

KONCENTRACIJE NITRATA U VODI NA PODRUČJU POŽEŠKO-SLAVONSKE ŽUPANIJE ODREĐENE SPEKTROFOTOMETRIJSKOM METODOM

UDK: 628.161.1-047.36 : 546.19 (497.54)

Ariana Penava¹, Mato Matijević¹, Ivana Flanjak^{2*}

¹Zavod za javno zdravstvo Požeško-slavonske županije, Županijska 9, 34000 Požega, Hrvatska

²Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

stručni rad

Sažetak

Provjera zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju podrazumijeva redovite analize mikrobioloških i kemijskih parametara sukladnosti propisanih u zakonskoj regulativi. Jedan od obveznih kemijskih parametara koji se prate prilikom redovnog monitoringa jesu nitrati. Za određivanje koncentracije nitrata u vodi korištena je UV spektrofotometrijska screening metoda 4500-NO_3^- . U svrhu validacije metode provjerena je linearnost, preciznost, istinitost, te granice detekcije i kvantifikacije. Izvedbene značajke pokazale su da je metoda prikladna namjeni. Analiziran je 101 uzorak iz javnog i lokalnih vodoopskrbnih sustava prema godišnjem planu monitoringa Požeško-slavonske županije. Izmjerene koncentracije nitrata u analiziranim uzorcima bile su znatno niže od maksimalno dozvoljenih $50\text{ mg NO}_3^-/\text{L}$. Prema dobivenim rezultatima, voda za ljudsku potrošnju u Požeško-slavonskoj županiji, gledajući parametar nitrati, udovoljava zahtjevima zakonske regulative.

Ključne riječi: javna vodoopskrba, lokalna vodoopskrba, nitrati, spektrofotometrijska metoda, monitoring

Uvod

Zaštita okoliša i opskrba pitkom vodom postaju imperativ današnjice, kako zbog porasta stanovništva, promjene životnih navika, životnog standarda te povećanja industrijalizacije, tako i poljoprivredne proizvodnje u smislu nekontrolirane uporabe pesticida i ostalih kemikalija. Republika Hrvatska je među rijetkim zemljama koja svojim građanima može jamčiti isporuku pitke vode (Tolić, 2015). Smanjivanje raspoloživosti vode za piće veće je u zemljama u razvoju, a smatra se da će problem relativnog manjka vode biti od prioritarnih pitanja u budućnosti, ispred proizvodnje hrane i raspoloživosti energije (Mayer, 2008). Procjenjuje se da se u Hrvatskoj 87,7 % stanovništva opskrbljuje vodom za piće iz javnog vodoopskrbnog sustava, 3,2 % iz lokalnih vodoopskrbnih sustava, a 9,1 % iz individualne vodoopskrbe putem bunara, gusterni, vodotoka (HZJZ, 2016).

Važnost redovitog monitoringa u svrhu sprječavanja javnozdravstvenih problema koje uključuju, između ostalog, i bolesti izazvane konzumacijom zdravstveno neispravne vode za

*ivana.flanjak@ptfos.hr

Proceedings

piće, podrazumijeva kontinuirano i pravovremeno uzorkovanje vode na različitim lokacijama od javnog značaja (MZ, 2013b). Uzorkovanje se provodi u objektima u kojima borave rizične populacije (dječji vrtići, škole, bolnice, starački domovi), trgovine, a u slučaju područja koja još uvijek egzistiraju kao sela sa par kuća, uzorkovanje se obavlja u jednoj od postojećih kuća prema mjesečnom rasporedu uzorkovanja. Pokazalo se da u nekim regijama ulaganje u vodoopskrbu i odvodnju daje višestruke ekonomske koristi, jer bi veličina štetnih učinaka vode na zdravlje te troškovi liječenja nadmašili troškove ulaganja (WHO, 2011).

Za svaku tvar koja se može pronaći u vodi, a koja može imati negativan utjecaj na zdravlje ljudi, Svjetska zdravstvena organizacija je preporučila najviše dopuštene vrijednosti ispod kojih neće doći do negativnog učinka na zdravlje (WHO, 2011). Sukladno tome, zdravstvena ispravnost vode, kao i njezina kvaliteta u Republici Hrvatskoj, regulirani su Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju (HS, 2013), Zakonom o izmjenama i dopunama Zakona o vodi za ljudsku potrošnju (HS, 2015), Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize za ljudsku potrošnju (MZ, 2013b), te dopunjenim izdanjima Pravilnika (MZ, 2013a; 2015) koji su usklađeni sa europskim zakonodavstvom (Vijeće Europske Unije, 1998, 2013). Svaki distributer vode ima obvezu isporučiti zdravstveno ispravnu vodu, a provjera ispravnosti uključuje redovite analize, kako mikrobiološke, tako i kemijske ispravnosti prema parametrima navedenim u Pravilnicima (MZ, 2013a; 2013b; 2015) gdje su navedene i maksimalno dozvoljene koncentracije pojedinih parametara. Jedan od kemijskih parametara provjere zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju jesu nitrati koji se određuje u sklopu redovitoga monitoringa vode za ljudsku potrošnju.

Nitrati su koriste kao anorganska gnojiva te u proizvodnji stakla i eksploziva, a najveću primjenu našli su u mesnoj industriji u postupku konzerviranja. Nitrati su relativno netoksični, no njihovi metaboliti i reakcijski produkti kao nitriti, N-nitroso spojevi i dušik-monoksid (NO) predstavljaju opasnost za zdravlje (Vasić-Rački, 2010). Otprilike 25 % nitrata u organizam dospijeva hranom, od toga većina odlazi na unos povrćem (zeleno i lisnato povrće te cikla) oko 80 %, 10 % na unos vodom, a 5 % na suhomesnate proizvode (Pavlinić Prokurica i sur., 2010; Vasić-Rački, 2010). U hrani koncentracija nitrata varira i ovisi o mnogobrojnim čimbenicima kao što su tip i količina gnojiva, vremenski uvjeti i svjetlo, stoga količina nitrata u svim dijelovima biljke nije ista (Hill, 1991). Nitrati su dobro topivi u vodi, te ispiranjem tla njihova koncentracija u površinskim vodama raste. Porastu koncentracije nitrata doprinose i septičke jame koje nisu sagrađene prema pravilima struke, te stajnjaci i gnojnice, pa je određivanje razine nitrita i nitrata u biološkim uzorcima i uzorcima hrane i vode bitno za osiguravanje ljudskog zdravlja i okoliša (Kodamatani i sur., 2009). Prema Smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije, kao i europskim te nacionalnim propisima (Vijeće Europske Unije, 1998; WHO, 2011; MZ, 2013b), maksimalno dopuštena koncentracija nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iznosi 50 mg NO₃ /L.

Zadatak ovog rada bio je utvrditi zdravstvenu ispravnost vode u javnom i lokalnim vodoopskrbnim sustavima Požeško-slavonske županije obzirom na kemijski parametar nitrati, prema planu redovnog monitoringa za 2016. godinu.

Materijali i metode

Za potrebe rada korišteni su uzorci vode za ljudsku potrošnju iz javno vodoopskrbnog sustava Požeško-slavonske županije u svrhu redovitog monitoringa, a uzorkovani su prema propisima (HS, 2013). Uzorkovanje je provedeno u 17 objekata od javnog interesa koji su priključeni na javnu vodoopskrbu i 14 objekata koji su priključeni na lokalnu vodoopskrbu. Planiranje monitoringa se vrši za cijelu godinu na osnovi potrošnje vode i broja potrošača u suradnji s vodoopskrbnim poduzećem. Uzorkovanje je vršeno u sterilnim staklenim bočicama od 500 mL. Za određivanje koncentracije nitrata u vodi za ljudsku potrošnju korištena je UV spektrofotometrijska screening metoda 4500-NO₃⁻ (APHA, AWWA i WEF, 2005). Metoda se preporuča za određivanje nitrata u vodama koje imaju nizak sadržaj organske tvari kao i nezagađenim prirodnim vodama. Kako bi se provjerila prikladnost namjeni, metoda je prethodno validirana mjerenjem sljedećih izvedbenih značajki: linearnost, granica detekcije i granice kvantifikacije, istinitost, te preciznost metode temeljem podataka o ponovljivosti mjerenja, te međupreciznosti. Linearnost metode provjerena je izračunavanjem koeficijenta korelacije (k) na osnovi podataka dobivenih iz kalibracijske krivulje izračunatih matematičkim putem metodom linearne regresije. Podaci iz jednadžbe pravca (nagib krivulje i odsječak na osi ordinate) korišteni su za izračun granica detekcije i kvantifikacije. Ponovljivost mjerenja ispitana je višestrukim mjerenjem apsorbancije istog uzorka dok su za provjeru međupreciznosti isti uzorak vode pripremila dva analitičara te su provedena višestruka mjerenja apsorbancije. Preciznost metode izražena je kao relativno standardno odstupanje (RSD). Istinitost je ispitana obogaćivanjem uzorka vode sa standardnim otopinama nitrata poznatih koncentracija u cijelom rasponu očekivanih koncentracija. Istinitost metode izražena je kao iskorištenje (%). Za pripremu standardnih otopina za izradu kalibracijske krivulje u rasponu od 0 – 50 mg NO₃⁻/L korišten je standard Orion 920706 Nitrate Standard 0.1 M NO₃⁻ (ThermoScientific, SAD). Za analizu je upotrijebljeno 50 mL uzorka ili standardne otopine uz dodatak 1 mL 1 N HCl. Pripremljeni uzorak je prebačen u kvarcne kivete, dimenzija 1x1 cm te je izmjerena apsorbancija pri 220 nm na UV/Vis spektrofotometru Lambda 25 (Perkin Elmer, SAD) uz slijepu probu. Koncentracija nitrata izražena je kao miligrami NO₃⁻ po litri uzorka (mg NO₃⁻/L).

Rezultati i rasprava

Izvedbene značajke spektrofotometrijske metode određivanja nitrata prikazane su u Tablici 1. Metoda se pokazala linearnom u cijelom području ispitivanja uz koeficijent korelacije izračunat metodom linearne regresije od 0,9987. Dobiveni koeficijent korelacije zadovoljava preporuke za validaciju analitičkih metoda (Lazarić i Gašljević, 2002). Granica detekcije iznosi 0,31 mg NO₃⁻/L, a granica kvantifikacije 0,94 mg NO₃⁻/L što je značajno ispod granice detekcije propisane u Pravilniku (MZ, 2013b), a koja treba iznositi 10 % od maksimalno dopuštene koncentracije (M.D.K.), odnosno 5 mg NO₃⁻/L. Preciznost metode ispitana je preko ponovljivosti mjerenja i međupreciznosti. Kod ponovljivosti mjerenja

relativno standardno odstupanje (RSD) iznosilo je 0,0329 %, a kod međupeciznosti 0,0532 %. Obje RSD vrijednosti značajno su niže od vrijednosti propisane u Pravilniku koja iznosi 10 % od M.D.K. (MZ, 2013b) i granicama prihvatljivosti za RSD vrijednosti prema procjeni AOAC ovisno o koncentraciji analita (Taverniers i sur., 2004). Procjena istinitosti spektrofotometrijske metode provedena je obogaćivanjem uzorka vode otopinama standarda poznatih koncentracija u cijelom području linearnosti, a izražena je preko iskorištenja (%). Dobivena iskorištenja iznosila su 101, 105 i 102 %. Srednja vrijednost iskorištenja u skladu je s granicama prihvatljivosti za iskorištenje metode ovisno o koncentraciji analita prema procjeni AOAC (Taverniers i sur., 2004), te zahtjevu Pravilnika za istinitost metode (MZ, 2013b).

Tablica 1. Izvedbene značajke spektrofotometrijske metode određivanja nitrata

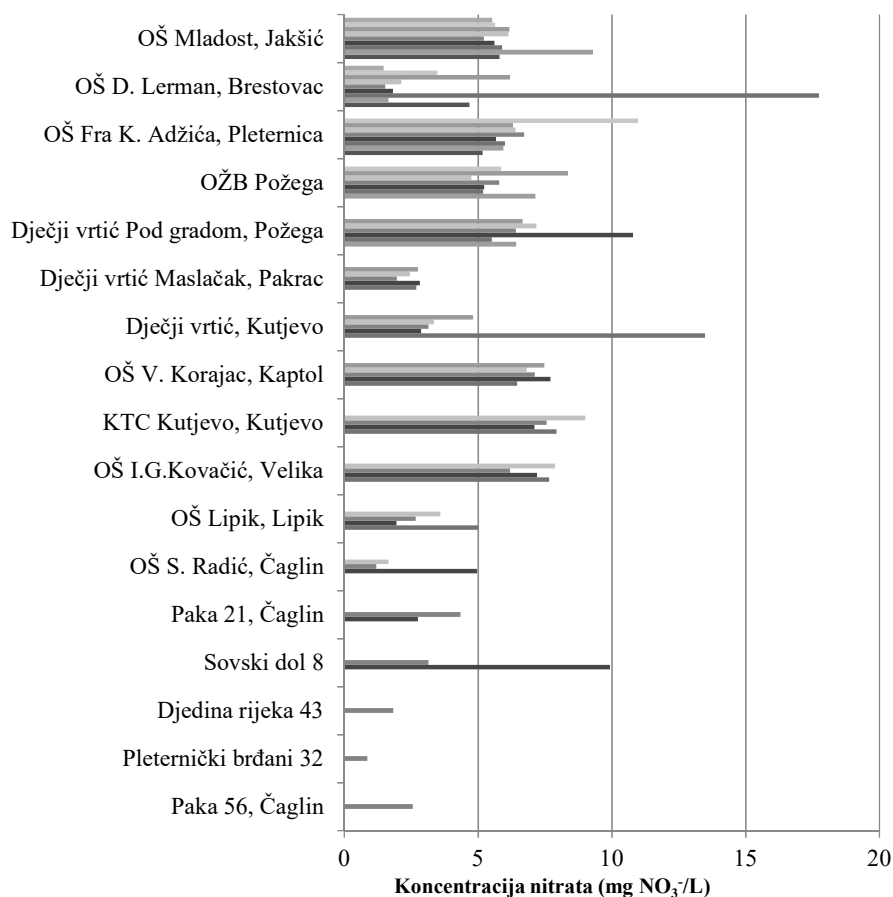
Table 1. Performance characteristics of spectrophotometric method for nitrate analysis

Izvedbena značajka	Spektrofotometrijska metoda
Linearnost	
Raspon koncentracija (mg NO ₃ ⁻ /L)	0 – 50
Koeficijent korelacije (k)	0,9987
Granica detekcije (mg NO ₃ ⁻ /L)	0,31
Granica kvantifikacije (mg NO ₃ ⁻ /L)	0,94
Preciznost	
Ponovljivost mjerenja, RSD (%)	0,0329
Međupreciznost, RSD (%)	0,0532
Istinitost	
Iskorištenje (%)	101 – 105

RSD –relativno standardno odstupanje (%)

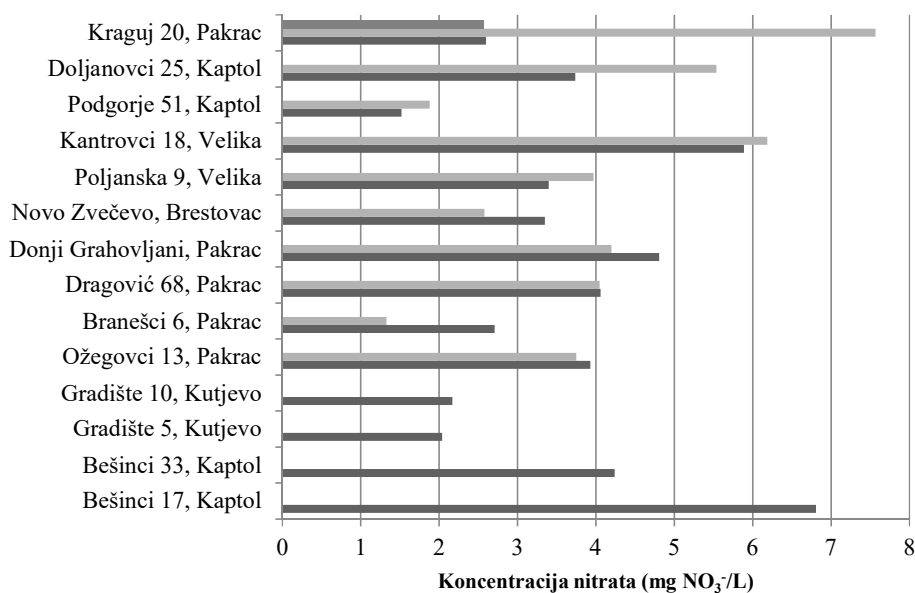
Koncentracije nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iz javnog vodoopskrbnog sustava Požeško-slavonske županije u 2016. godini kretale su se od 0,87 mg NO₃⁻/L do 17,74 mg NO₃⁻/L (Slika 1), što je značajno niže od maksimalno dopuštene koncentracije prema Pravilniku (MZ, 2013b). Koncentracija nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iz lokalnog vodoopskrbnog sustava iznosila je od 1,33 mg NO₃⁻/L do 7,57 mg NO₃⁻/L (Slika 2). Iako su koncentracije nitrata u vodi sa područja Požeško-slavonske županije dobivene u ovom radu niske, istraživanja koja su proveli Senta-Marić i sur. (2011) na uzorcima vode iz javnih zdenaca škola Požeško-slavonske županije, ukazuju na potrebu stalne kontrole kvalitete vode u vodoopskrbnim sustavima i zdencima. U 22 ispitivane škole se koristi voda iz zdenaca, a u jednoj iz lokalnog vodovoda. Prema rezultatima iz listopada 2010. godine u 7 škola neispravnost vode uzrokovali su povišeni nitrati gdje su rezultati iznosili preko 50 mg NO₃⁻/L, a kao mogući izvor onečišćenja navode se blizina septičkih jama. Troha i sur. (2013) određivali su koncentraciju nitrata u vodama za piće iz privatnih zdenaca grada Požege. Uzorkovanje je vršeno ciljano na dvije lokacije. Obiteljske kuće smještene u blizini vinograda i druga lokacija obiteljske kuće smještene u blizini obradivih površina.

Koncentracije nitrata u 6 uzoraka bile su iznad maksimalno dozvoljene koncentracije od 50 mg NO₃⁻/L. Povećane koncentracije nitrata posljedica su nepropisnog građenja zdenaca u blizini kanalizacijskog sustava, te nekontrolirano korištenje gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji.



Slika 1. Koncentracije nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iz javnog vodoopskrbnog sustava Požeško-slavonske županije u 2016. godini

Fig. 1. Nitrate concentrations in water for human consumption from public water system in Požega-Slavonia County in 2016



Slika 2. Koncentracije nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iz lokalnih vodoopskrbnih sustava Požeško-slavonske županije u 2016. godini

Fig. 2. Nitrate concentrations in water for human consumption from local water systems in Požega-Slavonia County in 2016

Zaključci

U 2016. godini, prema redovitom planu monitoringa vode za ljudsku potrošnju, provedena je analiza 101 uzorka vode sa područja Požeško-slavonske županije na obavezan parametar sukladnosti nitrati. Iako se Požeško-slavonska županija nalazi u ravničarskom kraju s puno obradivih površina, kvaliteta vode u javnoj i lokalnim vodoopskrbama udovoljava zahtjevima zakonske regulative, gledajući kemijski parametar nitrati. Uzrok povremenih onečišćenja podzemnih voda nitratima su najčešće poljoprivredne aktivnosti uslijed nepridržavanja preporuka dobre poljoprivredne prakse.

Literatura

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF) (2005): Standard Methods for the examination of water&wastewater, 21th Edition, American Public Health Association, Washington, USA, pp. 120-121.

- Hill, M. J. (1991): Nitrates and Nitrites in Food and Water. Ellis Horwood Limited, Chichester, England.
- Hrvatski sabor (HS) (2015): Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o vodi za ljudsku potrošnju. Narodne novine 64/15.
- Hrvatski sabor (HS) (2013): Zakon o vodi za ljudsku potrošnju. Narodne novine 56/13.
- Hrvatski zavod za javno zdravstvo (HZJZ) (2016): Zdravstveno-statistički ljetopis za 2015. godinu, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb, HR, pp. 341.
- Kodamatani, H., Yamazaki, S., Saito, K., Tomiyasu, T., Komatsu, Y. (2009): Selective Determination Method for Measurement of Nitrite and Nitrate in Water Samples Using High-Performance Liquid Chromatography with Post-Column Photochemical Reaction and Chemiluminescence Detection. *J. Chrom. A* 1216 (15), 3163-3167.
- Lazarić, K., Gašljević, V. (2012): Validacija analitičkih metoda. Hrvatsko mjeriteljsko društvo, Zagreb, Hrvatska.
- Mayer, D. (2008): Svjetske zalihe vode na početku XXI. stoljeća. U: Geopolitički aspekti nafte i vode, Centar za politološka istraživanja, Zagreb, Hrvatska, pp. 133-154.
- Ministarstvo zdravlja Republike Hrvatske (MZ) (2015): Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Narodne novine 128/15.
- Ministarstvo zdravlja Republike Hrvatske (MZ) (2013a): Pravilnik o izmjenama Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Narodne novine 141/13.
- Ministarstvo zdravlja Republike Hrvatske (MZ) (2013b): Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Narodne novine 125/13.
- Pavlinić Prokurica, I., Bevardi, M., Medić, H., Vidaček, S., Marušić, N., Kolarić Kravar, S. (2010): Nitriti i nitrati kao prekursori N-nitrozamina u paštetama u konzervi. *Meso*12 (6), 322-332.
- Senta-Marić, A., Petrović, I., Andabaka, D., Mikšik, D., Penava, A., Nakić, D. (2011): Vodoopskrba područnih škola u Požeško-slavonskoj županiji. U: XV Znanstveno-stručni skup Voda i javna vodoopskrba, Dadić, Ž. (ur.), Vinkovci, Hrvatska, pp. 169-176.
- Troha, F., Penava, A., Zachert-Čuljak, I. (2013): Spektrofotometrijsko određivanje nitrata u vodama za piće iz privatnih zdenaca grada Požege. U: XIV. Ružičkini dani DANAS ZNANOST-SUTRA TEHNOLOGIJA-Zbornik radova, Jukić, A. (ur.), Zagreb i Osijek, Hrvatska, pp. 300-405.
- Taverniers, I., De Loose, M., Van Bockstaele, E. (2004): Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends Anal. Chem.* 23 (8), 535-552.
- Tolić, S. 2015. *Značaj vode i vodnih resursa za opstanak planeta Zemlje*. <http://www.stampar.hr/hr/povodom-svjetskog-dana-voda-22-ozujka-2015-znacaj-vode-i-vodnih-resursa-za-opstanak-planete-zemlje>. Pristupljeno 15.12.2016.
- Vasić-Rački, Đ. (2010): Nitriti i nitrati. U: Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani, Hrvatska agencija za hranu, Osijek, Hrvatska, pp. 77-81.
- Vijeće Europske Unije (1998): Direktiva Vijeća 98/83/EZ od 03. studenoga 1998. o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju. *Sl. list Eur. Unije* L330, 32-54.
- Vijeće Europske Unije (2013): Direktiva Vijeća 2013/51/EURATOM od 22. listopada 2013. o utvrđivanju zahtjeva za zaštitu zdravlja stanovništva od radioaktivnosti u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju. *Sl. list Eur. Unije* L296, 12-21.
- World Health Organization (WHO) (2011): Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organisation, Geneva, Switzerland.

NITRATES IN WATER IN POŽEGA-SLAVONIA COUNTY AS DETERMINED BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Ariana Penava¹, Mato Matijević¹, Ivana Flanjak²

¹*Institute of Public Health Požega-Slavonia County, Županijska 9, 34000 Požega, Croatia*

²*Josip Juraj Strossmayer University in Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia*

professional paper

Summary

Water safety determination implies regular analysis of microbiological and chemical parameters of compliance which are specified by the legal regulations. One of the obligatory chemical parameters, which are analysed during the regular monitoring, are the nitrates. UV spectrophotometric screening method 4500-NO₃⁻ was used to determine the nitrate concentration in water. The method used here was validated through linearity, precision, trueness as well as the limits of detection and quantification. The used method was found to be fit for the purpose. According to the annual water monitoring programme of Požega-Slavonia County, 101 water samples from public and local water supply systems were analysed for nitrates. The nitrate concentrations, measured in the analysed samples, were considerably lower than maximum permissible value that is set to 50 mg NO₃⁻/L. According to the results, water for human consumption in the Požega-Slavonia County, considering the nitrate parameter, is in compliance with legal requirements.

Keywords: public water system, local water system, nitrates, spectrophotometric method, monitoring