

## PRAĆENJE STANJA KOEFICIJENTA ADSORPCIJE NATRIJA (SAR) PODZEMNIH VODA ISTOČNE HRVATSKE

UDK: 628.316.12 : 544.723 (497.54)

Edgar Kralj<sup>1\*</sup>, Ksenija Kralj<sup>2</sup>, Mirna Habuda-Stanić<sup>3</sup>, Vera Santo<sup>4</sup>, Ante Nevistić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Inspecto d.o.o., Frankopanska 99, 31000 Osijek, Hrvatska

<sup>2</sup>Graditeljsko-geodetska škola Osijek, Drinska 16a, 31000 Osijek, Hrvatska

<sup>3</sup>Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

<sup>4</sup>Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Drinska 8, 31000 Osijek, Hrvatska

izvorni znanstveni rad

### Sažetak

Natrij je kation koji ima jedinstven utjecaj na tlo. Ovisno o svojoj koncentraciji, može uzrokovati štetne fizikalno-kemijske promjene u strukturi tla, što rezultira raspršenjem čestica i smanjenjem brzine infiltracije vode i zraka u tlo. Zajedno s kalcijem definira alkalitet i salinitet tla što znatno utječe na rast biljke i njenu mogućnost upijanja vlage iz tla. Višak natrija u odnosu na kalcij i magnezij u tlu dovodi do oštećenja u strukturi glinastih tala, te dolazi do bubrenja čestica čime se mijenja hidraulički kapacitet tla. Ovakva tla nalaze se u disperznom stanju, ljepljiva su, stvaraju koru i zadržavaju vodu, a sušenjem postaju vrlo teška. U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja koeficijenta SAR (engl. Sodium adsorption ratio), tj. omjera koncentracije natrija (štetni element) i koncentracije kalcija i magnezija (korisni elementi). Iako se prilikom izračuna ovog koeficijenta ne uzimaju u obzir promjene koncentracija kalcija u vodi uslijed promjena topljivosti zbog taloženja ili otapanja tijekom navodnjavanja, SAR se smatra prihvatljiv za ocjenu većine voda koje se koriste za navodnjavanje. Praćenje stanja je obavljeno tijekom pet godina na 40 lokacija istočne Hrvatske, na kojima je prikupljena neprerađena podzemna voda.

*Ključne riječi:* natrij, kalcij, magnezij u podzemnoj vodi, koeficijent adsorpcije natrija, istočna Hrvatska

### Uvod

Podzemna voda je važan sastojak svakog prirodnog ekosustava. Osim za neposredni ljudski  
vode koja se koristi za ljudsku potrošnju su upravo podzemna izvorišta. Od procijenjenih 37  
miliona km<sup>3</sup> pitke vode koja se nalazi na Zemlji, 22 % otpada na podzemnu vodu, što čini  
97 % ukupne količine vode koja je dostupna za ljudsku potrošnju (Foster, 1998). Budući da  
je podzemna voda obnovljiv prirodni resurs i važan dio ekosustava, također je osjetljiva na  
prirodne i ljudske utjecaje. Kemijski sastav vode nije povezan samo s litološkim  
karakteristikama promatranog područja, nego je i značajno definiran ljudskom aktivnošću

\*edgar.kralj@yahoo.co.uk

(Barbiker i sur., 2007). Crpilišta podzemne vode su glavni izvor vode koja se koristi za ljudsku potrošnju u istočnoj Hrvatskoj. Praćenje sastava promatranih crpilišta i kvalitete vode koja se koristi iz njih olakšava postupke kojima se zaštićuju glavnih izvora opskrbe vodom, a također se olakšava odluka o prikladnosti crpilišta za upotrebu u industriji.

Natrij je kation koji ima jedinstven utjecaj na tlo. Može uzrokovati štetne fizikalno-kemijske promjene strukture tla, što rezultira raspršenjem čestica i smanjenjem brzine infiltracije vode i zraka u tlo. Zajedno s kalcijem utječe na alkalitet i salinitet tla. Salinitet ima znan utjecaj na rast biljke i njenu mogućnost upijanja vlage iz tla. Višak natrija u odnosu na kalcij i magnezij u tlu dovodi do oštećenja u strukturi glinastih tala te dolazi do bubrenja čestica što ima za posljedicu promjene u hidrauličkom kapacitetu tla (Crites i sur. 2006). Ovakva tla se nalaze u disperznom stanju, što uzrokuje zadržavanje vode, a također su ljepljiva, stvaraju koru, a kad su suha postaju vrlo teška.

Parametar koji opisuje utjecaj djelovanja natrija na vodu za navodnjavanje je koeficijent adsorpcije natrija (engl. Sodium Adsorption Ratio – SAR). Ovaj koeficijent opisuje količinu natrija koji se nalazi u suvišku u odnosu na količinu kalcija i magnezija, a uzrokuje lošu strukturu tla. Iako ovaj koeficijent ne uzima u obzir promjene koncentracije kalcija u vodi uslijed promjena topljivosti zbog precipitacije ili otapanja tijekom navodnjavanja, on se može smatrati prihvatljivim pri ocjeni većine voda koje se koriste za navodnjavanje. Dodatak kalcijevog sulfata može spriječiti izmjenu natrija u tlu, te se pri povišenim vrijednostima preporuča njegova primjena s ciljem poboljšanja strukture tla. Tijekom godine moguće su sezonske varijacije u vrijednostima SAR kao npr. prilikom topljenja snijega, ako se upotrebljavala sol za posipanje cesta (Richards, 2004).

Prilikom procesa transpiracije i isparavanja dolazi do koncentriranja vode u tlu, što uzrokuje da se kalcij i magnezij talože kao karbonati, a dio natrija koji je otopljen u vodi se povećava (Hossain, 2010).

## **Materijali i metode**

U ovom radu provedena su eksperimentalna mjerenja koncentracija natrija, kalcija i magnezija podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske kroz vremenski period od pet godina, od 2010. do 2014. godine. Uzorci su prikupljeni na crpilištima koja se nalaze na 42 lokacije u dvije županije istočne Hrvatske, Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj. Od 42 crpilišta, tri pripadaju gradskim vodovodima (prerada više od 1.000.000 m<sup>3</sup>/godinu), dok su ostalo lokalni vodovodi. Dva crpilišta koriste površinske zahvate pripadajućih rijeka (Belišće - Drava i Vukovar – Dunav). Točan geografski položaj lokacija uzorkovanja prikazan je na Slici 1.



**Slika 1.** Geografski položaj lokacija uzorkovanja  
**Fig. 1.** Spatial positions of sampling locations

Uzimanje uzoraka tijekom promatranog razdoblja obavljeno je na isti način i to prema normi HRN EN ISO 5667:2-11. Određivanje koncentracija kalcija, magnezije i natrija provedeno je ionskom kromatografijom primjenom metode HRN EN ISO 14911:2001, na uređaju ICS-3000 (Dionex, SAD). Uređaj se sastoji od dual-pump gradijent pumpi, eluent generatora, modula u kojem se nalaze injektorski ventil s petljom kroz koju prolazi uzorak, predkoloni, koloni, supresora i konduktometrijskih detektora, te AS 40 autoinjektora. Karakteristike uređaja su prikazane u Tablici 1, a osnovni pokazatelji korištenog sustava u Tablici 2. Nakon analize podaci su prikupljeni i obrađeni na računalnom sustavu s instaliranim softwareom Chromeleon Chromatography Workstation, verzija 6.8.

**Tablica 1.** Karakteristike sustava za ionsku kromatografiju ICS 3000 (Dionex, SAD)  
**Table 1.** Characteristics of ion chromatography system ICS 3000 (Dionex, USA)

Separacijska kolona	Dionex Ionpac CS16 (5x250mm)
Predkolona	Dionex Ionpac CG16 (5x50mm)
Supresor	CSRS 300 4mm 88mA
Mobilna faza	Metansulfonska kiselina
Protok mobilne faze	1 mL/min
Petlja	100 µL
Tlak u sustavu	1600 psi
Elektrovodljivost bazne linije	0,5 µS
Vrijeme analize	40 minuta

Prilikom određivanja kationa metodom ionske kromatografije korištena je demineralizirana voda otpornosti 18,2 MΩ cm (25 °C) dobivena korištenjem Nirosta-VV-UV-UF sustava za pročišćavanje (Nirosta, Hrvatska), a korišteni su certificirani standardi najviše čistoće. Iz mobilne faze su prije korištenja uklonjeni plinovi obradom na ultrasoničnoj kupelji kroz desetak minuta (HRN EN ISO 14911:2001; Weiss, 2004; Haddan i Jackson, 1990; Lopez-Ruiz, 2000; Jackson, 2001; Miskaki i sur., 2007).

**Tablica 2.** Osnovni pokazatelji korištenog sustava za određivanja kationa ionskom kromatografijom  
**Table 2.** Main characteristics of ion chromatography system used for determination of cations

Analit	Rt (min)	Kalibracijska jednadžba	R <sup>2</sup>	LOD mg/l	LOQ mg/l	Točnost % (n=10)
Natrij	8,15	y=0,2974x-0,0728	1	0,887	2,7	108,94
Magnezij	18,6	y=0,451x+0,0777	0,9999	0,312	0,94	107,56
Kalcij	26,3	y=0,3274x-0,1359	0,9997	0,399	1,2	104,66

Nakon eksperimentalnog određivanja koncentracija kationa, vrijednost SAR-a je određena formulom:

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}} \quad (1)$$

gdje je Na<sup>+</sup> koncentracija natrija izražena u meq/l, Ca<sup>2+</sup> koncentracija kalcija izražena u meq/l, a Mg<sup>2+</sup> koncentracija magnezija izražena u meq/l. Nakon izračuna koefijenta SAR, obavljena je ocjena voda s pojedinih lokacija uzorkovanje te usporedba djelovanja koefijenta SAR na navodnjavanje prema vrijednostima iz Tablice 3.

**Tablica 3.** Djelovanje koefijenta SAR na navodnjavanje (Richards, 2004)  
**Table 3.** Effect of SAR on irrigation (Richards, 2004)

SAR (mekv/l)	Djelovanje	Napomena
< 2	Nema	Voda nema utjecaja na navodnjavanje. Može se koristiti na svim tlama bez opasnosti od akumulacije štetnih količina natrija.
2 - 10	Niska opasnost	Voda se može koristiti na tlama dobre permeabilnosti.
7 - 18	Srednja opasnost	Primjetna opasnost u tlama visokog postotka gline i s malo organske tvari, ukoliko nije prisutan gips.
11 - 26	Visoka opasnost	Dolazi do akumulacije štetnih količina Na u većini tala. Preporučuje se dodatak gipsa, dobra drenaža i dodatak organskih tvari.
> 26	Vrlo visoka opasnost	Voda općenito nije za navodnjavanje, osim ako voda nema nizak salinitet, dodatak gipsa ili drugih tvari je isplativ.

## Rezultati i rasprava

U ovom radu su navedenom metodologijom izračunate vrijednosti koeficijenta SAR navedenog područja. Rezultati su podijeljeni u dvije skupine ovisno o vrsti vode: podzemne i površinske, a rezultati su dani u Tablici 4.

**Tablica 4.** Vrijednosti koeficijenta SAR podzemnih i površinskih voda tijekom petogodišnjeg razdoblja (2010. – 2014.)

**Table 4.** Values of ground and surface water SAR during five years period

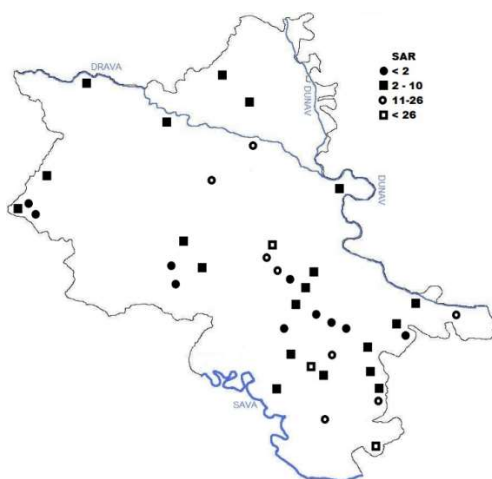
Koeficijenti	Min	Max	SV	SD	RSD %
SAR podzemne vode	0,004	11,97	0,80	1,53	189,84
SAR Drava	0,039	0,396	0,275	0,080	0,289
SAR Dunav	0,338	0,512	0,426	0,055	0,129

Min – minimalna vrijednost, Max – maksimalna vrijednost; SV – srednja vrijednost; SD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija

Prostorna raspodjela vrijednosti koeficijenta SAR uzoraka podzemnih voda prikazana je na Slici 2, gdje se može vidjeti kako najveći dio izvora podzemnih voda (48.7 %) ima vrijednost SAR manju od 10 što znači da su ispitivane vode pogodne za navodnjavanje.

Izračunate vrijednosti koeficijenta SAR rijeke Dunav kod Vukovara se nalaze u intervalu od 0.35 do 0.51 što obuhvaća vode koje su sigurne za navodnjavanje.

Izračunate vrijednosti koeficijenta SAR rijeke Drave kod Belišća nalaze se u intervalu od 0.04 do 0.40 što znači da su ispitivane vode također pogodne za navodnjavanje bez potrebnih predtretmana.



**Slika 2.** Raspodjela vrijednosti koeficijenta SAR u izvorima podzemnih voda na području istočne Hrvatske  
**Fig. 2.** Spatial distribution of SAR in groundwater of Eastern Croatia

**Proceedings**

---

**Zaključci**

Na temelju izračunatih vrijednosti koeficijenta SAR, pri upotrebi vode središnjeg dijela promatranog područja za navodnjavanje trebaju se dodavati potrebne količine kalcijeva sulfata i organskih tvari, uz dobru drenažu, kako bi se smanjio štetan utjecaj na teksturu tla.

Vode ostalih dijelova promatranog područja mogu se bez ograničenja koristiti za navodnjavanje. Budući da su vode s iznosima vrijednosti koeficijenta SAR manje od 3 sigurne za navodnjavanje, a vrijednosti veće od 9 uzrokuju velike teškoće u permeabilnosti i oštećenja biljnih kultura, većina voda promatranih crpilišta se može koristiti u poljoprivredi sa svrhom navodnjavanja bez ili uz minimalnu preradu.

Na osnovi izračunatih koeficijenata SAR površinske vode rijeke Drave i Dunava su pogodne za navodnjavanje te se mogu koristiti bez prethodne prerade.

**Literatura**

- Babiker IS, Mohamed MAA, Hiyama T (2007) Assessing groundwater quality using GIS. *Water Resour. Manag.* 21:699-715
- Crites R W, Middlebrooks E J, Reed S C: Natural Wastewater Treatment Systems, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006, 91-92.
- Foster S (1998) Groundwater assessing vulnerability and promotion protection of a threatened resource. In: Proceedings of the 8th Stockholm water symposium, Sweden, pp 79-90
- Haddad P R, Jackson P E (1990): Ion Chromatography principles and applications, *Journal of Chromatography Library* 46, Amsterdam, Elsevier Science B. V., 500-513.
- Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje – 3. dio: Smjernice za čuvanje i rukovanje uzorcima. HRN EN ISO 5667 - 3: 2008.
- Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje – 5. dio: Smjernice za uzorkovanje pitke vode i vode za pripremu hrane i napitaka. HRN EN ISO 5667 – 5: 2000.
- Hrvatski zavod za norme: Određivanje otopljenih  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  ionskom kromatografijom – Metoda za vode i otpadne vode. HRN EN ISO 14911:2001.
- Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje – 11. dio: Smjernice za uzorkovanje podzemnih voda. HRN EN ISO 5667 – 11: 2001.
- Hossain A: Fundamentals of Irrigation and On-farm Water Management: Volume 1, Springer Science+Business Media, LLC, Springer New York, Heidelberg, Dordrecht, London, 2010., 286-287
- Jackson P E (2001): Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography, *Trend Anal. Chem.* 20, 320-329.
- Lopez-Ruiz B (2000): Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography, *J. Chromatogr. A*, 881, 607-627, 2000.
- Miskali P, Lytras E, Kousouris L, Tzoumerkas P (2007): Data quality in water analysis: validation of ion chromatographic method for the determination of routine ions in potable water, *Desalination*, 213, 182-188.
- Richards L A (ed.): Diagnosis and improvement of saline and alkali soils, Agricultural Handbook 60, U. S. Dept. Agric., Washington, D. C., 160., 2004.
- Weiss J: Handbook of Ion Chromatography, Third, completely revised and updated edition, Weinheim, Wiley-VCH, 2004.

## MONITORING OF SODIUM ADSORPTION RATIO (SAR) IN GROUNDWATER OF EASTERN CROATIA

Edgar Kralj<sup>1</sup>, Ksenija Kralj<sup>2</sup>, Mirna Habuda-Stanić<sup>3</sup>, Vera Santo<sup>4</sup>, Ante Nevistić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Inspecto d.o.o., Vukovarska cesta 239b, Industrijska zona Nemetin, 31000 Osijek, Croatia*

<sup>2</sup>*Construction and Geodesy Vocational School Osijek, Drinska 16a, 31000 Osijek, Croatia*

<sup>3</sup>*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology, Franje Kuhača 20, Osijek, Croatia*

<sup>4</sup>*Public Health Institute of the Osijek-Baranja County, Drinska 8, 31000 Osijek, Croatia*

*original scientific paper*

### Summary

Sodium is cation with the unique effect on the soil. Depending on its concentration it can cause detrimental physicochemical effects on soil structure, which results in particle dispersing and the reduction of water and air infiltration in soil. When combined with calcium, it effects alkalinity and salinity of the soil, effecting plant growth and its water absorption. The excess of sodium in regard to calcium and magnesium in the soil, leads to breakdown of clay soils structure and particle swelling which changes hydraulic capacity of the soil. These soils are dispersed, sticky, create a crust and retain water, and upon drying become very hard. In this paper the results of monitoring of SAR (Sodium adsorption ratio), i.e. ratio of sodium (detrimental element) to the combination of calcium and magnesium (beneficial elements), are presented. Although the calculation of this ratio does not take into account changes in the concentration of calcium in the water due to changes in solubility due to precipitation or dissolution during irrigation, SAR is considered acceptable indicator for the assessment of most of the water used for irrigation. Monitoring was carried out over the period of five years at 40 different locations in Eastern Croatia, and collected groundwater was not processed.

*Keywords:* sodium, calcium, magnesium in groundwater, sodium adsorption ratio, Eastern Croatia