,5	<0,2	0,5	<0,2	97,8	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
	Pravilnik o hijijenskoj i sigurnosti vode za piće Službeni list SRB (298) i 14493 i Službeni list RS (3824) i 9	/	/	200	/	50	50	/	20	2000	3000	/	10	10	/	/	70	/	3	3	/	700	/	10	/	1
	Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za prirodnu mineralnu vodu, prirodnu izvorsku vodu i stonu vodu Službeni list SRB (53) 2005, Službeni list RS (43) 2013	/	/	/	/	50	50	/	20	1000	/	/	10	10	/	/	/	/	3	5	/	1000	/	10	/	1
	EC S1 No. 255/2007 European Communities (Natural Mineral Waters, Spring Waters and other Waters in Bottles or Containers) Regulations 2007	/	/	/	/	50	50	/	20	1000	/	/	10	10	/	/	/	/	3	5	/	1000	/	10	/	1
	Preporuke Svetske zdravstvene organizacije WHO 2017	/	/	/	/	50	400	/	70	2000	/	/	10	40	/	/	/	/	3	20	/	700	/	10	30	1

Проводљивост се кретала у опсегу од 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ за воду са ниским садржајем натријума и минерала до 12230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ за минералну воду са високим садржајем магнезијума, сулфата и хидроген карбоната ознаке 2-ПЕТ-г. Садржај натријума је детектован у опсегу од 3 -1700 mg/L , калцијум од 3-430 mg/L , магнезијум од 1-1000 mg/L . Слични резултати испитивања су забележени од стране других аутора [4].

У табели 2. приказани су резултати анализа на одабране метале и у складу са резултатима објављеним од стране других аутора [1], [3], [4], [6,], [8]. Литијум је регистрован у испитиваним узорцима у распону од 0,8-2827 $\mu\text{g}/\text{L}$. У већини узорка садржај литијума се кретао до 100 $\mu\text{g}/\text{L}$, у 4 узорка од 100-1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ док је у једном узорку ознаке 2 регистрован веома висок садржај литијума и износио 2827 $\mu\text{g}/\text{L}$ који потиче од високо минерализоване воде из извора минералне воде јединственог геолошког састава. У литератури су документована испитивања позитивног утицаја конзумирања природних минералних воде које садрже литијум на ментално здравље људи [5]. Берилијум је у већини узорка био испод границе детекције од 0,2 $\mu\text{g}/\text{L}$. У једном узорку воде брэнда ознаке 3 из ПЕТ амбалаже зелене боје регистрован је садржај од 0,6 односно 3,7 $\mu\text{g}/\text{L}$ истог брэнда у стакленој амбалажи зелене боје. У још једном узорку ознаке 10 из стаклене зелене боје евидентирано је 0,5 $\mu\text{g}/\text{L}$ берилијума.

Алуминијум је у већини узорка био испод 5 $\mu\text{g}/\text{L}$. У једном узорку ароматизоване газиране воде из ПЕТ амбалаже ознаке 8 забележено је 111 $\mu\text{g}/\text{L}$. У једном негазираном узорку ознаке 10 из стаклене амбалаже измерено је 26 $\mu\text{g}/\text{L}$. У узорку воде са чесме ознаке Ч2 измерено је 69 $\mu\text{g}/\text{L}$ алуминијума, који потиче од коагуланта који се користи у процесу пречишћавања површинске сирове воде. Садржај алуминијума није прописан Правилником који уређује квалитет природних минералних вода, природних изворских и стоних вода.

Ванадијум је регистрован у једном брэнду негазиране воде ознаке 1 у ПЕТ и у стакленој амбалажи, чије вредности су износиле око 6 $\mu\text{g}/\text{L}$ респективно. У још једном брэнду негазиране воде ознаке 6 измерено је око 10 $\mu\text{g}/\text{L}$. Други аутори су у узорцима вода која потичу са истог подручја детектовали сличне концентрације ванадијума [7]. У осталим узорцима није евидентиран ванадијум.

Хром је у свим узорцима био испод границе детекције од 0,5 $\mu\text{g}/\text{L}$ осим у једном узорку негазиране воде из провидне амбалаже ознаке 6 у коме је измерен 1 $\mu\text{g}/\text{L}$. Према регулативама које контролишу квалитет природних минералних вода, изворских и стоних вода садржај хрома је прописан на 50 $\mu\text{g}/\text{L}$. Манган је у већини узорка био испод границе од 0,2 $\mu\text{g}/\text{L}$. У једном

бренду газираних и негазираних вода ознаке 4 измерено је око 45 µg/L, у једном ароматизованом газираном узорку из ПЕТ амбалаже ознаке 8 је измерено 50 µg/L мангана. У узорку пречишћене подземне воде са чесме ознаке Ч2 је измерено 10 µg/L. Уколико садржај мангана премаши 100 µg/L може доћи до проблема са непријатним укусом воде, бојењем санитарија и веша. Према важећем Правилнику прописана је максимално дозвољена вредност од 50 µg/L. Кобалт се у испитиваним узорцима кретао у распону од 0,2-0,6 µg/L. У једном узорку воде ознаке 2 измерено је 2,5 µg/L.

Садржај никла у распону од 1,8-3,5 µg/L је регистрован у брендovima под ознакама 2,3,6,8,9 газираних и негазираних вода у различитим амбалажама, док је у једном бренду ознаке 4 садржај никла износио 8,9 µg/L. Сличне вредности су регистроване од стране других аутора који су анализирали флаширане воде на нашем тржишту [6]. Никл се сматра токсичним елементом који потенцијално може повећати ризик од рака код људи. Према важећем Правилнику прописана је максимално дозвољена вредност од 20 µg/L.

Бакар је важан микронутријент и у узорцима је евидентиран у ниском садржају код узорака ознака 3 и 8 у концентрацијама 1,3 односно 5 µg/L. Према важећем Правилнику прописана је вредност од 1.000 µg/L. Цинк и галијум нису регистровани у узорцима.

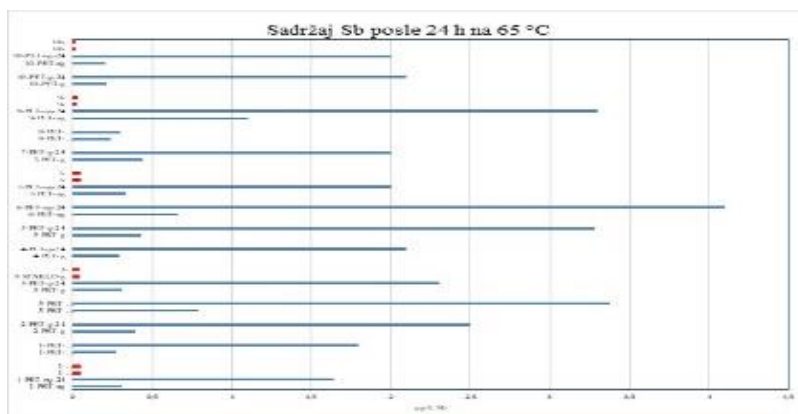
Арсен се у већини узорака кретао у распону од 0,2-2,7 µg/L. У два бренда детектоване су количине од 6,4 µg/L у узорку ознаке 6 у ПЕТ амбалажи, односно 9 µg/L у узорку ознаке 9 и у ПЕТ и стакленој амбалажи, што је у складу са резултатима добијеним од стране других аутора [6]. У једном узорку са чесме измерено је 3,5 µg/L. Арсен се сматра високо токсичним елементом и у важећим регулативама прописан на вредност од 10 µg/L. Измерене вредности арсена ни у једном испитиваном узорку не премашују пропис, један бренд има вредност блиску прописаној вредности и приписује се природном пореклу.

Селен спада у витални елемент за људско здравље важан за функционисање организма. У већини испитиваних узорака селен се кретао у распону од 0,3-0,5 µg/L. У једном узорку ароматизоване газираних вода ознаке 8 је измерено 2,1 µg/L. Према важећем Правилнику прописана је вредност до 10 µg/L. Рубидијум је у већини узорака детектован у опсегу од 1-50 µg/L, у два бренда ознака 3 и 10 у стакленој и ПЕТ амбалажи измерена је количина од 169 односно 159 µg/L.

Стронцијум се у испитиваним узорцима кретао од 23-9.271 µg/L за високо минерализовану воду. Стронцијум је земно алкални метал који нема утицаја на здравље те није прописана максимално дозвољена концентрација. Молибден у испитиваним узорцима није премашао вредност од 0,5 µg/L. Сребро није детектовано у испитиваним узорцима.

Кадмијум може представљати опасан ризик за здравље. Према Правилнику прописана је вредност од $3\mu\text{g/L}$. Кадмијум није евидентиран ни у једном испитиваном узорку.

Антимон може имати утицаја на здравље људи и прописана дозвољена вредност је $5\mu\text{g/L}$. Антимон се у узорцима кретао од $0,2\text{--}0,8\mu\text{g/L}$. У једном узорку из ПЕТ амбалаже ознаке 9 регистровано је $1,1\mu\text{g/L}$, што је у сагласности са резултатима анализа добијених од стране других аутора [6]. Уочено је да су садржаји антимона у узорцима из стаклених амбалажа имали нижу почетну вредност у односу на исте брендове из ПЕТ амбалажа. Већи садржаји антимона регистровани у ПЕТ амбалажи могу се објаснити чињеницом да временом долази до ослобађања антимона из ПЕТ амбалаже нарочито на вишим температурама што је потврђено у бројним испитивањима [8]. Да би се видео утицај температуре и времена на ослобађање антимона из ПЕТ амбалаже, узорци су термостатирани 24 h на температури од 65°C . Садржај антимона је измерен пре термостатирања и након 24 h . Узорци вода истог бренда у стакленој амбалажи нису показали пораст садржаја антимона после 24 h на 65°C за разлику од узорака из ПЕТ амбалаже који су показали вишеструк пораст садржаја антимона, као што је приказано на слици 1.



Слика 1. Садржај Sb након 24 h на 65°C

Figure 1. Sb content after 24 h at 65°C

Цезијум је регистрован у свим брендovima без обзира на врсту амбалаже у вредностима од $0,9\text{--}85,5\mu\text{g/L}$. Највећа забележана вредност је била у узорку ознаке 3. Баријум је измерен у опсегу од $1\text{--}150\mu\text{g/L}$. У два бренда ознака 3 и 10 су измерене нешто више вредности од $200\mu\text{g/L}$. Талијум није евидентиран у узорцима осим у бренду 9 у коме је регистровано $0,5$ односно $0,6\mu\text{g/L}$ у ПЕТ односно стакленој амбалажи, што је у складу са резултатима анализа других аутора [6].

Негативан утицај олова на здравље је позната чињеница те је присутна забринутост о његовом присуству у води. Максимално дозвољена вредност према Правилнику је 10 µg/L. Олово је измерено у више брендова газираних и негазираних испитиваних вода. Највећа забележена количина од 8,3 µg/L измерена је у високо минерализованим узорку газиране воде из ПЕТ амбалаже ознаке 2. Уран је у већини узорка био испод границе од 0,2 µg/L, осим у високо минерализованом узорку ознаке 2 у коме је измерена вредност била 6,2 µg/L.

Жива спада у веома токсичне елементе чак у врло малим концентрацијама. Максимално дозвољена концентрација живе према Правилнику износи 1 µg/L. Ни у једном испитиваном узорку није регистрована жива.

4. Закључак

Користећи ICP-MS и живин анализатор, анализирано је 25 трагова тешких метала у 21 узорку флаширане воде за пиће са српског тржишта и 2 узорка са чесме.

Резултати анализа испитиваних узорка указала су да су концентрације већине елемената биле знатно испод Правилника о квалитету и другим захтевима за природну минералну воду, природну изворску воду и стону воду који важи у Републици Србији, као и испод прописаних вредности одређених Директивама у ЕУ и СЗО.

Поред тога, садржаји сувог остатка, проводљивости и рН вредности су се кретали у оквиру прописаних стандарда за област минералних вода.

У узорцима минералних вода ознака 2, 4 и 9 детектоване су вредности олова, мангана, арсена и антимона које су испод прописаних вредности Правилником, али су се ближили граници. Сви испитивани параметри анализа у узорцима воде за пиће са чесама били су знатно испод граница прописаних Правилником о хигијенској исправности воде за пиће.

5. Литература

- [1] Kilic S, Survey of trace elements in bottled natural mineral waters using ICP-MS, *Environmental Monitoring and Assessment*, 191 (7), 2019.
- [2] Roje V, Šutalo P, Trace and major elements in Croatian bottled waters, *Journal of Geochemical Exploration* 201, 79-87, 2019.
- [3] Ristić M, et al, Concentrations of selected trace elements in mineral and spring bottled waters on the Serbian market, *Food Additives and Contaminants: Part B* 4, (1), 2011.
- [4] Alghari I. et al, Determination of trace and heavy metals in bottled drinking water in Yemen by ICP-MS, *Results in Chemistry* 8, 101558, 2024.

- [5] Neves M. O. et al, Lithium in Portuguese bottled natural mineral waters-Potential for health benefits, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17 (22), 2020.
- [6] Петровић Т. М. и сар, Макро и микроелементи у флашираним водама и водама из јавних водовода у Србији, *Хемијска индустрија*, 66 (1), 2012.
- [7] Петровић Пантић Т, *Хидрогеотермални ресурси српског кристалног језгра*, докторска дисертација, Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, Београд, 2014.
- [8] Нинковић-Николић М, Томић Туцаковић Б, Карић Н, Утицај времена и температуре на ослобађање неких тешких метала из ПЕТ амбалаже у флаширану воду за пиће, зборник радова, *Међународна конференција „Водоводни и канализациони системи“*, УТВСИ, 2023.
- [9] Reimann C. et al, Bottled drinking water: Water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification, *Applied Geochemistry* 2, 2010.