

HODNOTENIE IZOTOPOVÉHO ZLOŽENIA DUSIČNANOV NA PILOTNÝCH LOKALITÁCH ÚČELOVEJ MONITOROVACEJ SIETE VÚVH NA SLEDOVANIE ZNEČISTENIA V PODZEMNÝCH VODÁCH NA SLOVENSKU

EVALUATION OF THE ISOTOPE COMPOSITION OF NITRATES ON PILOT LOCALITIES OF THE WRI MONITORING NETWORK OF GROUNDWATER POLLUTION IN SLOVAKIA

Anna Tlučáková, Ján Klištinec, Roman Cibulka, Juraj Michalko

ABSTRACT

Isotopic (^{18}O and ^{15}N in NO_3 and ^{18}O and ^2H in water) monitoring and identification of the nitrate pollution sources in the groundwater from agricultural activities in Slovakia – was performed within the framework of the Nitrate directive (Council Directive 91/676/EEC) between the years 2016 – 2021 in Slovakia. 21 localities in agriculturally intensive areas were selected on the basis of nitrate concentration, geology, hydrogeology, and hypothesized pollution sources. This article presents and interprets data from two monitoring wells with particularly high nitrate concentrations and different temporal behaviour. 1) Livinské Opatovce, located in brackish-water sediments with alternated clay and sand. Elevated nitrate concentrations were identified in some years (up to $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), whereas most of years showed concentrations below the limit. Seasonal changes in the isotopic composition suggest a relation to land use and agricultural practices, with depleted $^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ values associated to increasing nitrate concentrations. A organic origin of the nitrate contamination was identified, probably from organic fertilizers. 2) Tekovský Hrádok, located in fluvial gravels and sands. Nitrate concentrations were more stable, above the limit in all years, with a peak of $1700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in 2011. Isotopic content of $\delta^{15}\text{N}\text{NO}_3 = 5\text{‰}$ suggests soil nitrogen, which is in contrast with high nitrate concentrations. Possible mixing of two sources of groundwater or a nitrate inflow from NH_4 in organic fertilizers are hypothesized. In both cases, the isotopic composition suggests that the most probable source of nitrate pollution can be identified as organic, due to unsuitable agricultural practices such as overuse of manure and organic fertilizers.

KEY WORDS

Nitrogen Isotopes, Oxygen Isotopes, Groundwater monitoring, nitrates pollution, Slovakia

KEŤOVÉ SLOVÁ

Izotopy dusíka, izotopy kyslíka, monitorovanie podzemných vôd, znečistenie dusičnanmi, Slovensko

ÚVOD

Jednou zo základných požiadaviek implementácie smernice Rady 91/676/EHS (dusičnanová smernica) je monitorovanie vôd za účelom hodnotenia ich kvality a následnom nastavení opatrení a hodnotení efektívnosti týchto opatrení. Táto požiadavka je realizovaná Rámcovým programom monitorovania vôd Slovenska. V období rokov 2016 – 2021 bola súčasťou tohto programu aj identifikácia znečistenia podzemných vôd dusíkatými látkami z poľnohospodárskych zdrojov na základe využitia analýzy distribúcie izotopov. Vybrané lokality boli do programu monitorovania navrhnuté

prakticky hneď po zavedení príslušných metodík a postupov pre analýzu izotopového zloženia dusíka a kyslíka vo vode prítomného dusičnanu na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra (ŠGÚDŠ) (Michalko et al., 2017) a ich overení v praxi v rámci realizácie pilotného projektu (Tlučáková, 2016) na jeseň 2015. Ide o prvé sledovania a hodnotenia izotopového zloženia dusíka ($\delta^{15}\text{N}\text{NO}_3$) a kyslíka ($\delta^{18}\text{O}\text{NO}_3$) vo vode rozpustných dusičnanov v objektoch účelovej monitorovacej siete VÚVH na sledovanie znečistenia podzemných vôd na Slovensku, ako aj analytických a interpretačných prác v rámci Laboratória izotopovej geológie ŠGÚDŠ.

METODIKA

Výskumný ústav vodného hospodárstva (VÚVH) vybudoval v roku 2008 účelovú monitorovaciu sieť na sledovanie dusíkatých látok v zraniteľných oblastiach, ktorej názov bol po rekonštrukcii v roku 2018 pozmenený na „Účelová monitorovaciu sieť VÚVH na sledovanie znečistenia v podzemných vodách“. Monitorovacie objekty – vrty VÚVH sa nachádzajú v poľnohospodársky aktívnych oblastiach, na poliach, pri poľných cestách, tam kde sa intenzívne hospodári, a kde sa predpokladá, že hlavný zdroj znečistenia dusičnanmi je poľnohospodárska činnosť. Vzhľadom na možnosť odlišiť hlavné zdroje zvýšených koncentrácií dusičnanov na základe ich izotopového zloženia, bolo do Rámcového programu monitorovania vôd Slovenska na obdobie rokov 2016 – 2021 zaradených 21 lokalít, kde sa odoberajú a analyzujú vzorky podzemných vôd na stanovenie izotopového zloženia dusíka a kyslíka vo vode rozpusteného dusičnanu, počas každého ročného obdobia. Integrálnou súčasťou izotopového výskumu je tiež sledovanie izotopových charakteristík základných stavebných zložiek nosného média – podzemnej vody a to izotopov vodíka a kyslíka.

Objekty pre monitorovanie izotopového zloženia boli vybrané na základe analýzy zohľadňujúcej viacero faktorov. Medzi základné východiská patrilo množstvo dusičnanov (koncentrácia dusičnanov rozpustených v podzemnej vode objektu) známe z doterajšieho monitorovania (pozorované od roku 2008, vo frekvencii monitorovania 2 x ročne), poloha a umiestnenie objektu, prírodné, najmä geologické a hydrogeologické pomery, blízkosť a druh potenciálneho zdroja znečistenia, blízkosť vodného toku/mokrade a pod. Niektoré objekty, tzv. „párové“, boli vybrané na základe skutočnosti, že aj napriek tomu, že sa nachádzali v podobnom geologickom a hydrogeologickom prostredí, boli u nich počas monitorovania zaznamenané rozdielne koncentrácie dusičnanov; pre jednotlivé „párové“ objekty existovali rozdiely vo využití krajiny (najmä poľnohospodárstvom), prípadne bolo potrebné zvážiť vplyv komunálnych odpadových vôd. Takto sa získalo porovnanie vrtu bez významného zdroja znečistenia a vrtu, ktorý môže byť do istej miery ovplyvnený poľnohospodárstvom alebo iným zdrojom znečistenia.

Po dvoch rokoch monitorovania došlo k prehodnoteniu výberu objektov, a to z dôvodu nízkych koncentrácií dusičnanov v niektorých objektoch. Tri objekty boli nahradené, v dvoch prípadoch sa frekvencia monitorovania znížila z intervalu 4 x ročne na 2 x ročne. V prehľadovej mape na obr. 1 sú uvedené všetky monitorovacie objekty, kde sa počas Rámcového programu monitorovania vôd Slovenska hodnotilo izotopové zloženie dusičnanov. Nami hodnotené lokality sú označené štvorcami s dvoma rozdeľovacími čiarami, prázdny krúžkom sú označené lokality, kde

sa izotopové zloženie sledovalo do roku 2017, krúžkom s jednou rozdeľovacou čiarou sú označené objekty, ktoré sa monitoruje 2 x ročne, krúžkom s dvoma rozdeľovacími čiarami sú označené objekty, kde sa izotopy dusíka monitorujú 4 x ročne.

Keďže v roku 2021 pracovníci VÚVH komplexne skúmali príčiny extrémne vysokých koncentrácií dusičnanov (nad $250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) v 18 monitorovacích objektoch (Cibulka, et al., 2021a), pre účely tohto článku boli ako príklad na vyhodnotenie vybrané dva z týchto objektov – lokality Livinské Opatovce a Tekovský Hrádok, v ktorých boli takého vysoké koncentrácie identifikované.

Hodnotené údaje o obsahu dusičnanov boli analyzované v Národnom referenčnom laboratóriu VÚVH, metódou iónovej kvapalinovej chromatografie a spektrofotometrie, postupy sa nachádzajú v STN EN ISO 10304-1 – Kvalita vody. Stanovenie rozpustených aniónov iónovou kvapalinovou chromatografiou. Časť 1: Stanovenie bromidov, chloridov, fluoridov, dusičnanov, dusitanov, fosforečnanov a síranov (ISO 10304-1:2007), STN ISO 7890-3: Kvalita vody. Stanovenie dusičnanov. Časť 3: Spektrometrická metóda s kyselinou sulfosalicylovou. STN ISO 7150-2: Kvalita vody. Stanovenie amónnych iónov. 1. časť: Manuálna spektrometrická metóda.

Počas odberov podzemných vôd boli stanovované terénne parametre, a to elektrická vodivosť (EC), teplota vody (t vody), teplota vzduchu (t vzduchu), pH, rozpustený kyslík, sleduje sa tiež hladina podzemnej vody. Všetky tieto merania sú v súlade s pravidelne aktualizovanými štandardnými operačnými postupmi (ŠOP) na odber vzoriek (Pediačová et al., 2021).

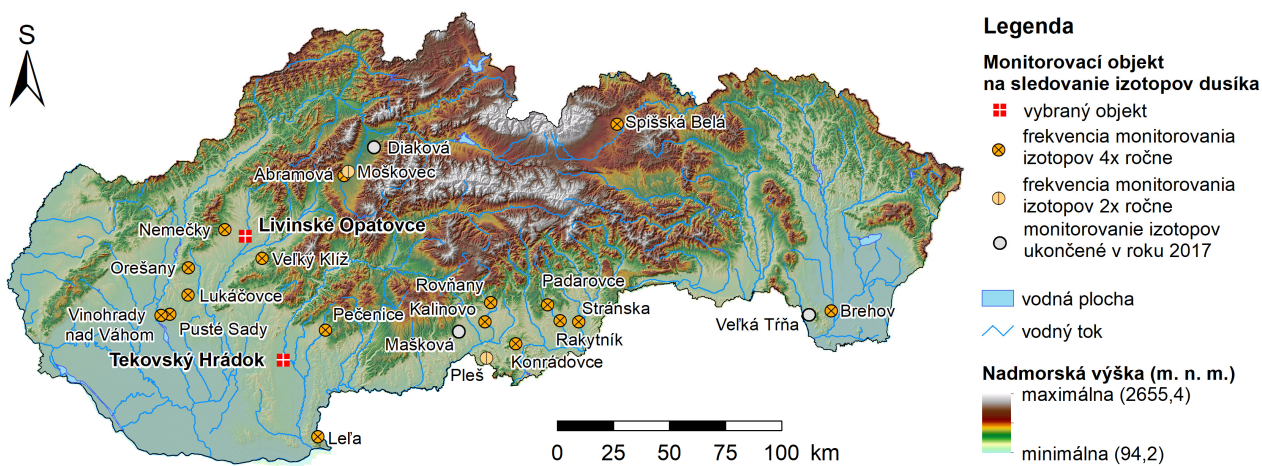
Pre stanovenie izotopového zloženia kyslíka a dusíka z dusičnanov rozpustených vo vode prebieha ich konverzia do plynnej formy pomocou bakteriálnej denitrifikácie na plyn N_2O . Analýzy boli zabezpečované prístrojovým vybavením Laboratória izotopovej geológie Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra: jednotka GasBench II spojená s hmotnostným spektrometrom Delta V Advantage (Thermo Fisher). Pre analýzy izotopov kyslíka a vodíka z molekuly vody sa používa kvapalinový izotopový analyzátor vôd (LWIA – Liquid-Water Isotope Analyzer, Los Gatos Research Inc., San Jose CA, USA) využívajúci vysokorozlíšenú laserovú absorpčnú spektroskopiu na simultánne meranie $\delta^{18}\text{O}$ a δD z kvapalných vzoriek. Pri oboch typoch analýz sa používajú primárne a sekundárne štandardy s určenými hodnotami stabilných izotopov, voči ktorým sú vzorky kalibrované (Grolmusová, 2013, 2016; Michalko et al., 2017).

Výsledky sú uvádzané v štandardnej δ -notácii voči príslušným medzinárodným štandardom: kyslík a vodík voči štandardu VSMOW (Vienna Standard Mean Oceanic Water) a dusík voči štandardu AIR (dusík atmosféry). Hodnota δ je definovaná nasledovne:

$$\delta_A = \left(\frac{R_A}{R_{standard}} - 1 \right) \cdot 1000 = \frac{R_A - R_{standard}}{R_{standard}} \cdot 1000 \quad (1)$$

kde RA predstavuje pomer menej izotopov v zložke A – ťažší izotop / ľahší izotop. Uvádzame príklad pre kyslík:

$$\delta^{18}O = \frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{vzorka} - \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{standard}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{standard}} \cdot 1000 [‰] = \left(\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{vzorka}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{standard}} - 1 \right) \cdot 1000 [‰] \quad (2)$$



Obr. 1 Prehľadová mapa monitorovacích objektov VÚVH na sledovanie izotopov dusíka a kyslíka v dusičnanoch v podzemných vodách s označenou frekvenciou odberu.

Fig. 1 Overview map of WRI monitoring objects for monitoring nitrogen and oxygen isotopes in groundwater with a marked sampling frequency.

VÝSLEDKY MONITOROVANIA VYBRANÝCH LOKALÍT

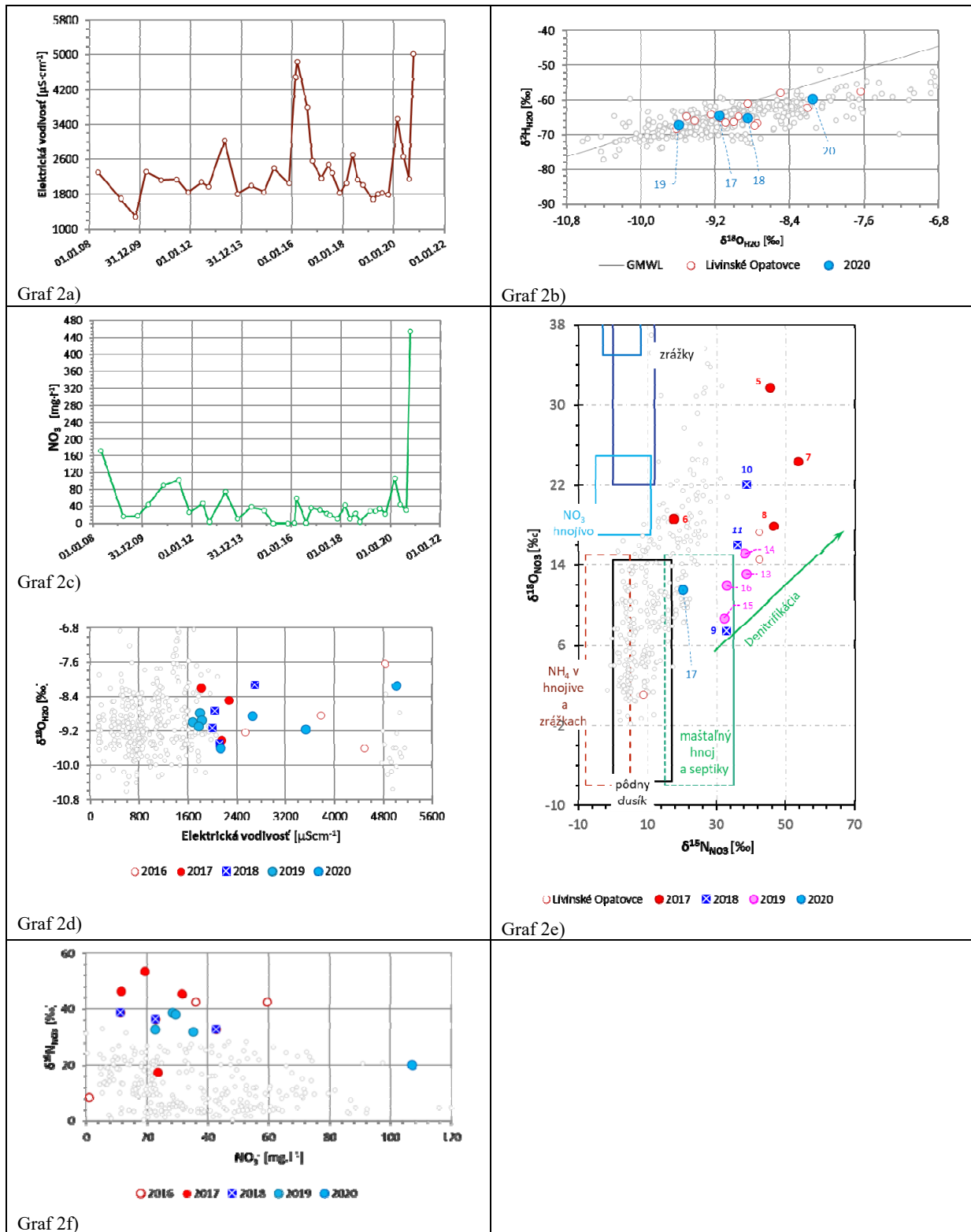
Monitorovací objekt SKV213109 Livinské Opatovce

Monitorovací objekt v Livinských Opatovciach sa nachádza na juhovýchodnom okraji obce, na kraji poľnej cesty a aktívne využívaného poľa, orná pôda sa nachádza v celom katastri obce. Väčšina územia obce leží na komplexoch brakicko-sladkovodných sedimentov tvorených striedajúcimi sa ílmi a pieskvcami a piesčitémi štrkami kvartérneho veku. Tieto komplexy sú prevažne prekryté sprašami. Charakteristická je tu pórová priepustnosť a napätá hladina podzemnej vody. Typické sú tu menšie zvodnenca s obmedzenými množstvami podzemných vôd. Územie v okolí monitorovacieho objektu je tvorené pleistocénnymi deluviálnymi hlinami, eolickými sprašami a sprašovými hlinami vulkanského súvrstvia a majú koeficient prietochnosti $T = 1 \cdot 10^{-6}$ až $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (zdroj: mapový portál ŠGÚDŠ). Hladina podzemnej vody v okolí vrtu je v hĺbke od cca 10 m, smer prúdenia podzemných vôd je východný až severovýchodný. Zraniteľnosť podzemných vôd je v lokalite nízka, a to najmä z dôvodu nízkej priepustnosti pokrývných hornín.

Obec Livinské Opatovce, s počtom obyvateľov 253 (MŽP SR, 2021) nie je odkanalizovaná, odpadové vody z domácností sú zrejme zhromažďované vo vlastných žumpách, prípadne odvádzané trativodmi. Toto riešenie môže mať vplyv na kvalitu podzemných vôd. V blízkosti monitorovacieho objektu sa nachádza poľnohospodárske družstvo aj miestny cintorín. V tesnej blízkosti monitorovacieho objektu sa dočasne, niekoľko krát počas pozorovania, nachádzalo zložisko slamy (pravdepodobne maštalného hnoja), čo bolo fotodokumentované počas pravidelných odberov podzemných vôd pracovníkmi VÚVH (Cibulka, et al., 2021b).

Spotreba hnojív je v lokalite Livinské Opatovce nadpriemerná, prevažujú anorganické formy hnojív nad organickými, v pomere cca. 2 : 1 (ÚKSUP, 2018).

Vo vzorke z prvého odberu v roku 2008 bola zistená vysoká koncentrácia dusičnanov – viac než trojnásobok limitnej hodnoty $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, ktorá je zadaná v dusičnanej smernici. Koncentrácie dusitanov a amónnych iónov v podzemnej vode však s rezervou vykazovali podlimitné hodnoty. Následne koncentrácie dusitanov prekročili limit v rokoch 2011, 2016, 2018. V posledných rokoch boli tieto koncentrácie podlimitné.



Obr. 2 Zmeny vybraných parametrov vo vode v objekte SKV213109 Livinské Opatovce na grafoch 2a) až 2f) (zostavené podľa Kendall, 1998).

Fig. 2 Changes of selected parameters in water in building SKV213109 Livinské Opatovce on graphs 2a) to 2f) (compiled by Kendall, 1998).

Tab.1A Výsledky monitorovania vybraných parametrov v objekte Livinské Opatovce za obdobie 2016 – 2020.
Tab. 1A Results of monitoring selected parameters at the Livinské Opatovce object in the period 2016 – 2020.

číslo/ No.	lokalita	dátum odberu	hladina podzemnej vody (m p. t.)	t vody/ water (°C)	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vzduch (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ VSMOW (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ VSMOW (‰)	$\delta^{18}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ VSMOW (‰)
1	Livinské Opatovce	22.02.16	4,47	12,0	4490,0	7,680	1,0	0,0230	8,66	1,11	-9,61	-68,32
2	Livinské Opatovce	17.03.16	4,15	12,3	4840,0	5,300	59,4	0,9200	42,53	14,53	-7,63	-57,63
3	Livinské Opatovce	12.08.16	5,90	11,4	3790,0	2,960	1,4	0,0520			-8,85	-61,09
4	Livinské Opatovce	20.10.16	6,93	11,5	2550,0	0,58	36,0	0,0570	42,56	17,30	-9,24	-64,34
5	Livinské Opatovce	27.02.17	7,04	11,6	2160,0	0,690	31,60	0,0830	45,42	31,80	-9,42	-66,14
6	Livinské Opatovce	12.06.17	5,73	12,0	2470,0	0,130	23,60	0,0240	17,49	18,66		
7	Livinské Opatovce	04.08.17	7,18	13,1	2280,0	0,460	19,30	0,0510	53,55	24,42	-8,50	-58,04
8	Livinské Opatovce	21.11.17	7,76	11,8	1822,0	0,850	11,60	0,2290	46,45	17,96	-8,21	-62,37
9	Livinské Opatovce	1.3.18	6,80	9,7	2050,0	0,070	42,8	0,0210	32,78	7,48	-8,74	-66,74
10	Livinské Opatovce	24.5.18	5,66	13,7	2700,0	0,040	11,4	0,0340	38,77	22,07	-8,14	-59,87
11	Livinské Opatovce	9.8.18	6,54	13,4	2130,0	1,890	22,9	0,7760	36,25	15,99	-9,50	-64,80
12	Livinské Opatovce	18.10.18	7,55	11,9	2010,0	2,880	4,6	0,0290			-9,14	-65,31
13	Livinské Opatovce	6.3.19	7,93	12,0	1681,0	0,060	28,4	0,1270	38,59	13,10	-9,00	-66,47
14	Livinské Opatovce	30.5.19	8,20	11,4	1801,0	0,120	29,5	0,1490	38,12	15,18	-8,77	-67,45
15	Livinské Opatovce	24.7.19	8,28	12,0	1826,0	0,140	35,1	0,1250	32,01	8,76	-8,94	-64,79
16	Livinské Opatovce	24.10.19	8,44	10,8	1781,0	0,290	22,7	0,2530	32,88	11,95	-9,09	-66,62
17	Livinské Opatovce	5.3.20	5,98	11,7	3530,0	0,090	107,0	0,0120	20,21	11,56	-9,16	-64,63
18	Livinské Opatovce	27.5.20	6,85	12,5	2660,0	0,210	44,1	0,0730			-8,85	-65,25
19	Livinské Opatovce	19.8.20	8,05	12,8	2140,0	0,080	32,0	0,2290			-9,59	-67,22
20	Livinské Opatovce	21.10.20	1,38	12,6	5020,0	0,160	456,0	0,1280			-8,15	-59,77

Tab.1B Základná štatistika vybraných parametrov za celé pozorované obdobie 2008 (2016) – 2020 v objekte Livinské Opatovce.
Tab. 1B Basic statistics of selected parameters for the observed period 2008 (2016) – 2020 in the Livinské Opatovce object.

	hladina podzemnej vody (m p. t.)	t vody (°C)	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vzduch/air (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ VSMOW (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ VSMOW (‰)	$\delta^{18}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ VSMOW (‰)
min.	1,38	9,3	1279	0,02	1,0	0,003	8,66	1,11	-9,61	-68,32
max.	8,96	15,1	5020	10,80	456,0	1,500	53,55	31,80	-7,63	-57,63
priemer	6,85	11,9	2408	1,22	50,7	0,172	35,09	15,46	-8,87	-64,05
median	7,28	11,8	2130	0,15	31,1	0,053	38,12	15,18	-8,94	-64,80
n	36	36	36	34	34	33	15	15	19	19

Koncentrácie amónnych iónov vysoko prekročili limitnú hodnotu niekoľkokrát v rokoch 2011 až 2018. Od tohto roku sú však aj tieto koncentrácie podlimitné. Koncentrácie dusičnanov kolísali zväčša pod limitnou hodnotou, s výnimkou niekoľkých náhlych zvýšení na dvoj- až trojnásobok limitu. V rokoch 2020 a 2021 však koncentrácie dusičnanov vystúpili extrémne vysoko a dosiahli hodnoty 456 a 350 mg·l⁻¹ (Cibulka et al., 2021b).

Pozorovací objekt SKV213109 v Livinských Opatovciach je z hľadiska izotopového zloženia vody v objekte a dusičnanu monitorovaný od roku 2016, vo frekvencii 4 x ročne, teda máme k dispozícii 20 súborov vzoriek v tab. 1A označených číslami 1 až 20, v grafoch 2b), d), e) a f) označených podľa rokov odberu farebne (viď legenda ku grafom). Výnimku tvoria údaje o izotopovom zložení dusíka a kyslíka dusičnanového aniónu. Napriek tomu, že boli odobraté všetky štyri vzorky, z technických a personálnych dôvodov ŠGÚDŠ boli uvedené pomery stanovené len vo vzorke z marcového odberu, a tak je z roku 2020 k dispozícii len 17 údajov o $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ a $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$. Základné štatistické parametre s uvedenými absenciami od počiatku pozorovania (2008 resp. 2016) do konca roku 2020 sú zhrnuté v tab. 1B.

Pre vodu v monitorovacom objekte SKV213109 v Livinských Opatovciach (obr. 2, grafy a až f) je charakteristický zvýšený obsah rozpustených látok reprezentovaný hodnotami elektrickej vodivosti (graf 2a)). Charakteristické sú výrazné sezónne zmeny zrejme v dôsledku vplyvu hospodárenia v krajine, keď sa na sezónnej báze mení i izotopové zloženie vody zastúpené hodnotami $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (graf 2d)). Jednak sa jedná o relatívne izotopové a iónové obohatenie vody v dôsledku výparu – posun k vyššiemu zastúpeniu ťažkých izotopov kyslíka s menej zápornými hodnotami, a zvýšeniu elektrickej vodivosti, jednak je možný prítok inej vody znázornený „chaotickým“ rozptylom bodov na grafe 2f). Podobné charakteristické sezónne zmeny ukazuje i koncentrácia dusičnanov (graf 2c)), pričom lokálne maximá majú postupne klesajúci charakter (od roku 2016 od 40 mg·l⁻¹ po 60 mg·l⁻¹), a v minimách koncentrácia dusičnanov klesá až k nule. V poslednom období sa koncentrácie radikálne zvyšujú až ku 460 mg·l⁻¹. Zmeny v koncentrácii dusičnanov sú sprevádzané i zmenami v izotopovom zložení dusíka (graf 2f)), kde pri vysokých koncentráciách dusičnanov je prítomné najvyššie zastúpenie ľahkého izotopu a hodnoty $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ klesajú. Sezónne zmeny v koncentrácii izotopovom zložení dusičnanového dusíka sú dôsledkom jednak prítoku vody z vonkajšieho prostredia, jednak sa uplatňujú procesy vnútri systému, napr. spotreba dusičnanov v dôsledku bioaktivity počas vegetačného obdobia. Za zdroj dusičnanov možno považovať materiál organického pôvodu, ako maštalný hnoj alebo septiky (graf 2e)). Vysoká prítomnosť

ťažkých izotopov je pravdepodobne dôsledkom vnútorných procesov v systéme kolektora, jednak môže byť spôsobená špecifickosťou zdroja dusičnanov (vrt bol viac krát dočasne, počas sledovaného obdobia „zavalený“ slamou). Situácia je komplexne dokumentovaná v tab. 1A a 1B a na grafoch 2a) až 2f) na obr. 2 (Michalko, 2021) Sivé krúžky v grafoch 2b), 2d) až 2f) sú vzorky z ostatných sledovaných lokalít na Slovensku nachádzajúcich sa v mape na obr. 1.

Monitorovací objekt SKV303309 Tekovský Hrádok

Monitorovací objekt SKV303309 v Tekovskom Hrádku sa nachádza juhozápadne od obce Tekovský Hrádok, vedľa spojovacej poľnej cesty medzi obcou Tekovský Hrádok a Bajka. V blízkosti vrtu sa nachádza hnojná jama, vodný zdroj a závod na výrobu osiva RWA Bajka.

Hydrogeologické pomery sú tvorené fluviálnymi štrkami, pieskami a hlinami pleistocénneho veku s medzivrstvou priepustnosťou a koeficientom prietochnosti $T = 1 \cdot 10^{-3}$ až $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Fluviálne štrkovopiesčité akumulácie vyšších stredných terás niektorých väčších tokov sú najmä v pahorkatinných úsekoch nížin, ale aj vo vnútrohorských kotlinách a kotlinách južného Slovenska, pokryté premenlivou vrstvou alochtónneho eolicko-fluviálneho, eolického, eolicko-deluviálneho až deluviálno-fluviálneho materiálu (zdroj: mapový portál ŠGÚDŠ). Smer prúdenia podzemných vôd je ovplyvnený riekou Hron, ktorá sa nachádza východne od vrtu, smer prúdenia je teda juhovýchodný. Hladina podzemnej vody sa nachádza cca 5 m pod terénom.

Obec Tekovsky Hrádok, s počtom obyvateľov 351 (MŽP SR, 2021), nie je odkanalizovaná, podobne ako susedná obec Bajka, komunálne vody z obcí môžu ovplyvniť stav vôd v katastri obcí. V okolí vrtu sa nachádzajú aktívne využívané polia, pričom hnojenie anorganickými hnojivami je nadpriemerné, v malej miere sú využívané aj organické hnojivá (ÚKSUP, 2018).

Koncentrácie dusičnanov v podzemnej vode v objekte Tekovský Hrádok sa od začiatku meraní pohybovali okolo hodnôt 150 mg·l⁻¹, v období rokov 2010 – 2011 koncentrácie vystúpili až k hodnotám 1700 mg·l⁻¹, následne začali koncentrácie postupne klesať až k súčasným 179 mg·l⁻¹, pričom hodnoty okolo 200 mg·l⁻¹ sú vo vrte evidované posledných 5 rokov (Cibulka, et al., 2021a).

Objekt SKV303309 Tekovský Hrádok patrí medzi objekty od roku 2016 monitorované štandardne vo frekvencii 4 x za rok. Výsledky sú zhrnuté v tab. 2A, základné štatistické parametre zase v tab. 2B. Vizualne sú pomery zachytené na grafoch 3a) až 3f) na obr. 3 (Michalko, 2021).

Objekt patrí medzi objekty s vyrovnaným a stálym vývojom jednotlivých sledovaných parametrov, tento stav bol zachovaný aj v roku 2020. Systematické

postupné klesanie hladiny podzemnej vody z 5,78 m (03. 05. 2013) sa v rokoch 2019 a 2020 stabilizovalo na úrovni okolo 9,20 m, od 9,12 m po 9,38 m. Zaujímavý

je vývoj teploty podzemnej vody, ktorá je veľmi stabilná a kolíše v minimálnej miere, i keď zachováva ročný cyklus.

Tab. 2A Výsledky monitorovania vybraných parametrov v objekte Tekovský Hrádok za obdobie 2016 – 2020.

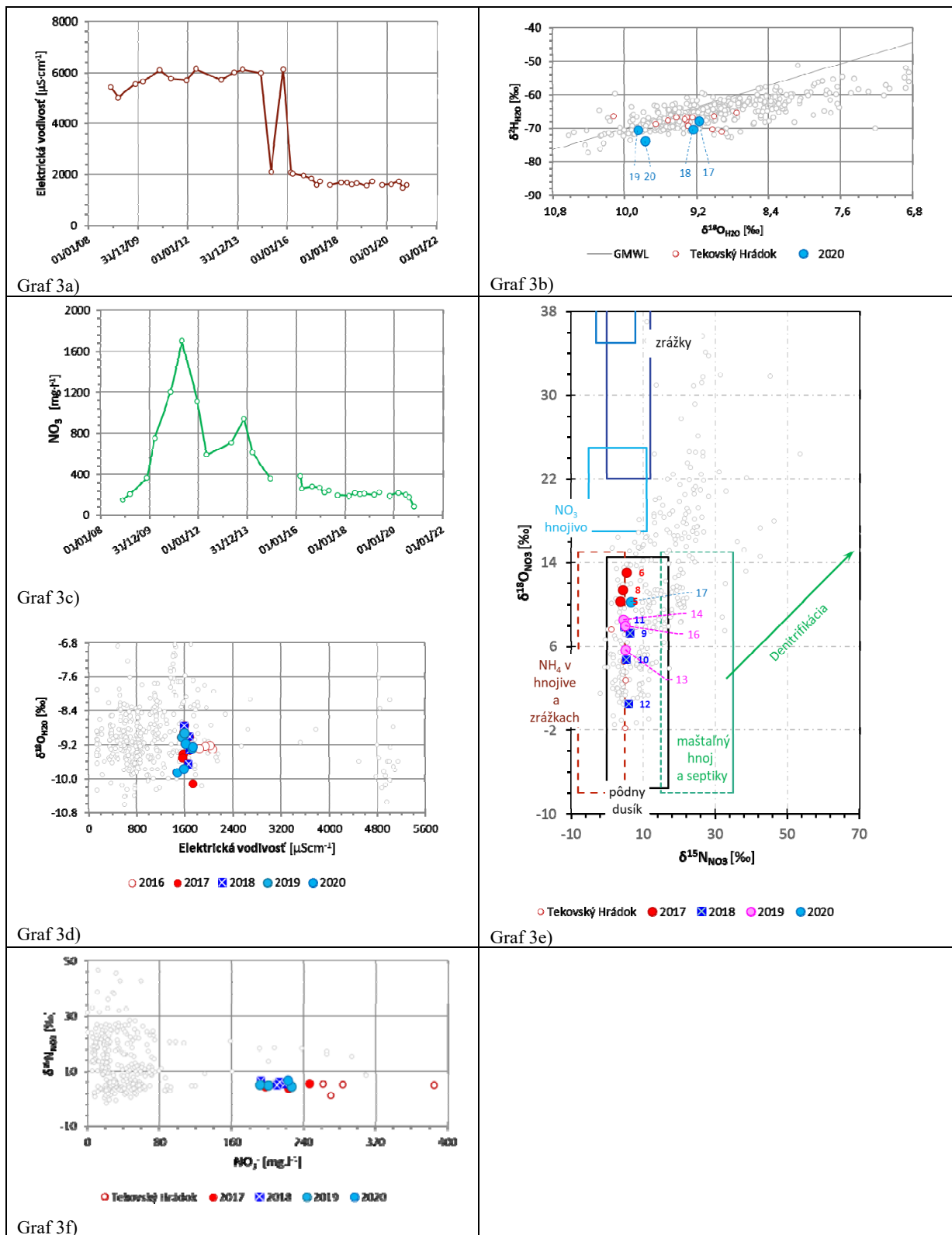
Tab. 2A Results of monitoring selected parameters at the Tekovský Hrádok object in the period 2016 – 2020.

číslo/ No.	lokalita	dátum odberu	hladina podzemnej vody (m p.t.)	t vody (°C)	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vzduch (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ VSMOW (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ VSMOW (‰)	$\delta^{18}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ VSMOW (‰)
1	Tekovský Hrádok	26.02.16	8,77	11,8	2070,0	0,060	384,00	0,0090	4,89	4,50	-9,31	-67,66
2	Tekovský Hrádok	23.03.16	8,55	12,0	2030,0	0,050	261,00	0,0090	5,27	2,74	-9,23	-70,22
3	Tekovský Hrádok	23.08.16	8,76	11,9	1951,0	0,030	283,00	0,0070	5,14	-1,83	-9,24	-66,80
4	Tekovský Hrádok	12.12.16	8,93	11,7	1844,0	0,050	270,00	0,0025	1,30	7,60	-9,30	-66,75
5	Tekovský Hrádok	28.02.17	8,91	11,9	1585,0	0,030	223,00	0,0260	3,79	10,32	-9,42	-66,77
6	Tekovský Hrádok	27.04.17	8,95	12,2	1735,0	0,120	246,00	0,0180	5,49	13,05	-10,12	-66,46
7	Tekovský Hrádok	22.08.17	9,21									
8	Tekovský Hrádok	11.09.17	9,26	12,0	1572,0	0,050	197,00	0,0170	4,43	11,37	-9,51	-67,76
9	Tekovský Hrádok	26.2.18	9,25	11,2	1687,0	0,070	192,0	0,0110	6,42	7,30	-9,33	-67,37
10	Tekovský Hrádok	21.5.18	9,06	13,4	1688,0	0,070	219,0	0,0025	5,45	4,73	-9,01	-66,40
11	Tekovský Hrádok	6.8.18	9,27	12,0	1596,0	0,080	210,0	0,1300	4,86	7,86	-8,75	-65,49
12	Tekovský Hrádok	15.10.18	9,38	12,4	1660,0	0,070	213,0	0,0240	6,10	0,51	-9,65	-68,81
13	Tekovský Hrádok	7.3.19	9,35	12,1	1555,0	0,050	200,0	0,0025	5,01	5,68	-9,02	-70,32
14	Tekovský Hrádok	27.5.19	9,52	12,4	1726,0	0,070	226,0	0,0240	4,57	8,56	-9,29	-69,29
15	Tekovský Hrádok	25.7.19	9,30									
16	Tekovský Hrádok	23.10.19	9,42	12,3	1594,0	0,010	191,0	0,0160	5,08	7,96	-8,91	-71,08
17	Tekovský Hrádok	5.3.20	9,15	12,1	1612,0	0,050	222,0	0,0090	6,57	10,26	-9,17	-67,90
18	Tekovský Hrádok	22.6.20	9,12	12,1	1735,0	0,050	202,0	0,0060			-9,24	-70,29
19	Tekovský Hrádok	17.8.20	9,30	12,2	1476,0	0,080	180,0	0,0140			-9,85	-70,55
20	Tekovský Hrádok	19.10.20	9,38	11,8	1584,0	0,100	84,5	0,0050			-9,77	-73,73

Tab. 2B Základná štatistika vybraných parametrov za celé pozorované obdobie 2008 (2016) – 2020 v objekte Tekovský Hrádok.

Tab. 2B Basic statistics of selected parameters for the observed period 2008 (2016) – 2020 in the Tekovský Hrádok object.

	hladina podzemnej vody (m p. t.)	t vody (°C)	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vzduch (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ VSMOW (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ VSMOW (‰)	$\delta^{18}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ VSMOW (‰)
min.	5,65	9,3	1476	0,01	84,5	0,003	1,30	-1,83	-10,12	-73,73
max.	9,52	13,4	6150	2,91	1700,0	2,542	6,57	13,05	-8,75	-65,49
priemer	8,52	12,0	3323	0,17	416,9	0,155	4,96	6,71	-9,34	-68,54
median	8,91	11,9	1951	0,07	226,0	0,016	5,08	7,60	-9,29	-67,83
n	35	33	33	30	31	29	15	15	18	18



Obr. 3 Zmeny vybraných parametrov vo vode v objekte SKV303309 Tekovský Hrádok na grafoch 3a) až 3f) (podľa Kendall, 1998).

Fig. 3 Changes of selected parameters in water in the SKV303309 Tekovský Hrádok object on graphs 3a) to 3f) (compiled by Kendall, 1998).

Podzemná voda sledovaná v objekte SKV303309 sa pôvodne vyznačovala najvyššími pozorovanými obsahmi rozpustených látok s hodnotami elektrickej vodivosti okolo $6000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (graf 3a)). Po skokovom poklese, vo februári 2016, na hodnotu cca. $2000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ich obsah postupne s malými osciláciami klesá a v súčasnosti sa stabilizoval na úrovni $\sim 1600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Podobný priebeh má i obsah rozpustených dusičnanov (graf 3c)), keď po maximách (až $1700 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) na jar 2011 nasleduje postupný pokles a stabilizáciu na úrovni okolo $200 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$; okolo tejto hodnoty koncentrácia dusičnanového aniónu oscilovala aj v roku 2020, pričom pri októbrom odbere bolo dokumentované absolútne minimum pre tento objekt – $84 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Tento vývoj naznačuje významnú zmenu, ktorá mohla nastať pri poľnohospodárskych aktivitách. Izotopové zloženie podzemnej vody, na rozdiel od koncentrácie rozpustených látok sa mení, a to na ročnej báze. Ide buď o dvojzložkové zmiešavanie, ale skôr o vývoj vody vo vrte v priebehu roka (výpar) sprevádzanú charakteristickým prírastkom ťažkých izotopov O i H s prítokom izotopicky ľahkej vody. Vývoj koncentrácie dusičnanov v podzemnej vode má analogický priebeh. Od relatívne nízkych koncentrácií dusičnanov v začiatkoch monitorovania, cez takmer $2000 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ koncentrácie, až k ustáleniu sa okolo hodnoty $200 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Izotopové zloženie dusíka dusičnanu je veľmi stále, osciluje okolo hodnoty $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3} = 5 \text{‰}$ (graf 3f)). Táto hodnota je charakteristická pre pôdny dusík alebo dusík zrážok, vzhľadom na zvýšenú koncentráciu dusičnanov ich treba odvodzovať od NH_4 hnojív (graf 3e)). V roku 2020 sa izotopové zloženie vody sa pohybuje medzi dvomi krajnými polohami – v prvej polovici roka je prítomná izotopicky ťažšia voda ($\delta^{18}\text{O} = -9,17 \text{‰}$ $\delta^2\text{H} = -67,90 \text{‰}$) so známami „degradácie“, izotopicky ľahká voda (leží blízko priamky zrážkovej vody) je doložená v auguste a októbri ($\delta^{18}\text{O} = -9,77 \text{‰}$ $\delta^2\text{H} = -73,73 \text{‰}$), (graf 3b)). Tieto dva typy sa líšia i elektrickou vodivosťou, vid' obr.3. (Michalko, 2021). Situácia je komplexne dokumentovaná v tab. 2A a 2B a na grafoch 3a) až 3f) na obr. 3 (Michalko, 2021) Sivé krúžky v grafoch 3b), 3d) až 3f) sú vzorky z ostatných sledovaných lokalít na Slovensku nachádzajúcich sa v mape na obr. 1.

DISKUSIA

Na základe vyššie uvedených výsledkov z analýz a výskumov môžeme konštatovať, že pôvod dusíka v dusičnane rozpustenom v podzemnej vode je týchto dvoch lokalitách rôzny (graf 2e)) a graf 3e)).

V prípade Livinských Opatoviec to bude zrejme dôsledok hnojenia maštalným hnojom, keďže podľa údajov z ÚKSUPu za rok 2018 sa organické hnojivá využívajú v necelej jednej tretine využitia hnojív. Možný je tiež vplyv blízkeho poľnohospodárskeho

družstva, kde sa hospodári celoročne. Koncentrácie dusičnanov v podzemnej vode sú v lokalite veľmi rôznorodé, ich hodnoty nie sú v korelácii ani s hladinou podzemnej vody vo vrte. Preto nie je možné s istotou sa zamerať iba na jeden zdroj znečistenia. Interpretácia výsledkov izotopovej metódy nám však hodnotí obdobie rokov 2016 až 2020, v lokalite však k skokovému zvýšeniu koncentrácie dusíka došlo na jar 2020, počas leta nastal pokles, no v jeseň 2020 boli zaznamenané maximá koncentrácie dusičnanov v tomto objekte ($456 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Z dôvodu technických a personálnych problémov v ŠGÚDŠ nie sú známe výstupy izotopovej metódy za toto obdobie a preto je možné len odhadovať, či sa jednalo o jednorazovú nesystematickú aktivitu, keďže od tohto obdobia koncentrácie dusičnanov postupne klesajú. Pre objasnenie zdroja znečistenia podzemných vôd v tejto lokalite bude potrebné pokračovať v izotopovej metóde, a to hneď po vyriešení personálnych a technických problémov v ŠGÚDŠ.

V prípade Tekovského Hrádku je podľa izotopového zloženia dusíka nameraná hodnota charakteristická pre pôdny dusík alebo dusík zo zrážok. Vzhľadom na zvýšenú koncentráciu dusičnanov je ich potrebné odvodzovať od amónnych hnojív, ktoré sú pravdepodobne zdrojom znečistenia. Pri extrémnych hodnotách ($1700 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) išlo zrejme o nesystematickú, príp. jednorazovú (možno náhodnú) aktivitu z minulosti, keďže v súčasnej dobe sa v lokalite, podľa údajov z ÚKSUPu, organickými hnojivami takmer vôbec nehnojí. Možný je tiež vplyv hnojnej jamy, ktorá sa nachádza v blízkosti vrtu, no nemáme informácie o jej prevádzkovaní v priebehu roka. Vplyv komunálnych vôd vzhľadom na veľkosť obcí a smer prúdenia podzemných vôd je s pomocou interpretácie dát izotopovej metódy možné vylúčiť. Koncentrácie dusičnanov nie sú v žiadnej korelácii s hladinou podzemnej vody vo vrte. Po extrémnom náraste koncentrácií dusičnanov v podzemnej vode v rokoch 2009 – 2011 dochádza v poslednom desaťročí k výraznému znižovaniu koncentrácie dusičnanov, od maxima $1700 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, k súčasným (jeseň 2021) $179 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Od roku 2016 je pokles koncentrácií dusičnanov v podzemnej vode pozvoľný.

V oboch prípadoch je však zdrojom znečistenia s najväčšou pravdepodobnosťou nevhodne nastavené hospodárenie miestnych poľnohospodárov, ktoré pravdepodobne nebude v súlade so Správnou poľnohospodárskou praxou.

Je možné, že v prípade monitorovacieho objektu SKV303309 Tekovský Hrádok (ale aj v prípade niekoľkých ďalších z 21 sledovaných objektov) došlo k javom, keď po dlhšej dobe využívania prichádza k stabilizácii pomerov takmer u všetkých sledovaných parametrov s výnimkou teploty podzemnej vody. Toto ustálenie sa prejavuje v minimalizácii rozsahu kolísania jednotlivých pozorovaných parametrov a je dost

zreteľné. Prejavuje sa aj na izotopovom zložení dusičnanov, kde sa sformuje určitá relatívne stabilizovaná forma, s neurčitým pôvodom, a s pomerne veľkým rozsahom koncentrácií materského iónu – od hodnôt menších ako $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ po hodnoty okolo $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Na základe poznatkov o zastúpení izotopov dusíka (a kyslíka) takto dusičnany možno zaradiť k dusičnanom pôdneho pôvodu, čomu však odporujú zvýšené koncentrácie dusičnanu. Potom prichádza do úvahy uvažovať o zmiešaných zdrojoch, a to najmä živočíšneho (maštalný hnoj), ale i anorganického (HNO_3^- i NH_4^+ hnojivá) pôvodu, výsledné zloženie je potom doformované bio-aktivitou v prirodzenom prostredí. Pri tejto stabilizácii pomerov nie je jasné, či ide o dôsledok prirodzeného ustálenia pomerov v okolitom prostredí, zmene prístupu človeka k využívaniu prostredia (hospodárenie podľa Správnej poľnohospodárskej praxe), alebo je to dôsledok prirodzenej amortizácie objektu, tzv. únavy vrtov (Michalko, 2021).

ZÁVER

Monitorovanie izotopového zloženia dusíka a kyslíka vo vode rozpusteného dusičnanu a vodíka a kyslíka podzemnej vody prináša zásadné zistenia, ktoré sú dôležité pre ďalšie nastavenie monitorovania vôd, ale hlavne hospodárenia v zraniteľných oblastiach. Či už ide o poľnohospodárstvo – aplikácia organických a anorganických hnojív v správnom čase a správnym spôsobom, ale aj o nakladanie s komunálnymi vodami, pričom viaceré z obcí, kde bolo sledované izotopové zloženie dusičnanu v podzemných vodách, nie sú odkanalizované.

Izotopové zloženie dusičnanu v podzemných vodách v lokalite Livinské Opatovce naznačuje, že dusičnany sú pôvodu organického (maštalný hnoj). V prípade Tekovského Hrádku bude pravdepodobne pôvod dusičnanov v podzemnej vode v amónnych hnojivách, nie v pôdnom vzduchu, keďže v podzemnej vode sa nachádzajú vysoké koncentrácie dusičnanov.

Tieto výsledky monitorovania, ako aj zistenia v ostatných 19 vybraných objektoch, kde sa sledujú

izotopy dusíka vo vodách, je potrebné dôsledne skúmať ďalej. V súčasnosti sa však realizuje iba monitorovanie izotopov vodíka a kyslíka v podzemnej vode. Monitorovanie izotopu dusíka sa nerealizuje, a to z viacerých dôvodov, ktoré spôsobila najprv pandémia Covidu-19 a z toho vyplývajúce technické problémy na strane Laboratória izotopovej geológie ŠGÚDŠ, a následne personálne problémy. Keďže sa jedná o veľmi špecifické identifikačné metódy, je možné, že personálne a technické problémy budú dlhodobé (Cibulka et al., 2021a).

Pre pochopenie komplexného fungovania dusíka v prostredí podzemnej vody by bolo ideálne doplniť do monitorovania okrem vyššie sledovaných parametrov tiež izotopy ^3H (popríklad ^3He) na datovanie, izotopy bóru a izotopy síry. Analyzovanie a hlavne interpretovanie výsledkov by nám pomohlo nielen k pochopeniu kolobehu dusíka v danom území, ale pomohlo by tiež nastaviť správnu poľnohospodársku prax tak, aby viedla k rýchlejšiemu obnoveniu a ochrane vôd (Cibulka et al. 2021b).

Aj preto je namieste, aby sa problematikou izotopového zloženia (nielen) dusíka a kyslíka vo vode rozpusteného dusičnanu a vodíka a kyslíka vody zaoberalo nielen jedno pracovisko, ale aby sa metodikou, následným pravidelným monitorovaním a podrobným vyhodnocovaním zaoberali viaceré výskumné inštitúcie, tak aby bolo možné prípadné výpadky navzájom vykryť. Veríme, že k takejto situácii dôjde už v blízkej budúcnosti.

POĎAKOVANIE

Autori článku ďakujú OP KŽP – Monitorovanie a hodnotenie stavu vôd – III. Etapa, z ktorého financií bolo monitorovanie a hodnotenie hrazené. Kolegom z VÚVH odoberajúcich vzorky podzemných vôd a následnú komplikovanú logistiku s presunom vzoriek do rôznych laboratórií, ako aj laborantom a laborantkám z VÚVH a ŠGÚDŠ.

LITERATÚRA

- CIBULKA, R., TLUČÁKOVÁ, A., SÁSIK, D., CHALUPKOVÁ, K., KLIŠTINEC, J., KYRC, J., SNOHA, F. 2021a: Analýza príčin zvýšených koncentrácií dusičnanov na monitorovacích objektoch účelovej monitorovacej siete VÚVH na sledovanie znečistenia v podzemných vodách, prílohy záverečnej správy Monitorovanie a hodnotenie znečistenia vôd dusičnanmi v zmysle smernice 91/676/EHS, VÚVH.
- CIBULKA R., TLUČÁKOVÁ, A., SÁSIK, D., CHALUPKOVÁ, K., KLIŠTINEC, J., KYRC, L., SNOHA, F. 2021B: Monitorovanie a hodnotenie znečistenia vôd dusičnanmi v zmysle smernice 91/676/EHS, záverečná správa, VÚVH, 128 s.
- GROLMUSOVÁ, Z. 2013: *Štúdium vplyvu rôznych faktorov na prvkové a izotopové zloženie biotkanív metódami LIBS a SIMS*. Dizertačná práca. Bratislava, Univerzita Komenského v Bratislave.

- GROLMUSOVÁ, Z., MICHALCO, J. 2016: Predbežné zhodnotenie výsledkov meraní izotopového zloženia dusičnanov v pilotných vzorkách podzemnej vody metódou bakteriálnej konverzie pre účely monitoringu zraniteľných oblastí. Ústne podanie, ŠGÚDŠ Bratislava
- Kendall C. in KENDALL, C., MCDONNELL, J. J (Eds.) 1998: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Amsterdam, Elsevier Science BV, 839 p.
- Mapový server ŠGÚDŠ: <http://apl.geology.sk/hydrogeol/>
- MICHALCO, J., BODIŠ, D., GROLMUSOVÁ, Z., BILOHUŠČIN, J., ČECH, P., MORAVCOVÁ, M., VLAČIKY, M. 2017: Stabilné izotopy vybraných ľahkých prvkov v prírodnej vode. Geologická štúdia. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, 176 s.
- MICHALCO, J.; 2021: Predbežné hodnotenie výsledkov analýz izotopového zloženia dusíka a kyslíka vo vode rozpusteného dusičnanu a oxidu a kyslíka podzemnej vody za rok 2016 až 2020 – správa o výsledkoch projektu. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, 90 s.
- MŽP SR, 2021: Plán rozvoja verejných kanalizácií pre územie SR na roky 2021 – 2027. Dostupné na internete: <https://www.minzp.sk/voda/verejne-vodovody-verejne-kanalizacie/>
- PEDIAČOVÁ, L. et al. 2021: Štandardný operačný postup na odber vzoriek, NRL/VŠ-ŠOP/1. Bratislava, Národné referenčné laboratórium pre oblasť vôd na Slovensku, VÚVH, 97 s.
- STN EN ISO 10304-1: 2009, *Kvalita vody. Stanovenie rozpustených aniónov iónovou kvapalinovou chromatografiou. Časť 1: Stanovenie bromidov, chloridov, fluoridov, dusičnanov, dusitanov, fosforečnanov a síranov (ISO 10304-1: 2007).*
- STN ISO 7150-2: 1995, *Kvalita vody. Stanovenie amónnych iónov. 1. časť: Manuálna spektrometrická metóda.*
- TLUČÁKOVÁ, A. 2016: Časové zmeny foriem dusíka v podzemných a povrchových vodách Slovenska. Dizertačná práca. Bratislava, Univerzita Komenského v Bratislave, 150 s.
- ÚKSUP, 2018: Databázy spotreby hnojív, ústne podanie.

SUMMARY

Specially purposed monitoring network of the Water Research Institute is used to identify source of the nitrate pollution in the groundwater. Monitoring of the nitrate isotopes, its oxygen isotopes, and isotopic composition of the carrying matrix - water is crucial for the evaluation of the Nitrate Vulnerable Zones, and to set effective agricultural practices in them. Application of organic and inorganic fertilizers outside of the approved application, or septic policy where most of the localities are not connected to the drainage, indicate probable source of the nitrate contamination, as industry is scares in these areas. Monitoring localities are spanning Slovak Republic and were chosen based (Fig.1) on their geology, hydrogeology, and land use as most of the areas are in agriculturally intense areas.

Two of the total 21 localities are presented in this article. The isotopic composition of nitrate in the groundwater, as seen in table 1A and 1B at the Livinské Opatovce area, suggests an organic source (manure) of pollution. Nitrate concentrations are above legal limit 2 times (spring 2016 and spring 2020) in recorded history of isotopic monitoring, unfortunately isotopic composition of the nitrate, during highly elevated concentration ($456 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ nitrates) event in fall of the 2020 is not yet calculated due to staffing issues.

In the case of Tekovský Hrádok locality, parameters are behave differently (Tab. 2A and Tab. 2B), the probable source is ammonia-based fertilizers, as soil nitrogen is contradicted by high nitrate concentrations. Nitrate contamination ($384 - 191 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ nitrates) is long-term, not as single, isolated events as in case of Livinské Opatovce, however the trend is slightly negative and concentrations are declining from $384 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ nitrates in 2016 to $202 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ nitrates in 2020. These numbers are still alarming as the legal safe limit is $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ nitrates.

These results and the results at the other 19 localities are essential to examine further. However, present monitoring stagnates due to staffing issues during the COVID-19 pandemic and resulting in technical problems at the State Geological Institute of Dionýz Štúr isotopic laboratory. Future work at this laboratory is therefore endangered, as the complexity of the isotopic method prevents quick training of the new staff. Ideally, the authors hope that in the future, other institutes can help with monitoring, especially at the laboratory level.