

I. Horvat, A. Senta, A. Racz*

PRAĆENJE KONCENTRACIJE NITRATA U VODI KOPRIVNIČKOG VODOVODA

UDK 628.14:661.15"11"(497.5 Koprivnica)

PRIMLJENO: 25.11.2009.

PRIHVAĆENO: 1.6.2010.

SAŽETAK: Vitalni ekološko-epidemiološki interes stanovnika Koprivničko-križevačke županije je očuvanje kvalitetne podzemne vode na području vodozahvata crpilišta Ivanščak o kojem ovisi opskrba preko 12.000 potrošača. Najveća prijetnja osjetljivom prvom vodonosnom sloju je ispiranje gnojiva i pesticida neracionalno korištenih na obližnjim obradivim površinama. U radu su statistički obrađeni podaci o kretanjima koncentracije nitrata od 1985. do 2004. godine, te su potom uspoređeni s rezultatima novijih analiza u razdoblju od 2005. do 2008. godine. Ohrabrujuće je da podzemna voda na crpilištu Ivanščak kontinuirano zadovoljava kriterije pitke vode, pa nije potrebna njezina prerada prije upuštanja u distribucijski sustav. Unatoč tome zabrinjava kretanje koncentracije nitrata u vodi koja je do početka tisućljeća (2001. godine 28,05 mg/l NO_3^-) u odnosu na prva dostupna mjerenja iz 1985. godine (10,81 mg/l NO_3^-) porasla gotovo 160%. Značajno je da se zadnjih 7-8 godina koncentracija nitrata na crpilištu Ivanščak približno ustalila na 27–28 mg/l NO_3^- , što su vrijednosti koje odredbama hrvatskog Pravilnika ne predstavljaju toksikološki, a time ni javnozdravstveni problem. Budući oprez je nužan jer su one ipak iznad preporučenih vrijednosti u EU (25 mg/l), što uključuje potrebu za sustavnom kontrolom poljoprivredne proizvodnje na što obvezuje i direktiva EU (91/676/EEC).

Ključne riječi: nitrati, vodoopskrba, umjetno gnojivo

UVOD

Procjenjuje se da je 1,7 milijardi svjetskog stanovništva već danas pogođeno nestašicom vode, a broj će biti sve veći ako se globalno ne prihvate načela održivog razvoja koja bi povežala upravljanje zalihama sa zaštitom kvalitete vode. Javnozdravstveni prioritet stanovnika Koprivničko-križevačke županije na regionalnoj razini je očuvanje vrlo kvalitetne podzemne vode na području vodozahvata crpilišta Ivanščak od

antropogenog zagađenja o kojem ovisi opskrba preko 12.000 potrošača, uključujući i regionalnu razvijenu industriju.

Samo crpilište sastoji od 7 zdenaca, od kojih je šest izrađeno u razdoblju od 1974. do 1985. godine, dok je 2001. godine izveden zdenac Z–1 kao zamjenski za B–0. Na crpilištu se zahvaća voda iz otvorenog vodonosnika formiranog u kvartarnim nanosima šljunka i pijeska. Šljunčani sloj nalazi se na dubini od oko 8 do oko 40 m i pokriven je slojem praha i prašinate gline koji doseže do površine terena. Raspoložive zalihe vode dopuštaju stalni rad s izdašnošću 170 l/s, dok se maksimalne crpne količine procjenjuju na 420 l/s (*Urumović i sur., 1997., 2005.*).

*Igor Horvat, dipl. sanitar. ing. (igorh1104@gmail.com), doc. dr. sc. Anika Senta, ŠNZ „A. Štampar“, Rockefellerova 4, 10000 Zagreb, dr. sc. Aleksandar Racz, dr. med. spec., Zdravstveno veleučilište, Mlinarska 38, 10000 Zagreb.

Na kvalitetu vode neposredno utječe smještaj crpilišta Ivanščak na najizrazitijem uzdignuću "Legradskog praga", uz njegov jugoistočni rub na kojem su zbog tektonskog uzdizanja aluvijalne naslage tanje, a uvjeti vodonosnika potpuno oksidacijski. Rezultat takvih uvjeta je nepostojanje slobodnog željeza i mangana i prisutnost dušika u krajnje oksidiranim spojevima (nitrati); (*Ruk i Horvat, 2006.*). Uz postojeću geološki uvjetovanu prisutnost nitrata, kvalitetu vode dodatno ugrožava mogućnost antropogenog zagađenja dušikovim spojevima korištenim kao sastojak anorganskih gnojiva tijekom poljoprivredne proizvodnje na okolnim obradivim površinama koje procijedne vode otapaju i lagano ispiru u podzemnu vodu prvog vodonosnog sloja. Pri tome se koncentracija nitrat iona koji je obično prisutan u podzemnoj i površinskoj vodi u vrlo niskim koncentracijama može opasno povisiti ispiranjem s poljoprivrednih površina i kontaminacijom s otpadnim vodama ljudi i životinja (*Novotni-Horčička, 2005.*).

Prema smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije, maksimalna dopuštena koncentracija nitrata iznosi 50 mg/l NO_3^- što je prihvaćeno i našim Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Preporučena vrijednost u EU za nitrate iznosi 25 mg/l NO_3^- .

Unatoč postavljenim gornjim granicama u agronomiji nije nepoznato da se najčešće problem visoke koncentracije nitrata pojavljuje u izrazito poljoprivrednim krajevima gdje nerijetko te koncentracije dostižu i do 120 mg/l NO_3^- . Dokaz za to su zemlje s dugogodišnjom razvijenom poljoprivredom i povećanom koncentracijom nitrata u podzemnoj vodi (*Austrija, Danska, Njemačka, Italija, Luksemburg*). Capak navodi (1999.) da koncentracija nitrata u vodama Bjelorusije i Moldavije iznosi čak i do 600 mg/l NO_3^- , dok u Moldaviji zbog visoke koncentracije nitrata 42% uzoraka uopće ne odgovara za piće. Praćenje koncentracije nitrata u vodi crpilišta Ivanščak stoga može biti dobar indikator racionalnosti primjene dušikovih spojeva u lokalnoj poljoprivrednoj proizvodnji što je ne samo od

ekološkog nego i prvorazrednog javnozdravstvenog interesa s obzirom da su brojne studije pokazale da koncentracije nitrata (kojem je nitrat prekursor) iznad 10 mg NO_3^- /l mogu uzrokovati methemoglobinemiju kod djece koja se hrane na bočicu i mlađa su od 6 mjeseci.

CILJ RADA

Cilj ovoga rada bio je primjenom dostupnih podataka tijekom višegodišnjeg razdoblja analizirati kretanje koncentracije nitrata u pitkoj vodi crpilišta Ivanščak te indirektno utvrditi dolazi li do porasta koncentracije nitrata sukladno povećanoj primjeni umjetnih gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji ili su utvrđene koncentracije nitrata dominantno geološkog podrijetla i ne variraju značajnije u višegodišnjem razdoblju. Nadalje, usporedbom izmjerenih koncentracija s odredbama Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće nastojalo se utvrditi postoji li javnozdravstveni rizik za lokalno pučanstvo sada i u skorijoj budućnosti.

UZORAK I METODE

U radu su statistički obrađeni dostupni podaci o koncentracijama nitrata od 1985. godine do 2004. godine, te potom uspoređeni s rezultatima novijih analiza u zadnjem četverogodišnjem razdoblju od 2005. do 2008. godine.

Uzorci vode za analizu nitrata uzorkovani su po zdencima crpilišta Ivanščak, a u sklopu redovitih internih analiza. Uzorci su uzimani jednom na tjedan, i to po 2 uzorka u razdoblju od 2005. do 2008. godine.

Analize su provedene standardnim metodama UV/VIS spektrofotometrijske analize mjerenjem apsorbancije na karakterističnoj valnoj duljini za nitrate (220 nm i 275 nm).

Rezultati su opisani mjerama deskriptivne statistike (aritmetička srednja vrijednost, standardna devijacija i koeficijenti varijabilnosti) te prikazani tablično i grafički.

REZULTATI

Redovita kontrolna ispitivanja vode provode se određivanjem organoleptičkih i fizikalno-kemijskih tvari, te utvrđivanjem bakterioloških svojstava vode, odnosno analizom A prema spomenutom Pravilniku koju provodi interni laboratorij tvrtke.

Godišnje se u internom laboratoriju analizira oko 600 uzoraka vode na fizikalno-kemijske i bakteriološke pokazatelje. Uz ta, redovita ispitivanja, provode se i ispitivanja na proširene pokazatelje iz analize "B", sukladno Pravilniku. Ta

ispitivanja, temeljem ugovora, provodi Zavod za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije.

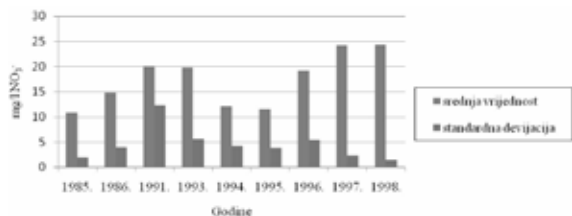
Osnovna obilježja kvalitete vode za piće u distributivnoj mreži je prilično zadovoljavajuća jer kvaliteta vode koja dolazi s crpilišta Ivanščak sukladna je MDK vrijednostima iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (Tablica 1.). Uočeno je da zbog manje potrošnje u slabo naseljenim rubnim područjima, a koja su ujedno i najudaljenija je voda slabije kakvoće ljeti. Problem se rješava većim doziranjem klora ovisno o temperaturi vode u mreži i ispiranjem vodovodne mreže.

Tablica 1. Prosječne vrijednosti pokazatelja kakvoće vode za piće u distributivnoj mreži u razdoblju 2005. – 2008. godine

Table 1. Average values of drinking water quality indicators in the waterworks, 2005-2008

Parametar	Jedinica	MDK	2005.	2006.	2007.	2008.
Mutnoća	°NTU	4	0,55	0,59	0,61	0,56
Boja	mg/PtCo skale	20	0	0	0	0
Miris	-	bez	bez	bez	bez	bez
Okus	-	bez	bez	bez	bez	bez
Temperatura	°C	25	14,3	12,4	13,4	13,2
Konc. H+ iona	pH	6,5 - 9,5	7,05	6,93	6,96	7,06
Vodljivost	µS/cm 20 °C	2500	546,7	547,2	549,8	514,4
Utrošak KMnO ₄	O ₂ mg/l	5,0	0,81	1,25	1,08	0,61
Rezidualni klor	Cl ₂ mg/l	0,50	0,10	0,22	0,17	0,12
Amonijak	NH ₄ ⁺ mg/l	0,50	0,00	0,01	0,01	0,01
Nitrati	NO ₃ ⁻ mg/l	50	27,2	25,48	26,44	26,79
Nitriti	NO ₂ ⁻ mg/l	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00
Kloridi	Cl ⁻ mg/l	250	18,04	16,1	17,78	34,97
Željezo	Fe µg/l	200	25,5	27,1	25,1	25,4
Silikati	SiO ₂ mg/l	50	27,78	23,28	23,45	24,1
Ukupni koliformi	n/100 ml	0	0	0	0	0
Fekalni koliformi	n/100 ml	0	0	0	0	0
Enterokoki	n/100 ml	0	0	0	0	0
Broj kolonija 37 °C	n/1 ml	20	1,6	2,4	3,7	4,6
Broj kolonija 22 °C	n/1 ml	100	7	14	17,2	19,6
Escherichia coli	n/100 ml	0	0	0	0	0
Pseudomonas aeruginosa	n/100 ml	0	0	0	0	0

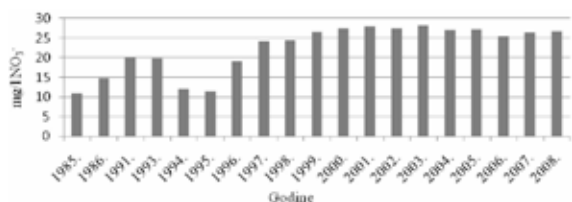
Podaci za prosječnu vrijednost nitrata i standardnu devijaciju od 1985. do 2004. godine pokazani su u grafikonu 1. Vidljiva je velika varijabilnost za prikazane godine gdje je uočljivo da su nakon porasta 1991. do 1993. godine znatno pale vrijednosti nitrata, a nažalost nakon 1996.-1998. ponovno su porasle vrijednosti.



Grafikon 1. Prosječna vrijednost nitrata u odnosu na standardnu devijaciju za razdoblje 1985.-1998. godine

Graph 1. Average nitrate values in relation to the standard deviation for the period 1985-1988

Promatrajući dobivene rezultate analize nitrata tijekom duljeg razdoblja (grafikon 2.) u bunarima crpilišta Ivanščak izražena je ustaljenost sadržaja nitrata posljednjih godina, odnosno nema velikih odstupanja u rezultatima. Tijekom svih provedenih analiza niti jedan uzorak nije odstupao niti sadržavao povećanu koncentraciju nitrata. Time se potvrđuje da je u razdoblju od 2001. do 2003. godine dostignut vrhunac u sadržaju nitrata.

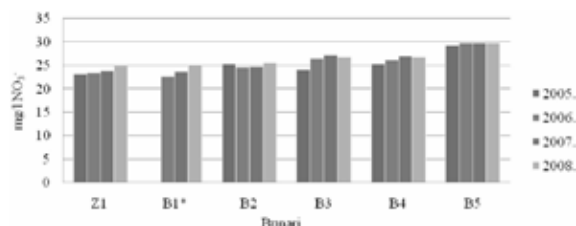


Grafikon 2. Prosječne koncentracije nitrata (mg/l) u vodi za piće za razdoblje 1985.-2008. godine

Graph 2. Average nitrate concentrations (mg/l) in drinking water for the period 1985-2008

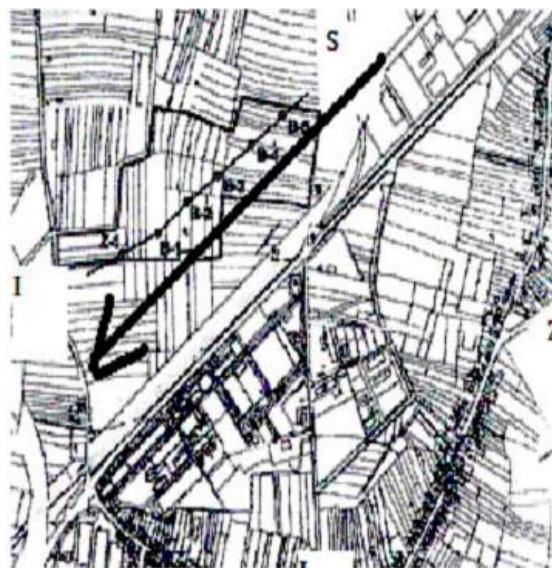
S obzirom na položaj zdenaca i poznato kretanje podzemnih voda, analizirane su i vrijednosti nitrata po zdencima u zadnje četiri godine. Iz grafikona 3 može se vidjeti da B-5 odstupa po

vrijednostima nitrata od ostalih bunara. Na slici 1. vidljivo je da prema rasporedu samih bunara koji su u I. zoni sanitarne zaštite krajnji je baš taj bunar (uz samu ogradu). Nažalost, uz samu ogradu nalaze se i obrađivane poljoprivredne površine koje nisu otkupljene i logično je da kako teku podzemne vode od B-1 do Z-1, tako se i smanjuje koncentracija nitrata.



Grafikon 3. Prosječne koncentracije nitrata u pojedinim bunarima crpilišta "Ivanščak" za razdoblje 2005.-2008. godine

Graph 3. Average nitrate concentrations in the individual wells of the Ivanščak water pumping station for the period 2005-2008



smjer toka
podzemne vode

Slika 1. Raspored bunara
Figure 1. Well distribution

RASPRAVA

Lokacija crpilišta Ivanščak vrlo je povoljna ne samo zbog kvalitete podzemne vode, već i zbog izdašnosti crpilišta, te male udaljenosti od mjesta potrošnje. Kako je vidljivo iz Tablice 1, kvaliteta vode koja dolazi sa crpilišta zadovoljava sve odredbe propisane važećim Pravilnikom.

Jedini problem kakvoće vode u distributivnoj mreži nastaje zbog širenja mreže i dovođenjem vode u udaljena i slabo naseljena područja, a odnosi se na povećan ukupni broj aerobnih mezofilnih bakterija na periferiji vodoopskrbnog sustava u ljetnim mjesecima. Uzrok je u povećanoj temperaturi vode koja na mjestima najslabije potrošnje dosegne maksimum od oko 20 °C (*Urumović, 2005.*).

Prosječna koncentracija nitrata od 26,79 NO₃⁻ mg/l u 2008. godini također udovoljava odredbama važećeg Pravilnika i još uvijek je znatno ispod MDK, iako je koncentracija nešto viša od onih preporučenih u EU.

Navedeni podatak, međutim, dobiva na težini kada se sadašnje koncentracije usporede s najstarijim dostupnim podacima iz 1985. godine izmjerenim prigodom pokusnog crpljenja zdenaca B-3 prikazanih grafikonom 2 iz kojeg je vidljiva srednja vrijednost koncentracije nitrata od 10,81 mg/l NO₃⁻. Nažalost, velika varijabilnost rezultata do 1997. godine zajedno s malim brojem uzoraka, a koja je vidljiva iz grafikona 1, otežava njihovo realno vrednovanje jer je podzemna voda relativno stabilan medij i nisu očekivana takva kolebanja u vrijednostima nitrata. Razlog tako velike varijabilnosti i skokovitosti podataka vjerojatno jest u činjenici da su analize do 1997. godine rađene u različitim laboratorijima poput Medicinskog centra u Koprivnici, Zavoda za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije, Medicinskog centra u Varaždinu, Veterinarskog zavoda Križevci, te Zavoda za javno zdravstvo Zagreba i Državnog Zavoda za javno zdravstvo. Zbog toga se za usporedbu treba koristiti podacima o koncentraciji nitrata iz 1998. godine (24,32 mg/l) u kojoj su svi uzorci obrađeni u istom laboratoriju.

Analizirajući kretanje srednjih godišnjih koncentracija nitrata u razdoblju od 1985. do 2001. godine zapaža se jasno izražen porast koncentracije nitrata (grafikon 2) nakon kojega se prosječni sadržaj nitrata u sumarnom uzorku vode na crpilištu Ivanščak ustaljuje na koncentracijama od 27 do 28 mg/l NO₃⁻.

Analiza koncentracije nitrata na pojedinim bunarima izdvaja bunar B-5 koji odstupa od ostalih bunara (grafikon 3). Bunar B-5 smješten je u I. zoni sanitarne zaštite samo nekoliko metara od same ograde koja ima funkciju fizičke zaštite crpilišta, što je i sukladno Pravilniku o utvrđivanju zona sanitarne zaštite i izvorišta. Kako se sa druge strane nalaze obrađene poljoprivredne površine, za pretpostaviti je da antropogeni utjecaj na ovaj bunar više nego izražen od ostalih bunara na samom crpilištu. Primjećuje se da i koncentracija nitrata opada u smjeru od bunara B-5 prema Z-1, što bi odgovaralo smjeru kretanja priljevne vode prema crpilištu.

Iako u bunarima crpilišta Ivanščak posljednjih godina nema velikih odstupanja u rezultatima, a niti jedan uzorak nije sadržavao povećanu koncentraciju nitrata, važnost preventivnih mjera smanjenjem uporabe dušičnih gnojiva je iznimno važna. Jer, u slučaju zadržavanja daljnje tendencije porasta nitrata kao u razdoblju od 1996. do 2001. godine, u 2016. godini dosegla bi maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) sadržaja nitrata od 50 mg/l NO₃⁻. Porast koncentracije nitrata za preko 160% za višegodišnje razdoblje od 1985. do 2001. godine, kao i činjenica da su najviše koncentracije nitrata upravo na bunaru koji je smješten uz sam rub vodozaštitne zone uz granicu s obradivim površinama dokaz je antropogenog utjecaja na porast nitrata u pitkoj vodi.

Povećane koncentracije nitrata u podzemnoj vodi crpilišta Ivanščak u Varaždinskoj regiji neizbježna je posljedica povećanog unosa dušika u ekološki sustav putem dušičnih mineralnih gnojiva u gornjim slojevima obradivih oranica, što pokazuju i najviše izmjerene koncentracije nitrata na zdencu najbliže smještenom rubu prve vodozaštitne zone. Nažalost, ovlasti distributera praktički prestaju izvan ograde užeg vodozaštitnog područja. Zbog malih brzina tečenja i slabih autopurifikacijskih sposobnosti jednom zagađe-

na podzemna voda ostaje takva desetljećima. Najučinkovitije mjere za osiguravanje zdravstveno ispravne vode u smislu sadržaja nitrata su sprečavanje njihove povećane prisutnosti u tlu kontrolom poljoprivredne proizvodnje, što je u praksi teško provesti iako nas na to obvezuje Direktiva EU 91/676/EEC. Ustaljenost koncentracije nitrata na vrijednostima izmjerenim u 2002. i 2003. godini daje nadu da primijenjene zaštitne mjere imaju učinak i da će kvaliteta pitke vode na ovome području biti očuvana.

ZAKLJUČAK

Sukladno podacima dobivenim sustavnim i kontinuiranim mjerenjem kakvoće vode od 1996. godine do danas podzemna voda na crpilištu Ivanščak kontinuirano zadovoljava kriterije pitke vode, pa nije potrebna njezina prerada prije upuštanja u distribucijski sustav i vodoopskrbnu mrežu. Unatoč tome, na oprez upućuju podaci o kretanju koncentracije nitrata u vodi koja je početkom tisućljeća (2001. - 28,05 mg/l NO_3^-) u odnosu na prva dostupna mjerenja iz 1985. godine (10,81 mg/l NO_3^-) porasla gotovo 160%. Povećane koncentracije nitrata u podzemnoj vodi crpilišta Ivanščak u Varaždinskoj regije neizbježna je posljedica povećanog unosa dušika u ekološki sustav putem dušičnih mineralnih gnojiva u gornjim slojevima obradivih oranica. To potvrđuje i činjenica da su najviše izmjerene koncentracije nitrata upravo na zdenču najbliže smještenom rubu prve vodozaštitne zone. Značajno je da se u zadnjih 7-8 godina sadržaj nitrata na crpilištu Ivanščak približno ustalio na 27–28 mg/l NO_3^- . To su vrijednosti koje udovoljavaju smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije i odredbama hrvatskog Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Iako ne predstavljaju toksikološki, a time ni javnozdravstveni problem, radi se o koncentracijama koje su ipak iznad preporučenih vrijednosti u EU, te je nužan povećani oprez i sustavna kontrola poljoprivredne proizvodnje na što obvezuje i europska direktiva 91/676/EEC.

LITERATURA

Capak, K.: Neki pokazatelji stanja vodoopskrbe i zdravstvene ispravnosti vode za piće u državama europske regije, U: Lovrić, E. eds., *Zbornik III. znanstveno–stručni skup, voda i javna vodoopskrba*, Biograd, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb, 29 – 32, 1999.

European Commission.: *Council directive of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources (91/676/EEC)*, [Internet], dostupno na: <http://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/directiv.html> pristupljeno: 22.09.2009.

Novotni-Horčička, N.: Regionalni vodovod "Varaždin" – problem nitrata i njegovo rješavanje, U: Lovrić, E. eds., *Zbornik, IX. znanstveno–stručni skup, voda i javna vodoopskrba*, Osijek, 3.–6. listopada, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb, 47–58, 2005.

Pravilnik o utvrđivanju zona sanitarne zaštite i izvorišta, N.N., br. 55/02.

Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, N.N., br. 47/08.

Ruk, D., Horvat, S.: Sadašnjost i budućnost koprivničke Podravine, U: Lovrić, E. eds., *Zbornik X. znanstveno–stručni skup, voda i javna vodoopskrba*, Starigrad – Paklenica, 3.–6. listopada, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb, 75–80, 2006.

Urumović, K., Hlevnjak, B., Gold, H.: *Vodozaštitna područja crpilišta "Ivanščak"*, Rudarsko-geološko naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1997.

Urumović, K., Hlevnjak, B., Duić, Ž.: *Crpilište "Ivanščak", prva faza istraživanja zona sanitarne zaštite izvorišta*, Rudarsko-geološko naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2005.

NITRATE CONCENTRATION MONITORING IN THE WATER SUPPLIED BY KOPRIVNICA WATERWORKS

SUMMARY: It is of vital importance that environment and health of the inhabitants of Koprivnica-Križevci County is protected by preserving the quality of underground water in the Ivanščak water pumping zone supplying drinking water to over 12,000 consumers. The greatest threats to the vulnerable first water-carrying layer are fertilisers and pesticides extensively used on nearby agricultural land.

The paper presents statistical data on nitrate concentrations from 1985 to 2004. These are compared with the results of more recent studies conducted between 2005 and 2008. It is encouraging that drinking water at the Ivanščak water pumping station has steadily proved to be of satisfactory quality not requiring processing prior to pumping into the waterworks distribution system.

However, despite these optimistic figures it is a matter of concern that nitrate concentrations in drinking water in 2001 were 28,05 mg/l NO₃⁻, whereas the first available measurements from 1985 showed only 10,81 mg/l NO₃⁻, representing an almost 160% increase. Significantly, in the past seven or eight years nitrate concentrations at Ivanščak water pumping station have remained steadily at approximately 27–28 mg/l NO₃⁻. These values, according to Croatian regulations, do not represent a toxicological and, consequently, a public health threat.

Future caution is needed as these values are above those recommended by the EU (25 mg/l). Permanent and systematic control of agricultural activities is required in compliance with the relevant EU Directive (91/676/EEC).

Key words: nitrates, water supply, chemical fertilisers

*Subject review
Received: 2009-11-25
Accepted: 2010-06-01*