

Fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće površinskih voda u Hrvatskoj

Blagajac, Amalija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:777351>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija

Amalija Blagajac

7441/BT

**FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI KAKVOĆE
POVRŠINSKIH VODA U HRVATSKOJ
ZAVRŠNI RAD**

Znanstveno-istraživački projekt: Interakcije slatkovodnih patogenih oomiceta i okoliša (InteractOomyc, UIP-2017-05-6267)

Mentor: Doc. dr. sc. Josip Ćurko

Zagreb, 2020.

Ovaj rad je izrađen u Laboratoriju za tehnologiju vode na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u sklopu uspostavnog istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost "Interakcije slatkovodnih patogenih oomiceta i okoliša" (InteractOomyc, UIP-2017-05-6267) (voditeljica projekta doc.dr.sc. Ana Bielen).

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija

FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI KAKVOĆE POVRŠINSKIH VODA U HRVATSKOJ

Amalija Blagajac, 0058210941

Sažetak: Površinske vode upotrebljavaju se za piće, industriju, navodnjavanje poljoprivrednih površina te za uzgoj slatkovodnih riba. Kakvoća vode je bitna kako za čovjeka, tako i za živi svijet u vodi. Onečišćenjem voda spojevima s ugljikom, dušikom i fosforom dolazi do eutrofikacije voda. U ovom radu određivali su se fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće tekućica i stajaćica u Hrvatskoj mjerenjem pH-vrijednosti, električne provodnosti, sadržaja iona, hranjivih tvari (dušikovi spojevi, ukupni fosfor i fosfati), režima kisika (kemijska i biokemijska potrošnja kisika) i ukupnog organskog ugljika. Iz dobivenih rezultata je vidljivo kako površinskim vodama panonske regije prijete onečišćenje nitratima, amonijem i organskim tvarima čiji je porijeklo najvjerojatnije iz neobrađenih otpadnih voda. Također, nekim površinskim vodama panonske regije prijete eutrofikacija jer su u dva uzorka prisutne koncentracije fosfora iznad 0,35 mg P/L, a u dva uzorka su koncentracije nitrata veće od 11,1 mg/L. Analize su, također, pokazale kako jedan od četiri testirana ribnjaka nije pogodan za uzgoj riba jer je koncentracija amonija bila veća od 0,2 mg/L, a biokemijska potrošnja kisika veća od 5 mg/L.

Ključne riječi: eutrofikacija, fizikalno-kemijski pokazatelji, kakvoća površinskih voda, stajaćice, tekućice

Rad sadrži: 35 stranica, 8 slika, 8 tablica, 31 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. Josip Ćurko

Pomoć pri izradi: mag. ing. Lucija Surać

doc. dr. sc. Ana Bielen

mag. oecol. Dora Pavić

Datum obrane: 1. srpnja. 2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

**University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study of Biotechnology**

**Department of food technology engineering
Laboratory for water technology**

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Biotechnology

PHYSICAL AND CHEMICAL INDICATORS OF SURFACE WATER QUALITY IN CROATIA

Amalija Blagajac, 0058210941

Abstract: Surface waters are used for drinking, industry, irrigation of agricultural land, and for fish farming. Water quality is important for both humans and the other living life in water. Water contamination with carbon, nitrogen and phosphorus compounds leads to eutrophication. In this paper, physico-chemical quality indicators of surface water in Croatia were determined by measuring pH, electrical conductivity, ion content, nutrients (nitrogen compounds, total phosphorus, and phosphates), oxygen regime (chemical and biochemical oxygen consumption) and total organic carbon. The results indicate that surface waters of Pannonian region are threatened by pollution with nitrates, ammonium and organic substances, the origin of which is most likely untreated wastewater. Also, some surface waters of Pannonian region are threatened by eutrophication because in two samples phosphorus concentrations were above 0.35 mg P/L and in two samples nitrate concentrations were higher than 11.1 mg/L. Analyzes have also shown that one out of four ponds was not suitable for fish farming because the ammonium concentration was higher than 0.2 mg/L and the biochemical oxygen consumption was higher than 5 mg/L.

Key words: eutrophication, physical and chemical indicators, surface water quality, rivers and streams, lakes and ponds

Thesis contains: 35 pages, 8 figures, 8 tables, 31 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD. Josip Ćurko, Assistant professor

Technical support and assistance: M.Sc. Lucija Surać
PhD. Ana Bielen, Assistant professor
M.Sc. Dora Pavić

Defence date: July 1st 2020

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Teorijski dio	2
2.1	Površinske vode	2
2.2	Karakteristike površinskih voda na kopnu	3
2.2.1	Električna provodnost i pH-vrijednost površinskih voda	3
2.2.2	Sadržaj iona u površinskim vodama	4
2.2.3	Dušik i dušikovi spojevi	5
2.2.4	Ukupni fosfor i fosfati	7
2.2.5	Eutrofikacija	8
2.2.6	Režim kisika	9
2.2.7	Ukupni organski ugljik	10
2.3	Kategorije ekološkog stanja vode	11
3	Materijali i metode	12
3.1	Materijali	12
3.1.1	Uzorci površinskih voda	12
3.1.2	Kemikalije	13
3.1.3	Pribor i uređaji	13
3.2	Metode	14
3.2.1	Određivanje pH-vrijednosti i električne provodnosti	14
3.2.2	Određivanje koncentracije amonija	14
3.2.3	Određivanje koncentracije ukupnog fosfora	15
3.2.4	Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)	15
3.2.5	Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK ₅)	16
3.2.6	Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC)	17
3.2.7	Ionska kromatografija	17
4	Rezultati i rasprava	21
4.1	Fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće vode tekućica	25
4.2	Fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće vode stajaćica	30
5	Zaključak	32
6	Literatura	33

1 Uvod

Voda je neophodna za normalno funkcioniranje biljaka, životinja i ljudi te ima ulogu u mnogim biološki važnim reakcijama. Republika Hrvatska je zemlja bogata prirodnim vodama. Prirodne vode mogu se podijeliti na površinske i podzemne vode. Površinske vode upotrebljavaju se za piće, industriju, navodnjavanje poljoprivrednih površina, a sve je više i ribnjaka predviđenih za uzgoj slatkovodnih riba.

Jedan od glavnih problema suvremenog svijeta je onečišćenje voda. Svakodnevno ispuštanje otpadnih voda u prirodu, ispiranje poljoprivrednih zemljišta te ispuštanje kanalizacijskih sustava uzrokuju onečišćenje voda koje postaju nepogodne za živi svijet u vodi. Hrvatska je jedna od rijetkih zemalja svijeta koja ima dovoljne količine vode za ljudsku potrošnju, međutim zbog već navedenih uzroka onečišćenja sve je manje prirodnih površinskih voda koje su pogodne za ljudsku potrošnju kao i za uzgoj riba.

Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World Health Organisation*, WHO) propisala je granične koncentracije raznih iona, hranjivih tvari i onečišćujućih tvari koje su dozvoljene za površinske vode koje se upotrebljavaju za piće, ali spomenute su i koncentracije tvari koje se inače nalaze u površinskim vodama. Tijekom 2019. godine u Hrvatskoj je donesena Uredba o standardu kakvoće voda koja vodu svrstava u 5 kategorija prema ekološkom stanju te propisuje dozvoljene koncentracije hranjiva i onečišćujućih tvari koje smiju biti prisutne u vodama predviđenima za uzgoj slatkovodnih riba.

Cilj ovog rada je odrediti kakvoću površinskih voda u Hrvatskoj određivanjem fizikalno-kemijskih karakteristika (pH-vrijednost, električna provodnost, sadržaj iona, režim kisika, ukupni organski ugljik i hranjive tvari) te na osnovu ovih svojstava procijeniti kakvoću vode.

2 Teorijski dio

2.1 Površinske vode

Prema Zakonu o vodama (2019) postoje sljedeće kategorije površinskih voda: rijeke, jezera, prijelazne vode, priobalne vode i teritorijalno (otvoreno) more. „Površinske vode opisuju se svojim ekološkim i kemijskim stanjem, osim teritorijalnoga mora, gdje je propisano praćenje kemijskog stanja“ (Hrvatske vode, 2013). Prijelazne vode su vode koje se nalaze na granici priobalnog mora i kopna. Zbog svojih karakteristika prijelazne vode nazivaju se još i bočate vode. Sve vode u Hrvatskoj podijeljene su na vodno područje rijeke Dunav i jadransko vodno područje (slika 1). Granica vodnih područja nalazi se u gorskoj Hrvatskoj. Jadransko vodno područje siromašno je kopnenim površinskim vodama, a obiluje priobalnom vodom. Vodno područje rijeke Dunav siromašno je prirodnim jezerima te obiluje rijekama, potocima i umjetnim jezerima. Vodno područje rijeke Dunav obuhvaća panonsku regiju i dio dinaridske kontinentalne subregije, dok jadransko vodno područje obuhvaća dinaridsku regiju koja je podijeljena na dinaridsku primorsku i dinaridsku kontinentalnu subregiju (Hrvatske vode, 2016).

Prema Hrvatskim vodama (2016) u Republici Hrvatskoj nalazi se oko 67500 kilometara kopnenih tekućica, 167,1 km² kopnenih stajaćica te oko 161 km² prijelaznih voda.



Slika 1. Prikaz regionalne hidrološke podjele Hrvatske (izvor: Hrvatske vode, 2016)

2.2 Karakteristike površinskih voda na kopnu

Voda u prirodi rijetko se nalazi u čistom stanju. Minerali, organske tvari i anorganske soli se mogu prirodno nalaziti u površinskim vodama, ali povećana koncentracija tih tvari ponekada može ukazivati na onečišćenje voda. U vodi se otapaju tvari u plinovitom, ali i u krutom stanju. Površinske vode karakterizirane su morfološkim i hidrogeološkim značajkama ovisno o vodnom području u kojem se nalaze (Hrvatske vode, 2016). Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (2019) stanje površinskih vode određuje se ekološkim i kemijskim stanjem voda. Ekološko stanje voda se procjenjuje u odnosu na biološke, hidromorfološke, fizikalno-kemijske i kemijske elemente vode. U ovome radu će se razmatrati samo fizikalno-kemijski i kemijski elementi koji utječu na kvalitetu površinskih voda. Fizikalno-kemijska svojstva vode bitna su za ispitivanje kvalitete površinskih voda za piće te ispitivanje kakvoće vode izložene onečišćujućim tvarima. Kako bi se mogle odrediti karakteristike vode i stupanj onečišćenja potrebno je odrediti pH-vrijednost, električnu provodnost, sadržaj iona, hranjive tvari (dušikovi spojevi, ukupni fosfor i fosfati), režim kisika (kemijska i biokemijska potrošnja kisika) i ukupni organski ugljik (Uredba, 2019).

2.2.1 Električna provodnost i pH-vrijednost površinskih voda

Mjera kiselosti, neutralnosti odnosno lužnatosti vode brojčano se prikazuje kao pH-vrijednost, a njezina brojčana vrijednost određuje se antilogaritmiranjem molarne koncentracije vodikovih iona. Voda s obzirom na pH-vrijednost može biti kisela ($\text{pH} < 7$), neutralna ($\text{pH} = 7$) i lužnata ($\text{pH} > 7$). Prosječna pH-vrijednost površinskih voda varira između 6,5 i 9,5, a taj interval je najpogodniji za rast životinja i biljaka (WHO, 2004a). Glavni parametri koji utječu na promjenu pH-vrijednosti vode su koncentracija određenih iona soli (najčešće hidrogenkarbonatnih i karbonatnih iona) i temperatura. Mjerenje pH-vrijednosti je bitno jer pH utječe na mnoge kemijske procese u vodi, a utječe i na kvalitetu same vode.

Električna provodnost (χ) služi kao pokazatelj ukupne koncentracije otopljenih soli odnosno iona u vodi. Mjerna jedinica je S/m ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Što je veća koncentracija otopljenih soli, to je veća provodnost i obrnuto. Električna provodnost površinskih voda u većini slučajeva manja je od $2500 \mu\text{S}/\text{cm}$. Ukoliko je električna provodnost veća od $2500 \mu\text{S}/\text{cm}$, tada se radi o bočatim vodama (Uredba, 2019).

2.2.2 Sadržaj iona u površinskim vodama

Sadržaj iona potrebno je odrediti kako bi se dobio detaljan uvid u kvalitetu voda i postoji li onečišćenje određenim ionima. Određuju se kloridi (Cl^-), fluoridi (F^-), sulfati (SO_4^{2-}), kalijevi (K^+), natrijevi (Na^+), magnezijevi (Mg^{2+}) i kalcijevi (Ca^{2+}) ioni. Svi navedeni ioni su u malim koncentracijama potrebni za normalno funkcioniranje životinja i biljaka. Prirodna koncentracija iona u vodi ovisi o geološkim karakteristikama vode.

Kloridi nisu opasni za životinje i biljke. Uobičajene koncentracije klorida u vodi su manje od 10 mg/L, ali uobičajene koncentracije klorida ovise i o različitim državama, odnosno lokacijama u svijetu (WHO, 2003a). U vodama se nalaze u povećanim koncentracijama zbog otpadnih voda koje se ispuštaju u površinske vode, a koriste se i u nekim anorganskim gnojivima kao i u životinjskoj hrani. Povećana koncentracija klorida u vodi može ukazivati na prodor i miješanje površinskih voda s morskom vodom te na ispiranje poljoprivrednih tala koja su tretirana gnojivima koja sadrže kloride (Habuda-Stanić i sur., 2016).

Fluoridi se nalaze u malim koncentracijama u površinskim vodama. Prosječna godišnja koncentracija fluorida u kopnenim površinskim vodama iznosi 0,5 mg/L, a maksimalna dozvoljena godišnja koncentracija je 1,5 mg/L (Uredba, 2019). Fluoridi u većim koncentracijama uzrokuju onečišćenje voda. Glavni uzroci povećane koncentracije fluorida u vodi su ispiranje tla koje je tretirano pesticidima te otpadne vode industrija koje proizvode staklo, keramiku, aluminijski i sl. (Habuda-Stanić i sur., 2016).

Sulfati se u prirodi nalaze u raznim mineralima. Za površinske vode nije zakonom propisana dozvoljena koncentracija sulfata, ali visoke koncentracije sulfata obično su uzrokovane onečišćenjem. Sulfati dospijevaju u površinske vode ispiranjem raznih minerala, kiselim kišama te otpadnim vodama iz industrije. Uobičajene koncentracije sulfata ovise o različitim državama odnosno lokacijama u svijetu, a poznato je da u rijekama variraju između 0 – 630 mg/L, a u jezerima između 2 – 250 mg/L (WHO, 2004b).

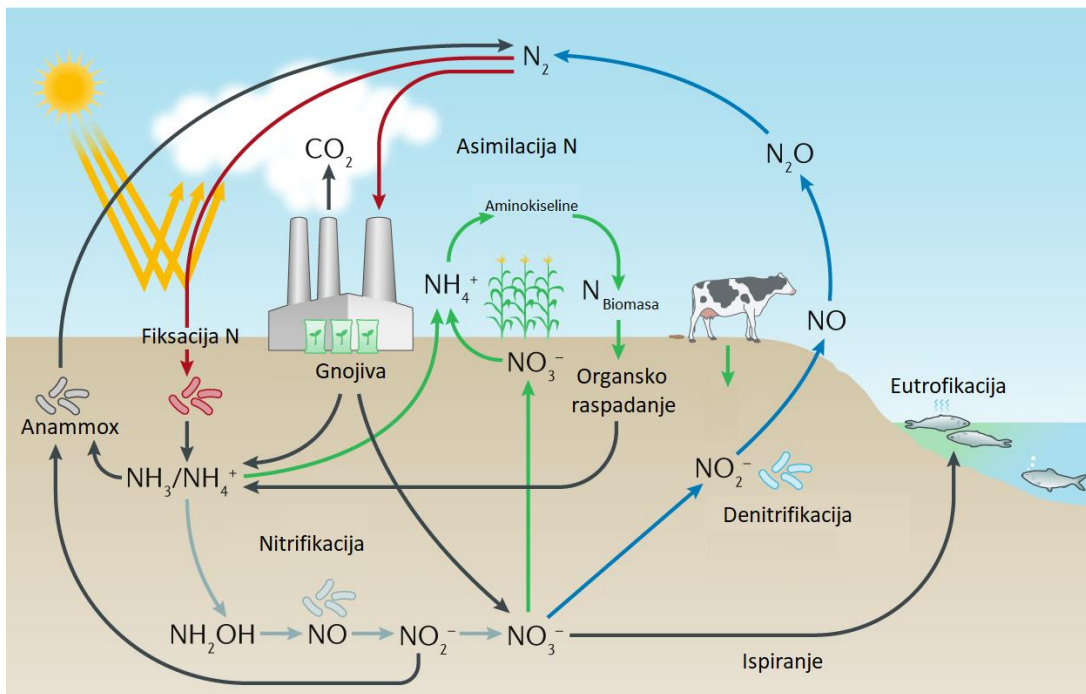
Prisutnost kalcijevih i magnezijevih iona ukazuje na mogućnost nastanka kalcijevih i magnezijevih soli koje se mogu taložiti u vodi. Tvrdća vode je mjera za sadržaj kalcijevih i magnezijevih soli te se prema koncentraciji tih soli može se utvrditi je li neka voda tvrđa ili mekša (Mijatović i Matošić, 2020).

Natrij se u površinskim vodama nalazi prirodno u koncentracijama manjim od 20 mg/L (WHO, 2004a). On ne ukazuje na onečišćenje voda, a za biljke i životinje je opasan samo u vrlo visokim koncentracijama.

Uobičajena koncentracija kalija u površinskim vodama iznosi oko 5 mg/L (Skowron i sur., 2018). U površinskim vodama kalij se rijetko nalazi u koncentracijama koje bi mogle biti opasne za životinje i ljude. Povećana koncentracija kalija u vodi ukazuje na korištenje kalijevog permanganata pri obradi voda koje se ispuštaju u površinske vode (Habuda-Stanić i sur., 2016) te na ispiranje poljoprivrednih površina koja su tretirana kalijevim gnojivima (Lončarić i Karalić, 2015).

2.2.3 Dušik i dušikovi spojevi

Dušik (N_2) je kemijski inertan plin bez boje, okusa i mirisa. Ovaj plin čini čak 78% zraka te je samim time najzastupljeniji plin u prirodi. Dušik je osnovni sastojak aminokiselina, vitamina i nukleinskih kiselina pa je vrlo bitan za živi svijet. U prirodi se nalazi u obliku amonijaka, nitrata i nitrita, a u atmosferi se može pojaviti i u obliku dušičnog oksida (NO_x). Najbitniji procesi u ciklusu kruženja dušika (slika 2) su fiksacija dušika, nitrifikacija i denitrifikacija.



Slika 2. Ciklus dušika u prirodi (prilagođeno sa engleskog, izvor: Lehnert i sur., 2018)

Fiksacija dušika je proces u kojem se plinoviti dušik iz atmosfere prevodi u amonijak pomoću dušik-fiksirajućih bakterija koje se nalaze u tlu. Bakterije iz roda *Rhizobium* nalaze se

u simbiotskom odnosu s biljkama mahunarkama te fiksiranjem dušika mahunarke opskrbljuju dušikom, a od biljke dobivaju šećere proizvedene fotosintezom. Dušik je potreban za rast i razvoj biljke, utječe na fotosintezu i na veličinu ploda. Većina biljaka ne može fiksirati dušik pa se upotrebljavaju razna poljoprivredna gnojiva koja sadrže dušik. Urea se koristi sve više kao poljoprivredno gnojivo zbog visoke koncentracije dušika. Topljiva je u vodi, pa se vrlo brzo razgrađuje do amonijaka (Filipović i sur., 2013). Zbog oborina često dolazi do ispiranja uree iz tla te tako dolazi do površinskih voda u obliku amonijaka.

Nitrifikacija je proces biološke oksidacije amonijevih iona, a odvija se u dva stupnja. U prvom stupnju ovog procesa dolazi do oksidacije amonijevih iona pomoću bakterija iz roda *Nitrosomonas* u nitrite, a u drugom stupnju se nitriti prevode u nitrate pomoću bakterija iz roda *Nitrobacter* (Filipović i sur., 2013).

Proces denitrifikacije obuhvaća niz procesa u kojima se nitrati prevode u dušični oksid, a zatim i u plinoviti dušik. Za proces su zaslužne heterotrofne bakterije. Ovaj proces odvija se u uvjetima niske koncentracije kisika ili pri anaerobnim uvjetima. Bakterije koriste ugljik iz organskih spojeva kao izvor energije te mogu biti striktni anaerobi ili fakultativni anaerobi.

U vodama se amonijak nalazi u neioniziranom (NH_3) i ioniziranom obliku (NH_4^+), a zajednički naziv za oba oblika je amonij. Kako je neionizirani amonijak u ravnoteži s amonijevim ionom, disocijacija u amonijev ion ovisi o temperaturi i pH-vrijednosti vode. Uobičajena koncentracija amonija u vodi je do 0,2 mg/L, ali u površinskim vodama koncentracija amonija može doseći i do 12 mg/L (WHO, 2003b). Povećana koncentracija amonija uzrokovana je biološkim, kemijskim i fekalnim zagađenjem te je pokazatelj svježeg onečišćenja voda.

Nitriti su međuproducti u ciklusu kruženja dušika. U površinskim vodama najčešće se nalaze u vrlo malim koncentracijama (do 0,1 mg/L) (WHO, 2004a). Ako ih nema u vodi to znači da su se oksidirali u nitrate ili su se reducirali u amonijak pomoću bakterija iz roda *Nitrobacter* ili *Nitrosomonas*.

Amonijak i nitriti toksični su za ribe. Već pri niskim koncentracijama (0,2 mg/L) amonij može biti toksičan za neke vrste riba, a u Republici Hrvatskoj je maksimalna dozvoljena koncentracija za život slatkovodnih riba 1 mg/L amonija (Uredba, 2019). Za ribe je najopasniji neionizirani oblik amonijaka kojeg izlučuju kroz škrge, pa dolazi do njihovog oštećenja, ali i do oštećenja jetre i bubrega te usporavanja rasta i razvitka (Randall i Tsui, 2002). Ribe apsorbiraju nitrite u svoj organizam, pa je povećana koncentracija pronađena u krvnoj plazmi, mozgu, škragama i jetri. Nitriti u organizam riba dospijevaju kroz škrge koje sadrže sustav za izmjenu kloridnih i hidrogenkarbonatnih iona (Kocour Kroupová i sur., 2018). S obzirom da nitriti djeluju

kao kompetitivni inhibitor, sustav izmjene kloridnih i hidrogenkarbonatnih iona prestaje raditi. U krvnoj plazmi, nitriti dolaze do eritrocita i oksidiraju hemoglobin u methemoglobin koji ne može prenositi kisik te dolazi do bolesti methemoglobinemije (Kocour Kroupová i sur., 2018; Lewis i Morris, 1986). Ta bolest je uočena čak i kod žaba. Osim što sprječavaju prijenos kisika, nitriti utječu na kardiovaskularni sustav, izmjenu iona i na sustav za izlučivanje (Kocour Kroupová i sur., 2018). Osjetljivost riba o nitritima ovisi o vrsti riba i o različitim vanjskim faktorima kao što su kakvoća vode i dostupnost kisika.

Nitrati predstavljaju krajnji produkt oksidacije dušikovih spojeva. U površinskim vodama maksimalna dozvoljena koncentracija nitrata iznosi 50 mg/L (WHO, 2004a). Povišena koncentracija nitrata u vodi ukazuje na onečišćenje vode koje se desilo u daljoj prošlosti. Nitrati nisu toksični, ali njihove visoke koncentracije ipak uzrokuju razne probleme u okolišu. Biljke koriste nitrata iz tla za rast i razvoj stoga su nitrati glavne sastavnice poljoprivrednih gnojiva. Razgradnjom biljaka, nitrati se otpuštaju nazad u tlo, a ispiranjem kišom dospijevaju u površinske vode. Međutim, nitrati mogu biti znak i fekalnog onečišćenja ukoliko septičke jame i kanalizacijski sustavi nisu ispravno napravljeni. Povišene koncentracije nitrata su jedan od glavni čimbenika koji uzrokuju eutrofikaciju voda. U Republici Hrvatskoj postoji velika opasnost od onečišćenja vode nitratima poljoprivrednog podrijetla. Ukupno je 9% teritorija Hrvatske proglašeno ranjivim područjima u kojima postoji velika opasnost od onečišćenja nitratima te je na tim područjima koncentracija nitrata često iznad 50 mg/L (Hrvatske vode, 2016).

2.2.4 Ukupni fosfor i fosfati

Fosfor je kao sastavni dio DNA i nekih aminokiselina bitan za živi svijet. Nalazi se u umjetnim gnojivima, raznim sredstvima za pranje i insekticidima. U čistim vodama fosfor se nalazi u vodi u maloj koncentraciji. U prirodi fosfor je jedan od osnovnih sastojaka stijena i nekih minerala, pa ispiranjem istih može završiti u vodama. U površinskim vodama nalazi se u obliku ortofosfata, pirofosfata, kondenziranih fosfata i organski vezanih fosfata (Khan i Ansari, 2005). Povećana koncentracija fosfora u vodi ukazuje na onečišćenje vode te dolazi do povećanog rasta algi i eutrofikacije površinskih voda.

U Republici Hrvatskoj se oko 41% vodnih tijela rijeka i oko 38% vodnih tijela jezera nalazi u opasnosti od onečišćenja fosforom jer vrijednosti ukupnog fosfora prelaze granicu dobrog stanja vode (Hrvatske vode, 2016). Najveću opasnost predstavljaju ljudske djelatnosti te industrija zbog kojih se u otpadnim vodama nalazi povećana koncentracija fosfora, stoga je zakonom propisano uklanjanje fosfora iz otpadnih voda prije ispuštanja u površinske vode.

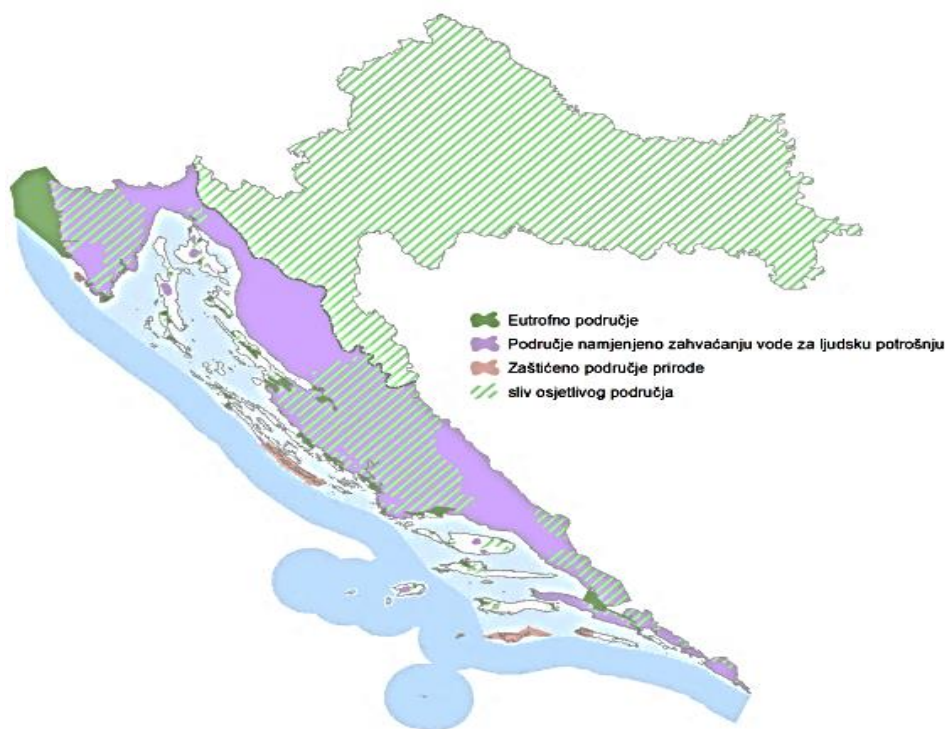
2.2.5 Eutrofikacija

Eutrofikacija je obogaćivanje vode spojevima dušika i fosfora, koji uzrokuju ubrzani rast algi i viših biljaka, a to dovodi do neželjenog poremećaja ravnoteže drugih organizama u vodi i promjene stanja voda (Zakon, 2019). Do eutrofikacije može doći prirodnim putem ili djelovanjem ljudi (antropogena eutrofikacija). Do prirodne eutrofikacije dolazi zbog bioloških promjena u prirodi i rijetko dolazi do negativnih posljedica. Ovakva vrsta eutrofikacije se vrlo sporo odvija te su potrebne tisuće godina kako bi prirodne vode postale eutrofične (Khan i Ansari, 2005). S druge strane, antropogena eutrofikacija ima često štetne posljedice za vodeni okoliš te do nje dolazi uslijed ispuštanja otpadnih voda, ispiranjem poljoprivrednih gnojiva s poljoprivrednih zemljišta i ispuštanjem kanalizacijskog otpada u površinske vode. Glavni indikatori eutrofikacije površinskih voda su povećana koncentracija nitrata i fosfata. Oni uzrokuju povećano razmnožavanje fitoplanktona i algi koji proizvode organske tvari. Uslijed povećane koncentracije organskih tvari u vodi dolazi do smanjenja koncentracija kisika zbog naglog i nekontroliranog rasta heterotrofnih mikroorganizama pa dolazi do nedostatka svjetlosti, te ugibanja živih bića u vodama. Manjak kisika i povećana koncentracija organskih tvari omogućuju rast i anaerobnih bakterija koje su često patogene te dodatno uzrokuju probleme za druge žive organizme. Nedostatak svjetlosti onemogućuje biljkama provođenje fotosinteze. Eutrofične vode imaju zelenu ili smeđu površinu zbog fitoplanktona i vrlo neugodan miris (Khan i Ansari, 2005).

U Hrvatskoj postoji velika opasnost od eutrofikacije (slika 3). Vodno područje rijeke Dunav, srednja Dalmacija i Istra spadaju u osjetljiva područja te je potrebno pratiti koncentraciju nitrata i ukupnog fosfora. Ukoliko je koncentracija nitrata i ukupnog fosfora veća od propisanih (tablica 1), potrebno je provesti odgovarajuće postupka njihovog uklanjanja kako bi se spriječila eutrofikacija (Uredba, 2019).

Tablica 1. Granične vrijednosti pokazatelja eutrofikacija u rijekama i jezerima (izvor: Uredba, 2019)

KATEGORIJA STANJA	Rijeke		Jezeru Dinaridske ekoregije
	Nitrati (mg/L)	Ukupni fosfor (mg P/L)	Ukupni fosfor (mg P/L)
Vrlo dobro	1,8 – 4,4	0,02 – 0,15	0,009 – 0,03
Dobro	3,1 – 11,1	0,06 – 0,35	0,02 – 0,07



Slika 3. Pregledna karta osjetljivih područja i njihovih slivova (Izvor: Hrvatske vode, 2016)

2.2.6 Režim kisika

Organske tvari se prirodno razgrađuju u vodi pomoći mikroorganizama. Kako bi se organske tvari razgradile, potreban je kisik. Što je veća koncentracija organskih tvari u vodi, potrebno je više kisika za razgradnju (Khan i Ansari, 2005). U površinskim vodama u prirodi nalazi se određena koncentracija otopljenog kisika u vodi. Ukoliko mikroorganizmi potroše puno kisika za razgradnju organskih tvari, kisik će postati ograničavajući faktor preživljavanja u vodi te će samim time životinje u vodi biti ugrožene i naposljetku će uginuti. Povećana biokemijska i kemijska potrošnja kisika ukazuju na povećanu koncentraciju organskih tvari u vodi (Li i sur., 2017; Penn i sur., 2009).

Kemijska potrošnja kisika (KPK) označava stehiometrijsku količinu kisika potrebnog za oksidaciju neke tvari (obično je to organska tvar) u uzorku vode pomoću oksidacijskog sredstva (Li i sur., 2017). Organske tvari koje se mogu razgraditi su svi organski spojevi topivi u vodi bez obzira na njihovu biorazgradivost te neke neorganske tvari kao što su anorganske soli. KPK se izražava kao mg O₂/L. Kao oksidacijska sredstva mogu se koristiti kalijev dikromat i kalijev permanganat (Li i sur., 2017). Granične vrijednosti KPK propisane su Uredbom (2019) ukoliko se kao oksidacijsko sredstvo koristio kalijev permanganat, međutim u ovom radu se

kao oksidacijsko sredstvo koristio kalijev dikromat, pa će se vrijednosti KPK uspoređivati u usporedbi s biokemijskom potrošnjom kisika te ukupnim organskim ugljikom.

Biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) predstavlja količinu kisika otopljenog u vodi koju potroše mikroorganizmi u vodi za razgradnju organskih tvari u anaerobnim uvjetima. Ova metoda provodi se tijekom 5 dana inkubacije u mraku pri 20°C +/- 0,5°C. BPK₅ određuje se iz razlike koncentracija kisika na početku i na kraju inkubacije. Izražava se, kao i KPK, u mg O₂/L. Biokemijska potrošnja kisika ukazuje na povećanu koncentraciju biološki razgradivih organskih tvari, pa BPK₅ ima manju vrijednost od kemijske potrošnje kisika (Penn i sur., 2009). Granične vrijednosti biokemijske potrošnje kisika propisane su Uredbom (2019) te su navedene u tablici 2.

2.2.7 Ukupni organski ugljik

Osim pomoću kemijske i biokemijske potrošnje kisika, organske tvari prisutne u vodi mogu se prikazivati pomoću izmjerene vrijednosti ukupnog organskog ugljika. Ukupni organski ugljik je jedan od najvažnijih parametara određivanja onečišćenja površinskih voda organskim tvarima. Za razliku od kemijske i biokemijske potrošnje kisika, ovom metodom izravno se određuju organske tvari u vodi. Uobičajena koncentracija ukupnog organskog ugljika u površinskim vodama varira između 2 i 10 mg/L, a ovisi o brojnim vanjskim čimbenicima kao što su temperatura, salinitet, mikrobiološka aktivnost i pH (Visco i sur., 2005). Organske tvari prirodno su prisutne u vodi kao rezultat razgrađivanja umrlih životinja i biljaka, ali često dolazi do onečišćenja voda koje se nalaze u blizini industrije i poljoprivrednih zemljišta zbog otpadnih voda koja se ispuštaju u prirodu i organskih gnojiva potrebnih za oplemenjivanje tla. Ukupni organski ugljik analizira se pomoću komercijalno dostupnih TOC (eng. *total organic carbon*) analizatora, a određuje se kao razlika ukupnog ugljika i ukupnog anorganskog ugljika (Visco i sur., 2005).

Većina organskih tvari prisutnih u površinskim vodama mogu se klasificirati kao humusne tvari. Humusne tvari su negativno nabijene makromolekule koje sadrže fulvinske, huminske i himetomelanske kiseline. U reakciji s klorom, humusne tvari mogu tvoriti trihalometane koji su opasni za ljudsko zdravlje. Ukoliko se površinske vode koriste za ljudsku potrošnju potrebno je voditi računa o koncentraciji organskih tvari te vodu obraditi metodama za uklanjanje organskih tvari kako bi se spriječio nastanak trihalometana prilikom dezinfekcije klorom (Mijatović i Matošić, 2020). Zakonom nisu propisane granične vrijednosti za ukupni

organski ugljik, ali ukoliko se voda koristi za piće poželjno je da koncentracija ukupnog organskog ugljika bude ispod 4 mg/L (Pravilnik, 2017).

2.3 Kategorije ekološkog stanja vode

S obzirom na ekološko stanje površinske vode mogu se podijeliti u pet kategorija (Uredba, 2019):

- vrlo dobro ekološko stanje
- dobro ekološko stanje
- umjereno ekološko stanje
- loše ekološko stanje
- vrlo loše ekološko stanje.

Površinske vode imaju dobru kakvoću ukoliko imaju vrlo dobro ili dobro ekološko stanje. Umjereno, loše i vrlo loše ekološko stanje ukazuje na onečišćenje voda te je potrebno poduzeti odgovarajuće mjere kako onečišćenje ne bi utjecalo na floru i faunu voda. U tablici 2 prikazane su granične vrijednosti ekološkog stanja za fizikalno-kemijske parametre rijeka za vrlo dobro i dobro ekološko stanje. Vrijednosti su svrstane prema ekoregijama, a tablica sadrži minimalne i maksimalne dopuštene vrijednosti za vrlo dobro i dobro stanje pojedine regije.

Tablica 2. Granične vrijednosti ekološkog stanja rijeka za osnovne fizikalno-kemijske parametre (tablica je preuzeta i prilagođena prema Uredbi o standardu kakvoće vode (2019))

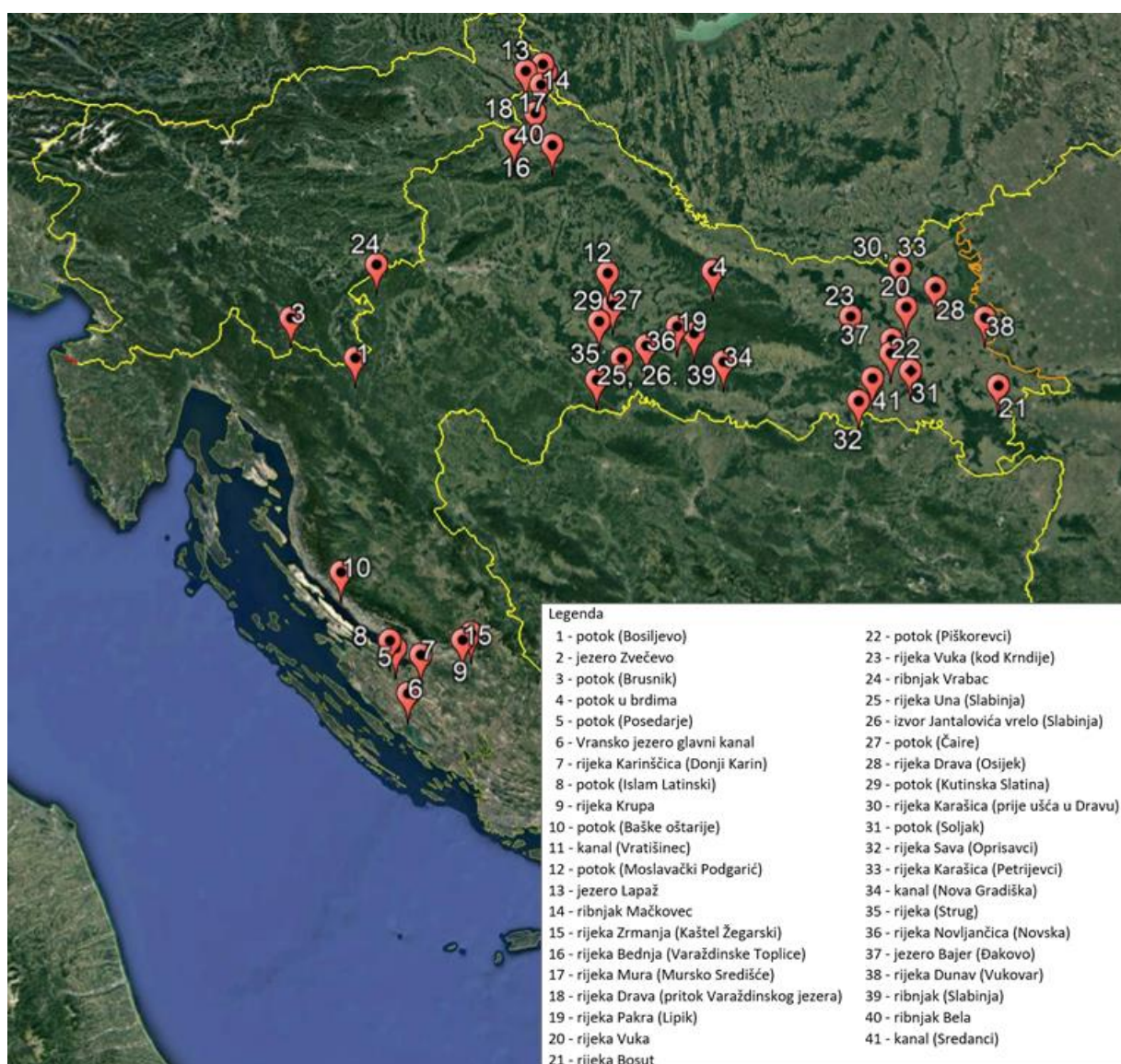
Ekoregija	Kategorija ekološkog stanja	pH	BPK ₅ (mg O ₂ /L)	Amonij (mg/L)	Nitrati (mg/L)	Ortofosfati (mg P/L)	Ukupni fosfor (mg P/L)
Panonska	vrlo dobro	7,4 - 8,5	1,2 - 3	0,03 - 0,13	2,21 - 4,43	0,015 - 0,1	0,03 - 0,15
	dobro	7,0 - 7,4 8,5 - 9,0	2,9 - 7	0,19 - 0,45	4,43 - 8,85	0,04 - 0,25	0,1 - 0,35
Dinaridska kontinentalna subregija	vrlo dobro	7,4 - 8,5	1,2 - 1,6	0,01 - 0,05	1,77 - 3,1	0,01	0,02
	dobro	7,0 - 7,4 8,5 - 9,0	2,4 - 3,4	0,06 - 0,15	3,1 - 5,31	0,03	0,06
Dinaridska primorska subregija	vrlo dobro	7,4 - 8,5	1,5 - 1,9	0,01 - 0,03	1,77 - 2,21	0,01	0,02
	dobro	7,0 - 7,4 8,5 - 9,0	3,1 - 3,7	0,06 - 0,09	3,1 - 4	0,03	0,06

3 Materijali i metode

3.1 Materijali

3.1.1 Uzorci površinskih voda

Uzorci vode su uzeti sa ukupno 41 lokacija (slika 4) diljem Hrvatske. Najviše uzoraka (34 uzorka) uzeti su sa vodnog područja rijeke Dunav, dok je manje uzoraka prikupljeno na jadranskom vodnom području.



Slika 4. Prikaz lokacija sa kojih su uzimani uzorci vode

Uzorci 11-14 te 16-19 uzeti su u prosincu 2018., uzorci 15, 20-41 uzorkovani su tijekom siječnja 2019, a uzorci 40 i 24 su uzorkovani tijekom ožujka 2019. Dolaskom na lokaciju zabilježeno je

vrijeme i GPS koordinate. Uzorci su se punili u PE boce od 500 mL koje je bilo potrebno napuniti do vrha, a boce je prethodno trebalo isprati nekoliko puta uzorkom. Uzorci su skladišteni na hladnom te su analizirani u najkraćem mogućem roku.

3.1.2 Kemikalije

- Demineralizirana voda ($\chi < 10 \mu\text{S}/\text{cm}$), PBF
- Demineralizirana voda ($\chi = 0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$) (Za ionsku kromatografiju), PBF
- Kivetni test LCK 303, Hach Lange, SAD
- Crack set 10, Merck, SAD
- Fosfatni test, Merck, SAD
- Kivetni test LCK 314, Hach Lange, SAD
- Kivetni test LCK 1414, Hach Lange, SAD
- Amonijev klorid, Gram-Mol, Hrvatska
- Magnezijev sulfat, Acros Organics, SAD
- Kalijev hidrogenfosfat trihidrat, Acros Organics, SAD
- Kalijev dihidrogenfosfat, Gram-Mol, Hrvatska
- Natrijev hidrogenfosfat dihidrat, Kemika, Hrvatska
- Željezov (III) klorid (40%), Gram-Mol, Hrvatska
- Kalcijev klorid dihidrat, Gram-Mol, Hrvatska
- Natrijev karbonat, Dionex, SAD
- Klorovodična kiselina (37%), Carlo Erba Reagents, Španjolska
- Metansulfonska kiselina, Sigma-Aldrich, SAD
- Standardne otopine iona kalcija, magnezija, natrija, kalija, amonijaka, litija, fluorida, klorida, nitrita, nitrata, fosfata i sulfata, NSI Solutions, SAD

3.1.3 Pribor i uređaji

- Instrument pH/Cond – meter inoLab 720, WTW, Njemačka
- Automatske pipete s nastavcima, Eppendorf, Njemačka
- Spektrofotometar DR3900, Hach Lange, SAD
- HT 200s termoreaktor, Hach Lange, SAD
- LZP 341 kivete, Hach Lange, SAD
- Laboratorijsko posuđe (čaše, odmjerne tikvice, menzure, kivete, epruvete, Winklerove boce)
- Kisikova elektroda, HQ30d, Hach Lange, SAD
- Ionski kromatograf Dionex DX-500, Dionex, SAD
- TOC analizator TOC-5000A, Shimadzu, Japan

- Analitička vaga, Mettler Toledo, SAD
- Filter papir

3.2 Metode

3.2.1 Određivanje pH-vrijednosti i električne provodnosti

Instrument pH/Cond – meter inoLab 720 korišten je za određivanje pH-vrijednosti vode te električne provodnosti. Elektrodu je prije svakog mjerenja bilo potrebno isprati demineraliziranom vodom i obrisati staničevinom.

3.2.2 Određivanje koncentracije amonija

Koncentracija amonijevih iona određivala se pomoću kivetnog testa LCK 303 (slika 5). Područje mjerenja ovog testa je 2 – 47 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$. Princip određivanja ovog testa temelji se na tome da kod alkalnog okruženja pri pH 12,6 amonijak reagira s hipokloritom i salicilnim ionima u prisutnosti natrijevog nitroprusida kako bi se dobilo indofenol plavo obojenje (Bolleter i sur., 1961).

Dodalo se 5 mL uzorka u staklenu kivetu pomoću automatske pipete, zatvorilo se kapicom okrenutom naopako te se sadržaj kivete dobro promućkao. Nakon 15 minuta mirovanja u uzorku se odredila koncentracija amonijevih iona pomoću spektrofotometra Hach DR3900 pri 690 nm.



Slika 5. Određivanje amonijevih iona s razvojem obojenja otopine (vlastita fotografija)

3.2.3 Određivanje koncentracije ukupnog fosfora

Koncentracija ukupnog fosfora u uzorcima vode određivala se pomoću Crack-Set 10 testa Merck i fosfatnog testa Merck. Crack-Set 10 koristi se kao predtretman (za digestiju) te je on nužan da bi se fosfatni kompleksi mogli prevesti u ortofosfate i na taj način se omogućuje provođenje fosfatnog testa. U sumpornoj otopini ortofosfatni ioni reagiraju s molibdatnim ionima te nastaje molibdofosforna kiselina. Askorbinska kiselina reducira nastalu kiselinu u fosfomolibdensko plavu (PMB) boju (Nagul i sur., 2015).

Prvo se provodio Crack-Set 10 test prema uputstvima priloženim uz test, a zatim se provodio fosfatni test prema priloženim uputstvima (slka 6). Koncentracija ukupnog fosfora mjerila se pomoću spektrofotometra Hach DR3900 pri 690 nm.



Slika 6. Određivanje ukupnog fosfora – obojenje uzorka i slijepe probe u 50 mm kiveti prije mjerenja na spektrofotometru (vlastita fotografija)

3.2.4 Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Za određivanje kemijske potrošnje kisika koristili su se kivetni testovi LCK 314 i LCK 1414. Područje mjerenja za LCK 314 testa je 15 – 150 mg O₂/L, a mjerno područje LCK 1414 testa je 5 – 60 mg O₂/L. Ova metoda bazira se na tome da oksidirajuće tvari reagiraju sa sumpornom kiselinom i kalijevim dikromatom u prisutnosti srebrovog sulfata kao katalizatora, dok je klorid maskiran živinim sulfatom. Redukcija oksidirajućih tvari ukazuje se u smanjenju žutog obojenja koje stvara kromov(VI) ion.

U kivetu se automatskom pipetom dodalo 2 mL uzorka, kiveta se zatvorila čepom i sadržaj dobro promiješao. Zatim se provela digestija uzorka u termoreaktoru pri 170 °C i 15

minuta. Uzorak je bilo potrebno ohladiti nakon digestije na sobnu temperaturu te se mjerila KPK vrijednost pomoću spektrofotometra pri 448 nm (LCK 314) te pri 348 nm (LCK 1414).

3.2.5 Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK₅)

S obzirom da u većini slučajeva mikroorganizmi potroše sav otopljeni kisik za 5 dana, uzorak vode potrebno je razrijediti aeriranom vodom u koju su dodani biogeni elementi.

Voda za razrjeđenje pripremala se u boci od 3 L tako da se dodalo po 2 mL otopina 1 – 4 u 2 L demineralizirane vode. Nakon toga se dodalo 0,05 mL heterotrofne kulture mikroorganizama koji razgrađuju organske tvari te se voda aerirala u mraku pri 20 °C tijekom 24 sata.

Uzorci su se razrjeđivali u Winklerovoj boci. Kako bi se uzorak mogao razrijediti, prvo je bilo potrebno izračunati faktor razrjeđenja prema:

$$f = \frac{KPK}{\gamma_{O_2}} \quad (3-1)$$

gdje je: f – faktor razrjeđenja, KPK – kemijska potrošnja kisika (mg/L), γ_{O_2} – koncentracija kisika u vodi za razrjeđenje (mg/L).

Volumen uzorka računao se prema:

$$V_{uzorka} = \frac{V_{boce}}{f} \quad (3-2)$$

gdje je: V_{uzorka} – volumen uzorka (mL), V_{boce} – volumen Winklerove boce (mL).

U razrijeđenom uzorku određivala se početna koncentracija kisika pomoću kisikove elektrode te se uzorak inkubirao 5 dana, a zatim se mjerila konačna koncentracija kisika. Nakon 5 dana biokemijska potrošnja kisika računala se pomoću izraza:

$$BPK_5 = f \times (\gamma_{O_2p} - \gamma_{O_2k}) \quad (3-3)$$

gdje je: BPK_5 – biokemijska potrošnja kisika (mg O₂/L), γ_{O_2p} – početna koncentracija kisika (mg/L), γ_{O_2k} – konačna koncentracija kisika u razrijeđenom uzorku (mg/L).

Kemikalije potrebne za pripremu otopina:

- Otopina 1: 8,5 g KH₂PO₄, 28,5 g K₂HPO₄·3H₂O, 33,4 g Na₂HPO₄·2H₂O, 1,7 g NH₄Cl
- Otopina 2: 22,5 g MgSO₄

- Otopina 3: 36,5 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Otopina 4: 0,25 g FeCl_3

Navedeni sastojci otopina otapali su se u 1 L demineralizirane vode u tikvicama.

3.2.6 Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC)

Ukupni organski ugljik određivao se na uređaju TOC-5000A. Uređaj radi na principu uzimanja mikrolitarskih količina uzoraka vode i njihovom spaljivanju u peći na 680°C pri čemu se uzorci pretvaraju u plinovito stanje. Prolaskom nastalih plinova kroz detektor za ugljikov dioksid bilježi se količina plina te se računalnim konverzijama na instrumentu bilježe rezultati (ukupni organski ugljik u uzorku vode). Uređaj ima mogućnosti određivanja ukupnog ugljika, anorganskog ugljika i ukupnog organskog ugljika.

Za pripremu uzorka koristila se samo 37% klorovodična kiselina koja se dodavala pomoću kapaljke (1 kap) u menzuru od 25 mL u kojoj se nalazio uzorak. Uzorak je bilo potrebno zakiseliti da bi se anorganski ugljik u obliku hidrogenkarbonata i karbonata mogao prevesti u ugljikov dioksid koji se na instrumentu otplini sintetskim zrakom.

3.2.7 Ionska kromatografija

Ionska kromatografija je tekućinska kromatografija odvajanja iona pomoću separacijskih kolona. Ova metoda omogućuje kvalitativno i kvantitativno određivanje polarnih molekula, kationa i aniona. Stacionarnu fazu čini umreženi polimerni nosač s kovalentno vezanim funkcijskim skupinama, a mobilnu fazu (eluens) predstavlja vodena otopina soli stabilnih monobaznih ili dibaznih kiselina. Mobilna faza mora biti takva da kemijski ne reagira s uzorkom već da ga samo vodi od kolone do detektora. S obzirom na vrstu kolone, ionska kromatografija se dijeli na anionsku i kationsku kromatografiju. Ako je površina cijevi kolone obložena s imobiliziranim kationima, anioni će ostvarivati elektrostatske interakcije s nosačem te će se vezati, dok će kationi neometano proći kroz kolonu (anionska kromatografija). Ukoliko su na površinu cijevi nosača vezani imobilizirani anioni, na kolonu će se vezati kationi, a anioni će proći kroz kolonu (kationska kromatografija). Ovom metodom određivala se koncentracija aniona (fluoridni, kloridni, nitritni, nitratni, fosfatni i sulfatni ioni) te kationa (kalcijevi, magnezijevi, natrijevi, kalijevi te amonijevi ioni).

Metode za određivanje aniona i kationa:

- Anioni - metoda HRN EN ISO 10304-1:2009/isp. 1:2012
- Kationi – metoda HRN EN ISO 14911:2001

Opis uređaja

U ovom eksperimentu koristio se uređaj Dionex DX – 500 (Slika 7). Uređaj sadrži anionsku predkolonu Dionex IonPac AG9-HC, anionsku kolonu Dionex IonPac AS9-HC, kationsku predkolonu Dionex IonPac CG12A, kationsku kolonu Dionex IonPac CS12A, konduktometrijski detektor CD20 u kombinaciji sa elektrokemijskim supresorom, generator eluensa EG40, visokotlačnu pumpu IP25 te sustav za uzimanje uzorka AS40.

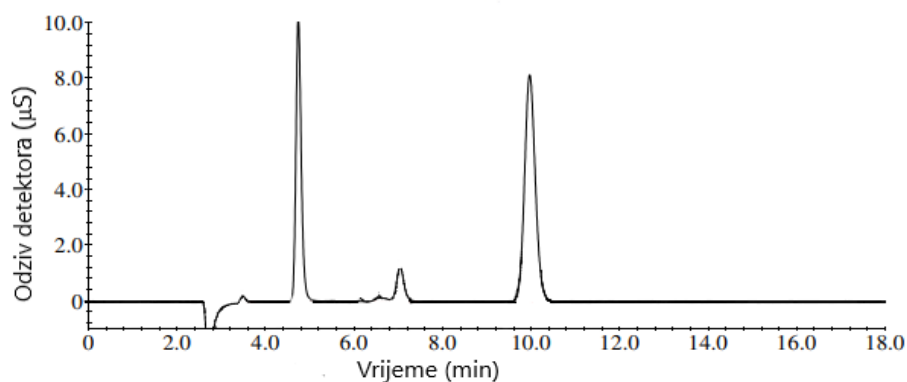


Slika 7. Dionex - DX 500 (vlastita fotografija)

Princip rada

Sustav pomoću kojeg se izvodi ionska kromatografija sadrži spremnik mobilne faze (eluensa) te pumpu kojom se mobilna faza dovodi u sustav pod visokim tlakom. Uzorak se injektira u uređaj preko injektora te se odvodi u struji eluensa do predkolone. Na predkoloni se uklanjaju tvari koje bi mogle začepiti kolonu. Zatim uzorak dolazi do kolone gdje se određeni ioni vežu za stacionarnu fazu. Eluiranje uzorka s kolone provodi se automatski pomoću eluens generatora. Na izlazu iz kolone nalazi se elektrokemijski supresor koji smanjuje pozadinske

šumove i pojačava signal analiziranog uzorka te detektor koji je potreban za mjerenje odziva. Signal detektora se obrađuje na računaru te se prikazuje kao kromatogram. Rezultati su se obrađivali u programu PeakNet 5.21 tvrtke Dionex. Kromatogram (slika 8) je niz elucijskih krivulja (pikova) koje se prikazuju kao ovisnost odziva detektora o vremenu zadržavanja. Položaj pika na vremenskoj osi pomaže u identifikaciji odijeljenog sastojka, a količina odijeljenog sastojka računa se iz površine ispod pika. Vodena otopina natrijeva karbonata predstavljala je eluens A (anionski eluens), a vodena otopina metansulfonske kiseline činila je eluens B (kationski eluens). Brzina protoka eluensa kroz kolonu bila je 1 mL/min.



Slika 8. Primjer kromatograma koji je dobiven u programu PeakNet 5.21 nakon analize kationa

Demineralizirana voda

Za pripremu svih otopina i slijepu probu koristila se demineralizirana voda koja je imala električnu provodnost 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Važno je da demineralizirana voda koja se koristi za ionsku kromatografiju ima što manju električnu provodnost kako ne bi utjecala na rezultate kromatografije.

Priprema uzoraka

Prije provođenja ionske kromatografije, uzorke je trebalo profiltrirati pomoću filter papira veličine pora 0,45 μm kako nečistoće (npr. trava, kamenčići, zemlja) u vodi ne bi utjecale na rezultat kromatografije. Kao slijepa proba koristila se demineralizirana voda.

Priprema eluensa

- Eluens A - Anionski eluens sastoji se od 9 mmol/L Na_2CO_3 . 1,91 g Na_2CO_3 bilo je potrebno izvagati i otopiti u demineraliziranoj vodi u tikvici od 2000 mL i nadopuniti demineraliziranom vodom do oznake.

- Eluens B - Kationski eluens sastoji se od 20 mmol/L metansulfonske kiseline (MSA). U tikvicu od 2000 mL bilo je potrebno uliti 500 mL demineralizirane vode i automatskom pipetom odpipetirati 2,6 mL MSA te nadopuniti demineraliziranom vodom do oznake.

Priprema otopina za kalibraciju anionske i kationske kolone

Prije provođenja ionske kromatografije anionsku i kationsku kolonu je bilo potrebno kalibrirati. Za pripremu otopina za kalibraciju koristile su se standardne otopine aniona i kationa koncentracije 1000 mg/L. Odgovarajući volumen standarda (tablica 3 i tablica 4) otpipetiran je pomoću automatske pipete u odmjernu tikvicu od 100 mL te je tikvica nadopunjena demineraliziranom vodom do oznake. Na primjer, za pripremu otopine fluorida koncentracije 1 mg/L pomoću automatske pipete otpipetirano je 0,1 mL standardne otopine fluorida te je odmjerna tikvica nadopunjena do oznake demineraliziranom vodom. Za svaku otopinu aniona/kationa pripremljena su 3 razrjeđenja (A1, A2, A3, C1, C2, C3).

Tablica 3. Priprema otopina za kalibraciju anionske kolone

	A1		A2		A3	
	γ (mg/L)*	V (mL)**	γ (mg/L)*	V(mL)**	γ (mg/L)*	V(mL)**
F ⁻	1	0,1	5	0,5	10	1
Cl ⁻	3	0,3	20	2	60	6
NO ₂ ⁻	0,02	0,002	0,05	0,005	0,1	0,01
NO ₃ ⁻	5	0,5	25	2,5	50	5
PO ₄ ³⁻	1	0,1	10	1	20	2
SO ₄ ²⁻	5	0,5	50	5	100	10

* γ (mg/L) – konačna masena koncentracija razrijeđene otopine

**V (mL) – volumen standardne otopine (1000 mg/L) koji je bilo potrebno dodati u odmjernu tikvicu od 100 mL

Tablica 4. Priprema otopina za kalibraciju kationske kolone

	C1		C2		C3	
	γ (mg/L)*	V (mL)**	γ (mg/L)*	V(mL)**	γ (mg/L)*	V(mL)**
Ca ²⁺	10	1	50	5	100	10
Mg ²⁺	5	0,5	25	2,5	50	5
Na ⁺	3	0,3	15	1,5	30	3
K ⁺	1	0,1	5	0,5	10	1
NH ₄ ⁺	0,1	0,01	0,5	0,05	1,5	0,15

* γ (mg/L) – konačna masena koncentracija razrijeđene otopine

**V (mL) – volumen standardne otopine (1000 mg/L) koji je bilo potrebno dodati u odmjernu tikvicu od 100 mL

4 Rezultati i rasprava

Fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće voda (pH, električna provodnost, ukupni organski ugljik, sadržaj iona, hranjive tvari i režim kisika) određivani su nizom različitih analiza za svaki pojedini uzorak. Uzorci su uzimani s lokacija koje obuhvaćaju tekućice i stajaćice panonske i dinaridske regije Hrvatske (slika 4), a rezultati su prikazani u tablicama 5-7. Tablice, osim rezultata analiza, sadrže minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti za pojedine fizikalno-kemijske pokazatelje. Uzorci su razvrstani s obzirom na vrstu površinskih voda te prema regijama iz kojih su uzimani (panonska i dinaridska regija).

U tablicama 5 i 6 prikazani su fizikalno-kemijski pokazatelji za tekućice. Ukupno 34 uzoraka pripada tekućicama među kojima su prisutni potoci, rijeke, kanali te jedan izvor, a uzorci su uzimani sa područja dinaridske te panonske regije. Izvor i kanali su svrstani u ovom radu u tekućice zbog jednostavnosti prikaza rezultata. Vrelo je po definiciji mjesto gdje izvire rijeka, potok ili vodotok, a kanal je po definiciji umjetno izgrađen vodotok. Svi uzorci sa područja dinaridske regije pripadaju dinaridskoj primorskoj subregiji.

U tablicama 6 i 7 nalaze se fizikalno-kemijski pokazatelji za stajaćice. Ukupno 7 uzoraka stajaćica uzeto je sa različitih lokacija panonske regije, a uzorci obuhvaćaju jezera i ribnjake.

Tablica 5. Fizikalno-kemijski pokazatelji (pH-vrijednost, električna provodnost i sadržaj iona) kvalitete uzoraka tekućica panonske i dinaridske regije u RH

Oznaka uzorka	χ ($\mu\text{S/cm}$)	pH	SO_4^{2-} (mg/L)	F^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)
PANONSKA REGIJA									
1	340	6,9*	10,85	0,35	50,33	1,63	4,07	3,39	36,91
3	234	7,65	11,46	0,39	3,48	0,13	1,28	7,66	36,71
4	99,6	9,03	10,02	0,40	6,86	0,30	1,11	1,02	11,00
11	284	7,627	9,53	0,47	16,71	0,47	3,59	13,30	37,57
12	133	7,277	10,15	0,40	20,12	0,42	2,26	1,00	14,44
16	376	7,56	18,27	0,39	13,82	0,34	2,33	25,00	40,15
17	315	7,78	27,76	0,39	17,73	0,59	2,72	7,31	37,49
18	244	7,56	22,78	0,39	8,09	0,17	1,85	8,19	30,19
19	225	7,45	10,76	0,39	5,14	0,10	1,53	2,70	33,25
20	433	7,31	15,17	0,45	20,81	0,52	4,08	29,18	43,67
21	577	8,41	20,80	0,50	31,37	1,06	9,30	35,02	58,38
22	461	7,62	8,36	0,45	19,37	1,07	8,20	25,41	34,85
23	301	7,54	8,60	0,42	9,61	0,25	34,04	35,02	58,38
25	233	7,27	17,06	0,38	4,77	0,35	1,37	7,85	34,41
26	281	6,85*	7,25	0,40	2,07	0,40	1,13	2,80	58,56
27	295	7,55	14,57	0,42	11,75	0,36	3,99	10,17	40,09
28	291	7,43	28,01	0,40	14,85	0,48	2,37	10,68	33,80
29	399	7,38	14,78	0,43	33,08	1,15	2,55	15,53	38,11
30	369	7,44	20,79	0,43	26,61	0,76	2,55	18,86	2,15
31	492	7,51	15,63	0,50	52,31	1,54	7,04	18,07	34,48
32	249	7,47	20,43	0,38	10,51	0,21	1,76	11,91	32,60
33	265	7,41	27,50	0,39	14,96	0,48	2,43	10,82	30,11
34	374	7,58	22,48	0,41	11,35	0,46	3,69	9,70	45,56
35	332	7,89	23,86	0,40	10,56	0,26	3,16	8,31	43,08
36	459	7,3	17,02	0,39	15,87	0,54	2,74	19,52	51,54
38	369	7,55	6,71	0,36	5,23	0,71	3,89	11,23	36,23
41	522	7,42	18,42	0,53	10,64	1,28	2,35	27,66	47,39
Prosječno	332	7,55	16,26	0,42	16,59	0,59	4,35	13,97	37,08
Min	99,6	6,85	6,71	0,35	2,07	0,10	1,11	1,00	2,15
Max	577	9,03	28,01	0,53	52,31	1,63	34,04	35,02	58,56
DINARIDSKA REGIJA									
5	513	6,79*	23,21	0,37	59,77	1,49	2,29	12,82	88,92
6	1046	7,32	113,33	0,38	194,48	5,08	0,40	20,70	119,40
7	2490	7,76	116,32	0,39	435,61	11,77	6,44	51,27	105,22
8	505	7,77	35,31	0,40	65,76	1,88	2,90	6,71	55,75
9	153,3	7,67	7,26	0,36	4,74	0,53	0,99	4,93	27,84
10	389	7,64	6,96	0,38	19,28	0,39	1,48	36,62	21,87
15	205	7,07	6,34	0,36	4,52	0,07	1,21	5,34	38,18
Prosječno	757	7,43	44,10	0,38	112,02	2,74	2,24	16,91	55,31
Min	153,3	6,79	6,34	0,36	4,52	0,07	0,40	4,93	21,87
Max	2490	7,77	116,32	0,40	435,61	9,77	6,44	36,62	119,40

* - prema Uredbi (2019) uzorak ne zadovoljava kategoriju vrole dobrog ili dobrog stanja za određeni fizikalno-kemijski pokazatelj kakvoće vode

Tablica 6. Fizikalno-kemijski pokazatelji kvalitete (ukupni organski ugljik, hranjive tvari i režim kisika) uzoraka tekućica panonske i dinaridske regije u RH

Oznaka uzorka	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	TP (mg P/L)	TOC (mg/L)	KPK (mg O ₂ /L)	BPK ₅ (mg O ₂ /L)
PANONSKA REGIJA								
1	0,075	<0,02	10,1*	<0,01	0,01	2,113	3,8	0
3	0,03	<0,02	5,32	<0,01	0,03	4,581	5,1	0
4	0,04	<0,02	6,52	<0,01	0,04	1,872	1,0	0
11	0,88*	<0,02	10,11*	<0,01	0,10	3,01	8,2	0
12	0,04	<0,02	6,03	<0,01	0,03	2,638	5,1	0
16	0,6*	<0,02	9,22*	<0,01	0,03	1,741	1,5	0
17	0,04	<0,02	10,09*	<0,01	0,04	1,989	11,0	0
18	<0,05	<0,02	8,7	<0,01	0,03	1,217	3,6	0
19	0,06	<0,02	5,99	<0,01	0,03	1,122	5,8	0
20	0,08	<0,02	9,64*	<0,01	0,06	2,998	6,1	0
21	0,16	<0,02	8,09	0,16	0,87*	13,76	41,2	3
22	0,24	<0,02	7,8	<0,01	0,05	5,295	14,9	2
23	0,03	<0,02	5,11	<0,01	0,04	2,232	6,5	0
25	<0,05	<0,02	6,66	<0,01	0,01	1,212	1,0	0
26	<0,05	<0,02	6,67	<0,01	0,02	0,104	2,3	0
27	<0,05	<0,02	8,48	<0,01	0,02	2,487	9,8	0
28	0,03	<0,02	9,37*	<0,01	0,01	1,337	5,7	0
29	0,38	<0,02	11,97*	<0,01	0,04	2,903	11,0	0
30	1,13*	<0,02	5,39	<0,01	0,04	2,156	11,8	0
31	4,84*	<0,02	7,31	0,33*	1,64*	9,176	42,3	7
32	0,58*	<0,02	8,83	<0,01	0,04	1,121	3,6	0
33	0,05	<0,02	9,43*	<0,01	0,03	1,428	7,2	0
34	0,09	<0,02	7,29	<0,01	0,04	1,17	0,4	0
35	0,13	<0,02	6,33	<0,01	0,09	3,589	16,3	6
36	0,3	<0,02	6,88	<0,01	0,03	3,801	16,7	6
38	0,25	<0,02	6,27	<0,01	0,04	1,416	8,0	0
41	0,51*	<0,02	5,44	<0,01	0,06	1,855	9,1	0
Prosječno	0,46	<0,02	7,74	0,25	0,13	2,90	9,59	1
Min	0,03	<0,02	5,11	0,16	0,011	0,104	0,39	0
Max	4,84	<0,02	11,97	0,33	1,64	13,76	42,3	7
DINARIDSKA REGIJA								
5	<0,05	<0,02	7,86*	<0,01	0,04	0,667	0,0	0
6	<0,05	<0,02	12,92*	<0,01	0,04	2,139	4,9	0
7	<0,05	<0,02	6,78*	<0,01	0,02	0,806	6,6	0
8	<0,05	<0,02	5,78*	<0,01	0,03	3,58	15,1	4
9	<0,05	<0,02	5,96*	<0,01	0,03	0,35	2,8	0
10	0,01	<0,02	5,32*	<0,01	0,05	1,121	5,9	0
15	<0,05	<0,02	5,88*	<0,01	0,04	1,156	2,8	0
Prosječno	0,01	<0,02	7,21	<0,01	0,03	1,40	5,42	1
Min	0,01	<0,02	5,32	<0,01	0,018	0,35	0	0
Max	0,01	<0,02	12,92	<0,01	0,045	3,58	15,1	4

* - prema Uredbi (2019) uzorak ne zadovoljava kategoriju vrlo dobrog ili dobrog stanja za određeni fizikalno-kemijski pokazatelj kakvoće vode

Tablica 7. Fizikalno-kemijski pokazatelji (pH-vrijednost, električna provodnost i sadržaj iona) kvalitete uzoraka stajaćica panonske regije u RH

Oznaka uzorka	pH	χ ($\mu\text{S/cm}$)	SO_4^{2-} (mg/L)	F^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)
PANONSKA REGIJA									
2	8,88	74,4	9,53	0,88	4,38	0,1	1,71	3,31	11
13	6,892	315	15,6	0,50	15,60	0,30	1,8	18,33	47,36
14	8,339	219	10,9	0,53	30,35	0,77	6,5	4,22	21,31
24	7,37	281	6,3	0,37	3,83	0,30	1,4	16,7	37,08
37	8,13	299	25,3	0,57	19,95	0,30	2,69	14,59	29,35
39	6,76	185,9	5,8	0,5	4,4	1,0	1,3	3,3	34,5
40	7,39	327	11,3	0,38	3,17	0,7	1,15	32,5	25,7
Prosječno	7,68	243,04	12,08	0,53	11,67	0,50	2,38	13,28	29,48
Min	6,76	74,4	5,76	0,37	3,17	0,1	1,15	3,3	11
Max	8,88	327	25,25	0,88	30,35	1	6,54	32,49	47,36

Tablica 8. Fizikalno kemijski pokazatelji (ukupni organski ugljik, hranjive tvari i režim kisika) kvalitete uzoraka stajaćica panonske regije u RH

Oznaka uzorka	NH_4^+ (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg P/L)	TP (mg P/L)	TOC (mg/L)	KPK (mg O_2/L)	BPK ₅ (mg O_2/L)
PANONSKA REGIJA								
2	0,079	<0,02	6,94	<0,01	0,033	2,772	9,28	0
13	0,01	<0,02	4,98	<0,01	0,07	4,841	18,7	5
14	1,32**	<0,02	7,78	<0,01	0,09	9,807	43,6	28**
24	0,12**	<0,02	7,57	<0,01	0,03	1,147	3,6	0
37	0,02	<0,02	5,29	<0,01	0,02	3,212	20,8	4
39	0,01	<0,02	5,87	<0,01	0,02	1,157	5,6	0
40	<0,05	<0,02	7,24	<0,01	0,03	1,395	1,5	0
Prosječno	0,22	<0,02	6,52	<0,01	0,04	3,48	14,71	5
Min	0,01	<0,02	4,98	<0,01	0,02	1,147	1,48	0
Max	1,32	<0,02	7,78	<0,01	0,093	9,807	43,6	28

** - prema Uredbi (2019) uzorak ne zadovoljava fizikalno-kemijske pokazatelje kakvoće vode za uzgoj riba

4.1 Fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće vode tekućica

Uredbom o standardu kakvoće vode definirane su kategorije ekološkog stanja rijeka prema fizikalno-kemijskim pokazateljima koji su definirani za svaki eko tip rijeke. Tijekom uzimanja uzoraka sa lokacija navedenih na slici 4 nisu provedene analize kojima se određuje eko tip rijeka, pa će u ovom radu prema Uredbi biti uspoređivane sve tekućice sa kojih su uzimani uzorci. Kako bi pojedina tekućica mogla biti svrstana u kategoriju vrlo dobrog ili dobrog stanja mora zadovoljiti određene fizikalno-kemijske pokazatelje za pH-vrijednost, nitrata, ortofosfate, ukupni fosfor, biokemijsku potrošnju kisika i amonij (tablica 2). U Uredbi iz 2019. je navedena i kemijska potrošnja kisika koja se određuje permanganomnom metodom pa se rezultati kemijske potrošnje kisika neće uspoređivati s Uredbom jer je u ovom radu korištena dikromatna metoda. Fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće vode za ljudsku potrošnju definirani su Pravilnikom (2017). Osim toga, fizikalno-kemijske pokazatelje definirala je i Svjetska zdravstvena organizacija (WHO), pa ukoliko hrvatskim zakonima nisu propisane granične vrijednosti za pojedine tvari, potrebno je pridržavanje graničnih vrijednosti koje je propisala Svjetska zdravstvena organizacija.

U panonskoj regiji prosječna pH-vrijednost bila je 7,55 te je 20 uzoraka u vrlo dobrom stanju, 5 uzoraka je u dobrom stanju, a 2 uzorka ne zadovoljavaju dobro stanje vode jer je pH-vrijednost ispod 7. U dinaridskoj regiji 1 uzorak ne zadovoljava kategoriju dobrog stanja jer je pH ispod 7, a prosječan pH je 7,43. U tablici 5 vidljivo je da većina uzoraka ima pH između 7 i 8 te se pH ne razlikuje znatno među lokacijama.

Amonij kao pokazatelj svježeg onečišćenja bio je maksimalan u panonskoj regiji (uzorak 31, potok, Soljak), a iznosio je 4,84 mg/L. Povišene koncentracije amonija, odnosno koncentracije veće od 0,5 mg/L, izmjerene su kod uzoraka 11 (kanal, Vratišinec), 16 (rijeka Bednja), 30 (rijeka Karašica prije ušća u Dravu), 32 (rijeka Sava) te 41 (kanal, Sredanci) (prema Pravilniku (2017) u vodi za piće smije biti najviše 0,5 mg/L amonija). Zanimljivo je kako uzorak 33 (rijeka Karašica, Petrijevc) zadovoljava vrlo dobro stanje s obzirom na amonij. Naime uzorak 30 (rijeka Karašica prije ušća u Dravu) kod koje je prisutna povećana koncentracija amonija nalazi se uzvodno od uzorka 33 koji nema povećanu koncentraciju amonija. Prema tome, povećana koncentracija amonija na jednom dijelu toka rijeke, ne mora značiti kako će i drugi dio toka rijeke biti onečišćen. U dinaridskoj regiji amonij je bio detektiran samo u jednom uzorku u vrlo maloj koncentraciji. Naspram panonske regije, amonij u dinaridskoj primorskoj subregiji ne predstavlja problem. Nitriti nisu detektirani niti u jednom uzorku odnosno njihova koncentracija bila je manja od granice detekcije ionskog kromatografa koji se koristio u analizama. Prema Eatonu i suradnicima (2005) granica detekcije ionskog

kromatografa za nitrite je 0,1 mg/L, ali u ovom radu ta granica je bila 0,02 mg/L odnosno to je bila najmanja koncentracija standardne otopine nitrata koja se koristila za kalibraciju anionske kolone ionskog kromatografa. Poželjno je da koncentracija nitrata u vodi bude što manja jer su nitriti izrazito otrovni za ribe (Kocour Kroupová i sur., 2018). Nadalje, nitrati ne zadovoljavaju kategoriju vrlo dobro stanja ni u jednom uzorku tekućica. U panonskoj regiji najveća vrijednost nitrata iznosila je 11,97 mg/L (uzorak 29, potok, Kutinska Slatina) te 8 od ukupno 27 uzoraka ne zadovoljava kategoriju vrlo dobrog ili dobrog stanja (uzorak 1, Bosiljevo; uzorak 11, kanal, Vratišinec; uzorak 16, rijeka Bednja; uzorak 17, rijeka Mura; uzorak 20, rijeka Vuka; uzorak 28, rijeka Drava, Osijek; uzorak 29, potok, Kutinska Slatina; uzorak 33, rijeka Karašica, Petrijevci). Uzorak 30 (rijeka Karašica prije ušća u Dravu) koji je imao povišenu koncentraciju amonijaka, zadovoljava kategoriju dobrog stanja s obzirom na nitrate, ali uzorak 33 ima povišenu koncentraciju nitrata što ukazuje kako su u rijeci Karašici prisutna onečišćenja amonijem i nitratima na različitim lokacijama. Najveća izmjerena koncentracija nitrata u dinaridskoj regiji je iznosila 12,92 mg/L (uzorak 6, glavni kanal Vranskog jezera) te niti jedan uzorak dinaridske regije ne zadovoljava kategoriju vrlo dobrog ili dobrog stanja za nitrate. Prema svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO, 2004a) maksimalna dozvoljena koncentracija nitrata u površinskim vodama je 50 mg/L te se može uočiti kako niti jedan uzorak ne prelazi navedenu vrijednost. Povišene koncentracije ortofosfata te ukupnog fosfora uočene su kod uzorka 21 (rijeka Bosut) i 31 (potok, Soljak). Koncentracija ortofosfata u uzorku 21 zadovoljava kategoriju dobrog stanja, a u uzorku 31 su ortofosfati iznad granične vrijednosti. Koncentracije ukupnog fosfora su u oba uzorka iznad propisanih vrijednosti te u oba slučaja ukazuju na moguće onečišćenje. Sve lokacije sa kojih su uzimani uzorci tekućica spadaju u područja osjetljivih slivova u kojima su koncentracije nitrata i ukupnog fosfora često povišene, pa se na tim područjima trebaju redovito pratiti nitrati i fosfor kako bi se mogle poduzeti odgovarajuće mjere pročišćavanja otpadnih voda (Hrvatske vode, 2016). Područja osjetljivih slivova su ujedno i područja podložna eutrofikaciji te su propisane granične vrijednosti nitrata i ukupnog fosfora (tablica 1). Uzorci 29 (potok, Kutinska Slatina) i 6 (glavni kanal Vranskog jezera) imaju koncentraciju nitrata veću od 11,1 mg/L (granična vrijednost dobrog stanja za nitrate), dok uzorci 21 (rijeka Bosut) i 31 (potok, Soljak) imaju koncentraciju ukupnog fosfora veću od 0,35 mg/L (granična vrijednost dobrog stanja za ukupni fosfor). Eutrofikacija je jedan od glavnih uzročnika onečišćenja površinskih voda u suvremenom svijetu (Hrvatske vode, 2016) te mnogi znanstvenici pokušavaju naći rješenja kako spriječiti eutrofikaciju i zaštititi vodeni okoliš (Dodds i Smith, 2016; Smith i Schindler, 2009; Khan i Ansari, 2005).

Ukupni organski ugljik, biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) i kemijska potrošnja kisika (KPK) određivani su kako bi se mogla odrediti količina organskih tvari prisutni u vodi. Ukupni organski ugljik određivao se direktno preko TOC analizatora te su vrijednosti varirale između 0,1 i 13,76 mg/L. Najveća koncentracija ukupnog organskog ugljika nalazila se u uzorku 21 (rijeka Bosut), a u ovom uzorku pronađena je i povećana koncentracija kemijske potrošnje kisika (41,2 mg O₂/L.). Ukoliko se voda koristi za piće koncentracija ukupnog organskog ugljika trebala bi biti manja od 4 mg/L (Pravilnik, 2017). Četiri uzorka (uzorak 3, potok Brusnik; uzorak 21, rijeka Bosut; uzorak 22, potok, Piškorevci; uzorak 31, potok, Soljak) prelaze koncentraciju veću od 4 mg/L ukupnog organskog ugljika. Kemijska potrošnja kisika ukazuje na prisutnost biološki razgradivih i nerazgradivih organskih tvari te je ova vrijednost uvijek veća od biokemijske potrošnje kisika koja ukazuje na prisutnost biološki razgradivih organskih tvari. Prema tablici 6 može se uočiti kako povećana koncentracija biokemijske potrošnje kisika prati povećanu koncentraciju kemijske potrošnje kisika, ali i povećanu koncentraciju ukupnog organskog ugljika. Uzorak 31 (potok, Soljak) ima maksimalnu koncentraciju biokemijske potrošnje kisika koja iznosi 7 mg O₂/L i time ne zadovoljava kategoriju vrlo dobrog i dobrog stanja, kemijska potrošnja kisika iznosi 42,3 mg O₂/L, a ukupni organski ugljik 9,176 mg /L. Može zaključiti kako su uzorci 21 i 31 onečišćeni organskim tvarima. Glavni uzročnici onečišćenja vode organskim tvarima su otpadne vode industrija te eutrofikacija (Henze i sur., 2008).

Uzevši u obzir Uredbu o standardu kakvoće vode može se zaključiti kako je potok u Soljaku najzagađeniji jer je prisutna povećana koncentracija amonija, ortofosfata, ukupnog fosfora i biokemijske potrošnje kisika. Osim navedenog, ukupni organski ugljik i kemijska potrošnja kisika dodatno potvrđuju onečišćenje organskim tvarima. Rijeka Bosut ima povećanu koncentraciju ukupnog organskog ugljika, kemijske potrošnje kisika i ukupni fosfor. Navedeni uzorci zanimljivi su upravo zbog toga što bi povećana koncentracija ukupnog fosfora mogla ukazivati na eutrofikaciju koju dodatno potvrđuje povećana koncentracija organskih tvari te ubrzana potrošnja kisika. Naime, fitoplankton i alge rastu usred povećane koncentracije fosfora te proizvode organske tvari koje mikroorganizmi u vodi razgrađuju i pritom troše kisik. Khan i Ansari (2005) ističu kako povećane koncentracije fosfora i nitrata direktno utječu na proizvodnju ugljika, a samim time i organskih tvari.

Osim dosad navedenih fizikalno-kemijskih pokazatelja, u ovom radu određivali su se električna provodnost i sadržaj iona kako bi se dobio detaljniji uvid u sastav analizirane vode. Električna provodnost jedan je od parametara za određivanje kemijskog stanja podzemnih voda, ukazuje na prodor slane vode i onečišćenja u podzemnim vodama (Uredba, 2019). U

panonskoj regiji električna provodnost varirala je između 99,6 i 577 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dok je u dinaridskoj regiji električna provodnost bila očekivano veća zbog blizine mora. Kod uzorka 7 (rijeka Karinščica, Donji Karin) očitana je najveća vrijednost električne provodnosti od 2490 $\mu\text{S}/\text{cm}$ te ova voda pripada bočatim vodama (prema Pravilniku (2017) i Uredbi (2019) granica vrijednosti električne provodnosti za bočate vode iznosi 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Osim električne provodnosti, navedeni uzorak ima najveću koncentraciju klorida (435,61 mg/L), natrija (11,77 mg/L) te sulfata (116,32 mg/L), a uočena je i povišena koncentracija kalija (6,44 mg/L), magnezija (51,27 mg/L) i kalcija (105,22 mg/L). Uzorak 6 (glavni kanal Vranskog jezera) ima električnu provodnost 1046 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 113,3 mg/L sulfata, 194,48 mg/L klorida, 5,05 mg/L natrija te 119,4 mg/L kalcija. Prema službenoj stranici parka prirode Vransko jezero ovo jezero klasificirano je kao jezero blage bočate vode, pa je bilo očekivano da će električna provodnost biti veća kod glavnog kanala jezera. Ioni fluorida pronađeni su u svim uzorcima u koncentracijama manjima od 0,5 mg/L što je pozitivno jer su koncentracije fluorida veće od 0,5 mg/L posljedica onečišćenja (Uredba, 2019). Koncentracije sulfata u panonskoj regiji bile su niske. Prema svjetskoj zdravstvenog organizaciji koncentracije sulfata u rijekama mogu dosezati do 630 mg/L, a povećane koncentracije prisutne su u bočatim vodama te vodama koje su bogate mineralima. U panonskoj regiji sulfati su bili prisutni u malim koncentracijama. Povećana koncentracija klorida u panonskoj regiji uočena je kod uzoraka 1 i 31. Uzorak 1 (potok, Bosiljevo) imao je povećanu koncentraciju klorida i nitrata te niži pH, pa to može značiti da je došlo do ispuštanja otpadnih voda ili do ispiranja poljoprivrednih površina s obzirom da se kloridi, pored nitrata, upotrebljavaju u nekim gnojivima (Habuda-Stanić i sur., 2016). Kloridi su u gnojivima prisutni u obliku amonijevog klorida te kalijevog klorida (Lončarić i Karalić, 2015). Uzorak 31 (potok, Soljak) imao je koncentraciju klorida 53,31 mg/L, a električna provodnost bila je 492 $\mu\text{S}/\text{cm}$ što dodatno ukazuje na onečišćenje potoka. Natrij se u malim koncentracijama nalazi u svim uzorcima panonske regije, dok je u dinaridskoj regiji uočena povećana koncentracija natrija zbog blizine mora. Natrij se u površinskim vodama nalazi u koncentracijama manjim od 20 mg/L (WHO, 2004a) te se može zaključiti kako u analiziranim uzorcima koncentracija natrija ne prelazi navedenu graničnu vrijednost. Prema Skowronu i suradnicima uobičajena koncentracija kalija je oko 5 mg/L. Četiri uzorka panonske regije te jedan uzorak dinaridske regije imaju koncentraciju kalija veću od 5 mg/L (uzorak 21, rijeka Bosut; uzorak 22, potok, Piškorevci; uzorak 23, rijeka Vuka; uzorak 31, potok, Soljak; uzorak 7, rijeka Karinščica). Kako uzorak 31 (potok, Soljak) ima i povećanu koncentraciju klorida, to dodatno može ukazivati na onečišćenje gnojivima koje sadrže kalijev klorid. Naime, kalijev klorid je najšire korišteno gnojivo te je njegova prednost što je izrazito vodotopljiv (Lončarić i Karalić, 2015). Najveći problem predstavlja uzorak 23 (rijeka Vuka) kod koje je koncentracija

kalija iznosila 34 mg/L. Uzorak 20 (rijeka Vuka) uziman je nizvodno od uzorka 23 te je na tom području koncentracija kalija iznosila 4 mg/L što ukazuje da se onečišćenje kalijem dogodilo na lokaciji gdje je uziman uzorak 23. Osim gnojiva na bazi kalijevog klorida, često se koriste i druga kalijeva gnojiva kao što su kalijev sulfat te razne obogaćene sirove kalijeve soli (Lončarić i Karalić, 2015). Kalcij i magnezij sastojci su brojnih minerala te se prirodno nalaze u vodama u većoj ili manjoj koncentraciji. U panonskoj Hrvatskoj detektirano je 1 – 35 mg/L magnezija te 2,15 – 58,56 mg/L kalcija, dok je u dinaridskoj regiji pronađeno 4,93 – 36,62 mg/L magnezija te 21,87 – 119,4 mg/L kalcija. Uzorak 6 (glavni kanal Vranskog jezera) imao je najveću koncentraciju kalcija.

Sumarno se može zaključiti da tekućicama panonske regije prijeti veće onečišćenje nego tekućicama dinaridske regije. Najveći problem predstavljaju organske tvari, amonij i nitrati. Uzorci rijeka Vuka, Karašica i Drava uzimani su sa po dvije različite lokacije. Uzorci se međusobno razlikuju po fizikalno-kemijskim pokazateljima što pokazuje koliko je važna činjenica da se rijeke analiziraju na više različitih lokacija. Naime, onečišćenja se često događaju na jednom mjestu, tokom rijeka postupno se smanjuju koncentracije onečišćujućih tvari te je teško procijeniti koji je uzrok onečišćenja. Gvozdić i suradnici (2011) su u svojem radu proveli ispitivanje fizikalno-kemijskih parametara rijeke Drave u periodu od 24 godine na više različitih lokacija. Rezultati analiza su bili različiti, ovisno o lokacijama, a uočen je porast onečišćujućih tvari (amonij, nitrati i organske tvari) nakon rata što je pripisano industrijalizaciji i razvoju Hrvatske. Uzorci rijeke Drave analizirani u ovom radu imali su vrlo nisku koncentraciju amonija, ali povećanu koncentraciju nitrata. Tekućicama dinaridske regije problem predstavljaju nitrati. To su vode veće električne provodnosti, pa samim time većom koncentracijom iona, posebice sulfata, klorida i natrija zbog blizine morske vode. Zanimljiva je i činjenica kako u vodama dinaridske regije amonij nije bio prisutan niti u jednom uzorku, odnosno koncentracija amonija bila je manja od 0,05 mg/L. To ukazuje kako se u analiziranim uzorcima dinaridske primorske subregije amonij preveo u nitrata procesom nitrifikacije (Filipović i sur., 2013). Ortofosfati nisu detektirani niti u jednom uzorku, a ukupni fosfor uzoraka dinaridske regije bio je malen. Organske tvari detektirane su u povećanoj koncentraciji samo u uzorku 8 (potok, Islam Latinski).

4.2 Fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće vode stajaćica

U ovom radu analizirano je ukupno 7 uzoraka stajaćica: jezero Zvečevo (uzorak 2), Lapaž jezero (uzorak 13), jezero Bajeri (uzorak 37), ribnjaci Vrabac (uzorak 24), Mačkovec (uzorak 14), Bela (uzorak 40) i ribnjak u Slabinji (uzorak 39). Svi navedeni ribnjaci i jezera nalaze se u panonskoj regiji. Lokacije ribnjaka i jezera obuhvaćaju područja na kojima rastu ciprinidne ribe (uzorci 2, 13, 37, 14, 39) te salmonidne ribe (uzorci 24 i 40) (Odluka, 2011). Ciprinidne ribe su slatkovodne ribe koje žive u slatkim te bočatim vodama, a najpoznatija je porodica šarana. Uredbom o standardu kakvoće voda (2019) propisane su vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja za uzgoj slatkovodnih riba. Preporučene su sljedeće koncentracije fizikalno-kemijskih pokazatelja za uzgoj ciprinidnih riba: $BPK_5 < 5 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $\text{NO}_2 < 0,03 \text{ mg/L}$, amonij $< 0,2 \text{ mg/L}$ (amonij mora obavezno biti manji od 1 mg/L), ukupni fosfor mora biti manji od $0,4 \text{ mg PO}_4/\text{L}$, pH-vrijednost mora biti između 6-9. Salmonidne ribe su slatkovodne ribe koje žive u hladnijim i čistim vodama nego ciprinidne te su propisane sljedeće koncentracije fizikalno-kemijskih pokazatelja: $BPK_5 < 3 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $\text{NO}_2 < 0,01 \text{ mg/L}$, amonij $< 0,04 \text{ mg/L}$ (amonij mora obavezno biti manji od 1 mg/L), ukupni fosfor mora biti manji od $0,2 \text{ mg PO}_4/\text{L}$, pH-vrijednost mora biti između 6 i 9. Amonij je u malim koncentracijama bio prisutan u uzorcima 2, 13, 24, 37 i 39. U uzorku 40 (ribnjak Bela) nije bilo amonija odnosno koncentracija mu je bila ispod $0,05 \text{ mg/L}$, a u uzorku 14 (ribnjak Mačkovec) amonij je iznosio $1,32 \text{ mg/L}$ što nije nikako pogodno za uzgoj riba. U uzorku 24 (ribnjak Vrabac) amonij je iznosio $0,12$ te time prelazi preporučenu vrijednost amonija za uzgoj salmonidnih riba, ali izmjerena vrijednost amonija bila je manja od 1 mg/L koja je najveća dozvoljena koncentracija amonija propisana za uzgoj riba. Nitriti nisu detektirani ni u jednom uzorku jer je koncentracija nitrita bila ispod granice detekcije ionskog kromatografa. Nitrati su bili prisutni u koncentracijama između 5 i $7,8 \text{ mg/L}$ i oni ne utječu na život riba jer nisu za njih toksični, ali poželjno je da koncentracija nitrata bude ispod 50 mg/L kako ne bi došlo do eutrofikacije (Hrvatske vode, 2016). Ortofosfati nisu detektirani ni u jednom uzorku, a ukupni fosfor se u svim uzorcima nalazio u maloj koncentraciji (manjoj od propisanih) te ne postoji opasnost od eutrofikacije zbog fosfora. Svi uzorci su imali pH-vrijednost unutar propisanih vrijednosti (između 6 i 9). Ukupni organski ugljik, biokemijska i kemijska potrošnja kisika bili su najveći kod uzorka 14 (ribnjak Mačkovec). Ukupni organski ugljik bio je $9,807 \text{ mg/L}$, KPK je iznosio $43,6 \text{ mg O}_2/\text{L}$, a BPK_5 $28 \text{ mg O}_2/\text{L}$. Biokemijska potrošnja kisika prelazi granične dozvoljene vrijednosti za uzgoj riba, te je navedena koncentracija ujedno najveća detektirana u ovom radu što znači da je u ribnjaku Mačkovec bila prisutna najveća koncentracija biološki razgradivih tvari. Blago povišene koncentracije ukupnog organskog ugljika, kemijske i biokemijske potrošnje kisika uočene su kod uzorka 13 (jezera Lapaž) i uzorka 37 (jezera Bajeri). Povećana koncentracija amonija te

visoka koncentracija organskih tvari ukazuju na onečišćenje ribnjaka Mačkovec koji nije pogodan za uzgoj riba. Naime, amonij je izrazito otrovan za ribe, a organske tvari razgrađuju mikroorganizmi koji troše kisik koji postaje granični faktor rasta za ribe. Randall i Tsui (2002) su u svojem radu opisali kako amonijevi ioni mijenjaju kalijeve ione čime dolazi do depolarizacije neurona i posljedično do nakupljanja kalcijevih iona što dovodi do smrti riba.

Uzorcima se mjerila električna provodnost i sadržaj iona kao i kod uzoraka tekućica. Električna provodnost se mjerila uzorcima kako bi se mogao dobiti uvid u prisutnost soli u vodi. Uzorak 2 (jezero Zvečevo) imao je najnižu vrijednost električne provodnosti koja je iznosila 74,4 ($\mu\text{S}/\text{cm}$), što se direktno može povezati sa sadržajem iona koji se nalazio u uzorku u malim koncentracijama. Međutim, u ovom uzorku je detektirana najveća koncentracija fluorida od 0,88 mg/L i to je ujedno maksimalna koncentracija fluorida detektirana tijekom provođenja analiza. Povećana koncentracija fluorida mogla se desiti ako se tlo u blizini ribnjaka tretiralo pesticidima s obzirom da su fluoridi sastojci pesticida (Roy i Dass, 2013; WHO, 2004a). Sadržaj iona zanimljiv je i kod uzoraka 14 (ribnjak Mačkovec) kod kojeg je prisutna najveća koncentracija klorida (30,35 mg/L) te kalija (6,5 mg/L). Navedene koncentracije su povećane ukoliko se vrijednosti klorida i kalija uspoređuju s analiziranim uzorcima jezera i ribnjaka, ali ove vrijednosti su relativno male ako se uspoređuju s vrijednostima analiziranih tekućica. Kalcij i magnezij bili su prisutni u svim uzorcima te se može uočiti kako su u gotovo svim uzorcima koncentracije kalcija veće od koncentracija magnezija.

Uspoređujući uzorak 14 (ribnjak Mačkovec) i uzorak 31 (potok, Soljak) vidljivo je da navedeni uzorci imaju povećanu koncentraciju istih fizikalno-kemijskih pokazatelja (amonij, ukupni organski ugljik, biokemijska i kemijska potrošnja kisika, kloridi, natrij i kalij). Kako navedeni fizikalno-kemijski pokazatelji mogu biti sastojci otpadnih voda te kanalizacijskih sustava, do onečišćenja je moglo doći ispustom istih. Ribnjak Mačkovec je rekreacijski ribnjak namijenjen za pecanje i rekreaciju te ne spada u uzgajališta riba. Ribnjaci Slabinja i Bela pogodni su za uzgoj riba jer su fizikalno-kemijski pokazatelji ispod graničnih vrijednosti, a sadržaj iona koji mogu uzrokovati onečišćenja je nizak. Ribnjak Vrabac prelazi preporučenu koncentraciju amonija za uzgoj salmonidnih riba, pa je u ovom ribnjaku potrebno pratiti koncentraciju amonija. Analizirana jezera su čista, izuzev blago povišene koncentracije organskih tvari prijašnje spomenutih uzoraka te su, također, pogodna za uzgoj riba.

5 Zaključak

Iz dobivenih rezultata analiza voda tekućica i stajaćica panonske i dinaridske primorske subregije RH uzorkovanih tijekom 2018. i 2019. godine može se zaključiti slijedeće:

- 1) Niti jedan od ukupno 41 analiziranih uzoraka tekućica (rijeka, potoka, kanala i izvora) ne zadovoljava kategoriju vrlo dobrog stanja za sve fizikalno-kemijske pokazatelje.
- 2) Niti jedan uzorak tekućica ne zadovoljava kategoriju vrlo dobrog stanja za nitrate. Petnaest uzoraka ne zadovoljava kategoriju dobrog stanja za nitrate. Pet uzoraka je prelazilo granične vrijednosti kategorija vrlo dobrog i dobrog stanja za amonij. Stoga posebnu pažnju treba obratiti na onečišćenja nitratima nastala ispiranjem poljoprivrednih površina te na obradu otpadnih i kanalizacijskih voda prije ispuštanja u površinske vode kako bi se spriječilo nastanak novih onečišćenja u budućnosti.
- 3) U uzorcima panonske regije uočena je puno veća koncentracija organskih tvari nego kod dinaridske primorske subregije.
- 4) Uzorcima 29 (potok, Kutinska Slatina), 6 (glavni kanal Vranskog jezera), 21 (rijeka Bosut) i 31 (potok, Soljak) prijete eutrofikacija zbog povišene koncentracije fosfora i nitrata.
- 5) Od četiri analizirana ribnjaka, jedan ribnjak (Mačkovec) ne odgovara uvjetima za uzgoj riba što ukazuje koliko je bitno detaljno analizirati vodu ukoliko se koristi za uzgoj riba ili pecanje. Koncentracije amonija i biokemijske potrošnje kisika prelazile su granične vrijednosti propisane Uredbom (2019). Ribnjak Vrabac prelazio je preporučenu koncentraciju amonija, ali izmjerena koncentracija amonija nije prelazila i obaveznu graničnu koncentraciju.

6 Literatura

Bolleter, W., Bushman, C., Tidwell, P. (1960). Spectrophotometric Determination of Ammonia as Indophenol. *Analytical Chemistry*, **33**(4), 592 - 594.

Dodds, W. K., Smith, V. H. (2016). Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. *Inland Waters*, **6**(2), 155 - 164.

Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E., Franson, M. A. H. (2005). Method 4110. Determination of anions by ion chromatography. B. Ion chromatography with chemical suppression of eluent conductivity. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association.

Filipović, V., Petošić, D., Nakić, Z., Bubalo, M. (2013) Prisutnost nitrata u podzemnim vodama; izvori i procesi. *Hrvatske vode* 21/84: 119 - 128.

Gvozdić, V., Brana, J., Puntarić, D., Vidosavljević, D., Roland, D. (2011). Changes in the Lower Drava River Water Quality Parameters Over 24 Years, *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, **62**(4), 325 - 333.

Habuda-Stanić, M., Niseteo, T., Pollak, L., Martinis, I. (2016). Znanstveno mišljenje o utjecaju kakvoće vode za ljudsku potrošnju na nutritivnu vrijednost dojenačkih mliječnih pripravaka.

Henze, M., van Loosdrecht, M.C.M., Ekama, A.G., Brdjanovic, D. (2008). *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. London: IWA Publishing. str. 1 - 4, 111 - 121.

Hrvatske vode (2013). Plan upravljanja vodnim područjima- Analiza značajki vodnog područja rijeke Dunav. *Hrvatske vode*,

<<https://www.voda.hr/hr/planska-razdoblja/plansko-razdoblje-2013-2015>> Pristupljeno 21.04.2020.

Hrvatske vode (2016). Plan upravljanja vodnim područjima 2016.-2021., *Hrvatske vode*, <<https://www.voda.hr/hr/planska-razdoblja/plansko-razdoblje-2016-2021>> Pristupljeno 21.04.2020.

Khan, F.A., Ansari, A.A. (2005). Eutrophication: An ecological vision. *Botanical Review* **71**(4), 449 - 482.

Kocour Kroupová, H., Valentová, O., Svobodová, Z., Šauer, P., Máchová, J. (2018). Toxic effects of nitrite on freshwater organisms: a review. *Reviews in Aquaculture*, **10**(3), 525 - 542.

Lehnert, N., Dong, H. T., Harland, J. B., Hunt, A. P., White, C. J. (2018). Reversing nitrogen

fixation. *Nature Reviews Chemistry*.

Lewis, W. M., Morris, D. P. (1986). Toxicity of Nitrite to Fish: A Review. *Transactions of the American Fisheries Society*, **115**(2), 183 - 195.

Li, J., Luo, G., He, L., Xu, J., & Lyu, J. (2017). Analytical Approaches for Determining Chemical Oxygen Demand in Water Bodies: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **48**(1), 47–65.

Mijatović, M., Matošić, M., (2020) *Tehnologija vode*, Interna skripta, Zagreb.

Nagul, E. A., McKelvie, I. D., Worsfold, P., Kolev, S. D. (2015). The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box. *Analytica Chimica Acta*, **890**, 60 - 82.

Odluka o određivanju područja voda pogodnih za život slatkovodnih riba (2011), *Narodne novine* **33** (NN 33/11)

Park prirode Vransko jezero,

<<http://www.pp-vransko-jezero.hr/hr/karakteristike-jezera/>> Pristupljeno 16.06.2020.

Penn M. R., Pauer J. J., Mihelcic J. R. (2009) *Environmental and Ecological Chemistry*. Vol 2. Biochemical Oxygen Demand.

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 (2017), *Narodne novine* **125** (NN 125/2017)

Randall, D. J., Tsui, T. K. (2002). Ammonia toxicity in fish. *Marine Pollution Bulletin*, **45**(1-12), 17 - 23.

Roy, S., Dass, G. (2013). Fluoride Contamination in Drinking Water-A Review. **3**. 53 - 58.

Smith, V. H., Schindler, D. W. (2009). Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution*, **24**(4), 201 - 207.

Skowron, P., Skowrońska, M., Bronowicka-Mielniczuk, U., Filipek, T., Igras, J., Kowalczyk-Juśko, A., Krzepińko, A. (2018). Anthropogenic sources of potassium in surface water: The case study of the Bystrzyca river catchment, Poland. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **265**, 454 - 460.

Uredba o standardu kakvoće voda (2019), *Narodne novine* **96** (NN 96/2019)

Visco, G., Campanella, L., Nobili, V. (2005). Organic carbons and TOC in waters: An overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal*, **79**(1–2), 185 - 191.

World Health Organization (WHO) (2003a): Chloride in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/ WSH/03.04/1)

World Health Organization (WHO) (2003b): Ammonia in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/ WSH/03.04/1)

World Health Organization (WHO) (2004a): Guidelines for Drinking Water Quality, third ed. Geneva, World Health Organization.

World Health Organization (WHO) (2004b): Sulfate in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/ WSH/03.04/114).

Zakon o vodama (2019), *Narodne novine* **66** (NN 66/19)

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Blagocije Anđelija