

NADZIRANJE NITRATA U VODI ZA PIĆE NA PODRUČJU KOPRIVNIČKO-KRIŽEVAČKE ŽUPANIJE

JASNA NEMČIĆ-JUREC i DRAŽENKA VADLA

Zavod za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije, Koprivnica, Hrvatska

Prema Nitratnoj direktivi EU poljoprivreda je izvor onečišćenja pitke podzemne vode nitratima. Na području Koprivničko-križevačke županije, podzemna voda koristi se kao jedini izvor vode za piće pa je od iznimnog interesa spoznaja o koncentraciji nitrata s obzirom na mogućnost štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje. Prema literaturi, prekomjerni unos nitrata u organizam može doprinijeti pojavnosti methemoglobinemije, tumora, spontanih abortusa te poremećaju intrauterinog rasta. U razdoblju od 2002. do 2007. godine na području Koprivničko-križevačke županije, uzorkovano je 1170 uzoraka vode za piće iz plitkih bunara u kojima je utvrđena koncentracija nitrata metodom ionske kromatografije (HRN EN ISO 10304-1:1998). Od svih ispitanih uzoraka, u 25% (N=294), utvrđena je koncentracija nitrata iznad maksimalno dopustive, propisane Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Na području Križevaca utvrđeno je 38% (N=382) neispravnih uzoraka u vodi za piće iz domaćinstava, na području Koprivnice 23% (N=613), dok je na području Đurđevca utvrđeno 6% (N=175) neispravnih uzoraka. U radu je dokazano onečišćenje pitke vode iz točkastih izvora poljoprivrednog porijekla. Utvrđena je pozitivna ili negativna korelacija između povišene koncentracije nitrata i količine oborina. Na području Koprivničko-križevačke županije postoje razlike u kvaliteti podzemne vode koje mogu biti posljedica i različitog intenziteta utjecaja poljoprivrede na onečišćenje vode.

Ključne riječi: voda za piće, Nitratna direktiva, nitriti, okoliš i zdravlje, Koprivničko-križevačka županija

Adresa za dopisivanje: Jasna Nemčić-Jurec
Služba za zdravstvenu ekologiju
Zavod za javno zdravstvo
Koprivničko-križevačke županije
Trg Tomislava Bardeka bb
48000 Koprivnica, Hrvatska

UVOD

Kakvoća podzemne vode je interesantna domena istraživača, a posebno je aktualizirana zadnjih godina u Europi stupanjem na snagu Nitratne direktive (1) koja obvezuje i Hrvatsku, kao buduću članicu EU.

Brojna istraživanja širom svijeta dokazuju povezanost poljoprivrednih područja s razvijenom biljnom i stočarskom proizvodnjom kao i primjenu organskih i mineralnih gnojiva s povećanom koncentracijom nitrata u prirodnim vodama (2-9).

U istraživanju Woo-Junga i sur. (10) na području zasijanom usjevima, u 43% uzoraka, a na kombiniranom području koje podrazumijeva uz usjeve i veći broj farmi, čak su u 67% uzoraka koncentracije nitrata bile iznad maksimalno dopustivih. Burkart i Stoner (11) smatraju da povišenim koncentracijama nitrata u vodi najviše pridonosi proizvodnja žitarica i soje zbog veće potrebe unosa dušika gno-

jidbom te uzgoj svinja zbog povećane proizvodnje i primjene organskih gnojiva po jedinici poljoprivredne površine. Problem onečišćenja podzemnih voda izraženiji je u plitkim vodonosnicima naročito ako je iznad vodonosnika vrlo propusno tlo. Također navode da primjena gnojiva peradi te uzgoj hortikulture manje doprinosi koncentraciji nitrata u vodi. Uzgoj stoke utječe na pogoršanje kvalitete vode kroz točkaste (farme, deponiji organskih gnojiva, septičke jame) i difuzne (primjena mineralnih gnojiva na poljoprivrednim površinama) izvore onečišćenja. Poljoprivredna područja osjetljiva na kontaminaciju nitratima mogu se prikazati na praktičan način prostornim rasporedom koncentracija (12).

U cijeloj Hrvatskoj postoje oskudna istraživanja o utjecaju poljoprivrede na onečišćenje podzemnih voda. Prema dostupnoj literaturi utjecaj točkastih i difuznih izvora onečišćenja poljoprivrednog porijekla djelomično je istraživano na području sjeverozapadne Hrvatske (13). Navedenim istraživanjem

utvrđena je vrlo niska koncentracija nitrata u prirodnom ekosustavu od 4,6 mg NO₃⁻/L, u suburbanom području od 26,5 mg/L, a na području s intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom koncentracija nitrata bila je najviša i iznosila je 28,7 mg/L.

Istraživanje je provedeno na području Koprivničko-križevačke županije koja je smještena u sjeverozapadnom dijelu Hrvatske, obuhvaća površinu od 1746 km², od čega poljoprivredne površine zauzimaju 58,6% (14). U istraživanom području razvijena je intenzivna poljoprivredna proizvodnja s primjenom visokih količina organskih i mineralnih gnojiva te značajnom stočarskom proizvodnjom pa je za očekivati utjecaj na kvalitetu podzemnih voda (15). Meteorološki uvjeti također značajno utječu na kvalitetu vode određenog područja (16,17).

Na području Koprivničko-križevačke županije podzemna voda koristi se kao jedini izvor vode za piće; stoga je od iznimnog interesa utvrditi izvore, porijeklo, intenzitet onečišćenja vode nitratima s obzirom na mogućnost njihovog štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje.

Prema dosadašnjim znanstvenim saznanjima prekomjerni unos nitrata u organizam može doprinijeti pojavnosti methemoglobinemije, tumora probavnog trakta, non-Hodkinovog limfoma, te izazvati spontane pobačaje i poremećaje intrauterinog rasta koji mogu dovesti do razvoja urođenih mana (18-21).

CILJ

Cilj rada bio je u skladu s Nitratnom direktivom EU utvrditi izvore, porijeklo i intenzitet onečišćenja vode nitratima na području Koprivničko-križevačke županije.

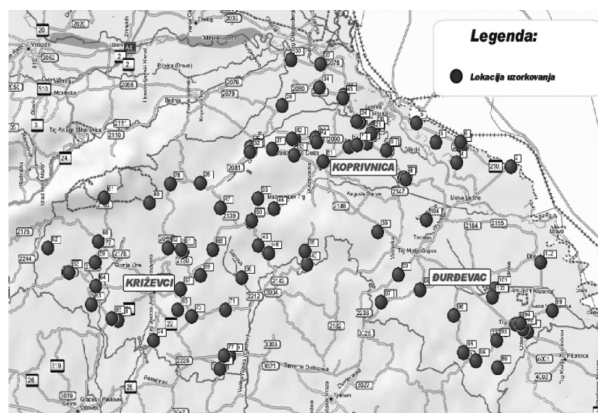
Specifični ciljevi istraživanja su:

1. utvrditi koncentraciju nitrata u pitkoj vodi iz plitkih bunara dubine od 5 do 45 m koji se koriste za javnu vodoopskrbu ili kao privatni bunari, na području Koprivničko-križevačke županije,
2. utvrditi koncentraciju nitrata u pitkoj vodi iz plitkih bunara na području Koprivničko-križevačke županije,
3. utvrditi zdravstvenu ispravnost vode za piće usporedbom s MDK propisanim Pravilnikom,
4. utvrditi prostorni raspored koncentracija nitrata na području Županije,
5. ocijeniti utjecaj točkastih izvora poljoprivrednog porijekla na onečišćenje voda nitratima te zdravstvenu ispravnost vode iz plitkih bunara,

6. istražiti korelacijske veze između koncentracije nitrata u vodi i agroekoloških čimbenika.

METODE

Nadziranje (monitoring) nitrata u vodi za piće iz plitkih bunara provedeno je u razdoblju od 2002. do 2007. godine na području Koprivničko-križevačke županije gdje živi oko 125.000 stanovnika. U svrhu prikazivanja prostornog rasporeda dobivenih rezultata iz 104 plitkih bunara područje istraživanja podijeljeno je na tri dijela. Prvi dio obuhvaća područje grada Koprivnice s okolnim naseljima (Koprivnica) gdje živi oko 60.000 stanovnika, a ispitivanje je provedeno u 55 bunara. Drugi dio je područje grada Križevci s okolnim naseljima (Križevci) - 40.000 stanovnika, gdje je ispitivanje provedeno u 30 bunara, te treći dio područje grada Đurđevca s okolnim naseljima (Đurđevac) sa 25.000 stanovnika, a ispitivanje je provedeno u 20 bunara. Uzorkovanje je provedeno prema normi HRN ISO 5667-3 (22). Ukupno je uzorkovano 1170 voda za piće tijekom šestogodišnjeg razdoblja u svim godišnjim dobima. Lokacije bunara odnosno mjesta uzorkovanja prikazane su na sl. 1. Ukupna količina oborina za utvrđivanje korelacije oborina i koncentracije nitrata dobivena je zbrojem pojedinačnih količina oborina izmjenjenih od strane Državnog hidrometeorološkog zavoda (DHMZ) unazad šest dana od uzorkovanja (23). Koncentracija nitrata u vodi za piće utvrđena je metodom ionske kromatografije (HRN EN ISO 10304-1:1998) (24).



Sl. 1. Lokacije uzorkovanja na poljoprivrednim domaćinstvima Koprivničko-križevačke županije

Podaci su analizirani deskriptivno (aritmetička sredina, medijan, koeficijent korelacije), te su uspoređivani s maksimalno dopustivim koncentracijama (MDK) od 50 mg/L Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (25) i preporučenom gra-

ničnom vrijednosti (PGV) od 25 mg/L Nitratne direktive EU (1). Statistički značajne razlike utvrđene su hi-kvadrat testom (χ^2).

REZULTATI

Na temelju rezultata mjerenja koncentracije nitrata u vodi za piće iz plitkih bunara na području Koprivničko-križevačke županije, raspon aritmetičkih sredina kretao se od 0,1 do 279,0 mg/L, a ukupna prosječna koncentracija iznosila je 41,7 mg/L. Najveća prosječna koncentracija nitrata od 53,9 mg/L izmjerena je na području Križevaca, a čak dvostru-

Sukladno MDK Pravilnika (25) te PGV Direktive (1) provedena je kategorizacija zabilježenih koncentracija u četiri skupine radi uvida u distribuciju relativnih koncentracija. Od 75% zdravstveno ispravnih uzoraka, čak u 52% uzoraka izmjerena koncentracija nitrata je ispod preporučene granične vrijednosti Direktive (1) od 25 mg/L (tablica 2).

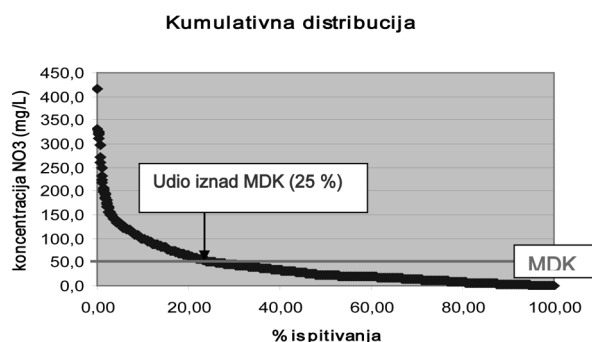
Radi lakšeg uvida u različitost rasprostranjenosti izmjerenih koncentracija nitrata po područjima, ucrtani je prostorni rasporeda dobivenih rezultata u kartu Županije u četiri koncentracijska područja (sl. 3).

Tablica 1

Koncentracije nitrata u vodi za piće iz bunara na području Koprivničko-križevačke županije

Grad i naselja	Br. mjerenja	Aritmetička sredina	Medijan	% > MDK	Interkvartil	75 % kvartil	95 % kvartil
Koprivnica	613	38,8	20,8	22,8	20,8	47,7	126,8
Križevci	382	53,9	36,3	37,9	36,3	79,5	152,9
Đurđevac	174	24,9	24,2	5,7	24,2	37,7	51,7

ko manja na području Đurđevca, dok se koncentracija nitrata s područja Koprivnice nalazi između navedenih vrijednosti. Usporedbom aritmetičke sredine i medijana uočeno je da su vrijednosti medijana znatno niže u odnosu na aritmetičke sredine koncentracija nitrata na području grada Koprivnice i Križevaca, dok su vrlo slične na području grada Đurđevca. Na području Križevaca u 38% uzoraka (N=382) izmjerena koncentracija nitrata bila je iznad maksimalno dopustive koncentracije od 50 mg/L propisane Pravilnikom (25), u Koprivnici u oko 23%, dok je u Đurđevcu u svega 5,7% uzoraka izmjerena koncentracija bila iznad MDK. Udio uzoraka s obzirom na izmjerene koncentracije prikazan je interkvartilima (tablica 1). Od ukupnog broja uzoraka u 25% izmjerena koncentracija nitrata je iznad MDK (sl. 2).



Sl. 2. Kumulativni prikaz koncentracija nitrata te udio iznad MDK

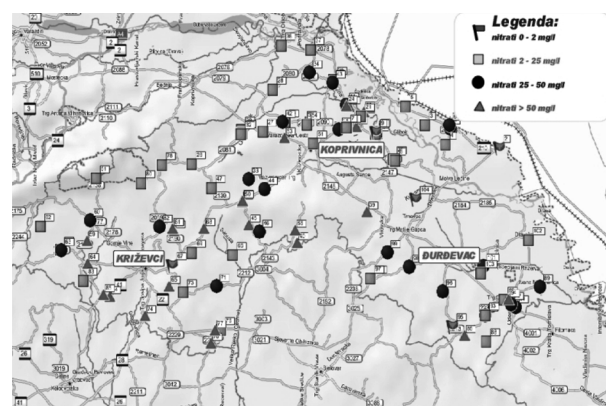
Tablica 2

Distribucija relativnih koncentracija nitrata u odnosu na MDK i PGV (MDK=50 mg/L; PGV**=25 mg/L)*

Koncentracijsko područje (mg/L)	Distribucija relativnih koncentracija (%)
<0,1	1
0,1-25	52
25-50	22
>50	25

* Maksimalno dozvoljena koncentracija

** Preporučena granična vrijednost



Sl. 3. Prostorni raspored koncentracija nitrata u četiri koncentracijska područja

S obzirom na utvrđene koncentracije nitrata u bunarima provedeno je grupiranje u dobre, povremeno loše i loše bunare te je s obzirom na udaljenost točkastih izvora onečišćenja ocijenjena uzročno-posljedična veza. U oko 50% uzoraka povremeno loših i loših bunara, točkasti izvori nalaze se na udaljenosti do 10 metara, dok se u čak 93% uzoraka dobrih bunara točkasti izvori nalaze na udaljenosti više od 20 metara. Prema rezultatima ispitivanja, χ^2 -testom utvrđena je statistički značajna razlika ($p < 0,01$) u koncentraciji nitrata u vodi za piće ovisno o udaljenosti točkastog izvora onečišćenja od bunara (tablica 3).

S obzirom na količinu oborina zabilježenih tijekom istraživnog razdoblja na području Koprivnice, Križevaca i Đurđevca utvrđena je korelacija između količine oborina i koncentracije nitrata u vodi za piće iz 15 promatranih plitkih bunara (tablica 4).

Za pojedine bunare utvrđena je negativna korelacijska veza između količine oborina i koncentracije nitrata, a koeficijenti korelacije kreću se od -0,30 do -0,66 ovisno o bunaru, s time da je u jednom bunaru utvrđena statistički značajna korelacija ($p < 0,05$). U drugoj je skupini bunara utvrđena statistički značajna pozitivna korelacija, a koeficijenti korelacije

Tablica 3.

Raspodjela uzoraka po kvaliteti vode u bunaru i udaljenosti točkastih izvora

Karakteristike bunara	Bunar			Broj uzoraka
	Dobar	Povremeno loš	Loš	
Udaljenost točkastog izvora				
<10 m	18 (6%)	120 (43%)	145 (51%)	283 (24%)
10-20 m	55 (33%)	85 (50%)	29 (17%)	169 (15%)
>20 m	668 (93%)	45 (6%)	4 (1%)	717 (61%)
(svi podaci)	741 (63%)	250 (21%)	178 (15%)	1169
				$\chi^2 = 727,6$

Tablica 4.

Korelacija između količine oborina i koncentracije nitrata

Oznake bunara	Koncentracija NO ₃ mg/L			Koeficijenti korelacije r* ($p < 0,05$)
	Prosjeak	Maksimum	Minimum	
B 12	66	148,7	29,1	-0,30
B 13	84	186,0	26,3	-0,46
B 39	183	322,0	54,1	-0,47
B 59	166	217,3	82,6	-0,66
B 70	54	151,5	2,2	-0,36
B 16	99	150,7	70,7	0,87
B 40	189	310,6	79,6	0,81
B 45	114	148,4	82,5	0,45
B 56	106	176,8	35,3	0,76
B 65	77	173,6	33,6	0,64
B 20	110	207,2	49,9	0,12
B 24	66	105,1	38,8	0,10
B 48	62	136,4	4,4	-0,14
B 79	59	121,5	61,7	-0,14
B 81	92	146,7	42,8	0,07

*r- koeficijent korelacije

kreću se od 0,45 do 0,87 ovisno o bunaru ($p < 0,05$). U trećoj skupini bunara nisu utvrđene ili su vrlo slabe korelacijske veze, a koeficijenti korelacije kreću se od -0,14 do 0,12.

Za pretpostaviti je da su utvrđene razlike u koeficijentima korelacije pojedinih bunara uvjetovane specifičnim stambenim čimbenicima (blizina točkastih i/ili difuznih izvora, vrsta i nagib tla, meteorološki uvjeti i sl.)

RASPRAVA

Na području Koprivničko-križevačke županije postoje razlike u kvaliteti podzemne vode koje mogu biti posljedica i različitog intenziteta utjecaja poljoprivrede na onečišćenje vode.

U istraživanim uzorcima vode za piće iz plitkih bunara raspon aritmetičkih sredina izmjerenih koncentracija nitrata kretao se od 0,1 do 279,0 mg/L, što je slično rezultatima ostalih istraživača (3,4). Prosječna koncentracija nitrata od 41,7 mg/L u vodi za piće usporediva je s rezultatima istraživanja utjecaja poljoprivrede koje je proveo Jalali M (9)

2005. godine (49 mg/L). Drugi istraživači navode i znatno niže prosječne koncentracije nitrata u vodi za piće od 8,5 mg/L do 14,9 mg/L (5,6) zbog djelovanja različitih specifičnih stambenih čimbenika (26). Rezultati naših istraživanja pokazuju razlike u koncentraciji nitrata u tri istraživana područja s najvećim udjelom povećanih koncentracija i koncentracija iznad MDK na području Križevaca što je u relaciji i s najvećim brojem velikih stočarskih farmi i intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom (15).

Budući da su utvrđene koncentracije nitrata različite za pojedina područja županije, pretpostavlja se da su rezultat djelovanja specifičnih stambenih čimbenika. Koncentracija nitrata iznad MDK u 38% uzoraka zabilježena je na Križevačkom području gdje je razvijena biljna i stočarska proizvodnja. Dobiveni rezultati znatno su niži u usporedbi s rezultatima Woo-Junga i sur. od 67% (10). Prikazom prostornog rasporeda izmjerenih koncentracija nitrata u četiri koncentracijska područja dobiven je grafički pregled onečišćenih područja po uzoru na Thorburna i sur. (12). S obzirom na udaljenost točkastih izvora onečišćenja od plitkih bunara i dobivene koncentracije nitrata u vodi za piće vidljivo je da je manja udaljenost točkastih izvora, do 10 metara, doprinijela povećanoj koncentraciji nitrata iznad MDK u tzv. lošim bunarima, dok veća udaljenost, više od 20 metara, čak u 93% uzoraka nije imala utjecaja na kvalitetu vode.

Do sličnih zaključaka došli su Gardner i sur. (8) koji smatraju da blizina i broj septičkih tankova, gusta naseljenost i stočarska proizvodnja negativno utječu na kvalitetu vode, dok su nerazvijenost područja, bogatstvo šumama i manji antropogeni utjecaj, preduvjeti niske koncentracije nitrata u vodi. Iako u našem radu nismo istraživali utjecaj difuznih izvora onečišćenja nitratima, u literaturi postoje navodi kako su visoke koncentracije nitrata posljedica višegodišnje gnojidbe i ispiranja nitrata u podzemne vode (7), pa je za pretpostaviti da i na našem istraživanom području postoji utjecaj difuznih izvora na koncentraciju nitrata u vodi za piće.

Budući da je količina oborina jedan od specifičnih stambenih čimbenika koji može utjecati na koncentraciju nitrata te njihovu varijabilnost u vodi za piće, utvrdili smo njihove korelacijske veze. Prema istraženim korelacijskim vezama u našem radu utvrđeno je da nitrati iz pojedinih bunara pokazuju statistički značajnu negativnu ili pozitivnu korelaciju s količinom oborina dok za druge bunare ne postoji takva korelacija. Slične rezultate dobili su i Pacheco i sur. (17) s najnižim koncentracijama nitrata u

vodi za piće za vrijeme kišne sezone zbog miješanja kiše siromašne nitratima s podzemnom vodom, pri čemu vrlo brzo dolazi do učinka razrjeđenja. Nasuprot tome, postoje i drugačiji primjeri koji ističu da do povećanja koncentracije nitrata dolazi sa značajnim porastom količine oborina što uvjetuje ispiranje nitrata iz izvora onečišćenja u okolini bunara u podzemnu vodu (27,28). Rezultati ispitivanja u bunarima gdje nije utvrđena korelacija količine oborina i nitrata u vodi posljedica su nedovoljnih informacija i identifikacija pojedinih čimbenika koji dodatno utječu na koncentraciju nitrata.

ZAKLJUČCI

1. Na području Koprivničko-križevačke županije postoje razlike u kvaliteti podzemne vode koje mogu biti posljedica i različitog intenziteta utjecaja poljoprivrede na onečišćenje vode.
2. Raspon aritmetičkih sredina koncentracija nitrata u plitkim bunarima kretao se od 0,1 do 279 mg/L, a ukupna relativno visoka prosječna koncentracija bila je 41,7 mg/L.
2. Distribucijom relativnih koncentracija utvrđeno je da je 25% uzoraka iznad maksimalno dozvoljene koncentracije propisane Pravilnikom.
3. Prostornim rasporedom utvrđen je različiti udio uzoraka u vodi za piće iz plitkih bunara s koncentracijom nitrata iznad MDK: na području Križevaca 38%, na području Koprivnice 23%, a na području Đurđevca 6%.
4. Blizina točkastih izvora onečišćenja do 10 metara značajno utječe na kvalitetu vode za piće iz plitkih bunara.
5. U pojedinim bunarima utvrđene su statistički značajne pozitivne ($r=0,45$ do $0,87$) ili negativne ($r=-0,30$ do $-0,66$) korelacijske veze, dok u trećoj skupini bunara nije utvrđena korelacija ($r=-0,14$ do $-0,24$) količine oborina i koncentracije nitrata.

LITERATURA

1. European Union (EU) Council Directive 91/676/EEC of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. Official Journal L 1991; 375: 1-8.

2. Addiscott TM, Whitmore AP, Powlson DS. Farming, Fertilizers and the Nitrate Problem. Wallingford, Oxon, UK: CAB International, 1991.
3. Alcocer J, Lugo A, Marin LE. Hydrochemistry of waters from five cenotes and evaluation of their suitability for drinking-water supplies, northeastern Yucatan, Mexico. *Hydrogeol J* 1998; 6: 293-301.
4. Kattan Z. Use of hydrochemistry and environmental isotopes for evaluation of groundwater in the Paleogene limestone aquifer of the Ras Al-Ain area (Syrian Jezireh). *Environ Geol* 2001; 41: 128-44.
5. Kazemi GA. Temporal changes in the physical properties and chemical composition of the municipal water supply of Shahrood, northeastern Iran. *Hydrogeol J* 2004; 12: 723-34.
6. Hallberg GR. Nitrates in groundwater in the United States of America. U: Follet RF, ur. Nitrogen management and groundwater protection: developments in agriculture and managed-forest ecology. Dordrecht: Elsevier, 1989, vol. 21.
7. Xu J, Baker LA, Johnson PC. Trends in ground water nitrate contamination in the Phoenix, Arizona region. *Ground Water Monitoring & Research* 2007; 27: 49-56.
8. Gardner KK, Vogel RM. Predicting ground water nitrate concentration from land use. *Ground water Monitoring & Research* 2005; 43: 343-52.
9. Jalali M. Nitrates leaching from agricultural land in Hamadan, western Iran. *Agr Ecosyst Environ* 2005;110: 210-18.
10. Woo-Jung C, Gwang-Hyun H, Sang-mo L. i sur. Impact of land-use types on nitrate concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in unconfined groundwater in rural areas of Korea. *Agr Ecosyst Environ* 2007; 120: 259-68.
11. Burkart MR, Stoner JD. Nitrate in aquifers beneath agricultural systems. *Water Sci Technol* 2007; 56:59-69.
12. Thorburn PJ, Biggs JS, Weier KL, Keating BA. Nitrate in groundwaters of intensive agricultural areas in coastal Northeastern Australia. *Agr Ecosyst Environ* 2003; 94: 49-58.
13. Nemčić-Jurec J, Mesić M, Bašić F, Kisić I, Zgorelec Ž. Nitrate concentration in drinking water from wells at three different locations in northwest Croatia. *Cereal Res Commun* 2007; 35: 845-48.
14. Mesić M, Bašić F, Grgić Z i sur. Procjena stanja, uzroka i veličine pritisaka poljoprivrede na vodne resurse i more na području Republike Hrvatske (studija). Zagreb: Agronomski fakultet, 2002.
15. Državni zavod za statistiku. Statistički ljetopis, Republika Hrvatska, 2003.
16. Shuman LM. Phosphorus and nitrate nitrogen in runoff following fertilizer application to turfgrass. *J Environ Qual* 2002; 31: 1710-5.
17. Pacheco J, Marin L, Cabrera A, Steinich B, Escolero O. Nitrate temporal and spatial patterns in 12 water-supply wells, Yucatan, Mexico. *Environ Geol* 2001; 40: 708-15.
18. Abu Naser A.A, Ghbn N., Khoudary R. Relation of nitrate contamination of groundwater with methaemoglobin level among infants in Gaza. *EMHJ* 2007; 13: 994-1004.
19. Canter LW. Nitrates in groundwater. Boca Raton, New York, London, Tokyo: Norman, Oklahoma. Lewis publishers, 1997.
20. Ward MH, de Kok TM, Levallois P i sur. Drinking-water nitrate and health-recent findings and research needs. *Environ Health Persp* 2005; 113: 1607-14.
21. Ward MH, Cerhan JR, Colt JS, Hartge P. Risk of non-Hodgkin lymphoma and nitrate and nitrite from drinking water. *Epidemiology* 2006; 17: 375-82.
22. Kakvoća vode - Uzorkovanje - Smjernice za čuvanje uzoraka i rukovanje uzorcima HRN ISO 5667-3
23. Državni hidrometeorološki zavod. Izvještaj o količini oborina 2002-2007.
24. Metoda za određivanje aniona ionskom kromatografijom. HRN EN ISO 10304-1:1998.
25. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće NN 47/2008.
26. Caballero Mesa JM, Armendariz CR, Hardisson de la Torre A. Nitrate intake from drinking water on Tenerife island (Spain). *Sci Total Environ* 2003; 302: 85-92.
27. Atxotegi U, Iqbal MZ, Czarntzki AC. A preliminary assessment of nitrate degradation in simulated soil environments. *Environ Geol* 2003;45: 161-70.
28. Nolan BT, Hitt KJ. Vulnerability of Shallow Groundwater and Drinking Water Wells to Nitrate in the United States. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 7834-40.

S U M M A R Y

MONITORING OF NITRATE CONTENT IN DRINKING WATER IN KOPRIVNICA-KRIŽEVCI COUNTY

J. NEMČIĆ-JUREC and D. VADLA

Institute of Public Health, Koprivnica-Križevci County, Koprivnica, Croatia

Aims: The aim of the study was to establish nitrate concentrations in drinking water originating from shallow wells across Koprivnica-Križevci County, to assess the influence of agricultural point sources on nitrate water contamination, and to explore the correlations between water nitrate concentrations and agro-ecologic factors.

Methods: During the 2002-2007 period, a total of 1170 potable water samples were taken from 104 shallow wells across Koprivnica-Križevci County. Given the geographical and developmental determinants, the investigated area was divided into three sections: Koprivnica, Križevci and Đurđevac areas. Potable water was sampled throughout the 6-year, all season-period conformant to the HRN ISO 5667-3 standard. Nitrate concentrations in potable water samples were established using ion chromatography (HRN EN ISO 10304-1:1998). The total amount of downfalls subsequently correlated to nitrate concentrations was determined by summing up individual metric values provided by the State Meteorological and Hydrological Service. Data were analyzed in a descriptive manner and compared to the maximal allowable concentrations (MAC) stipulated under the Ordinance on Potable Water Safety, as well as to the limit values recommended under the Nitrates Directive. The χ^2 -test produced statistically significant differences.

Results: In 25% (n=294) of water samples, nitrate concentration exceeded MAC. The majority of unsafe samples were recovered in Križevci area (38%; n=382), followed by Koprivnica (23%; n=613) and Đurđevac area (6%; n=175). The mean range spanned from 0.1 to 279.0 mg/L, while the total mean nitrate concentration was 41.7 mg/L. The highest mean nitrate concentration of 53.9 mg/L was measured in Križevci area, followed by 38.8 mg/L in Koprivnica and the lowest 24.9 mg/L in Đurđevac area. Out of 75% of safe water samples, the measured nitrate concentration was below 25 mg/L limit value recommended under the Directive in as much as 52% of samples. Given the detected nitrate concentrations in the sampled well water, the wells were classified as satisfactory, occasionally unsatisfactory and unsatisfactory. The influence of point sources was assessed based on their distance. In roughly 50% of samples taken from occasionally or definitely unsatisfactory wells, point sources were located up to 10 meters away, while in as much as 93% of samples taken from satisfactory wells the point sources were situated over 20 meters away (p<0.01). For some of the wells, statistically significant positive (r=0.45 to 0.87) or negative (r=-0.30 to -0.66) correlations between the amount of downfalls and nitrate concentrations were established, while in the third well group this correlation (r=-0.14 to -0.24) was lacking.

Discussion and Conclusions: The results obtained are comparable to those of similar studies undertaken in regions having a similar agro-ecological and agricultural profile. Across the Koprivnica-Križevci County, differences in the underground water quality may arise as a consequence of water contamination due to distinctive agricultural activities. The range of the mean nitrate concentrations established in potable water samples recovered from shallow wells was wide; the total mean nitrate concentration was relatively high (41.7 mg/L). The distribution of relative concentrations revealed 25% of samples to have nitrate concentrations higher than MAC under the Ordinance. Spatial distribution revealed the majority of unsafe water samples to stem from Križevci area (38%), consistent with the majority of large husbandries situated therein. Contaminating point sources located not farther than 10 meters from shallow wells significantly influence the quality of drawn water. Respective of correlations between the amount of downfalls and water nitrate concentrations, both negative and positive links were established.

Key words: drinking water, the Nitrates Directive, nitrates, environment and health, Koprivnica-Križevci County