

HRVATSKI ZAVOD ZA JAVNO ZDRAVSTVO I ŽUPANIJSKI ZAVODI ZA JAVNO ZDRAVSTVO
pod pokroviteljstvom ministra zdravstva, izv. prof. dr. sc. Vilija Beroša, dr. med. organiziraju

XXVII.

ZNANSTVENO – STRUČNI SKUP

3. - 6. listopada
2023. godine
Hotel Lišanj
Novi Vinodolski



VODA I JAVNA
VODOOPSKRBA

ZBORNİK RADOVA

PROCEEDINGS

XXVII. ZNANSTVENO – STRUČNI SKUP

XXVII. SCIENTIFIC AND PROFESSIONAL CONFERENCE



VODA I JAVNA VODOOPSKRBA

WATER AND PUBLIC WATER SUPPLY

3. - 6. listopada 2023. godine
Hotel Lišanĳ, Novi Vinodolski

ORGANIZATORI / ORGANIZERS

Hrvatski zavod za javno zdravstvo / Croatian Institute of Public Health
Županijski zavodi za javno zdravstvo / County Institutes of Public Health

POKROVITELJ / PATRON

Ministar zdravstva izv. prof. dr. sc. Vili Beroš, dr. med.

IZDAVAČ / PUBLISHER

Hrvatski zavod za javno zdravstvo / Croatian Institute of Public Health

GLAVNI UREDNIK / CHIEF EDITOR

dr. sc. Magdalena Ujević Bošnjak dipl. ing.

LEKTURA / PROOFREADING

Ana Remetin, univ.spec.philol.

NASLOVNICA / COVER

Foto
Helena Prskalo
Livija Kurajica
Magdalena Ujević Bošnjak
www.freepik.com

Dizajn
Scapen Design

LIKOVNO-GRAFIČKA PRIPREMA / DESIGN AND PREPRESS

Scapen Design

TISAK I UVEZ / PRINTING AND BINDING

Studio HS internet d.o.o

NAKLADA / ISSUE

15

ISBN 978-953-8362-33-0

CIP zapis je dostupan u računalnome katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 001195633.
A CIP catalogue record of this publication is available from the National And University Library in Zagreb under No 001195633.

ORGANIZACIJSKI ODBOR / ORGANIZING COMMITTEE

Predsjednik / Chair

dr. sc. **Magdalena Ujević Bošnjak**, dipl. ing., Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

Potpredsjednik / Vice chairman

doc. dr. sc. **Željko Linšak**, dipl. sanit. ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka

Članovi / Members

Damir Andabaka, dipl.ing., Medicinski fakultet, Škola narodnog zdravlja „Andrija Štampar“, Zagreb

Katica Boban, dipl. ing., Državni inspektorat, Zagreb

izv. prof. dr. sc. **Aleksandar Bulog**, dipl. sanit. ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije, Rijeka

Tatjana Burić, dipl. ing., Državni inspektorat, Zagreb

dr. sc. **Željko Dadić, dipl. ing.**, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

nasl.doc.dr.sc **Marin Glad**, dipl.sanit.ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka

doc. dr. sc. **Ivan Halkijević**, dipl. ing., Građevinski fakultet, Zagreb

dr.sc. **Pavle Jeličić**, dr.med.univ.mag.admin.sanit., Specijalist epidemiologije i zdravstvene ekologije,
Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

izv. prof. dr. sc. **Darija Vukić Lušić**, dipl. sanit. ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije, Rijeka

Ante Maretić, dipl.ing., VIO Žrnovnica Crikvenica Vinodol d.o.o, Novi Vinodolski

Ante Milat, dipl.ing., VIO Žrnovnica Crikvenica Vinodol d.o.o, Novi Vinodolski

Marija Pašalić, dipl. ing., Ministarstvo zdravstva, Zagreb

mr. sc. **Vanda Piškur**, dipl. sanit. ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije, Rijeka

Valentina Zoretić-Rubes, dipl. ing., Ministarstvo zdravstva, Zagreb

Jurica Štiglić, dipl.ing., Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

Igor Uremović, dipl.ing., VIO Žrnovnica Crikvenica Vinodol d.o.o, Novi Vinodolski

Đino Zmijarević, dipl. ing., Hrvatske vode, Zagreb

ZNANSTVENI ODBOR / SCIENTIFIC COMMITTEE

Predsjednik / Chair

dr. sc. **Magdalena Ujević Bošnjak**, dipl.ing., Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

Potpredsjednik / Vice chairman

izv. prof. dr. sc. **Krunoslav Capak**, prim. dr. med., Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

Članovi / Members

izv.prof.dr.sc. **Josip Ćurko**, dipl. ing., Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Zagreb

dr. sc. **Željko Dadić**, dipl. ing., Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb

izv. prof. dr. sc. **Mirna Habuda-Stanić**, dipl. ing., Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Osijek

dr. sc. **Ana Kovačić**, dipl. ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije, Split

izv. prof. dr. sc. **Darija Vukić Lušić**, dipl. sanit. ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije, Rijeka

prof. dr. sc. **Davor Ljubas**, dipl. ing, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

prof. dr. sc. **Marin Matošić**, dipl. ing., Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Zagreb

dr. sc. **Jasna Nemčić Jurec**, dipl. ing., Zavod za javno zdravstvo Koprivničko – križevačke županije, Koprivnica

izv. prof. dr. sc. **Vedran Poljak**, dr.med., Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za studije mora

dr. sc. **Sonja Tolić**, dipl. ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar, Zagreb

Recenzenti

izv.prof.dr.sc. **Josip Ćurko**, dipl. ing., Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Zagreb

izv. prof. dr. sc. **Željko Duić**, dipl. ing., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb

Nikolina Novotni Horčićka, dipl. ing., Varkom d.d., Varaždin

dr. sc. **Ana Kovačić**, dipl. ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije, Split

izv. prof. dr. sc. **Darija Vukić Lušić**, dipl. sanit. ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije, Rijeka

prof. dr. sc. **Davor Ljubas**, dipl. ing, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

izv. prof. dr. sc. **Jelena Parlov**, dipl. ing., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb

izv. prof. dr.sc. **Vedran Poljak**, Sveučilišni odjel za studije mora, Split

dr. sc. **Damir Ruk**, dipl. ing., Koprivničke vode d.o.o., Koprivnica

dr. sc. **Sonja Tolić**, dipl. ing., Nastavni zavod za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar, Zagreb

dr. sc. **Damir Tomas**, dipl. ing., Hrvatske vode, Zagreb

Svi podatci navedeni u ovome ZBORNIKU RADOVA isključiva su odgovornost autora radova. Izdavač nije odgovoran za bilo kakvu upotrebu podataka koji se pojavljuju u ovom dokumentu. Također, izdavač neće biti odgovoran za bilo kakve pogreške, jezične i slično, koje se nalaze u radovima autora.

All pieces of information provided in these PROCEEDINGS are the sole responsibility of the authors of the manuscripts. Publisher is not responsible for any use of the data appearing in this document. Also, the publisher shall not be liable for any kind of errors, including language mistakes, found in the manuscripts.

SADRŽAJ / CONTENT

1. Halkijević I., Vouk D., Nakić D., Posavčić H., Lich K.: UTJECAJ POTRESA NA VODOOPSKRBNE MREŽE / EFFECTS OF EARTHQUAKE ON WATER SUPPLY NETWORKS	15
2. Husband S., Boxall J.: RAZUMIJEVANJE PROCESA KVALITETE VODE U DISTRIBUCIJSKIM SUSTAVIMA I UPRAVLJANJE ISTIMA / UNDERSTANDING AND MANAGING WATER QUALITY PROCESSES IN DISTRIBUTION SYSTEMS	31
3. Zoretić Rubes V.: NOVI ZAKONODAVNI OKVIR U PODRUČJU VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU / NEW LEGISLATIVE FRAMEWORK IN THE AREA OF WATER FOR HUMAN CONSUMPTION	37
4. Kovačić A., Puljak T., Mamić M.: HETEROTROFNE BAKTERIJE KAO INDIKATORI PROBLEMA U VODOOPSKRIBNOJ MREŽI / HETEROTROPHIC BACTERIA AS INDICATORS OF PROBLEMS IN THE WATER SUPPLY NETWORK	39
5. Jambrošić K., Glumac N., Kolenić N., Stanković A., Smolković B.: PRIMJENA LUMINOMETRA U MIKROBIOLOŠKOJ ANALIZI VODE / APPLICATION OF LUMINOMETER IN MICROBIOLOGICAL WATER ANALYSIS	47
6. Jadrušić, M., Vuković M., Grilec D., Lakić M.: ANALIZA BAKTERIJA <i>LEGIONELLA PNEUMOPHILA</i> U KRŠKIM IZVORIMA I U VODOOPSKRIBNOJ MREŽI / ANALYSIS OF <i>LEGIONELLA PNEUMOPHILA</i> IN KARST SPRINGS AND IN THE WATER SUPPLY NETWORK	55
7. Štiglic J., Novak J., Ujević Bošnjak M.: USPOREDBA MIKROBIOLOŠKIH ANALIZA NASUPROT AMPLIKON METAGENOMSKE ANALIZE PATOGENIH MIKROORGANIZAMA U VODI ZA LJUDSKU POTROŠNJU / MICROBIOLOGICAL ANALYSIS VERSUS AMPLICON METAGENOMIC ANALYSIS OF PATHOGENS IN WATER FOR HUMAN CONSUMPTION	63
8. Novotni-Horčička N., Marković T., Karlović I., Kovač I.: PRIMJENA STABILNIH IZOTOPA I KEMIJSKIH PARAMETARA ZA ODREĐIVANJE UDJELA VODE IZ POJEDINIH IZVORIŠTA U VODOOPSKRIBNOJ MREŽI / APPLICATION OF STABLE ISOTOPES AND CHEMICAL PARAMETERS TO DETERMINE WATER PORTIONS FROM WATER SOURCES IN WATER SUPPLY SYSTEM	71
9. Tomas D.: ZAHTEJEVI DIREKTIVE O KVALITETI VODE NAMIJENJENE ZA LJUDSKU POTROŠNJU (PRE-INKAJ) / REQUIREMENTS OF THE DIRECTIVE ON THE QUALITY OF WATER INTENDED FOR HUMAN CONSUMPTION [RECAST]	81
10. Rotim, K., Šajnović I., Čurko J., Prskalo H., Šušić I., Gajšak F., Trumbetić I., Ujević Bošnjak M.: ANALIZA VODE S JAVNIH SLAVINA NA PODRUČJU GRADA ZAGREBA I INDEKSI STABILNOSTI VODE / ANALYSIS AND STABILITY INDEX OF WATER FROM PUBLIC TAPS IN THE CITY OF ZAGREB	89
11. Andabaka D., Senta Marić A., Čepelak R., Šafranić B., Kereta B.: STANJE VODOOPSKRIBNE INFRASTRUKTURE U REPUBLICI HRVATSKOJ ZA PERIOD 2002.-2022. / STATE OF WATER SUPPLY INFRASTRUCTURE IN THE REPUBLIC OF CROATIA FOR THE PERIOD 2002-2022.	101
12. Piškur V., Vukić Lušić D., Bastijanić M., Živković S., Cenov A., Šimić R., Glad M.: IZAZOVI U VODOOPSKRIBI NA PODRUČJU GRADA ČABRA / WATER SUPPLY CHALLENGES IN THE AREA CITY OF ČABAR	109
13. Goričanec V., Antičević M., Sviben M., Beck R., Gagović E., Šimunović V., Ujević Bošnjak M.: PRELIMINARNI REZULTATI ODREĐIVANJA PARAZITA <i>CRYPTOSPORIDIUM</i> I <i>GIARDIA</i> U VODI ZA LJUDSKU POTROŠNJU U REPUBLICI HRVATSKOJ / PRELIMINARY RESULTS OF THE DETERMINATION OF <i>CRYPTOSPORIDIUM</i> AND <i>GIARDIA</i> IN WATER FOR HUMAN CONSUMPTION IN THE REPUBLIC OF CROATIA	123
14. Ruk D., Horvat I., Nemčić Jurec J., Kovač I.: UTJECAJ SEIZMIKE NA PODZEMNU VODU / SEISMIC EFFECTS ON GROUNDWATER	131
15. Vukić Lušić D., Cenov A., Glad M., Piškur V., Sučić N., Peranić Mehanović T., Jerinić L., Lušić D., Tomić Linšak D., Linšak Ž.: PRAĆENJE <i>Legionella</i> spp. I MIKROBIOLOŠKA ISPRAVNOST BAZENSKE VODE U PRIMORSKO-GORANSKOJ ŽUPANIJI / SURVEILLANCE OF <i>Legionella</i> spp. AND MICROBIOLOGICAL SAFETY OF POOL WATER IN PRIMORSKO GORANSKA COUNTY	139

16. Bezik D., Babić H., Ružkan I., Petrovický Šveiger B., Kralj M., Marković T., Toth L., Sučić H., Benkotić S., Turić N.: **HALOOCETENE KISELINE U BAZENSKIM VODAMA NA PODRUČJU OSJEČKO-BARANJSKE I VUKOVARSKO-SRIJEMSKE ŽUPANIJE** / HALOACETIC ACIDS IN SWIMMING POOL WATERS OF OSIJEK-BARANJA AND VUKOVAR-SRIJEM COUNTIES 151
17. Grozdanić O., Cindrić A.M., Finderle I., Omanović D.: **RASPODJELA METALA U TRAGOVIMA, ODREĐIVANJE BIORASPOLOŽIVE FRAKCIJE I PROCJENA RIZIKA U MORSKOM OKOLIŠU POD DUGOGOĐIŠNJIM UTJECAJEM INDUSTRIJE** / DISTRIBUTION OF TRACE METALS, BIOAVAILABLE FRACTION DETERMINATION AND RISK ASSESSMENT IN A MARINE ENVIRONMENT UNDER LONG-TERM INDUSTRIAL IMPACT 161
18. Dvorski M., Vitale K., Andabaka D., Likić R., Vinković Vrček I.: **ONEČIŠĆENJE VODE NANOČESTICAMA PLASTIKE** / WATER POLLUTION WITH PLASTIC NANOPARTICLES 171

RADIONICA

19. Voditelj: Dr. Stewart Husband: **RAZUMIJEVANJE PONAŠANJA DISTRIBUCIJSKOG SUSTAVA IZ VREMENSKIH SERIJA PODATAKA O MUTNOĆI I JEDNOSTAVNIH ALATA ZA IZRADU UČINKOVITIH DUGOROČNIH OPERATIVNIH PLANOVA** / UNDERSTANDING DISTRIBUTION SYSTEM BEHAVIOUR FROM TURBIDITY TIME-SERIES DATA AND SIMPLE TOOLS TO CREATE EFFECTIVE LONG-TERM OPERATING PLANS

POSTER

20. Josipović R., Pavlić Z., Deanković D.: **PROBLEMI U SUSTAVU VODOOPSKRBE NA PODRUČJU GRADA SLAVONSKOG BRODA** / PROBLEMS IN THE WATER SUPPLY SYSTEM IN THE CITY OF SLAVONSKI BROD 179

UTJECAJ POTRESA NA VODOOPSKRIBNE MREŽE

EFFECTS OF EARTHQUAKE ON WATER SUPPLY NETWORKS

Ivan Halkijević¹, Dražen Vouk¹, Domagoj Nakić¹, Hana Posavčić¹, Katarina Lich¹

¹*Sveučilište u Zagrebu Građevinski fakultet, Kačićeva 26, Zagreb, Hrvatska*

ivan.halkijevic@grad.unizg.hr

SAŽETAK

Izlaže se metodologija kojom se pomoću empirijski utvrđenih izraza procjenjuje seizmičkim događajem uzrokovan broj oštećenja na vodoopskrbnoj mreži koji zahtijeva sanaciju, tj. popravak. Osnova metodologije statistički je utvrđen odnos između broja novonastalih oštećenja na vodoopskrbnoj mreži i vrijednosti parametra pobude tla uslijed seizmičkog događaja, s ciljem procjene ukupne štete i planiranja aktivnosti sanacije. Nastala se oštećenja generiraju uslijed privremenih (kratkotrajnih) i trajnih deformacija tla kao posljedica širenja različitih vrsta seizmičkih valova i oštećenja tla u vidu pojave klizišta, likvefakcije, rasjeda i sl. Izložena metodologija prezentirana je na primjerima potresa u Hrvatskoj iz 2020. godine.

Ključne riječi: vodoopskrbna mreža, potres, funkcije ranjivosti, deformacije tla.

ABSTRACT

The methodology that uses empirical equations to estimate the number of failures on a water supply network, as a result of a seismic event, is presented here. The basis of the methodology is the statistically determined relationship between the number of new failures on the water supply network and the ground excitation parameters due to the seismic event, in order to estimate the cost of overall damage, for which further rehabilitation measures are planned. The resulting damage is caused by temporary (short-term) and permanent ground deformations due to the propagation of different types of seismic waves and soil impairments, such as landslides, liquefaction, faults, etc. The methodology is presented using examples of earthquakes in Croatia in 2020.

Keywords: water supply network, earthquake, vulnerability functions, soil deformations.

1. UVOD

U slučaju seizmičkog događaja, tj. potresa, dolazi do otpuštanja nakupljene potencijalne elastične energije iz Zemljine kore u obliku seizmičkih valova, a što se manifestira gibanjem tla u određenom periodu [1,2]. Nakon seizmičkih događaja, pogotovo onih razornih, opažaju se oštećenja na nadzemnim građevinama, ali znatne posljedice takav događaj ostavlja i na podzemne infrastrukturne cjevovodne sustave, kao što su mreže vodoopskrbe i odvodnje.

Kako je vodoopskrbna mreža u neposrednom dodiru s tlom koje podrhtava, na cjevovodima se, uslijed drugačije krutosti cijevnog materijala u odnosu na materijal u kojem je cjevovod ugrađen, javljaju dodatna naprezanja koja mogu uzrokovati deformacije i oštećenja na cjevovodima, u vidu smanjenja obodne krutosti, puknuća, uzdužnog i posmičnog odvajanja spojeva, tj. diferencijalnih pomaka na mjestu spajanja cijevi, fasonskih komada i vodovodnih armatura ili nekog drugog oblika oštećenja i deformacije koji mogu uzrokovati gubi-

tak funkcionalnosti. Nije potrebno dodatno napominjati da je funkcioniranje vodoopskrbnog sustava nužan preduvjet opstojnosti potresom pogođene sredine, a da uslijed gubitka funkcionalnosti dolazi i do povećanih vodnih gubitaka, ekonomskih gubitaka isporučitelja vodnih usluga, rizika pojave hidričnih bolesti uslijed izostanka zdravstveno ispravne vode, nemogućnosti osiguranja protupožarnih količina i sl.

Oštećenja vodoopskrbne mreže kod seizmičkog događaja ovise o jakosti seizmičkog događaja, tehničkim karakteristikama cjevovodne mreže te uvjetima okolnog tla. Ovakva oštećenja vodovodne mreže uslijed seizmičkog se događaja mogu pripisati privremenim (kratkotrajnim) i trajnim deformacijama tla. Privremene deformacije nastaju kao rezultat širenja različitih vrsta seizmičkih valova, manifestiraju se kao prethodno spomenuta trešnja tla, pri čemu ne dolazi do gubitka stabilnosti tla, dok oštećenja cjevovoda koreliraju s relativnim pomakom između tla i cjevovoda. Trajne deformacije tla posljedica su gubitka stabilnosti tla, a najčešće se ogledaju kroz pojavu klizišta, rasjeda, slijeganja i likvefakcije tla [3,4].

Privremene deformacije općenito uzrokuju mnogo manje razine naprezanja i deformacija cjevovoda, ali budući da uslijed širenja seizmičkih valova obuhvaćaju šire područje, oštećenja na cjevovodima uslijed ovih deformacija mogu u nekim slučajevima biti dominantna onda kada se javljaju pulsacije vršnih brzina tla ili ondje gdje karakteristike tla uzrokuju interferenciju valova s rezultirajućim većim pomacima tla, tj. cjevovoda [5].

Kako se radi o podzemnim, najvećim dijelom vizualno nedostupnim, objektima, nemoguće je utvrditi broj i karakter svih oštećenja nastalih nakon seizmičkog događaja. Stoga se, u svrhu uvida u stanje oštećenosti nakon potresa, izrađuju procjene broja novonastalih oštećenja. Ovakve procjene oštećenja temelje se na kvantitativnim (empirijskim jednadžbama) ili kvalitativnim analizama u kojima se novonastala oštećenja dovode u vezu s magnitudom, intenzitetom ili drugim parametrima seizmičkog događaja. Prve ovakve analize objavili su autori s područja SAD-a, Japana i Meksika nakon prikupljanja podataka o oštećenjima vodoopskrbnih sustava. Kvantitativne metode temelje se na statističkoj obradi broja novonastalih puknuća i parametara seizmičke pobude tla, a rezultat su takvih analiza tzv. funkcije ranjivosti (funkcije oštećenja), koje, ovisno o pojedinim tehničkim karakteristikama vodoopskrbne mreže, procjenjuju broj nastalih oštećenja. Pojedine funkcije ranjivosti, naročito one objavljene u novije vrijeme uvažavaju i starost cjevovoda, cijevni materijal, vrstu spoja i brtvenog sredstva, promjer cjevovoda, tehnologiju gradnje, geomehaničke karakteristike i kemijsku agresivnost okolnog tla, razinu podzemne vode, uvjete ležišta (posteljice) cjevovoda te izvedbu uporišta na horizontalnim i vertikalnim krivinama.

Obično se za vodoopskrbne mreže uslijed širenja seizmičkih valova, tj. privremenih deformacija, može očekivati 15 – 20 % novih oštećenja, dok se uslijed trajnih deformacija tla može očekivati oko 80 – 85 % novih oštećenja. Međutim, navedeno treba uzeti sa znatnom rezervom budući da pojedine studije navode i drukčije (neke čak i podjednake) omjere javljanja oštećenja [6].

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Metodologija procjene oštećenja na vodoopskrbnim mrežama nastalih nakon seizmičkog događaja

Funkcijom ranjivosti se, u pravilu, iskazuje broj oštećenja (puknuća i prekomjernih deformacija koje ne omogućuju ispravno funkcioniranje cjevovoda te zahtijevaju sanaciju, tj. popravak) ili vjerojatnost prekoračenja nekog graničnog stanja vodoopskrbne mreže (npr. dozvoljene vertikalne deformacije cijevi) u odnosu na vrijednosti parametra pobude tla uslijed seizmičkog događaja, najčešće putem vršne horizontalne brzine tla (engl. peak ground velocity, PGV), vršnog horizontalnog ubrzanja tla (engl. peak ground acceleration, PGA) te iznosa trajnih deformacija (nepovratnih pomaka) tla (PGD), [1,2,3,4].

Funkcije ranjivosti izrađuju se na temelju prikupljenih osnovnih tehničkih podataka o vodoopskrbnoj mreži (cijevni materijali, promjeri, trase, starost, način spajanja i dr.), prikupljenih parametara seizmičke pobude tla

(PGV, PGA, PGD) i s njima povezanih stvarno evidentiranih oštećenja na vodoopskrbnoj mreži. Statističkom analizom utjecaja vrijednosti parametara seizmičke pobude na javljanje evidentiranih oštećenja definira se oblik funkcije ranjivosti, pri čemu se u funkcionalnu vezu stavljaju osnovne tehničke karakteristike vodoopskrbne mreže s parametrima deformacija tla.

Jednu od najranijih korelacija između seizmičkih parametara PGA i oštećenja cjevovoda, pri čemu se nisu razlikovala oštećenja nastala zbog privremenih i trajnih deformacija tla, izveli su Katayama i suradnici su 1975. godine [7]. Eguchi i suradnici između 1981. i 1983. godine korelirali su stupanj oštećenja cjevovoda sa stupnjevima Mercallijevog intenziteta te preporučili da se vrednuju samo oštećenja zbog propagacije seizmičkih valova. Funkcije ranjivosti razvili su za lijevano-željezne i zavarene čelične cijevi, a zaključili su da će azbestno-cementni cjevovodi i zavareni čelični cjevovodi imati sličan stupanj oštećenja kao cjevovodi od sivog lijeva [8,9].

Barenberg je 1989. godine predložio da seizmički generirana oštećenja cjevovoda koreliraju s privremenim deformacijama tla, tj. vršnom horizontalnom brzinom tla, odnosno da su u korelaciji s trajnim deformacijama s vidljivim površinskim rasjedima, likvefakcijom i drugim rezultirajućim pojavama [10]. O'Rourke i Ayala 1993. su godine proširili Barenbergove rezultate s cjevovodima većih profila (do DN 1800) od sivog lijeva, azbestno-cementnim i armiranobetonskim cjevovodima. Njihova istraživanja usvojila je i američka Savezna agencija za upravljanje u krizama (Federal Emergency Management Agency, FEMA) u okviru Metodologije za procjenu šteta od katastrofa (engl. Methodology for Estimating Potential Losses from Disasters, HAZUS) kao metodu procjene nastalih oštećenja uslijed potresa [11].

Honegger i Eguchi 1992. su godine na temelju podataka od četiri potresa definirali utjecaj trajnih deformacija tla na javljanje oštećenja na vodoopskrbnoj mreži, pri čemu su uvažene krute (sivi lijev, beton, azbest cement) i elastične cijevi (nodularni lijev, polivinil-klorid, čelik) [12]. Toprak i O'Rourke 1998. su godine, na temelju obrade većeg broja seizmičkih podataka i gotovo 12,000 km vodoopskrbne mreže na području Los Angelesa, utvrdili statistički najznačajnije korelacije između broja oštećenja i vršne horizontalne brzine tla. Izrazi su razvijeni prvenstveno za oštećenja cjevovoda od sivog lijeva, iako je napravljena i ograničena usporedba s oštećenjima za druge vrste cijevnih materijala. Također su uvažili i utjecaj promjera pa su izrazi grupirani za promjere \leq DN 600, tj. za promjere $>$ DN 600 [13].

O'Rourke i Jeon 1999. i 2000. su godine definirali pojedinačne funkcije ranjivosti za cjevovode od sivog lijeva, nodularnog lijeva te azbestno-cementne i čelične cjevovode. Njihovi izrazi, uz PGV, uvažavaju i promjer cijevi, tj. sam utjecaj promjera na javljanje oštećenja [14]. Eidinger, J. je 2001. godine predložio dvije funkcije ranjivosti: jednu za utjecaj prolaska seizmičkih valova i drugu za utjecaj trajnih deformacija tla na pojavu novih oštećenja na mreži. Navedene funkcije ranjivosti dane su za prosječan broj oštećenja na 100 [m] vodoopskrbne mreže za različite cijevne materijale te male (\leq DN 300) i velike (\geq DN 400) promjere [15].

Američki institut za građevinske znanosti (National Institute of Building Sciences), u okviru projekta smanjenja rizika za komunalne i transportne sustave uslijed prirodnih opasnosti (engl. American Lifelines Alliance, ALA), preuzimanjem Eidingerovih rezultata te analizom podataka seizmičkih događaja iz SAD-a, Japana i Meksika, razvio je funkcije ranjivosti u ovisnosti vršne brzine tla, trajne deformacije tla, cijevnog materijala, promjera te korozivnosti tla. Ove funkcije ranjivosti koristi i računalni program HAZUS-MH, koji se za ovakve procjene uobičajeno koristi na području SAD-a. Ujedno, izrađivači preporučuju razvijene funkcije ranjivosti kada nisu poznati tehnički podaci o materijalu cijevi, načinu spajanja, promjerima, stanju korozije i sl.

Pineda i Ordaz, analizirajući podatke seizmičkih događaja za vodoopskrbni sustav Mexico Citya 2003. godine, zaključili su da PGV daje precijenjeni broj oštećenja za potrese magnitude 8 i manje, te su predložili korigirajući parametar PGV2/PGA [16]. O'Rourke i Deyoe 2004. su godine istraživali razlike između funkcija ranjivosti razvijenih od strane FEMA-e (HAZUS) i drugih autora, pri čemu su zaključili da su najznačajnije razlike rezultat korištenih skupova podataka koji se odnose na vrstu seizmičkog vala, konkretno na razlike

između utjecaja sekundarnih (transverzalnih valova kod kojih čestice tla vibriraju okomito na smjer širenja vala) i Rayleighjevih valova (kod kojih se čestice gibaju u vertikalnoj ravnini, po eliptičnoj putanji u smjeru obrnutom od smjera širenja seizmičkog vala) [17].

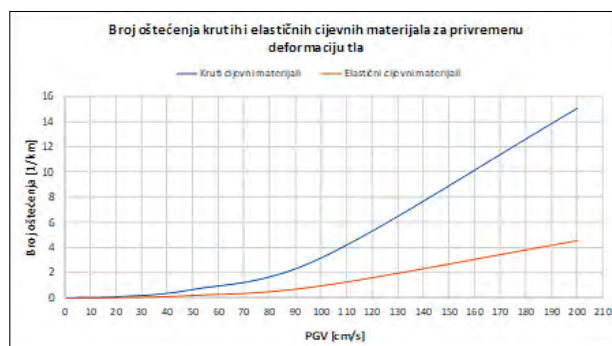
O'Rourke i suradnici 2014. su godine definirali funkcije ranjivosti za medijan potrebnih popravka po 1 [km] azbestcementnih i lijevanoželjeznih cijevi izloženih privremenim deformacijama tla, a u ovisnosti srednje vrijednosti od dvije vršne horizontalne brzine tla svih relevantnih mjerenja [18]. Halfaya i suradnici predložili su indeks ranjivosti vodoopskrbne mreže na temelju proširenja bilo koje funkcije ranjivosti korekcijskim koeficijentima kojima se u obzir uzimaju promjeri cijevi od $DN < 75$ do $DN > 1100$, različite vrste materijala i pripadajuće vrste spoja te postojanja likvefakcije tla [2]. Lee i suradnici 2020. su godine predložili proširenu ALA metodu dodatnim koeficijentima kojima su uvažili vrstu cijevnog materijala, promjer cijevi, uvjete ugradnje te također postojanje likvefakcije tla [19].

Navedene ALA i HAZUS (O'Rourke i Ayala) te Honegger & Eguchi metode su procjene oštećenja na komunalnim građevinama, plinovodima i naftovodima (ALA), te na vodoopskrbnoj i kanalizacijskoj mreži (HAZUS (O'Rourke i Ayala) te Honegger & Eguchi), koje za sustavnu analizu seizmičke ranjivosti i rizika komunalnih objekata, uzimajući u obzir interakcije između različitih komponenata i sustava (npr. prometni sustav), preporučuje Europska komisija sukladno dokumentima Systemic Seismic Vulnerability and Risk Analysis for Buildings, Lifeline Networks and Infrastructures Safety Gain (2013.), te dokumentu Guidelines for deriving seismic fragility functions of elements at risk: Buildings, lifelines, transportation networks and critical facilities (2013.), proizašlima iz istraživačkog znanstvenog projekta SYNER-G. Navedenim znanstvenim projektom SYNER-G razvio se inovativni metodološki okvir za procjenu fizičke, kao i socio-ekonomske seizmičke ranjivosti i rizika na urbanoj te regionalnoj razini.

HAZUS metoda (O'Rourke i Ayala) za procjenu broja oštećenja nastalih uslijed privremenih deformacija tla, R_p 1/km, definirana je kao:

$$R_p = K_3 \cdot 0,0001 \cdot PGV^{2.25}$$

gdje je: PGV vršna horizontalna brzina tla u cm/s, a K_3 koeficijent ovisan o deformacijskom ponašanju cijevnog materijala koji prima vrijednost 1,0 za krute cijevne materijale (sivi lijev, beton, azbest cement) te 0,3 za elastične cijevne materijale (nodularni lijev, polivinil-klorid, čelik), [20]. Promjena broja oštećenja elastičnih i krutih materijala u ovisnosti vršne horizontalne brzine tla prikazana je na slici 1.



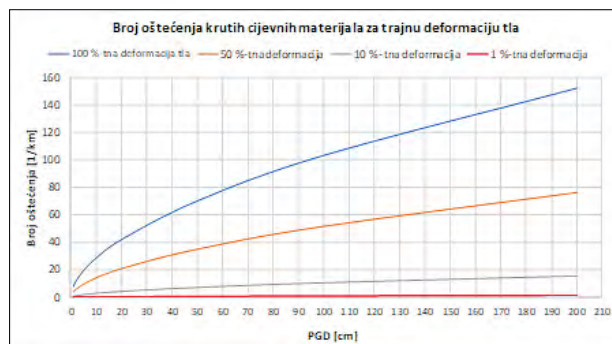
Slika 1. Broja oštećenja elastičnih i krutih cijevnih materijala za privremene deformacije tla

Honegger-Eguchijeva metoda za procjenu oštećenja nastalih uslijed trajnih deformacija tla, R_t 1/km, dana je sljedećim izrazom:

$$R_t = K_3 \cdot P_{td} \cdot 7,821 \cdot PGD^{0.56}$$

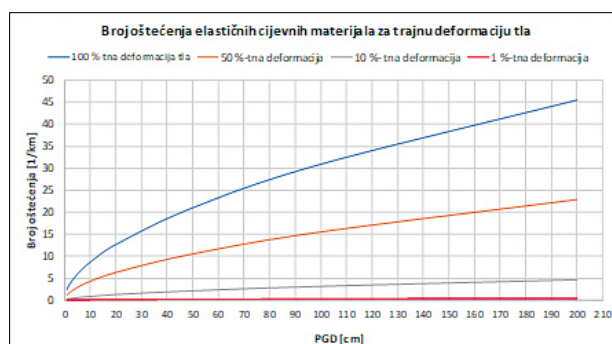
pri čemu je PGD trajno pomicanje tla nakon potresa u cm, a koeficijent K_3 poprima vrijednosti kako je pret-

hodno navedeno. Ptd % predstavlja vjerojatnost javljanja likvefakcije (ili drugih trajnih deformacija tla, npr. klizišta) nakon seizmičkog događaja, [20]. Ova vjerojatnost iskazuje se kao odgovarajuća pripadna vrijednost koeficijenta koja je ovisna o lokalnim geološkim i geomehaničkim uvjetima tla te magnitudi potresa. Grafički prikaz promjene broja oštećenja krutih i elastičnih cijevnih materijala u odnosu na trajne deformacije tla dan je na slikama 2 i 3.



Slika 2. Broj oštećenja krutih cijevnih materijala za trajne deformacije tla

Među različitim zabilježenim seizmičkim parametrima, statistički najznačajnije korelacije pronađene su za vršne horizontalne brzine tla, PGV, radi nastanka aksijalnih deformacija u tlu uslijed širenja seizmičkih valova, pri čemu se, ovisno o nastalom relativnom pomaku između cjevovoda i okolnog tla, deformira i sam cjevovod. Bitno je napomenuti da različiti autori različito definiraju PGV. Tako se PGV definira kao veća od dvije horizontalne komponente brzine zabilježene tijekom potresa, zatim kao geometrijska sredina dviju najvećih horizontalnih komponenti brzine, te kao najveća zabilježena horizontalna vrijednost brzine.



Slika 3. Broj oštećenja elastičnih cijevnih materijala za trajne deformacije tla

Primarni razlog zašto je PGV bolji pokazatelj oštećenja cjevovoda u odnosu na PGA njegov je odnos prema deformaciji tla. PGV pokazuje bolji odziv tla od PGA kada se promatra u funkciji vremena, što ga čini prihvatljivijim za determinističke modele. Stoga je PGV i najčešće korišteni seizmički parametar za procjenu šteta na vodoopskrbnim i kanalizacijskim mrežama uslijed seizmičkog djelovanja, pa će se za procjenu oštećenja na predmetnom području analizirati samo funkcije ranjivosti koje uključuju procjenu na osnovi PGV-a.

Drugi relevantni parametri koje je potrebno uvažiti odnose se na vrstu cijevnog materijala, vrstu spoja i promjere cijevi. Naime, pojedine funkcije ranjivosti, prvenstveno one razvijene u okviru projekata ALA i HAZUS (O'Rourke i Ayala iz 1993. godine), tj. metoda (uvjetno rečeno, metodologija), uvažavaju procjenu oštećenja i na temelju ovih kriterija. Za druge relevantne parametre, kao što su starost, tj. fizičko stanje vodoopskrbne mreže i tlačni uvjeti, nisu direktno izvedene odgovarajuće funkcije ranjivosti.

S druge strane, unatrag zadnjih dvadesetak godine izgradnja novih, kao i sanacija ili rekonstrukcija postojećih vodoopskrbnih mreža temelji se na primjeni plastičnih cijevnih materijala, ponajviše polietilena (PE), i to visoke gustoće (PEHD), koji polako preuzima primat upotrebe nad poli(vinil-kloridom) (PVC). Do danas, u osnovi, ne postoje empirijski dokazi o seizmičkim performansama plastičnih PE cijevnih materijala u vodo-

opskrbnim sustavima, ali ograničena iskustva pokazuju dobre rezultate u distribucijskim sustavima plina. Ograničena ispitivanja PE cijevi pod tlakom pokazala su da deformacijski kapaciteti prije propuštanja prelaze nominalne vrijednosti za 25 % za vlačno i 10 % za tlačno naprezanje, a što ukazuje na povoljan seizmički odaziv, tj. robusnost. Također, svega nekoliko istraživanja utjecaja seizmičkih događaja evaluirala su seizmičku otpornost na oštećenja PE cijevi u odnosu na druge cijevne materijale, pri čemu je utvrđeno da stupanj oštećenja za korištene ispitne uvjete za PE iznosi 0,5 [1/km], dok primjerice za nodularni lijev iznosi 1,0 1/km, čelik 2,4-2,6 1/km, PVC 2,6 1/km, sivi lijev 3,3 1/km te 4,5 1/km za azbest cement. Dakle, vidljivo je da „elastični“ cijevni materijali bolje podnose utjecaje seizmičkih događaja. Međutim, eventualna preporuka primjene PE cijevi u područjima sklonim seizmičkim aktivnostima treba uslijediti nakon utvrđivanja stvarnog učinka dugotrajne primjene polietilena kao cijevnog materijala na ljudsko zdravlje.

2.2. Utjecaj potresa na promjenu kakvoće vode

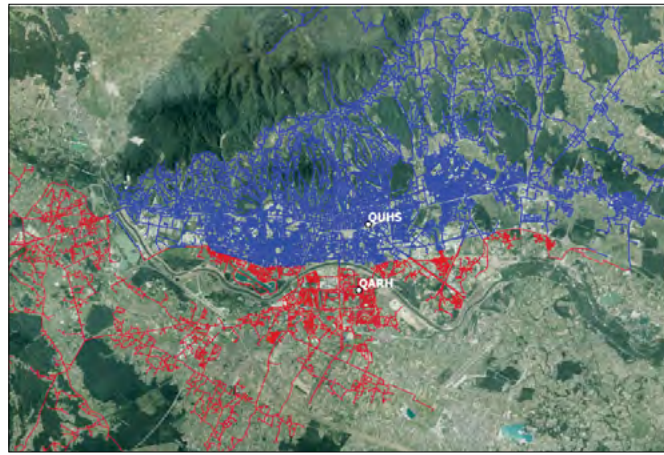
Promjene u kakvoći vode nakon potresa mogu nastati kao posljedica poremećaja vodonosnika te promjene u samom vodoopskrbnom sustavu. Također, mogu se dogoditi u samom trenutku potresa ili se mogu utvrditi nakon nekog vremena uslijed malih kontinuiranih promjena. Do onečišćenja podzemnih voda može doći uslijed kontaminacije s površine, miješanjem voda različite kakvoće između vodonosnika, otapanjem onečišćivala iz materijala ispod površine te odlaganja otpada od ruševina nastalih u potresu. Potencijalnu opasnost mogu predstavljati i oštećenja na komunalnim vodnim građevinama, urušavanje objekata, pucanje cjevovoda, otapanje i resuspenzija materijala iz naslaga i biofilmova, blizina sustava javne odvodnje otpadnih voda itd. Ukoliko dođe do onečišćenja voda kao posljedica potresa, potrebno je poduzeti odgovarajuće radnje kako bi se sanirao izvor onečišćenja i time zaustavilo daljnje narušavanje kakvoće voda, primjerice popravak cjevovoda i spremnika. Neka od onečišćenja koja se mogu očekivati poslije potresa jesu povišene razine amonijaka i nitrita (iz septičkih jama, otpadne vode, ispiranje poljoprivrednih površina i sl.), industrijske kemikalije (iz proizvodnih i prerađivačkih pogona, skladišta kemikalija i goriva, odlagališta otpada i sl.), povišene koncentracije teških metala (iz procjednih voda, odlagališta otpada, sedimenta). Također, veliku opasnost po ljudsko zdravlje predstavlja potencijalno mikrobiološko onečišćenje pa se preporuča podići koncentraciju dezinfekcijskog sredstva, ali da pritom na ulazu vode u vodoopskrbni sustav koncentracija rezidualnog klora ne premašuje maksimalnih 0,5 mg/L.

Deformacije tla nastale nakon potresa mogu promijeniti vrijednost koeficijenta filtracije tla, radijus utjecaja svakog pojedinog zdenca ili trase tečenja podzemne vode prema vodozahvatima, a što u konačnici utječe i na promijenjene uvjete izdašnosti izvorišta, tj. količine podzemne vode dostupne za zahvaćanje. Navedeno također utječe i na moguću promjenu granica zona sanitarne zaštite pa je u slučaju utvrđivanja drugačijih hidrogeoloških uvjeta na području vodonosnika potrebno evaluirati i zone sanitarne zaštite vodonosnika. S obzirom na nepoznavanje novonastalih hidrogeoloških uvjeta nakon seizmičkih događaja, ocjenjuje se nužnim utvrditi izdašnosti izvorišta postojećih vodozahvata kako bi se ustanovilo osiguravaju li izvorišta i dalje količine dostane za buduće potrebe.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Procjena oštećenja na postojećoj vodoopskrbnoj mreži sustava javne vodoopskrbe Grada Zagreba za seizmički događaj od 22. ožujka 2020. godine

Ukupna duljina vodovodne mreže na području Grad Zagreba iznosi oko 3.400 km, od čega se oko 3.045 km odnosi na glavne i magistralne cjevovode. S obzirom na razliku u intenzitetu potresa, ovisno o lokalnim utjecajima tla te moguće pojave amplifikacije, očekivan je i različit utjecaj seizmičkih događanja na mrežu u pojedinom području grada. Stoga je mreža analizirana korištenjem računalnog programa QGIS prema području utjecaja izmjerenih parametara seizmičke pobude tla. Za potres od 22. ožujka 2020. godine cjelokupna mreža je analizirana s obzirom na tada operativne dvije seizmografske stanice, QARH i QUHS, slika 4.



Slika 4. Podjela vodoopskrbne mreže prema pripadnosti seizmološkoj stanici za potres 22.3.2020. godine

Prikupljena su izvješća o seizmičkom događaju koji se na predmetnom području dogodio 22. ožujka 2020. godine, objavljena od seizmološke službe pri Geofizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Seizmički događaj 22. ožujka 2020. godine imao je magnitudu 5,5 prema Richteru sa žarištem na dubini od 10 km i epicentrom 7 km sjeverno od centra Zagreba, u blizini mjesta Markuševac i Čučerje. Nakon glavnog potresa uslijedila su još dva jača naknadna potresa magnituda 4,9 i 3,7, a u naredna 24 sata zabilježeno je još 57 potresa magnituda veće od 2 po Richteru. Glavni potres ocijenjen je intenzitetom VII. stupnja MCS ljestvice u epicentralnom području te je izazvao više štete na stambenim objektima nego što je bilo očekivano.

Na temelju zapisa akceleroagrafa izvršena je obrada i analiza te su, radi eliminacije šuma u zapisu i pogrešaka u samom bilježenju, izrađeni korigirani zapisi vrijednosti najvećih ubrzanja (PGAcorr), brzina (PGVcorr) i pomaka (PGDcorr), koji su za najjači potres prikazani u tablici 1.

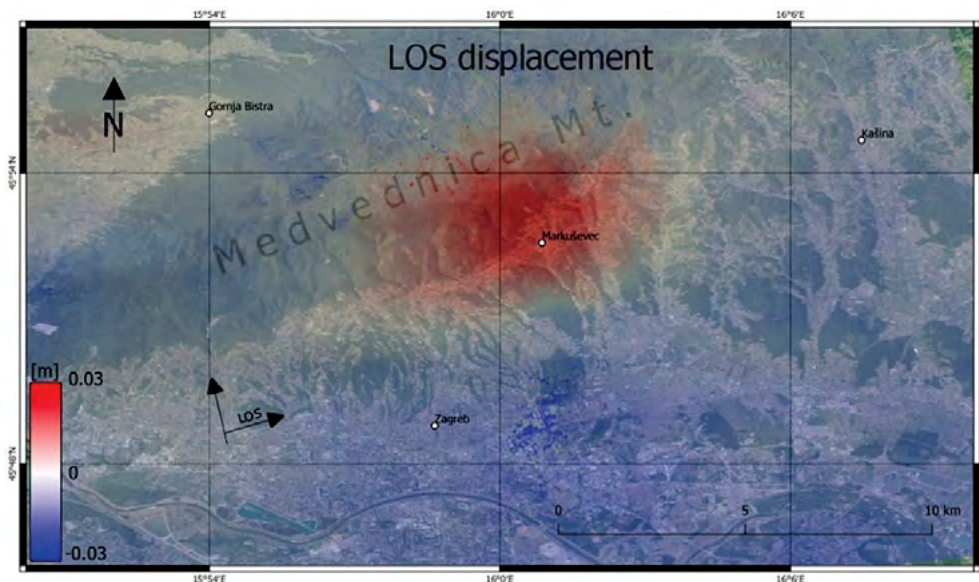
Tablica 1. Parametri definirani na temelju korigiranih akceleroograma potresa magnituda $M=5,5$

Kod postaje	Komponenta zapisa	PGAcorr [m/s ²]	PGVcorr [cm/s]	PGDcorr [cm]
QARH	Z	-0,72	3,21	0,88
	N	-1,47	-11,58	-2,46
	E	1,92	-11,57	-2,25
QUHS	Z	1,11	4,90	0,98
	N	2,20	-20,05	-3,15
	E	-1,77	11,93	1,59

Važno je napomenuti da se radi o realnim očitajima akceleracija, odnosno da prikazane vrijednosti nisu akceleracije na osnovnoj stijeni, već na površini tla, čime je uvažena amplifikacija pobude. Iz prikazanih rezultata vidljivo je dominantno gibanje tla u smjerovima sjever-jug (N) i istok-zapad (E), dok je gibanje tla u smjeru „gore-dolje“ (Z) manje izraženo.

Prikupljeni su i analizirani podaci površinskih pomaka tla dobiveni satelitskom radarskom interferometrijom pomoću satelitskog sustava Sentinel-1, slika 5.

Slika 5. prikazuje područja Grada Zagreba na kojim su se nakon potresa 22. ožujka 2020. godine dogodili najveći ukupni pomaci tla, odnosno prikazana je razlika u prostornoj udaljenosti između snimanih objekata

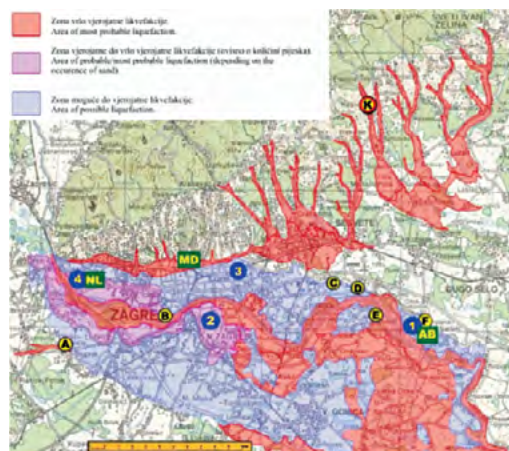


Slika 5. Površinski pomaci tla izmjereni satelitskom radarskom interferometrijom nakon potresa 22. 3. 2020. godine [21]

na tlu i satelita duž linije snimanja (engl. line of sight, LOS), koja se može smatrati kombinacijom vertikalnih i horizontalnih pomaka. Vidljivo je da su najveći ukupni pomaci od 3 cm zabilježeni upravo na području epicentra zagrebačkog potresa, tj. na području Markuševca, te južno od epicentralnog područja, u blizini seizmografske stanice QUHS, na kojoj je mjerenjem i potvrđen iznos pomaka.

U pravilu, potres veće magnitude za posljedicu ima i veći intenzitet. No, na intenzitet znatno utječu lokalni efekti tla (mekano tlo ili čvrsta stijena) kao i način gradnje te vrsta i starost građevine. Također, važnu ulogu ima i dubina potresa: plići potres donijet će više energije na površinu, time i jaču trešnju od potresa s dubljim žarištem. Zato se može dogoditi da potres manje magnitude prouzroči veća oštećenja i time ima veći intenzitet, odnosno, da je potres veće magnitude opisan intenzitetom manjeg stupnja.

Dakle, intenzitet potresa i nastala šteta nisu isti za cijelo područje Zagreba. Znatan utjecaj imaju lokalni uvjeti tla i pojava amplifikacije ili de-amplifikacije uslijed promjene značajki upadnog seizmičkog gibanja (amplituda, frekvencija, duljina trajanja) od osnovne stijene do površine tla. Do tih promjena ulaznog vala dolazi zbog lokalnih geoloških specifičnosti, geometrijskih karakteristika naslaga tla i površinske topografije. Općenito, amplifikacija površinskoga gibanja ovisi o svojstvima lokalnoga tla – osnovnom periodu tla, smičnoj

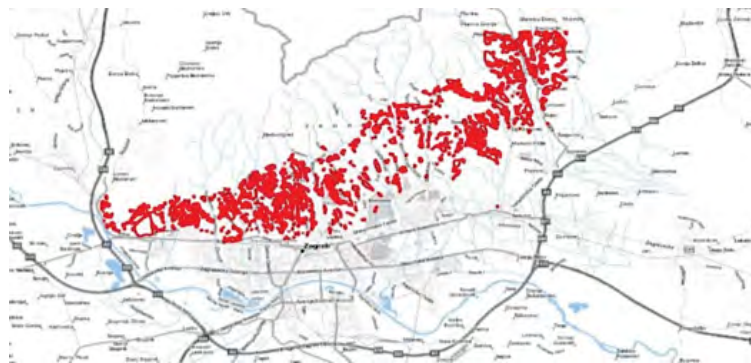


Slika 6. Karta zoniranja zagrebačkog područja po potencijalu likvefakcije pri pojavi seizmičkog događaja veće magnitude ($\geq 6,3$) [22]

brzini pojedinačnih slojeva (*VS*), prosječnoj brzini *VS* u gornjih 30 m profila tla (*VS30*) te o ulaznom gibanju (*PGAROCK* – vršna akceleracija na čvrstoj stijeni).

Dodano je analizirana i vjerojatnost javljanja trajne deformacije tla. Sukladno istraživanjima znanstvenika s Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta iz Zagreba, nastanak trajnih deformacija tla na zagrebačkom području, naročito u vidu likvefakcije, izgledan je pri javljanju potresa magnitude 6,3 i više na širem gradskom području, naročito u mlađim slojevima saturiranih nekoherentnih materijala na području prisavske ravnice, kao i u aluvijalnim naslagama nekih potoka s Medvednice, slika 6.

Pored toga, bitno je napomenuti kako se na području Zagreba kontinuirano javljaju trajne deformacije tla u vidu klizišta, a nestabilne padine također stvaraju potencijalnu opasnost za sve vrste građevina. Prostornim planom uređenja Grada Zagreba evidentiran je i označen dio terena na području Grada Zagreba koji spada u pretežito nestabilna područja, slika 7. To je dio terena omeđen linijom Ilica-Jurišićeva-Vlaška-Maksimirska-Dubrava kao južnom granicom te granicom Parka prirode Medvednica kao sjevernom granicom. Izradom detaljne inženjersko-geološke karte (izradio Hrvatski geološki institut) podsljemenske urbanizirane zone iz 2007. godine, na području Grada Zagreba bilo je registrirano 707 klizišta, dok je 2011. godine dopunjena s još 78 klizišta. U periodu od 2013. godine pojavilo se još preko pedesetak klizišta koje tek treba registrirati i uklopiti u katastar klizišta. Dakle, očito je da se na predmetnom području javljaju trajne deformacije tla, pa je stoga važno sagledati njihov utjecaj na pojavu oštećenja kod pojave seizmičkih događaja.



Slika 6. Karta zoniranja zagrebačkog područja po potencijalu likvefakcije pri pojavi seizmičkog događaja veće magnitude ($\geq 6,3$) [22]

Kako se predmetnom procjenom razmatraju seizmički događaji niže magnitude, vjerojatnost javljanja trajnih deformacija tla na zagrebačkom području je za oba razmatrana seizmička događaja, uvažavajući izmjerene podatke o trajnom pomaku tla, procijenjena kao vrlo niska, s vjerojatnostima od 0,1 % do 3 %, ovisno o pripadnosti razmatranog dijela vodoopskrbne mreže pojedinoj seizmografskoj stanici, pomacima tla izmjerenim radarskom interferometrijom te prikazanoj karti na slici 7. Naime, ovakve vrijednosti usvojene su i na temelju istraživanja drugih stranih znanstvenika, prema kojima, opet ovisno o lokalnim geološkim prilikama, trajna deformacija tla može nastati i pri seizmičkim događajima magnitude 5 i više. S obzirom na to da su na zagrebačkom području, naročito nakon prvog potresa, primijećene manje deformacije tla lokalnog karaktera, usvojene vjerojatnosti ocijenjene su kao realne i konzervativne.

U nastavku se daje tablični prikaz procijenjenog broja oštećenja na postojećoj vodoopskrbnoj mreži predmetnog vodoopskrbnog sustava, sukladno utvrđenim odgovarajućim funkcijama ranjivosti i pripadnim utjecajnim parametrima, a prema najvećim izmjerenim vrijednostima parametara seizmičke pobude, PGV i PGD, na mjernim stanicama na području Grada Zagreba. Tablični iskaz broja nastalih oštećenja dan je prema razredima starosti vodoopskrbne mreže, pri čemu veća starost, sukladno prethodno usvojenim vrijednostima koeficijenta deformacijskog ponašanja cijevnog materijala, podrazumijeva veću vjerojatnost nastanka oštećenja. U tablici 2. dan je procijenjen broj oštećenja na vodovodnoj mreži prema pripadnim cijevnim materijalima prosječne starosti 50 godina.

Tablica 2. Procjena broja oštećenja na vodoopskrbnoj mreži prosječne starosti 50 godina za najveće izmjerene vrijednosti PGV-a i PGD-a seizmičkog događaja magnitude $M = 5,5$

Oznaka pripadne seizmičke stanice: QUHS						
Broj oštećenja na vodoopskrbnoj mreži nakon seizmičkog događaja $M = 5,5$						
Materijal	od 1951. do 1990. godine		HAZUS / O'Rourke&Ayala		Honegger - Eguchi	
	Duljina [km]	K_3 [1]	R_p [1/km]	R_p [1]	R_t [1/km]	R_t [1]
Nepoznat materijal	1,3	0,8	0,068	0	0,381	0
Azbestni cement	80,1	1	0,085	7	0,476	38
Polietilen	28,9	0,5	0,043	1	0,238	7
Polivinil klorid	22,5	0,7	0,060	1	0,333	7
Lijevano željezo (sivi lijev)	401,3	1	0,085	3	0,476	191
Lijevano željezo (nodularni lijev)	0,8	0,4	0,034	0	0,190	0
Čelik	33,4	0,5	0,043	1	0,238	8
Nehrđajući čelik	3,6	1,5	0,128	2	0,714	3
$\Sigma =$	571,8		$\Sigma =$	15	$\Sigma =$	254
Oznaka pripadne seizmičke stanice: QARH						
Broj oštećenja na vodoopskrbnoj mreži nakon seizmičkog događaja $M = 5,5$						
Materijal	od 1951. do 1990. godine		HAZUS / O'Rourke&Ayala		Honegger - Eguchi	
	Duljina [km]	K_3 [1]	R_p [1/km]	R_p [1]	R_t [1/km]	R_t [1]
Nepoznat materijal	0,6	0,8	0,020	0	0,104	0
Azbestni cement	5,0	1	0,025	0	0,129	1
Polietilen	2,9	0,5	0,012	0	0,065	0
Polivinil klorid	10,8	0,7	0,017	0	0,091	1
Lijevano željezo (sivi lijev)	99,5	1	0,025	3	0,129	13
Lijevano željezo (nodularni lijev)	0,0	0,4	0,010	0	0,052	0
Čelik	38,4	0,5	0,012	1	0,065	2
Nehrđajući čelik	-	-	-	-	-	-
$\Sigma =$	157,3		$\Sigma =$	4	$\Sigma =$	17

Procjenjuje se da je nakon razmatranog seizmičkog događaja od 22. ožujka 2020. godine nastalo ukupno 800 novih neprijavljenih oštećenja na vodoopskrbnoj mreži. Rezultati dobiveni na temelju usvojenih metoda procjene oštećenja uslijed privremenih deformacija tla ukazuju na to da prolaskom seizmičkih valova, pa čak i „L“ valova, tj. Rayleighjevih valova, koji uzrokuju glavninu oštećenja površinskih objekata, ne treba očekivati značajnija oštećenja na vodoopskrbnoj mreži, odnosno da privremene deformacije tla u ukupnom broju oštećenja predmetne vodoopskrbne mreže utječu s oko 12 %. Dobiveni rezultati pokazuju visoku razinu podudarnosti s očekivanim literaturnim vrijednostima utjecaja privremenih deformacija na pojavu broja oštećenja.

Nastala oštećenja najviše se odnose na oslabljena mjesta spajanja materijala različitih mehaničkih karakteristika, kao što su mjesta spojeva priključnih (kućnih, hidrantskih i drugih) vodova s uličnim cjevovodima, spojeve između krutih (lijevanoželjeznih - sivi lijev) cijevi, naročito veće starosti, te nova puknuća cijevi,

također onih veće starosti. Za lijevanoželjezne cijevi oštećenja prirubničkih spojeva prvenstveno se odnose na diferencijalne pomake koji uzrokuju nova istjecanja vode, dok se kod spoja na naglavak javljaju ili izvlačenja cijevi (onih koji su orijentirane u smjeru najvećih pomaka tla) ili pukotine (moguće i lomovi) uslijed pomaka cjevovoda koji su transverzalno orijentirani naspram dominantnih pomaka tla. Dakle, predmetna oštećenja u većem opsegu uključuju djelomičan gubitak funkcionalnosti pojedinih dionica, a u manjoj mjeri izražena puknuća s kompletnim gubitkom funkcionalnosti.

Ukoliko se u razmatranje uzme samo ukupna duljina distributivne i magistralne vodoopskrbne mreže na području Grada Zagreba, za prosječnu duljinu cijevi od 6 m, na predmetnom se sustavu nalazi oko 500.000 spojeva cijevi, a znatno više ukoliko se uvažava i svi priključni vodovi. Nastalih 800 oštećenja tako uključuje 0,1 % ili manje spojnih mjesta na vodoopskrbnoj mreži. Stoga je i razumljivo da je ovakav doprinos slici vodnih gubitaka, čak i na dnevnoj razini, nemoguće potvrditi uvidom u zahvaćene količine, međutim sama oštećenja kao takva figuriraju i čine novonastale štete. Procijenjeni broj oštećenja ocjenjuje se realnim, a ako se uvažava utjecaj naknadnog seizmičkog događaja magnitude $M = 4,9$ koji se dogodio istoga dana, oko pola sata kasnije, izgledno je da je stvarni broj oštećenja i veći. Dakle, procijenjeni broj oštećenja odnosi se na donju granicu procjene, a za očekivati je da je stvarni broj oštećenja veći. Pri tome se može pretpostaviti da se u slučaju navedenog većeg broja oštećenja od ovdje procijenjenog radi prvenstveno o manjim oštećenjima na spojevima, kako samih cijevi tako i priključnih vodova, koji čine pozadinska istjecanja vode te za koje ne postoji direktna ekonomska opravdanost sanacije (trošak sanacije veći od uštede koja bi se sanacijom postigla). Međutim, valja napomenuti da i ova oštećenja doprinose bilanci ukupnih gubitaka vode.

3.2. Procjena oštećenja na postojećoj vodoopskrbnoj mreži sustava javne vodoopskrbe Grada Petrinje za seizmički događaj od 29. prosinca 2020. godine

Ista metodologija primijenjena je i za procjenu broja oštećenja na vodoopskrbnoj mreži Grada Petrinje nakon potresa u prosincu 2020. godine. Pri tome su vrijednosti parametara seizmičke pobude zabilježene na lokaciji mjerne stanice Čerkezovac te na akcelerografima 6 mjernih stanica lociranih na području Grada Zagreba. Vrijednosti maksimalnih horizontalnih akceleracija i brzina na području epicentra potresa te gradova Petrinje, Siska i Gline u isto vrijeme nisu zabilježene jer na navedenim područjima ne postoje mjerne stanice. Stoga su za to područje procijenjeni isti parametri.

Kako za prostornu razdiobu navedenih vrijednosti općenito vrijedi da one opadaju s epicentralnom udaljenošću, može se pretpostaviti da su vršne vrijednosti PGA-e i PGV-a na predmetnom području, bliže epicentru,

Tablica 3. Procjena broja oštećenja na vodoopskrbnoj mreži sustava javne vodoopskrbe Grada Petrinje uslijed privremenih deformacija tla prema HAZUS (O'Rourke i Ayala) metodi za najveće izmjerene i procijenjene vrijednosti PGV-a

Materijal	HAZUS (O'Rourke - Ayala)				HAZUS (O'Rourke - Ayala)*	
	Duljina [km]	K3 [1]	Rp [1/km]	Rp [1]	Rp [1/km]	Rp [1]
PEHD	210.5	0.3	0.005	1	0.023	5
PVC	38.1	0.3	0.005	0	0.023	1
AC	50.5	1.0	0.016	1	0.077	4
L.Ž (SL)	21.8	1.0	0.016	0	0.077	2
L.Ž. (NL)	20.0	0.3	0.005	0	0.023	0
			$\Sigma =$	2	$\Sigma =$	12

(*) procijenjene vrijednosti PGV-a i PGD-a

bile veće od izmjerenih. Naime, postoji veći broj istraživanja utjecaja epicentralne udaljenosti na smanjenje intenziteta seizmičkog događaja prema kojima se za prosječnu udaljenost od 50 km, kao u predmetnom slučaju, može očekivati smanjenje intenziteta za 2 do 3 stupnja, ovisno o autorima, tj. istraženim seizmičkim događajima [30,31]. Također, sukladno izvješćima Hrvatskog geološkog instituta te Geofizičkog odsjeka PMF-a, intenzitet potresa od 29. prosinca 2020. godine u epicentru je iznosio između VIII. i IX. stupnja MCS ljestvice, dok je istovremeno za Zagreb intenzitet ocijenjen i izračunat koristeći vrijednosti VI. Potvrda navedenoga leži i u izvješćima statičkih pregleda građevina, prema kojima su u blizini epicentra potresa utvrđene nepopravljive štete na obiteljskim kućama s izvedenim omeđenim zidom. S obzirom na navedeno, procjena oštećenja izvršena je za najveću zabilježenu vrijednost PGV-a 9,6 cm/s te pretpostavljenu vrijednost 19,2 cm/s, tj. za najveću zabilježenu vrijednost PGD-a 4,2 cm, tj. pretpostavljenu 8,4 cm. U tablici 3. dana je procjena oštećenja za privremene deformacije tla, dok je u tablici 4. dana procjena oštećenja za trajne deformacije tla. Javljanje trajnih deformacija usvojeno je kao 100 %-tno.

Tablica 4. Procjena broja oštećenja na vodoopskrbnoj mreži sustava javne vodoopskrbe Grada Petrinje uslijed trajnih deformacija tla prema Honneger-Eguchijevoj metodi za najveće izmjerene i procijenjene vrijednosti PGD

Duljina [km]	Honneger - Eguchi			Honneger - Eguchi*	
	K3 [1]	Rt [1/km]	Rt [1]	Rt [1/km]	Rt [1]
210.5	0.3	5.241	1103	7.726	1627
38.1	0.3	5.241	199	7.726	294
50.5	1.0	17.470	882	25.755	1300
21.8	1.0	17.470	380	25.755	560
20.0	0.3	5.241	105	7.726	155
		$\Sigma =$	2,670	$\Sigma =$	3,936

(*) procijenjene vrijednosti PGV-a i PGD-a

Ukoliko se uvaži stanje oštećenosti vodoopskrbne mreže prije potresa, a prema kojemu su se gubici vode, ovisno o uspješnosti provedbe aktivnosti smanjenja gubitaka, kretali između 60 % (neposredno prije potresa) i 75 % zahvaćenih količina (neposredno nakon potresa), kao i činjenica da je analiziranom potresu od 29. prosinca prethodio još jedan značajan potres 28. prosinca magnitude 5,0 s epicentrom kod Petrinje, te isti dan još dva potresa magnituda 4,7 i 4,1, može se opravdano pretpostaviti da je ukupnost seizmičkih događaja rezultirala brojem oštećenja koji teži gornjoj granici izvršenih procjena.

Dobiveni rezultati pokazuju manji broj oštećenja od očekivanih literaturnih vrijednosti utjecaja privremenih deformacija na pojavu broja oštećenja. Međutim, ovakav rezultat može se pripisati činjenici da je većina postojeće vodoopskrbne mreže izgrađena od cijevnih materijala koji se, prema usvojenim metodama procjene oštećenja, smatraju elastičnim i time pokazuju bolji odziv na privremene deformacije tla. Naime, na predmetnom vodoopskrbnom sustavu najveći dio postojeće vodoopskrbne mreže izgrađen je upravo od PE cijevi, koje sukladno vrijednosti koeficijenta K3, pokazuju trostruko veću seizmičku otpornost od sivog lijeva ili azbestno-cementnih cijevi.

4. ZAKLJUČAK

U domaćoj praksi projektiranja vodoopskrbnih sustava u pravilu se ne analizira utjecaj seizmičkog događaja na samu vodoopskrbnu mrežu, iako se na njoj nakon seizmičkih događaja javljaju veća, vizualno uočljiva,

oštećenja. Izložene funkcije ranjivosti primarno su izvedene za konkretne seizmičke događaje, tj. konkretne magnitude, lokalne geografske/geološke/geotehničke prilike, kao i konkretne tehničke karakteristike vodoopskrbne mreže, te se ne mogu nekritički preuzeti za procjenu štete za svaki seizmički događaj. Uspostava korelacije između broja nastalih oštećenja, tj. broja potrebnih popravka i procijenjenih seizmičkih parametara, kao što je Mercallijev intenzitet, uključuje znatne nesigurnosti. Veličina intenziteta ne samo da je subjektivna mjera seizmičkog događaja, već je i opseg obuhvata područja na kojemu je primijećen određeni intenzitet predmetne subjektivne prosudbe. Stoga, funkcije ranjivosti s inherentnim nesigurnostima koje su rezultat ocjene iznosa intenziteta i opsega područja obuhvaćenog jednom vrijednosti intenziteta ne treba razmatrati prilikom procjene broja novonastalih oštećenja.

Navedene procjene broja novonastalih oštećenja na vodoopskrbnoj mreži treba u iterativnom postupku verificirati sukladno obradi prikupljenih podataka s terenskih istraživanja, lociranja i sanacije nastalih puknuća na vodoopskrbnoj mreži te prostornoj obradi parametara seizmičke pobude (PGV i PGA). Sve prikupljene podatke kasnije treba sistematizirati s obzirom na vrstu cijevnog materijala, vrstu spoja te druge relevantne tehničke parametre kao što su promjer, starost, vrsta cijevnih spojeva, vrsta materijala zasunskih okana i način izvedbe prodora (prolaza) cijevi na oknima, vrsta i agresivnost tla, geomehaničke karakteristike tla, nivo podzemnih voda i dr. Rezultat svih navedenih analiza, u konačnici, trebaju biti izvedene funkcije ranjivosti za konkretan vodoopskrbni sustav koje će, s većim stupnjem sigurnosti, poslužiti za određivanje oštećenja u nekom budućem seizmičkom događaju ili za ispitivanje različitih scenarija utvrđivanja protupotresne otpornosti vodoopskrbne mreže prilikom njenog projektiranja.

Potrebno je detaljnije ispitati utjecaj postojanja betonskih uporišnih blokova pri djelovanju potresa. Naime, nije rijedak slučaj da se uporišni blokovi projektirani na mjestima horizontalnih i vertikalnih promjena smjera trasa cjevovoda ne izvode pa se gubitkom adekvatnog uporišta resultantna sila hidrodinamičkog i hidrostatičkog djelovanja direktno prenosi na spojeve na mjestima promjene smjera trasa, što povećava tendenciju kidanja samih spojeva, a naročito dolazi do izražaja kod trešnje tla uslijed seizmičkog događaja. Stoga, potrebno je utvrditi može li se dovoljnim brojem uporišnih blokova povećati sama seizmička otpornost vodoopskrbne mreže te ujedno smanjiti ranjivost cjevovoda.

LITERATURA

- [1] R. Isoyama, E. Ishida, K. Yune, T. Shirozu: Seismic damage estimation procedure for water supply pipelines, *Water supp.* 18 (2000) 63-68
- [2] F.Z. Halfaya, M. Bensaibi, L. Davenne: Vulnerability assessment of water supply network. *Energy Procedia.* 18 (2012) 772-783
- [3] S. Nagata, K. Yamamoto, H. Ishida, A. Kusaka: Estimation of Fragility Curve of Sewerage Pipes due to Seismic Damaged Data. *Procedia Eng.* 14 (2011) 1887-1896
- [4] M. Fragiadakis, S. Christodoulou, D. Vamvatsikos: Reliability Assessment of Urban Water Distribution Networks Under Seismic Loads, *Water Resour. Manage.* 27 (2013) 3739-3764,
- [5] S. Toprak, F. Taskin: Estimation of Earthquake Damage to Buried Pipelines Caused by Ground Shaking. *Nat Hazard* 40 (2007) 1-24
- [6] I. Tromans, *Behaviour of buried water supply pipelines in earthquake zones; A thesis;* University of London, Imperial College of Science, Technology and Medicine 2004.
- [7] T. Katayama, K. Kubo, N. Sato: *Earthquake damage to water and gas distribution systems*, U.S, National Conference on Earthquake Engineering (1975) 396-405
- [8] R. T Eguchi, L.L. Philipson, M. R. Legg, J.H. Wiggins, J.E. Slosson, *Earthquake vulnerability of water supply systems.* Technical Report No. 80-1396-3, J. H. Wiggins Company, Redondo Beach, CA 1981.
- [9] R.T. Eguchi, C. Taylor, T. K. Hasselman, *Seismic component vulnerability models for lifeline risk analysis*, Technical Report No. 82-1396-2c, J.H. Wiggins Company, Redondo Beach, CA, 1983.
- [10] M. E. Barenberg, Correlations of pipeline damage with ground motions, *J. Geotechnic. Eng.* 114 (1989) 706-711
- [11] Federal Emergency Management Agency (FEMA): Earthquake loss estimation methodology HAZUS Service Release 5: technical manual, FEMA, Washington, DC., 2001 <http://www.fema.gov/hazus>, 11.02.2021.

- [12] G. Lanzano, E. Salzano, M.F. Santucci de, G. Fabbrocino: Vulnerability of Pipelines Subjected to Permanent Deformation Due to Geotechnical Co-seismic Effects, *Chem. Eng. Trans.* 32 (2013) 415-420
- [13] T. D. O'Rourke, S. Toprak, Y. Sano: *Factors affecting water supply damage caused by the Northridge earthquake In: 6th US National Conference on Earthquake Engineering, Seattle, USA, 1998*, pp. 1-12.
- [14] T.D. O'Rourke, S.S. Jeon: *Factors affecting the earthquake damage of water distribution systems, Optimizing post-earthquake lifeline system reliability*, In: *Fifth U.S. Conference on Lifeline Earthquake Engineering*, 1999, pp. 379–388.
- [15] Eidinger, J.: Seismic Fragility Formulations for Water Systems – part 1. American Lifelines Alliance, G&E Engineering Systems Inc., 2001, www.americanlifelinesalliance.com/pdf/Part_1_Guideline.pdf, 11.02.2021.
- [16] O. Pineda, M. Ordaz: *Seismic Vulnerability Function for High-Diameter Buried Pipelines: Mexico City's Primary Water System Case*, In: *Pipeline Engineering and Construction International Conference*, 2003, pp. 1145-1154
- [17] M. O'Rourke, E. Deyoe: Seismic Damage to Segmented Buried Pipe, *Earthquake Spectra*, 20(4) (2004) 1167-1183
- [18] T.D. O'Rourke, S.S. Jeon, S. Toprak, M. Cubrinovski, M. Hughes, S. van Ballegooy, D. Bouziou: Earthquake response of underground pipeline networks in Christchurch, NZ. *Earthquake Spectra* 30 (2014) 183–204
- [19] C. W. Lee, H.J. Kwon, D.G. Yoo: Seismic Reliability Assessment of Water Supply Systems Considering Critical Paths. *App. Sci.* 10(22) (2020) 8056
- [20] K. Pitilakis, P. Franchin, B. Khazai, H. Wenzel, SYNER-G: *Systemic Seismic Vulnerability and Risk Assessment of Complex Urban, Utility, Lifeline Systems and Critical Facilities - Methodology and Applications*, Springer, 2014.
- [21] S. Markušić, D. Stanko, T. Korbar, N. Belić, D. Penava, B. Kordić: The Zagreb (Croatia) M5.5 Earthquake on 22 March 2020. *Geosci.* 10 (2020) 10 252
- [22] Z. Veinovic, D. Domitrović, T. Lovrić: Pojava likvefakcije na području Zagreba u prošlosti i procjena mogućnosti ponovne pojave tijekom jačeg potresa. *Rud.-Geol.-Naftni. Zb.* 19 1 (2007)
- [23] Hrvatski geološki institut, Geoportala zagrebačke infrastrukture prostornih podataka.

UNDERSTANDING AND MANAGING WATER QUALITY PROCESSES IN DISTRIBUTION SYSTEMS

RAZUMIJEVANJE PROCESA KVALITETE VODE U DISTRIBUCIJSKIM SUSTAVIMA I UPRAVLJANJE ISTIMA

Stewart Husband¹, Joby Boxall¹

¹*Department of Civil and Structural Engineering, Mappin Street,
University of Sheffield, Sheffield S1 3JD, UK
s.husband@sheffield.ac.uk*

ABSTRACT

Drinking water distribution systems are massive essential assets for health and society. Yet their continued success in being able to deliver safe and wholesome water with minimal maintenance, combined with being buried and therefore mostly hidden from view, has tended to see investment in this critical infrastructure as low priority, and this can have serious consequences as these assets age. With network responses typically reactive, after things have gone wrong, this is not acceptable for water quality and highlights the need to understand and hence allow pro-active management of these systems. This is especially important as we learn more about the extensive microbial ecosystems in this aquatic environment that, irrespective of disinfection or control processes, thrive, predominately as biofilms containing bacteria, fungi and viruses that, colonising all surfaces, add to the complex physical and chemical interactions occurring during water transport. A stable beneficial biofilm community should be considered essential for system performance, yet over time uncontrolled growth and the continual trapping of particulate material can create issues, in particular following network changes that cause mobilisation of this material from the pipe walls, leading to discolouration or high metal concentrations reaching consumers. Research investigating discolouration behaviour at sites across the UK and worldwide is demonstrating that low-cost hydraulic strategies, by simple control of the imposed flow, can manage biofilm accumulation with water quality, service benefits and improved resilience – the ability to safely cope with future changes. The capability to model hydraulic and biofilm interaction and hence discolouration responses can now be used to inform network operations, justifying investment and helping companies deliver cost effective long-term management.

Keywords: drinking water distribution system, PODDS model, VCDM model

SAŽETAK

Sustav distribucije vode za piće golemo je osnovno sredstvo za zdravlje ljudi i dobrobit društva. Pa ipak, kontinuirani uspjeh u pružanju sigurne i zdravstveno ispravne vode uz minimalno održavanje, u kombinaciji s ukopavanjem, što distribucijske sustave skriva od pogleda, doveo je do toga da se ulaganja u ovu kritičnu infrastrukturu smatraju niskoprioritetnima, a to može imati ozbiljne posljedice uslijed starenja opreme. Budući da je mreža obično reaktivna, kada stvari krenu po zlu kvaliteta vode se narušava i tada shvaćamo važnost razumijevanja i primjene proaktivnog upravljanja distribucijskim sustavima. Ovo je osobito važno kada proučavamo velike ekosustave mikroorganizama u vodenom okolišu koji se, bez obzira na procese dezinfekcije ili kontrole, uspješno održavaju pretežno kao biofilmovi sačinjeni od bakterija, gljivica i virusa koji, kolonizirajući sve površine, doprinose složenim fiziklanskim i kemijskim interakcijama koje se javljaju tijekom transporta vode. Stabilna korisna zajednica biofilma trebala bi se smatrati ključnom za rad sustava, ali s vremenom nekontroliran rast i kontinuirano taloženje čestičnog materijala može stvoriti probleme, posebno

nakon promjena na mreži koje uzrokuju mobilizaciju ovog materijala sa stijenki cijevi, što dovodi do promjene boje ili visoke razine koncentracije metala koji dolaze do potrošača. Studije koje istražuju prirodu obojenja vode u sustavima diljem Ujedinjenog Kraljevstva i svijeta pokazuju da jeftine hidrauličke strategije primjenom jednostavnog nadzora nametnutog protoka mogu kontrolirati nakupljanje biofilma zahvaljujući kvaliteti vode, pogodnostima usluge i poboljšanom otpornošću – uspješnom prilagodbom budućim promjenama. Sposobnost modeliranja interakcije hidraulike i biofilma, a time i odgovora na promjenu boje, može pomoći u planiranju aktivnosti na mreži, opravdavajući time ulaganja i pomažući tvrtkama da ostvare isplativo dugoročno upravljanje distribucijskim sustavima.

Ključne riječi: vodoopskrbni sustav, PODDS model, VCDM model

1. INTRODUCTION

Drinking water is treated to a very high standard, yet, as it travels through the many kilometres of pipe, the quality will change and can deteriorate, including events such as discolouration that directly impact consumer confidence [1]. Normally, drinking water distribution networks operate full time and with minimal intervention, yet, as they age and changing demands are placed on them, such as through population or climate change, the likelihood of events increases. When distributed water is analysed, there is a continual background transport of particulate material with a typical size of 5-10 μm that can be measured as turbidity by recording the light scatter from these particles. Over time this material accumulates, creating a discolouration risk should it then be mobilised. This can occur anywhere in a network and impact many kilometres of pipe simultaneously, and potentially millions of consumers. Historically it was considered accumulation was a gravitational process creating sediments. For this to occur however extremely low flows must be present, not exceeding the 0.25 m/s, identified in Dutch studies as a threshold [2], and these are only commonly found in dead-ends or looped networks where flow paths are balanced creating tidal-points. A second process must therefore be present and pipe imagery supports this showing material layers on all pipe surfaces, indicating a cohesive force that must exist to allow this material to remain attached to the pipe walls and resisting the shear stress forces imposed by the flow of water [3]. At the same time, biofilms, a community of microbial cells held together in a matrix of extra-cellular polymeric substances (EPS) colonise all surfaces, even in the presence of disinfectants. It is proposed the cohesive behaviour and the presence of biofilms are linked, and this can readily explain how discolouration is observed worldwide and why pipe material, although impacting the microbial community, is not a factor in the macro accumulation and mobilisation processes [4]. The processes driving discolouration and sections of drinking water distribution systems effected are summarised in Figure 1.

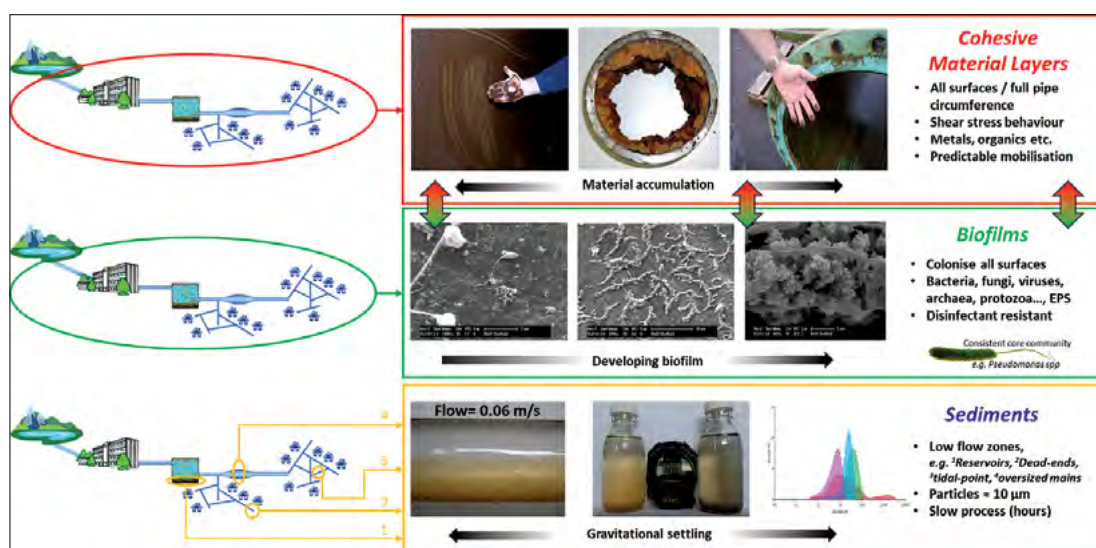


Figure 1. Processes driving discolouration and sections of drinking water distribution systems impacted

2. PODDS MODELLING

The presence of cohesive layers and the role they play in discolouration was first reported in 2001 in the *Prediction of Discolouration in Distribution Systems* (PODDS) model [5]. In this approach, a force balance between the cohesive shear strength of the material attached to the pipe wall and the imposed hydraulic *shear stress* define the rate at which a material can be mobilised into the bulk flow, where it can travel downstream and be observed by consumers. This continual cycling concept is shown in Figure 2 and focusses on the hydraulics as this is directly controllable by operators and the impact from changes immediately measured. It must, however, be noted that biofilms and material layers may also be affected with potential breakdown and mobilisation by other changes, such as water source mixing, disinfection regimes or temperature, but these may not occur immediately and could continue for long periods making measurement complex.

As the model defines layers accumulating or mobilising, depending on the imposed hydraulics, the equilibrium point with no discolouration response is defined as the *conditioned* state. In most operating systems, this is typically equal to the peak daily demand and explains why on a daily basis discolouration is not observed. With shear stress easily calculated, in the model it is defined as $\tau = \rho g \frac{D}{4} S_0$, with gravity g and density ρ fixed properties whilst diameter D and headloss S_0 are part of every hydraulic simulation; this model was coded into EPANET [6]. Thousands of field trials across the UK and internationally have shown the model capable of simulating the turbidity response from all pipe material types and sizes, following a hydraulic increase above conditioned values [7, 8]. Crucially, the work has shown consistency in the empirically derived model coefficients, supporting a unifying process, believed to be biofilms, which means this predictable behaviour can be applied to any pipe. The PODDS model is now also coded into commercial hydraulic software and a free single-pipe version PODDS-APP is available at www.PODDS.co.uk. This can be used to rapidly assess discolouration risk and plan operations, such as to increase resilience by mobilising material safely without removing the pipe from service. *Flow-conditioning* has shown massive operational advantages, as it can be done in-service and without any specialist equipment, leading to significant cost savings over traditional pipe cleaning methods. A screenshot from a UK company application investigating the impact on different flow increases in a 3 km 400 mm diameter pipe with a conditioned state equal to 50 l/s is shown in Figure 3. Pipe material may be accounted for when submitting the pipe roughness required to calculate shear stress with corroding iron pipes typically rougher, leading to greater material mobilisation for an equivalent increase in flow compared to smoother pipe materials.

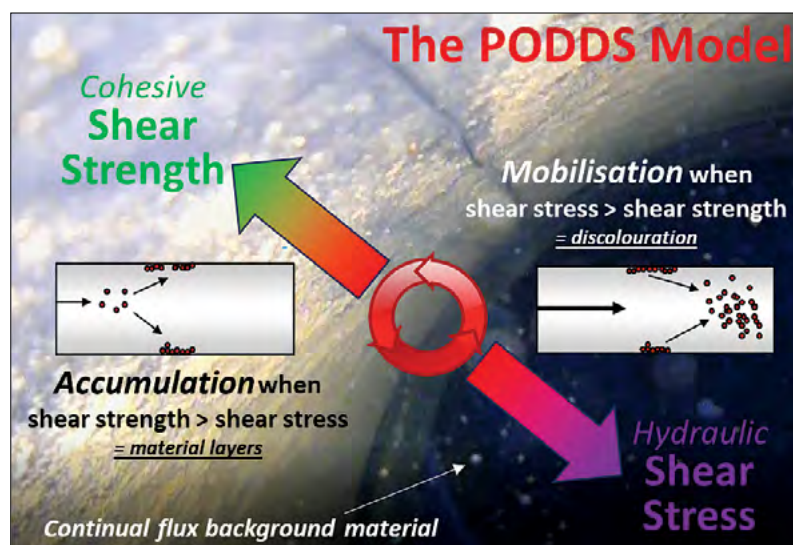


Figure 2. The PODDS model depicting the cyclic force balance between the shear strength of accumulated material and the mobilising hydraulic shear stress

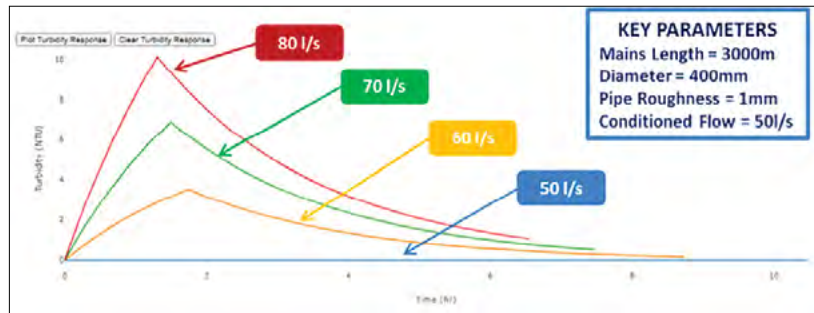


Figure 3. PODDS APP (www.PODDS.co.uk) used to inform operations from a UK water company application (2020)

3. VCDM MODELLING

A consequence of the continuous flux of background material and continual pipe wall material is that, once in operation, pipes are never clean. Operators are therefore always faced with a recurring discolouration risk, and hence ongoing periodic network maintenance is essential. To enable long-term planning to account for the recurring risk, the PODDS model was adapted by splitting the shear strength range of accumulated material into multiple layers, each with its own *conditioned* state, within which the amount of material could be tracked over time. This Variable Condition Discolouration Model (VCDM) [9] has effectively only 2 parameters, a mobilisation rate and accumulation rate. By simultaneously tracking if each layer is accumulating or mobilising material, the long-term behaviour has been successfully simulated. The VCDM therefore not only allows operational planning, including defining maintenance strategies and hence future costs, but network performance can also be assessed and the impact from maintenance or investment investigated through calibrating changes in the accumulation rate [10]. A simple-to-use open-access version of the VCDM is available at www.PODDS.co.uk (accessed September 2023) and application of this, a screenshot is shown in Figure 4, and the PODDS research to the operation of 2,686km of UK trunk mains between 2014 and 2019 delivered over €500m in cost-savings in operational and capital expenditure [11].

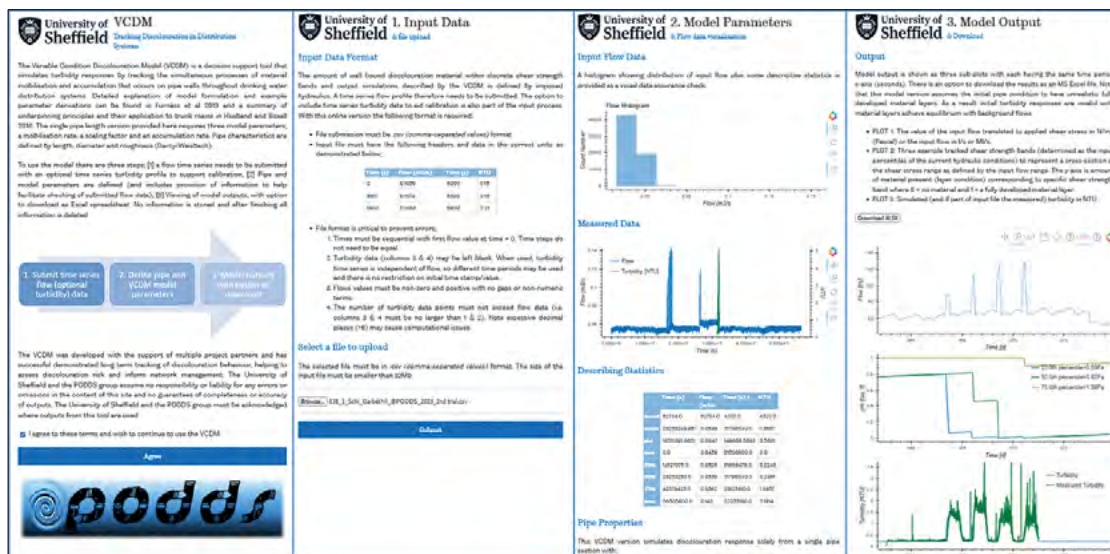


Figure 4 VCDM on-line model showing modelled and measured turbidity (right bottom plot) from conditioning trials in a 7.5 km 0.74 m diameter cast iron main

4. CONCLUSIONS

- Material can accumulate throughout drinking water distribution systems on every surface as cohesive material layers, whereas gravitational deposits are limited to low hydraulic zones.
- Cohesive material layers exhibit predictable shear stress responses, likely due to biofilm mediated processes.
- Tools, such as PODDS or VCDM, can simulate network turbidity responses allowing cost-effective and long-term hydraulic management strategies.

REFERENCES

- [1] J.H.G. Vreeburg, J.B. Boxall: Discolouration in potable water distribution systems: A review. *Water Res.* **41(3)** (2007) 519-29
- [2] E.J.M. Blokker, J.H.G. Vreeburg, P. Schapp, P. Horst (Editors), *Self-Cleaning Networks Put to the Test. World Environmental and Water Resources Congress 2007: Restoring Our Natural Habitat*; 2007 USA: ASCE, 15-19 May, Tampa
- [3] J. Boxall, M. Blokker, P. Schaap, V. Speight, S. Husband: Managing discolouration in drinking water distribution systems by integrating understanding of material behaviour. *Water Res.* (2023) 243
- [4] P.S. Husband, K. Fish, I. Douterelo, J. Boxall: Linking discolouration modelling and biofilm behaviour within drinking water distribution systems. *Water Sci. Tech. Water Supply.* **16(4)** (2016) 942-950
- [5] J.B. Boxall, A.J. Saul, P.J. Skipworth, *A Novel Approach to modelling sediment movement in distribution mains based on particle characteristics*, In: B. Ulanicki, B. Coulbeck, J.P. Rance (Eds.), *Water Software Systems: v 1: Theory and Applications (Water Engineering & Management)*, 1: Research Studies Press, Hertfordshire, UK, 2001, p. 263-273.
- [6] L.A. Rossman, *EPANET 2 Users Manual. Users Manual.* EPA, Cincinnati 2000.
- [7] P.S. Husband, J.B. Boxall: Asset deterioration and discolouration in water distribution systems. *Water Res.* **45(1)** (2011) 113-124
- [8] S. Husband, J. Boxall: Understanding and managing discolouration risk in trunk mains. *Water Res.* **107** (2016) 127-140
- [9] W.R. Furnass, R. Collins, P.S. Husband, R.L. Sharpe, S. Mounc, J.B. Boxall: Modelling both the continual erosion and regeneration of discolouration material in drinking water distribution systems. *Water Sci. Tech. Water Supply.* **14(1)** 2014 81-90
- [10] I. Sunny, S. Husband, J. Boxall: Simulating long term discolouration behaviour in large diameter trunk mains. *Environ. Sci. Water Res. Tech.* 2023
- [11] REF21. Keeping Drinking water Crystal Clear <https://results2021.ref.ac.uk/impact/6a7b876c-a8ec-4d21-9079-429b0f692b1b?page=12021>.

NOVI ZAKONODAVNI OKVIR U PODRUČJU VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU

NEW LEGISLATIVE FRAMEWORK IN THE AREA OF WATER FOR HUMAN CONSUMPTION

Valentina Zoretić-Rubes, dipl. ing.¹

¹Ministarstvo zdravstva, Zagreb

valentina.zoretic-rubes@miz.hr

Voda je jedan od esencijalnih i osnovnih uvjeta svih oblika života na zemlji. Voda je i jedan od značajnih medija prijenosa zaraznih bolesti, s posebnim naglaskom na vodu koja je namijenjena za piće, kuhanje, pripremu hrane ili za druge potrebe u domaćinstvima i u javnim prostorima, neovisno o njezinu podrijetlu i načinu isporuke. U cilju zaštite zdravlja ljudi te sprečavanja i suzbijanja zaraznih bolesti utvrđen je i pravni okvir za osiguranje zdravstveno ispravne i čiste vode koja je namijenjena za ljudsku potrošnju i njezino korištenje. U skladu s najnovijim tehnološkim razvojem i postignućima u proizvodnji i obradi vode namijenjene za ljudsku potrošnju, najnovijim okolišnim i zdravstvenim aspektima, zahtjevima potrošača, osviještenosti stanovništva, važeći zakonodavni okvir u području vode namijenjene za ljudsku potrošnju podložan je svakodnevnoj evaluaciji te povremenim ažuriranjima i doradama od strane raznih dionika na koje se to kompleksno zakonodavstvo primjenjuje, a sve u cilju zaštite zdravlja ljudi od negativnih učinaka bilo kakvog zagađenja vode namijenjene za ljudsku potrošnju osiguravanjem njezine zdravstvene ispravnosti i čistoće.

U cilju poboljšanja postojećeg zakonodavstva u području vode namijenjene za ljudsku potrošnju, a stupanjem na snagu nove Direktive (EU) 2020/2184 Europskog parlamenta i Vijeća o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju (preinaka) izmijenjeno je i ažurirano zakonodavstvo na području Europske unije, a samim time i postojeće zakonodavstvo Republike Hrvatske.

Stupanjem na snagu novih zakonodavnih i provedbenih odredaba na području Republike Hrvatske uspostavljeni su temelji osiguranja potpunog pristupa zdravstveno ispravnoj vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju svakom potrošaču implementiranjem mehanizma procjene rizika u cjelokupnom lancu opskrbe, od područja sliva, zahvaćanja, obrade, skladištenja i distribucije do krajnjeg potrošača. Implementacijom novog zakonodavnog akta te provedbenih propisa uvodi se obveza izrade procjena rizika kućne vodoopskrbne mreže, kao i obveza praćenja parametra olova i *Legionella* u kućnoj vodoopskrbnoj mreži, koja izaziva najveće opterećenje u pogledu zdravlja ljudi u prioritarnim objektima kao što su bolnice, lječilišta, odgojno-obrazovne ustanove, domovi umirovljenika, skupine hotela, skupine kampova, sportske dvorane, trgovački centri, kaznene ustanove i vojarne. Stupanjem na snagu novog zakonodavnog akta te provedbenih propisa, na području Republike Hrvatske prvi se put reguliraju minimalni higijenski zahtjevi za materijale koji dolaze u dodir s vodom namijenjenom za ljudsku potrošnju te zahtjevi za kemikalije za obradu i medije za filtriranje koji dolaze u dodir s vodom namijenjenom za ljudsku potrošnju, kao i uspostava ekonomičnog i učinkovitog sustava monitoringa/praćenja parametara sukladnosti kvalitete vode te će se poboljšati sustav informiranja potrošača s ciljem jačanja povjerenja građana kako u zdravstvenu ispravnost vode namijenjene za ljudsku potrošnju tako i u sve dionike na koje se odredbe odnose ili koji postupaju po njima.

Ključne riječi: voda, zakonodavstvo, zdravstvena ispravnost

HETEROTROFNE BAKTERIJE KAO INDIKATORI PROBLEMA U VODOOPSKRIBNOJ MREŽI

HETEROTROPHIC BACTERIA AS INDICATORS OF ANOMALIES WITHIN THE WATER DISTRIBUTION SYSTEM

Ana Kovačić¹, Tatjana Puljak¹, Mirna Mamić¹

¹Nastavni zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije, Vukovarska 46, 21000 Split
ana.kovacic@nzjz-split.hr

SAŽETAK

Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji, voda za ljudsku potrošnju mora biti mikrobiološki sigurna i biološki stabilna. Jedan od načina praćenja biološke stabilnosti vode jest mjerenje ukupnog broja heterotrofnih bakterija na 36 °C i 22 °C. U radu smo istražili uzorke vode iz vodoopskrbnog sustava kod kojih su pronađene vrijednosti ukupnog broja heterotrofnih bakterija iznad maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) u petogodišnjem periodu. Pozitivno je bilo 150 od ukupno 25.701 obrađenih uzoraka (0,6 %). Kod 64 uzorka s visokim vrijednostima heterotrofnih bakterija (64/150, 42,7 %) nađeni su i drugi mikrobiološki parametri, uglavnom koliformne bakterije (92 %). Većina nesukladnih uzoraka (79 %) imala je povišene vrijednosti heterotrofnih bakterija na obje temperature. U radu je također prikazan događaj koji je ukazao na kontaminaciju laboratorija tijekom rutinskog rada, što je za posljedicu imalo porast heterotrofnih bakterija na svim hranjivim podlogama. Usprkos nepreciznim rezultatima koji se dobiju metodom kultivacije, potrebno je posebnu pažnju usmjeriti na uzorke s brojem heterotrofnih bakterija iznad MDK vrijednosti, osobito ako su u uzorku prisutni i ukupni koliformi, jer nam upravo ti rezultati mogu ukazati na eventualne skrivene probleme u vodoopskrbnoj mreži.

Ključne riječi: Heterotrofne bakterije, vodoopskrbna mreža, voda za ljudsku potrošnju

ABSTRACT

According to the World Health Organization (WHO), water for human consumption must be microbiologically safe and biologically stable. One of the methods to monitor the biological stability of water is to measure the total number of heterotrophic bacteria at 36°C and 22°C. Our research analyzed water samples from the water supply system where the values of total heterotrophic bacteria count were above the maximum allowed concentration in a five-year period. Among the 25,701 samples analyzed, 150 samples (0.6%) tested positive for elevated heterotrophic bacterial levels. In 64 samples with high values of heterotrophic bacteria (42.4%), other microbiological parameters were also found, mainly coliform bacteria (92%). The majority of non-compliant samples (79%) had elevated values of heterotrophic bacteria at both temperatures. Furthermore, this study also presents an incident indicating laboratory contamination during routine work, resulting in an increase in heterotrophic bacteria on all nutrient media. Despite the limitations of the cultivation method, it is necessary to focus special attention on samples with an elevated number of heterotrophic bacteria, particularly when combined with the presence of total coliforms, especially if total coliforms are also present in the sample, as such findings may indicate an underlying problem within the municipal water supply network.

Keywords: Heterotrophic plate count, water supply system, water for human consumption

1. UVOD

Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji, voda za ljudsku potrošnju mora biti mikrobiološki sigurna ali i biološki stabilna [1]. Dok su zahtjevi za mikrobiološkom ispravnošću dobro opisani, biološka je stabilnost puno lošije definirana te nije u potpunosti objašnjeno na koji se način ona može postići u vodoopskrbnom sustavu. Pretpostavka je da biološka stabilnost podrazumijeva stabilnu koncentraciju i vrstu mikrobne zajednice u vodi tijekom njene distribucije odnosno primjenjuje se koncept opskrbe krajnjih korisnika vodom sa slavine koja je iste mikrobiološke kakvoće kakva je dobivena u postrojenju za obradu [2,3].

U distribucijskoj mreži razmnožavanje mikroorganizama ograničeno je koncentracijom nutrijenata, ostacima dezinficijensa, niskom temperaturom kao i kratkoćom zadržavanja vode u cijevima, ali utjecaj na njihovu brojnost također ima i materijal od kojeg su cijevi izrađene, zone stagnacije vode, biofilm, a koji put i prodor površinske ili neke druge vrste vode u sustav [4]. Poznato je tako da stare, korodirajuće cijevi otpuštaju tvari koje mogu predstavljati izvor nutrijenata za mikroorganizme [5].

Tijekom zadnjih 30-tak godina za ispitivanje biološke stabilnosti vode koristi se mjerenje nutrijenata koji su potrebni za mikrobiološki rast, osobito organskog ugljika. Međutim, s obzirom na to da su u vodi prisutni i oni mikrororganizmi kojima je za rast potrebno vrlo malo nutrijenata, kao i zbog često prisutnog biofilma, ovakva se mjerenja ne mogu smatrati potpuno pouzdanima u procjeni biološke stabilnosti vode [2]. Istraživanja navode brojne oportunističke patogene koji imaju kapacitet rasta uz izuzetno niske koncentracije nutrijenata kao što su: *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophila*, *Klebsiella pneumoniae*, *Campylobacter* i sl. [3].

Voda za ljudsku potrošnju koja se distribuira vodoopskrbnom mrežom nema, niti približno, obilježje sterilne vode. Nakon dezinfekcije voda putuje kroz dugačku mrežu cijevi te se u takvoj obrađenoj vodi nalazi daleko više mikroorganizama nego što može biti uzgojeno na hranjivim podlogama. Dezinficirana voda koja se smatra sigurnom za ljudsku uporabu često sadrži i više od 104 bakterijskih stanica po litri [5,6].

Naše zakonodavstvo predviđa mikrobiološko ispitivanje zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u dvije različite kategorije mikroorganizama: parametara zdravstvene ispravnosti (*E. coli*, crijevni enterokoki i *C. perfringens*) i indikatorskih parametara (ukupni broj heterotrofnih bakterija na 36 °C i 22 °C, ukupni koliformi i, u nekim slučajevima, *P. aeruginosa*) [7].

Ukupni broj heterotrofnih bakterija podrazumijeva sve one mikroorganizme kojima je potreban organski ugljik za rast i razmnožavanje, a uključuje bakterije, kvasce i plijesni. Usprkos tome što se kulturnom metodom ne može precizno odrediti ukupni broj mikroorganizama u uzorku vode, ovaj se parametar koristi za procjenu zdravstvene ispravnosti vode. Metoda koja se već tradicionalno, zadnjih desetljeća koristi je uzgoj na neselektivnim mikrobiološkim podlogama koje su bogate nutrijentima i time podržavaju rast mikroorganizama širokog spektra [8]. Iako vrijednosti ukupnog broja heterotrofnih bakterija nemaju izravan značaj za ljudsko zdravlje, visoke vrijednosti ovog parametra mogu ukazati na eventualne anomalije unutar vodovodne mreže [9]. Za razliku od vodoopskrbnog sustava, kod gotovog proizvoda poseban problem predstavlja nemogućnost procjene zdravstvene ispravnosti vode temeljem povišenog ukupnog broja heterotrofnih bakterija jer se pretpostavlja da se radi o proliferaciji autohtone mikrobiološke flore, što često nije slučaj u praksi kod spremnika koji se višekratno koriste [10]. Ukupni broj bakterija u gotovom proizvodu može biti povišen zbog skladištenja na sobnoj temperaturi uslijed proliferacije bilo autohtonih mikroorganizama bilo onih unesenih kontaminacijom zbog neadekvatnog pranja i sterilizacije posuda koje se koriste za punjenje mineralne i izvorske vode [8].

2. MATERIJAL I METODE

U radu su istraživani uzorci vode iz vodoopskrbnog sustava kod kojih su pronađene vrijednosti ukupnog broja heterotrofnih bakterija iznad maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK). Istraživanjem je obuhvaćeno

petogodišnje razdoblje, od 1. 1. 2019. do 15. 6. 2023. godine. Također je prikazan događaj koji je ukazao na kontaminaciju laboratorija tijekom rutinskog rada, što je za posljedicu imalo porast heterotrofnih bakterija na svim hranjivim podlogama te su opisane provedene radnje, kako bi se ovakav slučaj izbjegao u budućnosti.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Heterotrofne bakterije

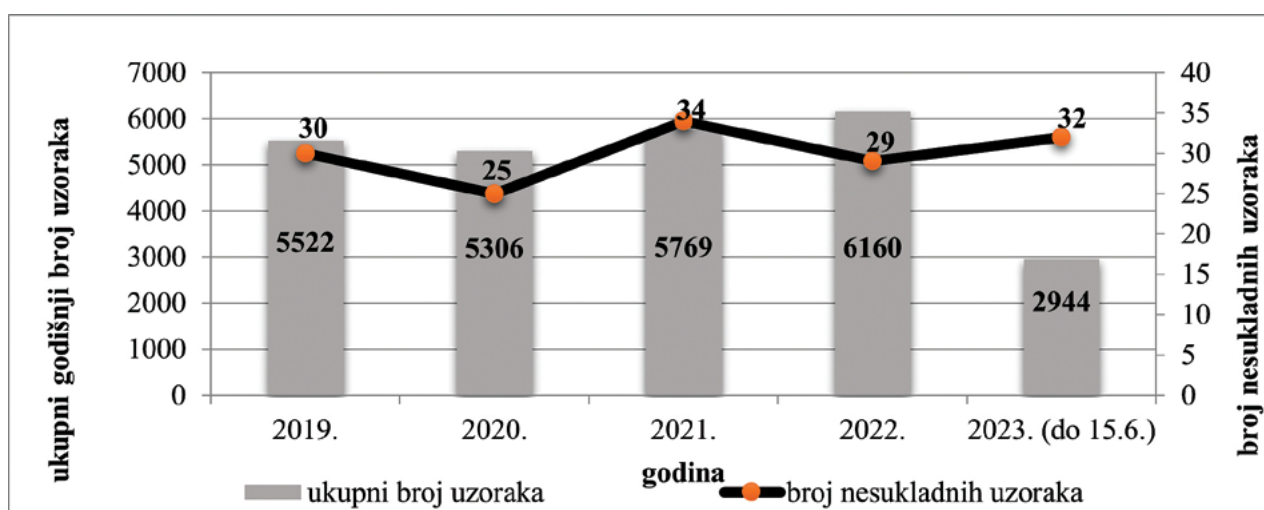
U istraživanom razdoblju, od ukupno obrađenih 25.701 uzoraka vode iz vodoopskrbnog sustava, u njih 150 (0,6 %) pronađen je broj heterotrofnih bakterija viši od MDK vrijednosti (tablica 1, slika 1).

Tablica 1. Godišnje varijacije broja nesukladnih uzoraka, 2019. – 2023.

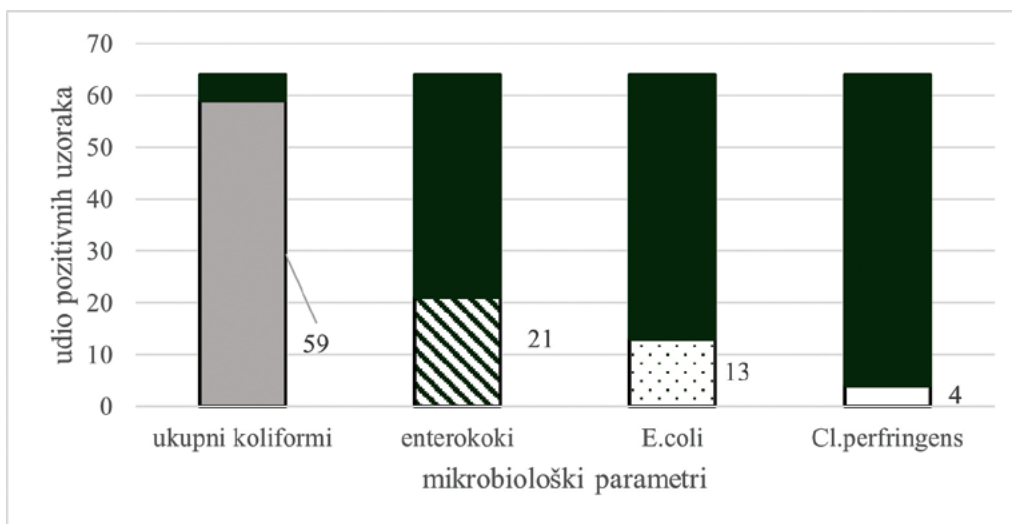
Godina	Ukupan broj uzoraka	Broj i udio nesukladnih uzoraka
2019.	5522	30 (0,5 %)
2020.	5306	25 (0,5 %)
2021.	5769	34 (0,6 %)
2022.	6160	29 (0,5 %)
2023. (do 15. 6.)	2944	32 (1,1 %)
Ukupno	25.701	150 (0,6%)

Kod 87 od 150 nesukladnih uzoraka (57,6 %) nije bilo odstupanja u vrijednostima ostalih ispitanih parametara, dok je 64 (42,7 %) uzoraka bilo nesukladno i po drugim mikrobiološkim parametrima (slika 2). U 59 od 64 uzoraka (92 %) koji su bili nesukladni i po drugim parametrima većinom su nađene koliformne bakterije, a enterokoki su se pojavili u 21 uzorku (33 %), *E. coli* u 13 od 64 uzoraka (20 %) te *C. perfringens* u 4 pozitivna uzorka (6 %) (slika 2).

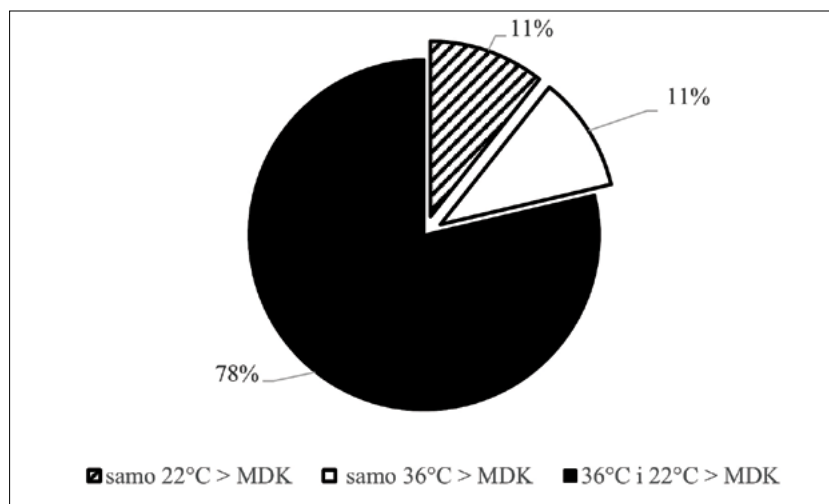
Većina nesukladnih uzoraka (118 od 150; 78 %) imala je povišene vrijednosti heterotrofnih bakterija na obje temperature. Podjednaki broj uzoraka, njih 16 (11 %), imalo je povišene vrijednosti heterotrofnih bakterija samo na 22 °C, odnosno samo na 36 °C (slika 3).



Slika 1. Broj nesukladnih rezultata heterotrofnih bakterija u odnosu na ukupan broj uzoraka, 2019. – 2023.



Slika 2. Raspodjela ostalih nesukladnih mikrobioloških parametara



Slika 3. Raspodjela nesukladnih rezultata heterotrofnih bakterija na 36 °C i 22 °C

3.2. Kontaminacija hranjivih podloga za brojenje heterotrofnih bakterija

U lipnju 2022. g. prilikom brojenja heterotrofnih bakterija, nakon inkubacije na odgovarajućim temperaturama, primijećen je porast mikroorganizama na svim nasijanim hranjivim podlogama te rast mikroorganizama u tipu koliforma na svim pločama s krom koliformnim agarom. Porast mikroorganizama uočen je na svim podlogama, neovisno o tehnici nasijavanja, što je pobudilo sumnju na mogućnost kontaminacije unutar laboratorija. Detaljnom analizom, uz pomoć masene spektrometrije s laserskom desorpcijom i matrice (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry, MALDI-TOF MS) utvrđeno je da se radi o bakteriji *Lelliotia amnigena ex. Enterobacter amnigena*). U okviru pojačanih unutrašnjih mjera kontrole rada u laboratoriju ispitana je sterilnost lijevaka za membransku filtraciju i spremnika za uzorkovanje koji su bili sterilni i nisu bili izvor kontaminacije. Zaključeno je da su jedini preostali mogući izvor kontaminacije uzoraka nastavci za prijenosnu pipetu koji su bili korišteni u prvom koraku obrade uzoraka (nasijavanje na hranjivi agar). Iako se svaka serija steriliziranih nastavaka dostavlja u laboratorij s izvješćem o ispitivanju sterilnosti, svi su nastavci za pipetu iskorišteni na dan nasijavanja i nije bilo moguće naknadno kontrolirati primjerak iz korištene serije. Naručitelji usluga obavješteni su da je došlo do pogreške u laboratoriju te su svi uzorci voda ponovno uzorkovani i obrađeni. Uvedene su i dodatne mjere osiguranja kvalitete ispitivanja, kao što su vizualno obilježavanje posuda s nastavcima za pipetu koji su prošli postupak sterilizacije jer je zaključeno da je greškom uzeta nesterilna posuda s nastavcima.

Rezultati našeg istraživanja pokazali su da je čak 92 % uzoraka nesukladnih zbog povećanih vrijednosti heterotrofnih mikroorganizama bilo pozitivno i na ukupne koliforme. Ovaj se podatak podudara s višegodišnjom praksom u našem laboratoriju. Pokazalo se da upravo ovakvi uzorci najčešće ukažu na problem unutar vodoopskrbne mreže, jer, za razliku od ukupnog broja bakterija, MDK vrijednost za ukupne koliforme iznosi <1.

Razvojem suvremenih tehnologija i matematičkih modela predviđanja, u novije vrijeme pojavile su se metode koje omogućuju brzu i preciznu procjenu biomase kombinacijom niza različitih metoda, nezavisnih od kulturelne izolacije. Jedno takvo najnovije istraživanje predlaže model za predviđanje prekoračenja broja heterotrofnih mikroorganizama koristeći podatke o koncentraciji ATP-a, slobodnom kloru i broju stanica dobivenom protočnom citometrijom [9]. U većini zemalja uobičajena metoda za određivanje ukupnog broja mikroorganizama jest nasijavanje 1 ml uzorka vode na mikrobiološke podloge. Ova metoda ima brojne nedostatke, od kojih je najznačajniji vrijeme inkubacije od 2 do 3 dana, što onemogućuje brzo provođenje korektivnih mjera u vodoopskrbi vode. Sam postupak uzorkovanja vode za mikrobiološku analizu predstavlja prvu kritičnu točku u analizi. Naime, utvrđeno je da voda nakon stagnacije sadrži 2-3 puta više stanica od one koja je puštena da teče sa slavine, a istraživanja pokazuju da takva voda ima i značajno izmijenjen mikrobiološki sastav [4]. Na samu metodu kultivacije utječe i niz čimbenika kao što su vrsta hranjive podloge, temperatura i uvjeti okoliša unutar laboratorija, što sve može imati značajan utjecaj na rezultate ispitivanja [11]. Istraživanja koja su uključila druge metode određivanja ukupnog broja, kao što su protočna citometrija i određivanje vrijednosti adentozin-trifosfata, otkrila su da se uzgojem u kulturi otkrije svega 1 % mikroflora prisutne u uzorku vode [3,9]. Iako je realni broj mikroorganizama u obrađenoj vodi iz vodoopskrbnog sustava puno veći od onog dobivenog kultivacijom, smatra se da taj podatak nema utjecaja na ljudsko zdravlje jer se radi o benignim mikroorganizmima. Ipak, problem može nastati ukoliko njihovo prisustvo potakne koroziju, promjene se senzorska svojstva vode te ukoliko dođe do razmnožavanja patogenih vrsta [5]. Upravo iz ovog razloga ne treba olako odbaciti rezultate dobivene klasičnom tehnikom uzgoja koji ukažu na povišene vrijednosti ukupnog broja jer nam oni, iako dobiveni vrlo nepreciznom metodom, mogu biti dobri pokazatelji problema u vodoopskrbnoj mreži. Međutim, metoda nasijavanja uzoraka vode na hranjivi agar izuzetno je osjetljiva jer takve hranjive podloge ne sadrže nikakve inhibirajuće tvari te omogućuju porast svih mikroorganizama pa je lako moguće dobiti lažno pozitivne rezultate ukoliko se nedovoljno pažnje posveti kontroli okolišnih uvjeta u laboratoriju. Upravo ovakav slučaj dogodio se i u našem laboratoriju. Zahvaljujući činjenici da je kontaminant bila jedna vrsta bakterije koja je imala identičan porast na svim podlogama krom koliformnog agara, zaključeno je da se radi o zagađenju unutar laboratorija. Da se kojim slučajem radilo o nekoj drugoj bakteriji koju nismo mogli prepoznati na selektivnoj podlozi, bilo bi puno teže utvrditi da intenzivan porast mikroorganizama na hranjivim agarima nije posljedica nasijavanja onečišćenih uzoraka.

4. ZAKLJUČAK

Dobra organizacija laboratorija i intenzivne mjere kontrole kvalitete ključni su za osiguravanje ispravnih rezultata ispitivanja i prepoznavanje moguće kontaminacije unutar samog laboratorija. Ukoliko su zadovoljeni svi uvjeti kontrole kvalitete, potrebno je posebnu pažnju usmjeriti na uzorke kod kojih je utvrđen porast heterotrofnih bakterija, osobito ako su prisutni i koliformi, jer nam ti rezultati mogu ukazati na eventualne skrivene probleme u vodoopskrbnoj mreži.

LITERATURA:

- [1] World Health Organization [WHO] (2006). Guidelines for Drinking Water Quality: Incorporating First Addendum. Geneva: World Health Organization
- [2] K. Lautenschlager, C. Hwang, W.T. Liu, N. Boon, O. Köster, H. Vrouwenvelder, T. Egli, F. Hammes: A microbiology-based multi-parametric approach towards assessing biological stability in drinking water distribution networks. *Water Res.* **47** (2013) 3015-3025

-
- [3] E. I. Prest, F. Hammes, M. C. M. van Loosdrecht, J. S. Vrouwenvelder: Biological Stability of Drinking Water: Controlling Factors, Methods, and Challenges. *Front. Microbiol.*, **45** (2016)
- [4] K. Lautenschlager, N. Boon, Y. Wang, T. Egli, F. Hammes: Overnight stagnation of drinking water in household taps induces microbial growth and changes in community composition. *Water Res.* **44** (2010) 4868-4877
- [5] J. El-Chakhtoura, P. E. Saikaly, M. C. M. van Loosdrecht, J. S. Vrouwenvelder: Impact of Distribution and Network Flushing on the Drinking Water Microbiome. *Front. Microbiol.*, **19** (2018) 2205
- [6] F. Hammes, M. Berney, Y. Wang, M. Vital, O. Köster, T. Egli: Flow-cytometric total bacterial cell counts as a descriptive microbiological parameter for drinking water treatment processes. *Water Res.* **42** (2008) 269-277
- [7] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/23)
- [8] EN Kokkinakis: Heterotrophic Bacteria in Bottled Water, Technological Education Institute (T.E.I.) of Crete, Ierapetra, Crete, Greece
- [9] J.W. Park, J. Boxall, S. K. Maeng: Predicting heterotrophic plate count exceedance in tap water: A binary classification model supervised by culture-independent data. *Water Res.* **242** (2023) 120172
- [10] Pravilnik o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 85/2019; 52/2022)
- [11] Chowdhury, S. Heterotrophic bacteria in drinking water distribution system: a review. *Environ Monit Assess* **184** (2012) 6087–6137

PRIMJENA LUMINOMETRA U MIKROBIOLOŠKOJ ANALIZI VODE

APPLICATION OF LUMINOMETER IN THE MICROBIOLOGICAL ANALYSIS OF WATER

Katarina Jambrošić¹, Nada Glumac¹, Natalija Kolenić¹, Ana Stanković², Barbara Smolković²

¹Međimurske vode, Matice hrvatske 10, Čakovec, Hrvatska

²V.I.A.-lab d.o.o., Optujska 46, Varaždin, Hrvatska

katarina.jambrosic@medjimurske-vode.hr

SAŽETAK

Brza mikrobiološka analiza od izuzetne je važnosti u upravljanju vodoopskrbnim sustavom, a posebice prilikom održavanja mreže ili ispiranja sustava te nakon puknuća cjevovoda. U skoroj budućnosti planira se obračunavanje naknade za korištenje i zaštitu voda prema crpljenim, a ne isporučenim količinama vode. Zbog toga je kod održavanja sustava za vodoopskrbne tvrtke prioritet svesti ispuštanje vode na minimum. U svim navedenim situacijama upotrebom luminometra možemo dobiti brze rezultate koji se mogu koristiti kao smjernice kod donošenja odluka. Isto tako, iza kvarova primjenom luminometra možemo dobiti brzu orijentacijsku mikrobiološku sliku i donijeti odluku kada se voda može pustiti potrošaču bez čekanja rezultata mikrobiološke analize.

Jedan je od parametara biološke stabilnosti vode i stanični adenzin trifosfat (ATP), koji je indikator mikrobiološke aktivnosti. Određivanje ATP-a luminometrom daje uvid u mikrobiološku kvalitetu vode. Prednosti određivanja ATP-a luminometrom jesu jednostavnost, brzina izvođenja i financijska prihvatljivost.

U ovom radu uspoređivala se koncentracija ATP-a mjerena luminometrom u uzorcima vode za ljudsku potrošnju s rezultatima dobivenim klasičnom mikrobiološkom analizom vode. Kod 83,8 % uzoraka rezultati koncentracije ATP-a i mikrobiološke analize poklapali su se. Luminometar daje dobre rezultate te se može koristiti uz mikrobiološku analizu kao brza metoda za preliminarnu rezultate i kao pomoć u mikrobiološkoj analizi za pripremu razrjeđenja uzoraka.

Ključne riječi: luminometar, ATP, voda, mikrobiološka analiza voda

ABSTRACT

Rapid microbiological analysis is extremely important in the maintenance of the water supply system, especially when maintaining the network or flushing the system, and after a pipeline rupture. Future plans include charging the water use and protection fee in proportion with the amount of water pumped, as opposed to the amount delivered. For this reason, when maintaining a water supply company system, it is a priority to reduce any water discharge to a minimum. In all said situations, using a luminometer can get quick results that can be used as decision-making guidelines. Similarly, after malfunctions, using a luminometer can give a quick illustrative microbiological picture to help decide when the water can be delivered to the consumer without having to wait for the results of microbiological analysis.

One of the parameters of the biological stability of water is cellular adenosine triphosphate (ATP), an indicator of microbiological activity. The determination of ATP with a luminometer gives insight into the microbiological quality of water. The advantages of determining ATP with a luminometer are simplicity, speed and financial acceptability.

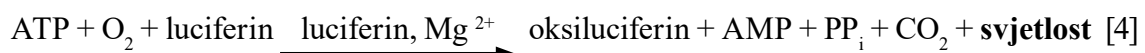
In this work, the concentration of ATP measured with a luminometer in water samples for human consumption was compared with the results obtained by microbiological water analysis. In 83.8% of samples, the results of ATP concentration and microbiological analysis matched. Luminometer gives good results and can be used in addition to microbiological analysis as a quick method for preliminary results and as an aid in microbiological analysis for sample dilutions.

Keywords: luminometer, ATP, water, microbiological water analysis

1. UVOD

U odnosu na tradicionalne mikrobiološke metode pomoću kojih se prati porast mikroorganizama na agaru ili u bujon podlogama, metoda ATP luminiscencije postaje sveprisutnija zbog svoje jednostavnosti i praktičnosti izvedbe te se pokazuje kao svojevrsni standard brzih mikrobioloških metoda.

Metoda se temelji na reakciji bioluminiscencije u kojoj sudjeluje kompleks enzim-koenzim luciferin-luciferaza, koji hidrolizira molekulu ATP-a što rezultira oslobađanjem žuto-zelene svjetlosti [1,2]. Prilikom hidrolize svake pojedinačne molekule ATP-a producira se jedan foton svjetlosti, što ukazuje na to da je emisija oslobođene svjetlosti izravno proporcionalna koncentraciji molekula ATP-a prisutnih u mjerenom uzorku [3].



Uređaj koji se koristi za kvantifikaciju oslobođene svjetlosti naziva se ATP luminometar, a kvantitativni rezultat izražava se u relativnim svjetlosnim jedinicama (engl. *relative light units*; RLU). ATP, odnosno adenzin trifosfat, zastupljen je u svim živim stanicama, pa tako i mikroorganizmima, a ključan je faktor za energetske procese [5]. Na temelju ove spoznaje koncentracija ATP-a može se koristiti kao parametar za procjenu mikrobne aktivnosti [6].

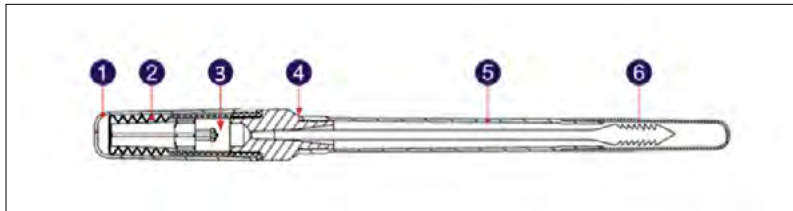
ATP luminometar se za provjeru razine mikrobne kontaminacije koristi u različitim industrijama: prehrambenoj, farmaceutskoj, kozmetičkoj [7], uključujući i industriju vode [8]. Mjerenje ATP-a u vodenim uvjetima postaje sve aktualnije te se provode brojna istraživanja u pitkoj [9,10,11] i podzemnoj vodi [12], analize biofiltera u postrojenjima za pročišćavanje vode [13], bakterija i biofilmova iz distribucijskih mreža i slično [14]. Osim brzine dobivanja rezultata prednosti su i robusnost, jednostavnost testiranja te detekcija svih vrsta mikroorganizama neovisno o mogućnosti njihova uzgoja na klasičnoj podlozi [13,15]. Nasuprot tome postavlja se pitanje da li ATP analiza u praksi dovoljno osjetljiva za testiranje uzoraka vode. U ovom radu fokus je na analizi ukupnog ATP-a u uzorku vode, a koji je suma detektiranog ATP-a staničnog (konkretno mikrobnog) i izvanstaničnog porijekla. U detaljnija istraživanja se nije išlo, a navedeno bi moglo utjecati na osjetljivost metode i interpretaciju rezultata [9]. Prema radu Hammesa i suradnika [9], točnost interpretacije ATP-a kao parametra vijabilnosti stanica te njegova konverzija u koncentraciju bakterijskih stanica nije jednostavan zadatak. Nastavno na to, u ovom radu želi se ispitati postojanje korelacije između izmjerene koncentracije ATP-a u uzorku vode i dobivenog broja kolonija klasičnom mikrobiološkom metodom kultivacije, ne ulazeći dodatno u spoznaje da koncentracija ATP-a u mikroorganizmima može varirati ovisno o vrsti, fiziološkom stanju te metaboličkoj aktivnosti mikroorganizma [16].

2. MATERIJALI I METODE

Koncentracije ATP-a mjerene su u uzorcima voda luminometrom prema uputi proizvođača (Firefly) [17]. Test za ukupni ATP (Total ATP Water Test) sastoji se od unutarnjeg opružnog dijela do kojeg je smještena komorica s otopinom enzima, dodatno zaštićena vanjskim poklopcem. Donji dio ATP testa sastoji se od plastične

sterilne epruvete i uzorkivača na dnu sterilnog štapića (slika 1).

Uzorak se zahvati pomoću uzorkivača u volumenu od 100 µl, koji se zatim prenese u epruvetu. Pritiskom na opružni poklopac, otopina pufera istiskuje se u donji dio epruvete pri čemu, ukoliko je ATP prisutan u uzorku vode, započinje enzimski reakcija. Štapić se miješa 5 sekundi, nakon čega se rezultat enzimski reakcije, odnosno količina oslobođene svjetlosti, mjeri ubacivanjem ATP testa u komoricu za mjerenje ATP luminiscencije. Prilikom mjerenja potrebno je pripaziti na to da se uređaj nalazi u vertikalnom položaju radi nesmetanog prolaska svjetlosti unutar uređaja. Nakon 10 sekundi na ekranu uređaja prikazuje se rezultat.



Slika 1. Shema ATP brzog testa za analizu vode: 1 – vanjski poklopac; 2 – opružni poklopac (unutarnji); 3 – komorica s reagensom (puferska otopina enzima); 4 – aktivacijska točka; 5 – plastična epruveta; 6 – uzorkivač [17]



Slika 2. Luminometar



Slika 3. Test za ukupni ATP u vodi



Slika 4. Mjerenje ukupnog ATP-a luminometrom

Rezultat dobiven mjerenjem na luminometru izražen je u RLU jedinicama i, prema uputi proizvođača, uzorak mikrobiološki ne odgovara za vrijednosti iznad 5 RLU. Osjetljivost uređaja je 1×10^{-16} mol ATP-a, odstupanje $\pm 5 \%$, a temperaturni raspon upotrebe 5-40 °C [17].

Uz mjerenje ATP-a navedeni uzorci ispitani su i klasičnom mikrobiološkom analizom. Za određivanje koliformnih bakterija i bakterije *Escherichia coli* korištena je metoda membranske filtracije (Standard Methods, 1995.g., 9222B) i inkubacija na m-les Endo agaru (Biolife). Na Slanetz Bartley podlozi (Biolife) određivani su enterokoki metodom membranske filtracije (Standard Methods, 1995.g., 9222B). Eskulin žučni azid agar (Biolife) korišten je kao završni test za enterokoke. Broj kolonija na 36 °C i 22 °C određivan je metodom zalijevanja s Yeast Extract agarom (Biolife). Za analizu uzoraka s većim mikrobiološkim opterećenjem korišteni su manji volumeni prilikom filtriranja.

3. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu uspoređivala se koncentracija ATP-a mjerena luminometrom s rezultatima dobivenim mikrobiološkom analizom u uzorcima voda za ljudsku potrošnju iz vodoopskrbnog sustava i voda iz individualnih izvora (pumpe, hidrofori i zdenci). Napravljene su paralelne analize 17 uzoraka iz vodoopskrbnog sustava, od čega su 3 uzorka bila piezometri (uzorci podzemnih voda).

Tablica 1. Rezultati mikrobiološke analize i mjerenja luminometrom u uzorcima voda iz vodoopskrbnog sustava

Redni broj uzorka	Ukupni koliformi (broj/100ml)	<i>E. coli</i> (broj/100ml)	<i>Enterokoki</i> (broj/100ml)	Broj kolonija na 36 °C broj/1ml	Broj kolonija na 22 °C broj/1ml	Ukupni ATP (RLU)
MDK	0	0	0	100	100	5
1.	0	0	0	0	1	1
2.	0	0	0	0	0	5
3.	0	0	0	0	0	2
4.	0	0	0	0	0	0
5.	0	0	0	0	0	0
6.	0	0	0	0	0	2
7.	0	0	0	0	2	2
8.	0	0	0	0	2	2
9.	0	0	0	0	0	2
10.	0	0	0	0	11	0
11.	0	0	0	0	0	2
12.	0	0	0	20	2	2
13.	0	0	0	5	21	2
14.	0	0	0	0	0	2
15. P	2	0	0	9	16	29
16. P	8	0	0	13	9	4
17. P	0	0	0	4	12	0

Od 17 uzoraka svi se rezultati poklapaju s mjerenjem ukupnog ATP-a osim jednog (94,44 %). Važno je naglasiti da se radi o uzorcima voda koji nisu imali mikrobiološko opterećenje.

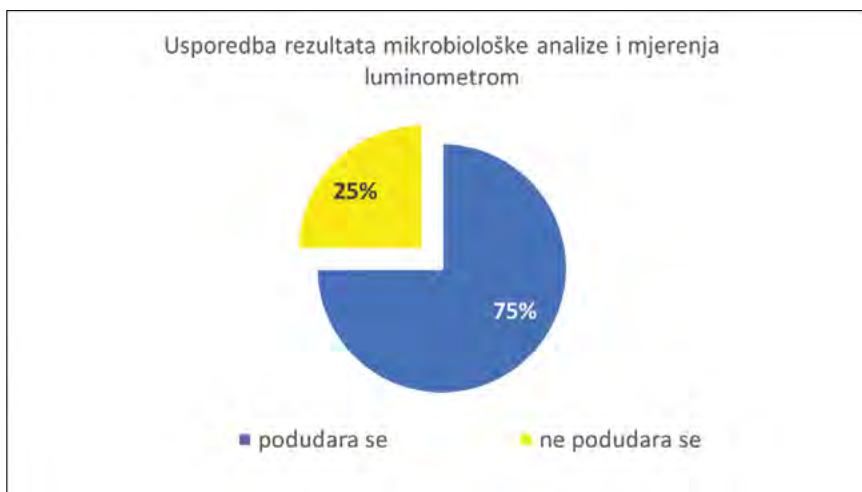
Osim uzoraka vode za ljudsku potrošnju obrađeno je još 18 uzoraka voda iz individualnih izvora (hidrofori, pumpe i zdenci), uzorak kišnice i uzorak otpadne vode, a sve s ciljem provjere rada luminometra u uzorcima voda gdje se očekuje mikrobiološki rast.



Slika 5. Uzorci voda iz vodoopskrbnog sustava

Tablica 2. Rezultati mikrobiološke analize i mjerenja luminometrom u uzorcima voda iz individualnih izvora

Redni broj uzorka	Uzorak	Ukupni koliformi (broj/100ml)	<i>E. coli</i> (broj/100ml)	<i>Enterokoki</i> (broj/100ml)	Broj kolonija na 36 °C broj/1ml	Broj kolonija na 22 °C broj/1ml	Ukupni ATP (RLU)
MDK		0	0	0	100	100	5
1.	Pumpa	0	0	0	150	1160	302
2.	Pumpa	29	0	0	233	66	6
3.	Pumpa	300	0	142	144	182	1
4.	Pumpa	0	0	0	0	0	2
5.	Pumpa	18	0	0	82	280	6
6.	Hidrofor	0	0	0	15	128	1
7.	Hidrofor	0	0	0	5	17	16
8.	Zdenac	200	0	0	1120	1040	18
9.	Zdenac	0	0	0	2720	3000	210
10.	Zdenac	1000	0	8	332	400	32
11.	Pumpa	0	0	0	360	300	52
12.	Hidrofor	0	0	0	0	1	4
13.	Hidrofor	0	0	0	840	960	5
14.	Pumpa	0	0	20	160 000	36 800	110
15.	Pumpa	26	0	97	2100	2560	32
16.	Hidrofor	0	0	0	43	26	8
17.	Hidrofor	0	0	0	0	0	4
18.	Pumpa	0	0	11	480	680	13
19.	Kišnica	154	0	0	4 320	13 600	508
20.	Otpadna voda	20000	5000	6000	28 000	38 800	1064



Slika 6. Uzorci voda iz individualnih izvora

Od 20 ispitanih uzoraka s mikrobiološkim onečišćenjem, 5 mjerenja luminometrom nije se podudaralo s mikrobiološkom analizom (25 %).

Mjeren je ukupni ATP te je napravljena klasična mikrobiološka analiza u ukupno 37 uzoraka voda od čega se rezultati za 6 uzoraka nisu poklapali (16,2 %). Prema tome možemo reći da se koncentracija ATP-a u 83,8 % uzoraka poklapa s mikrobiološkom analizom vode. Dobivene vrijednosti ATP-a proporcionalne su broju kolonija i mogu poslužiti kao pokazatelj kod mikrobiološke analize voda gdje su potrebna razrjeđenja uzoraka. Kod većine uzoraka broj kolonija raste s porastom očitane koncentracije ATP-a, ali se ne može odrediti jasna korelacija.



Slika 7. Ukupni rezultati - uzorci voda iz vodoopskrbnog sustava i iz individualnih izvora

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu ukupno je obrađeno 37 uzoraka voda u kojima je izmjerena koncentracija ATP-a i napravljena klasična mikrobiološka analiza.

U uzorcima voda iz vodoopskrbnog sustava Međimurja koncentracije ATP-a mjerene luminometrom poklapale su se s mikrobiološkom analizom u 94,5 % slučajeva.

Kada zbrojimo uzorke iz vodoopskrbnog sustava s uzorcima iz privatnih izvora, koji imaju znatno veće mikrobiološko onečišćenje, poklapanje rezultata je nešto manje i iznosi 83,8 %.

Metoda određivanja koncentracije ATP-a luminometrom je brza, jednostavna, a i rezultati su odmah dostupni. Prijenosni je luminometar malih dimenzija te je vrlo praktičan za terenski rad. U svrhu poboljšanja metode trebalo bi precizno uzeti volumen uzorka u kojem se određuje ATP. Kao i kod svih novih metoda potrebno je vrijeme da se stekne iskustvo i obrati pažnja na detalje koji mogu biti uzrok pogreške. Navedena metoda mogla bi se koristiti nakon sanacije kvarova, gdje bi se voda puštala u sustav tek kad bi koncentracija ATP-a pala ispod 5 RLU.

Iz svega navedenog može se zaključiti da bi upotreba luminometra u vodoopskrbnim sustavima mogla naći svoju širu primjenu kod ispiranja i održavanja distribucijske mreže, nakon kvarova zbog brzine dobivanja rezultata te kod mikrobioloških analiza voda gdje je potrebna priprema razrjeđenja.

LITERATURA

- [1] A. K. Campbell, G.B. Sala-Newby: Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity. *Academic Press*. (1993) 58-82
- [2] T. Wilson, Comments on the mechanisms of chemi- and bioluminescence. *Photochem. Photobiol.* **62** (1995) 601-606
- [3] R. Căpriță, A. Caprita, T. Vintila, I. Gheorghe: The ATP assay, a method for measuring biological activity in industrial water. *Rev. Roum. Chim.* **51** (2006) 1031-1036
- [4] J. M. Hawronskyj, J. Holah: ATP: A universal hygiene monitor. *Trends Food Sci. Technol.* **8** (1997) 79-84
- [5] J. J. Webster, G. J. Hampton, J. T. Wilson, W. C. Ghiorse, F. R. Leach: Determination of microbial cell numbers in subsurface samples. *Ground Water* **23** (1985) 17-25
- [6] K. Zhang, R. Pan, T. Zhang, J. Xu, X. Zhou, Y. Yang: A novel method: using an adenosine triphosphate (ATP) luminescence-based assay to rapidly assess the biological stability of drinking water. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **103** (2019) 4269-4277
- [7] T. Fukuba, Y. Aoki, N. Fukuzawa, T. Yamamoto, M. Kyo, T. Fijii: A microfluidic in situ analyser for ATP quantification in ocean environments. *Lab. Chip.* **11** (2011) 3508-3515
- [8] E. Delahaye, B. Welte, Y. Levi, G. Leblon, A. Montiel: An ATP-based method for monitoring the microbiological drinking water quality in a distribution network. *Water Res.* **37** (2003) 3689-3696
- [9] F. Hammes, F. Goldschmidt, M. Vital, Y. Wang, T. Egli: Measurement and interpretation of microbial adenosine tri-phosphate (ATP) in aquatic environments, *Water Res.* **44** (2010) 3915-3923
- [10] Z. He, M. Zhang, C. Guo, P. Cai, C. Wang, L. Sun: Developing a field microbial biodegradation activity monitoring method based on the detection of adenosine phosphate (ATP, ADP, and AMP) for petroleum-contaminated groundwater. *Desalin. Water Treat.* **192** (2020) 185-194
- [11] C. B. Hansen, A. Kerrouche, K. Tatari, A. Rasmussen, T. Ryan, P. Summersgill, M. P. Desmulliez, H. Bridle, H. J. Albrechtsen: Monitoring of drinking water quality using automated ATP quantification, *J. Microbiol. Methods*, **165** (2019) 105713
- [12] K. Pedersen, J. Arlinger, S. Eriksson, A. Hallbeck, L. Hallbeckand, J. Johansson: Numbers, biomass and cultivable diversity of microbial populations relate to depth and borehole specific conditions in groundwater from depths of 4-450 m in Olkiluoto, Finland. *ISME J.* **2** (2008) 760-775
- [13] S. Velten, F. Hammes, M. Boller, T. Egli: Rapid and direct estimation of active biomass on granular-activated carbon through adenosine tri-phosphate (ATP) determination. *Water Res.* **41** (2007) 1973-1983
- [14] M. Arroyo, A. Ferreira, O. Frota, M. Rigotti, D. Andrade, N. Brizzotti, J. Peresi, E. Castilho, M. Almeida: Effectiveness of ATP bioluminescence assay for presumptive identification of microorganisms in hospital water sources. *BMC Infect. Dis.* **17** (2017)
- [15] D. Van der Kooij, R. V. Harm, C. Baars-Lorist, D. W. Van der Klift, Y. C. Drost: Biofilm formation on surfaces of glass and Teflon exposed to treated water. *Water Res.* **29** (1995) 1655-1662
- [16] D. A. Schneider, R. L. Gourse: Relationship between growth rate and ATP concentration in *Escherichia coli*: a bioassay for available cellular ATP. *J. Biol. Chem.* **279** (2004) 8262-8268
- [17] V.I.A. d.o.o. Firefly: Portable ATP Hygiene Monitoring System User Manual (2021)

ANALIZA BAKTERIJA *LEGIONELLA PNEUMOPHILA* NA KRŠKIM IZVORIMA I U VODOOPSKRIBNOJ MREŽI

ANALYSIS OF *LEGIONELLA PNEUMOPHILA* IN KARST SPRINGS AND IN THE WATER SUPPLY NETWORK

Marija Jadrušić¹, Made Vuković², Dolores Grilec¹, Mato Lakić¹

¹Zavod za javno zdravstvo Dubrovačko-neretvanske županije, Dr. A Šercera 4A, Dubrovnik, Hrvatska

²Vodovod Dubrovnik d.o.o., Vladimira Nazora 19, Dubrovnik, Hrvatska

marija.jadrusic@zzjzdnz.hr

SAŽETAK

Bakterija *Legionella pneumophila* sveprisutni je mikroorganizam prirodno prisutan u vodenom okolišu. Prisutnost ovog oportunističkog patogena u krškim izvorima i, općenito, u vodovodnoj mreži nije se istraživao. Ovo istraživanje imalo je za cilj analizirati prisutnost bakterije *L. pneumophila* na krškim izvorima i u vodoopskrbnoj mreži na području Dubrovnika i okolice. U radu je prikazan samo kratki pregled rezultata dobivenih istraživanjem hladne vode na kontrolnim ormarićima u javnom vodoopskrbnom sustavu i na krškim izvorima (N = 77 uzoraka) provedenog u periodu od 50 dana kroz srpanj i kolovoz 2023. godine. Uzorci su obrađeni u laboratoriju Legiolert®/Quanti-Tray® MPN metodom. Prisutnost bakterije *Legionella pneumophila* u hladnoj vodi iz javne vodoopskrbne mreže javnog isporučitelja vodne usluge ne predstavlja javnozdravstveni rizik ako se mrežom gospodari na ispravan način. Ovo mini istraživanje pokazalo je da javnozdravstveni rizik ne predstavlja hladna voda iz javne vodoopskrbne mreže nego eventualan sekundarni rast i razmnožavanje bakterija unutar internih instalacija.

Ključne riječi: *Legionella pneumophila*, krški izvori, vodoopskrbna mreža, hladna voda

ABSTRACT

Legionella pneumophila is a ubiquitous microorganism naturally present in the aquatic environment. The presence of this opportunistic pathogen in karst springs and, generally, in the water supply network has not been investigated. This research aimed to analyze the presence of *L. pneumophila* in karst springs and the water supply network in the area of Dubrovnik and its surroundings. This paper presents only a brief overview of the results obtained from the investigation of cold water at control cabinets in the public water supply network and at karst springs (N = 77 samples) conducted for 50 days through July and August 2023. The samples were processed in the laboratory using the Legiolert®/Quanti-Tray® MPN method. The presence of *Legionella pneumophila* in cold water from the public water supply network of public water suppliers does not present a public health risk, if the network is managed correctly. This mini-research has shown that cold water from the public water supply network does not necessarily imply a public health risk as much as it does possible secondary growth and reproduction of bacteria inside the internal piping.

Keywords: *Legionella pneumophila*, karst springs, water supply network, cold water

1. UVOD

Legioneloza je bolest koja se prenosi udisanjem aerosola vode kontaminiranog oportunističkim patogenom koji se prenosi vodom, *Legionella* spp. [1]. Nakon prvog opisanog slučaja legioneloze 1976. godine, kada je 221 sudionik godišnje konvencije Američke legije obolio od upale pluća, a 34 ih je umrlo, razvijeni su i implementirani sustavi nadzora [2]. Prema podacima ECDC-a [3], u 2021. godini 29 zemalja je prijavilo 10 723 slučaja, od kojih je 10 004 (93 %) klasificirano kao potvrđeno. Broj prijavljenih slučajeva u 2021. godini na 100 000 stanovnika povećao se na 2,4, što je više nego u bilo kojoj prethodnoj godini od kada se vode evidencije/nadziranje. Četiri zemlje: Italija, Francuska, Španjolska i Njemačka, i dalje čine većinu prijavljenih slučajeva (75 %). Ova povećana godišnja stopa možda nije neočekivana s obzirom na rastući trend uočen posljednjih godina prije pandemije COVID-19 [4]. Većina legioneloza opisanih u literaturi povezana je s bakterijom *Legionella pneumophila*, posebno sa serogrupom 1, ali i druge serogrupe i vrste također su povezane s bolestima kod ljudi. Dvije temeljne kliničke slike koje određuju ovi uzročnici jesu legionarska bolest i Pontijačka groznica. Legionarska bolest općenito je karakterizirana akutnom upalom pluća, a Pontijačka groznica blaga je bolest slična gripu, koja nestaje u nekoliko dana. Ovaj mikroorganizam prenosi se udisanjem kontaminiranih aerosola nastalih u vodenim sustavima koje je napravio čovjek, kao što su sustavi potrošne tople vode u smještajnim objektima, rashladni tornjevi, bazeni za kupanje, fontane i slično [5, 6]. Jedna od najvažnijih karakteristika ovog oportunističkog patogena jest njegova tendencija da postoji ili kao slobodno plutajuće stanice ili zatvoren unutar strukture poznate kao biofilm [7] i, naravno, njihova termotolerancija i vitalnost između 25 i 37 °C. Na stvaranje biofilma utječu hidrodinamički uvjeti, mikroflora, sediment, temperatura i fizikalno-kemijska svojstva vode [8]. Kao i za druge mikroorganizme, dezinfekcija je osnovna metoda za smanjenje rizika od potencijalnih mikrobioloških opasnosti i igra važnu ulogu u održavanju sigurne vode za ljudsku potrošnju. Prethodne studije također su pokazale da bi mogla postojati veza između određenih parametara kvalitete vode (temperatura, slobodni rezidualni klor, pH, itd.) i prisutnosti *L. pneumophila* u vodoopskrbnim sustavima [9-11]. Najvjerojatniji je način da legionela dospije u javne objekte iz vodoopskrbnog sustava. Stoga, smjernice koje se prvenstveno fokusiraju na izgradnju internih instalacija u zdravstvenim ustanovama, hotelima, kampovima i drugim prioritetnim objektima moraju izdati državne institucije diljem svijeta kako bi se spriječila pojava legioneloze [12,13]. Nova EU Direktiva uključuje rutinsko preventivno praćenje bakterije roda *Legionella*, koje će se i u Republici Hrvatskoj implementirati do kraja 2023. godine [14,15].

Unatoč rizicima izloženosti, malo se zna o pojavi bolesti uzrokovanih legionelama u prirodnom okruženju, iako su studije pokazale da postoji potencijalan rizik od prijenosa udisanjem, posebno u podzemnim vodama koje se koriste za navodnjavanje [16].

Legionella pneumophila glavni je uzročnik legionarske bolesti, nalazi se u slatkovodnom okolišu i povezana je s amebama i biofilmovima više vrsta, što dovodi do postojanosti, širenja, otpornosti na biocide i povećane virulencije bakterije. Pojava legioneloza posljedica je sposobnosti ove bakterije da kolonizira i opstane u vodoopskrbnim sustavima, unatoč fizikalno-kemijskim tretmanima. Ti tretmani mogu biti učinkoviti, ali ako se nije uklonio osnovni uzrok, nakon određenog razdoblja *L.pneumophila* može ponovo kolonizirati vodoopskrbni sustav [17].

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Uzorci

U ovom radu obrađeno je 77 uzoraka hladne vode za ljudsku potrošnju. Ispitivanja su provedena na 9 crpilišta vode za ljudsku potrošnju na širem području Dubrovnika (ukupno 26 uzoraka) i na 24 lokacije iz javne vodoopskrbne mreže (kontrolni ormarići, ukupno 51 uzorak). Pojedine lokacije (crpilišta i kontrolni ormarići)

analizirani su jedan do šest puta u periodu od 50 dana kroz srpanj i kolovoz 2023 godine.

2.1.2. Uzorkovanje

Uzorci su uzorkovani u sterilne boce s Na-tiosulfatom kako bi se inaktivirao rezidualni klor te su transportirani u transportnim hladnjacima na temperaturi (5±3) °C i obrađeni u laboratoriju istog dana. Uzorci iz vodoopskrbne mreže uzorkovani su na kontrolnim ormarićima nakon što su slavine sterilizirane plamenom i isprane vodom iz vodoopskrbnog sustava [18-20].

2.2. Laboratorijska obrada uzoraka

Uzorci su obrađeni u laboratoriju Legiolert®/Quanti-Tray® MPN metodom [21, 22]. Prednost je metode Legiolert što nema posebne pripreme uzorka i što se rezultati lako očitavaju bez dodatnih provjera, a nedostatak što potvrđuje samo *L. pneumophila* i ne može detektirati druge vrste (*Legionella* spp.). Metoda se temelji na tehnologiji detekcije bakterijskih enzima koji signaliziraju prisutnost bakterije *Legionella pneumophila* korištenjem supstrata prisutnog u Legiolert reagensu. Mikroorganizmi *Legionella pneumophila* brzo rastu i razmnožavaju se koristeći bogatu zalihu aminokiselina, vitamina i drugih hranjivih tvari prisutnih u Legiolert reagensu. Aktivno rastući sojevi *Legionella pneumophila* koriste dodani supstrat za proizvodnju indikatora smeđe boje. Nakon propisane inkubacije u trajanju 7 dana izbrojane su pozitivne komorice, a rezultat je kvantificiran prema MPN tablicama za Legiolert.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Opće je poznato da ne postoji dovoljno podataka o kolonizaciji hladne vode legionelama u javnoj vodoopskrbnoj mreži, a potpuna je nepoznanica tek koliko su crpilišta u kršu opterećena tom bakterijom. Kako bi na najjednostavniji način napravili kratku snimku stanja odlučili smo se na analizu bakterije *Legionella pneumophila* Legiolert metodom.

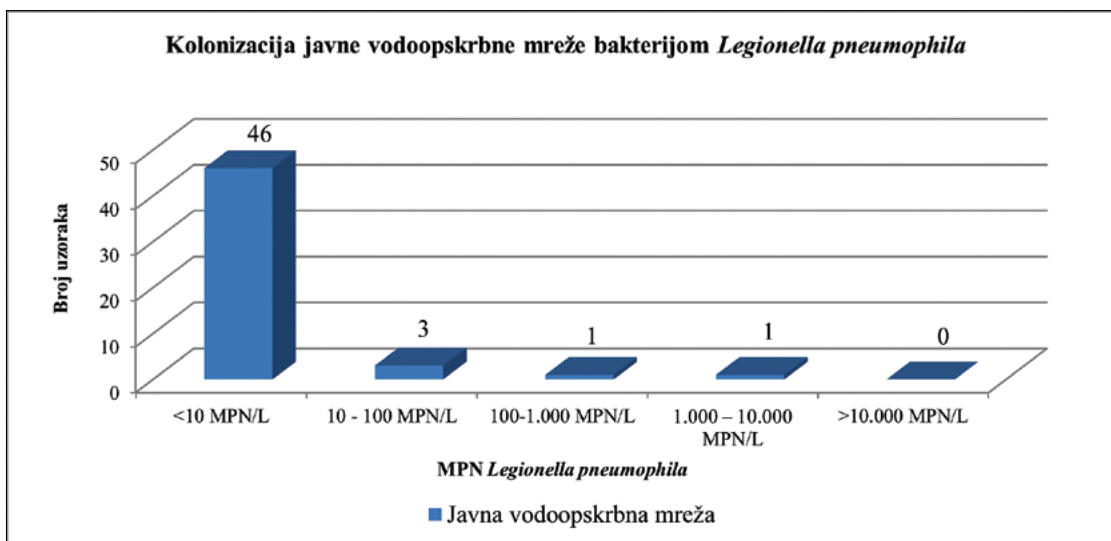
Iako nismo dobili podatke o kolonizaciji vodoopskrbne mreže i krških izvora svim vrstama roda *Legionella*, ovo istraživanje nam daje inicijalne podatke i putokaz za daljnja istraživanja na području Dubrovačko-neretvanske županije. Podatak o kolonizaciji bakterijom *Legionella pneumophila* vrijedan je podatak posebno kada je poznato da 90 – 95 % legioneloza uzrokuje upravo ovaj mikroorganizam [23].

Tablica 1. Prikaz analiziranih uzraka

	Broj uzoraka	Broj lokacija
Javna vodoopskrbna mreža	51	24
Crpilišta za javnu vodoopskrbu – voda prije obrade i dezinfekcije	26	9

Tablica 2. Prikaz kolonizacije bakterijom *Legionella pneumophila*

	<10 MPN/L	10-100 MPN/L	100-1000 MPN/L	1000 – 10.000 MPN/L	>10.000 MPN/L
Javna vodoopskrbna mreža	46	3	1	1	0
Crpilišta za javnu vodoopskrbu – voda prije obrade i dezinfekcije	1	0	14	9	2

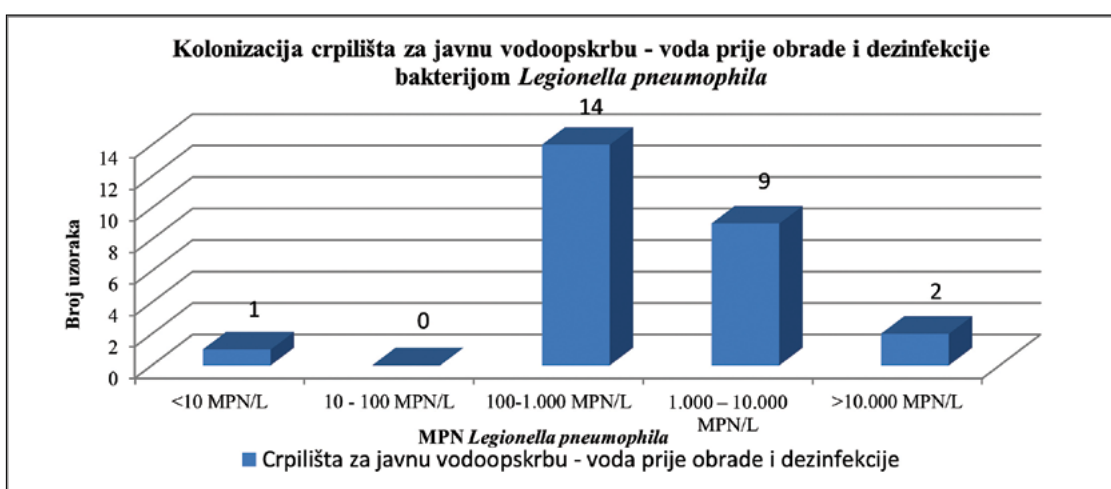


Slika 1. Grafički prikaz kolonizacije bakterijom *Legionella pneumophila* u javnoj vodoopskrbnoj mreži

Poznato je da u prirodnim vodama nalazimo legionelu, tako smo je našli i u krškim izvorima (tablica 2., slika 2.), a 11 uzoraka (42 %) imalo je >1000 MPN/L.

U javnoj vodoopskrbnoj mreži 96 % uzoraka imalo je <100 MPN/L *Legionella pneumophila*, a samo u jednom uzorku (0,2 %) nađeno je >1000 MPN/L (tablica 2., slika 1.). U uzorcima iz javne vodoopskrbne mreže koji su imali <100 MPN/L *Legionella pneumophila* mutnoća se kretala od 0,2 do 3,4 NTU, a koncentracija slobodnog klora od 0,07 do 0,44 mg/L. U uzorku iz vodoopskrbne mreže koji je imao >1000 MPN/L *Legionella pneumophila* izmjerena je mutnoća 0,68 NTU, a koncentracija slobodnog klora 0,21 mg/L. Temperatura svih uzoraka bila je <20°C.

Uzorkovanje vode za ljudsku potrošnju na lokaciji na kojoj je detektirano >1000 MPN/L *Legionella pneumophila* uzorkovanje je ponovljeno još pet puta (kroz pet tjedana) i u svakom ponovljenom uzorku nađeno je <10 MPN/L *Legionella pneumophila*. Ovdje se radilo o kontrolnom ormariću na kraju distribucijske mreže, gdje preko 95 % potrošnje odlazi na hotele koji se bave sezonskim radom. Svi hoteli na tom području redovno provode preventivne mjere u cilju prevencije pojave bakterija roda *Legionella* i laboratorijski potvrđuju uspješ-



Slika 2. Grafički prikaz kolonizacije crpilišta za javnu vodoopskrbu – voda prije obrade i dezinfekcije bakterijom *Legionella pneumophila*

nost provedbe preventivnih mjera. Ni u jednom hotelu u 2023. godini u tom dijelu grada u potrošnoj toploj vodi nisu je zabilježena pojava legionela u količini iznad 100 cfu/L.

Metode obrade i dezinfekcije uspješno otklanjaju mikrobiološku kontaminaciju, ali potrebno je razumjeti distribucijski sustav i propisati alate (ispiranja) u operativnim planovima radi eliminacije eventualne sekundarne kontaminacije vodoopskrbnog sustava bakterijom *Legionella*, posebno onih dijelova mreže gdje dolazi do stagnacije vode, npr. u dijelovima mreže gdje su glavni potrošači hoteli koji rade samo u ljetnim mjesecima. Takvi dijelovi mreže idealni su za stvaranje biofilmova koji su podloga za preživljavanje, rast i razmnožavanje legionela. Uprave prioritetnih objekata često ulažu u sustave grijanja i hlađenja kako bi postigle što veću energetska učinkovitost, što može dovesti do problema u kontroli legionela. Neophodno je osvijestiti potrebu balansiranja sustava i svih postupaka prevencije legionarske bolesti.

Već iz ovog kratkog istraživanja uočavamo potrebu za sustavnim pristupom praćenja kolonizacije vodoopskrbnih sustava bakterijom *Legionella* radi boljeg razumijevanja niza ekoloških interakcija koje utječu na dinamiku mikrobne populacije unutar projektiranih vodoopskrbnih sustava.

4. ZAKLJUČAK

Izolacija bakterije *Legionella pneumophila* u hladnoj vodi javnih vodoopskrbnih sustava i u internim instalacijama ukazuje na potrebu stalnog praćenje opskrbe vodom i poboljšanja postupaka kontrole. Implementacijom EU Direktive u hrvatsko zakonodavstvo jasnije će se propisati preventivne i korektivne mjere u svim prioritetnim objektima te procjene rizika kućne vodoopskrbne mreže. Prisutnost mikroorganizma *Legionella pneumophila* u hladnoj vodi iz javne vodoopskrbne mreže javnog isporučitelja vodne usluge ne predstavlja javnozdravstveni rizik ako se mrežom gospodari na ispravan način. Ovo mini istraživanje pokazalo je da javnozdravstveni rizik ne predstavlja hladna voda iz javne vodoopskrbne mreže nego eventualan sekundarni rast i razmnožavanje bakterija unutar internih instalacija.

LITERATURA

- [1] R.R. Muder, V.L. You, A.H. Woo: A.H. Mode of transmission of *Legionella pneumophila*: A critical review. *Arch. Int. Med.* **146** (1986) 1607–1612
- [2] J.P. Springston, L. Yocavitch: L. Existence and control of *Legionella* bacteria in building water systems: A review. *J. Occup. Environ. Hyg.* **14** (2017) 124–134
- [3] European Centre for Disease Prevention and Control. Legionnaires' disease. In: ECDC. *Annual Epidemiological Report for 2021*. Stockholm, ECDC, 2023.
- [4] J. Samuelsson, L. Payne Hallström, G. Marrone, J. Gomes Dias: Legionnaires' disease in the EU/EEA: increasing trend from 2017 to 2019. *Euro Surveill.* **28** (11) (2023) (pristupljeno 01.08.2023.)
- [5] S.Ryu, K. Yang, B.C. Chun: B.C. Community-acquired Legionnaires' Disease in a Newly Constructed Apartment Building. *Prev. Med. Public Health* **50** (2017) 274–277
- [6] D. Tomić Linšak, D.Keše, D. Broznić, L.D. Vukić, A. Cenov, M. Morić, I.Gobin: I. Sea water whirlpool spa as a source of *Legionella* infection. *J. Water Health* **19** (2021) 242–253
- [7] A. Assaidi, M. Ellouali, H. Latrache, H. Zahir, E.M. Mliji: E.M. Role of Biofilms in the Survival of *Legionella Pneumophila* to Sodium Chloride Treatment. *Iran J. Microbiol.* **13** (2021) 488–494
- [8] V. Iliadi, J. Staykova, S. Iliadis, I. Konstantinidou, P. Sivykh, G. Romanidou, D.F. Vardikov, D. Cassimos, T.G. Konstantinidis: T.G. *Legionella pneumophila*: The Journey from the Environment to the Blood. *J. Clin. Med.* **11** (2022) 6126.
- [9] D.R. Wright: Centers for Medicare & Medicaid Services. Requirement to Reduce Legionella Risk in Healthcare Facility Water Systems to Prevent Cases and Outbreaks of Legionnaires' Disease (LD). In S&C 17-30-Hospitals/CAHs/NHs; Department of Health & Human Services: Baltimore, MD, USA, 2017.
- [10] Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Developing a Water Management Program to Reduce Legionella Growth

- &Spread in Buildings—A Practical Guide to Implementing Industry Standards; US Department of Health and Human Services: Atlanta, GA, USA, 2017.
- [11] P. Borella, M.T. Montagna, V. Romano-Spica, S. Stampi, G. Stancanelli, M. Triassi, R. Neglia, I. Marchesi, G. Fantuzzi, D. Tato et al: *Legionella* infection risk from domestic hot water. *Emerg. Infect. Dis.* **10** (2004) 457–464
- [12] A. Parr, E.A. Whitney, R.L. Berkelman: R.L. Legionellosis on the Rise: A Review of Guidelines for Prevention in the United States. *J. Public Health Manag. Pract.* **21** (2015) E17–E26
- [13] E. Van Kenhove, K. Dinne, A. Janssens, J. Laverge: Overview and comparison of *Legionella* regulations worldwide. *Am. J. Infect. Control* **47** (2019) 968–978.
- [14] EUR-Lex-32020L2184-EN; Directive (EU) 2020/2184 of 16 December 2020 on the Quality of Water Intended for Human Consumption (Recast). European Commission: Brussels, Belgium, 2020. Dostupno: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj> (pristupljeno 1. 7. 2023.).
- [15] Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 30/23)
- [16] O. De Giglio, C. Napoli, F. Apollonio, S. Brigida, A. Marzella, G. Diella, C. Calia, M. Scrascia, C. Pacifico, C. Pazzani, V. F. Uricchio, M. T. Montagna: Occurrence of *Legionella* in groundwater used for sprinkler irrigation in Southern Italy. *Environ. Res.* **170** (2019) 215–221
- [17] J-M. Berjeaud, S. Chevalier, M. Schlusshuber, E. Portier, C. Loiseau, W. Aucher, O. Lesouhaitier, J. Verdon: *Legionella pneumophila*: The Paradox of a Highly Sensitive Opportunistic Waterborne Pathogen Able to Persist in the Environment. *Front. Microbiol.* **7** (2016) 486
- [18] HRN ISO 5667-5:2011 Kvaliteta vode – Uzorkovanje – 5. dio: Upute za uzorkovanje vode za piće iz uređaja za pročišćavanje i cjevovodnih opskrbnih sustava (ISO 5667-5:2006)
- [19] HRN EN ISO 5667-3:2018 Kvaliteta vode – Uzorkovanje – 3. dio: Čuvanje i rukovanje uzorcima vode (ISO 5667-3:2018; EN ISO 5667-3:2018)
- [20] HRN EN ISO 19458:2008 Kakvoća vode - Uzorkovanje za mikrobiološku analizu (ISO 19458:2006; EN ISO 19458:2006)
- [21] <https://www.idexx.com/files/legiolert-100ml-protocool-poster.pdf> (pristupljeno 01.07.2023.).
- [22] <https://www.idexx.com/files/legiolert-10ml-protocol-poster.pdf> (pristupljeno 01.07.2023.).
- [23] World Health Organization. (2007). *Legionella and the prevention of legionellosis*. Geneva: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43233> (pristupljeno 1. 7. 2023.).

USPOREDBA MIKROBIOLOŠKIH ANALIZA NASUPROT AMPLIKON METAGENOMSKE ANALIZE PATOGENIH MIKROORGANIZAMA U VODI ZA LJUDSKU POTROŠNJU

MICROBIOLOGICAL ANALYSIS VERSUS AMPLICON METAGENOMIC ANALYSIS OF PATHOGENS IN WATER FOR HUMAN CONSUMPTION

Jurica Štiglic¹, Jasna Novak², Magdalena Ujević Bošnjak¹

¹Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Rockefellerova 7, Zagreb, Hrvatska

²Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki, Pierottijeva 6

jurica.stiglic@hzjz.hr

SAŽETAK

Konvencionalne mikrobiološke analize rutinski se primjenjuju za kontrolu mikrobiološke kvalitete vode kultivacijom mikroorganizama na neselektivnom hranjivom agaru za heterotrofne bakterije pri određenoj temperaturi (eng. *heterotrophic plate count*, HPC). Niska cijena i robusnost ključne su prednosti primjene kultivacije mikroorganizama na HPC, čija analiza omogućuje procjenu učinkovitosti dezinfekcije vode u vodoopskrbnoj mreži. Iako učinkovite i značajne, mikrobiološke analize daju limitirajuće rezultate i omogućuju detekciju tek malog udjela (<2 %) od ukupnog broja prisutne mikrobne populacije. Razvojem suvremenih molekularnih tehnika, poput sekvenciranja sljedeće generacije (eng. *next generation sequencing*, NGS), omogućen je precizniji uvid u bioraznolikost mikrobiološke zajednice. Konvencionalne mikrobiološke analize dugotrajnije su te nije moguće provesti kultivaciju velikog broj nekultivabilnih ili teško kultivabilnih vrsta mikroorganizama, ali ipak omogućuju uspješno određivanje živućih stanica bakterija. S druge strane, metagenomski pristup može identificirati raznolikost mikroorganizama temeljem genetskih sekvenci, ali ne razlikuje živuće od mrtvih bakterijskih stanica. Cilj ovog rada bio je usporediti rezultate analize prisutnosti patogenih bakterija u vodi za ljudsku potrošnju u 4 vodoopskrbna sustava u Republici Hrvatskoj primjenom konvencionalnih mikrobioloških pristupa i metagenomičkim pristupom, sekvenciranjem 16S rRNA. Standardnom mikrobiološkom analizom vode ni u jednom uzorku vode iz slavina nije potvrđena prisutnost patogenih mikroorganizama. Vrijednosti ukupnog broja mikroorganizama u uzorcima vode za ljudsku potrošnju bile su niže od maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK), odnosno <100 cfu/ml, dok su u uzorcima uzorkovanim tijekom ispiranja na hidrantima vrijednosti bile u rasponu od 12 do > 300 cfu/ml. U istim uzorcima, amplikon metagenomskom analizom utvrđena je prisutnost bakterija roda *Legionella* spp., *Pseudomonas* spp. i *Mycobacterium* spp., stoga je razborito povremeno provjeravati sigurnost vode za ljudsku potrošnju koristeći molekularne pristupe u sustavima distribucije vode.

Ključne riječi: kultivacijske metode, biofilm, mikrobiota vode, 16S rRNA sekvenciranje, voda za ljudsku potrošnju

ABSTRACT

Conventional microbiological analyses are routinely applied to monitor the microbiological quality of water by cultivating microbes on a heterotrophic plate count (HPC), which registers only heterotrophic bacteria at a certain temperature. Low price and robustness are key advantages of this method, which allows for the evaluation of the effectiveness of water disinfection in the water supply network. Regardless of their widespread

use and usefulness, microbiological analyses give limiting results and support the detection of a relatively small proportion (<2%) of the total number of the present microbial population. The advantage of modern molecular techniques, such as next-generation sequencing, is a more detailed insight into the biodiversity of the microbiological community. Conventional microbiological analyses are time-consuming and incompatible with the cultivation of a large number of uncultivated or difficult-to-cultivate types of microorganisms, but they still make a successful determination of living bacterial cells possible. On the other hand, the metagenomic approach can identify the diversity of microorganisms based on genetic sequences, but does not distinguish living from dead bacterial cells. The aim of this paper was to compare the results of the analysis of pathogenic bacteria in water for human consumption in 4 water supply systems in the Republic of Croatia using classical microbiological approaches and a metagenomic approach, by sequencing 16S rRNA. The standard microbiological analysis of water did not confirm the presence of pathogens in any of the tap water samples. The values of the total number of microorganisms in the drinking water samples were lower than the maximum allowable concentrations (MAC), <100 cfu/ml, while in the samples taken during flushing of the hydrants, their concentrations ranged between 12 and >300 cfu/ml. In the same samples, amplicon metagenomic analysis determined the presence of bacteria from the genus *Legionella* spp., *Pseudomonas* spp. and *Mycobacterium* spp., therefore it is prudent to periodically check the safety of water for human consumption using molecular approaches in water distribution systems.

Keywords: cultivation methods, biofilm, amplicon metagenomic 16S rRNA methods, water for human consumption

1. UVOD

Mikrobiološka ispravnost presudan je čimbenik osiguranja zdravstveno ispravne vode za ljudsku potrošnju. Eventualno prisutni potencijalni patogeni mikroorganizmi, koji se prenose vodom, mogu predstavljati značajnu prijetnju ljudskom zdravlju, posebno s obzirom na sve veće globalne katastrofe povezane s ozbiljnim rizicima za javno zdravstvo. Odsutnost patogenih mikroorganizama u vodi za piće rutinski se utvrđuju primjenom standardnih mikrobioloških metoda kultivacije, koje su značajne za detekciju patogena, no limitirajuće su zbog nemogućnosti detekcije mikroorganizama koji se ne mogu kultivirati [1]. Pojedini mikroorganizmi, iako prisutni, ne mogu se izolirati i uzgojiti na selektivnim hranjivim podlogama (eng. *viable but not cultivable*, VBNC), stoga tradicionalne metode omogućuju analizu samo određenih skupina bakterijskih vrsta u odnosu na sveukupno prisutne mikroorganizme u vodi za piće, što ograničava precizno definiranje sastava mikrobne populacije u analiziranim uzorcima vode za ljudsku potrošnju [2]. Za analizu bioraznolikosti mikrobni zajednica u vodoopskrbnoj mreži potrebno se osvrnuti i na pojavnost biofilмова koji su prisutni u vodoopskrbnim sustavima i predstavljaju izazov jer mogu biti izvor mnogim patogenim mikroorganizmima. Otpornost mikroorganizama u biofilmovima pričvršćenih na unutaršnjim površinama cijevi puno je bolja u usporedbi s pojedinačnim stanicama, jer su zaštićeni od nepovoljnih vanjskih čimbenika i interakcija s drugim mikroorganizmima [3]. Analiza voda, pa tako i analiza biofilмова vodoopskrbnih sustava (VS), predstavlja izazov budući da su spomenute tradicionalne mikrobiološke metode za procjenu biostabilnosti vode za piće i biofilma ograničene zbog niske razine osjetljivosti te pružaju ograničene informacije o ukupnoj mikrobnoj zajednici (obuhvaća <2 % raznolikosti) [2]. Primjenom inovativnih molekularnih metodologija prevladavaju se ograničenja kultivacijskih metoda te povećava razumijevanje mikrobne ekologije VS-a i načela po kojima bi isporučitelji vode mogli iskoristiti to znanje. Ovakav pristup nije još uvijek propisan zakonodavstvom, ali pruža vrijedne informacije koje olakšavaju proaktivno upravljanje i operativne dobrobiti u kritičnim točkama sustava koji štite kvalitetu vode i javno zdravstvo u tom segmentu [4]. Razvoj molekularnih i omičkih metoda, te napredak u tehnikama sekvenciranja visoke propusnosti DNA, odnosno intenzivan razvoj metagenomičkih pristupa kao što je npr. metabarkodiranje 16S rRNA gena, uz osiguravanje javne dostupnosti genomskih sekvenci sve većeg broja mikroorganizama, omogućili su precizniju identifikaciju, karakterizaciju i brzo otkrivanje raznolike skupine patogenih mikroorganizama u vodi. Navedeno je doprinijelo i analizi sastava mikrobiote vode, koju nadopunjuju konvencionalne mikrobiološke metode, a što je dovelo do boljeg razumi-

jevanja mikrobne raznolikosti u vodi i biofilmu.

Cilj ovog rada bio je usporediti prisutnost potencijalnih patogenih mikroorganizama u vodi za ljudsku potrošnju u četiri VS-a u Republici Hrvatskoj s dva različita pristupa standardnim kultivacijskim analizama koje se koriste u monitoringu vode za ljudsku potrošnju u RH prema važećim zakonskim propisima odnosno prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023, 88/2023) i s amplikon metagenomskom analizom (16S rRNA), koji se koristi prvenstveno u istraživačke svrhe.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Mikrobiološke analize

Istraživanje je provedeno na četiri različita VS-a u kontinentalnoj sjevernoj Hrvatskoj (VS_1, VS_2, VS_3 i VS_4), od kojih su dva dezinficirana VS-a (VS_1 i VS_2), a dva ne (VS_3 i VS_4). Samo u VS_2 korištena je konvencionalna tehnologija pročišćavanja vode. Svi analizirani VS-i opskrbljuju se podzemnom vodom iz različitih izvora. Uzorci iz proučavanih VS-a prikupljeni su u veljači, ožujku, lipnju i studenom 2019., te je prikupljeno ukupno 26 uzoraka (tablica 1.). Uzorkovano je na 6 mjesta u VS_1, 12 mjesta u VS_2 i po 3 mjesta u VS_3 i VS_4 (tablica 1.). U VS_1, VS_2 i VS_4 uzorci uzorkovani su duž distribucijske mreže na javnim mjestima (škole i kafići), pri čemu je u VS_2 uzorkovano na izvorištu, obradi vode i na kraju mreže iz hidranata, a u VS_3 jedan je uzorak uzet na samome izvoru i jedan u vodospremi. Za mikrobiološke analize uzorci su prikupljeni u sterilne staklene boce volumena 1 L. Ukupan broj bakterijskih kolonija određen je naciepljivanjem na hranjivi agar. Naciepljene ploče inkubirane su pri 22 °C tijekom 3 dana i pri 36 °C tijekom 2 dana u skladu s normom HRN EN ISO 6222:2000. Prisutnost patogenih mikroorganizama određivana je Colilert metodom HRN EN ISO 9308-2:2014 za detekciju i brojenje ukupnih koliforma i *Escherichia coli* te tehnikom membranske filtracije prema metodi HRN EN ISO 7899-2:2000 za crijevne enterokoke.

Tablica 1. Glavne karakteristike prikupljenih uzoraka vode i rezultati standardne mikrobiološke analize

Uzorci	Mjesto uzimanja	Ukupni koliformi	<i>E. coli</i>	Enterokoki	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Broj kolonija na 36 °C	Broj kolonija na 22 °C	Slobodni rezidualni klor
		n/100 mL	n/100 mL	cfu/100 mL	cfu/100 mL	cfu/mL	cfu/mL	mg/L
MDK		0	0	0	0	100	100	0.5
VS_1-S1	S-slavina	0	0	0	0	0	0	0.17
VS_1-S2	S-slavina	0	0	0	0	0	0	0.19
VS_1-S3	S-slavina	0	0	0	0	0	0	0.10
VS_1-S4	S-slavina	0	0	0	0	0	0	0.11
VS_1-S5	S-slavina	0	0	0	0	0	0	0.14
VS_1-S6	S-slavina	0	0	0	0	0	0	0.28
VS_2-IZ	IZ-izvor	0	0	0	0	4	6	-
VS_2-MIZ	MIZ-mješani izvor	0	0	0	0	1	11	-
VS_2-S1	S-slavina	0	0	0	0	0	0	<0.05
VS_2-S2	S-slavina	0	0	0	0	0	0	<0.05
VS_2-S3	S-slavina	0	0	0	0	0	0	<0.05
VS_2-S4	S-slavina	0	0	0	0	0	0	<0.05
VS_2-S5	S-slavina	0	0	0	0	0	0	0.07
VS_2-S6	S-slavina	0	0	0	0	0	0	0.12
VS_2-S7	S-slavina	0	0	0	0	0	0	0.09
VS_2-S8	S-slavina	0	0	0	0	0	0	0.10
VS_2-H1-1	H-hidrant	0	0	0	0	>300	>300	<0.05
VS_2-H1-2	H-hidrant	0	0	0	0	12	128	<0.05
VS_2-H2-1	H-hidrant	0	0	0	0	250	268	<0.05
VS_2-H2-2	H-hidrant	0	0	0	0	46	53	<0.05
VS_3-S	S-slavina	0	0	0	0	37	92	-
VS_3-VS	VS-vodosprema	0	0	0	0	12	64	-
VS_3-IZ	IZ-izvor	0	0	0	0	-	-	-
VS_4-S1	S-slavina	0	0	0	0	0	0	-
VS_4-S2	S-slavina	0	0	0	0	0	0	-
VS_4-S3	S-slavina	0	0	0	0	0	0	-

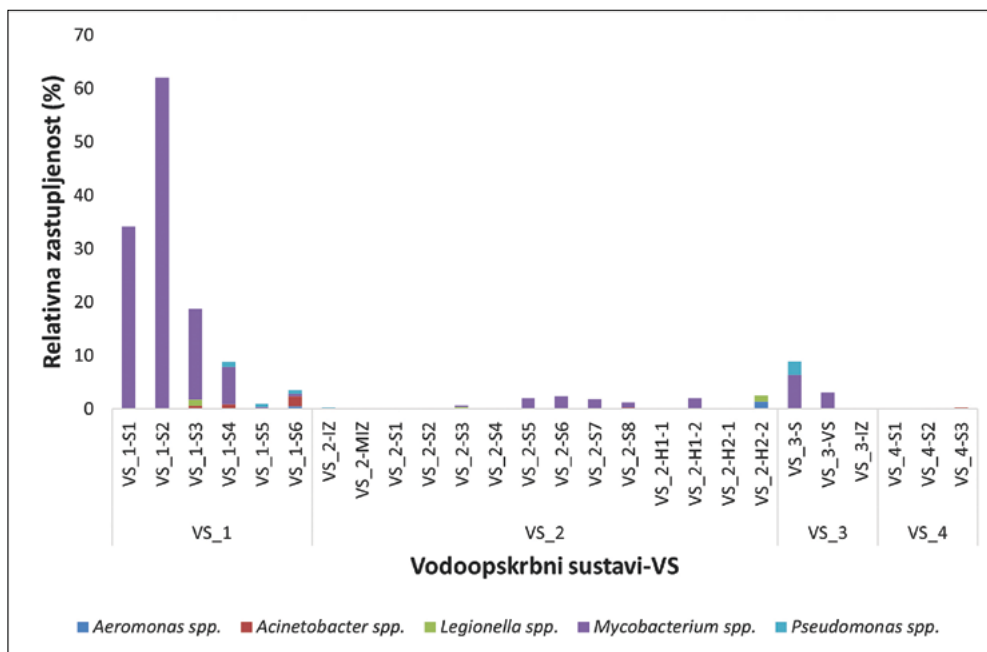
MDK- maksimalno dopuštena koncentracija

2.2. Metagenomička analiza

Za amplikon metagenomsku analizu uzorci vode prikupljeni su u sterilne staklene boce u triplikatu (3 x 2L) te su filtrirani kroz sterilne membranske filtere promjera 47 mm, veličine pora 0,22 µm miješanih celuloznih estera (Whatman, UK). Ukupna genomska DNA izolirana je pomoću kompleta DNeasy PowerWater Kit (Qiagen) prema uputama proizvođača i kvantificirana pomoću uređaja Eppendorf Biophotometer. Regija V3–V4 gena 16S rRNA umnožena je primjenom početnica Bakt_341F: 5'-CCTACGGGNGGCWGCAG-3' i Bakt_805R: 5'-GACTACHVGGGTATCTAATCC-3', koje pokrivaju bakterije i arheje [5]. Za sekvenciranje DNA korištena je metoda sekvenciranja sparenih krajeva (eng. *pair-end sequencing*) na Illumina MiSeq platformi (Macrogen, Seul, Južna Koreja). Sirovi podaci, sekvence u FASTQ formatu analizirane su na bioinformatičkoj platformi QIIME2 verzija 2019.10 [6]. Nakon bioinformatičke analize dobivenim varijantama sekvenci amplikona (eng. *amplicon sequence variant*, ASV) dodijeljena je taksonomija nakon poravnanja s referentnim sekvencama u bazi podataka Greengenes 13_8 do 99 % sličnosti operativnih taksonomskih jedinica (eng. *operational taxonomic unit*, OTU) [7]. Uklonjene su sve značajke s taksonomskim dodjelama koje odgovaraju mitohondrijima ili kloroplastima, kao i ASV s učestalošću nižom od 0,1 %. Analiza alfa razrjeđenja normalizirana je razrjeđivanjem sekvenci na 1250 očitavanja.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Usporedba rezultata metoda upućuje na očekivani nesrazmjer rezultata standardnih kultivacijskih metoda i amplikon metagenomske analize (tablica 1.). Dobiveni rezultati pokazuju da klasičnom mikrobiološkom analizom niti u jednom uzorku promatranih VS-a nisu detektirani patogeni mikroorganizmi koji se prate u skladu s Pravilnikom (tablica 1.), dok je njihova i prisutnost ostalih potencijalnih patogenih mikroorganizama, čije praćenje nije zahtijevano Pravilnikom, detektirana amplikon metagenomskim pristupom (slika 1). U ranim istraživanjima, u kojim je za taksonomsku identifikaciju prisutnih vrsta primijenjena analiza V6 regije malih podjedinica rRNA (eng. *small subunit*, SSU rRNA), nije bilo moguće identificirati gene patogenih vrsta zbog kratke duljine sekvence (~60 parova baza, eng. base pair, bp) pa posljedično nije bila moguća identifikacija vrsta u niže taksonomske skupine od porodice ili roda [8]. U novijim generacijama sekvencioniranja primjenjuju se za amplifikaciju duže sekvence, što je omogućilo pouzdaniju klasifikaciju bakterijskih vrsta. Konvencionalne metode za analizu oportunističkih patogenih mikroorganizama (OP), između ostalog, metodom brojanja na heterotrofnim pločama (HPC), omogućuju izolaciju sljedećih rodova: *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Moraxella*, *Klebsiella*, *Aeromonas*, *Xanthomonas*, *Legionella* i *Mycobacterium*. Međutim, važno je istaknuti da pojedine bakterijske vrste iz navedenih rodova mogu uzrokovati bolesti [1] koje su većinom rizične za imunokompromitirane pojedince [9,10]. Vrijedno je spomenuti da metabarkodiranje ponekad ne dopušta razlikovanje vrsta, stoga pojava gore navedenih rodova u uzorcima vode ne implicira nužno rizik za potrošače bez identifikacije do razine vrste. Ukoliko postoji visok stupanj sličnosti sekvenci i pokrivenosti između analiziranih i sekvenci iz referentne baze podataka za određenu vrstu, tada QIIME2 može dodijeliti taksonomiju do razine vrste. Nedostatak blisko povezanih referenci, kao i genetska raznolikost unutar mikrobne zajednice, posljedično rezultira identifikacijom samo do razine bakterijskog roda. Međutim, podaci o značajnoj bioraznolikosti bakterijskih rodova u VS-u mogu biti značajni za program održavanja VS. *Klebsiella* spp. nije identificirana u ovom radu. Svi uzorci vode iz slavine sadržavali su sekvence koje se grupiraju u *Acinetobacter* spp., što nije bilo iznenađujuće s obzirom na to da potonji ima tendenciju uspješnog naseljavanja vode iz slavine [11]. Rezistentnost *Acinetobacter* spp. na širok spektar lijekova (antibiotika) [12] može objasniti njegovu najveću relativnu zastupljenost u VS_1 (0,1 - 1,9 %), što je odgovaralo povišenim koncentracijama klora (slika 1). Prema Khanu i sur. [13], preživljavanje sporogenih i bakterija otpornih na antibiotike bolje je u usporedbi s mikroorganizmima osjetljivim na antibiotike kada su izloženi slobodnom kloru. Nadalje, proces kloriranja može utjecati na horizontalni prijenos plazmida između različitih bakterijskih rodova, pa time i na rezistenciju bakterija na antibiotike (eng. *antibiotic resistance bacteria*, ARG). Ukoliko su rezistentni geni prisutni na plazmidu, postoji mogućnost pojavljivanja novih rezistentnih bakterija na antibiotike (ARB), a samim time i pojedini oportunistički patogeni mogu steći antibiotsku rezistenciju [14].



Slika 1. Relativna zastupljenost (pojavnost) promatranih potencijalno patogenih bakterija na razini roda u 4 VS-a

Legionella spp. otkrivena je na dvije točke uzorkovanja u VS_1 (VS_1-S1 obilje-ob 0,2 % i VS_1-S3 ob 1,2 %) i dvije točke uzorkovanja u VS_2 (VS_2-S3 ob 0,3 % i VS_2-H2-2 ob 1,2 %) (slika 1). Porast *Legionella* spp. uočen je u vodi nakon ispiranja hidranta vjerojatno zbog mehaničkog oslobađanja pojedinačnih stanica iz biofilмова u VS-u [15]. Prema nedavnom istraživanju u Nizozemskoj, ustanovljeno je da većina mikroorganizama roda *Legionella* pripada vrsti *L. nonpneumophila* (97 %), pri čemu je zemljopisni položaj važan čimbenik distribucije (naseljavanje) *Legionella* spp. [16]. U ovom radu u samo jednom uzorku VS_1-S1 detektirana je patogene bakterija *Legionella pneumophila* u maloj koncentraciji 0.15 % [17].

Pseudomonas spp. detektiran je u uzorcima dezinficiranih VS-a, u malom udjelu u VS_2 (ob <1 %), kao i na kraju mreže na VS_2 nakon ispiranja hidranta (ob povećano s 2,7 na 5,8 %). U uzorcima u nedezinficiranom VS_4 mikroorganizmi roda *Pseudomonas* spp. nisu detektirani. Unutar VS_3, *Pseudomonas* spp. pronađen je u koncentraciji 2,5 % na točki uzorkovanja VS_3-S, što nije bilo iznenađujuće s obzirom na to da sustav nije dezinficiran (slika 1). Prema nekim istraživanjima, dugotrajna izloženost niskim razinama klora dovodi do smanjenog učinka antibiotika na multi-rezistentni soj *Pseudomonas aeruginosa* [18,19]. U ovom radu ni u jednom uzorku nije detektirana bakterija *Pseudomonas aeruginosa*.

Prema rezultatima, *Mycobacterium* spp. bio je prisutan u povećanim koncentracijama u prva tri mjesta uzorkovanja iz slavine u VS_1 (slika 1). Također, ovaj bakterijski rod detektiran je u VS_3 u vodospremi (VS_3-VS ob 3,1 %) i u vodi iz slavine (VS_3-S ob 6,4 %), kao i u VS_2, gdje se prisutnost podudara s povišenim koncentracijama slobodnog klora VS_2-S5 (2 %), VS_2-S6 (ob 4,4 %), VS_2-S7 (ob 1,9 %) i VS_2-S8 (ob 0,9 %) (slika 1). Prisutnost ovog bakterijskog roda, koji obuhvaća više od 190 nepatogenih i oportunističkih vrsta, često je zastupljen u VS-ima, pokazujući otpornost na klor [20].

Escherichia coli i enterokoki u ovom radu nisu detektirani ni u jednom uzorku u količini iznad 0.1 %.

4. ZAKLJUČAK

Iako su mikrobiološke metode – standardne i ispitne – definirane važećim propisima kontrole mikrobiološke ispravnosti značajne za analizu vode za ljudsku potrošnju, imaju nedostatak nemogućnosti detekcije svih

prisutnih mikroorganizama, konkretno vrsta koje nije moguće uzgojiti na selektivnim hranjivim podlogama, čime su ograničene analize bioraznolikosti mikrobnih zajednica u VS-u. Ovaj rad uz detekciju mikroorganizama standardnim kultivacijskim metodama omogućio je i uvid u veći broj vrsta potencijalnih patogenih mikroorganizama koji se ne analiziraju standardnim mikrobiološkim metodama. Treba naglasiti da, i onda kada su takve vrste detektirane, one same po sebi ne znače nužno problem. Sekvencioniranje 16S rRNA gena (amplikon metagenomskim analizama) moglo bi se pokazati korisnim dijagnostičkim alatom za utvrđivanje prisutnosti patogena u uzorku vode i biofilmu. Međutim, neke bakterije identificirane na razini roda trebaju dodatnu validaciju uz 16S rRNA sekvence za točnu identifikaciju patogena, jer iako uspoređene sekvence imaju više od 99 % sličnosti s referentnim sojevima iz baze podataka, one ne dokazuju uvjerljivo prisutnost patogenih bakterija. Velika sličnost 16S rRNA sekvenci vrsta unutar rodova čini težim za identifikaciju patogena koje bi bilo potrebno potvrditi odgovarajućim genom s kvantitativnim PCR-om. Praćenje isključivo vode za ljudsku potrošnju ne daje kompletnu mikrobiološku sliku te, iako u ovom radu nije rađena analiza biofilma iz VS-a, važno je naglasiti da biofilmovi u vodoopskrbnoj mreži mogu poslužiti kao okolišni rezervoar za patogene mikroorganizme i ukoliko se ne prate mogu predstavljati dodatan rizik, što je dijelom potvrđeno analizom uzoraka prikupljenih tijekom ispiranja na hidrantima. Istraživanje biofilma ključna je komponenta studije mikrobiote VS-a, ali kako cijevi nisu lako dostupne, uzimanje uzoraka iz stvarnih VS-a značajan je izazov. Potrebno je provesti daljnja istraživanja, posebno uzimajući u obzir nužnost detekcije potencijalnih patogenih bakterija i imati u vidu mogućnost da ti patogeni mogu nositi gene otporne na antibiotike koji bi se mogli prenijeti na druge bakterije, npr. u ljudskom organizmu. Sekvencioniranje sljedeće generacije može poslužiti kao koristan alat za razumijevanje mikrobne ekologije i kvalitete vode VS-a kao i za procjenu potencijalnog zdravstvenog rizika u sustavu vode u kućanstvu te za poboljšanje upravljanja vodom tijekom njezine proizvodnje, a radi zaštite javnog zdravlja.

Zahvala

Ovaj je rad napravljen u sklopu projekta „Istraživanje procesa koji se odvijaju u vodoopskrbnim sustavima“, koji je financirala Hrvatska zaklada za znanost pod projektom broj: UIP-2017-05-3088.

LITERATURA

- [1] A. Greenspan: Evaluation of the Heterotrophic Plate Count Test for Drinking Water Safety : Comparing Culture-based vs Molecular Methods for Identifying Bacteria. *Undergraduate Honors Theses*. **7** (2011) 1–26
- [2] Y. Perrin, D. Bouchon, V. Delafont, L. Moulin, and Y. Héchar: Microbiome of drinking water: A full-scale spatio-temporal study to monitor water quality in the Paris distribution system. *Water Res.* **149** (2019) 375-385
- [3] K. Henne, L. Kahlisch, I. Brettar, and M. G. Höfle: Analysis of structure and composition of bacterial core communities in mature drinking water biofilms and bulk water of a citywide network in Germany. *Appl. Environ. Microbiol.* **78** (2012) 3530–3538
- [4] I. Douterelo, B. E. Dutilh, K. Arkhipova, C. Calero, and S. Husband: Microbial diversity, ecological networks and functional traits associated to materials used in drinking water distribution systems. *Water Res.* **173** (2020) 115586
- [5] A. Klindworth, E. Pruesse, T. Schweer, J. Peplies, C. Quast, M. Horn, F.O. Glöckner: Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and next-generation sequencing-based diversity studies, *Nucleic Acids Res.* **41** (2013) 1–11
- [6] E. Bolyen et al.: Reproducible, interactive, scalable and extensible microbiome data science using QIIME 2. *Nat. Biotechnol.* **37** (2019) 852–857
- [7] D. McDonald, M.N. Price, J. Goodrich, E.P. Nawrocki, T.Z. Desantis, A. Probst, G.L. Andersen, R. Knight, P. Hugenholtz: An improved Greengenes taxonomy with explicit ranks for ecological and evolutionary analyses of bacteria and archaea. *ISME J.* **6** (2012) 610–618
- [8] B. F. Tan, C. Ng, J. P. Nshimiyimana, L. L. Loh, K. Y. H. Gin, J. R. Thompson: Next-generation sequencing (NGS) for assessment of microbial water quality: Current progress, challenges, and future opportunities. *Front. Microbiol.* **6** (2015) 1027
- [9] D. Pavlov, C. M. E. De Wet, W. O. K. Grabow, M. M. Ehlers: Potentially pathogenic features of heterotrophic plate count bacteria isolated from treated and untreated drinking water. *Int. J. Food Microbiol.* **92** (2004) 275–287
- [10] S. C. Edberg, P. Gallo, and C. Kontnick: Analysis of the virulence characteristics of bacteria isolated from bottled, water

- cooler, and tap water. *Microb. Ecol. Health Dis.* **9** (1996) 67–77
- [11] I. Vaz-Moreira, C. Egas, O. C. Nunes, C. M. Manaia: Bacterial diversity from the source to the tap: A comparative study based on 16S rRNA gene-DGGE and culture-dependent methods. *FEMS Microbiol. Ecol.* **83** (2013) 361–374
- [12] C. Narciso-Da-Rocha, I. Vaz-Moreira, L. Svensson-Stadler, E. R. B. Moore, and C. M. Manaia, “Diversity and antibiotic resistance of *Acinetobacter* spp. in water from the source to the tap. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **97** (2013) 329–340
- [13] S. Khan, T. K. Beattie, C. W. Knapp: Relationship between antibiotic- and disinfectant-resistance profiles in bacteria harvested from tap water. *Chemosphere* **33** (2016) 169–175
- [14] M. Jin et al: Chlorine disinfection promotes the exchange of antibiotic resistance genes across bacterial genera by natural transformation. *ISME J.* **14** (2020) 1847–1856
- [15] D. K. Boamah, G. Zhou, A. W. Ensminger, T. J. O’Connor: From many hosts, one accidental pathogen: The diverse protozoan hosts of *Legionella*. *Front. Cell. Infect. Microbiol.* **7** (2017) 477
- [16] W. van der Lugt, S. M. Euser, J. P. Bruin, J. W. den Boer, E. P. F. Yzerman: Wide-scale study of 206 buildings in the Netherlands from 2011 to 2015 to determine the effect of drinking water management plans on the presence of *Legionella* spp. *Water Res.* **161** (2019) 581–589
- [17] C. Zhang, J. Lu: *Legionella*: A Promising Supplementary Indicator of Microbial Drinking Water Quality in Municipal Engineered Water Systems. *Front. Environ. Sci.*, **9** (2021) 1–22
- [18] G. Mao, Y. Song, M. Bartlam, Y. Wang: Long-term effects of residual chlorine on *Pseudomonas aeruginosa* in simulated drinking water fed with low AOC medium. *Front. Microbiol.* **9** (2018) 1–10
- [19] R. Shrivastava, R. K. Upreti, S. R. Jain, K. N. Prasad, P. K. Seth, U. C. Chaturvedi: Suboptimal chlorine treatment of drinking water leads to selection of multidrug-resistant *Pseudomonas aeruginosa*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **58** (2004) 277–283
- [20] M. J. M. Vaerewijck, G. Huys, J. C. Palomino, J. Swings, F. Portaels: Mycobacteria in drinking water distribution systems: Ecology and significance for human health. *FEMS Microbiol. Rev.* **29** (2005) 911–934

PRIMJENA STABILNIH IZOTOPA I KEMIJSKIH PARAMETARA ZA ODREĐIVANJE UDJELA VODE IZ POJEDINIH IZVORIŠTA U VODOOPSKRIBNOJ MREŽI

APPLICATION OF STABLE ISOTOPES AND CHEMICAL PARAMETERS TO DETERMINE WATER PORTIONS FROM WATER SOURCES IN THE WATER SUPPLY SYSTEM

Nikolina Novotni-Horčička¹, Tamara Marković², Igor Karlović², Ivan Kovač³

¹Varkom d.o.o., Trg bana Jelačića 15, Varaždin, Hrvatska

²Hrvatski geološki institut, Milana Sachsa 2, Zagreb, Hrvatska

³Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Hallerova aleja 7, Varaždin, Hrvatska

nnovotni@varkom.com

SAŽETAK

Poznavanje vodoopskrbnog sustava i informacija o tome koje izvorište napaja određena naselja neophodno je radi spremnosti reagiranja u izvanrednim situacijama. Taj zadatak postaje još teži kada je vodoopskrbni sustav mješovit, odnosno kada se napaja iz više različitih izvorišta, a mreža je međusobno povezana. U praksi se pokazalo da nije dovoljno poznavati tehničke podatke iz telemetrijskog sustava. Za što preciznije definiranje funkcioniranja vodoopskrbnog sustava kemijski sastav vode pokazao se kao velika pomoć u određivanju udjela vode pojedinih izvorišta u uzorcima vode iz mreže. Osjetljivost i točnost predložene metode moguće je povećati mjerenjem stabilnih izotopa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$.

Na primjeru vodoopskrbnog sustava kojim upravlja javni isporučitelj vodnih usluga Varkom d.o.o. prikazana je metoda određivanja udjela vode pomoću "forward" modela miješanja iz pojedinih izvorišta korištenjem podataka o kemijskom i izotopnom sastavu vode, koji su obrađeni pomoću programa NETPATH [1]. Provedena je jednogodišnja kampanja uzorkovanja na svim izvorištima koja se koriste za vodoopskrbu te uzorkovanje na mreži. Dobiveni rezultati omogućili su u pojedinim dijelovima vodoopskrbne mreže preciznije definiranje postotka (preračunato u količine) koji iz pojedinog izvorišta dolazi na motrenu točku (npr. vodospremu) te su identificirani ranjivi dijelovi mreže u slučaju incidentnih situacija. Dobiveni podaci u kombinaciji s telemetrijskim podacima daju potpuniju sliku funkcioniranja vodoopskrbnog sustava.

Ključne riječi: vodoopskrba, modeli miješanja, stabilni izotopi, kemijski parametri

ABSTRACT

Knowing the water supply system and which source supplies which settlements is necessary to be ready to react in emergency situations. This task becomes even more difficult when the water supply system is mixed, i.e. when it is fed from several different sources, and the network is interconnected. In practice, knowing bare technical data from the telemetry system proved to be insufficient. In order to define the functioning of the water supply system as precisely as possible, the chemical composition of water proved to be great help in determining the share of water from individual sources in water samples from the network. The sensitivity and accuracy of the proposed method can be increased by measuring the stable isotopes $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$.

The method of determining the proportion of water from individual sources using chemical data and isotopic composition of water for "forward" mixing modelling in the NETPATH [1] programme is presented on the example of the water supply system managed by the public supplier of Varkom d.o.o. water services. A

one-year sampling campaign was carried out at all sources used for water supply and sampling in the network. The obtained results made it possible in certain parts of the water supply network to more precisely define the percentage (converted into quantities) that comes from a particular source to the monitoring point (e.g. water reservoir) and identified vulnerable parts of the network in case of incident situations. Together with telemetry data, these provide a more complete picture of the functioning of the water supply system.

Keywords: water supply, mixing models, stable isotopes, chemical parameters

1. UVOD

Upravljanje vodoopskrbnim sustavima zahtjevan je i opsežan posao koji uključuje promišljanje o mnogim rizicima koji se mogu pojaviti tijekom tog procesa. Svaki je sustav jedinstven, različitih veličina, kvalitete izvorišta, konfiguracije terena, klimatskih uvjeta i kvalitete materijala kojima se voda transportira. Međutim, svima je zajedničko da potrošačima moraju isporučiti zdravstveno ispravnu vodu [2]. Stoga je Svjetska zdravstvena organizacija (SZO) u svojim Smjernicama za vodu za piće [3] preporučila primjenu Planova sigurnosti vode (engl. *water safety plans*, WSP) s ciljem aktivnog djelovanja na smanjenju rizika tijekom cijelog lanca opskrbe vodom za ljudsku potrošnju. U Republici Hrvatskoj u tijeku je tranzicija javnih isporučitelja sa sustava samokontrole temeljenog na HACCP načelima na Planove sigurnosti vode u skladu sa zakonskom regulativom [2]. Tipični vodoopskrbni sustav sastoji se od slivnog područja, izvorišta (vodozahvata), obrade i dezinfekcije vode, distribucije (eventualno naknadne dezinfekcije) i isporuke potrošačima. Svaki od navedenih dijelova sustava jednako je važan i zahtijeva implementaciju kontrolnih mjera kako bi se rizici umanjili na minimum. U ovom je radu detaljnije promatran distribucijski sustav, u smislu sastava i kvalitete vode koji se isporučuje na nekom području. Naime, vodoopskrbni sustavi koji koriste više različitih vodozahvata i različitih vodocrpilišta susreću se s izazovima poznavanja sastava i kakvoće vode kojom se određeno naselje napaja, osobito ako je vodoopskrbna mreža međusobno povezana. Taj je podatak važan radi spremnosti reagiranja kada se dogode iznenadne situacije poput puknuća cjevovoda, kontaminacije vode ili bilo koji drugi problem vezan uz kvalitetu i količinu vode koja se isporučuje potrošačima.

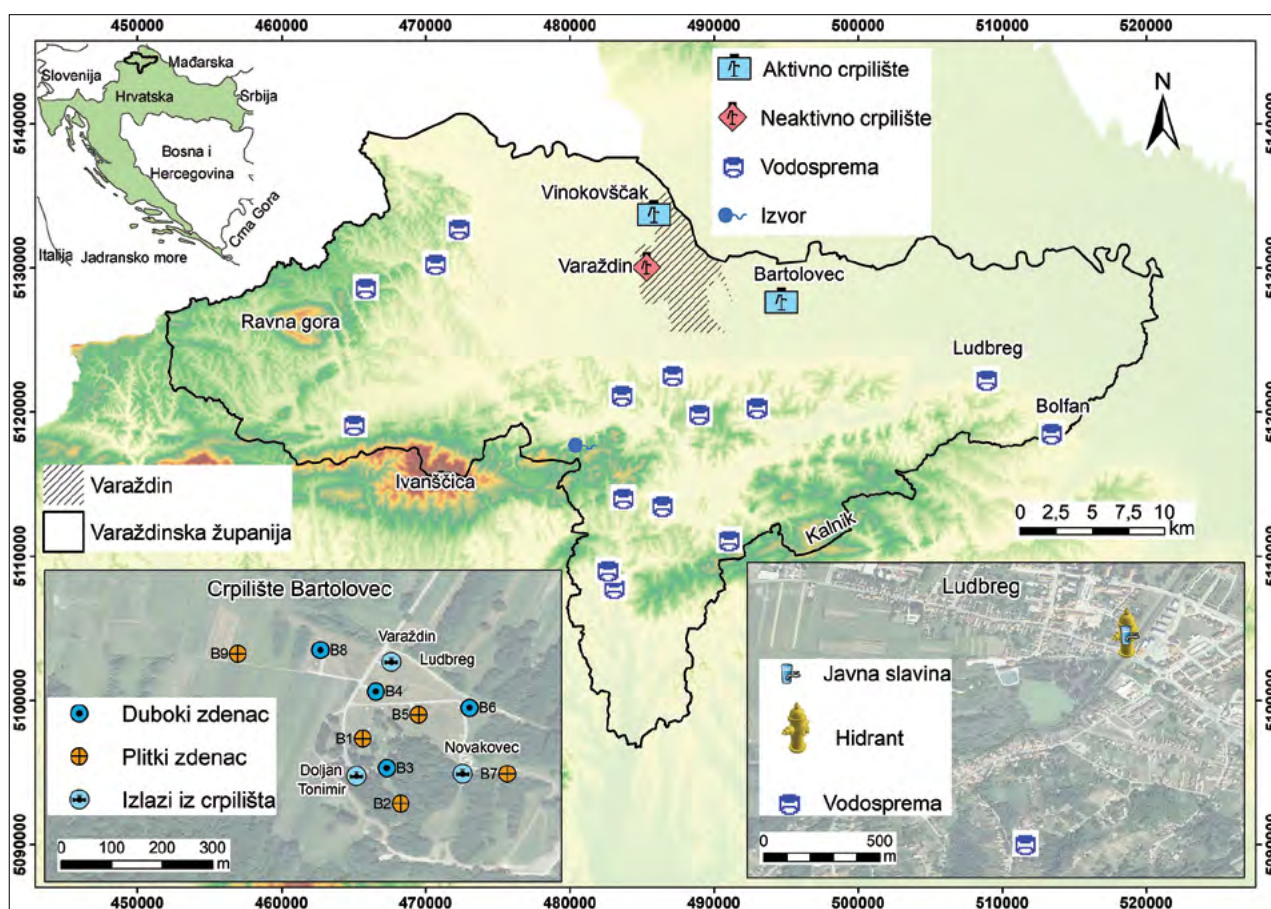
Do sada su se takve informacije uglavnom prikupljale preko telemetrijskih podataka o radu crpki, protocima i pritiscima u mreži koje su se nadopunjavale kemijskim analizama vode, ako su bile dostupne. Pojedini isporučitelji investirali su znatna sredstva u programska rješenja koja su trebala pomoći kod pronalaženja puknuća i curenja iz vodoopskrbnog sustava, ali ujedno i dati informaciju o zadržavanju vode u sustavu, udjelima vode iz pojedinih zdenaca ili pak vremenu potrebnom da voda stigne od crpilišta do određene točke na mreži. Nažalost, ti skupi softveri često nisu u upotrebi zbog neobnavljanja skupih licenci i/ili premalo stručnog kadra koji bi ih znao koristiti.

U ovom je radu također istraživana mogućnost primjene besplatnog softvera NETPATH_WIN [4], koji se temelji na upotrebi geokemijskih podataka o sastavu vode te podataka o sadržaju stabilnih izotopa kisika i vodika kako bi se izračunali udjeli pojedinih vodozahvata u isporučenoj vodi. Iz tih je podataka dalje moguće izračunati i konkretne crpljene količine prema podacima o protocima. Upotreba navedenog softvera našla je široku primjenu u određivanju hidrogeokemijskih procesa i modela miješanja različitih tipova voda [5-8], i to uglavnom u priljevnom području. Primjena modela miješanja u samom vodoopskrbnom sustavu uz upotrebu drugih programa također je istraživana u nekim znanstvenim radovima u kojima su korišteni i omjeri stabilnih izotopa vode [9-10]. Stabilni izotopi $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ pokazali su se kao dobri izvori podataka pomoću kojih je moguće odrediti obrasce tečenja vode kroz distribucijski sustav i povezati ih s izvorištima [10-13].

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Područje istraživanja

Područje istraživanja dio je vodoopskrbnog sustava koji se naziva Regionalni vodovod Varaždin kojim upravlja javni isporučitelj vodnih usluga (JIVU) Varkom d.o.o. iz Varaždina. Promatrani dio obuhvaća vodocrpilište Bartolovec, koje se nalazi istočno od grada Varaždina (slika 1). Na vodocrpilištu je izbušeno devet zdenaca od kojih 5 zahvaća vodu iz gornjeg, a 4 iz donjeg vodonosnika. Crpilište se nalazi na području Varaždinskog vodonosnika koji je podijeljen glinenim slojem na gornji i donji [14] te se kvaliteta vode značajno razlikuje među zdencima [15,16]. Iz svih 9 zdenaca voda se crpi u zajednički cjevovod u obliku prstena iz kojeg je pet izlaza, gdje se voda dezinficira plinovitim klorom i isporučuje dalje u mrežu. Izlazi se nazivaju prema naseljima u smjeru kojih se voda isporučuje, i to: Varaždin, Ludbreg, Tonimir, Novakovec i Doljan (slika 1).



Slika 1. Vodoopskrbni sustav Regionalnog vodovoda „Varaždin“

Već u samim izlazima dolazi do miješanja vode iz različitih zdenaca, ovisno o aktivnosti pojedinih zdenaca u promatranom trenutku. U ovom je radu promatran dio mreže u smjeru kojim se napaja istočni dio županije prema Ludbregu, tako da su izračunati modeli miješanja za izlaze Ludbreg i Novakovec kojima se voda za ljudsku potrošnju isporučuje u tom smjeru.

2.2. Analiza vode

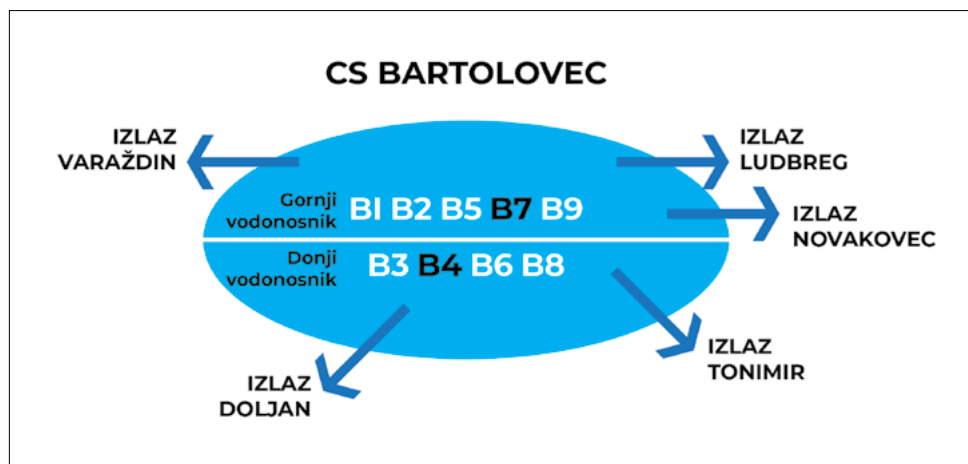
Provedena je mjesečna kampanja uzorkovanja na crpilištu Bartolovec u periodu prosinac 2021. – prosinac 2022., gdje su uzorkovana dva zdenca (B7 iz gornjeg i B4 iz donjeg vodonosnika) te svi izlazi. Uzorkovani zdenci odabrani su da daju sliku iz gornjeg odnosno donjeg vodonosnika na temelju ranijih rezultata analiza i česte upotrebe tijekom redovitog rada. U dva su navrata tijekom promatrane godine uzorkovani uzorci iz

mreže (vodospreme, javna slavina ili hidranti), i to u srpnju i studenome 2022. godine. Analize su provedene u sklopu projekta Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA) (CRP-FR1007) i dio je prezentiran u radu [17]. Analize su provedene na terenu (pH, ORP, T, otopljeni kisik, EC, HCO_3^-) te u Hrvatskom geološkom institutu na katione (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+), anione (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), silikate te stabilne izotope ^{18}O i ^2H .

2.3. Modeli miješanja

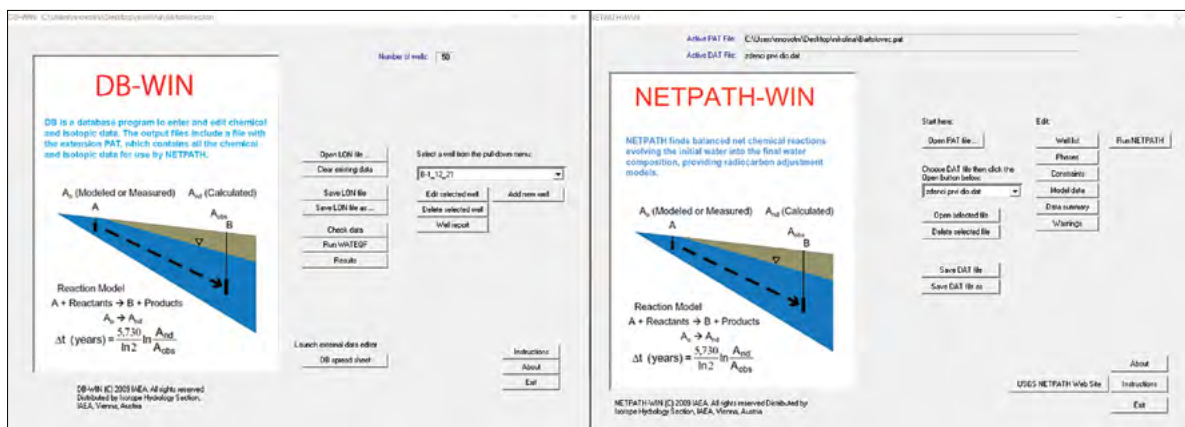
Program NETPATH-WIN [4] korišten je za izračun omjera miješanja početnih voda kao bi se dobio rezultat za konačne (finalne) vode. Ovaj program interpretira geokemijske reakcije ravnoteže masa između početnih i finalnih voda duž njihovog toka, najčešće u vodonosniku, a ovdje je korišten duž promatranog toka u distribucijskom sustavu. Korištenje NETPATH-a uključuje iterativni pristup koji može zahtijevati višestruke izračune s različitim početnim uvjetima i ograničenjima. NETPATH-WIN uključuje sučelje za NETPATH [1], koje, s obzirom na skup kemijskih i izotopnih ograničenja i skup mogućih reaktanata i produkata minerala i plinova, pronalazi sve modele geokemijske bilance mase.

U prvom su koraku kao početne vode korišteni podaci iz samih zdenaca uzorkovanih na crpilištu Bartolovec, a kao finalne vode određeni su izlazi iz vodocrpilišta. Kako je navedeno, voda se nakon crpljenja dezinficira i kroz 5 izlaza isporučuje dalje u mrežu (slika 2.).



Slika 2. Shematski prikaz vodocrpilišta Bartolovec (crno su označeni zdenaci i izlazi koji su uzorkovani)

U drugom koraku kao početne vode uzeti su izlazi Ludbreg i Novakovec, a kao finalne vode uzorci uzorkovani na mreži (vodospreme Ludbreg i Bolfan, javna slavina i hidrant u Ludbregu).



Slika 3. Početno sučelje programa DB-WIN i NETPATH-WIN

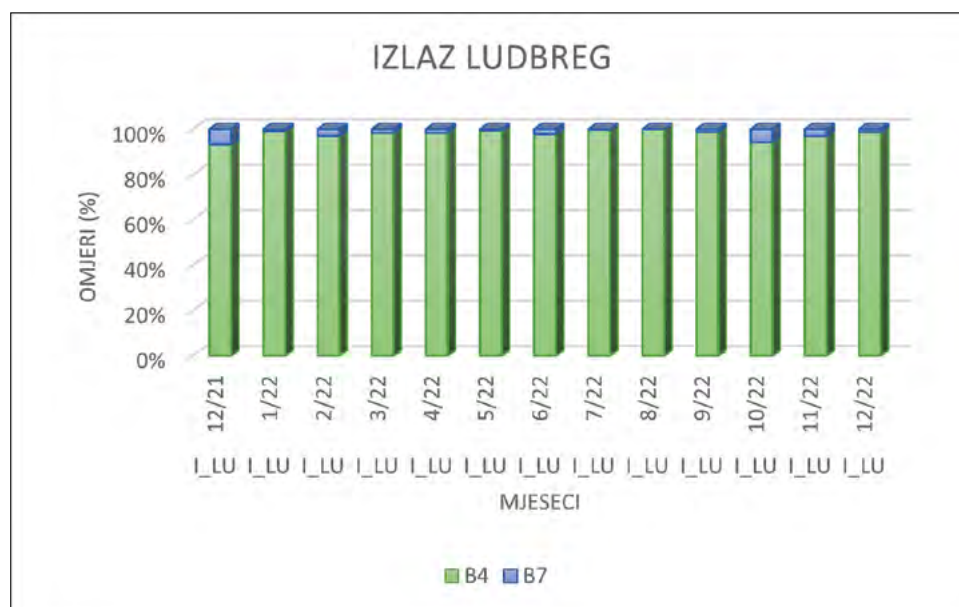
Prije upotrebe programa NETPATH-WIN potrebno je unijeti sve podatke o kemijskim i izotopnim analizama vode na odgovarajući način. Za to se koristi potprogram DB-WIN čiji su produkt datoteke s ekstenzijama .pat, koje su pogodne za daljnju obradu i modeliranje u NETPATH-WIN-u (slika 3). On izračunava kemijsku ravnotežu svih prisutnih iona u vodenim otopinama, indekse saturacije minerala i tlakove plinova te je ujedno i koristan alat za provjeru točnosti mjerenih rezultata.

Nakon kreiranja .pat datoteke pristupa se modeliranju i izračunavanju finalnih iz početnih voda i početnih uvjeta koje je potrebno prethodno definirati. Ti početni uvjeti jesu popis izvorišta (početni i konačni), gdje je moguće odabrati 5 početnih i jednu konačnu vodu. Zatim faze (ovdje su odabrani kalcit i dolomit zbog prisutnih iona kalcija i magnezija, koji su dospjeli u vode otapanjem navedenih minerala), način interakcije (odabrano otapanje i taloženje), ograničenja (potrebno je odabrati karakteristične vrste –ione, plinove ili izotope, prema kojima će se izračunavati modeli miješanja). Ovdje je odabrano –kalcij, magnezij i klorid – jer je opetovanim pokušajima ustanovljeno da program preko navedenih iona daje najbolje rezultate. Nakon toga je potrebno odabrati geokemijske parametre za modeliranje – odabrano je miješanje – te provjeriti jesu li svi podaci ispravno odabrani. Ukoliko nema upozorenja može se pokrenuti modeliranje, a rezultat modeliranja omjera miješanja jesu brojčane vrijednosti <1 koje prikazuju udio svakog početnog izvorišta (vode) u konačnoj vodi. Također se dobiju podaci o indeksima saturacije, u ovom slučaju kalcita i dolomita.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Modeli miješanja na izlazima

Rezultati modela miješanja prikazani su grafički (slike 4. i 5.) za izlaze Ludbreg (I_LU) i Novakovec (I_NO). Vidljivo je da se kroz izlaz Ludbreg uglavnom isporučuje voda iz dubljeg vodonosnika (slika 4.) te je prosječni omjer B4:B7 98 %: 2%.



Slika 4. Rezultati modela miješanja na izlazu Ludbreg

Na izlazu Novakovec obrnuta je situacija (slika 5.), gdje je omjer B4:B7 3 %: 97 %, tako da se kroz taj izlaz uglavnom isporučuje voda iz gornjeg vodonosnika. U dva navrata nije pronađen model miješanja (engl. *no models found*, NMF), a u studenome 2022. taj izlaz nije bio uzorkovan zbog tehničkih problema.



Slika 5. Rezultati modela miješanja na izlazu Novakovec

Usporedbom rezultata kemijskih i izotopnih analiza uzoraka (tablica 1.) i dobivenih modela miješanja može se zaključiti da je upotreba programa NETPATH-WIN opravdana jer se dobivene vrijednosti podudaraju, osobito u pogledu EC, Cl⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, δ¹⁸O i δ²H.

Tablica 1. Prosječne vrijednosti kemijskih i izotopnih analiza voda

LOKACIJA	N	EC [μS/cm]	pH	T [°C]	O ₂ [mg/L]	HCO ₃ [mg/L]	ORP [mV]	SiO ₂ [mg/L]	Cl ⁻ [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]	NO ₃ [mg/L]	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺ [mg/L]	Na ⁺ [mg/L]	K ⁺ [mg/L]	δ ¹⁸ O [‰]	δ ² H [‰]
B7 (gornji vodonosnik)	13	660	7.4	12.75	6.14	339	302	12.7	24.7	31.2	22.4	94.4	17.3	13.48	4.11	-9.93	-69.2
B4 (donji vodonosnik)	13	477	7.6	13.22	5.54	304	255	17.1	3.4	6.9	6.2	73.9	13.8	5.21	1.31	-10.31	-71.4
Izlaz Ludbreg	13	486	7.6	13.14	6.52	299	517	15.5	3.9	6.8	6.3	73.8	13.7	5.21	1.28	-10.35	-71.9
Izlaz Novakovec	12	660	7.4	12.88	5.33	338	523	12.6	25.7	31.4	22.2	95.2	17.4	13.50	4.12	-9.99	-69.9
hidrant Ludbreg	1	483	11.5	7.69	6.8	305	542	16.6	4.5	7.6	5.2	71.8	13.8	5.8	1.6	-10.18	-71.3
slavina Ludbreg	1	602	18.1	7.44	5.8	336	557	14	15.6	23.3	15.5	90.6	16.6	11.2	3.25	-10.16	-70.5
VS Bolfan 7/22	1	487	19.7	7.98	8.8	302	330	16.6	5.9	8.9	7.1	77.3	14.2	6.0	1.50	-10.33	-71.4
VS Bolfan 11/22	1	567	11.6	7.85	10.4	312	435	13.3	12.7	19.3	15.5	81.0	15.4	9.6	3.0	-9.94	-70.1
VS Ludbreg 7/22	1	605	17.3	7.45	4.5	360	439	13.5	15.8	23.2	15.4	90.7	16.6	11.2	3.27	-10.11	-70.2
VS Ludbreg 11/22	1	501	11.4	7.66	6	305	464	16.4	6.2	9.4	6.4	74.1	14.2	6.3	1.7	-10.14	-71.1

3.2. Modeli miješanja u mreži

U vodoopskrbnoj mreži uzorci su uzorkovani sredinom i krajem godine. Svaki je uzorak prikazan pojedinačno, a ne i njihova srednja vrijednost jer su značajne razlike među njima u kakvoći vode, što znači da su napajani u drugačijem omjeru. Tablica 1. prikazuje dobivene rezultate modela miješanja za konačne vode. Prvo je pomoću NETPATH-WIN-a izračunat omjer, pri čemu su kao polazne vode korišteni izlazi, a kao konačne mreža (vodospreme-VS, javna slavina i hidrant). Nakon toga je iz dobivenih rezultata računski određen omjer količina vode iz zdenaca B4 i B7. Iz tih je podataka jednostavno izračunati i količine vode (volumen) prema protoku ili zapremini samih vodosprema, ako bi to bilo potrebno. Usporedbom dobivenih rezultata s izmjenjenim kemijskim i izotopnim podacima u tablici 2. može se vidjeti dobro poklapanje mjerenih i modeliranih vrijednosti za parametre koji se brzo određuju u svakodnevnoj rutinskoj analizi vode, npr. NO₃⁻, EC, Cl⁻, čime se može dobiti brzi uvid iz kojih izvorišta se napaja određena promatrana točka.

Tablica 2. Rezultati modela miješenja u vodoopskrbnoj mreži

KONAČNO LOKACIJA	POČETNO		IZRAČUN		NO ₃ ⁻ (mg/L)		EC (μS/cm)		Cl ⁻ (mg/L)	
	I_LU	I_NO	B4	B7	mjereno	model	mjereno	model	mjereno	model
hidrant Ludbreg	95%	5%	93%	7%	5.2	7.33	483	490	4.5	4.89
slavina Ludbreg	38%	63%	39%	61%	15.5	16.1	602	589	15.6	16.4
VS Bolfan 7/22	92%	8%	92%	8%	7.1	7.5	487	491	5.9	5.1
VS Bolfan 11/22	46%	54%	48%	52%	15.5	14.6	567	572	12.7	14.5
VS Ludbreg 7/22	32%	68%	34%	66%	15.4	16.9	605	598	15.8	17.5
VS Ludbreg 11/22	86%	14%	84%	16%	6.4	8.79	501	506	6.2	6.81

Ukoliko bi kemijski sastav vode iz polaznih voda bio vrlo sličan, tada bi na ovaj način modeliranje bilo otežano. Međutim, ako se u obzir uzme veći broj parametara i ako je operater koji provodi modeliranje dobro educiran, vjerojatno bi bilo moguće dobiti dobre rezultate.

4. ZAKLJUČAK

U radu je prikazana upotreba programa za geokemijsko modeliranje NETPATH-WIN, kojim se nastojalo utvrditi omjere miješanja vode u promatranim točkama na vodoopskrbnoj mreži iz početnih voda – zdenaca koji se koriste za vodoopskrbu. Kao ulazni podaci korištene su kemijske i izotopne analize vode iz zdenaca i iz mreže na primjeru vodoopskrbe Ludbrega, koji je dio većeg vodoopskrbnog sustava, Regionalnog vodovoda „Varaždin“. Rezultati analize pokazali su dobro poklapanje modeliranih i mjerenih kemijskih pokazatelja vode, dok su izotopne analize δ¹⁸O i δ²H manje doprinijele u izračunu modela, ali su se pokazale kao dobri „traseri“ koji jasno pokazuju razlike između dvaju vodonosnika koji se koriste u vodoopskrbi.

Upotreba softvera NETPATH-WIN može biti od velike pomoći u upravljanju vodoopskrbnim sustavom, osobito kod incidentnih situacija, kao što je kemijska kontaminacija voda, te se primjenom rutinskih svakodnevnih analiza može utvrditi sljedivost u vodoopskrbnom lancu.

LITERATURA

- [1] L.N. Plummer, E.C. Prestemon, D.L. Parkhurst: NETPATH: an interactive code (NETPATH) for modeling NET geochemical reactions along a flow PATH, Version 2.0. USGS. *Water Resour. Invest. Rep.* (1994) 94-4169
- [2] Zakon o vodi za ljudsku potrošnju, Narodne novine (30/2023).
- [3] HRN EN 15975-2:2013, Sigurnost opskrbe vodom za piće – Smjernice za upravljanje rizikom i krizom – 2. dio: Upravljanje rizikom
- [4] A.I. El-Kadi, L.N. Plummer, P. Aggarwal: NETPATH-WIN: an interactive user version of the mass-balance model, NETPATH. *Ground Water* 2010 **49**(4) 593-599
- [5] I. Karlović, T. Marković, T. Vujnović: Groundwater Recharge Assessment Using Multi Component Analysis: Case Study at the NW Edge of the Varaždin Alluvial Aquifer, Croatia. *Water* 14 (2022) **42**
- [6] H.A. Ezzeldin, J.M. Bahr: Use of geochemical and mathematical models for the determination of mixing ratios in groundwater from municipal wells, Madison, Wisconsin, USA. *Geosci. J.* **27** (2023) 367–383
- [7] S. Arya, T. Subramani, G. Vennila, et al.: Health risks associated with fluoride intake from rural drinking water supply and inverse mass balance modeling to decipher hydrogeochemical processes in Vattamalaikarai River basin, South India. *Environ Geochem Health* **43** (2021) 705–716
- [8] T. Marković, Ž. Brkić, O. Larva: Using hydrochemical data and modelling to enhance the knowledge of groundwater flow and quality in an alluvial aquifer of Zagreb, Croatia. *Sci. Total Environ.* **458–460** (2013) 508–516
- [9] Y. Jameel, S. Brewer, R.P. Fiorella, B.J. Tipple, S. Terry, G.J. Bowen: Isotopic reconnaissance of urban water supply system dynamics. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **22** (2018) 6109–6125
- [10] K. Nagode, T. Kanduč, T. Zuliani, B. Bračić Železnik, B. Jamnik, P. Vreča: Daily Fluctuations in the Isotope and Elemental

- Composition of Tap Water in Ljubljana, Slovenia. *Water*. **13** (2021) (11):1451.
- [11] Y. Jameel, S. Brewer, S. P. Good, B.J. Tipple, J.R. Ehleringer, and G. J. Bowen: Tap water isotope ratios reflect urban water system structure and dynamics across a semiarid metropolitan area, *Water Resour. Res.*, **52** (2016) 5891–5910
- [12] J. R. Ehleringera, J. E. Barnettea, Y. J. Brett J. Tipplea and G. J. Bowen: Urban water – a new frontier in isotope hydrology ISOTOPES IN ENVIRONMENTAL AND HEALTH STUDIES, 2016
- [13] F. Grimmeisen, M. Lehmann, T Liesch, N. Goepfert, J. Klinger, J. Zopfi, N. Goldscheider: Isotopic constraints on water source mixing, network leakage and contamination in an urban groundwater system. *Sci. Total Environ.* **583** (2017) 202-213
- [14] K. Urumović, B. Hlevnjak, E. Prelogović, D. Mayer: Hidrološki uvjeti Varaždinskog vodonosnika, *Geol.vjesnik* **43** (1990) 149-158
- [15] I. Kovač, B. Kovačev-Marinčić, N. Novotni-Horčička, J. Mesec, J. Vugrinec: Komparativna analiza koncentracije nitrata u gornjem i donjem sloju Varaždinskog vodonosnika // *Radovi Zavoda za znanstveni rad Varaždin*, **28** (2017) 41 - 57
- [16] I. Karlović, T. Marković, M. Šparica Miko, K. Maldini: Geochemical Characteristics of Alluvial Aquifer in the Varaždin Region. *Water* **13** (2021) 1508.
- [17] N. Novotni Horčička, T. Marković, I. Karlović: Application of stable isotopes and chemical parameters to determine water portions at exits of the Bartolovec well field site. // International Symposium on Isotope Hydrology: Sustainable Water Resources in a Changing World, IAEA-CN320-441, Beč, 2023.

ZAHTJEVI DIREKTIVE O KVALITETI VODE NAMIJENJENE ZA LJUDSKU POTROŠNJU (PREINAKA)

REQUIREMENTS OF THE DIRECTIVE ON THE QUALITY OF WATER INTENDED FOR HUMAN CONSUMPTION (RECAST)

Damir Tomas

Hrvatske vode, Ulica grada Vukovara 220, Zagreb, Hrvatska

damir.tomas@voda.hr

SAŽETAK

Direktiva o kvaliteti vode za ljudsku potrošnju ključan je alat u zaštiti zdravlja ljudi i očuvanju vodnih resursa u Europskoj uniji, no potrebne su daljnje reforme kako bi se osigurala njezina učinkovitost i usklađenost s budućim izazovima u vezi s kvalitetom vode. U radu su predstavljene ključne komponente Direktive, kao što su procjena rizika, upravljanje gubicima, pristup vodi za ranjive skupine i obveza izvještavanja o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju prema Europskoj komisiji.

Ključne riječi: voda namijenjena za ljudsku potrošnju, DWD, procjena rizika

ABSTRACT

The Directive on the Quality of Water for Human Consumption is a crucial tool for public health protection and water resource preservation in the European Union. However, further revisions are necessary to ensure its effectiveness and compatibility with future challenges concerning water quality. This paper presents the key components of the Directive, such as risk assessment, water leakage, access to water for vulnerable groups and reporting to the European Commission on water quality intended for human consumption.

Keywords: water intended for human consumption, DWD, risk assessment

1. UVOD

Direktiva o vodi za ljudsku potrošnju je pravni akt Europske unije koji postavlja minimalne zahtjeve za kvalitetu vode namijenjene za ljudsku potrošnju i namjerava osigurati visoku razinu zaštite ljudi. S obzirom da je Direktiva Vijeća 98/83/EZ o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju iz 1998. godine te je došlo do značajnih promjena u praćenju kakvoće vode bilo ju je potrebno preinačiti. Europski parlament je krajem 2020. godine odobrio reviziju Direktive o vodi namijenjene za ljudsku potrošnju usmjerenu prema poboljšanju kvalitete vode iz vodovoda na cijelom području Europske unije. Direktiva je rezultat prve uspješno provedene europske građanske inicijative „Right2Water“ (hrv. „Pravo na vodu“), kojoj je glavni cilj bio poboljšanje dostupnosti kvalitetne i sigurne pitke vodi za građane EU-a, a posebice za ranjive i marginalizirane skupine. Pružanjem takvog pristupa preuzeta je obveza u okviru ciljeva održivog razvoja Programa Ujedinjenih naroda (UN) za održivi razvoj do 2030., a posebno se odnosi na šesti cilj kojim se osigurava raspoloživost vodoopskrbe i odvodnje te održivo upravljanje vodoopskrbom i odvodnjom. Početkom 2021. godine stupila je na snagu Direktiva (EU) 2020/2184 Europskog parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2020. o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju (preinaka) (DWD) [1]. U nacionalno zakonodavstvo države članice trebale su je transponirati

do 2023. godine. U Republici Hrvatskoj implementacija iste podijeljena je između Ministarstva zdravstva (MIZ) i Ministarstva gospodarstva i održivog razvoja (MINGOR). Za zdravstvenu ispravnost vode za ljudsku potrošnju odgovoran je MIZ, dok je MINGOR odgovoran za pristup vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju, procjenu rizika za područje sliva, upravljanje gubicima i prikupljanje podataka potrebnih za izvješćivanje Europske komisije. Prijenos DWD-a u nacionalno zakonodavstvo završeno je prihvaćanjem Zakona o vodi za ljudsku potrošnju (NN 30/23) [2] i Zakona o izmjenama i dopunama Zakona o vodama (NN 47/23) [3].

2. PRISTUP VODI

Posebnu pozornost potrebno je posvetiti ranjivim i marginaliziranim skupinama poduzimajući potrebne mjere kako bi se poboljšao pristup tih skupina vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju. S obzirom na trenutnu veliku ekonomsku i ratnu migraciju stanovništva, ovo pitanje još više dolazi do izražaja. Radi promicanja upotrebe vode iz slavine namijenjene za ljudsku potrošnju potrebno je osigurati postavljanje vanjske i unutarnje opreme u javnim prostorima, ako je to tehnički izvedivo, na način koji je razmjernan potrebi za takvim mjerama i uzimajući u obzir posebne lokalne uvjete, kao što su klima i geografsko područje. Potrebno je usmjeriti mjere na korištenje vode iz slavine, poticanjem besplatne opskrbe vodom namijenjenom za ljudsku potrošnju u javnim upravama ili besplatne opskrbe za potrošače u restoranima, kantinama i ugostiteljstvu (slika 1) [3].



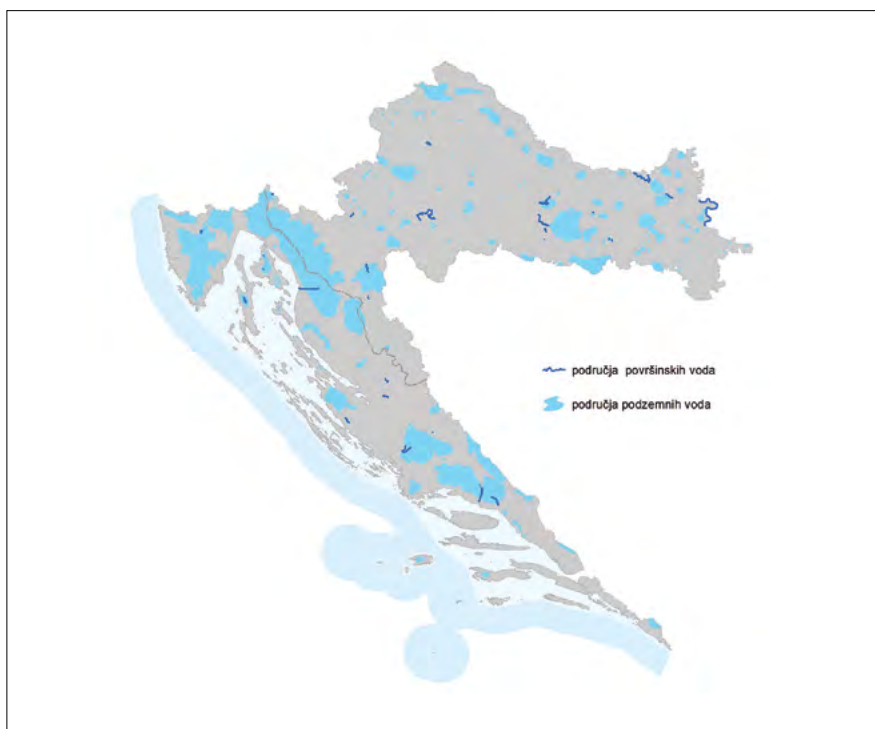
Slika 1. Javni zdenac

U Republici Hrvatskoj najviša koncentracija ranjivih skupina utvrđena je u brdsko-planinskim područjima i na udaljenim otocima, stoga je za ta stanovništva omogućen pristup vodi za ljudsku potrošnju putem vodonošaca i cisterna ili na druge prihvatljive načine. Istraživanje Europske komisije pokazalo je kako bi smanjenje potrošnje flaširane vode pomoglo europskim kućanstvima da uštede više od 600 milijuna eura godišnje [4]. Ova ušteda će na razini EU-a biti još veća kada je promatramo iz kuta smanjenja plastičnog otpada koji potječe od flaširane vode, pa time i opterećenja kojim ovaj otpad utječe na bioraznolikost i očuvanje prirode i okoliša, a posredno i na klimatske promjene sa širokim spektrom utjecaja. Drugim riječima, bolje upravljanje vodom smanjit će otisak CO₂, pripomoći ciljevima održivog razvoja i utjecati na smanjenje nepotrebnih gubitaka vode.

3. PRISTUP TEMELJEN NA PROCJENI RIZIKA

Pristup temeljen na riziku trebao bi se zasnivati na stečenom znanju i djelovanjima provedenima u skladu s Direktivom 2000/60/EZ Europskog parlamenta i Vijeća [5] te bi njime trebalo djelotvornije uzeti u obzir učinak klimatskih promjena na vodne resurse. Pristup temeljen na riziku sastoji se od procjene rizika i upravljanja

rizikom za područja sliva za vodozahvate vode namijenjene za ljudsku potrošnju, procjene rizika i upravljanje rizikom za svaki sustav opskrbe koji uključuje zahvaćanje, obradu, skladištenje i distribuciju vode do točke isporuke koju provode isporučitelji vode i procjene rizika za kućne vodoopskrbne mreže. Procjenu rizika za područje sliva vodozahvata prema Zakonu o izmjenama i dopunama Zakona o vodama provode Hrvatske vode. Procjena rizika za vodozahvate obuhvaća utvrđivanje područja sliva uključujući izradu kartografskih prikaza, izradu karata zaštitnih zona, georeferentne podatke za sve vodozahvate u području sliva te opis upotrebe zemljišta, način otjecanja vode i ponovnog prihranjivanja u području sliva (slika 2) [6].



Slika 2. Karta područja zaštite vode namijenjene za ljudsku potrošnju ili rezervirane za te namjene u budućnosti

Procjenom rizika utvrđuju se mogući rizici koji bi mogli uzrokovati pogoršanje kvalitete vode u tolikoj mjeri da bi ona mogla predstavljati opasnost za zdravlje ljudi. Monitoring površinskih i podzemnih voda u područjima sliva za vodozahvate ključan je u smislu određivanja potencijalno opasnih tvari u mreži i kod krajnjeg potrošača. Pristupom temeljenim na riziku trebala bi se osigurati stalna razmjena informacija između nadležnih tijela i isporučitelja vode. Osim redovitog monitoringa relevantnih pokazatelja, tvari ili onečišćujućih tvari u površinskim i podzemnim vodama, kao što su pesticidi ili farmaceutski proizvodi [7], uzimaju se i pokazatelji koji su propisani Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju [8]. Ako se površinske vode upotrebljavaju za vodu namijenjenu za ljudsku potrošnju, pri procjeni rizika posebna će se pozornost pridati mikroplastici i endokrino disruptivnim spojevima, kao što su nonilfenol i beta-estradiol koji su kao parametri navedeni na popisu za praćenje (engl. *watch list*). Na osnovi ishoda procjene rizika potrebno je osigurati da onečišćivači, u suradnji s isporučiteljima vode i drugim dionicima, poduzmu preventivne mjere uklanjanja štetnih tvari ili preispitivanje potrebe za uspostavom ili prilagodbom zona sanitarne zaštite. U slučaju da se procjenom rizika utvrdi da određeni parametar ne postoji u području sliva za vodozahvate, na primjer jer dotična tvar nikada nije prisutna u tijelima podzemnih ili površinskih voda, može se dopustiti isporučiteljima vode da smanje učestalost praćenja ili uklone određeni pokazatelj s popisa praćenja.

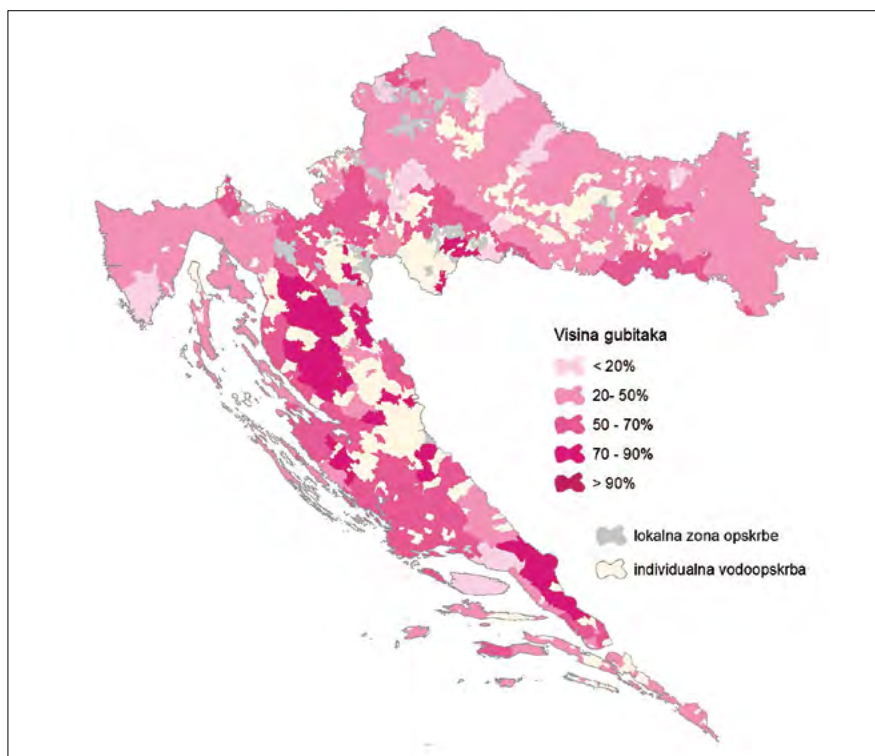
Na osnovu rezultata procjene rizika sliva za vodozahvate isporučitelj vode provodi procjenu rizika i upravljanje

rizikom za sustav opskrbe. U procjeni rizika utvrđuju se opasnosti i opasni događaji u sustavu opskrbe, a koji mogu predstavljati opasnost za zdravlje ljudi, uzimajući u obzir rizike koji proizlaze iz klimatskih promjena, te opasnost gubitaka vode i materijala koji dolaze u dodir s vodom namijenjenom za ljudsku potrošnju. Novi pristup sigurnosti vode temeljit će se na procjeni rizika, a Europska komisija najavila je i rad na normizaciji kako bi se osiguralo da infrastruktura u vodnom sektoru (cjevovodi i spremnici) ne onečišćuje vodu koja je namijenjena za ljudsku potrošnju.

Kućna vodoopskrbna mreža može utjecati na kvalitetu vode namijenjene za ljudsku potrošnju. Svjetska zdravstvena organizacija napominje da od svih patogenih organizama prisutnih u vodi, bakterija *Legionella* izaziva najveće opterećenje u pogledu zdravlja. Prenosi se toplovodnim sustavima, i to udisanjem, što je dovodi u jasnu vezu s kućnom vodoopskrbnom mrežom, stoga treba obratiti pozornost na moguće rizike koji proizlaze iz proizvoda i materijala u dodiru s vodom namijenjenom za ljudsku potrošnju. Procjenom rizika za kućnu vodoopskrbnu mrežu ukazuje na potencijalne rizike koji proizlaze iz kućnih vodoopskrbnih mreža, kao što su bakterija *Legionella* i olovo, s posebnim naglaskom na prioritetne objekte, kao što su bolnice, dječji vrtići, školske ustanove, domovi za starije i nemoćne, itd.

4. UPRAVLJANJE GUBICIMA

Prema podacima Izvješća iz 2021. godine Vijeća za vodne usluge, 86 % stanovnika Republike Hrvatske opskrbljuje se vodom iz sustava javne vodoopskrbe. Gubici vode za ljudsku potrošnju u javnoj vodoopskrbi uglavnom su vezani uz dotrajalost vodoopskrbne mreže i iznose oko 50 % (slika 3) [9]. Uzrok tako velikih gubitaka vode nedostatan je ulaganje u održavanje i obnovu vodne infrastrukture.



Slika 3. Gubici u javnim vodoopskrbnim sustavima

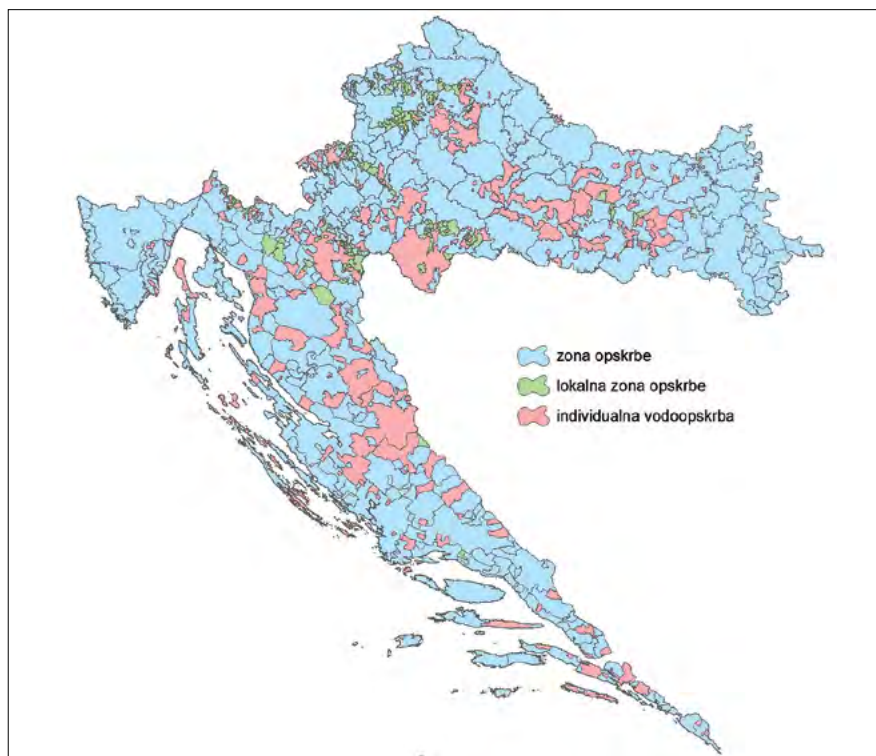
Metodologija za smanjenje vodnih gubitaka zasniva se na podizanju znanja o vlastitim vodoopskrbnim sustavima, korisnicima, pogonskim stanjima i podizanju znanja o problematici vodnih gubitaka. Za učinkovito upravljanje gubicima potrebno je definirati mjere koje će utjecati na smanjenje te je potrebno pratiti učinke provedenih mjera. S obzirom na to da je preporuka Europske komisije smanjiti razinu gubitaka na prihvatljivi-

vih 20 %, potrebno je uložiti znatna financijska sredstva u vodoopskrbnu infrastrukturu. Potpora smanjenju gubitaka u okviru reforme vodnog sektora u Republici Hrvatskoj ostvarit će se kroz Instrument za tehničku potporu koji financira Europska unija, a provodi Svjetska banka u suradnji s Glavnom upravom za potporu strukturnim reformama (DG Reform).

5. IZVJEŠTAVANJE

Informacije koje se trebaju pružati na temelju DWD-a trebale bi uključivati rezultate programa praćenja, informacije o načinu obrade vode i dezinfekcije, informacije o prekoračenju vrijednosti parametara relevantnih za zdravlje ljudi, relevantne informacije o procjeni rizika i upravljanju rizikom sustava opskrbe, savjete o tome kako smanjiti potrošnju vode i izbjeći zdravstvene rizike zbog stagnantne vode, ali i dodatne informacije koje bi javnosti mogle biti korisne, kao što su podaci o indikatorima, željezo, tvrdoća i minerali, koji često utječu na formiranje stavova potrošača o vodi iz slavine. Svrha boljeg informiranja stanovništva o relevantnim informacijama i veće transparentnosti trebala bi povećati pouzdanje građana u vodu koja im se isporučuje, kao i u vodne usluge, što bi trebalo dovesti do veće upotrebe vode iz slavine kao vode za piće.

Hrvatske vode nadležne su za slanje izvještaja o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju u Europsku komisiju (EK), dok monitoring provode županijski zavodi za javno zdravstvo, a dobivene analize sintetizira i komentira Hrvatski zavod za javno zdravstvo. Podaci se prikupljaju prema zoni opskrbe, što je osnovna teritorijalna jedinica za koju se daje pregled zdravstvene ispravnosti vode namijenjene za ljudsku potrošnju. Zona opskrbe zemljopisno je definirano područje unutar kojega voda namijenjena za ljudsku potrošnju dolazi iz jednog ili više izvora, te unutar kojega se kvaliteta vode može smatrati otprilike ujednačenom (slika 4). Zonom opskrbe upravlja isporučitelj usluge javne vodoopskrbe, osim na zonama opskrbe lokalnih vodozavoda, gdje upravljanje uslugom javne vodoopskrbe nije uspostavljeno. Lokalna vodoopskrba podrazumijeva



Slika 4. Zone opskrbe

vodoopskrbu iz lokalnih vodovoda o kojima skrbe grupe građana ili mjesne zajednice. Voda iz tih sustava, s javno-zdravstvenog stajališta, predstavlja najveći rizik, jer se potrošačima isporučuje bez ikakve obrade, a često i bez dezinfekcije.

Podaci koje je potrebno dostaviti nisu samo nužni za provjere usklađenosti, nego su i ključni da bi se EK-u omogućilo praćenje i ocjenjivanje implementacije DWD-a u odnosu na željene ciljeve, i kako bi se prikupile informacije za buduće evaluacije. Prethodnom Direktivom 98/83/EZ nisu utvrđene obveze izvješćivanja za male isporučitelje vode. Kako bi se to ispravilo i kako bi se riješila potreba za informacijama o provedbi i usklađenosti, u DWD se uveo novi sustav prema kojem su države članice obvezne uspostaviti i ažurirati skupove podataka koji sadržavaju samo relevantne podatke, kao što su prekoračivanje vrijednosti parametara i incidenti od određene važnosti, te ih učiniti dostupnima EK-u i Europskoj agenciji za okoliš (EEA). Time bi se trebalo osigurati ograničenje administrativnog opterećenja svih subjekata u najvećoj mogućoj mjeri. Promjene u izvješćivanju vidljive su kroz prekoračenja, incidente i odstupanja. U prijašnjem modelu izvještaja svake tri godine slali su se svi podaci, a sada će se slati samo podaci koji se odnose na nesukladnosti (prekoračenja) na godišnjoj razini. Incidentom se smatra događaj koji predstavlja potencijalan rizik za ljudsko zdravlje u trajanju dužem od 10 uzastopnih dana, a koji zahvaća najmanje 1000 ljudi. Incidenti mogu biti izbijanje neke epidemije, prekoračenja na DWD parametrima, onečišćenja, nestašica vode, klimatske (vremenske) neprilike i sl. Potrebno je izvještavati o dopuštenim odstupanjima, ali pod uvjetom da takvo odstupanje ne predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje. Nova odstupanja jedino su dopuštena za novo područje sliva, za zahvaćanje vode za ljudsku potrošnju i ukoliko je otkriven novi izvor onečišćenja (novi pokazatelj koji se prati). Europska agencija za okoliš objavljuje i ažurira pregled na razini EU-a koji je temeljen na podacima država članica. Također, Europska komisija može donijeti provedbene akte kojima se propisuju oblik i modaliteti objavljivanja informacija koje treba pružiti. Izvješćivanjem će se još pokriti dodatni skupovi podataka, kao što su procjena rizika (za slivno područje i za distribucijski sustav), zatim pravo na pristup vodi i procjena gubitaka vode. Novi način izvješćivanja u skladu je s ciljevima akcijskog plana „Zero Pollution“. Izvještaj će se slati putem platforme Reportnet 3. To je nova platforma za izvješćivanje o okolišu i klimi Europskoj agenciji za okoliš (EEA). Platforma obuhvaća strateške ciljeve Zelenog dogovora i digitalne strategije EU-a. Osigurava pristup EK-a, EEA-e i Europskog centra za sprječavanje i kontrolu bolesti (ECDC) skupovima podataka. Na novu platformu će prijeći sve vodne direktive, čime bi se osigurala usporedivost podataka i izbjegla nepotrebna preklapanja rezultata. Izvješćivanje je vrlo zahtjevan i kompleksan proces u koji je uključeno mnogo različitih državnih tijela, od Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo, Hrvatskih voda, Ministarstva zdravstva, Ministarstva gospodarstva i održivog razvoja, Državnog inspektorata, javnih isporučitelja vodnih usluga do Državnog zavoda za statistiku.

6. ZAKLJUČAK

Direktiva o kvaliteti vode namijenjena za ljudsku potrošnju (preinaka), koja je uvedena kako bi se osigurala sigurnost i zaštitilo ljudsko zdravlje, ima presudnu ulogu u oblikovanju vodnih politika u Europskoj uniji. DWD utječe ne samo na zdravstvene standarde, već i na infrastrukturne projekte, ekološke mjere i socijalnu odgovornost. Praktična primjena ove direktive donijet će brojne prednosti. Njena provedba znači povećanu transparentnost u upravljanju vodnim resursima i strože kontrole kvalitete. Istodobno postoje i izazovi, uključujući financijska ograničenja i tehnološka pitanja u vezi s održavanjem i nadogradnjom vodoopskrbnog sustava. Pravilno provođenje DWD-a omogućava redovito izvješćivanje javnosti o kvaliteti vode koju konzumira, potičući širenje svijesti o važnosti očuvanja vodnih resursa te suradnji između država članica EU-a, čime se osigurava poštivanje istih standarda i postupaka u svim zemljama. Samo kroz suradnju i odgovorno ponašanje možemo osigurati čistu i zdravu vodu za sadašnje i buduće generacije.

LITERATURA

- [1] Direktiva (EU) 2020/2184 Europskog parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2020. o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju (preinaka). Official Journal of the European Union. eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184 (pristupljeno, 01.08.2023.)
- [2] Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (Narodne novine, NN 30/23)
- [3] Zakon o izmjenama i dopunama zakona o vodama (Narodne novine, NN 47/23)
- [4] Zero pollution: Improved quality and access to drinking water. Directorate- General for Environment. Improved quality and access to drinking water for all Europeans (europa.eu) (pristupljeno 1.8.2023.)
- [5] Direktiva 2000/60/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 23. listopada 2000. o uspostavi okvira za djelovanje Zajednice u području voda. Official Journal of the European Union. Direktiva 2000/60/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 23. listopada 2000. o uspostavi okvira za djelovanje Zajednice u području vodne politike (europa.eu) (pristupljeno 1.8.2023.)
- [6] Plan upravljanja vodnim područjima do 2027. (Narodne novine, NN 84/23)
- [7] Uredba o izmjenama i dopunama Uredbe o standardu kakvoće voda (Narodne novine, NN 20/23)
- [8] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (Narodne novine, NN 64/23)
- [9] Izvješće o stanju u sektoru vodnih usluga i radu Vijeća za vodne usluge za 2021. Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja. MASTER_5.2._VVU_Izvješće_2021.pdf (gov.hr) (pristupljeno 2.8. 2023.)

ANALIZA VODE S JAVNIH SLAVINA NA PODRUČJU GRADA ZAGREBA I INDEKSI STABILNOSTI VODE

ANALYSIS AND STABILITY INDEX OF WATER FROM PUBLIC TAPS IN THE CITY OF ZAGREB

Karla Rotim¹, Ivan Šajnović¹, Josip Ćurko¹, Filip Gajšak², Helena Prskalo², Iva Šušić²,
Magdalena Ujević Bošnjak²

¹*Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska*

²*Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Rockefellerova 7, Zagreb, Hrvatska*
josip.curko@pbf.unizg.hr

SAŽETAK

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja vode za ljudsku potrošnju s javnih slavina u gradu Zagrebu tijekom četiri mjeseca (prosinac 2022. – ožujak 2023.). Cilj je ovog rada iz provedenih analiza utvrditi postoji li korelacija između fizikalno-kemijskih parametara, metala i iona u uzorcima vode te kolika je izračunata stabilnost korištenjem Langelierovog, Ryznerovog, Larson-Skoldovog i Puckoriusovog indeksa. Rezultati ovog rada pokazali su da su svi analizirani uzorci vode za ljudsku potrošnju s javnih slavina u gradu Zagrebu zdravstveno ispravni. Također, izračunata je blaga tendencija prema otapanju kamenca za sve indekse, osim Larson-Skoldovog indeksa, prema kojem su svi uzorci stabilni. U budućnosti se preporučuje provoditi mjerenja tijekom cijele godine, kako bi se potvrdila ispravnost vode i u toplijim mjesecima kako bi se mogao vidjeti utjecaj temperatura na zdravstvenu ispravnost i stabilnost vode.

Ključne riječi: javne slavine, indeksi stabilnosti vode, zdravstvena ispravnost vode za ljudsku potrošnju

ABSTRACT

This paper presents the results of testing water for human consumption from public taps in the city of Zagreb during four months (December 2022 – March 2023). The aim of this study was to determine, based on the analyses performed, whether there is a correlation between physicochemical parameters, metals and ions in water samples and how water stability, calculated using Langelier, Ryzner, Larson-Skold and Puckorius indices, can be used to evaluate water samples. The results indicate excellent quality of water from public taps in the city of Zagreb. Moreover, a slight tendency to corrosion was calculated for all indices, except for the Larson-Skold index, according to which all samples are stable. In the future, it is recommended to perform measurements all year round, to confirm the safety of water in warmer months and analyse the influence of temperatures on the safety and stability of water.

Keywords: public taps, water stability index, drinking water quality

1. UVOD

1.1. Javne slavine

Zdravstveno ispravna voda prijeko je potrebna za normalno funkcioniranje ljudi i svih ostalih živih bića, a jedan od načina dopreme vode za piće do čovjeka jesu javni zdenci i slavine. Šira upotreba javnih zdenaca

potaknuta je čestim epidemijama kolere na području Europe, uključujući one na području grada Londona [1,4], zbog čega su Samuel Gurney i Edward Thomas Wakefield 1859. godine osnovali udrugu Drinking Fountain Association (MDFA) čiji je cilj bio postaviti javne zdence koji će osigurati besplatnu i zdravstveno ispravnu vodu za piće za sve stanovnike, posebno za građane slabijih financijskih mogućnosti. Javne slavine u Parizu nazvane su *Wallaceice*, prema sir Richardu Wallaceu koji je inspiraciju za njih pronašao u londonskim javnim slavinama, a osim što je htio osigurati zdravstveno ispravnu vodu za piće stanovnicima, htio je i da ti javni zdeneci budu skladno estetski izgrađeni kako bi uz funkciju predstavljali i ukras. Sir Wallaceovi zdeneci mogu se podijeliti u četiri tipa, a to su: veliki, ugradbeni, mali i model sa stupovima. Javne slavine u Kini pojavljuju se prvi put u drugoj polovici 19. stoljeća i osigurale su poboljšanje javnog zdravstva, promijenile stil života i koncepte vezane uz zdravlje i higijenu [2,4].

Javni zdeneci na području grada Zagreba u prošlosti su predstavljali glavni izvor vode mnogobrojnim domaćinstvima koja nisu bila spojena na gradski vodovod, koji je pušten u rad 7. srpnja 1878. godine. Javni Viktorijini zdeneci, koje su Zagrepčani od milja nazivali „železni franceki“, bili su postavljani u velikom broju zagrebačkih kvartova i na mjestima poput tržnica i groblja, gdje treba stalno biti osiguran pristup vodi. Danas je u upotrebi puno manji broj javnih zdenaca nego prije. Mnogi su uklonjeni nakon provedenih preuređenja ulica i kvartova. No, i danas su prisutni na grobljima i tržnicama te su obnavljani kako bi i dalje služili svojoj svrsi [1].

Javne slavine na području grada Zagreba opskrbljuju se vodom iz javnog vodoopskrbnog sustava kojim se distribuira voda zahvaćena iz šljunčanog aluvijalnog vodonosnika. Voda se zahvaća pomoću pumpi, a nakon dezinfekcije plinovitim klorom slijedi distribucija vode za piće potrošačima putem vodoopskrbne mreže. Voda se crpi sa 7 vodocrpilišta iz 30 zdenaca, a neka od najznačajnijih jesu Mala Mlaka, Petruševac, Sašnak i Strmec. Sustav javne vodoopskrbe obuhvaća oko 800 km² te voda za piće s tog područja uspijeva zadovoljiti potrebe otprilike 900.000 tisuća stanovnika. U današnje vrijeme gradska vodovodna mreža obuhvaća gradsko područje od Samobora na zapadu te od Vrbovca na istoku i od padina Sljemena na sjeveru sve do novosagrađenih gradskih naselja na području južne obale rijeke Save.

Kvaliteta vode na javnim slavinama u Republici Hrvatskoj pratila se i do sada, ali u manjem obimu kroz državni monitoring vode za ljudsku potrošnju, međutim novi Zakon o vodi za ljudsku potrošnju [5] po prvi put regulira učestalije praćenje, kao i odgovornost za održavanje i upravljanje javnim slavinama. Među rijetkim podacima o kvaliteti vode u javnim slavinama ističe se primjer praćenja kvalitete vode na javnim slavinama na području Varaždina, koji su pokazali da je kvaliteta vode na javnim slavinama zdravstveno ispravna te da je korištenje vode za ljudsku potrošnju iz javne vodoopskrbe sigurno, a za korisnike jeftino te za okoliš najpovoljnije rješenje [15].

Javne slavine podložne su onečišćenju i raznim vanjskim utjecajima, a loša kvaliteta vode za piće na javnim slavinama može utjecati na zdravlje ljudi. Na kvalitetu vode u vodoopskrbnim sustavima, pa tako i na javnim slavinama, mogu utjecati i procesi koji se odvijaju u samim sustavima, uključujući procese korozije. Stoga je uz praćenje zdravstvene ispravnosti vode potrebno poznavati i ostala svojstva vode kao što je njena stabilnost.

1.2. Korozija u vodoopskrbnim sustavima

Korozija u vodoopskrbnim sustavima ne uništava samo instalacije već i smanjuje kvalitetu vode za ljudsku potrošnju zbog niza kemijskih i bioloških reakcija. Uzrok više od 60 % korozije u vodoopskrbnim sustavima jesu kemijski, dok 40 % otpada na biološke čimbenike. Korozivni procesi u cijevima za pitku vodu ovise o vrsti cijevi, kvaliteti vode i hidrauličkim uvjetima. Kvalitativni parametri koji se odnose na koroziju vode jesu pH, alkalitet, otopljeni kisik, temperatura, itd. Najbolja je pH-vrijednost za sprječavanje korozije vode 7, dok će voda s pH-vrijednosti nižom od 6,5 biti korozivna. Langelierov indeks stabilnosti vode, kao i Ryznarov, Larson-Skoldov i Puckoriusov, određuju tj. predviđaju korozivni ili sedimentacijski status vode u vodoopskrbnim sustavima [8].

1.2.1. Langelierov indeks stabilnosti - LSI

Langelierov indeks stabilnosti, odnosno LSI, mjerilo je koje se koristi za određivanje stabilnosti vode, odnosno predviđanja sklonosti vode za piće formiranju kalcijevog karbonata. Određivanje LSI-ja temelji se na ukupnoj tvrdoći i alkalnosti, temperaturi i mineralnom sastavu vode [10]. LSI može poprimiti pozitivne i negativne vrijednosti. Pozitivne vrijednosti LSI-ja ukazuju na to da je voda prezasićena te kao takva pokazuje sklonost taloženja CaCO_3 , dok izmjerene negativne vrijednosti ukazuju na sposobnost vode da otapa CaCO_3 . Riječ je o vodi koja nije zasićena kalcijevim karbonatom te također može upućivati na potencijalnu pojavu korozije. U navedenim situacijama može se reći da je voda za piće nestabilnog karaktera. Mineralni sastav vode za piće ima značajan utjecaj na LSI. Kada izmjerena vrijednost LSI-ja varira oko 0 uz interval odstupanja 0,25 do 0,25, može se reći da je takva voda stabilna [9]. Neki drugi autori ovo područje proširuju na cijeli stupanj odnosno od -0,5 do 0,5, što možda olakšava sam proces održavanja tj. praćenja stabilnosti vode [8].

Stabilnost vode je pojam koji se odnosi na njezinu sposobnost otapanja ili taloženja mineralnih tvari koje se nalaze u varijabilnim koncentracijama, ovisno o samom kemijskom sastavu vode. U slučaju kada je voda korozivnog karaktera, može dovesti do otapanja mineralnih tvari od postojećih taloga u cijevima, što će posljedično dovesti do porasta koncentracija kalcija, magnezija, hidrogenkarbonata te otapanja metala iz cijevi poput olova i bakra, koji su glavni pokazatelj pojave korozije te mogu imati negativne učinke na zdravlje ljudi. Koncentracije kalcijevih i magnezijevih iona imaju važan utjecaj na LSI te kada su prisutni u visokoj koncentraciji, to povećava ukupnu tvrdoću vode, što vodi k višoj vrijednosti LSI-ja. Voda koja posjeduje sposobnost taloženja kamenca može utjecati na sprječavanje pojave fenomena korozije metalnih površina jer cijevi oblaže slabo topivim slojem kamenca. Idealna voda za piće, što se tiče parametra stabilnosti, smatra se upravo ona koja ima LSI vrijednosti oko nule ili blago pozitivne upravo zbog opisane pojave blagog taloženja kamenca po površini cijevi i sprečavanja nastanka korozije. Takva voda nije niti jako korozivna niti izrazito jako taloži kamenac u vodoopskrbnim cijevima [10].

1.2.2. Ryznerov indeks stabilnosti

Ryznerov indeks stabilnosti (RSI) služi kao alternativa LSI-ju, a primjenjuje se u brojnim industrijama. Ako je Ryznerov indeks manji od 6,2, to znači da je voda prezasićena te kao takva pokazuje sklonost taloženja CaCO_3 , dok izmjerene vrijednosti iznad 6,8 ukazuju na sposobnost vode da otapa CaCO_3 . Riječ je o agresivnoj vodi koja nije zasićena kalcijevim karbonatom te također može upućivati na potencijalnu pojavu korozije. Kada se izračunata vrijednost RSI-ja nalazi između 6,2 i 6,8, može se reći da je takva voda stabilna [12].

1.2.3. Larson-Skoldov indeks stabilnosti

Larson-Skoldov indeks stabilnosti (LRI), za razliku od Langelierovog i Ryznerovog, uključuje korozivne učinke koji se mogu pripisati koncentraciji sulfatnih i kloridnih iona. Koristi se za pokazivanje stupnja korozivnosti vode za površine metalnog čelika [8]. Vrijednost indeksa ispod 0,8 znači da kloridi i sulfati vjerojatno neće smetati u prirodnom formiranju filma, dok za vrijednosti između 0,8 i 1,2, kloridi i sulfati mogu ometati prirodno nastajanje filma. Kako Larson-Skoldov indeks raste preko 1,2, tako raste tendencija prema visokim stopama korozije [13].

1.2.4. Puckoriusov indeks stabilnosti

Puckoriusov indeks stabilnosti (PSI) predstavlja odnos između formiranja kamenca kalcijeva karbonata i stanja zasićenja. Puckoriusov indeks manji od 6 znači da je voda prezasićena te kao takva pokazuje sklonost taloženja CaCO_3 , dok izmjerene vrijednosti iznad 6 ukazuju na vodu koja nije zasićena kalcijevim karbonatom te također može upućivati na potencijalnu pojavu korozije [8].

Cilj ovog rada bio je napraviti fizikalno-kemijske i mikrobiološke analize uzoraka vode za ljudsku potrošnju iz javnih slavina na području grada Zagreba i utvrditi međusobne korelacije između praćenih parametara, pri čemu su analizirani uzorci na 7 lokacija tijekom četiri mjeseca. Također, određivani su indeksi stabilnosti vode u svrhu definiranja svojstava vode za piće koja se distribuira putem javnih slavina. U trenutku izrade rada na snazi je bio „Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe“ [6] te je isti korišten prilikom ocjene sukladnosti analiziranih uzoraka.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Uzorkovanje i analize vode

Uzorkovanje vode za ljudsku potrošnju provedeno je s javnih slavina na 7 lokacija u gradu Zagrebu, a riječ je o sljedećim lokacijama te im je pridodana oznaka L sa sljedećim rednim brojevima lokacija: Ulica Vrtić I 14 (L1), Šoltanska ulica 18 (L2), Ulica Sprečka 32 (L3), Miroševac križanje polja 235 i polja 302 (L4), Miroševac polje 332 (L5), Mirogoj – Aleja H. Bollea 22 (L6) i Trnjanska struga 22a (L7). Uzorkovanje se provodilo jednom mjesečno u gradu Zagrebu od prosinca 2022. do ožujka 2023. te je sveukupno analizirano 28 uzoraka vode. Terensko mjerenje uključivalo je određivanje temperature dok su u laboratoriju Odjela za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo provedene sljedeće analize: određivanje pH-vrijednosti, mutnoće, električne vodljivosti i hidrogenkarbonata.

Određivanje metala (Pb, Cd, As, Zn, Fe, Ni, Cr, Co, Mn, Al, Sb, Ba, Cu, B, Sr, Mo i V) provedeno je prema normi HRN EN ISO 17294-2:2016. Anioni i kationi određivani su ionskom kromatografijom prema HRN EN ISO 10304-4:2001.

U svrhu izračuna deskriptivne statistike, točnije srednje vrijednosti, medijana, minimuma i maksimuma korišten je Microsoft Excel. Također, Microsoft Excel korišten je za izračun Pearsonovog koeficijenta korelacije (r), koji govori o jačini linearne povezanosti između odabраниh parametara.

2.2. Izračun Langelierovog indeksa stabilnosti (LSI)

Za izračun LSI-ja koristi se sljedeća formula: $LSI = pH - pH_s$. U navedenoj formuli pH predstavlja izmjerenu vrijednost u uzorku vode u trenutku uzorkovanja, a pH_s predstavlja vrijednost koja bi bila izmjerena u slučaju kada bi ta ista voda bila zasićena kalcijevim karbonatom.

Izračun pH_s vrši se pomoću sljedećeg izraza:

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (1)$$

gdje su:

$$A = (\log(TDS) - 1) / 10$$

$$B = -13,12 \times \log(T (^{\circ}C) + 273) + 34,55$$

$$C = \log(g(Ca) [mg CaCO_3/L]) - 0,4$$

$$D = \log(m\text{-alkalitet} [mg CaCO_3/L])$$

2.3. Izračun Ryznerovog indeksa stabilnosti (RSI)

Za izračun Ryznerovog indeksa stabilnosti koristi se formula:

$$RSI = 2pH_s - pH \quad (2)$$

U navedenoj formuli kao i kod LSI-ja, pH predstavlja izmjerenu vrijednost u uzorku vode na mjestu uzorkovanja, a pH_s predstavlja vrijednost koja bi bila izmjerena u slučaju kada bi ta ista voda bila zasićena kalcijevim karbonatom.

2.4. Izračun Larson-Skoldovog indeksa stabilnosti (LRI)

LRI se određuje pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\text{LRI} = \frac{c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})} \quad (3)$$

gdje je c koncentracija svakog iona u miliekvivalentima (meq/L).

2.5. Izračun Puckoriusovog indeksa stabilnosti (PSI)

Za izračun Puckoriusovog indeksa stabilnosti koristi se:

$$\text{PSI} = 2\text{pH}_s - \text{pH}_{\text{eq}} \quad (4)$$

Ravnotežni pH_{eq} računa se pomoću jednadžbe:

$$\text{pH}_{\text{eq}} = 1,465 \times \log[\text{m-alkalitet}] + 4,54 \quad (5)$$

gdje se [m-alkalitet] računa:

$$[\text{m-alkalitet}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

Svi uzorci vode za ljudsku potrošnju uzeti s javnih slavina na području grada Zagrebu od prosinca 2022. do ožujka 2023. godine bili su zdravstveno ispravni prema svim analiziranim parametrima (tablica 1). Osim analiza prikazanih u tablici 1, u ispitivanim uzorcima napravljene su i ostale fizikalno-kemijske analize uključujući TOC, KMnO_4 , i UV254, nusprodukte dezinfekcije (trihalometani), a određivani su i svi mikrobiološki parametri propisani Pravilnikom [6]. Vrijednosti i ovih parametara bile su u skladu sa zakonskim propisima [14].

Dobivene korelacije za praćene fizikalno-kemijske parametre, ione i metale iz rezultata (tablica 1) za sve analizirane uzorke prikazane su u tablici 2. Vrijednosti iznad 0,8 prikazane su kao jače pozitivne korelacije, dok su vrijednosti manje od -0,8 prikazane kao jače negativne korelacije (tablica 2). Utvrđena je jaka pozitivna i negativna korelacija ($r > 0,8$) između nekih iona, metala i fizikalno-kemijskih parametara. Koncentracije hidrogenkarbonata, nitrata, natrija, kalcija, kalija, klorida, sulfata, barija i magnezija snažno su međusobno pozitivno korelirane. Prisutnost kalcija i magnezija u vodi predstavlja mjeru ukupne tvrdoće vode [16]. Barij, kalcij, stroncij, kalij i natrij pripadaju skupini elemenata koji su prirodno prisutni u vodi za piće. Povišene koncentracije nitrata najčešće upućuju na mikrobiološku kontaminaciju i/ili poljoprivrednu aktivnost. Nitrati i kloridi često potječu iz istih izvora onečišćenja, odnosno mogu se pojaviti kao rezultat poljoprivredne aktivnosti. Prema tome, visoke koncentracije nitrata mogu ukazivati i na visoku koncentraciju klorida u vodi. Također, geološki sastav tla i stijena u određenom području može imati utjecaj na koncentraciju nitrata, klorida, barija i magnezija u vodi [11]. Koncentracije klorida imaju najjaču pozitivnu korelaciju s koncentracijama sulfata, a uzrok tome je najvjerojatnije njihova zajednička prisutnost u stijenama.

Uz navedene parametre, kalcij, kalij, natrij i magnezij postižu snažnu pozitivnu korelaciju s koncentracijama stroncija i selen. Očekivana je snažna pozitivna korelacija između kalcija, kalija, natrija i magnezija zato što navedeni kationi najčešće dospijevaju u vodu otapanjem iz stijena. Također, uočena je snažna pozitivna korelacija između aniona poput hidrogenkarbonata, sulfata, nitrata i klorida iz istog razloga kao što je slučaj i s kationima, odnosno potječu iz stijena [17].

Željezo i mangan također snažno pozitivno koreliraju. Razlog tome je što se željezo najčešće pojavljuje u vodi zajedno s manganom te su veće koncentracije češće u podzemnim vodama u odnosu na površinske vode. Visoka pozitivna korelacija željeza i mangana usko je povezana s njihovom prisutnošću u stijenama, odnosno u mineralnim rudama. Visoke koncentracije željeza u vodi mogu biti posljedica interakcija oksidiranih oblika

željeza s organskim tvarima te otapanja Fe_2CO_3 porijeklom iz stijena pri niskoj pH-vrijednosti vode. Kada voda prolazi kroz stijene koje sadrže mangan i željezo, oni se mogu otopiti i prenijeti u vodu. U tim uvjetima, koncentracije željeza nešto su veće od koncentracija mangana. Prisutnost željeza nadalje može biti i rezultat korozije unutar vodoopskrbnog sustava [11].

U nekim slučajevima utvrđene su negativne korelacije između određenih varijabli. pH-vrijednost ima najjaču negativnu korelaciju s parametrima kao što su vodljivost, hidrogenkarbonat, nitrati, kalcij, magnezij te kloridi i sulfati. Jaka negativna korelacija između pH-vrijednosti i koncentracije hidrogenkarbonata očekivana je jer koncentracija hidrogenkarbonata predstavlja mjeru alkaliteta vode. Hidrogenkarbonat u vodi obično nastaje otapanjem CaCO_3 zbog prisutnog CO_2 . Posljedično, dolazi do porasta koncentracije Ca^{2+} , Mg^{2+} i HCO_3^- koji potječu iz kalcijevog tj. magnezijevog karbonata i CO_2 . Utjecaj nitrata mogao bi se objasniti činjenicom da nitrati pogoduju sniženju pH jer su baza jake kiseline, točnije dušične kiseline. pH-vrijednost ključan je pokazatelj u određivanju korozivnog svojstva vode. Što je niža pH-vrijednost, korozivno je svojstvo vode izraženije [18]. Uočena je slaba negativna korelacija ($r < -0,4$) između pH-vrijednosti i željeza i olova te umjerena negativna korelacija ($r < -0,6$) s bakrom, što upućuje na to da što je pH-vrijednost niža to je više otpuštanje navedenih metala, što pak može upućivati na pojavu korozije u vodoopskrbnom sustavu.

Tablica 1. Prikaz rezultata analiza vode za ljudsku potrošnju uzetih na 7 lokacija javnih slavina u gradu Zagrebu od prosinca 2022. do ožujka 2023. godine (n=28).

Parametar	Jedinica	Medijan	Prosječna vrijednost	Minimalna	Maksimalna	MDK*
Temperatura	°C	10,3	10,1	5,0	13,5	25
Mutnoća	NTU	0,2	0,3	0,1	0,8	4
pH		7,2	7,2	7,1	7,4	6,5-9,5
Vodljivost	$\mu\text{S}/\text{cm}/20^\circ\text{C}$	604,5	581,0	406,0	754,0	2500
HCO_3^-	$\text{mgHCO}_3^-/\text{L}$	365,6	348,6	256,7	427,4	
NO_3^-	mgNO_3^-/L	13,8	12,3	5,2	17,9	50
Ca^{2+}	$\text{mgCa}^{2+}/\text{L}$	99,0	95,5	68,0	126,0	
K^+	mgK^+/L	2,3	2,4	1,3	3,6	12
Na^+	mgNa^+/L	14,0	17,1	6,3	32,0	200
Mg^{2+}	$\text{mgMg}^{2+}/\text{L}$	21,5	20,3	15,0	26,0	-
Pb	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,285	0,338	0,003	1,038	5
Zn	$\mu\text{g}/\text{L}$	27,2	39,5	4,6	232,7	3000
Fe	$\mu\text{g}/\text{L}$	4,8	14,3	1,3	76,5	200
Ni	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,191	0,313	0,001	4,567	20
Cr	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,007	0,102	0,007	0,380	25
Mn	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,073	0,453	0,007	3,290	50
Al	$\mu\text{g}/\text{L}$	1,206	1,710	0,270	5,810	200
Ba	$\mu\text{g}/\text{L}$	47,7	49,3	25,8	82,2	700
Se	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,375	0,440	0,003	1,000	20
Cu	$\mu\text{g}/\text{L}$	6	6	0	19	2000
Cl^-	mgCl^-/L	25	26	11	44	250
SO_4^{2-}	$\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$	22	26	14	42	250
B	mg/L	0,051	0,115	0,019	0,682	1,5
V	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,185	0,158	0,001	0,380	5
Sr	$\mu\text{g}/\text{L}$	202,71	206,96	143,00	300,92	-
Mo	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,305	0,338	0,158	0,762	-

*MDK- maksimalno dopuštena koncentracija

Zbog negativne korelacije pH-vrijednosti s većinom analiziranih iona i metala izračunata je stabilnost vode korištenjem dostupnih indeksa stabilnosti pomoću kojih se može utvrditi kakvog je svojstva prema taloženju ili otapanju kamenca voda javnih slavina u gradu Zagrebu. Za procjenu svojstva vode korišteni su: Langeliev, Ryznerov, Larson-Skoldov i Puckoriusov indeks stabilnosti. Izračunate vrijednosti LSI-ja i LRI-ja prikazane su na slici 1. Sve izračunate vrijednosti LSI-ja uzoraka vode za piće bile su negativne, dok su sve LRI vrijednosti pozitivne. Izračunate LSI vrijednosti u uzorcima vode u prosincu na svih 7 lokacija kretale su se u intervalu od -0,28 do -0,02, dok su se izračunate LRI vrijednosti za spomenuti mjesec na svih sedam lokacija kretale između 0,13 i 0,29. Najviša LSI vrijednost u iznosu od -0,02 odnosi se na Lokaciju 3, a najniža -0,28 na Lokaciju 1. U mjesecu siječnju vrijednosti LSI-ja u uzorcima vode s javnih slavina na 7 lokacija kretale su se u rasponu od -0,30 do -0,04 te najviša vrijednost -0,04 ostvarena je na Lokaciji 7, a najniža -0,30 na Lokaciji 4. U veljači, LSI vrijednosti bile su između -0,36 i -0,19, a u ožujku između -0,20 i -0,07. LSI vrijednost od -0,19 odnosi se na Lokaciju 7, a -0,36 na Lokaciju 2. Što se tiče mjeseca ožujka, -0,07 odnosi se na Lokaciju 6 i -0,20 na Lokaciju 5.

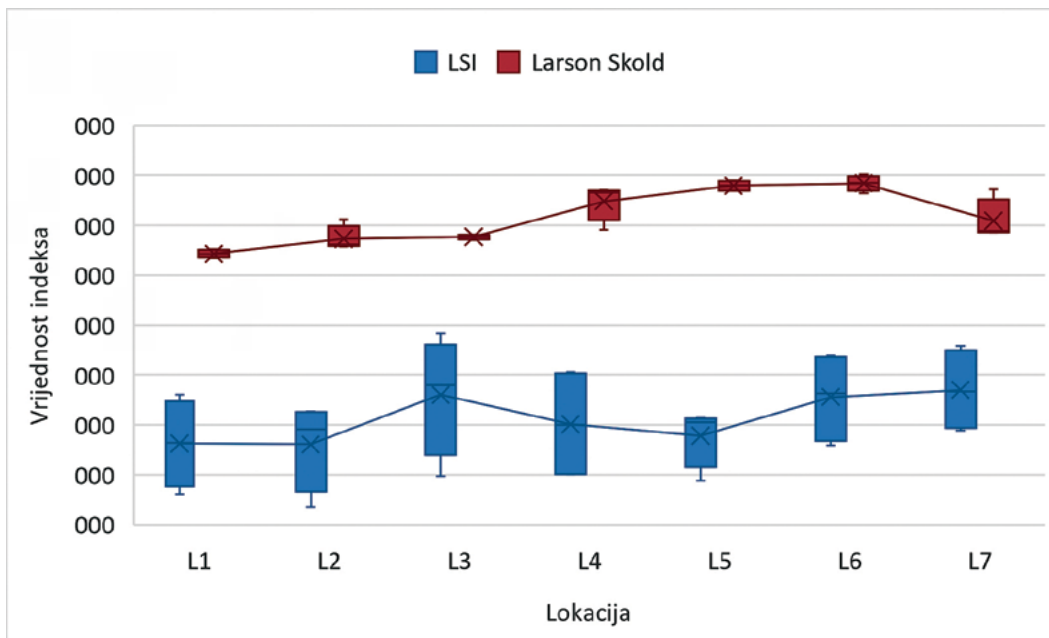
Tablica 2. Korelacijska tablica fizikalno-kemijskih parametara, iona i metala iz uzoraka vode za ljudsku potrošnju uzorkovanih na javnim slavinama, gdje su crvenim fontom prikazane vrijednosti jake pozitivne korelacije ($r > 0,8$) te jake negativne korelacije ($r > -0,8$)

	T	NTU	pH	EC	HCO ₃	NO ₃	Ca	K	Na	Mg	Pb	As	Zn	Fe	Ni	Cr	Mn	Al	Ba	Se	Cu	Cl	SO ₄	B	V	Sr	Mo
T	1,00	0,01	0,38	-0,33	-0,30	-0,34	-0,26	-0,37	-0,38	-0,22	0,18	0,02	-0,20	-0,12	-0,15	0,05	-0,13	-0,01	-0,25	-0,45	-0,16	-0,37	-0,41	-0,38	0,51	-0,22	0,16
NTU	0,01	1,00	0,19	-0,02	-0,02	-0,01	0,05	0,05	-0,02	0,06	0,31	0,34	0,46	0,68	-0,06	0,27	0,72	-0,23	0,02	-0,08	0,19	-0,02	-0,01	-0,28	0,10	-0,02	-0,06
pH	0,38	0,19	1,00	0,85	0,88	0,87	0,82	0,77	0,77	0,82	0,35	0,16	0,25	-0,17	-0,22	-0,38	-0,02	0,37	-0,74	-0,68	-0,61	0,82	0,74	0,38	0,18	0,72	0,55
EC	-0,33	-0,02	-0,85	1,00	0,99	0,97	0,98	0,97	0,96	0,98	0,38	0,14	0,10	0,17	0,30	0,56	-0,01	-0,45	0,95	0,89	0,63	0,99	0,94	0,33	0,02	0,93	-0,69
HCO ₃	-0,30	-0,02	-0,88	0,99	1,00	0,99	0,98	0,95	0,93	0,99	0,35	0,12	0,11	0,16	0,26	0,54	0,00	-0,48	0,92	0,84	0,61	0,97	0,89	0,37	-0,01	0,89	-0,66
NO ₃	-0,34	-0,01	-0,87	0,97	0,99	1,00	0,97	0,91	0,89	0,98	0,33	0,08	0,12	0,15	0,24	0,51	0,02	-0,46	0,88	0,81	0,59	0,93	0,85	0,37	-0,06	0,85	-0,63
Ca	-0,26	0,05	-0,82	0,98	0,98	0,97	1,00	0,96	0,95	0,99	0,38	0,14	0,08	0,17	0,31	0,60	0,01	-0,47	0,94	0,86	0,62	0,97	0,91	0,27	0,08	0,91	-0,71
K	-0,37	0,05	-0,77	0,97	0,95	0,91	0,96	1,00	0,98	0,95	0,33	0,15	0,11	0,20	0,33	0,61	0,03	-0,44	0,94	0,90	0,61	0,98	0,97	0,30	0,05	0,91	-0,70
Na	-0,38	-0,02	-0,77	0,96	0,93	0,89	0,95	0,98	1,00	0,92	0,28	0,13	0,05	0,13	0,33	0,53	-0,05	-0,41	0,94	0,93	0,56	0,99	0,99	0,34	0,00	0,92	-0,74
Mg	-0,22	0,06	-0,82	0,98	0,99	0,98	0,99	0,95	0,92	1,00	0,40	0,13	0,09	0,17	0,27	0,60	0,02	-0,50	0,93	0,82	0,62	0,95	0,88	0,27	0,08	0,90	-0,67
Pb	0,18	0,31	-0,35	0,38	0,35	0,33	0,38	0,33	0,28	0,40	1,00	0,48	0,49	0,61	0,37	0,45	0,46	0,00	0,48	0,20	0,77	0,34	0,29	-0,37	0,52	0,49	-0,27
As	0,02	0,34	-0,16	0,14	0,12	0,08	0,14	0,15	0,13	0,13	0,48	1,00	0,70	0,54	0,07	0,31	0,33	-0,01	0,14	0,10	0,40	0,14	0,13	-0,18	0,24	0,16	-0,13
Zn	-0,20	0,46	-0,25	0,10	0,11	0,12	0,08	0,11	0,05	0,09	0,49	0,70	1,00	0,78	-0,06	0,10	0,72	-0,02	0,07	-0,03	0,53	0,09	0,05	-0,13	-0,16	0,04	0,02
Fe	-0,12	0,68	-0,17	0,17	0,16	0,15	0,17	0,20	0,13	0,17	0,61	0,54	0,78	1,00	0,14	0,28	0,91	-0,08	0,21	0,07	0,61	0,17	0,16	-0,13	0,01	0,16	-0,06
Ni	-0,15	-0,06	-0,22	0,30	0,26	0,24	0,31	0,33	0,33	0,27	0,37	0,07	-0,06	0,14	1,00	0,31	0,02	0,09	0,46	0,27	0,35	0,32	0,34	-0,06	0,27	0,47	-0,16
Cr	0,05	0,27	-0,38	0,56	0,54	0,51	0,60	0,61	0,53	0,60	0,45	0,31	0,10	0,28	0,31	1,00	0,17	-0,29	0,55	0,42	0,52	0,55	0,53	0,26	0,40	0,54	0,44
Mn	-0,13	0,72	-0,02	-0,01	0,00	0,02	0,01	0,03	-0,05	0,02	0,46	0,33	0,72	0,91	0,02	0,17	1,00	0,00	0,01	-0,12	0,51	-0,01	-0,03	-0,21	-0,05	-0,05	0,12
Al	-0,01	-0,23	0,37	-0,45	-0,48	-0,46	-0,47	-0,44	-0,41	-0,50	0,00	-0,01	-0,02	-0,08	0,09	-0,29	0,00	1,00	-0,41	-0,40	-0,07	-0,42	-0,34	-0,19	0,03	-0,39	0,23
Ba	-0,25	0,02	-0,74	0,95	0,92	0,88	0,94	0,94	0,94	0,93	0,48	0,14	0,07	0,21	0,46	0,55	0,01	-0,41	1,00	0,84	0,66	0,95	0,92	0,23	0,15	0,99	-0,64
Se	-0,45	-0,08	-0,68	0,89	0,84	0,81	0,86	0,90	0,93	0,82	0,20	0,10	-0,03	0,07	0,27	0,42	-0,12	-0,40	0,84	1,00	0,45	0,91	0,92	0,38	0,02	0,83	-0,71
Cu	-0,16	0,19	-0,61	0,63	0,61	0,59	0,62	0,61	0,56	0,62	0,77	0,40	0,53	0,61	0,35	0,52	0,51	-0,07	0,66	0,45	1,00	0,62	0,58	-0,13	0,22	0,64	-0,41
Cl	-0,37	-0,02	-0,82	0,99	0,97	0,93	0,97	0,98	0,99	0,95	0,34	0,14	0,09	0,17	0,32	0,55	-0,01	-0,42	0,95	0,91	0,62	1,00	0,98	0,35	-0,01	0,93	-0,73
SO ₄	-0,41	-0,01	-0,74	0,94	0,89	0,85	0,91	0,97	0,99	0,88	0,29	0,13	0,05	0,16	0,34	0,53	-0,03	-0,34	0,92	0,92	0,58	0,98	1,00	0,33	-0,02	0,90	-0,75
B	-0,38	-0,28	-0,38	0,33	0,37	0,37	0,27	0,30	0,34	0,27	-0,37	-0,18	-0,13	-0,13	-0,06	-0,26	-0,21	-0,19	0,23	0,38	-0,13	0,35	0,33	1,00	0,55	0,22	0,12
V	0,51	0,10	0,18	0,02	-0,01	-0,06	0,08	0,05	0,00	0,08	0,52	0,24	-0,16	0,01	0,27	0,40	-0,05	0,03	0,15	0,02	0,22	-0,01	-0,02	-0,55	1,00	0,19	-0,12
Sr	-0,22	-0,02	-0,72	0,93	0,89	0,85	0,91	0,91	0,92	0,90	0,49	0,16	0,04	0,16	0,47	0,54	-0,05	-0,39	0,99	0,83	0,64	0,93	0,90	0,22	0,19	1,00	0,65
Mo	0,16	-0,06	0,55	-0,69	-0,66	-0,63	-0,71	-0,70	-0,74	-0,67	-0,27	-0,13	0,02	-0,06	-0,16	-0,44	0,12	0,23	-0,64	-0,71	-0,41	-0,73	-0,75	-0,12	-0,12	-0,65	1,00

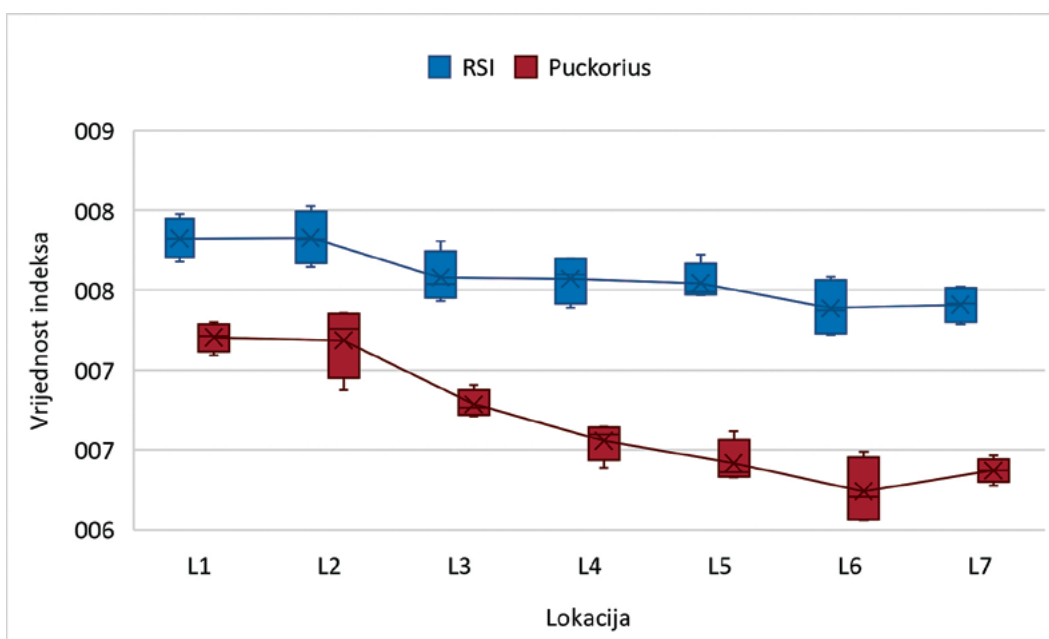
Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da voda za ljudsku potrošnju s javnih slavina spada većinom u skupinu stabilnih voda uz blagu sklonost koroziji. LSI vrijednosti kreću se unutar prihvatljivih intervala, a blaga odstupanja od donje granice intervala (niže LSI vrijednosti od -0,25) izmjerene su na pet lokacija u veljači (izuzetak su L6 i L7), kada su izmjerene i najniže temperature uzoraka (temperatura uzoraka je oko 4 °C niža za spomenuto razdoblje od medijana). Larson-Skoldov indeks stabilnosti ne mijenja se previše (0,13-0,30 za sva razdoblja i lokacije) jer se koncentracija klorida i sulfata tijekom razdoblja uzorkovanja ne mijenja, nego je slična za svaku lokaciju cijelo vrijeme.

Tako se ukupna koncentracija klorida kretala od 11 do 44 mg/L, a sulfata od 14 do 42 mg/L tijekom provedenog istraživanja, a izračunate su vrlo male promijene u izračunatom LRI-ju, što bi moglo ukazivati na to da se vode različitih zdenaca odnosno vodocrpilišta u vodoopskrbnom sustavu grada Zagreba u tome periodu nisu miješale, nego su se uvijek koristila ista vodocrpilišta za istu lokaciju. Sličan zaključak može se donijeti i iz

vrijednosti za LSI koje su ipak imale više promjene za iste lokacije, ali te su promijene, kako je navedeno već gore u tekstu, najvjerojatnije uzrokovane promijenjene temperature, koja je bila od 5 do 15 °C s medijanom od 10 °C, a ne promjenom kemijskog sastava, koji bi bio izazvan miješanjem različitih izvorišta. Također, ako bi se u izračun uzele više temperature, kao što je za očekivati u toplijim mjesecima, možemo izračunati da bi se svi izračunati LSI-i povećali, tj. da će voda biti stabilnija. Tako, ako bi za sve uzorke uzeli temperaturu od 17 °C, izračunate vrijednosti LSI-ja imaju medijan od -0,05, minimum od -0,199 te maksimalnu vrijednost od 0,08, što upućuje na to da je voda stabilna, uz blagu tendenciju prema taloženju kamenca. Ova promjena temperature, naravno nema nikakav utjecaj na LSI jer taj indeks ne uzima temperaturu u izračun.



Slika 1. Prikaz medijana, minimuma, maksimuma, donjeg kvartila i gornjeg kvartila izračunatih Langelierovog i Larson-Skoldovog indeksa u uzorcima vode za piće s javnih slavina



Slika 2. Prikaz medijana, minimuma, maksimuma, donjeg kvartila i gornjeg kvartila Ryznerovog i Puckoriusovog indeksa stabilnosti u uzorcima vode za piće s javnih slavina

Na slici 2 prikazane su izračunate vrijednosti RSI-ja i PSI-ja za sva razdoblja i lokacije. Izračunate vrijednosti za RSI iznad 6,8 ukazuju na sposobnost vode da otapa kalcijev karbonat. Kao i kod LSI-ja primjećuje se utjecaj temperature na najviše vrijednosti RSI-ja za razdoblje veljače i prvih pet lokacija. PSI vrijednosti za sva su razdoblja i lokacije iznad 6 (6,06-7,36), što ukazuje na vodu koja nije zasićena kalcijevim karbonatom te također može upućivati na potencijalnu pojavu korozije. Sličan utjecaj temperature primjećuje se i kod PSI-ja za spomenute lokacije i vremensko razdoblje. Uzimanjem teoretskog povećanja temperature svih uzoraka na 17 °C te ponovnim izračunom dobivamo stabilniju vodu za oba indekasa. Tako za RSI imamo medijan od 7,2 s minimumom od 7,0 te maksimumom od 7,7, što upućuje na stabilnu vodu prema pojavi blage korozije. Također, sličan trend se vidi i kod PSI-ja gdje je medijan 6,3 uz minimum od 5,8 te maksimum od 7,1. Kod PSI indeksa sve vrijednosti iznad 6 upućuju na korozivnost vode, ali pošto su ove vrijednosti dosta blizu 6 možemo pretpostaviti da će korozivnost biti sigurno manja nego pri nižim temperaturama.

4. ZAKLJUČAK

1. Svi uzorci s javnih slavina bili su zdravstveno ispravni za sve mjerene parametre.
2. Uočena je jaka negativna korelacija pH-vrijednosti ($r > -0,9$) i jaka pozitivna korelacija ($r > 0,9$) vodljivosti s ionima kalcija, magnezija, hidrogenkarbonata, kalija, natrija, klorida, sulfata te s metalima barija, selena i stroncija.
3. Uočena je umjerena negativna korelacija pH-vrijednosti i bakra ($r > -0,6$) te slaba sa željezom i olovom ($r > -0,4$).
4. Voda tijekom hladnih mjeseci pokazuje blagu tendenciju otapanju CaCO_3 , prema izračunu Langelierovog, Ryznerovog i Puckoriusovog indeksa.
5. Larson-Skoldov indeks pokazuje stabilnost kod svih uzoraka.
6. U budućnosti se preporučuje provoditi mjerenja tijekom cijele godine, kako bi se potvrdila ispravnost vode i u toplijim mjesecima, kako bi se mogao vidjeti utjecaj temperatura na zdravstvenu ispravnost i stabilnost vode.

Zahvala

Ovaj rad napravljen je u sklopu HRZZ projekta UIP 2017-05-3088 „Istraživanje procesa koji se odvijaju u vodoopskrbnim sustavima“.

LITERATURA

- [1] B. Beović: O zagrebačkim Viktorija zdencima. *Hrvatske vode: časopis za vodno gospodarstvo*. **22** (2014) 141–144
- [2] B. Beović: Priča o pariškim javnim gradskim zdencima. *Hrvatske vode: časopis za vodeno gospodarstvo*. **24** (2016) 83–86
- [3] EEA. U prvom planu – Voda u gradu. EEA – Europska agencija za okoliš. <https://www.eea.europa.eu/hr/signals/eea-signal-2018-voda-je-zivot/clanci/u-prvom-planu-2013-voda> (Pristupljeno 05. siječnja 2023.).
- [4] L. Haiyan: Water supply and the reconstruction of urban space in early twentieth-century Tianjin. *J Urban Hist*. **38** (2011) 391–412
- [5] Zakon (2023) Zakon o vodi za ljudsku potrošnju. Narodne novine 30, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_05_56_1138.html (Pristupljeno 2. lipnja 2023.).
- [6] Pravilnik (2017) Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe. Narodne novine 125, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_12_125_2848.html (Pristupljeno 5. studenog 2022.).
- [7] Hrvatski zavod za javno zdravstvo (2020) Izvještaj o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u Republici Hrvatskoj za 2019. godinu. <https://www.hzjz.hr/sluzba-zdravstvena-ekologija/izvjestaj-o-zdravstvenoj-ispravnosti-vode-za-ljudsku-potrosnju-u-republici-hrvatskoj-za-2019-godinu/> (Pristupljeno 24. studenog 2022.).
- [8] A. Muhammad Anshar, B. Musa: A Critical Review on Corrosion and Fouling of Water in Water Distribution Networks and Their Control. *Acta. Chim. Slov.* **70** (2023) 173-183

- [9] I. Mijatović, M. Matošić, Tehnologija vode (Interna skripta). Prehrambeno - biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2019.
- [10] Alsaqqar AS, Khudair BH, Ali SK Evaluating Water Stability Indices from Water Treatment Plants in Baghdad City. *J Water Resource Prot* **6** (2014) 1344-1351
- [11] Kothari V, Vij S, Sharma SK, Gupta N Correlation of various water quality parameters and water quality index of districts of Uttarakhand. *J Environ Sustain.* **9** (2021) 100093-100101.
- [12] G. Tchobanoglous, Stantec's Water Treatment, Principles and Design, Updated Third Edition, 2022.
- [13] P. R. Roberge, Corrosion Inspection and Monitoring, Ontario 2007.
- [14] K. Rotim, *Analiza vode s javnih slavina na području grada Zagreba*, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2023.
- [15] N. Novotni-Horčička, B. Peršić Kunić, Javne slavine na području regionalnog vodovoda Varaždin, U: M. Ujević Bošnjak (ur.). XXV. znanstveno–stručni skup voda i javna vodoopskrba, Zagreb, 2021, str. 134-143.
- [16] Kumar SK, Babu SH, Rao PE, Selvakumar S, Thivya C, Muralidharan S i sur. Evaluation of water quality and hydro-geochemistry of surface and groundwater, Tiruvallur District, Tamil Nadu, India. *Appl Water Sci.* **7** (2017) 2533–2544
- [17] Memon YI, Qureshi SS, Kandhar IA, Qureshi NA, Saeed S, Mubarak NM i sur. Statistical analysis and physicochemical characteristics of groundwater quality parameters: a case study. *Int J Environ Anal Chem.* **103** (2021) 2270-2291
- [18] G. Li, X. Ma, R. Chen, Y. Yu, H. Tao, B. Shi, Field studies of manganese deposition and release in drinking water distribution systems: Insight into deposit control, *Water Res.* **163** (2019) 112897-114906

STANJE VODOOPSKRBNE INFRASTRUKTURE ZA RAZDOBLJE 2002. – 2022.

STATE OF WATER SUPPLY INFRASTRUCTURE FOR THE 2002–2022 PERIOD

Damir Andabaka¹, Ankica Senta Marić¹, Radovan Čepelak¹, Blaženka Šafranić¹, Božica Kereta¹

¹*Sveučilište u Zagrebu Medicinski fakultet Škola narodnog zdravlja „Andrija Štampar“, Rockefellerova 4,
Zagreb, Hrvatska
damir.andabaka@snz.hr*

SAŽETAK

Prema istraživanjima UNESCO-a iz 2003. godine, Hrvatska je po dostupnosti i bogatstvu vodnih izvora na vrlo visokom 5. mjestu u Europi, a na 42. u svijetu. U 2022. je godini u RH djelovalo 128 pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, od čega najviše na području Ličko-senjske županije (12). Procjenjuje se da je u RH na javnu vodoopskrbu priključeno oko 92,7 %, a na lokalnu oko 1,3 % stanovništva. Prema podacima DSZ-a za razdoblje od 2002. do 2022. godine, gubitak vode u javnom vodoopskrbnom sustavu konstantan je i kreće se oko 50 %. Cilj Strategije upravljanja vodama iz 2008. godine jest smanjenje gubitaka na 15-20 %. Je li realno očekivati ispunjenje cilja do 2030. godine?

Ključne riječi: javni vodoopskrbni sustav, gubitak vode, zahvaćena voda, isporučena voda

ABSTRACT

According to the UNESCO research from 2003, Croatia ranks 5th in Europe and 42nd in the world in terms of availability and wealth of water sources. In 2022, there were 128 legal entities in the Republic of Croatia operating in the field of public water supply, most of which in the Lika-Senj County. It is estimated that in the Republic of Croatia, about 92.7% of the population is connected to the public water supply, and about 1.3% to the local water supply. According to the Croatian Bureau of Statistics data for the 2002–2022 period, the loss of water in the public water supply system is constant at around 50%. The goal of the Water Management Strategy from 2008 is to reduce water loss to 15-20%. Is it realistic to expect this goal to be met by year 2030?

Keywords: public water supply, water loss, captured water, delivered water

1. UVOD

Voda je jedinstven i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina i neravnomjerne prostorne i vremenske raspodjele. Iz činjenice da su svi oblici života i sve ljudske aktivnosti više ili manje vezane uz vodu jasno proizlazi važnost odnosa prema vodi i značenje dokumenata kojima se taj odnos uređuje. Gospodarski razvoj i urbanizacija dovode, s jedne strane, do velikog porasta potreba za vodom, a s druge, do ugrožavanja vodnih resursa i vodnoga okoliša. Voda tako može postati ograničavajući čimbenik razvoja te prijetnja ljudskom zdravlju i održivosti prirodnih ekosustava. Stoga je za svako društvo posebno važno da uravnoteži te odnose i osmisli politiku i strategiju uređenja, iskorištavanja i zaštite vodnih resursa. Hrvatska se ubraja u skupinu vodom relativno bogatih zemalja u kojoj problemi s vodom i oko vode još nisu zaoštrjeni i vodni resursi zasad

nisu ograničavajući čimbenik razvoja. Prema istraživanjima UNESCO-a iz 2003. godine, Hrvatska je po dostupnosti i bogatstvu vodnih izvora na vrlo visokom 5. mjestu u Europi, a na 42. u svijetu [1]. Bilance površinskih i podzemnih voda pokazuju da Hrvatska raspolaže velikim, ali nejednoliko prostorno i vremenski raspoređenim količinama površinskih i podzemnih voda. Sukladno tomu institucije zadužene za upravljanje vodama imaju ovlasti, obvezu i mogućnosti osmisliti kvalitetna i usklađena rješenja, održiva za sve dijelove vodnoga sustava i sve djelatnosti vodnoga i o vodi ovisnoga gospodarstva.

Vodoopskrba u Hrvatskoj ima bogatu povijest koja seže daleko u prošlost, sve do Rimskog Carstva, gdje su pronađeni ostaci vodovoda duž obale Jadranskog mora poput Salone ili Pule, dok su u vrijeme Habsburške Monarhije izgrađeni brojni vodovodi u Zagrebu, Rijeci i Osijeku.

Javna vodoopskrba djelatnost je zahvaćanja podzemnih i površinskih voda u svrhu ljudske potrošnje i njihova kondicioniranja te isporuke do krajnjeg korisnika vodne usluge ili do drugoga isporučitelja vodnih usluga, ako se ti poslovi obavljaju putem građevina za javnu vodoopskrbu, te upravljanje tim građevinama ili na drugi propisani način (cisternama, vodonoscima i sl.) [2].

Djelatnosti javne vodoopskrbe i javne odvodnje obavljaju se kao javna služba. Te su djelatnosti od interesa za jedinice lokalne samouprave (JLS) na uslužnom području, koje su dužne osigurati obavljanje istih djelatnosti na svom području.

Vodne usluge pružaju se pod nediskriminacijskim i socijalno prihvatljivim uvjetima. Djelatnosti javne vodoopskrbe i javne odvodnje obavljaju se učinkovito, ekonomično i svrhovito. Navedene djelatnosti obavljaju se tako da se osigura njihov održivi razvitak i stalno povećanje kakvoće vodnih usluga.

Djelatnost javne vodoopskrbe i javne odvodnje obavljaju javni isporučitelji vodnih usluga (u daljnjem tekstu: JIVU), osnovani u skladu i na način propisan Zakonom o vodama („Narodne novine“ broj 66/19, 84/21, 47/23) [3].

Javnu vodoopskrbu u RH obavljaju pravne osobe koje su registrirane za obavljanje djelatnosti javne vodoopskrbe odnosno JIVU-i. Lokalna vodoopskrba podrazumijeva lokalne vodovode (LV) o kojima uglavnom skrbe grupe građana ili mjesne zajednice. Individualna vodoopskrba podrazumijeva upotrebu individualnih zdenaca, cisterni /gusterni [2].

U 2022. godini u RH djelovalo je 128 pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, od čega najviše na području Ličko-senjske županije (12). U 2022. godini djelovala su 204 lokalna vodovoda, što je za 15 lokalnih vodovoda manje nego 2019., odnosno za 12 manje nego 2020. i 11 manje nego 2021. godine. Najviše lokalnih vodovoda ima na području Krapinsko-zagorske (42) i Karlovačke (34) županije. U osam (8) županija nisu utvrđeni lokalni vodovodi (tablica 1). Procjenjuje se da je u RH na javnu vodoopskrbu priključeno oko 92,7 % stanovništva, a na lokalnu oko 1,3 % [2].

2. STANJE VODOOPSKRBNNE INFRASTRUKTURE

Prema Zakonu o vodi za ljudsku potrošnju („Narodne novine“ broj 30/23), sve pravne osobe koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe obvezne su izraditi godišnji izvještaj o kvaliteti vode za ljudsku potrošnju za prethodnu godinu i dostaviti ga HZJZ-u do 31. ožujka tekuće godine za prethodnu godinu [4]. Pravna je osoba dužna obavijestiti javnost putem sredstava javnog informiranja o kvaliteti vode za ljudsku potrošnju, poglavito u slučaju kada voda nije zdravstveno ispravna. U slučaju kada se utvrdi da voda nije zdravstveno ispravna, pravna osoba mora dati potrošačima i odgovarajuće preporuke, osim ako Stručno povjerenstvo ne ocijeni da je prekoračenje vrijednosti takvo da ne može imati utjecaj na ljudsko zdravlje. Svi javni isporučitelji u slučajevima kada voda nije zdravstveno ispravna obavještavaju javnost. Većina JIVU-a javnost izvještava

putem internetskih stranica, a neki JIVU-i korisnike obavještavaju i putem računa za vodu, lokalnih novina, godišnjih izvještaja i slično [2].

Zona opskrbe zemljopisno je definirano područje unutar kojega voda namijenjena za ljudsku potrošnju dolazi iz jednog ili više izvora te unutar kojega se kvaliteta vode može smatrati otprilike ujednačenom. Godine 2022. u RH bilo je definirano ukupno 488 zona opskrbe, od čega 284 u javnoj vodoopskrbi (ZO) i 204 u lokalnoj vodoopskrbi (ZO LV). U javnoj vodoopskrbi u RH dominiraju ZO-i koji opskrbljuju < 5000 stanovnika za potrebe kućanstava, a takvih je 173 ZO-a, odnosno 60,9 %. U 111 ZO-a (39,1 %) isporučuje se >1000 m³ / dnevno ili opskrbljuje > 5000 stanovnika. U lokalnoj vodoopskrbi veći je broj zona opskrbe koje opskrbljuju > od 50 stanovnika (150 ZO-a) nego broj zona opskrbe koje opskrbljuju < od 50 stanovnika (54 ZO-a). Kao što je već rečeno u uvodu, u 2022. godini bilo je 128 pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe koje su uz izvještaj o zdravstvenoj ispravnosti izvješćivali i Državni zavod za statistiku o zahvaćenim i isporučenim količinama voda [5].

Prema podacima u tablici 1. vidljivo je da količina zahvaćene vode kroz period od 20 godina ne varira znatno, kao ni količina isporučene vode niti gubici. Postotak gubitaka računa se prema isporučenoj vodi prema Državnom zavodu za statistiku i također je unutar 10 % (60-70 %), osim za 2008. godinu, kada je iznosio 49 % [3].

Tablica 1. Podaci o zahvaćenim i isporučenim količinama vode te gubici, broj naselja s javnom vodoopskrbom i duljina mreže za period od 2002. do 2022. godine. (podaci DSZ-a)

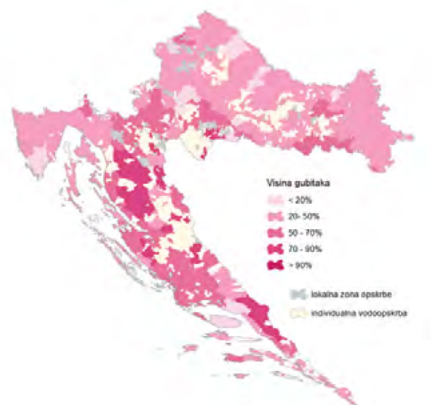
Godina	Zahvaćena voda (tis. m ³)	Isporučena voda (tis. m ³)	Gubici (tis. m ³)	%	Broj naselja s javnom vodoopskrbom	Duljina mreže (km)
2002.	504 832	309 131	195 701	63	1666	32 127
2003.	531 825	326 642	205 183	63	1805	32 127
2004.	513 352	311 616	201 736	65	1897	32 127
2005.	511 058	305 819	205 239	67	1970	32 127
2006.	518 892	318 180	200 812	63	2131	32 418
2007.	525 868	323 453	202 415	63	2250	33 588
2008.	527 594	354 453	173 160	49	2331	34 706
2009.	555 072	324 781	200 056	62	2479	35 919
2010.	570 942	365 281	205 661	66	2479	35 919
2011.	576 985	349 692	227 293	71	2525	36 130
2012.	569 436	358 311	211 125	59	2565	36 292
2013.	564 085	352 587	211 498	60	2627	36 523
2014.	501 118	307 969	193 219	63	2648	34 159
2015.	508 541	314 906	193 635	61	3915	34 159
2016.	524 063	307 953	216 110	70	5043	34 587
2017.	527 804	315 683	212 121	67	5069	45 603
2018.	503 503	302 856	200 647	66	5337	45 676
2019.	504 692	307 102	197 590	64	5375	45 843
2020.	500 489	303 216	197 273	65	5422	46 650
2021.	510 702	304 264	201 572	66	5424	47 327
2022.	515 931	307 190	208 741	68	5450	48 306

Podaci koji se mijenjaju jesu broj naselja priključenih na vodoopskrbu te duljina mreže. Najveći skok u broju naselja vidljiv je 2016. godine, kada se vjerojatno većina lokalnih vodovoda priključila javnoj vodoopskrbnoj mreži. Iako je broj naselja i duljina vodoopskrbne mreže tokom 20 godina rasla, nije došlo do promjena u gubicima. U literaturi se mogu naći i drugačiji podaci za količine zahvaćene i isporučene vode, koji odstupaju od podataka Državnog zavoda za statistiku. U tablici 2. nalaze se podaci za period 2016. – 2020. godine za količine zahvaćene i isporučene vode koje je izradilo Vijeće za vodne usluge 2020. godine [6]. Količine zahvaćene vode za oko 50 milijuna m³ manje su nego prema DZS-u, kao i količine isporučene vode, dok su gubici veći (oko 50 %). Račun gubitaka računa se prema zahvaćenju vodi i praktički je isti za cijeli promatrani period. Također u Višegodišnjem programu gradnje komunalnih vodnih građevina za razdoblje do 2030. godine navode se isti podaci kao i u izvješću Vijeća za vodne usluge [7]. Postavlja se pitanje koji su podaci točni, budući da smo iste dužni slati EU-u.

Tablica 2. Zahvaćene i isporučene količine vode za ljudsku potrošnju te gubici

razdoblje	zahvaćeno (m3)	isporučeno - kućanstvima i poslovnim korisnicima (m3)	gubici (m3)	gubici (%)
razlika 2020/2019.	-8.971.599,71	-10.129.024,32	1.157.424,61	1,18
2020.	467.975.418,94	234.603.334,59	233.372.084,35	49,87
2019.	476.947.018,65	244.732.358,91	232.214.659,74	48,69
2018.	476.947.018,65	244.732.358,91	232.210.321,99	48,69
2017.	477.648.488,46	243.610.367,62	234.038.120,84	49,00
2016.	458.124.280,00	237.311.733,28	220.812.546,72	48,20

Strategija upravljanja vodama donesena 2009. godine od strane Vlade RH, kao jedan od ciljeva navodi i smanjenje gubitaka s 50 % na 15-20 %, što se prema ovim podacima očito nije ostvarilo. I Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina za razdoblje do 2030. godine, koji je donesen 2021. godine, ima isti cilj, odnosno smanjenje gubitaka na prihvatljivih 15-20 %, no postavlja se pitanje je li to realan cilj, s obzirom na to da u 15 godina od donošenja Strategije upravljanja vodama nije bilo pomaka[7].

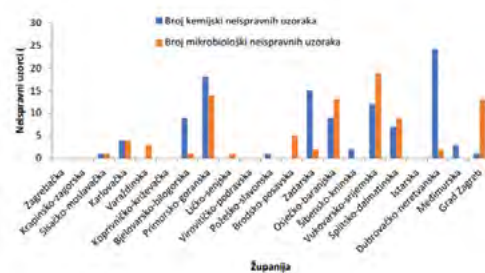


Slika 1. Gubici u javnim vodoopskrbnim sustavima

Na slici 1. prikazani su gubici u javnom vodoopskrbnom sustavu za Republiku Hrvatsku (RH) i vidljivo je da su neravnomjerno raspoređeni. Jedan manji dio Hrvatske ima gubitke prema planu manje od 20 %, dok neki dijelovi imaju gubitke veće i od 90 % (najviše u Lici). Također, veliki dio otpada i na individualnu vodoopskrbu, gdje nema podataka o gubicima, no ta su područja uglavnom slabo naseljena i imaju tendenciju smanjenja stanovništva. U budućnosti kod planiranja novih vodoopskrbnih mreža i obnove postojećih bitno je voditi računa i o naseljenosti područja. Kod jadranskih županija, uz broj stanovnika bitan je i dolazak turista u ljetnim mjesecima, kada se broj korisnika višestruko uveća.

Jedan od ciljeva Strategije upravljanja vodama također je bio povećati priključenost stanovništva na javnu vodoopskrbu s osamdesetak na 90 %, što je, prema podacima HZJZ-a za 2022. godinu, gotovo ispunjeno (92 % stanovništva, prema procjeni, priključeno na javnu vodoopskrbu).

Treba naglasiti da je mogućnost priključenja stanovništva na javnu vodoopskrbu oko 96 %, no ljudi se vjerojatno zbog cijene ne žele priključiti. Uz to, zdravstvena ispravnost vode u javnoj vodoopskrbi jako je dobra. Na slici 2. prikazan je postotak kemijski i mikrobiološki neispravnih uzoraka iz distribucijske mreže u javnoj vodoopskrbi po županijama u 2022. godini. Ukupna neispravnost uzoraka iz javne vodoopskrbe na razini Republike Hrvatske iznosila je 2,3 % [2].



Slika 2. Postotak kemijski i mikrobiološki neispravnih uzoraka vode iz distribucijske mreže u javnoj vodoopskrbi u 2022. godini po županijama i ukupno za RH (bez uvažavanja Rješenja o dozvoljenim prekoracanjima MDK vrijednosti).

Možemo biti zadovoljni postignutim napretkom – stupanj priključenosti stanovništva na javnu vodoopskrbu viši je od 90 %, čime se zapravo ostvario plan iz Strategije upravljanja vodama. Također, kontinuirano se poboljšava zdravstvena ispravnost u distribucijskoj mreži, pa je tako 2010. godine bilo neispravno oko 5,8 % uzoraka, dok je 2022. godine taj postotak iznosio 2,3 %. Jedan je od razloga smanjenja vjerojatno i činjenica da je veliki broj lokalnih vodovoda koji su bili gotovo bez nadzora uključen u sustav javne vodoopskrbe.

Od 2015. godine postupno se uvodi i ekonomska cijena vode, koja se temelji na načelu „potrošač plaća“ što za cilj, prema Višegodišnjem programu gradnje komunalnih vodnih građevina (2015. – 2021.), ima omogućiti povećanje sigurnosti javne vodoopskrbe, izgradnju i pogon uređaja za kondicioniranje vode prema europskim standardima te pojačani nadzor nad kakvoćom isporučene vode i razinom usluge [8]. Postupnim uvođenjem ekonomske cijene vode također se očekuje i racionalizacija potrošnje. Iako se cijena vode u periodu od 2015. godine postupno povećavala u svih dijelovima Hrvatske, nije došlo do racionalizacije potrošnje niti do smanjenja gubitaka. Uvođenje ekonomske cijene vode treba provoditi kada javni isporučitelji vodnih usluga svedu gubitke na prihvatljivu razinu, a, prema podacima od DZS-a, vidljivo je da u dvadeset godina nema pomaka. Smanjenjem gubitaka u sustavu bila bi osigurana i niža cijena vodoopskrbe te manja potreba za ulaganjem u nova vodocrpilišta. Također, potrebno je ulagati u distribucijske sustave koji bi spajali županije koje imaju dovoljne količine vode s onima koje imaju nedostatak vode, posebno u sušnom periodu. (npr. Primorsko-go-

ranska i Istarska županija). Iako je Strategija upravljanja vodama iz 2008. godine propisala cilj smanjenja gubitaka s 50 % na prihvatljivih 15-20 %, do danas nije postignut pomak. Je li cilj smanjenja gubitaka na 15-20 % postavljen u Višegodišnjem programu gradnje komunalnih vodnih građevina do 2030. godine uopće ostvariv?

3. ZAKLJUČAK

Priključenost stanovništva na javnu vodoopskrbu prema zadnjim podacima Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo zadovoljavajuća je i iznosi oko 92 %. Također je zadovoljavajuća i zdravstvena ispravnost vode u javnim vodoopskrbnim sustavima, što dokazuje tek 2,3 % zdravstveno neispravnih uzoraka.

Problem predstavlja gubitak vode koji se kreće oko 50 %, odnosno do potrošača se izgubi gotovo polovica zahvaćene vode. Iako je problem poznat više od 20 godina, nažalost nije ništa učinjeno da se gubitak smanji. Napisane su brojne strategije koje za cilj imaju smanjenje gubitaka u vodoopskrbnom sustavu, no do promjena nije došlo. Zahtijevati od stanovništva racionalno korištenje vode i plaćanje ekonomske cijene u najmanju je ruku licemjerno, s obzirom na to da većina javnih isporučitelja vode nije učinila ništa da smanji gubitke. Republika Hrvatska ima više nego dovoljne količine pitke vode na postojećim vodocrpilištima, te uz racionalno korištenje i smanjenje gubitaka može riješiti problem nedostatka vode u nekim županijama tijekom sušnog perioda. Potrebno je ulagati u obnovu postojeće vodoopskrbne mreže.

LITERATURA

- [1] Z. Đuroković, D. Biondić: Razvojni infrastrukturni projekti u vodnom gospodarstvu. 7. Hrvatska konferencija o vodama s međunarodnom suradnjom, Opatija 2019.
- [2] Hrvatski zavod za javno zdravstvo Služba za zdravstvenu ekologiju Odjel za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu: *Izveštaj o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u Republici Hrvatskoj za 2022. godinu*, Zagreb, svibanj 2023.
- [3] Zakon o vodama („Narodne novine“, broj 66/19, 84/21, 47/23)
- [4] Zakon o vodi za ljudsku potrošnju („Narodne novine“, broj 30/23)
- [5] Državni zavod za statistiku. <https://podaci.dzs.hr/hr/arhiva/okolis/statistika-voda/skupljanje-prociscavanje-i-distribucija-vode/> (pristupljeno 11.09.2023.).
- [6] Vijeće za vodne usluge: *Izješće o stanju u sektoru vodnih usluga i radu vijeća za vodne usluge za 2020*. Zagreb, prosinac 2021.
- [7] Hrvatske vode: *Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina za razdoblje do 2030. godine*. Zagreb, studeni 2021.
- [8] Hrvatske vode: *Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina*. Zagreb, listopad 2015.

IZAZOVI U VODOOPSKRBI NA PODRUČJU GRADA ČABRA

WATER SUPPLY CHALLENGES IN THE TOWN OF ČABAR AREA

Vanda Piškur¹, Darija Vukić Lušić^{1,2}, Mladen Bastijanić³, Sanja Živković¹, Arijana Cenov¹,
Rosana Šimić¹, Marin Glad¹

¹Nastavni zavod za javno zdravstvoprimarymorsko goranske županije, Krešimirova 52 a, Rijeka, R. Hrvatska

²Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet, Braće Branchetta 20, Rijeka, R. Hrvatska

³KD « Čabranka », Narodnog oslobođenja 2, Čabar, R. Hrvatska

vanda.piskur@zzjzpgz.hr

darija.vukic-lusic@zzjzpgz.hr

SAŽETAK

Na području grada Čabra javna vodoopskrba organizirana je putem javnog isporučitelja vodnih usluga KD Čabranka d.o.o. Postotak priključenosti na vodoopskrbnu mrežu iznosi 90 %. Glavni je izvor u vodoopskrbi izvor Čabranke, koji putem Centralnog vodoopskrbnog sustava (CVS) opskrbljuje stanovništvo mjesta Čabar, Prezid, Tršće i Gerovo, s maksimalnim tehničkim kapacitetom od 50 L/s. U vodoopskrbi manjih mjesta (Mandli, Donji Žagari, Gorači i Hrib) uključena su izvorišta prosječnog kapaciteta 0,1-2 L/s [1, 2]. Kompleksnost vodoopskrbe, uz loše sanitarno-tehničko stanje vodoopskrbnih objekata (zapuštene i derutne kaptaze, neodržavani okoliši kaptaza, vodosprema i crpnih stanica), prodore oborinskih i površinskih voda te tek djelomično izgrađeni sustavi za odvodnju otpadnih voda ili izostanak istih, uzrok su loše mikrobiološke kvalitete vode na vodoopskrbnoj mreži. Sadašnji vodozahvat izvora rijeke Čabranke nalazi se na poziciji na kojoj neobrađene fekalne otpadne vode s područja Tršća, Ravnica, Makovog Hriba, Lazi, Vrhovca i Parga ulaze u područje vodozahvata [4]. Nakon izrazito jakih oborina u rujnu i listopadu 2022. godine u izvoru Čabranke utvrđeno je jako mikrobiološko onečišćenje. U razdoblju od rujna 2022. do travnja 2023. godine ispitan je 291 uzorak vode iz vodoopskrbne mreže čabarskog područja, od kojih 81 uzorak (27,8 %) nije zadovoljio uvjete Pravilnika (NN 125/17, NN 39/20) zbog mikrobiološkog onečišćenja. U 22 uzorka (7,6 %) utvrđena je povećana mutnoća. Prema prijedlogu KD Čabranka, nastojat će se rasteretiti CVS (izvor Čabranke) realizacijom programa uključivanja lokalnih izvorišta u sadašnji sustav CVS-a, što će se odraziti na smanjenje potrošnje električne energije koja je visoka, s obzirom na visinsku razliku od 361 m između izvorišta i vodospreme u mjestu Parg.

Ključne riječi: priključenost stanovništva, vodoopskrbna mreža, vodozahvat, Centralni vodoopskrbni sustav (CVS), lokalna izvorišta, mikrobiološko onečišćenje

ABSTRACT

In the area of the town of Čabar, the public water supply is organised by the public water supplier KD Čabranka d.o.o. The percentage of connection to the water supply network is 90%. The main source of water supply is the Čabranka spring, which supplies the population of the following settlements: Čabar, Prezid, Tršće and Gerovo, with a capacity of 50 L/s, via the central water supply system (CWSS). The water supply of smaller settlements (Mandli, Donji Žagari and Hrib) includes springs with an average capacity of 0.1 -2 L/s. The complexity of water supply, combined with the poor sanitary and technical condition of water supply facilities (abandoned and dilapidated catchments, unmaintained catchment environments, reservoirs and pumping stations), infiltration of precipitation and surface water, and incomplete or inexistent local sewage systems, is the cause of

poor microbiological water quality in the water supply network. It is assumed that the current catchment area of the Čabranka River spring is in a location where untreated faecal sewage from the areas of Tršće, Ravnica, Makov Hrib, Lazia, Vrhovac and Parg directly enters the catchment area. After extremely heavy rainfall in September and October 2022, heavy microbiological contamination was detected at the Čabranka spring. In the period from September 2022 to April 2023, 291 water samples from the Čabranka water supply network were analysed, of which 81 samples (27.8 %) did not meet the requirements of the applicable Ordinance (OG No. 125/2017 and OG 39/2020), due to microbiological contamination. Increased turbidity was found in 22 samples (7.6 %). According to the proposal of KD Čabranka, efforts are being made to relieve the CWSS (Čabranka spring) by implementing a programme to include local springs in the current CWSS system, which will be reflected in the reduction of electricity consumption, which is currently high, due to an altitude difference of 361 m between the spring and the reservoir in the settlement of Parg.

Keywords: population connection, water supply network, water intake, Central Water Supply System (CWSS), local springs, microbiological contamination

1. UVOD

Na području grada Čabra živi 3239 stanovnika (2021. godine). Osim Čabra i pet većih mjesta (Parg, Plešće, Prezid, Tršće, Gerovo), tu je još četrdesetak manjih sela i zaselaka, koji zauzimaju gotovo četvrtinu prostora Gorskog kotara. Prostor se definira kao najvrjedniji resurs ove sredine s prostranstvima gotovo netaknute prirode, obiljem podzemne vode, površinskih vodotoka, prirodnim ljepotama: šumama, pašnjacima, plodnim poljima, biljnim i životinjskim svijetom velike bioraznolikosti te bogatim nasljeđem ljudskog postojanja i djelovanja na tom području. Od ukupno 28.205 ha površine, preko 94 % je prekriveno šumom, što ovo područje čini jednim od najšumovitijih u Hrvatskoj. Voda je uz šumske prostore jedan od najvrjednijih prirodnih resursa grada Čabra koji nije u potpunosti iskorišten.

Čabarsko je područje prirodni rezervat vode za piće sa strateškim rezervama za budući razvitak Republike Hrvatske, jer se na tom području nalaze izvorišta rijeke Kupe i njezine pritoke Čabranke te brojni manji izvori [1,2].



Slika 1. Slivno područje izvorišta Čabranke i sliv Cerkljanskog polja [4]

Za izvorišta vode za piće na području Gorskog kotara donesena je 2011. godine Odluka o zonama sanitarne zaštite izvorišta na području Gorskog kotara (Službene novine PGŽ, br. 8/14). Izvorišta pripadaju slivu Čabranke, slivu Cerkniskog polja ili slivu izvorišta u Zamostu. Slivu Čabranke pripadaju izvorišta koja se koriste za vodoopskrbu: izvorište Čabranke, izvori Sušica, Žikovci 1 i 2, Crni Lazi, Tropeti i Paklenski jarak, slivu Cerkniskog polja: izvori Mlake i Truhovica te slivu izvorišta u Zamostu: izvori Donji Žagari, Mandli, Požarnica, Podstene, Sokoli 1 i 2, Kamenje, Klanci, Hrib 1 i 2 (slika 1), [3].

S obzirom na obilje manjih izvora, vodoopskrba je bila karakterizirana mnogobrojnim vodovodima, čija izgradnja datira iz različitih vremenskih razdoblja, a koji zahvaćaju nekoliko izvora male izdašnosti (uglavnom oko 0,1 -2 L/s, s izuzetkom izvora Čabranke s oko 50 L/s (tablica 1). Razvijeni reljef terena, dispergirano naselja te pomanjkanje većih kvalitetnih izvora na području grada Čabra bili su uzrokom izgradnje manjih lokalnih vodovoda [4].

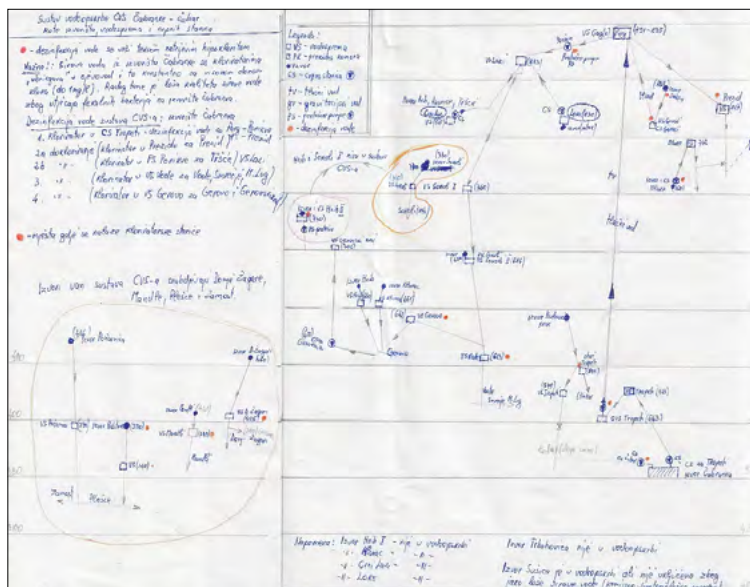
Tablica 1. Vodovodi uključeni/isključeni u vodoopskrbi na području grada Čabra

Vodovodi	Zahvaćeni izvor	Područje opskrbe
Centralni vodopskrbni sustav	Desni izvor Čabranke (koristi se u vodoopskrbi)	Čabar (osim gornje zone), Parg, Tršće, Prezid, Makov Hrib, Gerovo, Smrečje, Mali Lug
Čabar	Lijevi izvor Čabranke, Tropeti, Paklenski jarak	Donja zona Čabra Gornja zona Čabra
Gorači	Sušica (nije uključen u vodopskrbu)	Gorači
Tršće	Žikovci 1 Žikovci 2 (nisu uključeni u vodoopskrbu)	Tršće
Prezid	Mlake Truhovica (nije u vodoopskrbi)	Niža zona Prezida Viša zona Prezida
Sokoli	Sokoli 1 Sokoli 2	Sokoli
Gerovo	Hrib 1 Klanci, Kamenje (nisu uključeni u vodoopskrbu)	Hrib, Gerovo
Plešće	Podstene Požarnica (nije uključena u vodoopskrbu)	Plešće, Zamost
Mandli	Mandli	Mandli
Donji Žagari	Donji Žagari	Donji Žagari

Gradnja Centralnog vodopskrbnog sustava (CVS-a) započela je 1987. godine, a s vremenom su svi stari objekti, prvenstveno kaptaze, postupno napušteni. Korištenje kaptiranih izvorišta Truhovica, Sušica i Paklenski jarak zabranjeni su odlukom Sanitarne inspekcije od 25. studenog 2010. godine. Uzrok zabrane ovih izvora bila je pojava epidemije dizenterije na području grada Čabra. Kod svih oboljelih utvrđena je *Shigella sonnei*. Čabranka, nastaje spajanjem voda iz dva stalna izvora te nekoliko povremenih, ovisno o hidrološkim prilikama. Na samom izvoru, udaljenom 13,4 km od njenog ušća u Kupu, nalazi se vodozahvat čabarskog vodopskrbnog sustava. Izvor je tipičan krški, s varijacijama u izdašnosti ovisno o hidrološkim prilikama.

Završetkom 1. faze izgradnje CVS-a Čabar 1992. godine te puštanjem u pogon uređaja za kondicioniranje vode, stanje u vodoopskrbi se poboljšalo. Izgrađen je zahvat na rijeci Čabranki s crpnom stanicom za tran-

sport „sirove“ vode prema uređaju za kondicioniranje. U crpnoj stanici predviđene su tri crpke (dvije radne i jedna rezervna). Međutim, ugrađena je samo jedna crpka, što je osjetno smanjilo sigurnost korištenja pogona [4]. Putem ove crpne stanice, voda se uvodi u vodospremu Čabar na Tropetima gdje se dezinficira i putem tlačnog čeličnog cjevovoda doprema u vodospremu Gag u Pargu. Iz vodospreme Gag, izgrađenoj u polovičnom volumenu od projektiranog ($V=350 \text{ m}^3$), obavlja se daljnji transport prema vodospremi Tršće i prema vodovodnom podsustavu Gerovo. Na slici 2. prikazan je sadašnji sustav vodoopskrbe CVS Čabar, uz prikaz podsustava koji su izvan CVS-a.



Slika 2. Sustav vodoopskrbe na području grada Čabra

Raspršenost vodoopskrbnih objekata na području grada Čabra, koja je vidljiva na slici 2., uvelike otežava njihovo održavanje, u sanitarno tehničkom pogledu (redovito čišćenje, sanaciju i rekonstrukciju), provedbu procesa pročišćavanja vode, u prvom redu dezinfekcije, te nadzor nad objektima i zdravstvenom ispravnošću vode [8, 9]. Posljedično, sanitarno-tehničko stanje vodoopskrbnih objekata nije zadovoljavajuće. Crpna stanica s filtarskim postrojenjem, vodosprema i stanica za dezinfekciju natrijevim hipokloritom loše su građevinski i tehnički izvedeni. Kaptaze, vodospreme i crpne stanice u derutnom su stanju, a njihov okoliš zarastao i neuređen (slika 3). Gubici u vodoopskrbnom sustavu vrlo su visoki, iznose oko 70 %, a posljedica su lošeg planiranja i održavanja sustava, starosti i loše montaže cjevovoda, nezakonite paušalne potrošnje, ilegalnih priključaka te velikog broja nebaždarenih i starih vodomjera.



Slika 3. Vodosprema Gag, unutrašnjost, i vodosprema Tropeti

Izgradnja vodovodnih cjevovoda ovog sustava provedena je bez poštivanja osnovnih pravila struke (polaganje vodovodnih cijevi u kanale bez pješćane podloge), a postupak pročišćavanja nije zadovoljavajuć. Komunalno društvo sirovu vode Čabranke konstantno dezinficira na izvorištu, a postupak dokloriranja provodi se u Prezidu, Ponikvama, Vodama i Gerovu. U vodospreme manjih vodovoda kao što su Mandli, Donji Žagari i Plešće povremeno se dodaje natrij hipoklorit, što za posljedicu ima kontinuirano zdravstveno neispravnu vodu u vodovodnoj mreži [9].

Uzroci onečišćenja izvorišta uključenih u vodoopskrbu grada Čabra jesu otpadne vode naselja i prometnica te divlji deponiji otpada formirani u krškim vrtačama. Najteže je stanje u slivu Čabranke, što se odražava i na lošu kvalitetu izvorske vode. Naselje Tršće smješteno je na samoj drenažnoj zoni prema izvorištu, a nema organiziranu odvodnju otpadnih voda (postoji biodisk koji nije u upotrebi), stoga otpadne vode završavaju u krškom podzemlju i, u konačnici, na samom izvorištu (slika 4) [2,4]. Otpadnu vodu ovog područja bilo bi potrebno obraditi tehnologijom obrade najmanje 3. stupnja, s obzirom na lokaciju postojećeg uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (biodiska), koji se nalazi na granici 2. i 3. zone sanitarne zaštite.



Slika 4. Biodisk u Tršću

Uz postojeću cestu prema Prezidu smještena su brojna naselja, koja također nemaju kontroliranu odvodnju, a otpadne vode crnih jama procjeđuju se u podzemlje. Izvori onečišćenja jesu i deponiji smeća te potencijalna onečišćenja iz ponora. Posljedica svega navedenog je pogoršana mikrobiološka kvaliteta vode u vodoopskrbnom sustavu, na što ukazuju često zdravstveno neispravni uzorci, prema kriterijima Pravilnika o vodi za ljudsku potrošnju [5,6]. To je pogotovo izraženo u situacijama kada nakon izrazito sušnog razdoblja jake oborine ispiru zemljište, što uzrokuje zamućenje izvorišta [8].

U tablici 2. prikazani su postojeći izvori onečišćenja za naselja u slivnom području izvorišta Čabranke, s pripadajućom zonom zaštite za pojedina izvorišta [2,3,4].

Prema prijedlogu KD Čabranka, CVS koji koristi izvor Čabranke, nastojao bi se rasteretiti realizacijom programa uključivanja lokalnih izvorišta u sadašnji sustav CVS-a, što bi se odrazilo na smanjenje potrošnje električne energije, koja je visoka, s obzirom na visinsku razliku od 361 m između izvorišta i vodospreme u mjestu Parg. Uključenje lokalnih izvorišta u sustav smanjit će, prema proračunu, potrošnju električne energije sa 600.000 kW/h na 300.00 kW/h.

Financijskom potporom Županije Primorsko-goranske započela je nabava i ugradnja pumpi i uređaja za dezinfekciju na lokalnim izvorištima, koja bi se dodatno uključila u vodoopskrbu (slika 5.)

Tablica 2. Postojeći izvori onečišćenja za naselja u slivnom području izvorišta Čabranke

Naselje	Zona zaštite	Procjena opasnosti za onečišćenje vode izvorišta
Gorači	III. zona	Crne i septičke jame niza manjih raštrkanih sela
Crni Lazi	III. zona	Raspršena odvodnja, jer sustav za odvodnju otpadnih voda nije dovršen
Tršće	II/III. zona	Veće naselje s djelomično izgrađenim sustavom za odvodnju otpadnih voda kanalizacijom, ali sa zapuštenim uređajem za pročišćavanje vode te se otpadne vode ispuštaju u ponor Tršćanke (direktna veza s izvorom Čabranke).
Makov Hrib	II. zona	U vrlo osjetljivom području izvora Čabranke, više gospodarskih objekata, od kojih je samo jedan uređen, s mjerama zaštite voda (pilana). Naselja predstavljaju veliku opasnost za onečišćenje izvora Čabranke.
Kraljev Vrh	Na rubu III. zone	Malo naselje, onečišćenje neznatno.
Kozji Vrh	II. zona	Otpadne vode naselja.
Parg	II. zona	Zbijeno naselje s otpadnim vodama, neposredno iznad izvora neu-ređen pogon betonare.

Prema navedenom prijedlogu, u vodoopskrbu bi se uključila lokalna izvorišta, i to: izvor Crni Lazi (Tršće) procijenjenog kapaciteta 2 L/s, s postojećom vodopravnom dozvolom do 24. travnja 2024., izvor Loke (Tršće) procijenjenog kapaciteta postojećeg vodozahvata cca 2,5 L/s, izvor Klanci (Gerovo) procijenjenog kapaciteta vodozahvata cca 2 L/s te izvor Hrib 2 (Gerovo) procijenjenog kapaciteta 1 L/s.

Također se predlaže premještanje vodozahvata na rijeci Čabranki (za cca 200 m sjevernije), kako bi se, po mišljenju odgovornih u KD Čabranka, mogla dobiti kvalitetnija sirova voda izvorišta.



Slika 5. Nove pumpe i uređaj za dezinfekciju na području novog izvora Crni Lazi

2. MATERIJALI I METODE

U radu su obrađeni i analizirani rezultati programa kontrole zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (od rujna 2022. do travnja 2023. godine) na području grada Čabra, koju je provodio Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije. U navedenom razdoblju ispitan je 291 uzorak vode za ljudsku potrošnju. Uzorci su ispitivani u svrhu kontrole zdravstvene ispravnosti vode zbog obilnih oborina koje su pale na području grada Čabra tijekom rujna (480,7 mm) [7].

Na parametre skupine „A“ Pravilnika o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017; NN 39/20) ispitano je 183 uzorka. Preostalih 108 uzoraka ispitano je samo na mikrobiološke pokazatelje analize „A“, s uključenim ispitivanjem bakterije *Clostridium perfringens*, zbog utjecaja površinske vode na vodu izvorišta.

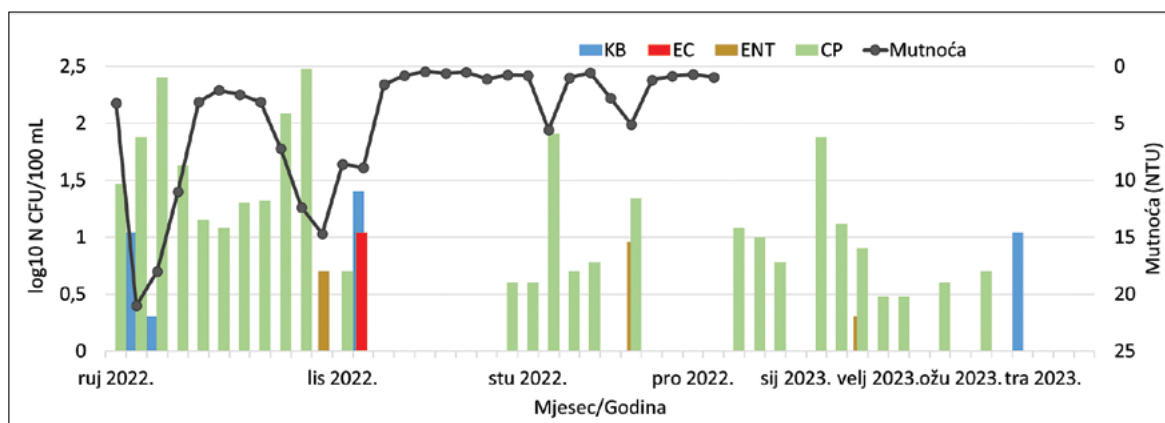
Rezultati su opisani deskriptivnom statistikom, relativnim frekvencijama, aritmetičkom sredinom (AS) kao mjerom srednje vrijednosti, a standardna devijacija (SD) i raspon podataka korišteni su kao mjere raspršenosti podataka. Također, rezultati su i grafički prikazani.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Grad Čabar

Centralni vodoopskrbni sustav grada Čabra za opskrbu pitkom vodom koristi desno izvorište Čabranke. Područje opskrbe jesu: Čabar (osim gornje zone), Parg, Tršće, Prezid, Makov Hrib, Gerovo, Smrečje i Mali Lug. Sredinom rujna 2022. godine područje grada Čabra zahvatile su jake oborine, što je dovelo do pogoršanja mikrobiološke kvalitete vode za ljudsku potrošnju. Rješenjem Državnog inspektorata Komunalno društvo Čabranka d.o.o. moralo je osigurati uređaj za automatsko kloriranje vode za ljudsku potrošnju u vodospremi Parg, provesti ispiranje vodospreme Plešće i ispiranje sustava koji se opskrbljuje iz izvorišta Podstena te osigurati kloriranje vode za ljudsku potrošnju u vodospremi Plešće. Uspješnost mjera bilo je potrebno dokazati analitičkim izvještajem ovlaštenog laboratorija, dok ovlaštena zdravstvena ustanova ne utvrdi da je voda za ljudsku potrošnju zdravstveno ispravna. Analize je bilo potrebno provoditi dva puta tjedno. Stanovništvo je obaviješteno o preporuci prokuhavanja vode za ljudsku potrošnju prije korištenja.

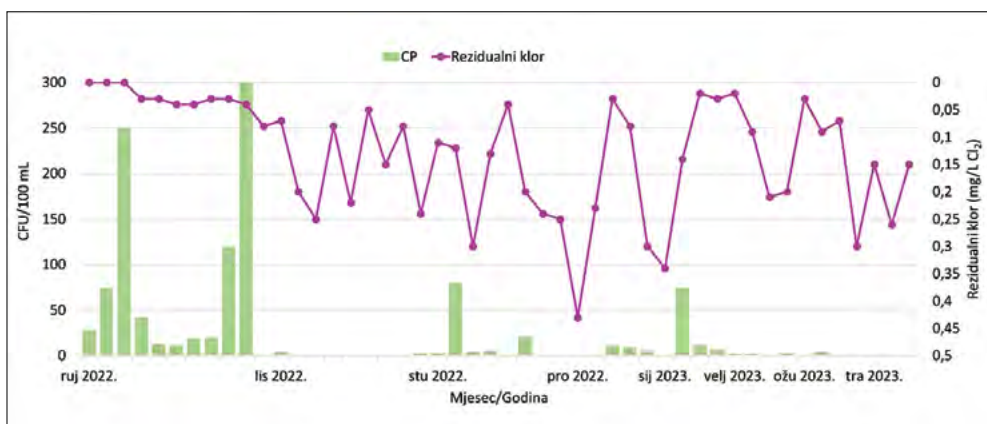
Na slici 6. prikazano je mikrobiološko onečišćenje i vrijednosti mutnoće u vodi za ljudsku potrošnju mjesta Čabar u razdoblju od rujna 2022. do travnja 2023. godine. Koliformne bakterije (KB) dokazane su u rasponu



Slika 6. Mikrobiološko onečišćenje i mutnoća u vodi za ljudsku potrošnju grada Čabra, od rujna 2022. do travnja 2023. godine

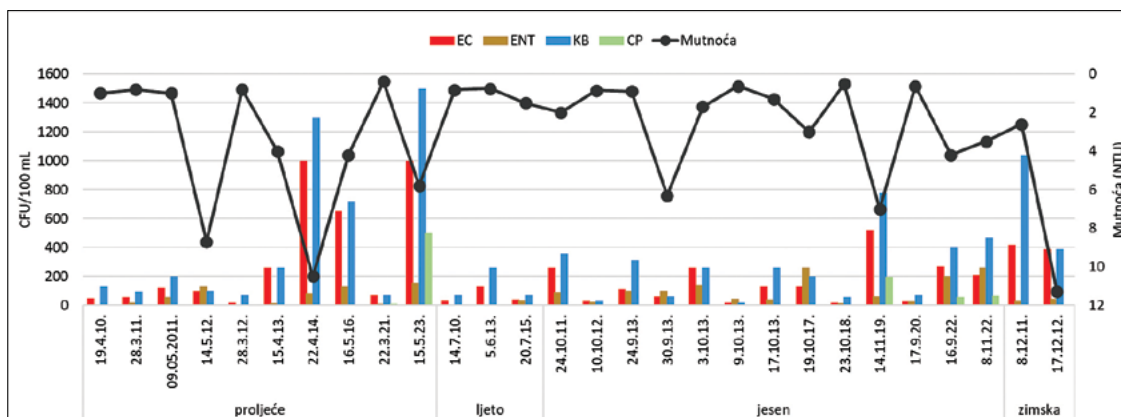
od 0 do 24 CFU/100 mL, *Escherichia coli* (EC) od 0 do 10 CFU/100 mL, enterokoki (ENT) od 0 do 8 CFU/100 mL, a *C. perfringens* (CP) od 0 do 300 CFU/100 mL. Najjače onečišćenje dokazano je tijekom rujna 2022. godine, za vrijeme i neposredno nakon oborina, kada su i vrijednosti mutnoće u devet uzoraka prelazile MDK vrijednost 4,0 NTU, definiranu Pravilnikom (NN 125/2017, NN 39/2020). Od 48 ispitanih uzoraka, 29 je bilo zdravstveno neispravno (60,4 %). Najčešći uzrok neispravnosti bilo je prisustvo *C. perfringens*.

Na slici 7. prikazane su vrijednosti *C. perfringens* izražene kao CFU u 100 mL u odnosu na vrijednosti slobodnog rezidualnog klora u vodoopskrbnoj mreži Čabra. *C. perfringens* indikator je fekalnog onečišćenja. U okolišnim uvjetima bakterija se nalazi u obliku spora. U vodi može preživjeti mjesecima, puno duže od vegetativnih fekalnih indikatorskih bakterija, te zbog toga njihova prisutnost indicira na starije ili povremeno, isprekidano fekalno zagađenje. U gotovo svim ispitanim uzorcima dokazano je prisustvo *C. perfringens* (27/29, 93,1 %). Slobodni rezidualni klor mjereno je u rasponu od <0,02 do 0,43 mg/L Cl₂; (AS±SD = 0,129 ± 0,105 mg/L Cl₂). Pri dozama slobodnog rezidualnog klora većim od 0,25 mg/L Cl₂, prisustvo ove bakterije nije dokazano u ispitanim uzorcima vode.



Slika 7. *C. perfringens* i vrijednosti slobodnog rezidualnog klora u vodi za ljudsku potrošnju mjesta Čabar, u razdoblju od rujna 2022. godine do travnja 2023. godine

Varijacije mikrobiološkog onečišćenja izvora Čabranke prema sezonama za razdoblje od 2010. do 2023. godine prikazano je na slici 8. Najizraženiji pikovi mikrobiološkog onečišćenja javljaju se u proljetnom i jesenskom razdoblju. *E. coli* je dokazana u rasponu od 17 do 1000 CFU/100 mL, enterokoki od 0 do 260 CFU/100 mL, koliformne bakterije od 20 do 1500 CFU/100 mL, a *C. perfringens* od 0 do 500 CFU/100 mL. Mutnoća prati visoka mikrobiološka onečišćenja, ali nije pravilo.



Slika 8. Mikrobiološko onečišćenje izvora Čabranke prema sezonama u razdoblju od 2010. godine do 2023. godine

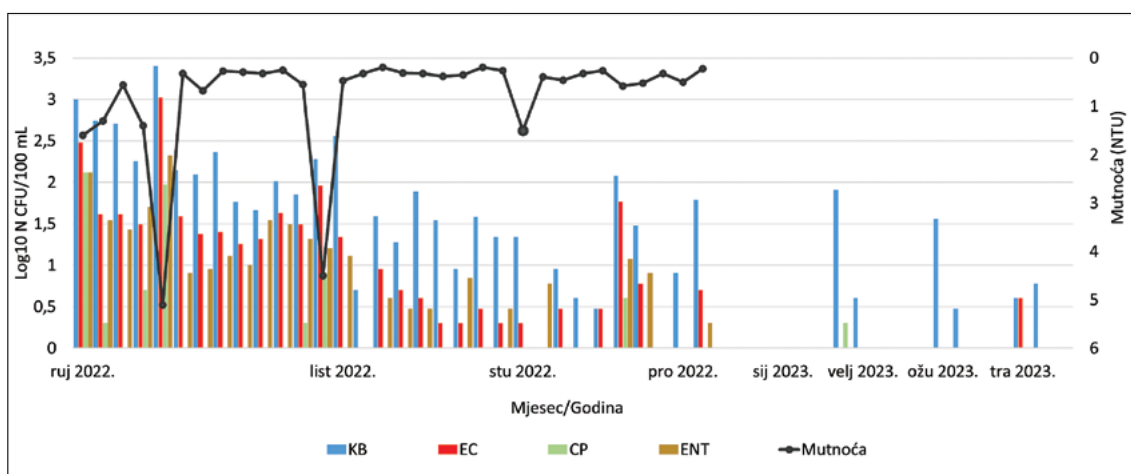
Na slici 9. vidljivo je замуćenje Čabranke nakon oborina u rujnu 2022. godine, što je uzrokovalo izrazito pogoršanje kvalitete vode za ljudsku potrošnju na području grada Čabra.



Slika 9. Zamućenje Čabranke (utok Čabranke u Kupu)

3.2 Plešće

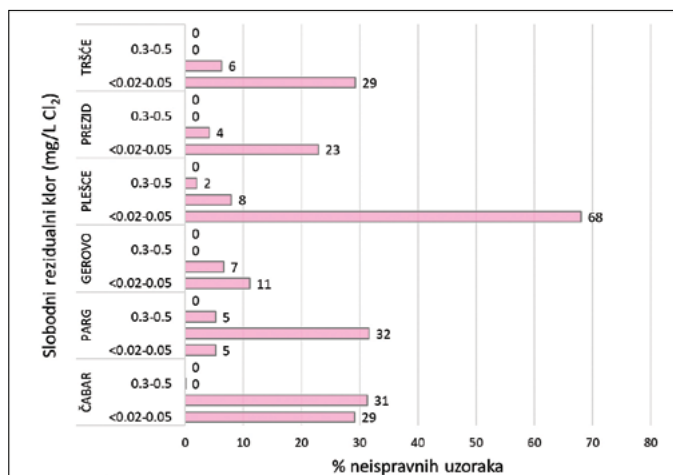
Na slici 10. prikazano je mikrobiološko onečišćenje i vrijednosti mutnoće u vodi za ljudsku potrošnju mjesta Plešće, u razdoblju od rujna 2022. do travnja 2023. godine. Koliformne bakterije dokazane su u rasponu od 0 do 2500 CFU/100 mL, *E. coli* od 0 do 1050 CFU/100 mL, enterokoki od 0 do 209 CFU/100 mL, a *C. perfringens* od 0 do 130 CFU/100 mL. Najjače onečišćenje zabilježeno je tijekom rujna 2022. godine, za vrijeme i neposredno nakon oborina. Od 52 ispitana uzorka vode za ljudsku potrošnju, 35 ih je bilo zdravstveno neispravno (67,3 %). Profil mikrobiološkog opterećenja u mjestu Plešće ipak se razlikuje od onog u mjestu Čabar. U vodi za ljudsku potrošnju u mjestu Plešće u najvećem broju uzoraka potvrđene su koliformne bakterije (34 pozitivna uzorka), zatim *E. coli* (28 pozitivna uzorka), enterokoki (23 pozitivna uzorka), dok se *C. perfringens* dokazuje u 8 uzorka.



Slika 10. Mikrobiološko onečišćenje i mutnoća u vodi za ljudsku potrošnju mjesta Plešće od rujna 2022. godine do travnja 2023. godine

3.3. Udio neispravnih uzoraka u odnosu na razine slobodnog rezidualnog klora

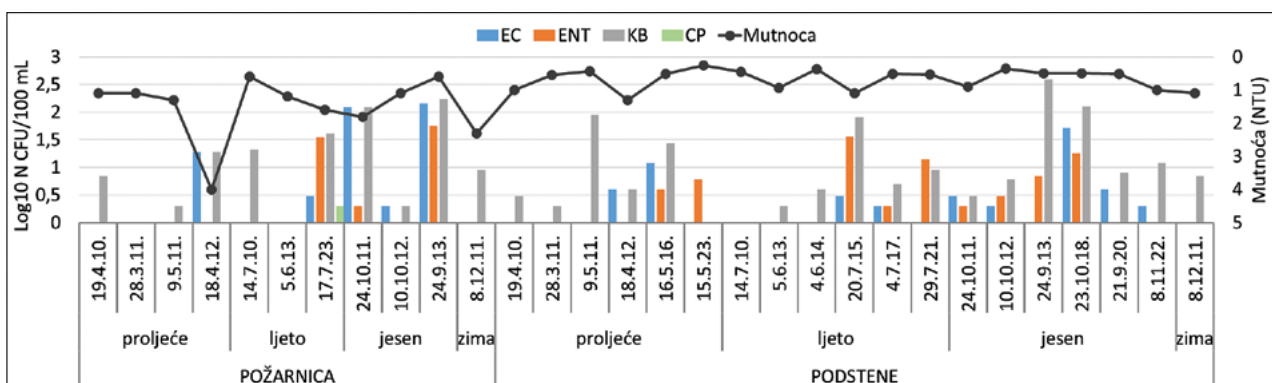
Postotak zdravstveno neispravnih uzoraka na području grada Čabra prikazan je u odnosu na razine slobodnog rezidualnog klora, podijeljene u slijedeće raspone: <0,02 do 0,05 mg/L Cl₂, 0,05 do 0,3 mg/L Cl₂, 0,3 do 0,5 mg/L Cl₂ i >0,5 mg/L Cl₂ (slika 10). Djelotvoran dezinfekcijski učinak prisutan je kod doze klora u rasponu od 0,3 do 0,5 mg/L Cl₂, u kojem je još uvijek dokazano 2 % zdravstveno neispravnih uzoraka u mjestu Plešće i 5 % zdravstveno neispravnih uzoraka u mjestu Parg. Najveći postotak zdravstveno neispravnih uzoraka dokazan je pri dozama slobodnog rezidualnog klora od <0,02 do 0,05 mg/L Cl₂, i to za Tršće (29 %), Prezid (23 %), Plešće (68 %) i Gerovo (11 %). U mjestima Parg i Čabar najveći postotak zdravstveno neispravnih uzoraka dokazan je pri dozama slobodnog rezidualnog klora od 0,05 do 0,3 mg/L Cl₂ (slika 11).



Slika 11. Postotak zdravstveno neispravnih uzoraka u odnosu na vrijednosti slobodnog rezidualnog klora u mjestima na području grada Čabra od rujna 2022. do travnja 2023. godine

3.4 Mikrobiološka kvaliteta postojećih i budućih lokalnih izvora

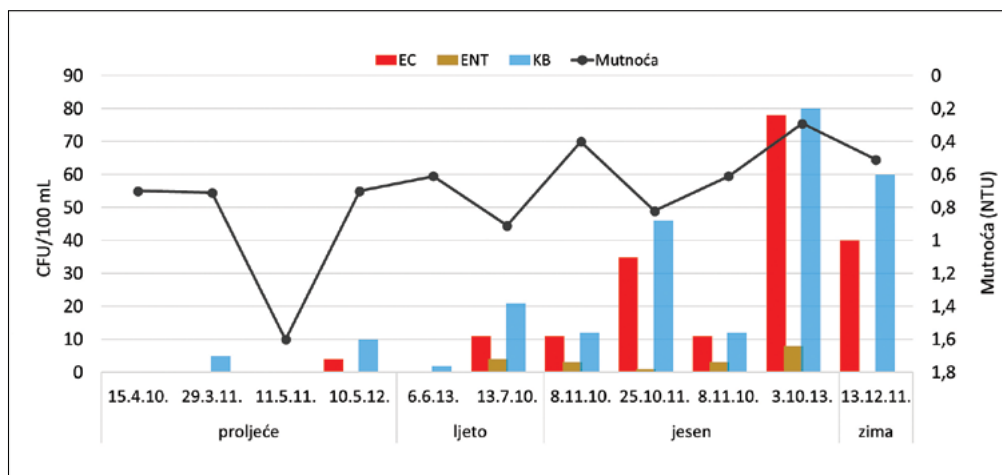
Izvor Podstene koristi se za vodoopskrbu mjesta Plešće. Područje Plešće – Zamost u ljetnim mjesecima ostaje bez vode iz razloga što izvorište Podstene gubi na izdašnosti. Planom KD „Čabranke“ u vodoopskrbu će se uključiti i susjedni izvor Požarnica, koji se nije koristio duži niz godina. Praćenje mikrobiološkog onečišćenje izvora Podstene i Požarnica po sezonama ispitivanja prikazano je na slici 12. U ljeto 2023. (17. srpnja) ispitala se kvaliteta vode izvora Požarnica nakon dužeg razdoblja. Generalno, izvori su slične kvalitete. U jesenskom razdoblju kvaliteta vode se pogoršava. Mutnoća vode ne prekoračuje graničnu vrijednost od 4,0 NTU. Samo u jednom ispitivanju (18. travnja 2012.) dokazana je mutnoća od 4,0 NTU.



Slika 12. Mikrobiološko onečišćenje izvora Požarnica i Podstene prema sezonama u razdoblju od 2010. do 2023. godine

Na slici 13. prikazana je kvaliteta izvora Klanci, koji će se uključiti u vodoopskrbu mjesta Gerovo. U ljetnim mjesecima 2022. godine Gerovu je počelo ostajati bez vode, prvenstveno zbog velikih gubitaka u vodoopskrbnom sustavu. Kao i kod izvora Požarnica, nakon 2013. godine kvaliteta izvora Klanci nije ispitivana, s obzirom na to da izvor nije bio uključen u vodoopskrbu.

Mutnoća izvora kretala se u rasponu od 0,29 do 1,6 NTU. U jesenskom razdoblju, kada se količina oborina uobičajeno povećava, nije zabilježeno povećanje mutnoće, koja se kretala u vrlo niskom rasponu od 0,29 do 0,82 NTU. U proljetnom razdoblju mikrobiološko onečišćenje nije bilo izraženo. *E. coli* nije prelazila 4 CFU/100 mL, enterokoki nisu dokazani, a maksimalna vrijednost koliformnih bakterija iznosila je 10 CFU/100 mL. U jesenskom razdoblju maksimalne su vrijednosti sljedeće: *E. coli* 78 CFU/100 mL, enterokoki 8 CFU/100 mL i koliformne bakterije 80 CFU/100 mL.



Slika 13. Mikrobiološko onečišćenje izvora Klanci prema sezonama u razdoblju od 2010. godine do 2013. godine

Izvor Loke uključit će se u vodoopskrbu mjesta Tršće. Do 2023. godine ovaj se izvor nije ispitivao. Ispitivanjem u ljeto 2023. godine dokazano je 50 CFU/100 mL *E. coli*, 80 CFU/100 mL enterokoka i 120 CFU/100 mL koliformnih bakterija.

4. ZAKLJUČAK

Glavni izvor vodoopskrbe jest izvor Čabranke, koji putem Centralnog vodoopskrbnog sustava (CVS) opskrbljuje: Čabar, Prezid, Tršće i Gerovo, dok su u vodoopskrbu manjih mjesta (Mandli, Donji Žagari, Gorači i Hrib) uključena manja izvorišta prosječnog kapaciteta 0,1-2 L/s. Vodoopskrba je kompleksna te uz loše sanitarno-tehničko stanje vodoopskrbnih objekata i probleme u odvodnji otpadnih voda (naselja bez izgrađenog sustava za odvodnju otpadnih voda) ima za posljedicu lošu mikrobiološku kvalitetu vode na vodoopskrbnoj mreži. Smatra se da se sadašnji vodozahvat izvora rijeke Čabranke nalazi se na poziciji na kojoj neobrađene fekalne otpadne vode s područja Tršća, Ravnica, Makovog Hriba, Lazi, Vrhovca i Parga direktno ulaze u vodozahvat.

Nakon izrazito jakih oborina u rujnu i listopadu 2022. godine u izvoru Čabranke utvrđeno je jako mikrobiološko onečišćenje. U razdoblju od rujna 2022. do travnja 2023. godine ispitan je 291 uzorak vode iz vodoopskrbne mreže čabarskog područja, od kojih 81 uzorak (27,8 %) nije zadovoljio uvjete Pravilnika (NN 125/2017, NN 39/2020) zbog mikrobiološkog onečišćenja. U 22 uzorka (7,6 %) utvrđena je povećana mutnoća.

Mikrobiološka kvaliteta postojećih i budućih izvora varira ovisno o sezonama uzorkovanja. Uglavnom se

kvaliteta pogoršava u jesenskom i zimskom razdoblju, dok su u vodi izvora Čabranka i u proljetnom razdoblju dokazani izuzetno visoki pikovi onečišćenja.

Prema prijedlogu KD Čabranka, planira se rasteretiti CVS (izvor Čabranke) realizacijom programa uključenja lokalnih izvorišta u sadašnji sustav CVS-a, što će se odraziti na smanjenje potrošnje električne energije koja je visoka, s obzirom na visinsku razliku od 361 m između izvorišta i vodospreme u mjestu Parg.

LITERATURA

- [1] Plan razvoja Primorsko goranske županije za razdoblje 2022-2027. godine, Rijeka, 2022.
- [2] Plan razvoja Gorskog kotara za razdoblje 2022-2027. godine, Delnice, 2022.
- [3] Odluka o zaštiti izvorišta na području Gorskog kotara, Službene novine 8/2014
- [4] D. Jurčić, Problematika vodoopskrbe na području grada Čabra, Medicinski fakultet, Rijeka, 2012.
- [5] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/[9]. 2017)
- [6] Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 39/2020)
- [7] Državni hidrometeorološki zavod, *Mjesečna količina oborina na postaji Parg za rujanj 2022. godine*
- [8] D. Vukić Lušić, V. Piškur, A. Cenov, S. Živković, D. Lakošeljac, D. Rončević: *Piju li stanovnici Gorskog kotara zdravstveno ispravnu vodu?, U: M. Ujević Bošnjak (ur.), XXI Znanstveno stručni skup Voda i javna vodoopskrba (HZJZ), (2017) 69-77*
- [9] Izvješće o provedbi programa javnozdravstvenih mjera zaštite zdravlja od štetnih čimbenika okoliša u 2022. godini, Primorsko-goranska županija, Rijeka 2023.

PRELIMINARNI REZULTATI ODREĐIVANJA PARAZITA *CRYPTOSPORIDIUM* I *GIARDIA* U VODI ZA LJUDSKU POTROŠNJU U REPUBLICI HRVATSKOJ

PRELIMINARY RESULTS OF THE DETERMINATION OF *CRYPTOSPORIDIUM* AND *GIARDIA* IN WATER FOR HUMAN CONSUMPTION IN THE REPUBLIC OF CROATIA

Valentina Goričanec¹, Mario Antičević¹, Mario Sviben¹, Relja Beck², Ema Gagović², Vinka Šimunović¹,
Magdalena Ujević Bošnjak¹

¹Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Rockefellerova 7, Zagreb, Hrvatska

²Hrvatski veterinarski institut, Savska cesta 143, Zagreb, Hrvatska

mario.anticivic@hzjz.hr

SAŽETAK

Cryptosporidium spp. i *Giardia* spp. značajni su ubikvitarni protozojski paraziti koji često uzrokuju hidrične epidemije diljem svijeta. Njihovi oblici - (oo)ciste izuzetno su rezistentne na kloriranje vode i okolišne uvjete, što olakšava sposobnost širenja i izazivanja bolesti. Izvor zaraze mogu biti ljudi i životinje. Detekcija (oo) cista u vodi predstavlja pravi izazov i samo nekoliko država (npr. Velika Britanija, SAD, Australija) uvrstila je njihov monitoring u svoju legislativu. Cilj ovog istraživanja bio je istražiti prisutnost ovih parazita u neobrađenoj (sirovj) i obrađenoj vodi na području Republike Hrvatske koristeći novouvedenu metodu za detekciju i brojanje *Giardia* spp. i *Cryptosporidium* spp. (ISO 15553:2006; USEPA Method 1623.1). Tijekom deset mjeseci ukupno je prikupljeno 172 uzorka vode s 10 točaka uzorkovanja iz šest vodoopskrbnih sustava, od čega 127 neobrađene (sirove), a 45 obrađene vode. Sveukupno je 17 uzoraka (9,9 %) bilo kontaminirano bar jednim od istraživanih parazita. Svi pozitivni uzorci bili su prikupljeni iz dva vodoopskrbna sustava koji pripadaju panonskoj reljefnoj cjelini.

Ključne riječi: *Cryptosporidium*, *Giardia*, voda za piće, Republika Hrvatska

ABSTRACT

Cryptosporidium spp. and *Giardia* spp. are important ubiquitous protozoan parasites that frequently cause hydric outbreaks worldwide. Their forms - (oo)cysts are extremely resistant to water chlorination and environmental conditions, which facilitates their ability to spread and cause disease. The source of infection can be both humans and animals. Detection of (oo)cysts in water is a real challenge and only a few countries (e.g., UK, USA, Australia) have legislated water monitoring for their presence. The aim of the study was to investigate the presence of these parasites in untreated and treated water samples, using a newly implemented method for the detection and enumeration of *Giardia* spp. and *Cryptosporidium* spp. (ISO 15553:2006; USEPA Method 1623.1). Over a period of ten months, a total of 172 water samples were collected from 10 sampling points from six water supply systems, of which 127 were untreated (raw) and 45 treated water. A total of 17 samples (9.9%) were contaminated with at least one investigated parasite. All positive samples were collected from two water supply systems belonging to the Pannonian relief unit.

Keywords: *Cryptosporidium*, *Giardia*, drinking water, Republic of Croatia

1. UVOD

Protozoje su raznolika skupina jednostaničnih eukariotskih mikroorganizama. Većina protozoja su slobodno-živući organizmi i ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje, međutim, neke protozoje mogu biti patogene za ljude [1]. Vrste rodova *Giardia* i *Cryptosporidium* značajni su protozojski paraziti koji često uzrokuju hidrične epidemije diljem svijeta. Mogućnost da proizvedu ciste i oociste koje su izuzetno otporne na okolišne uvjete i često korištene dezinficijense na bazi klora olakšava njihovu sposobnost širenja i izazivanja bolesti [2]. Prema novom Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/23), paraziti u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju određuju se po potrebi i naputku nadležne epidemiološke službe [3].

1.1. *Giardia*

Giardia spp. je protozojski bičlaš koji parazitira u tankom crijevu ljudi i drugih životinja. Ima dva razvojna oblika: pokretni trofozoit kruškastog oblika te nepokretni oblik koji se naziva cista. Trofozoit se pričvršćuje na površinu crijevnih resica, gdje se primarno hrani izlučevinama sluznice. Nakon odvajanja, dvojezgreni trofozoiti formiraju ciste (enciste) koje se dijele unutar izvorne ciste, te tako nastanu četiri jezgre. Ovalne ciste veličine 8-12 µm x 4-10 µm izlučuju se fecesom u okoliš, često u velikim količinama, te predstavljaju invazivni oblik ovog parazita. Ciste mogu preživjeti i biti invazivne i do nekoliko mjeseci [4, 5].

Taksonomija roda *Giardia* brzo se mijenja kako se pojavljuju podaci o izolaciji i identifikaciji novih vrsta i genotipova, filogeniji sojeva i specifičnosti domaćina. Do danas je poznato najmanje šest vrsta: *G. agilis*, *G. ardeae*, *G. duodenalis* (*G. lamblia*, *G. intestinalis*), *G. microti*, *G. muris* i *G. psittaci*. Jedina koja uzrokuje bolest kod ljudi je *G. duodenalis*, a bolest koju uzrokuje naziva se giardijaza [1]. Važno je naglasiti da unutar vrste *G. duodenalis* postoje različite genske skupine od kojih su skupine C i D specifične samo za kanide, skupina E za biljojede, F za felide, G za glodavce i H za morske sisavce dok su skupine A i B dokazane u ljudi i različitih vrsta životinja. U Republici Hrvatskoj do sada su dokazane genske skupine A, B, C, D, E, F, G te *G. muris* u domaćih i divljih životinja te pasa i malih glodavaca, dok u ljudi nisu provedena genska istraživanja. Potencijalno zoonotske skupine A i B nisu dokazane u pasa, no predstavljale su dominantne genske skupine u životinja iz zoološkog vrta u Zagrebu, kao i u divljih životinja [6-11]. U molekularnom istraživanju provedenom u komercijalnim uzgojima dagnji i kamenica iz Hrvatske potencijalno zoonotska skupina A *G. duodenalis* bila je najučestalija (1,4 % u dagnjama i 2,7 % u kamenicama), a zatim skupina B (0,8 % u školjkama i 0,4 % u kamenicama) [12]. Putevi prijenosa bolesti mogu biti fekalno-oralni te putem kontaminirane vode i hrane [1].

1.2. *Cryptosporidium*

Cryptosporidium spp. ubikvitaran je intracelularni, a ekstracitoplazmatski parazit. Nalazimo ga svugdje u prirodi, a prisutan je i u domaćih i divljih životinja. Životni ciklus parazita odvija se u jednom nosiocu koji je ujedno i glavni nosilac jer se u stanicama sluznice crijeva odvija spolna faza razvoja. Nakon ingestije, iz sporulirane oociste oslobađaju se četiri sporozoita koji invadiraju epitelne stanice crijeva. Zatim slijedi nespolni ciklus diobe (shizogonija), a nakon toga spolni dio razvoja (gametogonija), kojim se stvaraju mikrogamete ("muške stanice") ili makrogamete ("ženske stanice"). Mikrogamete se oslobađaju i oplođuju makrogamete nakon čega se formiraju zigote. Mali udio zigota ne uspije razviti staničnu stijenku i nazivaju se oociste "tankih stijenki". Ti oblici pucaju nakon razvoja sporozoita prije izlučivanja fecesom i odgovorni su za autoinvazije. Većina zigota razvije debelu staničnu stijenku otpornu na okoliš koja postaje zrela oocista. Oociste s debelom ovojnicom izlučuju se fecesom te su izrazito otporne na vanjske uvjete. Oociste su okrugle i veličine 4-6 µm [1, 4].

Do danas je poznato najmanje 49 vrsta i stotine genotipova unutar roda *Cryptosporidium*. Najznačajnije vrste povezane s bolestima kod ljudi jesu *C. hominis* i *C. parvum*, *C. meleagridis*, *C. felis* i *C. viatorum* i uzrokuju više od 90 % slučajeva kriptosporidioze. *C. hominis* najčešće izaziva infekciju samo kod ljudi, ali je prenošenje moguće i među drugim primatima, dok je *C. parvum* zoonotski parazit jer pored ljudi inficira i veliki broj

drugih vrsta. Ostale manje značajne vrste koje su zabilježene kao uzročnici bolesti kod ljudi jesu: *C. canis*, *C. suis*, *C. muris* i *C. andersoni* [13]. U molekularnom istraživanju provedenom u komercijalnom uzgoju dagnji i kamenica *C. hominis* je dokazan u 3,1 % kamenica i 0,6 % dagnji s ukupnom učestalosti od 2 % [12]. Prijenos bolesti događa se fekalno-oralnim putem, tj. izravnim ili neizravnim kontaktom s izmetom inficiranog izvora. Parazit se može širiti na različite načine: s osobe na osobu, kontaktom sa životinjama, kupanjem u rekreacijskim vodama ili bazenima kontaminirane vode, kontaminiranom vodom za piće ili hranom. Životinje koje se smatraju posebno značajne kao izvor infekcije zoonotskim izolatima *C. parvum* jesu goveda i ovce [1]. Epidemije se šire najčešće putem vode i hrane [4].

1.3 Epidemiologija

Giardia i *Cryptosporidium* najčešće su prijavljene crijevne protozoje u svijetu. Izloženost crijevnim protozojama putem vode može rezultirati endemskom bolesti u populaciji te hidričnom epidemijom bolesti. Jedna od najznačajnijih te najvećih prijavljenih hidričnih epidemija kriptosporidioze dogodila se 1993. godine u Milwaukeeju (Wisconsin, SAD), gdje je bilo zaraženo više od 400 000 ljudi, od čega je 69 preminulo [1]. Kao što je već ranije navedeno, određene vrste i genotipovi *Giardia duodenalis* i *Cryptosporidium* češće su povezani s ljudskim bolestima. *G. duodenalis* te *C. parvum* i *C. hominis* glavne su vrste koje izazivaju bolest u ljudi.

Učinci na zdravlje povezani s izloženošću cistama giardija i oocistama kriptosporidija, kao i kod drugih patogena, ovise o svojstvima domaćina, patogena i okoliša. Imunološki status domaćina, patogenost vrste/genotipa, infektivnost i održivost ciste ili oociste te stupanj izloženosti ključne su odrednice za razvoj bolesti. Infektivne su doze za *Cryptosporidium* i *Giardia* niske [1]. Teoretski, već jedna (oo)cista može izazvati infekciju pod određenim okolnostima, međutim studije su pokazale da je ta doza u praksi viša. Fradette i sur. (2022) navode kako je za oba parazita potrebno u prosjeku 10 progutanih (oo)cista da izazovu bolest kod čovjeka [14].

1.4 Klinička slika

Klinička slika kriptosporidioze može biti prilično blaga, gotovo asimptomatska, ali i vrlo teška i po život opasna. Najčešći simptomi jesu vodenasti proljev, grčevi, mučnina, povraćanje, povišena temperatura, gubitak težine i dehidracija. Ostali nespecifični simptomi koji se mogu javiti jesu glavobolja, slabost i bol u mišićima. Klinička slika giardijaze isto tako može varirati od potpunog izostanka simptoma pa sve do teških akutnih ili kroničnih proljeva. Mogu se pojaviti i simptomi poput mučnine, povraćanja, abdominalne boli, malaksalosti i povišene temperature [1]. Rizične skupine su djeca te imunokompromitirane osobe. Bolest je kod imunokompetentnih osoba najčešće samolimitirajuća [4].

2. MATERIJALI I METODA

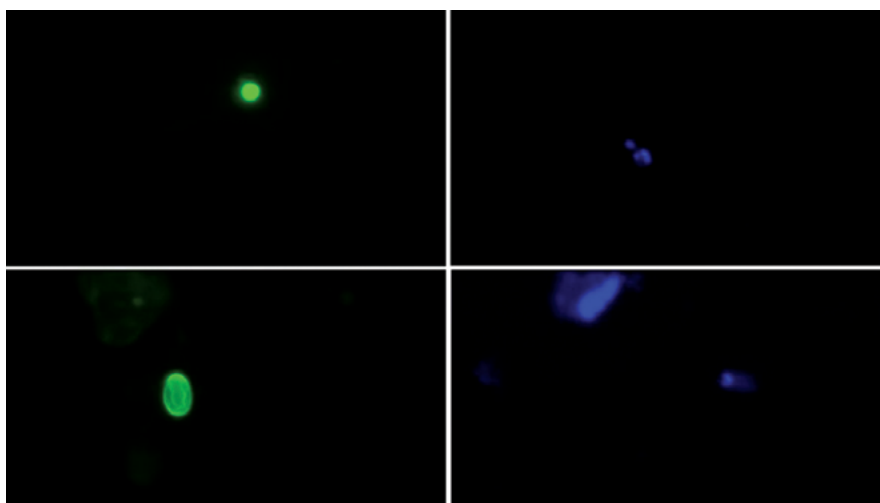
2.1. Područje istraživanja i uzorkovanje

Desetomjesečno uzorkovanje neobrađene (sirove) i obrađene vode provedeno je u razdoblju od studenog 2022. do rujna 2023. godine. Izabrano je 10 točaka uzorkovanja iz šest vodoopskrbnih sustava na području Republike Hrvatske. Od šest vodoopskrbnih sustava, dva su lokalna vodovoda, a četiri pod nadzorom javnih isporučitelja vodnih usluga. Prema podjeli na reljefne cjeline, dva vodoopskrbna sustava nalaze se u panonskoj, jedan u dinarskoj, a dva u primorskoj reljefnoj cjelini. Uzorci su filtrirani na terenu kroz IDEXX Filta-Max filter module i to na dva načina: sakupljanjem uzoraka u HDPE kanistre i filtriranjem koristeći peristaltičku pumpu Masterflex L/S (protok vode 1-2 L/min) ili postavljanjem peristaltičke cijevi direktno na slavinu, gdje je to bilo moguće. Po uzorku je filtrirano 25 litara vode.

2.2 Metoda za određivanje (oo)cista u vodi

Prema novouvedenoj metodi baziranoj na ISO 15553:2006 i USEPA Method 1623.1 za izolaciju i identifikaciju (oo)cista osnovni koraci su: filtriranje, eluiranje, centrifugiranje, imunomagnetska separacija i mikroskopiranje. Metoda može identificirati rodove *Cryptosporidium* i *Giardia*, ali ne identificira vrste.

Nakon filtriranja (oo)ciste se sa filtera eluiraju, odnosno ispiru pomoću otopina za ispiranje kao što je PBST pufer. Uzorke je potrebno eluirati unutar 96 sati od filtriranja. Eluiranje se provodi pod tlakom pomoću uređaja Filta-Max xpress. Nakon eluiranja potrebno je ukoncentrirati eluat pomoću centrifugiranja, a gornji sloj supernatanta se aspirira. Za odvajanje (oo)cista od ostalih kontaminanata u uzorku koristio se postupak imunomagnetske separacije (IMS) pomoću kita za selektivnu separaciju (oo)cista (Dynabeads™ GC-Combo). Uzorci su na mikroskopskom stakalcu prije bojenja osušeni preko noći, a zatim obojani fluorescein izotiocijanatom (FITC) i 4',6-diamidino-2-fenilindolom (DAPI), za što je korišten EasyStain™ kit. (Oo)ciste su identificirane pomoću fluorescentnih mikroskopa (Leitz, Zeiss, Olympus). (Oo)ciste se primarno identificiraju koristeći FITC, pri čemu treba primijetiti zelenu fluorescentnu boju oocista i cista s halo-efektom. Kod identifikacije pomoću DAPI obojenja treba primijetiti plavo obojenje jezgri oocista i cista (slika 1). Karakteristična morfologija (oo)cista može se potvrditi identifikacijom pomoću diferencijalne interferencijske kontrastne mikroskopije (DIC), za koju je potrebno koristiti imerzijsko ulje i povećanje od minimalno 1000 puta. Potvrđene (oo)ciste izražene su kao broj (oo)cista po litri [15,16]. Alternativne metode detekcije, kao što su različiti molekularni pristupi, sve se više koriste u svijetu, međutim one za sada nisu dio standardnih metoda [14].



Slika 1. FITC (lijevo) i DAPI (desno) identifikacija oocista *Cryptosporidium* (gore) i cista *Giardia* (dolje)

2.3 Učinkovitost oporavka (oo)cista

Bitno je kontinuirano provoditi kontrolu kvalitete testovima oporavka. Za određivanje učinkovitosti oporavka poznati broj (oo)cista uvodi se u uzorak vode prije samog filtriranja, za što se koristio EasySeed™. Uz svaku kontrolu kvalitete paralelno se analizirao i sam matriks prema standardnom postupku kako bi se isključile (oo)ciste koje bi mogle biti prirodno prisutne u matriksu. Budući da je učinkovitost oporavka gotovo uvijek manja od 100 %, stvaran broj (oo)cista u uzorku vode veći je od dobivenog. Minimalna prihvatljivost kontinuiranog oporavka prema najnovijim smjernicama US EPA Method 1623.1 je 33 % za *Cryptosporidium* te 22 % za *Giardia* [16].

3. PRELIMINARNI REZULTATI ISTRAŽIVANJA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Tijekom deset mjeseci ukupno je prikupljeno 172 uzoraka vode iz šest vodoopskrbnih sustava na području

Republike Hrvatske, od čega je 127 neobrađene (sirove), a 45 obrađene vode. Sveukupno je 17 uzoraka (9,9 %) bilo kontaminirano bar jednim istraživanim parazitom. Oociste kriptosporidija detektirane su u 15 od 172 (8,7 %) uzorka vode, od čega je šest uzoraka bila sirova (3,4 %), a ostalih devet (5,3 %) obrađena voda iz vodoopskrbne mreže. Ciste giardija bile su prisutne u jednom uzorku obrađene vode (0,6 %), dok su u jednom uzorku sirove vode detektirana oba parazita (0,6 %). Svi pozitivni uzorci sirovih i obrađenih voda bili su prikupljeni iz dva vodoopskrbna sustava koji pripadaju panonskoj reljefnoj cjelini. U tablici 1. prikazana je pojavnost *Cryptosporidium* i *Giardia* u prikupljenim uzorcima vode po pojedinom vodoopskrbnom sustavu. U sirovoj vodi broj cista iznosio je 0,12 po litri, a broj oocista kretao se od 0,04 do 0,12 po litri (srednja vrijednost $0,07 \pm 0,03$). U prerađenoj vodi broj cista bio je 0,04 po litri, a broj oocista kretao se od 0,04 do 0,12 po litri (srednja vrijednost $0,06 \pm 0,03$).

Navedene srednje vrijednosti broja cista i oocista u sirovoj vodi manje su u odnosu na rezultate studije koju su proveli Carmena i sur. (2006) u sjevernoj Španjolskoj, gdje je srednja vrijednost oocista iznosila 0,26, a cista 0,54 po litri, međutim vrijednosti kod prerađene vode su slične (srednja vrijednost oocista 0,08 po litri, a cista 0,01 po litri) [17].

Veći broj (oo)cista pronalazi se u površinskim vodama. U istraživanju koje su proveli Ćirković i sur. (2020) na četiri najznačajnije rijeke Srbije u 54 % pozitivnih uzoraka brojevi oocista kretali su se od 0,2 do 3,3 po litri, a cista od 0,2 do 1,2 po litri [18]. Daleko veći broj oocista i cista pronađen je u rijekama sjeverne Grčke (Gallikos, Axios, Loudias, Aliakmonas) u studiji koju su proveli Ligda i sur. (2020), gdje je izolirano do 13,5 oocista te do 48,6 cista po litri [19].

Tablica 1. Pojavnost oocista *Cryptosporidium* i cista *Giardia* u prikupljenim uzorcima vode po pojedinom vodoopskrbnom sustavu

Vodoopskrbni sustav	Broj ispitanih uzoraka	Broj pozitivnih uzoraka	Broj pozitivnih uzoraka na <i>Giardia</i>	Broj pozitivnih uzoraka na <i>Cryptosporidium</i>
1	52	4	1	4
2	54	13	1	12
3	7	0	0	0
4	3	0	0	0
5	28	0	0	0
6	28	0	0	0
Sveukupno	172	17	2	16

Bitan je nedostatak trenutačno zastupljenih metoda to što tijekom provedbe analize može doći do gubitaka (oo)cista. Prisutnost različitih tvari u vodi (npr. alge, suspendirane tvari) također može imati značajan utjecaj na gubitak (oo)cista. Iz tog je razloga bitno kontinuirano provoditi kontrolu kvalitete testovima oporavka. Dobivene srednje vrijednosti oporavka (oo)cista prema vrsti matriksa i njihove standardne devijacije prikazane su u tablici 2. Certificirani referentni standard s poznatim brojem (oo)cista (EasySeed™) dodavan je u matriks prije postupka filtriranja.

Tablica 2. Srednja vrijednost oporavka (oo)cista i njihove standardne devijacije prema vrsti matriksa

Vrsta matriksa	<i>Cryptosporidium</i> oociste (%)	<i>Giardia</i> ciste (%)
Neobrađena (sirova) voda	$45,2 \pm 6,5$	$44,1 \pm 3,8$
Voda za ljudsku potrošnju	$39,7 \pm 7,7$	$46,6 \pm 8,6$

4. KONTROLNE MJERE

Dezinfekcija vode postiže se kemijskim ili fizičkim dezinficijensima, a najčešći od njih je klor. Oociste kriptosporidija i ciste giardija otporne su na klor u koncentracijama koje se uobičajeno koriste za dezinfekciju vode u Hrvatskoj. *Cryptosporidium* je jedan od najotpornijih mikroorganizama u vodi i nije uočena inaktivacija oocista čak ni nakon 18 sati kontakta s klorom u visokim koncentracijama [20]. Klor dioksid je malo učinkovitiji, ali još uvijek zahtijeva visoku CT vrijednost (mjera doze dezinficijensa: (rezidualna) koncentracija dezinficijensa C x vrijeme kontakta T) od 75 - 1000 mg.min/L za inaktivaciju 99 % oocista. Zbog toga je za inaktivaciju/uklanjanje (oo)cista potrebna dodatna fizikalna ili kemijska obrada vode. Učinkovite metode inaktivacije/uklanjanja jesu: mikrofiltracija i ultrafiltracija, dezinfekcija UV zračenjem i prokuhavanje. Utvrđeno je da se oociste *Cryptosporidium* inaktiviraju za manje od jedne minute nakon što temperatura vode prijeđe 70 °C. Podaci su za inaktivaciju cista *Giardia* ograničeni, ali je zabilježena inaktivacija na temperaturama u rasponu od 50 °C do 70 °C [21, 22].

5. ZAKLJUČAK

Ovaj rad daje uvid u prisutnost oocista kriptosporidija i cista giardija u neobrađenim i obrađenim vodama za potrebe vodoopskrbe na području Republike Hrvatske. Prema epidemiološkim podacima za vrijeme studije nije bilo prijavljenih slučajeva kriptosporidioze i giardijaze koji bi se povezali sa izvorima iz ove studije. Mogući su razlozi za to što izolirane (oo)ciste iz ove studije ne uzrokuju bolest kod ljudi, bolest ostane neprepoznata ili je prisutan premali broj (oo)cista koji bi izazvao infekciju. Od javnozdravstvenog je značaja daljnje praćenje ovih parazita i provođenje molekularne identifikacije obiju vrsta kako bi se mogao procijeniti stvaran rizik za ljudsko zdravlje.

Zahvala

Ovaj rad izrađen je u okviru IRI 2 projekta „*WaterQ – digitalna transformacija praćenja kvalitete vode*“ koji je sufinanciran iz Europskog fonda za regionalni razvoj i odobren u sklopu Operativnog programa Konkurentnost i kohezija 2014. – 2020. (KK.01.2.1.02.0229).

LITERATURA

- [1] Health Canada, *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Enteric Protozoa: Giardia and Cryptosporidium*, Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario, 2019.
- [2] WHO, *Risk assessment of Cryptosporidium in drinking water*, World Health Organization, Geneva, 2009, str. 6-96.
- [3] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN br. 64/23)
- [4] G. Mlinarić Galinović, M. Ramljak Šeso i suradnici, *Specijalna medicinska mikrobiologija i parasitologija*, MERKUR A.B.D., Zagreb, 2003, str. 415-419.
- [5] A. Marinculić, B. Habrun, Lj. Barbić, R. Beck, *Biološke opasnosti u hrani*. Hrvatska Agencija za hranu, Osijek, 2009.
- [6] R. Beck, H. Sprong, I. Bata, S. Lučinger, E. Pozio, S. M. Cacciò: Prevalence and molecular typing of *Giardia* spp. in captive mammals at the zoo of Zagreb. *Vet. Parasitol.* **175** (1-2) (2011) 40-46
- [7] R. Beck, H. Sprong, I. Bata, E. Pozio, S.M. Cacciò: A Large Survey of Croatian Wild Mammals for *Giardia duodenalis* Reveals a Low Prevalence and Limited Zoonotic Potential. *Vector Borne Zoonotic Dis.* **11**(8) (2011) 1049-1055
- [8] R. Beck, H. Sprong, E. Pozio, S. M. Cacciò: Genotyping *Giardia duodenalis* isolates from dogs: lessons from a multilocus sequence typing study. *Vector Borne Zoonotic Dis.* **12** (2012) 206–213
- [9] S. M. Cacciò, R. Beck, A. Almeida, A. Bajer, E. Pozio: Identification of *Giardia* species and *Giardia duodenalis* assemblages by sequence analysis of the 5.8S rDNA gene and internal transcribed spacers. *Parasitology* **137** (2010) 919 – 925

- [10] S.M. Cacciò, R. Beck, M. Lalle, A. Marinculić, E. Pozio: Multilocus genotyping of *Giardia duodenalis* reveals striking differences between assemblages A and B. *Int J Parasitol.* **38** (2008) 1523–1531
- [11] M. F. Sommer, R. Beck, M. Ionita, J. Stefanovska, A. Vasić, N. Zdravković, i dr: Multilocus sequence typing of canine *Giardia duodenalis* from South Eastern European countries. *Parasitol Res.* **114** (2015) 2165-2174
- [12] B. Hengl, S. Zrnčić, D. Oraić, A. Gross-Bošković, R. Beck: Molekularni dokaz protozoona *Cryptosporidium hominis* i bičaja *Giardia duodenalis* u uzgojima kamenica (*Ostrea edulis*) i dagnji (*Mytilus galloprovincialis*) iz Hrvatske. Program and book of abstracts of The 2. Croatian food safety risk assessment conference, Osijek, Hrvatska, 2017. str. 58-61.
- [13] U. Ryan, A. Zahedi, Y. Feng, L. Xiao: An update on zoonotic *Cryptosporidium* species and genotypes in humans. *Animals* **11**(11):3307 (2021)
- [14] M. S. Fradette, A. I. Culley, S. J. Charette: Detection of *Cryptosporidium* spp. and *Giardia* spp. in environmental water samples: A journey into the past and new perspectives. *Microorganisms* **10**(6):1175 (2022) 1-25
- [15] International Organization for Standardization, *Water quality – Isolation and identification of Cryptosporidium oocysts and Giardia cysts from water* ISO 15553:2006(E), 2006.
- [16] United States Environmental Protection Agency, Method 1623.1: *Cryptosporidium* and *Giardia* in Water by Filtration / IMS/FA, Office of Water EPA 816-R-12-001, 2012.
- [17] D. Carmena, X. Aguinagalde, C. Zigorraga, J. C. Fernandez-Crespo, J. A. Ocio: Presence of *Giardia* cysts and *Cryptosporidium* oocysts in drinking water supplies in northern Spain. *J App Microbiol.* **102** (2007) 619–629
- [18] V. Ćirković, I. Klun, K. S. Utaaker, A. Uzelac, K. R. Tysnes, L. J. Robertson, O. Djurković-Djaković: Surface waters as a potential source of *Giardia* and *Cryptosporidium* in Serbia. *Exp Parasitol.* **209** (2020) 2-6
- [19] P. Ligda, E. Claerebout, D. Kostopoulou, A. Zdragas, S. Casaert, L. J. Robertson, S. Sotiraki: *Cryptosporidium* and *Giardia* in surface water and drinking water: Animal sources and towards the use of a machine-learning approach as a tool for predicting contamination. *Environ Pollut.* **264** (2020) 2-14
- [20] D. G. Korich, J. R. Mead, M. S. Madore, N. A. Sinclair, C. R. Sterling: Effects of ozone, chlorine dioxide, chlorine, and monochloramine on *Cryptosporidium parvum* oocysts viability. *Appl Environ Microbiol* **56**(5) (1990) 1423-1428
- [21] J. A. Harp, R. Fayer, B. A. Pesch, G. J. Jackson: Effect of pasteurization on infectivity of *Cryptosporidium parvum* oocysts in water and milk. *Applied and Environ Microbiol.* **62** (1996) 2866-2868
- [22] W. Q. Betancourt, J. B. Rose: Drinking water treatment processes for removal of *Cryptosporidium* and *Giardia*. *Vet Parasitol.* **126** (2004) 219-234

UTJECAJ SEIZMIKE NA PODZEMNU VODU

SEISMIC EFFECTS ON GROUNDWATER

Damir Ruk¹, Igor Horvat¹, Jasna Nemčić Jurec², Ivan Kovač³

¹*Koprivničke vode, Mosna 15a, Koprivnica, Hrvatska*

²*Zavod za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije, Trg Tomislava dr. Bardeka 10/10, Koprivnica, Hrvatska*

³*Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Hallerova aleja 7, Varaždin, Hrvatska*
damir.ruk@kcvode.hr

SAŽETAK

Seizmičke aktivnosti utječu na cijeli okoliš pa tako i na podzemnu vodu. Učinci mogu biti uočeni i mjereni prije, za vrijeme i nakon potresa (pre-, ko-, post-seizmički). Mjerljivi pokazatelji njihova utjecaja jesu razina podzemne vode, kao i različiti hidrogeokemijski parametri: temperatura, pH, elektrovodljivost, redoks-potencijal, izotopne anomalije, koncentracija nekih elemenata i spojeva (CO₂, Cl⁻, SO₄²⁻, Cu, Zn, Mn, Cr), oksidacija i stvaranje slobodnih radikala. Pojave izazvane u podzemnoj vodi mogu se prenijeti i na biosferu. Seizmički su fenomeni nepredvidivi, a sam intenzitet potresa nije presudan za njihovu pojavu jer se neke promjene mogu javiti i na mikrosezmičkoj razini.

Ključne riječi: seizmička aktivnost, podzemna voda, utjecaj

ABSTRACT

Seismic activities effect the whole environment, and also the groundwater. The effects can be detected and measured as pre-, co- and post-seismic. Observable indicators of their effects are groundwater level and variable hydrogeochemical parameters: temperature, pH, conductivity, redox potential, isotopic anomalies, concentration of elements and compounds (CO₂, Cl⁻, SO₄²⁻, Cu, Zn, Mn, Cr), oxidation and generation of free radicals. Consequently, groundwater changes could have an effect on the biosphere. Seismic phenomena are unpredictable and earthquake magnitude is not crucial for their occurrence, as some appear at the microseismic level.

Keywords: seismic activity, groundwater, effects

1. UVOD

Sastav podzemne vode odraz je njenog prostornog i vremenskog okoliša. Utjecaj s površine, kao i utjecaj neposrednog geološkog okruženja, dobro su istraženi i poznati te relativno predvidljivi. Nasuprot njima, utjecaj seizmičkih aktivnosti nije toliko istražen jer su iste pojave same po sebi nepredvidive i nose nepredvidive posljedice. Osim dramatičnih posljedica manifestiranih kroz mehaniku podzemne vode u pojavi naglih promjena razina, pa i njenog izbijanja na površinu tijekom potresa i fenomena likvefakcije, javljaju se i promjene u kemijskom sastavu vode koje mogu proći nezamijećeno. To se u pravilu i događa jer su promjene sporadične, nepredvidive, iznenadne, ponekad kratkotrajne i pojavne u pokazateljima koji se rutinski ne određuju ili ne mjere kontinuirano. Ako se promjene i uoče, u pravilu se ne povežu s hidrogeokemijskim promjenama uzrokovanim seizmičkom aktivnošću. Dodatni uzrok njihovom neuočavanju jest taj što su često relativno blage i kratkotrajne, a mogu se javiti i na mikrosezmičkim razinama aktivnosti. No, iako tako „tajnovite“,

hidrogeokemijske promjene uočavaju se, u pravilu, kod ciljanih istraživanja ili događaja kod kojih su potrebna aktivnost i promjene u sastavu vode eksplicitno povezane. Pojave u podzemnoj vodi mogu se javiti prije (glavnog) potresnog udara (preseizmičke) kao i nakon njega (postseizmičke).

Općenitim uzrokom promjene sastava podzemne vode zbog potresa smatra se promjena hidrogeokemijskih uvjeta uslijed lomljenja stijena i prodora fluida (plin, tekućina) drugačijeg sastava u promatrani vodonosnik. U takvim potresom promijenjenim geokemijskim uvjetima i nakon određenog vremena vodonosnik se stabilizira na novonastaloj hidrogeokemijskoj ravnoteži. Primjer takvim modelima jest seizmički prodor CO₂ prema površini iz bazena u Zemljinoj kori nastalih topljenjem dubokih karbonatnih stijena [1-3] ili vodika iz granita i kvarca [4,5]. Istraživanja su pokazala [2] da intenzitet podzemnog toka emisije CO₂ korelira s intenzitetom površinske seizmičke manifestacije. Pretpostavljeni mehanizam pokretanja potresa stvaranje je podzemnih bazena CO₂ koji se na određenoj vrijednosti tlaka relaksiraju, pri čemu postaju okidač tektonskih promjena. Promjene su moguće i bez novog miješanja različitih fluida, u slučajevima lomova stijena, kada u kontakt s podzemnom vodom dolazi površina stijene koja do sada nije bila u takvom kontaktu. Takve pojave zabilježene su i eksperimentalno potvrđene [6] u podzemnoj vodi kada je došlo do kratkotrajnog, ali značajnog pada-pH-vrijednosti podzemne vode (1 – 3,5 jedinice). Kao uzrok navedene su mikroseizmičke promjene i posljedično kratkotrajno stvaranje silicijevih radikala. Slične uzroke u miješanju fluida pretpostavlja i analiza seizmičkih promjena manifestiranih u 12 – 19 % porasta koncentracija B, Ca, K, Li, Mo, Na, Rb, S, Si, Sr, Cl i SO₄ i smanjenju Na/Ca omjera, O¹⁸ i H² 2 - 9 dana po potresu [7]. Promjene pH-vrijednosti, kao i promjene ionskog sastava, posljedično vode do promjena parametra elektrovodljivosti, promjene koje su isto tako registrirane i povezane sa seizmičkom aktivnosti [8]. U kontekstu monitoringa hidrogeokemijskih promjena vodonosnika uzrokovanih seizmičkim aktivnostima, parametri pH i vodljivost pogodni su zbog njihovog jednostavnog kontinuiranog mjerenja.

Potresom općenito smatramo pojavu glavnih udara, odnosno velike površinske mehaničke pojave. Dubina i složenost podzemne arhitekture gotovo da onemogućuje opažanja i mjerenja promjena koje mu prethode. Te promjene, primarno u nakupljenoj energiji, mogu izazvati promjene i u „pripremljenoj“ fazi potresa, prije nego dođe do točke loma nestabilnog sustava, a mogu biti mehaničke i fizikalno-kemijske. Promjene se mogu javiti i pouzdano mjeriti dovoljno rano prije udara te biti korištene u predviđanju (mogućih) potresa. Upotrebljiva mehanička pretpotresna pojava može biti promjena razine (tlak) podzemne vode [9,10]. Zabilježene pretpotresne neseizmičke pojave jesu [11]: (ultra)elektromagnetsko zračenje iz zemlje, svjetlosni fenomeni, pojačano infracrveno zračenje iz zone epicentra, atmosferske promjene, promjene ionosfere i promjene u morskoj vodi i kemizmu kopnenih voda. Uzrok su im negativno nabijeni nosači elektrona stvoreni od silikatnih minerala koji se brzo šire i putuju do viših slojeva atmosfere. U zraku i vodi ponašaju se kao reaktivni slobodni radikali koji oksidiraju tvari s kojima dolaze u kontakt. Nastale kemijske promjene izravno djeluju i na biosferu i više su puta uočene u neuobičajenom pretpotresnom ponašanju različitih životinja [11]. Rani simptomi mogu biti anomalije u sastavu otopljenih iona Cu, Zn, Mn i Cr [7], O¹⁸ izotopni omjer [8,12], Rn koncentracija [13], koncentracije klorida i sulfata [8,14]. Na području Hrvatske, u kontekstu međuodnosa potresa i podzemne vode, opisani su fenomeni makrofizičkih pojava vrtača i likvefakcije, naročito nakon petrinjskog potresa [15]. Neophodni preduvjeti uzročnog povezivanja (mikro)seizmičkih aktivnosti i promjena podzemne vode višestruko su zahtjevniji:

1. događaju se relativno rijetko,
2. moraju biti detektirani i izmjereni (to može biti problematično i kod ciljanih istraživanja jer su pojave ponekad kratkotrajne),
3. treba otkloniti druge uzroke promjena (koincidencija nepovezanih događaja),
4. trebaju biti smisljeno povezivi.

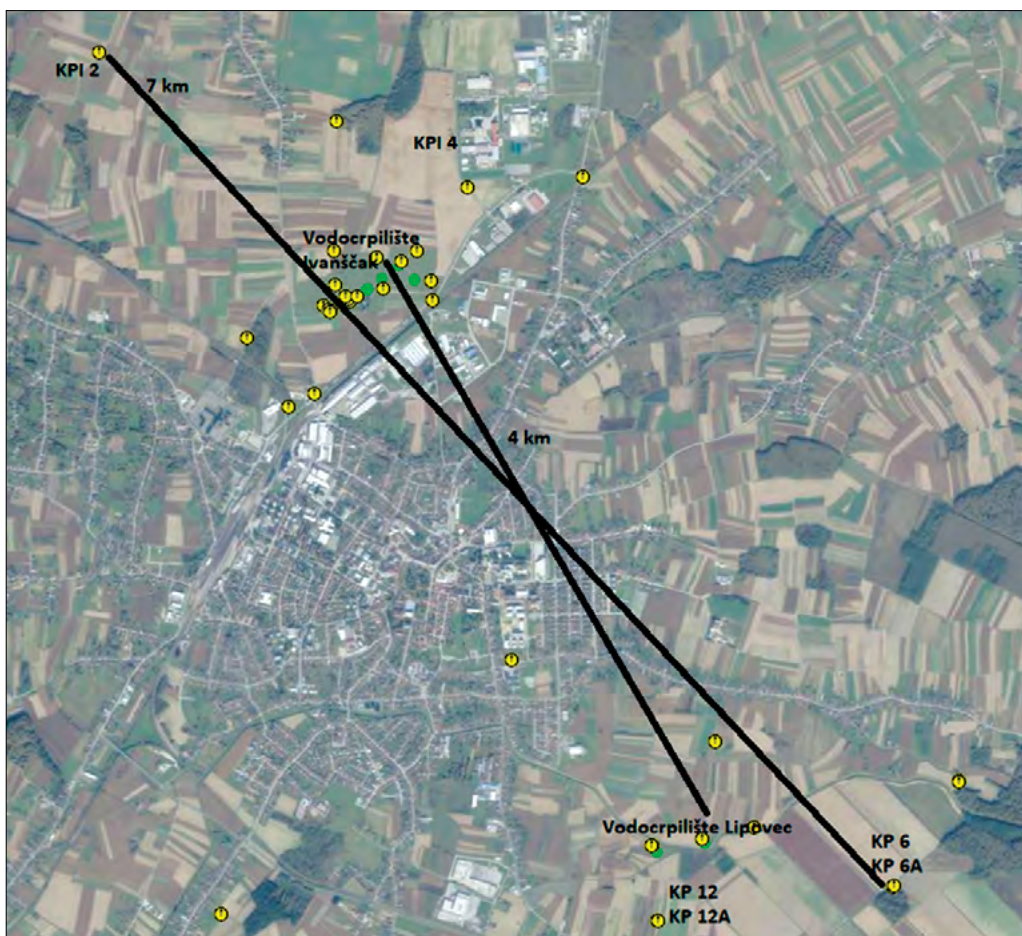
Navedeni uvjeti (poglavito prva dva) ukazuju na dvojbenost ciljanih istraživanja te bi bilo vrlo korisno neke od njih ukloniti s popisa. To je zapravo i moguće za potrebe drugog uvjeta jer u monitorinzima podzemnih voda različitih namjena postoje podaci o parametrima koji se mogu koristiti za navedenu svrhu. Podaci o kemizmu podzemne vode postoje za vodocrpilišta na kojima se provodi monitoring na prikladne parametre s dovoljnom

učestalosti (barem 1/mjesečno, idealno kontinuirano online mjerenje). Za bazu podataka o potresima u Republici Hrvatskoj koristi se mreža seizmografa koja je relativno oskudna jer u Hrvatskoj postoji 17 seizmoloških postaja [16]. Dostupni su i podaci drugih izvora o potresima koji se mogu osjetiti na području Hrvatske [17].

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Područje istraživanja

Područje Podravine seizmički je vrlo aktivno i povezano s rasjednim aktivnostima kalničke i bilogorske zone [18], a najbliži seizmograf smješten je na Kalniku [16]. pH je parametar podzemne vode za koji postoji dovoljno dugi i učestali kontinuitet mjerenja koje se provodi u svrhu monitoringa podzemne vode na izvorištima za javnu vodoopskrbu Koprivničkih voda i piezometarskoj mreži slivnog područja (slika 1).



Slika 1. Područje istraživanja – vodocrpilišta Ivanščak i Lipovec u Koprivnici

Koprivnički vodoopskrbni sustav ima 2 vodocrpilišta s ukupno 8 zdenaca (Ivanščak 6 + Lipovec 2) i na svakom od zdenaca se voda kontrolira 1/mjesečno u internom laboratoriju. S obzirom na prostorno-vremenske relacije u svrhu ove analize, svako od izvorišta može se uzeti kao jedna točka, a vrijednost promatranih parametara kao srednja mjesečna vrijednost uzoraka iz svih ispitivanih zdenaca tog izvorišta. S takvom pretpostavkom imamo jedan uzorak mjesečno za svako crpilište. Nadzorna mreža slivnog područja ima 39 kontrolnih piezometara (Ivanščak 16, Lipovec 23). Na svima se mjeri razina podzemne vode ugrađenim mjeračima (očitanje razine 2/dnevno), dok se uzorkovanje i analiza priljevne vode obavljaju na 24 (Ivanščak 9 + Lipovec 15) kontrolnih točaka (uzorkovanje 2 – 6/godišnje). U svrhu ovog istraživanja obrađeni su podaci pH-vrijednosti podzemne vode iz četiri piezometra (KPI 2 i KPI 4 na izvorištu Ivanščak, KP 6 i KP 6A, na izvorištu Lipovec).

2.2. Uzorkovanje, mjerenje i obrada podataka

pH-vrijednost podzemne vode mjerena je na mjestu uzorkovanja; na zdencu pri punom radnom kapacitetu nakon najmanje 8 minuta rada (u pravilu nakon višesatnog rada), a u piezometrima nakon izmjene najmanje 3 volumena. Za uzorkovanje piezometara korištena je namjenska pumpa MP 1 Grundfos. Mjerenje pH-vrijednosti provedeno je multimetarskim uređajima (HACH HQ 40d, WTW Multi 3630, HACH HQ Series Multimeter) i uređaji su redovito provjeravani i umjeravani.

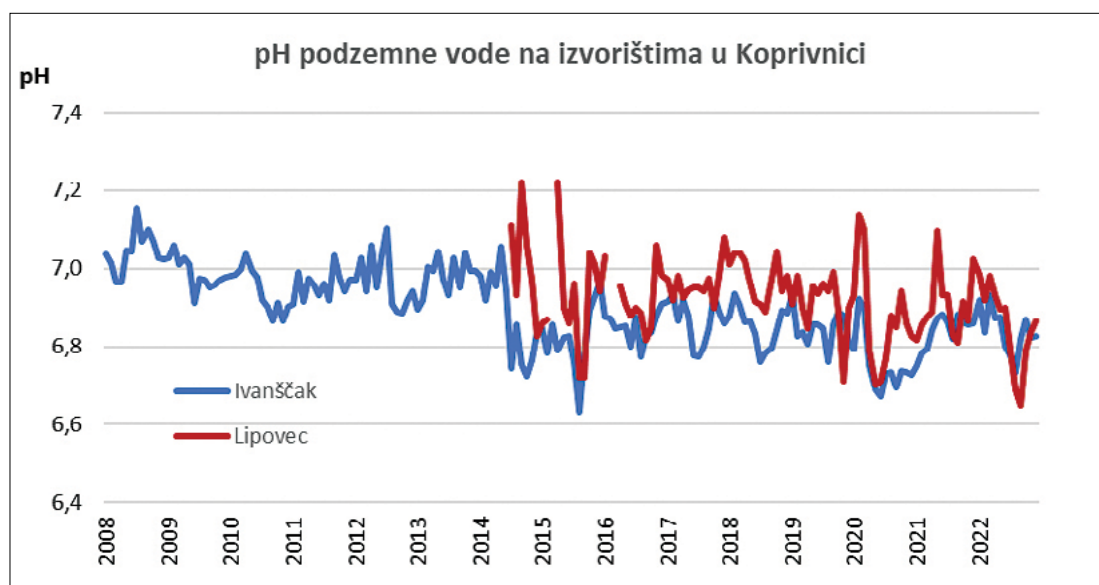
Sukladno teoretskim pretpostavkama, u nizovima podataka pH-vrijednosti podzemne vode na 6 promatranih točaka (2 crpilišta + 4 piezometra) statističkom analizom izdvojeni su periodi relativno naglog i značajnog pada pH-vrijednosti (signal) s obzirom na medij (podzemna voda). Kao statistički kriteriji signala uzeti su:

1. razlika recentne izmjerene pH-vrijednosti i prosjeka prethodna 3 mjerenja,
2. suma triju uzastopnih apsolutnih vrijednosti dobivenih po prvom kriteriju.

U cijelom promatranom periodu po zadanim kriterijima izdvojeno je 5 prvih vrijednosti po jakosti signala (pad pH-vrijednosti).

3. REZULTATI I RASPRAVA

Kao primarne točke istraživanja korišteni su podaci izvorišta Ivanščak i Lipovec (slika 2.)



Slika 2. Prosječne mjesečne pH-vrijednosti podzemne vode

Podaci pH-vrijednosti podzemne vode na kontrolnim piezometrima slivnog područja imaju znatno manje podataka, ali mogu se koristiti na način da se traženi „signal“ pada pH detektiran na primarnim točkama potvrdi na širem području u približno istom periodu (tablica 1).

S obzirom na različitu količinu i učestalost podataka po promatranim točkama, iste se ne mogu uspoređivati bezuvjetno, u smislu da se promatrani signal pada pH traži u točno istom mjernom razdoblju (isti mjesec), već u okolnom vremenskom razdoblju. Kao periodi značajnog pada pH podzemne vode izdvojeni su (tablica 1, slika 2.):

1. sredina 2014. g.
2. zadnji kvartal 2015. g.
3. sredina 2020. g.

Tablica 1. „Signali“ pada pH-vrijednosti podzemne vode

točka	broj uzoraka	period	datum i vrijednost signala pada pH	
			kriterij 1	kriterij 2
vodocrpilište Ivanščak	180	2008. – 2022.	9.2013./-0,13 7.2014./-0,24 8.2015./-0,17 4.2020./-0,12 5.2020./-0,17	7.2014./0,40 9.2014./0,39 10.2015./0,38 12.2015./0,43 6.2020./0,40
vodocrpilište Lipovec	102	7/2014. – 2022.	12.2014./-0,26 6.2015./-0,2 11.2019./-0,23 4.2020./-0,12 5.2020./-0,17	6.2015./0,7 10.2015./0,55 4.2020./0,67 5.2020./0,69 6.2020./0,73
KPI 2 (Ivanščak)	57	10/2009. – 2022.	11.2014./-0,19 5.2015./-0,22 9.2019./-0,2 11.2019./-0,4 7.2020./-0,36	7.2014./0,88 11.2014./0,89 1.2015./1,0 1.2021./0,87 7.2021./0,95
KPI 4 (Ivanščak)	57	10/2009. – 2022.	6.2014./-0,29 7.2014./-0,34 11.201./-0,25 7.2017./-0,31 5.2020./-0,23	6.2014./0,64 7.2014./0,92 11.2014./0,88 1.2015./0,62 1.2017./0,59
KP 6 (Lipovec)	53	2009. – 2022.	11.2010./-0,28 7.2014./-0,28 11.2019./-0,27 4.2020./-0,43 11.2020./-0,46	8.2020./0,79 11.2020./1,21 3.2021./1,23 5.2021./1,11 8.2021./0,82
KP 6A (Lipovec)	53	2009. – 2022.	10.2012./-0,21 12.2014./-0,30 11.2017./-0,44 2.2015./-0,19 8.2015./-0,41	10.2012./0,88 12.2012./0,79 4.2018./0,80 11./2020./0,80 3.2021./0,78

Istaknuti istovjetni signali različitih mikrolokacija

Po navedenim kriterijima može se zaključiti da se pad pH vrijednosti podzemne vode događa na cijelom slivnom području vodocrpilišta, uzvodno i nizvodno, odnosno da pojava nije lokalnog karaktera. Vremenska komponenta pojave ukazuje na istovremenost pojave jer su izvorišta Ivanščak i Lipovec prostorno blizu (4 km), ali su hidrološki vrlo udaljena s obzirom na brzinu i smjer tečenja podzemne vode. Detaljnija vremenska analiza (po danu uzorkovanja) na izvorištu Ivanščak pokazuje da su se promjene pH-vrijednosti dogodile unutar perioda kraćeg od jedan mjesec, što je za medij kakav je podzemna voda gotovo trenutno. Dosadašnja istraživanja pokazuju da dinamika pH podzemne vode na području koprivničkih vodocrpilišta nije posljedica lokalnog antropogenog porijekla [19]. Iako postoje opravdane indikacije da je pojava u određenoj mjeri posljedica globalnih klimatskih trendova [20], analiza režima i sastava oborina ne ukazuje na oborine kao vjerojatni uzrok zabilježenih promjena u podzemnoj vodi. Dodatna je kontraindikacija takvom scenariju već i sama dinamika pH promjena, gdje se povremeni padovi pH-vrijednosti dogode u razdoblju kraćem od mjesec dana, što je za medij kakav je podzemna vode izuzetno brzo.

Od navedenih četiriju preduvjeta neophodnih za uzročno-posljedično povezivanje seizmičke aktivnosti i promjena u podzemnoj vodi ovim istraživanjem utvrđena su tri; unatoč sporadičnoj pojavi, događaji su uočeni

i izmjereni te nisu izravno povezivi s prirodnim pojavama ili antropogenim aktivnostima na površini. Da bi se ispunio i četvrti ključni uvjet, bilo bi potrebno mjeriti seizmičku aktivnost u neposrednom području, kao i detaljnije mjeriti parametre podzemne vode (kontinuirano, online) na koje seizmičke promjene mogu imati utjecaj.

4. ZAKLJUČAK

Karakteristike zabilježenih padova pH-vrijednosti podzemne vode na području Koprivnice jesu:

1. relativno značajno smanjenje ($> 0,2$ pH-jedinice),
2. relativno naglo smanjenje (u periodu kraćem od uzastopnih mjesečnih mjerenja),
3. događa se na cijelom slivnom području (izvorišta i kontrolni piezometri),
4. nije ga moguće izravno povezati s poznatim, prirodnim ili antropogenim uzrocima.

S obzirom na to da je istraživano područje seizmički vrlo aktivno, a u znanstvenoj je literaturi potvrđen utjecaj seizmičkih pojava na sastav podzemne vode, pretpostavlja se da je na području istraživanja moguć utjecaj seizmičkih aktivnosti na podzemnu vodu. U tom kontekstu bila bi vrlo korisna daljnja istraživanja koja bi kontinuirano pratila (mikro)lokalnu seizmičku aktivnost i prikladne parametre podzemne vode. Vodocrpilišta su pogodne lokacije za takva mjerenja jer su već opremljena energetsom, komunikacijskom i mjernom opremom (online mjerenja pH-vrijednosti, mutnoće i vodljivosti).

LITERATURA

- [1] T. Fischer, C. Matyska, J. Heinicke: Earthquake-enhanced permeability – Evidence from carbon dioxide release following the ML 3.5 earthquake in West Bohemia, *EPSL* **460** (2017) 60–67
- [2] G. Chiodini, C. Cardellini, F. Di Luccio, J. Selva, F. Frondini, S. Caliro, A. Rosiello, G. Beddini, G. Ventura: Correlation between tectonic CO₂ Earth degassing and seismicity is revealed by a 10-year record in the Apennines, *Italy. Sci Adv.* **6(35)** (2020)
- [3] C.Y. King, W. Zhang, Z. Zhang: Earthquake-induced groundwater and gas changes. *Pure Appl. Geophys.* **163(4)** (2006) 633–645
- [4] I. Kita, S. Matsuo, H. Wakita: H₂ generation by reaction between H₂O and crushed rock: An experimental study on H₂ degassing from the active fault zone. *J. Geophys. Res.* **87(B13)** (1982) 10789–10795
- [5] M. Sato, A.J. Sutton, K.A. McGee, S. Russell-Robinson: Monitoring of hydrogen along the San Andreas and Calaveras faults in central California in 1980-1984. *J. Geophys. Res.* **91(B12)** (1986) 12315–12326
- [6] M. Stillings, R.J. Lun, S. Pytharouli, Z.K. Shipton, M. Kinali, R. Lord, S. Thompson: Microseismic Events Cause Significant pH Drops in Groundwater, *Geophys. Res. Lett.* (2020)
- [7] L. Claesson, A. Skelton, C. Graham, C. Dietl, P. Torssander, I. Kockum: Hydrogeochemical changes before and after a major earthquake. *Geology.* **32** (2004) 641–644
- [8] D. V. Reddy, P. Nagabhushanam: Chemical and isotopic seismic precursory signatures in deep groundwater: Cause and effect. *Appl. Geochem.* **27** (2012) 2348–2355
- [9] E. Roeloffs: Hydrologic precursors to earthquakes: A review. *Pure Appl. Geophys.* **126** (1998) 177–209
- [10] M. Senthilkumar, D. Gnanasundar, B. Mohapatra, A. K. Jain, A. Nagar, P. K. Parchure: Earthquake prediction from high frequency groundwater level data: A case study from Gujarat, India, *HydroResearch* **3** (2020) 118-123
- [11] R. Grant, F. Leuenberger, W. Balderer, M. E. Newcomer: Ground Water Chemistry Changes before Major Earthquakes and Possible Effects on Animals. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **8** (2011) 1936-1956
- [12] S. Onda, Y. Sano, N. Takahata, T. Kagoshima, T. Miyajima, T. Shibata, D. L. Pinti, T. Lan, N. K. Kim, M. Kusakabe, Y. Nishio: Groundwater oxygen isotope anomaly before the M6.6 Tottori earthquake in Southwest Japan. *Sci. Rep.* **8(1)** (2018) 4800
- [13] G. Igarashi, S. Saeki, N. Takahata, K. Sumikawa, S. Tasaka, Y. Sasaki, M. Takahashi, Y. Sano: Ground-water radon anomaly before the Kobe earthquake in Japan. *Science.* **269** (1995) 60–61
- [14] U. Tsunogai, H. Wakita: Precursory chemical changes in ground water: Kobe earthquake, Japan. *Science.* **269** (1995) 61–63

- [15] D. Pollak, V. Gulam, T. Novosel, R. Avanić, B. Tomljenović, N. Hećej, J. Terzić, J. Stipčević, M. Bačić, T. Kurečić, M. Dolić, I. Bostjančić, L. Wacha, I. Kosović, M. Budić, M. Vukovski, N. Belić, M. Špelić, V. Brčić, J. Barbača, B. Kordić, D. Palenik, R. Filjak, T. Frangen, M. Pavić, K. Urumović, M. Sečanj, B. Matoš, M. Govorčin, M. S. Kovačević, L. Librić: The preliminary inventory of coseismic ground failures related to December 2020 – January 2021 Petrinja earthquake series. *Geol.Croat.* **74/2** (2021) 189-208
- [16] https://www.pmf.unizg.hr/geof/seizmoloska_sluzba/seizmoloske_postaje, 1.8.2023
- [17] <https://www.volcanodiscovery.com/earthquakes/croatia.html>. 1.8.2023
- [18] S. Markušić, M. Herak: Seismic Zoning of Croatia, *Nat.Hazards*, 18 (1998) 269-285
- [19] D. Ruk, J. Nemčić Jurec, V. Oreščanin, I. Kovač, I. Horvat, B. Ivaniš: Dimensional (temporal/spatial) and origin (natural/anthropogenic) characterisation of groundwater quality parameters in alluvial aquifer case study: Ivanščak catchment, Koprivnica, Croatia. *Int. J. Hydrol. Sci. Technol.*, 13 (4) (2022) 403-423
- [20] D. Ruk, I. Horvat, V. Kadija Cmrk, J. Nemčić Jurec, I. Kovač, *Utjecaj globalnog zatopljenja na podzemnu vodu dravskog aluvija koprivničke Podravine*, U: M. Ujević Bošnjak (ur.), *XXVI. Znanstveno stručni skup Voda i javna vodoopskrba (2022) Zbornik radova*, Zagreb, 2022, str. 67-75.

PRAĆENJE *LEGIONELLA* SPP. I MIKROBIOLOŠKA ISPRAVNOST BAZENSKE VODE U PRIMORSKO-GORANSKOJ ŽUPANIJI

SURVEILLANCE OF *LEGIONELLA* SPP. AND MICROBIOLOGI- CAL SAFETY OF POOL WATER IN PRIMORJE-GORSKI KOTAR COUNTY

Darija Vukić Lušić^{1,2}, Arijana Cenov^{1,2}, Marin Glad^{1,2}, Vanda Piškur¹, Neven Sučić¹, Tea Peranić Mehano-
vić¹, Linda Jerinić¹, Dražen Lušić², Dijana Tomić Linšak^{1,2}, Željko Linšak^{1,2}

¹Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Krešimirova 52 a, Rijeka, Hrvatska

²Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci, Braće Branchetta 20, Rijeka, Hrvatska

darija.vukic-lusic@zjzpgz.hr

SAŽETAK

Neadekvatno održavani SPA bazeni povezani su s pojavom legionarske bolesti. U radu su analizirani rezultati ispitivanja bazenske vode (N=6162) u razdoblju od 2018. do 2022. godine u Primorsko-goranskoj županiji. Uzorci su ispitani na fizikalno-kemijske i mikrobiološke pokazatelje, prema Pravilniku koji definira područje kvalitete bazenskih voda (NN 59/2020, 89/2022). Detaljnije je analizirano prisustvo *Legionella* spp., koja je ispitana metodom kultivacije HRN EN ISO 11731:2017. Udio zdravstveno neispravnih uzoraka bazenske vode bio je 35,0 %, od toga 37,3 % iz zatvorenih i 32,7 % iz otvorenih bazena; 36,0 % iz bazena punjenih slatkom, a 34,0 % morskom vodom. Standarde iz Pravilnika nije zadovoljilo 51,5 % uzoraka uzetih iz zabavnih bazena te 44,6 % iz hidromasažnih kada. *Legionella* spp. potvrđena je kod 0,7 % ispitanih uzoraka (6/881). Pet od šest uzoraka pozitivnih na legionele uzeti su iz hidromasažnih kada, a kod svih je temperatura vode bila iznad 30 °C. Jedan uzorak s dokazanom legionelom bio je iz rekreacijskog bazena, a također samo jedan iz bazena punjenog morskom vodom. Smatra se da je broj legionelozna povezanih s izlaganjem bazenskoj vodi i bazenskom okruženju podcijenjen. Stoga je od iznimne važnosti donošenje učinkovitih javnozdravstvenih mjera, točnije izvješćivanje o pojavi bolesti te praćenje i nadzor legionela u okolišu.

Ključne riječi: bazeni, hidromasažne kade, zdravstvena ispravnost, mikrobiološki pokazatelji, *Legionella* spp., temperatura vode

ABSTRACT

Poorly maintained hot tubs are associated with the occurrence of Legionnaires' disease. The paper analyses the results of swimming pool water examination (N=6162), in the period from 2018 to 2022, in Primorje-Gorski Kotar County. Samples were analysed for physico-chemical and microbiological parameters, in accordance with the Ordinance defining pool water quality (Official Gazette Nos. 59/2020 and 89/2022). The presence of *Legionella* spp. was tested using the cultivation method HRN EN ISO 11731:2017, and analysed in more detail. The proportion of non-compliant pool water samples was 35.0%, of which 37.3% came from closed pools and 32.7% from open pools; 36.0% from pools filled with freshwater and 34.0% with seawater. The proportion of non-compliant samples was 51.5% from recreational pools and 44.6% from hot tubs. *Legionella* was detected in 0.7% of the samples tested (6/881). Five of the six *Legionella*-positive samples came from hot tubs, and, in all of them, water temperature was above 30 °C. One sample with detected *Legionella* came from a recreational pool, as was an additional one from a pool filled with seawater. It is believed that the number of cases of legionellosis associated with exposure to pool water and pool environment is underestimated. It is, therefore,

extremely important to take effective public health measures, to report the occurrence of the disease more accurately and to improve the monitoring and control of *Legionella* in the environment.

Keywords: swimming pools, hot tubs, water safety, microbiological parameter, *Legionella* spp., water temperature

1. UVOD

Legionella je nesporogena, aerobna, Gram-negativna štapičasta bakterija koja pripada porodici *Legionellaceae*. Unatoč istraživačkim naporima koji su razjasnili mnoge relevantne strukturne, molekularne i medicinske činjenice u patogenosti legionele, legionarska bolest (engl. Legionnaires' disease, LD) i dalje predstavlja stalnu prijetnju javnom zdravlju. Do infekcije ljudi legionelom dolazi udisanjem kontaminiranog aerosola, rjeđe aspiracijom ili putem vlažne zemlje. Virulencija legionela temelji se na njezinoj sposobnosti da iskoristi višestruke molekularne putove stanice domaćina, kako bi osigurala brzu replikaciju i širenje. Prilikom infekcije ljudi, ove bakterije se umnožavaju u alveolarnim makrofagima, uzrokujući legioneloze. Bolest se javlja kao legionarska bolest, ozbiljna atipična upala pluća, s popratnim oštećenjem unutrašnjih organa. Također se može javiti kao blaga bolest pod nazivom Pontijačka groznica, koja je ime dobila po epidemiji iz 1967. godine u gradu Pontiac (SAD, Michigan). Riječ je o srednje ozbiljnoj, kratkotrajnoj febrilnoj bolesti nalik gripi, s razdobljem inkubacije od 24 do 48 h. Bolest se javlja bez pneumonije te prolazi spontano, bez primjene terapije. Utječe na do 95 % izloženih osoba. Vrlo rijetko javlja se i ekstra-pulmonalni sindrom, kada se *Legionella* širi iz respiratornog sustava u krv te može napasti srce, centralni živčani sustav, bubrege, jetru, crijeva [1].

Bakterija je otkrivena 1976. godine u Philadelphiji (SAD), kada je na sastanku 4400 američkih ratnih vojnih veterana (legionara) u hotelu Bellevue Stratford izbila epidemija teške upale pluća, pri čemu je oboljela 221 osoba (uključujući i prolaznike), od čega su 34 (15 %) osobe preminule [2]. Uzročnik je izoliran šest mjeseci kasnije, zahvaljujući naporima velikog tima istražitelja iz Pensilvanije i Centra za kontrolu i prevenciju bolesti (engl. *Centers for Disease Control and Prevention*, CDC, Atlanta), na čelu s Davidom Fraserom. Utvrđeno je da je izvor infekcije klimatizacijski sustav hotela. U čast preminulim legionarima i gradu u kojem je otkrivena, bakterija je nazvana *Legionella pneumophila*. Retrospektivnom analizom zamrznutih seruma pojava legioneloza otkrivena je još 1947. godine, tako da se nije radilo o novoj, nego o novootkrivenoj bakteriji.

Razdoblje inkubacije legionarske bolesti traje 2 – 10 dana, najčešće 6 – 7 dana, međutim, inkubacija može trajati i dulje, čak i do 20 dana. Nema jasnih znakova koji omogućavaju razlikovanje legionarske bolesti od drugih oblika pneumonije. Najčešći simptomi bolesti jesu glavobolja, bol u mišićima, zimica, temperatura od 40 °C naviše, zatim suhi kašalj i otežano disanje. Kod 25 – 50 % slučajeva javlja se dijareja, a kod oko 50 % slučajeva neurološke smetnje. U općoj populaciji izloženo je 0,1 – 5 % ljudi, dok je kod hospitaliziranih osoba izloženost veća te se kreće između 4 – 14 %. Kod 10 – 15 % slučajeva ishod je letalan (5 % kod opće populacije, do 15 % kod imunokompromitiranih i hospitaliziranih osoba), a u slučaju pogrešne dijagnoze i neliječenja, i do 30 – 50 % [3].

Unutar roda *Legionella* do sada je diferencirano najmanje 66 vrsta, od kojih je za više od polovice dokazana patogenost za ljude. Prva opisana i najčešći uzročnik bolesti jest *L. pneumophila*, a slijede je *L. micdadei*, *L. bozemanii*, *L. dumoffii*, i *L. longbeachae*, koja u Australiji i Novom Zelandu čini oko 30 % slučajeva [4]. Unutar pojedinih vrsti razlikuju se serogrupe (SG), trenutno ih se broji više od sedamdeset. *L. pneumophila* može se serološki klasificirati u 16 serogrupa, od kojih je za sada formalno numerirano njih 14 (što podržavaju i komercijalno dostupni antigenski testovi), te jedna nova serogrupa imena Lansing 3 (još uvijek nenumerirana) [5, 6]. Globalno, serogrupe 1, 4 i 6 su najvirulentnije, iako to ovisi o zemljopisnom položaju, vrsti objekta i izloženoj populaciji [7].

Na području Europe oko 70 % slučajeva LD uzrokuje *L. pneumophila* SG 1 (originalni Philadelphia soj), 20 – 30 % uzrokuju serogrupe 2 – 14, a 5 – 10 % uzrokuju druge vrste legionela. Dakle, *L. pneumophila* SG 2–16 uzrokuje do 30 %, iako čini više od 50 % izolata iz okoliša [8]. Nepodudarnost između okolišnih i kliničkih izolata prije ukazuje na postojanje razlika u virulenciji, nego na veću zastupljenost u vodi distribucijskog sustava [8], a isto tako se pripisuje ograničenjima urinarnog antigenskog testa, kojim se primarno detektira *L. pneumophila* SG 1.

Ova bakterija ubikvitarna je u vodenim staništima, gdje se adaptirala na intracelularno razmnožavanje u različitim protozoama, uglavnom amebama [9], a može biti prisutna i kao slobodnoživuća stanica odnosno vezana za biofilm. Simbiotski raste s bakterijama vezanim za površinu biofilma, u čijim se stabilnim strukturama legionela štiti, što ju čini znatno otpornijom od planktonskih legionela. Dijelovi biofilma u vodoopskrbnom se sustavu u bilo kojem trenutku mogu otkinuti, što dovodi do resuspenzije legionela, kolonizacije ostalih dijelova sustava uz povoljne uvjete te rekontaminaciju vode nakon dezinfekcije.

Legionella posjeduje flagele (polarne i subpolarne), koje joj omogućuju pokretljivost, i pile, uz pomoć kojih se adherira na površinu. U vodnim sustavima legionela se veže i kolonizira površine različitih materijala poput plastike, propilena, polistirena, stakla i drva. U usporedbi s većinom bakterija koje obitavaju u vodi, vrlo je otporna na vanjske uvjete, posebno na niže pH vrijednosti i kratko izlaganje višim temperaturama [1]. Neke vrste bolje rastu u prisutnosti više koncentracije CO₂ u atmosferi. *Legionella* spp. jesu biokemijski relativno inertne te se ne mogu identificirati pomoću konvencionalnih biokemijskih testova, dok je bojenje po Gramu slabo. Biokemijski testovi koji pomažu isključiti druge organizme uključuju katalazu (pozitivna ili slabo pozitivna), oksidazu (varijabilna) i ureazu (negativna). Sve su vrste asaharolitične, ne oksidiraju niti fermentiraju ugljikohidrate. Kao glavni izvor ugljika i energije služe im aminokiseline. Posjedovanje enzima i sadržaj masnih kiselina razlikuje se među vrstama. Dok se u prirodi može naći u negostoljubivim kompetitivnim sredinama, u in vitro uvjetima kultivacija legionela je relativno teška i dugotrajna, a hranjive podloge u sastavu moraju sadržavati L-cistein, soli željeza i alfa ketoglutarat. Konačna identifikacija može se provesti korištenjem lateks aglutinacije za određivanje serogrupa, DFA testom (engl. direct immunofluorescence; test direktne imunofluorescencije), sekvenciranjem DNA ili masenom spektrometrijom s laserskom desorpcijom uz pomoć matrice (matrix assisted laser desorption / ionization time of flight mass spectrometry, MALDI-TOF MS), iako je nekoliko studija pokazalo nepouzdanu učinkovitost ove metode u identifikaciji non-*L. pneumophila* vrsta [10].

Prirodni rezervoar legionela jesu vodna tijela: potoci, rijeke, jezera, ribnjaci, površinske i podzemne vode te morska voda, a u njima se obično nalaze u malom broju te ih se ne povezuje s prijenosom bolesti. Do pojave visokih koncentracija i kolonizacije legionela dolazi u umjetnom vodnom okolišu, u objektima koje je čovjek izgradio zbog vlastitog komoditeta, a u kojima postoji potencijal stvaranja aerosola. To su: vodeni tornjevi rashladnih uređaja, vodoopskrbni sustavi većih smještajnih objekata (hotela, domova), brodovi, tvornice, protupožarni sustavi, cijevi za polijevanje, fontane, ovlaživači zraka, SPA bazeni, saune, vodni sustavi dentalnih jedinica. Objektima posebno visokog rizika za prijenos LD smatraju se zdravstvene ustanove, uključujući bolnice, zdravstvene centre, hospicije, dentalne jedinice i jedinice za hemodijalizu, i to zbog često starih vodovodnih sustava te primjene medicinskih pomagala za liječenje imunokompromitiranih pacijenata [9, 10]. Vjerojatnost da će doći do zaraze legionelom ovisi o više čimbenika: koncentraciji bakterija u vodi, sposobnosti stvaranja aerosola, učinkovitosti širenja aerosola te imunološkom odgovoru izložene osobe.

Bakterija podnosi temperaturu od 0 - 63 °C, a na više temperature je osjetljiva. Nije termofilna, ali je termotolerantna, što joj daje kompetitivnu prednost u odnosu na druge mikroorganizme. U prirodi preživljava i razmnožava se u temperaturnom rasponu 25 – 45 °C, (optimalno 37 – 42 °C, raspon temperatura koje eliminiraju konkurentsku mikrobnu populaciju). Na temperaturi nižoj od 20 °C se ne umnožava, stoga je jedna od preventivnih mjera čuvanje i distribucija vode ispod 25 °C, idealno ispod 20 °C (pri čemu bivaju potisnute drugim mikroorganizmima). Međutim, zbog dugog preživljavanja na nižim temperaturama, do proliferacije

dolazi kada temperatura poraste. Na 50 °C može izdržati nekoliko sati, a temperatura iznad 60 °C ubija 90 % bakterija unutar dvije minute. Prilikom uzorkovanja, poželjno je uzorke vode dostaviti u roku od jednog dana, svakako ne više od dva dana, što je posebno važno ako uzorak sadrži dezinficijens. Naime, žive stanice bakterija tijekom transporta izložene su promjenama. Bakterije se mogu vezati na stjenke boce, postati nekulturable ili odumrijeti. Za legionele to je najizraženije na temperaturama 0 – 6 °C. Osim toga, rast heterotrofnih organizama stimuliran je pri i iznad 20 °C. Kako bi se minimalizirale ove promjene, preporučuje se uzorke za analizu legionela čuvati na (6±2) °C. Uzorci bazenske vode s višom temperaturom trebaju biti ohlađeni odmah nakon uzorkovanja.

Godine 1986. u Londonu je osnovana Europska radna skupina za infekcije legionelom – EWGLI (engl. *European Working Group for Legionella Infections*), koja prikuplja i dijeli informacije i iskustva s ciljem smanjenja rizika od legionarske bolesti. Od 2010. godine nadzor nad legionelozama u Europi provodi Europska mreža za nadzor legionarske bolesti (engl. *European Legionnaires' Disease Surveillance Network*, ELDSNet), pod koordinacijom Europskog centra za sprečavanje i kontrolu bolesti – ECDC (engl. *European Centre for Disease Prevention and Control*). Epidemiolozi, mikrobiolozi i javnozdravstveni djelatnici uključeni u ovu organizaciju imaju za cilj identifikaciju javnozdravstvenog rizika, unaprjeđenje prevencije identifikacijom klastera bolesti te praćenje epidemioloških trendova.

Loše održavani SPA bazeni povezani su s nekoliko pojava izbijanja legionarske bolesti. Na nizozemskoj izložbi cvijeća 1999. godine SPA bazen bio je uzrok 188 slučajeva legionarske bolesti [11]. Godine 2012. u Ujedinjenom Kraljevstvu 21 slučaj bio je povezan s loše održavanim pokaznim SPA bazenom u maloprodajnoj trgovini [12]. Voda SPA bazena, ako nije dezinficirana, predstavlja idealne uvjete za rast legionela. Povišena temperatura vode pogoduje proliferaciji legionela, a u procesu stvaranja mjehurića nastaju aerosoli, sitne kapljice vode koje korisnik ili druge osobe u neposrednoj blizini, uključujući i osoblje, mogu lako udahnuti [13]. U Engleskoj je u razdoblju od 2002. do 2018. godine zabilježeno sedam slučajeva legioneloza, povezanih sa SPA bazenima [14]. Cilj ovog rada bio je prikazati zdravstvenu ispravnost bazenske vode u Primorsko-goranskoj županiji u razdoblju 2018. – 2022. g., s posebnim naglaskom na mikrobiološke pokazatelje te prisustvo bakterija iz roda *Legionella*.

2. MATERIJALI I METODE

U petogodišnjem razdoblju istraživanja od 2018. do 2022. g. (dodatno i siječanj – travanj 2023.) ukupno je ispitano 6162 uzoraka bazenske vode iz 240 bazena na području Primorsko-goranske županije.

Uzorkovanje bazenske vode provedeno je na način da je jedna litra vode prikupljena u sterilnu staklenu, polietilensku ili sličnu bocu. Bazenska voda prikupljala se na dubini od 30 cm, na mjestima udaljenim oko jedan m od ruba bazena. Klor je inaktiviran dodatkom 0,5 mL 0,1 N natrij tiosulfata ili kalij tiosulfata u spremnik od jedne litre vode. Uzorci su dostavljeni u laboratorij čim prije moguće.

Detekcija i kvantifikacija *Legionella* spp. iz uzoraka bazenske vode provedena je metodom kultivacije prema normi HRN EN ISO 11731:2017. Jedna litra uzorka vode koncentrirana je filtracijom kroz polikarbonatni membranski filter s porama veličine 0,2 µm, promjera 47 mm (Pall Corporation, Ann Arbor, Michigan, SAD). Filter je zatim prebačen u sterilni spremnik s navojnim čepom, dodano je 10 mL destilirane vode, pomoću sterilnih škara filter je izrezan na komadiće, kako bi se olakšalo ispiranje stanica. Spremnik je smješten u ultrazvučnu kupelj na 35 Hz najmanje 2 minute (kako bi mikroorganizmi s membranskog filtra prešli u tekućinu). Nakon ultrazvučne kupelji uzorak se termostatirao na 55 °C tijekom 20 minuta, u cilju smanjenja rasta ne-ciljanih mikroorganizama koji bi mogli ometati kultivaciju legionela. Volumen od 0,1 mL toplinski obrađenih uzoraka raspoređen je po selektivnoj hranjivoj GVPC podlozi (engl. *Glycine Vancomycin Polymyxin B Cycloheximide*, OXOID, Basingstoke, UK). Inokulirani GVPC medij inkubiran je do 10 dana na (36±1) °C u

vlažnoj atmosferi s 2,5 % CO₂ i ispitivan svaka 2-3 dana. Suspektne kolonije presađene su na BCYE agar (agar s puferiranim ugljenim ekstraktom kvasca, OXOID, Basingstoke, UK) te na krvni agar, a ploče su inkubirane na (36±1) °C >2 dana. Kolonije s karakterističnim morfološkim značajkama, koje su rasle na BCYE agaru, a nisu porasle na krvnom agaru, smatrane su suspektnom legionelom. Izolirane kolonije potvrđene su pomoću komercijalno dostupnog testa aglutinacije (DrySpot Legionella Latex Test, Oxoid), koji omogućuje odvojenu identifikaciju *L. pneumophila* SG 1 i SGs 2-14. Granica detekcije primijenjene metode je 10 CFU/100 mL.

Ostali mikrobiološki pokazatelji ispitani su sljedećim metodama: broj kolonija na temperaturi inkubacije 37 °C (UBB/37) metodom HRN EN ISO 6222:2000; *Escherichia coli* metodom HRN EN ISO 9308-1:2014/A1:2017; *Pseudomonas aeruginosa* metodom HRN EN ISO 16266:2008; *Staphylococcus aureus* metodom APHA, Standard methods 9213 B, 2017; 23rd. Ed.

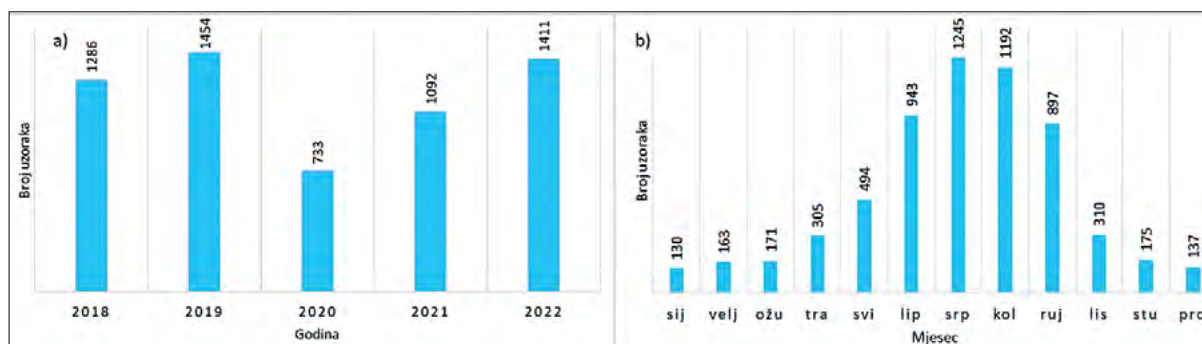
Fizikalno-kemijski parametri ispitani su sljedećim metodama: boja prema APHA Standard Methods 23rd Ed. 2017. 2120 C; mutnoća prema HRN EN ISO 7027-1:2016; pH prema HRN EN ISO 8467:2001; električna provodljivost prema HRN EN 27888:2008; oksidativnost prema HRN EN ISO 8467:2001; trihalometani prema HRN EN ISO 10301:2002; slobodni rezidualni klor (SRK) prema HRN EN ISO 7393-2:2018, redoks potencijal prema APHA Standard Methods 23rd Ed. 2017. 2580 B.

Rezultati su prikazani pomoću deskriptivne statistike: relativna frekvencija, aritmetička sredina i medijan, standardna devijacija (SD), interkvartilni raspon (IQR) i raspon podataka kao mjere disperzije podataka, kao i grafički. Normalnost distribucije podataka testirana je pomoću Kolmogorov-Smirnovljevog testa. S obzirom na to da distribucija podataka nije slijedila normalnu razdiobu, korelacijska analiza provedena je primjenom Spearmanovog koeficijenta korelacije, a za testiranje statističke značajnosti razlika između pojedinih skupina podataka primijenjeni su Mann-Whitney U i Kruskal-Wallis H test. Statistička analiza provedena je pomoću programskog paketa TIBCO Statistica v. 14.0.1.25 (TIBCO Software Inc., Palo Alto, CA, SAD), na razini značajnosti p<0,05.

3. REZULTATI I RASPRAVA

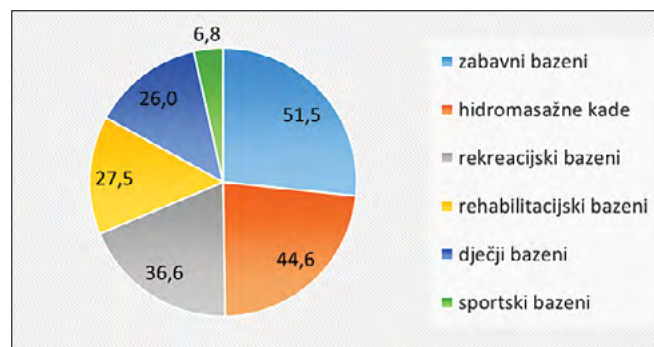
1.2 Zdravstvena ispravnost bazenske vode

Tijekom razdoblja istraživanja ukupno je ispitano 6162 uzoraka bazenske vode. Najveći broj uzoraka ispitan je 2019. godine (1454), a upola manje u pandemijskoj 2020. godini (733), slika 1a. Mjesečna distribucija broja uzoraka je očekivana, s pikom u srpnju (1245) i kolovozu (1192), kada je najveći broj vanjskih bazena u uporabi (slika 1b).



Slika 1. Vremenska distribucija u ispitanih uzoraka istraživanom razdoblju od 2018. do 2022. godine
a) godišnja i b) mjesečna

Od ukupno uzetih uzoraka, 2158 je bilo zdravstveno neispravno (35 %). Uzoraka uzetih iz otvorenih bazena bilo je 3133 (50,8 %), a iz zatvorenih 3029 (49,2 %). Kriterije zdravstvene ispravnosti prema Pravilniku o sanitarno-tehničkim i higijenskim uvjetima bazenskih kupališta te o zdravstvenoj ispravnosti bazenskih voda (NN 59/2020, 89/2022) nije zadovoljilo 37,3 % uzoraka iz otvorenih i 32,7 % uzoraka iz zatvorenih bazena. Ispitano je 4263 uzoraka iz slatkovodnih bazena (69,2 %) i 1899 uzoraka iz bazena punjenih morskom vodom (30,8 %). Standarde zdravstvene ispravnosti propisane Pravilnikom (NN 59/2020, 89/2022) nije zadovoljilo 36,0 % uzoraka slatke i 34,0 % uzoraka morske vode. Bazeni su prema svojoj namjeni podijeljeni u šest kategorija: najveći broj uzoraka prikupljen je iz rekreacijskih bazena (3493; 56,7 %), zatim hidromasažnih kada (uključujući SPA bazene, whirlpool, wellness, 1279; 20,8 %), dječjih (691; 11,2 %), sportskih (395; 6,4 %), rehabilitacijskih (236; 3,8 %), a najmanji broj iz kategorije zabavnih bazena (68; 1,1 %). Udio uzoraka prema namjeni bazena koji nisu zadovoljili propisane kriterije kretao se u rasponu od 6,8 % (sportski bazeni) do 51,5 % (zabavni bazeni). Udio nesukladnih uzoraka iz hidromasažnih kada bio je 44,6 %, slika 2.



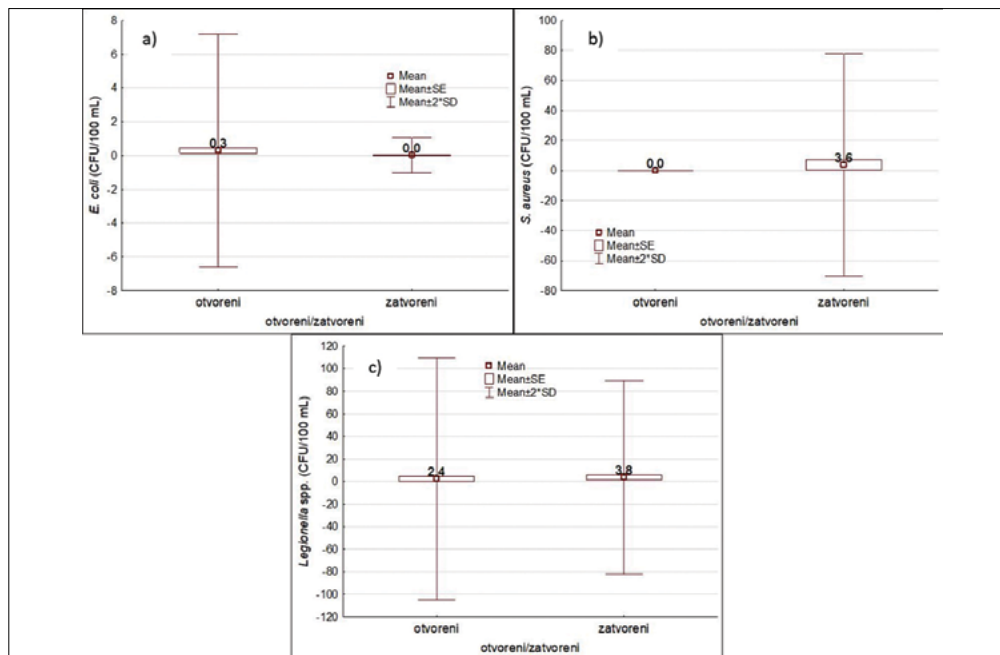
Slika 2. Udio zdravstveno neispravnih uzoraka bazenske vode prema pojedinim kategorijama namjene bazena

U istraživanju provedenom u Engleskoj [14] u razdoblju od 2002. do 2018. godine, od sedam slučajeva pojave legioneloze povezane sa SPA bazenima, šest ih je bilo u komercijalnim okruženjima poput hotela, dok je jedan slučaj bio vezan za stambenu jedinicu. To ukazuje na potencijalnu izloženost velikog broja korisnika, kao i na značajnost ovog javnozdravstvenog problema. Medijan broja slučajeva po izbijanju bio je četiri (raspon 2 – 115), medijan broja hospitaliziranih slučajeva tri (raspon 0 – 21), a medijan broja smrtnih slučajeva nula (raspon 0 – 2) po incidentu.

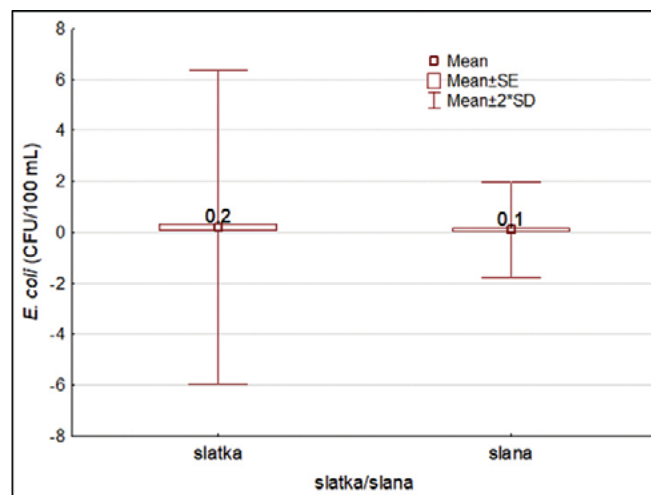
Statistički značajno veće vrijednosti kod uzoraka iz zatvorenih bazena u odnosu na uzorke iz otvorenih bazena dobivene su za sljedeće pokazatelje: temperatura vode (M-W test, $Z=-20,08$, $p<0,0001$), SRK (M-W test, $Z=7,44$, $p<0,0001$), *S. aureus* (M-W test, $Z=-2,83$, $p=0,005$), *L. pneumophila* (M-W test, $Z=-1,98$, $p=0,047$). Nasuprot tome, uzorci uzeti u otvorenim bazenima imali su statistički značajno veće vrijednosti od uzoraka iz zatvorenih bazena za sljedeće pokazatelje: elektroprovodljivost (M-W test, $Z=-4,34$, $p<0,0001$), THM (M-W test, $Z=7,44$, $p<0,0001$), *E. coli* (M-W test, $Z=2,68$, $p=0,007$), slika 3. U istraživanju provedenom u gradu Valladolid, Španjolska [15], u razdoblju od 2013. do 2016. godine na 12 bazena otkriveno je 1,47 % uzoraka iz zatvorenih bazena i 1,28 % iz otvorenih bazena pozitivnih na *L. pneumophila*.

Statistički značajno veće vrijednosti kod uzoraka iz bazena punjenih slatkom vodom u odnosu na uzorke iz bazena punjenih slanom vodom dobivene su za sljedeće pokazatelje: temperatura vode (M-W test, $Z=2,57$, $p=0,01$), pH (M-W test, $Z=3,35$, $p=0,0007$), SRK (M-W test, $Z=5,96$, $p<0,0001$), *E. coli* (M-W test, $Z=-2,88$, $p=0,004$). U uzorcima iz bazena punjenih slanom vodom statistički značajno veće vrijednosti u odnosu na slatkovodne uzorke zabilježene su za: elektroprovodljivost (M-W test, $Z=-20,86$, $p<0,0001$), THM (M-W test, $Z=-9,39$, $p<0,0001$), slika 4.

Prema namjeni bazena, uzorci vode uzeti iz hidromasažnih kada imali su najvišu temperaturu vode (K-W test, $N=881$, $H=236,32$, $p<0,0001$), što se pokazalo statistički značajnom razlikom. Najveća mutnoća mjerena

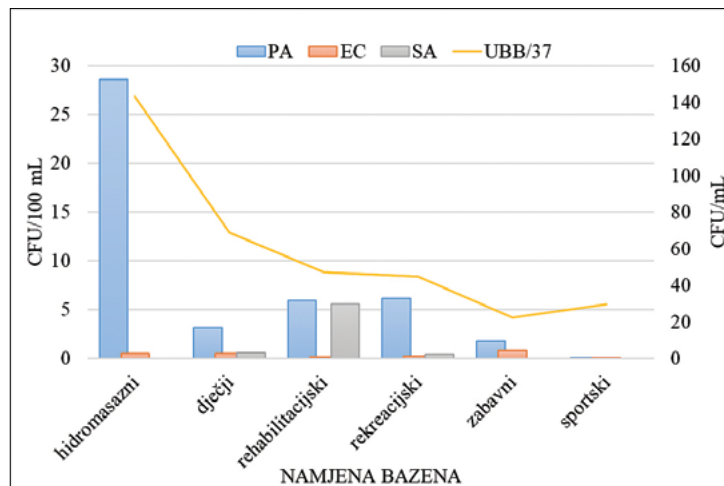


Slika 3. Mikrobiološki pokazatelji sa statistički značajnom razlikom u srednjim vrijednostima u uzorcima uzetim iz otvorenih i zatvorenih bazena: a) *E. coli*, b) *S. aureus*, c) *Legionella* spp. „Boxplotovi“ pokazuju: srednja vrijednost (□), Srednja vrijednost±standardna pogreška ("box"), Srednja vrijednost±2xStandardna devijacija (brkovi, "whisker")



Slika 4. Mikrobiološki pokazatelj *E. coli* sa statistički značajnom razlikom u srednjim vrijednostima u uzorcima uzetim iz otvorenih i zatvorenih bazena. „Boxplotovi“ pokazuju: srednja vrijednost (□), Srednja vrijednost±standardna pogreška ("box"), Srednja vrijednost±2xStandardna devijacija (brkovi, "whisker")

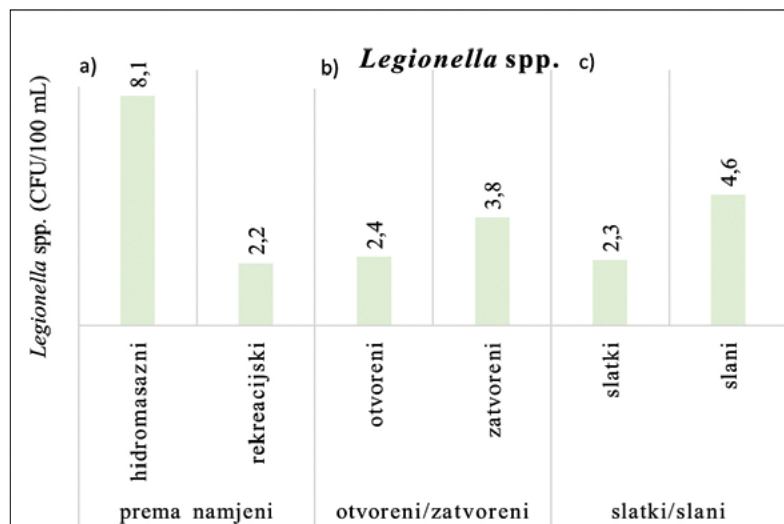
je u zabavnim bazenima (K-W test, N=857, H=25,67, p=0,0001). Najviše vrijednosti za elektroprovodljivost mjerene su u rehabilitacijskim bazenima (K-W test, N=858, H=25,19, p=0,0001). Oksidativnost, koncentracija THM i SRK vrijednosti bile su najviše u zabavnim bazenima (K-W test, N=345, H=33,29, p<0,0001, N=849, H=33,35, p<0,0001, N=878, H=26,93, p=0,0001). Iako se vrijednosti mikrobioloških pokazatelja između bazena svrstanih u pojedinu kategoriju prema namjeni razlikuju (slika 5), razlike nisu bile statistički značajne. Međutim, uočljivo je da hidromasažne kade i bazeni imaju znatno višu koncentraciju *P. aeruginosa* u odnosu na ostale kategorije bazena.



Slika 5. Vrijednosti mikrobioloških pokazatelja u bazenima kategoriziranim po namjeni

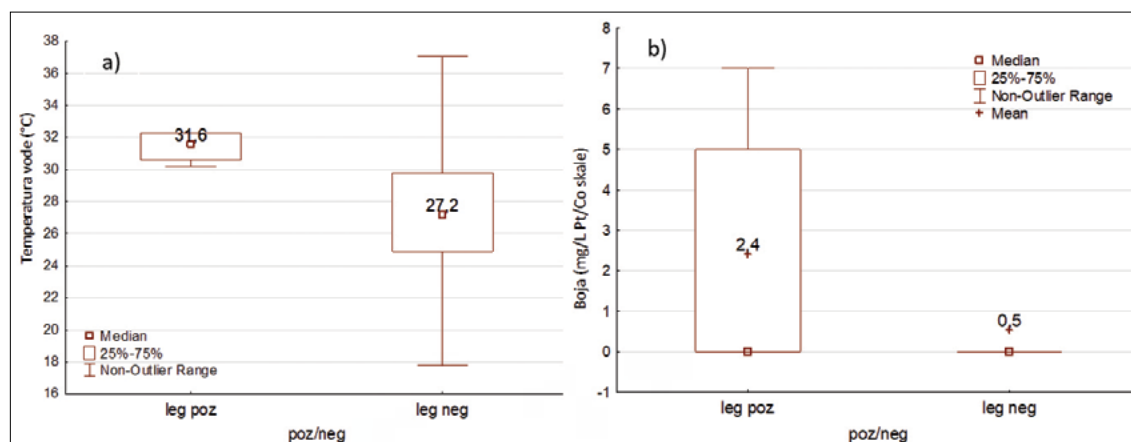
1.2 Prisutnost *Legionella* spp. u bazenskoj vodi

Tijekom promatranog razdoblja *Legionella* spp. dokazana je u šest od 881 uzoraka (0,7 %) bazenske vode, četiri izolata potvrđena su kao najvirulentniji soj SG 1, a dva izolata kao SG 2-14. Većina uzoraka bila je slabo kontaminirana, s rasponom kretanja broja legionela od 30 do 1200 CFU/100 mL. Pet od šest uzoraka pozitivnih na legionele uzeto je iz hidromasažnih kada, (5/177; 2,8 %), dok je jedan uzorak bio iz rekreacijskog bazena (1/547; 0,2 %). Pet od šest bazena s dokazanim prisustvom *Legionella* spp. bili su zatvoreni bazeni punjeni slatkim vodom, međutim, najviša dokazana koncentracija ove bakterije (1200 CFU/100 mL) ipak je utvrđena u otvorenom bazenu punjenom slanom vodom. Pokusi u laboratorijskim uvjetima pokazali su da sojevi *L. pneumophila* mogu preživjeti u morskoj vodi do 7 dana, a vrijeme preživljavanja produljuje se dodavanjem slatke vode, odnosno razrjeđivanjem morske vode, što svakako treba uzeti u obzir kod upravljanja bazenima i procjene rizika od širenja legionarske bolesti [16]. Medijan broja legionela bio je najviši za hidromasažne kade (8,1; slika 6.).



Slika 6. Srednje vrijednosti *Legionella* spp. prema a) namjeni bazena ($N_{\text{hidromasažni}} = 1279$, $N_{\text{rekreacijski}} = 3493$, b) tipu bazena ($N_{\text{otvoreni}} = 500$, $N_{\text{zatvoreni}} = 381$) c) vrsti vode za punjenje ($N_{\text{slatki}} = 4263$, $N_{\text{slani}} = 1899$) (bazeni prema namjeni prikazani su samo za hidromasažne i rekreacijske bazene, jer u ostalim kategorijama nije bilo uzoraka pozitivnih na legionele)

U petogodišnjem istraživanju prisutnosti legionele u whirlpool bazenima hotela na Kanarskim otocima (2015. – 2019.), Španjolska [17], ispitano je 1163 uzoraka bazenske vode. *Legionella* spp. dokazana je u 55 uzoraka, što čini udio od 4,7 % ispitanih uzoraka. Od pozitivnih izolata, više od polovice pripadalo je soju *L. pneumophila* SG 1 (29/55; 52,7 %), za 22 izolata (40,0 %) utvrđeno je da pripadaju soju *L. pneumophila* SG 2-14, dok su četiri izolata (7,3 %) identificirana kao ne-*L. pneumophila*.



Slika 7. Vrijednosti medijana a) temperature i b) boje, u uzorcima bazenske vode pozitivnim i negativnim na legionele. Boxplotovi“ pokazuju: srednja vrijednost (+), srednja vrijednost (□), interkvartilni raspon ("box") – prvi kvartil (25. centil) i treći kvartil (75. centil), raspon podataka ("whisker" – minimum i maksimum u podacima).

Da rizik od širenja legionarske bolesti nije prisutan samo tijekom korištenja bazena nego i u cijelom bazenskom okruženju, pokazalo je istraživanje u Bologni, Italija [18]. Uzorci vode uzimani su na 12 bazena i pripadajućih tuševa, a rezultati su ukazali na veći rizik od širenja LD uslijed tuširanja u usporedbi s korištenjem bazena. Naime, od 48 ispitanih uzoraka bazenske vode, u dva je utvrđeno prisustvo legionele (2/48; 4,2 %), s dokazanim vrstama *L. micdadei* i *L. bozemanii*. Od 48 uzoraka tople vode uzetih na tuševima, legionela je dokazana u 27 uzoraka (27/48; 56,3 %), i to 19 *L. pneumophila* te 18 drugih vrsta.

Općenito se smatra da se legionarska bolest kod bolesnika s upalom pluća ne dijagnosticira u dovoljnom broju. Razlozi tome su mnogobrojni, a među važnijima je ograničenje urinarnog antigenog testiranja, iako su se na tržištu pojavili serološki testovi na uzročnike atipičnih upala pluća. Navedeno svakako utječe na nedovoljno otkrivanje manjih incidenata povezanih s hidromasažnim kadama. Stoga smatramo da je od iznimne važnosti donošenje odgovarajućih javnozdravstvenih mjera suzbijanja širenja bolesti te pravovremene identifikacije klastera, poboljšano izvješćivanje o bolesti te praćenje i nadzor legionela u okolišu. Iskustva i znanje iz prethodnih slučajeva pojave bolesti moraju se koristiti ne samo za poboljšanje mjera sanacije, već i za unaprjeđenje preventivnih mjera.

4. ZAKLJUČAK

U petogodišnjem razdoblju od 2018. do 2022. godine, u Primorsko-goranskoj županiji ispitano je 6162 uzoraka bazenske vode, pri čemu najveći broj uzoraka u 2019. a najmanji u 2020. godini. Prema mjesečnoj distribuciji, najviše uzoraka ispitano je u srpnju i kolovozu. Udio zdravstveno neispravnih uzoraka ukupno je iznosio 35 %, od toga 37,3 % u zatvorenim i 32,7 % u otvorenim bazenima; 36,0 % kod bazena punjenih slatkom, a 34,0 % morskom vodom. U uzorcima zatvorenih bazena srednja vrijednost koncentracije *S. aureus* i *Legionella* spp. bio je viši u odnosu na otvorene bazene, kod kojih je mjerena viša koncentracija *E. coli*. *E. coli* je također utvrđena u višoj koncentraciji u bazenima punjenim slatkom vodom, u odnosu na bazene punjene slanom vodom. Sagledavajući kategorije bazena prema njihovoj namjeni, najveći udio zdravstveno neispravnih uzoraka zabilježen je kod

zabavnih bazena (51,5 %) te hidromasažnih kada (44,6 %). U uzorcima vode iz hidromasažnih kada utvrđena je značajno viša temperatura kao i koncentracija bakterije *P. aeruginosa*. *Legionella* je potvrđena kod 0,7 % ispitanih uzoraka bazenska vode (6/881). Pet od šest uzoraka pozitivnih na legionele uzeto je iz hidromasažnih kada, kod svih uzoraka temperatura vode bila je iznad 30 °C, dok je jedan uzorak bio iz rekreacijskog bazena. Samo jedan uzorak bio je iz bazena punjenog morskom vodom.

LITERATURA

- [1] World Health Organization (WHO), *Legionella and the prevention of legionellosis*. World Health Organization: Geneva 2007.
- [2] D. Royles. *Legionnaires' Disease*. 2023; Available from: <https://philadelphiaencyclopedia.org/essays/legionnaires-disease/>
- [3] Y. Sethi, et al.: *Legionella pneumonia* in Argentina: A disease cluster to worry about *Ann. Med. Surg.* **84** (2022) 104969.
- [4] H. Whitley and R. Bentham: *Legionella longbeachae* and legionellosis *Emerg Infect Dis.* **17** (4) (2011) 579-83
- [5] D. J. Brenner, et al.: *Legionella pneumophila* serogroup Lansing 3 isolated from a patient with fatal pneumonia, and descriptions of *L. pneumophila* subsp. *pneumophila* subsp. nov., *L. pneumophila* subsp. *fraseri* subsp. nov., and *L. pneumophila* subsp. *pascullei* subsp. nov *J Clin Microbiol.* **26** (9) (1988) 1695-703
- [6] *Legionellaceae*: Science Direct (2023).
- [7] C4Hydro. *Risks Posed by Legionella Pneumophila Non-Serogroup 1 in Healthcare Environments*. 2020; Available from: <https://blog.c4hydro.com/risk-managment/risks-posed-by-legionella-pneumophila-non-serogroup-1-in-healthcare-environments-230266?lang=en>.
- [8] S. Ditommaso, et al.: Virulence of *Legionella pneumophila* strains isolated from hospital water system and healthcare-associated Legionnaires' disease in Northern Italy between 2004 and 2009 *BMC Infect Dis.* **14** (1) (2014) 483
- [9] W. Eisenreich and K. Heuner: The life stage-specific pathometabolism of *Legionella pneumophila* *FEBS Lett.* **590** (21) (2016) 3868-3886
- [10] A. S. f. Microbiology. *Cooling Tower of Terror: Legionella's Public Health Significance*. 2021; Available from: <https://asm.org/Articles/2021/March/Cooling-Tower-of-Terror-Legionella-s-Public-Health>.
- [11] J. W. Den Boer, et al.: A large outbreak of Legionnaires' disease at a flower show, the Netherlands, 1999 *Emerg Infect Dis.* **8** (1) (2002) 37-43
- [12] N. Coetzee, et al.: An outbreak of Legionnaires' disease associated with a display spa pool in retail premises, Stoke-on-Trent, United Kingdom, July 2012 *Euro Surveill.* **17** (37) (2012).
- [13] EU-OSHA - European Agency for Safety and Health at Work. *Legionella in the workplace*. 2022; Available from: <https://oshwiki.osha.europa.eu/en/themes/legionella-workplace>.
- [14] G. Dabrera, F. Naik, and N. Phin: Legionellosis incidents associated with spa pools, England, 2002–2018 *Public Health.* **185** (2020) 232-234
- [15] G. A. March, et al.: Epidemiological surveillance and wild-type MIC distribution of *Legionella pneumophila* in north-western Spain. 2003–2016 *Enferm Infecc Microbiol Clin.* **37** (8) (2019) 514-520
- [16] D. T. Linsak, et al.: Sea water whirlpool spa as a source of *Legionella* infection *J Water Health.* **19** (2) (2021) 242-253
- [17] A. Doménech-Sánchez, E. Laso, and S. Albertí: Determination of *Legionella* spp. prevalence in Spanish hotels in five years. Are tourists really at risk? *Travel Med Infect Dis.* **46** (2022) 102269.
- [18] E. Leoni, et al.: Prevalence of *Legionella* spp. in swimming pool environment *Water Res.* **35** (15) (2001) 3749-3753

HALOOCETENE KISELINE U BAZENSKIM VODAMA NA PODRUČJU OSJEČKO-BARANJSKE I VUKOVARSKO-SRIJEMSKJE ŽUPANIJE

HALOACETIC ACIDS IN SWIMMING POOL WATERS OF OSIJEK-BARANJA AND VUKOVAR-SRIJEM COUNTIES

Danijela Bezik¹, Hrvoje Babić¹, Ines Ruškan¹, Barbara Petrovicky Šveiger¹, Marika Kralj¹, Tanja Marković¹,
Leontina Toth¹, Hrvoje Sučić¹, Snježana Benković¹, Nataša Turić¹

¹Nastavni zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Drinska 8, Osijek, Hrvatska
danijela.bezik@zzjosijek.hr

SAŽETAK

Reakcijom sredstava za dezinfekciju i organske tvari u vodi nastaju nusprodukti dezinfekcije (DBPs). U bazenskoj vodi, kao i u vodi za ljudsku potrošnju, prevladavaju trihalometani i halooctene kiseline. Haloocetene su kiseline mutagene, citotoksične, genotoksične, teratogene i karcinogene. Dok je za trihalometane određena maksimalno dozvoljena koncentracija u bazenskoj vodi na području Republike Hrvatske, za haloocetene kiseline nema dovoljno podataka o izloženosti plivača i osoblja, kao ni o njihovim koncentracijskim razinama u bazenskoj vodi. U ovom radu ispitana je koncentracija haloocetnih kiselina u bazenskim vodama Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Zbroj koncentracija pet haloocetnih kiselina (monoklorooctene, diklorooctene, triklorooctene, monobromooctene i dibromooctene kiseline) kretao se od 62 µg/l do 3340 µg/l. Zbog prisutnog rizika od negativnih učinaka haloocetnih kiselina iz bazenskih voda na ljudsko zdravlje potrebno je uspostaviti njihovo praćenje u bazenskim vodama.

Ključne riječi: : nusprodukti dezinfekcije, haloocetene kiseline, bazenska voda

ABSTRACT

The reaction of disinfectants and organic matter in water generates disinfection by-products (DBPs). Trihalomethanes and haloacetic acids predominate in swimming pool water, as well as in water for human consumption. Haloacetic acids are mutagenic, cytotoxic, genotoxic, teratogenic and carcinogenic. While for trihalomethanes, the maximum allowed concentration in pool water has been determined in the territory of the Republic of Croatia, for haloacetic acids, there is neither enough data on the exposure of swimmers and staff, nor on their concentration levels in swimming pool water. In this paper, the concentration of haloacetic acids in swimming pool waters of Osijek-Baranja and Vukovar-Srijem counties was examined. The sum of the concentrations of five haloacetic acids (monochloroacetic, dichloroacetic, trichloroacetic, monobromoacetic and dibromoacetic acids) ranged from 62 µg/l to 3340 µg/l. Due to the present risk of negative effects of haloacetic acids from pool waters on human health, it is necessary to establish their monitoring in swimming pool waters.

Keywords: disinfection by-products, haloacetic acids, swimming pool water

1. UVOD

Plivanje je jedna od omiljenih rekreacijskih aktivnosti, posebno u ljetnim mjesecima. Dezinfekcija bazenske vode ima važnu ulogu u sprječavanju zaraznih bolesti koje se prenose vodom. Zbog lake dostupnosti i visoke učinkovitosti, natrijev hipoklorit je najraširenije sredstvo za dezinfekciju bazenske vode. Osim natrijeva hipoklorita raširena je i uporaba kalcijevog hipoklorita, plinovitog klora, klorovog dioksida i ozona. Organske tvari prisutne u bazenskoj vodi mogu biti prirodnog podrijetla, ali i posljedica ljudske aktivnosti, kao što su znoj, urin, slina, čestice kože, kosa, razni mikroorganizmi, kreme za sunčanje i ostali kozmetički proizvodi [1]. Reakcijom sredstva za dezinfekciju i organske tvari u vodi nastaju nusprodukti dezinfekcije kao što su trihalometani (THM), halooctene kiseline (HAA), haloacetoni-trili, halofenoli, bromati, kloriti, klorati i dr. [2, 3]. Osim količine organskih tvari, na stvaranje nusprodukata dezinfekcije utječe i količina dezinfekcijskog sredstva, temperatura i pH [4]. U bazenskoj vodi, kao i u vodi za ljudsku potrošnju, najčešće prevladavaju trihalometani i halooctene kiseline [5].

Nusprodukti dezinfekcije uglavnom su toksični i karcinogeni [5]. U bazenskoj vodi moguć je njihov unos u organizam gutanjem vode, udisanjem pare ili aerosola i apsorpcijom putem kože [6]. Najistraživaniji nusprodukti dezinfekcije jesu trihalometani. Kako su trihalometani lako hlapljivi, tako se i njihov unos u organizam odvija uglavnom putem udisanja, a izloženost je puno veća u unutrašnjim nego u vanjskim bazenima. [5]. U Republici Hrvatskoj (RH) trihalometani su uvršteni u popis parametara za provjeru sukladnosti bazenske vode kao zbroj koncentracija triklorometana, tribrometana, bromodiklorometana i dibromoklorometana s maksimalno dozvoljenom koncentracijom (MDK) od 100 µg/l. [7]. Za vodu za ljudsku potrošnju vrijedi isti MDK za trihalometane [8].

Haloctene kiseline su mutagene, citotoksične, genotoksične, teratogene i karcinogene [9, 10, 11]. Posljednja istraživanja pokazuju da djeluju i kao endokrini disruptori [12, 13]. U Republici Hrvatskoj propisana MDK za haloctene kiseline (HAA5), kao zbroj koncentracija monoklorooctene (MCA), diklorooctene (DCA), triklorooctene (TCA), monobromooctene (MBA) i dibromooctene kiseline (DBA) u vodi za ljudsku potrošnju je 60 µg/l [8]. U RH nije propisan MDK za haloctene kiseline u bazenskoj vodi. Europska agencija za kemikalije (ECHA) u svojim Smjernicama o zakonskim odredbama za biocidne proizvode predlaže granične vrijednosti za haloctene kiseline u bazenskim vodama prikazane u tablici 1 [14]. Granične vrijednosti određene su na temelju procjene oralne izloženosti, odnosno na temelju procjene količine progutane bazenske vode. Količina progutane bazenske vode, u odnosu na konzumaciju vode za ljudsku potrošnju, puno je manja [14]. Za odrasle osobe u obzir je uzeta tjelesna masa od 60 kg, a za bebe 6,2 kg. Za bebe se računalo da posjećuju bazene 13 puta godišnje, za odrasle rekreativce do 65 puta godišnje, a za profesionalne plivače do 260 puta godišnje. Vrijednosti su određene na temelju 20 % vrijednosti TDI (podnošljiv dnevni unos), prema smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO). U izračun nije uzeta u obzir izloženost putem kože jer se haloctene kiseline vrlo slabo apsorbiraju kroz kožu, kao ni izloženost putem udisanja jer haloctene kiseline slabo isparavaju [14, 15]. Postoje indicije da bukalna izloženost (preko bazenske vode koja se ispljune) i izloženost putem udisanja aerosola nisu zanemarive, međutim, nisu dovoljno istražene [16].

Tablica 1. ECHA prijedlog graničnih vrijednosti za haloctene kiseline u bazenskim vodama

	Granična vrijednost (µg/l)	Toksikološka osnova temeljem koje je izvedena granična vrijednost
MCA	800	20 % vrijednosti TDI dodijeljene za bazensku vodu prema WHO
DCA	1500	Genotoksična, karcinogena s vjerojatnosti karcinogenog učinka od 1×10^{-5}
TCA	8000	20 % vrijednosti TDI dodijeljene za bazensku vodu prema WHO
MBA	800	kao za MCA
DBA	1000	kao za DCA

U ovom radu prikazan je koncentracijski raspon haloocetnih kiselina u bazenskim vodama Osječko-baranjske (OBŽ) i Vukovarsko-srijemske županije (VSŽ). U tu svrhu ispitano je 67 uzoraka bazenske vode iz 10 unutrašnjih i 8 vanjskih bazena na 7 bazenskih kupališta na području navedenih županija. Pored koncentracije haloocetnih kiselina određivana je i koncentracija trihalometana, ukupnog organskog ugljika (TOC), slobodnog rezidualnog klora (SRK) te temperatura bazenske vode. Na svim bazenskim kupalištima kao sredstvo za dezinfekciju koristi se natrijev hipoklorit. Voda za punjenje svih promatranih bazena jest voda za ljudsku potrošnju s koncentracijama trihalometana i haloocetnih kiselina višestruko manjim od propisanih MDK vrijednosti vode za ljudsku potrošnju, prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN br. 64/2023 i 88/2023)

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Uzorkovanje i priprema uzoraka

Uzorci su prikupljeni u čiste boce od tamnog stakla u koje je prethodno dodan amonijev klorid (100 mg na 1000 ml uzorka) kao sredstvo za konzerviranje. Transportirani su u laboratorij na temperaturi od 2 °C do 6 °C te pripremljeni za ispitivanje u roku od 48 sati od uzorkovanja. Priprema uzoraka sastojala se od mikroekstrakcije pomoću metil-tert-butil etera (MTBE) te metiliziranja zagrijavanjem sa zakiseljenim metanolom. Krajnji ekstrakt se neutralizirao s natrijevim hidrogenkarbonatom nakon čega je slijedila analiza pomoću plinskog kromatografa.

Za potrebe ispitivanja trihalometana, uzorci su prikupljeni u čiste boce od tamnog stakla prethodno isprane heksanom, s dodatkom natrijeva tiosulfata (20 mg na 1000 ml uzorka) za konzerviranje prije samog uzorkovanja. Uzorci su transportirani u laboratorij na temperaturi od 2 °C do 6 °C te pripremljeni za ispitivanje u roku od 48 sati od uzorkovanja. Priprema uzoraka sastojala se od ekstrakcije tekuće-tekuće s heksanom. Krajnji se ekstrakt profiltrirao, nakon čega je slijedila analiza pomoću plinskog kromatografa.

Uzorci za ispitivanje ukupnog organskog ugljika prikupljeni su u čiste staklene boce koje su napunjene uzorkom do vrha i transportirane u laboratorij na temperaturi od 2 °C do 6 °C. Uzorci su čuvani u hladnjaku na temperaturi od 2 °C do 6 °C i analizirani u najkraćem mogućem roku.

2.2. Metode ispitivanja

Uzorci su ispitivani na haloocetne kiseline (HAA5) akreditiranom metodom prema EPA 552.3 (Determination of haloacetic acids and dalapon by liquid/liquid extraction and derivatization). Analizirani su na uređaju za plinsku kromatografiju AGILENT 6850-1 s detektorom zahvata elektrona (ECD). U uređaj je injektirano 1 µl ekstrakta, koji, uslijed zagrijavanja isparava te nošen inertnim plinom (dušikom), ulazi u kapilarnu kolonu. U koloni dolazi do razdvajanja analita te se, usporedbom vremena retencije i površine pikova standarda i uzorka, izračunava koncentracija analita u uzorku. Uređaj je prethodno kalibriran u pet točaka. Pored uzoraka ispitivana je i slijepa proba kako bi se isključila eventualna kontaminacija uzorka, zatim uzorci obogaćeni poznatim koncentracijama haloocetnih kiselina te certificirani referentni materijal kao standard za provjeru. Granica kvantifikacije metode je 12 µg/l za svaki pojedinačni analit, odnosno 60 µg/l za sumu gore navedenih pet haloocetnih kiselina. Mjerna nesigurnost za sumu HAA5 je 22 %.

Uzorci su ispitivani na trihalometane akreditiranom metodom prema normi HRN EN ISO 10301:2002. Analizirani su na uređaju za plinsku kromatografiju AGILENT 6850-2 s detektorom zahvata elektrona (ECD). Granica kvantifikacije metode je 0,25 µg/l za svaki pojedinačni analit, odnosno 1 µg/l za sumu THM-a. Mjerna nesigurnost za sumu četiri gore navedena trihalometana je 31 %.

TOC je ispitivan akreditiranom metodom HRN EN 1484:2002 s granicom kvantifikacije 0,84 mg C/l i mjernom

nesigurnosti 12 % na Shimadzu TOC-VCPH analizatoru. Slobodni rezidualni klor izmjeren je na terenu pomoću prijenosnog kolorimetra akreditiranom metodom HRN EN ISO 7393-2:2018 s granicom kvantifikacije 0,10 mg Cl₂/l i mjernom nesigurnosti 14 %. Sve gore navedene metode akreditirane su prema normi HRN EN ISO/IEC 17025:2017. Temperatura bazenske vode također je izmjerena na terenu umjerenim digitalnim termometrom.

3. REZULTATI I RASPRAVA

U uzorcima je određivana koncentracija pet halooctenih kiselina (HAA5): monoklorooctena (MCA), diklorooctena (DCA), triklorooctena (TCA), monobromooctena (MBA) i dibromooctena kiseline (DBA). U tablici 2 prikazane su njihove koncentracije kao i zbroj njihovih koncentracija u uzorcima bazenske vode unutrašnjih bazena, a u tablici 3 u uzorcima bazenske vode vanjskih bazena.

Tablica 2. Koncentracije halooctenih kiselina u unutrašnjim bazenima OBŽ i VSŽ

R. br.	Oznaka uzorka	Bazensko kupalište	Bazen	Datum uzorkovanja	Tip bazena	HAA5 (µg/l)	MCAA (µg/l)	DCAA (µg/l)	TCAA (µg/l)	MBAA (µg/l)	DBAA (µg/l)
1.	4.	Bazensko kupalište A	Bazen br. 2	12.4.2023.	Unutrašnji	174	< 12	50	123	< 12	< 12
2.	14.			10.5.2023.		252	< 12	100	148	< 12	< 12
3.	27.			12.6.2023.		252	< 12	104	144	< 12	< 12
4.	40.			20.6.2023.		313	< 12	130	179	< 12	< 12
5.	51.			10.7.2023.		356	< 12	160	189	< 12	< 12
6.	1.		Bazen br. 4	Unutrašnji	12.4.2023.	153	< 12	12	140	< 12	< 12
7.	11.				10.5.2023.	174	< 12	37	136	< 12	< 12
8.	24.				12.6.2023.	200	< 12	18	181	< 12	< 12
9.	48.				10.7.2023.	238	< 12	16	221	< 12	< 12
10.	3.		Bazen br. 5	Unutrašnji	12.4.2023.	140	< 12	22	118	< 12	< 12
11.	13.				10.5.2023.	417	< 12	35	379	< 12	< 12
12.	26.				12.6.2023.	140	< 12	42	97	< 12	< 12
13.	50.				10.7.2023.	62	< 12	35	26	< 12	< 12
14.	2.		Bazen br. 6	Unutrašnji	12.4.2023.	286	< 12	109	167	< 12	< 12
15.	12.				10.5.2023.	357	< 12	126	227	< 12	< 12
16.	25.				12.6.2023.	354	< 12	129	216	< 12	< 12
17.	49.				10.7.2023.	663	35	352	272	< 12	< 12
18.	6.	Bazensko kupalište B	Bazen br. 7	17.4.2023.	Unutrašnji	134	< 12	27	103	< 12	< 12
19.	17.			15.5.2023.		149	< 12	26	122	< 12	< 12
20.	37.			19.6.2023.		142	< 12	31	110	< 12	< 12
21.	60.			17.7.2023.		186	< 12	33	152	< 12	< 12
22.	7.		Bazen br. 8	Unutrašnji	17.4.2023.	612	< 12	100	503	< 12	< 12
23.	18.				15.5.2023.	196	< 12	50	142	< 12	< 12
24.	38.				19.6.2023.	214	< 12	51	161	< 12	< 12
25.	61.				17.7.2023.	162	< 12	45	115	< 12	< 12
26.	10.	Bazensko kupalište C	Bazen br. 9	28.4.2023.	Unutrašnji	318	26	170	115	< 12	< 12

R. br.	Oznaka uzorka	Bazensko kupalište	Bazen	Datum uzorkovanja	Tip bazena	HAA5 (µg/l)	MCAA (µg/l)	DCAA (µg/l)	TCAA (µg/l)	MBAA (µg/l)	DBAA (µg/l)
27.	8.	Bazensko kupalište D	Bazen br. 10	21.4.2023.	Unutrašnji	773	< 12	152	611	< 12	< 12
28.	19.			19.5.2023.		431	< 12	41	390	< 12	< 12
29.	32.			16.6.2023.		485	< 12	92	390	< 12	< 12
30.	56.			12.7.2023.		445	< 12	93	390	< 12	< 12
31.	9.		Bazen br. 11	Unutrašnji	21.4.2023.	973	43	407	516	< 12	< 12
32.	20.				19.5.2023.	381	< 12	115	257	< 12	< 12
33.	31.				16.6.2023.	262	< 12	54	202	< 12	< 12
34.	57.				12.7.2023.	161	< 12	39	118	< 12	< 12
35.	5.	Bazensko kupalište E	Bazen br. 14	Unutrašnji	17.4.2023.	243	< 12	27	250	< 12	< 12
36.	16.				15.5.2023.	195	< 12	22	173	< 12	< 12
37.	35.				19.6.2023.	277	< 12	27	250	< 12	< 12
38.	58.				17.7.2023.	256	< 12	34	221	< 12	< 12
MAX						973	43	407	611	< 12	< 12
MIN						62	< 12	12	26	< 12	< 12
AVER						303	< 12	82	217	< 12	< 12
MED						252	< 12	48	176	< 12	< 12

Tablica 3. Koncentracija HAA u vanjskim bazenima OBŽ i VSŽ

R. br.	Oznaka uzorka	Bazensko kupalište	Bazen	Datum uzorkovanja	Tip bazena	HAA5 (µg/l)	MCAA (µg/l)	DCAA (µg/l)	TCAA (µg/l)	MBAA (µg/l)	DBAA (µg/l)
1.	22.	Bazensko kupalište A	Bazen br. 1	29.5.2023.	Vanjski	689	36	364	285	< 12	< 12
2.	29.			12.6.2023.		497	< 12	84	411	< 12	< 12
3.	42.			26.6.2023.		526	< 12	90	434	< 12	< 12
4.	53.			10.7.2023.		353	< 12	52	300	< 12	< 12
5.	65.			24.7.2023.		1940	< 12	201	1731	< 12	< 12
6.	15.		Bazen br. 3	Vanjski	10.5.2023.	520	< 12	124	396	< 12	< 12
7.	21.				29.5.2023.	657	< 12	112	540	< 12	< 12
8.	28.				12.6.2023.	848	< 12	101	744	< 12	< 12
9.	41.				26.6.2023.	1331	< 12	134	1190	< 12	< 12
10.	52.				10.7.2023.	1469	43	634	789	< 12	< 12
11.	64.				24.7.2023.	819	< 12	36	789	< 12	< 12
12.	23.	Bazensko kupalište E	Bazen br. 12	6.6.2023.	Vanjski	3340	102	958	2275	< 12	< 12
13.	36.	Bazensko kupalište F	Bazen br. 12	19.6.2023.	Vanjski	301	12	159	223	< 12	< 12
14.	45.			6.7.2023.		878	< 12	193	674	< 12	< 12
15.	59.			17.7.2023.		1012	12	214	785	< 12	< 12

R. br.	Oznaka uzorka	Bazensko kupalište	Bazen	Datum uzorkovanja	Tip bazena	HAA5 (µg/l)	MCAA (µg/l)	DCAA (µg/l)	TCAA (µg/l)	MBAA (µg/l)	DBAA (µg/l)
16.	34.	Bazensko kupalište G	Bazen br. 15	19.6.2023.	Vanjski	282	13	145	117	< 12	< 12
17.	44.			27.6.2023.		1093	97	612	380	< 12	< 12
18.	55.			11.7.2023.		1250	< 12	175	1071	< 12	< 12
19.	67.			25.7.2023.		2290	< 12	170	2116	< 12	< 12
20.	33.		Bazen br. 15	Vanjski	19.6.2023.	181	< 12	86	81	< 12	< 12
21.	43.				27.6.2023.	758	70	419	265	< 12	< 12
22.	54.				11.7.2023.	477	17	210	246	< 12	< 12
23.	66.				25.7.2023.	470	< 12	38	430	< 12	< 12
24.	39.	Bazensko kupalište H	Bazen br. 17	19.6.2023.	Vanjski	534	17	250	262	< 12	< 12
25.	46.			7.7.2023.		1113	49	604	457	< 12	< 12
26.	62.			21.7.2023.		2309	160	1322	823	< 12	< 12
27.	30.		Bazen br. 18	Vanjski	15.6.2023.	404	20	222	157	< 12	< 12
28.	47.				7.7.2023.	624	27	327	268	< 12	< 12
29.	63.				21.7.2023.	754	16	289	448	< 12	< 12
MAX						3340	160	1322	2275	< 12	< 12
MIN						181	< 12	36	81	< 12	< 12
AVER						956	25	287	644	< 12	< 12
MED						754	12	193	434	< 12	< 12

Tablica 4. Rezultati ispitivanja HAA5, THM, TOC, slobodnog rezidualnog klora i temperature u unutrašnjim bazenima OBŽ i VSŽ

R. br.	Oznaka uzorka	Bazensko kupalište	Bazen	HAA5 (µg/l)	SRK (mg/l)	THM (µg/l)	TOC (mg/l)	Temperatura (°C)	Sukladnost	
1.	4.	Bazensko kupalište A	Bazen br. 2	174	0,35	9,0	6,1	32,4	DA	
2.	14.			252	0,43	14	4,2	32,7	DA	
3.	27.			252	0,4	12	3,8	32,7	NE (Br. kol. na 36 °C)	
4.	40.			313	0,42	15	9,2	33,2	DA	
5.	51.			356	0,79	28	8,7	33,2	DA	
6.	1.		Bazen br. 4	Bazen br. 4	153	0,48	13	3,9	29,4	DA
7.	11.				174	0,85	9,6	2,7	29,7	DA
8.	24.				200	0,53	11	3,6	28,5	DA
9.	48.				238	0,61	14	5,0	28,7	DA
10.	3.		Bazen br. 5	Bazen br. 5	140	0,63	14	4,3	32,4	DA
11.	13.				417	0,54	22	3,2	31,8	DA
12.	26.				140	0,39	14	2,4	30,0	DA
13.	50.				62	0,55	10	4,8	32,5	DA
14.	2.		Bazen br. 6	Bazen br. 6	286	0,82	20	7,2	34,1	DA
15.	12.				357	0,97	12	4,8	34,1	DA
16.	25.				354	0,60	15	7,6	33,5	DA
17.	49.				663	0,75	25	11	34,1	DA

R. br.	Oznaka uzorka	Bazensko kupalište	Bazen	HAA5 (µg/l)	SRK (mg/l)	THM (µg/l)	TOC (mg/l)	Temperatura (°C)	Sukladnost
18.	6.	Bazensko kupalište B	Bazen br. 7	134	0,50	10	2,7	29,5	DA
19.	17.			149	0,40	8,9	3,2	30,1	DA
20.	37.			142	0,40	12	5,6	29,9	DA
21.	60.			186	0,47	18	4,7	30,8	DA
22.	7.		Bazen br. 8	612	0,46	11	5,3	34,5	DA
23.	18.			196	0,43	6,6	5,0	34,8	DA
24.	38.			214	0,48	8,8	8,8	34,4	DA
25.	61.			162	0,51	8,3	4,7	33,9	DA
26.	10.	Bazensko kupalište C	Bazen br. 9	318	0,31	15	3,7	31,4	DA
27.	8.	Bazensko kupalište D	Bazen br. 10	773	0,64	28	11	31,3	DA
28.	19.			431	0,58	18	2,7	31,2	DA
29.	32.			485	0,88	17	3,8	29,4	DA
30.	56.			445	0,97	41	4,9	30,6	DA
31.	9.		Bazen br. 11	973	0,80	17	9,0	37,8	DA
32.	20.			381	0,93	22	6,0	37,1	DA
33.	31.			262	0,89	12	7,0	36,6	DA
34.	57.			161	0,91	18	5,7	36,8	DA
35.	5.	Bazensko kupalište E	Bazen br. 14	243	0,41	9,9	2,8	28,3	DA
36.	16.			195	0,50	7,8	3,3	29,1	DA
37.	35.			277	0,61	9,3	4,9	30,1	DA
38.	58.			256	0,63	14	4,7	28,2	DA
MAX				973	0,97	41	11	37,8	
MIN				62	0,31	6,6	2,4	28,2	

Iz rezultata je vidljivo kako se koncentracija haloocetnih kiselina u unutrašnjim bazenima kretala od 62 µg/l do 973 µg/l, a u vanjskim od 181 µg/l do 3340 µg/l. Navedene koncentracije i do 55 puta veće su od postavljenog MDK-a za vodu za ljudsku potrošnju (60 µg/l). Najzastupljenije su trikloroocetna i dikloroocetna kiselina. Monokloroocetna kiselina prisutna je u značajno manjim količinama, dok monobromoocetna i dibromoocetna kiselina u većini bazena nisu ni detektirane. Prosječna je vrijednost koncentracija HAA5 za unutrašnje bazene 303 µg/l, a medijan 252 µg/l, dok je za vanjske bazene prosječna vrijednost 956 µg/l, a medijan 754 µg/l. Niti jedna vrijednost koncentracija pojedinačnih haloocetnih kiselina nije prelazila predloženu ECHA graničnu vrijednost, međutim, maksimalna zabilježena koncentracija dikloroocetne kiseline od 1322 µg/l relativno je blizu predložene granične vrijednosti 1500 µg/l.

U tablicama 4 i 5 prikazani su rezultati ispitivanja bazenske vode unutrašnjih i vanjskih bazena OBŽ i VSŽ na trihalometane, ukupni organski ugljik, slobodni rezidualni klor i temperaturu te informacije o sukladnosti uzoraka, prema Pravilniku o sanitarno-tehničkim i higijenskim uvjetima bazenskih kupališta te o zdravstvenoj ispravnosti bazenskih voda (NN br. 59/2020 i 89/2022).

Ispitivanjem korelacije koncentracija HAA5 i trihalometana, ukupnog organskog ugljika i slobodnog rezidualnog klora ustanovljena je statistički značajna pozitivna korelacija između koncentracija haloocetnih kiselina i trihalometana, dok nije pronađena značajna statistička korelacija između HAA5 i ostalih promatranih parametara. Koeficijenti korelacije kao i p-vrijednost prikazani su u tablici 6. Utvrđena korelacija između trihalometana i haloocetnih kiselina nije dovoljno snažna kako bi se na temelju vrijednosti trihalometana mogla predvidjeti razina haloocetnih kiselina.

Tablica 5. Rezultati ispitivanja HAA5, THM, TOC, slobodnog rezidualnog klora i temperature u vanjskim bazenima OBŽ i VSŽ

R. br.	Oznaka uzorka	Bazensko kupalište	Bazen	HAA5 (µg/l)	SRK (mg/l)	THM (µg/l)	TOC (mg/l)	Temperatura (°C)	Sukladnost		
1.	22.	Bazensko kupalište A	Bazen br. 1	689	0,87	34	4,1	26,2	DA		
2.	29.			497	0,43	17	2,1	24,5	DA		
3.	42.			526	0,60	35	3,8	25,6	DA		
4.	53.			353	0,48	40	3,9	26,8	DA		
5.	65.			1940	0,71	53	3,9	27,1	DA		
6.	15.		Bazen br. 3	520	0,35	7,6	1,8	29,7	DA		
7.	21.			657	0,81	18	4,1	29,5	DA		
8.	28.			848	0,57	18	1,4	30,0	DA		
9.	41.			1331	0,99	29	3,9	30,6	DA		
10.	52.			1469	0,55	40	4,6	29,2	DA		
11.	64.			819	0,91	44	3,9	29,2	DA		
12.	23.	Bazensko kupalište E	Bazen br. 12	3340	0,99	83	9,1	30,7	DA		
13.	36.	Bazensko kupalište F	Bazen br. 13	301	0,38	8,6	4,1	25,4	DA		
14.	45.			878	0,59	40	3,7	26,2	DA		
15.	59.			1012	0,65	119	5,6	29,6	NE (THM)		
16.	34.	Bazensko kupalište G	Bazen br. 15	282	0,48	9,8	1,3	24,4	DA		
17.	44.			1093	0,85	10	3,9	26,2	DA		
18.	55.			1250	0,59	37	5,3	26,9	DA		
19.	67.			2290	0,88	62	5,9	28,6	DA		
20.	33.		Bazen br. 16	181	0,77	8,2	1,3	24,6	DA		
21.	43.			758	0,89	62	3,8	26,4	DA		
22.	54.			477	0,89	90	3,4	27,9	DA		
23.	66.			470	0,83	60	4,1	28,8	DA		
24.	39.			Bazensko kupalište H	Bazen br. 17	534	0,68	5,1	3,2	27,1	DA
25.	46.					1113	0,81	27	5,0	26,1	DA
26.	62.	2309	0,34			37	11	28,1	DA		
27.	30.	Bazen br. 18	404		0,29	47	2,9	22,0	DA		
28.	47.		624		0,71	26	4,1	25,9	DA		
29.	63.			754	0,56	71	4,7	28,8	DA		
			MAX	3340	0,99	119	11	30,7			
			MIN	181	0,29	5,1	1,3	22,0			

Tablica 6. Koeficijenti korelacije između koncentracije HAA5 i THM, slobodnog rezidualnog klora i temperature.

	THM/HAA	TOC/HAA	SRK/HAA	HAA/temperatura
Spearmanov koeficijent korelacije	0,666	0,151	0,391	- 0,294
p-vrijednost	< 0,001	0,224	0,001	0,016

4. ZAKLJUČAK

U bazenskim vodama na području Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije pronađene su koncentracije haloocetnih kiselina (HAA5) između 63 µg/l i 3340 µg/l, što je značajno više od MDK-a za HAA5 u vodi za ljudsku potrošnju u RH (60 µg/l). Prosječna vrijednost HAA5 veća je u vanjskim nego u unutrašnjim bazenima. Uzrok tome može biti veća izloženost bazenske vode prirodnim organskim tvarima iz lišća, trave, zemlje, grančica, kukaca i sl. Visoke koncentracije HAA5 u bazenskim vodama u odnosu na vodu za ljudsku potrošnju mogu biti posljedica veće količine dezinfekcijskog sredstva i veće količine prisutnih organskih tvari. Izloženost haloocetnim kiselinama iz bazenskih voda značajno je manja od izloženosti iz vode za ljudsku potrošnju, stoga i predložena granična vrijednost za haloocetne kiseline u bazenskim vodama može biti veća od one koja je ustanovljena za vodu za ljudsku potrošnju. Zbog toksičnih i karcinogenih svojstava haloocetnih kiselina i njihove relativno visoke koncentracije u bazenskoj vodi u odnosu na vodu za ljudsku potrošnju, potrebno je uspostaviti praćenje haloocetnih kiselina u bazenskim vodama.

LITERATURA

- [1] J. Wang, T. Gong, Q. Xian: Formation of haloacetic acids from different organic precursors in swimming pool water during chlorination. *Chemosphere*. **247** (2020) 125793
- [2] S. Simard, R. Tardif, M. Rodriguez: Variability of chlorination by-product occurrence in water of indoor and outdoor swimming pools. *Water Res.* **47** (2013) 1763 – 1772
- [3] P. Lara, V. Ramirez, F. Castrillon, G. A. Penuela: Presence of Disinfection By-products in Public Swimming Pools in Medellín, Colombia. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. **17** (2020) 4659
- [4] A. L. Srivastav, T. Kaur, *Factors affecting the formation of disinfection by-products in drinking water: human health risk*, U: M.N.V. Prasad (ur.), *Disinfection By-products in Drinking Water: Detection and Treatment*, Butterworth-Heinemann, 2020, str. 433-450
- [5] WHO, *Guidelines for safe recreational water environments*. Volume 2: Swimming pools and similar environments (2006)
- [6] M. J. Cardador, M. Gallego: Haloacetic Acids in Swimming Pools: Swimmer and Worker Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 5783 – 5790
- [7] Pravilnik o sanitarno-tehničkim i higijenskim uvjetima bazenskih kupališta te o zdravstvenoj ispravnosti bazenskih voda (NN br. 59/2020 i 89/2022)
- [8] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN br. 64/2023 i 88/2023)
- [9] Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, *Guideline Technical Document – Haloacetic Acids*, Minister of Health Canada, 2008
- [10] C. Hang, B. Zhang, T. Gong, Q. Xian: Occurrence and health risk assessment of halogenated disinfection by-products in indoor swimming pool water. *Sci Total Environ.* **543** (2016) 425 – 431
- [11] W Ounsaneha, P. Kraisin, T. Suksaroj, C. Suksaroj, C. Rattanapan: Health risk assessment from haloacetic acids exposure in indoor and outdoor swimming pool water. *Environment Asia*. **10** (2017) 177-185
- [12] E. Pérez-Albaladejo, R. Pinteño, M. D. C. Aznar-Luque, M. Casado, C. Postigo, C. Porte: Genotoxicity and endocrine disruption potential of haloacetic acids in human placental and lung cells. *Sci Total Environ.* **879** (2023) 162981
- [13] D. H. Kim, C. G. Park, J. Y. Kim: Characterizing the potential estrogenic and androgenic activities of two disinfection by-products, mono-haloacetic acids and haloacetamides, using in vitro bioassays. *Chemosphere*. **242** (2020) 125198
- [14] ECHA: Guidance on the Biocidal Products Regulation, Volume V, Guidance on disinfection By-Products (2017)
- [15] S. Parvez, J. L. Ashby, S. Y. Kimura, S. D. Richardson: Exposure Characterization of Haloacetic Acids in Humans for Exposure and Risk Assessment Applications: An Exploratory Study. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. **16** (2019) 471
- [16] D. Zhang, S. Dong, L. Chen, R. Xiao, W. Chu: Disinfection by-products in indoor swimming pool water: Detection and human lifetime health risk assessment. *J. Environ. Sci.* **126** (2023) 378 – 386

DISTRIBUTION OF TRACE METALS, BIOAVAILABLE FRACTION DETERMINATION AND RISK ASSESSMENT IN A MARINE ENVIRONMENT UNDER LONG-TERM INDUSTRIAL IMPACT

RASPODJELA METALA U TRAGOVIMA, ODREĐIVANJE BIORASPOLOŽIVE FRAKCIJE I PROCJENA RIZIKA U MORSKOM OKOLIŠU POD DUGOGODIŠNJIM UTJECAJEM INDUSTRIJE

Ozren Grozdanić¹, Ana-Marija Cindrić², Iva Finderle², Dario Omanović²

¹*Nastavni zavod za javno zdravstvo Istarske županije, Nazorova 23, Pula, Hrvatska*

²*Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska*

analitika@zzjz.hr

ABSTRACT

Data on trace metals (TM) in seawater of the Pula Bay, Croatia, had not existed until this research. The bay is heavily industrialized and urbanized. Campaigns corresponding to the four seasons of the year were conducted. Diffusive gradients in thin films (DGT) were used for the determination of potentially bioavailable fraction. Higher TM concentrations were measured inside the bay and compared to the reference point outside the bay. The concentration also shows a certain spatial and temporal regularity. Among the observed metals, potentially bioavailable fractions of dissolved metal concentrations (in filtered samples) ranged from 35% (Cu) to over 90% (Co). Risk assessment, based on dissolved TMs and national regulations, showed the highest pollution index of 0.41 for Pb. The analysis of the composite sample collected during the exposure time and at the exposure point of the DGT sampler showed a lower pollution index for Pb, while, compared to the proposed quality standards for the DGT method, the index was above 1. This indicates possible harmful consequences for human health and the marine ecosystem.

Keywords: trace metals; DGT; water quality standard

SAŽETAK

Podaci o metalima u tragovima (TM) u morskoj vodi Pulskog zaljeva nisu postojali do ovog istraživanja. Radi se o zaljevu čije su obale u visokoj mjeri industrijalizirane i urbanizirane. Provedena su uzorkovanja morske vode tijekom jedne hidrološke godine (četiri godišnja doba). Difuzijski gradijenti u tankom filmu (DGT) korišteni su za određivanje potencijalno bioraspoloživih frakcija TM. Unutar zaljeva izmjerene su više koncentracije TM-a u odnosu na referentnu točku izvan zaljeva, a postoji i određena prostorna i vremenska pravilnost u kretanju njihovih vrijednosti. Među promatranim metalima, udjeli potencijalno bioraspoloživih frakcija u koncentracijama otopljenih metala (u filtriranim uzorcima) kreću se od 35 % (Cu) do iznad 90 % (Co). Procjena rizika prema važećim standardima kakvoće voda u RH, a na temelju rezultata analize uzoraka uzetih tijekom godine dana, pokazala je najviši indeks onečišćenja za Pb (maksimalna vrijednost indeksa iznosila je 0.41). Za taj je metal kompozitno uzorkovanje tijekom vremena izlaganja i na mjestu izlaganja uzorkivača DGT pokazalo niži indeks onečišćenja, dok je u odnosu na predložene standarde kakvoće za metodu DGT indeks bio iznad 1, što ukazuje na moguće štetne posljedice po zdravlje ljudi i morski ekosustav.

Ključne riječi: metali u tragovima, DGT, standard kakvoće vode

1. INTRODUCTION

Elements in seawater can be divided into four groups, namely: dissolved atmospheric gases, micronutrients (nutrient salts), macroconstituents and microconstituents. Within the microconstituents group, elements of low concentrations (lower than 10 $\mu\text{mol/kg}$), which will be referred to as trace elements or trace metals (TM), are of particular interest [1].

Metals are a non-degradable part of the aquatic environment. Once in, they remain inside forever, only changing their chemical form [2]. Roles of various elements in the marine environment are very diverse and depend on their concentration and species. Transport and bioavailability or toxicity of metals depend on the distribution of their chemical forms, i.e., speciation [3,4]. TM concentrations are naturally very low, and anthropogenic intake of even low concentrations can be critical [5]. Ecotoxicological effects of TMs, although under constant investigation, are well known for a number of elements including Zn [6], Cd [7], Pb [8], Cu [9, 10], Ni [11] and Co [12]. Sediment is most often the destination of TM, although metals can also dissolve from the sediment and significantly increase their concentrations in the water column, even to toxic levels [2,5,13].

General principles of metal distribution are well known: larger fractions of Cd, Cu and Ni (mostly, nutrient profile elements) are expected in the dissolved fraction, Pb and Co (scavenged vertical profile elements) are expected mainly in the particulate fraction, while Zn (nutrient vertical profile element) can be found in both [1,5]. Zinc, Cd, Cu and Ni are among the elements involved in the main biogeochemical cycles [1,14], although Cd does not have a biological role [7]. Also, Zn and Cd form relatively simple relationships with some nutrient concentrations [5,15,16]. Zinc is a specific metal due to the wide range of concentrations recorded in the environment and decreasing concentrations moving away from the coast [5,15]. Horizontal distributions of scavenged profile elements show that their concentrations are the highest at the point where they enter seawater [1]. In order to determine the present state of an aquatic system, measuring major physico-chemical parameters is also important. This data can also be useful for TM speciation and/or fractionation, which is key in toxicity evaluation [17,18].

Diffusive gradients in thin film (DGT) are passive sampling devices, which facilitate in-situ pre-concentration of TM during a deployment period in water, soil or sediment. This technique can give valuable information on TM speciation and potential bioavailability [19-21]. The latter is crucial in determination of the role that a metal has in an environment since there are numerous examples of metals that have a nutrition role in low concentrations and become toxic when their concentration is above a certain limit (e.g. [22]). DGTs' deployment period can vary from a few days to approximately two months. Concentration found in the DGT resin, where metals accumulate, is referred to as time-weighted average (TWA) or DGT-labile concentration [19,20].

Pula Bay (Croatia) is one of the most favorable natural ports on the Adriatic coast. It can be divided into inner and outer bay, separated by a line crossing the islands of Sv. Katarina and Sv. Andrija. The outer bay ends with a breakwater. Pula Bay is naturally protected from all winds except the north-westerly, which is why the bay has been used for defense and industrial purposes for centuries. During the Austro-Hungarian Monarchy (1890-1914), Pula was the main port of the empire. During the Second World War, the bay was the headquarters of the Italian and German submarine fleet, which led to the bombings of the city in 1944 and 1945. The bay played an important role during the period of Yugoslavia (1945-1990) and afterwards. Until recently, a significant area of the shore was closed to the public. Among other potential sources of anthropogenically introduced TMs, Pula Bay is today home to shipyards, nautical marinas, an aluminate cement factory (founded in 1926), a passenger terminal, etc. Until 2015, the bay was also the ending point of the wastewater drainage system of the city of Pula. Considering the upcoming revitalization of the bay, the importance of research as the present one is evident as it can give information on TM concentrations of natural and anthropogenic origin.

Data on trace elements in this part of the Adriatic is very scarce, especially in seawater. Di Cesare et al. published results of sediment analyses on metals in samples taken from the Pula Bay in 2013 [23]. It showed

significant pollution by some elements, but in the ranges found in other parts of the Croatian Adriatic coast under similar anthropogenic influence over time.

European and Croatian legislation define the environmental quality standards (EQS) in seawater for four metals: Ni, Cd, Pb and Hg. The EQSs are defined for dissolved metal fractions, i.e., after filtration through a filter with pore size 0.45 μm or another adequate pretreatment [24,25]. Australia and New Zealand, on the other hand, defined the default guideline values (DGV) for a number of substances including Zn, Cu and Co. Threshold values are based on the four levels of species protection [26]. The United States Environmental Protection Agency (USEPA) defined maximum and continuous concentration criteria (CMC and CCC) for chronic and acute exposure of aquatic life in seawater to numerous substances including Zn, Cd, Pb, Cu, and Ni [27].

2. MATERIALS AND METHODS

Four sampling campaigns were carried out in Pula Bay during 2021 and 2022, corresponding to the four seasons: summer (July 2021), autumn (November 2021), winter (March 2022) and spring (June 2022). Samples were taken from two depths: below the surface (0.5 m; hereinafter referred to as “surface samples”) and at ~2 m above the bottom of the water column (variable depth; referred to as “bottom samples”) with a home-made



Figure 1. Pula Bay area with sampling sites PU-1 to PU-20 (seasonal sampling) and the location of DGT deployment.

vertical water sampler. There were 20 predefined sampling sites (Figure 1): 19 inside the bay (PU-2 to PU-20) and one outside the bay that served as a reference site (considered as unpolluted) (PU-1).

Samples for total and dissolved TM concentrations determination were taken. Physico-chemical parameters including salinity, dissolved oxygen, temperature and pH were measured in situ. Samples were taken into 125 mL FEP bottles (Nalgene), previously soaked for 24h in diluted HNO_3 (10% v/v), then rinsed three times with MilliQ water and filled with MilliQ until on-site use. All reagents were used as received, without any additional purification. A part of each sample was syringe filtered using 0.22 μm pore cellulose-acetate filters (Minisart, Sartorius) for determination of dissolved TM concentrations. For clarity reasons, TM concentrations in the filtered fraction will be referred to as dissolved, while the concentrations found in non-filtered samples will be termed as total concentration in this paper.

Vertical profiles of the main physico-chemical parameters were taken using the EXO2 CTD probe (YSI, Xylem). Autolab (Metrohm/EcoChemie) with 663 VA Stand (Metrohm) three-electrode system (hanging Hg drop working electrode, Pt auxiliary electrode and Ag/AgCl/NaCl/(sat) reference electrode) with a stirrer was used for TM (Zn, Cd, Pb, Cu, Ni and Co) analyses.

Total and dissolved TM concentrations were determined using standard addition method in UV-irradiated samples. A 250 W high pressure Hg UV lamp was used for irradiation of samples, directly in FEP bottles for at least 24 h. Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) was used for Zn, Cd, Pb and Cu determination: simultaneous analyses of Cd, Pb and Cu were followed by Zn determination in the same sample after CH_3COONa buffer solution addition to a pH value to about 3-4 [28]. Differential pulse adsorptive cathodic stripping voltammetry (DPAdCSV) was used for Ni and Co determination after dimethylglyoxime – DMG (ligand), NaNO_2 (catalyst) and borate buffer solution addition to pH around 9. Sample purging was done with nitrogen 5.0 gas. Voltammograms were processed using ECDSOFT software. All voltammetric analyses were performed using a fully automated measurement system, consisting of an electrochemical instrument, home-made autosampler and automatic burettes (Cavro).

In November 2022, a DGT deployment campaign was executed in the area of a shipyard inside the bay. Commercially available DGT devices (DGT Research Ltd., Lancaster, UK), consisting of a piston-like plastic holder with a cellulose-acetate filter, polyacrylamide diffusive gel and Chelex-100 as resin, were used for the purpose. The devices were deployed for seven days (168 hours). Seawater samples were taken daily in pre-cleaned 1L FEP bottles mounted on a telescopic arm and filtrated within 30 minutes after sampling. At the end of the deployment period, a composite sample was made out of discrete samples. They were processed in a controlled atmosphere (Class-100 laminar bench): the resin gel was transferred into pre-cleaned 2 mL polyethylene vials (Eppendorf) and eluted in 1.5 mL of 1 M ultra-clean HNO_3 [4]. Additional three undeployed DGTs were used as blanks: they were prepared and analyzed as deployed DGTs.

The TM analyses in DGT eluate were performed by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (HRICP-MS, Agilent 8900) after quality control on SLRS-5 certified reference material (National Research Council, Canada). Discrete seawater samples were measured using DPASV and DPAdCSV, as described earlier. DGT-labile concentrations were calculated as per instructions provided with the samplers, and as described by Davison and Zhang [29].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Physico-Chemical Parameters

Physico-chemical parameters showed expected spatial and temporal variability: temperature and dissolved oxygen (oxygen saturation) generally decrease and salinity increases with depth. Temperature ranged between 9.7°C (winter campaign – March 2022) and 25°C (summer campaign – July 2021). The absence of temperature gradients in autumn (November 2021) and winter (March 2022) campaigns suggests that the temperature in the bay depends primarily on weather conditions. Oxygen saturation values were found between 94% and 120%. Salinity, on the other hand, increases from surface to bottom, ranging from 38.0 PSU to 39.2 PSU. Significant increase in turbidity is visible approaching the sediment surface. An interesting salinity decrease and higher turbidity values in the surface layer at sampling site PU-20 in July 2021 were observed, probably due to freshwater inflow, although the phenomenon was not seen in later campaigns. Measured pH values were in the expected range around 8.2, for all locations and campaigns, and no significant variations were found.

3.2. Trace Metals' Distribution

The basic statistical processing of the data shows that in-bay concentration intervals are generally large for all six TMs (relatively high RSD, up to 85.5%), for a given campaign, layer and fraction. Only Ni concentrations regularly show RSD below 10% (in 15 of 16 data sets, in total) and in some cases so do Cd and Co concentrations (in four data sets each). This can indicate potential sources of a TM.

Figure 2 shows a typical spatial distribution in terms of concentration increase of the six analyzed TMs, built on data for dissolved TMs in the surface layer during the July 2021 campaign. It shows clear increment in Zn, Cu and Pb concentrations inside the bay. Considering also the reference point, maximum concentrations of these TMs were regularly found on the inner-bay sampling sites including PU-9 (nautical marina), PU-12 to PU-14 (Uljanik shipyard) and PU-18 to PU-20 (two marinas, terminal and ex-wastewater discharge). Station PU-13 and PU-14 are fairly close to sediment sampling stations, where elevated levels of Pb and Zn (above ERM defined by NOAA) were found [23]. Measurement of physico-chemical parameters showed a possible freshwater inflow in the PU-19 and PU-20 area that can also be a source of these metals. Data show a clear anthropological impact, when it comes to Zn, Pb and Cu. Unlike Zn, Pb and Cu – Cd, Ni and Co maximum concentrations are not limited to the inner bay.

Some TM concentrations show a clear relationship between the two layers. Higher concentrations of Zn and Cu in the surface layer for the whole bay or all sites in the inner (or outer) bay were expected, and are probably due to nautical activities [30-33]. Cases with higher bottom layer concentrations for a number of sites were

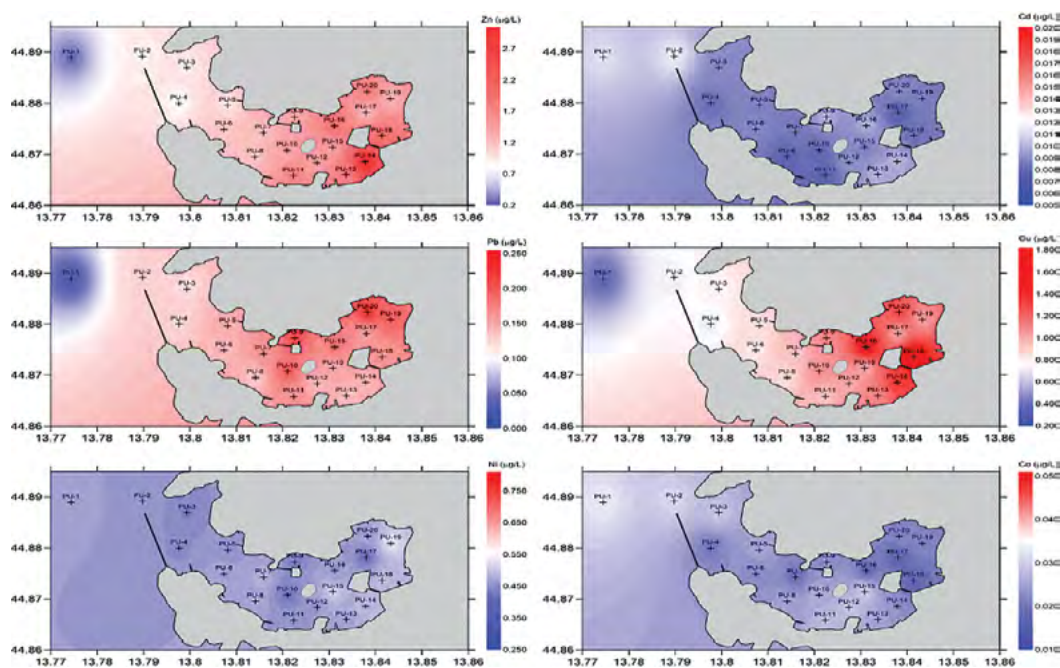


Figure 2. Spatial variability of dissolved TM found during July 2021 campaign, surface layer. Metals are assigned on each map.

observed, primarily in the case of Pb inside the inner bay area. These comparisons may give initial information on the possibility of sedimentation and/or remobilization of TM from sediment.

Besides higher surface concentrations in July 2021 and June 2022, Zn concentrations do not show regular temporal variability. Irregularities in Zn average concentration may indicate that Zn in the analyzed samples was not solely of anthropogenic origin, as expected, considering also the relatively broad concentration intervals for this TM in the reference station. However, concentrations at PU-1 were always lower than average in-bay concentrations.

There is a significant difference between PU-1 and in-bay Pb concentrations in all seasons except July 2021. Similar values of Pb concentrations in July 2021 and June 2022 (total concentration of 0.259 µg/L in the surface layer in July 2021 vs. 0.255 µg/L found in June 2022, and 0.507 µg/L in the bottom layer in July 2021 vs. 0.460 µg/L in June 2022) may indicate seasonal changes for this metal similar to the one for Zn (and Cu). Variations in concentrations found in the colder period of the year are more evident.

As in the case of Zn, higher surface concentrations of Cu were found in July 2021 and June 2022, probably due to intensified traffic inside the bay. Reference point concentrations are significantly lower than average in-bay concentration, but their change throughout the seasons is similar to those of in-bay concentrations (concentrations at all stations, either increase or decrease between seasons). These findings may again indicate that Cu is not entirely of anthropogenic origin although in-bay concentrations are considerably higher than Cu concentrations found at the reference site.

Based on the available data from similar urban areas heavily influenced by industry and the background concentrations in the open Northern Adriatic Sea, TM concentration found in Pula Bay are comparable to those reported for Šibenik Bay (central Adriatic coast, Croatia, [28]) and Genoa harbor (Italy, [33]), even though maximum Zn and Cu concentrations are significantly higher in Šibenik Bay. Cadmium concentrations are very similar, while somewhat higher Pb concentrations were found in Pula Bay. Numerous research campaigns have been carried out in the open North Adriatic (e.g., [34-39]). In respect to more recent research done in the open North Adriatic (25 km from the Istrian coast [39]), maximum Zn concentrations in Pula Bay are significantly lower, while Cu concentrations are 1.6 times higher here. Nickel and Co concentrations are all in the same range, when Pula, Šibenik and the open Northern Adriatic are compared. With respect to the data taken from some of the European heavily industrialized cities like Toulon (France, Mediterranean sea [40]) or Vigo (Spain, Atlantic coast [41]), TM concentrations from Pula Bay are significantly lower. Cases of extremely high concentrations of TM from Pula Bay can be found in literature from ports worldwide.

3.3. Potential Bioavailability

Using the values found in composite samples and DGT-labile concentrations, DGT-labile percentage (potentially bioavailable) fractions were calculated from the data obtained during the November 2022 DGT deployment campaign. The values ranged from 35.3% for Cu to over 90% for Co. Unlike the dissolved fractions of the examined metals that regularly made up more than 50% of the total metal concentration, Cu DGT-labile percentage was the lowest, followed by Zn, Cd, Pb, Ni and Co that seems to be completely bioavailable in the analyzed samples. The data can be compared with previous studies, especially for Cu [10,11]. The findings clearly show the drawbacks of discrete sampling methodology in environmental monitoring.

3.4. Risk Assessment

In order to evaluate the potential environmental risk, a single-factor pollution index method was used. Pollution index was calculated using the following formula [42]:

$$P_i = \frac{\gamma_i}{EQS} \quad (1)$$

In the formula (1), p_i represents the pollution index of a single element; i , γ_i is the concentration of the element i in $\mu\text{g/L}$; and EQS is the chosen standard of the aquatic environment. Pollution index values above 1 would indicate pollution.

The pollution index was firstly calculated against the values of national standard environmental quality (annual average environmental quality standard, PGK-SKVO in the Regulation on water quality standards, OG Nos. 96/2019, 20/2023 and 50/2023 [24]) defined for Cd, Pb and Ni: 0.2 $\mu\text{g/L}$, 1.3 $\mu\text{g/L}$ and 8.6 $\mu\text{g/L}$, respectively. It should be noted that these values correspond to the environmental quality standards defined in the European Union Water Framework Directive (WFD) [25]. Pollution index values above 1 were not found. Overall maximum pollution index based on the dissolved concentrations was 0.41 for Pb, detected at PU-14 sampling site during the July 2021 sampling campaign. Maximum pollution index of 0.18 was found for Cd and 0.06 for Ni. The potential impact of other TMs on ecosystems is recognized by the Australian and New Zealand legislation that defines thresholds (default guideline values, DGV) for a number of substances including Zn, Cu and

Co, even though given thresholds for Zn are not valid for salinity values found in Pula Bay [26]. Based on the proposed values and dissolved concentrations, maximum Cu and Co pollution indexes are above 1 (5.8 and 8.4, respectively) for the trigger value to protect 99% of marine species. Cobalt concentrations do not exceed the rest of the given levels (95%, 90% and 80% of species protection), while Cu concentration is 1.3 times higher than the 95% species' protection threshold.

Based on the USEPA continuous concentration criteria for chronic exposure (CCC) [27] and dissolved TM concentration, none of the pollution indexes exceed 1. Maximum index was found for Cu (0.56).

In 2023, an environmental quality standard for DGT technique (DGT-EQS) was proposed with the aim of implementation in the WFD [43]. Proposed thresholds are 0.18 µg/L for Cd, 3.08 µg/L for Ni and 0.12 µg/L for Pb. Based on the proposed values, calculated pi values are 0.05, 1.64 and 0.10 for Cd, Pb and Ni, respectively. Based strictly on the WFD definition of EQS, Pb can have adverse effects on human health and the marine ecosystem, however the proposed DGT-EQS system needs more validation, especially in high concentration ranges [43].

4. CONCLUSIONS

Pula Bay is a naturally favorable port, which has led to heavy industrialization of this part of the Adriatic coast, as well as the use of seawater for defense and wastewater drainage. This is the first such research on TMs (Zn, Cd, Pb, Cu, Ni and Co) and their distribution in the seawater of Pula Bay. TMs were analyzed using electrochemical methods (DPASV and DPAdCSV). Diffusive gradients in thin films (DGT) were used to evaluate the possible bioavailable fraction on one site inside the bay.

The strongest anthropogenic effect is seen in the case of Zn, Cu and Pb, although higher in-bay concentrations were at some point detected for all the analyzed metals. For the three TMs, the human impact is most visible in the inner-bay area, especially in the shipyard area. Both horizontal and vertical distributions of Zn, Pb and Cu are, to a certain point, seasonal, e.g., Zn and Cu concentrations are higher in the surface layer during spring and summer, as are Pb bottom concentrations during the same seasons. Bioavailable fractions obtained using the DGT method showed different results, when compared to the dissolved TM fractions, especially in the case of Cu.

Minimum and average concentrations found in Pula Bay during 2021 and 2022 campaigns are, to some extent, comparable to the available data for the Adriatic and similar European ports.

No concentrations exceeding the Croatian national standard of the aquatic environment (PGK-SKVO), and, by extension, the European Union WFD EQS, were found. Maximum pollution index of 0.41 was found for Pb, while PGK-SKVO was also defined for Cd and Ni. With respect to the recently proposed DGT environmental quality standards (DGT-EQS, [43]) also for Pb, Cd and Ni, the pollution index for Pb exceeds 1 and can, thus, be the cause of adverse effects even though the DGT-EQS values are only recommendations and need more validation.

Acknowledgments

We would like to thank the captain of the "Helga" vessel, Mr. Ivan Perković, for his kind assistance in realizing sampling campaigns.

REFERENCES

[1] K.W. Bruland, M.C. Lohan: *Controls of Trace Metals in Seawater. Treatise on Geochemistry*, 6 (2003) 625

- [2] D. Fichet, G. Radenac, P. Miramand: Experimental studies of impacts of harbour sediments resuspension to marine invertebrates larvae: Bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn and toxicity. *Mar. Pollut. Bull.* **36** (1998) 509-518
- [3] W. Stumm, J.J. Morgan, *Trace metals: Cycling, regulation and biological role, U: Aquatic chemistry*, Wiley-Interscience Publication, New York, 1970, str. 614-671.
- [4] Y. Gao, C. Zhou, C. Gaulier, A. Bratkic, J. Galceran, J. Puy, H. Zhang, M. Leermakers, W. Baeyens: Labile trace metal concentration measurements in marine environments: From coastal to open ocean areas. *Trends Anal. Chem.* **116** (2019) 92-101
- [5] R. Mason, *Trace metal(oid)s in marine waters, U: Trace Metals in Aquatic Systems*, Wiley-Blackwell: West Sussex, UK, 2013, str. 219-309.
- [6] E.S. Egleston, F.M.M. Morel: Nickel limitation and zinc toxicity in a urea-grown diatom. *Limnol. Oceanogr.* **53** (2008) 2462-2471
- [7] R. Chiarelli, C. Martino, M.C. Roccheri: Cadmium stress effects indicating marine pollution in different species of sea urchin employed as environmental bioindicators. *Cell Stress Chaperones* **24** (2019) 675-687
- [8] P. Echeveste, S. Agustí, A. Tovar-Sánchez: Toxic thresholds of cadmium and lead to oceanic phytoplankton: cell size and ocean basin-dependent effects. *Environ. Toxicol. Chem.* **31** (2012) 1887-1894
- [9] J. Karlsson, E. Ytreberg, B. Eklund: Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels. *Environ. Pollut.* **158** (2010) 681-687
- [10] E. Ytreberg, J. Karlsson, B. Eklund: Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater. *Sci. Total Environ.* **408** (2010) 2459-2466
- [11] T.A. Blewett, E.M. Leonard: Mechanisms of nickel toxicity to fish and invertebrates in marine and estuarine waters. *Environ. Pollut.* **223** (2017) 311-322
- [12][K.S. Saili, A.S. Cardwell, W.A. Stubblefield: Chronic Toxicity of Cobalt to Marine Organisms: Application of a Species Sensitivity Distribution Approach to Develop International Water Quality Standards. *Environ. Toxicol. Chem.* **40** (2021) 1405-1418
- [13] E.R. Long, A. Robertson, D.A. Wolfe, J. Hameedi, G.M. Sloane: Estimates of the Spatial Extent of Sediment Toxicity in Major U.S. Estuaries. *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 3585-3592
- [14] V. Cuculić, N. Cukrov, Ž. Kwokal, M. Mlakar: Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **81** (2009) 311-320
- [15] J. Neff, *Zinc in the Ocean, U: Bioaccumulation in Marine Organisms*, Elsevier, SAD, 2002, str. 175-189
- [16] J. Neff, *Cadmium in the Ocean, U: Bioaccumulation in Marine Organisms*, Elsevier, SAD, 2002, str. 89-102.
- [17] J.P. Kim, K.A. Hunter, M. Reid: Factors influencing the inorganic speciation of trace metal cations in fresh waters. *Mar. Freshw. Res.* **50** (1999) 367-372
- [18] C.A. Jones, D.A. Nimick, R.B. McCleskey: Relative effect of temperature and pH on diel cycling of dissolved trace elements in Prickly Pear Creek, Montana. *Water Air Soil Pollut.* **153** (2004) 95-113
- [19] E.R. Unsworth, K.W. Warnken, H. Zhang, W. Davison, F. Black, J. Buffle, J. Cao, R. Cleven, J. Galceran, P. Gunkel, E. Kalis, D. Kistler, H.P. Van Leeuwen, M. Martin, S. Noël, Y. Nur, N. Odzak, J. Puy, W. Van Riemsdijk, L. Sigg, E. Temminghoff, M.L. Tercier-Waeber, S. Toepferwien, R.M. Town, L. Weng, H. Xue: Model predictions of metal speciation in freshwaters compared to measurements by in situ techniques. *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 1942-1949
- [20] W. Davison, H. Zhang: Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) - Back to basics. *Environ. Chem.* **9** (2012) 1
- [21] E.D. Amato, S.L. Simpson, C.V. Jarolimek, D.F. Jolley: Diffusive gradients in thin films technique provide robust prediction of metal bioavailability and toxicity in estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.* **48** (2014) 4485-4494
- [22] I. Durán, R. Beiras: Ecotoxicologically based marine acute water quality criteria for metals intended for protection of coastal areas. *Sci. Total Environ.* **463-464** (2013) 446-453
- [23] A. Di Cesare, P. Pjevac, E. Eckert, N. Curkov, M. Miko Šparica, G. Corno, S. Orlić: The role of metal contamination in shaping microbial communities in heavily polluted marine sediments. *Environ. Pollut.* **265** (2020) 114823
- [24] Vlada Republike Hrvatske, *Uredba o standardu kakvoće voda*, NN 96/2019, 20/2023, 50/2023
- [25] European Parliament, WFD-2013/39/EU, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 Amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as Regards Priority Substances in the field of Water Policy, *Off. J. Eur. Union*, 2013.
- [26] ANZECC. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. Available online: <https://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/guideline-values/default/water-quality-toxicants/search> (accessed on 15/06/2023)
- [27] USEPA. National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria Table. Available online: <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table> (accessed on 15/06/2023)

- [28] A.-M. Cindrić, C. Garnier, B. Oursel, I. Pižeta, D. Omanović: Evidencing the natural and anthropogenic processes controlling trace metals dynamic in a highly stratified estuary: The Krka River estuary (Adriatic, Croatia). *Mar. Pollut. Bull.* **94** (2015) 199-216
- [29] W. Davison, H. Zhang: In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, **367** (1994) 546-548
- [30] L. Holmes, A. Turner: Leaching of hydrophobic Cu and Zn from discarded marine antifouling paint residues: Evidence for transchelation of metal pyrrithiones. *Environ. Pollut.* **157** (2009) 3440-3444
- [31] A. Turner, Marine pollution from antifouling paint particles. *Mar. Pollut. Bull.* **60** (2010) 159-171
- [32] A.S. Adeleye, E.A. Oranu, M. Tao, A.A. Keller: Release and detection of nanosized copper from a commercial antifouling paint. *Water Res.* **102** (2016) 374-382
- [33] N. Layglon, M. Abdou, F. Massa, M. Castellano, E. Bakker, P. Povero, M.-L. Tercier-Waeber: Speciation of Cu, Cd, Pb and Zn in a contaminated harbor and comparison to environmental quality standards. *J. Environ. Manage.* **317** (2022) 115375
- [34] E. Reisenhofer, G. Adami, A. Favretto: Heavy metals and nutrients in coastal, surface seawaters (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea): An environmental study by factor analysis. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **354** (1996) 729-734
- [35] S.P.C. Tankere, P.J. Statham: Distribution of dissolved Cd, Cu, Ni and Zn in the Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **32** (1996) 623-630
- [36] C. Zago, G. Capodaglio, C. Barbante, M. Giani, I. Moret, G. Scarponi, P. Cescon: Heavy metal distribution and speciation in the Northern Adriatic Sea. *Chem. Ecol.* **18** (2002) 39-51
- [37] S. Illuminati, A. Annibaldi, C. Truzzi, M.-L. Tercier-Waeber, S. Nöel, C.B. Braungardt, E.P. Achterberg, K.A. Howell, D. Turner, M. Marini, T. Romagnoli, C. Totti, F. Confalonieri, F. Graziottin, J. Buffle, G. Scarponi: In-situ trace metal (Cd, Pb, Cu) speciation along the Po River plume (Northern Adriatic Sea) using submersible systems. *Mar. Chem.* **212** (2019) 47-63
- [38] E. Pavoni, M. Crosera, E. Petranich, G. Adami, J. Faganeli, S. Covelli: Partitioning and mixing behaviour of trace elements at the Isonzo/Soča River mouth (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Mar. Chem.* **223** (2020) 103800
- [39] A. Penezić, B. Gašparović, V. Cuculić, S. Strmečki, T. Djakovac, M. Mlakar: Dissolved Trace Metals and Organic Matter Distribution in the Northern Adriatic, an Increasingly Oligotrophic Shallow Sea. *Water* **14** (2022) 349
- [40] N. Rossi, J.L. Jamet: In situ heavy metals (copper, lead and cadmium) in different plankton compartments and suspended particulate matter in two coupled Mediterranean coastal ecosystems (Toulon Bay, France). *Mar. Pollut. Bull.* **56** (2008) 1862-1870
- [41] B. Pérez-Cid, E. Falqué, J. Simal-Gandara: Coastline Levels of Dissolved Heavy Metals in the Estuarine Water-System of Vigo. *Int J Environ Res Public Health* **18** (2021) 2136
- [42] K. Su, Q. Wang, L. Li, R. Cao, Y. Xi, G. Li: Water quality assessment based on Nemerow pollution index method: A case study of Heilongtan reservoir in central Sichuan province, China. *PLOS ONE* **17** (2022) e0273305.
- [43] I. Amouroux, J.-L. Gonzalez, S. Guesdon, M.J. Belzunce-Segarra, P. Bersuder, T. Bolam, M. Caetano, M. Correia Dos Santos, J. Larreta, L. Lebrun, B. Marras, V. Millán Gabet, B. McHugh, I. Menchaca, F. Menet-Nédélec, N. Montero, O. Perceval, O. Pierre-Duplessix, F. Regan, J.G. Rodríguez, M. Rodrigo Sanz, M. Schintu, B. White, H. Zhang: A new approach to using Diffusive Gradient in Thin-films (DGT) labile concentration for Water Framework Directive chemical status assessment: adaptation of Environmental Quality Standard to DGT for cadmium, nickel and lead. *Environ. Sci. Europe* **35** (2023) 29

ONEČIŠĆENJE VODE NANOČESTICAMA PLASTIKE

WATER POLLUTION WITH PLASTIC NANOPARTICLES

Matija Dvorski¹, Ksenija Vitale¹, Damir Andabaka¹, Robert Likić^{2,3}, Ivana Vinković Vrček^{4,5}

¹*Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet, Škola narodnog zdravlja «Andrija Štampar»,
Rockefellerova 4, 10 000, Zagreb, Hrvatska*

²*Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet, Šalata 3, 10 000, Zagreb, Hrvatska*

³*Klinički bolnički centar Zagreb, Kišpatićeva 12, 10 000, Zagreb, Hrvatska*

⁴*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10 000, Zagreb, Hrvatska*

⁵*Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet, Braće Branchetta 20/1, 51 000, Rijeka, Hrvatska
matija.dvorski@snz.hr*

SAŽETAK

Proizvodnja plastike u stalnom je porastu, a onečišćenje okoliša plastičnim otpadom se dodatno povećalo uslijed nedavne pandemije bolesti COVID-19. Najviše se proizvodi plastika koja je namijenjena jednokratnom korištenju, a potom se vrlo često odlaže na neadekvatan način. Gomilanje plastike u okolišu postao je globalni ekološki problem jer je plastika zbog svoje kemijske stabilnosti otporna na razgradnju, a velikim dijelom završava u vodenom okolišu.

Međutim, još veći problem je fragmentiranje plastike pod utjecajem okolišnih čimbenika pri čemu nastaju mikro- i nanočestice plastike koje klasični sustavi za pročišćavanje voda ne mogu ukloniti i na kraju završavaju u vodi za piće i u ljudskom organizmu. Posebno su opasne nanočestice plastike jer one mogu puno lakše proći kroz staničnu membranu, i u stanici izazvati geno- i citotoksične učinke. Osim toga, čestice plastike mogu sadržavati razne aditive koji mogu djelovati kancerogeno ili se ponašati kao endokrini disruptori, ali i dodatno adsorbirati opasne onečišćujuće tvari iz okoliša i unositi ih u stanice.

Stoga je nužno raditi na razvoju osjetljivijih analitičkih metoda za detekciju i kvantifikaciju nanočestica plastike kao i na razvoju tehnika za njihovo efikasnije uklanjanje iz vode za piće. Nadalje, potrebno je provesti kompleksnije procjene zdravstvenih rizika analizirajući učinke smjesa čestica plastike različitih veličina i oblika uz prisutnost čestih aditiva koji su inače prisutni u plastici, kao i okolišnih onečišćivala, ali i planirati donošenje mjera za nadzor čestica plastike u vodi za piće kako bi se smanjila izloženost opće populacije i prevenirali potencijalni zdravstveni problemi.

Ključne riječi: nanočestice plastike, vodeni okoliš, voda za piće, zdravstveni rizici

ABSTRACT

Plastics production has been steadily increasing, and environmental pollution caused by plastic waste has escalated, exacerbated by the recent COVID-19 pandemic. Most of the plastic that is produced is meant for single-use and is often improperly disposed of. Accumulation of plastic in the environment has become a global ecological problem due to its chemical stability, making it resistant to degradation. As a result, a significant portion eventually makes its way into aquatic ecosystems. However, an even more pressing issue is the fragmentation of plastics due to environmental factors, resulting in the formation of plastic micro- and nanoparticles that conventional water treatment systems cannot effectively remove. These particles eventually find their way into drinking water and the human body.

Of particular concern are plastic nanoparticles, which can easily pass through the cell membrane, inducing geno- and cytotoxic effects within cells. Moreover, plastic particles may contain various additives that can exhibit carcinogenic properties or act as endocrine disruptors. They can also adsorb hazardous environmental pollutants and subsequently introduce them into cells.

Therefore, it is essential to develop highly sensitive analytical methods for the detection of plastic nanoparticles and to create more efficient techniques for the removal of plastic nanoparticles from drinking water. In addition, comprehensive health risk assessments should be carried out to analyse the effects of a mixture of plastic particles of different sizes and shapes, as well as the presence of common plastic additives, and environmental pollutants. Implementing measures to monitor plastic particles in drinking water is also necessary for reducing the exposure of the general population and preventing potential health problems.

Keywords: plastic nanoparticles, water environment, drinking water, health risks

1. UVOD

Uporaba plastike kontinuirano raste diljem svijeta [1]. Procjenjuje se da je samo u 2019. godini proizvedeno otprilike 400 milijuna tona plastičnog otpada. Ovaj trend rezultat je rasta svjetske populacije i neprestane potražnje za plastikom i proizvodima od plastike [2]. Nedavna pandemija bolesti COVID-19 dodatno je pogoršala situaciju zbog dramatičnog porasta globalne potrošnje jednokratnih proizvoda načinjenih od plastike [3]. Većina korištene plastike odbacuje se nakon samo jedne uporabe, dok se proizvedeni otpad često ne zbrinjava na adekvatan način. Posebno zabrinjava podatak da jednokratna plastična ambalaža čini gotovo 40 % ukupne proizvedene plastike u Europi [2]. Nakupljanje plastike u okolišu neprestano raste [1], što je djelomično posljedica neprekidne proizvodnje i odlaganja plastičnog otpada, ali i kemijske stabilnosti plastike koja je čini otpornom na razgradnju. Plastika tako ostaje prisutna u okolišu stotinama godina, što predstavlja ozbiljan globalni ekološki problem [4].

2. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA PLASTIKOM

Onečišćenje plastikom posebno prijete vodenom okolišu [2]. Od približno 300 milijuna tona plastike koja se godišnje proizvede, procjenjuje se da 13 milijuna tona plastičnog otpada ulazi u rijeke i oceane. Zbog kontinuirane abiotičke degradacije, makroplastika se fragmentira u manje mikro- i nanočestice plastike [5]. Makroplastika se fragmentira i na kopnu pa se mikro- i nanočestice plastike erozijom mogu prenijeti u rijeke i oceane. Također, godišnje čak 3-10 tona čestica plastike ulazi u vodeni okoliš putem atmosferskih padalina. Za te je čestice plastike najviše odgovorna tekstilna industrija [1].

Mikroorganizmi odmah koloniziraju površinu plastičnih čestica stvarajući biofilm koji mijenja njihove fizikalno-kemijske karakteristike, mobilnost, stabilnost, bioreaktivnost, kao i sudbinu u okolišu [5]. Te su čestice toliko sitne da se ne mogu ukloniti konvencionalnim postupcima obrade otpadnih voda, što znači da će se prenositi kroz vodna tijela, pa i u vodoopskrbne sustave, a ljudi će ih putem vode za piće unijeti u svoj organizam [1]. Također, čestice plastike, a posebice nanočestice plastike, mogu se akumulirati u vodenim organizmima i prenositi putem hranidbenog lanca [4].

3. MIKRO- I NANOČESTICE PLASTIKE U VODENOM OKOLIŠU – PORIJEKLO I KLJUČNE RAZLIKE

Sunčevo zračenje, vremenske prilike i prirodni enzimi neki su od čimbenika koji potiču fragmentaciju makroplastike ($d > 2,5$ cm) u mikročestice plastike ($d < 5$ mm), pri čemu se pojedine mikročestice plastike

možu dalje fragmentirati u milijarde nanočestica plastike ($d < 100$ nm) [6]. Fragmentacija plastičnog otpada odvija se brže na obali nego li u oceanima, a jedan od primarnih procesa kojim se zbiva degradacija plastike jest oksidacija izazvana sunčevim UV zračenjem. Taj se proces ubrzava na obali zbog izravne izloženosti UV zračenju i višim temperaturama nego li u oceanu. Također, fragmentaciju plastike ubrzava i prisutnost soli. U usporedbi s kopnenim okolišem, u vodenom okolišu visok sadržaj soli, zajedno s prisutnim mikroorganizmima u morskim područjima, uzrokuje bržu razgradnju plastike [1].

Fizikalna i kemijska svojstva čestica kao što su veličina, kristaličnost, polarnost i površinski naboj mijenjaju se tijekom procesa fragmentacije, što utječe na sudbinu i ponašanje mikro- i nanočestica plastike u okolišu [6]. Nanočestice plastike značajno su reaktivnije, jer zbog većeg omjera površine i volumena imaju puno veću sposobnost adsorpcije onečišćivala iz okoliša. Za razliku od mikročestica plastike koje se u vodi skupljaju na dnu ili plutaju, nanočestice plastike, zbog koloidne prirode i dominantnog Brownovog gibanja ostaju homogeno raspršene u vodi. U suštini, nanočestice plastike su reaktivnije, značajnije zastupljene u okolišu, mogu doseći udaljenija mjesta, ali i lakše prodrijeti u žive stanice gdje mogu djelovati citotoksično. Dakle, činjenica je da nanočestice plastike predstavljaju veći zdravstveni i ekološki rizik nego li mikročestice plastike [3].

4. ZDRAVSTVENI RIZICI IZLOŽENOSTI NANOČESTICAMA PLASTIKE

Iako se dugo vremena smatralo da je plastika bezopasan i inertan materijal [2], sve je veći broj istraživanja koja pokazuju negativne zdravstvene učinke mikro- i nanočestica plastike. Primjerice, istraživanja koja su proveli Sarma i sur. [7] i Kik i sur. [4] pokazuju da nanočestice polistirena u *in vitro* uvjetima u perifernim mononuklearnim krvnim stanicama čovjeka uzrokuju porast koncentracije reaktivnih kisikovih vrsta, potiču oksidaciju lipida i proteina te smanjuju vijabilnost. Sarma i sur. [7] procjenjivali su i genotoksičnost nanočestica polistirena te pokazali da nanočestice polistirena uzrokuju kromosomske aberacije poput lomova u kromosomima i dicentričnih kromosoma, kao i prisutnost stanica s nuklearnim pupovima. Također, pokazali su da mitotički indeks stanica značajno opada kako se stanice izlažu sve većim koncentracijama čestica.

Zbog nedovoljno osjetljivih analitičkih metoda kojima bi se detektirale čestice plastike, Leslie i sur. [8] po prvi su puta uspjeli dokazati prisutnost čestica plastike (≥ 700 nm) u ljudskoj krvi, što pokazuje da čestice plastike mogu ući u ljudski krvotok. To je otkriće vrlo važno jer nanočestice plastike u krvotoku mogu ući u limfocite, koji imaju veliku izražajnost gena za receptore estrogena (ER α i ER β). Čestice plastike u vodenim medijima mogu adsorbirati onečišćujuće tvari poput pesticida, fungicida, teških metala i lijekova [9], koji mogu djelovati kao endokrini disruptori [10] i stupati u interakciju s receptorima za spolne hormone [11], posebice receptore estrogena što dovodi do estrogen-mimetičkih ili antiestrogenih učinaka [12]. Kako su geni za receptore estrogena u sinergiji s velikim brojem gena s imunosnom funkcijom [13], to implicira da nanočestice plastike, vezujući na sebe endokrine disruptore, mogu imati neželjene učinke na imunosni sustav čovjeka. Također, bitno je napomenuti da plastični materijal obično sadrži male količine aditiva poput ftalata, triklosana, bisfenola, organokositrovih spojeva i slično, koji se mogu osloboditi tijekom fragmentacije do mikro- i nanočestica plastike. Budući da su neki od ovih aditiva kancerogeni i ponašaju se kao endokrini disruptori vrlo su opasni za zdravlje ljudi, ali i čitavog ekosustava [6]. Kao tipičan model nanočestica plastike koriste se nanočestice polistirena bez aditiva, međutim kako bi se realnije procijenio rizik plastike po ljudsko zdravlje trebalo bi testirati smjese nanočestica različitih veličina i oblika, uključujući i aditive koji su često prisutni u plastičnim proizvodima široke potrošnje, kao i onečišćujuće tvari koje su često prisutne u vodenom okolišu, poput lijekova koje sustavi za pročišćavanje otpadnih voda ne mogu ukloniti (primjerice nesteroidni protuupalni lijekovi) [14].

5. ČESTICE PLASTIKE U VODI ZA PIĆE

Koshut i sur. [15] analizirali su vodu iz slavine iz 150 izvora diljem svijeta i pokazali da čak 81 % sadrži čestice

plastike manje od 5 mm, dok su Mason i sur. [16] ispitivali prisutnost čestica plastike u 259 plastičnih boca vode 11 različitih marki i 27 različitih serija te pokazali da čak 93 % analizirane vode sadrži čestice plastike. Statistički gledano, prosječan čovjek godišnje, ukoliko pije samo flaširanu vodu, u svoj organizam unese 90 000 čestica plastike više od čovjeka koji pije vodu iz slavine [17].

Prisutnost mikročestica plastike u izvorima pitke vode i vodi iz slavine dovodi u pitanje učinkovitost metoda koje se danas uobičajeno koriste za pročišćavanje voda. Nanočestice plastike nisu detektirane analitičkim metodama, međutim neosporno je da su prisutne ako se u toj istoj vodi nalaze i mikročestice plastike. Većina analitičkih metoda razvijenih za detekciju i identifikaciju nanočestica polistirena uspostavljena je za čestice veće od 10 μm , stoga su potrebni novi analitički pristupi za identifikaciju nanočestica plastike manjih od 1 μm [5].

Kako bi testirali mogućnost uklanjanja nanočestica plastike iz vode za piće, Pulido-Reyes i sur. [18] koristili su paladijem obilježene nanočestice plastike kako bi istražili ponašanje i uklanjanje nanočestica plastike tijekom konvencionalnih procesa obrade vode za piće uključujući tretman ozonom, filtraciju pijeskom i aktivnim ugljenom. Ustanovili su da ozon ne utječe na transport nanočestica plastike dok je na transport nanočestica plastike najučinkovitije utjecala spora filtracija pijeskom, pri čemu je uklonjeno čak 99,91 % nanočestica plastike.

6. ZAKLJUČAK

Pretpostavlja se da će se u budućnosti, u vodi za piće, povećati koncentracija nanočestica plastike kao posljedica kontinuirane degradacije i fragmentacije plastike u okolišu. Stoga je potrebno utvrditi prihvatljivu gornju granicu koncentracije različitih nanočestica plastike u vodi za piće kroz procjenu toksičnosti. Potrebno je razviti analitički pristup za identifikaciju nanočestica plastike manjih od 1 μm , unificirati analitičke tehnike i protokole za identifikaciju nanočestica plastike kao i standardizirati način ispitivanja prisutnosti nanočestica plastike u vodi za piće [5]. Također, istraživanja koja procjenjuju zdravstveni rizik uslijed izloženosti nanočesticama plastike po ljudsko zdravlje još su uvijek u svojim začecima. Kada se ispune navedeni preduvjeti, prisutnost nanočestica plastike u vodi za piće trebao bi biti još jedan od parametara prema kojima se prosuđuje zdravstvena ispravnost vode za piće.

LITERATURA

- [1] M. S. Yee, L. W. Hii, C. K. Looi, W. M. Lim, S. F. Wong, Y. Y. Kok, i sur. Impact of Microplastics and Nanoplastics on Human Health. *Nanomaterials (Basel)*. **11**(2) (2021) 496
- [2] O. A. Alabi, K. I. Ologbonjaye, O. Awosolu, O. E. Alalade. Public and Environmental Health Effects of Plastic Wastes Disposal: A Review. *J. Toxicol. Risk Assess.* **5**(1) (2019) 21
- [3] Z. Chen, X. Shi, J. Zhang, L. Wu, W. Wei, B. J. Ni. Nanoplastics are significantly different from microplastics in urban waters. *Water Res.* **X**. **19** (2023) 100169
- [4] K. Kik, B. Bukowska, P. Sicińska. Polystyrene nanoparticles: Sources, occurrence in the environment, distribution in tissues, accumulation and toxicity to various organisms. *Environ. Pollut.* **262** (2020) 114297
- [5] M. Râpă, R. N. Darie-Niță, E. Matei, A. - M. Predescu, A. - C. Berbecaru, C. Predescu. Insights into Anthropogenic Micro- and Nanoplastic Accumulation in Drinking Water Sources and Their Potential Effects on Human Health. *Polymers*. **15** (2023) 2425
- [6] V. K. Sharma, X. M. Ma, E. Lichtfouse, D. Robert. Nanoplastics are potentially more dangerous than microplastics. *Environ. Chem. Lett.* **21**(4)(2023) 1933-1936
- [7] D. K. Sarma, R. Dubey, R. M. Samarth, S. Shubham, P. Chowdhury, M. Kumawat, i sur. The Biological Effects of Polystyrene Nanoplastics on Human Peripheral Blood Lymphocytes. *Nanomaterials (Basel)*. **12**(10) (2022) 1632
- [8] H. A. Leslie, M. J. M. van Velzen, S. H. Brandsma, A. D. Vethaak, J. J. Garcia-Vallejo, M. H. Lamoree. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environ. Int.* **163** (2022) 107199
- [9] L. Fu, J. Li, G. Wang, Y. Luan, W. Dai. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicol. Environ.*

Saf. **217** (2021) 112207

- [10] M. Klavins, L. Klavins, O. Stabnikova, V. Stabnikov, A. Marynin, L. Anson-Bertina, i sur. Interaction between microplastics and pharmaceuticals depending on the composition of aquatic environment. *Microplastics*. **1**(3) 2022 520–35
- [11] K. Nowak, E. Jabłońska, W. Ratajczak-Wrona. Immunomodulatory effects of synthetic endocrine disrupting chemicals on the development and functions of human immune cells. *Environ. Int.* **125** (2019) 350-64
- [12] P. Bulzomi, M. Marino. Environmental endocrine disruptors: does a sex-related susceptibility exist? *Front. Biosci.* (Landmark Ed). 2011 **16**(7) (2011) 2478-98
- [13] H. Fan, G. Dong, G. Zhao, F. Liu, G. Yao, Y. Zhu, i sur. Gender differences of B cell signature in healthy subjects underlie disparities in incidence and course of sle related to estrogen. *J. Immunol. Res.* **2014** (2014) 814598
- [14] S. Banerjee, F. Maric. Mitigating the environmental impact of NSAIDs - physiotherapy as a contribution to One Health and the SDGs. *Eur. J. Physiother.* **25** (2023) 51–5
- [15] M. Kosuth, S. A. Mason, E. V. Wattenberg. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLoS ONE*. **13** (2018) e0194970
- [16] S. A. Mason, V. G. Welch, J. Neratko. Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. *Front. Chem.* **6** (2018) 407
- [17] K. D. Cox, G. A. Covernton, H. L. Davies, J. F. Dower, F. Juanes, S. E. Dudas. Human Consumption of Microplastics. *Environ Sci Technol.* **53**(12) (2019) 7068-74
- [18] G. Pulido-Reyes, L. Magherini, C. Bianco, R. Sethi, U. von Gunten, R. Kaegi, D. M. Mitrano. Nanoplastics removal during drinking water treatment: Laboratory- and pilot-scale experiments and modeling. *J. Hazard Mater.* **436** (2022) 129011

POSTER

PROBLEMI U SUSTAVU VODOOPSKRBE NA PODRUČJU GRADA SLAVONSKOG BRODA

PROBLEMS IN THE WATER SUPPLY SYSTEM IN THE CITY OF SLAVONSKI BROD

Renata Josipović¹, Zdravko Pavlič², Davorin Deanković¹

¹Nastavni zavod za javno zdravstvo Brodsko posavske županije, Vladimira Nazora 2A, Slavonski Brod

²Vodovod d.o.o.Slavonski Brod, Nikole Zrinskog 25, Slavonski Brod

renata.josipovic@zzjzbpz.hr

SAŽETAK

Voda za ljudsku potrošnju na području grada Slavanskog Broda potječe s dva vodocrpilišta: vodocrpilište Sikirevci „Istočna Slavonija“ i vodocrpilište „Jelas“, kojima upravlja Vododvod d.o.o Slavonski Brod. Vodocrpilište Jelas nekada je bilo glavno vodocrpilište korišteno za potrebe vodoopskrbe grada Slavanskog Broda. Sirova voda ne ispunjava standardne zahtjeve vode za ljudsku potrošnju jer ima povišene koncentracije željeza, mangana, amonija, sumporovodika i organskih spojeva, te zahtijeva dodatnu preradu. Korištenje vode iz vodocrpilišta „Sikirevci“ počinje 2011. godine. Kvaliteta vode donedavno nije zahtijevala dodatnu preradu tako da se radila samo dezinfekcija vode klor dioksidom.

Cilj je rada dati pregled glavnih problema s kojima se suočava grad Slavonski Brod uslijed potrebe za opskrbom vodom iz dvaju sustava kako bi zadovoljio isporuku dovoljnih količina zdravstveno ispravne vode za ljudsku potrošnju.

Gubici vode mogu biti prividni (neovlaštena potrošnja i netočnost vodomjera) i stvarni (curenje na cjevovodima, preljevanje na vodospremama, curenje na priključcima korisnika do točke mjerne potrošnje, plansko i interventno ispiranje mreže). Najveći su problemi s gubicima detektirani u starijim dijelovima sustava (najvećim dijelom na području grada Slavanskog Broda), u kojima su ugrađene PVC cijevi, od kojih su neke stare preko 30 godina. Smanjenje gubitaka temeljni je faktor učinkovitosti u obavljanju vodno-komunalne djelatnosti. Visoka razina curenja vode u distribucijskoj mreži traži konkretne akcije temeljene na dugoročnoj strategiji koju treba primijeniti na takav način da se u konačnici postigne ekonomski održiva razina curenja.

Ključne riječi: vodocrpilište Jelas, vodocrpilište Sikirevci, Slavonski Brod, gubici vode u mreži

ABSTRACT

Water for human consumption in the area of the city of Slavonski Brod originates from two water wellfields: Sikirevci "Istočna Slavonija" and "Jelas", which are managed by Vododvod d.o.o. Slavonski Brod. The "Jelas" wellfield used to be the main water source for the water supply of the city of Slavonski Brod. Raw water does not meet the standard requirements of water for human consumption because it has elevated concentrations of iron, manganese, ammonium, hydrogen sulfide and organic compounds, and requires additional processing. The use of water from the "Sikirevci" wellfield began in 2011. Until recently, water quality did not require any additional processing so only disinfection of water with chlorine dioxide was done.

The aim of the paper is to give an overview of the main problems faced by the city of Slavonski Brod due to the need for water supply from two systems, in order to meet the delivery of sufficient quantities of safe water for human consumption.

Water losses can be apparent (unauthorized consumption and inaccuracy of water meters) and real (leakage

on pipelines, overflow on water reservoirs, leakage on user connections to the point of metered consumption, planned and interventional flushing of the network). The biggest problems with losses were detected in older parts of the system (mostly in the area of the city of Slavonski Brod), in which PVC pipes were installed, some of which over 30 years old. Reduction of losses is a fundamental factor of efficiency in the performance of water utility activities. The high level of water leakage in the distribution network calls for concrete actions based on a long-term strategy that should be applied in such a way as to ultimately achieve an economically sustainable level of leakage.

Keywords: Jelas wellfield, Sikirevci wellfield, Slavonski Brod, water losses in the network

XXVII.

ZNANSTVENO – STRUČNI SKUP



VODA I JAVNA
VODOOPSKRBA

3. - 6. listopada 2023. godine
Hotel Lišanj
Novi Vinodolski



*Minula su ljeta, ono teško vrime
kad su naše žene, sestrice i strine
na plećih nosile brente pune vode
a va srcu svome, viziju slobode*

*Minula su leta, ono teško vrime
al spomine nedać va srcu još žive
sjećamo se ko da jčera bilo
kad se hladnu vodu studenca
nosilo...*

Crnić M.

