

Conference Paper / Professional Paper

ORGANSKA ONEČIŠĆENJA U ODLAGALIŠTU OTPADA JAKUŠEVAC I NJIHOV UTJECAJ NA PODZEMNE VODE

Marijan AHEL, Senka TERZIĆ i Nataša TEPIĆ

*Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut "Ruđer Bošković", Zagreb, Hrvatska*Primljeno u srpnju 2006.
Prihvaćeno u srpnju 2006.

Mnogi deponiji otpada u svijetu i kod nas ne uključuju sustav za prikupljanje procjednih voda te zbog toga predstavljaju velik rizik za okoliš, posebno za podzemne vode. U okviru priprema za program sanacije glavnog deponija otpada grada Zagreba kod Jakuševca, koji je nedavno dovršen, bila su provedena opsežna istraživanja koja su trebala upozoriti na zastupljenost određenih tipova organskih onečišćenja u odloženom otpadu te na intenzitet njihova prodiranja u dublje slojeve tla i u podzemne vode. Detaljnom analizom, uz upotrebu kromatografskih tehnika u kombinaciji sa spektrometrijom masa, identificiran je velik broj pojedinačnih sastojaka. Prema podrijetlu, specifični organski spojevi identificirani u deponiranom otpadu mogu se podijeliti u dvije glavne kategorije: na sastojke koji potječu od biološkog otpada i njegove mikrobiološke transformacije te na sastojke karakteristične za antropogeni otpad. Uočeno je da je transport polarnijih organskih zagađivala procjednim vodama vrlo efikasan što je za posljedicu imalo znatno onečišćenje podzemnih voda u blizini deponija.

KLJUČNE RIJEČI: *antropogeni otpad, biološki otpad, kromatografija, procjedne vode, sanacija, spektrometrija, tlo*

Odvoženje otpada na velika odlagališta još uvijek je vjerojatno najpopularnija metoda za gospodarenje otpadom u nas i u svijetu (1). Nažalost, mnoga od tih odlagališta otpada nisu opremljena prikladnim sustavima za sprječavanje emisija štetnih tvari u okoliš kao što su prikupljanje procjednih voda i plinova koji u odlagalištima nastaju u velikim količinama, posebno u ranim fazama stabilizacije otpada. Odlagališta otpada funkcioniraju kao golemi mikrobiološki i kemijski reaktori, a do potpune stabilizacije odloženog materijala dolazi tek nakon vrlo dugih razdoblja. Za pojedine vrste onečišćenja ta se razdoblja mjere desetljećima (2). Pri tom treba naglasiti da do intenzivne emisije plinova dolazi tijekom prvih nekoliko godina stabilizacije otpada, pa je za razmatranje mogućih dugoročnih utjecaja na okoliš najvažnije poznavati i stalno pratiti kvalitetu procjednih voda.

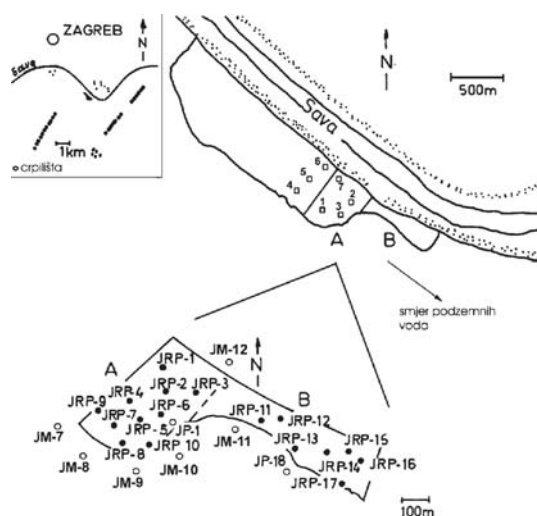
Postoje brojna izvješća u literaturi koja pokazuju da otpuštanje različitih organskih i anorganskih sastojaka iz odlagališta otpada bez zaštitnih sustava može dovesti do znatnog zagađenja podzemnih voda (3). Prodiranje štetnih onečišćenja u podzemne vode posebno je izraženo u blizini odlagališta mješovitog karaktera na koja je, uz kućanski, odlagan i industrijski otpad. U takvu kategoriju pripadalo je, sve do nedavno dovršene sanacije, i glavno odlagalište otpada grada Zagreba (odlagalište Jakuševac).

U Hrvatskoj nastaje više od 9 milijuna tona otpada na godinu, od čega se samo 20 % podvrgava recikliranju. Udio komunalnog otpada je oko 13 %. Količina opasnog otpada procijenjena je na oko 200.000 t na godinu, ali je u katastar opasnog otpada prijavljeno tek 15 % te količine. Pretpostavlja se da će se postupnim oživljavanjem gospodarstva, posebno

industrijske proizvodnje, količine još više povećati. Zbog velike koncentracije stanovništva, prometa i industrije veliki gradovi, a napose Zagreb, najveći su problem za postizanje ekološki prihvatljivog rješenja za gospodarenje otpadom i njegovo neškodljivo odlaganje. Još prije više od 20 godina istraživanja na području Jakuševca pokazala su da postoji izrazit trend pogoršanja kvalitete podzemnih voda u neposrednoj blizini smetlišta, što je nedvojbeno upućivalo na to da smetlište treba smatrati značajnim izvorom onečišćenja okoliša (4). Međutim, pokazalo se da rezultati istraživanja koji su dotada stajali na raspolaganju nisu bili dostatni za donošenje stručno utemeljenih odluka o optimalnoj varijanti sanacije smetlišta te je pokrenut sveobuhvatni program kojim su obuhvaćena opsežna fizičko-kemijska, bakteriološka i toksikološka istraživanja tla i otpada te podzemne vode (5). Istraživanja su bila usmjerena ponajprije na određivanje vrsta i koncentracije različitih tipova onečišćenja prisutnog na području jugoistočnog dijela smetlišta gdje je započela eksperimentalna sanacija na radnoj plohi površine 7 ha. Uz određivanje stupnja onečišćenja u samom smeću, posebna je pozornost posvećena procjeni mehanizama razgradnje i prijenosa onečišćenja iz smeća u podzemne vode pri čemu je promatran i utjecaj hidroloških prilika u savskom aluviju na intenzitet i smjer širenja zagađenja u podzemlju (6-9). U ovom radu prikazan je dio rezultata spomenutih istraživanja, s naglaskom na specifična organska onečišćenja za koja je pretpostavljeno da predstavljaju najveći rizik za kvalitetu podzemnih voda.

OPIS PODRUČJA I UZORKOVANJE

Smetlište Jakuševac (slika 1) bilo je jedan od najvećih i najtežih ekoloških problema na području grada Zagreba, kako zbog činjenice da su ondje bile odložene goleme količine otpada različita podrijetla tako i zbog njegova vrlo nepovoljnog smještaja uzvodno od područja Črnkovca gdje se nalaze glavne pričuve kvalitetne podzemne vode koje imaju veliku važnost za vodoopskrbu grada Zagreba. Smetlište se za odlaganje otpada grada Zagreba počelo upotrebljavati prije četrdesetak godina. Iako su geološke i hidrološke karakteristike područja vrlo nepovoljne za smještaj odlagališta otpada, u to je vrijeme, nažalost, prevagnula praktična činjenica da je lokacija smještena samo 5 km od centra grada.



Slika 1 Položaj odlagališta otpada Jakuševac s naznačenim mjestima uzorkovanja u njegovu jugoistočnom dijelu: istražne bušotine u otpadu (ispunjeni kružići); piezometri za uzorkovanje podzemne vode (prazni kružići); lokacije prikupljanja procjednih voda (kvadratići).

Neposredno prije njegova nedavnog pretvaranja u uređeni sanitarni deponij, na toj je lokaciji ukupno odloženo više od 5 milijuna tona otpada na površinu od 800.000 m² (10). Procjenjuje se da svaki građanin Zagreba proizvede na dan gotovo 1 kg otpada te je tako, na primjer, tijekom 2003. godine na deponij Jakuševac-Prudinec dovezeno ukupno 266.475 t otpada od čega je oko 190.210 t bio komunalni otpad, 65.476 t glomazni i 10.790 t ulični otpad.

Do sanacije smetlišta otpad je odlagan izravno na visokopropusne aluvijalne sedimente. Na području Jakuševca vodonosni sedimenti sastoje se od šljunkovitog materijala s promjenjivim udjelom pijeska, dok se nepropusni glinoviti slojevi nalaze razmjerno duboko (50 m), što povoljno utječe na prihranjivanje aluvijalnog vodonosnika iz rijeke Save, ali ujedno omogućava veliku vertikalnu i horizontalnu pokretljivost onečišćenja. Dubina nepropusnog sloja raste u smjeru istoka i dostiže dubinu od 90 m. Hidrološki režim rijeke Save znatno utječe na transport onečišćenja podzemnim vodama jer je smetlište od korita rijeke udaljeno samo oko 200 m. Smjer podzemnih voda značajno se mijenja s vodostajem Save, a za srednjeg vodostaja tok podzemnih voda usmjeren je prema području Črnkovca. Brzina kretanja podzemnih voda također je vrlo promjenjiva. Prosječna brzina u gornjim slojevima je oko 5 m na dan, dok je u nekim slojevima izmjerena vrlo visoka brzina (do 23 m na dan). Vodno lice na području Jakuševca nalazi se na dubini od 5 m do 7 m, pri čemu treba naglasiti

da je dno deponije bilo smješteno samo 2 m do 4 m iznad vodnog lica.

Visina sloja deponiranog smeća na smetlištu Jakuševac jako je varirala u pojedinim sektorima smetlišta i kretala se od 0 m do 12 m. U razdoblju kad je istraživanje provedeno prosječna starost otpada u promatranom jugoistočnom dijelu smetlišta bila je manja od 10 godina te su se znatne količine odloženog otpada nalazile u vrlo aktivnoj acetogenoj fazi stabilizacije (6), koju karakterizira vrlo jaka emisija tvari u okoliš, kako u plinovitoj fazi tako i u otopljenoj fazi putem procjednih voda. Dublji slojevi odlagališta bili su u metanogenoj fazi razgradnje.

Da bi se proučio mogući utjecaj odloženog otpada na podzemne vode, načinjena su sustavna uzorkovanja otpada, tla ispod otpada te podzemnih voda ispod i u blizini smetlišta (slika 1). Uzorci smeća i tla dobiveni su bušenjem do dubine 10 m do 25 m i to tako da vertikalna struktura jezgre (promjer 10 cm) ostane neporemećena. Diskretni uzorci smeća i tla dobiveni iz slojeva debljine 1 m sušeni su na zraku te je prosijavanjem za daljnju analizu izdvojena frakcija sitnija od 2 mm. Za analizu smeća uzeti su kompozitni uzorci koji su pripremljeni miješanjem poduzoraka iz slojeva s različitim dubina, dok su analize tla ispod otpada i vodonosnih sedimenata načinjene za svaki sloj zasebno, što je omogućilo uvid u detaljnu vertikalnu raspodjelu onečišćenja. Uzorci podzemne vode uzeti su uronjivom crpkom malog kapaciteta (0.5 L min^{-1}) čime je omogućeno uzorkovanje različitih slojeva podzemne vode.

ANALIZE

Istraživanja mogućeg utjecaja odlagališta otpada Jakuševac na okoliš uključivala su analizu velikog broja različitih pedoloških, fizičko-kemijskih, mikrobioloških i toksikoloških pokazatelja s ciljem da se utvrde vrste i količine onečišćenja u smeću te procijeni rizik od njihova unošenja u okoliš, posebno u otpadne vode. Zbog velike kompleksnosti problema, u ovom su radu prikazani samo rezultati određivanja specifičnih organskih onečišćenja. Sve su analize provedene primjenom vezanog sustava plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC/MS) uz odgovarajuću prethodnu pripravu uzoraka tako da se omogući analiza što šireg spektra različitih sastojaka. Uzorci (30 g do 50 g) reprezentativne frakcije tla i otpada (<2 mm) ekstrahirani su višestrukom ekstrakcijom

diklormetanom i metanolom uz upotrebu ultrazvučne kupelji. Nakon filtracije i sušenja kroz stupac natrijeva sulfata, ekstrakti su prema polarnosti na koloni silicijeva dioksida separirani u tri različite frakcije (11): nepolarnu koja je sadržavala pretežno alifatske i aromatske ugljikovodike, umjereno polarnu za koju su karakteristični fenoli i esteri te polarnu frakciju. Uzorci procjednih i podzemnih voda ekstrahirani su izmućkivanjem s diklormetanom na laboratorijskoj tresilici. Preostali dio postupka, uključujući separaciju na spomenute tri frakcije bio je identičan kao i za čvrste uzorke. Nakon otparavanja na odgovarajući mali volumen i dodatka internog standarda (d_8 -naftalen), pojedine su frakcije analizirane sustavom GC/MS uz snimanje ukupne ionske struje što je omogućilo kvalitativnu analizu i tentativnu identifikaciju velikog broja spojeva. Usporedbom površina pikova identificiranih sastojaka s površinom internog standarda načinjene su semikvantitativne procjene njihovih koncentracija. Treba napomenuti da pri tom nije uzimano u obzir iskorištenje postupka za nepoznate sastojke pa procijenjene vrijednosti predstavljaju njihove minimalne koncentracije. Za određen broj poznatih antropogenih spojeva kao što su npr. policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) i fenazonski analgetici načinjene su kvantitativne analize na temelju uhodanih postupaka u kojima su dobro definirane točnost i preciznost određivanja (4, 12, 13).

KEMIJSKI SASTAV OTPADA I PROSTORNA RASPODJELA ONEČIŠĆENJA

Određivanja osnovnih fizičko-kemijskih osobina otpada pokazala su da prosječni udio organske tvari u otpadu iznosi oko 21 %, a visok sadržaj humusa (6 % do 22 %) potvrdio je da se pretežno radi o transformiranim organskim tvarima prirodnog podrijetla. Ipak, uzimajući u obzir činjenicu da je na deponiju odloženo više od 5 milijuna tona otpada, to ga čini golemim rezervoarom za otpuštanje organskih spojeva u okoliš. Nasreću, istraživanja su pokazala (7, 8) da je udio frakcije organske tvari, koja se može lako remobilizirati vodom, samo 1 % do 3 %. Omjer biološke potrošnje kisika (BPK) i kemijske potrošnje kisika (KPK) bio je nizak, što upućuje na rezistentan karakter te mobilne frakcije. Iako se, u pogledu ekotoksikoloških svojstava, kod visokomolekularnih humusnih tvari radi o relativno neopasnom materijalu, povećanje koncentracije

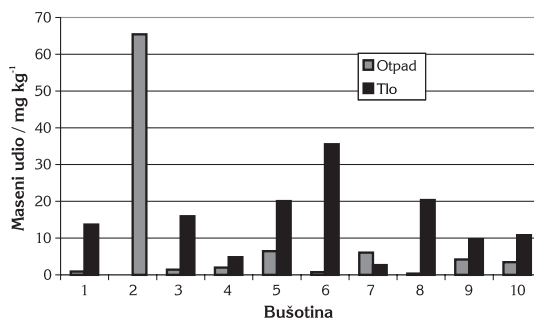
organskog ugljika u podzemnoj vodi je nepovoljno jer predstavlja mogući izvor nepoželjnih genotoksičnih halometana prilikom kloriranja vode prije distribucije u vodoopskrbnu mrežu. Uz makromolekularne spojeve, primjenom vezanog sustava GC/MS identificiran je veći broj pojedinačnih spojeva različita podrijetla (tablica 1). Identificirani spojevi mogu se podijeliti u dvije osnovne skupine: a) obilježivače biološkog otpada i njegove mikrobne transformacije (kratkolančane alifatske kiseline, fenoli, derivati abijetinske kiseline) i b) obilježivače antropogenog otpada (ugljikovodici, klorirani ugljikovodici, ftalati, spojevi podrijetlom iz detergenata, farmaceutski spojevi). Treba naglasiti da su ti pojedinačni spojevi prisutni u mnogo nižim koncentracijama, međutim, sa stajališta zaštite kvalitete resursa podzemnih voda, mnogo su važniji od makromolekularnih tvari humusnog karaktera.

Tablica 1 Glavni tipovi specifičnih organskih spojeva identificiranih u uzorcima otpada i tla na odlagalištu otpada Jakuševac

Sastojci	Otpad	Tlo ispod deponija	Podrijetlo
n-alkani	d, e	c, d	nafta/biološko
razgranati alkani	d, e	c, d	nafta
cikoalkani	d, e	a, b	nafta
abijetanski ugljikovodici	c, d	d, e	dijagenetsko
alkilbenzeni	c, d	a-c	nafta/biološko
tetralin	a, b	a	nafta
naftalen i akilnaftaleni	b, c	a, b	nafta
PAH	c, d	b, c	nafta/piroliza
PCB	a, b	a	transformatori
masne kiseline	b-e	a-c	biološko
ftalati	e	c, d	plastifikatori
krezoli	a, b	a	biološko
butilhidroksitoluen	a-c	a	aditiv
nonilfenol	a-e	a	detergenti
nonilfenoletoksilati	a, b	a	detergenti
izopropilidenski intermedijeri C-vitamina	a-e	a-d	farmaceutsko
benzotiazolon	a-d	a	tehnološko
propifenazon	a-d	a-c	farmaceutsko
trialkilfosfati	a-d	a-c	aditivi
dietiltoluamid	a-c	a	sprejevi
kofein	a-c	a	biološko
nikotin	a-d	a	biološko

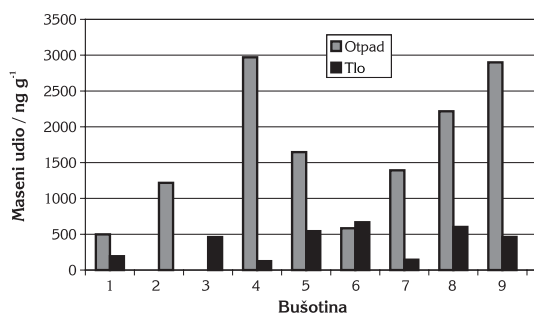
Legenda: a<0.01 mg kg⁻¹; b=(0.01 do 0.1) mg kg⁻¹; c=(0.1 do 1) mg kg⁻¹; d=(1 do 10) mg kg⁻¹; e=>10 mg kg⁻¹.

Na slikama 2 i 3 prikazane su horizontalne prostorne raspodjele dvaju tipova spojeva, policikličkih aromatskih ugljikovodika kao obilježivača antropogenih unosa te abijetanskih ugljikovodika kao obilježivača biološkog otpada. Abijetanski ugljikovodici su dijagenetski spojevi koji nastaju iz abijetinske kiseline



Slika 2 Prostorna raspodjela abijetanskih ugljikovodika u otpadu i tlu jugoistočnog dijela odlagališta Jakuševac

složenim nizom transformacija u jako reduktivnim uvjetima (14) koji vladaju u otpadu i tlu neposredno ispod otpada. Treba napomenuti da abijetanski ugljikovodici pripadaju među najstaknutije tipove spojeva koji su identificirani u odlagalištu Jakuševac te njihova koncentracija u mnogim uzorcima premašuje 10 mg kg⁻¹. Njihovu biološku transformaciju, u analogiji s jezerskim sedimentima (14), karakterizira postepena aromatizacija tricikličke strukture ishodišnog spoja, a kao konačni produkt nastaje reten koji je C₄-alkilirani homolog fenantrena. Ova sličnost s policikličkim aromatskim ugljikovodicima vrlo je zanimljiva, zbog činjenice da se nesupstituirani PAH-ovi smatraju ekotoksikološki vrlo opasnim spojevima, dok se njihovim alkiliranim dijagenetskim homolozima ne pridaje veća pozornost. Međutim, pokazano je da i takvi spojevi kao reten mogu imati štetna djelovanja na vodene organizme (15). Rezultati su pokazali da su omjeri koncentracija antropogenih i dijagenetskih alkil supstituiranih PAH-ova vrlo promjenjivi. U otpadu su koncentracije antropogenih PAH-ova uglavnom vrlo slične onima abijetana, a znatno nadmašuju koncentraciju njihova potpuno aromatiziranog produkta – retena. Nasuprot tomu, u dubljim slojevima deponija te posebno u prvom sloju tla

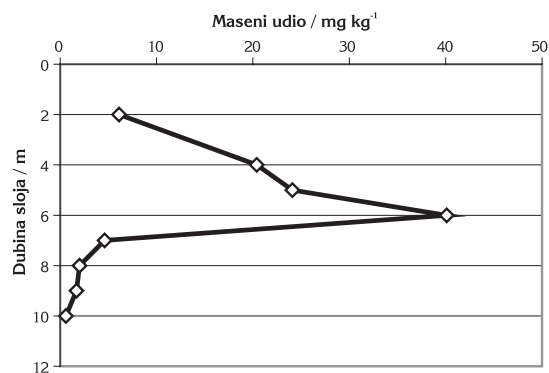


Slika 3 Prostorna raspodjela nesupstituiranih policikličkih aromatskih ugljikovodika u otpadu i tlu jugoistočnog dijela odlagališta Jakuševac

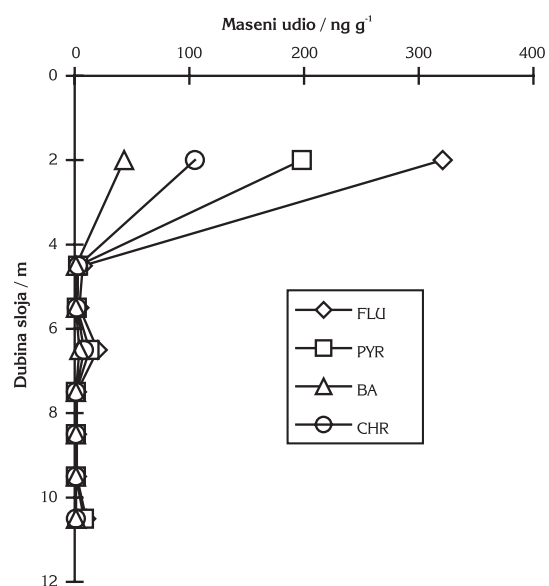
ispod otpada maseni udio abijetanskih ugljikovodika može dostići razine od 50 mg kg^{-1} do 100 mg kg^{-1} i 10 do 100 puta premašuje udio antropogenih PAH-ova. U tim slojevima visok udio postiže i reten kao krajnji proizvod anaerobne redukcije i aromatizacije abijetinske kiseline. Očigledno je da postojanost organskih sastojaka u jako reduktivnim uvjetima u dubljim slojevima deponija znatno određuje sastav onečišćenja u procjednim vodama. Nasreću, iako procjedne vode sadržavaju znatne koncentracije spomenutih onečišćenja, rezultati vertikalne raspodjele abijetanskih ugljikovodika (slika 4) i antropogenih PAH-ova (slika 5) upućuju da je njihov prodor u

dublje slojeve tla dosta ograničen zbog snažnih adsorpcijskih procesa. Iz kategorije polarnih sastojaka antropogenog podrijetla posebno je zanimljivo izdvojiti sastojke farmaceutskog podrijetla koji su se pokazali važnim oblikom onečišćenja na deponiju Jakuševac (6, 13). Identificiran je veći broj različitih farmaceutskih spojeva, a po zastupljenosti posebno su se izdvajali izopropilidenski derivati monosaharida, koji nastaju kao intermedijeri u proizvodnji C-vitamina te analgetici fenazonskog tipa - propifenazon i aminopirin. Ovaj nalaz potvrdio je indikacije iz novije literature da upravo sastojci farmaceutskog podrijetla mogu biti važan oblik antropogenog onečišćenja u procjednim vodama odlagališta otpada (16). Iako su fenazonski analgetici, posebno propifenazon, detektirani u gotovo svim analiziranim uzorcima, njihova prostorna raspodjela na deponiju Jakuševac bila je vrlo heterogena (13) i upozorila je na nekoliko jakih žarišta, što upućuje na mogućnost da je na tim mjestima odlagan industrijski ili bolnički otpad. Pojavljivanje fenazonskih analgetika u tlu ispod otpada upućuje na njihovu otpornost na mikrobiološku razgradnju u stupcu otpada, prije svega u anaerobnim uvjetima, ali i na znatnu vertikalnu pokretljivost. Radi usporedbe treba upozoriti da je u gornjim dijelovima otpada u značajnim vrijednostima detektiran i razmjerno lakorazgradljivi kofein, ali je njegov maseni udio u uzorcima tla bio ispod granice detekcije (10 ng g^{-1}).

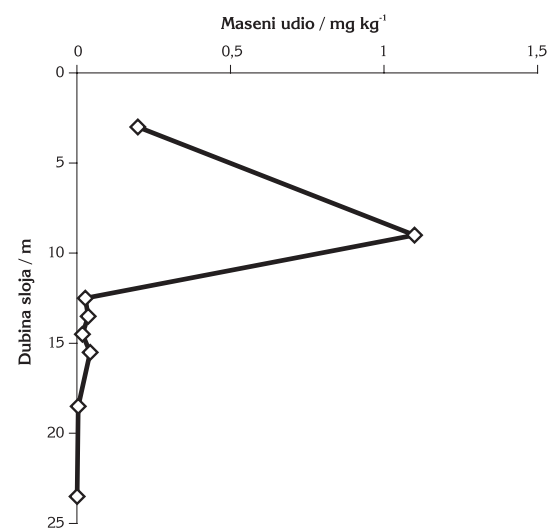
Vertikalna raspodjela propifenazona u stupcu otpada i tla te vodonosnih sedimenata (slika 6) upućuje na nekoliko karakterističnih zona. Maseni



Slika 4 Vertikalna raspodjela abijetanskih ugljikovodika u otpadu (0 m do 4 m) i tlu (4 m do 11 m) iz istražne bušotine JRP-8 na jugoistočnom dijelu odlagališta Jakuševac.



Slika 5 Vertikalna raspodjela odabranih nesupstituiranih policikličkih aromatskih ugljikovodika u otpadu (0 m do 4 m) i tlu (4 m do 11 m) iz istražne bušotine JRP-8 na jugoistočnom dijelu odlagališta Jakuševac; Legenda: Flu= fluoranteni; Pyr= piren; BA= benzantracen; Chr= krizen.



Slika 6 Vertikalna raspodjela fenazonskog analgetika propifenazona u otpadu (0 m do 12 m) i tlu (12 m do 25 m) iz istražne bušotine JRP-9 na jugoistočnom dijelu odlagališta Jakuševac.

udjeli u slojevima smeća (do 12 m) vrlo su visoki (do 1 mg kg⁻¹). Više su vrijednosti zabilježene u dubljim slojevima smeća što upućuje na povećanu postojanost propifenazona u reduktivnim uvjetima. Maseni udio propifenazona u tlu ispod otpada naglo se smanjuje te se u trajno nezasićenom sloju (12 m do 18 m) kreće u rasponu od 18 µg kg⁻¹ do 43 µg kg⁻¹. U vodonosnim sedimentima (trajno zasićeni sloj), udio se zbog ispiranja čvrste faze dodatno smanjuje i kreće se u rasponu od 1 µg kg⁻¹ do 4 µg kg⁻¹. Ovakva raspodjela upućuje na znatnu pokretljivost propifenazona u podzemlju te veliku mogućnost da se pojavi kao značajno onečišćenje podzemne vode.

UTJECAJ DEPONIIA JAKUŠEVCA NA PODZEMNE VODE

Zbog heterogenosti odloženog otpada mogućnost otkrivanja tzv. vrućih točaka nasumičnim istražnim bušenjem vrlo je malena i utoliko učestala detekcija fenazonskih analgetika i farmaceutskih spojeva uopće dodatno upućuje na njihovu važnost. Međutim, mnogo pouzdaniji uzorci za detekciju onečišćenja prisutnih u otpadu jesu procjedne vode jer se one prikupljaju s mnogo veće površine nego što je promjer istražne bušotine. Osim toga, procjedne vode omogućavaju izravno određivanje pokretljivog dijela onečišćenja prisutnog u čvrstom otpadu, koji je, zapravo, najvažniji element za procjenu ugroženosti podzemnih voda.

Nastajanje i intenzitet infiltracije procjednih voda u vodonosne slojeve ovisi u najvećoj mjeri o količini oborina, a za područje Jakuševca procijenjeno je da je prije sanacije u podzemlje ulazilo prosječno oko 340.000 m³ procjednih voda na godinu (17). Zbog razmjerno visokog opterećenja procjednih voda pojedinim tipovima onečišćenja uključujući i različite specifične organske spojeve, dolazilo je do značajnog zagađenja podzemnih voda u blizini deponija. Kao što se moglo i očekivati prema literaturnim podacima, dominantni oblici onečišćenja detektirani u podzemnim vodama u neposrednoj blizini deponija Jakuševca su ukupni organski ugljik, odnosno KPK, te amonij kao glavni kemijski oblik emisije dušika (5, 7). Međutim, identificiran je i niz biogenih i antropogenih specifičnih organskih spojeva koji su, zbog svoje povećane otpornosti na biološku razgradnju i slabije adsorpcije na sloju tla ispod smeća, dospjeli u podzemne vode (tablica 2). Među identificiranim spojevima potrebno je upozoriti na neke karakteristične tipove kemijskih tvari koje su posebno

Tablica 2 Specifični organski spojevi identificirani u uzorcima procjedne vode te podzemnih voda ispod i pokraj deponija Jakuševca

Sastojci	Procjedna voda	Podzemna voda ispod deponija	Podzemna voda pokraj deponija
n-alkani	b	a	a
razgranati alkani	c	c	b
cikoalkani	c	a	a
abijetanski ugljikovodici	d	a	a
seskviterpeni	d	a	a
alkilbenzeni	c	c	c
tetralin	b	b	a
naftalen	b	b	b
alkilnaftaleni	b	b	b
bifenil	b	b	b
fluoren	b	b	a
fenantren	c	b	b
antracen	b	a	a
fluoranten	c	a	a
piren	c	a	a
krizen	c	a	a
benzo(a)piren	a	a	a
klornitrobenzen	d	a	a
masne kiseline	b	a	a
ftalati	e	c	d
fenol	d	a	a
krezoli	e	a	a
tert-butilfenol	d	b	c
butilhidroksitoluen	b	c	b
tetrametiltiourea	e	a	a
skatol	d	a	a
metiltiobenziazol	c	a	a
kamfor	d	a	a
izopropilidenski derivati šećera	e	e	e
benzotiazolon	d	a	a
propifenazon	e	d	d
aminopirin	d	a	a
trietilfosfat	d	a	a
dietiltoluamid	d	c	c
kofein	d	a	a
nikotin	e	a	a
sumpor (S ₆)	e	d	d

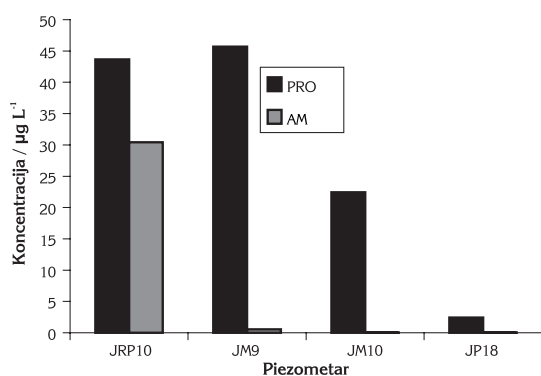
Legenda: a < 0.01 µg L⁻¹; b = (0.01 do 0.1) µg L⁻¹; c = (0.1 do 1) µg L⁻¹; d = (1 do 10) µg L⁻¹; e > 10 µg L⁻¹.

važne kada se razmatra problem utjecaja na kvalitetu podzemnih voda. Od lipofilnih spojeva najistaknutiji su ugljikovodici. Može se uočiti da je zastupljenost nekih kategorija ugljikovodika u procjednim vodama (npr. abijetanski ugljikovodici) vrlo visoka, ali usprkos tomu oni nisu detektirani u podzemnim vodama. Razlog je najvjerojatnije njihova eliminacija adsorpcijom na slojevima tla ispod smeća. S druge strane treba uočiti da je koncentracija topljivijih aromatskih ugljikovodika (alkilbenzena, naftalena i drugih) u podzemnoj vodi dosta slična onoj u procjednoj vodi, što upućuje

na njihovu dobru pokretljivost u vodonosniku. Taj je element naglašen i kod onečišćenja srednje polarnosti kao što su ftalati i neki alkilfenoli. Fenoli i krezoli, međutim, nisu detektirani u podzemnoj vodi iako je njihova koncentracija u procjednoj vodi bila znatna, a razlog je najvjerojatnije njihova brza biološka eliminacija.

Najveći potencijal prodora iz deponija u podzemne vode pokazali su neki polarni spojevi koji su istodobno i otporni na biološku razgradnju. Pokazalo se da većina tih sastojaka ima farmaceutsko podrijetlo. Procjedne vode na deponiju Jakuševac sadržavaju visoke koncentracije farmaceutskih spojeva. Koncentracija izopropilidenskih intermedijera C-vitamina (18) dostizala je i do 50 mg L^{-1} , što je najveća opažena koncentracija za pojedinačnu skupinu spojeva. Nažalost, o ekotoksikološkim svojstvima izopropilidenskih intermedijera C-vitamina nema dovoljno podataka. Ipak treba istaknuti da jedan od njih, diaceton- α -keto-gulonska kiselina, ima svojstvo inhibicije klijanja (19) te očito posjeduje znatnu biološku aktivnost.

Koncentracija fenazonskih analgetika bila je također dosta visoka i kretala se od $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ do $60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Na slici 7 prikazana je prostorna raspodjela fenazonskih analgetika propifenazona i aminopirina u podzemnim vodama u blizini deponija Jakuševac u rujnu 1995. godine. Može se uočiti da koncentracija aminopirina vrlo brzo opada udaljavanjem od deponija, dok je propifenazon nađen u značajnim koncentracijama (oko $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) na udaljenosti od oko 500 m od uočenog žarišta onečišćenja. Zbog otpornosti na biološku i fizičko-kemijsku eliminaciju i dobre pokretljivosti tragovi propifenazona nađeni su i u podzemnim vodama na rubnim područjima vodozaštitnog područja kod Črnkovca.



Slika 7 Raspodjela fenazonskih analgetika propifenazona i aminopirina u podzemnim vodama ispod odlagališta otpada Jakuševac (JRP-9) i u njegovoj blizini (JM9, JM10 i JP18).

ZAKLJUČAK

Sastav organskih zagađivala na deponiju Jakuševac upućuje na to da je ondje, uz komunalni otpad, odlagan i otpad industrijskog podrijetla koji sadržava brojne antropogene spojeve koji mogu nepovoljno utjecati na kvalitetu podzemne vode. Sanacijom deponija spriječena je, u najvećoj mjeri, infiltracija onečišćenja procjednim vodama u vodonosne slojeve. Međutim, jako onečišćeni slojevi tla koji su se nalazili neposredno ispod otpada nisu uklonjeni provedenom sanacijom te su stoga još uvijek mogući izvor onečišćenja do kojeg bi moglo doći ako bi došlo do povišenja razina podzemnih voda na kotu 107 m zbog izgradnje brane za potrebe planirane hidroelektrane Drenje. Zbog toga bi tom problemu trebalo posvetiti pozornost i osigurati stalno praćenje dominantnih antropogenih spojeva koji su identificirani u deponiranom otpadu i procjednim vodama. Pri tom treba napomenuti da uobičajeni monitoring kvalitete podzemnih voda obuhvaća, uglavnom, samo standardne parametre propisane zakonom, a tu nisu uključeni za ovu lokaciju vrlo specifični organski sastojci kao što su farmaceutski spojevi.

Zahvala

Autori zahvaljuju Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa na financijskoj potpori (Projekt 0098120, "Analitika i biogeokemija organskih spojeva u vodenom okolišu").

LITERATURA

1. Stegmann R. Concepts of waste landfilling. U: Christensen TH, Cossu R, Stegmann R, urednici. Proceedings of the 5th International Landfill Symposium, Sardinia '95; 2.-6. listopada 1995.; Cagliari, Italija. Vol. 1. Cagliari: CISA; 1995. str. 2-12.
2. Belevi H, Baccini P. Long-term leachate emissions from municipal solid waste. U: Christensen TH, Cossu R, Stegmann R, urednici. Landfilling of waste: leachate. London: Elsevier Applied Science; 1992. str. 431-40.
3. Christensen T.H. Attenuation of leachate pollutants in groundwater. U: Christensen TH, Cossu R, Stegmann R, urednici. Landfilling of waste: leachate. London: Elsevier Applied Science; 1992. str. 441-83.
4. Ahel M. Infiltration of organic pollutants into groundwater: field studies in the alluvial aquifer of the Sava River. Bull Environ Contam Toxicol 1991;47:586-93.

5. Ahel M. Fizikalno-kemijsko-bakteriološka istraživanja na smetlištu Jakuševac. *Gospodarstvo i okoliš* 1995;III(5):296-304.
6. Ahel M, Mikac N, Čosović B, Prohić E, Soukup V. The impact of contamination from a municipal solid waste landfill (Zagreb, Croatia) on underlying soil. *Wat Sci Tech* 1998;37:203-10.
7. Mikac N, Čosović B, Ahel M, Andreis S, Tončić Z. Assessment of groundwater contamination in the vicinity of municipal solid waste landfill (Zagreb, Croatia). *Wat Sci Tech* 1998;37:37-44.
8. Mikac N, Ahel M, Kozar S, Prohić E. Distribution of contaminants in soil and groundwater below and downstream of the Jakuševac landfill (Croatia). *Fres Environ Bull* 1999;8:645-53.
9. Ahel I, Tepić N, Britvić S, Ahel M. Assessment of organic pollution in the Jakuševac landfill (Croatia) by biomarker and chemical methods. *Fres Environ Bull* 2000;9:726-33.
10. Olujić M. Application of remote sensing in waste disposal site investigations – case study Jakuševac (Zagreb). *Gospodarstvo i okoliš* 1995;III(5):288-95.
11. Ahel M, Giger W. Identifikacija specifičnih organskih zagađivala u rijeci Savi kromatografskim metodama visokog razlučivanja i spektrometrijom masa opremljenom računalom. *Kem Ind* 1985;34:295-309.
12. Ahel M, Tepić N. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a municipal solid waste landfill and underlying soil. *Bull Environ Contam Toxicol* 2000;65:236-43.
13. Ahel M, Jeličić I. Phenazone analgesics in soil and groundwater below a municipal solid waste landfill. U: Daughton CG, Jones-Lepp TL, urednici. ACS Symposium Series 791: Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues; Washington, (DC): American Chemical Society; 2001. str. 100-15.
14. Barnes MA, Barnes WC. Oxidic and anoxic diagenesis of diterpenes in lacustrine sediments. U: Bjorøy M, Albrecht C, Cornford C, de Groot K, Eglinton G, Galimov E, Leythaeuser-Detlev, Pelet R, Rullkoetter J, Speers G, urednici. *Advances in Organic Geochemistry*. Chichester: John Wiley and Sons; 1983. str. 289-98.
15. Hawkins SA, Billiard SM, Tabash SP, Brown RS, Hodson PV. Altering cytochrome p4501a activity affects polycyclic aromatic hydrocarbon metabolism and toxicity in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Toxicol Chem* 2002;21:1845-53.
16. Holm JV, Rügge K, Bjerg PL, Christensen TH. Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). *Environ Sci Technol* 1995;29:1415-20.
17. Milanović Z, Matasović M, Jurković J, Shalabi M, Galić I. Procjedne vode na uređenom odlagalištu otpada "Jakuševac" – Zagreb. U: Gereš D, urednik. *Zbornik radova 2. hrvatske konferencije o vodama*. 19.-22. svibnja 1999.; Dubrovnik. Zagreb: Hrvatske vode; 1999. str. 157-65.
18. Ahel T, Mijatović I, Matošić M, Ahel M. Nanofiltration of a landfill leachate containing pharmaceutical intermediates from vitamin C production. *Food Technol Biotechnol* 2004;42:99-104.
19. Maity S, Banerjee G, Roy M, Pal C, Pal B, Chakrabarti D, Bhattacharjee A. Chemical induced prolongation of seed viability and stress tolerance capacity of mung bean seedlings. *Seed Sci Technol* 2000;28:155-62.

Summary

ORGANIC CONTAMINANTS IN THE JAKUŠEVEC LANDFILL AND THEIR IMPACT ON GROUNDWATER QUALITY

Landfilling is probably, the most popular disposal method for the management of domestic and industrial waste. Unfortunately, many landfills around the world do not include leachate collection systems and present a considerable risk to the underlying aquifers. There have been numerous reports on groundwater contamination in the vicinity of unprotected landfills, paying particular attention to specific organic contaminants. This problem is especially pronounced in landfills which, in addition to ordinary domestic refuse, contain waste of industrial origin. Jakuševac, the main landfill of the city of Zagreb, belongs to this category. The recently completed remediation programme for Jakuševac included comprehensive investigations with the aim to quantify various organic contaminants in solid waste and establish their possible infiltration into the underlying soils and groundwater. A detailed analyses using chromatographic and mass spectrometric techniques made it possible to identify a number of contaminants. According to their origin, the identified compound classes can be divided into the two main categories: markers of biological waste and its microbial transformation and markers of anthropogenic waste. Our investigations have shown that the composition of organic contaminants changes dramatically during the vertical transport from the solid waste through the unsaturated zone of soil to aquifer sediments, which involves both physico-chemical and biotransformation processes. The vertical transport of polar organic contaminants was very efficient and led to a significant contamination of the aquifer in the vicinity of the landfill.

KEY WORDS: *anthropogenic waste, aquifer, biological waste, chromatography, groundwater, leachate, remediation, soil, spectrometry*

REQUESTS FOR REPRINTS:

Dr. sc. Marijan Ahel
Zavod za istraživanje mora i okoliša
Institut Ruđer Bošković
Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb
E-mail: ahel@irb.hr